

# **Metalloxid-Dünnschichten als Verschleißschutzschichten: Abscheidung, Nanohärte und Mikro- / Nanostruktur**

## **Dissertation**

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Eberhard Karls Universität Tübingen  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von  
Dipl. Phys. Wolfgang Engelhart  
aus Reutlingen

Tübingen  
2011

Tag der mündlichen Prüfung:

10 Oktober 2011

Dekan:

Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Oliver Eibl

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Christoph Genzel







## **Danksagung**

Ein besonderer Dank gilt Hr. Prof. Dr. O. Eibl für die Überlassung des Promotionsthemas und für die kompetente und kontinuierliche wissenschaftliche Betreuung während der Durchführung der Experimente sowie beim Erstellen der Doktorarbeit. Großer Dank gilt auch Hr. W. Dreher und Hr. Dr. V. Schier für die ergiebige Zusammenarbeit.

Hr. Prof. Dr. Ch. Genzel danke ich für die Übernahme des Mitberichts.

Den Mitarbeitern der PVD und CVD Beschichtungsabteilungen der Walter AG, insbesondere Hr. U. Albers, Hr. W. Hipp, und Hr. R. Nerz danke ich für die Unterstützung bei der Filmabscheidung.

Der Ober- und Grenzflächenabteilung des NMI in Reutlingen danke ich für die Unterstützung bei den REM, FIB und TEM Analysen.

Hr. Prof. Dr. B. Engler und Hr. P. Witteczek gilt ein besonderer Dank, da Sie diese Doktorarbeit ermöglicht haben.



# 1 Zusammenfassung

Aluminiumoxid - Verschleißschutzschichten auf Hartmetall-Substraten führen zu wesentlich verbesserten Standzeiten von metallbearbeitenden Werkzeugen und sind deshalb von großem industriellen und praktischen Interesse. Da die Strukturen zahlreicher  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Phasen ungeordnet sind und strukturelle Freiheitsgrade besitzen, die die physikalischen Eigenschaften bestimmen, ist dieses Stoffsystem auch von grundlegendem physikalischen Interesse. Für zahlreiche  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Phasen ist selbst für Volumenproben das Verständnis der physikalischen Eigenschaften deshalb so schwierig, da die Kristallstruktur der Phasen selbst nicht ausreichend definiert und bekannt ist. Zu Anfang dieser Arbeit beschränkte man sich darauf, dass  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Dünnschichten entweder die rhomboedrische  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Struktur oder die kubische  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Struktur besitzen.

Diese Arbeit beinhaltet eine vollständige und geschlossene Abfolge, die von der Dünnschichtabscheidung, zur strukturellen und chemischen Analyse bis hin zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften reicht. An 1  $\mu\text{m}$  dicken Dünnschichten wurden die mechanischen Eigenschaften mittels Härtemessung bestimmt. Um die Rissausbreitung und plastische Deformation im Detail zu analysieren wurden an den Härteeindrücken mikroskopische Untersuchungen bis hin zur hochauflösenden Elektronenmikroskopie durchgeführt.

Zur Herstellung der Dünnschichten wurde das reaktive Duale Magnetron Sputtern (DMS) eingesetzt. Hierbei handelt es sich um die nächste Generation an Abscheidetechnologie zur Herstellung von Verschleißschutzschichten. Die Temperatur der Hartmetallsubstrate während dem Beschichtungsvorgang war 550 °C. Für die hier hergestellten Dünnschichten ergaben sich eine Härte von 2348 Vickers und ein Elastizitätsmodul von 315 GPa, der gleich dem von  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Dünnschichten war. Die  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Dünnschichten zeichnen sich gegenüber solchen mit  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Struktur durch die höhere Risszähigkeit aus, nur dadurch wird die wesentlich höhere Standzeit erreicht. Die höhere Risszähigkeit wurde durch Härteeindruckmessungen an den Dünnschichten experimentell bestimmt.

Röntgenbeugung der Dünnschichten ergab Diffraktogramme mit nur einem sehr kleinen Röntgenpeak, der der  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Struktur zugeordnet wurde. Dieses Ergebnis war unbefriedigend, deshalb wurde, um die strukturellen und chemischen Eigenschaften der Dünnschichten aufzuklären, analytische Transmissionselektronenmikroskopie durchgeführt. Im Transmissionselektronenmikroskop (TEM, Zeiss 912 $\Omega$ ) wurden querschnitts- und oberflächenparallel präparierte Proben analysiert. Zur Bestimmung der Kristallstruktur waren energiegefilterte Beugungsbilder entscheidend, um den Beitrag inelastisch gestreuter Elektronen zur Untergrundintensität zu reduzieren und um kleine Reflexintensitäten detektieren zu können. Die chemische Analyse der Dünnschichten wurde mittels energiedispersiver Röntgenmikroanalyse (EDX) im TEM durchgeführt. Hierbei wurden nur die Kationen (Al, Cr, Ar) quantitativ vermessen und auf 100 at% normiert, der Sauerstoff-Atomzahlanteil wurde nicht bestimmt. Die chemische Zusammensetzung wurde in der Regel mit einer Ortsauflösung von 20-100 nm bestimmt. Elektronenbeugung an den  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Dünnschichten zeigte bei kleinen Streuwinkeln eine für amorphe Strukturen typische Intensitätsverteilung. Bei großen Streuwinkeln wurden punktförmige Reflexe beobachtet, die auf Ringen angeordnet waren. Diese Reflexe hatten den Netzebenenabstand der (400) und (440) Reflexe des  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Für die nanokristallinen Dünnschichten wurde eine Korngröße von 50 nm festgestellt. Zum ersten Mal wurden Dunkelfeldabbildungen an solchen Dünnschichten erhalten, die zeigten, dass Körner sowohl zur Beugungsintensität bei großen (kristallin) als auch kleinen (amorph) Streuwinkeln beitragen. Bisher wurden Beugungsbilder in der

Literatur nicht quantitativ ausgewertet und nur unzureichend mit der  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Phase verglichen. Abweichungen in den Beugungsintensitäten zu Streuwinkeln kleiner  $\vartheta_{\text{Grenz}}$  und insbesondere der fehlende (222) Reflex zeigten die fehlende Fernordnung der unbekanntes Aluminiumoxidphase der Dünnschichten im Vergleich zu dem von Snyder (1991) untersuchten  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Deshalb wurde für die Kristallstruktur der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Dünnschichten mit fehlender Fernordnung, aber einer nachweisbaren Nahordnung, in dieser Arbeit die Bezeichnung **Pseudo  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$**  eingeführt, um den signifikanten Unterschied zu  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu unterstreichen. Bisher wurde bei gesputterten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Dünnschichten häufig  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  identifiziert, meistens nur anhand der intensiven (400) und (440) Beugungsreflexe. Jedoch treten genau diese zwei Reflexe auch bei der  $\eta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - und  $\theta$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Phase auf und sind deshalb nicht eindeutig.

Die quantitative chemische Analyse der Dünnschichten mit pseudo  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ergab außerdem neben 94 at% Al 6 at% Ar, insbesondere ergaben Punktmessungen mit einem Sondendurchmesser von  $\sim 20$  nm (vergl. Korngröße 50 nm) eine homogene Verteilung des Ar. Der homogene Ar-Anteil von 6 at% ist ein weiteres Unterscheidungsmerkmal zwischen pseudo  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , in dem nach Snyder zusätzlich Wasserstoff aber kein Ar gebunden ist. Sowohl Härte als auch Elastizitätsmodul der Dünnschichten nahmen mit steigendem Argon Anteil zu.

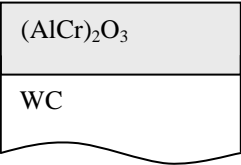
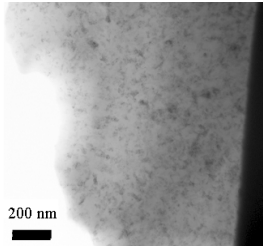
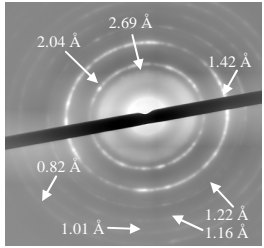
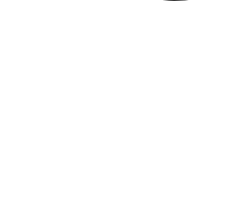
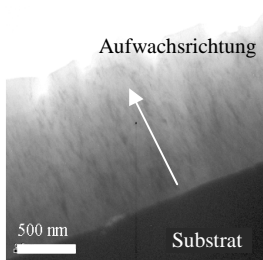
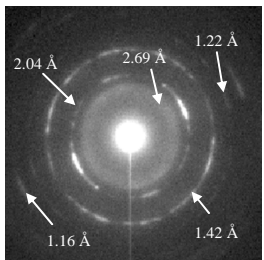
Die kubische pseudo  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Phase mit Spinel-ähnlicher Struktur kann legiert werden und enthält Leerstellen, die durch Fremdatome besetzt werden können. Deshalb wurden  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Dünnschichten mit einer Al-Cr-Kathode abgeschieden. Für diese Schichten stieg der Elastizitätsmodul auf 336 GPa (ohne Cr: 315 GPa) und die Härte auf 2731 Vickers (ohne Cr: 2165), ein für die Anwendung wichtiges Ergebnis. Mittels EDX im TEM wurde ein in dieser Schicht homogener Cr-Atomzahlanteil von 26 at% nachgewiesen (Al: 67 at%, Ar: 7 at%). Die Beugungsanalyse ergab für diese Schicht ebenfalls die pseudo  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Struktur. Der Nachweis eines  $(\text{AlCr})_2\text{O}_3$  Mischkristalls mit der pseudo  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Struktur für die Dünnschichten ist ein grundlegend neues Ergebnis. Ein mit Lichtbogenverdampferquellen abgeschiedenes nanokristallines  $(\text{Al}_{67}\text{Cr}_{32})_2\text{O}_3$  kondensierte in der  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Struktur, enthält jedoch kein Argon. Daraus wurde geschlossen, dass Ar zur Strukturbildung der pseudo  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Struktur notwendig ist.

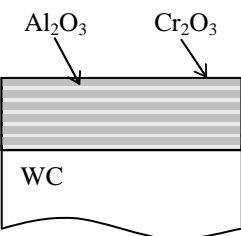
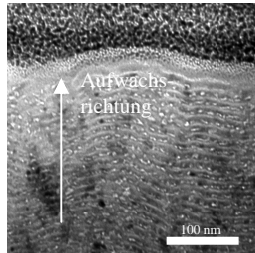
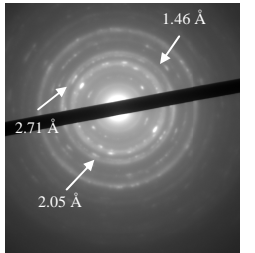
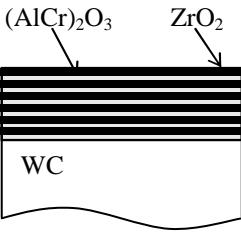
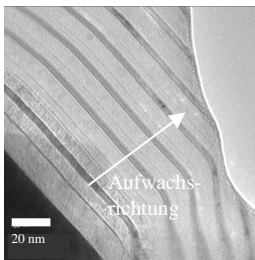
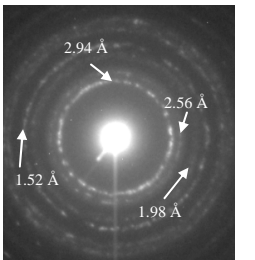
Ein Dünnschicht mit gemittelter Zusammensetzung (Al: 34 at%, Cr: 61 at%, Ar: 5 at%, O: wurde nicht bestimmt) wurde als Multilagendünnschicht abgeschieden: 10 nm dicke pseudo  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Schichten folgten auf  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  Schichten. Damit sollte die Diffusion von Cr in die pseudo  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Struktur und die Mischkristallbildung untersucht werden. Mittels Feldemissions-TEM wurden Hochauflösungsbilder, sowie EDX- und Elektronenenergieverlustspektren entlang einer Richtung senkrecht zu den Schichtgrenzen mit einer Ortsauflösung von 1 nm erhalten. Die Zusammensetzung des pseudo  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurde mit Al = 72 at%, Cr = 25 at%, Ar = 3 at% bestimmt, Chrom konnte also in die pseudo  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Phase diffundieren und führt zur Mischkristallbildung.

Härteeindrücke wurden unter gleichen Bedingungen für Dünnschichten der pseudo  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Struktur und der  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Struktur durchgeführt und die Rissausbreitung untersucht. In pseudo  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Dünnschichten traten wenige, 300 nm tiefe Risse auf,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Dünnschichten wiesen hingegen lange Risse auf, die die gesamte Schichtdicke (5  $\mu\text{m}$ ) durchzogen. Rissbildung setzte bei pseudo  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Dünnschichten erst bei einer Eindrucklast von 175 mN ein. Bei 15 mN ergab sich für die Dünnschichten ein Anteil an plastischer Deformationsenergie von 44 %, ohne dass Rissbildung auftrat. Plastische Deformation kann durch Abgleiten von Versetzungen erfolgen. Reflexe der zum Gleitsystem von  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  gehörenden (222)-Netzebenen wurden für die Dünnschichten mit pseudo  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Struktur jedoch nicht beobachtet. Als Schlussfolgerung wurde die plastische Deformation durch Versetzungsgleiten deshalb ausgeschlossen, vielmehr ist Superplastizität, d.h. das Abgleiten von Körnern ein möglicher Deformationsprozess.

Pseudo $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Kapitel Nr. 6
<p><b>Probe Nr. 1</b></p> <p>Ar [at%] 6.9 Al [at%] 93.1 Härte [HV] 2346 E-Modul [GPa] 315 U<sub>Bias</sub> [V] -150</p>		
<p><b>Probe Nr. 2</b></p> <p>Ar [at%] 6.9 Al [at%] 93.1 Härte [HV] 2346 E-Modul [GPa] 315 U<sub>Bias</sub> [V] -150</p>	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 2px;">(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">WC</div>	
<p><b>Probe Nr. 3</b></p> <p>Ar [at%] 3.1 Al [at%] 96.9 Härte [HV] 1175 E-Modul [GPa] 194 U<sub>Bias</sub> [V] -40</p>		

Kristallines, druckverspanntes Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Kapitel 7.1
<p><b>Probe Nr. 4</b></p> <p>Ar [at%] 1.3 Cr [at%] 98.8 Härte [HV] 1648 E-Modul [GPa] 144 U<sub>Bias</sub> [V] -150</p>		
<p><b>Probe Nr. 5</b></p> <p>Ar [at%] 3.1 Cr [at%] 98.8 Härte [HV] 1648 E-Modul [GPa] 144 U<sub>Bias</sub> [V] -150</p>	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin-bottom: 2px;">(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">WC</div>	
<p><b>Probe Nr. 6</b></p> <p>Ar [at%] 0.9 Cr [at%] 99.1 Härte [HV] 1523 E-Modul [GPa] 132 U<sub>Bias</sub> [V] -100</p>		<p>wurde nicht bestimmt</p>

<b>Pseudo <math>\gamma</math>-(AlCr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>		<b>Kapitel Nr. 7.2</b>	
<b>Probe Nr.7</b>			
Ar [at%] 7.6 Al [at%] 65.9 Cr [at%] 26.4 Härte [HV] 2731 E-Modul [GPa] 339 U <sub>Bias</sub> [V] -150			
<b>Probe Nr. 8</b>			
Ar [at%] 7.6 Al [at%] 65.9 Cr [at%] 26.4 Härte [HV] 2731 E-Modul [GPa] 339 U <sub>Bias</sub> [V] -150			

<b>Nanolagenstrukturen</b>		<b>Kapitel Nr. 7.3</b>	
<b>Probe Nr. 9</b>			
Ar [at%] 4.5 Al [at%] 33.9 Cr [at%] 61.9 Härte [HV] 1648 E-Modul [GPa] 144 U <sub>Bias</sub> [V] -150			
<b>Probe Nr. 10</b>			
Ar [at%] 0 Al [at%] 56.1 Cr [at%] 24.5 Zr [at%] 19.3 Härte [HV] 543 E-Modul [GPa] 148 U <sub>Bias</sub> [V] -60			



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>13</b>
<b>3</b>	<b>Physikalische Eigenschaften der für diese Arbeit relevanten Phasen .....</b>	<b>17</b>
<b>4</b>	<b>Dünnschichtabscheidung.....</b>	<b>29</b>
<b>5</b>	<b>Methoden der Dünnschichtcharakterisierung .....</b>	<b>37</b>
<b>6</b>	<b>Pseudo <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dünnschichten.....</b>	<b>65</b>
6.1	Oberflächenstruktur und chemische Zusammensetzung.....	65
6.2	Phasenanalyse durch Röntgenbeugung .....	66
6.3	TEM – Analyse.....	67
6.4	Mechanische Eigenschaften .....	73
6.5	Kristallstruktur der Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Dünnschichten .....	74
6.6	Einfluss der Kristallstruktur auf die physikalischen Eigenschaften.....	78
<b>7</b>	<b>Dünnschichten im Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System .....</b>	<b>81</b>
7.1	Kristallines, druckverspanntes Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	81
7.2	(AlCr) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Dünnschichten mit pseudo $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Kristallstruktur.....	89
7.3	Nanopartikelstrukturen.....	99
<b>8</b>	<b>Mechanische Eigenschaften der Dünnschichten.....</b>	<b>111</b>
8.1	Härtemessungen bei kleinen Lasten (15 mN) .....	111
8.2	Härtemessung bei hohen Lasten (1000 mN) .....	117
8.3	Berechnung mechanischer Spannungen beim Härteeindruck .....	123
8.4	Mechanismen der plastischen Deformation .....	125
	<b>Konstanten .....</b>	<b>127</b>
	<b>Anhang.....</b>	<b>131</b>
	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>135</b>
	<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>141</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>144</b>
	<b>Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge.....</b>	<b>149</b>



## 2 Einleitung

### 2.1 $Al_2O_3$ -Schichten als tribologische Verschleißschutzschichten

Zur Dünnschichtabscheidung auf Schneidwerkzeugen haben sich das CVD (Chemical Vapour Deposition) und das PVD (Physical Vapour Deposition) Verfahren etabliert. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten DMS (Dual Magnetron Sputtering) bilden zwei Targets wechselseitig Anode und Kathode, so dass eine höhere Plasmaenergie erreicht wird. Des Weiteren wird eine oxidische Beschichtung der Anode während der Filmabscheidung vermieden.

Durch die Beschichtung eines aus Schnellarbeitsstahl (HSS) oder Hartmetall (WC-Co) bestehenden Schneidkörpers wird die Standzeit je nach Anwendung maßgeblich erhöht. Beispielsweise zeigte das Ergebnis eines Vergleiches zwischen einer CVD beschichteten Wendeschneideplatte (WTA51) und einer PVD beschichteten Wendeschneideplatte (WSP45) einen Standzeitvorteil von 44 % für das PVD abgeschiedene  $Al_2O_3$  bei der Schruppbearbeitung von X21CrMoV12.1 [1]. Tabelle 1 zeigt die bei der Zerspanung auftretenden Verschleißformen.

Freiflächenverschleiß	Kolkverschleiß	Kammrisse
		
Abrieb an der Freifläche der Wendeschneideplatte	Kraterförmige Aushöhlung an der Spanfläche der Wendeschneideplatte	Mehrfachrisse senkrecht zu der Schneidekante aufgrund von Thermoschock

Tabelle 1: Übersicht der Verschleißformen von Verschleißschutzschichten [2]

Die Anforderungen an Verschleißschutzschichten sind:

- ein geringer Reibwiderstand,
- eine hohe Risszähigkeit (Kammrisse),
- eine hohe Diffusions- und Oxidationsbeständigkeit,
- einen hohen thermischen Widerstand (Kammrisse) und
- einen geringen mechanischen Abtrag (Kolk-Verschleiß).

Hierzu sind glatte Schichten ohne Löcher und ohne offene Kanten notwendig, die eine gute Schichtanbindung an das Substrat so wie eine hohe Thermoschockbeständigkeit aufweisen. Die Thermoschockbeständigkeit ist insbesondere für die zyklische thermische Belastung bei der Zerspanung mit unterbrochenem Schnitt von großer Bedeutung. Oberstes Ziel der Verschleißschicht ist es, den bei der Zerspanung verursachten Wärmeeintrag auf das Substrat zu reduzieren und den Sauerstoff vom Substrat fernzuhalten. Die Wärme entsteht durch Reibung zwischen Werkstück, Span und Werkzeug. Hartmetall (WC-Co) ist aufgrund der hohen Härte und Zähigkeit als Substrat geeignet, zerfällt jedoch durch Oxidation in eine pulverförmige Phase. Um alle Anforderungen während der Materialbearbeitung möglichst gut zu erfüllen, ist in den meisten Fällen ein System aus mehreren Lagen erforderlich. Abbildung 1 zeigt das Hartmetallsubstrat und den Schichtaufbau, bestehend aus Nitridschichten und Oxidschichten die im Lichtbogenverfahren und im Single Magnetron abgeschiedenen wurden. Die Nitridschichten dienen als Haftvermittler und reduzieren den Kolkverschleiß.

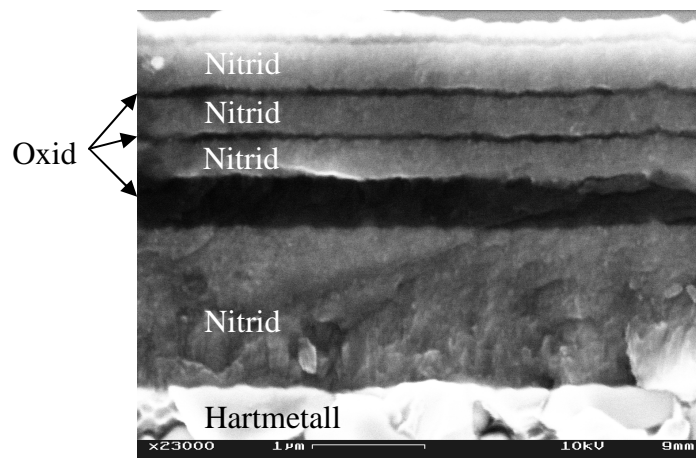


Abbildung 1: Bruchgefüge der PVD –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – Schicht aufgebracht auf einen Hartmetallgrundkörper in einem Lagenverbund mit  $\text{TiAlN}$  und einem  $\text{ZrN}$  Dekor (Quelle: Walter AG, Tiger-tec®).

## 2.2 PVD vs. CVD Dünnschichten

Als Verschleißschichten auf Schneidwerkzeugen bewährten sich Nitridschichten wie z.B.  $\text{TiN}$ ,  $\text{TiAlN}$  und Oxidschichten wie z.B.  $\gamma$ -,  $\alpha$ - und  $\kappa$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Historisch wurde zunächst ausschließlich das CVD Verfahren zur Filmabscheidung eingesetzt. Beim CVD Verfahren wird der Dünnschicht durch eine chemische Reaktion auf der Substratoberfläche bei einer Temperatur über  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  abgeschieden. Ein Nachteil der hohen Prozesstemperaturen sind die, durch abkühlen auf Raumtemperatur induzierten intrinsischen Zugspannungen und die Versprödung des Hartmetallsubstrats [3]. CVD-Schutzschichten ohne Nachbehandlung (strahlen, bürsten...) sind für Drehanwendungen aufgrund der geringen Zähigkeit geeignet, jedoch nur eingeschränkt für Fräsanwendungen einsetzbar. Bei ungünstiger Prozessführung der CVD Filmabscheidung tritt Kobaltanreicherung an der Grenzfläche zwischen Nitridlage und Oxidlage auf, was zur Delamination der Oxidschicht führt. Substratgrundkörper aus Stahl können mit dem CVD Verfahren nicht beschichtet werden, da die hohe Beschichtungstemperatur zur Erweichung der Substrate führt [4].

Mit dem PVD-Verfahren können Aluminiumoxidschichten temperaturunabhängig abgeschieden werden, da auf der Substratoberfläche keine chemische Reaktion stattfindet. Metallatome bzw. -ionen kondensieren aus der Gasphase auf dem Substrat. Das Aufwachsen

der Filmstruktur geschieht nicht ausschließlich im thermodynamischen Gleichgewicht, sondern ist zusätzlich durch die Kinetik bestimmt [5]. So war es möglich, mit der Niedertemperatur PVD Abscheidung nanokristalline und nanolagige Mikrostrukturen herzustellen [6, 7]. Insbesondere können, im Vergleich zum CVD Verfahren, auch metastabile Phasen wie z.B.  $t\text{-ZrO}_2$  abgeschieden werden.

Metastabile Mischkristalle, bestehend aus nicht löslichen Komponenten die unter Kristallsystemen mit unterschiedlichen chemischen Bindungen ausgewählt sind, weisen vorteilhafte physikalische Eigenschaften auf. Beispielsweise kann die hohe Zähigkeit metallischer Verbindungen (wie in Wolframcarbid, Vanadiumnitrid), die hohe Härte kovalenter Bindungen (wie in Diamant, kubischem Bornitrid, Borkarbid, Siliziumnitrid, Aluminiumnitrid) und die chemische Beständigkeit bzw. die geringste Oberflächenwechselwirkungstendenz (wie in Aluminiumoxid, Chromoxid, Siliziumoxid) miteinander kombiniert werden [8].

## 2.3 Zielsetzung

Neben der Dünnfilmabscheidung ist die Charakterisierung der PVD Oxidfilmstrukturen Gegenstand aktueller Forschung. Zu den wichtigsten Arbeitsgruppen gehören: KIT (M. Stüber), Universität Linköping (U. Helmerson, L. Hultman), Sandvik Tooling AB (M. Rodmar), Universität Uppsala (S. Berg), Universität Sheffield (A. Ehasarian), Lawrence Berkeley National Laboratory (André Anders), Universität Aachen (K. Bobzin) und Fraunhofer FEP Dresden (O. Zywitzki).

Inhalt dieser Arbeit war es folgende Fragen zu beantworten:

### 1. Aluminiumoxid

Welche Kristallstruktur kann den DMS  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Dünnfilmen zugeordnet werden? Worin grenzt sich das Beugungsbild der DMS  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Dünnfilme von kristallinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ab? Wie ist die exakte chemische Zusammensetzung der Dünnfilme, sind die Stoffmengen homogen in den Dünnfilmen verteilt?

Wie erklären sich die vorteilhaften mechanischen Eigenschaften der PVD Dünnfilme anhand der Kristallstruktur? Wie unterscheidet sich die plastische Deformation und die Risszähigkeit der PVD Dünnfilme im Vergleich zu kristallinen, CVD abgeschiedenen,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Dünnfilmen?

### 2. chromhaltiges Aluminiumoxid

Bildet sich durch Legieren des DMS  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Dünnfilms mit Cr ein  $(\text{AlCr})_2\text{O}_3$  Mischkristall? Welche Kristallstruktur hat der Mischkristall? Bildet sich die  $\alpha$ -Phase und was wird aufgrund der Thermodynamik und Kinetik erwartet? Welchen Einfluss haben die Cr-Atome auf die plastische Deformation des Dünnfilms?

### 3. Nanolagenstrukturen

Wird für die DMS  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  Übergitterstruktur der Anteil der  $\alpha$ -Phase erhöht?

Welche Strukturen bilden sich an den Lagengrenzen der  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  Viellagenschicht aus? Welche Struktur haben die im Lichtbogen abgeschiedenen, wenige nm dicken  $(\text{AlCr})_2\text{O}_3$  Lagen die auf tetragonalen  $\text{ZrO}_2$  Lagen aufwachsen.

Welchen Einfluss hat die Nanolagenstruktur auf das Rissverhalten? Wie verlaufen die Risse?

Der Kontext dieser Fragen ist, dass bisher die Struktur von PVD abgeschiedenen Aluminiumoxiddünnschichten intensiv untersucht wurde, jedoch gab es zu Beginn der Arbeit kein detailliertes Verständnis für die Kristallstruktur. Selbst im Fall von Volumenproben war für die Struktur der komplexen Aluminiumoxidphasen keine eindeutige Definition vorhanden. Dabei ist ein tieferes Verständnis der Mikrostruktur zwingend notwendig, um die hervorragenden mechanischen und physikalischen Eigenschaften aufzuklären und verbessern zu können.

### 3 Physikalische Eigenschaften der für diese Arbeit relevanten Phasen

#### 3.1 Aluminiumoxid ( $Al_2O_3$ )

Aluminiumoxid ist aufgrund der besonderen elektrischen und mechanischen Eigenschaften eine vielseitig eingesetzte Keramik z.B. als Gate Dielektrikum für Transistoren, Diffusionsbarrieren, mikroporöse Katalysatoren, Hartstoffschichten in Schreib- und Leseköpfen etc. [9, 10]. Aufgrund der hohen Oxidationsbeständigkeit [11], der geringen Wärmeleitfähigkeit von  $13 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  bei  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  [12], der hohen Härte von  $20 \text{ GP} / 2600 \text{ HV}$  und der mechanischen Stabilität bei hohen Temperaturen (Warmhärte:  $900\text{-}1200 \text{ HV}$  bei  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  [1, 13]) ist  $\alpha\text{-}Al_2O_3$  als Verschleißschutzschicht geeignet.

Vom Aluminiumoxid sind insgesamt 24 Phasen bekannt, die in zwei Serien unterteilt wurden [14]. Die  $\alpha$ -Phase mit hexagonal dicht gepackten Sauerstoff Anionen und rhomboedrischer Symmetrie (z.B.  $\alpha$ -,  $\kappa$ -,  $\chi$ - $Al_2O_3$ ) sowie die als defekte Spinel Struktur beschriebene  $\gamma$ -Serie mit kubischer Symmetrie (z.B.  $\eta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\theta$ - $Al_2O_3$ ) [15].

	Phase	Kristallsystem	Gitterparameter [ $\text{\AA}$ ]	PDF - Karte
$\alpha$ -Serie	$\alpha\text{-}Al_2O_3$	rhomboedrisch	$a = 4.75, c = 12.99$	00-042-1468
	$\kappa\text{-}Al_2O_3$	kubisch	$a = 7.9$	00-004-0880
	$\chi\text{-}Al_2O_3$	hexagonal	$a = 5.57, c = 8.64$	00-013-0373
	$\beta\text{-}Al_2O_3$	hexagonal	$a = 5.46, c = 33.65$	00-010-0414
$\gamma$ -Serie	$\delta\text{-}Al_2O_3$	monoklin	$a = 11.74, b = 5.72, c = 11.24, \beta = 103.34$	00-011-0517
	$\delta\text{-}Al_2O_3$	tetragonal	$a = .94, c = 23.5$	00-016-0394
	$\gamma\text{-}Al_2O_3$	kubisch	$a = 7.9$	00-050-0741
	$\theta\text{-}Al_2O_3$	monoklin	$a = 11.83, b = 2.9, c = 5.62, \beta = 104.1$	00-023-1009
	$\eta\text{-}Al_2O_3$	kubisch	$a = 7.9$	00-004-0875

Tabelle 2: Zusammenfassung unterschiedlicher  $Al_2O_3$  - Phasen. Für  $\kappa\text{-}Al_2O_3$  und  $\delta\text{-}Al_2O_3$  existieren unterschiedliche Kristallsystemen.

Abbildung 2 zeigt die  $(1\bar{2}0)$  und  $(001)$  Projektion der Einheitszelle von  $\alpha\text{-}Al_2O_3$  (Mineralname: Korund) sowie die zugehörige Punktgruppe  $\bar{3}m$ . Die Atompositionen sind Tabelle 3 zu entnehmen. In  $\alpha\text{-}Al_2O_3$  befinden sich die Al-Atome zwischen den hexagonal dicht gepackten O-Ebenen. Die hexagonal dicht gepackten O-Atome bilden die Basalebene.

Nach Heuer [16] sind die O-Atome geringfügig aus der Basalebene ausgelenkt, dies führt zu einer geringen plastischen Deformation und zu der mechanischen Stabilität von  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist thermodynamisch stabil bis zu einem Druck von 90 GPa und transformiert dann, nahezu unabhängig von der Temperatur, in eine Struktur mit  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ -II Symmetrie (Raumgruppe Pbn) [17]. Ein Druck über 90 GPa liegt im Erdinneren vor, wird jedoch beim Einsatz der Dünnschichten als Verschleißschutzschicht nicht erreicht, siehe Abschnitt 5.5. Rechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie zufolge war für wenige nm dicke Dünnschichten oder für defekte Strukturen die  $\gamma$ -Modifikation und nicht die  $\alpha$ -Modifikation die thermodynamisch stabilste Phase von Aluminiumoxid [10, 18].

Als Schlussfolgerung wurde  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Detail anhand unterschiedlicher theoretischer und experimenteller Methoden intensiv untersucht. Die Ergebnisse waren, im Gegensatz zu  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  konsistent bezüglich der chemischen Zusammensetzung und der Kristallstruktur.

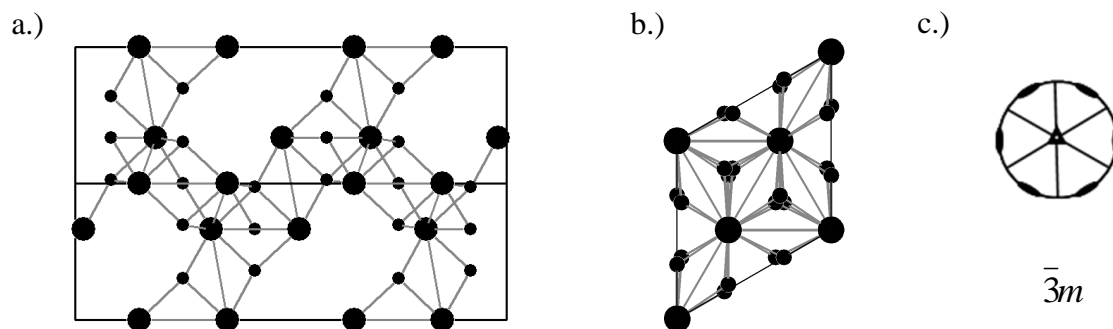


Abbildung 2: Darstellung der rhomboedrischen Einheitszellen von  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Große Kugeln: Al-Atome und kleine Kugeln: O-Atome. a.) Projektierte  $(1\bar{2}0)$  Ebene, b.) Projektierte  $(001)$  Ebene. c.) Die zu  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  gehörende Punktgruppe. Atompositionen nach [19], siehe Tabelle 3.

Bei der Synthese von kristallinem  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch Kalzinierung ergaben sich, je nach Ausgangsstoff wie z.B. Bauxit  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ , Böhemit  $\text{AlOOH}$ , Gibbsite  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , unterschiedliche Übergangsphasen wie  $\kappa$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - oder  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ausgehend von Böhemit ergab die Phasenumwandlungssequenz  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (300 °C bis 500 °C),  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (700 °C bis 800 °C),  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (900 °C bis 1000 °C) und schließlich  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1000 °C bis 1100 °C). Die Übergangsaluminiumoxide wurden zunächst ausschließlich durch den Wärmeumsatz bei der Kalzinierung gekennzeichnet.

Ausgangspunkt für ein Modell der atomaren Einheitszelle von  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist der kubische  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Spinel. Mg-Atome werden zur Erhaltung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Stöchiometrie entfernt und Al-Atome besetzen teilweise die ursprünglichen Mg-Plätze. Diese Umordnung führt auf nur teilweise besetzte Untergitter der tetraedrisch und oktaedrisch koordinierten Al-Atome. Man spricht von der defekten Spinel Struktur [20]. Durch Vergleich mit  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  werden die Wyckoff Plätze der Al- und O-Atome festgelegt (Tabelle 3). Entsprechend diesem Ansatz ist die Einheitszelle von  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  kubisch flächenzentriert, gehört zur Raumgruppe Nr. 225 ( $Fd\bar{3}m$ ) mit der Punktgruppensymmetrie  $m\bar{3}m$  (Abbildung 3d) und besitzt eine Gleitspiegelebene. Abbildung 3a zeigt die Einheitszelle von  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  welche aus zwei unterschiedlichen, weiß und grau gezeichneten, Subzellen zusammensetzt ist. Die Struktur der Subzellen ist in Abbildung 3b und c zu sehen.



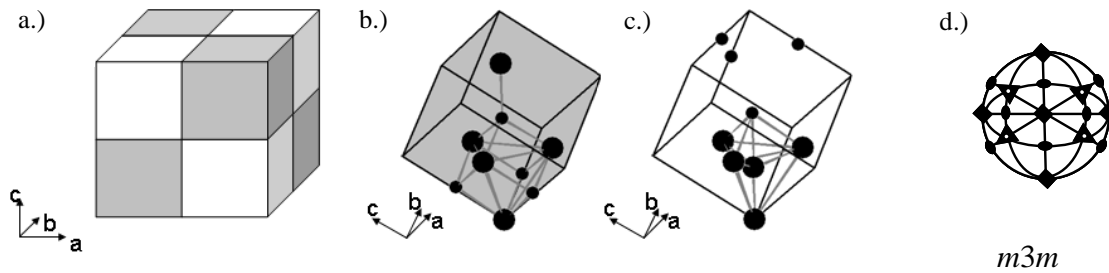


Abbildung 3:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  beschrieben als defekte Spinelstruktur (Raumgruppe Nr. 225). Die kubisch flächenzentrierte Einheitszelle in a.) kann, entsprechend den drei Generatoren  $\{110\}$ ,  $\{101\}$  und  $\{011\}$ , in acht gleich große Würfel zerlegt werden, von denen jeweils vier Würfel dieselben Atompositionen haben. In b.) und c.) sind die zwei unterschiedlichen Würfel gezeigt. Große Kugeln: Al-Kationen, kleine Kugeln: O-Anionen. Atompositionen nach [19], siehe Tabelle 3. In d.) ist die Symmetrie der zur  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  gehörenden Punktgruppe  $m\bar{3}m$  dargestellt.

Jedoch gibt es für die  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Phase weitere unterschiedliche Definitionen.

Snyder [21] führte umfangreiche Untersuchungen an Volumenproben von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  durch. Die von ihm bestimmte Kristallstruktur wurde in Datenbanken als Standard für  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  verwendet (ICSD Nr. 66559). Snyder zeigte experimentell, dass die Struktur, welche als  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bezeichnet wird, einen hohen Grad an struktureller Unordnung aufweist. Auch Rühle [22] wies durch TEM Elektronenbeugung den ungeordneten Charakter von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nach und führte diese gruppentheoretisch auf eine rhomboedrische Unordnung der kubischen Einheitszelle von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (beschrieben als Spinel Struktur) zurück. Snyder hingegen verwendete den Unterschied der Intensitäten von Röntgenbeugung und Neutronenbeugung als Schlüssel zu einem detaillierten Verständnis der Unordnung. Die Kombination aus Röntgen- und Neutronenbeugung war notwendig, um die ungeordneten Atome zu identifizieren. Wie aus Tabelle 3c der Originalarbeit von Snyder zu entnehmen ist, ist eine große Anzahl von Beugungsreflexen mit geringer Intensität und einer großen Halbwertsbreite vorhanden. Intensive Beugungsintensität dieser Reflexe wurde jedoch für die Spinel Struktur erwartet. Die von Snyder durchgeführte Rietveld Analyse zur Bestimmung der Atompositionen (siehe Tabelle 3) zeigte für  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , unter Berücksichtigung der zahlreichen Freiheitsgrade des verwendeten Strukturmodells, einen Anpassungsfehler von 10 %. Für die Definition einer Kristallstruktur wird jedoch ein Anpassungsfehler von weniger als 2 % Prozent erwartet. Aus diesem Grund war selbst für Volumenmaterial, bestehend aus  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ein geringes Verständnis für die Kristallstruktur vorhanden.

Snyder schlussfolgerte explizit eine kubische Struktur mit einem ungeordneten Al-Untergitter und bestimmte weiter eine Besetzungswahrscheinlichkeit für Al-Atome auf den 32e Wyckoff Plätzen der Raumgruppe Nr. 225. Nach der Definition von Spinel Strukturen besetzen jedoch ausschließlich O-Anionen die 32e Wyckoff Plätze, siehe Tabelle 3.

Eine weitere Schlussfolgerung aus der Arbeit von Snyder ist, dass Übergangsaluminiumoxide wie  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  partiell dehydrierte Aluminiumhydroxide sind und somit Restmengen an H-Atomen enthalten. Hass [23] wendete die Ebene Wellen Pseudo-Potential Methode (VASP-code) an und zeigte eine stabilisierende Wirkung der H-Atome. Helmerson [24] schied im Single Magnetron Aluminiumoxid reaktiv ab und fügte dem Prozess Wasserdampf hinzu, um nahe am Böhemit einen höheren Anteil an kristallinem  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  zu synthetisieren.

Ergänzend zur Snyder'schen Arbeit wurde inzwischen die Kristallstruktur von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit einer Vielzahl unterschiedlicher Methoden, wie z.B. Elektronenbeugung, Rechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) [25-27] oder Kernspinresonanz Messungen (NMR) untersucht [25-28]. Jedoch existiert weder ein übereinstimmendes Modell zur Beschreibung von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , noch sind konsistente experimentelle Messergebnisse vorhanden.

Eine mögliche Erklärung der unterschiedlichen Messergebnisse könnte der Einfluss des Herstellungsprozesses der  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Proben sein.

	Atom	Wyckoff Atomposition	X	y	Z	Besetzungswahr- scheinlichkeit	Quelle
$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ [19]	Al	12c	0	0	0.8522	1	Röntgen - analyse
	O	18e	0.30634	0	0.25	1	
$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ [19]	Al	16d	0.5	0.5	0.5	1	Spinel Struktur
	Al	8a	0.125	0.125	0.125	2/3	
	O	32e	0.255	0.375	0.375	1	
$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ [21]	Al	16d	0.5	0.5	0.5	0.58	Riedfeld Analyse von Snyder
	Al	8a	0.125	0.125	0.125	0.84	
	Al	32	0.0272	0.272	0.0272	0.17	
	O	32	0.2547	0.2547	0.2547	1	

Tabelle 3: Atompositionen von  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (bestimmt durch Röntgenanalyse an kristallinen Proben) und  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . (bestimmt durch Vergleich mit der Spinel Struktur von  $\text{MgAl}_2\text{O}_3$  und durch eine kombinierte Röntgen- und Neutronenbeugung nach Snyder.). Zu sehen ist, dass es für  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  kein einheitliches Strukturmodell gibt.

Neben der Kristallstruktur sind, für die Anwendung von Aluminiumoxid als Verschleißschicht, auch die mechanischen Eigenschaften von großem Interesse. Aktuellere Rechnungen von Yao [29] (2008) im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie setzten eine monokline Einheitszelle mit der Raumgruppe  $I4_1/amd$  für  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  voraus und bestimmten die elastischen Konstanten. Es wurden keine belastbaren experimentellen Messergebnisse für die elastischen Konstanten von  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  gefunden. Dies war nicht verwunderlich, da selbst im Fall von Volumenproben, für  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  kein Standard mit bekannter Kristallstruktur vorhanden war. Für die intensiv untersuchte  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Phase waren in der Literatur experimentell ermittelte Daten für die elastischen Konstanten vorhanden, siehe Tabelle 4.

	$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ [GPa]
$c_{11}$	497
$c_{33}$	501
$c_{44}$	147
$c_{66}$	176
$c_{12}$	163
$c_{13}$	113
$c_{15}$	-22

Tabelle 4: Elastische Konstanten von bulk  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [30].

Abschließend zeigt die Zusammenfassung in Tabelle 5 anhand von 21 Beispielen, dass die Kristallstruktur von  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der Literatur intensiv diskutiert wurde, jedoch ohne eine rigorose experimentelle Evidenz für die Existenz von  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Für einen experimentellen Nachweis sollte (i) ein vollständig indiziertes Diffraktogramm und (ii) eine Kippserie vorhanden sein. Häufig wurde die  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Phase nur durch zwei Beugungsreflexe mit dem zugehörigen Netzebenenabstand von 0.204 nm ((400) Reflex) und 0.142 nm ((440) Reflex) identifiziert.

Physikalische Eigenschaften der für diese Arbeit relevanten Phasen

Autor	Artikel	Methoden			Bemerkung, Zitat oder Bewertung	Probenherstellung / Verweise
		XRD	E-Beugung	EELS		
M. Sjöstrand, B. Jungberg	EP 1 253 215	X	X		XRD: (440),(400),(20 $\bar{2}$ ), TEM: (220),(311),(222),(400),(511),(440)	PVD abgeschiedene Proben in Ar- und O-Atmosphäre
A. Aryasomayjula, M. Halvarsson	Thin Solid Films 516 (2007) 397-401	X	X		XRD: (400), TEM: ( $\bar{2}$ 20), ( $\bar{1}$ 11) Keine Netzebenenabstände wurden bestimmt. Keine PDF Karte war Zitat angegeben.	
A. Khanna, D. Bath	Surface & Coating Technology 201(2006) 168-173	X			5 Reflexe mit $\gamma$ <u>bezeichnet</u> . Nur dem (400) und (440) Reflex wurden Miller Indizes zugeordnet, ohne Angabe einer PDF Karte. Alternative Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Phasen wurden nicht diskutiert.	
R. Cremer, T. Leyendecker	Surface and Coatings Technology 163- 164 (2003) 157-163	X			5 breite „Reflexe“ wurden $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bezeichnet, auch Reflexe die kaum vom Untergrund zu trennen waren. Netzebenenabstände wurden nicht bestimmt, keine PDF Karte wurde angegeben.	
P. Eklund; J. Böttiger	Thin Solid Films 516 (2008) 7447- 7450	X			XRD: (311)(400)	
E. Wallin, U. Helmersson	Thin Solid Films 516 (2008) 3877- 3883	X	X		XRD: zwei Reflexe TEM: (311),(222),(400),(440)	
A.N. Cloud, M. Halvarsson	Surface & Coating Technology 203 (2008) 808-811		X		TEM: 4 Reflexe von $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 4 Reflexe von $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , jeweils ein Reflex wurde $\alpha$ - und $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> zugeordnet. Netzebenenabstände wurden nicht bestimmt, keine PDF Karte wurde angegeben.	

Physikalische Eigenschaften der für diese Arbeit relevanten Phasen

R. Cremer, C. Feldhege	Surface & Coatings Technology 120- 121 (1999) 213-2	X			5 „Reflexe“ mit großer Halbwertsbreite und vernachlässigbarer Peak- zu Untergrundintensität wurden als $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> indiziert. Den Reflexen wurden keine Miller Indizes zugeordnet, wie in Surface & Coatings Technology 163-164 (2003) 157	
C. Wallin, J.M. Andersson, M. Lattemann, U. Helmersson	Thin Solid Films 516 (2008) 3877- 3883	X	X		XRD: 2 Reflexe TEM: 4 Reflexe Miller Indizes wurden nicht angegeben.	Aluminiumoxid wurde mittels Magnetron zerstäuben bei 1 mPa H <sub>2</sub> O beigefügt.
H.P. Ointo, R.M. Nieminen, S.D. Elloitet	Phys Rev. B 70 (2004) 125402				Zitat: „Recent experimental and theoretical work has addressed the controversial question of the bulk structure of $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ”	Numerische Arbeit
S.N. Rashkeev, S.J. Pennycook, S.T. Pantelides	Phys. Rev. B 67 (2003) 115414			X	EEL CoreLoss Spektroskopie. Daten unvollständig veröffentlicht, da kein XRD oder TEM Beugungsbild vorhanden.	Ausgangspunkt: defekte Spinel Struktur
Y. Borisevic, A. Wang, S. Pennycook	Adv. Mater. 19 (2007) 2129-2133			X	O-K Kante von Cr-haltigem $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mit EELS und EXELFS untersucht und mit $\eta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> verglichen. Daten wurden unvollständig veröffentlicht, da kein XRD oder TEM Beugungsbild vorhanden.	Ausgangsmaterial: Katalysator von BASF ist Böhemit das bei 850 °C ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) bei 450 °C ( $\eta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) calciniert wurde. Unklar ist, ob H-Atome vorhanden waren. Für Rechnungen wurde die defekte Spinel Struktur verwendet.
R.S. Zhou, R.L. Snyder	Acta Cryst. B 47 (1991) 617-630	X			XRD: 7 Reflexe, Neutronenbeugung: 6 Reflexe, Restmengen an H in der Probe, hohe strukturelle Unordnung des Al-Untergitters, Al-Atome besetzten 32e Wyckoff Plätze der Raumgruppe Nr. 207. Die Fehlanpassung an die defekte Spinel Struktur war 10 % bestimmt durch eine Rietveld Analyse.	Ausgangsmaterial: Böhemit, keine Quelle angegeben.
I. Levin, L.A. Bendersky, M. Rühle	Acta Mater. 45 (1997) 3659	X		X	Größe der Kristalle 10 - 20 nm, Beugungsringe höhere Ordnung Laue Zone fehlten. Zeigte, dass eine Kippserie notwendig ist um $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> von $\theta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> im TEM zu trennen.	Bezieht sich für die Struktur von $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> auf die Arbeit von Snyder. Verwendete Probe: am-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> das in flüssiger Lösung anodisiert wird.

Physikalische Eigenschaften der für diese Arbeit relevanten Phasen

J.M. Cowley	Acta. Cryst. 6 (1952) 53		X		Ringradien wurden bezüglich der Netzebenenabstände nicht ausgewertet.	
E. Lopez-Navarrete, M. Ocona	Journal of material science 36 (2001) 2383-2389	X			Nur der intensivste Reflex von $\alpha$ - und $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wurde indiziert	
P. Chraska, J. Pisaca	Journal of Thermal Spray Technology 6 (1997) 320	X			XRD: Ein Reflex Miller Indizes wurden nicht angegeben.	
D. Bouchet, C. Colliex	Ultramicroscopy 96 (2003) 139-152			X	Vergleich von EEL Spektren der Al-L <sub>23</sub> Kante von $\alpha$ -, $\theta$ - und $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Zitat: „The $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> is complex and not jet well understood. Nevertheless, as for the Al-coordination, it is usually described as a defect spinel with ...”	Bei der Oxidation von Fe <sub>20</sub> Cr <sub>5</sub> Al bildeten sich Whisker, an deren Spitze sich $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> befand.
R.H. French, H. Müllejans, D. Jones	J. Am. Ceram. Soc. 81(1998) 2549			X	Zwei Pole ([001] $\gamma$ and [110] $\gamma$ ) sind notwendig um $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> eindeutig nachzuweisen, ohne eine Kippserie kann $\delta$ - und $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nicht getrennt werden. Da sich $\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> von $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> durch einen zusätzlichen Überstruktureflex unterscheidet.	Bezieht sich für die Definition von $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> auf das Papier von Rühle. Die Proben wurden gleich hergestellt, wie in der Arbeit von Rühle.
A. Altay, C.B. Carter, I. Arslan, M.A. Gülgün	Phil. Mag. 89 (2009) 605-621		X	X	Zitat: “Diffraction has led to conflicting conclusions that the vacancies are situated entirely in octahedral positions, entirely in tetrahedral positions or in both. Theoretical investigations have not led to a conclusive result.”	Ausgangsmaterial: $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Pulver von Alfa Aesar GmbH & Co KG
Z. Lodziana, K. Parlinski	Phys. Rev. B 67 (2003) 174102				Zitat: “Nevertheless transition alumina do no exist in the crystalline state and there must be additional stabilizing mechanism related to their porosity.”	DFT Rechnungen kombiniert mit Raman Spektroskopie

Tabelle 5: Ausgewählte Literaturreferenzen zur Bewertung der Existenz von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Referenzen sind ausgewertet bezüglich einer Aussage über die Struktur von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, der Qualität des experimentellen Nachweises und der Herstellung von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3.2 Chromoxid ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )

Unterschiedliche Chromoxidphasen finden z.B. als Bauteil von Tunnelmagnetowiderständen, als Magnetsensoren oder als Speicherbausteine [31] Verwendung. Die thermodynamisch stabile  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  Phase (Mineralname: Eskolait) wird aus dem in der Natur vorkommenden Mineral Chromit  $\text{FeCr}_2\text{O}_3$  gewonnen. Als Verschleißschutzschicht ist  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  aufgrund der hohen Schmelztemperatur von  $2440^\circ\text{C}$  und der Härte von 29 GPa besonders geeignet [11].

Abbildung 4 zeigt die  $(1\bar{2}0)$  und  $(001)$  Projektion der Einheitszelle von  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  so wie die Symmetrie der zugehörigen Punktgruppe  $\bar{3}m$ . Das Kristallsystem von  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  ist, wie bei  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , rhomboedrisch und hat die Raumgruppennummer 167. Saalfeld [32] bestimmte die Struktur von  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  mit Hilfe von Röntgenbeugung, die Atompositionen befinden sich in Tabelle 6 [33].

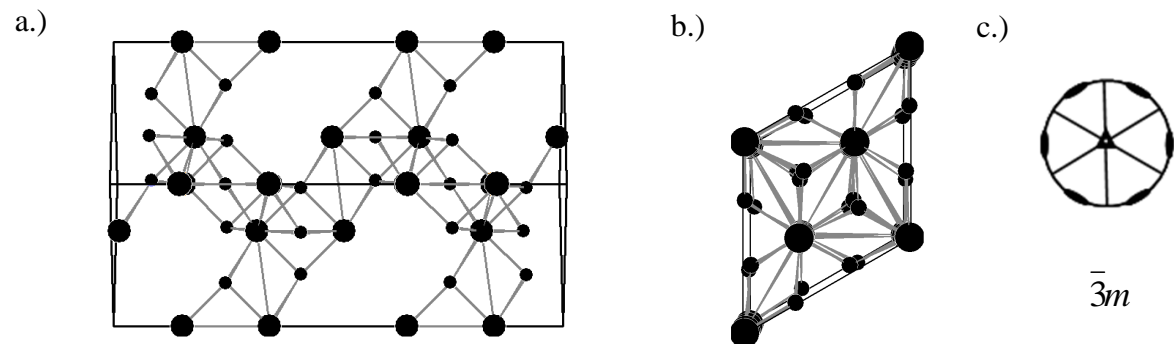


Abbildung 4: Darstellung der rhomboedrischen Einheitszelle von  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (Raumgruppe Nr. 167). a.) Projektierte  $(1\bar{2}0)$  Ebene, b.) Projektierte  $(001)$  Ebene. Kleine Kugeln: O-Atome, große Kugeln: Cr-Atome. Atompositionen nach [19], siehe Tabelle 6. c.) Die zu  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  gehörende Punktgruppe  $\bar{3}m$ .

Durch Vergleich von Tabelle 3 mit Tabelle 6 folgt, dass die Cr-Atome in  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  relativ zu den Al-Atomen in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  um 1 % der Gitterkonstante entlang der z-Achse verschoben sind. Die Zellparameter von  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  sind gemeinsam mit den Zellparametern von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  in Tabelle 40 auf Seite 131 dargestellt. Es folgt für  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  eine um 4.3 % größere Gitterkonstante a und eine um 4.7 % größere Gitterkonstante c als für  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Im Gegensatz zu Aluminiumoxid tritt, je nach Chromoxidphase, das Chrom mit unterschiedlichen Oxidationszahlen auf. Neben  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , mit der Oxidationszahl für Cr von +3 sind weitere Chromoxidphasen ( $\text{CrO}$ ,  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{CrO}_3$ ...) mit Oxidationszahlen von +2 bis +6 bekannt [34].

Atom	Wyckoff Platz	x	y	z	Besetzungswahrscheinlichkeit
Cr	12c	0	0	0.84745	1
O	18e	0.6941	0	0.25	1

Tabelle 6: Position der O- und Cr-Atome in  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  [19]. Die Atompositionen beziehen sich jeweils auf die rhomboedrische Kristallstruktur mit der Raumgruppennummer 167.

Von reinem Chromoxid ist keine Phase mit Spinel Struktur bekannt. Jedoch kann Chrom mit weiteren Elementen einen Mischkristall mit Spinel Struktur bilden. Typische Beispiele sind  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ .

In dieser Arbeit wurden die mechanischen Eigenschaften von Chromoxid mittels Nano-Härtemessung untersucht, um die Härte und den Elastizitätsmodul zu bestimmen. Zur Bewertung der Messwerte sind die elastischen Konstanten von Chromoxidvolumenmaterialien von Interesse. Die in der Literatur [35] experimentell bestimmten elastischen Konstanten sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Winterbottom [36] und Doerner [37] untersuchten die tribologischen Eigenschaften von im rf-Magnetron abgeschiedenen Chromoxidschichten. Sie zeigten, dass die intrinsischen mechanischen Spannungen, die Nano-Härte und die Verschleißrate empfindlich vom Sauerstoffpartialdruck während der Filmabscheidung abhängen.

	$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ [GPa]
$c_{11}$	374
$c_{33}$	362
$c_{44}$	159
$c_{12}$	148
$c_{13}$	175
$c_{14}$	19

Tabelle 7: Elastische Konstanten von  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  gemessen durch die Resonanzschwingungen einer rechteckigen Probe [35].

### 3.3 Zirkonoxid ( $\text{ZrO}_2$ )

Typische Anwendungsbeispiele für Zirkonoxidkeramiken sind: Brechungsglas, Maschinenverschleißteile, Zahnimplantate, Wärmedämmschichten, Wasserstoffbarrieren etc. [38]. Trotz der hohen Schmelztemperatur von 2680 °C [39] und der geringen Wärmeleitfähigkeit von  $8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  [40] ist reines  $\text{ZrO}_2$  für die Anwendung als Verschleißschutzschichten aufgrund der geringen Härte von 13 GPa zunächst ungeeignet [36].

Entsprechend dem Phasendiagramm in Referenz [41] ist die t- $\text{ZrO}_2$  Phase (tetragonales Zirkonoxid) zwischen 1170 °C und 2370 °C stabil. Bei Raumtemperatur stellte m- $\text{ZrO}_2$  (monoklines Zirkonoxid) und bei hohen Temperaturen c- $\text{ZrO}_2$  (kubisches Zirkonoxid) die thermodynamisch stabilste Phase dar. Details der Kristallstruktur wie Raumgruppennummer und Größe der Einheitszelle sind für die einzelnen Modifikationen von  $\text{ZrO}_2$  in Tabelle 40 auf Seite 131 angegeben.

Aluminiumoxid kann durch Ausscheidung von  $\text{ZrO}_2$  Körnern aufgehärtet werden (Ausscheidungshärten), indem elastische Spannungsenergie einen martensitischen Phasenübergang [42] t- $\text{ZrO}_2 \rightarrow$  m- $\text{ZrO}_2$  bewirkt und Rissbildung vermieden wird. Der Phasenübergang t- $\text{ZrO}_2 \rightarrow$  m- $\text{ZrO}_2$  ist von einer Volumenzunahme um 4 % begleitet, so dass Mikrorisse geschlossen werden können (Transformationshärten) [43]. Daher ist es notwendig, für Verschleißschutzschichten die t- $\text{ZrO}_2$  Phase zu synthetisieren. Zur Aufhärtung müssen Körner aus t- $\text{ZrO}_2$  bestehen. Sowohl durch legieren mit MgO, CaO oder  $\text{Y}_2\text{O}_3$  als auch durch die Größe der  $\text{ZrO}_2$  Körner kann die tetragonale Phase (TSZ) und kubische Phase (CSZ) bei Raumtemperatur stabilisiert werden. Anstelle von feinkristallinen  $\text{ZrO}_2$  Körnern können auch dünne  $\text{ZrO}_2$  Lagenstrukturen verwendet werden. Texiera [44] und Reineck [45] zeigten bereits durch Röntgenuntersuchungen, dass t- $\text{ZrO}_2$  Lagen im Verbund mit am- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mittels Kathodenzerstäuben hergestellt wurden.

Für feinkristallines t-ZrO<sub>2</sub> wurde superplastisches Deformationsverhalten beschrieben [46, 47]. Heuer [48] untersuchte mittels TEM Analysen die Symmetrie von Rissen im Bereich von Härteindrücken in kristallinem ZrO<sub>2</sub> und zeigte, dass sich grobkristallines m-ZrO<sub>2</sub> und c-ZrO<sub>2</sub> durch gleiten von Versetzungen plastisch verformt.

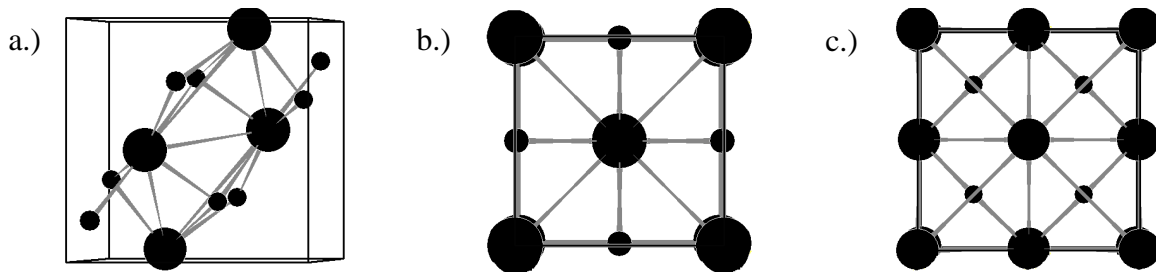


Abbildung 5: Kristallstruktur von a.) m-ZrO<sub>2</sub>, Projektion der (001) Ebene, b.) t-ZrO<sub>2</sub>, Projektion der (001) Ebene und c.) c-ZrO<sub>2</sub>, Projektion der (001) Ebene. Große Kugeln: Zr-Atome, kleine Kugeln: O-Atome. Kristallstrukturdaten aus Tabelle 40.

### 3.4 (AlCr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mischkristall

Für den  $\alpha$ -(AlCr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mischkristall gibt es eine Vielzahl an Anwendungen z.B. als Edelstein oder als laseraktives Material im Festkörperlaser. Der  $\gamma$ -(AlCr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mischkristall, dessen Kristallstruktur bisher unzureichend genau beschrieben ist, findet z.B. als katalytisch aktives Material Verwendung zur Dehydrierung von Alkenen. Der  $\gamma$ -(AlCr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mischkristall ist porös.

Das Kristallsystem von  $\alpha$ -(AlCr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist rhomboedrisch und die Kristallstruktur gehört zur Raumgruppennummer 167 [49]. Hoffmann [50] zeigte mit Hilfe von Röntgenbeugung eine lineare Abhängigkeit zwischen der Cr-Konzentration und den Netzebenenabständen. Daraus schlussfolgerte er, dass es sich bei  $\alpha$ -(AlCr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> um einen Substitutionsmischkristall handelte. Das Phasendiagramm in Abbildung 6 zeigt eine Mischungslücke u.a. aufgrund der 11 % größeren Ionenradien der Cr-Atome gegenüber denen der Al-Atome [32, 49]. Jedoch können bei 500 °C (Abscheidetemperatur) nur geringe Mengen Al in das Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Gitter eingebaut werden. Nur kleine Mengen Chrom sind in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> löslich, man spricht vom Mineral Rubin. Ocana [51] bestätigte durch Sintern von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Pulver, dass erst ab einer Temperatur von 1000 °C der Einbau von Cr<sup>3+</sup> Atomen in die  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Phase beginnt.

Neben dem  $\alpha$ -Mischkristall wurden in der Literatur weitere Mischkristallphasen beschrieben. Helmerson [52] analysierte in einer Modellrechnung  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit oktaedrisch koordinierten Cr<sup>3+</sup> Atomen. Die Struktur von  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> unterscheidet sich von der  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Spinel Struktur (Tabelle 3 oben) ausschließlich durch die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Kationenplätze und ist deshalb für diese Arbeit von großem Interesse. Helmerson zeigte, dass für einen kubischen Al<sub>7/4</sub>Cr<sub>1/4</sub>O<sub>3</sub> Mischkristall die Energie um 0.03 eV pro Einheitszelle gegenüber dem kubischen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abgesenkt wurde.

