

6 Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse

Im vorangegangenen Kapitel wurden die Eigenschaften der mittels IBAD erzeugten Hartstoffschichten dreier unterschiedlicher Schichtsysteme diskutiert. Die Untersuchungen erfolgten im Hinblick auf die Zusammensetzung, die Mikrostruktur, die Härte, das tribologische Verhalten und das Korrosionsverhalten der Schichten. Ergänzend wurde teilweise die Adhäsion, das optische Transmissionsverhalten und der metallische Charakter der Schichten bewertet.

Die einzelnen Ergebnisse wurden schon im Ergebnisteil diskutiert. Hier folgt nun eine Diskussion der Zusammenhänge und Unterschiede der Schichtsysteme B-C-N, Ti-C-N und Ti-B-C.

Die Adhäsion der abgeschiedenen Schichten erwies sich auf allen Substraten (außer einigen Glassubstraten) bei allen Schichtsystemen als sehr gut. Dies lässt auf eine geeignete Vorbehandlung der Substrate schließen. Eine wichtige Rolle spielt dabei auch der Aufbau eines breiten Übergangsbereichs zwischen Schicht und Substrat (Interface) durch Zerstäuben und Ionenstrahlmischen im Anfangsstadium des Schichtaufbaus, der zu einer Erhöhung der Adhäsion führt.

Ablösungserscheinungen zeigen sich bei einigen auf Glassubstraten aufgetragenen BCN- und TiBC-Schichten. Dies liegt an zu hohen Schichteigenspannungen aufgrund eines hohen I/A-Wertes bei der Abscheidung, deren großer Unterschied zur Eigenspannung des Substrats zur Schichtablösung führt. Bei den TiBC-Proben kam es zudem wegen des ausgeprägten Sputtereffekts bei Schichten mit hohem I/A nur zu einer unvollständigen Beschichtung der verwendeten Substratmaterialien (Silizium-Wafer, Stahl St37, Objektträger-Glas).

Die gute Adhäsion der TiCN-Schichten auf allen Substratmaterialien lässt sich durch die Wirkung von Titan als Haftvermittler zwischen Schicht und Substrat erklären. Bei den Glassubstraten kann es durch eine Reaktion mit Titan zur Minderung der Spannungsdifferenz zwischen Schicht und Substrat kommen. Dies wirkt sich positiv auf die Schichtadhäsion aus, da sich so ein Spannungsgradient zwischen Substrat und der eigentlichen Schicht ausbildet.

Die Adhäsion der nach anfänglichem Ionenbeschuss nur aufgedampften Schichten war bis auf eine Ausnahme (eine Schicht im System B-C-N) ebenfalls gut. Bewirkt wird dies durch die Wirkung des Ionenstrahls („Interfacemischen“) zu Beginn der Beschichtung.

Mittels der UV-VIS-Spektroskopie wurde für die BCN-Schichten optische Transparenz im sichtbaren Wellenlängenbereich nachgewiesen, die TiCN- und TiBC-Schichten zeigten keine messbare Transmission im Sichtbaren. Für die BCN-Schichten konnte aus dem Transmissionsgrad die Bandlücke des Schichtmaterials näherungsweise berechnet werden, wonach diese Schichtmaterialien als halb-metallisch eingestuft werden können. Sie zeigten (bei Zimmertemperatur) größtenteils elektrisch isolierenden Charakter, Proben mit einer Bandlücke unterhalb 0,9 eV waren schwach leitend, was durch eine einfache Leitfähigkeitsmessung

bestätigt wurde. Die TiCN- und TiBC-Schichten zeigten dagegen alle stärkeren metallischen Charakter, d.h. eine gute elektrische Leitfähigkeit.

Die Leitfähigkeit der TiCN- und TiBC- Proben hing dabei leicht vom Verhältnis Ti und C zu B bzw. O im Schichtmaterial ab. In dünnen Schichten ist der Ladungstransport durch die elektronische Struktur der Materialien, die Beschaffenheit der Grenzflächen, aber natürlich auch durch die Morphologie der Schichten bestimmt. Die durchgeführten Gleichstrommessungen vermögen jedoch nicht zwischen diesen Einflüssen zu unterscheiden.

Die chemische Zusammensetzung der Schichten kann in gewissen Grenzen über die Variation (Einstellung) der Prozessparameter gesteuert werden. Die Konzentrationsverhältnisse können z.B. durch Änderung der Ionen/Atom-Auftreffrate und des Partialdrucks der Prozessgase eingestellt werden.

Bei XPS-Messungen ließ sich zunächst feststellen, dass der Stickstoffgehalt der mit Ar-Ionen bestrahlten Proben bei den verwendeten Prozessparametern generell sehr gering bzw. nicht messbar war. Dies wird durch eine Hemmung des Stickstoffeinbaus bzw. den bevorzugten Einbau von Kohlenstoff aus der Restgasphase erklärt. Das war unabhängig vom Schichtsystem bei allen Proben zu beobachten, die bei ihrer Herstellung unter einer Prozessgasatmosphäre mit Ar-Ionen bestrahlt wurden. Dagegen zeigten die unter N_2^+ -Ionenbombardement abgeschiedenen Schichten einen deutlich höheren Stickstoffgehalt, was für die Notwendigkeit einer Stickstoff-Ionenbestrahlung spricht, falls ein höherer Stickstoffgehalt der Schichten erwünscht ist.

Bei den Ar-bestrahlten BCN-Schichten hängt das B/C-Verhältnis im Schichtmaterial vom Prozessgas-Partialdruck und vom I/A-Wert ab. Es nimmt mit zunehmendem Partialdruck ($I/A = \text{const.}$) und zunehmendem I/A ($\Delta p = \text{const.}$) ab., d.h. der Kohlenstoffgehalt lässt sich durch Variation dieser Parameter steuern. Bei den mit N_2^+ -Ionen bestrahlten Proben ist dies ebenso, wobei der Ionenstrahl zusätzlich Stickstoff zum Einbau in die Schicht liefert. Bei einem anderen Ansatz zur Schichtherstellung durch Verdampfen von Bor und Kohlenstoff in Stickstoffatmosphäre unter Ar-Bestrahlung weisen die BCN-Schichten ein hohes Stickstoffdefizit auf, was wiederum eindeutig für die Notwendigkeit der Bestrahlung mit Stickstoffionen für einen Stickstoffgehalt von mehr als einigen Prozent spricht. Es zeigt sich bei diesen Proben ebenfalls eine Abhängigkeit des B/C-Verhältnisses vom Prozessgas-Partialdruck bei $I/A = \text{const.}$ In diesem Fall sorgt der Verdünnungseffekt für einen Abfall der Sauerstoffkonzentration und dadurch zu einem Anstieg des C-Gehalts.

Die TiCN-Schichten enthalten aufgrund der großen Affinität zwischen Sauerstoff und Titan im Vergleich zu den BCN-Proben sehr hohe Sauerstoffkonzentrationen, eindeutige Zusammenhänge mit den Prozessparametern sind deshalb schwieriger zu erkennen. Der C-Gehalt bei den TiCNX-Proben stellte sich z.T. stark abhängig vom O-Gehalt ein, ein höherer O-Gehalt hat einen niedrigeren C-Gehalt zur Folge. Die Titankonzentration zeigte ein ähnliches Verhalten.

