

5.2 Untersuchungen an Ti/C/N-Schichten

Für die Untersuchung und Charakterisierung der Eigenschaften der „TiCN-Schichten“ wurden die Methoden der Mikroskopie, UV-VIS-Spektroskopie, Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS), Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (RBS), Kernreaktionsanalyse (NRA), Raman- und IR-Spektroskopie, Profilometrie, Röntgenbeugung (XRD), Rasterelektronen-Mikroskopie (REM) und Rasterkraft-Mikroskopie (AFM) verwendet. Zur anwendungsbezogenen Untersuchung wurden Messungen von Härte, Reibungskoeffizient und elektrischem Widerstand sowie Korrosionsmessungen (siehe Kapitel 5.3) durchgeführt. In Tabelle 5.8 sind die hergestellten TiCN-Schichten und ihre Abscheidungsparameter nochmals aufgelistet (siehe auch Kapitel 3).

Tabelle 5.8: Probenliste der untersuchten TiCN-Schichten

Probe	Energie der Ionen [eV], Ionenart	Ionenstromdichte [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	Aufdampf-rate [nm/s]	I/A	Schichtdicke [μm]	Partialdruck [10^{-4} mbar]	
						C ₂ H ₄	N ₂
TiCN1*	500 Ar ⁺	45	0,2	0,2	0,2 ($\pm 0,04$)	0,5	0,5
TiCN2*	600 Ar ⁺	54	0,5	0,1	1,37 ($\pm 0,06$)	0,5	0,5
TiCN3	600 Ar ⁺	54	0,5	0,1	1,25 ($\pm 0,01$)	0,5	0,5
TiCN4	600 Ar ⁺	54	0,5	0,1	1,29 ($\pm 0,01$)	0,3	0,3
TiCN5	500 Ar ⁺	29	0,5	0,05	1,39 ($\pm 0,01$)	0,3	0,3
TiCN6	600 Ar ⁺	74	0,5	0,14	1,25 ($\pm 0,03$)	0,3	0,3
TiCN7	500 Ar ⁺	29	0,5	0,05	1,29 ($\pm 0,03$)	0,5	0,5
TiCN8	600 Ar ⁺	74	0,5	0,14	1,15 ($\pm 0,02$)	0,5	0,5
TiCN9	600 Ar ⁺	54	0,5	0,1	1,22 ($\pm 0,03$)	1,0	1,0
TiCN10	500 Ar ⁺	29	0,5	0,05	1,30 ($\pm 0,02$)	1,0	1,0
TiCN11	600 Ar ⁺	74	0,5	0,14	1,13 ($\pm 0,02$)	1,0	1,0
TiCN1s	600 N ₂ ⁺	94	0,1	0,2	0,56 ($\pm 0,03$)	-	-
TiCN2s	900 N ₂ ⁺	376	0,2	0,4	0,65 ($\pm 0,02$)	-	-
TiCN3s	900 N ₂ ⁺	282	0,1	0,6	0,08 ($\pm 0,01$)	-	-

5.2.1 Optische Untersuchungen

5.2.1.1 Mikroskopie

Die TiCN-Schichten weisen weder auf den Stahl- noch auf den Si- oder Glassubstraten optisch erkennbare Zeichen schlechter Schichtadhäsion auf. Es sind keinerlei Abplatzungen, Risse oder Schichtfehler zu erkennen.

Die hervorragenden Adhäsionseigenschaften dieses Schichttyps auf allen verwendeten Substratarten lässt sich auf eine geeignete Vorbehandlung der Substrate und auf eine geringe Eigenspannung in den abgeschiedenen Schichten zurückführen. Zusätzlich kann Titan hierbei

als Haftvermittler zwischen Substrat und Schicht wirken. Insbesondere bei der Beschichtung der Glassubstrate (ca. 75 Gew.-% SiO_2) kann sich der Spannungszustand an deren Oberfläche durch die Änderung der Zusammensetzung (Reaktion von Titan mit dem Sauerstoff in SiO_2) gegenüber dem Inneren zu etwas höheren Druckspannungen hin ändern. Der so induzierte Aufbau einer Druckspannung an der Glasoberfläche kann sich positiv auf die Adhäsion der Schicht auswirken. Ein eventuell vorhandener großer Unterschied zwischen der Eigenspannung von Schicht und Substrat kann so im Vergleich zu den BCN-Schichten besser kompensiert werden.

Die auf den Glassubstraten vorhandene Porendichte ist durchwegs sehr gering und liegt unter 5 pro cm^2 .

5.2.1.2 UV-VIS-Spektroskopie

Die Ti-haltigen Schichten zeigten keine messbare Transmission im sichtbaren Wellenlängenbereich. Somit lässt sich kein Wert für die optische Bandlücke der Schichten ermitteln, was für eine Überlappung von Valenz- und Leitungsband spricht. Das Schichtmaterial hat demnach - im Gegensatz zu den BCN-Schichten - erwartungsgemäß stark metallischen Charakter. Dieser Unterschied wird auch bei der Leitfähigkeitsmessung deutlich.

5.2.2 Dünnschichtanalyse (XPS, RBS, NRA)

Neben der Untersuchung mittels der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS), wurden die stickstoffreichen Proben TiCNXs außerdem auf die Tiefenverteilung der Elemente Ti und N hin mittels RBS und NRA untersucht (siehe Abschnitt 5.2.2.2 und 5.2.2.3).

5.2.2.1 XPS

Abbildung 5.30 zeigt als typisches Beispiel das XPS-Übersichtsspektrum der Probe TiCN1s. Man erkennt deutlich die Peaks der im Schichtmaterial enthaltenen Elemente Titan, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Argon.

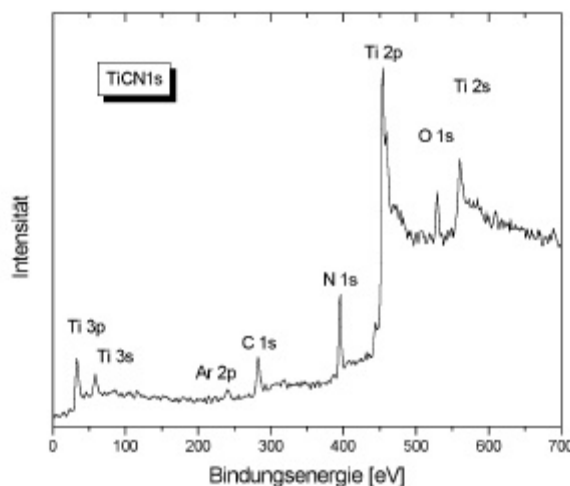


Abbildung 5.30:
XPS-Übersichtsspektrum der
Probe TiCN1s.

Die chemische Zusammensetzung der abgeschiedenen TiCN-Schichten ist in Abbildung 5.31 dargestellt. Bei der in Tabelle 5.9 angegebenen Zusammensetzung wurde berücksichtigt, dass der Argongehalt der Proben nicht zum Schichtmaterial zu zählen ist.

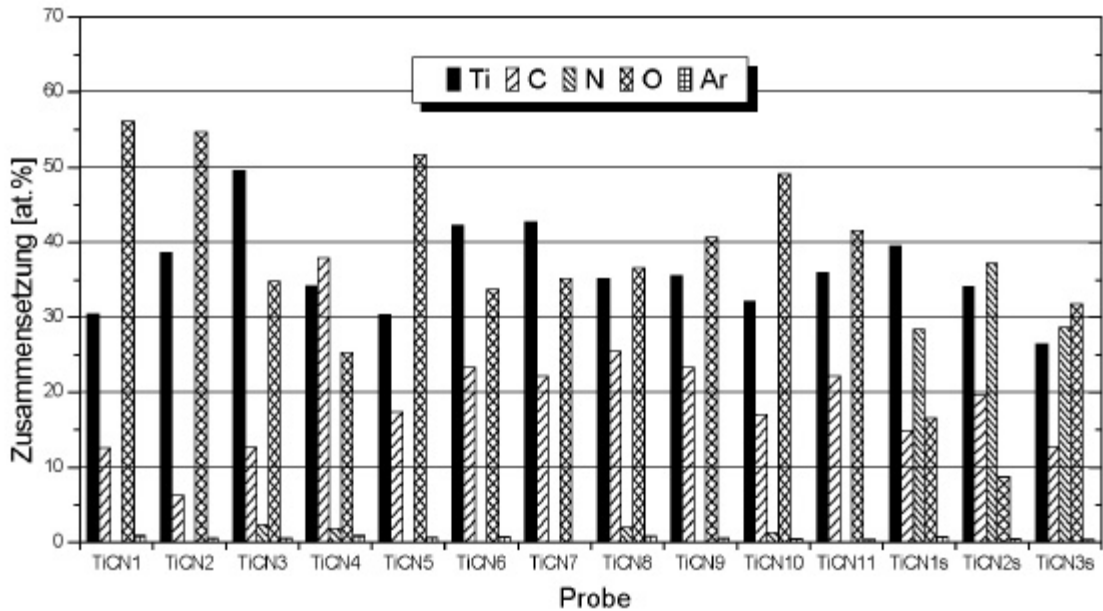


Abbildung 5.31: Chemische Zusammensetzung der TiCN-Proben.

Tabelle 5.9: Zusammensetzung des Schichtmaterials der TiCN-Proben

Probe	Schicht-Zusammensetzung	Probe	Schicht-Zusammensetzung
TiCN1	$\text{Ti}_{0,31}\text{C}_{0,13}\text{O}_{0,56}$	TiCN8	$\text{Ti}_{0,35}\text{C}_{0,26}\text{N}_{0,02}\text{O}_{0,37}$
TiCN2	$\text{Ti}_{0,39}\text{C}_{0,06}\text{O}_{0,55}$	TiCN9	$\text{Ti}_{0,36}\text{C}_{0,23}\text{O}_{0,41}$
TiCN3	$\text{Ti}_{0,50}\text{C}_{0,13}\text{N}_{0,02}\text{O}_{0,35}$	TiCN10	$\text{Ti}_{0,33}\text{C}_{0,17}\text{N}_{0,01}\text{O}_{0,49}$
TiCN4	$\text{Ti}_{0,35}\text{C}_{0,38}\text{N}_{0,02}\text{O}_{0,25}$	TiCN11	$\text{Ti}_{0,36}\text{C}_{0,22}\text{O}_{0,42}$
TiCN5	$\text{Ti}_{0,30}\text{C}_{0,18}\text{O}_{0,52}$	TiCN1s	$\text{Ti}_{0,39}\text{C}_{0,15}\text{N}_{0,29}\text{O}_{0,17}$
TiCN6	$\text{Ti}_{0,42}\text{C}_{0,24}\text{O}_{0,34}$	TiCN2s	$\text{Ti}_{0,34}\text{C}_{0,20}\text{N}_{0,37}\text{O}_{0,09}$
TiCN7	$\text{Ti}_{0,43}\text{C}_{0,22}\text{O}_{0,35}$	TiCN3s	$\text{Ti}_{0,26}\text{C}_{0,13}\text{N}_{0,29}\text{O}_{0,32}$

Der Titangehalt der Schichten erstreckt sich von ca. 26 bis 50 at.%, Kohlenstoff ist in Anteilen von 6-38 at.%, Stickstoff von 1-37 at.% und Sauerstoff von 9-56 at.% in den Schichten vorhanden. Besonders interessant sind die Proben TiCN1s, TiCN2s und TiCN3s, da sie wegen ihres relativ hohen Stickstoffanteils als Kandidaten für Ti/C/N-Materialien gelten. Die anderen Schichten kann man eher Ti/C- bzw. Ti/C/O-Materialien zuordnen. Der geringe Anteil von Stickstoff in einigen der Schichten kann als Dotierung angesehen werden.

Auffallend sind die im Vergleich zu den BCN-Proben sehr hohen Sauerstoffkonzentrationen in den TiCN-Schichten. Titan ist ein sehr reaktionsfreudiges Element (siehe auch in der Anwendung bei der Ti-Sublimationspumpe), so dass insbesondere der Sauerstoff einen großen Einfluss auf die Schichtzusammensetzung haben kann. Die große Affinität des Titans zu Sauerstoff und die damit verbundene Reaktion und Einbau in die Schicht führt zu hohen O-Gehalten (siehe Kapitel 5.1.2). Die Affinität von Titan führt so zu höheren Werten für den O-Gehalt, als bei den BCN-Proben. Der Einbau von Sauerstoff kann gegenüber dem Einbau von anderen Bestandteilen des Prozessgases bevorzugt erfolgen. Der Anteil von Stickstoff aus der Restgasatmosphäre ist hier ähnlich wie bei den BCN-Schichten. Es wird bevorzugt Kohlenstoff gegenüber dem Stickstoff in die Schicht miteingebaut. Ein höherer Stickstoffgehalt lässt sich nur durch Bestrahlung mit Stickstoff-Ionen erreichen. Der Argon-Gehalt der Schichten ist sehr gering, was für eine dichtere Struktur bzw. für eine kompaktere Schicht im Vergleich zu den BCN-Proben spricht, so dass eine Implantation während des Sputtervorgangs im Rahmen der XPS-Messung wesentlich schwerer möglich ist als bei den BCN-Schichten.

Eindeutige Zusammenhänge der Schichtzusammensetzung mit den Prozessparametern sind aufgrund der hohen und zudem sich unregelmäßig ändernden Sauerstoffkonzentrationen schwierig zu erkennen. Eine detaillierte Diskussion wie im Rahmen der BCN-Schichten ist deshalb nicht möglich. Es lässt sich aber z.T. feststellen, dass sich der C-Gehalt bei den unter Prozessgasatmosphäre hergestellten Schichten stark abhängig vom O-Gehalt einstellt. Ein höherer Sauerstoffgehalt in der Schicht hat einen niedrigeren C-Anteil zur Folge. Die Titankonzentration zeigt ein ähnliches Verhalten, die Veränderung der Konzentration ist aber weniger ausgeprägt.

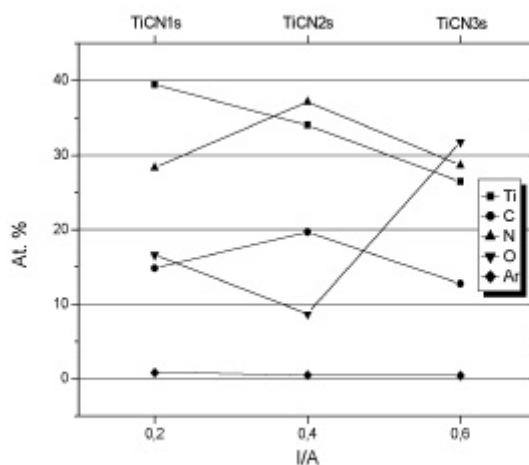


Abbildung 5.32:
Zusammensetzung der Proben TiCN1s,
TiCN2s und TiCN3s in Abhängigkeit vom
I/A-Verhältnis.

