



# Diplomarbeit

## Entwicklung der (Bruch-)Zähigkeit von $\text{Ti}_{0.41}\text{Al}_{0.59}\text{N}$ Hartstoffschichten als Funktion der Temperatur

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

**Clément Rumeau**

Mat.Nr.: 1428488

Kolschitzkygasse 14-18/4/9 Austria

Unter der Leitung von

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

Institute of Materials Science and Technology, E308

und

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

Institute of Materials Science and Technology, E308

Wien, im November 2016

This work was supported by the START Program (Y371) of the  
Austrian Science Fund (FWF)

*Affidavit*

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

---

*Date*

---

*Signatur*

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die mich während meiner Diplomarbeit unterstützt und motiviert haben.

Mein großer Dank gilt allen Professoren, Assistenten, Dissertanten und Mitarbeiter der Arbeitsgruppe. Vielen Dank für ihre Freundschaft und ihre Hilfe. Es war ein großes Vergnügen, jeden Tag mit euch zu arbeiten.

Ich möchte mich besonders bei Dr. Matthias Bartosik bedanken, der meine Masterarbeit betreut hat. Seine Ratschläge und seine Verfügbarkeit waren mir während dieser letzten Monate eine große Hilfe.

Ebenfalls möchte ich mich bei Professor Paul. H. Mayrhofer bedanken, der mir die Chance gegeben hat, meine Diplomarbeit in seiner Gruppe zu schreiben.

Weiterhin danke ich Rainer, der viel Zeit mit mir verbracht hat. Er hat mir alles über die FIB und die Cantileversherstellung beigebracht. Danke für deine Geduld!

Danke auch Thomas für deine TiN Schichten und für deine Unterstützung während der erfolglosen Versuche.

Zum Schluss möchte ich mich natürlich bei meinen Eltern bedanken, für Ihre Unterstützung während meines ganzen Studiums und, insbesondere, während dieser zwei letzten Jahre an der TU Wien. Merci!

# Inhaltverzeichnis

<b>Abstract</b>	<b>IV</b>
<b>Kurzzusammenfassung</b>	<b>V</b>
<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Das TiAlN System</b>	<b>2</b>
1.1. Struktur und Eigenschaften	2
1.1.1. TiN	2
1.1.2. TiAlN	3
1.1.3. AlN	4
1.2. Entmischungsvorgänge	5
1.2.1. Keimbildung und Wachstum	5
1.2.2. Spinodale Entmischung	6
1.3. Die Ausscheidungshärtung	7
1.4. Bruchzähigkeit von Hartstoffschichten	9
<b>2 Experimentelle Methoden</b>	<b>10</b>
2.1. Die Kathodenzerstäubung (Sputtern)	10
2.1.1. Grundprinzip	10
2.1.2. PVD Bedingungen	11
2.1.3. Glühen	12
2.2. Analyseverfahren	12
2.2.1. XRD	12
2.2.2. REM	14
2.2.3. Nanoindentierung	14
2.3. Microcantilever Biegeversuche	15
2.3.1. Die Herstellung	15
2.3.2. Mikromechanik Versuche	17
<b>3 Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>18</b>
3.1. Struktur und Phasenumwandlung	18
3.2. Härte/E-modul	19
3.3. Arbeit	20
3.4. Fließspannung/Bruchspannung	22
3.5. Diskussion	23
3.5.1. Kohärenzspannungen	23
3.5.2. Nanostruktur	24
3.5.3. Korngrenzenverstärkung	24
3.5.4. Umwandlung B1->B4	25

---

<b>Ausblick</b>	<b>27</b>
<b>Schlussfolgerungen</b>	<b>28</b>
<b>Literatur</b>	<b>29</b>

## Abstract

The age hardening of TiAlN coatings upon post-deposition annealing due to spinodal decomposition is already well known. This work revolves around the hypothesis the fracture toughness shows a similar enhancement as observed for the indentation hardness. To proof this,  $\text{Ti}_{0.41}\text{Al}_{0.59}\text{N}$  coatings were deposited on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  substrates using sputtering deposition. Subsequently, the samples were annealed at different temperatures between  $750^\circ\text{C}$  und  $1000^\circ\text{C}$  for 10 min. The evolution of the hardness and Young's modulus and, in particular, of the fracture toughness as a function of the temperature were studied. It was found that the fracture toughness indeed reaches a maximum at a temperature of  $750^\circ\text{C}$  because of spinodal decomposition of supersaturated metastable face-centered cubic (fcc) TiAlN into fcc-TiN and fcc-AlN-rich domains. The TiN coatings do not undergo age hardening. Their fracture toughness and hardness continuously decrease due to recovery of point defects stemming from the film growth process

# Kurzzusammenfassung

Die Härteentwicklung von TiAlN Schichten als Funktion der Temperatur und die dahinterliegenden Phänomene wie Ausscheidungshärtung und spinodale Entmischung sind schon seit Jahren bekannt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde bewiesen, dass diese Phänomene auch die Bruchzähigkeit beeinflussen können und dass diese das gleiche Verhalten wie die Härte aufweist.  $\text{Ti}_{0,41}\text{Al}_{0,59}\text{N}$  und TiN sind auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Substrate mittels Kathodenzerstäubung (Sputtern) abgeschieden worden. Nach dem Glühen im Vakuum bei verschiedenen Temperaturen zwischen  $750^\circ\text{C}$  und  $1000^\circ\text{C}$  wurde die Entwicklung verschiedener mechanischer Eigenschaften allen voran der Bruchzähigkeit, aber auch der Härte und des Elastizitätsmoduls als Funktion der Temperatur untersucht. Aufgrund der spinodalen Entmischung von TiAlN in fcc-TiN und fcc-AlN weist auch die Bruchzähigkeit dieser Schichten ein Maximum bei einer Temperatur von  $750^\circ\text{C}$  auf. Bei TiN gibt es keine spinodale Entmischung, die die mechanischen Eigenschaften beeinflussen könnte. Die Bruchzähigkeit und die Härte nehmen mit der Temperatur immer ab, da die Punktdefekte, die beim Schichtwachstum eingebracht werden, thermisch aktiviert ausheilen.

# Einleitung

Die Optimierung von Hartstoffschichten ist eines der wichtigsten Aufgaben in der Industrie. Die zahlreichen Anwendungen von beschichteten Komponenten (z.B. Schneidwerkzeuge und Fräser) spornen die Forschung in diesem Gebiet an. Die Nitride von Übergangsmetallen sind bekannt für ihre Korrosionsbeständigkeit [1]. Typische Systeme sind TiN oder CrN, die durch reaktive Kathodenzerstäubung abgeschieden werden und seit Jahrzehnten untersucht werden. TiN Schichten weisen insbesondere eine hohe Härte und Korrosions- und Verschleißbeständigkeit auf. Allerdings ist ihre thermische Stabilität für manche Anwendungen zu gering [1][2]. Beispielsweise werden bei Schneidwerkzeugen aufgrund der Reibung zwischen dem Schneidwerkzeug und dem zu bearbeitenden Werkstück Temperaturen von bis zu 1300°C erreicht [3]. An Luft oxidiert TiN bereits ab Temperaturen von über 450°C und bildet eine Rutilstruktur  $\text{TiO}_2$ . Der große Volumenunterschied führt zu Druckspannungen in der Schicht, was zu Delaminationen/Versagen der Schicht führen kann [4]. Die Zugabe von Aluminium zu TiN oder CrN ermöglicht dieses Problem zu lösen [5]. Der sich bildende Mischkristall Titan-Aluminium-Nitrid ( $\text{TiAlN}$ ) weist sehr interessante mechanische Eigenschaften auf: eine hohe Härte und eine gute thermische und chemische Beständigkeit. Außerdem bildet Aluminium eine stabile Oxidschicht, wenn es hohen Temperaturen ausgesetzt ist [6]. Eine weitere nennenswerte Eigenschaft von  $\text{TiAlN}$  ist, dass es eine Ausscheidungshärtung aufgrund von spinodaler Entmischung von übersättigtem kubisch flächenzentriertem (kfz)  $\text{TiAlN}$  zu kfz TiN und kfz AlN reichen Domänen bei ca. 900 °C zeigt [7]. Über dieser Temperatur nehmen die mechanischen Eigenschaften aufgrund der Phasenumwandlung von kubischem AlN zu hexagonalem AlN jedoch wieder ab [7].

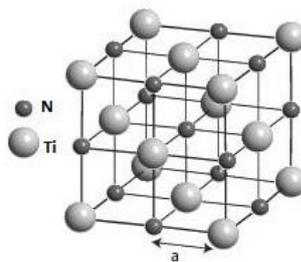
In dieser Arbeit wurden  $\text{TiAlN}$  Schichten mittels reaktivem Magnetron Sputtern hergestellt und charakterisiert. Insbesondere wurde die Entwicklung der Bruchzähigkeit als Funktion der Temperatur mittels Mikromechanik Cantilever Biegeversuchen im Rasterelektronenmikroskop durch die Belastung mit einem Picoindenter bestimmt. Im ersten Teil dieser Arbeit werden die thermisch aktivierten Phasenumwandlungen von  $\text{TiAlN}$  und die verschiedenen zugrundeliegenden Mechanismen erklärt. Im zweiten Teil werden die experimentellen Methoden näher beschrieben. Zuletzt werden die experimentellen Ergebnisse gezeigt und diskutiert.

# 1 Das TiAlN System

## 1.1. Struktur und Eigenschaften

### 1.1.1. TiN

Das TiN System weist eine NaCl Kristallstruktur auf (cf. Abb. 1). Bei der stöchiometrischen Zusammensetzung hat es einen Gitterparameter von  $a = 4.240 \text{ \AA}$ . Das Material ist bei Raumtemperatur elektrisch leitfähig [8] und seine Härte beträgt in etwa 25 GPa [9]. Seine hohe Schmelztemperatur (2930 °C), seine guten mechanischen Eigenschaften, seine Korrosionsbeständigkeit und sein geringer Reibwert erklären den häufigen Einsatz von TiN in der Industrie. Bereits im Jahre 1992 wurde gezeigt, dass die Lebensdauer von Stahlteilen bis zu 1000 % erhöht werden kann, wenn sie mit TiN beschichtet sind [9].



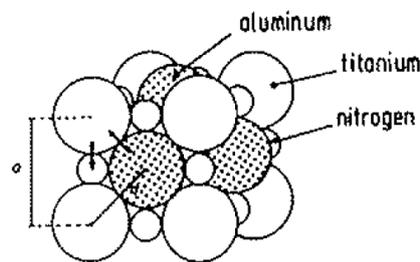
**Abb. 1:** Die kubisch flächenzentrierte TiN Struktur [11].

Eines der größten Probleme bei der Verwendung von TiN ist die Oxidationsbeständigkeit. Page und Knight [13] haben gezeigt, dass TiN bei 600 °C an Luft nach der folgenden Reaktion oxidiert:  $2\text{TiN} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{N}_2$ . Andere Studien [9][13] berichten, dass die Oxidation schon ab 450 °C auftreten kann. Der große molare Volumenunterschied zwischen TiN und TiO<sub>2</sub> führt zu Druckspannungen innerhalb der Schicht. Je dicker die Oxidschicht ist, desto höher sind diese Druckspannungen. Ab einem kritischen Wert bilden sich Risse, die immer neue offene Oberflächen freisetzen, welche sofort oxidieren bis die ganze TiN Schicht oxidiert ist. Da beim Schneiden die Temperatur an der Oberfläche aufgrund der Reibung zwischen Werkzeug und dem zu bearbeitenden Werkstück sehr hoch sein kann, führt die Kombination von Oxidation und Diffusion zum Versagen. Eine Lösung des Problems wurde 1986 von W.-D. Münz gefunden: das Zulegieren von Aluminium zu TiN [12].