Die TiCNXs-Proben zeigen einen mit zunehmendem I/A abnehmenden Ti-Gehalt und steigenden C- und N-Gehalt, wobei sich aber der Anteil von C und N ebenfalls in Abhängigkeit vom O-Gehalt einstellt.

Die Zusammensetzung der TiCNXs-Proben wurde neben XPS auch mittels RBS und NRA untersucht. Die erhaltenen Ti- und N-Tiefenprofile der TiCNXs-Schichten zeigen eine über die Schichtdicke weitestgehend homogene Verteilung der beiden Elemente.

Bei den TiBC-Schichten sind die Zusammenhänge zwischen Schichtzusammensetzung und Prozessparametern durch die Anwesenheit von vier, mit Restgas-Sauerstoff sogar fünf schichtbildenden Elementen komplex und teilweise schwer durchschaubar. Es gelten meist die bei den BCN- und TiCN-Schichten genannten Zusammenhänge für den Einbau von Schichtbestandteilen aus der Restgas (O)- bzw. Prozessgasatmosphäre (C, N), der durch das Zusammenspiel von Prozessgas-Partialdruck (Verdünnungseffekt) und I/A-Wert bestimmt wird.

Die BCN-Schichten setzen sich aus verschiedenen Phasen zusammen. Es wurden mittels GIXRD und Schwingungsspektroskopie (Raman- und IR-Spektroskopie) Bor, Borkarbide, Boroxide und Graphit identifiziert. Die Gitterkonstanten der nanokristallinen Phasen hängen z.T. von der Schichteigen Spannung und bei den Borkarbidern insbesondere noch von der Zusammensetzung (Verhältnis B/C) der rhomboedrischen Zelle ab.

Einige Proben enthalten außerdem nanokristallines h-BN und/oder eine unbekannte Phase, die sich dem ternären h-BCN zuordnen lässt. Die entsprechenden Schichten wurden entweder durch Verdampfen von Bor unter Ethen-Stickstoff-Atmosphäre und N_2^+ -Ionenbombardement oder durch Verdampfung von Bor und Kohlenstoff unter Stickstoff-Atmosphäre und Ar-Ionenbeschuss abgeschieden. Es wurde in allen Fällen mit einem I/A von 0,1 gearbeitet, die Partialdrücke lagen bei 0,5 bzw. $1,0 \cdot 10^{-4}$ mbar.

Bei den TiCNX-Schichten wurden nanokristalline Phasen von TiC und teilweise Ti_2N und TiO_2 nachgewiesen. Daneben liegt in den Schichten eine strukturell gestörte, graphitähnliche Kohlenstoffphase vor. Die TiCNXs-Schichten setzten sich z.T. aus kristallinem TiC, TiN und vermutlich ebenfalls kristallinem TiCN zusammen, dessen Reflexe im XRD-Spektrum allerdings schwer von den TiN-Reflexen zu unterscheiden sind. Bei einer Probe wurde auch kristallines Ti im Schichtmaterial nachgewiesen. Die Kohlenstoffphase in diesen Schichten hat aufgrund des hohen I/A-Wertes eher amorphes Charakter und einen höheren Anteil an sp^3 -gebundenem C (a-C, DLC). Der Übergang von der sp^2 - zur sp^3 -Konfiguration in der Kohlenstoffphase wird bekanntermaßen [187] durch den Ionenstrahl induziert. Die TiCNXs-Proben wurden durch Verdampfen von Titan und Kohlenstoff unter N_2^+ -Ionenbeschuss hergestellt, der I/A-Wert lag zwischen 0,2 und 0,6.

Die TiBC-Schichten weisen größtenteils eine wenig ausgeprägte nanokristalline Phase auf, die hauptsächlich aus TiB_2 besteht und nur zu einem kleinen Teil in der Schicht vorkommt. Die übrigen Verbindungen (TiC, Borkarbide, Oxide) liegen ausschließlich in amorpher Form vor. In einigen Schichten treten außerdem Bereiche sp^2 -gebundenen (graphitischen) Kohlenstoffs auf, neben denen auch amorphe sp^3 -Bereiche der Kohlenstoffphase existieren. Die Kohlenstoffphase in diesen Schichten bildet sich vermutlich durch Segregation eines überschüssigen C-Anteils im Schichtmaterial.

Die Härtewerte der BCN-Schichten hängen bei ähnlicher nano-kristalliner Struktur vom B/C-Verhältnis ab, wobei die stickstoffhaltigen Schichten eine stärkere Abhängigkeit zeigen und bei gleichem B/C generell höhere Härtewerte besitzen. Schichten, die eine graphitische

Kohlenstoffphase oder andere weiche Phasen (h-BN, h-B₂O₃) aufweisen zeigen geringere Härtewerte. Eine höhere Eigenspannung im Bereich der Druckspannung führt, abhängig vom I/A-Wert und vom Prozessgas-Partialdruck, zu höheren Härtewerten. Die höchsten Härtewerte ließen sich durch einen niedrigen I/A-Wert und Partialdruck (I/A=0,05, $\Delta p=0,5 \cdot 10^{-4}$ mbar) oder aber durch ein höheres I/A und höheren Partialdruck (I/A=0,2, $\Delta p=1,0 \cdot 10^{-4}$ mbar) erzielen.

Die Mikrostruktur beeinflusst die Härte insofern, als ein globulares Gefüge eine höhere Härte zur Folge hat als ein kolumnares.

Bei den stickstofffreien Proben liegt das Härtemaximum bei einem B/C-Verhältnis von ca. 3,5 und bei den N-haltigen bei ungefähr 3. Stickstoff im Schichtmaterial erhöht die Härte der Schichten sowohl durch Ersetzen von C- durch N-Atome als auch durch zusätzlichen Stickstoff bei unverändertem B/C-Verhältnis. Die härteste BCN-Schicht (ca. 10500 MPa HU) wurde bei einem I/A von 0,1 und $\Delta p=0,5 \cdot 10^{-4}$ mbar (N₂ und C₂H₄) abgeschieden. Sie besitzt einen Stickstoff-Anteil von ca. 13 at.%, der größtenteils durch N₂⁺-Ionenbeschuss in die Schicht gelangt ist. Daraus ergibt sich wiederum die Notwendigkeit, die aufwachsende Schicht mit Stickstoffionen zu bestrahlen, um harte BCN-Schichten zu erhalten. Inwieweit die in dieser Schicht vermutete ternäre BCN-Phase die Schichthärte beeinflusst, kann aufgrund der bis jetzt vorliegenden Ergebnisse nicht eindeutig geklärt werden.

Die Härtewerte der TiCNX-Schichten lassen sich meist mit der kristallinen Struktur in Verbindung bringen, sie korreliert mit dem Anteil von TiC-Nanokristalliten im Schichtmaterial.

Auch in diesem Schichtsystem zeigt sich, dass die Härte der Schichten außerdem vom Prozessgas-Partialdruck abhängt, was sich hier mit den in Abhängigkeit vom Druck sich einstellenden Eigenspannungen erklären lässt. Es lässt sich im Rahmen der Untersuchungen in dieser Arbeit feststellen, dass ein hoher Prozessgasdruck (bei I/A=const) meistens niedrigere Schichthärten zur Folge hat. Bei den BCN-Schichten führte ein höherer Prozessgasdruck in Verbindung mit einem hohen I/A-Wert von 0,2 allerdings (ausnahmsweise) zu höheren Härtewerten.