Sohlberg [15] zeigte im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie wie Cr-Atome die oktaedrisch koordinierten Plätze von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besetzen.



Pennycook [53] wies mittels TEM Z-Kontrast-Abbildungen und EELS Cr-Atome in  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nach. Er beschrieb  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  als defekte Spinel Struktur, zeigte jedoch in seiner Arbeit keine TEM Beugungsbilder.

Bezüglich der Verschleißigenschaften werden für den  $\alpha$ -Mischkristall vorteilhafte physikalische Eigenschaften erwartet, z.B. eine reduzierte thermische Leitfähigkeit aufgrund der Massendifferenz und den unterschiedlichen Bindungsstärken zwischen den Al- und den Cr-Atomen [54] oder die von Rodriguez [55] für das Al-Cr-O System beschriebene Mischkristallverfestigung.

Für die PVD Filmabscheidung ist von Interesse, ob durch Beimengung von Cr das Aufwachsen der Aluminiumoxidschicht auf dem Substrat in einer kristallinen und speziell in der thermodynamisch stabilen Korundphase gefördert wird. Typischerweise zeigte reines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , abgeschieden im Single Magnetron, nicht die  $\alpha$ -Phase [56]. Helmersson [52] zeigte durch DFT Rechnungen energetisch begünstigtes Aufwachsen der  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  Modifikation durch Legieren mit Cr, Ce, La, Er, Y oder Cs, im Gegensatz zu Legierungen mit den Elementen Fe oder Cu.

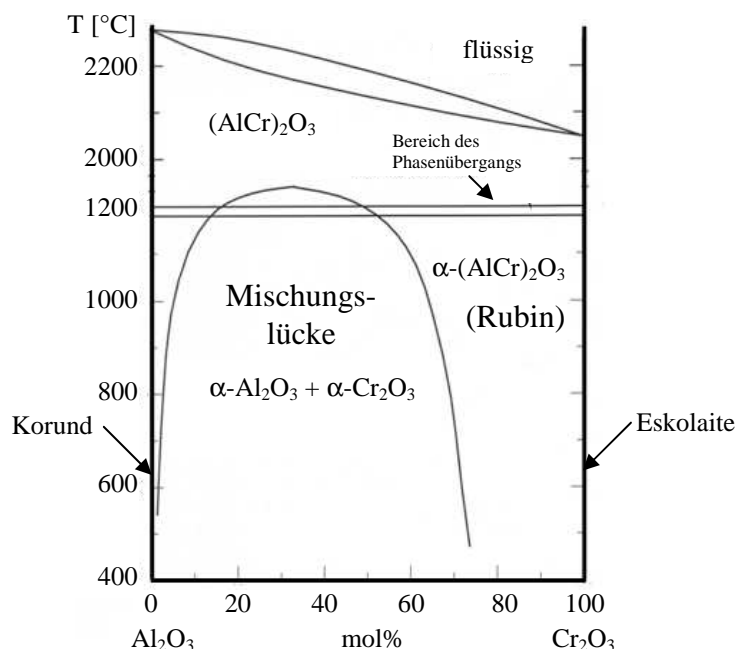


Abbildung 6: Phasendiagramm im  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  System [57].

### 3.5 Nanolagen

Viellagenschichten sind laminare, mehrschichtige Strukturen mit einer sich wiederholenden Sequenz (A/B/C...)...(A/B/C...). A, B, C... sind einzelne Atomlagen oder nanometer- bis mikrometer-dicke Lagen, die sich in ihrer chemischen Zusammensetzung und / oder ihrer Mikrostruktur unterscheiden. In der Literatur wurden sowohl oxidische als auch nitridische Mehrlagenschichten beschrieben, die mit einem PVD Verfahren abgeschieden wurden [58, 59, 60]. Für die Struktur der Grenzflächen zwischen den Lagen A und B gibt es folgende Möglichkeiten:

- Zwischen den Phasen gibt es keine Löslichkeit. Eine Lage ist amorph, die andere ist kristallin [58].
- Es gibt keine Löslichkeit zwischen den Phasen. Jede Lage bildet eine kristalline Phase aus. An den Lagengrenzen können sich ungeordnete Atome oder Ausscheidungen befinden [58].
- Der chemische Gradient an der Grenzfläche wird durch Diffusion reduziert. Beim epitaktischen Wachstum wird die Orientierung der jeweils vorhergehenden Lage übernommen. Geringe Abweichungen der in den einzelnen Lagen auftretenden Netzebenenabständen führen zu Misfit-Versetzungen an den Grenzflächen (z.B.  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) [61].
- Die einzelnen Lagen unterscheiden sich in der chemischen Zusammensetzung und in ihrer Struktur, jedoch wachsen die einzelnen Lagen mit ähnlichen Netzebenenabständen auf (z.B. TiN und  $\text{TiB}_2$ ) [61].

Aufgrund des hohen Anteils an Grenzflächen zeigen PVD abgeschiedene Multilagenschichten gegenüber Monolagenschichten besondere physikalische Eigenschaften. Die zwei wichtigsten sind:

- Eine verbesserte Bruchzähigkeit durch Umlenken von Rissen an den Lagengrenzen, nach Holleck [58].
- Eine höhere Kristallinität aufgrund von lokalem epitaktischem Wachstum. Beispiele hierfür sind: TiAlSiN auf TiAlN [62] oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [61].

## 4 Dünnfilmabscheidung

### 4.1 Beschreibung der Dualen Magnetron Technologie

Abbildung 7 zeigt die zwei Kathoden des DMS, installiert auf einer HTC1000 von Hauzer Techno Coating BV. Die Kathoden des DMS waren auf den gegenüberliegenden Kanten eines Oktagons angeordnet. Der einfachen Rotation der Substrate zwischen den Verdampferquellen wurde eine zweite und dritte Rotation überlagert um Substrate dreidimensionaler Geometrie homogen beschichten zu können.

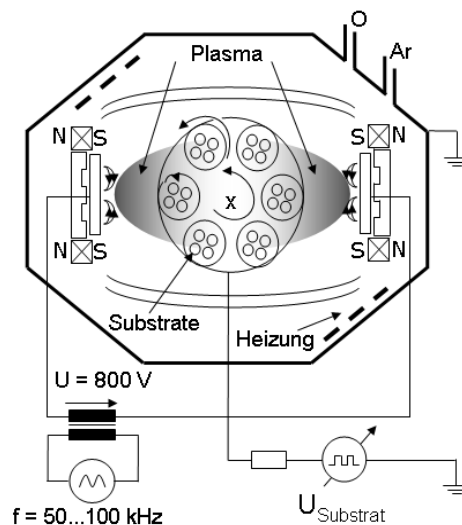


Abbildung 7: Schematische Zeichnung der Beschichtungsanlage, zeigt die Magnetfeldkonfiguration und die Versorgung der Kathoden des DMS.

Um Atome des Targets in die Gasphase zu überführen, wurde als Supttergas Argon (alternativ: Krypton) hinzugefügt. Die Argonatome werden durch Stöße mit Elektronen angeregt  $Ar + e \rightarrow Ar^* + e$  und anschließend ionisiert  $Ar^* + e \rightarrow Ar^+ + 2e$  (Penning Ionisation) [63]. Die angelegte Kathodenspannung beschleunigte die positiv geladenen Argonionen in Richtung der Targets um Metallatome zu zerstäuben. Während des Zerstäubens entstehen die, zur Aufrechterhaltung des Prozesses notwendigen, Sekundärelektronen. Magnete werden so hinter dem Target angeordnet, dass die Feldlinien parallel zur Targetoberfläche verlaufen. Elektronen bewegen sich in Schraubenbahnen um die

Feldlinien und sind so gezwungen, auf geschlossenen Bahnen vor dem Target zu kreisen. Die Konzentration an Elektronen vor der Targetoberfläche betrug  $10^{15}$  bis  $10^{19}$  Elektronen/m<sup>3</sup>. Zur Erhöhung der Elektronendichte und damit auch zur Erhöhung der Beschichtungsrate erwies sich ein asymmetrisch angeordnetes Magnetfeld hinter den Kathoden (UBM: Unbalanced Magnetron Sputtering) als besonders vorteilhaft [64]. Das Plasma befindet sich dabei in einem geschlossenen Magnetfeld zwischen Kathode und Anode (engl. closed field configuration).

Die durch Sputtern freigesetzten Atome wie z.B. Al, Y, Zr, Si, Hf, Mg, Ge, La, ... kondensieren auf dem Substrat, reagieren mit dem Sauerstoff des Restgases (reaktives sputtern) und bilden so den oxidischen Dünnschicht. Wie bei den im Single Magnetron abgeschiedenen Dünnschichten wurden auch für die im DMS abgeschiedenen Dünnschicht Ar-Atome in die Schicht eingebaut.

Die Verdampferquellen wurden mit zwei unterschiedlichen Targetmaterialien bestückt, um Schichten unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung herzustellen. Dabei wurde die Schichtdicke durch die Rotationsgeschwindigkeit der Substrate eingestellt.

Für eine vereinfachte Prozessführung und zur Realisierung höherer Beschichtungsrate wurde ein metallisches Target, anstelle eines oxidischen oder nitridischen Targets verwendet und der Sauerstoff wurde dem Prozess als Gas hinzugefügt (engl.: reactive sputtering). Die chemische Verbindung zwischen Sauerstoff- und Metallatomen bildet sich erst auf dem Substrat, da es bei den geringen Sauerstoffpartialdrücken von  $\sim 0.5 \cdot 10^{-3}$  mbar unwahrscheinlich ist, gleichzeitig Energie- und Impulserhaltungssatz zu erfüllen.

Beide Targets waren an einer gemeinsamen Wechselspannungsquelle angeschlossen und bildeten je Halbwelle wechselseitig ein Anoden – Kathodenpaar, siehe Abbildung 8. Als AC Netzgerät für die Kathoden wurde eine Crystal<sup>®</sup> von Advanced Energy Industries Inc. verwendet. Die Frequenz stellte sich entsprechend der vorgegebenen Leistung (maximal 60 kW) und der Impedanz des Plasmas ein. Typische Werte für die Frequenz lagen zwischen 50 kHz und 100 kHz bei einer Leistung von 20 kW. Vom Single Magnetron war bekannt, dass sich beim reaktiven Sputtern ein Oxidfilm auf der Kathode ausbildet [65]. Durch den Oxidfilm entsteht eine positive Raumladungszone die das Kathodenpotential abschirmt. Man spricht vom „Vergiften“ der Kathode. Ein weiterer gravierender Nachteil ist der „Hiding Anode Effekt“ [65], bei dem Elektronen aufgrund der Oxidschicht auf Rezipient und Beladung nicht abfließen können. Diese beiden Nachteile entfallen beim DMS vollständig.

Mit der wechselseitig anliegenden, gepulsten DC-Spannung zwischen Kathode und Anode wurden isolierende Schichten auf der Kathodenoberfläche vermieden. Die Kathode bildete gleichzeitig das Target und durch regelmäßige Änderung der Polarität (Kathode → neg. und Anode → pos.) trat aufgrund der vorhandenen Raumladung, eine Überhöhung des negativ angelegten Kathodenpotentials auf. So wurde (i) eine Oxidschicht auf der Targetoberfläche durch Bombardement mit Ar-Ionen entfernt und (ii) die zerstäubten Metallatome hatten, im Vergleich zum Single Magnetron Prozess, eine höhere kinetische Energie [65].

## 4.2 Regelung für die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Abscheidung

Die Regelung des Sauerstoffpartialdrucks war für jede Kathode in Abbildung 7 getrennt vorhanden und für jede Kathode wurde der Arbeitspunkt (engl.: set-point) unabhängig vorgegeben, siehe Abbildung 8. So wurde einer inhomogenen Verteilung des Sauerstoffpartialdrucks, aufgrund der asymmetrisch angebrachten Turbomolekularpumpen entgegengewirkt. Der Sauerstoff wurde gleichmäßig über die Kathodenoberflächen verteilt



In Abbildung 9 sind die experimentell gemessenen Kennlinien des Sauerstoffpartialdrucks und der Kathodenspannung in Abhängigkeit des Sauerstoffflusses für Al-Targets dargestellt. Beim Startpunkt (1) in Abbildung 9 waren die Targets und der Rezipient metallisch. Mit zunehmendem Sauerstofffluss wurde Sauerstoff an den Oberflächen absorbiert. Bei zunehmendem Partialdruck stieg der Sauerstofffluss auf einen Maximalwert von 78 sccm an. Erst als die Oberflächen von Rezipient und Target oxidisch waren, wurde kein Sauerstoff mehr absorbiert. Gleichzeitig nahm die Zerstäubungsrate der Al-Targets ab. Um den Sauerstoffpartialdruck weiter zu erhöhen, war ein geringerer Sauerstofffluss ausreichend. Bei der Reduzierung des Sauerstoffflusses wurde Sauerstoff vom Rezipienten desorbiert, so dass der Partialdruck verzögert abnahm. Abbildung 9a und b zeigen, dass bei abnehmender Kathodenspannung der Sauerstoffpartialdruck ansteigt. Für eine vorgegebene Zerstäubungsleistung wurde, aufgrund des höheren Widerstands der Oxidschicht auf der Targetoberfläche, auch eine höhere Kathodenspannung erwartet [68], jedoch wurde in Abbildung 9 eine abnehmende Kathodenspannung beobachtet. Ursache war, der für Aluminiumoxid größere Sekundärelektronenemissionskoeffizient, im Vergleich zu metallischem Aluminium [66].

Das zur Filmabscheidung gewünschte Prozessfenster (engl.: „transition mode“) ist in Abbildung 9a und b eingezeichnet. Dieses wurde so gewählt, dass genügend Sauerstoff zur Abscheidung von Oxidschichten vorhanden war und die Targets nicht zu oxidisch (umgangssprachlich: „vergiftet“) waren, um mit hohen Schichtraten Dünnschichten abzuscheiden [56]. Mit der in dieser Arbeit verwendeten Kathodenspannung von 280 V ergab sich eine Beschichtungsrate von  $1.14 \mu\text{m h}^{-1}$ .

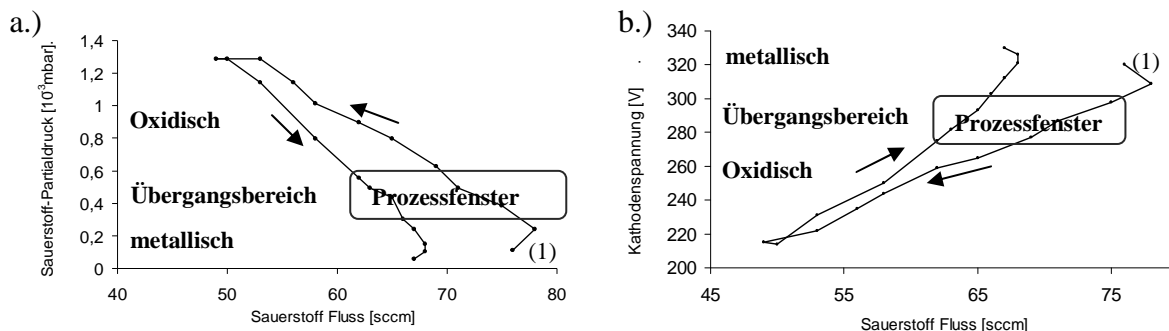


Abbildung 9: Gemessene Kennlinien für den DMS  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Prozess. a.) Partialdruck als Funktion des Sauerstoffflusses. b.) Kathodenspannung als Funktion des Sauerstoffflusses. Graue markiert ist das Prozessfenster zur Herstellung von Aluminiumoxidschichten mit einer hohen Sputterrate. (1) kennzeichnet den Startpunkt mit metallischen Kathoden und Rezipienten. Während der Aufnahme der Hysterese war der Argon Fluss konstant.

Die Abhängigkeit der Beschichtungsrate bzw. der Zerstäubungsrate  $Y$  eines metallischen Al-Targets von der Kathodenspannung wurde mit TRIM (engl. The Stopping and Range of Ions in Matter) [69] Simulationen berechnet. Es ergab sich für Ar-Ionen mit einer kinetischen Energie von 280 eV eine Zerstäubungsrate  $Y = 0.45$  Al-Atome pro Ar-Ion und eine mittlere Energie der Al-Atome von 7.36 eV. Für 240 eV war die Zerstäubungsrate  $Y = 0.37$  Al-Atome pro Ar-Ion und die mittlere Energie der Al-Atome betrug 6.74 eV. Für 300 eV war die Zerstäubungsrate  $Y = 0.51$  Al-Atome pro Ar-Ion und die mittlere Energie der Al-Atome betrug 8.23 eV. Zwei Schlussfolgerungen resultierten aus diesen Rechnungen: (i) Beim Sputtern entstanden Al-Atome und keine Al-Ionen wie beim Lichtbogenverdampfer-Verfahren. (ii) Die Metallatome hatten eine Bewegungsenergie von wenigen eV.

#### 4.4 Abscheideparameter für die untersuchten Schichten

Abbildung 10 zeigt die einzelnen Prozessschritte der Dünnschichtherstellung. Zur Substratvorbehandlung wurden die unbeschichteten, gesinterten Hartmetallsubstrate poliert bis zu einer Reistrahigkeit kleiner  $0.02 \mu\text{m}$ . Vor dem Beschichten wurden die Hartmetallsubstrate im Ultraschallbad gereinigt. Die Oberflächen der Substrate wurden durch Ätzen mit Metallionen gereinigt, nachdem sie auf Prozessstemperatur gebracht wurden. Zusätzlich wurden vor dem Beschichten die Al-Targets in reiner Ar-Atmosphäre konditioniert, um die Targetoberflächen zu reinigen und um Oxidschichten von den Targetoberflächen zu entfernen.

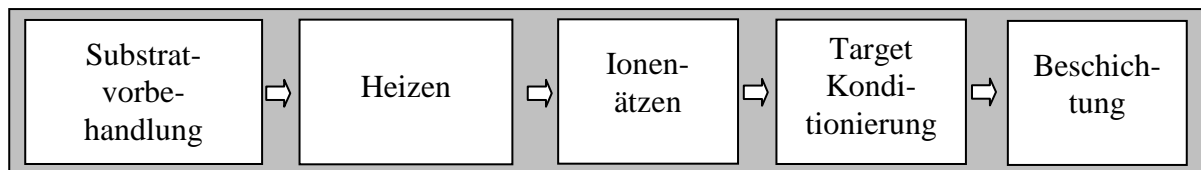


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Prozessschritte für die Dünnschichtherstellung. Vor dem Beschichten wurden die Substrate durch Polieren und Reinigen im Ultraschallbad vorbehandelt. Oxide auf der Substratoberfläche wurden durch Metall- und Ar-Ionenätzen entfernt. Um reproduzierbare Abscheidebedingungen zu erhalten wurden die Targets gereinigt, indem diese in Argonatmosphäre betrieben wurden.

Thornton [70] fasste den Einfluss des Argonpartialdruckes und der Abscheidetemperatur (normiert auf die Schmelztemperatur des Targets) auf das Gefüge und die Dichte metallischer Schichten in einem Zonenschema zusammen. Auch für die Oxidfilme war die abgeschiedene Struktur und die damit verbundenen physikalischen Eigenschaften der Dünnschichten im wesentlichen abhängig vom Argonpartialdruck, vom Sauerstoffpartialdruck, von der Magnetfeldkonfiguration, von der Zerstäubungsleistung, von der Substrattemperatur und von der Substratvorspannung. In Tabelle 8 sind die relevanten Prozessparameter der in dieser Arbeit untersuchten Schichten.

Ergänzend zu den im DMS abgeschiedenen Dünnschichten wurde eine mit Lichtbogenverdampfer (Arc-PVD) abgeschiedene Schicht Nr. 10 analysiert. Der Dünnschicht Nr. 10 wurde auf einer Beschichtungsanlage vom Typ Innova (Hersteller: OC Oerlikon Balzers Coating AG) abgeschieden [71] und hatte nominell die gleiche chemische Zusammensetzung wie Dünnschicht Nr. 7 und 8.

Eine schematische Darstellung des Schichtaufbaus zu den Proben aus Tabelle 8 befindet sich in Abbildung 11.

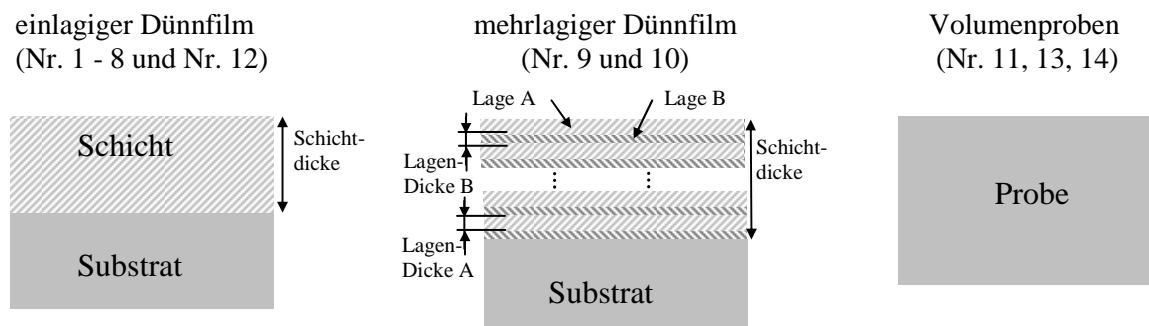


Abbildung 11: Aufbau der Proben aus Tabelle 8.

Nr.	Schicht	Target (metallisch)		$U_{\text{Bias}}$ [V]	TEM Probe	$T_{\text{Absch}}$ [°C]	Sputter- leistung	Ar/O <sub>2</sub> [sccm]					
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al & Al	rechteckig: 81 x 16 cm (DMS-PVD)	-150	OP	550	20 kW	500/~150					
2					QS								
3				QS									
4	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr & Cr		-150	OP			550	20 kW	500/~150			
5					QS								
6				-100	OP								
7	(AlCr) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlCr(70/30 at%) & AlCr(70/30 at%)		-150	OP						550	20 kW	500/~150
8					QS								
9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr & Al		QS									
10	(AlCr) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ZrO <sub>2</sub>	AlCr(70/30 at%) & Zr ( 4 Targets)	rund: 16 cm Durchmesser (Arc-PVD)	-60	QS	600	16 kW, 4 x 200 A			0/1000			
11	Hartmetallsubstrate WC (Walter AG)				-	Referenzproben							
12	CVD abgeschiedenes $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Walter AG)				QS								
13	Saphir (0001)-Orientierung (CrysTec GmbH)				-								
14	Saphir (110)-Orientierung (CrysTec GmbH)				-								

Tabelle 8: Übersicht der analysierten Proben. Dünnschicht Nr. 1 - Nr. 9 wurden mittels DMS abgeschieden, Dünnschicht Nr. 10 wurde mittels Arc-PVD abgeschieden, Probe Nr. 11 – 14 waren Referenzproben.

### 4.5 Vergleich mit anderen PVD Verfahren

Die Vorteile des DMS gegenüber dem Single Magnetronsputtern sind:

- Mit dem DMS können dicke, nichtleitende Schichten abgeschieden werden. Typischerweise wird beim Single Magnetronsputtern der Rezipient als Anode verwendet. Während der Filmabscheidung bildet sich eine nichtleitende Schicht auf der Anode. Es ist kein Ladungsausgleich möglich und die Potentiale verschieben sich (engl.: „hiding anode effect“). Aufgrund regelmäßiger Rekonditionierung der Anode tritt der hiding anode effect für das DMS nicht auf [65].
- Durch eine höhere Plasmaenergie, im Vergleich zum Single Magnetron, können kristalline Schichten abgeschieden werden. Dies führt zu verbesserten physikalischen Eigenschaften des abgeschiedenen Dünnschichts wie z.B. einer höheren Härte bei ansonsten gleichen Parametern wie z.B. Druck oder Abscheidetemperatur. [65].
- Sowohl beim Single Magnetron als auch beim DMS entstehen vorzugsweise ungeladene Metallatome mit einer Energie zwischen 5...10 eV je nach Targetzusammensetzung, Kathodenspannung und Entfernung vom Substrat [63]. Die Energie der, durch Zerstäuben freigesetzten Al – Atome für die in dieser Arbeit verwendeten Kathodenspannungen ist in Kapitel 4.3 berechnet.

Aus diesem Grund ist das DMS eine Schlüsseltechnologie, die zunehmend bei Beschichtung von Verschleißschutzschichten auf Schneidwerkzeugen verwendet wird. Jedoch steht das DMS mit weiteren PVD Verfahren in Konkurrenz, die im Folgenden bewertet werden:

- Die Lichtbogenverdampfertechnologie (engl.: Arc - evaporation) hat eine höhere Beschichtungsrate und ein größeres Prozessfenster als das DMS. Nachteilig für Lichtbogentechnologie ist die große Anzahl an metallischen Mikroteilchen in den



Dünnschichten, den sogenannten Droplets. Insbesondere für metallische Aluminium Targets mit einer Schmelztemperatur von 660 °C führen die zahlreichen Droplets zu rauen Schichten. Je höher der Anteil an niedrig schmelzenden Phasen bei metallischen Mischtargets ist, desto mehr Droplets entstehen. Für die Größe der Droplets kann kein typischer Zahlenwert angegeben werden, sie ist abhängig von der Schmelztemperatur der Targetmaterialien und von der Stärke des Magnetfelds an der Targetoberfläche. Die Energie der Metallionen beträgt etwa 30 eV. Lichtbogenverdampfer werden für die Abscheidung von Nitridschichten (TiN, AlCrN, TiAlN) kommerziell eingesetzt. Bisher sind im Lichtbogenverfahren abgeschiedene Aluminiumoxidschichten für eine Anwendung als Verschleißschicht auf Werkzeugen zu rauh [72].

- Hochleistungsgepulstes Magnetron Zerstäuben (HIPIMS) ist zum Beschichten von Strukturen mit hohem Aspektverhältnis wie Fräser, Bohrer etc. oder zur Substratvorbehandlung (Ionenätzen) geeignet [73]. Für Nitridschichten können die Filmeigenschaften durch die Wahl der Prozessparameter (Tastverhältnis und Impulsenergie) eingestellt werden. Die Kontrolle der Eigenspannungen ist hinsichtlich der Standzeit von großem Vorteil. HIPIMS ist ein relativ neues, wenig untersuchtes Verfahren. Insbesondere wurden Oxidschichten bisher nur in wenigen Vorträgen und Veröffentlichungen erwähnt [63].
- Zur Erhöhung der Plasmaenergie kann das Plasma induktiv an ein rf-Feld (13.65 MHz) gekoppelt (Inductively Coupled Plasma-Magnetron Sputtering ICP-MS) [74] werden oder es können Mikrowellen (etwa 2.45 GHz) in das Plasma eingekoppelt werden [75]. Für diese Verfahren ist eine aufwendige Abschirmung notwendig, jedoch sind diese Verfahren zur Abscheidung nichtleitender Targetmaterialien vorteilhaft.



## 5 Methoden der Dünnschichtcharakterisierung

### 5.1 Bewertung und Vergleich der analytischen Methoden

Die Auswahl der analytischen Methoden zur Strukturanalyse der PVD Schichten bedarf besonderer Sorgfalt, da die Mikrostruktur nanokristallin und / oder strukturell ungeordnet war.

	Methode	Messgröße	Aussage
XRD	Röntgenbeugung	Netzebenenabstände	Kristallstruktur / Filmeigenschaften
REM/ FIB	Abbildung von Rückstreu- und Sekundärelektronen, EDX	Abbildung Oberflächen und Querschnitte EDX Spektren Elementverteilungsbilder	Topographie, Korngrößen (Kristallorientierungs-contrast), chemische Zusammensetzung.....
TEM	HF- und DF-Abbildung	Beugungscontrast	Mikrostruktur (Korngrößen, Kristallorientierung, Volumenanteile einzelner Phasen, Defekte, ...)
	Elektronenbeugung	Netzebenenabstände, elastische und inelastische Elektronenstreuung	Identifizierung der Kristallstruktur
	EDX	chemische Zusammensetzung (Ortsauflösung < 1 nm)	Nachweis von Ausscheidungen, Elementverteilungen.
	EELS	Plasmonen Spektroskopie, CoreLoss Anregungen	Fingerabdruck für Kristallstruktur und elektrische Eigenschaften
	HRTEM	Abbildung von Netzebenen	Struktur der Korngrenzen, Kristallitgrößen
Härte	Härte	Last-Eindringkurven, Härtewerte, Rissverhalten, Elastizitätsmodul ....	Mechanische Eigenschaft dünner Filme
	Härte + SEM + FIB	Länge und Tiefe von Rissen an Härteeindrücken	Zähigkeit von Schichten, Abbildung der plastischen Deformation

Tabelle 9: Vergleich der verwendeten Messmethoden. Weiter ist angegeben, für welchen Zweck die Messmethode angewendet wurde und welche Aussagen aus den Messergebnissen extrahiert wurden.

Tabelle 9 zeigt eine Gegenüberstellung der verwendeten Messmethoden. Eine Kombination aus Nano-Härtemessung, Rasterelektronenmikroskopie (REM), Röntgenbeugung (XRD), Focused Ion Beam Technik (FIB) und Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) war zur Charakterisierung der Kristallstruktur und der mechanischen Eigenschaften der abgeschiedenen Dünnschichten notwendig. TEM war dabei eine ganz besonders bevorzugte Methode, da diese mehrere analytische Untersuchungsmethoden wie z.B. EDX, EELS und Elektronenbeugung beinhaltet und mit hoher Ortsauflösung sowohl die chemische Zusammensetzung als auch die Kristallstruktur bestimmt wurde. Jedoch war der Präparationsaufwand für TEM Proben sehr hoch.

## 5.2 Röntgendiffraktometrie (XRD)

### 5.2.1 Phasenanalyse

Die Röntgenbeugung wurde zur Bestimmung der Kristallstruktur verwendet. Es tritt konstruktive Interferenz der Röntgenstrahlen auf, wenn der Impulsübertrag  $\Delta\vec{k} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$  gleich dem, zum Netzebenenabstand  $d_{hkl}$  gehörenden reziproken Gittervektor  $\vec{G}_{hkl}$  ist (Bragg-Gesetz). Hier wurden ausschließlich elastisch gestreute Röntgenstrahlung ( $|\vec{k}_f| = |\vec{k}_i|$ ) betrachtet, für diesen Fall ist der Impulsübertrag eine Funktion des Beugungswinkels (Glanzwinkel)  $\theta$ , siehe Abbildung 12. Aus den Röntgendiffraktogrammen (Auftragung Beugungsintensität und Beugungswinkel) wurden die Netzebenenabstände präzise bestimmt. Im Vergleich zur TEM Elektronenbeugung erreichte die Röntgenbeugung eine höhere Genauigkeit bei der Bestimmung von Netzebenenabständen.

Notwendig zur Bestimmung einer Kristallstruktur ist, dass erstens je nach Probenorientierung alle Beugungsreflexe zugänglich sind und zweitens die Beugungsintensitäten mit den berechneten kinematischen Strukturparametern übereinstimmen, siehe Abbildung 15. Dies war bei den Aluminiumoxiddünnschichten nicht der Fall. Durch die Halbwertsbreite der Beugungsreflexe kann die Korrelationslänge bestimmt werden, sie hängt z.B. von der Defektdichte, den Spannungen, der Kornform und nicht ausschließlich von der Korngröße ab. Die Lage der Goniometerwinkel  $\alpha$ ,  $\chi$ ,  $\varphi$  und  $\theta$  bezogen auf die Probennormale, den einfallenden und den gebeugten Strahl sind aus Abbildung 12 zu entnehmen. Bei der Phasenanalyse mit Bragg Brentano ( $\alpha = \theta$ ,  $\chi = \varphi = 0$ ,  $\theta$  wurde variiert) änderte sich der Betrag des Streuvektors  $|\vec{G}_{hkl}|$ , wohingegen für den streifenden Einfall (engl. GIXRD: Grazing incidence X-ray diffraction,  $\alpha = \text{konstant}$ ,  $\chi = \varphi = 0$ ,  $\theta$  variierte) zusätzlich die Richtung von  $\vec{G}_{hkl}$  geändert wurde. Somit war bei Messungen im streifenden Einfall kein Rückschluss von der Beugungsintensität auf die Textur möglich. Für die Phasenanalyse an den Dünnschichten waren Messungen im streifenden Einfall vorteilhaft aufgrund der kleinen Einfallswinkel  $\alpha$  die, im Vergleich zur Bragg Brentano Geometrie auf ein größeres Streuvolumen führten.

Die Phasenanalyse wurde überwiegend am Institut für Angewandte Mineralogie der Universität Tübingen auf einem Siemens D5005 Röntgendiffraktometer, ausgestattet mit einer Cu-Anode (40 kV und 20 mA), einem Sekundärmonochromator und einer 1 mm Primärdivergenzblende, durchgeführt.

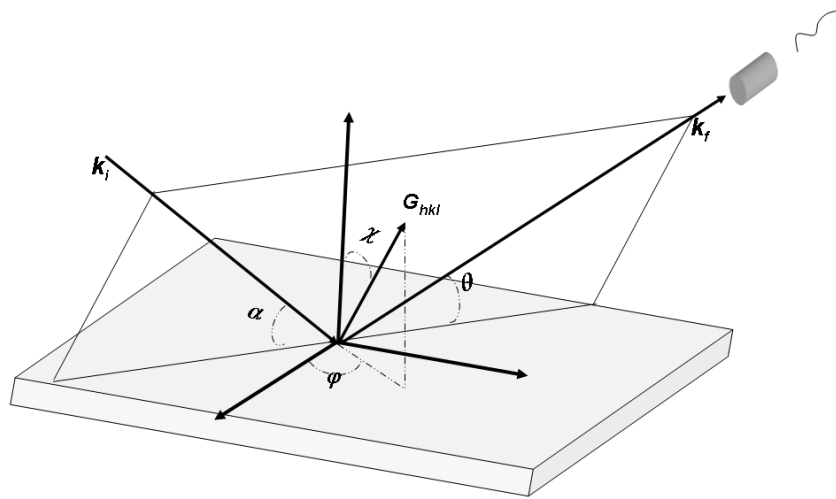


Abbildung 12: Übersicht über die Bezeichnung der Winkel bei den XRD-Analysen.  $k_i$  Wellenvektor der einfallenden Röntgenstrahlung,  $k_r$  Wellenvektor der reflektierten Röntgenstrahlung,  $\alpha$  Einfallswinkel,  $\theta$  Glanzwinkel,  $\chi$  Polarwinkel,  $\varphi$  Azimutwinkel.

## 5.2.2 Filmeigenstressungen

Filmeigenstressungen können z.B. durch Nanohärtemessungen [76], durch Ramanspektroskopie [77], durch die Krümmung eines Biegebalkens [78] mit der Stoney Gleichung [5] oder röntgenographisch nach der  $\sin^2(\psi)$ -Methode [79] bestimmt werden.

Die von den Eigenstressungen verursachten Änderungen der Netzebenenabstände wurden durch Röntgenbeugung mit hoher Präzision gemessen, um mit Hilfe des Elastizitätsmoduls die intrinsischen Spannungen  $\sigma_{ij}$  berechnen zu können. Die Gleichung der röntgenographischen Spannungsanalyse (RSA), vereinfacht für den biaxialen Spannungszustand ( $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma$ ,  $\sigma_{33} = \sigma_{12} = \sigma_{13} = \sigma_{23} = 0$ ) und für elastisch isotropes Material, lautet [80]:

$$d_\psi = \frac{1}{2} s_2 \alpha d_0 \sin^2(\psi) + d_0 (1 + 2s_1 \sigma). \quad \text{Gl. 1}$$

$d_0$  beschreibt den Netzebenenabstand für den spannungsfreien Zustand.  $\psi$  ist der Winkel zwischen der Probennormalen und dem reziproken Gittervektor  $\vec{G}_{hkl}$ . Die diffraktionselastischen Konstanten (DEK)  $s_1 = -\nu/E$  und  $s_2 = 2(1+\nu)/E$  sind durch die Poisson Zahl  $\nu$  und den Elastizitätsmodul gegeben. Aus der Steigung im  $d_\psi - \sin^2(\psi)$  Diagramm wird die Eigenstressung abgelesen. Hierzu wurde der Netzebenenabstand  $d_\psi$  für unterschiedliche Kippwinkel  $\psi$  aus dem Intervall von  $-89 \dots 89^\circ$  gemessen. Um unterschiedliche  $\psi$ -Werte zu erhalten wurde die Probe um die  $\chi$ -Achse gekippt ( $\chi$ -Stress). Die Spannungsmessungen wurden am Helmholtz Zentrum Berlin (HZB) auf einem Fünfkreis Diffraktometer durchgeführt, das mit Co- $K_\alpha$  Kathode (32 kV und 50 mA), einer Monokapillare und sekundärseitig mit einer  $0.4^\circ$  Sollerblende, sowie einem (001) LiF Monochromator ausgestattet war.

## 5.3 REM / FIB

### 5.3.1 Aufbau der Elektronensäule

Bei einem REM wird ein Elektronenstrahl in einem festgelegten Raster über eine Probenoberfläche geführt und die zurückgestreuten Elektronen sowie die emittierten Sekundärelektronen werden detektiert. Die in dieser Arbeit verwendeten Feldemissions - Rasterelektronenmikroskope Zeiss CrossBeam Auriga<sup>®</sup>, Zeiss CrossBeam<sup>®</sup> 1540 XB und Zeiss SIGMA VP hatten als Besonderheit eine konstant hohe Bewegungsenergie der Elektronen in der Säule, wodurch die Linsenfehler und somit die Bildfehler reduziert wurden. Abbildungen mit geringer Hochspannung waren dennoch möglich, indem Elektronen vor dem Austritt aus der Säule abgebremst wurden [81].

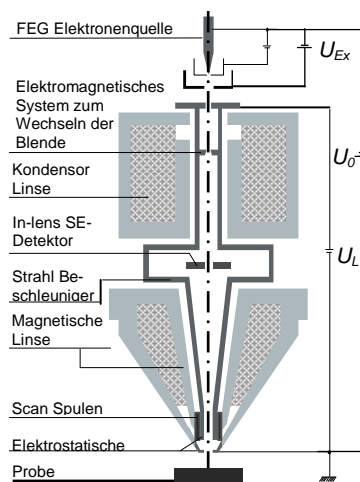


Abbildung 13: Schematischer Aufbau der Elektronensäule der verwendeten Elektronenmikroskope. (Bild: Carl Zeiss SMT).

Weiter wurde der Elektronenstrahl ohne Bündelknoten (engl.: crossover) durch das Linsensystem geführt, um eine Aufweitung des Elektronenstrahls durch Coulombwechselwirkung zu reduzieren (Börscheffekt). Außerhalb des Polschuhes war das Streufeld der Linsenoptik klein, so war für Zweistrahlmaschinen (engl. Dual Beam) der Einfluss der Elektronensäule des REM's auf den Ionenstrahl des FIB's gering. Die Spezifikationen des CrossBeam<sup>®</sup> 1540 XB sind Tabelle 44 zu entnehmen.

Zur Detektion der Sekundärelektronen stand ein Everhart-Thornley und ein ringförmiger In-lens Sekundärelektronendetektor (Abbildung 13) zur Verfügung. Weiter war ein winkelaufgelöster, vierfach segmentierter Rückstreudetektor und ein energiedispersiver Röntgendetektor (EDX) XFlash von Bruker AXS GmbH installiert. Aufgrund der Ungenauigkeit für die quantitative Analyse von O mit EDX wurde die Summe der Konzentrationen von Cr, Al und Ar in Atomprozenten jeweils auf 100 at% normiert. Der Sauerstoff wurde nicht berücksichtigt, da es sich um ein leichtes Element handelt. Elementabbildungen und die quantitativen Analysen der EDX Spektren wurden mit der

Software Bruker Esprit 1.8 ausgewertet, zur Untergrundkorrektur und zur quantitativen Analyse wurde die P/B-ZAF Methode verwendet [82].

### 5.3.2 Aufbau der Ionensäule

Durch den Ionenstrahl des FIB wurde mit hoher Ortsauflösung (siehe Tabelle 44 auf Seite 133) Probenmaterial abgetragen, ohne eine signifikante Amorphisierung nahe der Schnittfläche. Es handelte sich um eine etablierte Methode zur Herstellung ortsspezifischer REM Querschnittsabbildungen und TEM Proben. Abbildung 14 zeigt die Ionensäule des FIB, bestehend aus einer Flüssigmetall Ionen Quelle (Liquid Metal Ion Source LMIS), einem Kondensator, elektronisch gesteuerten Blenden, einer Ablenkeinheit und der Objektivlinse zur Fokussierung des Galliumionenstrahls auf die Probe. In der Ionensäule wurden elektrostatische Linsen verwendet, da sich die Galliumionen in der Geschwindigkeit von den Elektronen unterscheiden.

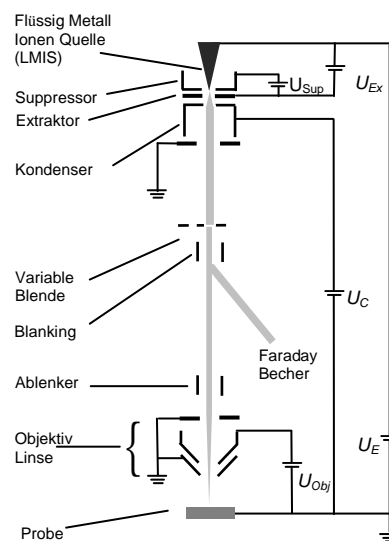


Abbildung 14: Schematischer Strahlengang der Ionensäule. Gezeigt ist die Ga-Ionenquelle und die Optik zur Fokussierung des Ionenstrahls. (Bild: Carl Zeiss SMT).

Schnitte mittels Ionenstrahl führen bei Proben mit Löchern oder bei Proben mit Oberflächentopographie zu keinen glatten Schnittflächen. Aus diesem Grund wurde vor dem FIB-Schnitt ein Schutzstreifen abgeschieden, dabei wurde ein Precursorgas verwendet, welches durch ein Gas Injektionssystem (GIS, Orsay Physics) nahe der Substratoberfläche freigesetzt wurde. Die Abscheidung des Schutzstreifens wurde durch den Ga-Ionenstrahl unterstützt. Um einen amorphen Silizium Schutzstreifen zu erhalten, wurde das Precursorgas PMCPS (2,4,6,8,10-Pentamethylcyclopentasiloxane  $C_5H_{20}O_6Si_5$ ) verwendet. Jedoch war der spröde Silizium Schutzstreifen für den Liftout ungeeignet, hierzu wurde ein metallischer Platin Schutzstreifen verwendet (Precursorgas Methylcyclopentadien(trimethyl)platin ( $C_9H_{16}Pt$ )).

Bei den Zweistrahlmaschinen war die Elektronensäule gegenüber der Ionensäule um  $36^\circ$  um die t-Achse (engl. tilt-Achse) gekippt. Um mit dem Ionenstrahl senkrecht zur Probenoberfläche schneiden zu können, wurde die Probe um  $54^\circ$  um die t-Achse gekippt. Die Akquisitionsbedingungen für das Abscheiden von Schutzstreifen, für FIB-Schnitte und FIB-Polituren wurden im Anhang in Tabelle 45 zusammengefasst.

## 5.4 TEM

Die Grundlagen des Kapitels 5.4 wurden den Büchern [83, 84] entnommen, sofern keine weiteren Quellen angegeben sind. Beim Transmissionselektronenmikroskop (TEM) durchstrahlen die Elektronen das Objekt, es werden schnelle Elektronen verwendet, um durch die kleine Wellenlänge ein hohes Auflösungsvermögen zu erhalten. Zur Berechnung der Wellenlänge  $\lambda$  sind für Elektronen mit hoher Energie  $E_{el}$  relativistische Korrekturen zu berücksichtigen:

$$\lambda = \sqrt{2E_{el}m_e \left(1 + \frac{E_{el}}{2m_e c^2}\right)} \quad \text{Gl. 2}$$

$m_e$  ist die Masse von Elektronen und  $c$  ist die Lichtgeschwindigkeit. Für  $E_{el} = 120$  keV ist  $\lambda = 3.51$  pm und für  $E_{el} = 200$  keV ist  $\lambda = 2.51$  pm.

Beim Durchstrahlen der Probe werden die Elektronen elastisch- und inelastisch gestreut. Eine zentrale Bedeutung zur Abbildung von Versetzungen, Spannungen etc. haben elastisch gestreute Elektronen (Beugungscontrast in Kristallen). Die inelastisch gestreuten Elektronen können zur Spektroskopie bzw. zur Abbildung der chemischen Zusammensetzung verwendet werden.

### 5.4.1 Elastische Elektronenstreuung

Um aus den Beugungsbildern die Netzebenenabstände zu bestimmen wurde folgende Gleichung verwendet [84]:

$$R_{hkl} d_{hkl} = CL\lambda \quad \text{Gl. 3}$$

Dabei ist  $d_{hkl}$  der zu bestimmende Netzebenenabstand,  $\lambda$  die Wellenlänge der Elektronen,  $CL$  ist eine Gerätekonstante (Kameralänge) und  $R_{hkl}$  der Abstand von Beugungsreflexen. Bei den hier untersuchten feinkristallinen Strukturen wurde für  $R_{hkl}$  der Radius der Beugungsringe eingesetzt. Für Übersichtsbeugungsbilder wurde eine Kameralänge  $CL = 260$  mm und für Detailabbildungen zu kleinen Streuwinkel wurde  $CL = 450$  mm verwendet. Die Kameralänge wurde an einem Material mit bekannten Netzebenenabständen bestimmt. Beispielsweise wurde hierzu am Naturmedizinischen Institut in Reutlingen ein Gold Standard verwendet. Zur Akquisition von Beugungsbildern wurde eine Streustrahlblende, die kleinste Feinbereichsbeugungsblende ( $\phi = 700$  nm) und die kleinste Energiefiltereingangsblende verwendet. Die Öffnung der verwendeten Energiespaltblende wurde durch ein EEL Spektrum bestimmt, sie lag bei 7 eV.

Neben den Netzebenenabständen wurden auch die Beugungsintensitäten quantitativ ausgewertet. Es wurde das Programm Digital Micrograph von Gatan Inc. und ein Plugin zur Bestimmung der radialen Intensitätsprofile verwendet [85].

Im Folgenden werden die Grundlagen zur Berechnung der Streuintensität zusammengestellt. Die einfallende Elektronenwelle wird gestreut durch Wechselwirkung mit dem Potential  $V(\vec{r}_k)$  der Atomkerne des Kristalls und deren Hüllelektronen. Die Streuamplitude  $f(\vec{q})$  (atomaren Streufaktor) ist abhängig vom Impulsübertrag [84]:



$$f(\vec{q}) = \frac{2\pi m_0 e}{h^2} \int_{\text{Kristall}} V(\vec{r}_k) e^{2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r}} d^3 r. \quad \text{Gl. 4}$$

$m_{os}$  ist die Masse des Elektrons,  $e$  ist die Elementarladung,  $h$  ist die Planck-Konstante und  $\vec{q}$  ist der, in Abbildung 17 für  $\vec{q}_{\min} = 0$  definierte, Impulsübertrag. Zum Vergleich, unterscheidet sich der atomare Streufaktor nach Gl. 4 von dem für Röntgenstrahlung durch einen Vorfaktor und es tritt die Ladungsdichte  $\rho(\vec{r})$  anstelle des Potentials  $V(\vec{r})$  auf. Doyle [86, 87] näherte folgende analytische Funktionen an die, im Rahmen einer relativistischen Hartree-Fock Rechnung bestimmten atomaren Strukturformfaktoren für Röntgen- und Elektronenstreuung an [86]:

$$f(s) = \sum_{i=1}^l a_i e^{-b_i s^2} + c \quad \text{Gl. 5}$$

mit  $s = \sin(\theta)/\lambda$ . Die durch einen nichtlinearen least-squares Fit erhaltenen Annäherungsparameter  $\{a_i\}$ ,  $\{b_i\}$  und  $c$  sind Tabelle 10 zu entnehmen und die Abhängigkeit der atomaren Streufaktoren vom Impulsübertrag  $\vec{q}$  nach Gl. 5 wurde in Abbildung 78 aufgetragen. Für Neutronenstreuung ist die Abhängigkeit der atomaren Streufaktoren vernachlässigbar, da punktförmige Atomkerne die Streuzentren bilden, siehe Tabelle 48.

	Z	Element	$\{a_i\}$ in [ $\text{\AA}$ ]	$\{b_i\}$ in [ $\text{\AA}^{-2}$ ]	$c$ in [ $\text{\AA}$ ]
Röntgen- streuung	8	O	{3.04; 2.28; 1.54; 0.86}	{13.27; 5.70; 0.32; 32.90}	{0.25}
	13	Al	{6.42; 1.09; 1.594; 1.965}	{3.09; 0.743; 31.54; 85.09}	{1.12}
	18	Ar	{7.48; 6.77; 0.65; 1.64}	{0.97; 14.84; 43.89; 33.39}	{1.44}
	24	Cr	{10.64; 7.35; 3.32; 1.49}	{6.10; 0.39; 20.26; 98.74}	{1.18}
Elektronen- streuung	8	O	{0.45; 0.91; 0.47; 0.13}	{23.78; 7.62; 2.14; 0.29}	
	13	Al	{2.27; 2.42; 0.85; 0.31}	{72.32; 19.77; 3.07; 0.40}	
	18	Ar	{1.27; 2.18; 0.79; 0.32}	{26.68; 3.81; 2.21; 0.30}	
	24	Cr	{2.30; 2.33; 1.82; 0.49}	{78.40; 15.78; 3.15; 0.36}	

Tabelle 10: Anpassungsparameter an die atomaren Strukturformfaktoren von O, Al, Ar und Cr nach Doyle [86]. Für Elektronenstreuung ist  $\{a_i\}$  mit dem relativistischen Korrekturfaktor  $\gamma = 1 - (eU)/(m_0 c^2)$  zu multiplizieren,  $U$  ist die Beschleunigungsspannung der Elektronen und  $m_0$  ist die Masse der Elektronen.

Zur Berechnung der Beugungsintensität  $I_{hkl} = |F(\vec{G}_{hkl})|^2$  werden die Streuwellen von den einzelnen Atomen phasenrichtig aufsummiert, diese Summe ist im kinematischen Strukturformfaktor  $F(\vec{q})$  enthalten:

$$F(\vec{q}) = \sum_k^{\text{Einheitszelle}} f_k(\vec{q}) e^{2\pi i \vec{q} \cdot \vec{r}} \quad \text{Gl. 6}$$

Ist der Impulsübertrag  $\vec{q}$  gleich dem reziproken Gittervektor  $\vec{G}_{hkl}$ ,  $\vec{q} = \vec{G}_{hkl}$  (Bragg Bedingung, siehe Röntgenbeugung 5.2.1) tritt konstruktive Interferenz auf. Wird an  $N$  Einheitszellen gebeugt, so ändern sich die Intensitätsverhältnisse der Beugungsreflexe nicht, jedoch nimmt die FWHM  $\sim 1/N$  ab (Laue Funktion). Der kinematische Strukturformfaktor von  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist in Abbildung 15 für Röntgen-, Elektronen- und Neutronenstreuung dargestellt. Der

Beitrag einzelner Al und O Untergitter zur Beugungsintensität war für die Diskussion von pseudo  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Abschnitt 6 von großem Interesse und ist in Abbildung 44 dargestellt.

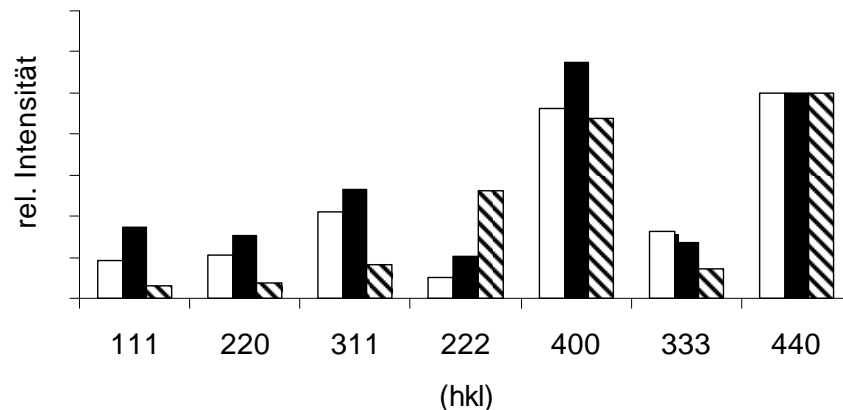


Abbildung 15: Vergleich der Beugungsintensitäten von Röntgenstrahlung (weiße Balken), Elektronenstrahlung (schwarze Balken) und Neutronenstrahlung (schraffierte Balken), jeweils normiert auf den (440) Reflex. Die Röntgenintensitäten wurden, für die  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Struktur aus Tabelle 3 mit dem Programm jems 3.311 berechnet. Für die Elektronen wurde eine Energie von 120 keV verwendet. Für die Röntgen- und Neutronenstrahlung wurde eine Wellenlänge von 0.1548 nm verwendet.

Die Beugungstheorie ist entscheidend zum Verständnis der unterschiedlichen Kontraste in TEM Abbildungen. Werden mit der Objektivblende Elektronen ausgewählt, die unter einem bestimmten Beugungswinkel  $\theta$  die Probe verlassen haben entstehen für  $\theta = 0$  Hellfeldabbildungen (HF-Abbildungen) und für  $\theta \neq 0$  Dunkelfeldabbildungen (DF-Abbildungen). Abbildungen mit geringem Kontrast entstehen, wenn alle transmittierten Elektronen zur Abbildung beitragen. Für die Analyse von Defekten ist der Zweistrahlfall von besonderem Interesse, hier wird die Probe bzw. die Beugungsebene so gekippt, dass es neben dem transmittierten Strahl  $I_0$  noch einen gebeugten Strahl  $I_g$  gibt. Abbildung 16 veranschaulicht die dynamische Beugungstheorie. In das Probenelement der Dicke  $dz$  tritt die transmittierte und die vom vorhergehenden Probenelement gebeugte Elektronenwelle  $\psi_0$  und  $\psi_g$  ein. Beim Durchgang durch das Probenelement  $dz$  ändert sich sowohl die Phase als auch die Amplitude der transmittierten und gebeugten Elektronenwelle.

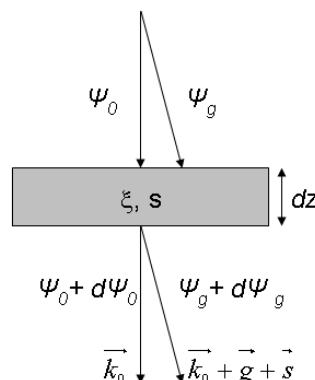


Abbildung 16: Veranschaulichung der kinematischen Beugungstheorie an einem Probenelement  $dz$ . Sowohl die Phase als auch die Amplitude der einfallenden Elektronenwellen  $\psi_0$  und  $\psi_g$  ändern sich beim Durchtritt durch die Probe.

Ein Teil der Elektronen kann wieder in den transmittierten Strahl zurückgestreut werden, so dass zwei Elektronenwellen  $\psi_0 + d\psi_0$  und  $\psi_g + d\psi_g$ , mit dem Impulsübertrag  $\vec{q} = 0$  und  $\vec{q} = \vec{g}$  das Probenelement  $dz$  verlassen.

Den Einfluss der Streuung auf die Phase und Amplitude der Elektronenwellen  $\psi_0$  und  $\psi_g$  zwischen dem transmittierten und gebeugten Elektronenstrahl wird durch eine Differentialgleichung, der Howie Whelan beschrieben:

$$\begin{aligned} \frac{d\psi_0(z)}{dz} &= \frac{i\pi}{\xi_0} \psi_0 + \frac{i\pi}{\xi_g} e^{2\pi i(\vec{g}+\vec{s})\vec{r}} \psi_g \\ \frac{d\psi_g(z)}{dz} &= \frac{i\pi}{\xi_g} e^{-2\pi i(\vec{g}+\vec{s})\vec{r}} \psi_0 + \frac{i\pi}{\xi_0} \psi_g \end{aligned} \quad \text{Gl. 7}$$

Dabei ist  $\xi_g = \frac{\pi V}{\lambda F_g}$  die Extinktionslänge zu dem Impulsübertrag  $\vec{g}$  (siehe Tabelle 11),

$s_{eff} = \sqrt{s^2 + \frac{1}{\xi_g^2}}$  der Anregungsfehler,  $V$  das Volumen der Einheitszelle,  $\lambda$  ist die Wellenlänge der Elektronen und  $F_g$  ist der kinematische Strukturfaktor. Die Lösung der Howie Whelan Gl. 7 lautet, ohne Berücksichtigung der Absorption:

$$\begin{aligned} I_g &= |\psi_g|^2 = \left( \frac{\pi}{\xi_g} \right)^2 \frac{\sin^2(\pi s_{eff})}{(\pi s_{eff})^2} \\ I_0 &= 1 - I_g \end{aligned} \quad \text{Gl. 8}$$

Zu sehen ist, dass sich die Intensität periodisch (Pendellösungen, Dickenlinien) mit der Probendicke  $t$  ändert. Ist die Bragg Bedingung nicht exakt erfüllt, (Anregungsfehler  $s \neq 0$ ) nimmt die Frequenz der Intensitätsmodulationen zu.

Reflex ( $hkl$ )	$\xi_{hkl}$ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [nm]	$\xi_{hkl}$ $\alpha$ -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [nm]	Reflex ( $hkl$ )	$\xi_{hkl}$ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [nm]
012	138.0	120.5	111	227.8
104	94.0	66.5	311	149.4
113	104.4	114.3	400	69.1
024	112.7	76.6	440	79.4
116	99.2	73.7		

Tabelle 11: Extinktionslänge berechnet für 120 keV Elektronen für die in dieser Arbeit wichtigen Phasen. Es wurde das Programm jems 3.311 mit den Strukturdaten nach [19] für  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Tabelle 3 und Tabelle 6 für  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und für  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verwendet.

Kristallbaufehler werden in konventionellen TEM Abbildungen aufgrund des Beugungscontrasts sichtbar. Um diese zu beschreiben ist ein zusätzlicher Phasenfaktor aufgrund der Auslenkung von Atomen in der Umgebung von Kristalldefekten zu berücksichtigen [84]:



Mit Hilfe von  $\theta_E$  kann für  $\theta = 0$  der minimale Impulsübertrag  $q_{\min} = k_0 \theta_E$  berechnet werden. In Tabelle 43 auf Seite 124 sind die charakteristischen Streuwinkel  $\theta_E$ , für die in dieser Arbeit analysierten Elemente Al, Cr, O und Ar berechnet. Die charakteristischen Streuwinkel wurden bei der Auswahl der Objektivblende zur Akquisition von EELS Spektren berücksichtigt.

Die Theorie zur Berechnung von EEL Spektren stammt von Bethe [88]. Gesucht ist die Anzahl Elektronen, die in einen bestimmten Raumwinkel  $d\Omega$ , mit einem bestimmten Energieverlust  $dE$  gestreut werden. Dies wurde durch den doppelt differenziellen Wirkungsquerschnitt (WQS)  $d^2\sigma/d\Omega dE$  beschrieben. Hierzu wurde aus der zeitabhängigen Störungstheorie (Fermis Goldener Regel) die Übergangswahrscheinlichkeit vom Anfangszustand  $|i\rangle$  zum Endzustand  $|f\rangle$  berechnet.

	Anfangszustand	Endzustand
Produktzustand Gesamtsystem	$ i\rangle =  \vec{k}_0\rangle \otimes  \alpha\rangle$	$ f\rangle =  \vec{k}_f\rangle \otimes  \beta\rangle$
Einteilchenzustände einfallender und gestreuter Elektronen	$ \vec{k}_0\rangle$	$ \vec{k}_f\rangle$
Einteilchenzustände der Hüllelektronen der streuenden Atome, Ortsdarstellung	$ \alpha\rangle, \psi_\alpha(\vec{r}_2) = \langle \vec{r}_2   \alpha \rangle$	$ \beta\rangle, \psi_\beta(\vec{r}_2) = \langle \vec{r}_2   \beta \rangle$

Tabelle 12: Übersicht der Zustände, die zur Berechnung des WQS notwendig sind

Die Anfangs- und Endzustände sind in Tabelle 12 angegeben, für die Einteilchenzustände der einfallenden und gestreuten Elektronen  $|\vec{k}_0\rangle$  und  $|\vec{k}_f\rangle$  wurden ebene Wellen verwendet. Der Wechselwirkungsoperator  $\hat{H}_{ww}$  beinhaltet die Coulomb-Wechselwirkung der gestreuten Elektronen mit den Hüllelektronen und den Atomkernen [84]:

$$\hat{H}_{ww} = \frac{e^2}{|\hat{r}_1 - \hat{r}_2|} + V(\hat{r}_1) \quad \text{Gl. 11}$$

$V(\hat{r}_1)$  ist das Potential der Atomkerne. Der Beitrag der Atomkerne zur Streuintensität ist Null, da  $V(\hat{r}_1)$  den Elektronenzustand  $|\vec{k}_0\rangle$  nicht ändert und somit der zweite Term in Gl. 11 im WQS auf  $\langle \alpha | \beta \rangle = \delta_{\alpha\beta}$  führt.  $\langle \alpha | \beta \rangle = \delta_{\alpha\beta}$  ist für inelastische Streuung  $\alpha \neq \beta$  Null. Das Einsetzen der Zustände aus Tabelle 12 und das Einsetzen des Wechselwirkungsoperators aus Gl. 11 in Fermis Goldene Regel führt auf [84]:

$$\frac{d\sigma(\vec{q})}{d\Omega} = \frac{4}{a_0^2 \vec{q}^4} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\vec{q}\vec{r}_2} \psi_\beta^*(\vec{r}_2) \psi_\alpha(\vec{r}_2) d^3r_2 \right|^2. \quad \text{Gl. 12}$$

Um Gl. 12 dem Experiment anzupassen, ist das Raumwinkelelement  $d\Omega$  unter Verwendung von Gl. 10 auf den, mit dem Impulsübertrag verknüpften Streuwinkel  $\theta$  zurückzuführen und die Integration über den Raumwinkel  $\varphi$  durchzuführen. Für den Endzustand sind meist mehrere Zustände möglich, z.B. steht bei einem Festkörper ein ganzes Band von Endzuständen zur Verfügung, die im WQS durch Multiplikation mit der Anzahl Endzustände

$\rho(E)dE$  berücksichtigt werden. Insgesamt ergibt sich für den doppelt differentiellen WQS [84]:

$$\frac{d^2\sigma(\theta, E)}{d\theta dE} = \frac{2\pi\hbar^4}{a_0 m_e^2 E_{\alpha\beta} T} \frac{\theta}{\theta^2 - \theta_E^2} \rho(E) G_{\alpha\beta}(\vec{q}, E). \quad \text{Gl. 13}$$

$E_{\alpha\beta} = E_\beta - E_\alpha$  ist die Energiedifferenz zu den Zuständen  $\psi_\alpha(\vec{r}_2)$  und  $\psi_\beta(\vec{r}_2)$ ,  $T$  ist die Bewegungsenergie der einfallenden Elektronen und  $G_{\alpha\beta}(\vec{q}, E)$  ist die generalisierte Oszillatorstärke (GOS), in der die Streueigenschaften des Atoms beinhaltet sind [84]:

$$G_{\alpha\beta}(\vec{q}, E) = E_{\alpha\beta} \frac{2m_e}{\hbar^2 q^2} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\vec{q}\vec{r}} \psi_\beta^*(\vec{r}) \psi_\alpha(\vec{r}) d^3r \right|^2. \quad \text{Gl. 14}$$

Die Darstellung der GOS im zweidimensionalen  $\{\ln(\theta), E\}$ -Raum wird als Bethe-Fläche bezeichnet, Bethe (April 1930) [89]. Sie stellt die Winkelabhängigkeit der Streuintensität, abhängig vom Energieverlust dar.