In Abbildung 5.32 ist die Zusammensetzung der TiCNXs-Proben in Abhängigkeit vom I/A-Wert dargestellt. Die Abnahme der Titankonzentration und auch des C- und N-Gehalts kann durch den mit I/A zunehmenden Sputtereffekt erklärt werden. Der Sauerstoffgehalt sinkt zwischen I/A=0,2 und 0,4, was für eine Abnahme der Sauerstoffkonzentration mit zunehmendem I/A spräche, der starke Anstieg bei I/A=0,6 ist deshalb durch eine unter hoher Bestrahlungsintensität im Vergleich zu Stickstoff höhere Reaktivität von Sauerstoff mit Titan zu erklären. Es lässt sich ein dazu gegenläufiges Verhalten der Kohlenstoff- und Stickstoffkonzentration erkennen. Sauerstoff bindet sich aufgrund seiner hohen Affinität leicht an Titan und reduziert damit den Anteil der anderen möglichen Bindungspartner C und N. Der Ar-Anteil der Schichten kommt ausschließlich durch die Sputterreinigung vor der XPS-Messung zustande.

Im folgenden Abschnitt werden die Photoelektronenspektren der Elemente Ti, C und N in den TiCN-Schichten behandelt. Die Diskussion der Ti2p-Spektren und der Ergebnisse aus der Entfaltung der C1s- und N1s- Spektren erfolgt für dieses Schichtsystem getrennt. Dies ist zum einen die Gruppe der TiCNX-Proben, also diejenigen Schichten, die mit Ar-Ionen bestrahlt und unter Prozessgasatmosphäre abgeschieden wurden. Die zweite Gruppe ist die der TiCNXs-Proben, bei denen kein Prozessgas in den Rezipienten eingeleitet und der Kohlenstoff aus dem Verdampfer zugeführt wurde, der Stickstoff gelangte durch den Ionenstrahl in die Schichten.

In Abbildung 5.33, Abbildung 5.34 und Abbildung 5.35 sind die Spektren des Ti2p-, C1s-, und N1s-Elektrons für alle TiCN-Schichten jeweils in der Übersicht gezeigt. Es wird deutlich, dass die Peaks in den drei Abbildungen jeweils ähnliche Bindungsenergien besitzen, die Verschiebung ist nicht so stark ausgeprägt wie im System BCN. Das erleichtert die Interpretation der Spektren hinsichtlich der in den Schichten vorliegenden Bindungen. Die gemessenen Bindungsenergien lassen sich den in der Referenzliteratur genannten Werten für bestimmte Ti-Verbindungen wie TiC und TiN zweifelsfrei zuordnen.

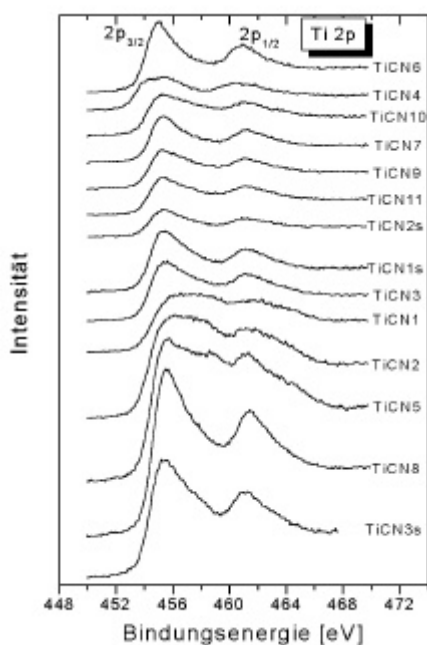


Abbildung 5.33: Übersicht der XPS-Spektren der Ti2p-Photoelektronen (TiCN-Proben).

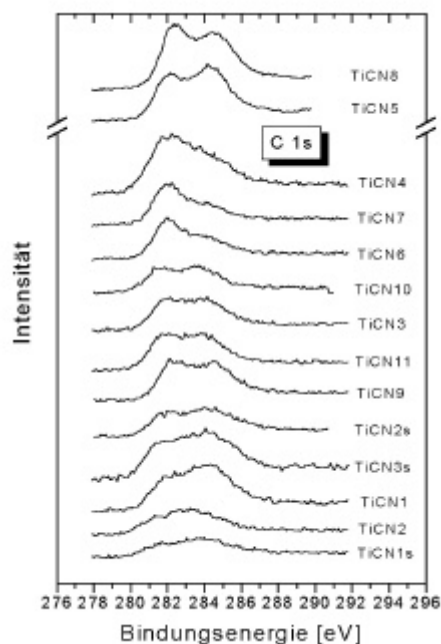


Abbildung 5.34: Übersicht der XPS-Spektren der C1s-Photoelektronen (TiCN-Proben).

Im Spektrum zeigt der Ti2p-Peak eine Doppelstruktur (Ti2p_{1/2}, Ti2p_{3/2}) die durch elektronische Wechselwirkung zustande kommt und lediglich zwei verschiedene Quantenzustände des gemessenen Elektrons widerspiegelt. Jeder der beiden Ti2p-Peaks gibt somit Informationen über die vorliegenden Bindungen des Titans in der Schicht. Wegen seiner höheren Intensität wird jedoch in der Referenzliteratur meist, wie auch in dieser Arbeit, der 2p_{3/2}-Peak für die Interpretation der Spektren verwendet.

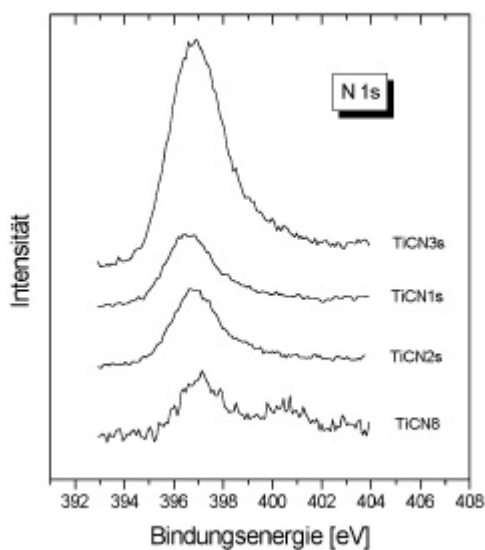


Abbildung 5.35:
Übersicht der XPS-Spektren der N1s-
Photoelektronen (TiCN-Proben).

Der C1s-Peak zeigt meistens eine deutliche Doppelstruktur. Die Ursache dafür sind aber mindestens zwei Peak-Komponenten für das Kohlenstoffatom in der Schicht. Damit steht fest, dass für die Entfaltung der C1s-Peaks mindestens zwei Peak-Komponenten notwendig sind. Bei der Darstellung der N1s-Spektren in Abbildung 5.35 werden für die TiCNXs-Proben alle N1s-Spektren gezeigt, da der Stickstoff-Peak dieser Proben wegen des relativ hohen Stickstoffanteils der Schichten besonders interessant ist, für die TiCNX-Proben (1-2 at.% N) ist als typisches Beispiel nur das N1s-Spektrum der Schicht TiCN8 mit angegeben.

Zunächst werden die TiCNX-Proben besprochen. Deren Ti2p (Ti2p_{3/2} und Ti2p_{1/2}) XPS-Spektren sind in Abbildung 5.36, Abbildung 5.37 und Abbildung 5.38 gezeigt.

In Tabelle 5.10 sind die XPS-Linien der in Frage kommenden Ti-haltigen Verbindungen im Schichtmaterial angegeben (aus [155] [156]). In den Abbildungen sind die Linien A - G den Spektren zum Vergleich überlagert. Anhand der Lage des jeweiligen Spektrums relativ zu den Linien lässt sich nachvollziehen, ob und welche Verbindungen Titan mit den anderen Elementen im Schichtmaterial bildet.

Tabelle 5.10: XPS-Linien für Ti-haltige Verbindungen im Schichtmaterial

XPS-Linie	A	B	C	D	E	F	G
Energie[eV]	453,9	454,9	455,1	455,8	457,8	458,8	460,0
Verbindung	Ti	TiC	TiO	TiN	Ti ₂ O ₃	TiO ₂	Ti(2p _{1/2})

Aus den Spektren und der Lage der Ti2p_{3/2}-XPS-Linien wird deutlich, dass in allen Schichten mehrere Ti-Verbindungen gebildet wurden. Die TiN Linie ist nur für N-haltige Schichten relevant, wobei sich zeigt, dass der Einfluss einer eventuell vorhandenen TiN Bindung auf das Photoelektronenspektrum im betreffenden Energiebereich wegen des geringen N-Gehaltes der Schichten (1-2 at.%) sehr klein und damit vernachlässigbar ist.

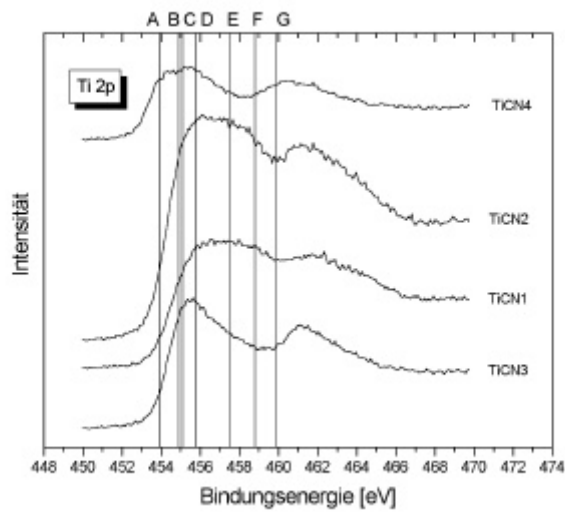


Abbildung 5.36:
XPS-Spektren des $Ti2p_{3/2}$ - und $Ti2p_{1/2}$ -Photoelektrons für die TiCNX-Schichten (Probe TiCN1-TiCN4).

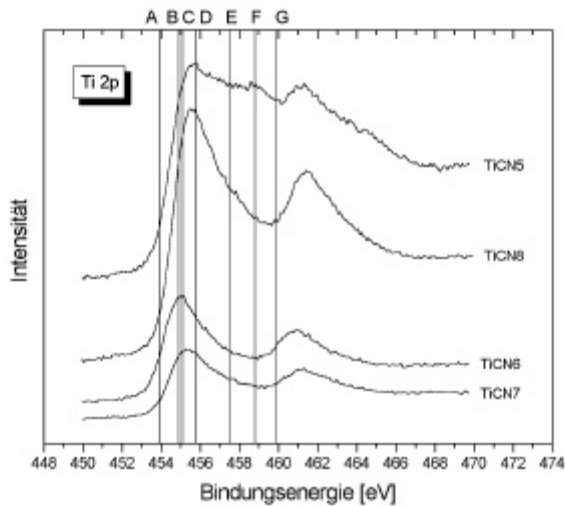


Abbildung 5.37:
XPS-Spektren des $Ti2p_{3/2}$ - und $Ti2p_{1/2}$ -Photoelektrons für die TiCNX-Schichten (Probe TiCN5-TiCN8).

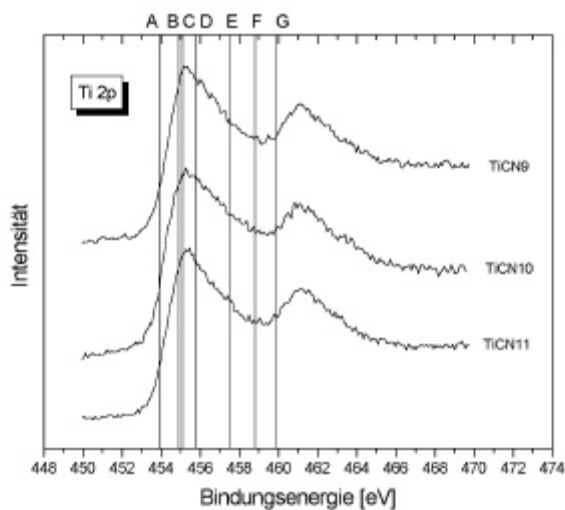


Abbildung 5.38:
XPS-Spektren des $Ti2p_{3/2}$ - und $Ti2p_{1/2}$ -Photoelektrons für die TiCNX-Schichten (Probe TiCN9-TiCN11).

Wegen des relativ hohen Sauerstoffgehaltes der Schichten, spielt der Einfluss der Ti-O-Bindungen in den Spektren (Schichten) eine bedeutende Rolle. Der Sauerstoff kann gebunden als TiO, TiO₂ oder Ti₂O₃ in den Schichten vorliegen.

Der mit zunehmender Bindungsenergie steile Anstieg der linken (niederenergetischen) Flanke in den Spektren lässt sich zweifelsfrei durch die Bildung von TiC und TiO in den Schichten erklären. Der anschließende Abfall bis zum Auftreten des Ti2p_{1/2}-Peaks hängt von der Anwesenheit der in diesem Energiebereich liegenden Ti-O-Verbindungen ab.

Die geringe Energiedifferenz zwischen der TiO- und TiC-Linie macht eine eindeutige Unterscheidung zwischen diesen beiden Verbindungen schwierig. Man kann jedoch davon ausgehen, dass beide Verbindungen in den Proben vorhanden sind, je nach Zusammensetzung aber in unterschiedlichen Mengen-Verhältnissen, das Aussehen des Spektrums ändert sich dadurch allerdings kaum.

In den sauerstoffreichsten Proben TiCN1, TiCN2 und TiCN5 liegt gegenüber den anderen Proben augenscheinlich eine andere Bindungssituation in den Schichten vor. Die Spektren deuten klar auf die Bildung der sauerstoffreichen Titanoxide TiO₂ und Ti₂O₃ hin. Die Schichten zeigen dabei einen deutlich höheren Sauerstoff- als Titangehalt und niedrigen Kohlenstoffanteil, so dass Titan größtenteils in Verbindungen mit Sauerstoff vorliegt und O wegen des hohen Überschusses in höherwertigen Oxiden gebunden ist.

Demgemäß sollte die Probe TiCN10 ein ähnliches Spektrum wie TiCN5 (aufgrund der annähernd identischen Zusammensetzung) aufweisen, was allerdings nicht der Fall ist. Das Spektrum der Probe TiCN10 ähnelt stark denen der Proben TiCN9 und TiCN11.

Das bedeutet, dass der Sauerstoff in der Schicht TiCN10 zu einem größeren Teil als TiO gebunden in der Schicht vorliegt, als bei den drei oben genannten Proben. Dies kann möglicherweise auf den im Vergleich zu den Proben TiCN1, TiCN2, und TiCN5 deutlich höheren Prozessgas-Partialdruck zurückgeführt werden. Da sich die Proben TiCN10 und TiCN5 nur in der beim Beschichtungsprozess zugeführten Gasmenge deutlich unterscheiden (der I/A-Wert für beide ist 0,05 und die chemische Zusammensetzung ist annähernd identisch), liegt die Vermutung nahe, dass ein hoher Prozessgas-Partialdruck (zusammen mit niedriger Ionenbestrahlung) die Bindung von Sauerstoff in höherwertigen Oxiden reduziert. Die Bildung von TiO anstelle von TiO₂ und Ti₂O₃ kann das Schichtwachstum insofern beeinflussen, als dann verstärkt Mischungen (Mischkristalle) aus TiC und TiO entstehen können. Eventuell wird TiO unter den genannten Bedingungen auch deshalb bevorzugt gebildet.