Dieses Verhalten der Härte kann unter anderem an der Mikrostruktur der Schichten liegen, die sich abhängig vom Prozessdruck einstellt. Es lässt sich bei den TiCNX-Schichten wie bei den BCN-Schichten zeigen, dass eine ausgeprägte kolumnare Struktur geringere Härtewerte bewirkt als ein feinglobulares Gefüge.

Die Härtewerte der TiCNXs-Schichten liegen höher als die der TiCNX-Schichten. Diese sind auf den höheren Stickstoffgehalt und die damit verbundene Anwesenheit von kristallinem TiN und TiCN neben TiC im Schichtmaterial zurückzuführen. Daraus lässt sich auch für dieses Schichtsystem ableiten, dass Stickstoffionenbeschuss für mehr Stickstoff in der Schicht und damit eine höhere Schichthärte notwendig ist. Es wurden hohe I/A-Werte (0,2-0,6) bei der Herstellung dieser Schichten verwendet, die in einem Stickstoffgehalt zwischen ca. 30 und 40 at.% resultieren. Außerdem wurde hier ohne Prozessgas gearbeitet, wodurch eine Verringerung der Härte durch den Einfluss des Prozessgasdrucks ausgeschlossen ist. Die härteste Schicht wurde bei einem I/A-Wert von 0,2 (N₂⁺-Ionen, kein Prozessgas) abgeschieden. Sie weist zudem kristallines Titan auf, das an den Korngrenzen des Materials ausfällt und durch den Aufbau von Druckspannungen zu einer Härtesteigerung beitragen kann. Des Weiteren lassen sich die Härteunterschiede der TiCNXs-Schichten mit dem Verhältnis Ti/C bzw. dem C-Gehalt des

Schichtmaterials in Verbindung bringen. Die Härtewerte steigen mit größerem Ti/C bzw. fallen mit höherem C-Gehalt, was daran liegt, dass durch mehr C der Anteil der (weichen) Kohlenstoffphase steigt und damit die Härte abnimmt.

Die Härte der TiBC-Schichten lässt sich insbesondere durch den Gehalt an nano-kristallinem harten Titandiborid (TiB_2) in den Schichten und teilweise durch im Schichtmaterial vorliegende eher weiche Kohlenstoffphasen erklären.

Die härtesten TiBC-Schichten zeigen die größte Zahl und Intensität erkennbarer Reflexe bei der GIXRD-Untersuchung, was mit einem höheren Anteil an TiB_2 -Nanokristalliten in diesen Schichten zusammenhängt, der für eine hohe Härte sorgt. Sie weisen zudem keine weiche Kohlenstoffphase wie die Schichten mit der geringsten Härte auf. Letztere werden von einer ausgeprägten Kohlenstoffphase dominiert, die für die relativ niedrigen Härtewerte verantwortlich ist. Die harten TiBC-Schichten wurden bei einem I/A-Wert von 0,05 und einem Gesamtpartialdruck (C_2H_4 und N_2) von 1,0 bzw. $1,5 \cdot 10^{-4}$ mbar abgeschieden.

Das Verschleißverhalten der BCN-Schichten wird nicht so sehr von der Härte als von der Anwesenheit hexagonaler weicher Phasen in den Schichten und vom Kohlenstoffgehalt bestimmt. Die niedrigsten Reibungskoeffizienten weisen die Schichten mit merkbar Anteilen an h-BN, h-BCN oder h- B_2O_3 auf, worin sich die Wirkung dieser Materialien als „Festschmierstoff“ zeigt. Die längste Standzeit der BCN-Schichten im durchgeführten tribologischen Verschleißtest besaßen die Schichten mit dem höchsten C-Anteil im Schichtmaterial. Ein hoher Kohlenstoffanteil wirkt während der mechanischen Beanspruchung verschleißmindernd und zwar relativ unabhängig von der vorliegenden Belastung der Oberfläche.

Die BCN-Schicht mit dem insgesamt besten Verschleißverhalten wurde bei einem I/A von 0,1 (Ar-Ionen) und Δp von $1,0 \cdot 10^{-4}$ mbar (N_2) abgeschieden, Kohlenstoff und Bor wurden aufgedampft.

Die Reibungskoeffizienten der TiCNX-Schichten zeigen keine großen Unterschiede. Tendenziell lässt sich (im Gegensatz zu den BCN-Schichten) ein zum Härtewert reziproker Verlauf feststellen, Schichten höherer Härte zeigen niedrigere Reibungskoeffizienten. Die Standzeit im Verschleißtest hängt vom teilweise hohen Sauerstoffgehalt der Schichten ab und wird vom I/A-Wert beeinflusst. Hohe Sauerstoffkonzentrationen zwischen 40 und 50 at.% führen zu früherem Versagen (kürzerer Standzeit), was z.T. auch auf eine geringere Härte bedingt durch weiche (Oxid-)Phasen in diesen Schichten zurückgeführt werden kann. Die Standzeit lässt sich durch einen höheren I/A-Wert erhöhen, da damit kompaktere Schichten erzeugt werden können.

Die TiCNX-Schichten weisen trotz kleinerer Härtewerte das bessere Verschleißverhalten verglichen mit den BCN-Schichten auf. Dies liegt daran, dass in den TiCNX-Schichten ein höherer Anteil der Kohlenstoffphase vorliegt, die durch ihre Wirkung als Festschmierstoff zu kleineren Reibungskoeffizienten und z.T. auch längeren Standzeiten führt.

Die Reibungskoeffizienten der TiCNXs-Schichten sind im Vergleich zu den TiCNX-Schichten sehr niedrig (0,05-0,065) und sie zeigen das günstigste Verschleißverhalten aller untersuchten Schichtsysteme. Die Ursache dafür liegt zum einen an der gegenüber den TiCNX-Proben größeren Härte und zum anderen an einem sehr feinkörnigen Schichtaufbau, der gute Gleiteigenschaften der Schicht bewirkt. Des Weiteren wird deutlich, dass der hohe Stickstoffanteil im Schichtmaterial der TiCNXs-Proben für die niedrigen Reibwerte bzw. das gute Verschleißverhalten mit verantwortlich ist. Für TiCN-Schichten mit niedrigen Reibungskoeffizienten ist folglich N_2^+ -Ionenbombardement mit hohem I/A notwendig, das zum einen genügend Stickstoff bereitstellt und zum anderen eine sehr feinkörnige Mikrostruktur verursacht und eine sehr gute Schichtadhäsion bewirkt. Insgesamt erhöht sich dadurch auch die Standzeit der Schichten. Die geringe Abweichung der μ -Werte untereinander korreliert in reziproker Weise mit dem Kohlenstoffgehalt der Schichten, was wieder am Festschmierstoff-Effekt liegt.

Die niedrigsten Reibungskoeffizienten im System Ti-B-C zeigen wieder diejenigen Schichten, die entweder eine hohe Schichthärte besitzen oder eine relativ stark ausgeprägte Kohlenstoffphase aufweisen, die den Reibungskoeffizienten der Schicht durch ihre Wirkung als Festschmierstoff reduziert. Dabei hat die relativ geringe Härte der die Kohlenstoffphase aufweisenden TiBC-Schichten keinen negativen Einfluss auf μ , jedoch ist die Standzeit dieser Beschichtungen niedriger.