Diese Funktion war von fundamentaler Bedeutung, um zu bestimmen, wie groß die Objektivblende sinnvoll gewählt werden kann. Die hier verwendeten Akquisitionsbedingungen wurden in Tabelle 47 zusammengefasst.

Zur Berechnung von EEL Spektren ist der doppelt differentielle Streuquerschnitt  $\partial^2\sigma/\partial\Omega\partial E$  über die, durch die Objektivblende begrenzten Streuwinkel  $\theta$  zu integrieren. Bethe näherte den Vielteilchenzustand  $\psi(\vec{r}_2)$  der Elektronen im Festkörper durch Einteilchenzustände des Wasserstoffatoms an und verwendete zur Auswertung von Gl. 14 die Dipolnäherung.

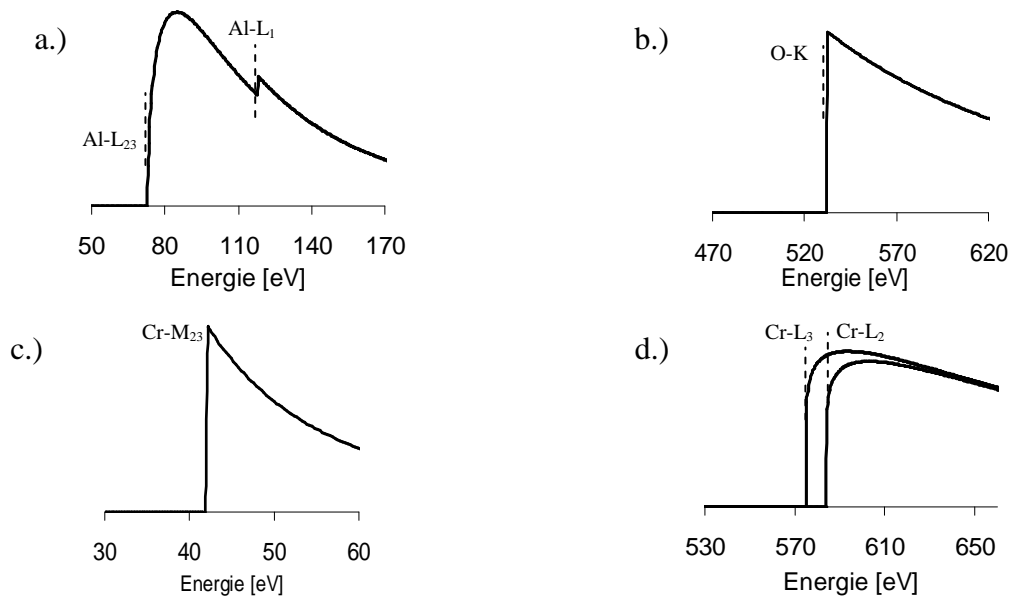


Abbildung 18: Berechnete EEL CoreLoss Kanten der Al, Cr und O Atome für Elektronen mit einer kinetischen Energie von 120 keV nach [90].

- a.) Al-L<sub>23</sub>,  $E = 73$  eV,  $Z = 13$ ,  $\alpha = 8.1$  mrad.      b.) O-K,  $E = 532$  eV,  $Z = 8$ ,  $\alpha = 8.1$  mrad.  
 c.) Cr-M<sub>23</sub>,  $E = 42$  eV,  $Z = 24$ ,  $\alpha = 3.5$  mrad.      d.) Cr-L<sub>23</sub>,  $E = 575$  eV /  $584$  eV,  $Z = 24$ ,  $\alpha = 8.1$  mrad.

Dabei ist  $E$  der Energieverlust,  $Z$  die Ordnungszahl und  $\alpha$  der Öffnungswinkel der einfallenden Elektronen.

Die mit diesen Näherungen berechneten EEL Spektren wurden in Abbildung 18 für die am Zeiss 912Ω verwendeten Akquisitionsbedingungen aufgetragen (Programm EELSMODEL 2.0 [90], Quelltext nach Egerton [83]). Aufgrund der Näherungen waren die, in Abbildung 18 gezeigten Spektren unzureichend, um die experimentell bestimmten EEL Spektren zu beschreiben. Für die Diskussion in den Abschnitten 6, 7 und 8 wurden in den Kapiteln 5.4.2.1 und 5.4.2.2 die wichtigsten Referenzspektren aus der Literatur zusammengestellt.

### 5.4.2.1 EELS von $\text{Cr}_2\text{O}_3$

Chrom liegt in den Chromoxidphasen mit unterschiedlichen Oxidationszahlen vor. Durch die Form und den Energieverlust der Cr-L<sub>23</sub> Kanten können die Oxidationszahlen bestimmt und die Chromoxidphasen getrennt werden. Für  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  mit dem Oxidationszustand  $\text{Cr}^{3+}$  wurde in dieser Arbeit als Referenz auf die Spektren der Cr-L<sub>23</sub> und O-K Kanten von Hofer [91] Bezug genommen, siehe Abbildung 19a.

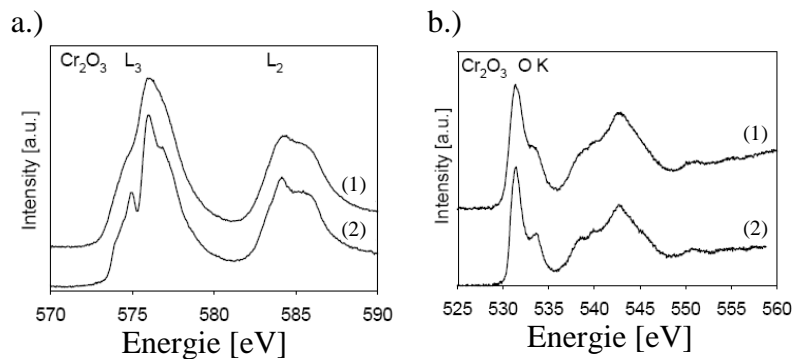


Abbildung 19: Cr-L<sub>23</sub> und O-K Kante von  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , aus [91], akquiriert mit unterschiedlichen Energieauflösungen. TEM mit (1) LaB<sub>6</sub> Quelle, Energieauflösung nicht spezifiziert und (2) mit einer monokromatisierten Shottky FEG - Quelle, Energieauflösung 0.15 eV.

Die einzige systematische Untersuchung der Cr-L<sub>2</sub> und Cr-L<sub>3</sub> Ionisationskanten wurde von Little [92] durchgeführt. Er stellte für etwa 40 unterschiedliche Proben die Oxidationszahlen mit dem Energieverlust und der Intensität von EELS Kanten in Beziehung und fügte eigene EEL Spektren, akquiriert an einem Jeol JEM 3010 (LaB<sub>6</sub> Kathode, Energieauflösung  $\sim 0.7$  eV) hinzu. Nach seinen Ergebnissen ist es notwendig Kanten mit einem Abstand von 0.15 aufzulösen um  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  von  $\text{CrO}_2$  trennen zu können, vergl. Tabelle 20. Jedoch können andere Oxidationszustände aufgrund der Lage der Cr-L Kanten ohne weiteres getrennt werden, siehe Abbildung 20.

	Valenz	Cr-L <sub>3</sub> [eV]	Cr-L <sub>2</sub> [eV]	$I_{L3}/I_{L2}$
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	III	576.45	585.96	1.697
$\text{CrO}_2$	IV	576.3	586.0	-
$\text{CrO}_3$	VI	578.3	587	-

Tabelle 13: Energien und Intensitätsverhältnisse der EEL Cr-L Kanten aus [92].

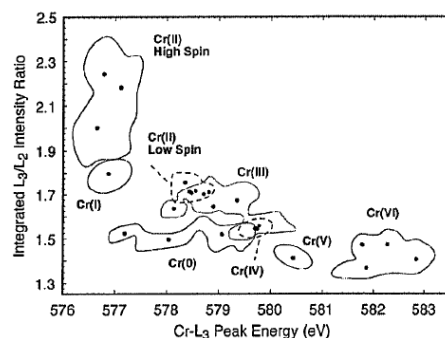
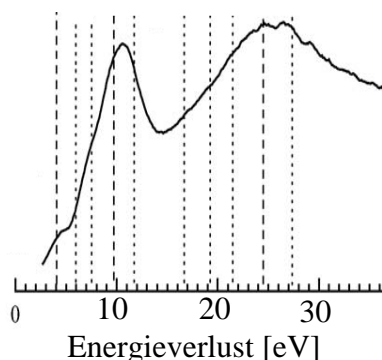


Abbildung 20: Übersicht für den Energieverlust und die Intensität von Cr-L Kanten für unterschiedliche Oxidationszahlen. Abbildung aus [92].

Neben den CoreLoss Ionisationskanten sind die LowLoss Spektren für die Struktur charakteristisch. Die Literaturwerte der Plasmonenenergie wurden in Tabelle 14 zusammengefasst. Salaita [33] bestimmte LowLoss Spektren an metallischem Chrom und an  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mit einer Energieauflösung von 0.65 eV. Er variierte die Energie der einfallenden Elektronen um Plasmonen von Oberflächenplasmonen zu trennen. Das Ergebnis in Abbildung 21 zeigt die Plasmonenenergie bei 24.4 eV und einen weiteren Peak bei 9.8 eV. In der Arbeit von Salaita war für die Anregung bei 9.8 eV keine physikalische Begründung angegeben.



	Plasmonenenergie [eV]
Al	15
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	25
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	25.5
am- $\text{Al}_2\text{O}_3$	23
Cr	24.9
$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$	24.4

Abbildung 21: EELS LowLoss Spektrum von  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  [33]. Zu sehen ist, neben der Plasmonenanregung bei 24.4 eV eine weitere Anregung bei 10 eV.

Tabelle 14: Plasmonenenergien der für diese Arbeit relevanten Phasen [93].

### 5.4.2.2 EELS von $\text{Al}_2\text{O}_3$ und $(\text{AlCr})_2\text{O}_3$

Matsui [88] verwendete eine Linearkombination von Atomorbitalen und Mayer [34] verwendete den FEFF 8.5 Algorithmus um EEL Spektren von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , beschrieben als defekte Spinelstruktur, zu berechnen. Als Ergebnis war die Intensität der Al- $L_{23}$  Ionisationskante bei 78.2 eV und bei 79.8 eV maßgeblich durch die Anzahl tetraedrisch und oktaedrisch koordinierter Al-Atome bestimmt. Colliex [94] untersuchte umfassend Übergangs-Aluminiumoxidphasen an einem STEM-VG HB501-FEG mit einer Energieauflösung zwischen 0.5 eV und 0.6 eV und zeigte Unterschiede in den EEL CoreLoss Spektren der verschiedenen Übergangsaluminiumoxidphasen im Vergleich zu am- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (amorphem Aluminiumoxid) und  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , siehe Abbildung 22a. Die EEL Spektren von  $\gamma$ - und  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  unterscheiden sich nur durch die Intensität, jedoch nicht durch die Lage der Peaks. Daher war es schwierig, die  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Phasen durch CoreLoss Spektroskopie zu trennen, insbesondere da der Untergrundabzug die Peakintensitäten beeinflusste.

Pennycook [53] führte an Cr dotiertem  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit einem VG Mikroskop HB 501UX EELS Analysen durch und publizierte die CoreLoss Spektren der O-K und Cr- $L_{23}$  Kanten, siehe Abbildung 22b. Diese Arbeit war von Bedeutung, da ein experimentell gemessenes EEL Spektrum von Cr, eingebaut in die  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Phase, beinhaltet war und zusätzlich die Position von Cr im Mischkristall durch XAFS Messungen im Detail untersucht wurde. Leider wurden diesen EELS Daten keine Beugungsbilder und keine TEM EDX Ergebnisse beigefügt. Der Stoffmengenanteil an Cr-Atomen in  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  wurde nicht angegeben, so dass ein Vergleich zu den hier untersuchten PVD Dünnschichten nicht möglich war.



Hofer [91] untersuchte den Einfluss der Energieauflösung auf EEL Spektren an 3d-Übergangsmetallen. Die O-K Kanten in Abbildung 19, aufgenommen mit Energieauflösungen von 0.6 eV und 0.15 eV zeigen deutliche Unterschiede. Details der Cr-L<sub>23</sub> Ionisationskante wurden erst durch die höhere Energieauflösung sichtbar, wie durch XAS (Röntgen Absorptions-Spektroskopie) mit einer Energieauflösung von 25 meV gezeigt wurde [31].

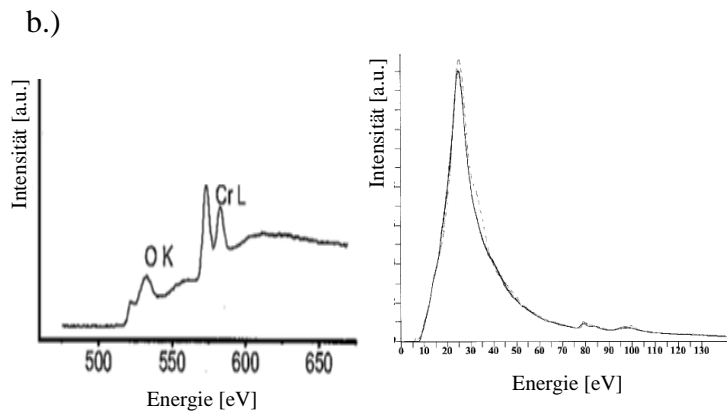
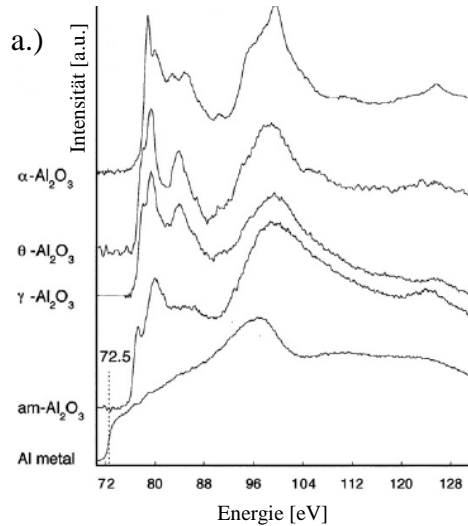


Abbildung 22: a.) Spektren der Al-L<sub>23</sub> Kanten für unterschiedliche Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Phasen, gemessen von Colliex [94]. b.) EEL Spektrum der O-K und Cr-L Kanten von Cr-dotiertem  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach Pennycook [53].

Abbildung 23: EEL Spektren von  $\gamma$ - und  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (gestrichelte Linie) sowie  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (durchgezogene Linie), die Mehrfachstreuung wurde in den LowLoss Spektren korrigiert [93].

Mülleijans [93] untersuchte die optischen Eigenschaften von  $\gamma$ - und  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hergestellt durch Anodisieren von am-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in wässriger Lösung) sowie  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hergestellt durch Plasmasprühen) durch Kombination von Vakuum Ultraviolettspektroskopie und EELS, siehe Abbildung 23. Für die EELS Analysen verwendete Mülleijans ein VG HB 501 UX STEM, ausgestattet mit einem PEELS von Gatan (Energieauflösung  $\sim 0.9$  eV). Schlussfolgernd konnten die  $\gamma$ - und  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Phasen nicht durch LowLoss EELS getrennt werden. Die Plasmonenenergien der unterschiedlichen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phasen sind in Tabelle 14 auf Seite 17 zusammengefasst.

### 5.4.2.3 Thermisch Diffuse Streuung (TDS)

Durch thermisch diffuse Streuung (TDS) wird die Intensität der Bragg Reflexe gedämpft. Quantitativ kann der Dämpfungsfaktor  $DWF$  (Debye – Waller Faktor) in einem einfachen Modell bestimmt werden, in dem die Phononen zeitabhängige Auslenkungen  $u(t)$  der Atome des Kristalls verursachen, somit werden durch die Störung des Kristallpotentials die Phasen der Streuwellen einzelner Atome beeinflusst [95]:

$$DWF\left(\left|\vec{g}\right|\right) = e^{-\frac{1}{3}\left|\vec{g}\right|^2\langle u^2\rangle} \quad \text{Gl. 15}$$

$\langle u^2 \rangle$  ist die mittlere quadratische Auslenkung der Atome von der Gitterposition bei  $T = 0$  K und  $|\vec{g}|$  ist der Betrag des reziproken Gittervektors.

Wang [86, 97] analysierte den Einfluss der an Plasmonen, Photonen oder an Hüllelektronen der Atomkerne inelastisch gestreuten Elektronen auf TEM Beugungsbilder. Dabei wurde mit Hilfe des multislice Algorithmus die Streuintensität, unter Berücksichtigung der quantenmechanischen Eigenschaften des Kristall berechnet. Es zeigte sich, dass die Streuintensität von der Phononendispersionsrelation  $\omega(\mathbf{q})$  abhängt und dass insbesondere akustische Moden auf scharfe Intensitätsmaxima zwischen den Beugungsreflexen führen. Wang berechnete explizit für Mo Beugungsbilder mit und ohne TDS, siehe Abbildung 24b und a.

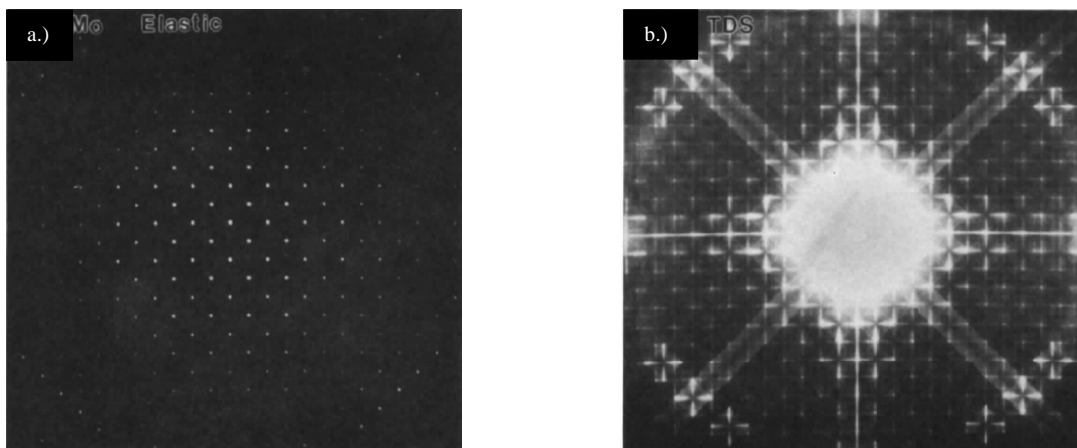


Abbildung 24: Einfluss der thermisch diffusen Streuung (TDS) auf TEM Beugungsbilder am Beispiel von Mo nach Wang [97]. a.) ohne TDS, b.) mit TDS.

Eine der Aufgaben in dieser Arbeit war es den Untergrund in den TEM Beugungsbildern von Dünnschicht Nr. 1, Nr. 7 und Nr. 9 zu verstehen und den Beitrag der ungeordneten Struktur von TDS zu trennen. Dabei stellte sich die Frage, ob Beugungsreflexe in Abbildung 38 durch TDS oder durch die Kristallstruktur verursacht wurden. Da die inelastische Streuung von Elektronen an Photonen auf einen Energieverlust von  $\sim 0.1$  eV [83] führt, war energiegefilterte Elektronenbeugung nicht ausreichend um den Anteil an TDS in den TEM Beugungsbildern zu bestimmen. Aus diesem Grund wurden TEM Beugungsbilder bei tiefen Temperaturen ( $-145$  °C) akquiriert, siehe Kapitel 6.3.2 auf Seite 68.

Für Beugungsexperimente bei tiefen Temperaturen wurde ein spezieller, mit flüssigem Stickstoff kühlfähiger TEM Probenhalter der Firma Gatan Inc. verwendet, siehe Abbildung 25. Um eine Vereisung des Probenhalters durch Kondenswasser zu vermeiden, wurde das Dewargefäß in der Außenhülle des Probenhalters abgepumpt, das erreichte Vakuum betrug  $2.3 \cdot 10^{-5}$  mbar.

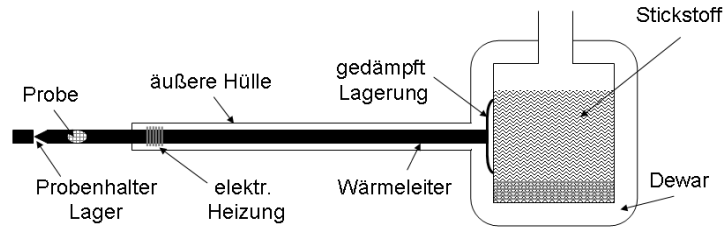


Abbildung 25: Schematische Skizze des, um zwei Achsen kippbaren und kühlbaren TEM Probenhalters von Gatan Inc.

### 5.4.3 Verwendete Elektronenmikroskope

#### Jeol JEM-FX 2000II

Das 200 kV TEM hatte als Elektronenquelle eine thermische  $\text{LaB}_6$  Kathode und einen Rastergenerator, so dass es als STEM genutzt werden konnte. Zur Bildakquisition wurde eine CCD-Kamera und die Software Digital Micrograph™ 3.9.2 von Gatan Ltd. verwendet, für analytische Messungen war das TEM mit einem post-column Energiefilter von Gatan und einem EDX Detektor der Röntec GmbH ausgestattet.

#### Zeiss 912Ω

Das 120 kV TEM war mit einer thermischen  $\text{LaB}_6$  Kathode ausgestattet. Abbildung 26 zeigt den schematischen Aufbau der Elektronensäule. Die drei Linsen C1, C2 und C3 bildeten das Köhler Beleuchtungssystem. Abbildungsfehler der Kondensor- und Objektivlinsensysteme wurden durch zusätzliche Stigmatoren korrigiert. Weitere Spulen wurden zur Verschiebung und Verkipfung des Elektronenstrahls verwendet, beispielsweise wurde zur Akquisition von Dunkelfeldabbildungen (DF-Abbildung) der Elektronenstrahl verkippt (zentrierte Dunkelfeldabbildung). Der minimale Sondendurchmesser des Elektronenstrahls lag bei 10 nm, jedoch war keine Rastereinheit vorhanden.

Das abbildende System bestand aus der Objektivlinse mit einem sphärischen und einem chromatischen Linsenfehler von  $C_s = C_c = 2.7 \text{ mm}$ , den Projektionslinsen und dem Energiefilter, siehe Abbildung 26. Die Punktauflösung von 0.32 nm und die Linienuflösung von 0.2 nm sind maßgeblich durch  $C_s$  und  $C_c$  der Objektivlinse bestimmt. Die Anregung des Projektionslinsensystems, bestehend aus den Linsen P1, P2 und P3, diente zur Einstellung der gewünschten Vergrößerung.

Zur analytischen Elektronenmikroskopie wurde (i) ein  $\Omega$ -Energiefilter in der Säule (in-column) und (ii) ein Si(Li) EDX Detektor von Oxford Instruments Analytical Ltd. verwendet.

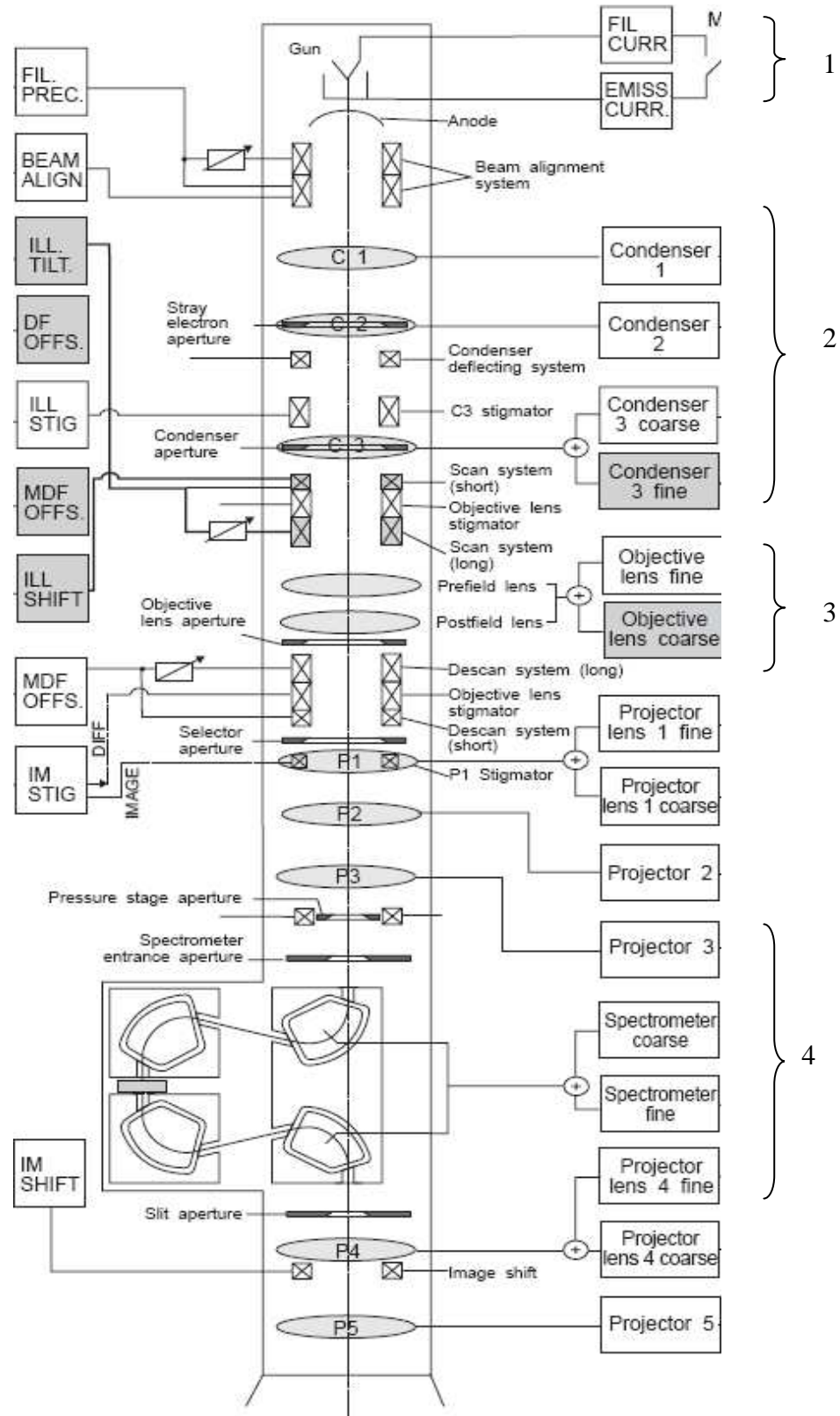


Abbildung 26: Schematischer Aufbau der Elektronensäule des Zeiss 912Ω [100]. 1.) Elektronenquelle, 2.) Kondensator, 3.) Objektivlinsen, 4.) Ω-Filter.

Das Ω-Filter besteht aus 4 Prismen mit einem Umlenkwinkel größer 90° [98]. Als energiedispersive Elemente werden ausschließlich magnetische Prismen verwendet. In dieser Arbeit wurde mit einer Energieauflösung, gemessen am Zero Loss Peak, von etwa 1.1 eV gearbeitet. Für die Akquisition von Abbildungen und EEL Spektren wurde die iTEM Software von Olympus Soft Imaging Solutions verwendet. Die Kamera (2048 x 2048 Pixel)

hatte eine Dynamik von 14 Bit. Der TEM EDX Detektor hatte eine Energieauflösung von 132 eV bei Mn  $K_{\alpha}$  und war geeignet, um alle Elemente ab der Ordnungszahl 5 (Bor) quantitativ nachzuweisen. Zur quantitativen Bestimmung der chemischen Zusammensetzung wurde die INCA-Software von Oxford Instruments Analytical Ltd. verwendet. Zur Akquisition von TEM EDX- Spektren am Zeiss 912  $\Omega$  wurde mit dem Elektronenstrahl eine Probenfläche größer als 25 nm beleuchtet.

Um die chemische Zusammensetzung entlang einer Linie zu erhalten war es vorteilhaft, im STEM-Modus die Probe entlang einer definierten Linie abzurastern und gleichzeitig das EDX Signal aufzunehmen. Diese Messung im STEM Modus war am Zeiss 912 $\Omega$  nicht möglich, jedoch am Technai<sup>TM</sup> G<sup>2</sup>F20 siehe Kapitel 7.3.1.2.3 auf Seite 102. Dabei war der Sondendurchmesser  $\sim 1$  nm.

Die Massenanteile  $c_A$  und  $c_B$  der Elemente A und B wurden aus den gemessenen Röntgenintensitäten  $I_A$  und  $I_B$  mit Hilfe der Cliff-Lorimer Beziehung  $c_A/c_B = k_{AB}I_A/I_B$  berechnet [84]. Die  $k$ -Faktoren sind in Tabelle 15 angegeben. Die quantitative Analyse von O mit EDX ist ungenau, da es sich um ein leichtes Element handelt. Aus diesem Grund wurde die Summe der Konzentrationen von Cr, Al und Ar in Atomprozent jeweils auf 100 at% normiert.

Röntgenlinie	Energie [keV]	$k$ -Faktor
O-K	0.525	1.765
Ar-K	2.955	1.040
Al-K	1.557	1.039
Cr-L	0.584	1.147

Tabelle 15: Auflistung der Cliff-Lorimer  $k$ -Faktoren für die Al-K, Cr-L, O-K und Ar-K Röntgenlinien für 120 keV Elektronen. Die Daten wurden aus der Auswertesoftware von Oxford Instruments Analytical Ltd entnommen.

Um den Gehalt einer Komponente in den Dünnfilmen zu quantifizieren wurde in dieser Arbeit der Stoffmengenanteil angegeben. Zur Umrechnung zwischen Gewichtsanteil (Einheit: [gew.%]) und Stoffmengenanteil (Einheit: [at%]) wurde folgende Formel verwendet:

$$X_{i,gew\%} = \frac{X_{i,at\%} A_i}{\sum_j X_{j,at\%} A_j} \quad \text{Gl. 16}$$

Dabei ist  $X_i$  der Gehalt der Komponente  $i$  und  $A_i$  ist das Molekulargewicht der Komponente  $i$ , siehe Tabelle 16.

Komponente $i$	Molargewicht $A_i$ [g/mol]
Al	26.95
Cr	52.00
Ar	39.35
Zr	91.22
O	15.99

Tabelle 16: Die zur Umrechnung von Gewichtsprozent in Atomprozent verwendeten Molargewichte [101].

### 5.4.4 TEM Probenpräparation

In Tabelle 17 wurden die unterschiedlichen Präparationsmethoden bewertet. Bei der oberflächenparallelen Präparation (OP) und der Querschnittspräparation (QS) von TEM Proben wurde bei der Präparationsdauer in Tabelle 17 die Ionenätzzeit von etwa 8 h bis 12 h nicht berücksichtigt. Zeitaufwendig an der klassischen Präparation war das Kleben, das präzise Trennen und das Schleifen der Probe, aufgrund der hohen Härte der Hartmetallsubstrate. Die FIB Präparation ist im Vergleich zur konventionellen Probenpräparation reproduzierbar.

	elektronentransparenter Bereich	Dauer [Tage/Probe]	Erfolgsquote [%]
OP konventionell [102]	Mittel	~ 1	95
QS konventionell [103]	Klein	~ 2	50
QS FIB [104]	Groß	~ 0.8	100

Tabelle 17: Bewertung der Präparationsmethoden nach der Größe des elektronentransparenten Bereichs, dem Zeitaufwand zur Präparation einer Probe (ohne Ionenätzen) und der Erfolgsquote.

#### 5.4.4.1 OP - Präparation (konventionell)

Mittels einer Präzisionstrennmaschine (Struers A/S Accutom-5, Umdrehungen: 3000 rpm; Vorschub: 0.07 mm/s, Positionierung:  $\pm 5 \mu\text{m}$ ) wurde aus dem Vollmaterial ein etwa  $300 \mu\text{m}$  dickes Plättchen parallel zur Schicht abgetrennt. Mit dem Ultraschallkernlochbohrer (Model 601, Gatan Inc.) bzw. mit der Diamantdrahtsäge (Model: 3032-4, Well Diamond Wire Saws, Inc.) wurde das Plättchen auf einen Durchmesser kleiner 3 mm konfektioniert. Das Scheibchen wurde auf einen Schleifhalter (Dimple Grinder Modell 656, Gatan Inc.) geklebt und mit Polierscheiben der Körnung  $125 \mu\text{m}$ ,  $40 \mu\text{m}$ ,  $20 \mu\text{m}$  und  $5 \mu\text{m}$  von der Substratseite auf eine Restdicke von  $20 \mu\text{m}$  geschliffen. Zur Stabilisierung der Probe wurde ein Aluminiumring auf die Schichtseite aufgeklebt (aushärten des Klebers: 1 h bei  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ). In der Ionenätzanlage (PIPS Modell 691, Gatan Inc.) wurde die Probe von der Substratseite mit Ar-Ionen poliert bis ein Loch entstand. Abschließend wurde die oberflächennahe Amorphisierung durch das Ionenätzen bei niedriger Ionenenergie und flachem Winkel reduziert. Hierzu wurde von der Schicht und von der Substratseite mit Ar-Ionen für 2 min, bei einem Einfallswinkel von  $4^\circ$  und bei einer Ionenenergie von  $2.5 \text{ keV}$  geätzt.

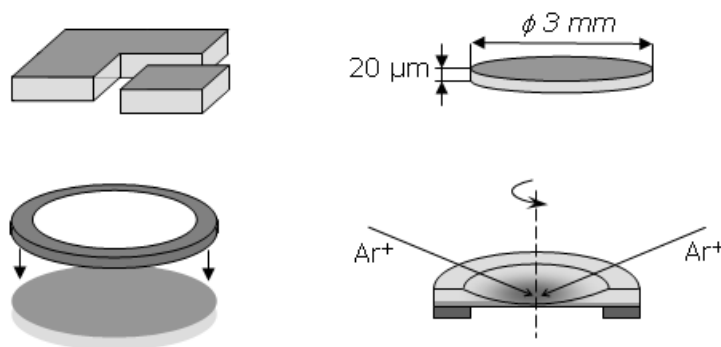


Abbildung 27: Vier Schritte der Präparation von OP - TEM Proben. Schwarz: Dünnschicht, hellgrau: Hartmetallsubstrat, dunkelgrau: Aluminiumring.

### 5.4.4.2 QS – Präparation (konventionell)

Von den Proben (Beschichtetes Hartmetall) wurde auf der Präzisionstrennmachine ein 1.2 mm dickes Plättchen abgetrennt. Von Hand wurde das Plättchen mit Diamantpolierscheiben der Körnung 250  $\mu\text{m}$ , 125  $\mu\text{m}$  und 40  $\mu\text{m}$  planparallel geschliffen bis auf eine Dicke von 1 mm. Zwei dieser Stücke wurden schichtseitig mit einem Zweikomponentenkleber, bestehend aus Resin G1 und Hardener G1 (Hersteller: Gatan Inc.) zusammengeklebt. Der Kleber härtete bei 150 °C eine Stunde lang aus. Mit der Diamantdrahtsäge wurde ein Streifen abgetrennt, der in ein Röhrchen mit einem Innendurchmesser von 2.7 mm eingebettet wurde. Ein 300  $\mu\text{m}$  dickes Scheibchen wurde mit der Diamantdrahtsäge abgetrennt. Beidseitig wurden 100  $\mu\text{m}$  mit Diamantschleifscheiben der Körnung 40  $\mu\text{m}$ , 20  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$  abgetragen und mit dem Dimpelgerät (Dimple Grindler Mod. Nr. 656, Gatan Inc.) wurde eine 40  $\mu\text{m}$  tiefe Kalotte eingeschliffen, bis zu einer Restdicke von 20  $\mu\text{m}$ . Zum Dimpeln wurde ein Bronzerad mit einer Suspension aus kubischem Bornitrid der Körnung 4  $\mu\text{m}$  bis 6  $\mu\text{m}$  und zur Politur kubisches Bornitrid der Körnung 0.2  $\mu\text{m}$  bis 2  $\mu\text{m}$  verwendet. Das finale Dünnen in der Ionenätzanlage war analog zur OP-TEM Probepreparation, jedoch simultan von beiden Seiten.

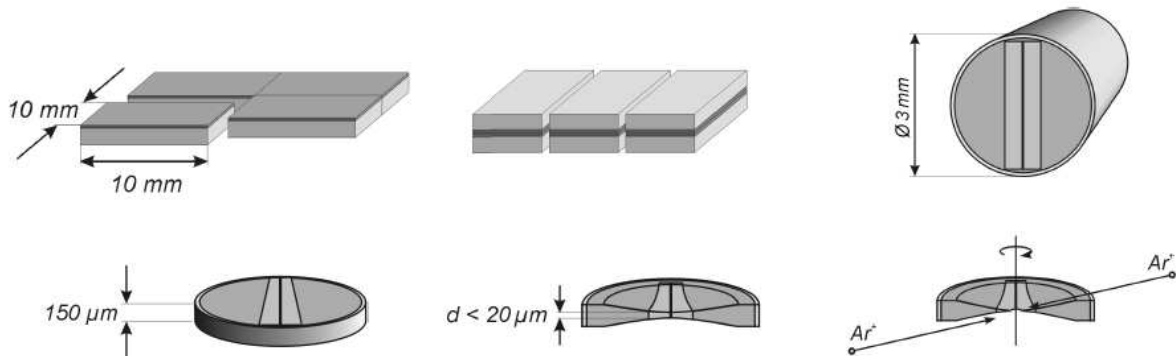


Abbildung 28: Schritte der Präparation von QS – TEM Proben.

Hellgrau: Substrat, schwarz: Schicht, dunkelgrau: Kleber. (Bilder: Dr. P. Gnauck, Carl Zeiss SMT).

### 5.4.4.3 QS – Präparation (FIB)

Die Präparation der TEM-Lamellen mit dem FIB am Zeiss CrossBeam Auriga<sup>®</sup> und am Zeiss CrossBeam<sup>®</sup> 1540 XB kann in drei Schritte unterteilt werden.

1. Schneiden der Lamelle (Abbildung 29a):

- Die Probe wurde um 54° gekippt und mit der z-Höhe in den Koinzidenzpunkt zwischen Ionen- und Elektronenstrahl gebracht. Nach dem Einstellen der euzentrischen Höhe wurde der Platin Schutzstreifen mit den Maßen 20  $\mu\text{m}$  x 2  $\mu\text{m}$  (L x B) im Deposition Mode bei einem Ionenstrom von 200 pA abgeschieden.
- Oberhalb und unterhalb des Schutzstreifens wurde ein 20  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$  x 15  $\mu\text{m}$  (B x L x H) großer Graben mit einem Ionenstrom von 10 nA geschnitten.
- Für den Feinschnitt oberhalb (Probe auf 54° gekippt) und unterhalb (Probe auf 55° gekippt) des Schutzstreifens wurde ein Ionenstrom von 2 nA verwendet.
- Die Probe wurde auf 10° gekippt. Drei Rechtecke wurden definiert, um die Lamelle an der unteren Seite, an der linken und an der rechten Seite teilweise freizuschneiden. Hierzu wurde ein Ionenstrom von 2 nA verwendet.

## 2. Liftout mit dem Mikromanipulator (Abbildung 29b):

- Die Probe wurde auf  $0^\circ$  gekippt und die Spitze des Mikromanipulators (NEON, Kleindiek Nanotechnik GmbH) wurde oberhalb der Probe auf einem Arbeitsabstand von  $WD = 4.6$  mm positioniert.
- Verfahren der Probe in den Koinzidenzpunkt ( $WD = 4.75$  mm).
- Die Lamelle wurde auf einer Seite mit einem Ionenstrom von 2 nA freigeschnitten.
- Es wurde die Manipulatorspitze auf der Lamelle aufgesetzt.
- Durch einen Platin Schutzstreifen wurde die Lamelle an der Manipulatorspitze befestigt. Die Größe des Schutzstreifens betrug etwa  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ . Der Ionenstrom zur Abscheidung des Schutzstreifens betrug 200 pA. Das Freischneiden der Lamelle erfolgte mit einem Ionenstrom von 2 nA.
- Mit dem Manipulator und dem Probenstisch wurde die Lamelle zum TEM-Probenring navigiert.
- Die Lamelle wurde am TEM-Probenring befestigt, hierzu gab es zwei Möglichkeiten: Einen Platinschutzstreifen oder einen im Elektronenstrahl aushärtenden Kleber (SEM Glue, Kleindiek Nanotechnik GmbH), beide Möglichkeiten wurden angewendet.
- Anschließend wurde die Lamelle von der Manipulatorspitze mit einem Ionenstrahl von 2 nA getrennt.

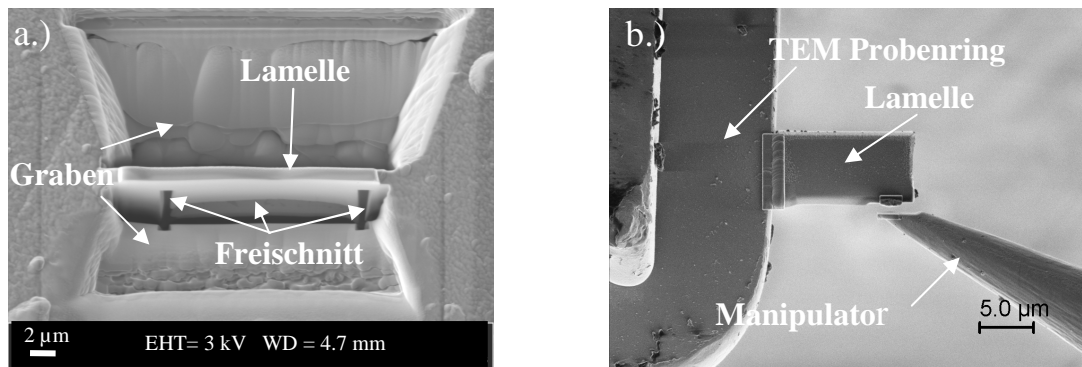


Abbildung 29: FIB-TEM Präparation. a.) Vorbereitung für den FIB Liftout, b.) Befestigung der Lamelle am Kupfer TEM Probenring.

## 3. Enddünnen

- Die Probenvorderseite wurde auf  $54.5^\circ$  gekippt und mit einem Ionenstrom von 500 pA gedünnt.
- Die Schnittfläche wurde mit einem Ionenstrom von 50 pA poliert.
- Zum Dünnen der Rückseite mit einem Ionenstrom von 500 pA wurde die Probe gedreht, anschließend wurde mit 50 pA poliert bis die Probe elektronentransparent war, zu erkennen an der aufgehellten Schnittfläche im Sekundärelektronenbild.
- Zur Entfernung der Amorphisierung durch den Ga-Ionenstrahl wurde die Hochspannung von 30 kV auf 5 kV reduziert. Mindestens 30 s wurde von beiden Seiten (gekippt auf  $57^\circ$  und  $51^\circ$ ) mit einem Ionenstrom zwischen 20 pA und 180 pA im Milling Mode abgetragen. Aufgrund des zunehmenden Boerscheffekts war die Justage der Ionensäule bei geringerer Hochspannung aufwendig.



## 5.5 Nano-Härte

Mit Nano-Härte-Messungen konnten die mechanischen Eigenschaften von Dünnschichten lokal bestimmt werden. Für eine Eindringtiefe des Eindringkörpers kleiner als  $1/10$  der Schichtdicke wurde nach DIN der Einfluss des Substrats vernachlässigt [105]. Mit der maximal möglichen Last von  $F_{max} = 1000 \text{ mN}$  und einer zugehörigen Kontaktfläche von etwa  $49 \mu\text{m}^2$  (siehe Abbildung 73) wurde ein mittlerer Druck von 20 GPa berechnet. Typische Werte, wie sie bei Belastungen von Werkzeugen in der Metallbearbeitung vorkommen, liegen in der Größenordnung von 5 GPa.

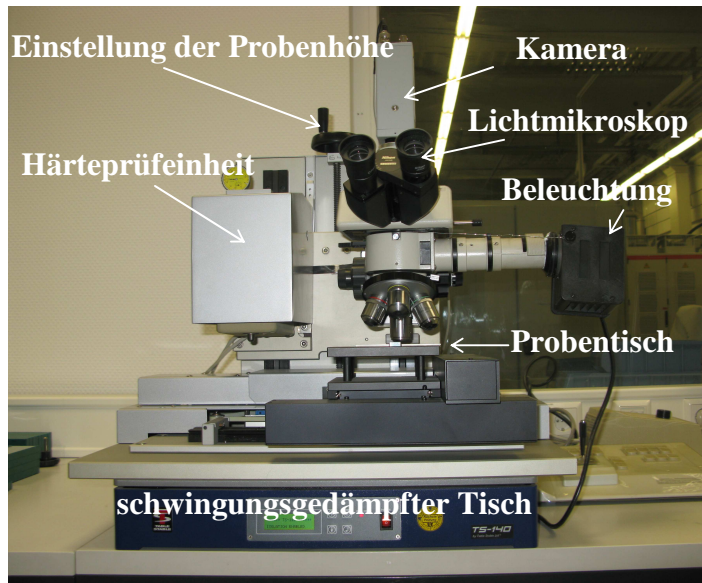


Abbildung 30: Härtemessgerät FISCHERSCOPE®H100 (HELMUT FISCHER GmbH).

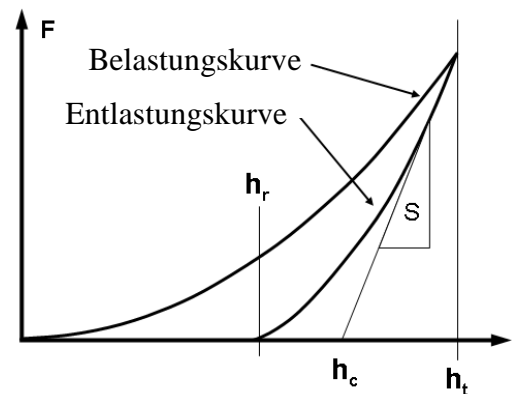


Abbildung 31: Last-Eindring-Kurve,  $h_t$  ist die maximale Eindringtiefe,  $h_c$  ist die Kontakttiefe,  $h_r$  ist die Eindringtiefe nach Entlastung und  $S$  ist die Steifigkeit des Materials [106].

In dieser Arbeit wurde ein FISCHERSCOPE®H100 (HELMUT FISCHER GMBH) verwendet, das mit einem Auflösungsvermögen für die Last / Eindringtiefe von  $\pm 0.04 \text{ mN} / \pm 2 \text{ nm}$  spezifiziert war. In dem hier verwendeten Gerät wurde die Last elektrostatisch aufgebracht und die Eindringtiefe über eine induktive Wirbelstrommessung bestimmt [171]. Am Referenzmaterial (Siliziumoxid, BK7) erfolgte die Kalibrierung der Kontaktflächenbestimmung (Formkorrektur). Aufgrund der Rauheit der Dünnschichten wurden 102 Härteeindrücke für jede Last (1000 mN, 750 mN, 500 mN, 250 mN, 175 mN, 80 mN, 40 mN, 25 mN und 15 mN) in äquidistantem Abstand von  $25 \mu\text{m}$  analysiert. Innerhalb 60 s wurde be- und entlastet, die maximale Last wurde jeweils 10 s gehalten.

Die Eindrückhärte ist definiert als maximale Last  $F_{max}$  pro Kontaktfläche  $A_c$  [105]. Von der Kleinlasthärte spricht man wenn die Kontaktfläche im Lichtmikroskop bestimmt werden kann. Sind die Lasten klein und kann die Kontaktfläche nicht mit dem Lichtmikroskop bestimmt werden, so spricht man von der Mikro- und Nanohärte. Für diesen Fall wird die Kontaktfläche nach dem Modell von Oliver und Pharr (1992) [106] aus der Last-Eindringkurve bestimmt. Voraussetzung für die Berechnung der Kontakttiefe  $h_c$  nach Oliver und Pharr ist die elastische Deformation des Dünnschichtfilms bei Beginn der Entlastungskurve, so dass die Gerade mit der Steigung  $S$  als Tangente an die Entlastungskurve angenähert werden kann, siehe Abbildung 31:

$$h_c = h_t - \varepsilon(h_c - h_t) = h_t - \varepsilon \frac{F_{\max}}{S} \quad \text{Gl. 17}$$

$F_{\max}$  ist die maximale Last in [N],  $\varepsilon$  ist der Geometriefaktor der Spitze des Eindringkörpers,  $h_r$  ist die Tiefe nach dem Eindruck in [m],  $h_t$  ist die maximale Eindringtiefe [m] und  $S$  ist die Kontaktnachgiebigkeit des Materials in [N/m]. Die Kontaktnachgiebigkeit  $S$  des untersuchten Materials ist gleichzeitig die Steigung der Entlastungskurve. Aus der Kontakttiefe  $h_c$  berechnet sich die Eindrückfläche  $A_c$  des 4-seitigen Diamant Eindringkörpers (Vickers Eindringkörper, Öffnungswinkel: 136°) nach  $A_c = 24.5 h_c^2$  in [m<sup>2</sup>].

Zur Beschreibung der elastischen Eigenschaften von dünnen Filmen ist der Elastizitätsmodul von großem Interesse. Sneddon [107] berechnete den Elastizitätsmodul als Funktion der Kontaktnachgiebigkeit  $S$  und Kontaktfläche  $\sqrt{A_c}$ :

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad \text{mit} \quad \frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_{\text{Eindringkörper}}^2}{E_{\text{Eindringkörper}}} + \frac{1 - \nu_{\text{Schicht}}^2}{E_{\text{Schicht}}} \quad \text{Gl. 18}$$

$A_c$  ist die Kontaktfläche,  $\nu$  ist die Poisson Zahl und  $E_r$  ist der reduzierte Elastizitätsmodul in [GPa]. Da Sneddon seine Gleichung für einen konischen Eindringkörper entwickelte, tritt der Geometriefaktor  $\sqrt{\pi}/2$  auf. Um zu kennzeichnen, dass es sich um den durch Härtemessung bestimmten Elastizitätsmodul handelt wird die Abkürzung *EIT* (elastic indentation modulus) eingeführt.

### 5.5.1 Hertz'sche Pressung

Um quantitative Aussagen über die Risszähigkeit und Filmeigenstressungen zu erhalten, ist die Simulation des Verschiebungsfeldes unter dem Eindringkörper und der Eindringkurven von Interesse. Heinrich Hertz (1881) [108] bestimmte die Spannungsverteilung an der Kontaktfläche zwischen kugelförmigem Eindringkörper und Probenoberfläche mit Hilfe der Kontinuumsmechanik. Für die Normalspannung erhielt er:

$$\sigma_z(r) = \begin{cases} \sigma_0 \sqrt{1 - \left(\frac{r}{a}\right)^2} & r < a \\ 0 & r > a \end{cases} \quad \text{Gl. 19}$$

$a$  ist der Radius der Kontaktfläche,  $r$  ist die Entfernung von dem Mittelpunkt der Kontaktfläche und  $\sigma_0$  ist die maximale Spannung an der Stelle  $r = 0$  (Mittelpunkt der Kontaktfläche). Der Verlauf  $\sigma_z(r)$  ist Abbildung 77 zu entnehmen. Bei der Herleitung von Gl. 19 wurden folgende Näherungen berücksichtigt:

- beide Körper waren elastisch isotrop,
- die Oberflächen waren kontinuierlich und stetig,
- Kräfte wirkten ausschließlich senkrecht zur Kontaktfläche,
- das Verschiebungsfeld bei  $z \rightarrow \pm\infty$  wurde vernachlässigt und
- es gab keine Druckkräfte außerhalb der Kontaktfläche bei  $z = 0$ .

Die Bestimmung des Verschiebungsfeldes im Halbraum mit Hilfe der Kontinuumsmechanik unter Verwendung der Randbedingung Gl. 19, war keine triviale Aufgabe, da singuläre Dreifachintegrale auftraten [109]. Alternativ überlagerte Johansson [110], zur Bestimmung des Verschiebungsfeldes auf der Probenoberfläche ( $z = 0$ ), punktförmige Lasten, um das Verschiebungsfeld für die Belastung nach Gl. 19 zu berechnen. Aus der bekannten Lösung zu punktförmigen Lasten bestimmte er für einen kugelförmigen Eindringkörper das radiale Verschiebungsfeld innerhalb und außerhalb der Kontaktfläche als:

$$u_r = \begin{cases} \frac{(1-2\nu)(1+\nu)}{3E} \frac{a^2}{r} \sigma_0 \left\{ 1 - \left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right)^{\frac{3}{2}} \right\} & r < a \\ - \frac{(1-2\nu)(1+\nu)}{3E} \frac{a^2}{r} \sigma_0 & r > a \end{cases} \quad \text{Gl. 20}$$

$a$  ist der Kontaktradius,  $r$  ist die Entfernung vom dem Mittelpunkt der Kontaktfläche und  $\sigma_0$  ist die maximale Spannung. Das Verschiebungsfeld hängt sowohl vom Elastizitätsmodul als auch von der Poisson Zahl  $\nu$  der Schicht ab. Die Lösung für  $r > 0$  entspricht einer am Ursprung konzentrierten Last. Die zugehörige radiale Spannungskomponente  $\sigma_r$  ist [111]:

$$\frac{\sigma_r(r)}{\sigma_0} = \begin{cases} \frac{1-2\nu}{3} \left(\frac{a^2}{r^2}\right) \left[ 1 - \left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right)^{3/2} \right] - \left(1 - \frac{r^2}{a^2}\right)^{1/2} & r < a \\ \frac{(1-2\nu)a^2}{3r^2} & r > a \end{cases} \quad \text{Gl. 21}$$

Nach Gl. 21 ist bei  $r = 0$ :  $\sigma_r(0)/\sigma_0 = -(1-2\nu)/2$ , somit sind an der Spitze des Eindringkörpers Druckspannungen vorhanden. Außerhalb der Kontaktfläche treten Zugspannungen auf, der maximale Wert für  $r = a$  ist  $\sigma_r(a)/\sigma_0 = (1-2\nu)/3$ , somit ist es naheliegend, dass Umlaufrisse zunächst bei  $r = a$  auftreten. Dies wurde in dieser Arbeit an zahlreichen Eindrücken beobachtet, siehe Abbildung 73 auf Seite 119. Für  $r > a$  nehmen die Spannungen mit  $\sim r^{-2}$  ab, diese  $r$  – Abhängigkeit ist analog dem elektrischen Feld einer punktförmigen Ladungsquelle. In Gl. 21 tritt nur  $\sigma_0$  auf, als Materialeigenschaft geht der Elastizitätsmodul und die Poisson Zahl  $\nu$  ein, jedoch ist  $\nu$  für die meisten Materialien in einem Bereich von 0.2 und 0.4. Somit ist der Verlauf der Spannung für die meisten Materialien sehr ähnlich. Abbildung 77 zeigt den Spannungsverlauf für die Poisson Zahl  $\nu = 0.3$  von Gl. 21 im Detail.

Schwarzer [112, 113] berechnete die von Fabrikant [109] bekannten analytischen Lösungen für das Verschiebungsfeld  $u(x,y,z)$  im Halbraum numerisch für Dünnfilme und erweiterte diese Lösungen auf Eindringkörper mit unterschiedlichen Geometrien, ohne Berücksichtigung der plastischen Deformation der Schicht bzw. des Substrats. Dabei wurden an den Lagengrenzen bei  $z = h$  die Randbedingungen  $\partial u_z / \partial z|_{z=h+} = \partial u_z / \partial z|_{z=h-}$  und  $u|_{z=h+} = u|_{z=h-}$  für das Verschiebungsfeld  $u$  verwendet.

### 5.5.2 Risszähigkeit

Gegenstand der aktuellen Forschung ist es, komplexere materialwissenschaftliche Kenngrößen wie intrinsische Spannungen oder die Risszähigkeit von Dünnfilmen durch Härtemessung zu bestimmen.

Lawn (1980) [114] entwickelte ein Verfahren, um aus der Härtemessung und der dabei entstandenen Rissfläche die Spannungsintensitätsfaktoren zu berechnen. Die durch den Härteeindruck entstehende Rissfläche kann, wie beim Palmqvist-Test, durch Messung der Länge von sternförmig nach außen verlaufenden Rissen, abgeschätzt werden. Verschiedene Ausführungsformen dieser Methode sind in den Referenzen [115, 116] zu finden. Beispielsweise setzte Bushan [115] die Risstiefe gleich der Schichtdicke um die Rissfläche abzuschätzen, ohne für PVD Oxidfilme einen experimentellen Nachweis beizufügen.

Quinn [117] quantifizierte die Risszähigkeit von Volumenproben, ohne die durch den Riss neu entstandene Fläche zu messen. Er entwickelte die vom Eindringkörper geleistete Arbeit als Polynom der Eindringtiefe. Weiter setzte er den Koeffizient des kubischen Beitrags mit der durch den Riss erzeugten Oberfläche in Beziehung. Entstehen Risse im plastisch deformierten Bereich z.B. direkt unter der Spitze des Eindringkörpers, so funktioniert der Ansatz von Quinn nicht zuverlässig, da die im Riss gespeicherte Energie verfälscht wird. Die Methode von Quinn [117] ist insbesondere für hohe Lasten und nicht für Dünnfilme anwendbar.

Bisherige numerische Methoden wie FEM Rechnungen waren zur Charakterisierung der für die Rissausbreitung notwendigen kritischen Spannung unzureichend. Entweder wurde die plastische Deformation [112, 113] oder die intrinsischen Spannungen [118] vernachlässigt. In einer grundlegenden Arbeit [118] simulierte Swain mit dem ABAQUS-Algorithmus Last-Eindringkurven für TiN – Dünnfilme auf HSS Stahl und bestimmte Korrelationsdiagramme zwischen Risstiefe, Schichtdicke, Kontaktradius und Spannungsintensitätsfaktoren. Für PVD abgeschiedene Metalloxidschichten wurden keine entsprechenden Korrelationsdiagramme gefunden, die sowohl intrinsische Spannungen als auch die plastische Deformation der Schicht und des Substrats berücksichtigen. Speziell wurde in dieser Arbeit ein hoher Anteil

an plastischer Deformation der Dünnschichten auch bei kleinen Lasten nachgewiesen, siehe Kapitel 8 auf Seite 111.

Heuer [48] präparierte TEM Proben von Härteeindrücken und bestimmte die Orientierungen von Versetzungen in grobkristallinem Yttrium stabilisiertem  $ZrO_2$ . Clegg [59] untersuchte die plastische Deformation von PVD-abgeschiedenen AlN-CrN Nanolagenstrukturen ( $\Lambda = 68$  nm) anhand von Härteeindrücken und den daraus FIB präparierten QS-TEM Proben. Er zeigte, dass keine Risse an den Lagengrenzen vorhanden waren und erklärte dies durch die veränderte Kristallstruktur des Lagenverbunds. Um die Tiefe von Risse und die plastische Deformation der nanokristallinen, im DMS abgeschiedenen Oxidschichten zu untersuchen, wurde eine Serie von Härteeindrücken mit FIB präparierten SEM Querschnittsabbildungen untersucht und ein Härteeindruck einer ausgewählten Probe für das TEM präpariert.

Die FIB Präparation von REM QS-Abbildungen durch den Härteeindruck wurde wie folgt durchgeführt:

- Die Probe wurde auf  $54^\circ$  gekippt und mit der z-Achse im Koinzidenzpunkt zwischen Elektronen- und Ionenstrahl positioniert.
- Durch Rotation der Probe wurde der Härteeindruck, wie in Abbildung 32a dargestellt, ausgerichtet.
- Zur Orientierung der Schnittfläche wurden optional „Türmchen“ im Elektronenstrahl abgeschieden (Abbildung 32b).
- Der Schutzstreifen wurde im Deposition Mode mit einem FIB Emissionsstrom von 200 pA abgeschieden.
- Für den FIB Schnitt wurde ein Emissionsstrom von 10 nA und 2 nA verwendet (Abbildung 32c). Die Beschleunigungsspannung der Galliumionen lag bei 30 keV.
- Während der Politur mit einem FIB Emissionsstrom von 0.1 nA wurde der Bildeinzug durchgeführt.

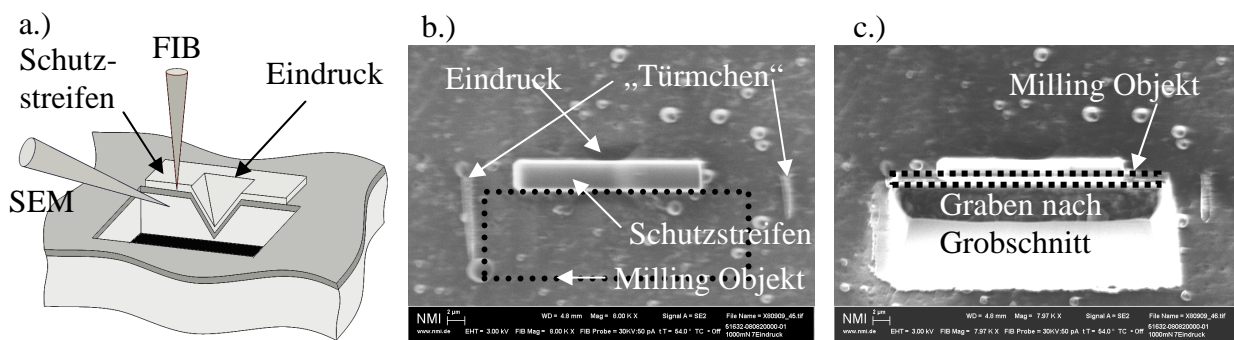


Abbildung 32: Herstellung FIB präparierter REM QS-Abbildungen durch Härteeindrücke. a.) Schematische Skizze der Orientierung des FIB Schnittes durch den Härteeindruck. b.) FIB-Abbildung des abgeschiedenen Schutzstreifens (Draufsicht) über dem Härteeindruck. Die zwei „Türmchen“ dienen der Orientierung. c.) FIB Abbildung, akquiriert nach dem Grobschnitt mit 10 nA. Das Milling Objekt definiert die Position des folgenden feineren Schnitts.

### 5.5.3 Superplastische Deformation

Für feinkristalline Materialien, wie z.B. für Oxidkeramiken ist neben dem Abgleiten von Versetzungen ein weiterer plastischer Deformationsmechanismus (superplastische Deformation) bekannt, der mikroskopisch durch abgleiten von Körner beschrieben wird.

Klassifiziert werden die vorliegenden Deformationsmechanismen durch temperaturabhängige Bestimmung des Fließverhaltens [119].

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = A \sigma^m d^{-b} e^{-\frac{\Delta H}{k_B T}} \quad \text{Gl. 22}$$

Dabei ist  $\varepsilon$  die Dehnung,  $A$  eine Materialkonstante,  $\sigma$  die angelegte Spannung,  $T$  die Temperatur,  $k_B$  die Boltzmannkonstante,  $d$  die Korngröße und  $\Delta H$  ist die Aktivierungsenthalpie des vorliegenden Deformationsmechanismus, siehe Tabelle 18. Die Exponenten  $m$  und  $b$  sind von dem vorliegenden Deformationsprozess abhängig, siehe Tabelle 18.