Für die Proben TiCN9 und TiCN11 (niedrigerer O-Gehalt als TiCN10 und untereinander vergleichbare Zusammensetzung) folgt dann wiederum, dass wegen der großen Ähnlichkeit der Spektren in diesen Schichten das TiC/TiO-Verhältnis größer sein muss als in der Probe TiCN10.

Alle Spektren sind gegenüber der Probe TiCN4 zu höheren Bindungsenergien hin verschoben. TiCN4 besitzt den niedrigsten Sauerstoffanteil aller Schichten. Dadurch liegt erstens neben dem TiC fast ausschließlich TiO als O-haltige Verbindung vor und zweitens sind auch Ti-Ti-Bindungen (Linie A) in der Schicht vorhanden, was daran liegt, dass das Titan nicht vollständig oxidiert bzw. nicht vollständig abreagiert und dann nicht ausschließlich als TiO bzw. TiC in der Schicht vorliegt. In den anderen Spektren tritt dagegen wegen des höheren Sauerstoffgehaltes noch mindestens eine weitere Oxid-Linie im Spektrum auf (meist Linie F, Ti₂O₃) und der Anteil an Ti-Ti-Bindungen ist sehr viel kleiner. Beides führt im Spektrum zur Verschiebung hin zu höheren Werten der Bindungsenergie.

Die Ti-Linie für den $Ti2p_{1/2}$ -Peak (Linie G) wird in den Spektren mit angegeben, um anzudeuten, dass sich die Linien der verschiedenen Bindungen des Titans in gleicher Weise im $2p_{1/2}$ - wie im $2p_{3/2}$ -Peak wiederfinden. Im Spektrum der Probe TiCN4 liegt deshalb auch der $2p_{1/2}$ -Peak (bei ca. 460,5 eV) wie der $2p_{3/2}$ -Peak im Vergleich zu den anderen Proben bei niedrigeren Bindungsenergien.

Anhand der Entfaltung der C1s- und N1s-Spektren kann ebenfalls auf die Bildung von Titanverbindungen in den Schichten geschlossen werden. Die entfalteten C1s- und N1s-Spektren sind im Anhang der Arbeit (Abschnitt 8.1.2, Abbildung 8.6-Abbildung 8.8) dargestellt.

Die Entfaltung führte beim Kohlenstoff und Stickstoff jeweils zu zwei Komponenten. Die in den TiCN-Schichten dieser Arbeit gefundenen XPS-Linien sind in Tabelle 5.11 zusammengefasst. Die Nummerierung der Peaks ergibt sich aus der Reihenfolge im Spektrum mit steigender Energie.

Tabelle 5.11: Energien der XPS-Linien aus der Entfaltung für die TiCN-Schichten

Probe	Kohlenstoff(C)			Stickstoff(N)	
	C1	C2	C3	N1	N2
TiCN1	282,1	284,3			
TiCN2	281,4	283,5			
TiCN3	281,8	284,0			
TiCN4	281,8	283,9			
TiCN5	282,0	284,2			
TiCN6	282,0	284,0			
TiCN7	282,0	284,1			
TiCN8	282,3	284,5		397,1	400,4
TiCN9	282,3	284,5			
TiCN10	281,6	283,8			
TiCN11	281,8	284,0			
	C1	C2	C3		
TiCN1s	281,6	283,8	285,7	396,6	398,3
TiCN2s	281,8	284,0	285,8	396,8	399,0
TiCN3s	281,7	284,0	285,8	396,8	399,3

Der Energiebereich für die Peakkomponente C1 (281,4 eV - 282,3 eV) lässt sich ganz eindeutig einer Karbidbindung des Kohlenstoffs in Form von TiC zuschreiben. Die Energiewerte C2 entsprechen C-C-Bindungen im Schichtmaterial (siehe BCN). In den Schichten TiCN6 und TiCN7 zeigt C1 die größte Intensität, beide Proben besitzen eine fast identische Zusammensetzung, die sich im etwa gleichen Peakverhältnis der Komponenten äußert.

Der N1s-Peak zeigt ebenfalls zwei Komponenten N1 und N2, wobei N1 die Bindung von Stickstoff an Titan als TiN beweist (ein eindeutiger Hinweis auf die mögliche Bildung von Ti_2N ist nicht zu erkennen, im $Ti2p_{3/2}$ -Spektrum würde die entsprechende Linie bei ca. 454,6 eV

liegen) und N₂ entweder für N-H- oder N-O-Bindungen spricht. Der Vergleich mit den TiCN_xs-Proben (ohne wasserstoffhaltiges Prozessgas abgeschieden) lässt allerdings N-H-Bindungen als wahrscheinlicher erscheinen, da sonst N₂ für diese Schichten im selben Energiebereich liegen müsste.

In den TiCN_x-Proben liegen im Schichtmaterial also insbesondere TiC und Kohlenstoff vor, mit sehr geringen Beimengungen von TiN in den stickstoffhaltigen Schichten. Desweiteren sind in allen Schichten Titanoxide Ti_xO_y vorhanden.

Als nächstes kommen wir zu den TiCN_xs-Proben, deren Ti2p (Ti 2p_{3/2} und Ti 2p_{1/2}) XPS-Spektren in Abbildung 5.39 gezeigt sind.

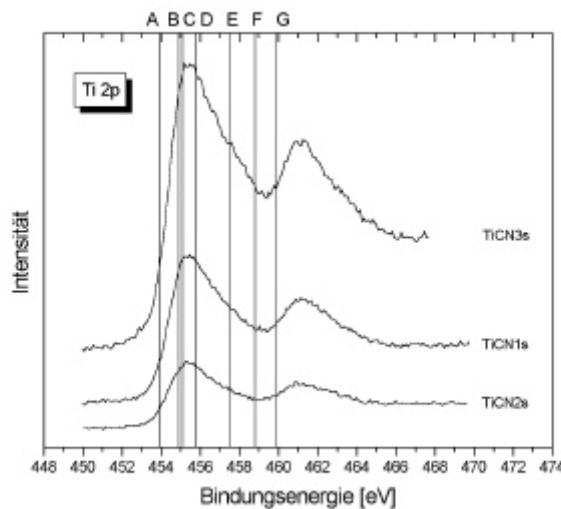


Abbildung 5.39:
XPS-Spektren des Ti2p_{3/2}- und
Ti2p_{1/2}-Photoelektrons für die
TiCN_xs-Schichten (Proben
TiCN1s-TiCN3s).

In Tabelle 5.10 auf Seite 138 sind die XPS-Linien der in Frage kommenden Ti-haltigen Verbindungen im Schichtmaterial angegeben und die Linien A-G sind dem Spektrum in der Abbildung 5.39 zum Vergleich überlagert. Anhand der Lage des jeweiligen Spektrums relativ zu den Linien lässt sich auch hier nachvollziehen, ob und welche Verbindungen Titan mit den anderen Elementen im Schichtmaterial bildet. Ein Blick auf das Ti-N-Phasendiagramm macht deutlich, dass in den TiCN_xs-Schichten auch die Bildung der Verbindung Ti₂N in Frage kommt. Die entsprechende XPS-Linie liegt allerdings bei ca. 454,6 eV und ist damit im Bereich der Linie von TiC und auch TiO, was eine Unterscheidung dieser Verbindungen anhand des Ti2p-Spektrums sehr schwierig macht.

Im Vergleich zu den Ti2p-Spektren der TiCN_x-Proben wird deutlich, dass in diesen Schichten ein größerer Anteil an TiN vorhanden ist, was klarerweise auf den höheren Stickstoffgehalt zurückzuführen ist. Das Maximum des 2p_{3/2}-Peaks liegt bei allen Proben zwischen den XPS-Linien von TiC und TiN. Mit abnehmendem Sauerstoffgehalt wird das Peak-zu-Untergrund-Verhältnis kleiner, was für einen sinkenden TiO Anteil in der Schicht spricht. Gleichzeitig ist dadurch der Abfall des 2p_{3/2}-Peaks zum 2p_{1/2}-Peak hin weniger stark. Das Ti2p-Spektrum der Probe TiCN2s spiegelt aufgrund des geringen O-Anteils im wesentlichen die Überlagerung der TiC- und TiN-Linie wieder.

Für die Bindung des Sauerstoffs in den Schichten lässt sich in Anlehnung an oben gegebene Darstellung feststellen, dass die Probe TiCN3s, die den höchsten Sauerstoffgehalt in dieser Gruppe aufweist auch den größten Anteil an Ti₂O₃ und TiO₂ im Schichtmaterial besitzt. Im Gegensatz zu den beiden anderen ist das Ti/O-Verhältnis in dieser Schicht sehr viel kleiner und sogar kleiner 1, so dass die Bindung des Sauerstoffs in der Schicht nur durch die Bildung höherwertiger Oxide möglich ist.

Mit Hilfe der Entfaltung der C1s- und N1s-Spektren lassen sich die Verbindungen TiN und TiC ebenfalls nachweisen. Die entfalteten C1s- bzw. N1s-Spektren sind im Anhang (Abschnitt 8.1.2, Abbildung 8.9 bzw. Abbildung 8.10) dargestellt.

Bei Kohlenstoff C1s traten bei den Proben TiCN1s, TiCN2s und TiCN3s drei Linien auf, beim Stickstoff konnte der N1s Peak aller Proben in zwei Peaks entfaltet werden. Die in den TiCNXs-Schichten dieser Arbeit gefundenen XPS-Linien sind ebenfalls in Tabelle 5.11 zusammengefasst. Die Nummerierung der Peaks ergibt sich aus der Reihenfolge im Spektrum mit steigender Energie.

Die C1- bzw. C2-Komponente lässt sich wie bei der ersten Gruppe TiC bzw. C-C Bindungen zuschreiben. Die C3 zugehörige Bindungsenergie deutet auf C-N-Bindungen in der Schicht hin, die wie bei den BCN-Schichten nur auftritt, wenn energiereicher Stickstoff mittels Ionenstrahl zugeführt wird.

Die Entfaltung des N1s-Peaks zeigt für den Peak N1 charakteristische Werte von TiN. Die Bindungsenergien für Komponente N2 kann man verschiedenen Bindungen zuschreiben. In der Literatur werden für 398,3 eV (TiCN1s) zyklische N-Bindungen (–N=) zu Kohlenstoff angegeben. Die Bindungsenergien 399,0 eV (TiCN2s) und 399,3 eV (TiCN3s) lassen sich N-Bindungen in Molekülgruppen wie –C=NH oder C–NH–C zuschreiben. Da allerdings der Wasserstoffgehalt in den Schichten sehr gering sein sollte (es wurde kein Kohlenwasserstoff beim Prozess verwendet) und die C–NH–C-Bindung auch beim C1s-Peak auftauchen müsste, kommt für die Interpretation auch eine andere Möglichkeit in Frage. Die N1s-Komponente N2 kann für die Bindung des Stickstoffs in ternärem TiCN stehen, das bekannt (siehe z.B. [187] [188]) und unter den gegebenen Umständen im Gegensatz zu den anderen genannten Verbindungen relativ stabil ist. Die Bindungsenergie für die N1s-Elektronen der in TiCN gebundenen N-Atome kann dabei vom Titangehalt abhängen, das ja seinerseits Bindungen zu C (TiC), O (Ti_xO_y) und N (TiN, Komponente N1) ausbildet und so die chemische Umgebung dieser N-Atome verändert. Dies lässt sich daran erkennen, dass sich die Energie des N2-Peaks mit abnehmendem Titangehalt der Schichten zu höheren Energien hin verschiebt.

Zusammenfassend können die TiCNXs-Schichten als Mischung von TiC, TiN und Kohlenstoff angesehen werden, wobei allerdings auch Bindungen zwischen C und N nachgewiesen wurden. Das spricht für einen relativ festen Verbund der genannten Bestandteile, da Verküpfungen von TiC und TiN bzw. von TiN und C über C-N-Bindungen möglich sind. Man kann deshalb davon ausgehen, dass neben der Mischung Ti(C,N) der binären Verbindungen z.T. auch ternäres TiCN im Schichtmaterial der TiCNXs-Proben vorliegt. Desweiteren wurden in allen diesen Schichten auch Titanoxide (Ti_xO_y) nachgewiesen.

Abschließend soll noch kurz auf das XPS-Spektrum des Sauerstoffs in den Schichten eingegangen werden. Der O1s-Peak wurde zur genaueren Untersuchung ebenfalls entfaltet und setzt sich, wie sich herausstellte, aus zwei Komponenten zusammen (siehe Abbildung 8.11 und Abbildung 8.12 im Anhang, Abschnitt 8.1.2).

Die Linienposition der niederenergetischen Komponente des O1s-Peaks bewegt sich für alle TiCN-Schichten (TiCNX und TiCNXs) im Bereich zwischen 530,2 eV und 530,9 eV, der in der Literatur als charakteristisch für Metall-Oxide genannt wird. Dies ist ein klarer Hinweis auf die Bildung der in Tabelle 5.10 angegebenen Ti-O-Verbindungen im Schichtmaterial aller TiCN-Proben. Genauere Informationen über die genaue Zusammensetzung der Oxide lassen sich daraus aber nicht gewinnen.

Die Entfaltung der O1s-Spektren zeigt neben dem genannten Oxidpeak noch eine zweite Komponente deutlich geringerer Intensität bei höherer Bindungsenergie im Bereich von etwa 533 eV. Diese O1s XPS-Linie wird von Zhang [165] adsorbiertem Sauerstoff zugeschrieben, der aus der Spaltung von Titanoxiden stammt, die durch die mittels Ar-Ionen erfolgte Sputterreinigung der Probenoberfläche vor der Messung verursacht wird. Der Vergleich zwischen den O1s-Spektren einer sauerstoffärmeren (TiCN8, Abbildung 8.12) und -reicheren Probe (TiCN5, Abbildung 8.11) stützt diese Annahme, da bei höherem Sauerstoffgehalt auch eine höhere Intensität dieser Komponente zu erwarten ist. Unterschiede in der Herkunft des Sauerstoffs z.B. zwischen TiO und TiO₂ sind nicht feststellbar.

5.2.2.2 RBS

Die Spektren der RBS-Untersuchung an den TiCNXs-Proben sind in der Abbildung 5.40 gezeigt. Die maximale Energie (E_1) der an den Atomkernen der Schichtbestandteile rückgestreuten Projektile (E_1 entspricht dem Energiewert bei der Rückstreuung von Atomen an der Oberfläche) ergibt sich aus dem für das Element x und den Detektorwinkel θ geltenden kinematischen Streufaktor K_x multipliziert mit der Projektilenergie E_0 (Tabelle 5.12). In den Spektren ist die Energie E_1 bei der ein bestimmter Elementpeak theoretisch auftauchen sollte mit einem Pfeil markiert.

Tabelle 5.12: Energie E_1 für die Elemente der Probe und des Substrats (K-Werte entnommen aus [120])

Element x	Ti	Si	O	N	C
Energie $E_1(=E_0 \cdot K_x)$ [keV]	1150,88	910,08	585,44	503,52	409,44

Die Reihenfolge der Elementpeaks im RBS-Spektrum ergibt sich somit aus den Werten für K. Die Peakbreite (FWHM) ist proportional zur Schichtdicke, wodurch der deutliche Unterschied zwischen den Spektren der verschiedenen dicken TiCNXs-Proben zu erklären ist. Am deutlichsten ist diese Tatsache am Ti-Peak zu erkennen.