### 1.1.2. TiAlN

Die Aluminium Atome ersetzen die Titan Atome am Metalluntergitter der Struktur [14]. Die Härte von TiAlN ist höher als die von reinem TiN.

Die Zugabe von Aluminium zu TiN führt zur  $Ti_{1-x}Al_xN$ -Struktur. Die Eigenschaften hängen vom Ti/Al Verhältnis  $x$  in der Struktur ab. Bei einer Zusammensetzung zwischen 51 und 70 at.% kristallisiert TiAlN in der kubisch flächenzentrierten Kristallstruktur, wobei Aluminium regellos durch Titan im Atomgitter ersetzt wird, wie in Abb. 2 dargestellt. Bei hohen Aluminium-Gehalten bildet sich die hexagonale (Wurtzite, D4) AlN Struktur (mittels PACVD kann bis zu 90% Al legiert werden [15]).

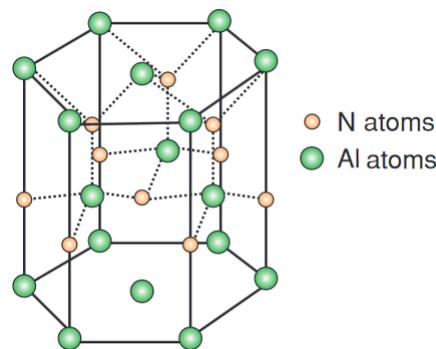


**Abb. 2:** Das TiAlN Gitter [14].

Die Zugabe von Aluminium hat auch den Vorteil einer höheren Oxidationsbeständigkeit und eines größeren Diffusionswiderstandes [16]. Aluminium bildet eine stabile und dichte Oxidschicht an der Oberfläche, die die Diffusion verringert und daher die Lebensdauer der Werkzeuge erhöht. Barshilia *et al.* zeigten, dass die TiAlN Struktur bis 700 °C stabil und oxidationsbeständig bleibt [16]. Da die Struktur aber metastabil ist, werden wir im Abschnitt 1.3 sehen, dass sie dazu tendiert, spinodal zu entmischen, bevor sie in die thermodynamische stabile hexagonale Struktur umwandelt.

### 1.1.3. AlN

AlN weist bei Raumtemperatur eine hexagonale Kristallstruktur (Wurtzite Typ: w-AlN) auf, siehe Abb. 2. Die Gitterkonstante ( $a = 3.108 \text{ \AA}$ ) ist kleiner als die vom fcc-AlN. Seine Härte ist mit ca. 12 GPa im Vergleich zu TiN wesentlich geringer [17],[13]. Die hexagonale Struktur kann sich aber bei hohen Drücken ( $p > 14 \text{ GPa}$ ) in die NaCl Struktur umwandeln. Diese Umwandlung geht mit einer starken Volumenänderung einher. Kubisches AlN hat einen Gitterparameter  $a$  von  $4.043 \text{ \AA}$  [18], weist eine höhere Härte als w-AlN auf, und ist unter Atmosphärendruck metastabil [17].



**Abb. 3:** Hexagonales AlN [19].

Da die Mischbarkeit von w-AlN in fcc-TiN sehr gering ist [20], ist es wichtig, dass der Kristall in kubisch flächenzentrierter Struktur aufwächst. Mittels PVD können wir einen fcc-TiAlN Mischkristall herstellen. Der Al-Gehalt darf aber einen kritischen Wert von ca. 70 % [21] nicht übersteigen. Die Härte nimmt mit steigendem Al-gehalt zu, bis zu einem Maximum (zwischen 60 und 70 %), das von den Abscheidungsbedingungen (Druck, Temperatur) abhängt [22]. Oberhalb dieses Wertes kristallisiert TiAlN in der hexagonalen Wurtzite Struktur, was zu einer Verringerung der Härte führt. Manche Studien berichten sogar, dass das System schon ab 51% Aluminium in einer Wurtzite Struktur kristallisiert [23].

## 1.2. Entmischungsvorgänge

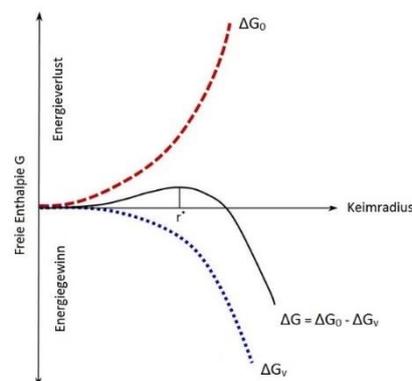
Wir haben im Abschnitt 1.1 gesehen, dass in Abhängigkeit von Temperatur und Druck Phasenübergänge auftreten, die die Eigenschaften des Systems direkt beeinflussen. Wichtig ist daher zu verstehen, was die verschiedenen Mechanismen sind, die diese Phasenübergänge steuern. Man kann zwei verschiedene Vorgänge unterscheiden.

### 1.2.1. Keimbildung und Wachstum

Die üblichen Prozesse der Phasenumwandlung sind die Keimbildung und Wachstum. Das Frieren von Wasser, die Kondensation von Gasen usw. laufen nach diesem Mechanismus ab [24]. Es bilden sich Keime im System, die schon die Gleichgewichtszusammensetzung haben. Zum Wachsen bildet sich eine Grenzfläche mit dem Rest des Systems aus, was sehr energieaufwändig ist. Die neu gegründeten chemischen Bindungen sind viel stabiler und verringern die freie Enthalpie  $G$ . Die beiden Energiekurven werden in der nächsten Abbildung dargestellt.

$\Delta G_0$  und  $\Delta G_v$  sind jeweils die benötigte Energie zur Bildung einer Grenzfläche und der Gewinn an freien Enthalpie als Funktion des Keimradius.

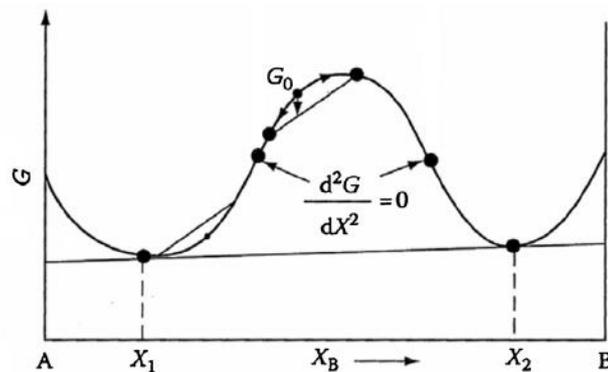
**Abb. 4:** Energie der Keimbildung.



Man kann sehen, dass diese Keime nicht stabil sind, solange sie nicht eine kritische Größe erreicht haben, da der Energiegewinn (Volumenenergie) den großen Bedarf an Oberflächenenergie nicht kompensieren kann. Ab einem kritischen Radius  $r^*$  wird aber mehr freie Energie von den neugegründeten Bindungen freigesetzt, als es für die Bildung von Grenzfläche benötigt wird. Energetisch gesehen ist es dann günstiger, dass sich die Keime bilden und wachsen.

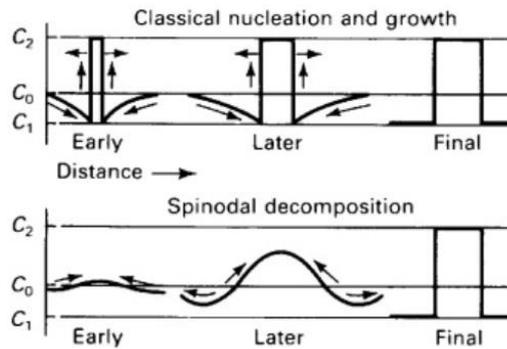
## 1.2.2. Spinodale Entmischung

Es gibt ein weiteres Phänomen zur Entmischung von Phasen, die bei metastabilen Systemen auftritt: die spinodale Entmischung. Schon ab 1961 wurde das Phänomen von John W. Cahn untersucht und beschrieben [26]. Im Gegensatz zur Keimbildung und Wachstum, bei der die Keime schon die Gleichgewichtszusammensetzung aufweisen und wachsen, wird sich diese bei der spinodalen Entmischung erst langsam einstellen. Damit sie auftritt, muss das System bei einer Zusammensetzung liegen für die die Entmischung energetisch günstiger ist. Das ist der Fall, wenn die Gibbs'sche freie Enthalpie eine konkave Kurve ist, das heißt, wenn  $d^2G/dc^2 < 0$ . In Abb. 5 wird die  $G=f(x)$  Kurve dargestellt. Man sieht, dass eine Entmischung bei einem Minimum ( $x_1$  oder  $x_2$ ) der Kurve instabil wäre, da sie zu einer Erhöhung der globalen Energie führen würde.



**Abb. 5:** Gibbs'sche freie Enthalpie als Funktion der Systemzusammensetzung [25].

Zwischen den beiden Wendepunkten ( $d^2G/dc^2 = 0$ ) ist die zweite Ableitung der freien Enthalpie negativ. In diesem Bereich ist die Energie der beiden getrennten Komponenten A und B niedriger als die der Legierung AB. Eine Entmischung ist mit einer Verringerung der globalen freien Enthalpie verbunden: Das System tendiert dazu zu entmischen. Man spricht hier von der spinodalen Entmischung. Der große Unterschied zwischen den beiden Phänomenen ist in folgender Abbildung dargestellt:



**Abb. 6:** Vergleich der Entmischungsverläufe bei Keimbildung und Wachstum und spinodaler Entmischung [27].

Wie oben erwähnt besitzen die Keime bei der Keimbildung schon die Gleichgewichtszusammensetzung, danach wachsen sie bis sie die Endgröße erreicht haben. Bei der spinodalen Entmischung wird diese Zusammensetzung erst am Ende erreicht. Außerdem tritt die spinodale Entmischung überall in der Probe auf, im Gegensatz zu der Keimbildung, die erst an Keimen beginnt.