$b$	$m$	Deformationsmechanismus
0	4 - 6	Ableiten von Versetzungen
2	1	Ableiten von Körner kontrolliert durch Volumendiffusion
3	1	Ableiten von Körner kontrolliert durch Diffusion von Atomen entlang von Korngrenzen

Tabelle 18: Klassifizierung der Deformationsmechanismen anhand der Fließeigenschaften

Typisch für superplastische Deformation ist die, im Vergleich zu Proben die sich durch abgleiten von Versetzungen deformieren, große Volumenänderung ohne Rissbildung. Beispielsweise betrug die Bruchdehnung von kristallinem chromhaltigen  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bulk Proben nur 2 %, bei 1770 °C [55]. Für die Anwendung als Verschleißschutzschicht sind Materialien mit einem hohen Anteil an plastischer Deformation gegenüber spröden Materialien zu bevorzugen um ein Versagen der Schutzschicht durch Rissbildung zu vermeiden.

Aus Gl. 22 folgt eine abnehmende Deformation mit zunehmender Korngröße. Dies bedeutet, dass für die Härtemessung an Dünnschichten mit zunehmender Korngröße ein geringerer Anteil an plastischer Deformationsenergie erwartet wird (Dünnschicht Nr. 1 im Vergleich zu Dünnschicht Nr. 7, siehe Tabelle 35).

Von Harmer [120] ist superplastische Deformation für Aluminiumoxidvolumenproben bekannt. Er zeigt durch temperaturabhängige Zugversuche in Kombination mit analytischer Transmissionselektronenmikroskopie, dass wenige 100 ppm Y, La oder Zr Atome an den Korngrenzen ausreichen, um dem Korngrenzenabgleiten entgegenzuwirken und die Fließspannung von Aluminiumoxid zu erhöhen.

## 6 Pseudo $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ Dünnsfilme

### 6.1 Oberflächenstruktur und chemische Zusammensetzung

In diesem Kapitel wurden die Aluminiumoxiddünnsfilme untersucht. Die OP-TEM Probe wurde mit Nr. 1 und die QS-TEM Probe wurde mit Nr. 2 bezeichnet. Als Vergleichsproben wurde der bei geringerer Substratvorspannung abgeschiedene Dünnsfilm Nr. 3, das Substrat (Probe Nr. 11) und ein CVD abgeschiedenes  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Probe Nr. 12) analysiert.

Abbildung 33a zeigt das im REM erhaltene EDX Elementverteilungsbild der Probe Nr. 11, bestehend aus Wolframcarbid (blau) und Kobalt (schwarz). Ergänzende REM EDX Punktmessungen bestätigten die zwei Phasen Wolframcarbid und Kobalt. Die Korngröße von Wolframcarbid variierte zwischen 1  $\mu\text{m}$  und 3  $\mu\text{m}$ . Die Korngröße der Kobaltphase war mindestens dreimal kleiner.

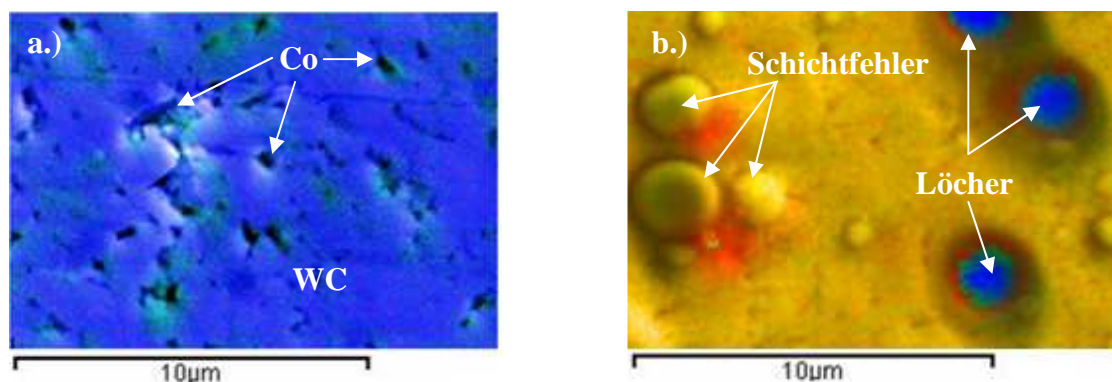


Abbildung 33: a.) REM-Elementverteilungsbild von Probe Nr. 11 (blau: W, schwarz: Co, grün: C), b.) REM-Elementverteilungsbild für Dünnsfilm Nr. 1 (blau: W, rot: C, gelb: Al, grün: Ar).

Abbildung 33b zeigt das REM Elementverteilungsbild der Oberfläche von Dünnsfilm Nr. 1, Schichtfehler sind anhand kleiner kreisförmiger Kontraste zu erkennen. Diese Defekte entstanden durch lokale Aufschmelzungen der Schicht, aufgrund von Bogenentladungen während der Beschichtung. Treten Störungen im Plasma auf, so kann dies eine mögliche Ursache für Bogenentladungen sein [121]. Abbildung 33b zeigt keine unterschiedliche chemische Zusammensetzung der Schicht und der Schichtdefekte.

Zur Akquisition der EDX Messungen wurde eine Hochspannung von 12 kV verwendet, die  $\text{Ar-K}_{\alpha}$  Linie war mit einem Verhältnis der Peak- zu Untergrundintensität von  $\sim 2.9$  im EDX Punktspektrum nachweisbar. Da dieses Verfahren ungeeignet ist, um den Sauerstoff quantitativ analysieren zu können, wurde die Summe der Massenanteile von Aluminium und



Argon auf 100 at% normiert. Die Massenanteile von Dünnsfilm Nr. 1, bestimmt aus zehn EDX Punktspektren, lagen bei  $93.1 \pm 0.5$  at% für Al und  $6.9 \pm 0.5$  at% für Ar.

Die REM Abbildung zeigt sowohl Größe als auch Verteilung der Schichtdefekte, jedoch nicht den Einfluss der Defekte auf die Rauheit des Dünnsfilms. Aus diesem Grund wurde die Topographie von Dünnsfilm Nr. 1 mittels Rasterkraftmikroskop (AFM) Messungen im Detail untersucht, siehe Abbildung 34. Die Rauheit  $R_a = 530$  nm entspricht der mittleren quadratischen Abweichung von der mittleren Höhe.

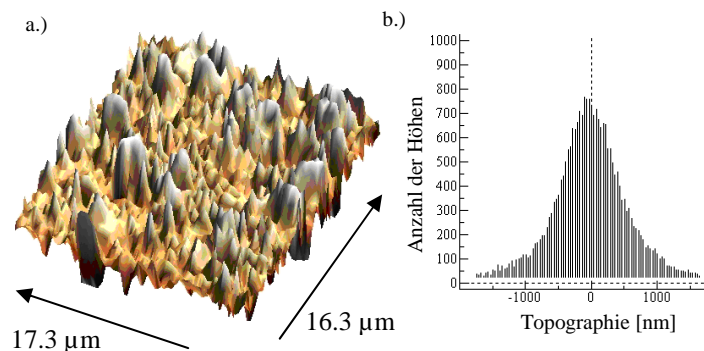


Abbildung 34: a) AFM Abbildung der Oberfläche des Dünnsfilms Nr. 1. b) zugehörige Höhenverteilung.

## 6.2 Phasenanalyse durch Röntgenbeugung

Zur Vorcharakterisierung der Kristallstruktur des Dünnsfilms Nr. 1 wurden Röntgenuntersuchungen in der Bragg Brentano Geometrie durchgeführt. Anhand des Übersichtsspektrums in Abbildung 35a wurde keine Aluminiumoxidphase eindeutig identifiziert. Für das Substrat wurden die (001), (100) (101), (110) und (002) Reflexe von hexagonalem Wolframcarbid (PDF-Karte Nr. 00-051-0939) nachgewiesen. Die Elementverteilung in Abbildung 33a zeigt die WC Phase. Im Detail zeigt Abbildung 35a für den Netzebenenabstand  $d = 2.077 \text{ \AA}$  einen Beugungsreflex, der ein Peak- zu Untergrundverhältnis kleiner 0.7 hat. Dieser Netzebenenabstand stimmte sowohl mit dem der kubischen Kobaltphase (Hartmetallsubstrats) als auch mit dem (400)-Reflex von kubischem  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Schicht) überein.

Abbildung 35 zeigt den Vergleich des Röntgendiffraktogramms des 1  $\mu\text{m}$  dicken Dünnsfilms Nr. 1 mit dem einer kristallinen Probe, 7 Beugungsreflexe der kristallinen Referenzprobe wurden dem  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zugeordnet (PDF-Karte Nr. 00-046-1212). Aufgrund der CVD-Schichtdicke von 10  $\mu\text{m}$  wurden keine Reflexe der WC-Phase (Substrats) erhalten, da die Eindringtiefe kleiner als die Schichtdicke war.



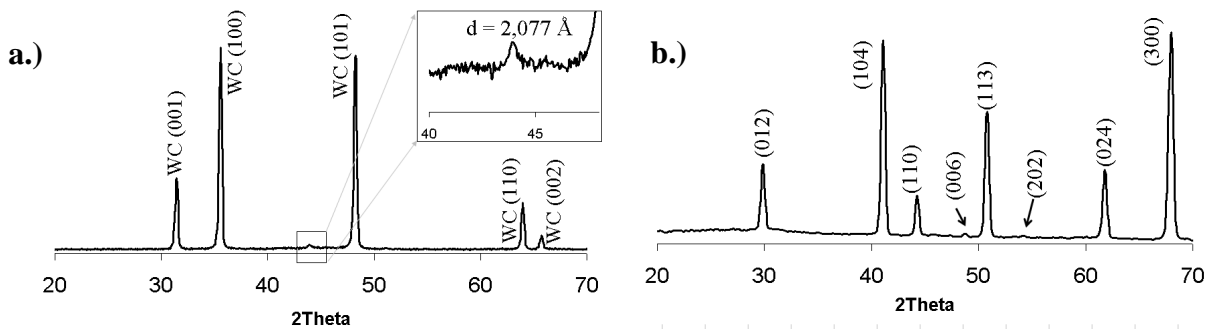


Abbildung 35: a.) Röntgendiffraktogramm von Dünnsfilm Nr. 1. Aufgrund der Schichtdicke von 1  $\mu\text{m}$  wurden die Reflexe der WC-Phase (PDF-Karte Nr. 00-051-0939) indiziert. b.) Röntgendiffraktogramm von Dünnsfilm Nr. 12. Die Pfeile kennzeichnen die Peak-Lage von Korund (PDF-Karte Nr. 00-046-1212). Aufgrund der Schichtdicke des CVD Dünnsfilms von 10  $\mu\text{m}$  waren im Diffraktogramm keine Beugungsreflexe des Substrats vorhanden. Diese Messungen wurden an der Mathematisch Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Tübingen in der Abteilung von Prof. Schreiber und Prof. Nickel durchgeführt.

## 6.3 TEM – Analyse

### 6.3.1 HF- und DF-Abbildungen

Für ein tieferes Verständnis der Mikrostruktur wurden TEM Untersuchungen durchgeführt. Abbildung 36a zeigt die OP - präparierte Probe des Dünnsfilms Nr. 1 im Hellfeld. Der nanokristalline Aluminiumoxidfilm war dicht, hatte keine Löcher und wies eine Korngröße kleiner als 50 nm auf. In Abbildung 36b und c werden OP- präparierte mit QS – präparierte TEM Proben des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Dünnsfilms verglichen, ohne signifikanten Unterschiede in den Beugungsintensitäten und gemessenen Netzebenenabständen festzustellen.

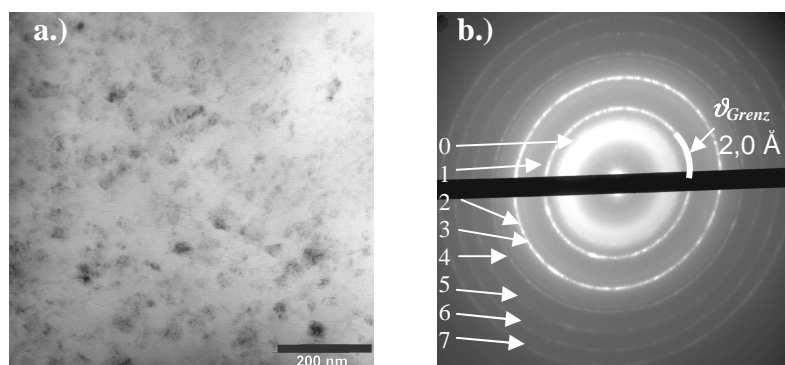


Abbildung 36:a.) TEM Analyse des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Dünnsfilms a.) HF-Abbildung, Dünnsfilm Nr. 1, OP-TEM Probe b.) energiegefiltertes Beugungsbild, Dünnsfilm Nr. 1, OP-TEM Probe c.) Energiegefiltertes Beugungsbild, Dünnsfilm Nr. 2, QS-TEM Probe.

Das TEM Beugungsbild des Dünnsfilms Nr. 1 stammte von einem mit der Feinbereichsblende ( $\phi = 700 \text{ nm}$ ) ausgewählten Bereich der TEM Probe. Der Netzebenenabstand  $d_{\text{Grenz}} = 2.04 \text{ \AA}$  war die Grenze zwischen dem zu größeren Netzebenenabständen gehörenden Bereich des Beugungsbildes (kleine Streuwinkel) der eine Intensitätsverteilung zeigte wie sie normalerweise bei amorphen Strukturen beobachtet wird und dem komplementären Bereich des Beugungsbildes zu kleineren Netzebenenabständen (große Streuwinkel) der punktförmige Reflexe zeigte. Die punktförmigen Reflexe waren auf Beugungsrings angeordnet. Die in Tabelle 19 gemessenen Netzebenenabstände kleiner als  $d_{\text{Grenz}}$  werden in der Diskussion mit

den Literaturwerten verglichen und anhand eines Strukturmodells erklärt, siehe Kapitel 6.5. Entsprechend dem Vergleich mit den bekannten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phasen aus der PDF1 Datenbank (ICDD The International Centre for Diffraction Data) fehlten im gemessenen Beugungsbild Reflexe, so dass keine der bekannten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Phasen identifiziert werden konnten.

Ring Nr..	0	$\vartheta_{\text{grenz}}$	1	2	3	4	5	6	7
$d$ [Å]	2.46	2.04	2.04	1.54	1.42	1.22	1.16	1.01	0.82

Tabelle 19: Netzebenenabstände des Dünnsfilms Nr. 1, bestimmt aus dem Beugungsbild in Abbildung 36b.

Sowohl für die OP– auch für QS–TEM Proben des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dünnsfilms, variierte die Intensität auf den einzelnen Beugungsringe nicht (siehe Abbildung 75b). Aus den Beugungsbildern wurde die eindimensionale Funktion der radialen Intensitätsprofile in Abbildung 39 bestimmt. Um mit hoher Genauigkeit diese radialen Intensitätsprofile aus den Elektronenbeugungsbildern extrahieren zu können, wurde der Mittelpunkt der Beugungsringe präzise mit der zirkularen Hough Transformation ermittelt [85]. Die radialen Intensitätsprofile zeigten, dass ausschließlich Reflexe mit einer großen Halbwertsbreite (FWHM) und mit einem kleinen Verhältnis der Peak- zu Untergrundintensität vorhanden waren.

In der DF-Abbildung, zu der ausschließlich Elektronen mit einem Streuwinkel größer  $\vartheta_{\text{grenz}}$  beitragen, waren einzelne Körner hell, siehe Abbildung 37b. Im Gegensatz dazu waren DF-Abbildungen, zu der ausschließlich Elektronen mit einem Streuwinkel kleiner  $\vartheta_{\text{grenz}}$  beitragen, gleichmäßig hell und es war keine Kornstruktur zu sehen, siehe Abbildung 37a. Folglich wurde mittels TEM DF-Abbildung nachgewiesen, dass Körner anteilig dem Kornvolumen sowohl zur Beugungsintensität größer  $\vartheta_{\text{grenz}}$  als auch kleiner  $\vartheta_{\text{grenz}}$  beitragen.

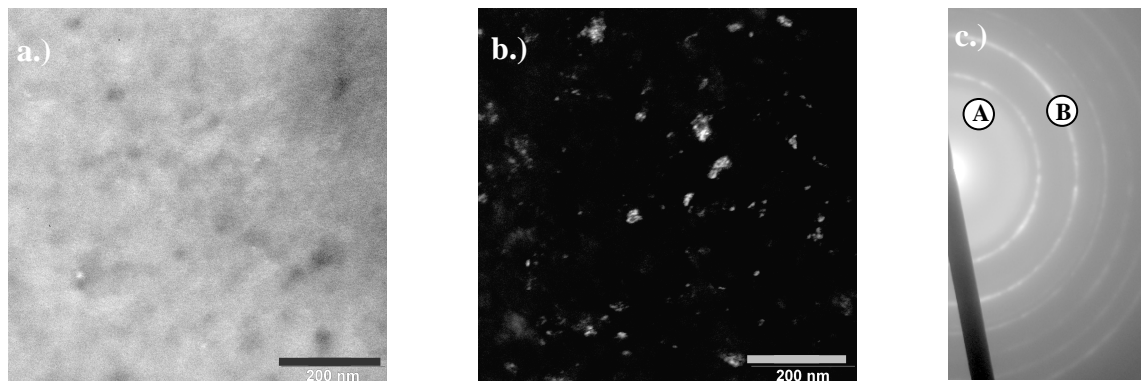


Abbildung 37: Zentrierte DF-Abbildungen des Dünnsfilms Nr. 1, OP-TEM Probe a.) Objektivblende über dem amorphen Beugungsring (A) zentriert ( $\vartheta < \vartheta_{\text{grenz}}$ ), b.) Objektivblende über einem Beugungsring (B) ( $\vartheta > \vartheta_{\text{grenz}}$ ) zentriert, c) energiegefiltertes Beugungsbild.

### 6.3.2 Energiegefilterte Elektronenbeugung und Kühlexperiment

Durch Verwendung einer Energiespaltblende, zentriert um den Energieverlust von 0 eV (engl.: energy-filtered zero-loss pattern), mit einer Spaltbreite von 7 eV, wurden die Beugungsreflexe in Abbildung 38b deutlicher sichtbar, als im ungefilterten Beugungsbild in Abbildung 38a. Der Einfluss des Energiefilters auf die radialen Intensitätsprofile von Beugungsbildern ist in Abbildung 39a und b zu sehen. Für die (400)-Orientierung nahm das Verhältnis von Peak- zu Untergrundintensität durch Energiefilterung um einen Faktor  $\sim 2.5$  zu. Zusätzlich wurden durch Verwendung des Energiefilters zwei diffuse Beugungsringe sichtbar, denen die Netzebenenabstände 4.69 Å und 1.45 Å zugeordnet wurden. Erst durch

Verwendung des Energiefilters wurde die Struktur des Dünnsfilms Nr. 1 von einer amorphen Struktur getrennt und alle Beugungsreflexe wurden identifiziert. Somit kann in Abschnitt 6.5 die Kristallstruktur von Dünnsfilm Nr. 1 diskutiert werden.

In der Diskussion werden die gemessenen Netzebenenabstände und Intensitäten im Detail mit Literaturwerten verglichen. Hierzu war es notwendig die Textur des Dünnsfilms Nr. 1 zu analysieren. Für einen Film mit starker Vorzugsorientierung werden unterschiedliche Beugungsreflexe für die OP- und QS-TEM Proben erwartet. Die radialen Intensitätsprofile der Elektronenbeugungsbilder, dargestellt in Abbildung 39c und d, zeigen jeweils breite Beugungsreflexe und eine hohe Untergrundintensität. Geringe Unterschiede waren in den Halbwertsbreiten und in den relativen Intensitäten zu erkennen. Die Auswertung der Elektronenbeugung an der OP- und an der QS-TEM Probe ergab für die Reflexe dieselben Netzebenenabstände.

Um die hohe Untergrundintensität und die breiten Beugungsreflexe im Elektronenbeugungsbild des Dünnsfilms Nr. 1 zu verstehen, musste der Beitrag der thermisch diffusen Streuung (Definition: siehe Abschnitt 5.4.2.3) untersucht werden. Hierzu wurde von dieser Probe ein Beugungsbild bei -145 °C akquiriert (Abbildung 39c und d), das radiale Intensitätsprofil des Beugungsbildes ist in Abbildung 39c zu sehen. Als Ergebnis waren geringe Intensitätsunterschiede zu den Beugungsbildern bei Raumtemperatur vorhanden.

Um Unterschiede in den Beugungsintensitäten bewerten zu können, sind in Abbildung 39a die radialen Intensitätsprofile, die an unterschiedlichen Probenstellen der OP – TEM Probe des Dünnsfilms Nr. 1 akquiriert wurden, gegenübergestellt. Die Abweichungen in den Beugungsintensitäten bei 26 °C und bei -145 °C waren innerhalb der Schwankungen unterschiedlicher Positionen auf der TEM-Probe. Somit war die hohe Halbwertsbreite und Untergrundintensität der Beugungsbilder kein, auf Elektronen – Phononen Streuung zurückführbares Ergebnis, sondern eine Eigenschaft des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dünnsfilms.

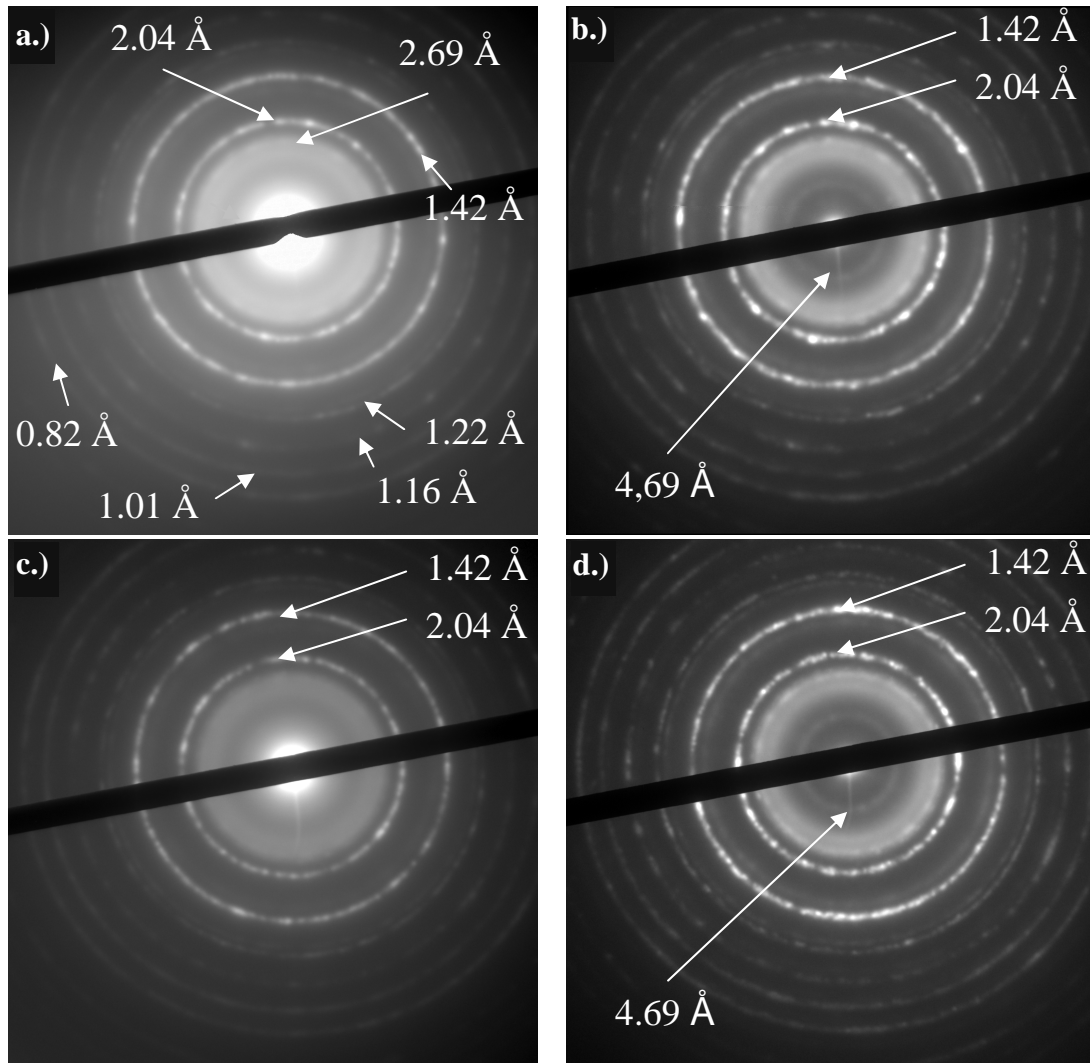


Abbildung 38: Elektronenbeugungsbilder des Dünnsfilms Nr.1, OP-TEM Probe

a.) nicht energiegefiltert, Proben temperatur: +26 °C

b.) energiegefiltert (Spaltbreite  $\Delta E = 7.1$  eV, Energieverlust 0 eV), Proben temperatur: +26 °C

c.) nicht energiegefiltert, Proben temperatur: -145 °C

d.) energiegefiltert (Spaltbreite  $\Delta E = 7.1$  eV, Energieverlust 0 eV), Proben temperatur: -145 °C.

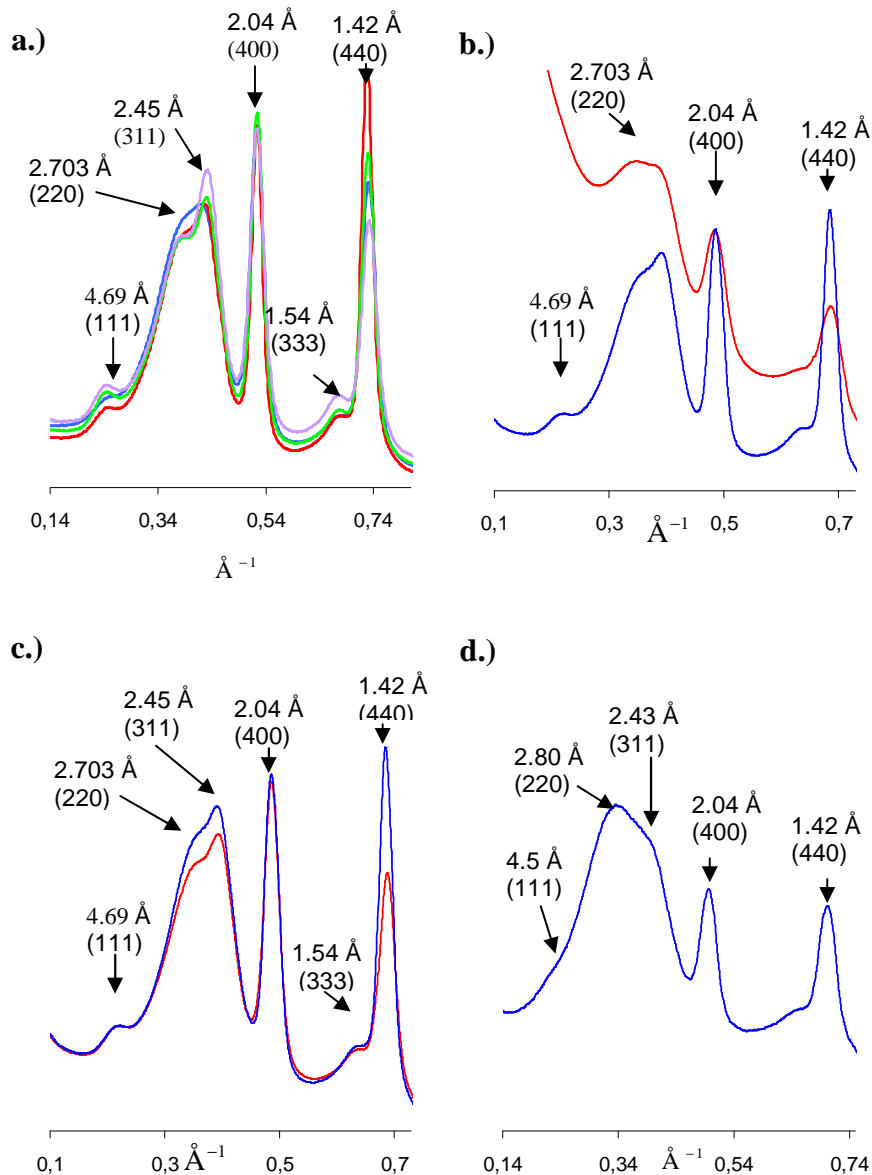


Abbildung 39: Radiale Beugungsintensitäten der energiegefilterten Beugungsbilder, die mit einer Spaltbreite von  $\Delta E = 7$  eV und einem Energieverlust von 0 eV akquiriert wurden.

- a.) Dünnschicht Nr. 1, OP-TEM Probe, energiegefiltert, unterschiedliche Positionen auf der TEM Probe (blau, grün, rot, lila), akquiriert bei +26 °C.  
 b.) Dünnschicht Nr. 1, OP-TEM Probe, energiegefiltert (blau), nicht energiegefiltert (rot), akquiriert bei +26 °C.  
 c.) Dünnschicht Nr. 1, OP-TEM Probe, energiegefiltert, akquiriert bei +26 °C (rot) und bei -145 °C (blau).  
 d.) Dünnschicht Nr. 2, QS-TEM Probe, energiegefiltert (blau).

Um Unterschiede der Struktur des Dünnschicht Nr. 1 gegenüber am- $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu verdeutlichen, wurde mittels FIB eine QS-TEM Probe des Dünnschicht Nr. 3 präpariert. Abbildung 40a und b zeigen das energiegefilterte Beugungsbild und das zugehörige radiale Intensitätsprofil des Dünnschicht Nr. 3 (am- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Zu erkennen sind diffuse Beugungsreflexe. Das zugehörige radiale Intensitätsprofil in Abbildung 40b zeigt eine geringe Abhängigkeit der Beugungsintensität vom Impulsübertrag, die Maxima lagen bei  $0.64 \text{ \AA}^{-1}$  (entspricht  $1.54 \text{ \AA}$ ),  $0.33 \text{ \AA}^{-1}$  (entspricht  $3.02 \text{ \AA}$ ) und bei  $0.69 \text{ \AA}^{-1}$  (entspricht  $1.44 \text{ \AA}$ ). In Abbildung 40b ist für den direkten Vergleich zusätzlich das radiale Intensitätsprofil des Dünnschicht Nr. 1 beigefügt.

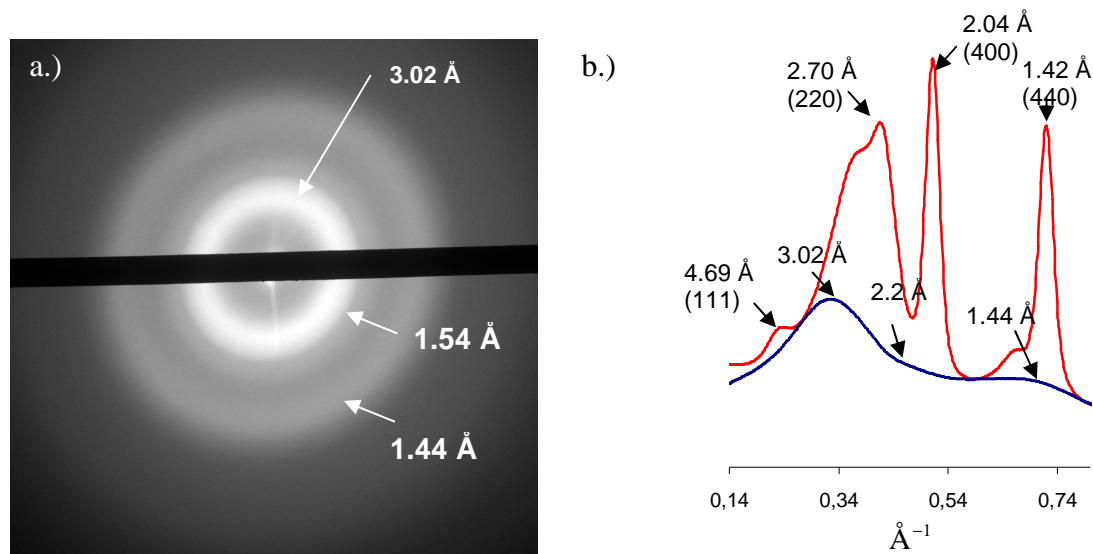


Abbildung 40: a.) Energiegefiltertes Beugungsbild des Dünnsfilms Nr. 3, QS-TEM Probe. b.) Vergleich radialer Intensitätsprofile, rot: Dünnsfilm Nr. 1 (OP-TEM Probe) und blau: Dünnsfilm Nr. 3 (QS-TEM Probe).

### 6.3.3 EELS und EDX

Abbildung 41a, b und c zeigen EELS und TEM EDX Spektren des Dünnsfilms Nr. 1. Sowohl die Plasmonenenergie von 26.1 eV als auch die Form der Al-L<sub>23</sub> Kanten unterschieden sich zu den Werten und Spektren aus der Literatur, siehe Abbildung 22, Abbildung 23 und Tabelle 14. Aufgrund der Energieauflösung war keine Feinstruktur der O-K und Al-L<sub>23</sub> Kante sichtbar und die Intensität der Al-L<sub>23</sub> Kante bei 84.4 eV in Abbildung 41b war stark gedämpft.

Die lokale chemische Zusammensetzung wurde durch TEM EDX Punktmessungen bestimmt. Argon wurde quantitativ nachgewiesen, da für die Ar-K<sub>α</sub> Linie im TEM EDX Spektrum die Peakintensität dreimal so groß war, wie die Untergrundintensität. Das Verhältnis der atomaren Massen von Al zu Ar war 16.8. Insgesamt wurden 15 Punktspektren mit einem Sondendurchmesser von 50 nm am Zeiss 912 Ω aufgenommen. Die Auswertung ergab eine Standardabweichung von 0.4 at% sowohl für Argon als auch für Aluminium.

An Dünnsfilm Nr. 3 wurden ebenfalls TEM EDX Messungen bei einem Sondendurchmesser von etwa 50 nm akquiriert, um die chemische Zusammensetzung zu bestimmen. Die quantitative Analyse ergab  $96.9 \pm 1.2$  at% Al und  $3.1 \pm 1.2$  at% Ar, ohne Berücksichtigung des Sauerstoffes. Das Verhältnis der atomaren Massen von Al zu Ar war 32. Bei dieser, mit FIB präparierten, TEM Probe wurde Argon Implantation beim Enddünnen ausgeschlossen, da mit Ga Ionen geätzt wurde.

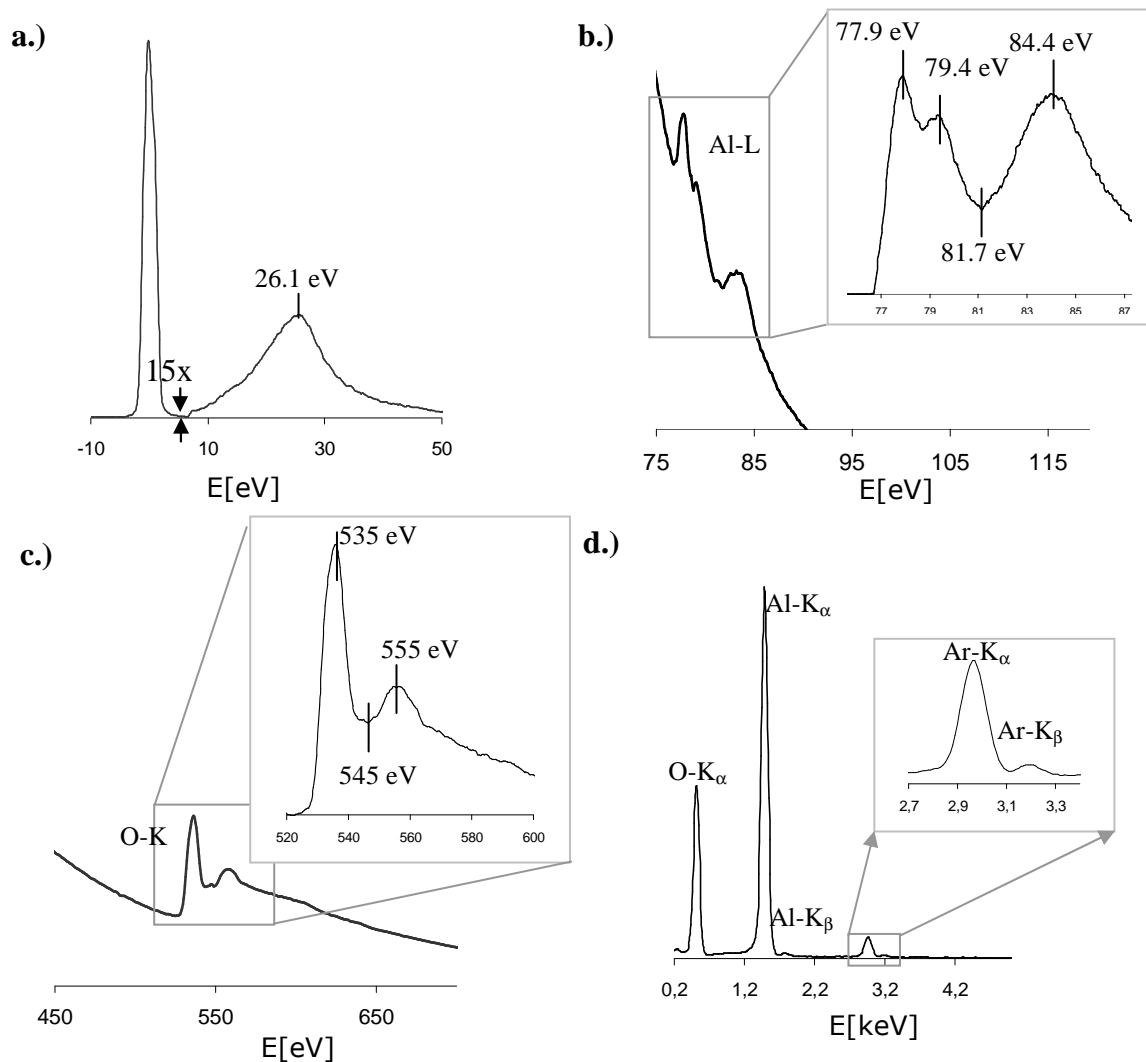


Abbildung 41: EEL Spektren und EDX Ergebnisse des Dünnsfilms Nr. 1, OP - Probe, a.) ZeroLoss Peak und Plasmonpeak, b.) Al-L<sub>23</sub> Kante, Detailabbildung zeigt untergrundkorrigierte Al-L<sub>23</sub> Kante c.) O-K Kante, Detailabbildung zeigt untergrundkorrigierte O-K Kante d.) TEM EDX Spektrum.

## 6.4 Mechanische Eigenschaften

Abbildung 42 zeigt die Last-Eindringkurven des Dünnsfilms Nr. 1 (rot), der Probe Nr. 11 (schwarz) und des Dünnsfilms Nr. 12 (blau) für eine maximale Last von 15 mN. Die maximale Eindringtiefe  $h_{max}$  unterschied sich um 20 nm, dies lag innerhalb der Messungenauigkeit. In Tabelle 20 sind die durch quantitative Auswertung der Härteeindrücke bestimmten Materialkenngrößen zusammengefasst.

Zum Vergleich wurden auch an Dünnsfilm Nr. 3 Härtemessungen durchgeführt. Der Elastizitätsmodul von Dünnsfilm Nr. 1 lag zwischen dem Elastizitätsmodul von am-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Dünnsfilm Nr. 3) und dem von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Dünnsfilm Nr. 12). Der Dünnsfilm Nr. 3 hatte den kleinsten Elastizitätsmodul und den geringsten Härtewert. Unabhängig von der unterschiedlichen Mikrostruktur wurde für Dünnsfilm Nr. 1 und Nr. 12 nahezu der gleiche Elastizitätsmodul bestimmt.

	$h_{max}$ [nm]	Härte [HV]	$E$ [GPa]
Dünnsfilm Nr. 1	150±4	2348±170	315±8
Dünnsfilm Nr. 3	226±7	1157±131	194±5
Probe Nr. 11	135±4	2507±146	497±13
Probe Nr. 12	202±7	2460±72	318±2

Tabelle 20: Ergebnisse der Nano-Härtemessung für Dünnsfilm Nr. 1 und Nr. 3, Probe Nr. 11 und Nr. 12, gemessen bei einer maximalen Last von 15 mN, einer Aufbringdauer von 60 s und einer Haltezeit von 10 s.  $HV$  ist die Vickers Härte,  $E$  ist der Elastizitätsmodul und  $h_{max}$  ist die maximale Eindringtiefe des Eindringkörpers.

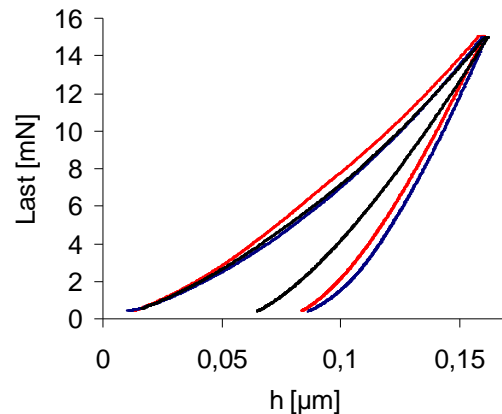


Abbildung 42: gemittelte Last-Eindringkurven des Dünnsfilms Nr. 1 (rot), der Probe Nr. 11 (schwarz) und des Dünnsfilms Nr. 12 (blau).

## 6.5 Kristallstruktur der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dünnsfilme

In Abbildung 38a trugen elastisch und inelastisch gestreute Elektronen gleichzeitig zur Intensität im Beugungsbild bei. Die Winkelverteilung inelastisch gestreuter Elektronen wurde den Beugungsreflexen überlagert und deshalb traten in einem energiegefilterten Beugungsbild die auf den Untergrund normierten Beugungsreflexe mit einer höheren Intensität auf. Durch Energiefilterung wurden für den Dünnsfilm Nr. 1 zwei zusätzliche Reflexe mit einem Netzebenenabstand von 4.96 Å und 1.45 Å detektiert. Eine quantitative Analyse der Kristallstruktur, ohne Berücksichtigung dieser beiden Reflexe, wäre fehlerhaft, deshalb war es notwendig, energiegefilterte Beugungsbilder für die Strukturaufklärung zu akquirieren. In der Literatur wurden bisher keine energiegefilterten Beugungsbilder für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dünnsfilme, die durch reaktives Magnetronspütern abgeschieden wurden, veröffentlicht.

Lampharter [122] stellte durch Oxidation einer Al-Folie am-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> her und analysierte diese Proben mittels Röntgen- und Neutronenbeugung. Er bestimmte die Maxima in der Beugungsintensität von am-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 3.64 Å, 2.24 Å, 1.33 Å, 0.86 Å und 0.57 Å. Im Gegensatz dazu lagen für den Dünnsfilm Nr. 3 die maximalen Beugungsintensitäten bei 3.02 Å, 1.54 Å und 1.44 Å. Der Dünnsfilm Nr. 3 enthielt zusätzlich noch Argon, dies war in den von Lampharter untersuchten Proben nicht der Fall.

Keine Korrelation wurde zwischen den Netzebenenabständen und der Beugungsintensität von Dünnsfilm Nr. 1 und den tabellierten Daten aus der PDF1 Datenbank (The International Centre for Diffraction Data<sup>®</sup>) gefunden. Drei Merkmale waren für die Struktur des Dünnsfilms Nr. 1 charakteristisch:

- Das energiegefilterte Beugungsbild in Abbildung 38 zeigte eine hohe Untergrundintensität.
- Im energiegefilterten Beugungsbild in Abbildung 38 waren keine punktförmigen Reflexe zu Netzebenenabständen größer 2 Å vorhanden.
- Es gab Bragg Reflexe mit einer großen Halbwertsbreite und Bragg Reflexe mit einer kleinen Halbwertsbreite. Beispielsweise war die Halbwertsbreite der (111), der (220) und der (311) Orientierungen maßgeblich kleiner als die Halbwertsbreite der (400) und (440) Orientierung.



- Es gab keine Übereinstimmung der gemessenen Netzebenenabstände mit einer bekannten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Phase. Die beste Übereinstimmung wurde für die  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Phase gefunden, es gab jedoch signifikante Unterschiede bezüglich den Netzebenenabständen, den Beugungsintensitäten und der chemischen Zusammensetzung. Der Dünnfilm Nr. 1 enthielt zusätzlich Argon.

Aus materialwissenschaftlicher Sicht bestand besonderes Interesse an der Struktur des Dünnfilms Nr. 1, da diese Kristallstruktur im Übergangsbereich zwischen kristallin und amorph war. Es lag keine Fernordnung dafür aber eine Nahordnung vor. Dies wurde durch zwei Merkmale charakterisiert.

Erstens war die Beugungsintensität der Reflexe stark gedämpft, wobei ein Teil der fehlenden Intensität als Untergrundsignal sichtbar wurde. Zum Zweiten traten im Beugungsbild keine Reflexe zu Netzebenenabständen größer  $d_{\text{Grenz}}$  auf. Der Netzebenenabstand  $d_{\text{Grenz}}$  wurde zur Quantifizierung der Unordnung verwendet [123], für den Dünnfilm Nr. 1 war  $d_{\text{Grenz}} = 2.04 \text{ \AA}$ . Körner trugen gleichzeitig zum Beugungssignal mit Steuwinkel  $\vartheta$  kleiner  $\vartheta_{\text{Grenz}}$  (zeigte eine für am- $\text{Al}_2\text{O}_3$  typische Intensitätsverteilung), und ebenfalls zum Beugungssignal mit Streuwinkel  $\vartheta$  größer  $\vartheta_{\text{Grenz}}$  (zeigte eine für kristalline Strukturen typische Intensitätsverteilung) bei. Der Dünnfilm war also nicht, wie bisher angenommen ein Gemisch einer feinkristallinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und einer am- $\text{Al}_2\text{O}_3$  Phase, experimentell wurde das durch die Serie von TEM DF-Abbildung belegt, siehe Abbildung 37. Dafür wurde innerhalb der  $\sim 50 \text{ nm}$  großen Körner der hier untersuchten Dünnfilmen eine Unordnung nachgewiesen.

Zwar ist der ungeordnete Charakter von Aluminiumoxid in der Literatur beschrieben [14, 124] jedoch wurde bisher nicht erkannt, dass (i) diese ungeordnete Struktur bei Verschleißschutzschichten auftritt und (ii) die physikalischen Eigenschaften wie Wärmeleitung und plastische Deformation maßgeblich durch den ungeordneten Charakter der Struktur beeinflusst werden.

Rühle [14] diskutierte anhand einer TEM-Beugungsanalyse der  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  Phase ebenfalls den diffusen Charakter der Beugungsreflexe. Weder mit Elektronen- noch mit Röntgenbeugung konnte Rühle die Kristallstruktur eindeutig identifizieren. Er betonte den ungeordneten Charakter der Struktur, indizierte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und zusätzliche Übergitterreflexe bei einem Impulsübertrag der Elektronen von  $k = 1/3g_{222|\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}$  (entspricht  $d = 6.8 \text{ \AA}$ ) und  $k = 2/3g_{222|\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}$  (entspricht  $d = 3.4 \text{ \AA}$ ). Dabei war  $g_{\text{hkl}}$  ein reziproker Gittervektor von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , das als defekte Spinel Struktur beschrieben wurde. Die zusätzlichen Übergitterreflexe interpretierte Rühle [14] als rhomboedrische Unordnung der kubischen Einheitszelle von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , entlang der c-Achse. Er indizierte die  $\langle 111 \rangle$ -Richtung der kubischen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Einheitszelle als  $\langle 0001 \rangle$ -Richtung von rhomboedrischem  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Nieh [124] schied mittels HF-Magnetronspütern von keramischen Targets  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Dünnfilme ab und temperierte diese anschließend bei  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , um den Übergang von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nach  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  durch TEM Analysen zu beschreiben. Er identifizierte für  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  eine Lagenstruktur, die er analog zu  $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$  auf Stapelfehler der  $\{220\}$  Ebenen zurückführte. Weiter zeigte er, dass es sich um eine gestörte kubische Struktur handelte, da der gemessene Winkel zwischen dem  $(220)$  und dem  $(\bar{2}\bar{2}0)$  Beugungsreflexe  $93^\circ$  aufwies und nicht den vom idealen Spinel erwarteten Winkel von  $90^\circ$  aufzeigte. Im Unterschied zu Rühle traten bei Nieh keine zusätzlichen Reflexe auf.

Die beste Übereinstimmung der Beugungsdaten von Dünnfilm Nr. 1 wurde für die von Snyder beschriebene  $\gamma$ -Phase gefunden. Um die Unterschiede zwischen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nach Snyder und des in dieser Arbeit untersuchten Dünnfilms Nr. 1 hervorzuheben, wurden die Miller Indizes von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  zur Indizierung der akquirierten TEM Beugungsbilder verwendet.

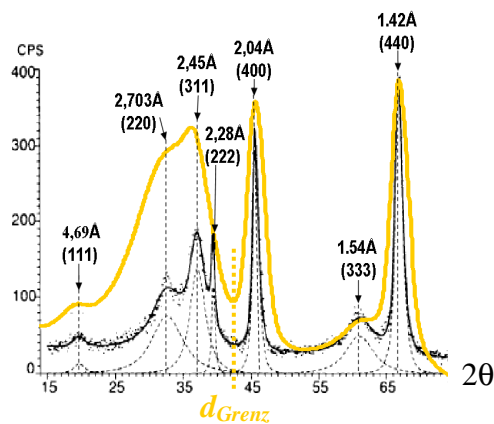


Abbildung 43: Vergleich des durch Elektronenbeugung bestimmten Diffraktogramms des Dünnsfilms Nr. 1 (gelb), mit dem Röntgendiffraktogramm von Snyder [21].

Referenzdaten von Snyder [21]			Probe Nr. 1
<i>hkl</i>	<i>d</i> [Å]	<i>I</i> <sub>X-Ray</sub> [%]	<i>I</i> <sub>Elektronen-Beugung</sub> [%]
111	4.57	4	kein Reflex
220	2.79	19	
311	2.39	34	
222	2.28	27	
400	1.98	81	100
333	1.52	11	13
440	1.40	100	100

Tabelle 21: Vergleich der Netzebenenabstände und Intensitäten des Dünnsfilms Nr. 1, bestimmt durch Elektronenbeugung, mit den durch XRD bestimmten Netzebenenabständen und Intensitäten für  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach Snyder [21].

Der direkte Vergleich in Abbildung 43 und in Tabelle 21 zeigt den Unterschied der Kristallstruktur zwischen dem Dünnsfilm Nr. 1 und dem  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus der Arbeit von Snyder. Abweichungen in den Beugungsintensitäten waren insbesondere für Reflexe mit Netzebenenabständen größer  $d_{Grenz} = 2.06 \text{ \AA}$  vorhanden.

Snyder identifizierte einen zusätzlichen Reflex mit dem Netzebenenabstand  $d_{222}$ , dieser Reflex war für Dünnsfilm Nr. 1 nicht sichtbar, der zugehörige Netzebenenabstand von  $2.28 \text{ \AA}$  war größer als  $d_{Grenz}$ . Um diesen Unterschied zu betonen, wurde im Folgenden die Struktur von Dünnsfilm Nr. 1 als pseudo  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bezeichnet. Weitere Unterscheidungsmerkmale zwischen  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und pseudo  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ergaben sich bei der chemischen Analyse (Kapitel 6.5.1).

Die für Elektronenbeugung (Energie der Elektronen: 120 keV) berechneten kinematischen Struktur Faktoren führten auf ein tieferes Verständnis der Unordnung der Struktur von Dünnsfilm Nr. 1. Abbildung 44 zeigt den berechneten Beitrag der O- und Al-Untergitter zum kinematischen Strukturfaktor von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, das als defekte Spinel Struktur beschrieben wurde. In Übereinstimmung mit der Arbeit von Rühle [14] bestimmte das Kationen-Untergitter maßgeblich die Beugungsintensität der (111), (311) und (220) Reflexe.

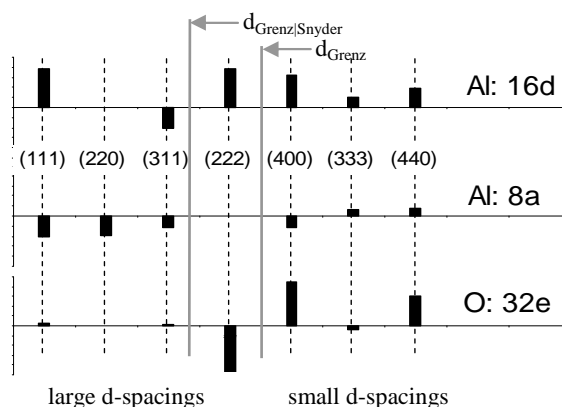


Abbildung 44: Berechnete intensive Beugungsintensitäten der O- und Al-Untergitter von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, beschrieben als defekte Spinel Struktur. (verwendete Software: jems 3.311).

Bei den Messungen von Snyder traten die (222), (440) und (400) Reflexe, deren Intensitäten im wesentlichen durch das O-Untergitter gegeben waren, mit einer kleinen Halbwertsbreite im Diffraktogramm auf. Er schlussfolgerte ein geordnetes O-Untergitter und ein ungeordnetes Al-Untergitter. Jedoch trat bei Snyder der (222) Reflex im Röntgendiffraktogramm auf, d.h.  $d_{Grenz/Snyder} = d_{222}$ . Dünnsfilm Nr. 1 zeigte einen Netzebenenabstand  $d_{Grenz} = 2.04 \text{ \AA}$ , kleiner als  $d_{222}$ , da der (222) Reflex nicht vorhanden war.

Als Schlussfolgerung müsste für Dünnsfilm Nr. 1 ein scharfer (222) Reflex auftreten um, wie Snyder, ein geordnetes O-Untergitter nachzuweisen.

Der Vergleich mit publizierten Daten (siehe Tabelle 5 auf Seite 23) zu Single Magnetron abgeschiedenen Dünnsfilmen zeigte überwiegend die  $\gamma$ -Phase, identifiziert anhand weniger Beugungsreflexe. Mögliche Ursache hierfür war das schlechte Verständnis der Kristallstruktur, selbst im Fall von Volumenproben. Jedoch traten in den Elektronenbeugungsbilder in der Literatur meist zwei geschlossene und intensive Beugungsringe auf, die zu einem Netzebenenabstand von  $2.04 \text{ \AA}$  (400) und  $1.42 \text{ \AA}$  (440) gehörten [125]. Um Unterschiede zwischen den in der Literatur untersuchten Kristallstrukturen herauszuarbeiten, war eine detaillierte Betrachtung von  $d_{Grenz}$  notwendig. Hierzu muss jedoch die Intensität energiegefilterter Beugungsbilder quantitativ verglichen werden.

### 6.5.1 Chemische Zusammensetzung der $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Dünnsfilme

Eine detaillierte chemische Analyse wurde, für Dünnsfilm Nr. 1, mit TEM EDX und EELS durchgeführt. Es wurden zwei Schlüsselergebnisse festgestellt: (i) der Dünnsfilm enthält 5 at% Argon und 95 at% Sauerstoff, Inhomogenitäten in der chemischen Zusammensetzung waren innerhalb der Messgenauigkeit nicht auflösbar und (ii) die Plasmonenenergie lag bei 26.1 eV. Oft können unterschiedliche Phasen durch Plasmonenspektroskopie mit EELS sicher voneinander getrennt werden, insbesondere Phasen die durch Elektronenbeugung oder Nahkantenspektroskopie (ELNES) kaum unterscheidbar sind. Dies ist jedoch bei  $\gamma$ - und  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  nicht der Fall. Müllejans [126] führte TEM LowLoss Spektroskopie an  $\gamma$ - und  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch und bestimmte für beide Phasen eine Plasmonenenergie von jeweils 26 eV, siehe Tabelle 22. Die gemessene Plasmonenenergie lag bei 26.1 eV, folglich wurde kein Unterschied zwischen  $\gamma$ - und  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  festgestellt.

Versuche, die Aluminiumoxidphasen des abgeschiedenen DMS  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Dünnsfilms durch ELNES der O-K und Al- $L_{23}$  Kanten zu trennen, waren aufgrund der zur Verfügung stehenden Energieauflösung nicht möglich. Colleix [94] trennte mit EEL Spektroskopie mit Hilfe der Aluminium CoreLoss – Kanten am-,  $\alpha$ -,  $\theta$ - und  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  voneinander.

Probe Nr. 1	Plasmonenenergie [eV]	Al- $L_{23}$ [eV]			O-k [eV]	
		77.9	79.4	84.8	535	555
Literaturwerte von $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	26	78	79.8	84	~530	~560

Tabelle 22: Vergleich der Energien von EELS Plasmonen und CoreLoss Peaks mit der Literatur [32, 126].

Die von Snyder [21], Mülleijans [126] und Rühle [14] untersuchten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Proben wurden durch teilweise Dehydratisierung von Aluminiumhydroxid hergestellt. Für die defekte Spinel Struktur von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde gezeigt, dass  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch H-Atome auf den vakanten Plätzen stabilisiert wird, indem das O<sup>2-</sup> Anion durch zwei H-O<sup>1-</sup> Bindungen ersetzt wird [23, 127].

Aufgrund der Filmherstellung wurde für die DMS abgeschiedenen Dünnsfilme kein Wasserstoff erwartet, EDX Messungen an Dünnsfilm Nr. 1 zeigten dafür einen großen Anteil an Argon, siehe Abbildung 41d. Verunreinigung der Probe durch Argoneinbau während des Ionenätzens wurden ausgeschlossen, da mit SEM EDX Messungen an nicht präparierten Proben etwa derselbe Argonanteil nachgewiesen wurde wie mit TEM-EDX. Darüber hinaus wurde auch in den durch FIB Präparation hergestellten TEM Proben der DMS Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dünnsfilme Argon nachgewiesen.

Es war bekannt, dass Argon in den Dünnsfilmen vorliegt, jedoch wurde in der Literatur kein experimenteller Hinweis gefunden, wie Ar-Atome im Aluminiumoxid eingebaut waren. Knotek [128] korrelierte für im Single Magnetron abgeschiedene Dünnsfilme den Argon Anteil mit den durch Röntgendiffraktometrie gemessenen intrinsischen Filmspannungen, ohne einen experimentellen Nachweis für den homogenen Einbau der Ar-Atome in die Mikrostruktur zu geben. In dieser Arbeit wurde durch TEM EDX nachgewiesen, dass Ar-Atome auf der nm-Skala homogen in die Schicht eingebaut wurden. Der Einbau von Argon stellte ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal zwischen dem abgeschiedenen Dünnsfilm Nr. 1 und dem von Snyder beschriebenen  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Volumenmaterial dar. Dies ist ein weiteres Merkmal um pseudo  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu trennen.

Alle Betrachteten Arbeiten hatten gemeinsam, dass  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ausschließlich in Kombination mit weiteren Elementen auftrat. Bei Snyder [21] war es Wasserstoff, bei den PVD abgeschiedenen Dünnsfilmen war es Argon und die von Rупpi [170] untersuchten Proben, die mittels CVD unter Anwesenheit des Katalystators H<sub>2</sub>S abgeschiedenen wurden, beinhalteten Schwefel. Womöglich ist  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nicht stabil und es sind weitere Elemente notwendig um diese Phase zu stabilisieren.

Durch den atomaren Streufaktor, der für Ar-Atome größer ist als für O- und Al-Atome beeinflussten Ar-Atome das Beugungsexperiment maßgeblich. Beugungsexperimente mit Neutronenstrahlung sind vorteilhaft, da Ar-Atome einen geringeren Beitrag zur Beugungsintensität liefern, siehe Tabelle 45.

## **6.6 Einfluss der Kristallstruktur auf die physikalischen Eigenschaften**

Die hohe Härte und die, bereits in der Einleitung erwähnten hervorragenden Verschleißigenschaften von PVD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Schichten (z.B. Dünnsfilm Nr. 1) wurden bisher nicht anhand der Kristallstruktur erklärt. Ein möglicher Grund für das schlechte Verständnis der mechanischen Eigenschaften war die nahezu unverstandene Kristallstruktur. Im Folgenden werden zunächst die elastischen und anschließend die plastischen Eigenschaften des abgeschiedenen Dünnsfilms diskutiert.

### Elastische Deformation:

Aus den elastischen Konstanten  $c_{11}$  und  $c_{44}$  nach Tabelle 4 berechnet sich der Elastizitätsmodul und die Poisson Zahl  $\nu$  unter Verwendung der Gleichung  $c_{44} = 1/2(E/(1+\nu))$  und  $c_{11} = E/(1+\nu)(1+\nu/(1-2\nu))$  zu  $E = 378$  GPa und  $\nu = 0.29$ . Ergänzende Härtemessungen an Probe Nr. 14 ergaben für den Saphir Einkristall einen Elastizitätsmodul von 381 GPa in guter Übereinstimmung mit den Werten aus Tabelle 4. Der kleinste Elastizitätsmodul wurde für

Probe Nr. 3 bestimmt, diese Probe war nahezu amorph. Shmitzu [129] bestimmte für am-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> einen Elastizitätsmodul von 140 GPa. Für die im Magnetron abgeschiedenen Dünnschichten hängt der Elastizitätsmodul stark vom Sauerstoffpartialdruck ab. Im Regime zwischen metallischen und oxidischen Kathoden ist der Elastizitätsmodul typischerweise zwischen 250 GPa und 325 GPa, kleinere Elastizitätsmoduli werden für am-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dünnschichten beschrieben [56].

Der Elastizitätsmodul des Dünnschicht Nr. 1 war zwischen dem Elastizitätsmodul von am- und  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Es war nicht möglich, pseudo  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch Röntgendiffraktometrie zu trennen. Der durch Härtemessung bestimmte Elastizitätsmodul des Dünnschicht war hingegen eine sensible Messgröße für die Strukturzuordnung ( $\gamma$ - bzw. am-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) des abgeschiedenen Schicht.

#### Plastische Deformation:

In der Literatur war die Untersuchung der plastischen Eigenschaften der im Magnetron reaktiv abgeschiedenen Dünnschichten eine der Hauptaufgaben, jedoch wurde, unabhängig der großen Anzahl an veröffentlichten Daten, kein Zusammenhang zwischen den plastischen Eigenschaften und der Kristallstruktur gefunden, siehe Kapitel 5.5.2.

Heuer [130] führte detaillierte TEM Analysen zur plastischen Deformation von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Volumenproben durch. Er zeigte, dass sich Aluminiumoxid bei Raumtemperatur nicht plastisch verformt, da kein Gleitsystem zur Verfügung steht. Bei niedrigen Temperaturen oberhalb von Raumtemperatur trat Abgleiten von Versetzungen auf der Basalebene als bevorzugter Deformationsmechanismus auf und bei Temperaturen zwischen 600 °C und 1000 °C wurde Versetzungsgleiten mit den Burgers Vektoren  $\vec{b} = 1/3 \langle 10\bar{1}0 \rangle$  ( $|\vec{b}| = 0.274 \text{ nm}$ ),  $\vec{b} = 1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$  ( $|\vec{b}| = 0.475 \text{ nm}$ ) bevorzugt [130].

In der Literatur wurden keine experimentellen Analysen zur plastischen Deformation von  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gefunden. Für kubisch flächenzentriertes  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mit hexagonal dicht gepackten (111)-Ebenen, wird der Burgers Vektor  $\vec{b} = 1/2 \langle 11\bar{0} \rangle$  ( $|\vec{b}| = 0.55 \text{ nm}$ ) erwartet (kürzester Gittervektor).