Die Titanverteilung in der Schicht lässt sich am deutlichsten ablesen, da es das Element mit der höchsten Kernladungszahl und dem größten Wirkungsquerschnitt in der Schicht ist. Der Peak des Substratmaterials Si taucht als Untergrund bei deutlich niedrigerer Energie als der theoretischen auf. Dies liegt daran, dass das von einem Si-Kern rückgestreute Projektil vor der Detektion zweimal durch das Schichtmaterial hindurch tritt und dort einen Teil seiner kinetische Energie abgibt. Die leichten Elemente C, N und O sind zwar meist zu erkennen und werden voneinander getrennt aufgelöst, aber aufgrund der niedrigen Kernladungszahl und des Substratuntergrunds lassen sich daraus keine genauen Informationen über die Tiefenverteilung gewinnen.

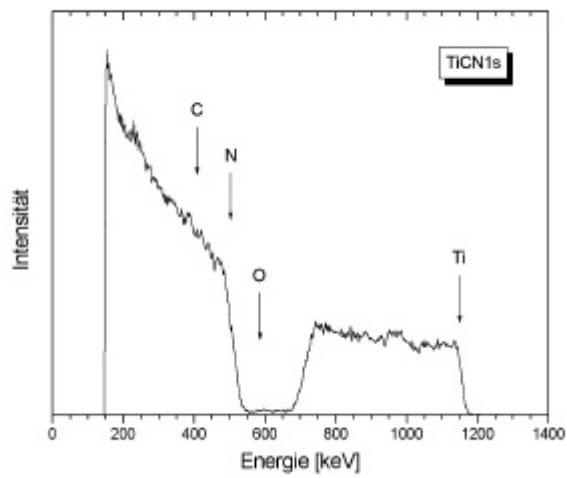
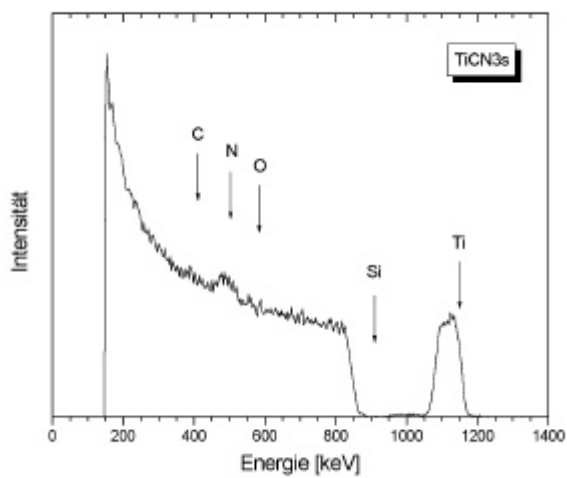
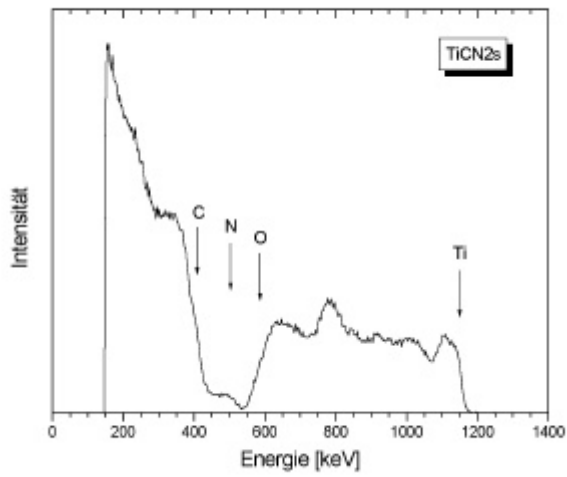


Abbildung 5.40:
RBS-Spektren der TiCN_xs-Proben.



Der Ti-Peak besitzt bei einer angenommen homogenen Tiefenverteilung theoretisch ein Plateau konstanter Intensität. Mit abnehmender Projektilenergie steigt dieses geringfügig, näherungsweise linear, an. Diese Peakform liegt generell als Ergebnis bei der Untersuchung dünner Schichten mittels RBS vor [120]. Im Spektrum der Probe TiCN1s (Abbildung 5.40) ist dieses Verhalten gut zu erkennen.

Der Plateauverlauf bei Probe TiCN1s deutet auf eine relativ gleichmäßige Tiefenverteilung des Titans in der Schicht hin. Im Ti-Profil der Probe TiCN2s sind dagegen deutliche Abweichungen vom idealen Plateau zu erkennen. Nach etwa einem Viertel der Beschichtungszeit fiel für kurze Zeit der Ionenstrahl aus. Dadurch gelangt kein Stickstoff mehr in die Schicht und der Titangehalt nimmt entsprechend zu. Im RBS-Spektrum wird dieser Sachverhalt an der Abweichung zu höherer Intensität bei ca. 760 keV deutlich. Gegen Ende des Beschichtungsprozesses der Probe TiCN2s sank aufgrund von Instabilitäten am Elektronenstrahlverdampfer die Verdampfungsrate von Titan, wodurch der Ti-Gehalt der Schicht leicht fällt (Abweichung bei ca. 1060 keV). Außerhalb der beschriebenen Schichtbereiche kann man von einer gleichmäßigen Verteilung sprechen.

Bei Probe TiCN3s ist der Ti-Peak und damit das Plateau aufgrund der geringen Schichtdicke deutlich schmaler. Man kann aber erkennen, dass im Bereich des Schichtinterfaces der Ti-Gehalt etwas geringer ist als im oberflächennahen Bereich der Schicht. Da die Projektile bis zur Detektion durch weniger Schichtmaterial hindurch gelangen, ist ihre Energieschärfe höher und auch die Peaks der leichten Elemente sind dadurch bei dieser Probe gut zu erkennen.

Mit Hilfe der Software RUMP [189] können RBS-Spektren simuliert werden. Dabei ergaben sich aus der Halbwertsbreite (FWHM) des Titanpeaks für die Schichtdicke der Proben Werte von 910 nm, 1090 nm und 160 nm für TiCN1s, TiCN2s und TiCN3s. Die Abweichung der Werte von der realen Schichtdicke ist beträchtlich (bis zu ca. 100%), sie liegen alle sehr deutlich über den profilometrisch bestimmten Schichtdicken. Das Schichtdicken-Verhältnis der Proben wird durch die Simulation in etwa wiedergegeben. Die hohe Abweichung kommt z.T. dadurch zustande, dass die von RUMP (anhand der chemischen Zusammensetzung) berechnete Dichte des Materials niedriger ist als dies tatsächlich der Fall ist, weil die Verdichtung des Schichtmaterials durch das Ionenbombardement nicht berücksichtigt wird. Dadurch wird die Eindringtiefe der gestreuten Projektile zu hoch bestimmt und es ergibt sich im Ergebnis der Simulation eine höhere als die reale Schichtdicke.

5.2.2.3 NRA

Abbildung 5.41 zeigt die mittels NRA bestimmte Stickstoffverteilung der Proben TiCN1s, TiCN2s und TiCN3s. Der Verlauf der Stickstoffprofile spricht für eine über den Schichtquerschnitt weitestgehend homogen verlaufende Stickstoffkonzentration der TiCNXs-Proben. Der dramatische Rückgang der Stickstoffkonzentration der Probe TiCN2s bei ca. 320 keV Projektilenergie wird durch den oben erwähnten kurzzeitigen Ausfall der Ionenquelle hervorgerufen. Der darauffolgende Wiederanstieg der Kurve liegt nicht nur am Wiederanstieg der Stickstoffkonzentration sondern auch an der Fluor-Resonanz bei 340 keV (gestrichelte Linie in Abbildung 5.41), was an der Zunahme der Konzentration über den durchschnittlichen Wert von ca. 38 at.% N hinaus deutlich wird.

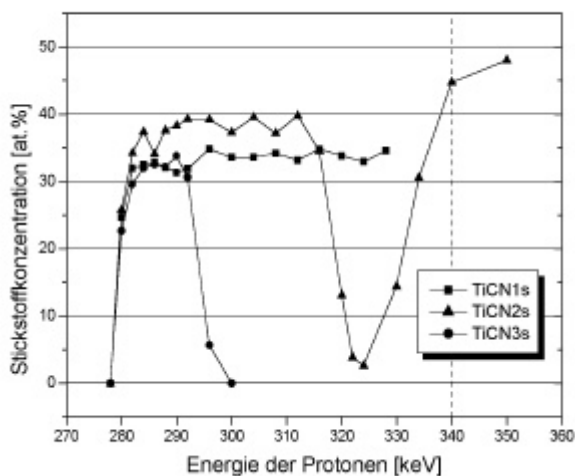


Abbildung 5.41:
Stickstoffverteilung der TiCNXs-
Proben.

Beim Vergleich der aus der NRA- und der XPS-Messung ermittelten Stickstoffkonzentrationen liegen die Werte bei NRA tendenziell höher als bei XPS (Tabelle 5.13). NRA ist eine zerstörungsfreie Methode, während bei XPS die Schichtoberfläche im Vorfeld gesputtert wird. Der Unterschied deutet darauf hin, dass die Zusammensetzung bzw. der Stickstoffgehalt der Schicht durch den Sputtereffekt verändert wird bzw. abnimmt und der tatsächliche N-Gehalt der Schicht etwas höher ist als der durch XPS bestimmte. Die XPS-Werte liegen generell geringfügig unter den NRA-Werten, zieht man jedoch die unterschiedlichen experimentellen Ansätze der beiden Methoden und die geringere XPS-Informationstiefe als mögliche Fehlerquelle in Betracht, so ist die Übereinstimmung relativ gut. Dies zeigt sich auch darin, dass die Proben TiCN1s und TiCN3s nach beiden Methoden übereinstimmend etwa die gleiche Stickstoffkonzentration besitzen.

Tabelle 5.13: Vergleich der Stickstoffkonzentration aus NRA- und XPS-Messung

Probe	NRA	XPS
TiCN1s	34 at.% N	29 at.% N
TiCN2s	38 at.% N	37 at.% N
TiCN3s	33 at.% N	29 at.% N

5.2.3 Bindungsverhältnisse

In Abbildung 5.42 sind die Raman-Spektren der TiCN-Proben im interessanten Wellenzahlenbereich von $100\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ in der Übersicht dargestellt.

Es sind zwei Bereiche erkennbar, in denen breite Banden für die Raman-Signale der Schichtmaterialien liegen. Zum einen im Bereich von ca. $100\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ und zum anderen im Wellenzahlenbereich von ca. $1000\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$. Letztgenannte Raman-Bande zeigt bei den meisten Proben eine deutlich höhere Intensität gegenüber erstgenannter. Die Raman-Spektren

der TiCNXs-Proben besitzen relativ strukturlose Banden geringer Intensität. Aufgrund ihres hohen Stickstoffgehalts sind diese Proben jedoch besonders interessant, weshalb ihre Spektren in deutlicherer Darstellung nochmals in Abbildung 5.43 gezeigt sind.

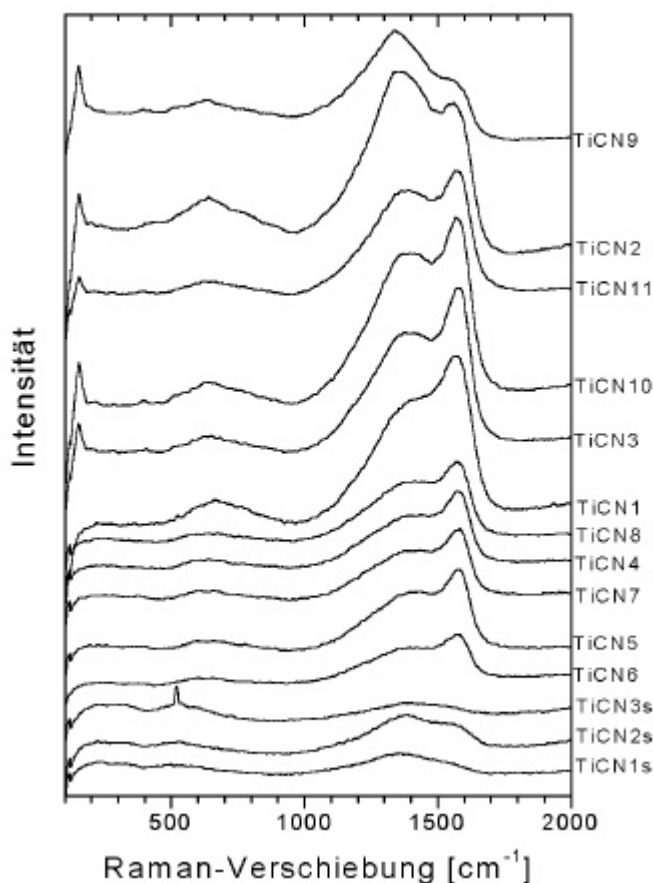


Abbildung 5.42:
Die Raman-Spektren der TiCN-
Proben in der Übersicht.

Die Raman-Bande von ca. 100-900 cm^{-1} entsteht durch die Überlagerung mehrerer Schwingungsbanden, die charakteristisch für eine Reihe von Titanverbindungen sind. In Tabelle 5.14 sind die Wellenzahlen für die Raman-Peaks einiger in Frage kommender Ti-Verbindungen aufgelistet. Die genannten Autoren untersuchten ausschließlich dünne Schichten dieser Materialien.

Die in der Tabelle 5.14 angegebenen Peaks stammen von optischen und akustischen Phononen-Moden erster und zweiter Ordnung (TA, LA, TO, LO, 2A, 2O, A+O) der jeweiligen Verbindung, die genaue Zuordnung der Peaks zu den Moden ist hier nicht von Interesse und kann der angegebenen Literatur entnommen werden. Die Peaks oberhalb 1000 cm^{-1} (optische Phononen-Moden 2. Ordnung, 2O) besitzen in den von Constable et al. in [190] gezeigten Spektren nur eine sehr geringe Intensität relativ zu den anderen Banden.

Ein Vergleich der Spektren mit den Werten der Tabelle 5.14 belegt die Anwesenheit von TiO_2 in den Schichten. Die Intensitäten deuten mehr auf die Bildung von Anatas hin (das Maximum der breiten Raman-Bande im niedrigen Wellenzahlenbereich liegt bei etwa 630 cm^{-1} und es sind bei ca. 400 cm^{-1} und ca. 520 cm^{-1} schwache Peaks zu erkennen), diese Zuordnung ist jedoch

nicht sicher, da sich z.B. der mit wechselnder Intensität auftretende Peak bei 145 cm^{-1} auch dem Rutil zuschreiben lässt. Bei den Proben mit dem höchsten O-Anteil (z.B. TiCN1, TiCN2, TiCN10) ist die breite Bande im betreffenden Bereich besonders gut zu erkennen. Die große Breite der Bande durch die Überlagerung der verbreiterten charakteristischen Peaks spricht allerdings nicht für eine hohe Kristallinität.

