

Lukas Gröner

**Untersuchungen zur Synthese und
Mikrostruktur von Ti_2AlN -Dünnschichten
sowie deren Schutzwirkung auf ferritische
Stähle**

Fraunhofer-Institut für
Werkstoffmechanik IWM

Fraunhofer IWM Forschungsberichte
Band 24

Untersuchungen zur Synthese und
Mikrostruktur von Ti_2AlN -Dünn-
schichten sowie deren Schutzwirkung
auf ferritische Stähle

Lukas Gröner

FRAUNHOFER VERLAG

Kontaktadresse:

Fraunhofer-Institut für
Werkstoffmechanik IWM
Wöhlerstraße 11
79108 Freiburg
Telefon 0761 5142-0
info@iwf.fraunhofer.de
www.iwf.fraunhofer.de

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

ISBN (Print): 978-3-8396-1619-2

D 25

Zugl.: Freiburg, Univ., Diss., 2020

Druck: Mediendienstleistungen des
Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB, Stuttgart

Für den Druck des Buches wurde chlor- und säurefreies Papier verwendet.

© by **FRAUNHOFER VERLAG**, 2020

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB
Postfach 80 04 69, 70504 Stuttgart
Nobelstraße 12, 70569 Stuttgart
Telefon 07 11 9 70-25 00
Telefax 07 11 9 70-25 08
E-Mail verlag@fraunhofer.de
URL <http://verlag.fraunhofer.de>

Alle Rechte vorbehalten

Dieses Werk ist einschließlich aller seiner Teile urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die über die engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes hinausgeht, ist ohne schriftliche Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Dies gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen sowie die Speicherung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen und Handelsnamen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass solche Bezeichnungen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und deshalb von jedermann benutzt werden dürften. Soweit in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z.B. DIN, VDI) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden ist, kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen.

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der
Technischen Fakultät der
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau

**Untersuchungen zur Synthese und
Mikrostruktur von
Ti₂AlN-Dünnschichten sowie deren
Schutzwirkung auf ferritische Stähle**

Lukas Gröner

27. Mai 2020



Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau
Technische Fakultät
Institut für Mikrosystemtechnik

Dekan

Prof. Dr. Hannah Bast

Referenten

Prof. Dr. Chris Eberl

Prof. Dr. Harald Hillebrecht

Datum der Promotion

13. Februar 2020

Abstract

MAX phase materials are nanolaminated ternary nitrides and carbides possessing a unique set of properties, which combine both metallic and ceramic features. On the one hand the metallic properties are represented by electrical and thermal conductivity as well as a plasticity at high temperatures, which allows for a machineability and damage tolerance. On the other hand the ceramic properties are indicated by a pronounced thermal-shock and oxidation resistance. The latter is achieved for Al containing MAX phases particularly, due to the formation of a dense α -Al₂O₃ oxide scale at the surface, which prevents further oxidation of the material. However, thin film properties vary strongly with the microstructure and therefore with the applied method of synthesis.

In this work Ti₂AlN as a prominent MAX phase was chosen to investigate the potential as a protective coating on ferritic stainless steel. Therefore an appropriate deposition method in terms of a multi-layered physical vapor deposition of Ti and AlN was developed to form the MAX phase structure with a desired microstructure. It could be shown that the synthesis leads to a polycrystalline Ti₂AlN thin film with a preferential {000 ℓ } orientation. By applying double layers with increasing thickness of Ti/AlN during the deposition an, increase in the degree of the {000 ℓ } texture was detected. These coatings were deposited on technologically relevant substrates like ferritic steels thereafter, to investigate the reliability as protective coatings against corrosion and as a diffusion barrier.

To determine the protective effect on the underlying substrate oxidation test were performed at 700 °C in a muffle furnace. It was found, that oxidation of the surface is limited to a depth of max. 200 nm in the first 100 h. The comparison to theoretical oxidation models suggests a growth mode of the oxide layer, which is limited by the diffusion of oxygen through a dense oxide layer and follows the kinetic of $\propto t^{1/4}$. Subsequent characterizations of the mechanical properties, using nanoindentation and scratch tests, exhibited no detrimental effects like spallation of the oxide layer. However, the formation of Kirkendall pores were observed at the steel-Ti₂AlN interface during the oxidation process.

In order to investigate the Ti₂AlN coatings suitability as diffusion barrier the diffusion of hydrogen and chromium was investigated. To characterize the diffusion of hydrogen a permeation testing setup was constructed, which is capable of determining the effect of a coating material and the diffusion coefficients of the membranes material. The investigations on the permeation reduction of Ti₂AlN coatings showed, that the deposition of ~ 2 μ m thick coating reduce the permeation of a factor of ~ 50 . The relatively small reduction was assigned to the formation of cracks in

the coating. After a subsequent oxidation of the membrane a healing of the cracks yielded a permeation reduction of a factor of ~ 3500 .

The findings demonstrate the suitability of Ti_2AlN as protective coatings on ferritic stainless steel in oxidizing atmospheres up to 700°C . The positive impact of the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ oxide scale on the hydrogen permeation reduction are promising for an application in the field of hydrogen electrolysis and fuel cell technology.

Nomenklatur

Abkürzungen

AFM	Rasterkraftmikroskop (engl. <i>atomic force microscopy</i>)
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (engl. <i>chemical vapor deposition</i>)
CTE	Thermischer Ausdehnungskoeffizient (engl. <i>coefficient of thermal expansion</i>)
DC	Gleichspannung
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DL	Doppellage
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl. <i>differential scanning calorimetry</i>)
EBSD	Elektronenrückstreubeugung (engl. <i>electron backscatter diffraction</i>)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>)
GIXRD	Röntgendiffraktometrie unter streifendem Einfall (engl. <i>grazing incidence X-ray diffraction</i>)
HF	Hochfrequenz
HS	Haftschicht
IGP	Ionengetterpumpe
MF	Mittelfrequenz
MFC	Massendurchflussregler (engl. <i>mass flow controller</i>)
ML	Multilage
PRF	Permeationsreduktionsfaktor
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung (engl. <i>physical vapor deposition</i>)
QMS	Quadrupol-Massenspektrometer
REM	Rasterelektronenmikroskop
TGO	Thermisch gewachsene Oxide (engl. <i>thermal grown oxides</i>)
TMP	Turbomolekularpumpe
SOFC	Festoxid-Brennstoffzelle (engl. <i>solid oxide fuel cell</i>)
UHV	Ultra-Hochvakuum
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)

XRD Röntgendiffraktometrie (engl. *X-ray diffraction*)

Formelzeichen

a	Netzebenenabstand
c	Gitterkonstante der Elementarzelle
C	Konzentration
d	Dicke der Probe/Membran bestehend aus Substrat (d_1) und Schicht (d_2) mit $d = d_1 + d_2$
D	Diffusionskoeffizient
D_{eff}	Effektive Diffusionskoeffizient
E_B	Aktivierungsenergie
EIT	Elastisches Eindringmodul
F_N, F_T	Normalkraft, Transversalkraft
Γ	Halbwertsbreite
HIT	Eindringhärte
j_{ss}	Permeationsstrom im Gleichgewichtszustand
$j(\tau)$	Permeationsstrom der normierten Zeit
k_p	Wachstumsrate
k_B	Boltzmannkonstante
L	Zeitverzögerung (engl. <i>time-lag</i>)
λ	Wellenlänge
ν	Frequenz
ω	Schwingungsfrequenz
p	Druck
p_i	Partialdruck des Gases i
P	Permeationskoeffizient
PRF	Permeationsreduktionsfaktor
S	Wasserstofflöslichkeitskoeffizient
T	Temperatur
Θ	Beugungswinkel
TC	Texturkoeffizient
t_F	Fouriercharakteristische Zeit
U_K	Kathodenspannung
Q_r	Reaktivgasfluss
Q_i	Inertgasfluss

Inhaltsverzeichnis

Abstract	i
Nomenklatur	iii
1 Einführung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Gliederung	2
2 Grundlagen und Stand der Forschung	5
2.1 $M_{n+1}AX_n$ -Phasen	5
2.1.1 Chemie und Struktur der MAX-Phasen	7
2.1.2 Materialeigenschaften der MAX-Phasen	9
2.1.3 Anisotropie der MAX-Phasen	11
2.2 Das System Ti-Al-N	11
2.3 Abscheidung dünner Schichten	14
2.3.1 Physikalische Gasphasenabscheidung	14
2.3.2 Dünnschichtwachstum	19
2.3.3 Multilagenabscheidung zur Synthese von MAX-Phasen	20
2.4 Oxidationsbeständigkeit dünner MAX-Phasen-Schichten	21
2.4.1 Oxidationsmechanismen von Ti_2AlN	22
2.4.2 Kinetik der diffusionsgesteuerten Oxidation	23
2.5 Permeation von Wasserstoff	23
2.5.1 Diffusionslimitierende Permeation	25
2.5.2 Permeation im thermischen Gleichgewicht	26
2.5.3 Transiente Permeation	27
2.5.4 H_2 -Diffusion in MAX-Phasen-Materialien	28
3 Experimentelles	31
3.1 PVD-Anlage	31
3.2 Charakterisierungsmethoden dünner Schichten	32
4 Zielsetzung und Vorgehensweise	45
5 Entwicklung und Aufbau eines H_2-Permeationsprüfstands	49
5.1 Aufbau eines H_2 -Permeationsprüfstands	49
5.2 Messmethodik	53
5.2.1 D_2 -Permeation im thermischen Gleichgewicht	53

5.2.2	Bestimmung von Diffusionskoeffizienten	54
5.2.3	Isotopeneffekt der Diffusion	55
5.3	Verifikation des Prüfstands	55
6	Einfluss einer Multilagensynthese von Ti_2AlN auf die Mikrostruktur	57
6.1	Abscheidung eines Ti/AlN-Multilagensystems	58
6.1.1	Reaktives Sputtern mit Leistungsregelung	59
6.1.2	Reaktives Sputtern mit Spannungsregelung	61
6.2	Interdiffusion und Synthese von Ti_2AlN	61
6.2.1	Variation der Haftschrift	65
6.2.2	Einfluss der Synthesetemperatur auf Ti_2AlN -Phasenbildung .	66
6.2.3	Analyse der Mikrostruktur nach Synthese der Ti_2AlN -Phase .	69
6.2.4	Einfluss der Doppellagendicke auf die Mikrostruktur	71
6.2.5	Einfluss der Doppellagendicke auf mechanische Eigenschaften .	75
6.3	Diskussion und Zusammenfassung	77
7	Untersuchungen zur Oxidationsbeständigkeit dünner Ti_2AlN-Schichten	87
7.1	Auslagerung beschichteter Stahlproben	88
7.2	Einfluss der TGOs auf mechanische Schichteigenschaften	96
7.2.1	Härte und E-Modul nach Auslagerung	96
7.2.2	Schichthaftung nach Auslagerung	97
7.2.3	Ritztests nach Auslagerung	101
7.3	Diskussion und Zusammenfassung	104
8	Diffusionsverhalten in Ti_2AlN-Schichten	111
8.1	Einfluss der DL-Dicke auf D_2 -Permeation	111
8.2	Einfluss der TGOs auf D_2 -Permeation	114
8.3	Substitutionelle Diffusion von Cr in Ti_2AlN -Schichten	116
8.3.1	Probendesign	116
8.3.2	Ergebnisse zur Cr-Diffusion	117
8.4	Diskussion und Zusammenfassung	120
9	Fazit und Ausblick	125
A	Anhang	129
A.1	Multilagen-Synthese anderer MAX-Systeme am Beispiel von Ti_2AlC .	129
A.1.1	Abscheidung von $TiC_{0,5}$ -Al-Multilagen	129
A.1.2	Interdiffusion und Synthese von Ti_2AlC	129
A.2	Ergebnisse aus Kooperationen	132
A.2.1	Beschichtung von ferritischen SOFC Interkonnektorbauteilen (IEK-1 FZ Jülich)	132
A.2.2	Beschichtung von TiAl als Oxidationsschutzschicht (DECHE- MA)	133
	Abbildungsverzeichnis	135

Tabellenverzeichnis	141
Literaturverzeichnis	143
Danksagung	157

1 Einführung

1.1 Motivation

Die aktuelle Notwendigkeit großer Einsparungen bei der Erzeugung von CO₂ kann langfristig bei einer regenerativen Energieversorgung nur über eine intelligente Sektorkopplung erfolgen. Dabei muss die Erzeugung von Strom aus Wind-, Solar- und Biogasanlagen intelligent genutzt, verteilt und gespeichert werden. Aktuell werden etwa 5,5 TWh jährlich aufgrund lokaler Netzengpässe abgeregelt [1]. Dies entspricht bereits ca. 1% des jährlichen Stromverbrauchs in Deutschland und die Menge des abgeregelteten Stromes wird mit dem Ausbau der regenerativen Energiesysteme weiter ansteigen [2]. Daher ist eine effiziente Speicherung elektrischer Energie durch eine Konversion in synthetische Brennstoffe erforderlich. Diese Technologie wird allgemein durch den Begriff „Power-to-X“ bezeichnet. Speziell die Erzeugung von Wasserstoff bietet ein großes Potential um überschüssige Energie aus regenerativen Quellen zu speichern, damit diese in „Dunkelflauten“ wieder genutzt werden kann. Ein großer Vorteil der Technologie besteht in der möglichen Nutzung der vorhandenen Infrastruktur durch Gasnetze und Gaskraftwerke, welche auch eine direkte Verbrennung von Wasserstoff erlauben. Eine weitere Möglichkeit bietet die ReSOC-Technologie (ReSOC, engl. *reversible solid oxide electrochemical cell*), welche einerseits über Elektrolyse Wasserstoff bzw. Methan erzeugen und andererseits diesen wieder emissionsfrei in der Brennstoffzelle verbrennen kann [3]. Die hohen Temperaturen bei der Verbrennung von Wasserstoff in Gaskraftwerken und Brennstoffzellen führen zusammen mit einem Wasserstoffeintrag zu einem Entwicklungsbedarf der aktuell verwendeten Materialien. Die Steigerung der Lebensdauer auch durch die Anwendung neuer Materialien und geeigneter Schutzschichten ist daher für den Erfolg einer „Power-to-Gas“-basierten Energiewende unumgänglich.

In materialwissenschaftlichen Publikationen werden MAX-Phasen-Materialien oft als vielversprechend in Bezug auf Hochtemperaturanwendungen aufgeführt. Diese ternären Nitride und Carbide mit der Stöchiometrie $M_{n+1}AX_n$ wurden im Jahre 2000 als neue Materialklasse von M.W. Barsoum et al. wiederentdeckt und als revolutionäre Materialien mit einzigartigen Eigenschaften beschrieben. Prominente Beispiele dieser Materialien sind Ti₂AlN, Ti₂AlC, Cr₂AlC und Ti₃SiC₂. Aufgrund der Struktur und der Zusammensetzung konnten gleichzeitig metallische und keramische Eigenschaften nachgewiesen werden, welche sich in dem geringen Gewicht, einer hohen Steifigkeit, einer hohen Beständigkeit gegenüber thermischer Schocks, einer guten elektrischen und thermischen Leitfähigkeit sowie einer hohen Schadens-

toleranz niederschlagen. Zudem konnte sowohl eine hohe Oxidationsbeständigkeit von $>1300^\circ\text{C}$ als auch eine gute Zerspanbarkeit festgestellt werden. Daher wurden von M.W. Barsoum et al. zahlreiche potentielle Anwendungsfelder aufgeführt. Hinzu kommt, dass aufgrund der guten Verfügbarkeit der elementaren Bestandteile der MAX-Phasen, diese prinzipiell kostengünstiger sind als andere leitfähige Keramiken, welche meist seltene Erden wie Lanthan enthalten (z.B. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ für herkömmliche SOFC-Interkonnectoren [4]). Dadurch steigt die Anzahl an Publikationen zu MAX-Phasen jährlich stetig an, wobei oft neue MAX-Phasen-Systeme, neue Synthesemethoden oder Materialeigenschaften in Form von Schadenstoleranz und Oxidationsstabilität präsentiert werden. Heute können MAX-Phasen entweder als Vollmaterialien oder als dünne Schichten über eine Vielzahl an Methoden hergestellt werden. Dennoch sind diese Materialien kaum in der Anwendung zu finden. Eine Ursache besteht vermutlich in der komplexen Struktur der Materialien, da diese nur unter großem Aufwand bei der Herstellung zuverlässig reproduziert werden kann. Denn die Materialeigenschaften variieren stets mit der Herstellungsmethode sowie der Mikrostruktur und der Phasenreinheit.