Versetzungen in kristallinem  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und möglicherweise auch in  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gehören zu einem Burgers - Vektor größer als  $d_{Grenz} = 2.04 \text{ \AA}$ . Da die zum Gleiten von Versetzungen erforderlichen (222)- und (111)-Netzebenen für Dünnschicht Nr. 1 nicht beobachtet wurden bestand dieser Gleitmechanismus im Gegensatz zu der, von Snyder untersuchten  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Struktur mit  $d_{Grenz|Snyder} = 2.28 \text{ \AA}$  nicht. Somit wird Deformation durch Versetzungsgleiten für Dünnschicht Nr. 1 nicht erwartet.

Für die Deformation von feinkörnigem Aluminiumoxid ist Superplastizität von Bedeutung. Sakuma [131] untersuchte mit TEM EDX Superplastizität von gesintertem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> abhängig vom Zr Anteil an den Korngrenzen. Er zeigte, dass undotiertes Aluminiumoxid durch Superplastizität deformiert und Zr-Atome die Korngrenzendiffusion und somit das Fließverhalten reduzierten.

Bei superplastischem Deformationsverhalten ist ein hoher Anteil an plastischer Deformation möglich, bevor sich Risse bilden. Genau diese höhere Risszähigkeit des untersuchten Dünnschicht im Vergleich zu kristallinem CVD  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist vorteilhaft für die Anwendung der ungeordneten, im DMS abgeschiedenen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Struktur als Verschleißschicht. Eine detaillierte Analyse anhand FIB präparierter REM Querschnittsabbildungen von Härteeindrücken wird im Kapitel 8 diskutiert.

Wärmeleitfähigkeit:

Das Elektronenbeugungsbild des Dünnsfilms Nr. 1 zeigt eine Kristallstruktur im Übergangsbereich zwischen kristallinem und am-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Wärmeleitfähigkeit eines  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Einkristalls ist  $\lambda = 33$  W/(mK) bei 300 K in der Basalebene und  $\lambda = 35$  W/(mK) in (0001)-Richtung [132]. Die Wärmeleitfähigkeit von am-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei 300 K beträgt  $\lambda = 2$  W/(mK) [133]. Somit ist die Wärmeleitfähigkeit für am-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wesentlich kleiner als die Wärmeleitfähigkeit von kristallinem  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Typisch für am-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist die geringe thermische Leitfähigkeit bei niedrigen Temperaturen. Selinger and Cahill [134] bestimmten die Wärmeleitfähigkeit mit der  $3\text{-}\omega$ -Methode zwischen 20 K und 2000 K an einem Saphir Einkristall, CVD abgeschiedenem  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einer Korngröße von  $\sim 2$   $\mu\text{m}$ ,  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einer Korngröße von  $\sim 2$   $\mu\text{m}$  und PVD abgeschiedenem am-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die thermische Leitfähigkeit von  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> war um einen Faktor drei kleiner als die von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Leider bestand kein Zugang zu laserreflektiven Methoden oder zu der  $3\text{-}\omega$ -Methode, um für die Wärmeleitfähigkeit der abgeschiedenen Dünnsfilme Messwerte zu erhalten.

Im Vergleich zu kristallinem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde für Dünnsfilm Nr. 1 eine maßgeblich geringere Wärmeleitfähigkeit erwartet, aufgrund der kleinen Korngröße in Kombination mit der nahezu amorphen Kristallstruktur.

## 7 Dünnschichten im $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ System

### 7.1 Kristallines, druckverspanntes $\text{Cr}_2\text{O}_3$

#### 7.1.1 Phasenanalyse durch Röntgenbeugung

Um die Röntgendiffraktogramme der  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  Dünnschichten Nr. 4 (rot) und Nr. 6 (blau) zu vergleichen, wurden die Röntgenintensitäten in Abbildung 45 jeweils auf den Bragg Winkel von  $39.27^\circ$  normiert. Dies entspricht der (104)-Orientierung von  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . Der Dünnschicht Nr. 4 wurde bei einer Substratvorspannung von  $-150\text{ V}$  (Schichtdicke  $1.8\ \mu\text{m}$ ), der Dünnschicht Nr. 6 bei einer Substratvorspannung von  $-100\text{ V}$  (Schichtdicke  $1.3\ \mu\text{m}$ ) abgeschieden.

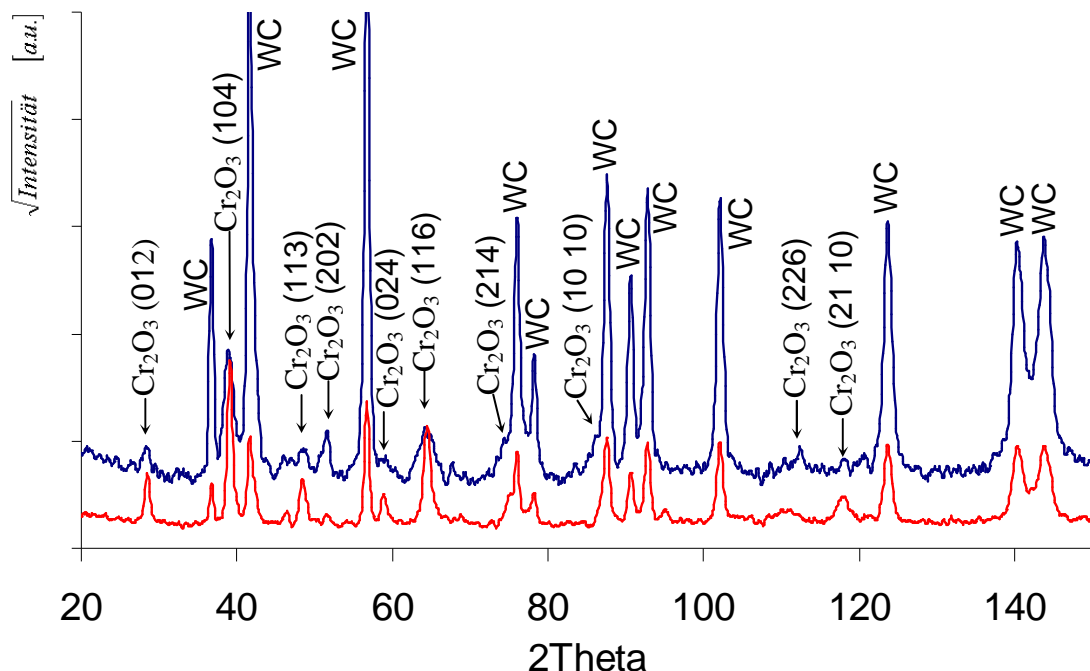
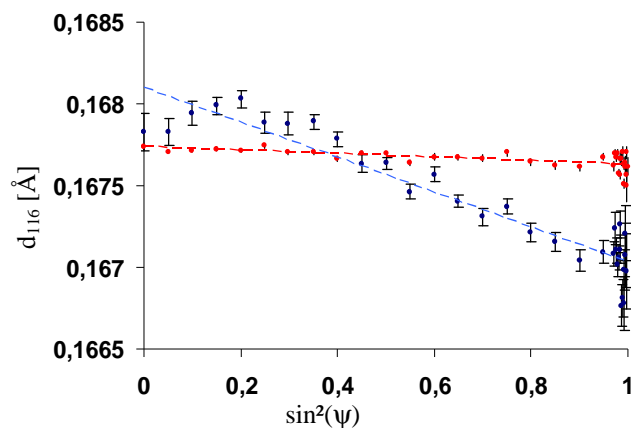


Abbildung 45:  $2\theta$  Übersichtsdiffraktogramme der Chromoxidschichten akquiriert mit einer  $\text{Co-K}\alpha$  Strahlung, blau: Dünnschicht Nr. 4, rot: Dünnschicht Nr. 6. Eingezeichnet sind die Miller Indizes von  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (PDF 00-038 1479) und WC (PDF 00-025-1047).

Abbildung 45 zeigt sowohl die hexagonale WC-Phase (Substrat, siehe Tabelle 42) als auch die rhomboedrische  $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  Phase (Schicht, siehe Tabelle 42) für die Dünnschichten Nr. 4 und Nr. 6. Die rhomboedrische  $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  Phase (Raumgruppe Nr. 167, Gitterparameter  $a = 2.906 \text{ \AA}$  und  $c = 2.838 \text{ \AA}$ ) wurde eindeutig als Hauptbestandteil der Dünnschichten Nr. 4 und Nr. 6 nachgewiesen. Der Anteil weiterer Chromoxidphasen lag unterhalb der Nachweisgrenze von XRD. Das Chromoxid zeigte im Vergleich zu Dünnschicht Nr. 1 eine höhere Kristallinität aufgrund der hohen Intensität und der geringeren Halbwertsbreite der Reflexe bei der Röntgenbeugung.

Abhängig von der Substratvorspannung änderten sich die Beugungsintensitäten einzelner Reflexe. Bei Dünnschicht Nr. 4 zeigte der (202)-Reflex im Gegensatz zu den mit (012), (113) und (2110) indizierten Reflexen eine höhere Intensität.

Es wurden Spannungsmessungen an den Chromoxid dünnschichten nach der  $\sin^2\psi$ -Methode durchgeführt. In Abbildung 46 sind die zu den (116) Reflexen von  $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  gehörenden Netzebenenabständen für unterschiedliche Kippwinkel  $\psi$  aufgetragen. Nur geringfügige Abweichungen zwischen den Messdaten und der angepassten Ausgleichsgeraden waren zu erkennen, siehe Abbildung 46. Demzufolge gab es, mit zunehmender Eindringtiefe der Röntgenstrahlung, keinen starken Gradienten in den Filmeigenschaften der  $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  Phase. Während für Dünnschicht Nr. 6 ein geringes Druckeigenspannungsniveau von  $-90 \pm 15 \text{ MPa}$  gemessen wurde, zeigte Dünnschicht Nr. 4 Druckeigenspannung von  $-960 \pm 55 \text{ MPa}$ , d.h. durch die Substratvorspannung nahmen die Druckeigenspannungen um  $870 \text{ MPa}$  zu.



Dünnschicht Nr.	4	6
$-s_1$ [MPa <sup>-1</sup> ]	$1.2 \cdot 10^{-6}$	$1.2 \cdot 10^{-6}$
$1/2s_2$ [MPa <sup>-1</sup> ]	$8.6 \cdot 10^{-6}$	$8.6 \cdot 10^{-6}$
$\sigma_{11}$ [MPa]	$-962 \pm 55$	$-90 \pm 15$

Abbildung 46: Messdaten der Eigenspannungsanalyse nach der  $\sin^2\psi$ -Methode für die  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Dünnschichten, blau: Dünnschicht Nr. 4, rot: Dünnschicht Nr. 6.

Tabelle 23: Schichteigenspannung  $\sigma_{11}$  durch Auswertung der  $d_{116} - \sin^2(\psi)$ -Auftragung aus Abbildung 46. Diffraktionselastische Konstanten (DEK)  $s_1$  und  $s_2$  nach [35].



## 7.1.2 TEM-Analyse

### 7.1.2.1 TEM Beugung HF- und DF-Abbildung

Abbildung 47a zeigt eine HF-Abbildung der QS-TEM Probe des Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dünnschicht in der stängelartige Wachstum der Schicht zu beobachten war. Die Länge der Stängel, gemessen durch ergänzende TEM DF-Abbildungen war ca. ~ 1.5 µm und der Durchmesser der Stängel war ~ 120 nm. Abbildung 47b zeigt unterschiedliche Kontraste innerhalb der einzelner Körner. Ursache für diesen Beugungskontrast (vergl. Kapitel 42) waren Kristallbaufehler die in großer Dichte vorhanden waren.

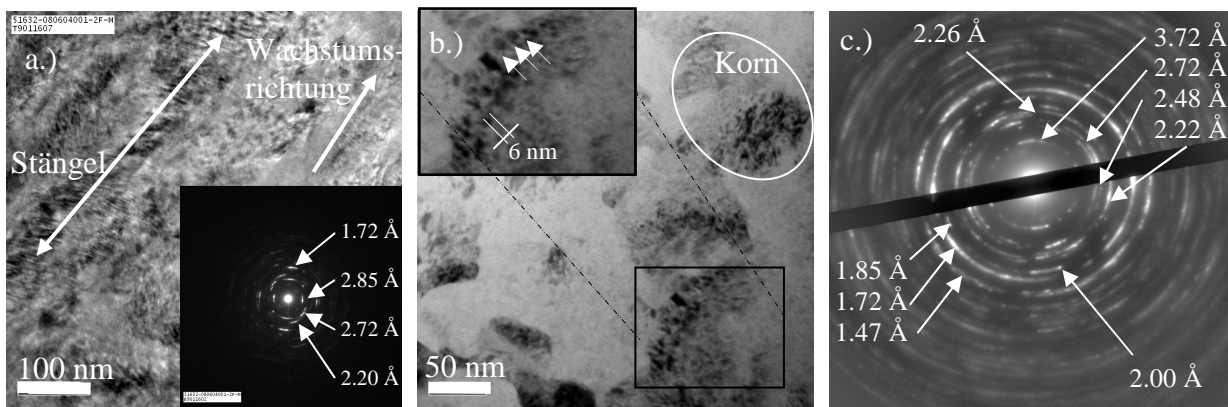


Abbildung 47: TEM Analyse der Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dünnschichten, a.) HF-Abbildung, Dünnschicht Nr. 5, QS-TEM Probe, b.) HF-Abbildung, Dünnschicht Nr. 4, QS-TEM Probe und c.) energiegefiltertes Elektronenbeugungsbild, Dünnschicht Nr. 4.

Abbildung 47c zeigt das energiegefilterte TEM Beugungsbild von Dünnschicht Nr. 4. Die gemessenen Netzebenenabstände in Tabelle 24 wurden mit Hilfe der Kameralänge *CL* (290 mm) und der Wellenlänge  $\lambda$  der Elektronen aus dem TEM Beugungsbild bestimmt. Übereinstimmend mit der Röntgenbeugung (Abbildung 45) traten auch im TEM Beugungsbild alle mit hoher Beugungsintensität erwarteten Reflexe der  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Phase auf, siehe Tabelle 24. Insbesondere auch Reflexe, die zu größeren Netzebenenabständen, wie beispielsweise  $d = 3.72 \text{ \AA}$ , gehörten. Dies war für Dünnschicht Nr. 1 nicht der Fall.

TEM Elektronenbeugung ist empfindlich gegenüber geringen Anteilen an Fremdphasen, so wurden Beugungsreflexe zu den Netzebenenabständen 1.72 Å, 1.61 Å, 1.34 Å, 1.24 Å bestimmt, die nicht zur  $\alpha$ -Phase von Chromoxid gehörten. Gegenstand der Diskussion in Abschnitt 6.2.2 ist der Vergleich dieser Netzebenenabstände mit weiteren Chromoxidphasen, da es neben der  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Phase keine zufriedenstellende und eindeutige Zuordnung zu weiteren Chromoxidphasen gab.

$d [\text{\AA}]$	3.71	2.72	2.48	2.22	1.85	1.72	1.61	1.47	1.34	1.24
$d_{\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3} [\text{\AA}]$	3.63	2.66	2.47	2.26	1.81			1.46		
$(hkl)$	(012)	(104)	(110)	(006)	(024)			(214)		

Tabelle 24: Durch Elektronenbeugung gemessene Netzebenenabstände des Dünnschicht Nr. 4, im Vergleich zu den zu intensiven Reflexen von  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gehörenden Netzebenenabstände (PDF 00-038-1479).

Dünnschicht Nr. 5 wurde mit EEL LowLoss Spektroskopie und mit EEL CoreLoss Spektroskopie (Cr- $M_{23}$ , O-K und Cr- $L_{23}$  Kanten) untersucht. Die Messdaten der binären Chromoxidphase in Abbildung 48a und b dienen als Referenz für die Auswertung der EELS Analysen der chromhaltigen Dünnschichten Nr. 7 und Nr. 9.

Mit Hilfe des LowLoss Spektrums wurde eine Plasmonenenergie von 24 eV bestimmt, bei 10 eV war ein weiterer Peak im LowLoss Spektrum vorhanden. Mess- und Präparationsartefakte wurden ausgeschlossen, da unterschiedlich dicke Probenstellen untersucht wurden. Um in der Diskussion die gemessenen Spektren mit der Literatur zu vergleichen wurde in Abbildung 48b sowohl das EEL CoreLoss Spektrum des Dünnschicht Nr. 3 (grünes Spektrum) als auch das Spektrum einer  $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  Referenzprobe (blaues Spektrum) dargestellt. Das Referenzspektrum wurde von Brydson [135] an einem Philips CM200 mit einer Energieauflösung von 0.8 eV an einer pulverförmigen  $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  Probe akquiriert.

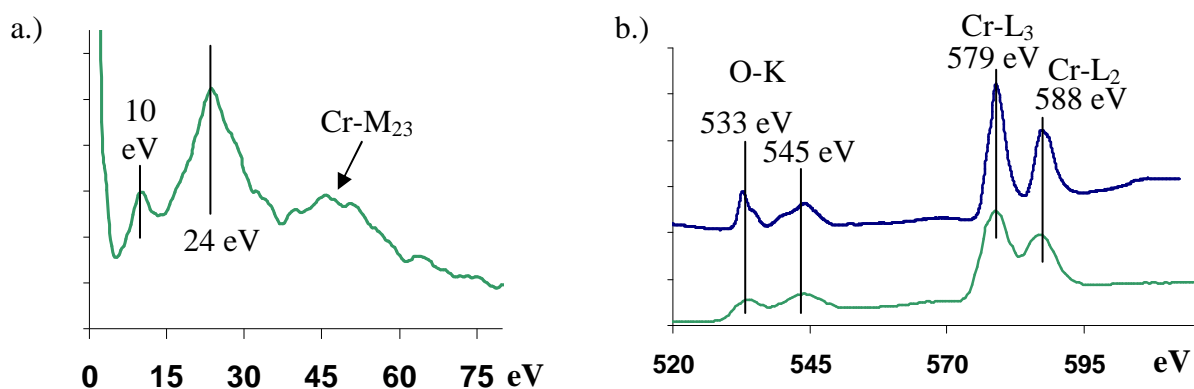


Abbildung 48: a.) EEL LowLoss Spektrum, Dünnschicht Nr. 4, OP-TEM Probe b.) EEL CoreLoss Spektrum der O-K und Cr- $L_{23}$  Kanten, Dünnschicht Nr. 4 (grün) und einer  $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  Referenzprobe (blau) [135].

Ergänzend wurden TEM EDX Messungen durchgeführt, in allen TEM EDX Spektren war die Ar- $K_{\alpha}$  Ionisationskante mit einem Verhältnis der Peak- zu Untergrundintensität größer drei vorhanden, so dass Ar eindeutig nachgewiesen wurde. Die Zusammensetzung des Dünnschicht Nr. 4 ergab:  $c_{Ar} = 1.3 \pm 0.8$  at% und  $c_{Cr} = 98.8 \pm 1.1$  at%, das Verhältnis von  $c_{Cr}$  zu  $c_{Ar}$  war 82, ohne Berücksichtigung des Sauerstoffes.

### 7.1.3 Kristallstruktur und chemische Zusammensetzung

Mittels XRD wurde für Dünnschicht Nr. 4 und Nr. 6 ein hoher Anteil an  $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nachgewiesen.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  wurde in einem breiten Prozessfenster (z.B. Substrattemperatur, Substratvorspannung...) kristallin abgeschieden. Eine mögliche Ursache für die hohe Kristallinität ist die geringe Anzahl unterschiedlicher Chromoxidphasen im Vergleich zur Phasenvielfalt des Aluminiumoxids, siehe Abschnitt 3.2. Für die  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Phasen zeigte Elloitt [10] mittels DFT, dass innerhalb der  $\gamma$ -Serie 15 unterschiedliche Konfigurationen existieren, die sich jeweils um weniger als 1 eV pro Einheitszelle unterscheiden.

Röntgenbeugung war nicht ausreichend zur Charakterisierung der Kristallstruktur der Chromoxid dünnschichten, da die feinkristallinen, mit TEM Elektronenbeugung nachweisbaren, Phasen im Röntgenspektrum nicht beobachtet wurden.

Um die Kristallstruktur der Fremdphasen aus den Elektronenbeugungsbildern zu bestimmen, wurden die gemessenen Netzebenenabstände des Dünnschicht Nr. 4 mit den in der Literatur

beschriebenen Fremdphasen verglichen [136, 137], siehe Tabelle 25. Sowohl für kubisches CrO, tetragonales CrO<sub>2</sub> und orthorhombisches CrO<sub>3</sub> fehlten, nach Tabelle 25, mehrere intensive Beugungsreflexe. Die gemessenen Reflexe konnten mit einer Phase alleine nicht identifiziert werden und gehören mehreren Phasen an.

	Reflexe für die es Übereinstimmung gab		Reflexe die im Beugungsbild fehlten		Zusätzliche Reflexe im Beugungsbild
	<i>d</i> [Å]	<i>hkl</i> (Intensität)	<i>d</i> [Å]	<i>hkl</i> (Intensität)	<i>d</i> [Å]
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (PDF 00-038-1479)	3.63	012 (73)	2.18	113 (35)	1.72
	2.66	104 (100)	1.67	116 (87)	1.61
	2.47	110 (93)			1.34
	2.26	006 (21)			1.24
	1.81	024 (38)			
	1.46	214 (28)			
CrO (PDF 00-006-0532)	1.71	422 (20)	2.95	220 (40)	1.34
	1.61	511 (40)	2.09	400 (40)	
	1.48	440 (60)			
CrO <sub>2</sub> (PDF 00-09-0332)	1.63	211 (75)	3.11	110 (100)	1.72
	1.31	301 (25)	2.12	111 (20)	
	1.22	202 (5)			
CrO <sub>3</sub> (PDF 00-032-0285)	1.71	204 (5)	4.19	011 (90)	1.24
	1.61	051 (3)	3.43	120 (100)	
	1.35	133 (6)	3.38	111 (65)	

Tabelle 25: Vergleich von Netzebenenabständen des Dünnschicht Nr. 4, OP-TEM Probe, mit den tabellierten Werten der Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CrO, CrO<sub>2</sub> und CrO<sub>3</sub> Phasen.

In der aktuellen Literatur zu Chromoxidfilmen [11, 36, 37, 61, 136], die mittels unterschiedlichen PVD Verfahren abgeschieden wurden, wie Single Magnetron Sputtern oder HF-Magnetron Sputtern wurde die  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Phase durch XPS, Röntgen- und Elektronenbeugung experimentell nachgewiesen. Teixeira [137] schied im Single Magnetron Chromoxid dünnschichten ab und wies mit XPS die Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Phase nach. Er diskutierte anhand seiner XPS Messungen CrO<sub>3</sub> als mögliche Fremdphase. Eine Phasenidentifikation mittels XPS, ohne Kombination weiterer Nachweismethoden wie z.B. Beugungsexperimente ist fragwürdig. Machet [138] schied im Single Magnetron Chromoxid bei unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken ab und wies für 0.1 Pa und einer Substrattemperatur von 450 °C kristallines Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach. Er zeigte durch XRD und XPS Messungen die Anwesenheit weiterer Chromoxidphasen, jedoch ohne die Kristallstruktur dieser Chromoxidphasen zu bestimmen und ohne Angaben zu Korngrößen zu machen. Bushan [136] stellte durch HF-Magnetron Sputtern Chromoxidfilme her und bestimmte deren chemische Zusammensetzung mit der Elektronenstrahl Mikrosonde. Das Verhältnis  $c_{Cr}/c_O$  betrug 1.4, der O-Atomzahlanteil war geringer als für Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erwartet und für den Stoffmengenanteil an Argon gibt es keinen Hinweis. Daraus schlussfolgerte er, dass neben  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> weitere Cr-reiche Fremdphasen vorlagen, die nicht näher spezifiziert wurden. Er bestimmte die Korngröße der  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Phase im  $\mu$ m-Bereich durch Auswertung von Röntgendiffraktogrammen mit Hilfe der Scherrer-Gleichung. Zum Vergleich hatten die Stängel des Dünnschicht Nr. 4 eine Länge von 1.5  $\mu$ m und einen Durchmesser von  $\sim$  120 nm.

Die Arbeiten [136, 137, 138] zeigten einheitlich, dass (i) die Chromoxidfilme kristallines  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beinhalteten und (ii) mindestens eine weitere Chromoxidphase nachgewiesen wurde, ohne deren Kristallstruktur eindeutig zu bestimmen.

Bei der Abscheidung von Chromoxid-Dünnschichten mittels DMS bildeten sich neben der gewünschten  $\alpha$ -Phase weitere metastabile Sekundärphasen. Mögliche Ursache war die geringe Energie der beim Kathodenzerstäuben herausgelösten Atome oder Ionen. Folglich trafen genügend Atome auf das Substrat, deren Energie nicht zur Bildung von  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ausreichte. Um  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> einphasig zu erhalten kann die Energie der Metallatome bzw. der Metallionen beispielsweise durch Kombination unterschiedlicher PVD – Verfahren erhöht werden [139]. Hierzu wurden ergänzende Dünnschichten abgeschieden indem Lichtbogenverdampfer und das duale Magnetron simultan betrieben wurden. Im Röntgendiffraktogramm traten Beugungsreflexe der  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Phase mit einer, im Vergleich zu Dünnschicht Nr. 4 höheren Intensität und geringeren Halbwertsbreite auf. Der Zusammenhang zwischen Fremdphasen und mechanischen Eigenschaften der abgeschiedenen Dünnschichten wird in Abschnitt 7.1.4 diskutiert.

Wang [11] schied im Single Magnetron PVD Verfahren Chromoxidschichten bei unterschiedlichen Substratvorspannungen ab. Bei einer Substratvorspannung von -70 V erhielt er für  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> die (0001) Vorzugsorientierung, bei einer Substratvorspannung von -120 V war keine Textur vorhanden. Die Anisotropie der Kristallstruktur von Chromoxid ( $c/a < 1.66666$ ) war eine mögliche Ursache für das Aufwachsen des Dünnschicht mit einer Vorzugsorientierung, siehe Abbildung 45. Auch für die in dieser Arbeit abgeschiedenen Chromoxidfilme war ein Einfluss der Substratvorspannung auf die Vorzugsorientierung zu beobachten. Weiter zeigte Wang eine Zunahme der, durch Röntgendiffraktometrie gemessenen, intrinsischen Spannungen. Für die hier untersuchten Dünnschichten, abgeschieden mit einer Substratvorspannung von -150 V anstelle von -100 V, wurde eine um 870 MPa höhere Druckeigenspannung gemessen.

Ursache für die zunehmende Schichteigenspannung war der erhöhte Energieeintrag auf der Substratoberfläche, bedingt durch den Beschuss mit Ar-Ionen [78]. Es handelte sich nicht um eine Filmabscheidung im thermodynamischen Gleichgewicht. Für diesen Fall werden folgende, durch Abkühlen induzierte Zugspannungen erwartet:

$$\sigma_{th} = (\alpha_f - \alpha_s) \Delta T \frac{E_f}{1 - \nu_f} \quad \text{Gl. 23}$$

$\alpha_{f,s}$  ( $\alpha_f = 8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_s = 5.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [140]) sind die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Dünnschichten und der Hartmetallsubstrate,  $\nu_f$  ist die Poisson Zahl und  $E_f$  ist der Elastizitätsmodul der Dünnschichten. Durch Abkühlen um  $\Delta T = 530 \text{ K}$  beträgt die berechnete Zugspannung 200 MPa, jedoch wurden Druckeigenspannungen für die Dünnschichten Nr. 4 und Nr. 6 nachgewiesen.

Die chemische Zusammensetzung zeigte für Dünnschicht Nr. 4 einen geringen Stoffmengenanteil an Argon, da in der aus kristallinem  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bestehenden Hauptphase kein Argon löslich ist. Dies war anders bei Dünnschicht Nr. 1 mit der pseudo  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Struktur die nur stabil ist, wenn neben Al-Atomen zusätzlichen Kationen wie z.B. Argon vorhanden sind.

Die O-K und Cr-M<sub>23</sub> Kanten des Dünnschicht Nr. 4 sind in Abbildung 48b im Vergleich zur Literatur [135] dargestellt. Sowohl die Phasenvielfalt, als auch die um  $\sim 0.3 \text{ eV}$  geringere Energieauflösung könnten die breiten Peaks im EEL Spektrum des Dünnschicht Nr. 4 verursachen. Die Lage der Cr-L Kante (579 eV) und das Intensitätsverhältnis der Cr-L<sub>3</sub> Kante zur Cr-L<sub>2</sub> Kante von 1.6 entspricht dem von Chrom mit der Oxidationszahl 3+ erwarteten

Energieverlust und Intensitätsverhältnis, siehe Abbildung 20. Salaita [33] bestimmte mit LowLoss Spektroskopie an  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine Anregung bei 10 eV, neben der Plasmonenenergie von 24.4 eV, siehe Abbildung 21. Für Dünnsfilm Nr. 4 wurde eine Plasmonenenergie bestimmt, die nahe dem Wert von  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lag.

Da  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Hauptbestandteil des Dünnsfilms Nr. 4 bei der Strukturanalyse identifiziert wurde sind die EELS Ergebnisse, wie erwartet, in Übereinstimmung mit Spektren und Plasmonenenergien aus der Literatur zu  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 7.1.4 Einfluss der Kristallstruktur auf die mechanischen Eigenschaften

Die zu den bevorzugten Gleitebenen ((01 $\bar{1}$ 2), (0  $\bar{2}$ 10) und (0001), [141]) gehörenden Netzebenenabstände traten im TEM-Elektronenbeugungsbild des Dünnsfilms Nr. 4 auf. Als Konsequenz war Versetzungsgleiten ein möglicher plastischer Deformationsprozess. Dies war für die Dünnsfilme mit pseudo  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Struktur nicht der Fall. Unterstützt wurde die plastische Deformation durch Versetzungsgleiten des Dünnsfilms Nr. 4 durch die, im Vergleich zu Dünnsfilm Nr. 1, größeren Körner.

In Kapitel 8 wird der Einfluss der Mikrostruktur auf die mechanischen Eigenschaften der Chromoxid dünnsfilme diskutiert. Der Zusammenhang zwischen der Mikrostruktur und den erwarteten mechanischen Eigenschaften wurde in Tabelle 26 zusammengefasst.

Messgröße	Zusammenhang Filmabscheidung	Einfluss der Kristallstruktur auf die mechanischen Eigenschaften
Vorzugsorientierung	einstellbar durch Substratvorspannung	- Geringe plastische Deformation bei günstiger Orientierung von Last und Netzebenen.
Filmeigenstressungen	einstellbar durch Substratvorspannung	- Schließen von Mikrorissen. - Filmdelamination bei zu hohen Druckeigenstressungen.
Phasenvielfalt	Unter Verwendung des DMS war es nicht möglich Prozessparameter zu finden, um $\alpha$ -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> einphasig abzuscheiden.	- Metastabile Phasen als Zentren für die Rissbildung. - Metastabile Cr-reiche Phasen nahe dem Substrat führen zur Delamination des Dünnsfilms.

Tabelle 26: Zusammenhang zwischen Kristallstruktur, Filmherstellung, mechanische Eigenschaften für die Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dünnsfilme.



## 7.2 $(\text{AlCr})_2\text{O}_3$ Dünnschichten mit pseudo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Kristallstruktur

### 7.2.1 Vorcharakterisierung durch REM und XRD

In diesem Abschnitt wurde dem DMS  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Dünnschicht Nr. 1 Chrom hinzugelegt und daraus OP-Proben (Dünnschicht Nr. 7) und QS-Proben (Dünnschicht Nr. 8) für das TEM präpariert. Die Messergebnisse wurden mit dem binären Randsystem des DMS  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  Dünnschichts Nr. 4 verglichen.

Die REM Abbildung 49b zeigt die Topographie des Dünnschichts Nr. 7. Im Vergleich zur Topographie des Dünnschichts Nr. 1 waren nur geringe Unterschiede zu erkennen. Riefen der polierten Hartmetallsubstrate wurden jeweils durch die Schicht hindurch abgebildet. Weiter waren in beiden Schichten punktförmige Vertiefungen (Schichtdefekte) vorhanden. Die Oberfläche des Dünnschichts Nr. 7 unterschied sich maßgeblich von Dünnschicht Nr. 4, durch Plateaus unterschiedlicher Höhe, die auf Schichtabplatzungen zurückzuführen waren, siehe Abbildung 49c. Weiter zeigte der Dünnschicht Nr. 4 eine feinkristalline Struktur mit einer Korngröße von  $\sim 500$  nm.

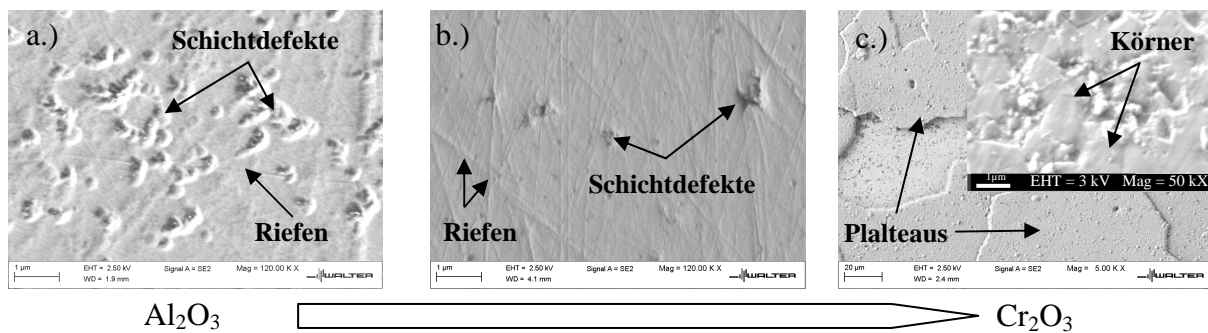


Abbildung 49: Vergleich von Dünnschichtoberflächen, abhängig von der chemischen Zusammensetzung. a.) Dünnschicht Nr. 1, b.) Dünnschicht Nr. 7 und c.) Dünnschicht Nr. 4.

Ergänzend wurden für den Dünnschicht Nr. 7 10 SEM EDX Punktspektren akquiriert, ohne Berücksichtigung des Sauerstoffs ergab sich folgende Zusammensetzung:  $c_{\text{Al}} = 70.9 \pm 1.2$  at%,  $c_{\text{Cr}} = 23.2 \pm 1.1$  at% und  $c_{\text{Ar}} = 5.9 \pm 0.4$  at%.

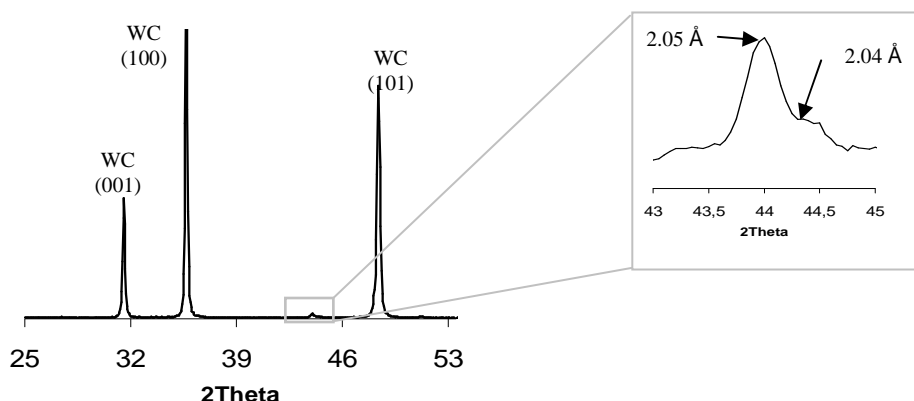


Abbildung 50: Diffraktogramm des Dünnschichts Nr. 7. Rechts ist ein Auszug des Winkelbereichs von  $43^\circ$  bis  $45^\circ$  zu sehen.

Abbildung 50 zeigt das Röntgendiffraktogramm des Dünnschichts Nr. 7, akquiriert mit  $\text{Cu-K}\alpha$  Strahlung. Alle intensiven Reflexe der WC-Phase wurden indiziert. Für Winkel zwischen  $43^\circ$  und  $45^\circ$  zeigt die Detailansicht Reflexe bei  $2.05 \text{ \AA}$  und bei  $2.04 \text{ \AA}$ . Sowohl die (220)-

Orientierung von Kobalt (PDF 00-005-0727) als auch die (400)-Orientierung von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (PDF 00-050-0741) konnten dem Reflex bei  $2.04 \text{ \AA}$  bzw.  $2.05 \text{ \AA}$  zugeordnet werden. Die geringe Anzahl an Reflexen der XRD Untersuchungen reichten nicht aus, um die Kristallstruktur des Dünnschicht zu bestimmen. Deshalb waren TEM Analysen erforderlich.

## 7.2.2 TEM Abbildungen und energiegefilterte Beugung

Abbildung 51 zeigt TEM HF- und DF-Abbildungen der OP- und der QS-TEM Probe des  $(\text{AlCr})_2\text{O}_3$ -Dünnschicht. Es war stängeliges Schichtwachstum zu sehen und die Stängel hatten eine Länge größer als  $800 \text{ nm}$  und einen Durchmesser kleiner als  $100 \text{ nm}$ , siehe Abbildung 51.

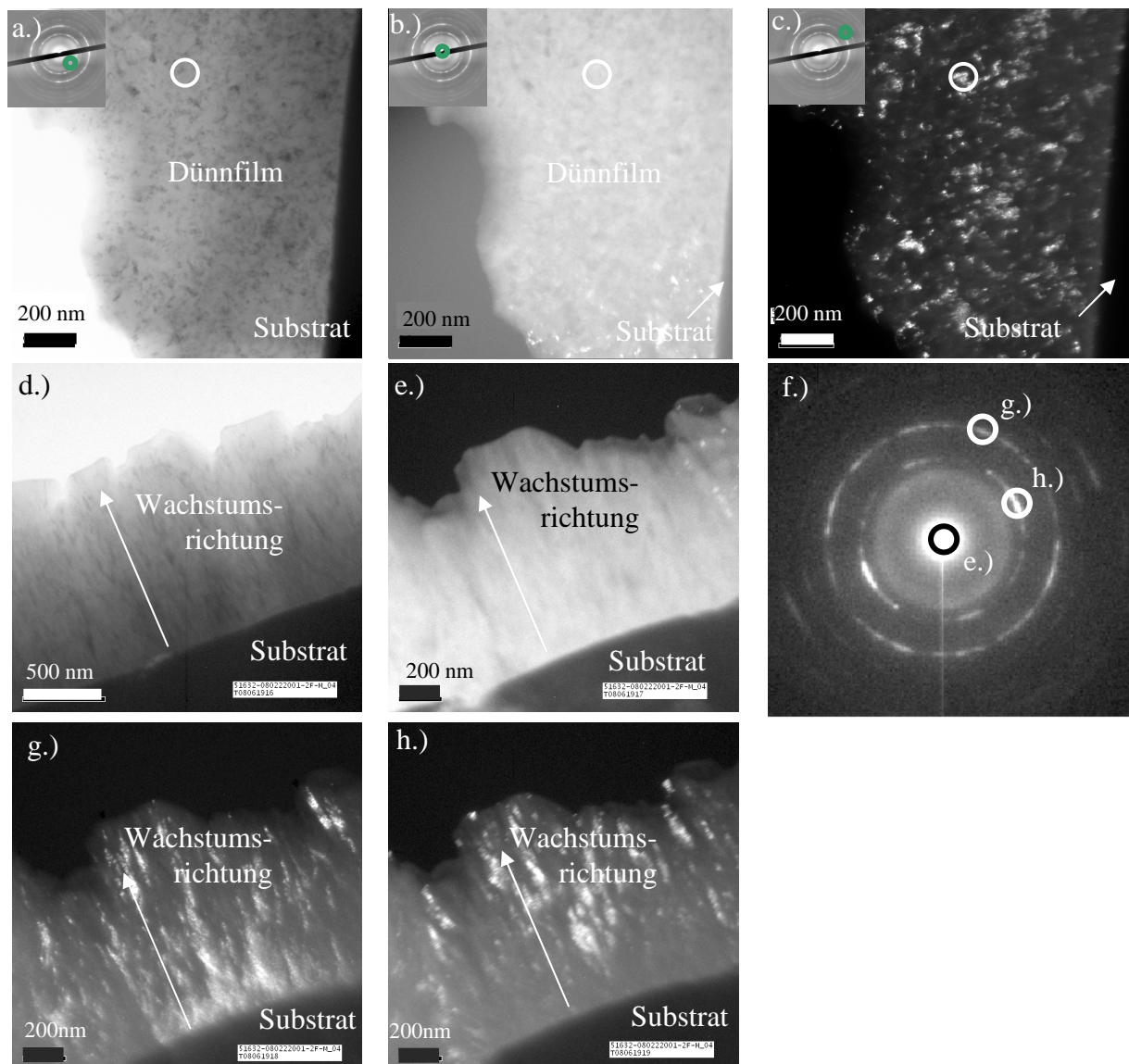


Abbildung 51: TEM Untersuchung des  $(\text{AlCr})_2\text{O}_3$ -Dünnschicht, a bis c: OP-TEM Probe, d bis h: QS-TEM Proben.  
 a, d.) HF-Abbildung, Objektivblende über dem Nullstrahl zentriert  
 b, e.) DF-Abbildung, Objektivblende über dem amorphen Beugungssignal zentriert  
 c, g.) DF-Abbildung, Objektivblende über dem ersten Beugungsring zentriert  
 h.) DF-Abbildung, Objektivblende ist über dem zweiten Beugungsring zentriert  
 f.) Beugungsbild, nicht energiegefiltert, gekennzeichnet sind die Positionen der Objektivblende zur Akquisition der DF-Abbildungen b.), d.) und e.)



Die Kombination der TEM DF-Abbildungen zu unterschiedlichen Streuwinkeln führte auf ein, zu Dünnschicht Nr. 1 analoges Messergebnis, siehe Kapitel 6.1. In den Körnern wurde die fehlende lang reichweitige Ordnung nachgewiesen, indem Körner zum typisch amorphen Beugungssignal bei kleinen Streuwinkeln und gleichzeitig zu den, für kristalline Strukturen typischen, punktförmigen Beugungsreflexen bei großen Streuwinkeln im TEM Beugungsbild beitrug.

In Abschnitt 6 wurde für Dünnschicht Nr. 1, der Vorteil energiegefilterter Beugungsbilder diskutiert. Zu diesen energiegefilterten Beugungsbildern trugen ausschließlich Elektronen mit geringem Energieverlust bei (engl.: energy-filtered zero-loss pattern).

Für Dünnschicht Nr. 7 wurden in Abbildung 52b die Beugungsintensitäten zu variierenden Energieverlusten (0 eV, 10 eV und 25 eV) bei einer konstanten Spaltbreite von 7 eV verglichen um für die ausgewählten Energieverluste den Beitrag inelastisch gestreuter Elektronen zur Beugungsintensität bestimmen zu können. Die radialen Intensitätsprofile wurden jeweils auf die zum Netzebenenabstand von  $1.47 \text{ \AA}$  gehörende Intensität normiert. Es war zu sehen, dass mit steigendem Energieverlust die Halbwertsbreite der Reflexe zunahm. Der zum Beugungsbild beitragende Anteil inelastisch gestreuter Elektronen, mit einem definierten Energieverlust, folgt aus dem ZeroLoss Spektrum in Abbildung 55a. Beispielsweise war ein hoher Anteil inelastisch gestreuter Elektronen mit einem Energieverlust von 24 eV im ungefilterten Beugungsbild vorhanden, im Vergleich zu Elektronen mit einem Energieverlust von 10 eV. Als Schlussfolgerung wurde durch Energiefilterung, selbst für eine relativ groß gewählte Spaltbreite von beispielsweise 7 eV, die Qualität der Beugungsbilder maßgeblich verbessert. Ab einem Energieverlust von 10 eV waren die Reflexe bei  $4.55 \text{ \AA}$  und  $1.5 \text{ \AA}$  nicht mehr zu erkennen.

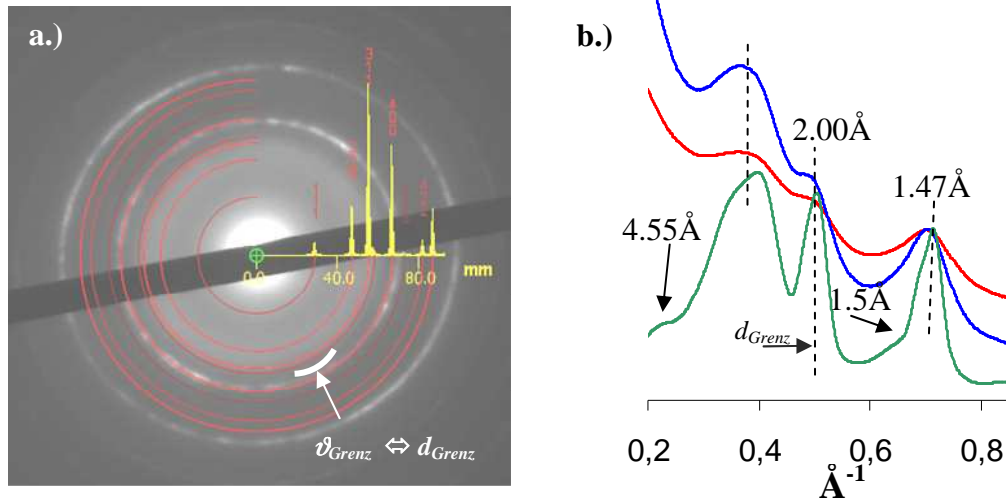


Abbildung 52: Elektronenbeugung an Dünnschicht Nr. 7, OP-TEM Probe. a.) energiegefiltertes Beugungsbild mit den theoretischen Intensitäten von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , beschrieben als defekte Spinel Struktur (PDF 00-50-0741). b.) radiale Intensitätsprofile zu unterschiedlichen Energieverlusten: 0 eV (grün), 10 eV (blau) 25 eV (rot) und einer Energiespaltblende von 7 eV.

Abbildung 52a zeigt das energiegefilterte Beugungsbild (Energieverlust 0 eV, Spaltbreite 7 eV) des Dünnschicht Nr. 7. Zum Vergleich sind die Beugungsintensitäten von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (PDF 00-50-0741), beschrieben als defekte Spinel Struktur [20], eingezeichnet.

Für eine quantitative Auswertung des Beugungsbildes wurde das radiale Intensitätsprofil bestimmt (Abbildung 53) und mit den Messdaten des Dünnschicht Nr. 1 verglichen. Gaußfunktionen wurden an die Intensitätsfunktionen angenähert, siehe Abbildung 53. Für die Raumfrequenzen zwischen  $0.25 \text{ \AA}^{-1}$  und  $0.45 \text{ \AA}^{-1}$  waren drei Gaußfunktionen für eine gute

Anpassung (blaue Kurve) an die experimentellen Daten (rote Kurve) notwendig. Die daraus resultierenden Beugungsintensitäten und Netzebenenabstände von Dünnfilm Nr. 1 und Nr. 7 sind in Tabelle 27a und b zusammengefasst. Zwei Schlüsselergebnisse wurden extrahiert: (i) Keine Unterschiede in den gemessenen Netzebenenabständen zwischen Dünnfilm Nr. 1 und Nr. 7 wurden durch Elektronenbeugung festgestellt. (ii) Wie für Dünnfilm Nr. 1 wurde auch für Dünnfilm Nr. 7 eine Grenze zwischen dem für amorphe und kristalline Strukturen typischen Beugungssignal eingeführt. Der zugehörige Netzebenenabstand war  $d_{Grenz} = 2 \text{ \AA}$ . Die Konsequenzen von (i) und (ii) bezüglich der Kristallstruktur und der mechanischen Eigenschaften von Dünnfilm Nr. 5 werden in den Kapiteln 7.2.3 und 8 diskutiert.

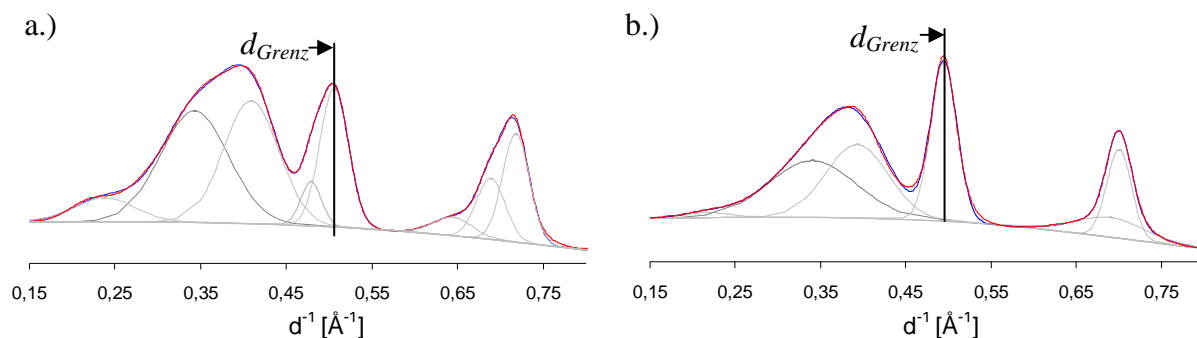


Abbildung 53: Vergleich der radialen Intensitätsprofile der energiegefilterten Beugungsbilder, akquiriert an OP-TEM Proben, a.) Dünnfilm Nr. 7, b.) Dünnfilm Nr. 1, Rot: Messdaten, blau: angenäherte Funktionen und grau: einzelne Gaußfunktionen.

a.)	$d^{-1} [\text{\AA}^{-1}]$	$d [\text{\AA}]$	Peak max.	FWHM
	0.22	4.55	0.15	0.07
	0.34	2.94	0.69	0.11
	0.41	2.43	0.80	0.09
	0.50	2.00	1.00	0.05
	0.68	1.47	0.23	0.09
	0.71	1.41	0.68	0.04

b.)	$d^{-1} [\text{\AA}^{-1}]$	$d [\text{\AA}]$	Peak max.	FWHM
	0.22	4.55	0.03	0.07
	0.34	2.94	0.35	0.12
	0.39	2.56	0.46	0.09
	0.49	2.04	0.99	0.04
	0.69	1.45	0.12	0.09
	0.70	1.41	0.55	0.03

Tabelle 27: Halbwertsbreite FWHM, maximale Intensität der Beugungsreflexe und der Netzebenenabstände, bestimmt aus dem radialen Intensitätsprofil des a.) Dünnfilms Nr. 7, OP-TEM Probe und des b.) Dünnfilms Nr. 1, OP-TEM Probe.

Die quantitative Auswertung der TEM EDX Messungen führte, ohne Berücksichtigung von Sauerstoff, auf die Al-, Ar- und Cr- Anteile des Dünnfilms Nr. 7, siehe Tabelle 28. Das TEM EDX Ergebnis war vergleichbar mit den REM EDX Ergebnissen, folglich konnte ein Ar Einbau während der Probenpräparation ausgeschlossen werden.

Zur Untersuchung der Homogenität wurden 20 Spektren an verschiedenen Stellen des elektronentransparenten Bereichs des Dünnfilms Nr. 7 akquiriert, dabei wurde die Größe der Messsonde zwischen 25 nm und 100 nm variiert. Der homogene Einbau von Cr, Al und Ar in die pseudo  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Struktur von Dünnfilm Nr. 1 wurde durch die geringe Standardabweichung der TEM EDX Messungen nachgewiesen, siehe Tabelle 28. Dabei zeigte sich, dass der Dünnfilm Nr. 7 einen hohen Ar-Anteil von  $\sim 7.4 \text{ at\%}$  enthält. Der hohe Argon Anteil wurde erwartet, da die pseudo  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Struktur des Dünnfilms Nr. 1 ohne Argon nicht stabil ist.

a.)

Sonden- durchmesser [nm]	Al [at%]	Ar [at%]	Cr [at%]
25	65.9(±1.56)	7.6(±0.5)	26.4(±0.7)
50	66.8(±0.5)	6.6(±0.9)	26.5(±0.2)
100	66.1(±1.7)	8.0(±0.9)	25.8(±0.8)

b.)

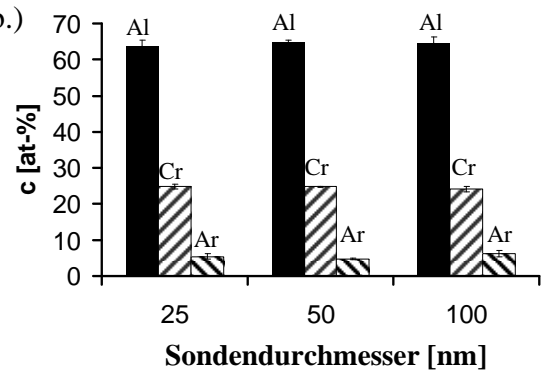


Tabelle 28: a.) TEM EDX Ergebnisse des Dünnfilms Nr. 7 (OP-TEM Probe) für unterschiedliche Sondendurchmesser. b.) Darstellung als Balkendiagramm.

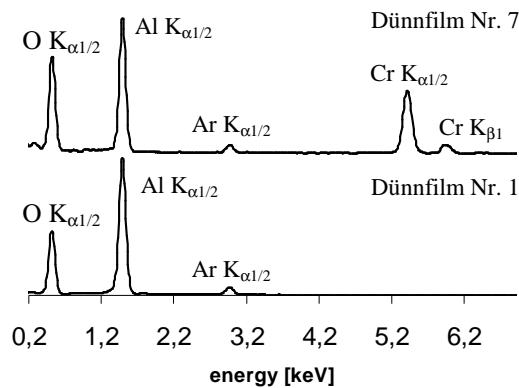


Abbildung 54: TEM EDX Spektrum des Dünnfilms Nr. 7 (OP-TEM Probe), Sondendurchmesser = 50 nm.

Weiter wurde der Dünnfilm Nr. 7 mit EEL LowLoss und CoreLoss Spektroskopie untersucht. Das Ergebnis ist in Abbildung 55 dargestellt und wurde mit den binären Randsystemen (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dünnfilm Nr. 1 und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dünnfilm Nr. 3) verglichen. Der Plasmonenpeak wurde jeweils auf eins normiert. Zu sehen war ein symmetrischer Plasmonenpeak für die Dünnfilme Nr. 1 und Nr. 7. Eine Plasmonenenergie von 24.8 eV wurde für den Dünnfilm Nr. 7 bestimmt. Bedingt durch die Cr-Zugabe verschob sich die Plasmonenenergie des Dünnfilms Nr. 1 (26.1 eV) zu einem kleineren Wert. Die vom Chromoxidfilm bekannte Anregung bei 10 eV (Abbildung 48a) trat bei Dünnfilm Nr. 7 nicht auf.

Für den Cr-haltigen Dünnfilm Nr. 7 war die Cr-M<sub>23</sub> Kante ebenfalls nicht zu sehen, wohingegen die Cr-L<sub>23</sub> Kante klar ersichtlich war, siehe Abbildung 55b. Für den reinen Chromoxid dünnfilm Nr. 4 war sowohl die Cr-M<sub>23</sub> Kante, als auch die Cr-L<sub>23</sub> Kante im EEL Spektrum vorhanden. Unter den Dünnfilmen gab es für die O-K Kante deutliche Unterschiede im Energiebereich zwischen 540 eV und 550 eV. Für den Dünnfilm Nr. 7 waren, im Vergleich zu den Dünnfilmen Nr. 1 und Nr. 4, andeutungsweise zwei Peaks zu erkennen. Im Energiebereich zwischen 550 eV und 570 eV war für die beiden Dünnfilme Nr. 4 und Nr. 7 die kantenferne Struktur weniger ausgeprägt. Die Schlussfolgerungen der EELS Untersuchungen befinden sich im folgenden Kapitel.

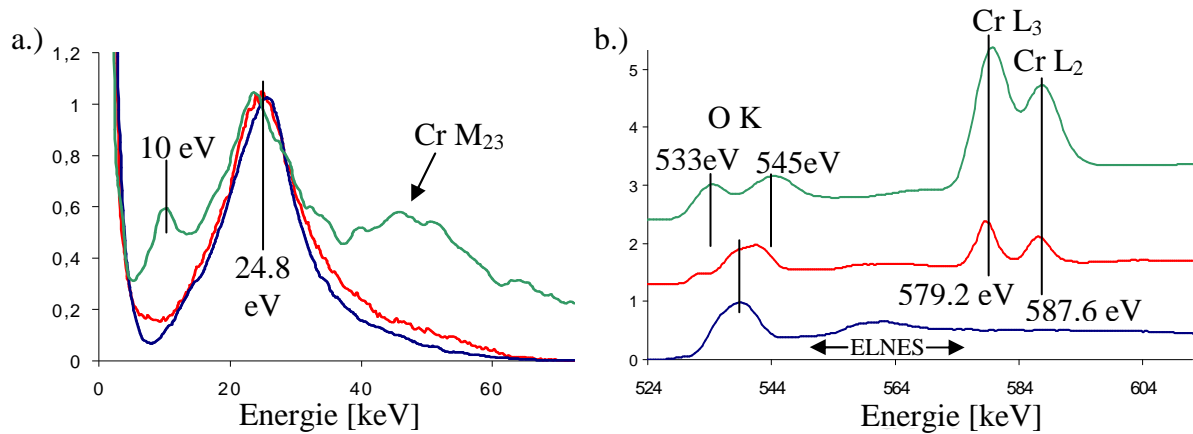


Abbildung 55: Vergleich von EEL Spektren akquiriert an OP-TEM Proben, rot: Dünnschicht Nr. 7, blau: Dünnschicht Nr. 1 und grün: Dünnschicht Nr. 4, a.) ZeroLoss Spektren, b.) O-K und Cr- $L_{23}$  CoreLoss Spektren.

### 7.2.3 Kristallstruktur

Im Vergleich zum Dünnschicht Nr. 1 traten für den Dünnschicht Nr. 7 keine weiteren Beugungsreflexe auf obwohl energiegefilterte Elektronenbeugung eine empfindliche Messmethode zum Nachweis weiterer Phasen ist. Erwartungsgemäß wurde eine, durch Zugabe von Cr-Atomen bedingte Änderung der Netzebenenabstände zu größeren Werten (Vegardsche Regel) nicht mit TEM Elektronenbeugung aufgelöst.

Die Dünnschichten Nr. 1 und Nr. 7 zeigten diffuse Beugungsreflexe in Kombination mit einer hohen Untergrundintensität, siehe Abbildung 53. Da Beugungsreflexe zu großen Netzebenenabständen fehlten wurde dem Dünnschicht Nr. 7 ebenfalls eine ungeordnete Struktur zugeordnet und die Unordnung wurde durch den größten nachweisbaren Netzebenenabstand  $d_{Grenz}$  charakterisiert. Sowohl für Dünnschicht Nr. 1 als auch für Dünnschicht Nr. 7 war  $d_{Grenz} = 2 \text{ \AA}$ . Als Schlussfolgerung wurde keine Änderung der Kristallinität, durch Cr-Beimengung zu Dünnschicht Nr. 1, nachgewiesen. Obwohl Eskolaite dieselbe Kristallstruktur hat wie  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , forderte die Beimengung von Cr zum Dünnschicht Nr. 1 nicht die Bildung der  $\alpha$ -Phase, siehe Abschnitt 3.4. Aufgrund der geringen Abweichungen zu dem radialen Intensitätsprofil von Dünnschicht Nr. 1 (Abbildung 53) wurde die Struktur des Mischkristalloxids von Dünnschicht Nr. 7 als pseudo  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Struktur bezeichnet, um den Unterschied zu  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  hervorzuheben, siehe Abbildung 43. Wie für die  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Spinel-Struktur typisch trat u.a. bei  $2,04 \text{ \AA}$  ((400) Orientierung) und bei  $1,42 \text{ \AA}$  ((440) Orientierung) ein Beugungsreflex auf, jedoch fehlte der Reflex bei  $2,28 \text{ \AA}$  ((222) Orientierung). Gerade für diesen fehlenden Beugungsreflex erhielt Snyder für seine als  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bezeichnete Probe einen intensiven Reflex mit geringer Halbwertsbreite, siehe Abbildung 43.

In der Literatur [15, 53, 142, 143, 144] wurde ein  $\gamma\text{-(AlCr)}_2\text{O}_3$  Mischkristall beschrieben, ohne den Argon Anteil zu berücksichtigen und ohne die Struktur anhand eines vollständig indizierten Beugungsbildes nachzuweisen. Dabei wurde in der vorliegenden Arbeit eine ungeordnete Struktur für Dünnschicht Nr. 7 nachgewiesen und der Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften ist in Abschnitt 7.2.4 zu finden.

Im Vergleich zum Kationenradius von  $\text{Al}^{3+}$  ( $0,54 \text{ \AA}$ ) deuten die Kationenradien der unterschiedlichen Oxidationszahlen von Chrom ( $\text{Cr}^{2+}$ :  $0,89 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ :  $0,63 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cr}^{4+}$ :  $0,56 \text{ \AA}$ ) auf  $\text{Cr}^{3+}$  in der Spinel Struktur hin [52, 55]. Somit wurden Cr-Ionen bevorzugt auf oktaedrisch anstelle von tetraedrisch koordinierten Gitterplätzen der Spinel Struktur erwartet [142]. Alleine aufgrund der Ionenradien konnte jedoch nicht auf die Mischkristallstruktur

geschlossen werden. Saalfeld [32] beschrieb neben den unterschiedlichen Radien zwischen Al-Ionen und Cr-Ionen den unterschiedlichen Anteil an kovalenten Bindungen in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  als Ursache für die Mischungslücke bis zu einer Temperatur von 800 °C.

Für Cr-Atome auf der (110)-Oberfläche von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , beschrieben als defekte Spinel Struktur, ergaben DFT Rechnungen (VASP-Code) eine Aktivierungsenergie von 2.5 eV für die Diffusion entlang der Oberfläche [15]. Um Cr-Atome von der Oberfläche in Zwischengitterplätze von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  zu bringen, war eine Aktivierungsenergie von 2.2 eV notwendig. Der Einbau von Chromatomen in das Gitter von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ist begünstigt, da Cr in der Oktaederlücke 6 Bindungen ausbilden kann, an der Oberfläche sind nur drei Bindungen möglich. Um die Diffusion von Cr-Atomen in die pseudo  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Struktur nachzuweisen wurden in Kapitel 7.3.1  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  und pseudo  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  als Lagen abgetrennt.

Aufgrund der Thermodynamik war ein kubischer  $(\text{AlCr})_2\text{O}_3$  Mischkristall, ohne die Anwesenheit Cr-reicher Ausscheidungen, zu erwarten, da bereits für den reinen DMS Aluminiumoxidfilm eine Kristallstruktur nahe  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  vorhanden war.

Um die  $\alpha$ -Mischkristallstruktur zu erhalten sind Änderungen im Abscheidungsprozess notwendig, die zu einer höheren Energie der Adatome führen. Beispielsweise wurde HF-Magnetronspütern, Lichtbogenverdampfen oder eine Kombination unterschiedlicher PVD-Verfahren anstelle von konventionellem Kathodenzerstäuben eingesetzt, um die Energie der Metallatome oder -ionen zu erhöhen [139]. Alternativ kann auch der Abstand Target – Substrat verringert werden. Die höheren Energien sind aufzubringen, um (i) reines Aluminiumoxid mit Korundstruktur abzuscheiden und (ii) während der Filmabscheidung Cr-Atome in die  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  Struktur einzubauen bzw. Phasenseparation zu vermeiden, da die Cr-Diffusion entlang der Korngrenzen von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ausgeprägter ist als die Diffusion durch den Festkörper [72].  $^{51}\text{Cr}$  ist ein  $\gamma$ -Strahler, so dass Osenbach [145] eine Aktivierungsenergie von 1.76 eV für die Korngrenzendiffusion und Davidson [146] eine Aktivierungsenergie von 2.76 eV für die Volumendiffusion von Cr-Atomen in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ermittelte. Die Möglichkeit den  $\alpha$ -Mischkristall mit PVD Verfahren abzuscheiden wird in Abschnitt 7.2.5 beschrieben.