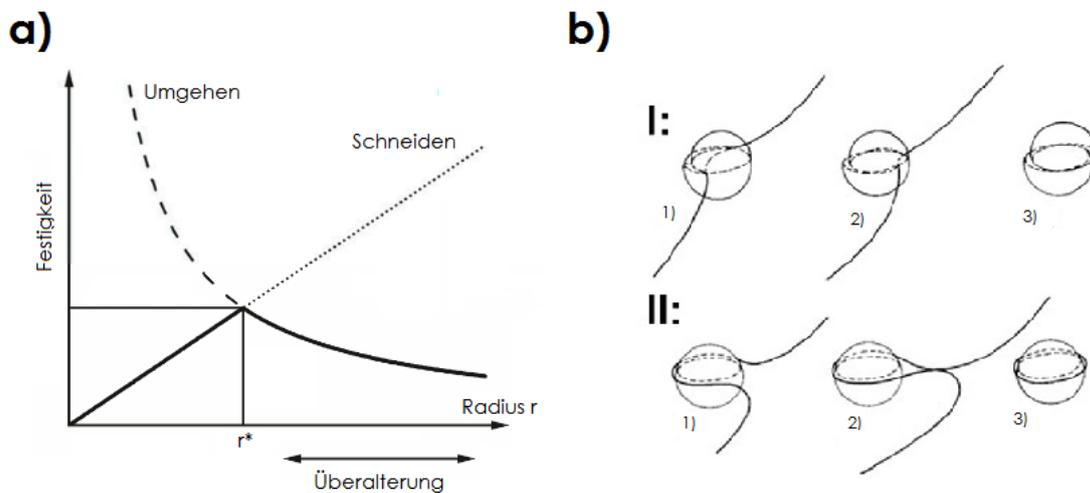
### 1.3. Die Ausscheidungshärtung

Die spinodale Entmischung spielt eine große Rolle im TiAlN System. Bei Temperaturen von 540 - 560°C beginnt die TiAlN Struktur in kubische TiN und kubische AlN-reiche Bereiche nach folgender Reaktion umzuwandeln [28] :



Es bilden sich zunächst kohärente Ausscheidungen. Diese haben die gleiche Kristallstruktur und Orientierung wie die Matrix. Die entstehenden Phasengrenzen sind daher von den Versetzungen schneidbar. Sie wirken als Hindernisse für Versetzungen, die sich im Material bewegen, und bewirken dadurch eine Festigkeitssteigerung, was zu einem Härteanstieg führt. Diese Bereiche werden mit der Glühungszeit immer größer, bis sie eine maximale Größe erreichen. Dabei ist es wiederum schwer für die Versetzungen, sie zu schneiden. Ab einem gewissen Radius  $r^*$  müssen die Versetzungen die Ausscheidungen nach dem Orowan Mechanismus umgehen. Wie in Abb. 7a) dargestellt, geht das mit einer Verringerung der Härte

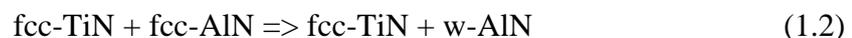
einher. Dieses Phänomen wird „Überalterung“ (Overaging) genannt [29]. Abbildung 7b) fasst die beiden Mechanismen zusammen.



**Abb. 7:** a) Härtingseffekt als Funktion des Ausscheidungsradius  $r$  ;b) Beide Möglichkeiten für die Überwindung von Ausscheidungen. I: Schneiden, II: Umgehen (Orowan Mechanismus) [30].

Die inkohärenten Ausscheidungen weisen eine andere Kristallstruktur als die Matrix auf. Es bilden sich inkohärente Phasengrenzen, die die Versetzungen nicht überwinden können. Sie können diese nur mit dem Orowan-Mechanismus umgehen. Ein Versetzungsring verbleibt um den Bereich, was ein Spannungsfeld bewirkt. Der Effekt ist aber im Vergleich zu den kohärenten Ausscheidungen viel kleiner: die Härte nimmt ab.

Beim Glühen von TiAlN bei Temperaturen über 900°C [31] wandelt sich fcc-AlN in w-AlN um:

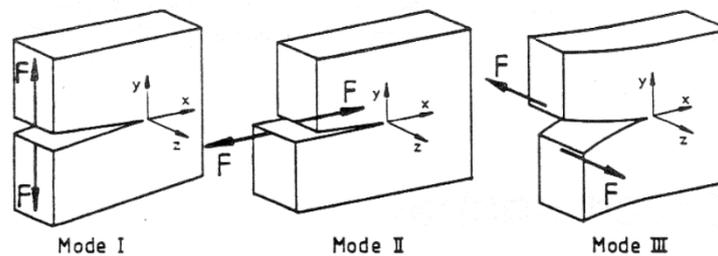


Die vorhandenen Ausscheidungen werden immer größer. Der Abstand zwischen den Teilchen nimmt aber zu. Es gibt nicht genug Hindernisse für die Versetzungen, die sich frei in der Schicht bewegen können. Dies bedingt einen Härtenabfall. Außerdem geht die teilkohärente Grenzfläche zwischen fcc-TiN und fcc-AlN verloren [32], der Abfall wird dadurch noch verstärkt. Dieser Verlauf und die zugrundeliegenden Phänomene wurden 2003 von P. H. Mayrhofer et al. untersucht und beschrieben [33]. Das Ziel dieser Arbeit ist zu untersuchen,

welchen Einfluss die spinodale Entmischung auf die (Bruch-)zähigkeit von TiAlN Schichten hat, und wie sich der Verlauf als Funktion der Temperatur ändert.

#### 1.4. Bruchzähigkeit von Hartstoffschichten

Die Bruchzähigkeit beschreibt den Widerstand eines Werkstoffes, gegen die Ausbreitung bereits vorhandener Risse und ist eine der wichtigsten mechanischen Eigenschaften. Man kann 3 Modi von Beanspruchungen unterscheiden. Sie werden jeweils mit einem Spannungsintensitätsfaktor  $K$  beschrieben. Man unterscheidet die Öffnungs-/Zugsbeanspruchung ( $K_{I}$ ), die Schub- Gleitbeanspruchung ( $K_{II}$ ) und die Scherbeanspruchung ( $K_{III}$ ). Diese drei Arten werden in der nächsten Abbildung dargestellt:



**Abb. 8:** Die drei Rissbeanspruchungsarten [34].

$K$  ist folgendermaßen definiert:

$$K = \sigma \cdot Y \sqrt{\pi a} \quad (1.3)$$

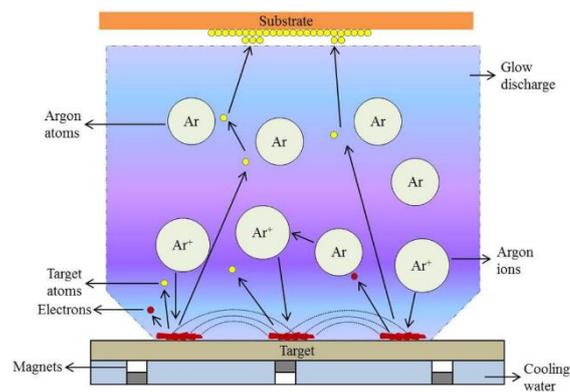
Dabei ist  $Y$  ein Geometriekorrekturfaktor,  $a$  die Risslänge und  $\sigma$  die Normalspannung.  $K$  beschreibt die Intensität des Spannungsfelds an der Risspitze. Sobald  $K$  größer als der kritische Wert ist, kann der Riss wachsen und es kommt zum Versagen des Materials. Diese kritischen Werte  $K_{IC}$ ,  $K_{IIC}$ ,  $K_{IIIC}$  werden auch als Bruchzähigkeit bezeichnet und sind materialabhängig. Im Rahmen dieser Arbeit wird der  $K_{IC}$  Verlauf von TiAlN Schichten als Funktion der Temperatur untersucht.

## 2 Experimentelle Methoden

### 2.1. Die Kathodenzerstäubung (Sputtern)

#### 2.1.1. Grundprinzip

Die Kathodenzerstäubung (oder Sputtern), ist eine weitverbreitete Methode zur Herstellung von dünnen Schichten. Der Prozess findet in einer Hochvakuumkammer statt, in der sich ein Target und die zu beschichtenden Substrate befinden. Das Target dient als Kathode (-) und das Substrat als Anode (+). Ziel ist es ein Plasma zu erzeugen, sodass positiv geladene Ionen die Targetoberfläche treffen. Dadurch gehen die Targetatome in die Gasphase über und fliegen durch diese Kammer bis zum Substrat. Das Ganze wird in folgender Abbildung dargestellt.



**Abb. 9:** Eine typische Magnetron Sputter Anlage [36].

Es besteht die Möglichkeit das Substrat nicht auf Massepotential zu halten, sondern ein negatives Potential anzulegen. Dieses „Bias“ führt zum Ionenbombardement der Schichtoberfläche. Die Schicht wächst dadurch dichter auf [37]. Das Plasma wird durch Magnetron-Sputtern erzeugt. Das Prinzip besteht darin, die Elektronen mithilfe eines starken transversalen Magnetfeldes parallel zur Targetoberfläche in einer kleinen Zone zu konzentrieren. In diesem Bereich wird die Elektronenkonzentration wesentlich erhöht.

Für die Herstellung von Nitridschichten braucht man reaktives Sputtern. Dazu wird zusätzlich Stickstoff ( $N_2$ ) mit dem Inertgas (Ar) gemischt. Diese Gasmischung reagiert mit den zerstäubten Atomen und scheidet sich auf den Substraten ab.

### 2.1.2. PVD Bedingungen

Da Silizium mit Titan ab Temperaturen von 500 °C Silizide  $\text{TiSi}_2$  bildet [37], haben wir im Rahmen dieser Arbeit mit monokristallinen  $(11\bar{2}0)$  Aluminiumoxide-Substraten ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) gearbeitet. Die Substrate sind 10x10x0.5 mm groß. Vor der Beschichtung wurden sie in einem Ultraschallbad mit Aceton und Ethanol gereinigt. Nach 10-minütigem Plasmaätzen vom Target und den Substraten bei 750 V wurde TiAlN unter den in Tab.1 angeführten Bedingungen in einer Leybold Heraeus Z400 Laborbeschichtungsanlage abgeschieden. Für TiN wurde eine AJA Orion 5 Anlage verwendet.

	<b>TiAlN</b>	<b>TiN</b>
Strom	<b>1 A</b>	1.26 A
Spannung	422 V	394 V
Leistung	422 W	<b>500 W</b>
Bias – Spannung	50 V	60 V
N <sub>2</sub> Partialdruck	4 sccm	3 sccm
Ar Partialdruck	6 sccm	7 sccm
Temperatur des Substrats	500 °C	500 °C
Totaler Druck	3.5 µbar	4 µbar
Beschichtungszeit	26 min	90 min
Abstand Target - Substrat	45 mm	14 mm

**Tabelle 1:** PVD Beschichtungsparameter für TiAlN und TiN.

### 2.1.3. Glühen

Die beschichteten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Substrate wurden in einem Centorr LF22-2000 Vakuumglühofen bei verschiedenen Maximaltemperaturen,  $T_a$ , für 10 min geglüht. Die verwendete Temperaturführung ist in Abb. 10 dargestellt.

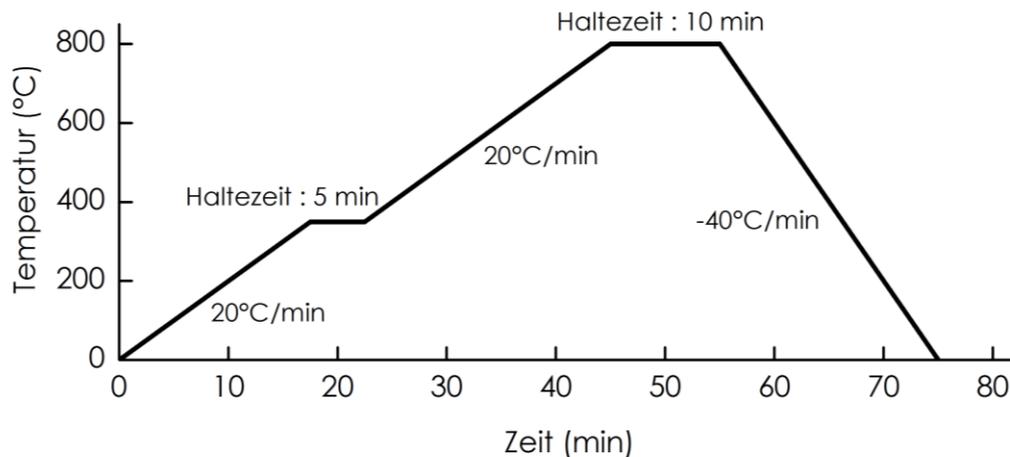


Abb. 10: Temperaturverlauf des Glühens.