Mikrostrukturen können bei der Abscheidung dünner Schichten mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (PVD) gezielt eingestellt werden und damit deren Einfluss auf die Schichteigenschaften untersucht werden. In der Literatur konnte gezeigt werden, dass speziell bei der Synthese von MAX-Phasen über die Abscheidung eines Multilagensystems und einem nachträglichen Tempern auch auf polykristallinen Substraten eine Textur in der Schicht erzielt werden kann. Ein weiterer Vorteil dieser Methode ist die Abscheidung von relativ dicken Schichten mit $> 2\ \mu\text{m}$, welche für eine spätere Anwendung als Schutzschicht notwendig ist.

Zur Erzeugung einer Vorzugsorientierung in einer relativ dicken Ti_2AlN -Schicht wurde daher in dieser Arbeit die Multilagenabscheidung untersucht und angewandt. Um die Schutzwirkung dieser Schicht zu untersuchen, wurde der Anwendungsfall einer Schutzschicht für metallische Interkonnectoren von Festkörperperoxid Brennstoffzelle (SOFC, engl. *solid oxide fuel cell*) herangezogen. Um dabei die Auswirkungen der Beschichtungsparameter mit den späteren Schichteigenschaften zu korrelieren, war sowohl die Synthese mit einer Charakterisierung der Mikrostruktur als auch die Durchführung anwendungsnaher Tests Schwerpunkt dieser Arbeit.

1.2 Gliederung

Um die Grundlagen der untersuchten Materialklasse der MAX-Phasen, sowie die physikalischen Vorgänge bei der verwendeten Abscheidemethode, der Oxidations- und Diffusionsmechanismen zu erläutern werden diese in Kapitel 2 in Hinblick auf die Forschungsfrage dargelegt.

In Kap. 2.1 werden zunächst die allgemeinen Kenntnisse zur Chemie und kristallinen Struktur der MAX-Phasen sowie deren Materialeigenschaften erläutert. Zudem wird die Anisotropie der MAX-Phasen und deren Auswirkung auf makroskopische

Materialeigenschaften näher erläutert, um spätere Ergebnisse besser einordnen zu können.

Da sich der Großteil der Arbeit mit dem Materialsystem Ti-Al-N auseinandersetzt, wird dieses in Kap. 2.2 betrachtet und konkurrierende Phasen zu Ti_2AlN vorgestellt. Die in dieser Arbeit erzeugten Ti_2AlN -Schichten wurden mittels der physikalischen Gasphasenabscheidung erzeugt. Da bei der Abscheidung von dünnen Schichten die Methode und das Schichtwachstum stets einen großen Einfluss auf die Schichteigenschaften haben, werden diese in Kap. 2.3 näher betrachtet. Darin werden außerdem vorhergehende Untersuchungen aus der Literatur zur Multilagensynthese von MAX-Phasen beschrieben und die Auswirkungen auf die Mikrostruktur erläutert.

Um die Ti_2AlN -Schichten auf ihre Oxidationsbeständigkeit hin überprüfen zu können, wurden Modelle an die erzielten Ergebnisse angepasst, welche in Kap. 2.4 vorgestellt werden.

Zuletzt wird in den Grundlagen, Kap. 2.5, die Permeation von Wasserstoff betrachtet. Da die erzeugten Schichten ebenso in Hinblick auf ihre Barriere gegenüber Wasserstoffpermeation untersucht werden sollen, werden darin die zugrunde liegenden physikalischen Mechanismen erläutert. Um die späteren Ergebnisse einordnen zu können, werden darin abschließend Ergebnisse aus der Literatur zur Wasserstoffdiffusion in MAX-Phasen-Materialien beschrieben.

In Kapitel 3 werden zum Einen die technologischen Details der verwendete Beschichtungsanlage vorgestellt und zum Anderen die Charakterisierungsmethoden für dünne Schichten vorgestellt, welche in den Untersuchungen Anwendung gefunden haben. In Kapitel 4 wird dann die Zielsetzung der experimentellen Arbeit nochmals konkretisiert und anschließend der weitere Aufbau der Arbeit erläutert, welcher die erzielten Resultate enthält.

2 Grundlagen und Stand der Forschung

In den folgenden Kapiteln wird das Materialsystem der MAX-Phasen eingeführt indem deren Entwicklungsschritte und speziellen Eigenschaften dargelegt werden. Weiterhin werden die physikalischen Prozesse von der PVD-Abscheidung bis hin zu spezifischen Oxidations- und Diffusionsmechanismen vorgestellt, welche in dieser Arbeit verwendet und untersucht wurden.

2.1 $M_{n+1}AX_n$ -Phasen

Bei der Untersuchung einiger Komplexcarbide in den 1960'er Jahren durch H. Novotny et al. konnten anhand der Zusammensetzung in dieser Verbindungsklasse über 30 Materialien mit einer T_2MC -Stöchiometrie identifiziert werden. Hierbei steht T für ein Übergangselement, M für ein anderes Übergangs- bzw. B-Gruppenelement und C für Kohlenstoff [5]. Diese wurden daraufhin als H-Phasen bezeichnet. Wenig später wurden analog zu den Carbiden Nitride mit gleicher Kristallstruktur gefunden [6], wodurch die Formel zu T_2MX mit $X=C, N$ erweitert wurde. Mit Ti_3SiC_2 wurde 1967 [7] ein weiterer Komplexcarbidityp gefunden, welcher wie in der Kristallstruktur der H-Phasen $[T_6X]$ -Oktaeder ausbildet, die über die Kanten verknüpft sind. Das T_2M Wirtsgitter kann dabei als geordnete hexagonale dichte Packung beschrieben werden.

Die mechanischen Eigenschaften von Ti_3SiC_2 wurden jedoch erst von J. Nickl et al. 1972 [9] genauer untersucht, wobei festgestellt wurde, dass die Härte zum Einen anisotrop und zum Anderen für Carbide ungewöhnlich niedrig ist. Trotz alledem wurden bis auf wenige Ausnahmen diese Materialien vorerst nicht weiter beachtet. Erst in den 90er Jahren kam es zu einer Wiederentdeckung dieser Phasen mit einer detaillierten Untersuchung von Ti_3SiC_2 durch M.W. Barsoum und T. El-Raghy [10] sowie Y. Zhou und Z. Sun [11]. Nachdem darauf mit Ti_4AlN_3 eine weitere kristallographisch verwandte Phase entdeckt wurde, führten M.W. Barsoum et al. mit $M_{n+1}AX_n$, mit $n = 1,2,3$, eine neue Nomenklatur ein, welche alle diese Materialien beschreibt. In „*The $M_{n+1}AX_n$ phases: A new class of solids*“ [12] werden diese unter der Bezeichnung als thermodynamisch stabile Nanolaminare erstmals als neue Materialklasse zusammengefasst.

Allgemein können diese Phasen durch $M_{n+1}AX_n$ (kurz MAX) bezeichnet werden, wobei M ein frühes Übergangsmetall, A ein Element meist der Gruppe 13 und

Atomik number
Symbol
Name

$$M_{n+1}AX_n$$

1 H Hydrogen																	2 He Helium						
3 Li Lithium	4 Be Beryllium																	5 B Boron	6 C Carbon	7 N Stickstoff	8 O Oxygen	9 F Fluorine	10 Ne Neon
11 Na Natrium	12 Mg Magnesium																	13 Al Aluminium	14 Si Silizium	15 P Phosphor	16 S Schwefel	17 Cl Chlor	18 Ar Argon
19 K Kalium	20 Ca Calcium	21 Sc Scandium	22 Ti Titanium	23 V Vanadium	24 Cr Chrom	25 Mn Mangan	26 Fe Eisen	27 Co Cobalt	28 Ni Nickel	29 Cu Kupfer	30 Zn Zink	31 Ga Gallium	32 Ge Germanium	33 As Arsen	34 Se Selen	35 Br Brom	36 Kr Krypton						
37 Rb Rubidium	38 Sr Strontium	39 Y Yttrium	40 Zr Zirkon	41 Nb Niob	42 Mo Molybdän	43 Tc Technetium	44 Ru Ruthenium	45 Rh Rhodium	46 Pd Palladium	47 Ag Silber	48 Cd Cadmium	49 In Indium	50 Sn Zinn	51 Sb Antimon	52 Te Tellur	53 I Jod	54 Xe Xenon						
55 Cs Cäsium	56 Ba Baryum	57-71 Lanthan	72 Hf Hafnium	73 Ta Tantalum	74 W Wolfram	75 Re Rhenium	76 Os Osmium	77 Ir Iridium	78 Pt Platin	79 Au Gold	80 Hg Quecksilber	81 Tl Thallium	82 Pb Blei	83 Bi Bismut	84 Po Polonium	85 At Astatin	86 Rn Radon						
87 Fr Francium	88 Ra Radium	89-103 Actin	104 Rf Rutherfordium	105 Db Dubnium	106 Sg Seaborgium	107 Bh Bohrium	108 Hs Hassium	109 Mt Meitnerium	110 Ds Darmstadtium	111 Rg Roentgenium	112 Cn Copernicium	113 Uut Ununtrium	114 Fl Flerovium	115 Uup Ununpentium	116 Lv Livermorium	117 Uus Ununseptium	118 Uuo Ununoctium						
57 La Lanthan	58 Ce Cerium	59 Pr Praseodym	60 Nd Neodym	61 Pm Promethium	62 Sm Samarium	63 Eu Europium	64 Gd Gadolinium	65 Tb Terbium	66 Dy Dysprosium	67 Ho Holmium	68 Er Erbium	69 Tm Thulium	70 Yb Ytterbium	71 Lu Lutetium									
89 Ac Actinium	90 Th Thorium	91 Pa Protactinium	92 U Uranium	93 Np Neptunium	94 Pu Plutonium	95 Am Americium	96 Cm Curium	97 Bk Berkelium	98 Cf Californium	99 Es Einsteinium	100 Fm Fermium	101 Md Mendelevium	102 No Nobelium	103 Lr Lawrencium									

Abbildung 2.1: Periodensystem mit farblicher Hervorhebung aller M-, A- und X-Elemente, welche heute in bekannten MAX-Phasen beteiligt sind (Stand April 2019) [8].

14 und X Kohlenstoff oder/und Stickstoff ist. Alle Elemente, welche in bekannten MAX-Phasen beteiligt sind, sind in Abb. 2.1 im Periodensystem der Elemente farblich hervorgehoben. Bezeichnet werden die Phasen gleicher Stöchiometrie, mit $n = 1, 2$ oder 3 , oft auch als $211, 312$ oder 413 MAX-Phasen. Da das Gitter mit höherem Stöchiometriefaktor n komplexer wird, sinkt die thermodynamische Stabilität der MAX-Phasen im Vergleich zu konkurrierenden Phasen. Dies macht sich in der Anzahl an experimentell synthetisierten MAX-Phasen bemerkbar. Bis heute sind knapp sechzig 211 - jedoch nur vierzehn 312 - und acht 413 -Phasen bekannt. Für wenige Ausnahmefälle ist es gelungen für Stöchiometrien mit $n > 3$ wie z.B. 514 [13], 615 [14] und 716 [15] MAX-Phasen experimentell nachzuweisen. Eine weitere Modifizierung der MAX-Phasen Systeme kann durch eine Dotierung oder Mischung der M oder A Elemente erfolgen. Die Herstellung und resultierende Struktur wird beispielsweise für $(\text{Cr}_{2/3}\text{Ti}_{1/3})_3\text{AlC}_2$ in [16] und für $(\text{Zr}_{4/5}\text{Nb}_{1/5})_2(\text{Al}_{1/2}\text{Sn}_{1/2})\text{C}$ in [17] dargestellt. Alle zur Zeit (Stand: April 2019) bekannten MAX-Phasen-Systeme sind von M. Sokol et al. in [8] aufgelistet.

Durch die Herstellung einer nahezu phasenreinen Ti_3SiC_2 -Probe als Vollmaterial durch M.W. Barsoum und T. El-Raghy [10] mittels heiß isostatischem Pressen konnten die bemerkenswerten chemischen, physikalischen, elektrischen und mechanischen Eigenschaften erstmals detailliert untersucht werden. Die Ergebnisse zeigten, dass durch die nanolaminare Struktur der abwechselnden kovalenten und metallischen M-X und M-A-Bindungen diese Materialien eine hohe Steifigkeit, gute Zerspanbarkeit sowie sehr gute thermische und elektrische Leitfähigkeiten aufweisen und weiterhin resistent gegen thermische Schocks und Oxidation sind. Diese einzigartige

Kombination aus keramischen und metallischen Eigenschaften macht die Klasse der MAX-Phasen sehr interessant für viele Anwendungen, weshalb seit 2000 die Anzahl an Publikationen drastisch gestiegen ist. Bis heute sind ca. 155 stabile MAX-Phasen-Systeme bekannt. Neben der Methode des Heiß-Isostatischen Pressens werden heutzutage auch viele MAX-Phasen als dünne Schichten abgeschieden [18]. Dabei werden meist PVD-Methoden (*physical vapor deposition*) gewählt, aber auch CVD (*chemical vapor deposition*) und Lichtbogenverdampfen (*cathodic arc deposition*) sowie Laserstrahlverdampfen (*pulsed laser deposition*) haben sich als geeignete Beschichtungsmethoden bewährt.

Das Abscheiden von MAX-Phasen mittels PVD kann unterschiedlich realisiert werden. Für kohlenstoffhaltige MAX-Phasen ist das Sputtern von drei Elementtargets weit verbreitet [13], wohingegen für stickstoffhaltige MAX-Phasen meist Stickstoff als Reaktivgas zum Prozessgas Argon hinzugefügt wird [19]. Der Vorteil beim Verwenden mehrerer Targets besteht in der Flexibilität, welche durch die individuelle Kontrolle der Teilchenströme erreicht werden kann. MAX-Phasen im Ti-Si-C System wurden beispielsweise von Palmquist et al. mithilfe dreier Elementtargets bei 900 °C auf MgO-Substraten der Orientierungen (111) sowie (100) und $Al_2O_3(0001)$ -Substraten abgeschieden [13]. Dabei konnten MAX-Phasen sowohl mit $n = 2$ und 3, als auch durch die Kombination zweier Strukturen wie z.B. 211 und 312 bzw. 312 und 413 synthetisiert werden.

Es können aber auch Legierungstargets verwendet werden, welche die Zusammensetzung der gewünschten MAX-Phase haben (siehe [20]). Dabei muss jedoch beachtet werden, dass die Elemente meist unterschiedliche Sputterraten aufweisen und die Stöchiometrie des Targets somit nicht mit der der Schicht übereinstimmt.