Tabelle 5.14: Charakteristische Raman-Banden für Ti-haltige Schichtmaterialien

Verbindung	Raman-Bande [cm^{-1}]							Literatur
TiC	255	410	610					[191]
TiO ₂ (Anatas)	145	400	520	630				[192] [193]
TiO ₂ (Rutil)	145	235	445	610				[194]
TiN	235	320	440	570				[195]
TiN	215	327	464	566	609	825	1128	[190]
TiCN	232	332	568	661	810	1100		[190]

Die Peaks für TiC bei ca. 410 cm^{-1} und ca. 610 cm^{-1} liegen etwa im selben Wellenzahlenbereich wie die von Anatas und sind somit nicht direkt zu erkennen. Man kann aber davon ausgehen, dass sie zum Gesamt-Spektrum mit beitragen, denn auch der Peak bei 255 cm^{-1} ist bei einigen Proben schwach zu erkennen.

Die Verbreiterung der Bande bei höheren Wellenzahlen kann weiteren Phononen-Moden höherer Ordnung als denen in der Tabelle angegebenen zugeschrieben werden, über die jedoch keine Literaturangaben gefunden werden konnten.

Die TiCN_xs-Proben weisen zwischen 100 cm^{-1} und 900 cm^{-1} eine Doppelstruktur auf (Abbildung 5.43). Es gibt zwei Banden bei ca. $100\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ und ca. $400\text{-}800\text{ cm}^{-1}$.

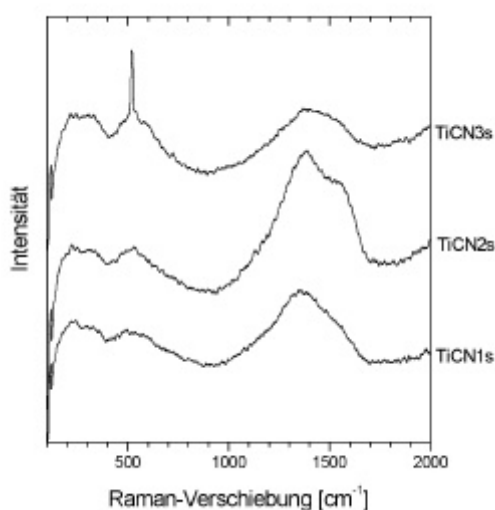


Abbildung 5.43:
Die Raman-Spektren der TiCN_xs-Proben.

Die Wellenzahlen für TiCN (Tabelle 5.14) lassen sich in guter Übereinstimmung mit den Spektren in zwei identische Bereiche aufteilen, bei denen die Peaks bei 232 cm^{-1} und 332 cm^{-1} bzw. ca. 568 , 661 und 810 cm^{-1} liegen. Die angegebenen Wellenzahlen für TiN passen ebenso in diese beiden Bereiche, wie diejenigen für TiC, wobei der TiC-Peak bei 410 cm^{-1} in der Mitte der beiden Banden liegt und dadurch für den nur geringen Rückgang der Intensität zwischen diesen mit verantwortlich ist. Desweiteren kann man davon ausgehen, dass auch in den Spektren der TiCNXs-Proben TiO_2 -Banden vorhanden sind.

Im Spektrum der Probe TiCN3s tritt aufgrund der geringen Schichtdicke (ca. 80 nm) der LO-Phononen-Peak 1. Ordnung des Silizium-Substrates bei ca. 520 cm^{-1} auf. Im Spektrum der Probe TiCN1 (ca. 200 nm dick) ist dieser Peak ebenfalls sehr schwach zu erkennen.

Die breite Bande von ca. $1000\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ ist charakteristisch für Kohlenstoff und entsteht durch die Überlagerung des G- und D-Peaks bei ca. 1580 cm^{-1} und 1350 cm^{-1} . Wie in Kapitel BCN beschrieben, rührt der G-Peak von graphitischem, sp^2 -gebundenem und der D-Peak von gestörtem („disordered“), sp^2 -gebundenem Kohlenstoff her.

Die Proben TiCN1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 11 zeigen jeweils eine ähnliche Bandenform, die aus einem relativ schmalen G-Peak und einem breiten D-Peak geringerer Intensität besteht, was für eine graphitähnliche Struktur spricht, die jedoch z. T. erheblich gestört ist. Daraus lässt sich schließen, dass nano-kristalline Bereiche sp^2 -gebundenen Kohlenstoffs in den Schichten vorliegen, neben denen auch stark ungeordnete oder amorphe Bereiche der Kohlenstoffphase existieren.

Die Proben TiCN 2, 9 zeigen dagegen eine andere Bandenform im Wellenzahlenbereich des Kohlenstoffs. Hier besitzt der D-Peak eine höhere Intensität gegenüber dem G-Peak. Dies kann so interpretiert werden, dass in diesen Schichten z.T. auch amorpher, sp^3 -gebundener Kohlenstoff (a-C, DLC) vorhanden ist, der zusammen mit dem sp^2 -gebundenen Anteil ein im wesentlichen amorphes Kohlenstoff-Netzwerk bildet, das Bereiche nano-kristallinen Graphits enthält.

Die stickstoffhaltigen Schichten TiCN1s, 2s, 3s zeigen ebenfalls für den D-Peak eine höhere Intensität relativ zum G-Peak, wodurch obige Interpretation auch hier denkbar ist, jedoch weisen die oben genannten kristallinen Bereiche einen deutlich geringeren Ordnungsgrad auf, was durch die Verbreiterung des G-Peaks und der damit verbundenen höheren Unordnung der kristallinen Modifikation im Vergleich zu den anderen Proben deutlich wird. Die Gesamtintensität des Spektrums ist deutlich niedriger (siehe Abbildung 5.42) als bei den TiCNX-Proben. Dies kann z.T. durch die geringere Schichtdicke (d.h. das geringere Untersuchungsvolumen) dieser Proben erklärt werden. Ein anderer Grund ist sicher auch, dass die beschriebenen Strukturen (durch die hohe Intensität des Ionenbeschusses mit $I/A \geq 0,2$) nur in geringen Anteilen neben dem amorphen Bereich in der Schicht vorliegen.

Anhand der FT-IR-Spektren der TiCNXs-Proben können weitere Aussagen über die Bindungszustände in deren Schichtmaterial gemacht werden.

Die Spektren sind in Abbildung 5.44 gezeigt. Es liegen zwei Absorptionsbanden im Bereich von ca. $1300\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ und $2000\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ vor. Das Doublett um 2350 cm^{-1} ist auf das CO_2 der Umgebungsluft zurückzuführen. Erstgenannte Bande setzt sich aus Schwingungen von C-C- (IR-aktive Kohlenstoffbanden durch Stickstoff-Ersatz der C-Atome in der Graphitstruktur und den dadurch verbundenen Symmetrieverlust, siehe Kapitel 5.1.3.2) und C-N-Bindungen (C=N im Bereich von ca. $1500\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ [128]) zusammen, während sich letztgenannte Bande C≡N-Bindungen, die um ca. 2200 cm^{-1} liegen, zuschreiben lässt.

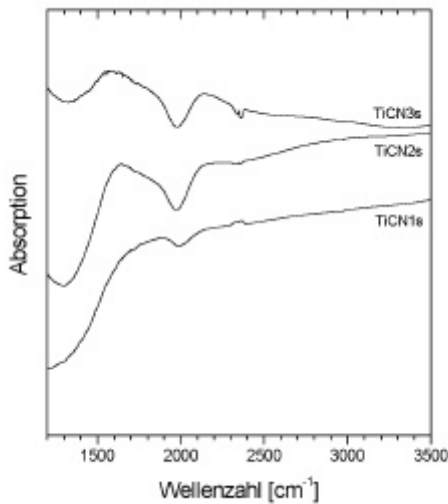


Abbildung 5.44:
FT-IR-Spektren der TiCNXs-Proben.

Abschließend kann man feststellen: die TiCNX-Proben setzen sich aus nano-kristallinem bis amorphem TiC und TiO₂ in einer teilweise nano-kristallinen Matrix aus überwiegend sp²-gebundenem Kohlenstoff zusammen. In den TiCNXs-Proben sind in einer amorphen Kohlenstoffmatrix nano-kristallines TiC, TiN und TiO₂ vorhanden. Die Kohlenstoffphase der TiCNXs- und teilweise auch der TiCNX-Proben enthält zudem einen Anteil von sp³-gebundenem, hartem a-C. Des Weiteren liegen Hinweise auf ternäres TiCN in den TiCNXs-Proben vor: zum einen die Doppelstruktur der Raman-Bande, die charakteristisch für TiCN ist [190] und zum anderen die Anwesenheit von C-N-Bindungen neben Ti-C- und Ti-N-Bindungen (vgl. Ergebnisse der XPS-Dünnschichtanalyse) im Schichtmaterial.

5.2.4 Mikrostruktur und Morphologie

5.2.4.1 Profilometrie

Das Ergebnis der profilometrischen Schichtdickenmessung ist in der Probenliste (Kapitel 3) wiedergegeben.

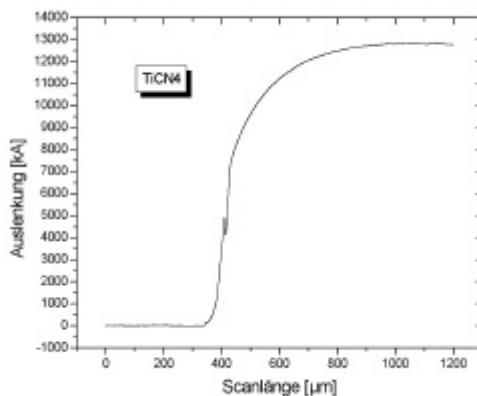


Abbildung 5.45:
Messkurve der profilometrischen
Schichtdickenmessung an der Probe TiCN4.
Der bei dieser Messung ermittelte Wert beträgt
1280 nm.

Abbildung 5.45 zeigt als Beispiel die Messkurve der Schichtdickenbestimmung an der Probe TiCN4 ($1000 \text{ k}\text{\AA}=100\text{nm}$).

Der Wert für die Schichtdicke wurde nach Erreichen eines Plateaus konstanter Auslenkung bestimmt. Die Oberflächenrauigkeit der Schichten liegt unter 10 nm. Dies gilt für alle untersuchten Schichten.

5.2.4.2 GIXRD

Die XRD-Spektren der TiCN-Schichten sind in der Übersicht in Abbildung 5.46 (TiCNX-Proben) und Abbildung 5.47 (TiCNXs-Proben) dargestellt. Die angegebenen Phasen wurden mit Hilfe der JCPDS-Datendank identifiziert. In Tabelle 5.15 sind alle mittels GIXRD bestimmten Phasen zusammen mit den in den Spektren auftauchenden Beugungswinkeln (2θ) und der zugehörigen Referenz-Karte aufgelistet.

Tabelle 5.15: Beugungswinkel der GIXRD-Phasen (TiCN-Schichten)

Phase	2θ [°]			JCPDS-Ref./Literatur
TiC	35,9	41,7	60,5	32-1383
TiO ₂	36,7	46,0		49-1433
Ti ₂ N	36,3	51,0		17-0386
TiN	36,7	42,6	61,8	38-1420
β -Ti	55,5			44-1288
Al	38,4	44,7		04-0787
TiCN	36,3	42,1	61,4	[187], [196]

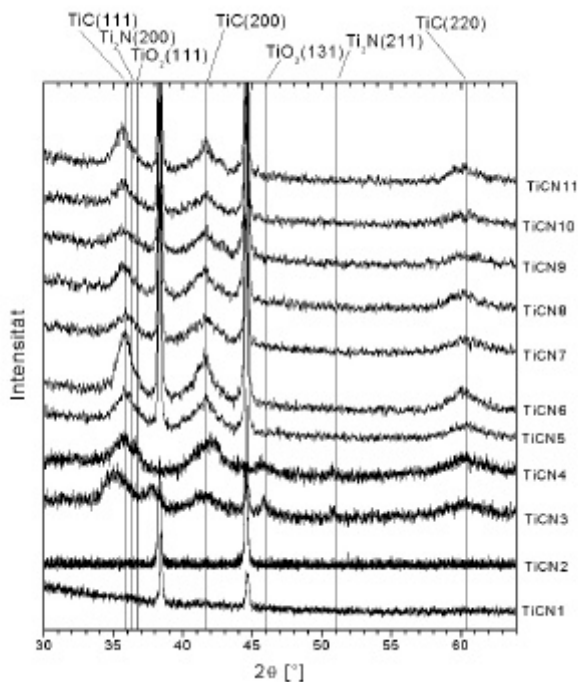


Abbildung 5.46:
GIXRD-Spektren der TiCNX-Proben.

Die intensiven Reflexe in den Spektren bei ca. $38,5^\circ$ und ca. $44,5^\circ$ rühren vom Aluminium-Probenhalter des Röntgen-Spektrometers her.

Mit Ausnahme der Aufdampfschichten TiCN1 und TiCN2 zeigen alle Proben charakteristische Reflexe für eine teilweise kristallisierte TiC-Phase in der Schicht. In einigen Spektren ist an der rechten Flanke des TiC-Peaks bei $35,9^\circ$ eine Schulter zu erkennen, die von kristallinem TiO_2 stammt. In den Schichten TiCN3 und TiCN4 sind schwache Reflexe einer Ti_2N -Phase zu erkennen, was auf den Stickstoffgehalt dieser Proben zurückgeführt werden kann. Die Breite und Intensität der TiC-Peaks lässt auf einen kleinen Anteil von TiC-nano-Kristalliten an der amorphen Gesamtschicht schließen.

Die XRD-Spektren der TiCNXs-Proben zeigen neben dem Reflex einer Ti-Phase breite Peaks in den Bereichen für den Beugungswinkel der TiCNX-Proben. Jedoch sind die Peaks nicht sehr intensiv und gegenüber den TiCNX-Proben deutlich breiter und in der Form verändert. Wie in der Abbildung 5.47 zu erkennen ist, lässt sich dies auf die Bildung einer in geringem Maße kristallisierten TiCN-Phase zurückführen, die neben TiC und TiN in der Schicht vorliegt. Die Beugungswinkel von TiC, TiCN und TiN liegen im besagten Bereich relativ eng beieinander (Tabelle 5.15), so dass die Breite der Peaks durch die Anwesenheit der drei Phasen zustande kommt, wobei die TiCN- und TiN-Peaks im XRD-Spektrum schwer voneinander zu unterscheiden sind. Eine eindeutige Zuordnung ist besonders bei breiten Peaks sehr schwierig.

Die Probe TiCN1s weist eine starke 200-Textur (β -Ti) auf, die bei den Proben TiCN2s und TiCN3s aufgrund des höheren Ionenbombardements bzw. des mithin abnehmenden Ti-Gehalts verschwindet. Bemerkenswert ist, dass anscheinend eine hohe Ionenstromdichte (N_2^+ -Ionen) zur Bildung einer kristallinen TiCN-Phase notwendig ist.