Die TiBC-Schicht mit dem besten Verschleißverhalten (niedrigster Reibungskoeffizient und auch längste Standzeit) wurde bei einem I/A-Wert von 0,05 und Δp von $1,0 \cdot 10^{-4}$ mbar (C_2H_4 und N_2) abgeschieden, die Zusammensetzung des Schichtmaterials ist $Ti_{0,33}B_{0,25}C_{0,18}N_{0,02}O_{0,22}$.

Beim Vergleich der Schichtsysteme lässt sich feststellen, dass aus einem niedrigen Reibungskoeffizienten nicht automatisch eine lange Standzeit für die betreffende Schicht folgt. Ein hoher graphitischer Anteil in der Kohlenstoffphase der Schichten bewirkt zwar einen niedrigeren Reibungskoeffizienten, doch durch die daraus resultierende geringere Härte des Schichtmaterials sinkt dennoch die Standzeit der Schicht.

Liegt der Kohlenstoff in den Schichten vollständig oder z.T. in einer amorphen (nicht-graphitischen) Kohlenstoffphase mit sp^3 -gebundenem Anteil im Schichtmaterial vor, bewirkt der Kohlenstoff durch eine dem Gehalt entsprechende Wirkung generell eine Verlängerung der Standzeit im Tribotest. Diese hängt weniger vom Wert des Reibungskoeffizienten ab. Schichten mit höherem Reibungskoeffizienten können in diesem Fall sogar längere Standzeiten erreichen.

Bezüglich des Korrosionsschutzvermögens zeigen die TiBC-Schichten die beste Schutzwirkung, wobei die TiCN-Schichten nur wenig schlechter abschneiden. Die Eisenauflösung der Stahlsubstrate ist bei einer Beschichtung mit TiBC-Schichten ungefähr um den Faktor 100 und bei den TiCN-Schichten ungefähr um den Faktor 80 gegenüber dem unbeschichteten Stahlsubstrat vermindert. Zu Beginn des korrosiven Angriffs ist die Schutzwirkung sogar erheblich höher.

Die BCN-Schichten schneiden vergleichsweise schlecht ab. Die Schicht löst sich hier als Folge der Unterwanderung durch den Elektrolyten rasch ab. Der korrosive Angriff findet durch Mikroporen oder -risse in der Schicht statt.

Die Ti-haltigen Schichten zeigen dagegen ein gutes Langzeitschutzverhalten, das durch die im Vergleich zu den BCN-Schichten kompaktere Schichtstruktur und die bei der Oxidation des Titans entstehenden Produkte ermöglicht wird.

Die im Vergleich zu den TiCN-Schichten bessere Schutzwirkung der TiBC-Schichten hängt wohl mit der Mikrostruktur dieser Schichten zusammen, die den Zugang des Elektrolyten zum Substrat und damit den Korrosionsangriff erschwert.

Die abgeschiedenen Schichten können als reibungsarme Schichten bzw. Hartstoffschichten Anwendung zum Verschleißschutz finden. Eine gute Korrosionsbeständigkeit der aufgetragenen Schichten ist zwar wünschenswert, der Korrosionsschutz ist bei den untersuchten Schichtsystemen jedoch eher als sekundäre Eigenschaft bzw. Anwendung zu betrachten.

Eine Kombination von hoher Härte, gutem Verschleißverhalten und wirksamem Korrosionsschutz lässt sich durch Schichten im System Ti-B-C am besten erreichen. Dafür sprechen nicht nur die Ergebnisse der Untersuchungen selbst, sondern auch die Tatsache, dass die Schichtdicke der TiBC-Schichten gegenüber den übrigen Schichten teilweise um mehr als ca. 50% geringer war. Daraus kann man schließen, dass sich bei gleicher Schichtdicke noch wesentlich bessere Ergebnisse für die TiBC-Schichten hinsichtlich der Standzeit im Tribo- und Korrosionstest erwarten lassen.

Das beste Verschleißverhalten besitzen die stickstoffhaltigen Schichten im System Ti-C-N, die unter N_2^+ -Ionenbeschuss abgeschieden wurden. Sie zeigen außerdem relativ hohe Härtewerte und ein gutes Korrosionsschutzvermögen. Die besten TiBC-Schichten sind jedoch in bezug auf die Korrosionsschutzwirkung und z.T. auch auf die Härte etwas überlegen.

Die härtesten Schichten wurden neben dem System Ti-B-C im System B-C-N abgeschieden. Die maximalen Härtewerte für beide Systeme liegen innerhalb der Standardabweichung im selben Bereich. Die Korrosionsschutzwirkung durch die BCN-Schichten ist allerdings nicht sehr gut, jedoch wurden auch bei diesen Schichten teilweise längere Standzeiten im Reibungstest erzielt.

Hinsichtlich der Bildung von ternären Verbindungen sind besonders die Systeme B-C-N und Ti-C-N interessant. Ternäres TiCN (Titankarbonitrid) ist in der Literatur relativ gut bekannt, ternäres BCN (Borkarbonitrid) hingegen nur ansatzweise. Die Bildung von (definierten) BCN-Verbindungen und die auftretenden kristallinen Phasen sind aufgrund der prognostizierten vielversprechenden Anwendungsmöglichkeiten weltweit Gegenstand aktueller Forschung.

Im System B-C-N zeigten einige Schichten Hinweise auf die Bildung von ternärem BCN. Es bestehen Bindungen zwischen B und N bzw. C und zwischen C und N in den Schichten und es liegt eine unbekannte kristalline Phase in den Schichten vor, die mit ternärem, hexagonalem BCN in Verbindung gebracht werden kann.

Für die Zusammensetzung dieser BCN-Schichten würde man der Stöchiometrie von ternärem BCN entsprechend ein Verhältnis $B:C:N \approx 1:1:1$ erwarten. Dies tritt aber in der Gesamtschicht nicht auf, weil die ternäre Phase in andere N- und C-haltige Phasen eingebettet ist und der C-

und N-Anteil, der nicht eindeutig als BCN vorliegt, sondern in Form von Borkarbid, BN und C ebenfalls mit hinzugezählt wird.

Eine sichere Zuordnung der auftretenden Phase zu ternärem h-BCN ist aber noch nicht möglich, da die experimentellen Ergebnisse durch Vergleiche mit anderen Autoren bestätigt werden müssen. Entsprechende Arbeiten sind bisher nicht publiziert. Eventuell könnte eine detailliertere Untersuchung der Mikrostruktur der betreffenden Schichten mittels TEM (Transmissions-Elektronenmikroskopie) noch weiteren Aufschluss geben.

Im System Ti-C-N kommen die TiCN_x-Schichten für die Bildung von ternärem TiCN in Frage. Im Schichtmaterial dieser Proben sind Bindungen zwischen Ti und C bzw. N und zwischen C und N vorhanden und die strukturelle Untersuchung (Raman und GIXRD) lieferte Hinweise auf eine ternäre TiCN-Phase. Daneben liegt in diesen Schichten eine Mischung von TiC, TiN und Kohlenstoff vor.