Alle Abscheidemethoden vereint, dass eine Synthesetemperatur erreicht werden muss, um die Phasenbildung zu ermöglichen. Während der Beschichtung liegt diese Temperatur beispielsweise für Cr_2AlC bei 450 °C [21] und für Ti_2AlN bei 800 °C [22]. Für einige MAX-Phasen kann diese Temperatur gesenkt werden, wenn zunächst die Beschichtung ohne Anlegen einer Temperatur erfolgt und erst in einem nachfolgenden Schritt die Synthese über einen Tempersschritt eingeleitet wird. So kann beispielsweise die Synthesetemperatur für Ti_2AlN auf 600 °C gesenkt werden [22]. Eine weitere Möglichkeit zur Synthese dieser Materialien bietet die Multilagenabscheidung, welche in Kap. 2.3.3 erläutert werden soll. Sind die Abscheideparameter in Hinsicht auf die Stöchiometrie, Substrat und Temperatur passend gewählt kann beispielsweise Ti_2AlN auch in einkristalliner Form abgeschieden werden. Dies konnte zunächst von T. Joelsson et al. [19] und wenig später von M. Beckers et al. [23, 24] nachgewiesen werden.

2.1.1 Chemie und Struktur der MAX-Phasen

Die Kristallstruktur der MAX-Phasen hat ein hexagonales Gitter (Raumgruppe $P6_3/mmc$, 194) mit einer laminaren Ordnung, wobei sich die M_6X -Oktaeder mit monoatomaren Lagen der A-Elemente abwechseln. Die Anzahl der Oktaeder zwi-

schen den Lagen der A-Atome entspricht dabei dem Stöchiometriefaktor n . Daher nimmt die Gitterkonstante c mit steigendem n stark zu. Diese Gitterstruktur ist in Abb. 2.2 für die 211, 312 und 413 Phasen dargestellt und veranschaulicht die star-

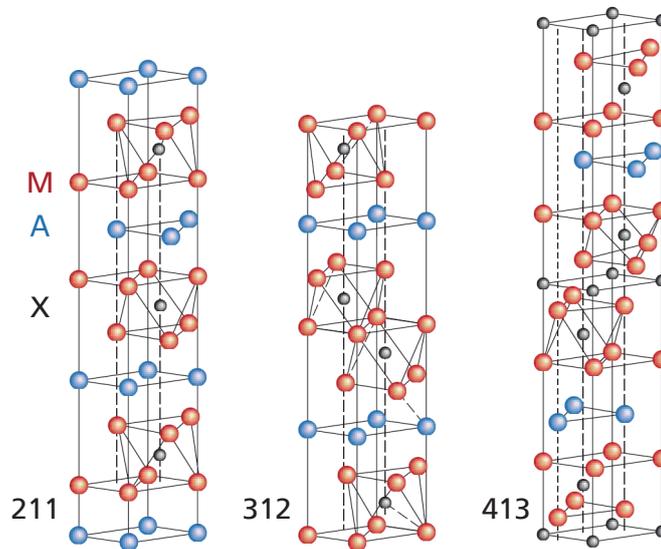


Abbildung 2.2: Die Kristallstrukturen der 211, 312 und 413 MAX-Phasen zeigen den nanolaminaren Aufbau des Gitters [25].

ke Anisotropie der Gitterparameter, welche für 211-Phasen typischerweise $a \sim 3 \text{ \AA}$ und $c \sim 13 \text{ \AA}$ betragen. Ähnlich zu binären MX-Carbiden sind die M_6X -Oktaeder der MAX-Phasen an den Kanten miteinander verknüpft. Für die carbidischen oder nitridischen MX-Lagen der MAX-Phasen wirken die A-Lagen als Spiegelebenen, wodurch eine typische „Zick-zack“ Stapelfolge ausgebildet wird. Dies kann üblicherweise in Aufnahmen des Transmissionselektronenmikroskops (TEM) beobachtet werden, siehe Abb. 2.3(a). Die Abwechslung der MX-Lagen, welche starke kovalente M-X Bindungen aufweisen, mit den A-Lagen, welche nur mit relativ schwachen metallischen M-A Bindungen verknüpft sind, erzeugt die typische nanolaminare Struktur dieser Materialien.

Die Strukturparameter von 211-Phasen, wie Ti_2AlN , können durch die Wyckoff Notation Ti (4f), Al (2d) und N (2a) angegeben werden. Für die 312 und 413 MAX-Phasen sind jedoch mit α - und β - Ti_3SiC_2 sowie α - und β - Ta_4AlC_3 zwei Polymorphe in der Literatur beschrieben [26,27]. Beide Strukturen sind thermodynamisch stabil, allerdings ist in diesen Systemen das α -Polymorph aufgrund einer niedrigeren Energie im Grundzustand dominant [28]. Die Polymorphe unterscheiden sich aufgrund ihrer Stapelfolge und sind in Abb. 2.3(b) dargestellt.

Eine neue Materialentwicklung aus dem System der MAX-Phasen ist die Gruppe der MXene. Diese 2D Materialien erhält man, wenn aus dem MAX-Phasen-Kristall die A-Lagen selektiv herausgeätzt werden. Die verbleibende Stöchiometrie kann beschrieben werden als $M_{n+1}M_nT_x$. Dabei ist T eine Oberflächenfunktionalisierung

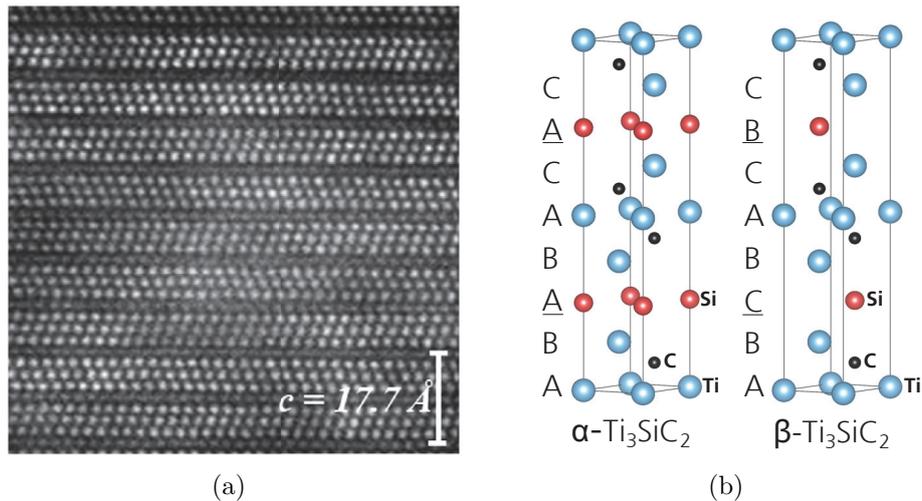


Abbildung 2.3: (a) TEM-Abbildung von Ti_3SiC_2 entlang der $[11\bar{2}0]$ -Achse [18]. (b) Mögliche polymorphe Strukturen von Ti_3SiC_2 [26].

durch -OH-, -F- und/oder -O-Gruppen. Diese Materialien sind aufgrund der großen Oberfläche vielversprechend bezüglich Anwendungen, welche die Energiespeicherung betreffen [29].

Die i-MAX-Phasen sind die neueste Weiterentwicklung aus diesem Materialsystem und werden von M. Dahlqvist et al. in [30] erstmals beschrieben. Die komplexen Strukturen konnten zunächst durch *ab-initio* Berechnungen vorhergesagt und nach erfolgreicher Synthese experimentell bestätigt werden. Ein Beispiel dieser Phasen ist $(Mo_{2/3}Sc_{1/3})_2AlC$, wobei das Scandium aus der MX-Lage in Richtung der A-Lage verschoben wird und dadurch eine Kagomé-artige Ordnung erzeugt.

2.1.2 Materialeigenschaften der MAX-Phasen

Das große Interesse an den Eigenschaften der MAX-Phasen-Materialien rührt daher, dass die Kombination von keramischen und metallischen Eigenschaften großes Potential für neue Anwendungsmöglichkeiten bietet. Denn viele bis dahin bekannte feuerfeste binäre Übergangsmetallcarbide und -nitride zeichnen sich zwar durch eine große Härte, hohe Festigkeit, hohen Schmelzpunkt, chemische Beständigkeit, sowie eine gute thermische Schock- und Verschleißbeständigkeit aus [31], sind aber für viele Anwendungen zu spröde und nicht ausreichend oxidationsstabil. Durch die nanolaminare Anordnung dieser Materialien mit metallischen atomaren Zwischenschichten erhält man die $M_{n+1}AX_n$ -Phasen als ternäre Übergangsmetallnitride und -carbide, die diese Nachteile größtenteils überwinden können [32]. Dieser Einfluss macht sich besonders durch die relativ geringe Härte, Zerspanbarkeit und hohe Schadenstoleranz bemerkbar. Zudem sind einige resistent gegen Oxidation, Ermüdung und Kriechen [18].

Die Deformation von MAX-Phasen erfolgt, wie es bei geschichteten Festkörpermaterien üblich ist, durch eine Kombination von Delamination in den Körnern, sowie Scherdeformation und sogenannte *kink bands*¹ [34]. Bei einem Gefüge mit makrosko-

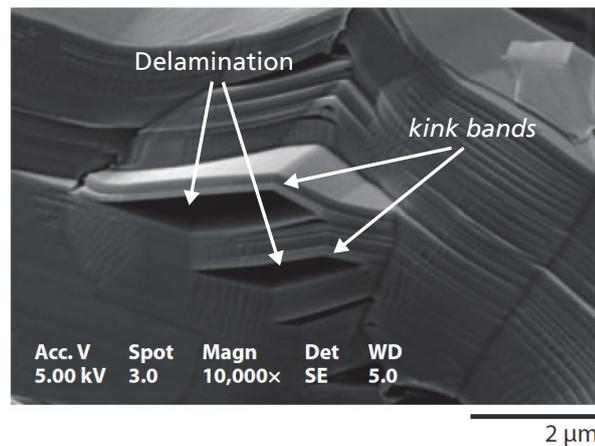


Abbildung 2.4: REM-Aufnahme von Ti_3SiC_2 nach Kompression mit einer Deformation durch Delaminationen und *kink bands* [35].

pischen Körner können diese Deformationsmechanismen in Aufnahmen des Raster-elektronenmikroskops (REM) beobachtet werden Abb. 2.4. Die Ursachen für diese Verformung wurde anhand der Ti_3SiC_2 -Phase erläutert, welche selbst bei Raumtemperatur außergewöhnlich Schadenstolerant ist. Die geringe Bindungsenergie der Ti_3C_2 -Schicht mit der Si-Schicht im Vergleich zu den starren $(\text{Ti}-\text{C})_n-\text{Ti}$ Bindungsketten führt mit der hohen Anisotropie in der Kristallstruktur zu Versetzungen in der Basalebene die selbst bei Raumtemperatur mobil sind [18]. Die Ausbildung von *kink bands* durch Deformation ist für hexagonale Kristalle mit einem hohen c/a -Verhältnis durchaus üblich. Die Vickershärte von Vollmaterialien beträgt 1,4 bis 8 GPa.

Die elektrischen spezifischen Widerstände werden durch die M-Atome der MAX-Phasen dominiert und betragen typischerweise 0,07 bis $2 \mu\Omega\text{m}$. In manchen Fällen kann die Leitfähigkeit sogar höher als die des reinen M-Elements sein. Auch die thermischen Leitfähigkeiten mit 12 bis $60 \text{ WK}^{-1} \text{ m}^{-1}$ beschreiben den metallischen Charakter der Materialien.

Durch die nanolaminare Gitterstruktur der MAX-Phasen sind viele Materialeigenschaften, wie die elektrische und thermische Leitfähigkeit, die thermische Ausdehnung, die Härte, der E-Modul und die Diffusivität auch von der Orientierung des MAX-Phasen-Gitters abhängig. Eine detailliertere Betrachtung dieser anisotropen Phänomene soll in Kap. 2.1.3 stattfinden.

¹Diese Art der Deformation kann nach A. Kushima auch als *ripplocation* bezeichnet werden [33], welche sich im Gegensatz zu Versetzungen durch die Abwesenheit eines Burgers-Vektors und einer Polarität auszeichnet.

Von ausgewählten MAX-Phasen und verwandten Materialien sind zum Vergleich in Tab. 2.1 einige materialspezifischen Gitterparameter und Kenngrößen der elektrischen, thermischen und mechanischen Eigenschaften aufgelistet.

2.1.3 Anisotropie der MAX-Phasen

Ein weiterer interessanter Aspekt der MAX-Phasen ist die Anisotropie im Kristallgitter, welche sich auch auf makroskopische Eigenschaften auswirkt. Der Einfluss der Kristallorientierung bzw. der Textur auf die Oxidationsbeständigkeit wurde von J. Frodelius [44] und L. Xu [45] betrachtet. In beiden Untersuchungen wurde festgestellt, dass die Ausbildung einer stabilen und dichten Al_2O_3 -Schicht bei Al-haltigen MAX-Phasen über die Migration von Al entlang der Basalebene an die Oberfläche gesteuert wird. Kann der Bedarf an Al zur Bildung von Al_2O_3 an der Oberfläche nicht gedeckt werden bildet sich TiO_x mit einer höheren Durchlässigkeit gegenüber Sauerstoff. Laut J. Frodelius et al. muss eine Temperatur von $\geq 700^\circ\text{C}$ vorliegen, damit der Transport von Al an die Oberfläche durch die Diffusion gewährleistet bleibt. Durch die Herstellung texturierter Bulkmaterialien aus Ti_3AlC_2 und einer anschließenden thermogravimetrischen Messung in O-haltiger Atmosphäre konnte von L. Xu gezeigt werden, dass ab einer Temperatur von ca. 1200°C ein deutlicher Unterschied in der Gewichtszunahme vorliegt. Die Oberfläche, welche senkrecht zur c-Achse liegt, hatte eine 45-fach größere Gewichtszunahme als die der parallelen Ausrichtung.

Die Korrosion von Ti_3AlC_2 in überkritischem Wasser in Abhängigkeit der Textur ist von Y. Du et al. in [46] beschrieben. Darin ist dokumentiert, dass bei 500°C die Oberfläche, welche senkrecht zur c-Achse steht eine bessere Oxidationsbeständigkeit aufweist als die der parallelen Ausrichtung.

Bei der Betrachtung der mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Kristallorientierung konnte unter anderem von H.B. Zhang et al. in [47] festgestellt werden, dass in Ti_3SiC_2 Bulkmaterial die Härte und der E-Modul von der Texturierung abhängig ist. Beim Vergleich von Bruchflächen, welche parallel und senkrecht zur c-Kristallachse orientiert sind, konnte mittels Indentation ab einer Last von 3 N ein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Bei einer Last von 100 N war die Härte der texturierten Oberfläche senkrecht zur c-Achse um 28% höher als die parallel zur c-Achse. Irreversible plastische Deformationen entstanden bei der Belastung parallel zur c-Achse in Form von Rissen, wohingegen die Eindrücke senkrecht zur c-Achse Delaminationen, *kink bands* und ein *grain pushing out* zur Folge hatten. Weitere mechanische Untersuchungen zur Anisotropie sind in [48, 49] zu finden.