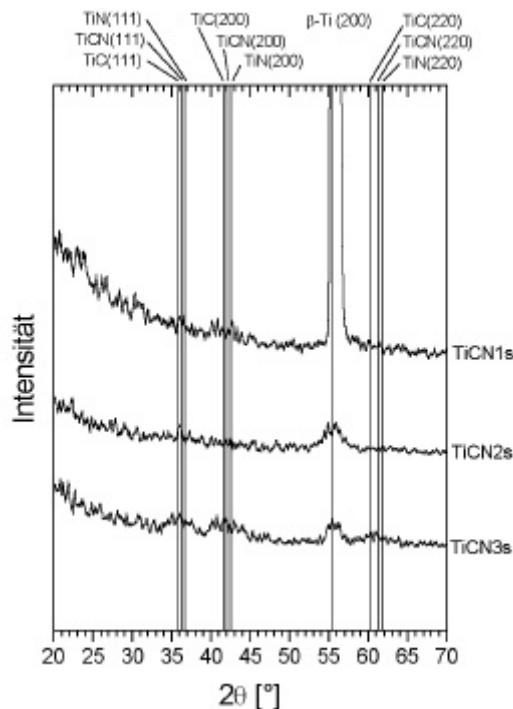


Abbildung 5.47:
GXRD-Spektren der TiCNXs-Proben.

5.2.4.3 REM

Im REM wurde der Bruchkantenquerschnitt der Schichten untersucht. In Abbildung 5.48 bzw. Abbildung 5.49 ist z. B. die Morphologie der Probe TiCN8 bzw. TiCN11 zu sehen. Die Schicht der Probe TiCN8 besitzt ein relativ offenes feinkörniges, globulares Gefüge. Das Schichtwachstum der Probe TiCN11 ist stark kolumnar mit einer leicht zur Substratoberfläche geneigten Wachstumsrichtung, entsprechend der Einfallrichtung der Ionen.

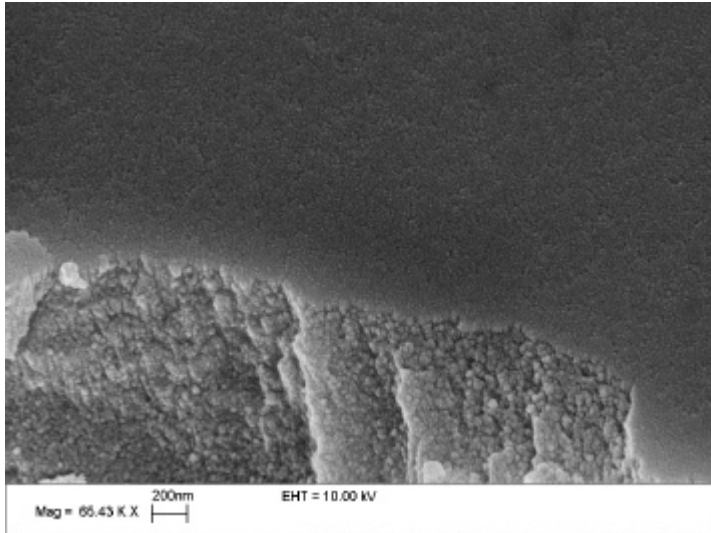


Abbildung 5.48:
*Querschnitt durch die Probe TiCN8.
Die Schicht besitzt ein feinkörniges,
globulares Gefüge.*

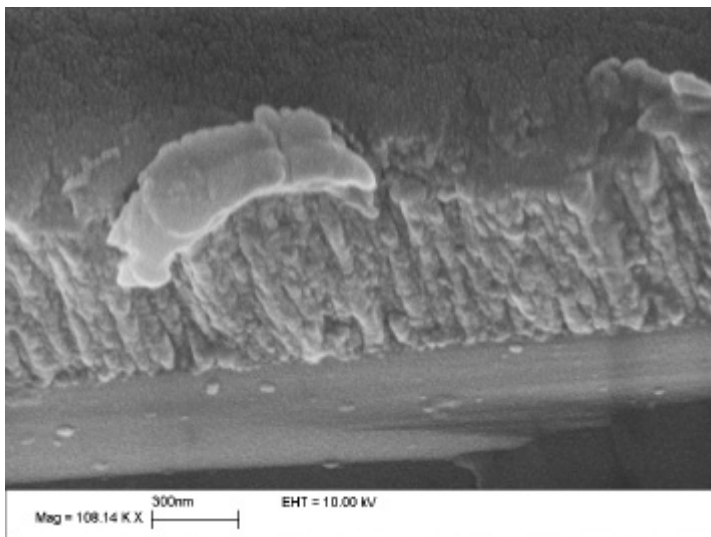


Abbildung 5.49:
*Querschnitt durch die Probe TiCN11.
Die Schicht zeigt ein kolumnares
Wachstum.*

Wie weiter unten im Rahmen der Ergebnisse der Härtemessung deutlich wird, kann der Unterschied der Mikrostruktur und damit auch der Härte der beiden Schichten TiCN8 und TiCN11 z.T. durch den unterschiedlichen Prozessdruck bei der Abscheidung erklärt werden.

Wie in Abschnitt 2.6.2 erläutert, ist die Mikrostruktur einer Schicht nach Thornton vom Prozessgasdruck abhängig. Ein hoher Prozessgasdruck führt dem Strukturzonenmodell folgend zu einer offenen, relativ porösen stengelförmigen Struktur (Zone 1), die man im vorliegenden

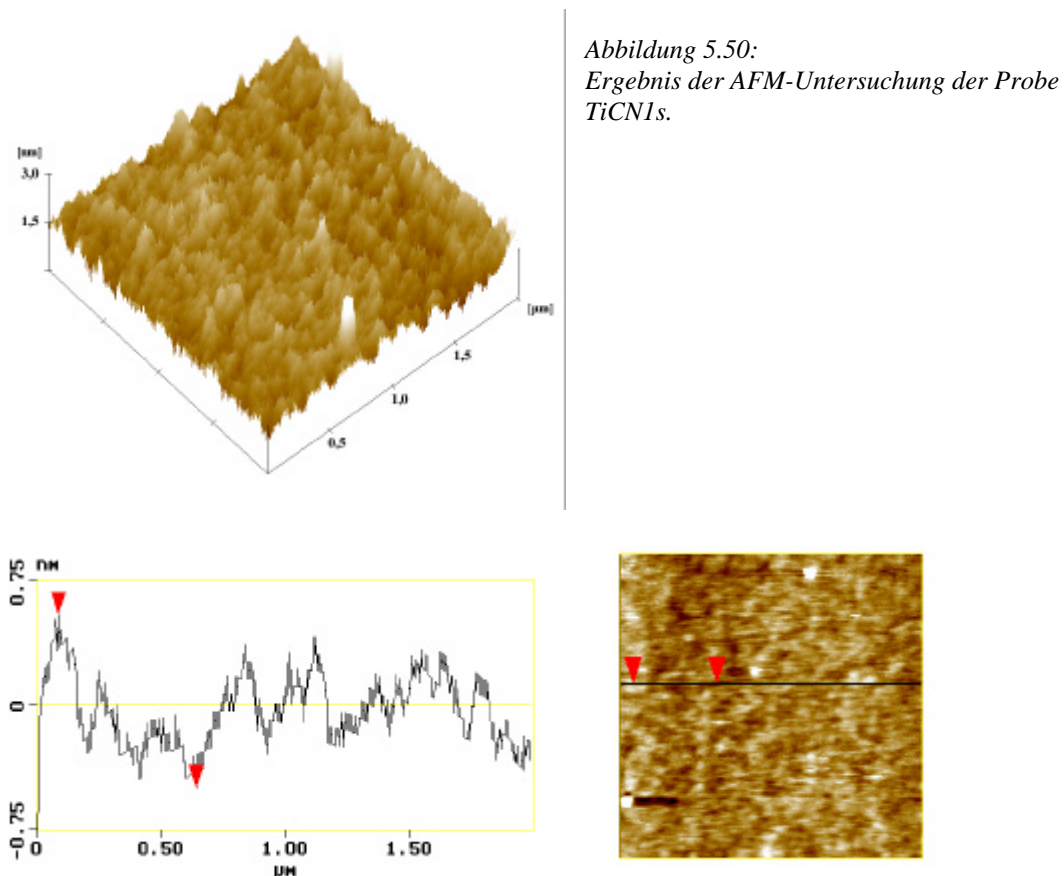
Fall der Probe TiCN11 zuschreiben kann (Abbildung 5.49), während sich die Mikrostruktur von TiCN8 eher der Zone T zuordnen lässt.

Der wenig dichte, stengelförmige Aufbau ist vermutlich für die geringere Härte der Schicht TiCN11 mit verantwortlich (siehe Abschnitt 5.2.5.1). Dagegen zeigt eine feinkörnige Struktur wie die von TiCN8 relativ hohe Härtewerte. Dies war auch bei den BCN-Schichten der Fall (vgl. Abschnitt 5.1.4.3).

Auf den REM-Aufnahmen der TiCNXs-Proben (nicht gezeigt) sind keine Strukturen erkennbar, eine Untersuchung der Oberfläche mit höherer (vertikaler) Auflösung gestattet aber die Methode AFM. Die Ergebnisse werden im nächsten Abschnitt gezeigt.

5.2.4.4 AFM

In Abbildung 5.50 bis Abbildung 5.52 sind die Ergebnisse der Untersuchung dargestellt.



Es wurde jeweils eine drei-dimensionale Abbildung der Oberfläche ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$) und ein zwei-dimensionales Höhenprofil der Proben erstellt. Die dabei gescannte Linie entlang der Oberfläche ist in der zusammen mit dem Höhenprofil gezeigten Abbildung ersichtlich. Die markierten Stellen in dieser Abbildung entsprechen den ebenfalls markierten Punkten im Höhenprofil.

In Tabelle 5.16 ist der arithmetische Mittenrauhwert R_a und der vertikale Abstand der Markierungen (peak-to-valley-distance) für die Proben angegeben. R_a stellt das arithmetische Mittel der Absolutbeträge der Ordinatenwerte des Rauheitsprofils dar.

Die erkennbare „Zitterbewegung“ der Messspitze bei der Messung von Probe TiCN1s besitzt eine Amplitude von 0,043 nm und entsteht weil die Oberflächenrauigkeit im Bereich der Auflösungsgrenze der verwendeten AFM-Messspitze liegt.

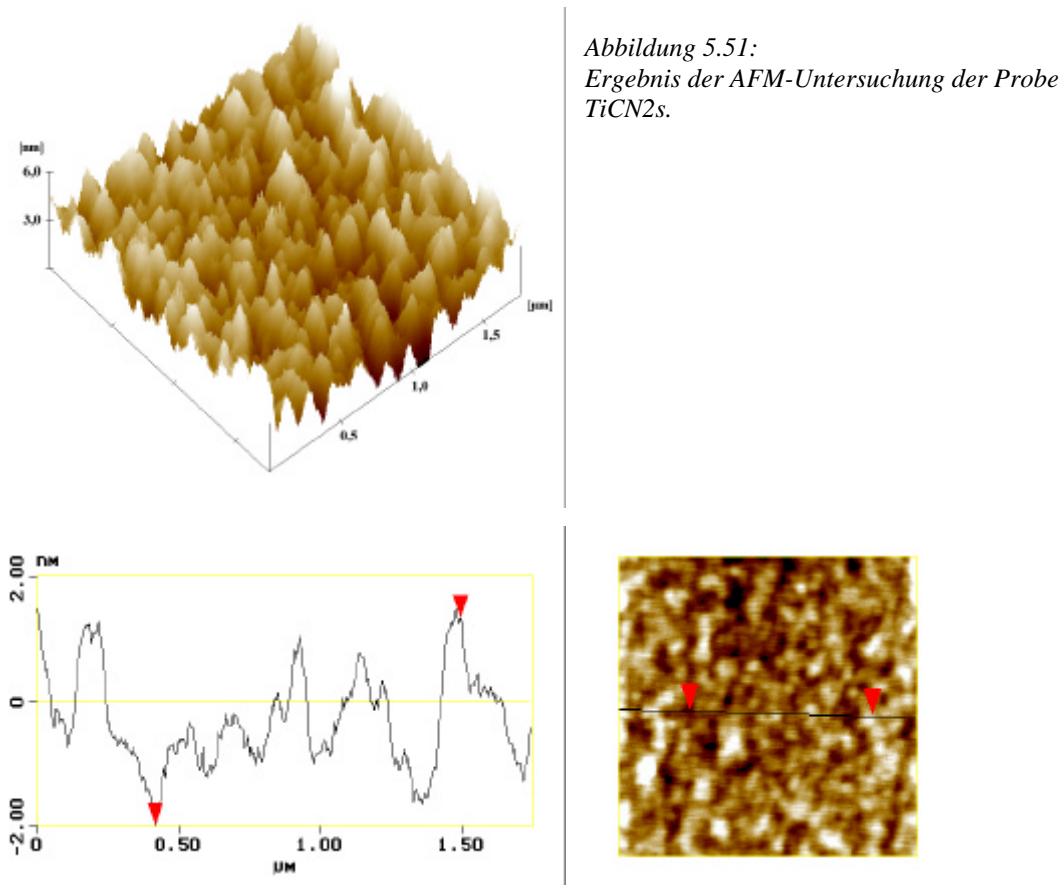
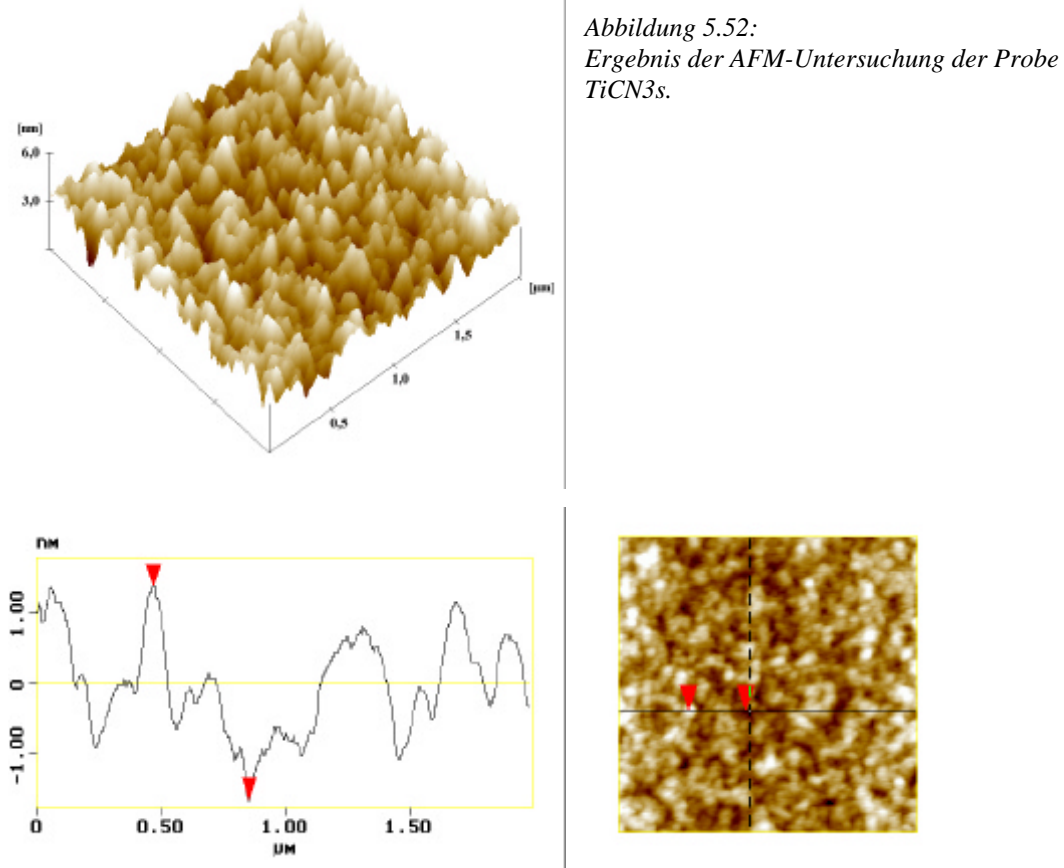


Tabelle 5.16: Kenngrößen der Schichtoberfläche aus der AFM-Messung (TiCNXs-Proben)

Probe	R_a [nm]	peak-to-valley [nm]
TiCN1s	0,118	1,045
TiCN2s	0,540	3,358
TiCN3s	0,328	3,011

Wie in den Abbildungen zu erkennen und in Tabelle 5.16 abzulesen ist, besitzen die TiCNXs-Proben eine sehr geringe Oberflächenrauigkeit unterhalb 1 nm. Diese Größenordnung konnte mittels des verwendeten REM nicht aufgelöst werden.