Für die Schichtherstellung kann bezüglich der Prozessparameter generell Folgendes festgehalten werden. Zur Erhöhung der Adhäsion der Schichten ist Ionenbeschuss notwendig, sie verbessert sich mit zunehmendem I/A. Durch N₂⁺-Ionenbombardement wird die aufwachsende Schicht gezwungen mehr Stickstoff aufzunehmen. Eine gezielte Veränderung der Schichteigenschaften ist durch einen auf den Prozessgasdruck abgestimmten I/A-Wert zu erreichen. Der unterstützende Ionenstrahl spielt folglich für die Schichtabscheidung eine entscheidende Rolle. Bei den betrachteten Schichtsystemen ist bei niedrigen bis mittleren Prozessdrücken und mittleren bis höheren I/A-Werten die beste Kombination von verschiedenen Schichteigenschaften zu erwarten.

Mit den Prozessparametern der h-BCN aufweisenden Schichten ist ein Ansatzpunkt für weitere Untersuchungen hinsichtlich ternärer BCN-Phasen gegeben. Ein interessantes Endziel wäre ein Parameterfenster für die Abscheidung einer homogenen BCN-Schicht zu finden, von der man hoch interessante tribologische Eigenschaften erwarten kann. Ein erster Schritt könnte sein, die Abscheidung unter N₂⁺-Ionenbeschuss bei I/A-Werten oberhalb 0,1 zu untersuchen. Dadurch sollte möglicherweise das Stickstoffdefizit in den Schichten gegenüber stöchiometrischem BCN beseitigt werden und sich ein höherer Anteil der ternären Phase in der Gesamtschicht anreichern. Dabei könnte es auch zur stärkeren Bildung weiterer ternärer Phasen, die wegen ihres potenziell geringen Anteils in dieser Arbeit nicht nachgewiesen werden konnten (z.B. BC₂N, BC₄N), in der Schicht kommen.

7 Literaturverzeichnis

- [1] C. Ronning: *Wachstumsprozesse bei der Ionenstrahlsynthese dünner Schichten*. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 1/2002, AKF-Frühjahrstagung Regensburg 2002, Physik Verlag, Seite 90
- [2] H. Holleck: *Binäre und Ternäre Carbid- und Nitridsysteme der Übergangsmetalle*. Berlin: Bornträger, 1984
- [3] T. D. Massalski (Hrsg.): *Binary Alloy Phase Diagrams*. Materials Park, Ohio: ASM International, 1990
- [4] H. Nowotny, F. Benesovsky, C. Brukl, O. Schob: *Mh. Chem.* 92 (1961), 403
- [5] R. Kieffer, F. Benesovsky: *Hartstoffe*. Wien: Springer Verlag, 1963
- [6] H. J. Goldschmidt: *Interstitial alloys*. London: Butterworth Publishers, 1967
- [7] G. P. Shveikin, A. L. Ivanovski: *The chemical bonding and electronic properties of metal borides*. Russian Chemical Reviews 63 (9), 1994, 711-734
- [8] L. Brewer, H. Haraldsen: *J. Electrochem. Soc.* 102 (1955)
- [9] F. W. Glaser: *J. Metals* 4 (1952)
- [10] S. S. Ordanyan, V. I. Unrod, A. I. Augustinik: *Porosh. Met.* 9 (1975), 40
- [11] R. Telle: *Boride – eine neue Hartstoffgeneration ?* Chemie in unserer Zeit, 22 (1988) 93-99
- [12] J. Etourneau, P. Hagenmüller: *Structure and physical features of the rare-earth borides*. Philos. Mag. B 52 (3) (1985) 589-610
- [13] A. F. Holleman, E. Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 101. Auflage, Berlin: de Gruyter, 1995
- [14] G. V. Samsonov, B. A. Kovenskaya: *The electronic structure of boron compounds and the nature of chemical bond in borides*. In: Matkovich (Ed.) Boron and refractory borides, Berlin: Springer Verlag, 1977
- [15] N. N. Greenwood, B. S. Thomas: *The chemistry of boron*. In: Comprehensive inorganic chemistry, vol. 1, ch. 11, Oxford: Pergamon Press, 1975
- [16] H. Holleck: Vortrag, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, Innsbruck, Mai 1978, AED-Conf. 78-154000
- [17] H. Holleck, Ch. Köhl, H. Schulz: *Wear resistant carbide-boride composite coatings*. J. Vac. Sci. Technol. A 3(6) (1985) 2345-2347
- [18] M. Bouchacourt, F. Thevenot: *The Melting of Boron Carbide and the Homogeneity Range of the Boron Carbide Phase*. J. Less-Common Metals, Vol. 67 (1979) 219

- [19] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: *Boron Carbide*, Vol. A4 (1994) 295-300
- [20] J. D. Venables: *Phys. stat. sol.* 15 (1966)
- [21] F. P. Bundy, R. H. Wentorf: *J. Chem. Phys.* 38 (1968), 1144
- [22] V. L. Solhozenko: *Diam. Rel. Mat.* 4 (1995), 1
- [23] M. Y. Chen, X. Lin, V. P. Dravid, Y. W. Chung, M. S. Wong, W. D. Sproul: *Surf. Coat. Technol.* 54/55, 360 (1992)
- [24] A. Y. Liu, M. L. Cohen: *Science* 245, 841 (1989)
- [25] D. M. Teter, R. J. Henley: *Science* 271, 53 (1996)
- [26] M. L. Cohen: *Phys. Rev. B* 32, 7988 (1985)
- [27] M. L. Cohen: *Solid-State Commun.* 92, 45 (1994)
- [28] W. R. L. Lambrecht, B. Segall: *Phys. Rev. B*, Vol. 47 (1993) 9289
- [29] K.-T. Rie, A. Gebauer, J. Wöhle, G. Erker, C. Sarter: *Abscheidung von Hartstoffschichten des Typs B-C-N im PACVD-Prozess*. Mat.-wiss. u. Werkstofftechn., Vol. 25 (1994) 431-434
- [30] T. V. Dubovik, T. V. Andreeva: *High temperature boron carbonitride based ceramics*. J. Less-Comm. Met., Vol. 117 (1986), 265-269
- [31] T. Y. Kosolapova, G. N. Marenko: *Nature of Boron Carbonitride*. Sov. Power Metall. Met. Ceram., Vol. 10, No. 1 (1971) 22
- [32] A. R. Badzian, T. Niemyski: *B-C-N solid solutions by CVD*. 3rd International Conference on CVD, Salt Lake City, Utah(USA), April 1972, 747-753
- [33] M. Kawaguchi: *B/C/N Materials Based on the Graphite network*. Adv. Mater., Vol. 9 (1997) 615-625
- [34] K. Montasser, S. Morita, S. Hattori: *An investigation of the ESCA Data of B-C-N films*. ISPC-9 Pugnochiuso, Semtember 1989, 1247-1250
- [35] T. M. Besmann: *CVD in the B-C-N System*. J. Am. Ceram. Soc., Vol 73, No. 8 (1990) 2498-2501
- [36] A. Weber, U. Bringmann et al.: *Plasma deposition of BN, B-C-N and Me-BCN:H films*, J. Phys. III France, Vol. 2 (1992) 1391-1398
- [37] A. Weber, U. Bringmann et al.: *Growth of c-BN and B-C-N coatings using N-trimethylborazine in an ECR plasma process*. Diam. Rel. Mat., Vol. 2 (1993) 201-206
- [38] A. W. Moore, A. L. String et al.: *Properties and characterization of codeposited boron nitride and carbon materials*. J. Appl. Phys., Vol. 65, No. 12 (1989) 5109-5118
- [39] M. O. Watanabe, S. Itoh, K. Mizushima: *Bonding characterization of BC₂N thin films*. Appl. Phys. Lett. 68 (21), 1996, 2962-2964
- [40] R. Gago, I. Jimenez, J. M. Albella: *Boron-carbon-nitrogen compounds grown by ion beam assisted evaporation*. Thin solid films 373 (2000) 277-281