## 2.2. Analyseverfahren

Für die Charakterisierung unserer Schichten wurden verschiedenen Analyseverfahren verwendet. Diese werden im folgenden Abschnitt beschrieben.

### 2.2.1. XRD

Röntgendiffraktion -X-Ray Diffraction (XRD)- ist das Hauptanalyseverfahren zur Bestimmung der Kristallstruktur. Es basiert auf der Beugung von Röntgenstrahlen am Kristallgitter. Die gebeugten Strahlen interferieren konstruktiv wenn die Bragg'sche Gleichung erfüllt ist [35]:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (2.1)$$

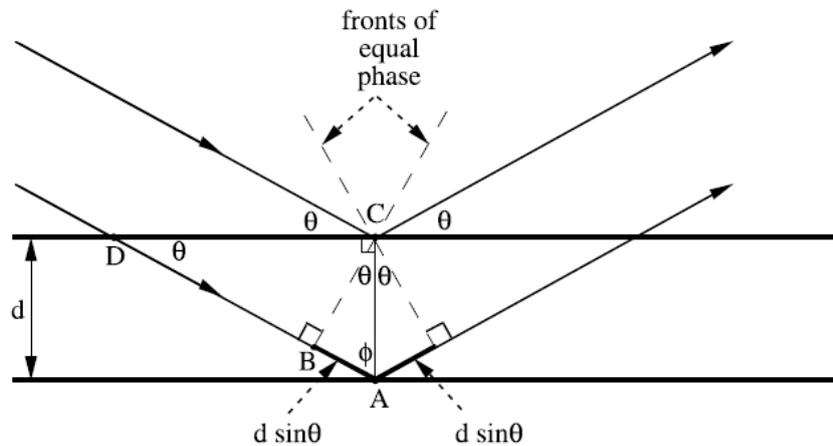
$\lambda$ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung

$d$ : Netzenabstand

$\theta$ : Inzidenzwinkel

$n$ : natürliche Zahl

In der folgenden Abbildung wird das Prinzip dargestellt.



**Abb. 11:** Beugung von Röntgenstrahlung am Kristallgitter [35].

Die Winkel  $2\Theta$ , bei denen es zu konstruktiver Interferenz kommt, hängen von der Kristallstruktur des zu untersuchenden Materials ab und führen zu charakteristischen Intensitätspeaks im Beugungsbild.

Ein Diffraktometer besteht aus einer Röntgenröhre, welche die Röntgenstrahlung erzeugt, die in einem Winkel  $\Theta$  auf die Probe trifft. Der Detektor schließt einen Winkel  $\Theta$  mit der Probe ein, das heißt,  $2\Theta$  mit der Röntgenquelle. Um eine komplette XRD Analyse durchzuführen, lässt man den Winkel  $\Theta$  über einen weiten Bereich variieren. Diese symmetrische Geometrie wird auch als Bragg-Brentano Anordnung bezeichnet.

Diese Methode ist aber für die Untersuchung von dünnen Schichten nicht besonders geeignet. Da der Winkel groß ist, erlaubt er, das Bulkmaterial zu untersuchen. Wir bekommen zu viel Signal von dem Substrat, was die interessanten Peaks der Schicht versteckt. Um dieses Problem zu lösen haben wir einkristallines  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Substrate verwendet, da seine charakteristischen Beugungsreflexe ( $\Theta = 52.65^\circ$ ) nicht im  $2\Theta$  Bereich ( $\Theta = 30-50^\circ$ ) auftreten, wo die „interessanten“ Peaks des TiAlN Materials liegen.

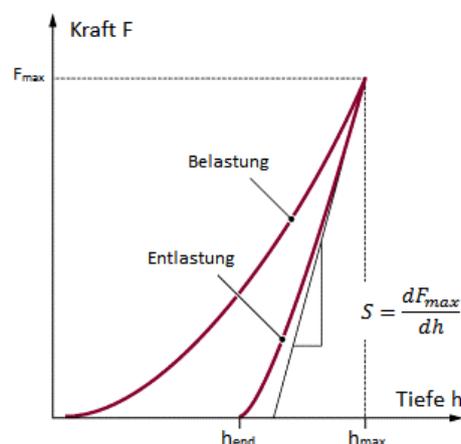
## 2.2.2. REM

Das REM (*Rasterelektronenmikroskop*) ist ein Mikroskop, das Elektronen benutzt, um Bilder von Objekten mit großer Vergrößerung zu erzeugen. Eine Schottky Feldemissionskathode erzeugt einen Elektronenstrahl, der auf der Probe fokussiert wird. Mithilfe von Spulen wird der Strahl Punkt für Punkt auf die Probenoberfläche bewegt und folgt einem „Raster“. Ein Detektor kann die Streuung der Elektronen mit dem Material messen und damit ein Bild erzeugen.

In unserem Fall wurde das Gerät verwendet, um die Struktur der Schichten zu bestimmen und die Schichtdicke zu messen. Im REM wurden auch die *in-situ* Mikromechanik Cantilever Biegeversuche mit einem im REM eingebauten PI 85L Picoindenter von Hysitron® durchgeführt.

## 2.2.3. Nanoindentierung

Die Nanoindentierung ist eine Methode zur Bestimmung der Härte,  $H$ , und des Elastizitätsmoduls  $E$ . Eine Diamantspitze, deren Geometrie bekannt ist, wird mit steigender Eindringkraft auf die Probenoberfläche gedrückt. In unserem Fall war die Spitze eine dreikantige Pyramide (sogenannte Berkovitch Indenterspitze). Gemessen wird die Eindringtiefe der Spitze in die Schicht während der Be- und Entlastung. Man erhält Kraft-Eindringtiefe-Kurven, aus denen man die Härte nach der Methode von W.C. Oliver und G.M. Pharr [38] ermittelt. Durchschnittlich wurden 30 Eindrücke pro Probe, jeweils mit einer anderen Maximalkraft  $F_{\max}$  (von 3 bis 45 mN) gemacht. Abbildung 12 stellt eine typische Kraft-Eindring-Kurve dar.



**Abb. 12:** Kraft-Eindringtiefe-Kurve beim Nanoindentieren [39].

## 2.3. Microcantilever Biegeversuche

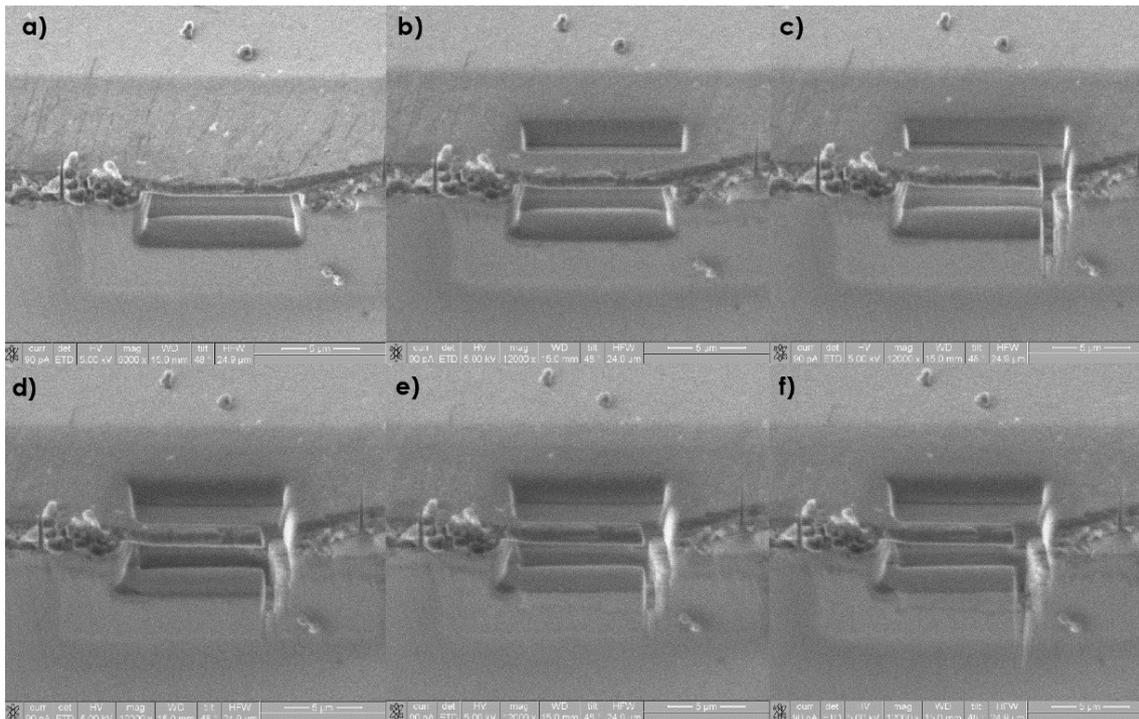
Zur Bestimmung der Bruchzähigkeit von dünnen Schichten können herkömmliche Analyseverfahren (3-Punkte Biege Versuche oder Charpy) nicht verwendet werden. Deren Abmaße in Schichtdickenrichtung sind zu gering. Zu den gängigen Verfahren zur Bestimmung bzw. Abschätzung der Bruchzähigkeit von Hartstoffschichten zählen der Scratch Test oder Nano- und Mikroindentation [40]. Neuerdings werden auch mittels fokussiertem Ionenstrahl (Focused Ion Beam, FIB) präparierte Mikromechanikversuche in einem Rasterlektronenmikroskop durchgeführt. Das Prinzip besteht darin einen mit einem Anriss versehenen Biegebalken im Mikrometerbereich aus dem zu prüfenden Schichtmaterial herzustellen und mit einem Picoindenter bis zum Bruch zu belasten. Für die Messung der Bruchzähigkeit im kleinen Maßstab wird heutzutage meistens die obengenannte Methode herangezogen [41].

### 2.3.1. Die Herstellung

Zur Herstellung der Cantilever wurde eine FIB (Focused Ion Beam) verwendet. Das ist genau dieselbe Technik wie beim REM (cf. 2.2.2), allerdings mit Gallium-Ionen. Man kann zwar auch Bilder mit Ionen erzeugen, der große Vorteil besteht darin, dass die Ionen deutlich schwerer sind. Das heißt, dass sie Materie „wegschießen“, wenn sie die Oberfläche der Probe treffen [42]. Im Gegensatz dazu sind Elektronen zu leicht.