Das Ergebnis ist bei der Interpretation der tribologischen Untersuchung (des Reibungskoeffizienten) hilfreich, da eine niedrige Oberflächenrauigkeit oft die Voraussetzung für niedrige Reibungskoeffizienten ist.



5.2.5 Anwendungsorientierte Untersuchungen

5.2.5.1 Härte

Zu den allgemeinen Zusammenhängen zwischen der Härte und den Schichteigenschaften bzw. Prozessparametern siehe Abschnitt 5.1.5.1, S.117.

Das Ergebnis der Härtemessungen für die TiCNX-Proben ist in Abbildung 5.53 ersichtlich. Die Last betrug bei allen Messungen 10 mN.

Die TiCNX-Schichten erreichen Härtewerte (HU) zwischen ca. 3700 und 7000 MPa. Die Proben TiCN6 und TiCN8 zeigen die größten Härtewerte (7079 ± 241 MPa und 6735 ± 220 MPa), während TiCN2 die geringste Schichthärte aufweist (3713 ± 124 MPa). Die Härte der übrigen Proben liegt bei Werten von ca. 4500 - 5700 MPa.

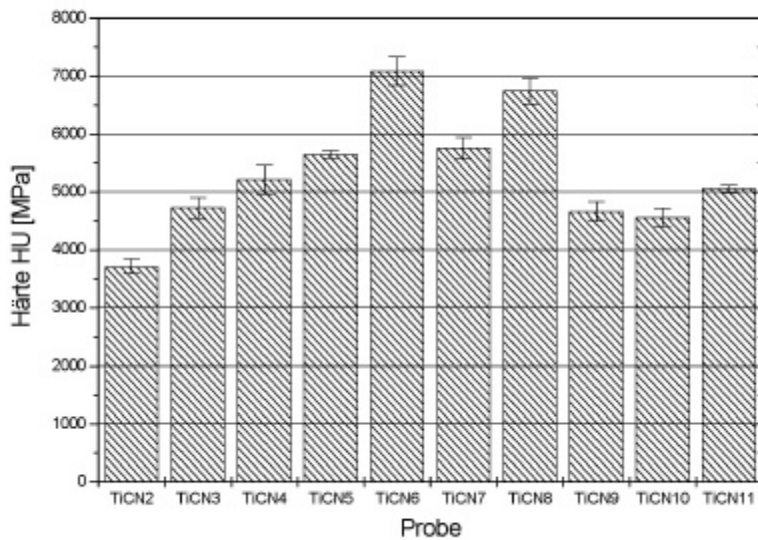


Abbildung 5.53: Härte HU der TiCNX-Proben. Die Breite des Fehlerbalkens entspricht der Standardabweichung des Härtewertes.

Vergleicht man das Ergebnis der Härtemessung mit den XRD-Spektren der Proben, so stellt man fest, dass die Härtewerte z.T. mit der Intensität der auftauchenden TiC-Reflexe korrelieren. Die härteste Probe TiCN6 weist die intensivsten Reflexe im XRD-Spektrum auf, die Probe TiCN8 mit dem zweithöchsten Härtewert zeigt ebenfalls relativ intensive Reflexe, während TiCN2 mit der deutlich geringsten Härte im Gegensatz dazu keine Reflexe von Kristalliten im Schichtmaterial zeigt. Daraus lässt sich schließen, dass eine größere Anzahl von TiC-Nanokristalliten in der Schicht eine höhere Härte zur Folge hat.

Anhand der Ergebnisse und der Prozessparameter lässt sich außerdem eine Abhängigkeit der Schichthärte vom Prozessdruck vermuten. Die härtesten Schichten TiCN6 und TiCN8 wurden bei einem I/A-Wert von 0,14 abgeschieden. Die Probe TiCN11 wurde ebenfalls mit einem I/A von 0,14 abgeschieden und zeigt zudem ähnlich intensive XRD-Reflexe, besitzt aber eine deutlich geringere Härte (5050 ± 67 MPa).

Trägt man die bei diesem I/A-Wert erzielten Härtewerte über dem Prozessgas-Partialdruck auf, ergibt sich der in Abbildung 5.54 dargestellte Verlauf. Die Schichthärte nimmt bei konstantem I/A mit steigendem Prozessdruck ab. Für die Proben mit einem I/A-Wert von 0,1 (TiCN4, TiCN3, TiCN9) und 0,05 (TiCN5, TiCN7, TiCN10) zeigt sich ein ähnlicher Verlauf. Darin besteht ein Unterschied zu den BCN-Schichten, womit deutlich wird, dass ein bestimmtes Verhalten immer nur für ein bestimmtes Schichtsystem gilt bzw. dass kein genereller Zusammenhang zwischen Härte und Schichteigenschaften zu finden ist, der für alle Systeme unter allen Bedingungen gültig ist.

Die Abhängigkeit der Schichthärte vom Prozessdruck lässt sich auf den Eigenspannungszustand der TiCN-Schichten zurückführen, der den Härtewert der Schicht beeinflussen und sich mit dem Prozessdruck (neben dem I/A-Wert) ändern kann. Über die Art und den Betrag der Schichteigenspannung der TiCN-Proben kann im Rahmen dieser Arbeit keine Aussage gemacht

werden. Es lässt sich daraus lediglich feststellen, dass ein hoher Prozessgasdruck bei $I/A = \text{const.}$ tendenziell niedrigere Schichthärten zur Folge hat.

Ein Grund für die unterschiedlichen Härtewerte könnte jedoch auch eine vom Prozessdruck abhängige Mikrostruktur der Schichten sein, wie sich anhand der Proben TiCN8 und TiCN11 zeigen lässt (siehe REM-Aufnahmen in Abschnitt 5.1.4.3). Weiterhin lässt sich auch hier wie bei den BCN-Schichten zeigen, dass eine ausgeprägte kolumnare Struktur (TiCN11) geringere Härtewerte zeigt als ein feinglobuläres Gefüge (TiCN8).

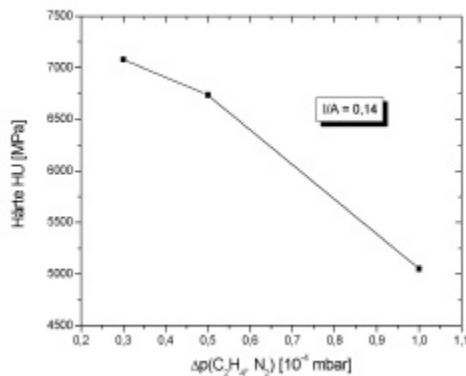


Abbildung 5.54:
Abhängigkeit der Schichthärte der TiCN-Schichten vom Prozessgas-Partialdruck.

Anhand der Zusammensetzung der TiCN-Schichten lassen sich im Gegensatz zu den BCN-Schichten keine konkreten Aussagen über einen Zusammenhang mit der Schichthärte machen. Es ist keine Abhängigkeit vom Ti-Gehalt oder Ti/C-Verhältnis in den Schichten erkennbar. Auch zwischen den Eigenschaften der in den Raman-Spektren auftretenden Kohlenstoffphase und der Schichthärte ist kein direkter Zusammenhang zu finden.

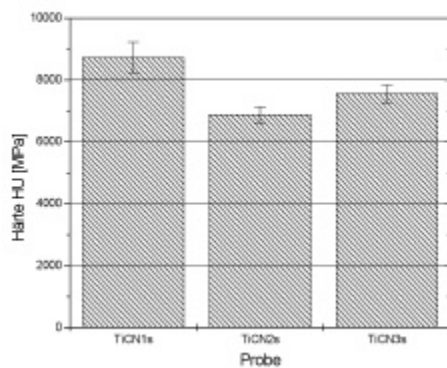


Abbildung 5.55: Härte HU der TiCNXs-Proben. Die Breite des Fehlerbalkens entspricht der Standardabweichung des Härtewertes.

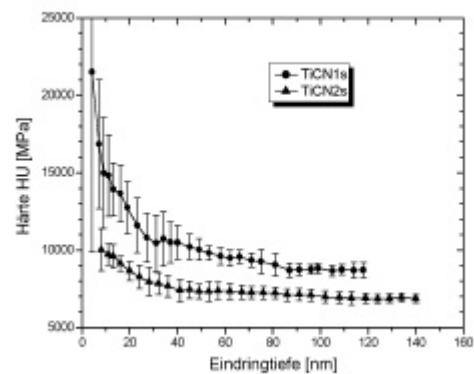


Abbildung 5.56: Härte HU in Abhängigkeit von der Eindringtiefe des Indenters (Vickers-Pyramide).

Die Härtewerte der drei TiCNXs-Proben sind in Abbildung 5.55 abzulesen. Bei der Messung der Proben TiCN1s und TiCN2s wurde mit 10 mN gearbeitet. Die Probe TiCN3s wurde

aufgrund ihrer geringen Schichtdicke mit einer Last von 5 mN gemessen. Die Eindringtiefe bei der Messung erreichte dennoch ungefähr den Wert der Schichtdicke (ca. 80 nm), so dass das Ergebnis dieser Messung nur z. T. die tatsächliche Schichthärte wiedergibt, da der Einfluss der Substrathärte eine Rolle spielt. Der Wert von ca. 7750 MPa liegt jedoch noch deutlich über der Substrathärte von 6944 ± 253 MPa.

Die TiCNXs-Schichten zeigen Härtewerte (HU) von ca. 6800 bis 8700 MPa. Die Probe TiCN1s weist den höchsten Härtewert aller Schichten dieser Arbeit im System Ti-C-N auf (8722 ± 497 MPa). In der Abbildung 5.56 ist als Beispiel der typische Verlauf der Härte mit zunehmender Eindringtiefe für die Proben TiCN1s und TiCN2s dargestellt. Man erkennt deutlich, dass die Härtewerte über die erreichte Eindringtiefe ab ca. 40 nm nahezu konstant verlaufen und damit keine gravierende Tiefenabhängigkeit der Schichthärte gegeben ist.

Die gegenüber den TiCNX-Proben höheren Härtewerte der TiCNXs-Proben lassen sich auf den höheren Stickstoffanteil und die damit verbundene Anwesenheit von TiN und TiCN neben TiC in diesen Schichten zurückführen. Die relativ geringe Kristallinität (verursacht durch das Ionenbombardement mit hohem I/A) im Vergleich zu den TiCNX-Proben führt allerdings nur zu einer relativ geringen Steigerung der Härte gegenüber diesen. Die härteste Probe TiCN1s zeigt im XRD-Spektrum einen schmalen, intensiven Reflex einer metallischen Ti-Phase. Diese könnte ihren Ursprung in kristallinen Titanausfällungen an den Korngrenzen haben, durch die sich eine Druckspannung ausbilden bzw. erhöhen und dadurch die Härte ansteigen kann.

Die Härtewerte der TiCNXs-Proben lassen sich mit dem Verhältnis Ti/C bzw. dem C-Gehalt des Schichtmaterials in Verbindung bringen. Für TiCN1s bzw. TiCN2s und TiCN3s ist Ti/C 2,6 bzw. 1,7 und 2, der C-Gehalt beträgt 15 at.% bzw. 20 at.% und 13 at.%. Die Härtewerte steigen also mit größerem Ti/C-Verhältnis bzw. fallen mit höherem C-Gehalt. Das liegt vermutlich daran, dass sich durch einen höheren Kohlenstoffanteil ein größerer Anteil einer „weichen“ Kohlenstoffphase bildet. Das ist auch an der Kohlenstoffbande im Raman-Spektrum der Schichten zu erkennen, wo die Probe TiCN2s die größte Intensität des G-Peaks besitzt.

5.2.5.2 Reibungskoeffizient

Um das tribologische Verhalten der TiCN-Schichten etwas näher zu charakterisieren, wurde das Reibungsverhalten der Schichten mit dem ball-on-disc Verfahren untersucht (siehe 4.5.1.2). Die Versuchsbedingungen bei der Messung der TiCNX-Schichten sind in Tabelle 5.17 angegeben.

In Abbildung 5.57 sind die aus der gemessenen Reibkraft berechneten Reibungskoeffizienten der TiCNX-Proben im Vergleich dargestellt. Der angegebene Wert für μ entspricht dem durchschnittlichen (mittleren) Reibungskoeffizienten der jeweiligen Probe nach der anfänglichen Einlaufphase.

Die messbaren TiCNX-Schichten zeigen keine großen Unterschiede und weisen Reibungskoeffizienten in einem Bereich von ca. 0,14 bis 0,19 auf.

Die Werte variieren nur geringfügig und bewegen sich in einem relativ kleinen Bereich. Sie liegen größtenteils unter denen der BCN-Schichten und zeigen ein tendenziell reziprokes Verhalten bezüglich der Härtewerte. D.h. die Proben mit höherem Härtewert (z.B. TiCN6, TiCN7, TiCN8) zeigen niedrige Reibungskoeffizienten und umgekehrt (z.B. TiCN9, TiCN10, TiCN11). Der Schmiereffekt der Kohlenstoffphase in den Schichten spielt keine dominierende Rolle.