- [41] C.-W. Ong, K.-F. Chan, X. A. Zhao, C.-L. Choy: *Physical properties of room temperature deposited B-C-N-O films prepared by dual-ion-beam deposition*. Surf. Coat. Technol. 115 (1999) 145-152
- [42] E. H. A. Dekempeneer, V. Wagner, et al.: *Tribological and structural properties of amorphous B-N-C coatings*. Surf. Coat. Technol. 86-87 (1996) 581-585
- [43] D. Hegemann, R. Riedel, C. Oehr: *Influence of single-source precursors on PACVD-derived boron carbonitride thin films*. Thin solid films 339 (1999) 154-159
- [44] M. N. Oliveira, O. Conde: *Synthesis and properties of $B_xC_yN_z$ coatings*. J. Mater. Res., Vol. 16, No. 3, 2001, 734-743
- [45] V. L. Solozhenko, D. Andraut, G. Fiquet, M. Mezouar, D. Rubie: *Synthesis of superhard cubic BC_2N* . Appl. Phys. Lett. 78 (2001), 1385-1387
- [46] H. Frey, G. Kienel (Hrsg.): *Dünnschichttechnologie*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 1987
- [47] R. A. Haefler: *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie, Teil I: Beschichtung von Oberflächen*. Berlin: Springer-Verlag, 1987
- [48] R. A. Haefler: *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie, Teil II: Oberflächenmodifikation durch Teilchen und Quanten*. Berlin: Springer-Verlag, 1991
- [49] H. Frey, G. Kienel (Hrsg.): *Vakuumbeschichtung 1*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 1995
- [50] H. Frey, G. Kienel (Hrsg.): *Vakuumbeschichtung 2*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 1997
- [51] N. Bohr: Phil. Mag. 25, 10 (1913)
- [52] N. Bohr: Phil. Mag. 30, 581 (1915)
- [53] N. Bohr: Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk. 18, No. 8, (1948)
- [54] H.A. Bethe: Ann. Phys. (Leipzig) 5, 325 (1930)
- [55] H.A. Bethe: Z. f. Physik 76, 293 (1932)
- [56] F. Bloch: Ann. Phys. 16, 285 (1933) und Z.f. Physik 81, 363 (1933)
- [57] J. Lindhard, M. Scharff, H.E. Schiott: *Mat. Fys. Medd. Kgl. Dan. Vid. Selsk.* 33, No 14 (1963)
- [58] G. H. Kinchin, R. S. Pease: *Rep. Progr. Phys.* 18 (1955), 1
- [59] P. Sigmund: *Physical Research* 184 (1969), 383
- [60] A. S. Averback, T. Diaz de la Rubia, R. Benedek: *Nucl. Instr. Meth. in Physics Research B* 33 (1988), 693
- [61] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, U. Littmark: *The Stopping and Range of Ions in Solids*, New York: Pergamon Press, 1985, new edition 1999
- [62] J. J. Cuomo, S.M. Rossnagel, H. R. Kaufman (Editors): *Handbook of Ion Beam Processing Technology*. Park Ridge: Noyes Publications, 1989
- [63] A. Hoffman, I. Gouzman, R. Brener: *Appl. Phys. Lett.* 64, 845 (1994)
- [64] P. Hammer, M. A. Baker, C. Lenardi, W. Gissler: *Thin Solid Films* 290, 107 (1996)
- [65] J. J. Cuomo, S. Rossnagel: *Nucl. Instr. Meth.* B19/20 (1987) 963

- [66] J. M. E. Harper, J. J. Cuomo, R. J. Gambino, H. R. Kaufman: *Nucl. Instr. Meth.* B7/8 (1985) 886
- [67] G. K. Wolf, M. Barth, W. Ensinger: *Nucl. Instr. Meth.* B37/38 (1989) 682
- [68] G. K. Wolf, W. Ensinger: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 59/60 (1991), 173-181
- [69] W. Ensinger, G. K. Wolf: *Mat. Sci. Eng. A* 116 (1989), 1
- [70] W. Ensinger: *Ceramic forum international* 67, No. 9, 1990, 374-386
- [71] J. E. E. Baglin in: *Ion Beam Modifications of Insulators*, Kap. 15, Hrsg P. Mazzoldi, G.W. Arnold, Amsterdam: Elsevier, 1986
- [72] G. K. Wolf, W. Ensinger: *Nucl. Instr. Meth. B* 59/60 (1991), 173-181;
- [73] R.A. Roy, R. Peetkie, A. Boulding: *J. Mater. Res.* Vol. 6, No. 1, 1991, 80-91
- [74] W. Ensinger, Habilitationsschrift, Universität Heidelberg, 1995
- [75] H. Wituschek, Dissertation, Universität Heidelberg, 1994
- [76] S. M. Sze: *Semiconductor Devices Physics and Technology*. New York: Wiley, 1985, 335
- [77] R. Kern, G. Le Lay, J. J. Metois: *Basic mechanisms in the early stages of epitaxy*, in: *Current Topics in Material Science*, edited by E. Kaldis, Vol. 3, Amsterdam: North-Holland, 1979
- [78] J. A. Venables, G. L. Price: *Nucleation of thin films*, in: *Epitaxial Growth Part B*, edited by J. W. Matthews, New York. Academic Press, 1975
- [79] J. L. Robins: *Appl. Surf. Sci.* 33/34(1988)
- [80] K. Reichelt: *Vakuum* 38, 1083 (1988)
- [81] W. Kulisch: *Deposition of Diamond-Like Superhard Materials*. Berlin: Springer-Verlag, 1999
- [82] B. A. Movchan, A. V. Demchisin: *Fiz. Metal. Metalloved.* 28 (1969), 653-660
- [83] J. A. Thornton: *The Microstructure of Sputter-Deposited Coatings. J. Vac. Sci. Technol. A* 4(1986), 3059-3065
- [84] R. Messier, A. P. Giri, R. A. Roy: *Revised Structure Zone Model for Thin Film Physical Structure. J. Vac. Sci. Technol. A*2(1984), 500-503
- [85] C.-H. Choi, L. Hultman, S. A. Barnett: *J. Vac. Sci. Technol.* A8(1990)
- [86] C.-H. Choi, L. Hultman, S. A. Barnett: *J. Vac. Sci. Technol.* B11(1993)
- [87] S. Nikzad, H. A. Atwater in: *Low Energy Ion Beam and Plasma Modification of Materials*. Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 223, Pittsburgh: Material Research Society, 1991
- [88] F. A. Schmidt: *International Materials Reviews*, Vol. 35(1990), No. 2, 61
- [89] E. Urbonavicius, u.a.: *The Kinetics of the Thin Film Island Growth at Initial Stages. Vacuum*, 53 (1999) 377-380