2.2 Das System Ti-Al-N

Das System Ti-Al-N ist die Grundlage vieler technologisch relevanten Materialien, welche entweder als dünne Schichten oder als Vollmaterial erzeugt werden kön-

Tabelle 2.1: Eigenschaften ausgewählter MAX-Phasen entnommen von Sun [36]. (ρ_0 : Widerstand bei 300 K; α : Temperaturkoeffizient des Widerstandes; CTE: thermischer Ausdehnungskoeffizient; κ : thermische Leitfähigkeit; C_p : spezifische Wärme bei 300 K; E: Elastizitätsmodul; B: Bulkmodul; HV: Vickers Härte; σ_c : Druckfestigkeit; σ_f : Biegefestigkeit)

Phase	Dichte			Gitterparam.			Elektrische Eig.			Thermische Eig.			Mechanische Eig.					Ref.
	d [$\frac{g}{cm^3}$]	a [Å]	c [Å]	ρ_0 [$\mu\Omega m$]	α [K^{-1}]	CTE [$10^{-6}K^{-1}$]	κ [$\frac{W}{mK}$]	C_p [$\frac{J}{molK}$]	E [GPa]	B [GPa]	HV [GPa]	σ_c [MPa]	σ_f [MPa]					
211																		
Ti ₂ AlN	4,31	2,989	13,614	0,25		8,8			288	169	4	381				[36]		
Ti ₂ AlC	4,11	3,051	13,637	0,36	0,0035	8,2	46	78	277	144	4,5	540				[36]		
V ₂ AlC	4,07	3,1	13,83	0,25		9,4	48		277	152						[36]		
Cr ₂ AlC	5,21	2,863	12,814	0,71	0,0028	13,3	22	84	278	138	3,5	378				[36]		
Ti ₂ AlCo _{0,5} N _{0,5}		3,021	13,616	0,32		10,5					5,5					[37]		
312																		
Ti ₃ SiC ₂	4,52	3,0665	17,671	0,227	0,00328	9,1	37	110	322	187	4	1050	720			[36]		
Ti ₃ AlC ₂	4,2	3,065	18,487	0,387	0,00245	9	40		297	165	3,5	764	340			[36]		
413																		
Ti ₄ AlN ₃	4,58	2,988	23,372	2,64	0,00034	9,7	12	150	310	185	2,5	475	350			[36]		
Vgl.																		
TiN	5,45	4,240		0,25		9,5	19							9,8-		[38]		
														34,3				
Ti _{0,38} Al _{0,62} N									380					31,3		[39]		
Ti	4,51			0,4		8,9	22		105							[40]		
AlN	3,26	3,11	4,98	$\sim 10^{13}$		5,2	180	70-210	300		22					[41,42]		
Al ₂ O ₃	3,94	4,76	12,99	$\sim 10^{18}$		8,0-	30	180	345-		18	2000	1500			[43]		
						8,5			470									

nen [50]. TiN findet beispielsweise als dünne Schicht bereits Einsatz sowohl als Diffusionsbarriere als auch als Hartstoffschicht auf Stahl für Schneidwerkzeuge und Bohrer [51]. AlN wird aufgrund der großen Bandlücke von 6,3 eV und der guten Wärmeleitfähigkeit von 180 W/(mK) in elektronischen Halbleiterbauteilen verwendet. (Ti,Al)N-Beschichtungen dienen einerseits dem Verschleißschutz und andererseits können darauf Mikrostrukturen mit variabler Strukturgröße erzeugt werden [52]. Mit Ti_2AlN und Al_3Ti sind weitere Hochtemperaturverbindungen bekannt, welche technologisch interessante Eigenschaften aufweisen.

Da speziell bei der Abscheidung dünner Schichten, bestehend aus Ti-Al-N, Legierungen erzeugt werden können, welche nicht dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechen, müssen zusätzlich alle metastabilen Phasen im System Ti-Al-N beachtet werden. Der Großteil der binären Verbindungen in diesem System sind Mischungen von Ti und Al, wohingegen nur drei ternäre Verbindungen mit Stickstoff bekannt sind. Die intermetallischen binären Phasen sind: Al_3Ti , AlTi, AlTi_3 , Al_2Ti und Al_5Ti_2 . Hierbei können AlTi₃ und TiAl über einen großen Bereich der Zusammensetzung gebildet werden können. Die binären nitridischen Phasen in diesem

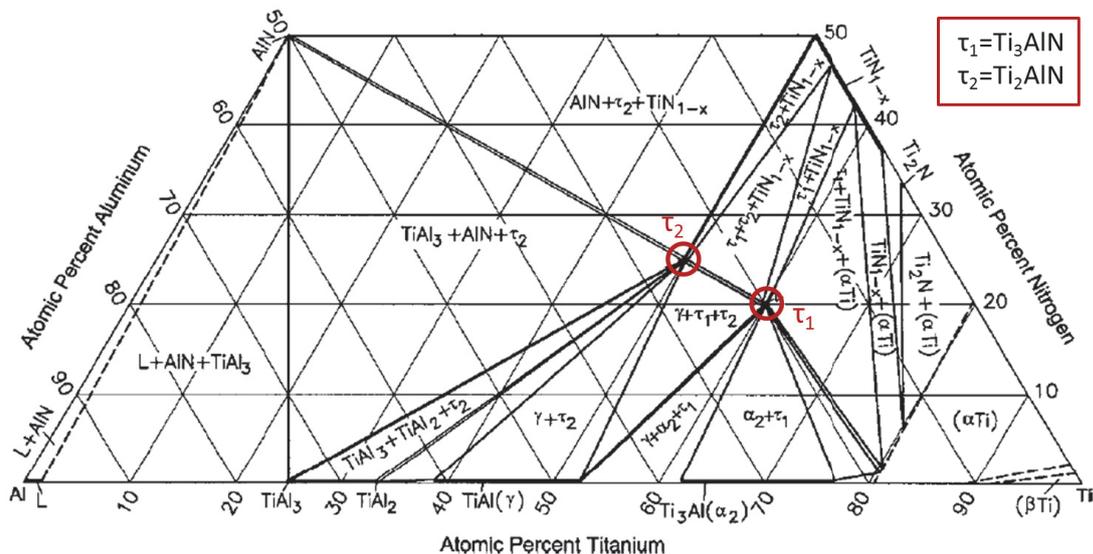


Abbildung 2.5: Isothermes Ti-Al-N Phasendiagramm bei einer Temperatur von 1000 °C [53].

System sind AlN, TiN sowie Ti_2N . AlN hat eine hexagonale Kristallstruktur und einen sehr schmalen stabilen Bereich in der Zusammensetzung, weshalb AlN im thermodynamischen Gleichgewicht kein überschüssigen Stickstoff oder Aluminium aufnehmen kann.

Das Übergangsmetallnitrid TiN hat eine kubische NaCl-Struktur ($Fm\bar{3}m$), welche durch zwei überlagerte fcc-Strukturen beschrieben werden kann. Die Positionen des einen fcc-Gitters wird von den Ti-Atomen besetzt, wohingegen das um $a/2$ verschobene fcc-Gitter von N-Atomen besetzt wird. TiN bzw. TiN_{1-x} ist über einen großen

Bereich thermisch stabil, da es einerseits eine N-Verarmung zulässt und andererseits N an Ti-Fehlstellen aufnehmen kann. Die Niedertemperaturphase Ti_2N hat eine tetragonale Struktur und ist nur bis ca. 1000°C stabil.

Die drei ternären Verbindungen im System Ti-Al-N sind: Ti_2AlN , Ti_3AlN und Ti_4AlN_3 . In Abb. 2.5 ist dieses System in einem isothermen ternären Phasendiagramm bei einer Temperatur von 1000°C dargestellt. Ti_2AlN (τ_2) hat die Struktur einer 211 MAX-Phase, siehe Kap. 2.1.1, und ist die stabilste ternäre Verbindung in diesem System. Es konnte gezeigt werden, dass Ti_2AlN über einen Temperaturbereich von 700 bis 1600°C existiert [54]. Die 413 MAX-Phase Ti_4AlN_3 existiert nur in einem schmalen Temperaturbereich bei ca. 1300°C und ist daher in Abb. 2.5 nicht aufgeführt. In [55] konnte durch B. Schramm et al. gezeigt werden, dass Ti_2AlN über einen thermisch aktivierten Diffusionsprozess in Ti_4AlN_3 transformiert werden kann.

Ti_3AlN (τ_1) hat eine Perovskitstruktur und entsteht wegen einer trägen Phasenausbildung nur bei anhaltendem Tempern bei 1000°C [54].

2.3 Abscheidung dünner Schichten

Zur Abscheidung von dünnen Schichten auf Substraten existieren heutzutage eine Vielzahl an unterschiedlichen Methoden. Neben der chemischen Gasphasenabscheidung (engl. *chemical vapor deposition*) ist die physikalische Gasphasenabscheidung (engl. *physical vapor deposition*) die am weitesten verbreitete Methode um Schichten mit Schichtdicken von einigen Mikrometern herzustellen. Letztere soll im Folgenden zunächst detailliert beschrieben werden. Im Anschluss erfolgt die Beschreibung des Wachstums der Schichten. Abschließend werden aktuelle Untersuchungen zu Multilagenabscheidungen zur Synthese von MAX-Phasen vorgestellt.

2.3.1 Physikalische Gasphasenabscheidung

Die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD) bezeichnet ein vakuumbasiertes Beschichtungsverfahren, wobei durch Verdampfen oder Sputtern von Materialien kontrolliert dünne Schichten auf Substraten abgeschieden werden. Alle Verfahren vereint, dass das Ausgangsmaterial zunächst mittels physikalischer Prozesse in die Gasphase überführt und anschließend zum Substrat geleitet wird, wo es kondensiert und eine Schicht ausbildet. Bei den Verdampfungsverfahren kann unterschieden werden in thermisches Verdampfen, Elektronenstrahlverdampfen, Laserstrahlverdampfen, Lichtbogenverdampfen sowie Molekularstrahlepitaxie. Beim Sputtern (engl. zerstäuben), auch Kathodenzerstäuben, wird das Ausgangsmaterial durch Beschuss mit energiereichen Ionen aus dem Target herausgeschlagen. Zur Erzeugung dieser Ionen wird meist ein Edelgas verwendet, welches im Plasma zur Ionisation gebracht wird. Generell kann zwischen vier Grundarten des Sputterns unterschieden

werden [56]: Gleichspannungssputtern (DC), Hochfrequenzsputtern (HF), Magnetronsputtern und reaktives Sputtern.

Es existieren aber auch einige Varianten, wie z.B. DC Bias Sputtern, und Hybride, wie z.B. reaktives HF Sputtern. Die erhältlichen Targetmaterialien reichen von reinen metallischen über Legierungs- bis hin zu Verbindungstargets wie z.B. carbidschen, nitridischen, oxidischen und boridischen Targets.

DC Sputtern

Wird zwischen dem Target und dem Substrat eine Gleichspannung von typischerweise einigen 100 V angelegt, wobei das Target als Kathode fungiert, spricht man vom DC Sputtern, welches auf dem physikalischen Prinzip einer Glimmentladung basiert. Das zu beschichtende Substrat ist der Kathode zugewandt und kann entweder geerdet, potentialfrei oder mit einer Biasspannung belegt sein. Zur Erzeugung der Ionen wird nach dem Evakuieren der Vakuumkammer ein Prozessgas eingelassen, meist Argon, welches dann zum Zünden eines Plasmas verwendet wird. Durch Kollisionen im Plasma entstehen Argonionen, welche aufgrund ihrer Ladung auf das Target beschleunigt werden. Die Energie der Ionen beträgt üblicherweise mehrere 100 eV. Beim Auftreffen der Ionen penetrieren diese das Target und lösen über Kollisionskaskaden Oberflächenteilchen vom Target, siehe Abb. 2.6. Diese fliegen durch die Entladungszone in Richtung des Substrats, wo sich die Partikel niederschlagen und zur Ausbildung eines dünnen Filmes beitragen, siehe Abb. 2.7 links. Zusätzlich

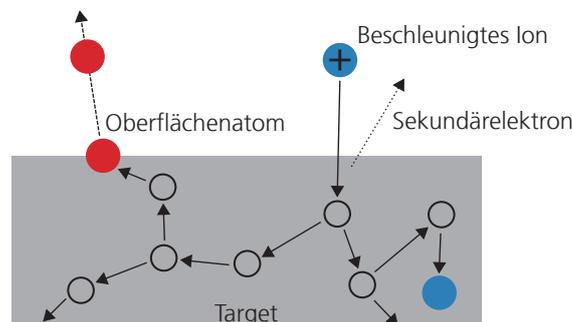


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Sputterprozesses: Energetische Ionen lösen über Kollisionskaskaden Oberflächenteilchen vom Target und führen zur Emission von Sekundärelektronen oder werden ins Targetmaterial eingebaut (nach [57]).

werden sowohl andere Partikel, wie Sekundärelektronen, desorbierendes Gas und negative Ionen als auch Strahlung in Form von Röntgenstrahlung und Photonen von der Kathode emittiert. Während die negativen Ionen zu einem Bombardement des aufwachsenden Filmes führen, ionisieren die Sekundärelektronen weitere Gasatome und erhalten so die Entladung im Plasma. Für eine akzeptable Abscheiderate muss der Druck und der Strom sorgfältig gewählt werden. Ist der Druck zu niedrig ist der Raum vor der Kathode relativ groß und die Ionen werden weit entfernt vom Target

produziert, wodurch sie leicht in der Kammer verloren gehen. Zudem ist die mittlere freie Weglänge zu groß um das Plasma zu erhalten. Steigt der Druck an, sinkt die mittlere freie Weglänge und die Ionen nehmen vermehrt an Stoßprozessen teil, wodurch sie Energie verlieren und gestreut werden und somit das Substrat nicht mehr erreichen können. Eine reine DC Kathodenzerstäubung hat jedoch folgende Nachteile: die Beschichtungsrate ist aufgrund der Streuung der Beschichtungsteilchen im Sputtergas relativ gering; durch das Bombardement der Elektronen kommt es zu einer starken Wärmeentwicklung auf dem Substrat. Weiterhin erreicht man im DC Prozess nur akzeptable Sputterraten, wenn das Targetmaterial eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit aufweist. Bei elektrisch isolierenden Materialien können die Ladungsträger nicht abgeführt werden und es werden elektrische Felder aufgebaut, welche dem Gleichspannungsfeld entgegen gerichtet sind. Dadurch werden nachfolgende Ionen vom Target abgestoßen und der Sputterprozess kommt zum Erliegen. Um diese Aufladung zu umgehen kann die DC-Entladung mit einem Puls, meist 40 kHz, versehen werden. Unipolare oder bipolare Pulse können durch energiereicheres Plasma vergiftete Bereiche auf dem Target wieder entfernen. Dieses Abscheideverfahren wird als Mittelfrequenz-Sputtern (MF) bezeichnet.