Für Dünnschicht Nr. 7 wurden keine chemischen Inhomogenitäten mit TEM EDX Messungen aufgelöst. Eine mögliche Ursache war die geringe Aktivierungsenergie für die Kationendiffusion, wie bereits für die Diffusion von Cr-Atomen in der  $\gamma\text{-}(\text{AlCr})_2\text{O}_3$  Spinel Struktur beschrieben wurde.

Armijo [142] untersuchte in einer grundlegenden Arbeit die Reaktionsmechanismen zur Bildung von Spinel Strukturen an der Kontaktfläche zwischen Aluminiumoxid und Chromoxid / Kobaltoxid / Lanthanoxid .... Armijo zufolge besteht die Möglichkeit zur Kationendiffusion unter Ausnutzung der, in großer Anzahl vorhandenen vakanten Atompositionen in der defekten Spinel Struktur.

Für die im Sol-Gel Verfahren abgetrennten  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Schichten, wurde durch TEM Elementabbildung die Diffusion von Cr-Atomen durch eine 160 nm dicke Übergangsmetalloxidschicht bei 500 °C experimentell bestätigt [143, 144]. Jedoch wies Dörfel [143] keine Diffusion von Cr-Atomen in eine  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  Schicht nach, siehe Dünnschicht Nr. 9.

Pennycook [53] führte EELS Messungen an Cr haltigem  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  durch, zeigte jedoch weder EDX Daten noch Elektronenbeugungsbilder der durch teilweises Kalzinieren von Böhemit, hergestellten Proben. Seine EEL Spektren der Cr-L<sub>23</sub> und O-K Ionisationskanten unterschieden sich nicht zu den an Dünnschicht Nr. 7 erhaltenen Messergebnissen in Abbildung 22b. Die O-K Kante des Dünnschichts Nr. 7 war möglicherweise eine Überlagerung der O-K Kanten des Dünnschichts Nr. 1 und des Dünnschichts Nr. 4.

Aufgrund des Energieverlustes von 597.2 eV der Cr-L Ionisationskante wurde für Cr-Atome des Dünnfilms Nr. 7 nach Abbildung 20 die Oxidationszahl 3+ oder 4+ erwartet. Nach Abbildung 55b ist das Intensitätsverhältnis der Cr-L<sub>3</sub> zur Cr-L<sub>2</sub> Kante ~ 1.7, durch Vergleich mit Abbildung 20 folgte die Oxidationszahl 3+ für die Cr-Atome in Dünnfilm Nr. 7. Dörfel [144] beschrieb die Oxidationszahl von Cr in  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit 3+.

Für den Dünnfilm Nr. 7 wurde eine Plasmonenenergie von 24.8 eV bestimmt, dieser Wert lag zwischen der Plasmonenenergie der Dünnfilme Nr. 4 (24.4 eV) und Nr. 1 (26 eV). Der geringe Anteil an Cr in Dünnfilm Nr. 5 war ein möglicher Grund für die fehlende Anregung bei 10 eV und für die fehlende Cr-M<sub>23</sub> Kante im LowLoss Spektrum.

## 7.2.4 Physikalische Eigenschaften

Die plastische Verformung von  $\alpha$ -(AlCr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Einkristallen wurde in der Literatur intensiv untersucht. Rodriguez [55] kombinierte Zugversuche mit TEM Analysen. Dieser Untersuchung zufolge relaxierten die O-Atome in der Umgebung der Cr-Atome und behinderten das Abgleiten von Versetzungen (Mischkristallverfestigung). Im  $\alpha$ -(AlCr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mischkristall gleiten bevorzugt Versetzung auf der Basalebene (0001) mit dem Burgers Vektor  $\vec{b} = 1/3\langle\bar{2}110\rangle$  ab einer Temperatur von 700 °C. Für  $\gamma$ -(AlCr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden keine experimentelle Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften in der Literatur gefunden.

Analog zum Dünnfilm Nr. 1 wurden auch für den Dünnfilm Nr. 7 keine Reflexe zu den von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -(AlCr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bekannten Gleitsystemen gehörenden Netzebenenabstände im TEM Beugungsbild beobachtet, so dass Versetzungsgleiten als Mechanismus der plastischen Deformation ausgeschlossen wurde.

Superplastizität ist eine Möglichkeit zur plastischen Deformation feinkristalliner Strukturen. Für Dünnfilm Nr. 7 wurde im Vergleich zum Dünnfilm Nr. 1 eine geringere plastische Deformation erwartet und in Kapitel 8 experimentell bestätigt, da nach Kapitel 5.5.3 das Abgleiten von Körnern durch eine zunehmende Korngröße erschwert wird.

Für die im DMS abgeschiedenen (AlCr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mischkristallschichten wurde, bezogen auf das binäre Randsystem, eine geringere Wärmeleitfähigkeit erwartet als für Dünnfilm Nr. 1, da mit zunehmendem Massenunterschied der Atome bzw. großen Abweichungen in den Bindungsstärken die Wärmeleitfähigkeit i.A. sinkt [54]. Für Dünnfilm Nr. 7 steht die Messung der Wärmeleitfähigkeit noch aus.

## 7.2.5 Vergleich der Kristallstruktur von PVD abgeschiedenen Dünnfilmen mit der Literatur

Wie der folgende Literaturvergleich in Tabelle 29 zeigt, sind die ausgewählten PVD-Verfahren und die Prozessparameter von signifikanter Bedeutung für die sich ausbildende Kristallstruktur. Es gibt eine große Anzahl an Veröffentlichungen zu PVD abgeschiedenen Dünnfilmen die eine Phasenanalyse beinhalten, jedoch wurde in den seltensten Fällen die chemische Zusammensetzung bestimmt, Beugungsbilder vollständig indiziert und somit die Phase eindeutig nachgewiesen.

Autor	Filmabscheidung	Abscheidetemperatur [°C]	Chemie	Ergebnis
Clegg [59]	Single Magnetron-sputtern	250 °C	$(\text{AlCr})_2\text{O}_3$	(300) Reflex der $\alpha$ -Phase im Röntgendiffraktogramm
Sproul [147]	dc-Magnetron-sputtern	200 °C	$(\text{AlCr})_2\text{O}_3$	(300) und (110) Reflex der $\alpha$ -Phase im Röntgendiffraktogramm
Ramm [148] Thomas [149]	Lichtbogenverdampferquellen	550 °C	$(\text{AlCr})_2\text{O}_3$ variabler Cr Anteil	Mindestens drei Reflexe der $\alpha$ -Phase im Röntgendiffraktogramm, HRTEM zeigte eine Korngröße von wenigen nm

Tabelle 29: Literaturübersicht zu PVD abgeschiedenen  $(\text{AlCr})_2\text{O}_3$  Dünnschichten, abgeschieden mit unterschiedlichen PVD Verfahren.

Die beim Sputtern zerstäubten Metallatome haben eine Energie von  $\sim 7$  eV (siehe Abschnitt 4.3), die beim Lichtbogenverdampfen entstehenden Metallionen haben eine höhere Energie von  $\sim 30$  eV und werden zusätzlich auf das, mit negativem Potential belegte Substrat, beschleunigt. Durch einen starken Beschuss kann die Aktivierungsenergie zur Kondensation in der  $\alpha$ - $(\text{AlCr})_2\text{O}_3$  Phase überwunden werden. Reicht der Energieeintrag der Adatome zur Überwindung der Aktivierungsenergie nicht aus, bilden sich unter Anwesenheit von Argon anstelle der rhomboedrischen  $\alpha$ -Phase eine metastabile Phase, amorphe Anteile, ein Phasengemisch oder die oben beschriebene nahgeordnete Struktur. Die Aktivierungsenergie hängt von dem betrachteten Materialsystem und von den Stoffmengen ab.





## 7.3 Nanolagenstrukturen

### 7.3.1 Die $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ Übergitterstruktur

#### 7.3.1.1 Röntgenbeugung an den $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ Nanolagen

In diesem Abschnitt wird eine im DMS von einem Cr und Al Target abgeschiedene Nanolagenstruktur (Dünnschicht Nr. 9) diskutiert und mit der binären  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Phase (Dünnschicht Nr. 1) und der  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  Phase (Dünnschicht Nr. 4) sowie mit der ternären  $(\text{AlCr})_2\text{O}_3$  Phase (Dünnschicht Nr. 7) verglichen.

Abbildung 56 zeigt das Röntgendiffraktogramm des Dünnschicht Nr. 9, akquiriert mit einem konstanten Einfallswinkel von  $\alpha = 20^\circ$  und mit  $\text{Cu-K}\alpha$  Strahlung. Alle drei intensiven Reflexe der hexagonalen WC-Phase (PDF 00-025-1047) sind im Diffraktogramm zu sehen. Der Reflex bei  $2.05 \text{ \AA}$  hatte eine Halbwertsbreite (FWHM) von  $0.1 \text{ \AA}$  und konnte weder der Schicht, noch dem Substrat eindeutig zugeordnet werden. Sowohl die (220)-Orientierung von kubischem Kobalt als auch die (400) Orientierung von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (PDF 00-050-0741) zeigten für diesen Beugungswinkel intensive Reflexe.

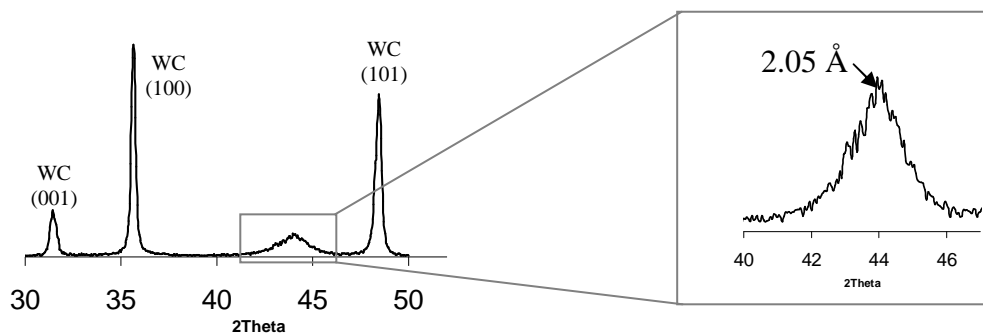


Abbildung 56:  $2\theta$  Übersichtsdiagramm des Dünnschicht Nr. 9. Es sind drei Reflexe der WC-Phase des Substrats zu sehen (PDF 00-025-1047). Der Winkelbereich zwischen  $40^\circ$  und  $47^\circ$  zeigt im Detail den Reflex bei  $2.05 \text{ \AA}$ .

#### 7.3.1.2 TEM Untersuchungen am $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ Übergitter

##### 7.3.1.2.1 Abbildung der Übergitterstruktur

Die TEM Abbildung 57 des Dünnschicht Nr. 9 zeigt einzelne Lagen mit einer Dicke von  $\sim 10 \text{ nm}$ . Bei der Akquisition der Abbildung wurde der Fokus geringfügig dejustiert, so dass Ausscheidungen / Fremdphasen innerhalb der dunklen Lagen besonders gut zu sehen (helle Punkte) waren aufgrund des Fresnell'schen Beugungskontrasts. Die Größe der Ausscheidungen betrug etwa  $4 \text{ nm}$ .

Um die Struktur näher zu untersuchen, wurden HRTEM Abbildungen akquiriert, siehe Abbildung 58a. Die Fouriertransformation der HRTEM Abbildung ergab ein Auflösungsvermögen von etwa  $1.5 \text{ \AA}$ .

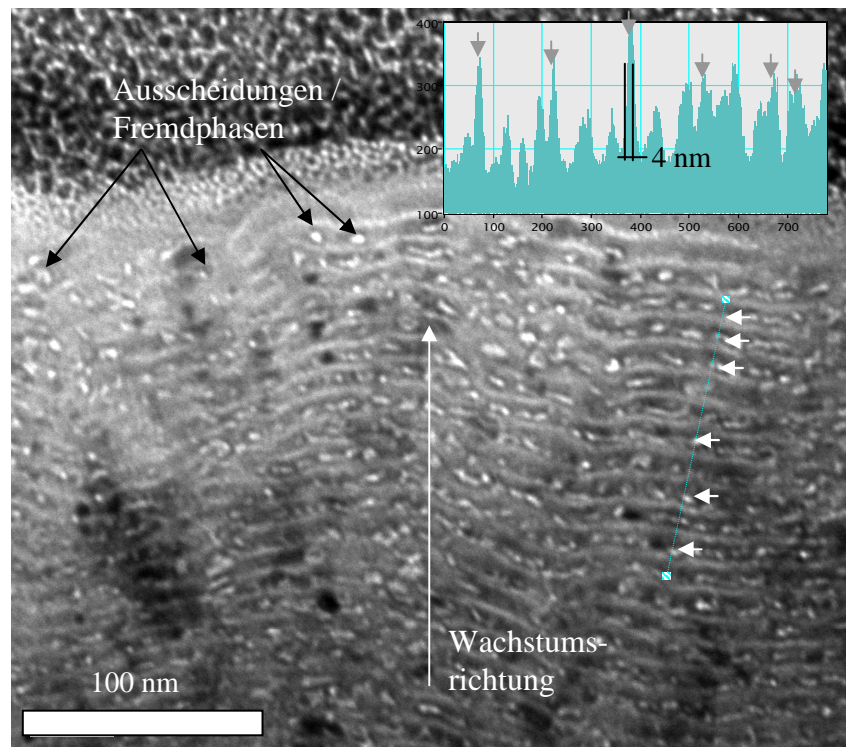


Abbildung 57: Defokussierte TEM HF-Abbildung: Analyse des Dünnschichtfilms Nr. 9, QS-TEM Probe. Die Pfeile deuten auf Ausscheidungen / Fremdphasen hin.

Die Schichten in Abbildung 58a sind (i) teilweise kristallin (dunkle Schichten) oder (ii) haben eine Struktur nahe einer amorphen Phase (helle Schichten). Entsprechend der Elektronenbeugung waren die hellen Schichten nicht strukturlos, sondern zeigten die für Dünnschicht Nr. 1 und Nr. 7 beschriebene pseudo  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Struktur, bei der eine Nahordnung vorhanden war und die Fernordnung fehlte, siehe Abschnitt 7.3.1.2.2 auf Seite 102. Einzelne Kristalle in den dunklen Schichten wurden durch Rechtecke gekennzeichnet. Die zu den kristallinen Bereichen gehörenden Netzebenenabstände von  $3.5 \text{ \AA}$ ,  $2.9 \text{ \AA}$ ,  $2.5 \text{ \AA}$  und  $2.3 \text{ \AA}$ , bestimmt mit Hilfe der Fouriertransformation, wurden dem Eskolait (PDF 00-038-1479) zugeordnet und die Kristalle waren kleiner als  $15 \text{ nm}$ .

Abbildung 58b und c zeigen Detailaufnahmen der Schichtgrenzen des Dünnschichtfilms Nr. 9. Zu sehen war der direkte Übergang zwischen kristallinen ( $\alpha$ -Struktur) und nahgeordneten Phasen (pseudo  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Struktur) sowie lokales epitaktisches Wachstum. Epitaktisch bedeutet, dass die kristallographische Orientierung einer Schicht, aus dem in Abbildung 11 gezeigten Schichtenverbund, gleich der darunterliegenden Schicht ist.

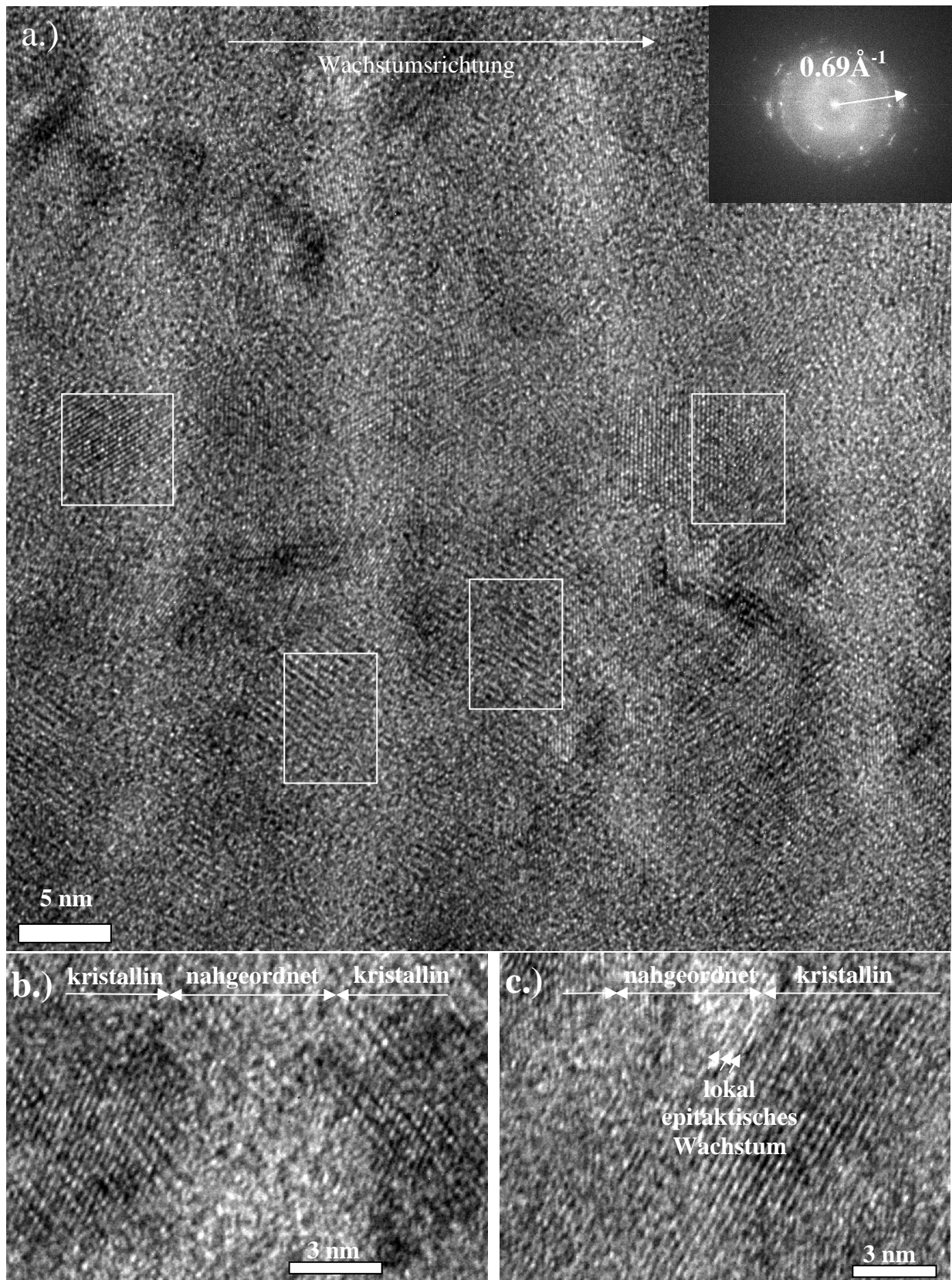
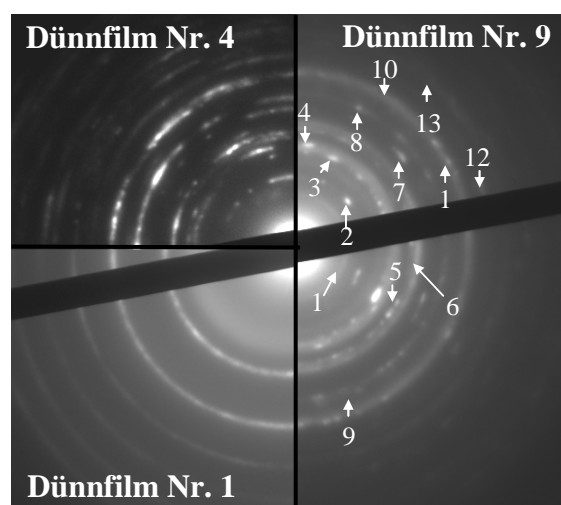


Abbildung 58: Dünnsfilm Nr. 9, QS-TEM Probe, akquiriert am Technai<sup>TM</sup> G<sup>2</sup>F20. a.) HRTEM Abbildung und deren Fouriertransformation, Rechtecke markieren kristalline Bereiche b.) Probenstelle, die den Übergang zwischen amorph und kristallin zeigt. c.) Probenstelle, die lokal epitaktisches Wachstum der Lagen zeigt.

### 7.3.1.2.2 Elektronenbeugung

Für die quantitative Phasenanalyse wurden energiegefilterte TEM Beugungsbilder des Dünnschicht Nr. 9 akquiriert und in Abbildung 59 mit den energiegefilterten Beugungsbildern von Dünnschicht Nr. 1 und Nr. 4 verglichen.

Punktförmige, intensive Beugungsreflexe des Dünnschicht Nr. 9 stimmten mit den Netzebenenabständen des Dünnschicht Nr. 4 überein, diffuse Beugungsreflexe wurden der pseudo  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Struktur des Dünnschicht Nr. 1 zugeordnet. Nach Tabelle 30 traten für den Dünnschicht Nr. 9 keine zusätzlichen Beugungsreflexe auf. Somit zeigten die einzelnen Schichten eine Kristallstruktur, die von ungeordnetem Aluminiumoxid (Dünnschicht Nr. 1) oder von kristallinem Chromoxid (Dünnschicht Nr. 4) bekannt waren. Insbesondere waren die Al-reichen Schichten nicht amorph, es lag eine Nahordnung vor und die Fernordnung fehlte, die in Abschnitt 6 als pseudo  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Struktur beschrieben wurde.



Nr.	$d_{\text{Dünnschicht Nr. 9}}$ [Å]	$d_{\text{Dünnschicht Nr. 4}}$ [Å]	$d_{\text{Dünnschicht Nr. 1}}$ [Å]
1	4.95		Beugungsintensität vergleichbar mit einer amorphen Struktur
2	3.68	3.72	
3	2.71	2.72	
4	2.51	2.48	
5	2.21	2.22	$d_{\text{Grenz}}$
6	2.05		2.04
7	1.83	1.85	
8	1.69	1.71	
9	1.64	1.62	
10	1.52		1.54
11	1.46	1.47	1.45
12	1.27		1.22
13	1.19		1.16

Abbildung 59: Vergleich der energiegefilterten Elektronenbeugungsbilder zwischen den Dünnschichten Nr. 1 (OP-TEM Probe), Nr. 4 (OP-TEM Probe) und Nr. 9 (QS-TEM Probe), akquiriert am Zeiss 912Q.

Tabelle 30: Vergleich der für die Dünnschichten Nr. 1, Nr. 4 und Nr. 9 gemessenen Netzebenenabstände.

### 7.3.1.2.3 Analyse der chemischen Zusammensetzung

Abbildung 60a und b zeigen energiegefilterte TEM-Abbildungen von derselben Probenstelle zu den Energieverlusten von 42 eV (Cr- $M_{23}$  Kante) und 38 eV (engl.: pre-edge image). Um die Verteilung der Cr-Atome zu erhalten wurde in Abbildung 60c das Verhältnis der Bildintensitäten aus Abbildung 60a und b berechnet, dies entspricht der Jump Ratio Methode [84]. Die Akquisition von Cr-Elementverteilungsbildern mit der „Drei Fenster Methode“ an der Cr- $M_{23}$  Kante wurde nicht angewendet, da die Einzelbilder zu geringe Intensitäten aufzeigten.



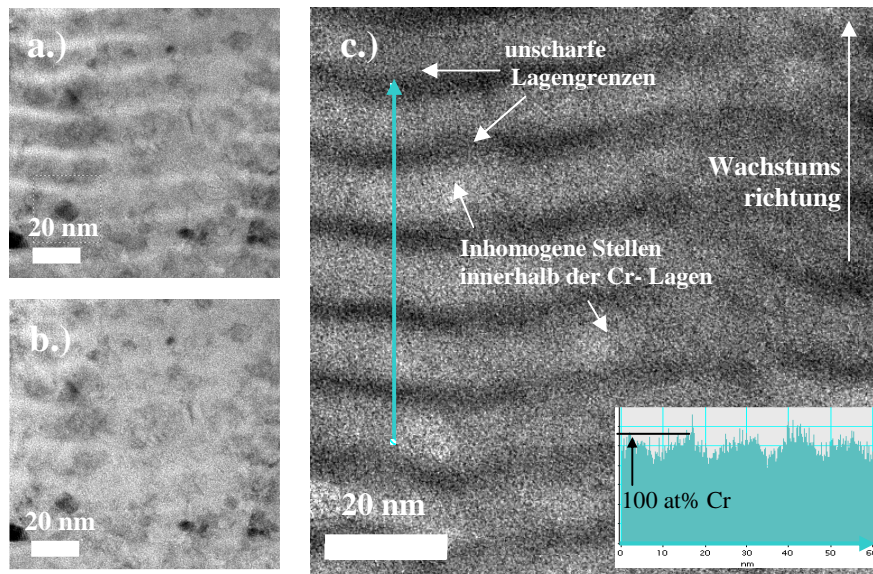


Abbildung 60: QS-TEM Probe des Dünnschicht Nr. 9 analysiert am Technai™ G2F20, a.) Energiegefilterte Abbildung, Energieverlust 42 eV, b.) Energiegefilterte Abbildung, Energieverlust 38 eV und c.) Jump Ratio Abbildung an der Cr-M<sub>23</sub> Kante [83]. Das eingefügte Diagramm zeigt die Intensität entlang des blauen Pfeils.

Als Ergebnis waren Schichten unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung vorhanden, keine sich wiederholende Abfolge aus diskreten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  Schichten war zu sehen. Innerhalb der Cr- und Al-reichen Schichten gab es chemische Inhomogenitäten. Lokal waren höhere Cr-Anteile nachzuweisen, siehe Abbildung 61. Die eingefügte Intensitätsverteilung in Abbildung 60c zeigt Cr-Atome in den Al-reichen Schichten, da in den Al-reichen Schichten die Intensitätsverteilung nicht gleich Null ist. Ergänzende Auswertung der Bildintensitäten in HAADF Abbildungen (High Angle Annular Dark Field Images) bestätigt das Vorhandensein von Cr-Atomen in den Al-reichen Schichten.

Aus dem Elementverteilungsbild in Abbildung 60c wurde für die Cr-reichen Schichten eine Dicke von  $\sim 13$  nm bestimmt. Die TEM HF-Abbildung 57 (Streukontrast) zeigt jedoch 10 nm dicke Schichten, somit war die Änderung der Kristallstruktur nicht mit einer Änderung der chemischen Zusammensetzung verknüpft, vergleiche HRTEM Abbildung 58.

Im Detail wurde die quantitative chemische Zusammensetzung durch den STEM EDX Linescan in Abbildung 61 untersucht. Die Änderungsrate der Cr- und Al-Konzentrationen an den Schichtgrenzen waren kleiner als  $13 \text{ at\% nm}^{-1}$  und kleiner als  $15 \text{ at\% nm}^{-1}$ . Weiter zeigte ein TEM EDX Linescan Al-reiche und Cr-reiche Phasen, aus den TEM EDX Messdaten wurde ein Korrelationsdiagramm berechnet, siehe Abbildung 61c. Die Al-Konzentration sank in den Cr-reichen Schichten auf Null, jedoch stellten in den Al-reichen Schichten mindestens 27 % der Kationen Cr-Atome dar.

Die über mehrere Schichten gemittelte chemische Zusammensetzung des Dünnschicht Nr. 9 wurde am Zeiss 912Ω mit einem Sondendurchmesser von 25 nm bestimmt. Ohne Berücksichtigung des Sauerstoffs, war die relative Zusammensetzung von Dünnschicht Nr. 9 wie folgt:  $33.9 \pm 9.3$  at% Aluminium,  $61.6 \pm 10.1$  at% Chrom,  $4.5 \pm 9.7$  at% Argon. Das Verhältnis von Cr und Al zu Ar war  $(c_{\text{Al+Cr}}) / c_{\text{Ar}} = 20$  und lag zwischen dem Ergebnis von Dünnschicht Nr. 1:  $c_{\text{Al}} / c_{\text{Ar}} = 17$ , Dünnschicht Nr. 4:  $c_{\text{Cr}} / c_{\text{Ar}} = 75$  und Dünnschicht Nr. 7:  $c_{\text{Al+Cr}} / c_{\text{Ar}} = 13$ .

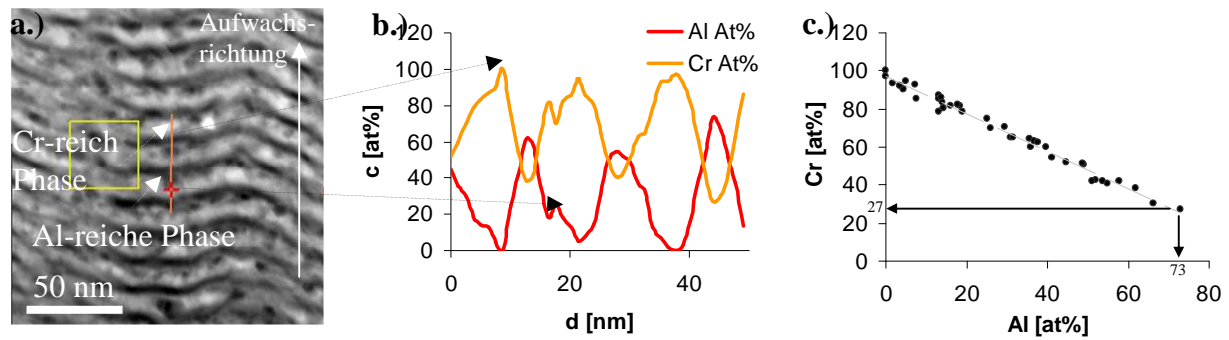


Abbildung 61: TEM EDX Analyse des Dünnschicht Nr. 9, QS-TEM Probe, durchgeführt am Technai<sup>TM</sup> G2F20. Die Summe der Al- und Cr-Konzentrationen wurde auf 100 at% normiert. a.) HAADF-Übersichtsabbildung, b.) Atomzahlanteile aus einer TEM EDX Messung entlang der in (a) orange markierten Linie. c.) Korrelationsdiagramm der Al und Cr Konzentration.

### 7.3.1.2.4 EELS Ergebnisse

Abbildung 62 zeigt die LowLoss Spektren des Dünnschicht Nr. 9, akquiriert mit einer Energieauflösung von 0.69 eV und einem Strahldurchmesser von 0.95 nm. Die Cr-reichen Schichten (blau) zeigten einen breiteren Plasmonenpeak als die der Al-reichen Schichten (rot). Weiter waren für die Cr-reichen Schichten neben der Cr-M<sub>23</sub> Kante weitere Anregungen bei 11.9 eV und 15.7 eV zu erkennen. Diese Anregungen waren für die Al-reichen Schichten nur mit geringerer Intensität zu erkennen.

Abbildung 63a zeigt das am Zeiss Libra 200 akquirierte EEL Spektrum der Cr-L<sub>23</sub> Kante, gemittelt über mehrere Schichten. Auch in den Al-reichen Schichten war die Cr-L<sub>23</sub> Kante vorhanden, siehe Abbildung 63b. Im Gegensatz zu den Cr-reichen Schichten gab es für die Al-reichen Schichten nahezu keine Unterschiede in den Peakintensitäten bei 577.9 eV und bei 578.7 eV, siehe Abbildung 63b.

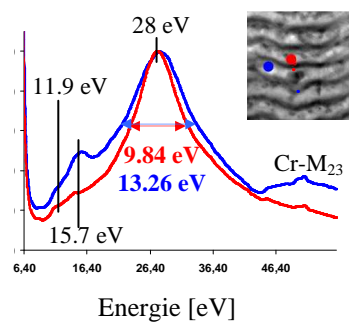


Abbildung 62: Fourier-Log entfaltete LowLoss Spektren des Dünnschicht Nr. 9, QS-TEM Probe, rot: Al-reiche Nanolagen, blau: Cr-reiche Nanolagen. Die Messungen wurden am Technai<sup>TM</sup> G2F20 akquiriert.

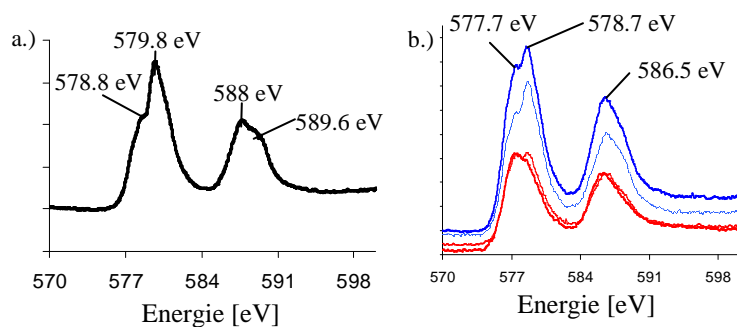


Abbildung 63: EELS Cr-L<sub>23</sub> CoreLoss Ionisationskanten des Dünnschicht Nr. 9, QS-TEM Probe. a) TEM Modus, über mehrere Schichten gemittelt. b) STEM Modus, Punktspektren, rot: Al-reiche Schichten, blau: Cr-reiche Schichten. Die Messungen wurden an einem Zeiss Libra 200 akquiriert.

### 7.3.1.3 Vergleich der Struktur des Dünnsfilms mit der Literatur

Die Zunahme der Kristallinität von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dünnsfilmen, durch Verwendung eines Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Substrats (engl. Template) wurde in mehreren Arbeiten nachgewiesen [6, 7]. Wang [6] schied mit HF-Magnetronspütern Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf einem  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Substrat ab und erklärte die hohe Kristallinität der Aluminiumoxidphase durch epitaktisches Wachstum. Helmersson [23] schied mit einer geringeren Beschichtungsrate von  $\sim 60$  nm/h bei 400 °C Chromoxid und Aluminiumoxid mittels rf-Magnetron Sputtern ab. Einige der von ihm verwendeten Si-Substrate wurden durch rf-Magnetron Sputtern mit  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vorbeschichtet. Das durch Röntgenbeugung als  $\theta$ -Phase indizierte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, konnte auf den mit Chromoxid beschichteten Substraten kristallin aufwachsen und übernahm die (110)-Vorzugsorientierung. Bøttinger [150] zeigte mit XRD und TEM einen Zusammenhang zwischen der Orientierung des  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Substrats und der Kristallinität des darauf abgeschiedenen  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Im Gegensatz zu den Arbeiten von Helmersson indizierte Bøttinger zusätzlich geringe Anteile an  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Als Schlussfolgerung hilft ein  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Substrat dem kristallinen Aufwachsen der darauffolgenden Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Lage. Unabhängig von der hohen Anzahl an kristallinen  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Lagen gelang es im Dünnsfilm Nr. 9 nicht die  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Phasen in den Al-reichen Lagen nachzuweisen. Bei den hier gewählten Abscheidebedingungen bildete sich die pseudo  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Phase. Weiter wurde keine Arbeit gefunden, in der (i) Cr-reiche Ausscheidungen und (ii) die Diffusion von Cr-Atomen in die Al-reiche Lage beschreiben wurde.

### 7.3.1.4 Die Kristallstruktur der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanolagen

Aufgrund der geringen Abscheidetemperatur von 550 °C und bedingt durch den geringen Energieeintrag der Metallatome / -ionen wurde für die Al-reichen Lagen des Dünnsfilms Nr. 9 kein  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> erwartet. Abbildung 58 zeigt, dass die (AlCr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Lagen zunächst kristallin aufwachsen und die Orientierungen des Chromoxids übernehmen bis sich, nach wenigen nm, die in Kapitel 7.2 beschriebene pseudo  $\gamma$ -(AlCr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Phase ausbildete. Da der  $\alpha$ -(AlCr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mischkristall thermodynamisch nicht stabil ist bildet sich, bei der Anwesenheit von Argon, in der Al-reichen Lage die pseudo  $\gamma$ -(AlCr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Struktur aus.

Ashenford [18] schied bei 300 °C – 500 °C Chromoxid auf Stahl ab, um eine kristalline Unterlage für die Aluminiumoxidlage zu erreichen. Ashenford zeigte, dass bereits nach wenigen Atomlagen, ab einer Al-Konzentration von 35 at%, anstelle einer kristallinen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Phase eine am-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Phase aufwuchs. Dünnsfilm Nr. 9 bildete keine amorphe Al-reiche Lage aus, sondern zeigte den für Dünnsfilm Nr. 7 beschriebenen nahgeordneten Charakter (pseudo  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Struktur).

Für ein vertieftes Verständnis der chemischen Zusammensetzung des Dünnsfilms Nr. 9 stellte sich die Frage, wie bei 550 °C die Cr-Atome in die Al-reichen Lagen gelangen. Eine mögliche Ursache hierfür war die, bereits in der Diskussion des Dünnsfilms Nr. 7 beschriebene, Diffusion von Cr-Atomen in das Übergangsaluminiumoxid. Mit Hilfe der Cr-Diffusion kann der Unterschied in den Lagendicken, gemessen im TEM Elementverteilungsbild und in der TEM HF-Abbildung, erklärt werden.

Die EEL LowLoss und CoreLoss Spektren in Abbildung 62 und Abbildung 63 bestätigten das Vorhandensein von Cr innerhalb der Al-reichen Lagen des Dünnsfilms Nr. 9. Die Cr-L Kante und die Anregungen bei 11.9 eV und 15.7 eV waren auch in den Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dünnsfilmen Nr. 4 und Nr. 7 vorhanden, jedoch nicht in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dünnsfilm Nr. 1.

Für Unterschiede in der Form der Cr-L<sub>23</sub> Kante zwischen den gemessenen Spektren in Abbildung 63a und den Literaturdaten von  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (Spektrum (b) in Abbildung 19a) gab es zwei mögliche Ursachen. (i) Instabilitäten des Elektronenstroms führten auf eine geringere Energieauflösung, siehe Hofer [91]. (ii) Die Nahkanten - Profile entstanden durch Mittelung der Cr-L Kanten von unterschiedlichen Chromoxidphasen.

Werden jedoch die Intensitätsverhältnisse der Cr-L<sub>3</sub> zur Cr-L<sub>2</sub> Ionisationskante gebildet, ergab sich aus Abbildung 63b ein Wert größer 1.6. Unter Berücksichtigung des Energieverlustes zu der Cr-L<sub>3</sub> Kante folgte, durch Vergleich mit Abbildung 20, sowohl für die Cr-Atome in der Al-reichen als auch in der Cr-reichen Oxidlage die Oxidationszahl 3+.

Während für die Cr-reichen Lagen die Cr-L<sub>23</sub> Kante nahe dem, in Abbildung 19a gezeigten Spektrum von  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  war, gab es für die Al-reichen Lagen Abweichungen in den Intensitäten zu den von Pennycook gemessenen Daten für den  $\gamma\text{-(AlCr)}_2\text{O}_3$  Mischkristall in Abbildung 22b auf Seite 51. Anstelle der gemessenen Nahkanten - Profile bei 577.7 eV und 578.7 eV war im EEL Spektrum von Pennycook nur ein Nahkanten - Profil zu erkennen. Eine mögliche Erklärung für die Abweichungen zwischen dem an Dünnschicht Nr. 9 und dem von Pennycook gemessenen EEL Spektrum sind die Unterschiede in der Struktur und chemischen Zusammensetzung, da die Proben unterschiedlich hergestellt wurden.

### 7.3.1.5 Lagenstabilität und Wärmeleitfähigkeit für die $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ Nanolagenstruktur

Es stellte sich die Frage, ob die Multilagenstruktur den hohen Temperaturen beim Einsatz als Verschleißschutzschicht Stand hält.

Hultman [151] untersuchte temperaturabhängig die chemische Zusammensetzung von im Magnetron abgeschiedenen TiN-NbN Viellagenschichten. Er beobachtete nach dem Tempern an Luft, bei einer Temperatur von 950 °C, keine Lagenstruktur mehr und argumentierte mittels der Aktivierungsenergie für die Diffusion von Ti und Nb (2.6 eV und 4.5 eV). Da die Aktivierungsenergie für Cr-Atome in  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  geringer ist, wurde für den Dünnschicht Nr. 9 erwartet, dass die Nanostrukturierung den hohen Temperaturen, wie sie beispielsweise beim Einsatz als Schneidwerkzeuge auftreten, nicht Stand hält und sich durchgehend der pseudo  $\gamma\text{-(AlCr)}_2\text{O}_3$  Mischkristall bildet.

Auch wenn es nicht möglich war, die Wärmeleitfähigkeit der Dünnschichten zu bestimmen, ist die Auswirkung der Lagenstruktur auf die Wärmeleitfähigkeit von Interesse. Für bulk  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ist die freie Weglänge der Phononen  $\sim 10\ \mu\text{m}$  bei 980 K, d.h. größer, als die Dicke der Nanolagen des Dünnschicht Nr. 9. Aus diesem Grund wurde ein maßgeblicher Einfluss der Grenzflächen auf die Wärmeleitfähigkeit erwartet. Cahill [152] untersuchte die Wärmeleitfähigkeit nanostrukturierter Dünnschichten mit der  $3\text{-}\omega$  Methode und schlussfolgerte:

- Der thermische Widerstand der Grenzfläche wird u.a. durch die Rauheit der Grenzflächen oder durch Substitutionslegierungen an der Grenzfläche bestimmt.
- Haben die einzelnen Lagen eine ungeordnete Struktur, so ist für Viellagenschichten die Wärmeleitfähigkeit unabhängig von den Lagengrenzen. Cahill zeigte dies explizit an einer 4 nm dicken  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  Lagenstruktur. Folglich berechnet sich der thermische Widerstand von Dünnschicht Nr. 9 aus der Summe der einzelnen Lagen.



## 7.3.2 Die $(\text{AlCr})_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ Übergitterstruktur

### 7.3.2.1 Röntgenbeugung an $(\text{AlCr})_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ Nanolagen

Abbildung 64b zeigt das mit Bragg Brentano Geometrie gemessene Röntgendiffraktogramm des Dünnschicht Nr. 10 im Vergleich zu den Dünnschichten mit 2 nm dicken (Abbildung 64a) und 24 nm dicken (Abbildung 64c)  $\text{ZrO}_2$  Schichten. Die  $\text{ZrO}_2$  Schichten des Dünnschicht Nr. 10 waren 10 nm dick.

Die aus den Röntgendiffraktogrammen bestimmten Netzebenenabstände und Intensitäten sind in Tabelle 31 zusammengefasst.

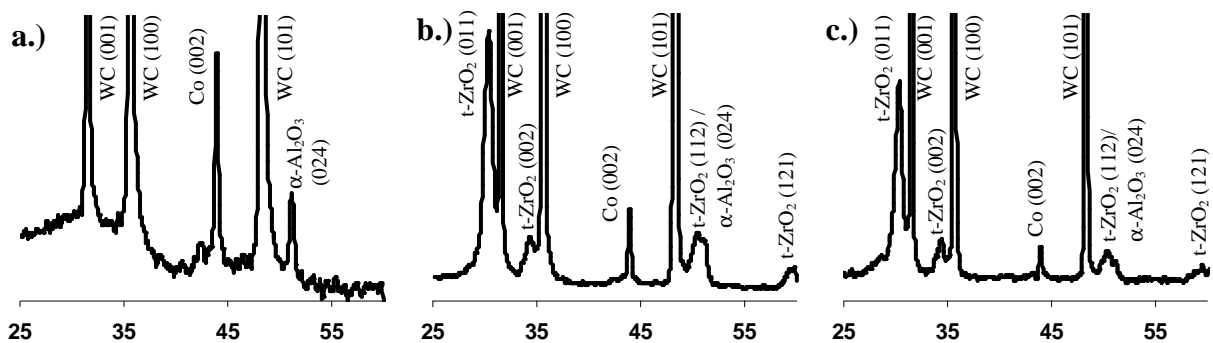


Abbildung 64: XRD Phasenanalyse der  $(\text{AlCr})_2\text{O}_3$ - und  $\text{ZrO}_2$ -Lagenstrukturen mit variierender  $\text{ZrO}_2$  Schichtdicke. Von a) bis c) nimmt die Dicke der  $\text{ZrO}_2$  Schichten zu. Gemessen wurde mit  $\text{Cu-K}\alpha$  Strahlung in Bragg Brentano Geometrie.

Der Dünnschicht in Abbildung 64a zeigt neben der hexagonalen Co-Phase des Hartmetallsubstrats zwei Reflexe bei  $2,05 \text{ \AA}$  und  $1,78 \text{ \AA}$ , der (002) Reflex der hexagonalen Kobalt Phase (PDF 00-005-0727) oder der (400) Reflex der  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Phase (PDF 00-050-0741). Röntgenbeugung war nicht ausreichend, um die Kristallstruktur der  $(\text{AlCr})_2\text{O}_3$  Lage des Dünnschicht Nr. 10 im Detail zu analysieren. Für die Dünnschichten in Abbildung 64b und c wurden die intensivsten Bragg - Reflexe (011), (002), (112) und (121) von  $t\text{-ZrO}_2$  (PDF 00-050-1089) indiziert.

Die Struktur des Dünnschicht Nr. 10 war von besonderem Interesse, da bei einer  $\text{ZrO}_2$ -Schichtdicke von 10 nm die tetragonale  $\text{ZrO}_2$  Phase nachgewiesen wurde, somit wurde dieser Dünnschicht in Abbildung 64b unter einer Serie von neun (drei davon sind in Abbildung 64 gezeigt) unterschiedlich dicken  $(\text{AlCr})_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$  Schichten ausgewählt.

Zur Vorcharakterisierung der chemischen Zusammensetzung wurden ergänzende Messungen mit der Elektronenstrahl Mikrosonde an Dünnschicht Nr. 10 durchgeführt, Argon wurde nicht nachgewiesen. Dies stellte einen signifikanten Unterschied zu den DMS abgeschiedenen Dünnschichten dar, für die im Lichtbogen abgeschiedenen Dünnschichten wurde kein Argon erwartet, da es in diesem Abscheidungsprozess nicht verwendet wird.

	Abbildung 64											
	a		b					c				
$2\theta$	43.01	51.14	30.37	34.24	43.93	50.8	59.75	30.35	34.34	43.90	50.42	59.87
d-Wert [Å]	2.06	1.78	2.94	2.6	2.06	1.79	1.55	2.94	2.61	2.06	1.81	1.54
$\frac{\text{Peak}}{\text{Untergrund}}$	4.5	1.6	6.7	1.3	4.7	1.2	1.3	6.5	2	2.5	4.3	1.7
hkl	002	024	022	002	002	112	121	022	002	002	112	121
Phase	h-Co	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	t-ZrO <sub>2</sub>	t-ZrO <sub>2</sub>	h-Co	t-ZrO <sub>2</sub>	t-ZrO <sub>2</sub>	t-ZrO <sub>2</sub>	t-ZrO <sub>2</sub>	h-Co	t-ZrO <sub>2</sub>	t-ZrO <sub>2</sub>

Tabelle 31: Netzebenenabstände und Intensitäten, bestimmt aus den Röntgendiffraktogrammen in Abbildung 64.

### 7.3.2.2 TEM Analyse an $(\text{AlCr})_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

#### 7.3.2.2.1 HF- und HRTEM-Abbildungen

Abbildung 65 zeigt den Querschnitt des Dünnschichtfilms Nr. 10. Die  $(\text{AlCr})_2\text{O}_3$  Schichten zeigen einen hellen, die  $\text{ZrO}_2$  Schichten zeigen einen dunklen Kontrast. Aufgrund der zweifachen Rotation der Substrate bildeten sich dünnere und dickere  $\text{ZrO}_2$  Schichten aus. Die in Abbildung 65 eingefügte Fouriertransformation zeigt die periodische Struktur mit 31 nm. Entsprechend der HRTEM Abbildung 66a ist die Größe der  $\text{ZrO}_2$  Körner gleich der Schichtdicke von etwa 7.9 nm. Zur Bestimmung der Größe der  $(\text{AlCr})_2\text{O}_3$  Körner waren HRTEM-Abbildungen notwendig, siehe Abbildung 66b, dabei wurde für das TEM (Jeol 4000 FX) ein Auflösungsvermögen von 1.96 Å nachgewiesen und die Korngröße betrug ~ 5 nm.

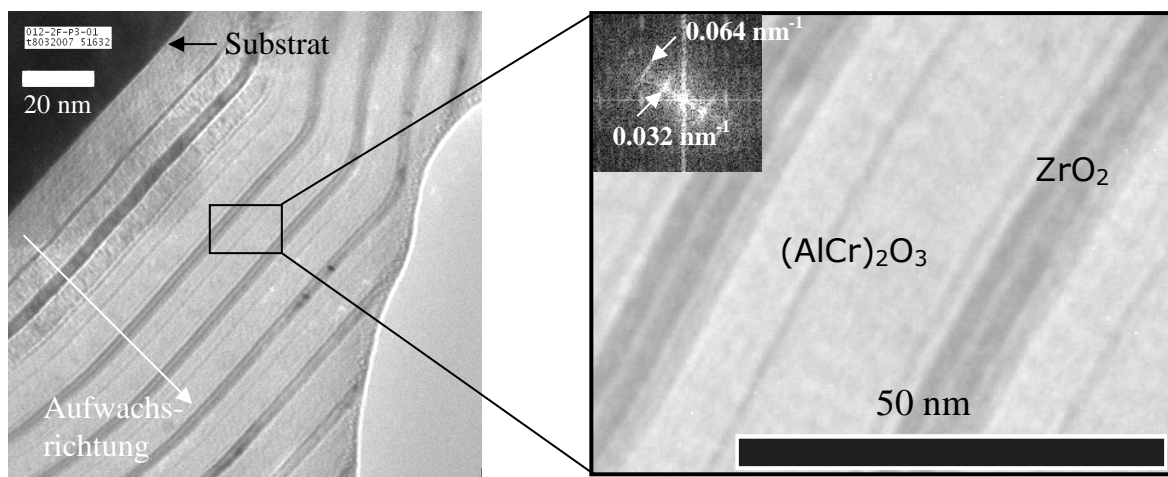


Abbildung 65: TEM HF-Abbildung von Probe Nr. 10, QS-TEM Probe, zeigt eine Nanolagenstruktur. Die Schichten verlaufen parallel zur Substratoberfläche. Das Insert zeigt die Fouriertransformierte der TEM HF-Abbildung, akquiriert am Jeol 2000 FX

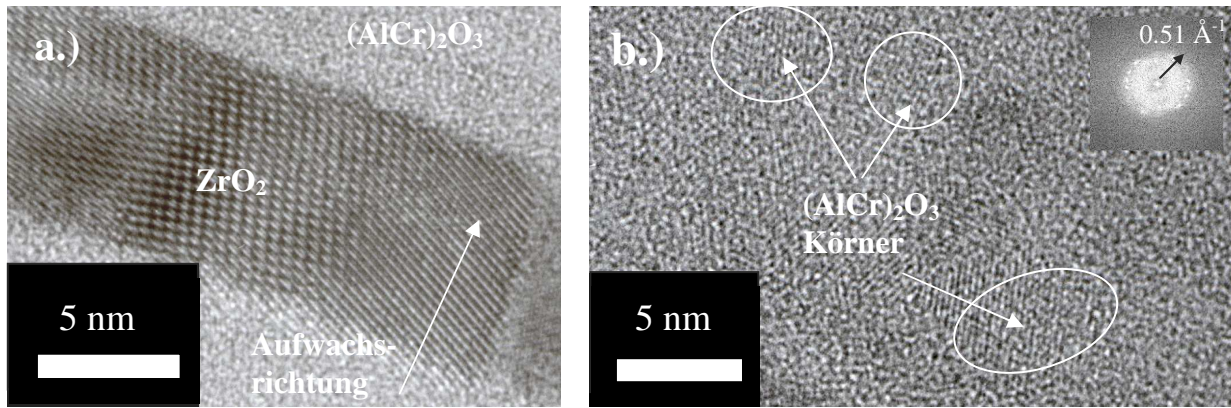
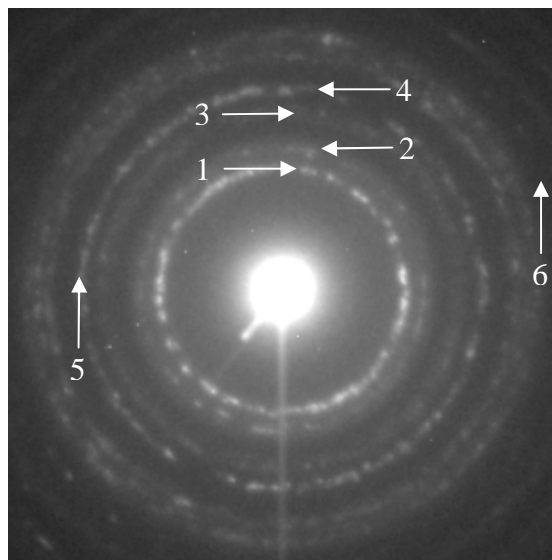


Abbildung 66: HRTEM Untersuchung des Dünnschicht Nr. 10, QS-TEM Probe, a.) ZrO<sub>2</sub> Nanolage, b.) (AlCr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanolage, akquiriert am Jeol 4000 FX, MPI Stuttgart.

### 7.3.2.2 Elektronenbeugung

Das TEM Feinbereichsbeugungsbild des Dünnschicht Nr. 10 wurde nahe der Filmoberfläche akquiriert, siehe Abbildung 67. Es waren punktförmige und intensive Beugungsreflexe zu erkennen. Das Verhältnis der Peak- zu Untergrundintensität von Dünnschicht Nr. 10 zeigt in Tabelle 32 den hohen kristallinen Anteil der Al-reichen Schichten, im Vergleich zu Dünnschicht Nr. 1 in Abbildung 39b.

Anhand der, durch Elektronenbeugung bestimmten, Netzebenenabstände wurde für Dünnschicht Nr. 10 t-ZrO<sub>2</sub> identifiziert, vergleichbar mit dem Ergebnis der Röntgenbeugung. Alle tabellierten intensiven Reflexe des t-ZrO<sub>2</sub> (Tabelle 40) sowie die Reflexe (104), (113) (116) und (214) von α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. von α-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden durch Elektronenbeugung nachgewiesen. Insbesondere wurden für die (AlCr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Schichten auch Reflexe zu großen Netzebenenabständen (2.56 Å) beobachtet.



Nr.	$q$ [Å <sup>-1</sup> ]	$d$ [Å]	$\frac{Peak}{Untergrund}$	hkl	Struktur
1	0.34	2.94	0.85	022	t-ZrO <sub>2</sub>
2	0.39	2.56	0.35	104	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
				002	t-ZrO <sub>2</sub>
3	0.51	1.98	0.17	113	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
4	0.55	1.80	0.73	024	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
				112	t-ZrO <sub>2</sub>
5	0.66	1.52	0.30	121	t-ZrO <sub>2</sub>
6	0.70	1.42	0.80	116	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
7	0.78	1.28	0.07		Hohe Messgenauigkeit
8	0.86	1.17	0.27		
9	0.97	1.04	0.15		
10	1.01	0.99	0.24		
11	1.12	0.89	0.03		
12	1.17	0.86	0.14		

Abbildung 67: TEM Feinbereichsbeugung des Dünnschicht Nr. 10, QS-TEM Probe, nicht energiegefiltert, akquiriert am Jeol-FX 2000II.

Tabelle 32: Aus Abbildung 67 bestimmte Netzebenenabstände des Dünnschicht Nr. 10. Kameralänge des Mikroskops  $CL = 200$  mm.

### 7.3.2.3 Die Kristallstruktur der $(\text{AlCr})_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ Nanolagen

Reineck [45] zeigte mit Hilfe von TEM Untersuchungen, dass  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , abgeschieden im Magnetron PVD Verfahren, durch einen geringen Anteil an Zirkon amorph wurde, da Zr-Atome größer sind, nicht im Gitter von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  löslich sind und somit das Aufwachsen einer kristallinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phase verhindern.

Für den Dünnschicht 10 waren ausreichend viele Zr-Atome vorhanden, sodass sich eine separate  $\text{ZrO}_2$ -Phase ausbildete. Die HRTEM Analyse in Abbildung 65 war nicht ausreichend um Mischkristallbildung an der Grenzfläche zwischen den  $\text{ZrO}_2$  Lagen und den  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  Lagen nachzuweisen. Gemäß dem Phasendiagramm gibt es für Zr-Atome keine Löslichkeit in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Jedoch wies Takigawa [131] für gesintertes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit HRTEM und EELS  $\text{Zr}^{4+}$  an den Korngrenzen eines Zr-legierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Mischkristalls nach. Cho [120] beobachtete mit EXAFS bzw. Müllejans [126] beobachtete mit EELS und TEM EDX die Ausscheidung von Zr-Atomen an Korngrenzen von gesintertem  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Nach Müllejans bewirken Zr-Atome an der Grenzfläche von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  Körnern keine Amorphisierung. Müllejans zeigte durch Zugversuche, dass Zr-Atome die Festigkeit der  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  Korngrenzen stärkten und somit bei der superplastischen Deformation das Abgleiten von Korngrenzen behinderten.

Es ist nicht neu, dass Aluminiumoxid t- $\text{ZrO}_2$  stabilisiert [43, 44, 153, 154], beispielsweise beschrieb Heuer [155] tetragonal stabilisiertes  $\text{ZrO}_2$  mit einer Lagendicke bis zu  $\sim 200$  nm. Jedoch wurden bisher die  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$  Viellagenschichten durch Magnetron oder HF-Magnetronspütern hergestellt [44, 153, 156]. Jede dieser Viellagenschichten zeigte kristalline  $\text{ZrO}_2$  Lagen in Kombination mit, durch TEM oder XRD nachgewiesenen am- $\text{Al}_2\text{O}_3$  Lagen. Eine detaillierte Phasenanalyse an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$  Viellagenschichten, abgeschieden mit der Lichtbogentechnologie, war nicht zu finden.

Durch TEM Elektronenbeugung wurde für Dünnschicht Nr. 10 die zu den (104), (113), (024) und (116) Reflexen gehörenden Netzebenenabständen von  $\alpha\text{-(AlCr)}_2\text{O}_3$  nachgewiesen, siehe Tabelle 32. Für die Struktur der Aluminiumoxidlage des Dünnschichts Nr. 10 wurde kein  $d_{\text{Grenz}}$  eingeführt, da die zu großen Netzebenen gehörenden Reflexe vorhanden waren. Somit handelte es sich um eine nanokristalline Aluminiumoxidstruktur und nicht um die von den Dünnschichten Nr. 1 und Nr. 7 bekannte ungeordnete Aluminiumoxidphase. Für Dünnschicht Nr. 10 wurde die langreichweitige Ordnung innerhalb einzelner Körner auch mittels HRTEM in Abbildung 66b bestätigt. Das Fehlen von Argon ist eine mögliche Ursache, warum die ungeordnete Aluminiumoxidphase nicht stabilisiert wurde.

## 8 Mechanische Eigenschaften der Dünnschichten

### 8.1 Härtemessungen bei kleinen Lasten (15 mN)

Zunächst wurden, zum Nachweis der Empfindlichkeit der Nano-Härtemessung, die Proben Nr. 13 und Nr. 14 untersucht. Hierbei handelte es sich jeweils um einen Saphir Einkristall, jedoch mit unterschiedlichen kristallographischen Orientierungen. Für die Deformation von Saphir mit der (0001) Orientierung war, im Vergleich zur (110) Orientierung, eine höhere Last notwendig (Abbildung 68). Weiter zeigte die (0001) Orientierung ein Plateau. Folglich ist die Härtemessung eine sensible Methode um feine Unterschiede in der Kristallstruktur festzustellen.

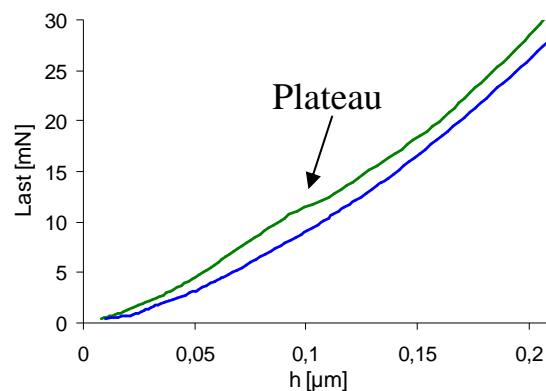


Abbildung 68: Die (0001) Orientierung von Saphir zeigt im Vergleich zur (110) Orientierung einen höheren Widerstand gegen Eindringen der Prüfspitze, jedoch ist für die (0001) Orientierung von Saphir die Eindringkurve zwischen 10 mN und 15 mN abgeflacht.

Abbildung 69a zeigt den Vergleich von Last-Eindringkurven (maximalen Last: 15 mN) für folgende Proben: DMS  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Dünnschicht Nr. 1), im Lichtbogen abgeschiedene  $(\text{AlCr})_2\text{O}_3$  -  $\text{ZrO}_2$  Nanolagen (Dünnschicht Nr. 10), gesintertes WC-Co (Probe Nr. 11), CVD  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Dünnschicht Nr. 12) und epitaktisch gewachsenes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Probe Nr. 13). Der Vergleich von DMS  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Dünnschicht Nr. 1), DMS  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Dünnschicht Nr. 4), DMS  $(\text{AlCr})_2\text{O}_3$  (Dünnschicht Nr. 7) und DMS  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Dünnschicht Nr. 9) ist in Abbildung 69b zu sehen.

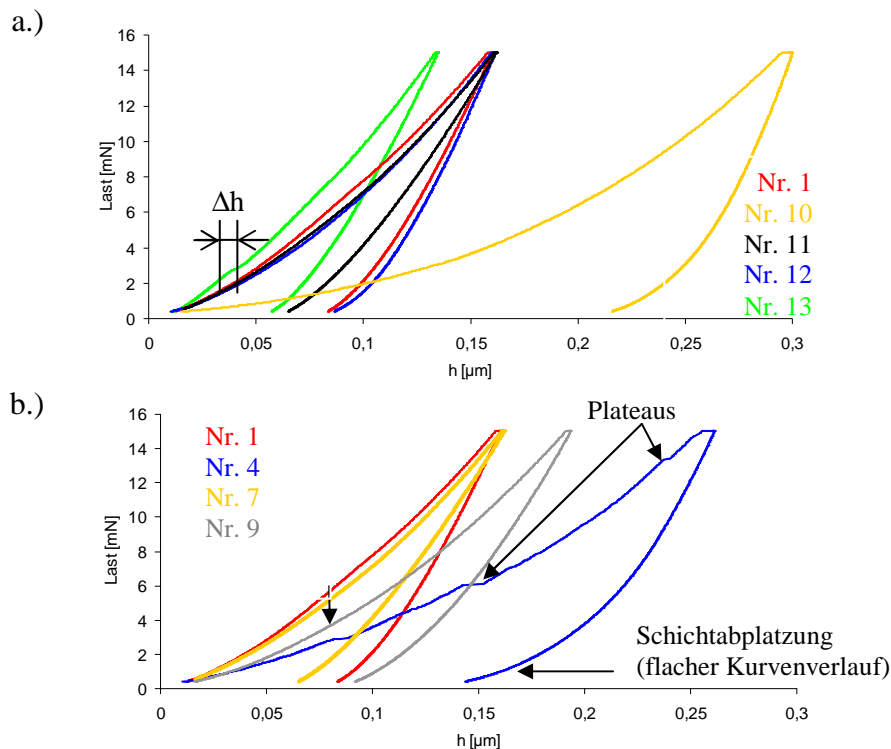


Abbildung 69: Aus 102 Einzelmessungen gemittelte Last-Eindringkurven, maximale Last: 15 mN. a.) rot: Dünnschicht Nr. 1, ocker: Dünnschicht Nr. 10, blau: Dünnschicht Nr. 12, grün: Probe Nr. 13, und schwarz: Probe Nr. 11. b.) DMS Schichten mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung und Mikrostruktur, rot: Dünnschicht Nr. 1, blau: Dünnschicht Nr. 4, ocker: Dünnschicht Nr. 7, grau: Dünnschicht Nr. 9.