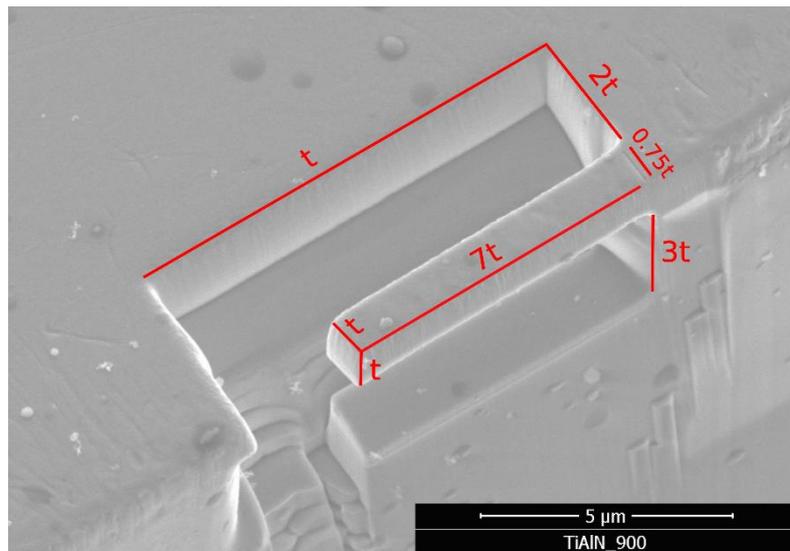
Das verwendete Gerät war ein FEI Quanta 200 3D Dual Beam, wobei in der Kammer eine Elektronensäule (REM) und eine Ionensäule (FIB) vorhanden waren. Darin besteht die Möglichkeit, während des Fibens den Verlauf des Prozesses mit dem SEM zu überwachen. Dafür wurde eine Beschleunigungsspannung von 30 kV und ein Strom von 50 pA eingestellt. Für das Schneiden haben wir den Strom zwischen 7 nA und 0.3 nA variiert. Der Anriss war mit einem Strom von 50 pA geschnitten.

Um eine freistehende Schicht zu erhalten, musste zunächst das Substratmaterial unter der Schicht geschnitten werden. Dann wurde der Probenhalter um 90° gekippt und von oben „geschossen“. Abb. 13 zeigt die verschiedenen Schritte zur Herstellung der Cantilever. Pro Probe wurden insgesamt 3 Cantilever hergestellt.



**Abb. 13:** Die Schritte beim Schneiden eines Cantilevers. a) Zunächst wird von der Seite eine „Tasche“ in das Substrat geschnitten, b) dann von oben ein Rechteck, c) am rechten Rand freigeschnitten, d) die innere Kante mit geringerem Strom nachgeschnitten, e) dann die äußere und schließlich f) die Spitze des Cantilevers nachgeschnitten. Zum Schluß wird der Anriss eingeschnitten.

Die Abmessungen der Cantilever spielen eine große Rolle für die Genauigkeit der Messung. Dieser Einfluss wurde von Brinckmann *et al.* untersucht [43]. Auf Basis dieser Studie wurden folgende Werte gewählt: die Länge des Cantilever beträgt  $7t$  und die Querschnittsoberfläche ist ein Quadrat von  $t \times t$ , wobei  $t$  die Schichtdicke ist. Mit diesen Werten ist die Messgenauigkeit größer als 98% [43]. Der Anriss darf nicht tiefer als 45 % der gesamten Probendicke sein [44]. Ein Cantilever mit diesen Abmessungen ist in Abbildung 14 dargestellt.



**Abb. 14:** Ein Cantilever: TiAlN auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 2.3.2. Mikromechanik Versuche

Die Versuche wurden mit einem Picoindenter in einem REM durchgeführt. Die Cantilever wurden bis zum Bruch belastet. Vor dem Bruch wurden alle Größen der Cantilevers mit dem REM vermessen. Nach dem Bruch wurde auch die Tiefe des Anrisses genau ausgemessen. In der Literatur sehen wir, dass die Bruchzähigkeit nach folgender Formel ermitteln werden kann [44] :

$$K_{IC} = \frac{F_{max}L}{Bw^2} f\left(\frac{a}{w}\right). \quad (2.2)$$

Dabei ist  $F_{max}$  die maximale Belastung bis zum Bruch,  $L$  die Länge (zwischen dem Anriss und dem Lastangriffspunkt),  $B$  die Breite,  $w$  die Höhe des Cantilevers, und  $a$  die Tiefe des Anrisses.

Für  $a/w$  zwischen 0.05 und 0.45 gilt folgende Formel für  $f(a/w)$ :

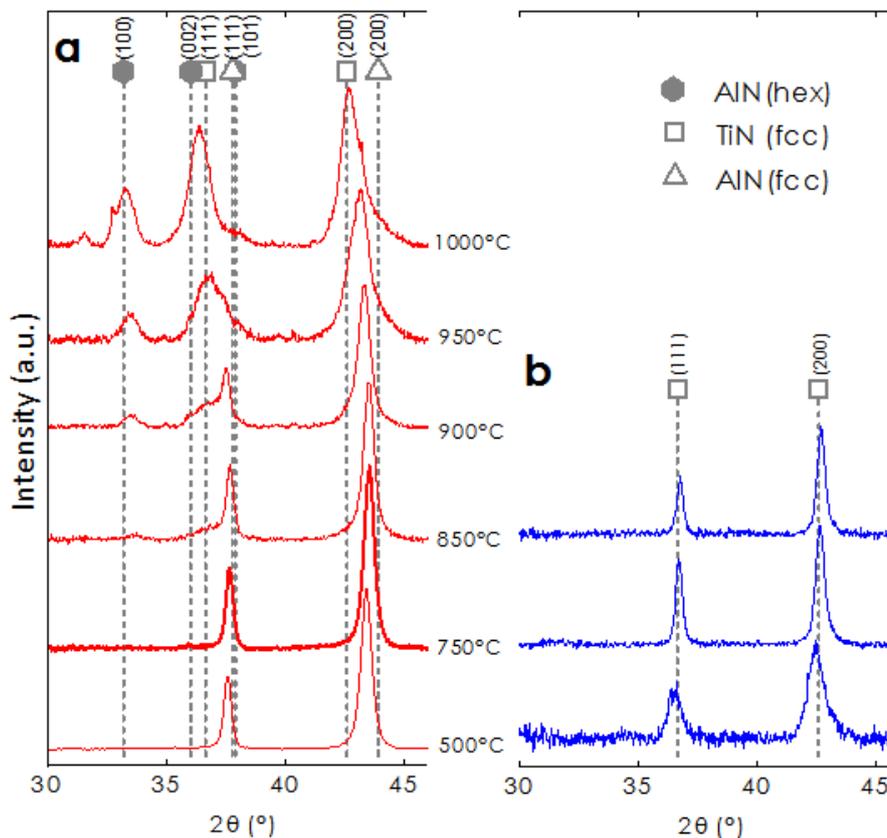
$$f\left(\frac{a}{w}\right) = 1.46 + 24.36 \left(\frac{a}{w}\right) - 47.21 \left(\frac{a}{w}\right)^2 + 75.18 \left(\frac{a}{w}\right)^3. \quad (2.3)$$

Mit Hilfe der Formel und der gemessenen Größe wurde die Bruchzähigkeit ermittelt.

## 3 Ergebnisse und Diskussion

### 3.1. Struktur und Phasenumwandlung

Mittels EDX wurde zunächst die genaue chemische Zusammensetzung der Schicht im As-Deposited Zustand ermittelt. Die TiAlN Probe enthält (abgesehen von Stickstoff) 41 % Titan und 59 % Aluminium. Die folgenden XRD Pattern wurden in Bragg-Brentano Geometrie gemessen. Interessant ist, dass der (200) Peak von TiAlN mit steigender Temperatur immer breiter wird. Das ist ein Zeichen dafür, dass eine spinodale Entmischung stattgefunden hat. Der (200) Peak wandert auch zu kleineren  $2\theta$  Werten, da es immer weniger fcc-AlN im System gibt. Ab 850°C sind die ersten w-AlN Peaks zu beobachten, welche immer größer werden.



**Abb. 15:** XRD von TiAlN (a) und TiN (b) auf  $\text{Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$  Substraten (JCPDF: fcc-TiN : 38-1420; fcc-AlN: 25-1495; w-AlN: 25-1133).

### 3.2. Härte/E-modul

Im nächsten Absatz werden alle Nanoindentation-Ergebnisse zusammengefasst. Abbildung 16a) stellt den typischen Härteverlauf von TiAlN dar, wobei das Härtemaximum deutlich erkennbar bei 900°C ist. Bei TiN nimmt die Härte mit steigender Temperatur stetig ab. Der E-Modul als Funktion der Temperatur, wie in der Abb. 15b) dargestellt, zeigt für TiAlN ab 850 °C eine kleine Steigerung und nimmt danach wieder ab. Bei TiN bleibt er ungefähr gleich. Aus diesen beiden Kurven können wir das  $H/E$  Verhältnis als Funktion der Temperatur ermitteln. Das Verhältnis wird als Maß für die Zähigkeit herangezogen [45] und ist ein guter Parameter für die Vorhersage des Verschleisswiderstands [46]. Abbildung 16 (c) zeigt die Ergebnisse. Bis zu 900 °C steigt das  $H/E$  Verhältnis für TiAlN, während es bei TiN stetig abnimmt. Das  $H^3/E^2$  Verhältnis weist den gleichen Verlauf auf (Abb. 15d)). Es wird zur Abschätzung des Widerstandes gegen plastische Verformung genutzt [47]. Je höher  $H^3/E^2$  ist, desto mehr Energie kann das Material ohne plastische Verformung absorbieren (es verformt sich rein elastisch).

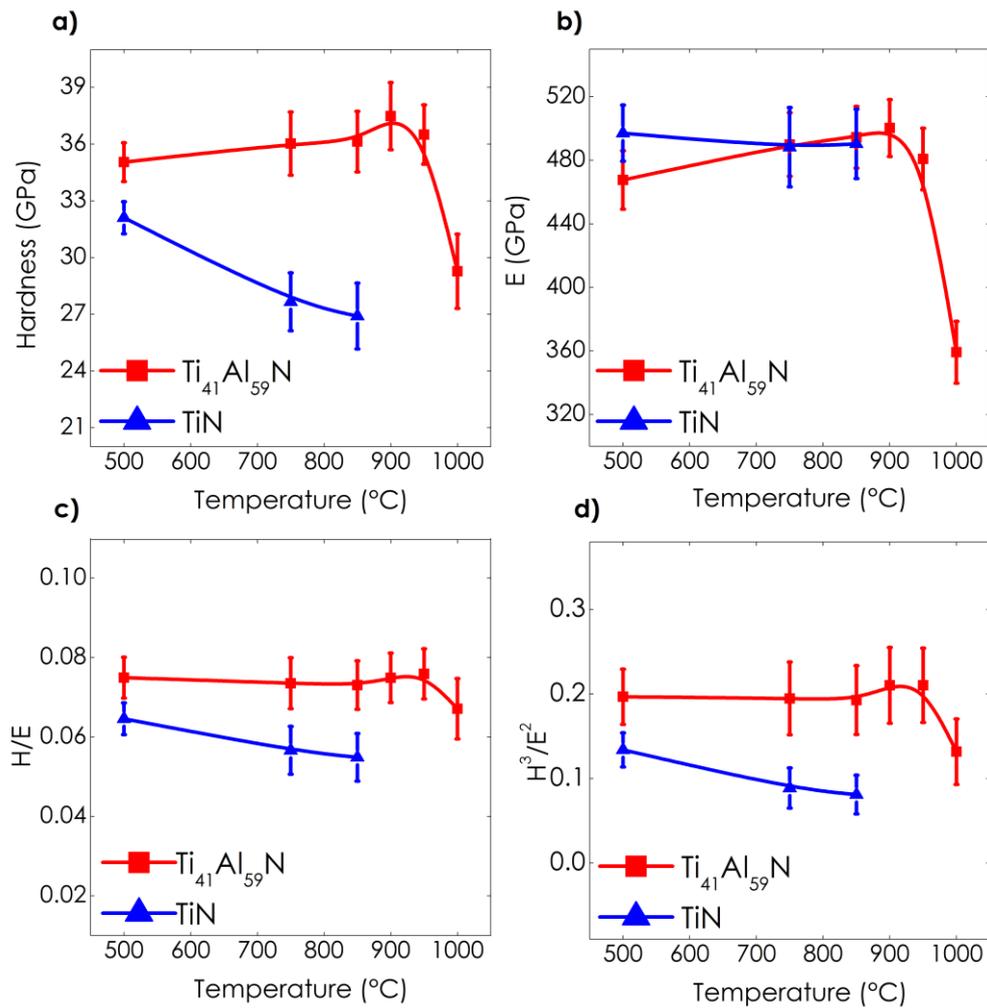


Abb. 16: Härte a), E-Modul b),  $H/E$  c) und  $H^3/E^2$  d) der Schichten als Funktion der Temperatur.