HF-Sputtern

Beim Hochfrequenzsputtern (engl. *radio frequency sputtering*) wird an die Elektroden ein Wechselstrom mit einer Frequenz von 5 – 30 MHz angelegt. Bei Frequenzen unterhalb 50 kHz sind die Ionen ausreichend mobil um an beiden Elektroden in jeder Halbwelle zu einer vollen Entladung zu kommen. Dies entspricht dem DC Sputtern, wobei Anode und Kathode kontinuierlich wechseln. Bei Frequenzen ab 5 MHz werden die Ionen und Elektronen abwechselnd in beide Richtungen beschleunigt². Aufgrund ihrer großen Masse können die Ionen jedoch der zeitlichen Variation der Spannung nicht mehr folgen. Durch die Oszillation der Elektronen kommt es zu energiereichen Stößen im Plasma, welche zu einer Ionisation des Prozessgases führen. Dadurch werden die Sekundärelektronen, welche im DC-Prozess das Plasma aufrecht erhalten, überflüssig. Wie in Abb. 2.7 rechts zu erkennen ist wird beim HF-Sputtern das Target kapazitativ an den HF-Generator gekoppelt. Dies bewirkt, dass die Elektronen, welche in der positiven Halbwelle das Target erreichen nicht abfließen können und dann während der negativen Halbwelle mehr positive Ionen einsammeln. Durch das sich einstellende negative Potential auf dem Target kann der HF-Prozess letztendlich wie ein DC-Sputterprozess behandelt werden, wobei die positiven Ionen des Prozessgases das Targetmaterial zerstäuben, welches sich dann auf dem Substrat ablagert. Das negative Potential auf dem Target wird auch als Selfbiaspotential bezeichnet und stellt sich so ein, dass im Mittel über einer HF-Periode der Strom der Ionen und der Elektronen gleich groß ist. Da durch die angelegte Wechselspannung jedoch auch das Substrat mit Ionen beschossen wird, kann man durch die Kopplung des Substrates mit der Kammerwand erreichen, dass aufgrund der großen Fläche die Spannung hauptsächlich am flächenmäßig relativ kleinen Target abfällt. Denn

²Typischerweise wird bei Beschichtungsprozesse eine Frequenz von 13,56 MHz verwendet.

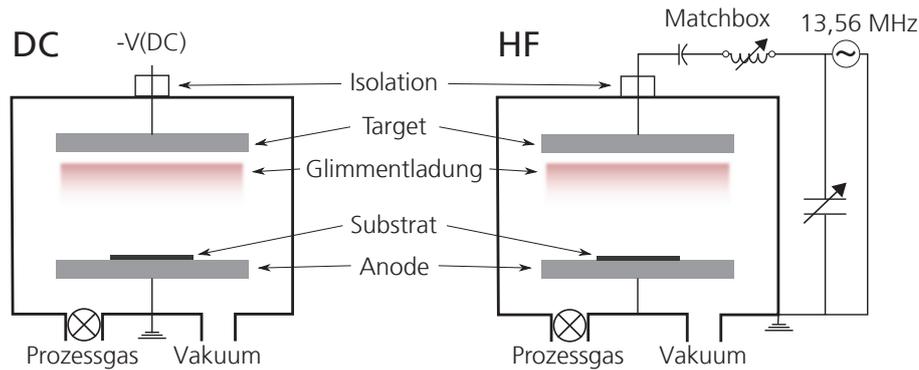


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung zur Anordnung eines DC- (links) und HF-Sputtersystems (rechts) nach [56].

durch die Beschreibung mittels zweier Kondensatoren an Target sowie Substrat und Kammerwand ist der kapazitative Widerstand invers proportional zur Fläche der Kondensatoren. Wie bereits erwähnt, können mit dieser Methode einerseits eine Vielzahl an nicht leitfähigen Materialien abgeschieden werden, sowie andererseits reaktive Beschichtungsprozesse gefahren werden.

Magnetronputtern

Um die Ionisierungsrate und die damit einhergehende Sputterrate weiter zu erhöhen, ist es möglich das elektrische Feld zwischen Target und Substrat mit einem zusätzlichen transversalen Magnetfeld am Target zu überlagern. Die Elektronen bewegen sich dann nicht mehr parallel zu den elektrischen Feldlinien, sondern werden durch die Lorentzkraft auf Spiralbahnen gelenkt. Durch das Kreisen der Elektronen über der Targetoberfläche wird ihre Lebensdauer deutlich erhöht und sie tragen so vermehrt zur Ionisierung des Prozessgases bei. Die Ionen werden aufgrund der großen Masse jedoch kaum vom Magnetfeld abgelenkt. Da die Elektronendichte in einer planaren Konfiguration stets dort am höchsten ist, wo die magnetischen Feldlinien parallel zu Oberfläche und senkrecht zu dem elektrischen Feld sind, bilden sich auf dem Target Erosionsgraben aus. Das Magnetfeld wird üblicherweise durch Permanentmagneten erzeugt, welche sich hinter dem Target befinden und deren Feldlinien das Target am Rand verlassen und im Zentrum wieder in das Target eindringen (*balanced*). Sind die Feldstärken der Pole unterschiedlich stark, spricht man auch von *unbalanced* Magnetronputtern und die Feldlinien erstrecken sich in Richtung des Substrates. Dies ermöglicht den Sekundärelektronen das Verlassen der Targetregion, wodurch sich das Plasma auf ein größeres Volumen verteilt. Der Einfluss dieser Konfiguration wird von P.J. Kelly in [58] erläutert. Durch die hohe Abscheiderate (z.B. $1 \mu\text{m}/\text{min}$ für Al) ist das Magnetronputtern die am weitest verbreitete Methode. Ein weiterer Vorteil ist das verringerte Bombardement des Substrates durch die Elektronen und ein größerer Druckbereich in dem das Vakuum betrieben werden kann.

Reaktives Sputtern

Um die Palette der abscheidbaren Schichtmaterialien zu vergrößern, besteht die Möglichkeit zum Prozessgas (meist Ar) zusätzlich ein oder mehrere Reaktivgase (z.B. N_2 , O_2 , CH_4 oder H_2S) während dem Sputtern von metallischen Targets mit in die Kammer einzulassen. Dadurch können nitridische Schichten wie z.B. TiN oder AlN, oxidische Schichten wie z.B. Al_2O_3 , SiO_2 , sowie carbidische und sulfidische Materialien und Mischungen dieser erzeugt werden. Je nach Wahl der Sputterparameter kann die resultierende Schicht im reaktiven Sputterprozess entweder als Legierung des Targetmaterials mit Dotierung des reaktiven Elementes oder als Verbindung bzw. als Mischung dieser beiden Formen vorliegen. Die Voraussetzungen, um eine Schicht mit gewünschter Zusammensetzung zu erzielen, kann anhand der Parameter Kammerdruck (p), Reaktivgasfluss (Q_r) und Kathodenspannung (U_K) dargestellt werden (siehe Abb. 2.8). In Abb. 2.8(a) ist die Abhängigkeit des Systemdrucks bei

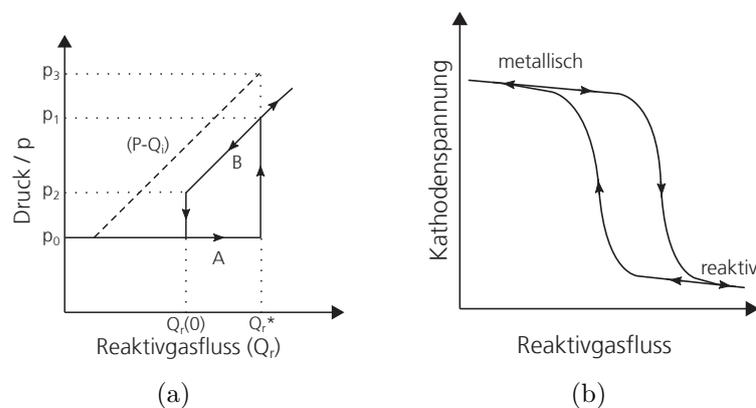


Abbildung 2.8: Hysteresekurven beim reaktiven Sputtern; (a) Abhängigkeit des Prozessdrucks bei veränderlichem Gasfluss. Die gepunktete Linie repräsentiert das Verhalten bei der Verwendung von Inertgas. (b) Abhängigkeit der Kathodenspannung bei veränderlichem Reaktivgasfluss (nach [56]).

Variation des Reaktivgasflusses bei konstanter Pumpleistung dargestellt. Befindet sich zunächst kein Reaktivgas in der Kammer hängt der Prozessdruck linear vom Inertgasfluss Q_i ab (gestrichelte Linie). Wird zusätzlich ein Reaktivgas, wie z.B. Stickstoff mit einem anfänglichen Fluss von $Q_r(0)$ eingelassen und anschließend erhöht, so bleibt der Prozessdruck p zunächst konstant. Denn das Plasma liefert ausreichend Energie, damit die Stickstoffmoleküle in atomaren Stickstoff ($\Delta H^\circ = 943,8 \text{ kJ/mol}$) aufgespalten werden kann. Dieser reagiert mit der Targetoberfläche, dem herausgelösten Targetmaterial, der Substratoberfläche und den Kammerwänden, wodurch das Reaktivgas der Gasphase entzogen wird. Erst ab einem kritischen Fluss Q_r^* springt der Prozessdruck auf einen höheren Wert p_1 , worauf sich dieser dann wiederum linear zum Gasfluss verhält. Bei gleichem Inertgasfluss könnte ein höherer Prozessdruck von p_3 erreicht werden. Dieses Verhalten zeigt, dass im reaktiven Sputterprozess zwei Gleichgewichtszustände existieren. Diese Zustände können auch in

der Kathodenspannung bei Variation des Reaktivgasflusses erkannt werden, siehe Abb. 2.8(b). Im metallischen Bereich stehen wenige Reaktivgasatome zur Verfügung und das herausgelöste Targetmaterial erreicht die Substratoberfläche ohne dass eine Reaktion stattfindet. Nur vereinzelt werden Reaktivgasatome in die Schicht miteingebaut. Im Übergangsbereich hat die Targetoberfläche teilweise mit dem Reaktivgas reagiert und die Sputterrate sinkt. Da sich in diesem Bereich ohne aktive Steuerung des Gasflusses oder der Sputterleistung kein Gleichgewicht einstellen kann, sind die Prozesse im Übergangsbereich schwer zu kontrollieren. Erst ab dem sogenannten reaktiven Bereich ist die gesamte Oberfläche mit dem Reaktivgas gesättigt, wodurch die Spannung an der Kathode wieder einen konstanten Wert annimmt. Wird der Reaktivgasfluss ausgehend vom reaktiven Bereich wieder verringert tritt eine Hysterese auf, da die reagierte Oberflächenschicht erst wieder abgetragen werden muss.

2.3.2 Dünnschichtwachstum

Kondensieren beim Sputtern die herausgelösten Atome und Moleküle des Targets auf der Substratoberfläche sind unterschiedliche atomare Prozesse möglich. Diese sind in Abb. 2.9(a) schematisch dargestellt. Nach der Kondensation eines Partikels aus der Gasphase kann es einerseits zu einem sofortigen Verdampfen kommen oder es diffundiert entlang der Oberfläche. Dieser Diffusionsprozess endet mit der Adsorption an Gitterplätzen wie z.B. Stufen oder Fehlstellen oder wiederum mit dem Verdampfen des Partikels. Weiterhin können die Partikel mit Anderen nukleieren und im weiteren Verlauf zwei- oder dreidimensionale Inseln ausbilden. In diesen Inseln können dessen Atome mit denen des Substrats interdiffundieren, wodurch die Grenzfläche geglättet wird. Für glatte Schichten ist eine hohe Mobilität der Atome notwendig, welche durch eine erhöhte Substrattemperatur erreicht werden kann.

Mit weiterer Abscheidedauer wachsen die Inseln bis diese sich zu einem geschlossenen Film zusammenschließen. Dabei können beim Verschmelzen Fehlstellen in die Schicht eingebaut werden. Üblicherweise ist dieses Wachstum nach den ersten wenigen 100 Å abgeschlossen [56]. Prinzipiell können in der Anfangsphase drei Wachs-

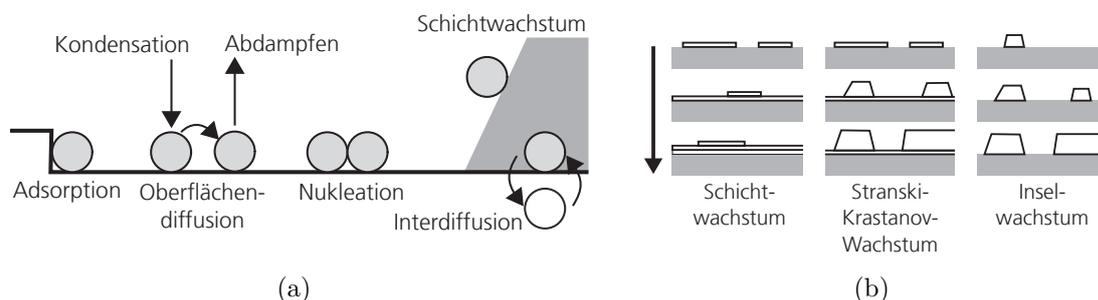


Abbildung 2.9: (a) Darstellung von Oberflächeneffekten bei Bombardement mit energetischen Teilchen auf Oberflächen und wachsenden dünnen Schichten. (b) Schematische Darstellung der unterschiedlichen Wachstumsmodi (nach [59]).

tumsmodi erkannt werden: (1) Inselwachstum (Volmer-Weber), (2) Schichtwachstum (Frank-van der Merwe) und (3) Stranski-Krastanov-Wachstum. Diese sind in Abb. 2.9(b) dargestellt. Das Inselwachstum tritt üblicherweise dann auf, wenn abgeschiedenen Atome oder Moleküle untereinander stärker gebunden sind als zum Substrat. Dies ist beispielsweise meist bei Metallen auf Halbleitern gegeben. Im Schichtwachstum ist die Bindung zum Substrat stärker als die der Partikel untereinander, nähert sich aber mit zunehmendem Wachstum der Bindung des Bulkmaterials an. Dieses Wachstum tritt bei epitaktischem Wachstum von einkristallinen Schichten auf. Das Stranski-Krastanov-Wachstum ist eine Kombination der ersten beiden Wachstumsmodi. Hierbei wird durch Schichtspannungen oder Fehlstellen das Schichtwachstum gestört und das Inselwachstum kann somit partiell energetisch günstiger sein. Metalle auf einem Metall- oder Halbleitersubstrat weisen meist diese Art des Wachstums auf.