- [90] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, M. Hanbrücken: *Nucleation and Growth of Thin Films. Rep. Prog. Phys.* (1984), 399-459
- [91] J. P. Hirth, G. M. Pound: *Condensation and Evaporation, Nucleation and Growth Kinetics.* Pergamon Press, 1963
- [92] C. R. M. Grovenor, H. T. G. Hentzell, D.A. Smith: *The Development of Grain Structure During Growth of Metallic Films. Acta Metall.* 32 (1984), 773-781
- [93] S. Haag: *Konzeption und Aufbau einer IBAD-Anlage sowie die Erarbeitung von Prozessparametern für die Hartstoffbeschichtung.* Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1998
- [94] Pfeiffer Vacuum: *Vacuum Technology: Das Arbeiten mit Turbomolekularpumpen.* Art. Nr. PM800090PD. Asslar: 1995
- [95] H. R. Kaufman, R. S. Robinson: *Vacuum* 39(1989), S. 1175
- [96] H. R. Kaufman, R. S. Robinson: *Am. Inst. Aeronaut. Astronaut. J.* 20(1982), S. 745
- [97] H. R. Kaufman, J. J. Cuomo, J. M. E. Harper: *J. Vac. Sci. Technol.* 21(1982), S. 725
- [98] R&R Oberflächentechnik GmbH: *Bedienanleitung der Ionenstrahlquelle ISQ 40.* Wüstenbrand: 1997
- [99] M. Zeuner, J. Meichsner, H. Neumann, F. Scholze, F. Bigl: *Design of ion energy distributions by a broad beam ion source. J. Appl. Phys.* 80(1996), S. 611-622
- [100] I. G. Brown: *The physics and technology of ion sources.* New York: Wiley, 1989
- [101] *Stahlschlüssel.* 19. Auflage. Marbach am Neckar: Verlag Stahlschlüssel Wegst GmbH, 2001
- [102] G. H. Aylward, T. J. V. Findlay: *Datensammlung Chemie in SI-Einheiten.* 2. neu bearb. Aufl., Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1986
- [103] D. R. Lide (Editor in Chief): *Handbook of Chemistry and Physics.* 79th Edition, Chapman&Hall/CRCnetBASE, 1999
- [104] H. Kuchling: *Taschenbuch der Physik.* 13. korr. Auflage, Frankfurt/Main: Verlag Harri Deutsch, 1991
- [105] Goodfellow GmbH: *Metalle-Datentabelle-Physikalische Eigenschaften.* Katalog 2000/01
- [106] Landolt-Börnstein (Editor-in-Chief O. Madelung): *Numerical data and functional relationships in science and technology.* Berlin: Springer Verlag, 1995
- [107] R. Münz: *Korrosionsuntersuchungen an verzinkten Stählen.* Diplomarbeit, Universität Heidelberg, 1998
- [108] R. Münz, Universität Heidelberg, private Mitteilung
- [109] W. Gottwald, K. H. Heinrich: *UV-VIS-Spektroskopie für Anwender.* Weinheim: Wiley-VCH, 1998
- [110] H.-H. Perkampus: *UV-VIS-Spectroscopy and its applications.* Berlin: Springer-Verlag, 1992

- [111] H.-H. Perkampus: *Lexikon Spektroskopie*. Weinheim: VCH, 1993
- [112] D. Meschede: *Gerthsen Physik*. 21. Aufl., Berlin: Springer-Verlag, 2001
- [113] O. Stenzel: *Das Dünnschichtspektrum*. Berlin: Akademie Verlag, 1996
- [114] H. Ibach, H. Lüth: *Festkörperphysik*. 3. Aufl., Berlin: Springer-Verlag, 1990
- [115] J. Tauc: *Amorphous and Liquid Semiconductors*. New York, 1974, 159
- [116] N. F. Mott, E. A. Davis: *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*. Oxford: Clarendon Press, 1979
- [117] M. H. Brodsky (ed.): *Amorphous Semiconductors*. Berlin: Springer-Verlag, 1979
- [118] V. L. Bonch-Bruевич, et al.: *Elektronentheorie ungeordneter Halbleiter*. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1984
- [119] C. R. Brundle: *Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films*. Stoneham, Greenwich: Butterworth-Heinemann, Manning Publications, 1992
- [120] W. K. Chu, J. W. Mayer, M.-A. Nicolet: *Backscattering Spectrometry*. New York: Academic Press, 1978
- [121] D. Briggs, M. P. Sheah: *Practical surface analysis, Vol.1: Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*. 2. Aufl., Frankfurt: Otto Salle Verlag, 1990
- [122] J. C. Vickerman (Ed.): *Surface Analysis – The Principal Techniques*. John Wiley&Sons Ltd., 1997
- [123] H. J. Grabke (Hrsg.): *Oberflächenanalytik in der Metallkunde*. Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e.V., Düsseldorf, 1983
- [124] M. Henzler, W. Göpel: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Stuttgart: B. G. Teubner Verlag, 1991
- [125] D. Brune (Ed.): *Surface characterization: a user's sourcebook*. Weinheim, New York: Wiley-VCH, 1997
- [126] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke: *Schwingungsspektroskopie*. 2. überarb. Aufl., Stuttgart, New York: Thieme Verlag, 1988
- [127] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke: *Schwingungsspektren*. Stuttgart, New York: Thieme Verlag, 1982
- [128] D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, J. G. Grasselli: *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*. San Diego, London: Academic Press, 1991
- [129] C. N. Banwell, E. M. McCash: *Molekülspektroskopie: ein Grundkurs*. München, Wien: Oldenbourg, 1999
- [130] W. Göpel, C. Ziegler: *Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie*. Stuttgart, Leipzig: B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, 1994
- [131] H. Günzler, H. Böck: *IR-Spektroskopie: eine Einführung*. Weinheim: Verlag Chemie, 1983

- [132] M. Beckendorf, S. Wohlrab: *Moderne Methoden in der Spektroskopie*. Braunschweig, Wiesbaden: Vieweg Verlag, 1995
- [133] G. Attard, C. Barnes: *Surfaces*. New York: Oxford University Press, 1998
- [134] H. Krischner: *Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse*, 2. Aufl., Braunschweig, Wiesbaden: Vieweg Verlag, 1980
- [135] P. Engel, Dissertation, Universität Heidelberg, 1998
- [136] JCPDS Powder diffraction file, Joint Committee on Powder diffraction Standards, Swathmore, Pennsylvania, 1986-1999
- [137] S. Amelinckx: *Electron microscopy: principles and fundamentals*. Weinheim: VCH, 1997
- [138] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. Fiori, E. Lifshin: *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. New York: Plenum Press, 1981
- [139] W. Herr, Dissertation, TU Darmstadt, 1997
- [140] C. Friedrich: *Tribologische Problemlösungen mit PVD-Hartstoffschichten zum Verschleißschutz*, Dissertation, Aachen: Shaker Verlag, 1998
- [141] H. M. Pollock, D. Maugis, M. Barquins: *Microindentation Techniques in Material Science and Engineering*. ASTM STP 889, Philadelphia (1986), 47 ff
- [142] Dipl.-Ing. H. Kappl, Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie, Schwäbisch Gmünd, persönliche Mitteilung
- [143] P. Neumaier: *Härtebestimmung an Beschichtungen von Metalloberflächen*. Sonderdruck aus „Metalloberfläche“, Heft 2/1989
- [144] P. J. Burnett, D. S. Rickerby: *The mechanical properties of wear resistant coatings, I: Modelling of hardness behaviour*. Thin solid films 148(1987) 41 ff
- [145] Institut für Korrosionsschutz Dresden: *Vorlesungen über Korrosion und Korrosionsschutz von Werkstoffen, Teil I: Korrosion*. Wuppertal: TAW-Verlag, 1996
- [146] C. H. Hamann, W. Vielstich: *Elektrochemie*. 3. Aufl., Weinheim: Wiley-VCH, 1998
- [147] A. Rahmel, W. Schwenk: *Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen*. Weinheim: Verlag Chemie, 1977
- [148] H. Kaesche: *Die Korrosion der Metalle*. Heidelberg: Springer-Verlag, 1977
- [149] S. Welsch, Fa. Menzel-Gläser (Gerhard Menzel GmbH & Co KG), Braunschweig, persönliche Mitteilung
- [150] *XPSPEAK Version 4.1, XPS Peak Fitting Program for Windows98*, November 2000, by R. W. M. Kwok, Department of Chemistry at The Chinese University of Hong Kong, Shatin, Hong Kong
- [151] H. Schneider et al.: *Appl. Phys. Lett.* 74, 200 (1999) & 75, 3476 (1999)
- [152] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben: *Handbook of X Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*. Reissue edition (February 1995) published by Physical Electronics