### 3.3. Arbeit

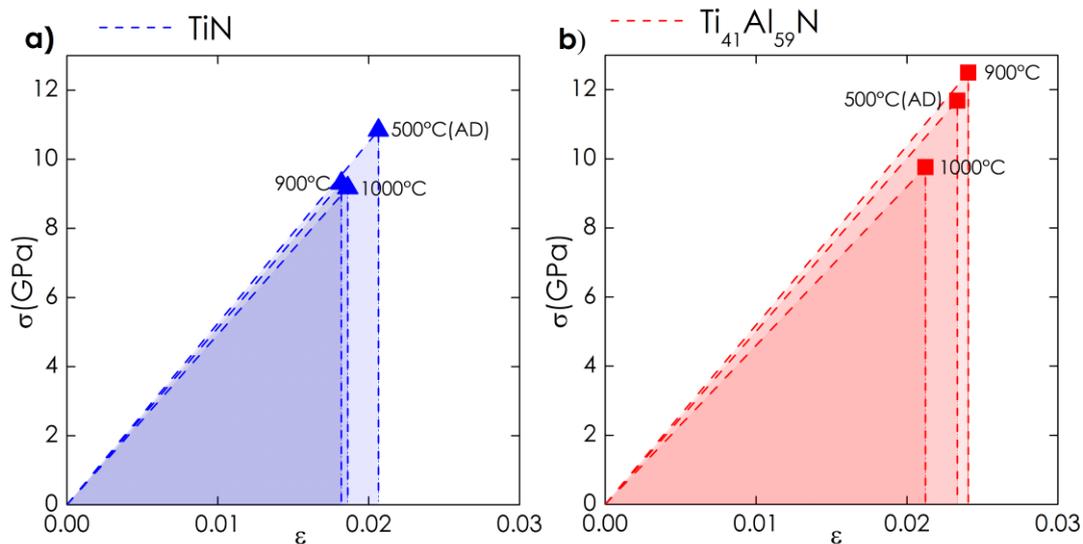
Mithilfe der letzten Ergebnisse können wir auch die Arbeit im elastischen Bereich ermitteln. In der Literatur können wir eine einfache Abschätzung der Fließ-Spannung  $\sigma$  finden [48]:

$$\sigma = \frac{H}{3}. \quad (3.1)$$

Da wir den E-Modul  $E$  schon gemessen haben (cf. 3.2), erhalten wir die Dehnung  $\varepsilon$  über das Hooke'sche Gesetz:

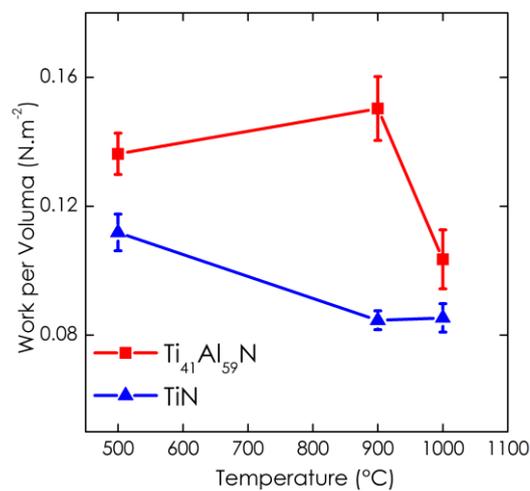
$$\sigma = E \cdot \varepsilon. \quad (3.2)$$

In Abb. 17 werden die Spannungs-Dehnungs Kurven für 3 Temperaturen gezeigt: 500 °C (as deposited), 900 °C (spinodale Entmischung) und 1000 °C (hexagonale Umwandlung).



**Abb. 17:** Die Spannungsdehnung Kurven beim Indentieren von TiN (a) und TiAlN (b).

Die Fläche unter der Kurve ist die Arbeit pro Volumeneinheit, welche in Abb. 18 dargestellt wird. Wie erwartet, steigt die benötigte Arbeit bei TiAlN bis zu einem Maximum bei 900 °C an und nimmt dann wieder ab. Bei TiN nimmt die Arbeit mit der Temperatur ab.



**Abb. 18:** Arbeit pro Volumeneinheit als Funktion der Temperatur.

### 3.4. Fließspannung/Bruchspannung

Die Fließspannung beschreibt die Spannung, die benötigt wird, damit das Material beginnt sich plastisch zu verformen. Wir können sie aus der Maximalkraft bis zum Bruch ermitteln [49].

Die Definition der Fließspannung lautet wie folgt:

$$\sigma = \frac{M_b}{W}. \quad (3.3)$$

$M_b$  stellt dabei das Biegemoment und  $W$  das Widerstandsmoment dar:

$$M_b = F_{\max} \cdot L \quad W = \frac{I}{a_{\max}}. \quad (3.4)$$

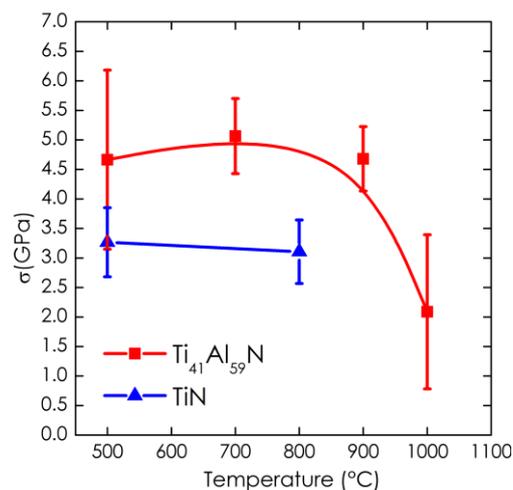
$F_{\max}$  ist die Maximalkraft bis zum Bruch,  $L$  die Länge des Balkens,  $I$  das Flächenträgheitsmoment und  $a_{\max}$  der maximale Randfaserabstand. Wenn wir annehmen, dass der Querschnitt des Cantilevers rechteckig ist, erhalten wir die folgende Formel für  $I$ :

$$I = \frac{h^3 b}{12}. \quad (3.5)$$

Dabei ist  $h$  die Dicke des Balkens, und  $b$  dessen Breite. Wir erhalten für  $\sigma$ :

$$\sigma = 6 \frac{F_{\max} \cdot L}{b \cdot h^2}. \quad (3.6)$$

In Abb. 19 wird der Verlauf der Fließspannung als Funktion der Temperatur gezeigt.



**Abb. 19:** Fließspannung als Funktion der Temperatur.

Die experimentell bestimmte Fließspannung ist viel kleiner als die mit  $\sigma=H/3$  abgeschätzt. Ein Trend, der auch von Zhang *et al.* [48] beschrieben wurde.

Die Ergebnisse der Mikromechanik-Versuche bestätigen, dass die (Bruch-)zähigkeit bei TiAlN mit der Temperatur steigt. Das Maximum ist bei 750 °C erreicht. Bei höheren Temperaturen nimmt die Bruchzähigkeit wieder ab. Bei TiN bleibt der Wert in etwa gleich. Die folgende Abbildung zeigt die Ergebnisse.

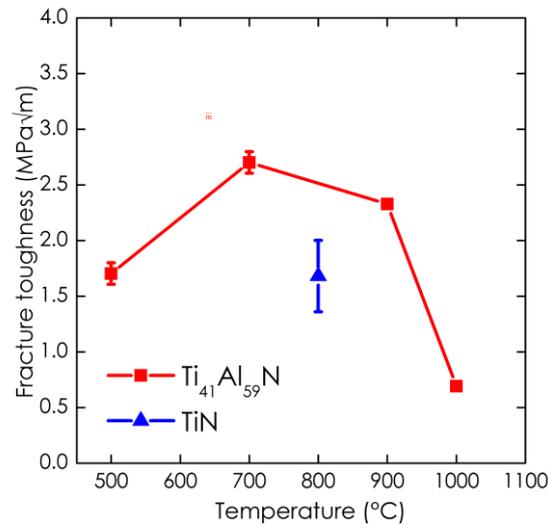


Abb. 20: Bruchzähigkeit als Funktion der Temperatur.

### 3.5. Diskussion

Wie können wir die Ergebnisse interpretieren und die Steigerung der Bruchzähigkeit, die wir bei TiAlN sehen, erklären?

#### 3.5.1. Kohärenzspannungen

Aufgrund der spinodalen Entmischung von TiAlN in fcc-TiN und fcc-AlN entstehen nm-große Bereiche, deren Gitterparameter sich von dem der Matrix unterscheiden. Der 2.8 % große Volumenunterschied zwischen fcc-AlN und fcc-TiN ( $a_{c-TiN} = 4.24 \text{ \AA}$ ,  $a_{c-AlN} = 4.12 \text{ \AA}$ ) [50] bewirkt eine Verzerrung, was zu Kohärenzspannungen führt. Wie in Abb. 21 dargestellt, sind die AlN-reichen Bereiche kleiner als die TiN-reiche Matrix. Wenn sich dann ein Riss durch das Material ausbreitet, muss er Kohärenzspannungsfelder überwinden, was Energie verbraucht, und daher gegen seine Ausbreitung wirkt. Außerdem entstehen durch die spinodale Entmischung neue Bereiche, die kleiner als die ursprünglichen Körner sind. Wir erhalten dann eine Art nanocomposite, was die mechanischen Eigenschaften im Vergleich zum Bulk Material verbessert [51].