2.3.3 Multilagenabscheidung zur Synthese von MAX-Phasen

Die erfolgreiche Synthese von MAX-Phasen über eine Multilagenabscheidung mit nachträglichem Annealing wurde bereits in mehreren Veröffentlichungen beschrieben [22, 60–67]. C. Höglund et al. konnten zunächst zeigen, dass durch die sequentielle Abscheidung von Wurzit - AlN und α -Ti mittels reaktivem Magnetronspütern von Ti- und Al-Targets auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Substraten bei 200°C ein heteroepitaktisches Gefüge entstand. Nach der Abscheidung der Schichten wurden diese bei 400°C geheizt. Dabei wurde zunächst das Perovskite Ti_3AlN ausgebildet. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung auf 500°C konnte dann bereits nach 5 Minuten die Ti_2AlN -Phase beobachtet werden, siehe Abb. 2.10. Nach einer Haltezeit von einer Stunde bei 500°C konnte neben verbleibendem AlN hauptsächlich epitaktisches $\text{Ti}_2\text{AlN}(000\ell)$ nachgewiesen werden. Die Synthesetemperatur ist damit für dieses Multilagensystem deutlich geringer als für Ti_2AlN -Bulkmaterialien, welche durch Heiß-Isostatisches Pressen gewonnen wurden (1400°C für 48 h [37]). Der Ursprung der beobachteten (000ℓ) -Vorzugsorientierung wurde von Beckers et al. detaillierter untersucht [22]. Dabei wurden bei 275°C sequentiell AlN(0001)- und Ti(0001)-Lagen abgeschieden, wobei hierbei ein amorphes SiO_2 -Substrat verwendet wurde. Ein An-

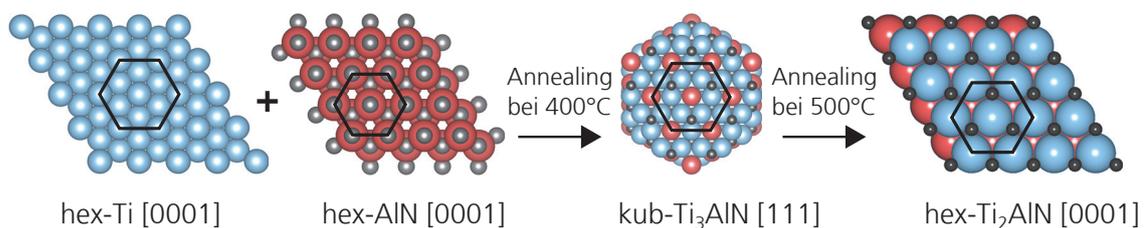


Abbildung 2.10: Modell für eine Festkörperreaktion von AlN(0001)/Ti(0001)-Multilagen über Ti_3AlN zur Ti_2AlN MAX-Phase anhand einzelner Diffusionsschritte (nach [68]).

nealing bei 600 °C führte ebenso wie zuvor über die Ausbildung von $\text{Ti}_3\text{AlN}(111)$ zu $\text{Ti}_2\text{AlN}(0001)$. Die Analyse der Polfigur von Ti_2AlN auf dem 0006-Peak ergab, dass auch auf amorphem Substrat eine (000ℓ) -Fasertextur erzeugt werden kann. Die Halbwertsbreite der Verteilung in $\Psi = 0^\circ$ betrug dabei $\sim 5^\circ$. Diese Festkörpersynthese von $\text{Ti}_2\text{AlN}(0001)$, welches eine definierte Beziehung zur Orientierung der Schichten im Ausgangszustand aufweisen kann als topotaktisches Wachstum³ verstanden werden.

Multilagenabscheidungen wurden unter anderem auch von M. Hopfeld und R. Griebeler et al. verwendet, um Ti_2AlN , Cr_2AlC und Ti_3SiC_2 -Schichten zu erzeugen [71]. Dafür wurden Si(111)-Substrate verwendet, welche für die Systeme Ti-Si-C und Cr-Al-C mit einer 50 nm dicken SiO_2 -Schicht beschichtet wurden. Für das System Ti-Al-N wurde amorphes Si_3N_4 als Zwischenschicht verwendet. Das nachträglich Annealing wurde in einem RTP-Ofen (engl. *rapid thermal processing*) durchgeführt, welcher die Schichtsysteme Ti-Si-C für 30 s auf 1000 °C, Cr-Al-C für 30 s auf 650 °C und Ti-Al-N für 300 s auf 900 °C heizte.

2.4 Oxidationsbeständigkeit dünner MAX-Phasen-Schichten

Aufgrund der Vielzahl an durchgeführten Experimenten zur Oxidationsbeständigkeit von MAX-Phasen beschränkt sich dieses Kapitel vorwiegend auf dünne MAX-Phasen-Beschichtungen mit $A=\text{Al}$. Erste detaillierte Untersuchungen zur Oxidationsbeständigkeit dünner Ti_2AlC - und Ti_2AlN -Schichten wurden von Q. Wang et al. im Jahre 2011 durchgeführt [72, 73]. Dazu wurden polykristalline Ti_2AlC -Schichten beidseitig auf polykristalline Al_2O_3 -Substrate abgeschieden. In anschließenden Auslagerungen an Luft wurde die Massenzunahme bei Temperaturen von 600-900 °C bestimmt. Für die Temperatur von 600 °C konnte eine Massenzunahme mit einer logarithmischen Zeitabhängigkeit festgestellt werden, wohingegen bei der Auslagerung bei 700 °C ein parabolisches Ratengesetz beobachtet wurde. Die XRD- und REM/EDX-Analysen ergaben, dass nach 300 h bei 600 °C eine sauerstoffreiche Oberflächenschicht bestehend aus Ti- und Al-Oxiden ausgebildet wurde. Eine Temperaturerhöhung auf 700 °C führte zu einer Trennung der oberflächennahen Oxide in der Reihenfolge Al_2O_3 , TiO_2 darunter sauerstoffreiches Ti_2AlC und letztendlich die intakte Ti_2AlC -Schicht. Für Temperaturen ab 800 °C wurde die gesamte Ti_2AlC -Schicht nach maximal 80 h durchgehend in thermische Oxide umgewandelt, obwohl vergleichbare Analysen an polykristallinem Vollmaterialien eine Oxidationsstabilität bis 1200 °C prognostizierten [74, 75]. Die Untersuchungen zu der 12 μm dicken Ti_2AlN -Schicht auf einer TiAl-Legierung als Substrat ergab eine gute Schutzwirkung

³Der Begriff der Topotaxie wurde zunächst von F.K. Lotgering und E.W. Gorter [69] eingeführt und definiert topotaktische Reaktionen, welche eine kristalline Phase in eine andere transformiert, wobei eine definierte und reproduzierbare Beziehung zwischen beiden Phasen besteht [70].

gegenüber Oxidation bis einschließlich 900 °C für 100 h. Mittels XRD-Analysen konnte an der Oberfläche eine α - und θ -Al₂O₃-reiche Oxidschicht gefunden werden. Mit einer Dicke von ca. 2 μ m bildete diese eine Diffusionsbarriere gegenüber Sauerstoff und schützte so vor weiterer Oxidation von Ti₂AlN [73, 76].

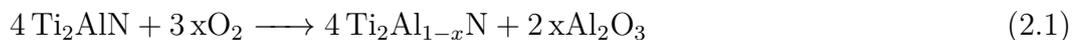
Von D.J. Tallman, B. Anasori und M.W. Barsoum wurden 2013 die bisherigen Ergebnisse zur Oxidationsbeständigkeit von MAX-Phasen in [77] zusammengefasst und kritisch hinterfragt. Darin wird aufgezeigt, dass eine kubische Oxidationsrate für alle bisherigen präsentierten Daten die beste Anpassung liefert. Es wird darauf hingewiesen, dass nur bei einer kubischen Oxidationsrate eine ausreichende Beständigkeit gegenüber der Oxidation gegeben ist.

Ein diffusionsbasiertes Modell der Oxidation, wonach der Sauerstoff entlang der Korngrenzen der gewachsenen Oxide an die Grenzfläche zum Ti₂AlC diffundieren muss um mit diesem zu reagieren ist in [78] dargestellt. Bei einer Temperatur von 1200 °C konnten die Ergebnisse gut mit der $\propto t^{1/4}$ -Abhängigkeit des Modells angepasst werden. Dieses Modell ist in Kap. 2.4.2 beschrieben.

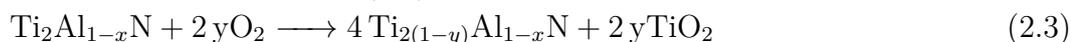
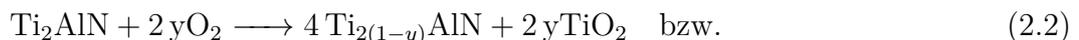
Anhand von einkristallinen Ti₂AlN-Schichten auf MgO(111)-Substraten untersuchten Z. Zhang et al. die Oxidation an der Oberfläche [79]. Mittels XRD, XPS und AFM konnte gezeigt werden, dass Ti₂AlN bis zu einer Temperatur von 700 °C strukturell stabil ist. Darüber hat die Oberfläche ihre charakteristische hexagonale Terrassenstruktur verloren und es bildeten sich runde Inseln als Zeichen von Hochtemperaturkorrosion. Dies wurde durch die horizontale Al-Diffusion hin zu den Terrassenkanten ab 500 °C erklärt. Dort bildeten sich Al₂O₃-Cluster. Die verbleibenden Ti- und N-Atome werden daraufhin zu TiO₂ und N₂O oxidiert.

2.4.1 Oxidationsmechanismen von Ti₂AlN

Der beste Schutz vor Hochtemperaturoxidation für metallische Materialien besteht in der Ausbildung von schützenden Oxiden auf der Oberfläche. Denn diese fungieren als effektive Diffusionsbarriere gegenüber Sauerstoff und verhindern somit eine weitere Oxidation der Oberfläche [80]. Im Zusammenhang mit aluminiumhaltigen Werkstoffen bildet sich meist α -Al₂O₃ als stabiles Oxid auf der Oberfläche aus. Da die A-Atome der MAX-Phasen durch die metallischen Bindungen weniger stark gebunden sind als die MX-Anteile kommt es bei Al-haltigen MAX-Phasen zu einer verminderten Ausbildung von Oxiden der M-Atome im Vergleich zu Al₂O₃. Für Ti₂AlN kann die Ausbildung von Al₂O₃ folgendermaßen dargestellt werden:



Dies führt zu einer Ausbildung von unstöchiometrischem Ti₂Al_{1-x}N, welches nach Z. Zhang et al. mit $0 < x < 0,25$ jedoch weiterhin stabil bleibt [81]. Erst bei einer Al-Verarmung mit $x > 0,25$ ist eine Oxidation von Ti zu erwarten. Die Reaktionsgleichung für TiO₂ lautet [78]:



Anhand dieser Reaktionsgleichungen aus Gl. 2.3 wird deutlich, dass prinzipiell die Bildung beider Oxide zu einer erneuten Angleichung an die ursprüngliche 211-Stöchiometrie führt.

2.4.2 Kinetik der diffusionsgesteuerten Oxidation

Das Wachstum der Al_2O_3 -Schicht wird kontrolliert durch die Diffusion von Sauerstoff durch die bestehende Oxidschicht der Dicke X an die Grenzfläche zur Schicht und kann beschrieben werden als [77, 78, 82]:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{k_p}{X} \quad (2.4)$$

mit k_p als Wachstumsrate, welche wiederum folgendermaßen bestimmt werden kann:

$$k_p = \Omega D_{\text{eff}} \Delta C. \quad (2.5)$$

Hierbei ist Ω eine Konstante, ΔC der Konzentrationsgradient in der Oxidschicht und D_{eff} der effektive Diffusionskoeffizient, welcher die Gitter- (G) und Korngrenzen-diffusion (KG) mit den Diffusionskoeffizienten D_G und D_{KG} beinhaltet:

$$D_{\text{eff}} = D_G + \frac{3\delta}{d} D_{\text{KG}}. \quad (2.6)$$

Die Breite der Korngrenze wird darin mit δ und die laterale Korngröße mit d angegeben. Eine Veränderung der Wachstumsgeschwindigkeit der Oxidschichtdicke kann mit einer Veränderung der Diffusionspfade zusammenhängen. Experimentelle Untersuchungen haben ergeben, dass die Korngröße von Al_2O_3 mit zunehmender Auslagerungszeit mit einer parabolischen Abhängigkeit wächst. Dieses Kornwachstum kann beschrieben werden als $d_t = d_0 \sqrt{t}$. Wird nun angenommen, dass die Oxidschichtdicke ausschließlich durch die Diffusion von Sauerstoff entlang der Korngrenzen der Oxide limitiert wird, ergibt sich durch einsetzen von Gl. 2.6 und Gl. 2.5 in Gl. 2.4:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{k_n}{X} \quad \text{mit} \quad k_n = \Omega D_{\text{KG}} \frac{3\delta \Delta C}{d_0}. \quad (2.7)$$

Nach einer Integration von Gl. 2.7 kann das Wachstum der Oxidschichtdicke beschrieben werden durch:

$$X(t) = 2\sqrt{k_n} \cdot t^{1/4}. \quad (2.8)$$

2.5 Permeation von Wasserstoff

Für viele Anwendungen ist die Kenntnis der Wasserstoff-Diffusion in einem Material von großem Interesse. Um jedoch durch Analysen der Wasserstoff-Permeation

Kenngrößen der Diffusion zu erhalten müssen neben der reinen Diffusion von Wasserstoff im Gitter auch andere Prozesse für die vollständige Erklärung berücksichtigt werden [83]. Im Folgenden sind alle notwendigen Prozessschritte eines Wasserstoffmoleküls aufgelistet, welche beim Durchdringen einer Membran auftreten:

1. Transport von Wasserstoff an die Membranoberfläche und Adsorption des Wasserstoffs durch van-der-Waals-Kräfte
2. Dissoziation des molekularen Wasserstoffs in atomaren Wasserstoff mit anschließender Chemisorption
3. Diffusion des atomaren Wasserstoffs durch die Membran
4. Bewegung durch die Oberflächenschicht mit anschließender Rekombination zu molekularem Wasserstoff
5. Desorption des molekularen Wasserstoffs von der Oberfläche

Prinzipiell kann jeder dieser einzelnen Schritte ratenlimitierend im gesamten Permeationsprozess sein. Meist sind die Oberflächenprozesse im Vergleich zur Diffusion jedoch bedeutend schneller, sodass in diesem Fall von einem diffusionsgesteuerten Prozess gesprochen werden kann. Dies kann im Experiment sowohl anhand spezieller Abhängigkeiten als auch im Verlauf des Permeationsstroms erkannt werden, siehe Kap. 2.5.1 und Kap. 2.5.3.

Aufgrund der geringen Größe des atomaren Wasserstoffs diffundiert dieser in Metallen vorwiegend über die interstitiellen Gitterplätze. Da dieser Diffusionsmechanismus keine Defekte voraussetzt um einen Platzwechsel durchzuführen und dementsprechend die Aktivierungsenergie nicht durch Defektformationsenthalpien beeinflusst wird, ist die Diffusivität sehr hoch. Hinzu kommt, dass durch die Sprünge des Wasserstoffs das Atomgitter nicht deformiert werden muss. So können selbst bei Raumtemperatur Diffusionskoeffizienten gemessen werden, die in Metallen um bis zu 15 Größenordnungen größer sind als die von schwereren interstitiellen Atomen wie Kohlenstoff, Stickstoff oder Sauerstoff [84]. Die temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten D von Wasserstoff in Eisen, Palladium und Nickel sind in Abb. 2.11 dargestellt. Diese können durch die empirische Arrhenius-Gleichung für die Diffusion beschrieben werden durch:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_B}{k_B T}\right) \quad \text{mit} \quad D_0 = \frac{n}{6} a^2 \nu. \quad (2.9)$$

Dabei ist D_0 ein präexponentieller Faktor, E_B die Aktivierungsenergie bzw. die Energiebarriere der Diffusion, k_B die Boltzmannkonstante und T die absolute Temperatur. Der präexponentielle Faktor D_0 wird wiederum bestimmt über die Anzahl äquivalenter Sprünge n und die Sprungweite a sowie die Sprungfrequenz ν .

Die hohe Diffusivität von Wasserstoff selbst bei Raumtemperatur macht eine Analyse der Wasserstoff-Konzentrationsgradienten fehleranfällig. Daher werden bei der Untersuchung zur Wasserstoffdiffusion meist Permeationsexperimente mithilfe elektrochemischer oder massenspektroskopischer Detektion durchgeführt. Weiterführende Literatur zur Wasserstoffpermeation durch Metalle kann in [85–87] gefunden werden.