- [153] E. Adem: *VG Scientific XPS Handbook*, 1st edition, VG Scientific, 1991
- [154] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, 2nd edition, edited by J. Chastain, Perkin-Elmer Corporation (Physical Electronics), 1992
- [155] Lasurface XPS Database, Internetsite www.lasurface.com, created by the help of VG Scientific
- [156] XPS Database, National Institute of Standards and Technology (NIST), Gaithersburg, MD (USA)
- [157] A. Weber, U. Bringmann, C.-P. Klages: *J. Phys. III France*, Vol. 2 (1992) 1391-1398
- [158] K. Kaneda, K. Shibata: *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol 33 (1994) 266-269
- [159] F. Saugnac, F. Teyssandier, A. Marchand: *J. Am. Ceramic. Soc.*, Vol. 75 (1992) 161
- [160] J. Bill, R. Riedel, G. Passig: *Z. anorg. allg. Chem.* 610 (1992) 83-90
- [161] Z. M. Ren, Y. F. Lu, Z. H. Mai: The SPISE Conference on laser application in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing IV, San Jose, California: *SPIE* (1999) 520-528
- [162] N. Laidani, M. Anderle, R. Canteri, L. Elia: *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 157 (2000) 135-144
- [163] K.-B Kim, S.-H. Kim: *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 18, No. 3 (2000) 900-906
- [164] D. Hegemann, R. Riedel, C. Oehr: *Thin Solid Films*, Vol. 339 (1999) 154-159
- [165] F. Zhang, et al.: *Surf. & Coat. Technol.* 110 (1998) 136-139
- [166] F. Kimm: *Untersuchung der Konstitution sowie der mechanischen und optischen Eigenschaften magnetron-gesputterter c-BCN-Filme*. Karlsruhe, Universität, Dissertation, 1997
- [167] R. Riedel: *Novel Ultrahard Materials*. in: *Adv. Mater.* 6, No. 7/8 (1994), 549
- [168] M. N. Oliveira, O. Conde: *Synthesis and properties of B_xC_yN_z coatings*. in: *J. Mater. Res.*, Vol. 16, No. 3 (2001), 734
- [169] D. R. Tallant, T. L. Aselage, A. N. Campbell, D. Enim: *Phys. Rev. B* 40, 5649 (1989)
- [170] O. Conde, A. J. Silvestre, J.C. Oliveira: *Surface and Coatings Technology* 125 (2000), 141
- [171] J. C. Oliveira, P. Paiva, M. N. Oliveira, O. Conde: *Applied Surface Science* 138-139 (1999) 159
- [172] A. K. M. S. Chowdhury, D. C. Cameron, M. S. J. Hashmi: *Thin Solid Films* 332 (1998) 62-68
- [173] J. Wagner, M. Ramsteiner, Ch. Wild, P. Koidl: *Phys. Rev. B* 40 (1989) 1817
- [174] R. J. Nemanich, J. T. Glass, G. Lucovsky, R. E. Shroder: *J. Vac. Sci. Technol. A* 6 (1988) 1783
- [175] T. Hu et al.: *Thin Solid Films* 332 (1998) 80-86

- [176] B. Yao, L. Liu, W. H. Su: *Journal of Applied Physics*, Vol. 86, No. 5 (1999) 2464-2467
- [177] A. Annen, M. Saß, R. Beckmann, A. von Keudell, W. Jakob: *Thin Solid Films* 312 (1998) 147-155
- [178] E. H. A. Dekempeneer, V. Wagner: *Surface and Coatings Technology*, Vol. 86-87 (1996) 581-585
- [179] C.-W. Ong, K.-F. Chan, X.-A. Zhao, C.-L. Choy: *Surface and Coatings Technology*, Vol. 115 (1999) 145-152
- [180] S. Ulrich, H. Ehrhardt, T. Theel, J. Schwan: *Diamond and Related Materials*, Vol. 7 (1998) 839-844
- [181] Y. Wada, Y. Yap, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki: *Diamond and Related Materials*, Vol. 9 (2000) 620-624
- [182] A. Weber, U. Bringmann, R. Nikulski, C.-P. Klages: *Diamond and Related Materials*, Vol. 2 (1993) 201-206
- [183] J. H. Kaufman, S. Metin, D. D. Saperstein: *Phys. Rev. B* 39(18) (1989) 13053
- [184] C. Schaffnit, L. Thomas, F. Rossi, R. Hugon, Y. Pauleau: *Surface and Coatings Technology*, Vol. 98 (1998) 1262-1266
- [185] M. Yamada, M. Nakaishi, K. Sugishima: *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 137, No. 7 (1990) 2242-2246
- [186] H. Ahn: *Synthese keramischer Schichten mittels plasmagestützter CVD Prozesse*, Dissertation, TU Braunschweig, 2001
- [187] A. Schröer: *Synthese und chemische, mikrostrukturelle und mechanische Charakterisierung von Hartstoffschichten auf Stählen*, Dissertation, Universität Heidelberg, 1992
- [188] W. Ensinger, A. Schröer: *Surf. & Coat. Technol.* 103-104 (1998) 168-172
- [189] L. R. Doolittle: *Nucl. Instr. Methods B* 9 (1985) 344
- [190] C. P. Constable, J. Yarwood, W.-D. Münz: *Surf. & Coat. Technol.* 116-119 (1999) 155-159
- [191] P. V. Huong: *Diamond and Related Materials*, 1 (1991) 33-41
- [192] K. Nishida, K. Morisawa, A. Hiraki, S. Muraishi, T. Katoda: *Applied Surface Science*, 159-160 (2000) 143-148
- [193] K. Witke, D. Klaffke, T. Schneider, J. P. Schreckenbach: *Applied Surface Science*, 151 (1999) 33-39
- [194] L. Escobar-Alarcon, E. Haro-Poniatowski, M. A. Camacho-Lopez: *Applied Surface Science*, 137 (1999) 38-44
- [195] Y. H. Cheng, B. K. Tay, S. P. Lau, H. Kupfer, F. Richter: *Journal of Applied Physics*, Volume 92, Number 4 (2002) 1845-1849
- [196] J. Kozłowski: *Surface and Coatings Technology* 98 (1998) 1440-1443