### 3.5.2. Nanostruktur

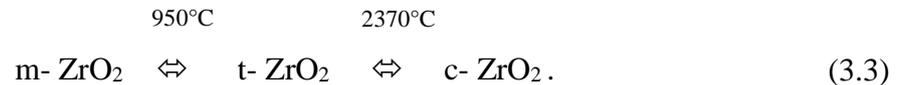
Andererseits spielt die Form der Nanostruktur eine große Rolle. 2012 haben Rogström *et al.* [52] eine Studie über die spinodale Entmischung von TiAlN durchgeführt. Mithilfe einer Phase-Field Simulation wurde gezeigt, dass sich die Matrix selbst innerhalb eines Kornes in 2 Arten von Bereichen entmischt. Abbildung 21e) stellt diese Ergebnisse dar. Die neu gebildeten Bereiche weisen häufig die gleiche Orientierung wie die Matrix auf. Tasnádi *et al.* haben bewiesen, dass die Eigenschaften von TiAlN je nach Al Gehalt stark anisotrop sein können [53]. In unserem Fall, mit 59 at % Aluminium in der Schicht, ist der E-Modul entlang der [111] Richtung ungefähr 40 % höher im Vergleich zur [100] Richtung [53]. Je nach Stelle und vorhandener Phase liegen unterschiedliche E-Modul Werte vor (cf. Abb. 21.d)). Diese Abfolge von kleinen und größeren E-Modul Werten kann einen großen Einfluss auf die Ausbreitung von Rissen haben [54]. Der Riss wird nämlich von den Bereichen mit kleinerem E-Modul an der Ausbreitung gehindert, und verliert daher seine treibende Kraft. Die Ausbreitung auf die nächste Schicht wird verhindert, da er mehr Energie braucht, um in den neuen Bereich weiterzuwachsen. Der E-Modul-Unterschied zwischen den beiden Bereichen und die Wellenlänge der E-Modul Modulationen sind die zwei Parameter, die jene Bruchzähigkeitssteigerung bestimmen.

### 3.5.3. Korngrenzenverstärkung

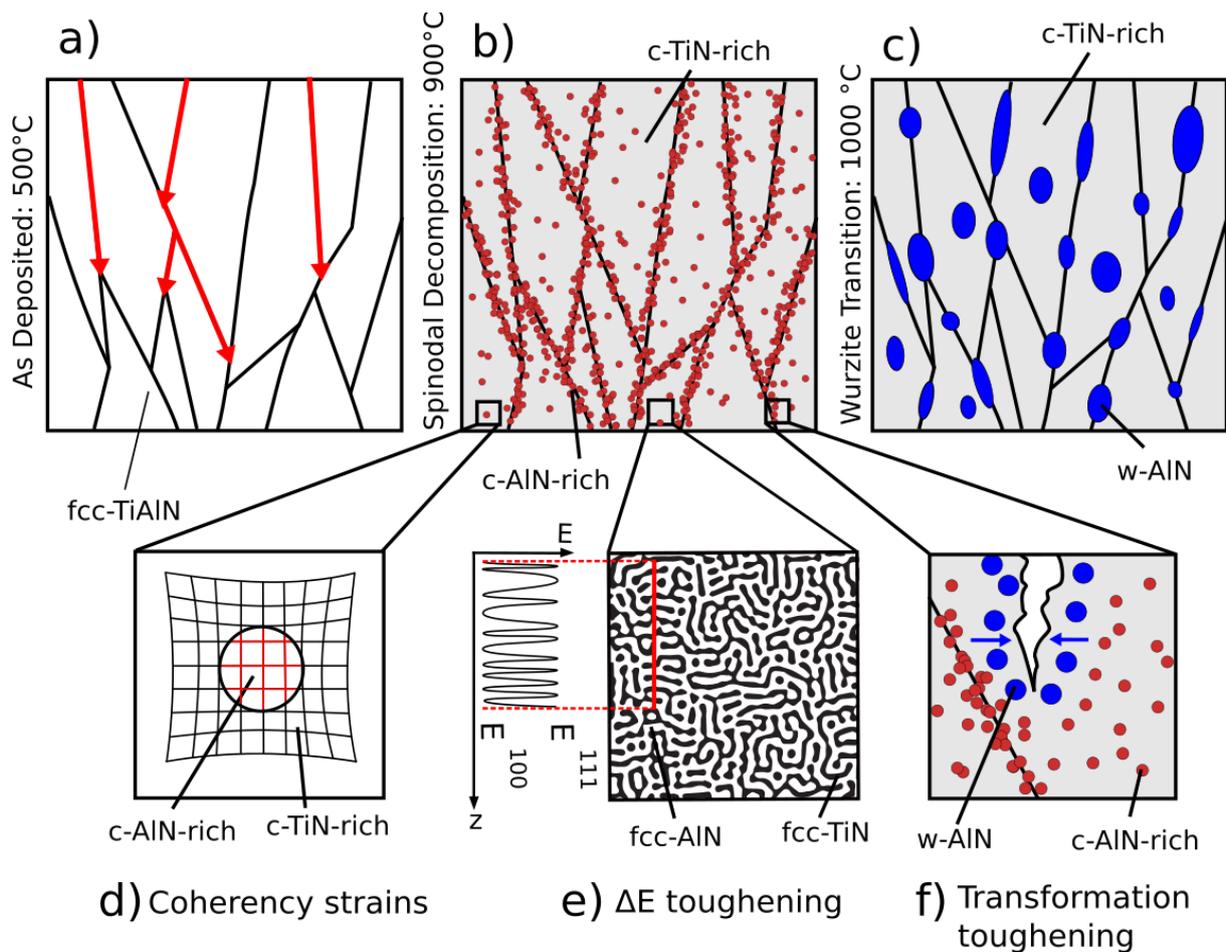
Außerdem tendieren Risse dazu, sich an den schwächsten Stellen des Materials auszubreiten, insbesondere entlang der Korngrenzen (cf Abbildung 20a)). Rachbauer *et al.* berichten [55], dass die Entmischung von TiAlN meistens an Korngrenzen auftritt, während die TiN-reichen Bereiche innerhalb der Körner bleiben. Diese fcc-AlN Phase ist durchschnittlich 10 % steifer als die Matrix (je nach Orientierung [57]). Die Anhäufung von steifen AlN-reichen Bereichen genau an den Stellen an denen das Material normalerweise versagt, führt zu einer Verstärkung. Neben diesem Phänomen ist die Komplexität der Korngrenze im Allgemeinen auch höher [56].

### 3.5.4. Umwandlung B1->B4

Auch ein anderes Phänomen, das wir bei  $\text{ZrO}_2$  gut beobachten können spielt eine Rolle. Dieses keramische Material weist sehr interessante mechanische Eigenschaften auf.  $\text{ZrO}_2$  kommt in 3 verschiedenen Kristallstrukturen vor: kubisch, tetragonal und monoklin:



Beim Abschrecken ist es möglich, die tetragonale Struktur bei Raumtemperatur in einem feinkörnigen ( $r_{\text{Teilchen}} < 30 \text{ nm}$ ) Gefüge zu stabilisieren [58]. Garvie *et al.* [59] haben gezeigt, dass eine kleine Menge tetragonales  $\text{ZrO}_2$  in einer kubischen Matrix die Bruchzähigkeit verbessern kann und die Rissausbreitung vermeidet. Wenn ein Riss auftritt, kann sich t-  $\text{ZrO}_2$  lokal in die stabile monokline Phase umwandeln. Dies geht mit einem lokalen Volumensprung von ungefähr 4 % [60] einher. Es entsteht ein Druckspannungsfeld in der Nähe der Risspitze, welches gegen die Ausbreitung wirkt. Die Bruchzähigkeit ist daher höher. In unserem Fall haben wir das System in einer kohärenten Matrix von fcc-TiN und fcc-AlN stabilisiert. Da fcc-AlN metastabil ist, kann es auch in w-AlN umwandeln. Der lokale Volumensprung von ungefähr 20% [61] wirkt gegen die Rissausbreitung und schließt ihn. Dieses Phänomen ist als Umwandlungszähigkeitssteigerung bekannt.



**Abb. 21:** Zusammenfassung der Phänomene: a) Ausbreitung der Risse b) AlN Bildung an den Korngrenzen, c) w-AlN Bildung d) Kohärenzspannungen im Gitter, e) E-Modul Unterschied (Anisotropie) und f) Umwandlungszähigkeitssteigerung.

Dieses Verhalten ist sehr interessant für die Anwendung, weil sich das Material den Beanspruchungen und den Arbeitsbedingungen anpassen kann. Beim Schneiden und Fräsen ist die Temperatur der Werkzeuge sehr hoch, die Bruchzähigkeit steigt, wodurch das Bulkmaterial geschützt und die Lebensdauer verlängert wird.

## Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war, die Bruchzähigkeit von TiAlN als Funktion der Temperatur zu bestimmen. Nach sorgfältiger Analyse der post-mortem Bruchflächen der Mikrocantilever Biegebalken im REM hat sich herausgestellt, dass die geschnittenen Anrisse nicht tief genug waren.

Dies führte dazu, dass die Cantilever nur teilweise am eingebrachten Anriss gebrochen sind. Die Ergebnisse, welche in Abb. 20 gezeigt wurden, müssen daher noch überprüft werden. Zu diesem Zweck ist geplant, die Cantileverbiegeversuche zu wiederholen. Können die Ergebnisse von Abb. 20 reproduziert werden, würde dies die zu Beginn der Arbeit aufgestellte Hypothese bestätigen, dass im TiAlN System zähigkeitssteigernde Mechanismen ab ungefähr 750 °C auftreten.

Zudem wäre es interessant, Schichten nicht unter Vakuumbedingungen sondern unter Sauerstoffatmosphäre zu glühen. Darüber hinaus haben uns die verwendeten Substrate nicht erlaubt bei höheren Temperaturen zu glühen, da die Haftung der Schicht auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  über 1000°C nicht mehr ausreichend ist. Hier müsste ein anderer Substrattyp oder eine Haft-Interlayer angedacht werden. Abschließend sei erwähnt, dass es auch wissenswert wäre den Al-Gehalt in der Schicht zu variieren (wir haben mit  $\text{Ti}_{0.41}\text{Al}_{0.59}\text{N}$  gearbeitet) um zu beobachten inwiefern sich das Verhalten und die Eigenschaften dadurch ändert.

# Schlussfolgerungen

In dieser Arbeit haben wir zeigen können, dass die (Bruch-)zähigkeit von TiAlN Hartstoffschichten bis zu einer Temperatur von 750 °C steigt.

Die spinodale Entmischung von TiAlN in fcc-TiN und fcc-AlN reiche Domäne führt zu zahlreichen unterschiedlichen Phänomenen, die diese Steigerung von  $K_{IC}$  erklären können. Die Kohärenzspannungen im Gitter, die elastische Anisotropie in den fcc-TiN und fcc-AlN reichen Bereiche, die Korngrenzenverstärkung und die Umwandlungszähigkeitsteigerung sind unserer Meinung nach für die interessanten Eigenschaften verantwortlich.

Die gleichen Versuche bei TiN Schichten haben gezeigt, dass die Härte im gleichen Temperaturbereich abnimmt, da die Gitterdefekte ausheilen, wobei der E-Modul als Funktion der Temperatur in etwa gleich bleibt. Das erklärt, dass  $K_{IC}$  bei TiN mit der Temperatur leicht abnimmt.

Die Ergebnisse dieser Arbeit können in der Anwendung insofern von Bedeutung sein, da TiAlN Schichten offensichtlich nicht nur härter, sondern auch in einem für viele Anwendungen typischen Temperaturbereich zäher werden.