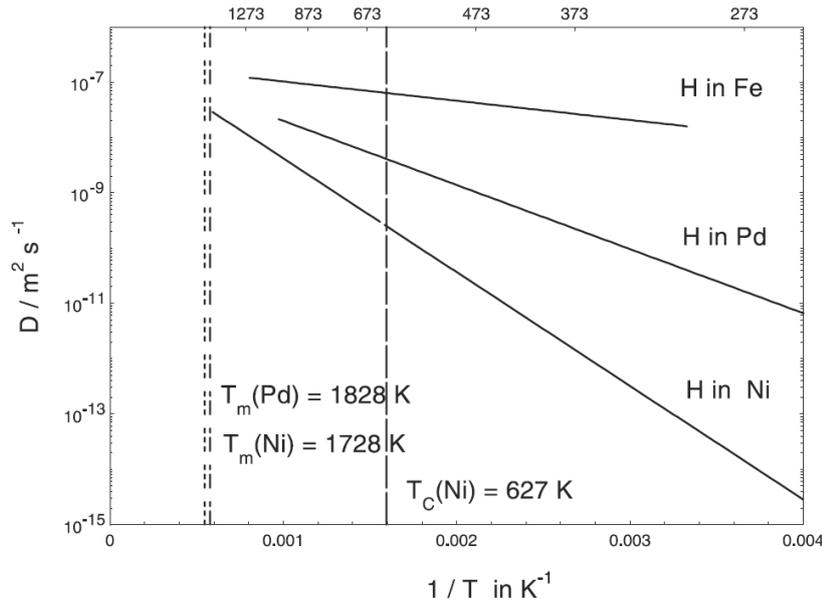


Abbildung 2.11: Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in Eisen, Palladium und Nickel [84].

2.5.1 Diffusionslimitierende Permeation

Um anhand der Konzentrationsverläufe die Eigenschaften der Diffusion von Wasserstoff im Festkörper zu untersuchen muss sichergestellt werden, dass die Adsorption, Dissoziation, Rekombination und Desorption keinen limitierenden Faktor darstellen [88]. Dies ist der Fall, wenn die Wasserstoffkonzentration auf der Eintrittsseite C_{in} in folgender Beziehung mit dem Wasserstoffpartialdruck p_{H} steht:

$$C_{\text{in}} = S\sqrt{p_{\text{H}}}. \quad (2.10)$$

Dabei ist S , nach A. Sieverts [89], der Wasserstofflöslichkeitskoeffizient des Membranmaterials. Befindet sich die Austrittsseite der Membran im Ultrahochvakuum kann dort die Konzentration mit $C_{\text{out}} \approx 0$ genähert werden. Das 1. Fick'sche Gesetz beschreibt die Abhängigkeit des Permeationsstroms im Gleichgewichtszustand j_{ss} , welcher durch diesen Konzentrationsgradienten zwischen beiden Oberflächen getrieben wird. Es gilt:

$$j_{\text{ss}} = D|\nabla C| = DS\frac{\sqrt{p_{\text{H}}}}{d} = P\frac{\sqrt{p_{\text{H}}}}{d}, \quad (2.11)$$

mit P dem Permeationskoeffizienten und d der Dicke der Membran. Die Diffusionskonstante D und die Löslichkeit S sind üblicherweise unabhängig von der Konzentration und können daher als intrinsische Materialeigenschaften angesehen werden. Der rechte Ausdruck in Gl. 2.11 gilt auch bei der Betrachtung von Schichtstapeln, sofern D den effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} repräsentiert. Der experimentelle

Nachweis einer diffusionslimiterenden Permeation kann nun mit Hilfe von Gl. 2.11 durch $j_{ss} \propto \sqrt{p_H}$ gezeigt werden.

2.5.2 Permeation im thermischen Gleichgewicht

Bei der Permeation im Gleichgewicht gilt, dass keine Änderung der Oberflächenkonzentration über der Zeit vorliegen darf. Ist diese Bedingung erfüllt, kann die Reduktion der Wasserstoffpermeation untersucht werden, wenn eine zusätzliche Schicht auf die Membran aufgebracht wird. Auch hier gilt, nur wenn die Diffusion der ratenlimiterende Prozess ist muss die Beschichtung zu einer Reduktion der Permeation führen. Die relative Reduktion der Permeation, welche bei identischen Bedingung (p, T) bestimmt werden, ist ein Maß für die Barriereeigenschaft der Schicht. Der Permeationsreduktionsfaktor (PRF) ist definiert als:

$$PRF = \frac{j_{\text{unbeschichtet}}}{j_{\text{beschichtet}}}. \quad (2.12)$$

Effiziente Permeationsreduktionsfaktoren befinden sich in der Größenordnung von 10^2 bis 10^3 . Bei der Betrachtung zweier homogener Schichten setzt sich die effektive Permeation P_{eff} analog zur Serienschaltung von Widerständen über die reziproke Summe der Einzelpermeationen zusammen:

$$\frac{d}{P_{\text{eff}}} = \frac{d_1}{P_1} + \frac{d_2}{P_2}. \quad (2.13)$$

Dabei sind d_1 und d_2 die Schichtdicken der zwei Komponenten der Membran der Dicke d mit $d_1 + d_2 = d$. Durch die materialabhängigen Löslichkeiten des Wasserstoffs ist die Konzentration auf den gegenüberliegenden Seiten der Grenzfläche unterschiedlich. Die Abhängigkeit kann durch die Quotienten wiedergegeben werden [90]:

$$\frac{C_{1,i}}{C_{2,i}} = \frac{S_1}{S_2} \quad (2.14)$$

dabei ist der Index i eine Position an der Grenzfläche beider Materialien. Durch die Kombination der Gl. 2.11 bis Gl. 2.13 kann der Permeationsreduktionsfaktor auch geschrieben werden als:

$$PRF = 1 + \frac{d_2 P_1}{d_1 P_2}. \quad (2.15)$$

Wird Material 1 als das Substrat bezeichnet und Material 2 als eine dünne Barrierschicht ist anhand dieser Gleichung zu erkennen, dass für einen großen Permeationsreduktionsfaktor die Schicht genügend kleine Werte für D_2 und S_2 im Vergleich zu den Werten des Substrates aufweisen muss, da $P = DS$. Zur Maximierung des PRF folgt aus Gl. 2.15 $d_1/P_1 \ll d_2/P_2$ wodurch sich Gl. 2.13 vereinfachen lässt zu $P_{\text{eff}} = P_2 d/d_2$. In diesem Fall ist die Schicht die größte Barriere für den Wasserstoff in der Membran.

2.5.3 Transiente Permeation

Beträgt die anfängliche Wasserstoffkonzentration in der Membran gleich Null und wird die treibende Kraft in Form einer Konzentrationsänderung oder des Drucks an der Eintrittseite zur Zeit $t = 0$ eingeschaltet, kann die Permeationsrate prinzipiell in der folgenden Form dargestellt werden [88, 91]:

$$\frac{j(\tau)}{j_{ss}} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-A_n^2 \tau)}{N_n}. \quad (2.16)$$

Für einlagige Membranen betragen die Koeffizienten $A_n = \pi n$, $N_n = (-1)^n$. Durch die Definition einer dimensionslosen Zeit:

$$\tau = \frac{t}{t_F} \quad \text{mit} \quad t_F = \frac{d^2}{D}, \quad (2.17)$$

kann die Transiente einheitlich dargestellt werden. t_F ist eine fouriercharakteristische Zeit, welche durch die Dicke der Membran d und den Diffusionskoeffizienten D bestimmt wird.

Für eine zweilagige Membran ist die Lösung deutlich komplexer, wobei der Koeffizient A_n gegeben ist durch:

$$S^* \sqrt{D^*} \tan\left(\sqrt{D^*} \frac{A_n}{d^*}\right) + \tan A_n = 0 \quad (2.18)$$

$$N_n = \cos(A_n) \cos\left(\sqrt{D^*} \frac{A_n}{d^*}\right) - \frac{S^* \sqrt{D^*} + \sqrt{D^*}/d^*}{1 + D^* S^*/d^*} \sin(A_n) \sin\left(\sqrt{D^*} \frac{A_n}{d^*}\right). \quad (2.19)$$

Hierbei sind die dimensionslosen Parameter definiert als:

$$V^* = \frac{d_1}{d_2}, \quad D^* = \frac{D_1}{D_2} \quad \text{und} \quad S^* = \frac{S_1}{S_2}. \quad (2.20)$$

Die dimensionslose Zeit ist wie zuvor mit $\tau = t/t_{F,1}$ über die Schicht 1 definiert, wobei $\tau_{F,1} = d_1^2/D_1$. Der zeitliche Verlauf des Diffusionsstroms $j(t)$ ist im Gegensatz zur einlagigen Membran abhängig von allen drei Materialparametern d^* , D^* und S^* . Dennoch wird in der Literatur dieser komplexe Zusammenhang meist mithilfe einer Größe quantifiziert. H.A. Daynes führte in [91] die Zeitverzögerung L_1 (engl. *time-lag*) ein, welche die Zeitdifferenz beschreibt, bis der Permeationsstrom einen Wert $j(L_1)/j_{ss} = 0,63$ erreicht. Für eine einlagige Membran kann sodann die Zeitverzögerung:

$$L_1 = \frac{d^2}{6D} \quad (2.21)$$

über die Diffusionskonstante und die Schichtdicke genähert werden. Für die zweilagige Membran gilt wiederum [92]:

$$L_2 = \left[\frac{d_1^2}{D_1} \left(\frac{d_1}{6D_1} + \frac{S^* d_2}{2D_2} \right) + \frac{d_2^2}{D_2} \left(\frac{d_1}{2D_1} + \frac{S^* d_2}{6D_2} \right) \right] \left(\frac{d_1}{D_1} + \frac{S^* d_2}{D_2} \right)^{-1} \quad (2.22)$$

Auch hier kann die anhand des Permeationsstroms bestimmte Zeitverzögerung L_2 verwendet werden, um einen effektiven Diffusionskoeffizienten zu bestimmen:

$$D_{\text{eff}} = \frac{(d_1 + d_2)^2}{6L_2}. \quad (2.23)$$

2.5.4 H₂-Diffusion in MAX-Phasen-Materialien

Bisher wurden nur wenige Untersuchungen zur H₂-Diffusion in MAX-Phasen-Materialien durchgeführt und präsentiert. Im Folgenden werden die Ergebnisse relevanter Publikationen [93–95] zusammengefasst und eingeordnet.

F. Colonna und C. Elsässer haben in [93] mithilfe von *ab-initio* Berechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (DFT) Migrationspfade von atomarem Wasserstoff und Sauerstoff in Ti₂AlN untersucht. Dazu wurden zunächst die Lösungsenergien für H- und O-Atome auf Zwischengitterplätzen berechnet. Dabei konnte festgestellt werden, dass im H-reichen Regime H-Atome auf allen Zwischengitterplätzen des Ti₂AlN-Gitters eine positive (endotherme) Lösungsenergie überwinden müssen. Die geringste Lösungsenergie befindet sich im interstitiellen Gitterplatz des Ti₃Al-Tetraeders mit 0,06 eV. Daher ist davon auszugehen, dass sich der Wasserstoff nicht spontan im Ti₂AlN-Gitter lösen wird. In einem nächsten Schritt wurden dann die Migrationsbarrieren von atomarem Wasserstoff in Abhängigkeit von Pfaden berechnet, welche parallel und senkrecht zu den Basalebene der Ti₂AlN MAX-Phase stehen. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Migration parallel zu den Basalebene stets über die Zwischengitterplätze der Ti₃Al-Tetraeder und der Ti₃Al₃-Oktaeder verläuft, wobei Barrieren von max. 0,32 eV überwunden werden müssen. Migriert ein H-Atom dagegen senkrecht zu den Basalebene, muss dieses die Barriere der Ti₂N-Schicht überwinden, welche mit max. 3,2 eV eine Größenordnung größer ist. Die positive Lösungsenergie und eine hohe Migrationsbarriere für H in Ti₂AlN senkrecht zu den Basalebene sprechen für die Eignung als effektive Diffusionsbarriere, vorausgesetzt die Basalebene liegen senkrecht zur Diffusionsrichtung des Wasserstoffs. F. Colonna und C. Elsässer spekulieren schlussendlich, dass eine polykristalline und c-Achsenorientierte Ti₂AlN-Schicht die Diffusion von Wasserstoff (und Sauerstoff) beispielsweise auf Interkonnektor-Materialien in SOFC-Brennstoffzellen hemmen kann.

Eine experimentelle Untersuchung zur Eignung von Cr₂AlC- und Ti₂AlC-Beschichtungen als Wasserstoff-Diffusionsbarriere auf Zirkoniumlegierungen für die Verwendung als Verschalungsmaterial von Atomreaktoren wurde von C. Tang et al. durchgeführt [94]. Die Ti₂AlC- und Cr₂AlC-Schichten wurden mittels PVD von Elementtargets als Multilagensystem abgeschieden und nachträglich bei 800 °C bzw. 550 °C getempert. Die XRD-Diffraktogramme der Schichten zeigen für beide Schichtsysteme eine (000 ℓ)-Textur. Um die Barrierewirkung dieser Schichten zu testen wurden beschichtete Zylinder nach einer Auslagerung in einer Wasserstoffatmosphäre mittels Neutronenradiographie untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass eine $\sim 5 \mu\text{m}$ dicke MAX-Phasen-Schicht ähnlich wie eine 30 μm dicke thermisch gewachsene ZrO₂-Schicht die Wasserstoffaufnahme effektiv unterdrückt. Auch eine Oxida-

tion der MAX-Phasen-Schichten bei 500 °C und 700 °C führte zu keiner erhöhten Wasserstoffaufnahme über die Schicht oberhalb der Nachweisgrenze.

3 Experimentelles

Im Folgenden wird zunächst die verwendete PVD-Anlage sowie die anlagenspezifischen Abscheidebedingungen präsentiert. Die Charakterisierungsmethoden, welche im Zuge der Schichtentwicklung und Optimierung der Abscheideprozesse verwendet wurden, werden im darauf folgenden Abschnitt vorgestellt. Dabei sind zum Einen die Möglichkeiten und Limitierungen der Methoden aufgeführt und zum Anderen werden die gerätespezifischen Bezeichnungen genannt.

3.1 PVD-Anlage

Die in dieser Arbeit beschriebenen Beschichtungen wurden in einer Miniline S 400-S3 Sputteranlage von FHR hergestellt. Eine schematische Abbildung dieser Beschichtungsanlage ist in Abb. 3.1 dargestellt. Diese Anlage besteht aus einer Schleusenkammer und einer Sputterkammer, welche getrennt voneinander über Drehschieber- und Turbomolekularpumpen evakuiert werden können. Der Basisdruck der Beschichtungskammer liegt bei $\sim 1 \cdot 10^{-6}$ mbar.

Über eine Eingabestation, welche sich im Reinraum befindet, können planare Substrate mit einer maximalen Größe von $200 \times 300 \times 100$ mm durch die Schleuse in die Beschichtungskammer befördert werden. Dort sind vorderseitig drei Linearmagnetrone für DC- und HF- bzw. MF-Betrieb nebeneinander eingebaut. Diese können mit Targets der Größe 457×89 mm bestückt werden. Ein Antriebssystem kann den Abstand zwischen Target und Substrat zwischen 105 und 165 mm einstellen. Über ein Transportsystem kann der Substrathalter automatisiert die Positionen vor den Targets anfahren. Zusätzlich befindet sich zwischen dem Substrathalter und den Targets eine Blende, welche die jeweilig aktive Sputterquelle freigibt. Rückseitig sind auf allen drei Positionen Heizstrahler angebracht, die die Substrate während der Abscheidung auf Temperaturen von 400°C (auf Position 2 bis auf 1000°C) heizen können. Die Prozessgasversorgung am Rezipienten umfasst vier Massendurchflussregler (MFC) für die Gase Argon (Ar), Stickstoff (N_2), Sauerstoff (O_2) und Methan (CH_4). Diese Gase können entweder in die Kammer oder direkt am Target mittels Gasduschen eingelassen werden. Es ist zudem möglich, den Einlass des Prozessgases (meist Ar) von den Reaktivgasen (z.B. N_2) zu trennen. Eine speicherprogrammierbare Steuerung (SPS) ermöglicht die automatische Durchführung von zuvor erstellten Programmabläufen.