Zwischen den Last-Eindringkurven des Substrats (Probe Nr. 8) und des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Dünnschicht Nr. 1 sind nur geringe Unterschiede zu erkennen. Bezogen auf den Dünnschicht Nr. 1 wurden für den  $(\text{AlCr})_2\text{O}_3$ -Dünnschicht Nr. 5 Abweichungen in den Be- und Entlastungskurven beobachtet. Es zeigte sich für Dünnschicht Nr. 7 eine geringere plastische Deformation, aufgrund der kleineren von der Be- und Entlastungskurve eingeschlossenen Fläche sowie einen höheren Elastizitätsmodul, zu sehen an der Steigung der Entlastungskurve bei maximaler Belastung. Dünnschicht Nr. 10 hatte den geringsten Widerstand gegen das Eindringen des Prüfkörpers. Die Last-Eindringkurve des Dünnschicht Nr. 4 grenzte sich durch zwei Merkmale von den anderen Dünnschichten ab: (i) Plateaus in den Belastungskurven die durch Rissbildung verursacht wurden und (ii) einen flachen Verlauf der Entlastungskurve für kleine Lasten, der die geringe Anbindung des Chromoxidfilms an das Substrat zeigte [117]. Weder Abplatzungen der Schicht noch Rissbildung waren für die Dünnschichten Nr. 1, Nr. 7, Nr. 9 und Nr. 12 an den Last-Eindringkurven zu erkennen.

Die quantitative Auswertung der Nano-Härtemessung in Tabelle 33 ergab einen Elastizitätsmodul, der zwischen 315 GPa und 450 GPa variierte. Dabei zeigten die Dünnschichten Nr. 4 und Nr. 10 die kleinsten Werte für Elastizitätsmodul und Vickershärte. Sowohl der Elastizitätsmodul als auch die Vickershärte nahmen für Dünnschicht Nr. 7 in Bezug zu Dünnschicht Nr. 1 um 24,7 GPa und um 566 Vickers zu. Diese beiden Dünnschichten unterschieden sich ausschließlich durch den höheren Cr-Anteil des Dünnschicht Nr. 7.

	chemische Zusammensetzung	Herstellungs- verfahren	$HV$ [Vickers]	$EIT/(1-\nu^2)$ [GPa]	$Ar$ [at%]
Dünnschicht Nr. 1	$Al_2O_3$	DMS	$2165 \pm 118$	315.2	6.9
Dünnschicht Nr. 3	$Al_2O_3$	DMS	$1157 \pm 131$	194.8	3.1
Dünnschicht Nr. 4	$Cr_2O_3$	DMS	$1648 \pm 340$	144.4	1.3
Dünnschicht Nr. 7	$(AlCr)_2O_3$	DMS	$2731 \pm 242$	339.9	7.6
Dünnschicht Nr. 9	$Al_2O_3 - Cr_2O_3$	DMS	$1697 \pm 110$	192.5	4.5
Dünnschicht Nr. 10	$(AlCr)_2O_3 - ZrO_2$	Arc	$543 \pm 180$	148.8	0
Probe Nr. 11	WC	gesintert	$2260 \pm 225$	441.3	
Dünnschicht Nr. 12	$Al_2O_3$	CVD	$2311 \pm 350$	315.8	0
Probe Nr. 13		Einkristall	$3216 \pm 180$	381.2	0
Probe Nr. 14			$2985 \pm 155$	361.5	0

Tabelle 33: Härtewerte  $HV$  und reduzierte Elastizitätsmodul  $EIT$ , gemessen mit einer maximalen Last von 15 mN.

Das Korrelationsdiagramm in Abbildung 70 zeigt, für die im DMS abgeschiedenen Dünnschichten mit der ungeordneten Struktur aus Kapitel 6, 7.2 und 7.3.1 eine mit dem Ar-Anteil zunehmende Härte und Elastizitätsmodul.

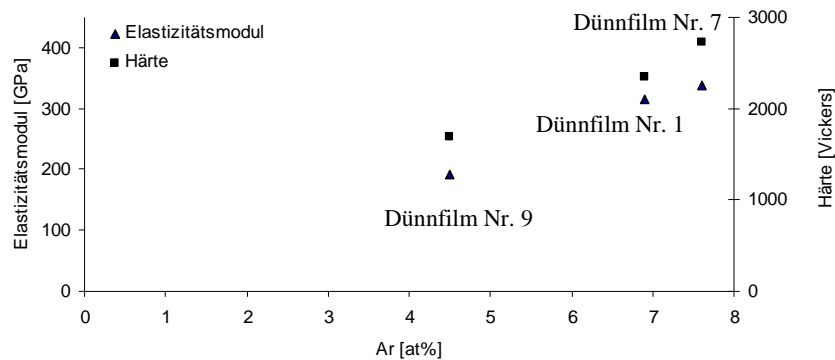


Abbildung 70: Korrelationsdiagramm zwischen dem Argon Anteil und der Härte bzw. Elastizitätsmodul für die Dünnschichten Nr. 1, Nr. 7 und Nr. 9

Unabhängig von den großen Unterschieden in der Struktur von Dünnschicht Nr. 1 (PVD) und Nr. 12 (CVD) ergab sich nahezu der gleiche Elastizitätsmodul. Dies wurde so nicht erwartet und hatte z.B. Auswirkungen auf die plastische Deformation, siehe Tabelle 34 auf Seite 114. Ein höherer Härtewert wurde für den  $\alpha-Al_2O_3$  Einkristall (Probe Nr. 10) gemessen, insbesondere im Vergleich zum grobkristallinen CVD abgeschiedenen Dünnschicht Nr. 12.

Zur Untersuchung des Übergangs zwischen elastischer und plastischer Deformation wurde der Verlauf von Eindringkurven bis zu einer maximalen Last von 10 mN ausgewertet. In Abbildung 71 ist die Wurzel aus der Last über der Eindringtiefe für die Dünnschichten Nr. 1 und Nr. 7 aufgetragen. Für eine rein elastische Deformation nimmt die Last quadratisch mit der Eindringtiefe zu [157]. Aus diesem Grund wurde in Abbildung 71 für kleine Lasten eine Gerade angenähert und die kritische Last und Eindringtiefe bestimmt, bei der die angenäherte Gerade von der Messkurve abweicht. Diese Lasten und Eindringtiefen kennzeichnen den Beginn der plastischen Deformation. Für Dünnschicht Nr. 1 ergab sich eine kritische Last von 0.76 mN ( $h = 0.02 \mu m$ ) und für Dünnschicht Nr. 7 stieg diese Last auf 1.12 mN ( $h = 0.021 \mu m$ ) an. Das Messergebnis zeigte, dass die Beimengung von Cr-Atomen zu Dünnschicht Nr. 1 auf einen höheren Widerstand gegen plastische Deformation führte.



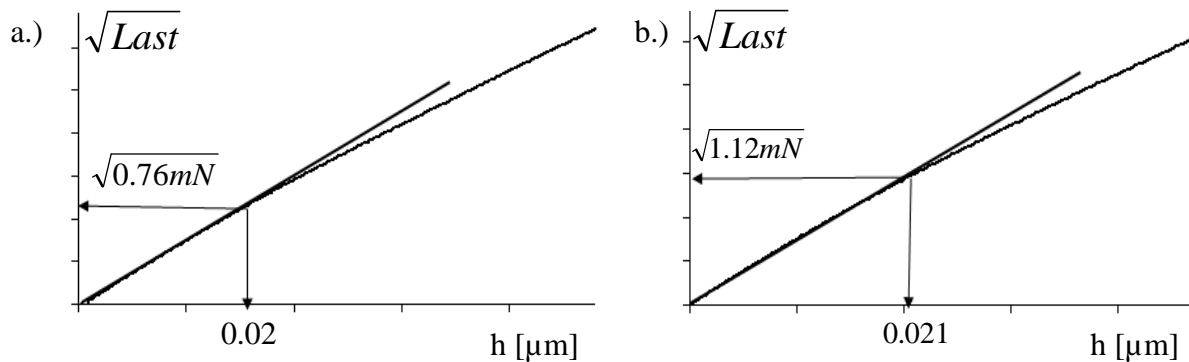


Abbildung 71: Wurzel aus der Last als Funktion der Eindringtiefe. a.) Dünnschicht Nr. 1 und b.) Dünnschicht Nr. 7. Die Pfeile markieren die zum Beginn der plastischen Deformation gehörende kritische Last und die korrespondierende Eindringtiefe.

Die Bestimmung des Quotienten  $H^3/E^2$  ist eine weitere Möglichkeit um, nach Moore [161] die Fließspannung einzelner Dünnschichten zu vergleichen. Dabei verwendete Moore die Hertzische Pressung und die Tresca Spannungshypothese für den Beginn der plastischen Deformation.

	Dünnschicht Nr. 1	Dünnschicht Nr. 7	Probe Nr. 13
$H^3/E^2$ [ $10^4 \text{Vickers}^3/\text{GPa}^2$ ]	10.2	17.7	12.4

Tabelle 34: Berechnung von  $H^3/E^2$  für die Dünnschichten Nr. 1, Nr. 7 und Nr. 13. Der Quotient  $H^3/E^2$  ist ein Maß für den Widerstand gegen plastische Deformation.

Nach Tabelle 34 zeigt Probe 13 (Saphir Einkristall) eine höhere Fließspannung als Dünnschicht Nr. 1 mit der ungeordneten pseudo  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Struktur. Weiter hatte Dünnschicht Nr. 7 eine höhere Fließspannung als Dünnschicht Nr. 1. Somit wurde erneut die zunehmende Fließspannung eindeutig auf die Beimengung von Cr zurückgeführt. Korlovskaya und Radford [158, 159] führten temperaturabhängige Fließversuche an  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  und an chromhaltigen  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  Volumenproben durch. Sie folgerten übereinstimmend für den Beginn der plastischen Deformation eine mit dem Cr-Anteil zunehmende kritische Spannung.

Weiter gab Tabelle 34 Auskunft, wie groß die Unterschiede in der Fließspannung für die einzelnen untersuchten Proben waren. Der Dünnschicht Nr. 7 zeigte das 1.8-fache der Fließspannung von Dünnschicht Nr. 1. Rodriguez [55] bestimmte für  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  eine Fließspannung von 170 MPa, gemessen durch Zugversuche an Volumenproben, bei 1000 °C. Durch Beimengung von Cr-Atomen erhielt er für den  $\alpha\text{-(AlCr)}_2\text{O}_3$  Mischkristall mit zunehmendem Cr-Anteil eine zunehmende Fließspannung. Jedoch untersuchte er nur geringe Cr-Konzentrationen bis zu 9540 ppm um außerhalb der Mischungslücke zwischen  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  und  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  zu bleiben. Eine experimentell bestimmte Fließspannung zu höheren Cr-Konzentrationen oder an  $\gamma\text{-(AlCr)}_2\text{O}_3$  Volumenproben konnte in der Literatur nicht gefunden werden. Eine mögliche Ursache war, dass die Struktur der  $\gamma$ -Phase selbst im Fall von Volumenproben nicht im Detail verstanden war. Es gab eine Vielzahl Untersuchungen zu den mechanischen Eigenschaften von Dünnschichten im Al-Cr-O System [162]. Jedoch wurde, insbesondere für die  $\gamma$ -Phase die Charakterisierung der Kristallstruktur unzureichend genau mit der Kristallstruktur korreliert, um die hier bestimmte Fließspannung in Beziehung mit den Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen in Beziehung zu setzen.



Neben der Fließspannung wurde auch die plastische Deformationsenergie analysiert, indem die vom Eindringkörper verrichtete Arbeit für acht unterschiedliche maximale Eindrucklasten ausgewertet wurde. Aus den von Be- und Entlastungskurven eingeschlossenen Flächen folgte der plastische Deformationsanteil  $n_{pl}$ . Mit zunehmender Last lag der Anteil an plastischer Deformationsenergie nahe bei dem Wert des Hartmetallsubstrats ( $n_{pl} = 48.0 \pm 3.4\%$ ), aus diesem Grund wurde der Anteil an plastischer Deformationsenergie ausschließlich bei einer Last von 15 mN diskutiert.

Unter den Dünnschichten zeigten diejenigen, mit der ungeordneten Mikrostruktur (Nr. 1, Nr. 7 und Nr. 9) die höchsten Werte für  $n_{pl}$ , siehe Tabelle 35. Ein geringerer plastischer Deformationsanteil durch die Beimengung von Chrom zu Dünnschicht Nr. 1 war aufgrund des Messfehlers nicht nachweisbar. Die Struktur des Dünnschicht Nr. 9 ist entsprechend Kapitel 7.3 aus den Phasen von Dünnschicht Nr. 4 und Nr. 7 zusammengesetzt. Auch der plastische Deformationsanteil  $n_{pl}$  lag anteilig dem Volumenanteil beider Phasen zwischen den binären Randsystemen.

Probe	$n_{pl}$ [%]
Dünnschicht Nr. 1	44.1±1.8
Dünnschicht Nr. 4	35.3±6.7
Dünnschicht Nr. 7	42.7±1.6
Dünnschicht Nr. 9	40.7±4.3
Dünnschicht Nr. 10	38.2±2.1
Probe Nr. 11	48.0±3.4
Dünnschicht Nr. 12	40.7±4.3
Probe Nr. 13	33.7±1.6

Tabelle 35: Plastischer Anteil der Deformationsenergie  $n_{pl}$ , bestimmt aus den Last-Eindringkurven mit einer maximalen Last von 15 mN.

## Elastische Eigenschaften

Um die an Einkristallen durch Zugversuche bestimmten Elastizitätsmodule mit den Messdaten in Beziehung zu bringen, wurde in Tabelle 36 das Verhältnis aus Messwert und Literaturwert bestimmt. Es ergab sich ein Quotient von 1.51 mit einer Standardabweichung von 0.03. Unterschiede zwischen den durch Härtemessungen und Zugversuche bestimmten Elastizitätsmoduli sind, z.B. auf ungenau berechnete Kontaktflächen bzw. auf das bei der Härtemessung zu berücksichtigende Einsinken oder Aufwölben am Rand der Kontaktfläche (Sink-In bzw. Pop-Up Effekt) zurückzuführen [105].

	Elastizitätsmodul [GPa] (Literatur)	EIT/(1- $\nu^2$ ) (Messdaten)	Quotient
Dünnschicht Nr. 3	222	144	1.54
Probe Nr. 11	669	442	1.51
Dünnschicht Nr. 12	470	325	1.49

Tabelle 36: Vergleich der gemessenen Eindringmoduli der Dünnschichten Nr. 4, Nr. 11 und Nr. 12 mit Literaturwerten [52, 140].

Ein weiteres Ziel war es, den Elastizitätsmodul sowohl für die Nanolagenstruktur (Dünnschicht Nr. 9), als auch für die Mischkristallstruktur (Dünnschicht Nr. 7) erklären zu können.

Unter Vernachlässigung der Grenzflächen des Lagenverbundes, wurde zur Berechnung des Elastizitätsmoduls die Summe der, mit dem Volumenanteil gewichteten, reziproken Elastizitätsmoduli der einzelnen Lagen, gebildet [158]:

$$\frac{1}{E_{ges}} = \frac{h_{Al_2O_3}}{h_{Al_2O_3} + h_{Cr_2O_3}} \frac{1}{E_{Al_2O_3}} + \frac{h_{Cr_2O_3}}{h_{Al_2O_3} + h_{Cr_2O_3}} \frac{1}{E_{Cr_2O_3}} . \quad \text{Gl. 24}$$

Die in der TEM HF-Abbildung für Dünnschicht Nr. 9 abgeschätzten Lagendicken waren:  $h_{Cr_2O_3} \sim h_{Al_2O_3}$ . Für die Elastizitätsmoduli der einzelnen Lagen wurden die Messwerte der binären Randsysteme ( $E_{Al_2O_3}$ : Dünnschicht Nr. 1 und  $E_{Cr_2O_3}$ : Dünnschicht Nr. 4) aus Tabelle 33 verwendet.

Der für die Viellagenstruktur nach Gl. 24 berechnete Elastizitätsmodul von  $E_{ges} = 198.6$  GPa war nahe dem gemessenen Elastizitätsmodul von 192.5 GPa. Das Gl. 24 zugrundeliegende einfache Modell, in dem der Einfluss von Lagen Grenzen vernachlässigt wurde, war ausreichend, um den Elastizitätsmodul des Dünnschicht Nr. 9 zu beschreiben.

Im Vergleich zu Dünnschicht Nr. 1, erklärte sich der höhere Elastizitätsmodul des Dünnschicht Nr. 7 in Tabelle 33 als Eigenschaft der Mischkristallstruktur. Heuer [160] ermittelte durch Zugversuche für den  $\alpha$ -(AlCr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mischkristall (Volumenproben) einen höheren Härtewert, einen höheren Elastizitätsmodul und eine höhere Fließspannung (Von Mises Spannung) als für  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Er führte die Änderung der mechanischen Eigenschaften auf den größeren Ionenradius von Cr<sup>3+</sup> zurück. Aufgrund des größeren Ionenradius von Cr-Atomen wird auch für den pseudo  $\gamma$ -(AlCr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mischkristall ein höherer Elastizitätsmodul erwartet.

## 8.2 Härtemessung bei hohen Lasten (1000 mN)

### 8.2.1 Rissanalyse mit FIB & REM

Um die Risszähigkeit der Dünnschichten zu charakterisieren wurden die nach dem Härteeindruck zurückbleibenden Risslängen durch REM Oberflächenabbildungen untersucht, siehe Abbildung 73. Zu kleinen Lasten konnten keine Risse beobachtet werden, so dass für diesen Abschnitt eine maximale Last von 1000 mN gewählt wurde. Beispielsweise taten für Dünnschicht Nr. 1 Risse nur bis zu einer Last von 175 mN auf. Die Last-Eindringkurven zu den maximalen Lasten von 1000 mN befinden sich in Abbildung 72. Es zeigte sich eine Eindringtiefe die jeweils größer war als die Schichtdicke.

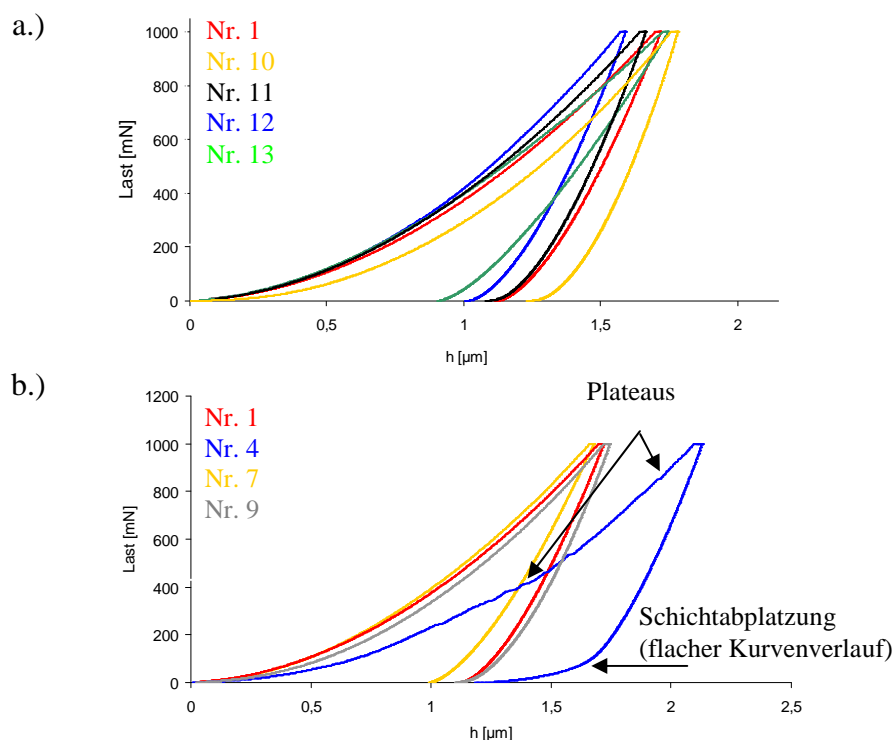


Abbildung 72: Aus 102 Einzelmessungen gemittelte Last-Eindringkurven, maximale Last: 1000 mN.

a.) rot: Dünnschicht Nr. 1, ocker: Dünnschicht Nr. 10, schwarz: Probe Nr. 11, blau: Dünnschicht Nr. 12 und grün: Probe Nr. 13. b.) DMS Schichten mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung und Mikrostruktur, rot: Dünnschicht Nr. 1, blau: Dünnschicht Nr. 4, ocker: Dünnschicht Nr. 7, grau: Dünnschicht Nr. 9.

Sowohl Risse, die um den Härteeindruck verlaufen (engl. Hertzian cone fracture) als auch sternförmig nach außen verlaufende Risse (engl. star like fracture) waren in den REM Oberflächenabbildungen zu erkennen. Der grobkristalline Dünnschicht Nr. 12 und der Saphire Einkristall, Probe Nr. 13 zeigten sternförmige Risse mit einer Länge von  $\sim 4.4 \mu\text{m}$  und  $\sim 11.1 \mu\text{m}$ , siehe Abbildung 73. Bei Probe Nr. 13 war unklar, ob zusätzlich Umlaufrisse vorhanden waren, oder ob es sich um Versetzungslinien handelte. Die Risslängen waren für die PVD abgeschiedenen Dünnschichten maßgeblich geringer. Für die Dünnschichten Nr. 1 und Nr. 7 wurden ausschließlich Umlaufrisse beobachtet.

Für Dünnschicht Nr. 4 war die REM Aufnahme des Härteeindrucks in Abbildung 73d nicht repräsentativ zur Bewertung des Rissverhaltens, da unterschiedliche Härteeindrücke unterschiedliche Rissmuster zeigten. Ergänzende REM Untersuchungen in Abbildung 75b zeigten, dass die Risse in Dünnschicht Nr. 4 teilweise mitten in der Schicht anfangen. In

Übereinstimmung mit der Entlastungskurve des Dünnschicht Nr. 4 platze zum Teil die Schicht nach der Härtemessung ab, vergl. mit Tabelle 37. Für reaktiv abgeschiedene Chromoxid dünnschichten führte Bushan [136] mittels XPS Messungen die schlechte Schichtanbindung auf eine Chromanreicherung an der Grenzfläche Substrat – Dünnschicht zurück. Für Dünnschicht Nr. 4 wurden sowohl spröde Chromoxidphasen neben  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  und hohe Filmeigenschaften als mögliche Ursache für die Rissbildung und schlechte Schichtanbindung nachgewiesen.

Zur Bestimmung der plastischen Deformation des Dünnschicht und der Risstiefen wurden FIB präparierte REM Querschnittsabbildungen der Härteeindrücke für die unterschiedlichen Dünnschichten akquiriert, siehe Abbildung 74. Beispielsweise zeigte Dünnschicht Nr. 12 in Abbildung 74a direkt unter der Spitze des Eindringkörpers Risse. Diese waren  $\sim 5\ \mu\text{m}$  lang und setzen sich, durch die gesamte  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  Schicht, bis zum Substrat fort. Geringere Risstiefen von etwa der halben Schichtdicke wurden für die aus pseudo  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und aus pseudo  $\gamma\text{-(AlCr)}_2\text{O}_3$  bestehenden Dünnschichten Nr. 1 und Nr. 7 bestimmt.

Um die plastische Deformation vergleichen zu können wurde die Änderung der Schichtdicke  $\Delta d/d$  unter der Spitze des Eindringkörpers aus Abbildung 74 bestimmt und in Tabelle 37 zusammengefasst. Dabei zeigten die Dünnschichten Nr. 1, Nr. 7 und Nr. 9 (beinhalteten die pseudo  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Struktur) im Vergleich zu den Dünnschichten Nr. 4 und Nr. 12 (kristallin) eine hohe Verformung der Schicht.

Schichten mit einem hohen plastischen Deformationsanteil neigten nicht zur Rissbildung. Im Gegensatz hierzu neigten Schichten mit hoher Kristallinität, d. h. intensiven Reflexen bei der Röntgenbeugung zur Rissbildung.

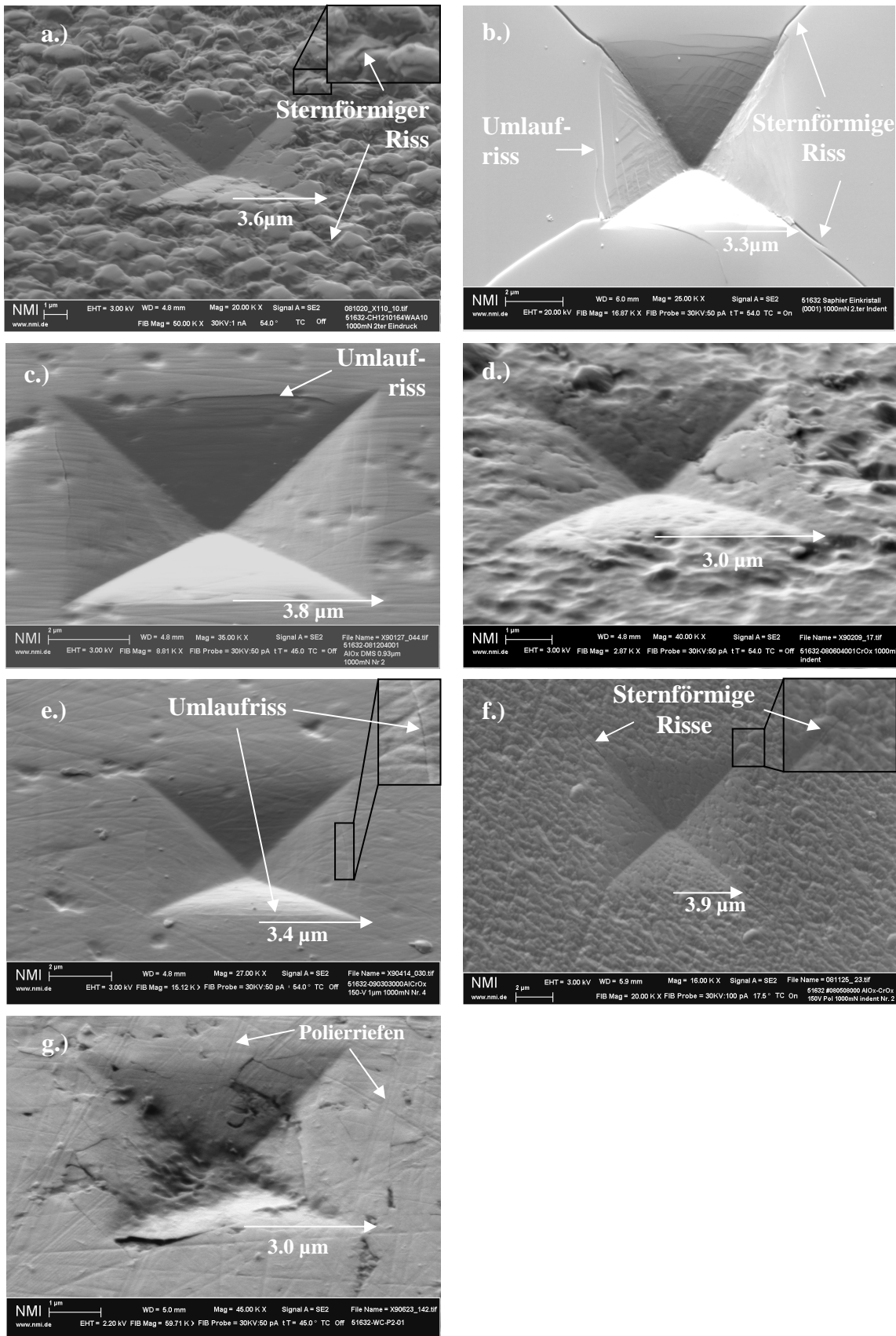


Abbildung 73: REM Abbildung von Vickers Härteeindrücken, maximale Last 1000 mN. a) Dünnschicht Nr. 12 b) Probe Nr. 13, c) Dünnschicht Nr. 1, d) Dünnschicht Nr. 4, e) Dünnschicht Nr. 7, f.) Dünnschicht Nr. 9 und g) Probe Nr. 11.

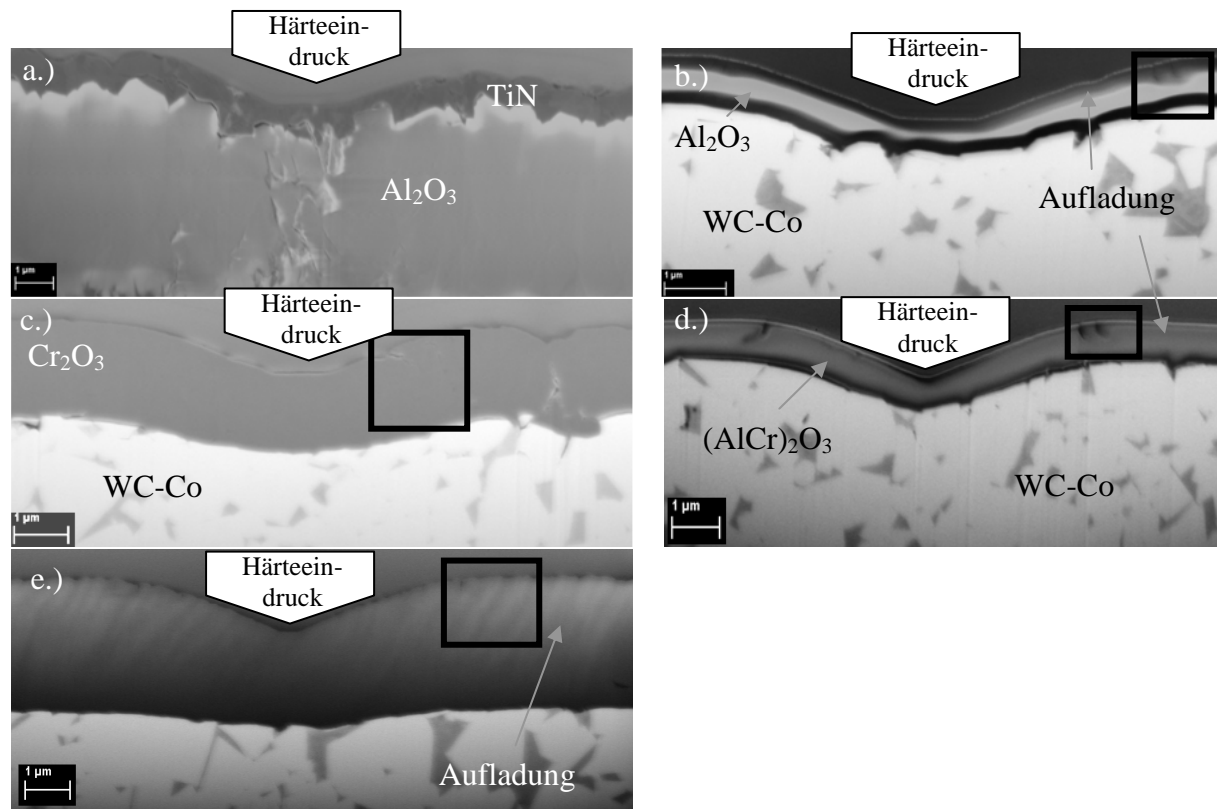


Abbildung 74: FIB präparierte REM Querschnittsabbildungen von Härteeindrücken in a.) Dünnschicht Nr. 12, b.) Dünnschicht Nr. 1, c.) Dünnschicht Nr. 4, d.) Dünnschicht Nr. 7 und e.) Dünnschicht Nr. 9. Der schwarze Rahmen markiert jeweils die Position für die Detailansichten in Abbildung 75. Härteeindruck in Bildmitte.

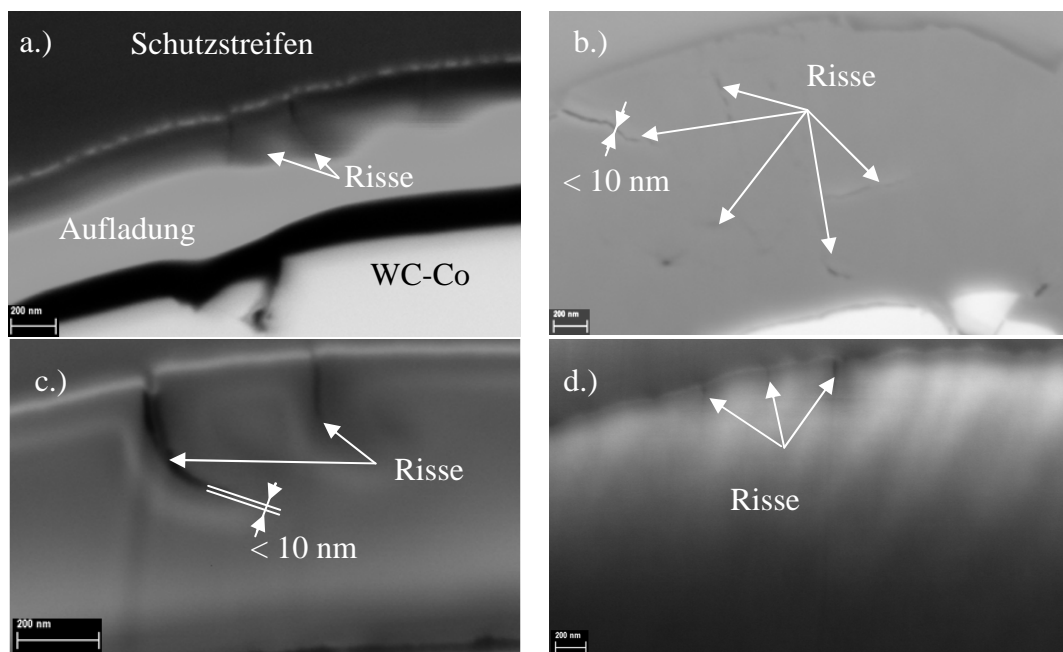


Abbildung 75: Detailaufnahmen von Abbildung 74 a.) Dünnschicht Nr. 1, b.) Dünnschicht Nr. 4, c.) Dünnschicht Nr. 7 und d.) Dünnschicht Nr. 9.

Um die Aussagefähigkeit der FIB Analyse zu überprüfen, wurden zwei Härteeindrücke im Dünnschicht Nr. 9 untersucht. Dabei zeigte sich eine dreifache Anzahl an Rissen, eine Abweichung der maximalen Risttiefe um 54 nm und eine Abweichung der Schichtdickenänderung um 8 %.

Dünnschicht Nr.	Chemie	REM-Analyse							FIB-Analyse			
		Abplatzungen [%]	Umlaufrisse	Sternförmige Risse	max. Risslänge [µm]	Rissbreite [nm]	Typischer Rissabstand der Umlaufrisse [nm]	Hinterlassene Eindruckdiagonale [µm]	Schichtdicke [nm]	Anzahl Risse	Max. Risstiefe [nm]	Änderung der Schichtdicke [%]
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	X	-	5.5	37	420	8.8	730	5	338	20
3	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55	X	X	3.9	45	470	8.6	1800	10	500	1
5	(AlCr) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33	X	-	6.1	21	344	9.7	650	5	350	30
9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	X	X	3.7	66	454	10.9	3300	6	242	25
12	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	-	X	9	110	-	10.8	5000	~ 17	5000	4.5

Tabelle 37: Quantitative Auswertung der REM - Oberflächenabbildungen und Querschnittsabbildungen von Härteeindrücken, Last: 1000 mN.

### 8.2.1.1 Entstehung von Mikrorissen bei Härteeindrücken – TEM Analyse

In Abbildung 76 ist der Rand des Härteeindrucks in Dünnschicht Nr. 9 (Last 1000 mN) zu sehen. Durch die mechanische Deformation entstanden keine Poren, sondern Risse. Die Risse verliefen senkrecht zur Schichtoberfläche und hatten eine Länge von ~ 62 nm und ~ 190 nm. Entsprechend Abbildung 76b wurde einer der beiden Risse umgelenkt, er verästelte sich in feine Risse die nahezu parallel zu den Schichten verliefen. Der Krümmungsradius R, der noch nicht verästelten Rissspitze betrug  $R \sim 3$  nm.

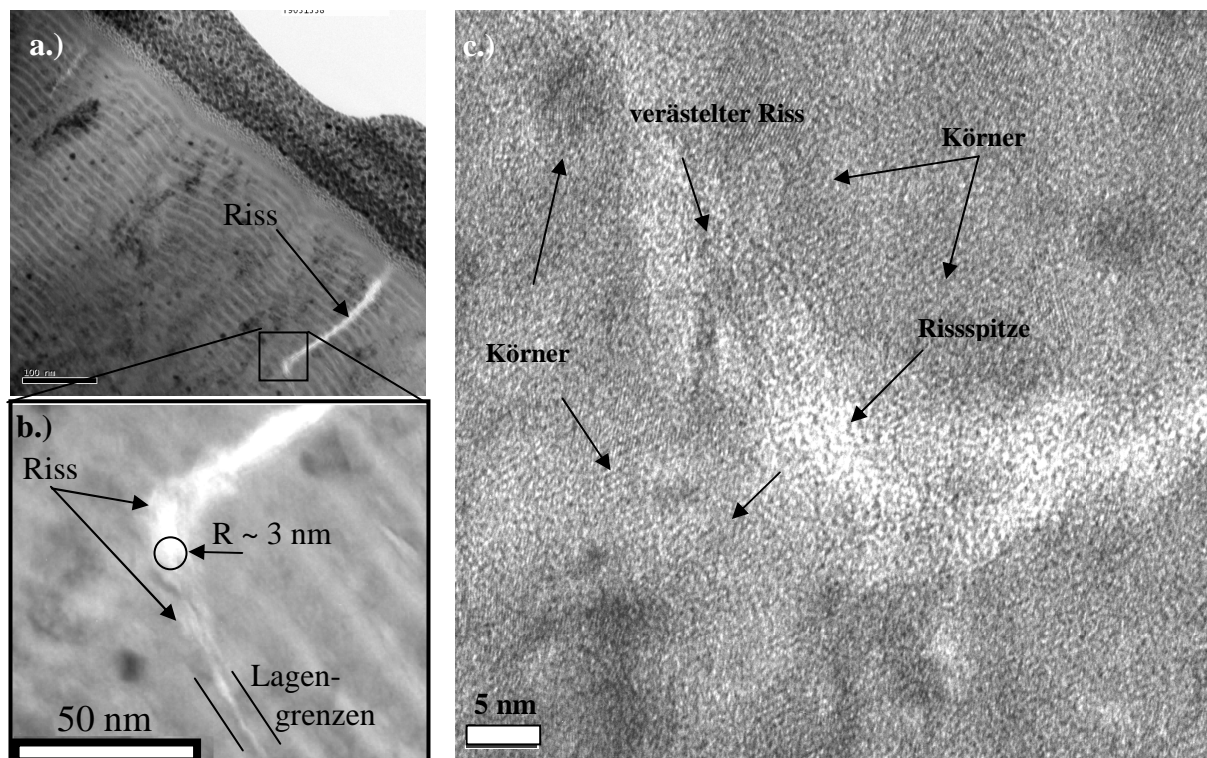


Abbildung 76: Rissbildung am Härteeindruck in Dünnschicht Nr. 9, QS-TEM Probe a.) TEM HF-Abbildung, akquiriert am Jeol-FX 2000II. b.) Detailaufnahme der Rissspitze, HF-Abbildung. c.) HRTEM Abbildung der Rissspitze, akquiriert am Technai™ G2F20, zeigt sehr feine Körner.

## 8.2.2 Risszähigkeit von Nanolagenstrukturen

Arzt [163] untersuchte das Rissverhalten für nanolagige Strukturen abhängig von den Lagendicken mit einer 3D Finite Element Methode (FEM). Als Ergebnis folgte eine kritische Lagendicke  $h^*$ , unterhalb der sich die Zugspannungen homogen über die gesamte Lage verteilen und sich nicht an Defekten oder Risspitzen innerhalb der Lagen konzentrieren. Ausgangspunkt war der zu einer Lage gehörende analytische Ausdruck aus der Griffith Risstheorie zur Berechnung der Bruchspannung:

$$\sigma_m = \alpha \sqrt{\frac{E_M \gamma}{h}} . \quad \text{Gl. 25}$$

$\alpha$  ist ein von der Rissgeometrie abhängiger Faktor ( $\alpha = \sqrt{\pi}$  für elliptische Risse),  $h$  ist die Dicke der betrachteten Lage mit dem Elastizitätsmodul  $E_M$  und der Oberflächenenergie  $\gamma$ . Ein Riss breitet sich aus, sobald die Bruchspannung den theoretischen Wert  $\sigma_{th}$  des Lagenmaterials erreicht:

$$\sigma_m = \sigma_{th} . \quad \text{Gl. 26}$$

Aus Gl. 26 und Gl. 27 folgt für die kritische Lagendicke  $h^*$ :

$$h^* = \alpha^2 \frac{\gamma E_m}{\sigma_{th}^2} . \quad \text{Gl. 27}$$

Die theoretische Bruchspannung kann durch den Elastizitätsmodul angenähert werden  $\sigma_{th} \sim E_m / 30$ . Um  $h^*$  berechnen zu können muss die Oberflächenenergie  $\gamma$  bekannt sein. Elliott [10] berechnete für  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (0001) und  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (111) durch DFT-Rechnung (VASP Code) eine Oberflächenenergie von 1.54 J/m<sup>2</sup> und 0.95 J/m<sup>2</sup>. Die Oberflächenenergie der (0001) Orientierung von  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , bestimmt durch Rechnungen im Rahmen der DFT war 2.98 J/m<sup>2</sup> [164]. Die aus Gl. 27 resultierenden kritischen Lagendicken  $h^*$  sind in Tabelle 38 angegeben.

	$\gamma$ [J/m <sup>2</sup> ]	$\frac{EIT}{(1-\nu^2)}$ [GPa]	$E$ [GPa]	$h^*$ [nm]
Dünnschicht Nr. 1	0.95	315	472	5.6
Dünnschicht Nr. 4	2.08	144	216	38.9
Dünnschicht Nr. 7	0.95	339	508	6.1

Tabelle 38: Kritische Lagendicken  $h^*$  nach Gl. 27 für die Dünnschichten Nr. 1, Nr. 4 und Nr. 7. Die Referenzen für die Oberflächenenergien  $\gamma$  sind [164] zu entnehmen, die Elastizitätsmoduli  $EIT/(1-\nu^2)$  folgen aus Tabelle 33.

Die in der TEM HF-Abbildung gemessene Lagendicke von  $\sim 7$  nm für Dünnschicht Nr. 9 war für die Cr-reiche Lage kleiner als  $h^* = 38.9$  nm. So wurde für die Cr-reichen Lagen die Risszähigkeit von  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  erwartet, auch wenn die Chromoxidlagen nicht durchgehend kristallin ausgebildet waren oder metastabile Chromoxidphasen beinhalteten.

Der von Arzt [163] verwendete Ansatz zur Beschreibung des Rissverhaltens, geht für nanostrukturierte Lagen über die u.a. von Holleck [58] beschriebene Rissablenkung an den



Lagengrenzen hinaus. Durch TEM Untersuchungen wurde die Ablenkung von Rissen, an den in der HF-Abbildung 76 bestimmten Lagengrenzen nicht bestätigt. Zwar war der Riss nahezu parallel zur Lagenstruktur, jedoch verlief er nicht entlang den Lagengrenzen, wie es nach der klassischen Risstheorie erwartet wurde.

### 8.3 Berechnung mechanischer Spannungen beim Härteeindruck

Von großem Interesse für die quantitative Charakterisierung des Rissverhaltens war die Spannung an der Risspitze. Zunächst wurde die Spannungsverteilung unterhalb des Eindringkörpers ohne Berücksichtigung des Schichtaufbaus der Proben berechnet. Abbildung 77a und b zeigt die nach Gl. 19 und Gl. 21 berechnete normale  $\sigma_z$  und radiale  $\sigma_r$  Spannungskomponente.

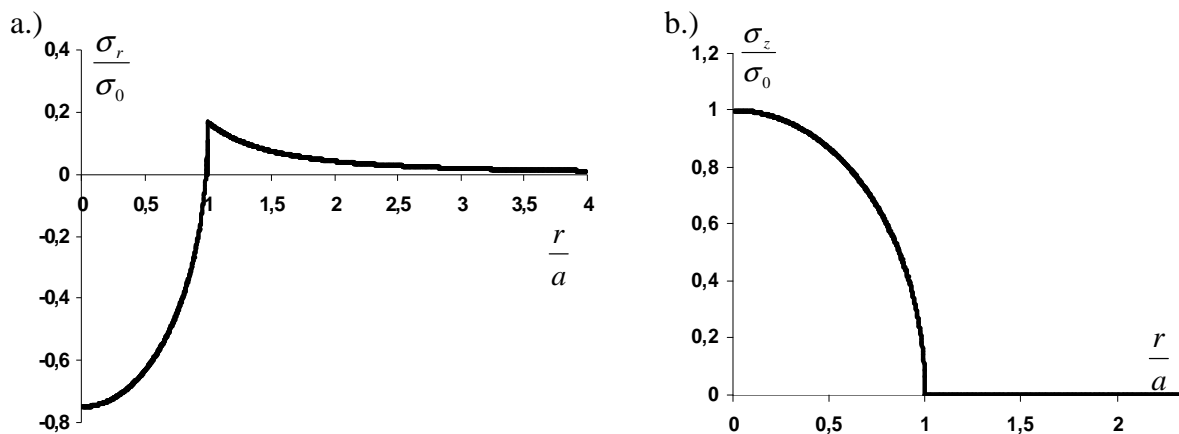


Abbildung 77: a.) Radiale Spannung  $\sigma_r$  als Funktion des Abstands vom Mittelpunkt des Härteeindrucks nach Gl. 19 (Seite 61, Poisson Zahl  $\nu = 0.3$ ). b.) Spannung  $\sigma_z$  an der Oberfläche ( $z = 0$ ), berechnet nach Gl. 21 (Seite 61, Poisson Zahl  $\nu = 0.3$ ) für einen kugelförmigen Prüfkörper (Hertzsche Pressung).

Die maximale Kontaktspannung  $\sigma_0$  wurde mit Hilfe der maximalen Last und der im REM bestimmten Kontaktfläche angenähert, siehe Abbildung 73. Das Ergebnis ist in Tabelle 39 zusammengefasst, für die unterschiedlichen Dünnsfilme ergab sich eine maximale Zugspannung von 4.4 GPa bis 7.1 GPa. Die Bruchspannungen für Oxidkeramiken liegen jedoch in der Größenordnung von  $\sim 500$  MPa, so dass längere Risse in Abbildung 75 erwartet wurden.

Durch Vergleich, der mit diesem Ansatz berechneten Zugspannung mit der Bruchspannung des Dünnsfilms erklärte sich das Auftreten von Umlaufrißen, jedoch nicht die Tiefe der Risse. Hierfür gab es zwei Gründe. Zum einen wurde die plastische Deformation des Dünnsfilms und des Substrats nicht berücksichtigt, jedoch ist dies aufgrund des hohen plastischen Deformationsanteils zwingend notwendig. Andererseits wurden für die Dünnsfilme Nr. 1, Nr. 3, Nr. 7, Nr. 9 und Nr. 10 die herstellungsbedingten intrinsischen Druckspannungen vernachlässigt.

Nr.	chemische Zusammensetzung	Kontaktradius $a$ [ $\mu\text{m}$ ]	maximale Kontaktspannung $\sigma_0$ für 1000 mN [GPa]	maximale Zugspannung $\sigma$ mit $\nu = 0.3$ [GPa]
1	$\text{Al}_2\text{O}_3$	3.8	33	4.4
3	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	3.2	47	6.2
5	$(\text{AlCr})_2\text{O}_3$	3.4	41	5.6
8	WC-CO	3.0	53	7.1
9	$\text{Al}_2\text{O}_3$	3.6	37	4.9
10	$\text{Al}_2\text{O}_3$	3.3	44	5.9

Tabelle 39: Der für die unterschiedlichen Proben abgelesene Kontaktradius  $a$ , die maximale Kontaktspannung  $\sigma_0$  und die auftretende maximale Zugspannung  $\sigma$ , berechnet nach Gl. 21 für die Last von 1000 mN und für ausschließlich elastische Deformation.

Zunächst wurde an Volumenproben die Rissausbreitung ausgehend von einer Kerbe an großvolumigen Proben untersucht. Dabei hatte sich herausgestellt, dass der Krümmungsradius  $r$  an der Rissspitze neben den Materialeigenschaften eine entscheidende Rolle für die Rissausbreitung spielt [165]. Aus diesem Grund wurde der Spannungsintensitätsfaktor  $K_I$  als Materialkenngröße eingeführt, welcher die Geometrie des Risses beinhaltet. Da die Risszähigkeit ein besonderes Merkmal bei der Charakterisierung der Dünnschichten war, ist Spannungsintensitätsfaktor  $K_I$  von großer Bedeutung für die pseudo  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Struktur. Im folgenden wird für Dünnschicht Nr. 1 der Spannungsintensitätsfaktor durch Vergleichsmessungen an der Referenzprobe, Dünnschicht Nr. 12 und durch Literaturvergleich eingeschränkt.

Swain [118] berechnete Korrelationsdiagramme mit Hilfe der Finiten Elemente Methode (Abbildung 13 in der Originalarbeit), um die Spannungsintensitätsfaktoren  $K_I$  des Schichtmaterials anhand der Schichtdicken  $d$ , Risstiefen  $c$  und des Kontaktradius  $R$  durch Härtemessung zu bestimmen. Unter Verwendung dieses Korrelationsdiagramms, mit den für die Dünnschichten Nr. 1 und Nr. 5 gemessenen Größen  $c/d = 0.25$  und  $R/d = 2$ , konnte der Spannungsintensitätsfaktor  $K_I = 11 \text{ MPam}^{1/2}$  abgeschätzt werden. Swain verwendete jedoch für seine Rechnungen einen Elastizitätsmodul  $E_{\text{Schicht}} = 480 \text{ GPa}$  und  $E_{\text{Substrat}} = 210 \text{ GPa}$ , dieser weicht von dem experimentell bestimmten Elastizitätsmodul des Dünnschicht Nr. 1 ab. Weiter berücksichtigte er die plastische Deformation des Substrats durch eine Fließspannung von 600 MPa, jedoch wurde die Deformation der Schicht vernachlässigt. Die Druckeigenstressungen des Dünnschicht wurden bei dem Ansatz von Swain ebenfalls vernachlässigt. Es war nicht möglich, ein Korrelationsdiagramm zwischen Risstiefe und Spannungsintensitätsfaktoren zu den Materialkenngrößen nahe den in dieser Arbeit untersuchten Dünnschichten zu finden.

Das Experiment zeigte für die ungeordnete Struktur der Dünnschichten Nr. 1, Nr. 7, im Vergleich zu  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Probe Nr. 13 oder Dünnschicht Nr. 12), ein maßgeblich verbessertes Rissverhalten. Der Spannungsintensitätsfaktor für  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist  $5 \text{ MPam}^{1/2}$  [166]. Das verbesserte Rissverhalten erklärt sich durch den zugrundeliegenden plastischen Deformationsmechanismus.

## 8.4 Mechanismen der plastischen Deformation

Nach den Kapiteln 6 und 7.2 wird für die Dünnschichten Nr. 1 und Nr. 7 ein geringer Anteil an plastischer Deformationsenergie durch Abgleiten von Versetzungen erwartet.

Es stellte sich die Frage, ob ein Großteil der plastischen Deformationsenergie zur Rissbildung beiträgt. Zur Bestimmung der in Rissen gespeicherten plastischen Deformationsarbeit wurde eine Rissfläche von  $\sim 20 \mu\text{m}^2$  verwendet. Hierzu wurde die Risslänge im REM bestimmt und die Risstiefe durch die Schichtdicke angenähert. Für die im Riss gespeicherte Energie wurde die zweifache Oberflächenenergie von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $3.15 \text{ J/m}^2$ ) eingesetzt [10], so resultierte für Dünnschicht Nr. 1 eine in den Rissen gespeicherte Energie von  $\sim 10^{-10} \text{ J}$ . Für Dünnschicht Nr. 12 ergab sich eine in den Rissen gespeicherte Energie von  $\sim 10^{-9} \text{ J}$  (Risslänge  $40 \mu\text{m}$ , Schichtdicke  $\sim 5.5 \mu\text{m}$ ). Zum Vergleich betrug, für den Dünnschicht Nr. 1, die gemessene plastische Deformationsenergie  $4 \cdot 10^{-7} \text{ J}$ , d.h. ein Großteil der Deformationsenergie wurde weder zum Abgleiten von Versetzungen noch zur Ausbildung von Rissen benötigt.

Es lag die Vermutung nahe, dass ein Großteil der plastischen Deformationsenergie in Form von superplastischer Deformation umgewandelt wurde. In Kapitel 6.4 wurde die superplastische Deformation für Dünnschicht Nr. 1 anhand der Kristallstruktur und der Korngröße diskutiert. Nach Kapitel 5.5.3 ist superplastische Deformation charakterisiert durch eine große Längenänderung, ohne Bildung von Einschnürungen bzw. Rissen, wie von Zugversuchen bekannt. Folglich war der hohe Anteil an plastischer Deformation bei den Dünnschichten Nr. 1, Nr. 7 und Nr. 9, gegeben durch  $n_{pl}$  in Tabelle 35 und die Dickenänderung in Tabelle 37 ein Hinweis für superplastische Deformation. Da Risse zum Versagen der Dünnschichten führen, ist das Verständnis der plastischen Deformation von großem Interesse für die Anwendung als Verschleißschutzschichten.

Eine Möglichkeit, die superplastische Deformation direkt nachzuweisen, sind Zugversuche. Dabei wird der Spannungsexponent  $m$ , der Korngrößenexponent  $b$  und die Aktivierungsenthalpie  $\Delta H$  bestimmt, siehe Kapitel 5.5.3. Jedoch ist diese, für Volumenproben etablierte Methode nicht direkt für Dünnschichten anzuwenden und die mechanische Stabilität des Härtemessgeräts war nicht ausreichend, um das Fließverhalten bei konstanter Last temperaturabhängig zu untersuchen.



## Konstanten

$\hbar$	Plankscher Wirkungsquant (1.054571 10 <sup>-34</sup> Js)
$k_B$	Bozlmannkonstante (8.617343 10 <sup>-5</sup> eV/K)
$m_e$	Ruhemasse des Elektrons (9.109390 10 <sup>-31</sup> kg)
$e$	Elementarladung des Elektrons (1.602177 10 <sup>-19</sup> C)
$\sigma$	Schichtspannungen
$\alpha$	Thermischer Ausdehnungskoeffizient
$\Lambda$	Lagendicke
$\phi$	Polarwinkel
$\varphi$	Azimutwinkel
$\lambda$	spezifische Wärmeleitfähigkeitskonstante
$\theta_{DB}$	Debey Temperatur
$E_{f/s}$	Elastizitätsmodul des Dünnsfilms / Substrates
$\nu$	Poisson Zahl



## Abkürzungen

Arc-PVD	PVD Verfahren mit Lichtbogenverdampferquellen
CVD	Chemische Gasabscheidung (Chemical Vapour Deposition)
DEK	Diffractions Elastische Konstante
DF-Abbildung	Dunkelfeldabbildung
DFT	Dichte Funktional Theorie
DWF	Debye – Waller Faktor
EIT	durch Härteeindruck gemessener Elastizitätsmodul
EXAFS	Kantenferne Struktur der Röntgenabsorptionskante (extended X-ray absorption fine structure)
FEG	Field Emission Gun
FEM	Feld Emission Elektronenmikroskop
FIB	Focused Ion Beam
GIS	Gas Injektions-System
GIXRD	Röntgenbeugung im streifenden Einfall (Gracing Incidence XRD)
GOS	Generalisierte Oszillator Stärke (generalized oscillator strength)
HF-Abbildung	Hellfeldabbildung
HIPIMS	Hochleistungsgepulstes Magnetron Zerstäuben (high power impuls magnetron sputtering)
HRTEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie
ICDD	International Center of Diffraction Data
Mag-PVD	PVD-Verfahren mit Magnetronverdampferquellen
MFC	Masseflussregler (Mass Flow Controller)
PVD	Physikalische Gasabscheidung
PIPS	Präzisions – Ionen Poliersystem (precision ion polishing system)
PID-Regler	Proportional – Integral – Differential – Regler.
LMIS	Flüssigmetall – Ionenquelle (Liquid Metal Ion Source)
OP-TEM Probe	Oberflächenparallel präparierte TEM Probe
QS-TEM Probe	Querschnittspräparierte TEM Probe
REM(SEM)	Raster Elektronen Mikroskop (Secondary Electron Microscope)
SAED	Feinbereichsbeugung (Selected Area Electron Diffraction)
SEK	Sekundärelektronen Emissionskoeffizient
STEM	Scanning Transmission Electron Microscope
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TDS	Thermisch Diffuse Streuung
TRIM	The Stopping and Range of Ions in Matter
WQS	Wirkungsquerschnitt
XRD	Röntgenbeugung (X-Ray diffraction)

## Abkürzungen

---

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Korund, Saphir (transparent)
am- $\text{Al}_2\text{O}_3$	amorphes Aluminiumoxid
am- $(\text{Al}_1\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_3$	amorphes Aluminiumoxid das Chrom beinhaltet
am-Si	amorphes Silizium
$\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$	Eskolait
$\text{CrO}_2$	Rutil
$\alpha\text{-(AlCr)}_2\text{O}_3$	Rubin
m- $\text{ZrO}_2$	monoklines $\text{ZrO}_2$ (Baddeleyite)
c- $\text{ZrO}_2$	kubisches $\text{ZrO}_2$
t- $\text{ZrO}_2$	tetragonales $\text{ZrO}_2$
WC	Wolframcarbid



## Anhang

Bezeichnung	Referenz	Raumgruppe Nr.	Symmetrie der Raumgruppe	Gitterparameter [Å]
WC (hexagonal)	PDF 00-025-1047	187	$P\bar{6}m2$	a=2.906 c=2.838
$\alpha$ -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PDF 00-038-1479	167	$R\bar{3}c$	a=4.958 c=13.594
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PDF 00-046-1212	167	$R\bar{3}c$	a=4.75 c=12.98
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PDF 00-050-0741	Nr. 227	$Fd\bar{3}m$	a=7.939
c-ZrO <sub>2</sub>	PDF 00-027-0997	Nr. 225	Fm3m	a=5.09
t-ZrO <sub>2</sub>	PDF 00-050-1089	Nr. 137	P4 <sub>2</sub> /nmc	a=3.598 c=5.152
m-ZrO <sub>2</sub>	PDF 00-037-1484	Nr. 14	P2 <sub>1</sub> /c	a=5.313 b=5.213 c=5.147 $\beta$ =99.22
o-ZrO <sub>2</sub> (orthorhombisch)	PDF 00-034-1084	Nr. 19	P212121	a=5.016 b=5.016 c=5.23

Tabelle 40: Übersicht der unterschiedlichen kristallographischen Phasen mit Raumgruppe und Gitterparameter.

Element	K <sub><math>\alpha</math></sub>	K <sub><math>\beta</math></sub>	L <sub><math>\alpha</math></sub>	L <sub><math>\beta</math></sub>	M <sub><math>\alpha</math></sub>
Al	1.559	1.557			
Ar	2.958	3.190			
Cr	5.415	0.510			
Co	6.931	7.059			
W	59.318	67.24	8.399	9.951	1.775

Tabelle 41: Zusammenstellung der Röntgenlinien von Al, Ar, Cr, Co und W [167].

d [Å]	h	k	l	I <sub>hkl</sub>
3.47	0	1	2	45
2.55	1	0	4	100
2.38	1	1	0	21
2.09	1	1	3	66
1.74	0	2	4	34
1.60	1	1	6	89
1.51	0	1	8	14
1.40	2	1	4	34
1.37	3	0	0	27
1.24	1	0	10	29
1.23	1	1	9	12
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , PDF 00-046-1212				

d [Å]	h	k	l	I <sub>hkl</sub>
3.63	0	1	2	73
2.67	1	0	4	100
2.48	1	1	0	93
2.18	1	1	3	35
1.82	0	2	4	38
1.67	1	1	6	87
1.46	2	1	4	28
1.34	3	0	0	39
1.29	1	0	10	14
1.09	2	2	6	13
α-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , PDF 00-038-1479				

d [Å]	h	k	l	I <sub>hkl</sub>
4.58	1	1	1	50
2.81	2	2	0	75
2.39	3	1	1	90
2.29	2	2	2	30
1.99	4	0	0	100
1.62	4	2	2	50
1.53	5	1	1	75
1.40	4	4	0	100
1.15	4	4	4	30
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , PDF 00-050-0741				

d [Å]	h	k	l	I <sub>hkl</sub>
3.70	1	1	0	14
3.64	0	1	1	10
3.16	$\bar{1}$	1	1	100
2.84	1	1	1	68
2.62	2	0	0	21
2.60	0	2	0	11
2.54	0	0	2	13
2.21	$\bar{1}$	1	2	12
1.84	2	2	0	18
1.82	0	2	2	22
1.80	$\bar{2}$	2	1	13
1.69	0	0	3	11
1.66	1	2	2	11
1.66	3	1	0	11
m-ZrO <sub>2</sub> , PDF 00-037-1484				

d [Å]	h	k	l	I <sub>hkl</sub>
2.84	0	0	1	45
2.52	1	0	0	100
1.88	1	0	1	100
1.45	1	1	0	20
1.42	0	0	2	6
1.29	1	1	1	25
1.26	2	0	0	14
1.24	1	0	2	30
1.15	2	0	1	20
WC, PDF 00-025-1047				

d [Å]	H	k	l	I <sub>hkl</sub>
2.95	0	1	1	100
2.58	0	0	2	8
2.54	1	1	0	12
1.81	1	1	2	43
1.80	0	2	0	22
1.55	0	1	3	14
1.54	1	2	1	24
1.17	1	2	3	11
t-ZrO <sub>2</sub> , PDF 00-050-1089				

Tabelle 42: Kristallographische Phasen mit den Netzebenenabständen, Beugungsintensitäten für Röntgenstrahlung mit Co-K $\alpha$  und die zugehörigen Netzebenenabstände d<sub>hkl</sub>. Die Referenzen sind den einzelnen Tabellen beigelegt.

Kante	Energie [eV]	Charakteristischer Streuwinkel $\theta_{\text{charr}}$ [mrad]
Ar-M <sub>23</sub>	12	0.05
Al-L <sub>23</sub>	72	0.3
Cr-M <sub>23</sub>	42	0.175
Ar-L <sub>23</sub>	245	1.02
Cr-L <sub>23</sub>	575/584	2.40/2.43
O-K	532	2.22

Tabelle 43: EELS Linienenergien und charakteristische Streuwinkel berechnet für Elektronen mit einer Energie von 120 keV.