# Literatur

- [1] William Grips, V. K., Barshilia, H. C., Selvi, V. E., Kalavati & Rajam, K. S. Electrochemical behavior of single layer CrN, TiN, TiAlN coatings and nanolayered TiAlN/CrN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering. *Thin Solid Films* **514**, 204–211 (2006).
- [2] Souto, R. M. & Alanyali, H. Electrochemical characteristics of steel coated with TiN and TiAlN coatings. *Corros. Sci.* **42**, 2201–2211 (2000).
- [3] Kitagawa, T., Kubo, A. & Maekawa, K. Temperature and wear of cutting tools in high-speed machining of Inconel 718 and Ti-6Al-6V-2Sn. *Wear* **202**, 142–148 (1997).
- [4] McIntyre, D., Greene, J. E., Håkansson, G., Sundgren, J. E. & Münz, W. D. Oxidation of metastable single-phase polycrystalline Ti 0.5Al0.5N films: Kinetics and mechanisms. *J. Appl. Phys.* **67**, 1542–1553 (1990).
- [5] Chim, Y. C., Ding, X. Z., Zeng, X. T. & Zhang, S. Oxidation resistance of TiN, CrN, TiAlN and CrAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc. *Thin Solid Films* **517**, 4845–4849 (2009).
- [6] Mayrhofer, P. H., Rachbauer, R., Holec, D., Rovere, F. & Schneider, J. M. Protective Transition Metal Nitride Coatings. *Compr. Mater. Proc.* **4**, 355–388 (2014).
- [7] Rachbauer, R. *et al.* Decomposition pathways in age hardening of Ti-Al-N films. *J. Appl. Phys.* **110**, (2011).
- [8] Wittmer, M., Studer, B. & Melchior, H. Electrical characteristics of TiN contacts to N silicon. *J. Appl. Phys.* **52**, 5722–5726 (1981).
- [9] Abadias, G., Dub, S. & Shmegeera, R. Nanoindentation hardness and structure of ion beam sputtered TiN, W and TiN/W multilayer hard coatings. *Surf. Coatings Technol.* **200**, 6538–6543 (2006).
- [10] Zhang, S. & Zhu, W. TiN coating of tool steels: a review. *J. Mater. Process. Tech.* **39**, 165–177 (1993).
- [11] Hofmann, P. Einführung in die Festkörperphysik. Wiley -VCH (2013).
- [12] Münz, W.-D. Titanium aluminum nitride films: A new alternative to TiN coatings. *J. Vac. Sci. Technol.* **4**, 2717 (1986).

- [13] Page, T. F. & Knight, J. C. Factors affecting the tribological behaviour of thin hard TiN and TiC coatings. *Surf. Coatings Technol.* **39-40**, 339–354 (1989).
- [14] Knotek, O. & Leyendecker, T. On the structure of (Ti, Al)N-PVD coatings. *J. Solid State Chem.* **70**, 318–322 (1987).
- [15] Prange, R., Cremer, R. & Neuschütz, D. Plasma-enhanced CVD of (Ti,Al)N films from chloridic precursors in a DC glow discharge. *Surf. Coatings Technol.* **133-134**, 208–214 (2000).
- [16] Barshilia, H. C., Prakash, M. S., Jain, A. & Rajam, K. S. Structure, hardness and thermal stability of TiAlN and nanolayered TiAlN/CrN multilayer films. *Vacuum* **77**, 169–179 (2005).
- [17] Xia, Q., Xia, H. & Ruoff, A. L. Pressure-induced rocksalt phase of aluminum nitride: A metastable structure at ambient condition. *J. Appl. Phys.* **73**, 8198–8200 (1993).
- [18] Van Camp, P. E., Van Doren, V. E. & Devreese, J. T. High-pressure properties of wurtzite- and rocksalt-type aluminum nitride. *Phys. Rev. B* **44**, 9056–9059 (1991).
- [19] Taniyasu, Y. & Kasu, M. Diamond & Related Materials Aluminum nitride deep-ultraviolet light-emitting p – n junction diodes. *Diam. Relat. Mater.* **17**, 1273–1277 (2008).
- [20] Schuster, J. C. & Bauer, J. The ternary system titanium-aluminum-nitrogen. *J. Solid State Chem.* **53**, 260–265 (1984).
- [21] Paldey, S. & Dee, S. C. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti,Al)N : a review. *Mater. Sci. Eng. A* **342**, 58–79 (2003).
- [22] Kimura, A., Hasegawa, H., Yamada, K. & Suzuki, T. Metastable Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N films with different Al content. *J. Mater. Res.* **9**, 601–602 (2000).
- [23] Zhou, M., Makino, Y., Nose, M. & Nogi, K. Phase transition and properties of Ti–Al–N thin films prepared by r.f.-plasma assisted magnetron sputtering. *Thin Solid Films* **339**, 203–208 (1999).
- [24] Leach, R. N., Stevens, F., Langford, S. C. & Dickinson, J. T. Dropwise condensation: Experiments and simulations of nucleation and growth of water drops in a cooling system. *Langmuir* **22**, 8864–8872 (2006).
- [25] Sarkar, S. *et al.* Composition dependent non-ideality in aqueous binary mixtures as a signature of avoided spinodal decomposition. *J. Chem. Sci.* **127**, 49–59 (2015).
- [26] Cahn, J. W. On spinodal decomposition. *Acta Metall.* **9**, 795–801 (1961).

- [27] Findik, F. Improvements in spinodal alloys from past to present. *J. Mater.* **42**, 131–146 (2012).
- [28] Wahlström, U., Hultman, L., Adibi, F., Petrov, I. & Greene, J. E. Crystal growth and microstructure of polycrystalline Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N alloy films deposited by ultra-high-vacuum dual-target magnetron sputtering. *Thin Solid Films* **235**, 62–70 (1993).
- [29] A. D. Porter and K. E. Easterling, Phase Transformations in Metals and Alloy (Van Nostrand Reinhold, UK, Wokingham, Berkshire, England, 1981)
- [30] Gerold, V.: Precipitation Hardening; Dislocations in Solids; Vol. 4, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, New York, Oxford, (1979).
- [31] Hörling, A., Hultman, L., Odén, M., Sjöln, J. & Karlsson, L. Thermal stability of arc evaporated high aluminum-content Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N thin films. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **1815**, (2016).
- [32] Zhang, R. F., Sheng, S. H. & Veprek, S. First principles studies of ideal strength and bonding nature of AlN polymorphs in comparison to TiN. *Appl. Phys. Lett.* **91**, (2007).
- [33] Mayrhofer, P. H. *et al.* Self-organized nanostructures in the Ti-Al-N system. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2049–2051 (2003).
- [34] Richard, H. a. Grundlagen und Anwendung der Bruchmechanik. Technische Mechanik **11**, 69–80 (1990).
- [35] Fultz, B. & Howe, J. M. Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials (Third Edition). (2007). doi:10.1007/978-3-642-29761-8
- [36] Maurya, D., Sardarinejad, A. & Alameh, K. Recent Developments in R.F. Magnetron Sputtered Thin Films for pH Sensing Applications—An Overview. *Coatings* **4**, 756–771 (2014).
- [37] Devia, D. M., Restrepo-Parra, E., Arango, P. J., Tschiptschin, A. P. & Velez, J. M. TiAlN coatings deposited by triode magnetron sputtering varying the bias voltage. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 6181–6185 (2011).
- [38] Oliver, W. C. & Pharr, G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *J. Mater. Res.* **19**, 3–20 (2004).
- [39] Maciejak, O., Aubert, P. & Maciejak, O. Mesure de dureté par Mesure de dureté par nano-indentation. **33**, (2007).
- [40] Zhang, S. & Zhang, X. Toughness evaluation of hard coatings and thin films. *Thin Solid Films* **520**, 2375–2389 (2012).

- [41] Jaya, B. N., Kirchlechner, C. & Dehm, G. Can microscale fracture tests provide reliable fracture toughness values? A case study in silicon. *J. Mater. Res.* **30**, 686–698 (2015).
- [42] Haswell, R.; McComb, D. W.; Smith, W. Preparation of site-specific cross-sections of heterogeneous catalysts prepared by focused ion beam milling. *J. Microsc.* **211**, 161–166 (2003).
- [43] Brinckmann, S., Kirchlechner, C. & Dehm, G. Stress intensity factor dependence on anisotropy and geometry during micro-fracture experiments. *Scr. Mater.* **127**, 76–78 (2017).
- [44] Matoy, K. *et al.* A comparative micro-cantilever study of the mechanical behavior of silicon based passivation films. *Thin Solid Films* **518**, 247–256 (2009).
- [45] Leyland, A. & Matthews, A. Design criteria for wear-resistant nanostructured and glassy-metal coatings. *Surf. Coatings Technol.* **178**, 317–324 (2004).
- [46] Leyland, A. & Matthews, A. On the significance of the H / E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour. *wear* **246**, 1–11 (2000).
- [47] Roy, M. E., Whiteside, L. A., Xu, J. & Katerberg, B. J. Diamond-like carbon coatings enhance the hardness and resilience of bearing surfaces for use in joint arthroplasty. *Acta Biomater.* **6**, 1619–1624 (2010).
- [48] Zhang, P., Li, S. X. & Zhang, Z. F. General relationship between strength and hardness. *Mater. Sci. Eng. A* **529**, 62–73 (2011).
- [49] Motz, C., Schöberl, T. & Pippan, R. Mechanical properties of micro-sized copper bending beams machined by the focused ion beam technique. *Acta Mater.* **53**, 4269–4279 (2005).
- [50] Hultman, L. in *Nanostructured Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings* (eds. Voevodin, A. A., Shtansky, D. V, Levashov, E. A. & Moore, J. J.) 9–21 (Springer Netherlands, 2004).
- [51] Mishra, R. S. & Mukherjee, A. K. Processing of high hardness-high toughness alumina matrix nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. A* **301**, 97–101 (2001).
- [52] Rogström, L. *et al.* Strain evolution during spinodal decomposition of TiAlN thin films. *Thin Solid Films* **520**, 5542–5549 (2012).

- [53] Tasnádi, F. *et al.* Significant elastic anisotropy in Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N alloys. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 231902–231904 (2010).
- [54] Fratzl, P., Kolednik, O., Dieter, F. & Dean, M. N. The mechanics of tessellations – bioinspired strategies for fracture resistance. *Chem. Soc. Rev.* **45**, 252–267 (2016).
- [55] Rachbauer, R., Gengler, J. J., Voevodin, A. A., Resch, K. & Mayrhofer, P. H. Temperature driven evolution of thermal, electrical, and optical properties of Ti – Al – N coatings. *Acta Mater.* **60**, 2091–2096 (2012).
- [56] Zhang, S., Sun, D., Fu, Y. & Du, H. Toughening of hard nanostructural thin films: A critical review. *Surf. Coatings Technol.* **198**, 2–8 (2005).
- [57] Holec, D., Friák, M., Neugebauer, J. & Mayrhofer, P. H. Trends in the elastic response of binary early transition metal nitrides. *Phys. Rev. B* **85**, 64101 (2012).
- [58] Mitsuhashi, T., Ichihara, M. & Tatsuke, U. Characterization and Stabilization of Metastable Tetragonal ZrO<sub>2</sub>. *J. Am. Ceram. Soc.* **57**, 97–101 (1974).
- [59] Garvie, R. C., Hannink, R. H. & Pascoe, R. T. Ceramic steel? *Nat.* **258**, 703–704 (1975).
- [60] Hannink, R. H. J., Kelly, P. M. & Muddle, B. C. Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **87**, 461–487 (2000).
- [61] Hultman, L. Materials Science of Wear-Protective Nanostructured Thin Films, in: Nanostructured thin films and nanodispersion strengthened coatings. Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London, 2004, pp. 9–21