Tabelle 5.17: Versuchsparameter bei der Messung des Reibungskoeffizienten (TiCNX-Schichten)

Durchmesser der Kugel	6 mm
Radius der Reibspur	2,5 mm
Material des Gegenkörpers (Kugel)	100Cr6
Normalkraft	5 N
Reibgeschwindigkeit	0,03 m/s
Rel. Feuchte	49-63 %
Rotationsfrequenz	120 U/min (2 Hz)
Temperatur	28-32 °C
Umgebungsmedium	Luft
Versuchsdauer	700-3600 s
Zwischenstoff	–

Bei der in den Abbildungen nicht genannten Probe TiCN1 konnte aufgrund von Adhäsionsproblemen keine Messung von μ erfolgen. Die Schicht löste sich kurze Zeit nach Versuchsbeginn infolge der Beanspruchung ab. Der Grund dafür ist zum einen unzureichende Adhäsion am Interface bedingt durch fehlendes Ionenstrahlmischen zu Beginn der Beschichtung und zum anderen die geringe Schichtdicke von ca. 200 nm.

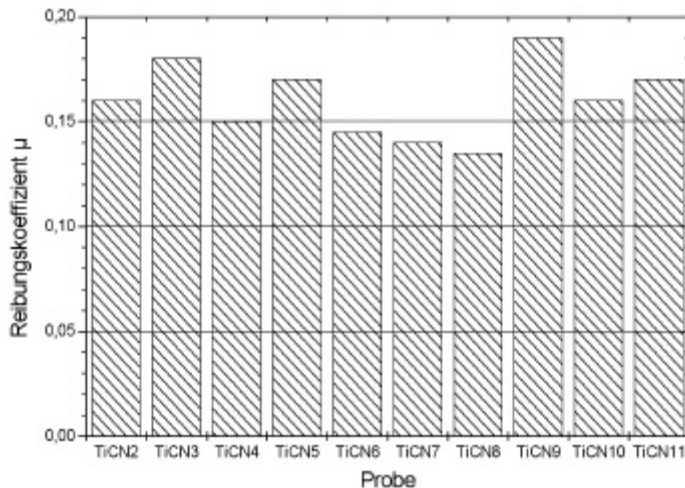


Abbildung 5.57: Mittlere Reibungskoeffizienten der TiCNX-Schichten (nach der Einlaufphase). Von der Probe TiCN1 konnte kein Wert bestimmt werden (siehe Text).

In Abbildung 5.58 ist die Testzeit bis zum Versagen der Schicht für die gemessenen Proben im Vergleich dargestellt. Die Hälfte der Proben, unter ihnen auch diejenigen mit den kleinsten Reibungskoeffizienten (TiCN6, TiCN7 und TiCN8), weisen eine Schicht-Standzeit auf, die über der Versuchsdauer liegt.

Die übrigen Schichten versagen früher. Bei Probe TiCN2 handelt es sich um eine Aufdampfschicht, die eine nicht ausreichende Adhäsion besitzt, um der Beanspruchung des Tribotests standzuhalten. Die Probe TiCN5 besitzt einen hohen Sauerstoffgehalt >50 at.%, was die verkürzte Standzeit der Schicht z.T. durch die Bildung von Titanoxiden erklären könnte,

denn auch die ebenfalls früher versagenden Proben TiCN9, TiCN10 und TiCN11 zeigen hohe Sauerstoffkonzentrationen von ca. 40-50 at.%. Des Weiteren besitzen sie relativ niedrige Härtewerte. Die Standzeit der Proben TiCN9, TiCN10 und TiCN11 korreliert nämlich mit dem I/A-Wert bei der Abscheidung, was auf kompaktere Schichten mit zunehmendem I/A zurückzuführen ist.

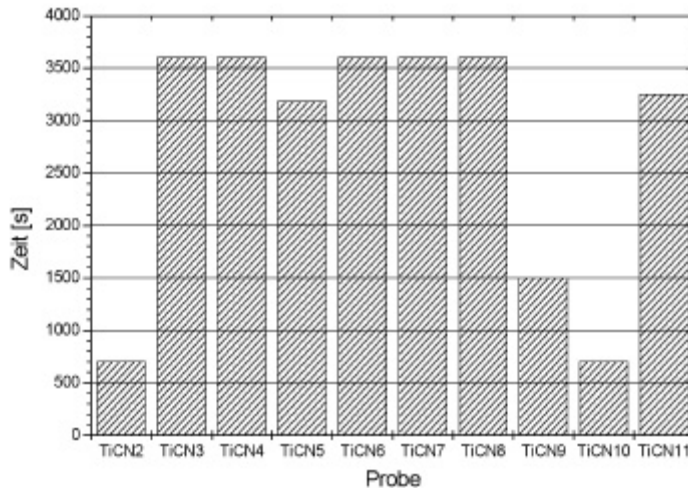


Abbildung 5.58:
Testzeit bis zum Versagen der TiCNX-Schichten (Zeitpunkt, nach dem keine Schutzwirkung mehr vorhanden ist).

Als typische Beispiele für die Veränderung des Reibungskoeffizienten in Abhängigkeit der Testzeit sind in Abbildung 5.59 die Messungen der Proben TiCN3, TiCN7 und TiCN10 gezeigt. Bei Probe TiCN10 ist ein Schichtversagen nach ca. 700 s zu erkennen, während TiCN3 und TiCN7 unterschiedliche, aber relativ konstante Reibungskoeffizienten besitzen und die Schichten nach Ablauf der Versuchsdauer noch intakt sind.

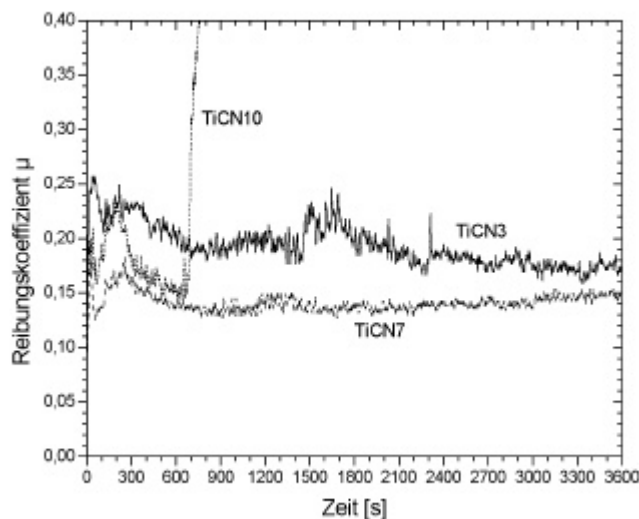


Abbildung 5.59:
Verlauf des Reibungskoeffizienten der TiCNX-Schichten bei zunehmendem Verschleiß am Beispiel der Proben TiCN3, TiCN7 und TiCN10.

Dass die TiCNX-Proben trotz kleinerer Härtewerte das bessere Verschleißverhalten gegenüber den BCN-Proben aufweisen, kann durch die in den TiCNX-Proben vorliegende graphitische Kohlenstoffphase erklärt werden, da sie durch ihre Wirkung als Festschmierstoff zu kleineren Reibungskoeffizienten und längeren Standzeiten der Schichten führt. Ein weiterer Grund könnte

eventuell sein, dass in den TiCN- im Vergleich zu den BCN-Schichten eine geringere Eigenspannung vorliegt.

Die Versuchsbedingungen bei der Messung der TiCNXs-Proben sind in Tabelle 5.18 angegeben. Aufgrund der Probengröße musste hier ein kleinerer Radius von 1 mm für die Reibspur verwendet werden, so dass folglich eine höhere Rotationsfrequenz für die bei allen Tribotests dieser Arbeit eingestellten Reibgeschwindigkeit von 0,03 m/s notwendig ist, was erfahrungsgemäß zu etwas niedrigeren Messwerten führt. Diese Parameteränderung wirkt jedoch deutlich geringer als die Differenz der μ -Werte der TiCNX- und TiCNXs-Proben.

Tabelle 5.18: Versuchsparameter bei der Messung des Reibungskoeffizienten (TiCNXs-Schichten)

Durchmesser der Kugel	6 mm
Kreisradius	1 mm
Material des Gegenkörpers	100Cr6
Normalkraft	5 N
Reibgeschwindigkeit	0,03 m/s
Rel. Feuchte	45 %
Rotationsfrequenz	287 U/min (4,8 Hz)
Temperatur	32 °C
Umgebungsmedium	Luft
Versuchsdauer	600-3000 s
Zwischenstoff	–

Die ermittelten Reibungskoeffizienten der TiCNXs-Proben sind in Abbildung 5.60 dargestellt. Die Schichten zeigen im Vergleich zu den TiCNX-Proben sehr niedrige Reibungskoeffizienten von ca. 0,05-0,065. Zur Erklärung dieser Werte kann das Ergebnis der AFM-Messung herangezogen werden, bei der eine Oberflächenrauigkeit (R_a) der Schichten von ca. 0,5 nm und darunter festgestellt wurde. Bei diesen Proben liegt demzufolge ein sehr feinkörniges Schichtmaterial vor (das mittels REM nicht aufzulösen war), was beim Durchreiben der Schicht für gute Gleiteigenschaften sorgt und somit auch den Verschleiß der Schicht niedrig hält. Die geringfügig unterschiedlichen Werte des Reibungskoeffizienten korrelieren in reziproker Weise mit dem Kohlenstoffgehalt der Schichten, was wiederum an dessen Schmierungeffekt liegt.

In Abbildung 5.61 ist die Testzeit bis zum Versagen der Schicht für die gemessenen Proben im Vergleich dargestellt. Die Schichten TiCN1s und TiCN2s überstehen die Versuchsdauer (erwartungsgemäß) ohne Schichtversagen, während TiCN3s aufgrund der sehr geringen Schichtdicke von etwa 80 nm nach ca. 5 min durchgerieben ist (vgl. Abbildung 5.62). Bemerkenswert ist, dass diese äußerst dünne Schicht bei der vorliegenden Beanspruchung über eine relativ lange Zeitspanne ihre Schutzwirkung behält und sich nicht ablöst. Hier spielt der hohe I/A-Wert von 0,6 die entscheidende Rolle, da die Adhäsion der Schicht durch stärkeres Interfacemischen erhöht wird. Außerdem soll noch erwähnt werden, dass die Schichtdicke von TiCN1s und TiCN2s nur ca. 50 % derjenigen der TiCNX-Proben beträgt. Dies spricht ebenfalls für eine gute bis sehr gute Bewertung der Verschleißigenschaften der TiCNXs-Proben.

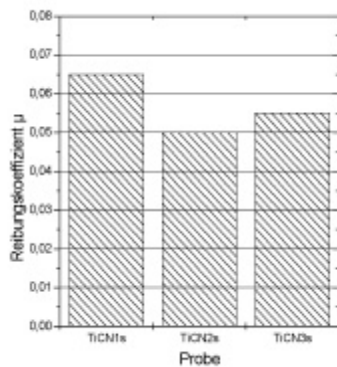


Abbildung 5.60: Mittlere Reibungskoeffizienten der TiCNXs-Schichten (nach Durchlaufen der Einlaufphase).

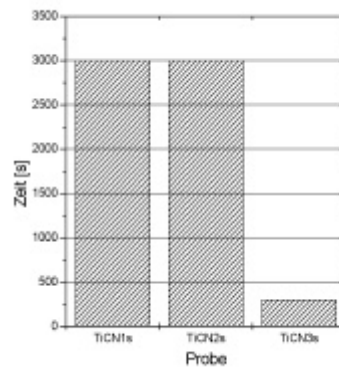


Abbildung 5.61: Testzeit bis zum Versagen der TiCNXs-Schichten (Zeitpunkt, nach dem keine Schutzwirkung mehr vorhanden ist).

In Abbildung 5.61 ist die Veränderung des Reibungskoeffizienten in Abhängigkeit der Testzeit gezeigt. Bei Probe TiCN3s ist deutlich das vollständige Durchreiben der Schicht nach ca. 300 s zu erkennen. Während Probe TiCN1s über die gesamte Versuchsdauer einen annähernd konstanten Reibungskoeffizienten besitzt, zeigt TiCN2s eine plötzliche Abweichung vom relativ konstanten Wert.

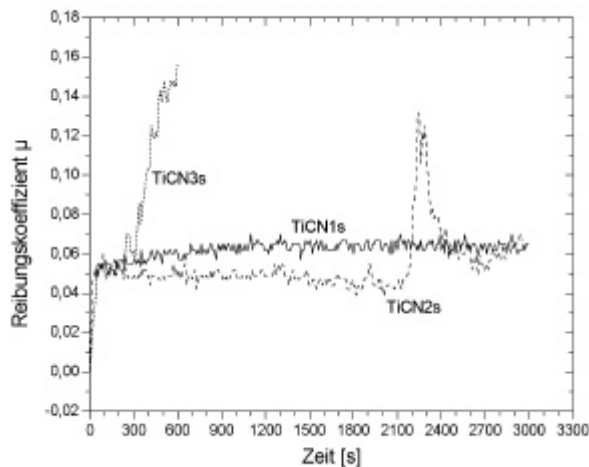


Abbildung 5.62: Verlauf des Reibungskoeffizienten der TiCNXs-Schichten bei zunehmendem Verschleiß (siehe Bemerkungen im Text).

Diese korreliert mit einem kurzzeitigen Ausfall des (Stickstoff-)Ionenstrahls während des Beschichtungsprozesses. Dadurch wird das aufwachsende Schichtmaterial nicht mehr mit Ionen beschossen und es gelangt zudem kein Stickstoff in die Schicht. Die Folge ist eine nur aufgedampfte Zwischenschicht (Ti, C) im der Ausfallzeit entsprechenden Schichtabschnitt, die die Ursache für den starken Anstieg von μ ist. Das Ergebnis der RBS- bzw. NRA-Messung in Abschnitt 5.2.2.2 bzw. 5.2.2.3 bestätigt das Stickstoffdefizit, es wurde eine höhere Titan- bzw. deutlich geringere Stickstoffkonzentration in diesem Schichtabschnitt festgestellt.

Abschließend lässt sich feststellen, dass die TiCNXs-Proben das günstigste Verschleißverhalten aller TiCN-Schichten zeigen. Die Ursache dafür liegt zum einen an der gegenüber den TiCNX-

Proben größerer Härte und zum anderen am feinkörnigen Schichtaufbau, der gute Gleiteigenschaften der Schicht bewirkt. Desweiteren wird deutlich, dass der Stickstoffanteil im Schichtmaterial der TiCN_x-Proben für die niedrigen Reibwerte bzw. das gute Verschleißverhalten mit verantwortlich ist.

5.2.5.3 Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit der untersuchten TiCN-Schichten ist durchweg hoch, so dass man diesen Schichtmaterialien auch aufgrund dieser Messung metallischen Charakter zuschreiben kann. Die gemessenen Widerstandswerte liegen im Bereich von ca. 40Ω bis 370Ω. Es ist eine geringe Abhängigkeit von der Elementzusammensetzung zu erkennen. Den niedrigsten Wert zeigt die Probe TiCN6 (42% Ti, 23% C, 34% O) den höchsten Wert TiCN10 (32% Ti, 17% C, 49% O). Allgemein kann man sagen, dass bei größer werdendem Verhältnis (Ti+C)/O der Widerstand der Schicht sinkt. Dies liegt daran, dass Ti und TiC leitfähig sind, eventuell in der Schicht vorliegendes TiO₂ oder Ti₂O₃ dagegen nicht. Bei diesen Betrachtungen bleibt die Schichtdicke jedoch unberücksichtigt.