Zeiss CrossBeam® 1540 XB		
	REM	FIB
Emitter Type	Schottky FE	LMS
Emitter Material	ZrO/W (100)	Ga/W
Gesamter Emissionsstrom [ $\mu$ A]	200	3
Helligkeit [ $A/cm^2sr$ ]	10E8	10E6
Maximaler Probenstrom [nA]	20	20
Energiebreite [eV]	0.35-0.7	5-20
Strahl Rauschen [%]	1	1
Arbeitsdruck [mbar]	<10E-8	<10E-7
Auflösungsvermögen [nm]	1.1 (bei 20 kV)	7 (bei 30 kV garantiert)
	2.5 (bei 1 kV)	5 (erreichbar)
Vergrößerung [fach]	20 – 900000	1400 – 500000
Beschleunigungsspannung [kV]	0.1 - 30	3 – 30

Tabelle 44: Gerätespezifikationen der Elektronen- und Ionensäule des Zeiss CrossBeam® 1540 XB.

	Hochspannung [kV]	Emissions- strom [nA]	Kippwinkel [°]	Schrittgröße [nm/Auto]	typische Größe [ $\mu$ m]	Dauer [s]	typische Tiefe [ $\mu$ m]
Abbildung	30	0.05	54				
Siliziumoxid	30	1	54	<sup>1)</sup>	25 x 3	180	<sup>1)</sup>
Platin – Schutzstreifen	30	0.2	54	<sup>1)</sup>	25 x 3	900	<sup>1)</sup>
Grobschnitt	30	10	54	3	30 x 12	<sup>1)</sup>	9
Feinschnitt	30	2	54	40	30 x 3	<sup>1)</sup>	10
Polieren	30	0.1	54	250	30 x 4	<sup>2)</sup>	20

Tabelle 45: Akquisitionsbedingungen für FIB Schnitte bzw. um den Schutzstreifen abzuschneiden. Der Koinzidenzpunkt von Elektronen- und Ionenstrahl ist gleich dem Arbeitsabstand von 4.75 mm (XB) und 5 mm (Auriga) bei einer Hochspannung von 3 kV für die Elektronen.

<sup>1)</sup> Kann nicht vorzugeben werden.<sup>2)</sup> Abbruch nach der Akquisition aller Bilder.

Element	Mittlere Freie Weglänge [nm]	Öffnungswinkel [mrad]
Al	177.02	3.5
Ar	96.23	8.1
Cr	113.57	3.5
O	120.98	8.1
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	125.37	3.5
	102.42	8.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	138.16	3.5
	113.54	8.1

Tabelle 46: Für 120 keV Elektronen berechnete freie Weglänge nach R.F. Egerton [169].

EELS	Objektivblende [mrad]	MRS-Blende	Modi	Energiespalteingangsblende	Spektrum Vergrößerung
Plasmon Loss	3.5	kleinste	Spot-Mode	kleinste	63
Al-	3.5	kleinste	Spot-Mode	kleinste	125
Cr-M <sub>23</sub>	3.5	kleinste	Spot-Mode	kleinste	125
Ar-L <sub>23</sub>	8.1	kleinste	Spot-Mode	kleinste	63
Cr-L <sub>23</sub> *	8.1	kleinste	TEM-Mode	zweit kleinste	125
O-K*	8.1	kleinste	TEM-Mode	zweit kleinste	125

Tabelle 47: Akquisitionsbedingungen für die EELS Messungen am Zeiss 912Ω.

\*Um die O-K Kante gemeinsam mit der Cr-L<sub>23</sub> Kante in einem Spektrum aquirieren zu können ist eine kleinere Spektrometervergrößerung verwendet worden.

Atom	Al	Ar	O	Cr
Streulänge [ $10^{-12}$ cm]	3.5	3.5	5.8	3.5

Tabelle 48: Streulänge für Neutronenstreuung [168].

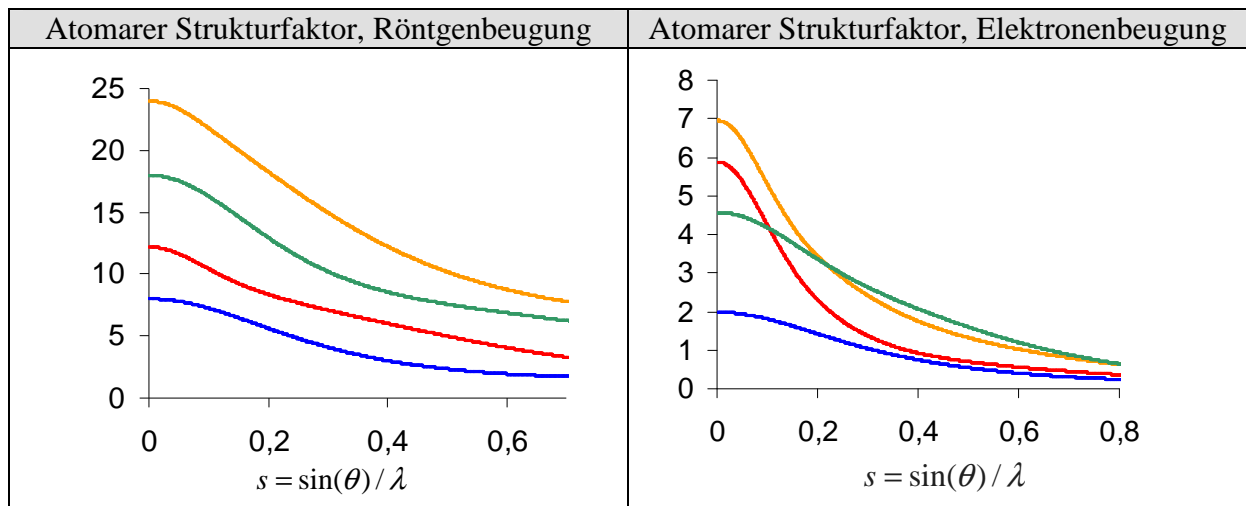


Abbildung 78: Atomare Strukturfaktoren für Röntgen- und Elektronenstreuung, abhängig vom Impulsübertrags, blau: Sauerstoff, ocker: Chrom, rot: Aluminium, grün: Argon. Daten nach Dolye [86, 87].

## Literaturverzeichnis

- [1] Herausgeber: K. Weinert, D. Biedermann, Autor: J. Drobniowski, Titel: Spanende Fertigungs Prozesse – Innovationen – Werkstoffe, Vulkan Verlag, (2008) ISBN 978-3-8027-2943-0
- [2] Plakat zu den Verschleißformen beim Drehen, Walter AG, Derendinger Str. 53, 72072 Tübingen,
- [3] O. Zywistzki, G. Hoetzsch, Surf. Coat. Technol. 86 (1996) 640
- [4] R. Cremer, M. Witthaut, D. Neuschütz, G. Erkens, T. Leyendecker, M. Feldhege, Surface and Coatings Technology 120–121 (1999) 213–218
- [5] M. Ohring, Titel: The materials Science of Thin Films, Academic Press (1992); ISBN 10 0125249756
- [5] P. Jin, S. X. Wang, L. M. Wang, S. Nakao, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 1024–1026
- [7] J. M. Andersson, Zs. Czigany, U. Helmersson, J. Vac. Sci. Technol. A22 (2004) 117
- [8] S. Ulrich, M. Stüber, H. Leiste, H. Holleck, DE 10 2006 019 866 A1
- [9] Y.N. Xu, Z.Q. Gu, Phys. Rev. B 56 (1997) 7277-7283
- [10] H.P. Pinto, R.M. Nieminen, S.D. Eiloitt, Phys. Rev. B 70 (2004) 125402
- [11] D.Y. Wang, J.H.Lin, W.Y Ho, Thin Solid Film 332(1998)295-299
- [12] D. G. Cahill, S. M. Lee, T. I. Selinder, Journal of Applied Physics 83 (1998) 5783
- [13] T. C. Chou, T. G. Nieh, S. D. McAdams, G. M. Pharr, Scr. Metall. Mater. 25 (1991) 2203
- [14] I. Levin, I. A. Bendersky, D.G. Brandon, M. Rühle, Acta. Mater. 45 (1997) 3659-3669
- [15] S. N. Rashkeev, K. Sohlberg, M. V. Glazoff, J. Novak, S. J. Pennycook, S. T. Pantelides, Phys. Rev. B 67 (2003) 115414
- [16] A.H. Heuer, K.P.D. Lagerlöf, Philosophical Magazine A 78 (1998) 747763
- [17] K. Umeoto, R. Wentzcovitch, PNAS 105 (2008) 6525-6530
- [18] D.E. Ashenford, F. Long, W.E. Hagston, B. Lunn, A. Matthews, Surface and Coating Technology 116-119 (1999) 699-704
- [19] Internetdatenbank: <http://icsdweb.fiz-karlsruhe.de>
- [20] G. Gutierrez, A. Taga, B. Johansson, Phys. Rev. B 65 (2002) 012101
- [21] R. Zhou, R. Snyder, Acta. Cryst. B 47 (1991) 617-630
- [22] L. Levin, L.A. Bendersky, D.G. Brandon, M. Rühle, Acta Mater. 45 (1997) 3659-3669
- [23] C. Wolverton, K.C. Hass, Phys. Rev. B 63 (2001) 024101

- [24] E. Wallin, J. M. Andersson, M. Lattemann, U. Helmersson, *Thin Solid Films* 516 (2008) 3877-3883
- [25] M.H. Lee, C.G. Cheng, V. Heine, *Chem. Phys. Lett.* 265 (1997) 673
- [26] B. Elat, M. Elyakhouffi, E. Gillet, *Thin Solid Films* 250 (1994) 92
- [27] R. Dupree, M.H. Lewis, M.E. Smith, *Phil. Mag. A* 53 (1996) 17
- [28] S. Vuorinen, L. Karlsson, *Thin Solid Films* 214 (1992) 132-143
- [29] W.Y. Ching, L. Ouyang, P. Rulis, H. Yao, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 014106
- [30] T. Goto, O. L. Anderson, I. Ohno, S. Yamamoto, *J. Geophys. Res.* 94 (1989) 7588-7602
- [31] Y. S. Dedkov, A. S. Vinogradov, M. Fonin, C. König, D. V. Vyalikh, A. B. Preobrajenski, S. A. Krasnikov, E. Yu. Kleimenov, M. A. Nesterov, U. Rüdiger, S. L. Molodtsov, G. Güntherodt, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 060401
- [32] H. Saalfeld, *Zeitschrift für Kristallographie* 120 (1964) 342-348
- [33] J. F. Weaver, H. A.E. Hagelin-Weaver, G. B. Hoflund, G. N. Salaita, *Applied Surface Science* 252 (2006) 7895–7903
- [34] D. Park, T. E. Weirich, J. Mayer, *Electron Microscopy Conference Proceedings 1(2008)* 209, Springer Verlag, ISBN 978-540-85155-7
- [35] H. Behnken, *Dissertation, RWTH Aachen* (1992)
- [36] R. C. Ku, W. L. Winterbottom, *Thin Solid Films* 127 (1985) 241-256
- [37] A.S. Kao, M.F. Doerner, J.J. Novotny, *J. Appl. Phys.* 66 (1989) 11
- [38] D. W. McComb, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 7094
- [39] E. C. Subbarao, S. Maiti, K. K. Srivasta, *Phys. Stat. Sol.* 21 (1974) 9
- [40] M. Fevre, A. Finel, *Physical Review B* 72 (2005) 104117
- [41] D. K. Smith, H. W. Newkirk, *Acta. Crystallogr.* 18 (1965) 983
- [42] M. Wolten, *J. Amer. Ceram. Soc.* 46 (1963) 418
- [43] S. Amelinckx, D. van Duck, J. van Landuyt, G. von Tendeloo, *Titel: Handbook of Microscopy: Applications in Materials Science, Solid-State Physics and Chemistry*, 1996, Wiley-VCH Verlag, ISBN 3527292802
- [44] V. Teixeira, A. Monteiro, J. Duante, A. Portinha, *Vacuum* 67 (2002) 477
- [45] D.H. Trinh, H. Högberg, J.M. Andersson, M. Collin, I. Reineck, U. Helmersson, L. Hultman, *J. Vac. Sci, Technol. A* 24 (2006) 309
- [46] J. L. Hart, A. C. D. Chakladera, *Mater. Res. Bull.* 2 (1967) 521.
- [47] A. C. D. Chakladera, V. T. Baker, *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 44 (1965) 258
- [48] B. Y. Farber; A. S. Chiarelli; A. H. Heuer; *Phil. Mag.* 70 (1994) 201-217
- [49] D. Chatterjee, H. Leistner, L. Terhart, K. Abraham. R. Klaska, *American Mineralogist* 67 (1982) 725-735
- [50] F.H. Herbstein, *Acta Cryst. B* 65 (2000) 547-557
- [51] E. Lopez-Navarrete, M. Ocana, *Journal of Material Science* 36 (2001) 2383 - 2389
- [52] J.M. Andersson, E. Wallin, V. Chirita, E.P. Münger, U. Helmersson, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 014101
- [53] A.Y. Borisevich, S. Wang, S.N. Rashkeev, M. Glanzoff, S.J. Pennycook, S. T. Pantelides, *Adv. Mater.* 19 (2007) 2129-2133
- [54] M. Yousoff; J. Mahanty; *Proc. Phys. Soc.* 85 (1965) 1223
- [55] M. Castillo Rdrigues, A. Munoz, J. Castaing, P. Veysiere, A. Dominguez Rodriguez, *Journal of European Ceramic Society* 27 (2007) 3317-3324
- [56] K. Bobzin, E. Lugscheider, M. Maes, C. Pinero, *Thin Solid Films* 494 (2006) 255 – 262
- [57] T.M. Besmann, N.S. Kulkarni, *J. Am. Ceram. Soc.* 59 (2006) 638-644
- [58] H. Holleck, *Surf. Coat. Technol.* 41 (1990) 179-190

- [59] F. Giuliani, A. Gouppa, S.J. Lloyd, D. Teer, W.J. Clegg, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 841 (2005) 159-164
- [60] T. Selinder, S. Christian, *DE* 698 19 713
- [61] P. Jin, G. Xu, M. Tazawa, K. Yoshida, D. Music, J. Alami, U. Helmersson, *J. Vac. Sci. Technol. A* 20 (2002) 2134
- [62] Parlinska-Wojtana, A. Karimia, O. Coddetb, T. Cselleb, M. Morstein, *Surface & Coatings Technology* 188–189 (2004) 344–350
- [63] U. Helmersson, M. Lattemann, J. Bohlmark, A.P.Ehiasarian, J.T. Gudmundsson, *Thin Solid Films* 513 (2006) 1-24
- [64] W.D. Sproul, *Society of Vacuum Coater 35th Annual Technical Conference Proceedings* (1992) 236
- [65] R. Tidemar, F. Papa, G. Sesink, R. Thomasita, *WO* 2009/052874 A1
- [66] S. Berg, H.O. Blom, T. Larsson, and C. Nender, *J. Vac. Sci. Technol. A* 5 (1987) 202
- [67] S. Berg and T. Nyberg, *Thin Solid Films* 476 (2005) 215
- [68] R. De Gryse, D. Depla, J. Haemers, *Society of Vacuum Coaters* 505 (2007) 856-7188
- [69] J. F. Ziegler, *Software TRIM* (2835 Cox Neck Road, Chester, MD, 21619, USA)
- [70] J.A. Thornton, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 7 (1977) 239
- [71] D. Kurapov, J. Ramm, W. Kalss, F. Jungblut, *Drehteil + Drehmaschinen* 4 (2008) 120
- [72] Doh-Hyung Riu, Y. M. Kong, H. E. Kim, *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 1475 - 1481
- [73] V. Kouznetsow, K.Maczsk, J.M. Schneider, U. Hlemersson, I. Petrov, *Surf. Coat. Technol.* 122 (1999) 290
- [74] S.M. Rossnagel, J. Hopwood, *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 3285
- [75] J. Xu, X. Deng, W.Lu, T.Ma, *Thin Solid Films* 390 (2001) 107
- [76] N. Schwarzer, *Philosophical Magazine* 86 (2006) 5179-5197
- [77] D.M. Lipkin, H.Schaffer, F. Adar, D.R. Clarke, *Appl. Phys. Lett* 70 (1997) 2550
- [78] D. W. Hoffman, *Thin Solid Films* 107 (1983) 353-358
- [79] M. Klaus, Ch. Genzel, H. Holzschuh, *Thin Solid Films* 517 (2008) 1172-1176
- [80] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel, *Titel: Moderne Röntgenbeugung, 2008, Teubner Verlag, ISBN 978-3-8351-0166-1*
- [81] E. Plies, J. Barle, A. Huber, *US* 2002/0104966 A1
- [82] E. Fuchs, H. Oppolzer, H. Rehme, *Particle Beam Microanalysis, VCH Verlag, (1990), ISBN 3-527-26884-7*
- [83] R.F. Egerton, *Titel: Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope, 1996, Plenum Publish Cooperation ISBN 0-306-45223-5*
- [84] B. Fulz, J.M. Howe, *Transmission Electron Microscopie and Diffraction of Materials, Springer-Verlag, (2007), ISBN 978-3-540-73885-5*
- [85] D. R. G. Mitchell, *Ultramicroscopy* 108 (2008) 367 - 374
- [86] P.A. Doyle, P.S. Turner, *Acta Cryst. A* 24 (1968) 390
- [87] *Datenbank: <http://www.ruppweb.org/xray/comp/scatfac.htm>*
- [88] K. Kimoto, K. Ishizuka<sup>2</sup>, T. Mizoguchi, I. Tanaka, Y. Matsui, *Japanese Society of Electron Microscopy* 52 (2003) 299–303
- [89] H. Bethe, *Ann. Phys* 5 (1930) 325-400
- [90] J. Verbeeck, *EELSMODEL, Version 2.0* (2003)
- [91] C. Mitterbauer, G. Kothleitner, W. Grogger, H. Zandbergen, B. Freitag,

- P. Tiemeijer, F. Hofer, *Ultramicroscopy* 96 (2003) 469–480
- [92] T. L. Daulton, Brenda J. Little, *Ultramicroscopy* 106 (2006) 561-573
- [93] R. H. French, H. Müllejans, D.J.Jones, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 2549-57
- [94] D. Bouchet, C. Colliex, *Ultramicroscopie* 96 (2003) 139-152
- [95] A. Guinier, *X-Ray Diffraction*, Freeman Verlag, (1956) Library of Congress Catalog Card Number 62-13298
- [96] Z. L. Wang, *Acta Cryst.A* 48 (1992) 674 - 688
- [97] Z.L. Wang, *Acta Cryst.* (1991). A47, 686-698
- [98] H. Rose, S. Liano, DE 3532699 A1
- [99] H. Rose, E. Plies, *Optik* 40 (1974) 336-341
- [100] User Manual: Transmission Electron Microscope LEO 912 OMEGA, version 3.20 (1998), LEO Elektronenmikroskopie GmbH, 73446 Oberkochen
- [101] Ch. Gerthsen, H. Vogel, *Gerthsen Physik*, Springer-Verlag, (1999), ISBN 3540654798
- [102] B.B. Birajdar, Dissertation: Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 2007
- [103] F. Kauffmann, Dissertation, Max-Planck-Institut für Metallforschung Stuttgart (2003)
- [104] L. Hong, US 2008/0296498 A1
- [105] Deutsche Industrie Norm: DIN EN ISO 14577-4
- [106] W.C. Oliver and G. M. Pharr, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1564
- [107] D. Dengel, C. Heermant, *Material Prüfung* 38 Jahrgang 9/1996
- [108] H. Hertz, *Journal für die reine und angewandte Mathematik* 92 (1881) 156-171
- [109] V. I. Fabrikant, Titel: Mixed Boundary Value Problems of Potential Theory and their Applications in Engineering, 1991, Kulver Academic Publishers ISBN 0-7923-1157-4
- [110] K.L. Johanson, *Contact Mechanics*, Cambridge University Press U.K.
- [111] B. Bushan; Titel: Introduction into tribology, John Wiley and Sons (2002) ISBN 0471158933
- [112] N. Schwarzer, F. Richter, G. Hecht, *Surface and Coating Technology* 114 (1999) 292-304
- [113] N. Schwarzer, Simulationssoftware: Filmdoktor, Saxonian Institute of Surface Mechanics SIO (Demo-Version für eine Lage)
- [114] B.R. Lawn, M.V. Swain, *J. Mat. Science* 10 (1975) 113 - 122
- [115] X. Li, B. Bhushan, *Thin Solid Films* 315 (1998) 214-221
- [116] S.V. Hainsworth, M.R. McGurk, T.F. Page, *Surface and Coatings Technology* 102 (1998) 97 - 107
- [117] J. B. Quinn, G. D. Quinn, *Journal of Materials Science* 32 (1997) 4331 - 4346
- [118] E. Weppelmann, M.V. Swain, *Thin Solid Films* 286 (1996) 111-121
- [119] H. Yoshida, Y. Ikuara, T. Sauma, *Phylosophical Magazine Letters* 76 (1997) 9–14
- [120] J.Cho, C.M. Wang, G.S. Cargill, H.M. Chan, M.P. Harmer, *Acta mater* 48 (2000) 2579 - 2591
- [121] A. Scholl, *Surface and Coatings Technology* 93 (1997) 7 - 13
- [122] P. Lamparter, R. Kniep, *Physica B* 234-236 (1997) 405-406
- [123] W. Engelhart, O. Eibl, V. Schier, DE 10 2009 001 675.5
- [124] T.C. Chou, D. Adamson, J. Mardinly and T. G. Nieh, *Thin Solid Films* 205 (1991) 131 - 135
- [125] A.N. Cloud, S. Canovic, H.H. Abu-Safe, M.H. Gordon, M. Halvarsson, *Surface & Coatings Technology* 203 (2008) 808 - 811
- [126] K. Kaneko, T. Gemming, I. Tanaka, H. Müllejans, *Philosophical Magazine A*.



- 77 (1998) 1255 - 1272
- [127] A. A. Tsyganenko, K. S. S. Mirnov, A. M. Rzhevskij, and P. P. Mardilovich, *Mater. Chem. Phys.* 26 (1990) 35
- [128] O. Knotek, R. Elsing, G. Kramer, F. Jungblutt, *Surface and Coatings Technology* 46 (1991) 265 - 274
- [129] G Alcalá, P Skeldon, G E Thompson, A B Mann, H Habazaki, K Shimizu, *Nanotechnology* 13 (2002) 451-455
- [130] A. H. Heuer, K. P. D. Lagerlöf, J. Castaing, *Phil. Mag.* 78 (1998) 747 - 763
- [131] Y. Takigawa, Y. Ikuhara, T. Sakuma, *Mater. Sci. Forum* 425 (1997) 243-245
- [132] W. Y. Ching, L. Ouyang, P. Rulis, H. Yao, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 014106
- [133] I. Stark, M. Stordeur, F. Syrowatka, *Thin Solid Films* 226 (1993) 185-190
- [134] D. G. Cahill, S. M. Lee, T. I. Selinder, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 5783
- [135] SP McBride, R Brydson, *Journal of Materials Science* 39 (2004) 6723-6734
- [136] B. Bhushan, *Thin Solid Films* 73 (1980) 255 - 265
- [137] V. Teixeira, E. Sousa, M.F. Costa, C. Nunes, L. Rosa, M.J. Carvalho, M. Collares-Pereira, E. Roman, J. Gago, *Vacuum* 64 (2002) 299 - 305
- [138] G. Contoux, F. Cosset, A. Celerier, J. Machet, *Thin Solid Films* 292 (1997) 75-84
- [139] W. Engelhart, V. Schier, DE 10 2010 028 558.7
- [140] R. Riedel, Titel: *Handbook of Ceramic Hard Materials*, Wiley-VCH (2000) ISBN 3-527-29972-6
- [141] N.J. Mosey, E.A. Carter, *Acta Materialia* 57 (2009) 2933 - 2943
- [142] J.S. Armijo, *Oxidation of Metals* 1 (1969) 171
- [143] M. Nofz, R. Sojref, M. Dressler, D. Hünert, I. Dörfel, R. Saliwan-Neumann, *Interceram* 58 (2009) 196
- [144] M. Nofz, R. Sojref, M. Feigl, M. Dressler, I. Dörfel, *Keramische Zeitschrift* 61(2009) 272
- [145] V.S. Stubican, J.W. Osenbach, *Solide State Ionics* 12 (1984) 375
- [146] M.H. Larange, A.M. Huntz, J.H. Davidion, *Corros. Sci.* 24 (1984) 613
- [147] J M Schneider, W D Sproul, J Sellers and A Matthews, *Proceedings of the Society of Vacuum Coaters Conference*, ISSN 0737-5921, Seite: 301-303 (1997)
- [148] J. Ramm; M. Ante, C. Wohlrab WO 2008/043606
- [149] J. Thomas, Vortrag EMC2008, Titel: *Instrumentations and Methods*, Springer Verlag Berlin Heidelberg, ISBN 978-540-85155-7
- [150] P. Eklund, J. Böttiger, *Thin Solid Films* 516 (2008) 7447 - 7450
- [151] L. Hultman, C. Engström, M. Odén, *Surface and Coating Technology* 133-134 (2000) 227 - 233
- [152] D. G. Cahill, W.K. Ford, G.D. Mahan, A. Majumdar, H. J. Maris, R. Merlin, S. R. Phillpot, *Journal of Appl. Phys.* 91 (2001) 793
- [153] C. Aita, *Surf. Coat. Technol.* 188 (2004) 179
- [154] P. Gao, L.J. Meng, M.P. dos Santos, V. Teixeira, M. Andreitschky, *Vacuum* 64 (2002) 267 - 273
- [155] A.H. Heuer, N. Claussen, W. M. Kriven, M. Rühle, *J. Amer. Ceram. Soc.* 65 (1982) 642
- [156] R.C. Gravie, M.V. Swain, *Journal of Material Science* 20 (1985) 1193 - 1200
- [157] J. Malzbender, G. de With, *Surface and Coating Technology* 137 (2001) 72 - 76
- [158] M.V. Klassen-Neklyudova, V.G. Govorkov, A.A. Urosovskaya, N.N.

- Voinova, E.P. Korlovskya, Stat. Sol. 39 (1970) 679-688
- [159] K.C. Radford, P.L. Pratt, Proc. Brit. Ceram. Soc. 15 (1970) 185 - 202
- [160] B.J Pletka, T.E. Michell, A.H. Heuer, Phys. Stat. Sol. A 37(1977)301 - 311
- [161] D.V. Shtansky, S.A. Kulinich, E.A. Lavashov, A. N. Sheveiko, F.V. Kiriuhancev, J.J. Moore, Thin Solid Films 420 - 421 (2002) 330 - 337
- [162] J. Ramm, M. Ante, T. Bachmann, B. Widrig, H. Brändle, M. Döbeli, Surface and coating Technology 202 (2007) 876 - 883
- [163] H Gau, B. Ji, I.L. Jäger, E. Arzt, P. Frantzl; Proceedings of the National Academy of Sciences 100 (2003) 5597 - 5600
- [164] Jizhong Sun, T. Stirner, A. Matthews, Surface & Coatings Technology 201 (2006) 4205 - 4208
- [165] F. G. Emmerich, Journal of Applied Physics 102 (2007) 073504
- [166] H.E. Fischer, Vorlesungsmanuskript: Metall-Keramik-Schichtverbunde, Universität Duisburg-Essen, (2008)
- [167] Datensammlung BRUKER AXS MICROANALYSIS GMBH, Schwarzschildstr. 12, D-12489 BERLIN
- [168] Friedrich Frey, Vorlesungsskript, Ludwig-Maximilians-Universität München
- [169] T. Mails, S.C. Cheng, R.F. Egerton, Journal of electron microscopy technique 8 (1988) 193 – 200
- [170] S. Rупpi, A. Larsson, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 19 (2001) 515-522
- [171] User Manual FISCHERSCOPE®H100, 1998, Helmut Fischer GmbH

# Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht der Verschleißformen von Verschleißschutzschichten [2]	13
Tabelle 2: Zusammenfassung unterschiedlicher $\text{Al}_2\text{O}_3$ - Phasen. Für $\kappa$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ existierten unterschiedlichen Kristallsystemen.	17
Tabelle 3: Atompositionen von $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (bestimmt durch Röntgenanalyse an kristallinen Proben) und $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (bestimmt durch Vergleich mit der Spinel Struktur von $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , und durch eine kombinierte Röntgen- und Neutronenbeugung nach Snyder.). Zu sehen ist, dass es für $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ kein einheitliches Strukturmodell gibt.	20
Tabelle 4: Elastische Konstanten von bulk $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ [30].	20
Tabelle 5: Ausgewählte Literaturreferenzen zur Bewertung der Existenz von $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die Referenzen sind ausgewertet bezüglich einer Aussage über die Struktur von $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , der Qualität des experimentellen Nachweises und der Herstellung von $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .	23
Tabelle 6: Position der O- und Cr-Atome in $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ [19]. Die Atompositionen beziehen sich jeweils auf die rhomboedrische Kristallstruktur mit der Raumgruppennummer 167.	24
Tabelle 7: Elastische Konstanten von $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ gemessen durch die Resonanzschwingungen einer rechteckigen Probe [35].	25
Tabelle 8: Übersicht der analysierten Proben. Dünnfilm Nr. 1 - Nr. 9 wurden mittels DMS abgeschieden, Dünnfilm Nr. 10 wurde mittels Arc-PVD abgeschieden, Probe Nr. 11 – 14 waren Referenzproben.	34
Tabelle 9: Vergleich der verwendeten Messmethoden. Weiter ist angegeben, für welchen Zweck die Messmethode angewendet wurde und welche Aussagen aus den Messergebnissen extrahiert wurden.	37
Tabelle 10: Anpassungsparameter an die atomaren Strukturfaktoren von O, Al, Ar und Cr nach Dolye [86]. Für Elektronenstreuung ist $\{a_i\}$ mit dem relativistischen Korrekturfaktor $\gamma = 1 - (eU)/(m_0c^2)$ zu multiplizieren, $U$ ist die Beschleunigungsspannung der Elektronen und $m_0$ ist die Masse der Elektronen.	43
Tabelle 11: Extinktionslänge berechnet für 120 keV Elektronen für die in dieser Arbeit wichtigen Phasen. Es wurde das Programm jems 3.311 mit den Strukturdaten nach [19] für $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ und Tabelle 3 und Tabelle 6 für $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ und für $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ verwendet.	45
Tabelle 12: Übersicht der Zustände, die zur Berechnung des WQS notwendig sind	47
Tabelle 13: Energien und Intensitätsverhältnisse der EEL Cr-L Kanten aus [92]	49
Tabelle 14: Plasmonenenergien der für diese Arbeit relevanten Phasen [93].	50
Tabelle 15: Auflistung der Cliff-Lorimer $k$ -Faktoren für die Al-K, Al-K, Cr-L, O-K und Ar-K Röntgenlinien für 120 keV Elektronen. Die Daten wurden aus der Auswertesoftware von Oxford Instruments Analytical Ltd entnommen.	55
Tabelle 16: Die zur Umrechnung von Gewichtsprozent in Atomprozent verwendeten Molargewichte [101].	55
Tabelle 17: Bewertung der Präparationsmethoden nach der Größe des elektronentransparenten Bereichs, dem Zeitaufwand zur Präparation einer Probe (ohne Ionenätzen) und der Erfolgsquote.	56

Tabelle 18: Klassifizierung der Deformationsmechanismen anhand der Fließeigenschaften	64
Tabelle 19: Netzebenenabstände des Dünnsfilms Nr. 1, bestimmt aus dem Beugungsbild in Abbildung 36b.	68
Tabelle 20: Ergebnisse der Nano-Härtemessung für Dünnsfilm Nr. 1 und Nr. 3, Probe Nr. 11 und Nr. 12, gemessen bei einer maximalen Last von 15 mN, einer Aufbringdauer von 60 s und einer Haltezeit von 10 s. $HV$ ist die Vickers Härte, $E$ ist der Elastizitätsmodul und $h_{max}$ ist die maximale Eindringtiefe des Eindringkörpers.	74
Tabelle 21: Vergleich der Netzebenenabstände und Intensitäten des Dünnsfilms Nr. 1, bestimmt durch Elektronenbeugung, mit den durch XRD bestimmten Netzebenenabständen und Intensitäten für $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nach Snyder [21].	76
Tabelle 22: Vergleich der Energien von EELS Plasmonen und CoreLoss Peaks mit der Literatur [32, 126].	77
Tabelle 23: Schichteigenspannung $\sigma_{11}$ durch Auswertung der $d_{116} - \sin^2(\psi)$ - Auftragung aus Abbildung 46. Diffraktionselastische Konstanten (DEK) $s_1$ und $s_2$ nach [35].	82
Tabelle 24: Durch Elektronenbeugung gemessene Netzebenenabstände des Dünnsfilms Nr. 4, im Vergleich zu den zu intensiven Reflexen von $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ gehörenden Netzebenenabständen (PDF 00-038-1479).	83
Tabelle 25: Vergleich von Netzebenenabständen des Dünnsfilms Nr. 4, OP-TEM Probe, mit den tabellierten Werten der $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{CrO}$ , $\text{CrO}_2$ und $\text{CrO}_3$ Phasen.	85
Tabelle 26: Zusammenhang zwischen Kristallstruktur, Filmherstellung, mechanische Eigenschaften für die $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Dünnsfilme.	87
Tabelle 27: Halbwertsbreite FWHM, maximale Intensität der Beugungsreflexe und der Netzebenenabstände, bestimmt aus dem radialen Intensitätsprofil des a.) Dünnsfilms Nr. 7, OP-TEM Probe und des b.) Dünnsfilms Nr. 1, OP-TEM Probe.	92
Tabelle 28: a.) TEM EDX Ergebnisse des Dünnsfilms Nr. 7 (OP-TEM Probe) für unterschiedliche Sondendurchmesser. b.) Darstellung als Balkendiagramm.	93
Tabelle 29: Literaturübersicht zu PVD abgeschiedenen $(\text{AlCr})_2\text{O}_3$ Dünnsfilmen, abgeschieden mit unterschiedlichen PVD Verfahren.	97
Tabelle 30: Vergleich der, für die Dünnsfilme Nr. 1, Nr. 4 und Nr. 9 gemessenen, Netzebenenabstände.	102
Tabelle 31: Netzebenenabstände und Intensitäten, bestimmt aus den Röntgendiffraktogrammen in Abbildung 64.	108
Tabelle 32: Aus Abbildung 67 bestimmte Netzebenenabstände des Dünnsfilms Nr. 10. Kameralänge des Mikroskops $CL = 200$ mm.	109
Tabelle 33: Härtewerte $HV$ und reduzierte Elastizitätsmodul $EIT$ , gemessen mit einer maximalen Last von 15 mN.	113
Tabelle 34: Berechnung von $H^3/E^2$ für die Dünnsfilme Nr. 1, Nr. 7 und Nr. 13. Der Quotient $H^3/E^2$ ist ein Maß für den Widerstand gegen plastische Deformation.	114
Tabelle 35: Plastischer Anteil der Deformationsenergie $n_{pl}$ , bestimmt aus den Last-Eindringkurven mit einer maximalen Last von 15 mN.	115
Tabelle 36: Vergleich der gemessenen Eindringmoduli der Dünnsfilme Nr. 4, Nr. 11 und Nr. 12 mit Literaturwerten [52, 140].	115
Tabelle 37: Quantitative Auswertung der REM - Oberflächenabbildungen und Querschnittsabbildungen von Härteeindrücken, Last: 1000 mN.	121
Tabelle 38: Kritische Lagendicken $h^*$ nach Gl. 27 für die Dünnsfilme Nr. 1, Nr. 4 und Nr. 7. Die Referenzen für die Oberflächenenergien $\gamma$ sind [164] zu entnehmen. Die Elastizitätsmoduli $EIT/(1-\nu^2)$ folgen aus Tabelle 33.	122
Tabelle 39: Der für die unterschiedlichen Proben abgelesene Kontaktradius $a$ , die maximale Kontaktspannung $\sigma_0$ und die auftretende maximale Zugspannung $\sigma$ , berechnet für die Last von 1000 mN und für ausschließlich elastische Deformation.	124
Tabelle 40: Übersicht der unterschiedlichen kristallographischen Phasen mit Raumgruppe und Gitterparameter.	131
Tabelle 41: Zusammenstellung der Röntgenlinien von Al, Ar, Cr, Co und W [167].	131

Tabelle 42: Kristallographische Phasen mit den Netzebenenabständen, Beugungsintensitäten für Röntgenstrahlung mit Co-K $\alpha$ und die zugehörigen Netzebenenabständen $d_{hkl}$ . Die Referenzen sind den einzelnen Tabellen beigelegt.	132
Tabelle 43: EELS Linienenergien und charakteristische Streuwinkel berechnet für Elektronen mit einer Energie von 120 keV.	132
Tabelle 44: Gerätespezifikationen der Elektronen- und Ionensäule des Zeiss CrossBeam® 1540 XB.	133
Tabelle 45: Akquisitionsbedingungen für FIB Schnitte bzw. um den Schutzstreifen abzuschneiden. Der Koinzidenzpunkt von Elektronen- und Ionenstrahl ist gleich dem Arbeitsabstand von 4.75 mm (XB) und 5 mm (Auriga) bei einer Hochspannung von 3 kV für die Elektronen.	133
Tabelle 46: Für 120 keV Elektronen berechnete freie Weglänge nach R.F. Egerton [169].	133
Tabelle 47: Akquisitionsbedingungen für die EELS Messungen am Zeiss 912 $\Omega$ .	134
Tabelle 48: Streulänge für Neutronenstreuung [168].	134
Tabelle 49: Übersicht zum Status der Veröffentlichungen.	149
Tabelle 50: Übersicht der besuchten Konferenzen und der eigenen Beiträge	149

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Bruchgefüge der PVD – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Schicht aufgebracht auf einem Hartmetallgrundkörper in einem Lagenverbund mit TiAlN und einem ZrN Dekor (Quelle: Walter AG, Tiger-tec®).....	14
Abbildung 2: Darstellung der rhomboedrischen Einheitszellen von α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Große Kugeln: Al-Atome und kleine Kugeln: O-Atome. a.) Projektierte (1 $\bar{2}$ 0) Ebene, b.) Projektierte (001) Ebene. c.) Die zu α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> gehörende Punktgruppe. Atompositionen nach [19], siehe Tabelle 3. ....	18
Abbildung 3: γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> beschrieben als defekte Spinelstruktur (Raumgruppe Nr. 225). Die kubisch flächenzentrierte Einheitszelle in a.) kann, entsprechend den drei Generatoren {110}{101} und {011}, in acht gleich große Würfel zerlegt werden, von denen jeweils vier Würfel die selben Atompositionen haben. In b.) und c.) sind die zwei unterschiedlichen Würfel gezeigt. Große Kugeln: Al-Kationen, kleine Kugeln: O-Anionen. Atompositionen nach [19], siehe Tabelle 3. In d.) ist die Symmetrie der zur γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> gehörenden Punktgruppe m $\bar{3}$ m dargestellt. ....	19
Abbildung 4: Darstellung der rhomboedrischen Einheitszelle von α-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Raumgruppe Nr. 167). a.) Projektierte (1 $\bar{2}$ 0) Ebene, b.) Projektierte (001) Ebene. Kleine Kugeln: O-Atome, große Kugeln: Cr-Atome. Atompositionen nach [19], siehe Tabelle 6. c.) Die zu α-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> gehörende Punktgruppe $\bar{3}m$ . ....	24
Abbildung 5: Kristallstruktur von a.) m-ZrO <sub>2</sub> , Projektion der (001) Ebene, b.) t-ZrO <sub>2</sub> , Projektion der (001) Ebene und c.) c-ZrO <sub>2</sub> , Projektion der (001) Ebene. Große Kugeln: Zr-Atome, kleine Kugeln: O-Atome. Kristallstrukturdaten aus Tabelle 40. ....	26
Abbildung 6: Phasendiagramm im Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> System [57]. ....	27
Abbildung 7: Schematische Zeichnung der Beschichtungsanlage, zeigt die Magnetfeldkonfiguration und die Versorgung der Kathoden des DMS. ....	29
Abbildung 8: Blockdiagramm der Prozesssteuerung des DMS. MFC sind Massenflussregler (schnelle Piezo-Regler); T-mode ist die Hardware der PID-Regelung; IRESS-Software (integrated reactive sputter system) Schnittstelle zum Ansteuern der T-mode über die SPS; black-box misst die Spannung zwischen Kathode und Masse, Crystal ist die Energieversorgung der Kathoden, Arc-Detection ist zur Detektion unkontrollierter Lichtbogenentladungen; Bias Power Supply ist die Energieversorgung für die Substratvorspannung. ....	31
Abbildung 9: Gemessene Kennlinien für den DMS Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Prozess. a.) Partialdruck als Funktion des Sauerstoffflusses. b.) Kathodenspannung als Funktion des Sauerstoffflusses. Grau markiert ist das Prozessfenster zur Herstellung von Aluminiumoxidschichten mit einer hohen Sputterrate. (1) kennzeichnet den Startpunkt mit metallischen Kathoden und Rezipienten. Während der Aufnahme der Hysterese war der Argon Fluss konstant. ....	32
Abbildung 10: Schematische Darstellung der Prozessschritte für die Dünnschichtherstellung. Vor dem Beschichten wurden die Substrate durch Polieren und Reinigen im Ultraschallbad vorbehandelt. Oxide auf der Substratoberfläche wurden durch Metall- und Ar-Ionenätzen entfernt. Um reproduzierbare Abscheidebedingungen zu erhalten wurden die Targets gereinigt, indem diese in Argonatmosphäre betrieben wurden. ....	33
Abbildung 11: Aufbau der Proben aus Tabelle 8. Dünnschichten Nr. 1 bis 7 und Nr. 8 sind einlagige Dünnschichten. Aus mehreren Lagen bestand Dünnschicht Nr. 9 (Lage A: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Lage B: Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) und Dünnschicht Nr. 10 (Lage A:	

(AlCr) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Lage B: ZrO <sub>2</sub> ). Die Proben Nr. 11, Nr. 13 und Nr. 14 waren Volumenproben und keine Dünnschichten.....	33
Abbildung 12: Übersicht über die Bezeichnung der Winkel bei den XRD-Analysen. $k_i$ Wellenvektor der Einfallenden Röntgenstrahlung, $k_f$ Wellenvektor der reflektierten Röntgenstrahlung, $\alpha$ Einfallswinkel, $\theta$ Glanzwinkel, $\chi$ Polarwinkel, $\varphi$ Azimutwinkel. ....	39
Abbildung 13: Schematischer Aufbau der Elektronensäule der verwendeten Elektronenmikroskope. (Bild: Carl Zeiss SMT). ....	40
Abbildung 14: Schematischer Strahlengang der Ionensäule. Gezeigt ist die Ga-Ionenquelle und die Optik zur Fokussierung des Ionenstrahls. (Bild: Carl Zeiss SMT ). ....	41
Abbildung 15: Vergleich der Beugungsintensitäten von Röntgenstrahlung (weiße Balken), Elektronenstrahlung (schwarze Balken) und Neutronenstrahlung (schraffierte Balken), jeweils normiert auf den (440) Reflex. Zur Berechnung wurde die Kristallstruktur von $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nach Tabelle 3, 120 keV Elektronen, $\lambda_{\text{Röntgenstrahlung}} = \lambda_{\text{Neutronenstrahlung}} = 0.1548$ nm und das jems 3.311 Softwarepaket verwendet. ....	44
Abbildung 16: Veranschaulichung der kinematischen Beugungstheorie an einem Probenelement $dz$ . Sowohl die Phase als auch die Amplitude der einfallenden Elektronenwellen $\psi_0$ und $\psi_g$ ändert sich beim Durchtritt durch die Probe. ....	44
Abbildung 17: Streudreieck für inelastisch gestreute Elektronen: $\vec{k}_{0/1}$ einfallender und gestreuter Wellenvektor des Elektrons, $\theta_E$ charakteristische Streuwinkel, $\theta$ Streuwinkel, $E_{\text{Ion}}$ Ionisierungsenergie einer Kante, $W_{el}$ Energie des einfallenden Elektrons. ....	46
Abbildung 18: Berechnete EEL CoreLoss Kanten der Al, Cr und O Atome für Elektronen mit einer kinetischen Energie von 120 keV nach [90]. ....	48
Abbildung 19: Cr-L <sub>23</sub> und O-K Kante von $\alpha$ -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . aus [91], akquiriert mit unterschiedlichen Energieauflösungen. TEM mit (1) LaB <sub>6</sub> Quelle, Energieauflösung: nicht spezifiziert und (2) mit einer monokromatisierten Shottky FEG - Quelle, Energieauflösung: 0.15 eV. ....	49
Abbildung 20: Übersicht für den Energieverlust und die Intensität von Cr-L Kanten für unterschiedliche Oxidationszahlen. Abbildung aus [92] ....	49
Abbildung 21: EELS LowLoss Spektrum von $\alpha$ -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [33]. Zu sehen ist, neben der Plasmonenanregung bei 24.4 eV eine weitere Anregung bei 10 eV. ....	50
Abbildung 22: a.) Spektren der Al-L <sub>23</sub> Kanten für unterschiedliche Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Phasen, gemessen von Colliex [94]. b.) EEL Spektrum der O-K und Cr-L Kanten von Cr-dotiertem $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nach Pennycook [53]. ....	51
Abbildung 23: EEL Spektren von $\gamma$ - und $\delta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (gestrichelte Linie) sowie $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (durchgezogene Linie), die Mehrfachstreuung wurde in den LowLoss Spektren korrigiert [93]. ....	51
Abbildung 24: Einfluss der thermisch diffusen Streuung (TDS) auf TEM Beugungsbilder am Beispiel von Mo nach Wang [97]. a.) ohne TDS, b.) mit TDS. ....	52
Abbildung 25: Schematischer Aufbau der Elektronensäule des Zeiss 9120 [100]. ....	54
Abbildung 26: Schematische Skizze des, um zwei Achsen kippbaren und kühlbaren TEM Probenhalters von Gatan Inc. ....	53
Abbildung 27: Vier Schritte der Präparation von OP - TEM Proben. Schwarz: Dünnschicht, hellgrau: Hartmetallsubstrat, dunkelgrau: Aluminiumring. ....	56
Abbildung 28: Schritte der Präparation von QS - TEM Proben. Hellgrau: Substrat, schwarz: Schicht, dunkelgrau: Kleber. (Bilder: Dr. P. Gnauck, Carl Zeiss SMT). ....	57
Abbildung 29: FIB-TEM Präparation. a.) Vorbereitung für den FIB Liftout, b.) Befestigung der Lamelle am Kupfer TEM Probenring. ....	58
Abbildung 30: Härtemessgerät FISCHERSCOPE®H100 (HELMUT FISCHER GmbH). ....	59
Abbildung 31: Last-Eindring-Kurve, $h_r$ ist die maximale Eindringtiefe, $h_c$ ist die Kontaktiefe, $h_r$ ist die Eindringtiefe nach Entlastung und $S$ ist die Nachgiebigkeit des Materials. ....	59
Abbildung 32: Herstellung FIB präparierter REM QS-Abbildungen durch Härteeindrücke. a.) Schematische Skizze der Orientierung des FIB Schnittes durch den Härteeindruck. b.) FIB-Abbildung des abgeschiedenen Schutzstreifens (Draufsicht) über dem Härteeindruck. Die zwei „Türmchen“ dienen der	

Orientierung. c.) FIB Abbildung, akquiriert nach dem Grobschnitt mit 10 nA. Das Milling Objekt definiert die Position des folgenden feineren Schnitts. ....	63
Abbildung 33: a.) REM-Elementverteilungsbild von Probe Nr. 11 (blau: W, schwarz: Co, grün: C). b.) REM-Elementverteilungsbild für Dünnfilm Nr. 1 (blau: W, rot: C, gelb: Al, grün: Ar).....	65
Abbildung 34: a) AFM Abbildung der Oberfläche des Dünnfilms Nr. 1. b) zugehörige Höhenverteilung. ....	66
Abbildung 35: a.) Röntgendiffraktogramm von Dünnfilm Nr. 1. Aufgrund der Schichtdicke von 1 $\mu\text{m}$ wurden die Reflexe der WC-Phase (PDF-Karte Nr. 00-051-0939) indiziert. b.) Röntgendiffraktogramm von Dünnfilm Nr. 12. Die Pfeile kennzeichnen die Peak-Lage von Korund (PDF-Karte Nr. 00-046-1212). Aufgrund der Schichtdicke des CVD Dünnfilms von 10 $\mu\text{m}$ waren im Diffraktogramm keine Beugungsreflexe des Substrats vorhanden. Diese Messungen wurden an der Mathematisch Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Tübingen in der Abteilung von Prof. Schreiber und Prof. Nickel durchgeführt.....	67
Abbildung 36:a.) TEM Analyse des $\text{Al}_2\text{O}_3$ Dünnfilms a.) HF-Abbildung, Dünnfilm Nr. 1, OP-TEM Probe b.) energiegefiltertes Beugungsbild, Dünnfilm Nr. 1, OP-TEM Probe c.) Energiegefiltertes Beugungsbild, Dünnfilm Nr. 2, QS-TEM Probe. ....	67
Abbildung 37: Zentrierte DF-Abbildungen des Dünnfilms Nr. 1, OP-TEM Probe a.) Objektivblende über dem amorphen Beugungsring (A) zentriert ( $\vartheta < \vartheta_{\text{grenz}}$ ), b.) Objektivblende über einem Beugungsring (B) ( $\vartheta > \vartheta_{\text{grenz}}$ ) zentriert, c) energiegefiltertes Beugungsbild. ....	68
Abbildung 38: Elektronenbeugungsbilder des Dünnfilms Nr.1, OP-TEM Probe.....	70
Abbildung 39: Radiale Beugungsintensitäten der energiegefilterten Beugungsbilder, die mit einer Spaltbreite von $\Delta E = 7 \text{ eV}$ und einem Energieverlust von 0 eV akquiriert wurden.....	71
Abbildung 40: a.) Energiegefiltertes Beugungsbild des Dünnfilms Nr. 3, QS-TEM Probe. b.) Vergleich radialer Intensitätsprofile, rot: Dünnfilm Nr. 1 (OP-TEM Probe) und blau: Dünnfilm Nr. 3 (QS-TEM Probe). ....	72
Abbildung 41: EEL Spektren und EDX Ergebnisse des Dünnfilms Nr. 1, OP - Probe, a.) ZeroLoss Peak und Plasmonenpeak, b.) Al- $L_{23}$ Kante, Detailabbildung zeigt untergrundkorrigierte Al- $L_{23}$ Kante c.) O-K Kante, Detailabbildung zeigt untergrundkorrigierte O-K Kante d.) TEM EDX Spektrum.....	73
Abbildung 42: gemittelte Last-Eindringkurven des Dünnfilms Nr. 1 (rot), der Probe Nr. 11 (schwarz) und des Dünnfilms Nr. 12 (blau).....	74
Abbildung 43: Vergleich des durch Elektronenbeugung bestimmten Diffraktogramms des Dünnfilms Nr. 1 (gelb), mit dem Röntgendiffraktogramm von Snyder [21]. ....	76
Abbildung 44: Berechnete intensive Beugungsintensitäten der O- und Al-Untergitter von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , beschrieben als defekte Spinel Struktur. (verwendete Software: jems 3.311).....	76
Abbildung 45: 2Theta Übersichtsdiffraktogramme der Chromoxidschichten akquiriert mit einer $\text{Co-K}_\alpha$ Strahlung, blau: Dünnfilm Nr. 4, rot: Dünnfilm Nr. 6. Eingezeichnet sind die theoretischen Reflexe für $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (PDF 00-038 1479) und WC (PDF 00-025-1047).....	81
Abbildung 46: Messdaten der Eigenspannungsanalyse nach der $\sin^2\psi$ -Methode für die $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Dünnfilme, blau: Dünnfilm Nr. 4, rot: Dünnfilm Nr. 6. ....	82
Abbildung 47: TEM Analyse der $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Dünnfilme, a.) HF-Abbildung, Dünnfilm Nr. 5, QS-TEM Probe, b.) HF-Abbildung, Dünnfilm Nr. 4, QS-TEM Probe und c.) energiegefiltertes Elektronenbeugungsbild, Dünnfilm Nr. 4.....	83
Abbildung 48: a.) EEL LowLoss Spektrum, Dünnfilm Nr. 4, OP-TEM Probe b.) EEL CoreLoss Spektrum der O-K und Cr- $L_{23}$ Kanten, Dünnfilm Nr. 4 (grün) und einer $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ Referenzprobe (blau) [135]. ....	84
Abbildung 49: Vergleich von Dünnfilmoberflächen, abhängig von der chemischen Zusammensetzung. a.) Dünnfilm Nr. 1, b.) Dünnfilm Nr. 7 und c.) Dünnfilm Nr. 4. ....	89
Abbildung 50: Diffraktogramm des Dünnfilms Nr. 7. Rechts ist ein Auszug des Winkelbereichs von $43^\circ$ bis $45^\circ$ zu sehen. ....	89
Abbildung 51: TEM Untersuchung des $(\text{AlCr})_2\text{O}_3$ -Dünnfilms, a bis c: OP-TEM Probe, d bis h: QS-TEM Probe. ....	90
Abbildung 52: Elektronenbeugung an Dünnfilm Nr. 7, OP-TEM Probe. a.) energiegefiltertes Beugungsbild mit den theoretischen Intensitäten von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , beschrieben als defekte Spinel Struktur (PDF 00-50-0741). b.)	



radiale Intensitätsprofile zu unterschiedlichen Energieverlusten: 0 eV (grün), 10 eV (blau) 25 eV (rot) und einer Energiespaltblende von 7 eV.....	91
Abbildung 53: Vergleich der radialen Intensitätsprofile der energiegefilterten Beugungsbilder, akquiriert an OP-TEM Proben, a.) Dünnsfilm Nr. 7, b.) Dünnsfilm Nr. 1, Rot: Messdaten, blau: angenäherte Funktionen und grau: einzelne Gaußfunktionen.....	92
Abbildung 54: TEM EDX Spektrum des Dünnsfilms Nr. 7 (OP-TEM Probe), Sondendurchmesser = 50 nm. ....	93
Abbildung 55: Vergleich von EEL Spektren akquiriert an OP-TEM Proben, rot: Dünnsfilm Nr. 7, blau: Dünnsfilm Nr. 1 und grün: Dünnsfilm Nr. 4, a.) ZeroLoss Spektren, b.) O-k und Cr-L <sub>23</sub> CoreLoss Spektren.....	94
Abbildung 56: 2Theta Übersichtsdiffraktogramm des Dünnsfilms Nr. 9. Es sind drei Reflexe der WC-Phase des Substrats zu sehen (PDF 00-025-1047). Der Winkelbereich zwischen 40° und 47° zeigt im Detail den Reflex bei 2.05 Å.....	99
Abbildung 57: Defokussierte TEM HF-Abbildung: Analyse des Dünnsfilms Nr. 9, QS-TEM Probe. Die Pfeile deuten auf Ausscheidungen / Fremdphasen hin. ....	100
Abbildung 58: TEM Analyse des Dünnsfilms Nr. 9, QS-TEM Probe, akquiriert am Technai™ G <sup>2</sup> F20. a.) HRTEM Abbildung und deren Fouriertransformation, Rechtecke markieren kristalline Bereiche b.) Probenstelle die den Übergang zwischen amorph und kristallin zeigt. c.) Probenstelle die lokal epitaktisches Wachstum der Lagen zeigt. ....	101
Abbildung 59: Vergleich der energiegefilterten Elektronenbeugungsbilder zwischen den Dünnsfilmen Nr. 1 (OP-TEM Probe), Nr. 4 (OP-TEM Probe) und Nr. 9 (QS-TEM Probe), akquiriert am Zeiss 912Ω.....	102
Abbildung 60: QS-TEM Probe des Dünnsfilms Nr. 9 analysiert am Technai™ G <sup>2</sup> F20, a.) Energiegefilterte Abbildung, Energieverlust 42 eV, b.) Energiegefilterte Abbildung, Energieverlust 38 eV und c.) Elementverteilungsbild der Cr-Atome (Jump Ratio Abbildung der Cr-M <sub>23</sub> Kante). Das eingefügte Diagramm zeigt die Intensität entlang des blauen Pfeils. ....	103
Abbildung 61: TEM EDX Analyse des Dünnsfilms Nr. 9, QS-TEM Probe, durchgeführt am Technai™ G <sup>2</sup> F20. Die Summe der Al- und Cr-Konzentrationen wurde auf 100 at% normiert. a.) HAADF-Übersichtsabbildung, b.) TEM EDX Messung entlang der in (a) orange markierte Linie. c.) Korrelationsdiagramm der Al und Cr Konzentration. ....	104
Abbildung 62: Fourier-Log entfaltete LowLoss Spektren des Dünnsfilms Nr. 9, QS-TEM Probe, rot: Al-reiche Nanolagen, blau: Cr-reiche Nanolagen. Die Messungen wurden am Technai™ G <sup>2</sup> F20 akquiriert.....	104
Abbildung 63: EELS Cr-L <sub>23</sub> CoreLoss Ionisationskanten des Dünnsfilms Nr. 9, QS-TEM Probe. a) TEM Modus, über mehrere Lagen gemittelt. b) STEM Modus, Punktspektren, rot: Al-reiche Lagen, blau: Cr-reiche Lagen. Die Messungen wurden an einem Zeiss Libra 200 akquiriert.....	104
Abbildung 64: XRD Phasenanalyse der (AlCr) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - und ZrO <sub>2</sub> -Lagenstrukturen mit variierender ZrO <sub>2</sub> Lagendicke. Von a) bis c) nimmt die Dicke der ZrO <sub>2</sub> Lagen zu. Gemessen wurde mit Cu-K <sub>α</sub> Strahlung in Bragg Brentano Geometrie.....	107
Abbildung 65: TEM HF-Abbildung von Probe Nr. 10, QS-TEM Probe, zeigt eine Nanolagenstruktur. Die Lagen verlaufen parallel zur Substratoberfläche. Das Insert zeigt die Fouriertransformierte der TEM HF-Abbildung, akquiriert am Jeol 2000 FX.....	108
Abbildung 66: HRTEM Untersuchung des Dünnsfilms Nr. 10, QS-TEM Probe, a.) ZrO <sub>2</sub> Nanolage, b.) (AlCr) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Nanolage, akquiriert am Jeol 4000 FX, MPI Stuttgart. ....	109
Abbildung 67: TEM Feinbereichsbeugung des Dünnsfilms Nr. 10, QS-TEM Probe, nicht energiegefiltert, akquiriert am Jeol-FX 2000II. ....	109
Abbildung 68: Die (0001) Orientierung von Saphir zeigt im Vergleich zur (110) Orientierung einen höheren Widerstand gegen Eindringen der Prüfspitze, jedoch ist für die (0001) Orientierung von Saphir die Eindring-Kurve zwischen 10 mN und 15 mN abgeflacht.....	111
Abbildung 69: Aus 102 Einzelmessungen gemittelte Last-Eindringkurven, maximale Last: 15 mN. a.) rot: Dünnsfilm Nr. 1, ocker: Dünnsfilm Nr. 10, blau: Dünnsfilm Nr. 12, grün: Probe Nr. 13, und schwarz: Probe Nr. 11. b.) DMS Schichten mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung und Mikrostruktur, rot: Dünnsfilm Nr. 1, blau: Dünnsfilm Nr. 4, ocker: Dünnsfilm Nr. 7, grau: Dünnsfilm Nr. 9.....	112
Abbildung 70: Korrelationsdiagramm zwischen dem Argon Anteil und der Härte bzw. Elastizitätsmodul für die Dünnsfilme Nr. 1, Nr. 7 und Nr. 9.....	113

Abbildung 71: Wurzel aus der Last als Funktion der Eindringtiefe. a.) Dünnfilm Nr. 1 und b.) Dünnfilm Nr. 7. Die Pfeile markieren die zum Beginn der plastischen Deformation gehörende kritische Last und die korrespondierende Eindringtiefe. ....	114
Abbildung 72: Aus 102 Einzelmessungen gemittelte Last-Eindringkurven, maximale Last: 1000 mN.....	117
Abbildung 73: REM Abbildung von Vickers Härteeindrücken, maximale Last 1000 mN. a) Dünnfilm Nr. 12 b) Probe Nr. 13, c) Dünnfilm Nr. 1, d) Dünnfilm Nr. 4, e) Dünnfilm Nr. 7, f.) Dünnfilm Nr. 9 und g) Probe Nr. 11.....	119
Abbildung 74: FIB präparierte REM Querschnittsabbildungen von a.) Dünnfilm Nr. 12, b.) Dünnfilm Nr. 1, c.) Dünnfilm Nr. 4, d.) Dünnfilm Nr. 7 und e.) Dünnfilm Nr. 9. Der schwarze Rahmen markiert jeweils die Position für die Detailansichten in Abbildung 75.....	120
Abbildung 75: Detailaufnahmen von Abbildung 74 a.) Dünnfilm Nr. 1, b.) Dünnfilm Nr. 4, c.) Dünnfilm Nr. 7 und d.) Dünnfilm Nr. 9. ....	120
Abbildung 76: Rissbildung am Härteeindruck in Dünnfilm Nr. 9, QS-TEM Probe a.) TEM HF-Abbildung, akquiriert am Jeol-FX 2000II. b.) Detailaufnahme der Rissspitze, HF-Abbildung. c.) HRTEM Abbildung der Rissspitze, akquiriert am Technai™ G <sup>2</sup> F20, zeigt sehr feine kristalline Bereiche. ....	121
Abbildung 77: a.) Radiale Spannung $\sigma_r$ als Funktion des Abstands vom Mittelpunkt des Härteeindrucks nach Gl. 19 (Poisson Zahl $\nu = 0.3$ ). b.) Spannung $\sigma_z$ an der Oberfläche ( $z = 0$ ), berechnet nach Gl. 21 für einen kugelförmigen Prüfkörper (Hertzsche Pressung).....	123
Abbildung 78: Atomare Strukturformfaktoren für Röntgen- und Elektronenstreuung, abhängig vom Impulsübertrags, blau: Sauerstoff, ocker: Chrom, rot: Aluminium, grün: Argon. Daten nach Dolye [86, 87]. ....	134

## Die im Rahmen dieser Doktorarbeit erarbeiteten Veröffentlichungen sind im Folgenden angegeben

Veröffentlichung	eingereicht am	Status
DE 10 2009 026 358.5 WO 2010106142	31.05.08	Offenlegungsschrift vorhanden Internationale Phase eingeleitet
Alumina thin films deposited by dual magnetron sputtering – is it $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ?	21.04.2011	Acta Materialia 59(2011)7757-7767

Tabelle 49: Übersicht zum Status der Veröffentlichungen.

Konferenz	Tagungsort	Beitrag Nr.
EMC 2008	Aachen, Deutschland	-
PSE 2008	Garmisch Patenkriehen, Deutschland	-
ICMCTF 2009	San Diego, Amerika	EP-22
EMC 2009	Graz, Österreich	P 765
ICMCTF 2010	San Diego, Amerika	BP-29
HIPIMS 2010	Sheffield, England	-
PSE 2010	Garmisch Patenkriehen, Deutschland	PO2093
ICMCTF 2011	San Diego, Amerika	B7-11
TEM Workshop 2011	Oberkochen, Detuschland	-

Tabelle 50: Übersicht der besuchten Konferenzen und der eigenen Beiträge

**PSE:** International Conference on Plasma Surface Engineering.

**ICMCTF:** International Conference On Metallurgical Coatings & Thin Films

**EMC:** European Microscopy Conference

**HIPIMS:** International Conference on High Power Impulse Magnetron Sputtering.