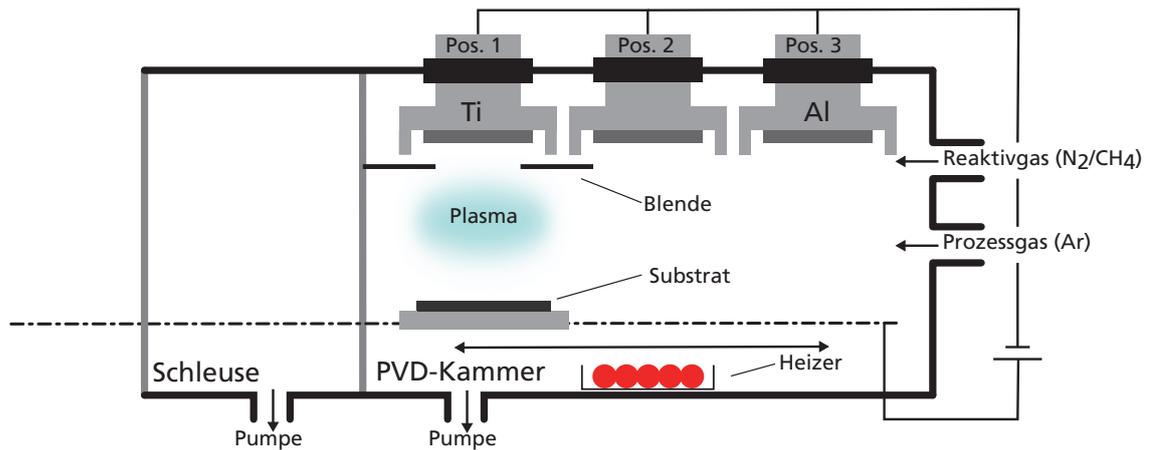


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Aufbaus der verwendeten Beschichtungskammer zur physikalischen Gasphasenabscheidung von Ti/AlN-Multilagern.

3.2 Charakterisierungsmethoden dünner Schichten

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Um eine hochaufgelöste Darstellung einer Oberfläche zu erhalten, wird mit einem stark fokussierten Elektronenstrahl die Oberfläche abgerastert und mithilfe eines Detektors ein Bild erzeugt. Damit die Streuung an Gasteilchen vermieden wird, wird diese Methode stets im Vakuum ausgeführt. Die Elektronen werden typischerweise mit einer Glühkathode erzeugt und anschließend mit einer Spannung zwischen 1 und 30 kV beschleunigt. Nach der Fokussierung und Ablenkung des Elektronenstrahls auf die Oberfläche können entweder die Sekundärelektronen oder die rückgestreuten Elektronen verwendet werden um ein Bild zu erzeugen. Die Sekundärelektronen sind niederenergetisch mit < 50 eV und entstehen durch die inelastische Streuung der Primärelektronen am Atomkern oder an den Elektronen der Elektronenhülle des Probenmaterials. Aufgrund der geringen Energie werden nur die Elektronen aus einer dünnen Randschicht erfasst. Daher ist diese Methode geeignet um hochauflösende Bilder der Topographie mit einer Auflösung von wenigen Nanometern zu erzeugen.

Die rückgestreuten Primärelektronen haben hingegen eine Energie von einigen keV und resultieren aus der elastischen Streuung im Volumen des Probenmaterials. Die Intensität ist dabei stark von der Ordnungszahl des Materials abhängig, wobei schwere Elemente mit einer stärkeren Rückstreuung für einen helleren Kontrast sorgen. Es ist jedoch darauf zu achten, dass durch Aufladungseffekte nichtleitender Materialien ein falscher Eindruck des Kontrastes entstehen kann. Aufgrund der größeren Informationstiefe der rückgestreuten Elektronen ist die Auflösung dieser Abbildungsmethode mit $\sim 1 \mu\text{m}$ deutlich schlechter, siehe Abb. 3.2. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein SmartSEMTM Supra 40VP von Zeiss verwendet. Dieses ist mit einem N₂ gekühlten EDX- und EBSD-Detektor ausgestattet.

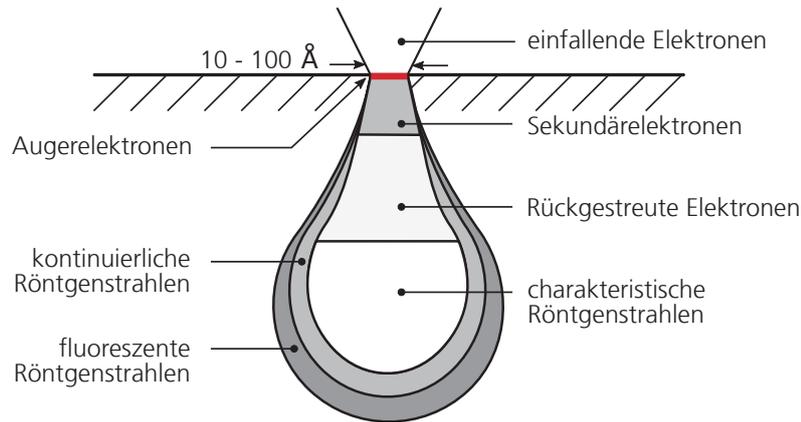


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung einer Anregungsbirne durch einen Elektronenstrahl mit eingezeichneten Bereichen der spezifischen Wechselwirkungen (nach [59]).

Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie kann die chemische Zusammensetzung einer Probe analysiert werden. Dazu müssen zunächst mit Hilfe des Primärelektronenstrahls die Elektronen in der Probe aus dem Inneren der Hülle in höhere unbesetzte Zustände angeregt werden. Bei der anschließenden Relaxation werden Röntgenquanten emittiert, welche charakteristisch für das zugrundeliegende Element sind. In einem Atom sind verschiedene Übergänge der Elektronen erlaubt. Je nachdem aus welchem Orbital die Elektronen stammen, werden die Röntgenquanten mit K_α , K_β , L_α , usw. bezeichnet. Werden die Zählraten über der Energie aufgetragen und die charakteristischen Querschnitte berücksichtigt, kann eine qualitative Analyse der Zusammensetzung durchgeführt werden. Für eine quantitative Auswertung müssen Matrixeffekte wie Absorption (A), Fluoreszenz (F) in Abhängigkeit der Ordnungszahl (Z) über einen Algorithmus korrigiert werden (ZAF-Modell). Prinzipiell sind alle Elemente mit einer Ordnungszahl >4 nachzuweisen, allerdings ist aufgrund des geringen Streuquerschnittes der leichten Elemente mit einer Ordnungszahl <11 der Fehler deutlich größer. Die Nachweisgrenze beträgt für die schwereren Elemente $\sim 0,1$ bis 1 at\% [56]. Ein Vorteil der energiedispersiven Röntgenspektroskopie ist die gute laterale Auflösung von $\sim 1 \mu\text{m}$, welche von der Informationstiefe der Anregungsbirne abhängig ist, siehe Abb. 3.2.

Elektronenrückstreubeugung (EBSD)

Auch die Elektronenrückstreubeugung (engl. *electron back scatter diffraction*, EBSD) wird meist in Rasterelektronenmikroskope implementiert, da beschleunigte Elektronen ebenfalls verwendet werden können, um die kristallographische Struktur zu analysieren. Dabei werden die eingestrahelten Primärelektronen zunächst inelastisch an den Atomen der Probe divergent gestreut. Auf dem Weg zum Detektor interferieren diese durch die Beugung an den Netzebenen gemäß den Bragg-Bedingungen

(Gl. 3.1). Die Probe wird um einen Winkel von 70° zum normalen Einfall des Elektronenstrahl verkippt, so dass der seitlich angebrachte Phosphorschirm das Beugungsbild der gebeugten Elektronen aufnehmen kann. Diese sogenannten Kikuchi-Patterns beinhalten alle Winkelbeziehungen im Kristall. Durch den geringen Durchmesser des Primärelektronenstrahls können die Kristallorientierungen mit einer Ortsauflösung von $50 - 100 \text{ nm}$ untersucht werden¹. Die Informationstiefe der Beugungsinformation liegt im Bereich der lateralen Auflösung und die Orientierungsgenauigkeit beträgt $< 0,5^\circ$ [96].

Röntgendiffraktometrie (XRD)

Röntgenstrahlung hat eine Wellenlänge in derselben Größenordnung, wie die der Gitterkonstanten in Kristallstrukturen und eignet sich daher zur Untersuchung derselben. Mit der zerstörungsfreien Charakterisierung der Materialien können Phasenzusammensetzungen, Gitterorientierungen und Spannungen analysiert werden. Daher ist die Röntgendiffraktometrie (engl. *X-ray diffraction*, XRD) eine verbreitete Methode in den Materialwissenschaften. Werden Röntgenstrahlen an einem periodischen Gitter gebeugt, kommt es zur konstruktiven Interferenz, wenn ein Vielfaches der Wellenlänge dem Gangunterschied zweier parallelen gebeugten Röntgenstrahlen entspricht. Diese Voraussetzung wird durch die Bragg-Gleichung gegeben,

$$n\lambda = 2a \sin(\theta). \quad (3.1)$$

Hierbei ist n eine natürliche Zahl, λ die Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung ($\lambda(\text{Cu}_{K\alpha}) = 1,54 \text{ \AA}$), a der Netzebenenabstand des Gitters und θ der Winkel, unter welchem der Reflex beobachtet wird, siehe Abb. 3.3. Die Intensität der ge-

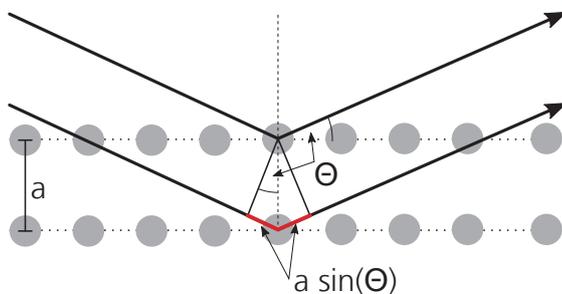


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Beugung von Röntgenstrahlung an einer Netzebene nach der Bragg-Gleichung.

beugten Röntgenstrahlungen ist unter anderem abhängig vom Strukturfaktor, der Flächenhäufigkeit und der Absorption. Der Strukturfaktor enthält die Atompunktlagen in der Elementarzelle und beschreibt dadurch die Kristallstruktur. Die Flächenhäufigkeit gibt die Zahl der symmetrieäquivalenten Netzebenen an, welche ein

¹Die größere Auflösung im Vergleich zum REM resultiert aus der Verkipfung der Probe und dem größeren Streuvolumen der Elektronen.

gemeinsames Signal im Detektor erzeugen [96]. Nicht zu detektieren sind Proben, deren Kristallorientierung senkrecht zur Oberfläche eine kleinere Ausdehnung als 3-15 nm haben. Hierbei gilt der kleinere Wert für schwere und der große Wert für leichte Elemente. Diese Proben werden auch als röntgenamorph bezeichnet. Viele Schichten, welche mittels PVD ohne zusätzlichen Temperatureintrag abgeschieden werden, fallen unter diese Kategorie. Sollen die einzelnen Volumenkonzentrationen v_i in einem Mehrphasengemisch bestimmt werden, so müssen die gemessenen Integralintensitäten der Probe $I_i(hkl)$ mit denen der reinen Phase $I_0(hkl)$ verglichen werden, wobei diese bei gleichen experimentellen Bedingungen zu erfassen sind:

$$\frac{I_i(hkl)}{I_0(hkl)} = v_i \cdot \frac{\mu_i}{\mu}. \quad (3.2)$$

Für die Berechnung müssen zusätzlich die Absorptionskoeffizienten des Kristallgemisches μ und der der reinen Probe μ_i bekannt sein.

Treten in polykristallinen Proben mehrheitlich Kristallite mit einer einheitlichen Orientierung der Kristallrichtung $\{hkl\}_i$ auf wird diese Morphologie als $\{hkl\}_i$ -Fasertextur bezeichnet. Dies ist im Diffraktogramm an den Intensitäten der Peaks zu erkennen wenn diese von der PDF (engl. *powder diffraction file*) abweichen. Für eine qualitative Bewertung der Textur kann ein Texturkoeffizient TC_i für die Netzebene $\{hkl\}_i$ definiert werden:

$$TC_i = \frac{I_{(hkl)_i} / I_{(hkl)_i}^0}{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I_{(hkl)_i} / I_{(hkl)_i}^0}. \quad (3.3)$$

Darin ist $I_{(hkl)_i}$ die Intensität des $(hkl)_i$ -Beugungspeaks, welche im Diffraktogramm detektiert wird und n die Anzahl der Beugungspeaks, welche bei der Analyse betrachtet werden. Die Intensität $I_{(hkl)}^0$ entspricht dem Wert einer zufällig orientierten Probe und kann aus dem PDF entnommen werden. Liegt ein hoher Texturkoeffizient mit $TC_i < x$ für die Netzebene $\{hkl\}$ vor tritt ebendiese bevorzugt auf und eine $\{hkl\}_i$ -Textur kann angenommen werden. Bei $TC_i \approx x$ liegt eine vollständige $\{hkl\}_i$ -Textur vor. Ist für alle betrachteten Netzebenen $TC_i \approx 1$ ist keine Textur vorhanden und bei $TC_i \approx 0$ können keine Netzebenen dieser Orientierung gefunden werden. Aufgrund einer möglichen Verkippung der Fasertextur sollte diese Auswertung nur bei Kenntnis der Polfigur durchgeführt werden, siehe S. 36.

Bei ideal polykristallinen Materialien sind alle Orientierungen der Körner statistisch verteilt. Dies bedingt, dass nur wenige Körner mit den Netzebenen parallel zur Oberfläche ausgerichtet sind. Wird ein divergenter Röntgenstrahl mit dem Mittelpunktstrahl unter einem Winkel θ auf die Oberfläche einer Probe gelenkt, so können nur die Netzebenen den Mittelpunktstrahl reflektieren, für die die Bragg'sche Gleichung Gl. 3.1 erfüllt ist. Wird nun der Winkel θ variiert, können auch andere Kristallite mit passendem Netzebenenabstand detektiert werden. Da aber auch die Summe der Ein- und Ausfallswinkel der Körner im Randbereich des Röntgenstrahls $2 \cdot \theta$ beträgt, tragen auch diese zum Signal bei. Die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung wird durch die Extinktion und die Absorption bestimmt.

In der Bragg-Brentano-Anordnung, welche zunächst als Pulverdiffraktometrieordnung entwickelt wurde [97], befinden sich Röntgenfokus und Detektorfokus in einer konstanten gleichen Entfernung zur Probe. Diese bewegen sich auf dem sogenannten Goniometerkreis, in dessen Mittelpunkt sich die Probe befindet, siehe Abb. 3.4. Zur Variation des Einfallswinkels θ wird der Radius des Fokussierkreises verändert. Der Kreiswinkelsatz stellt dabei sicher, dass der Scheitelwinkel stets gleich groß ist. Werden für größere Winkel θ die Positionen von Röhre und Detektor bewegt, muss der Radius des Fokussierkreises reduziert werden. Dies verursacht jedoch, dass für größere Winkel θ kleinere Flächen bestrahlt werden. Mit Blenden auf der Seite der Röhre und des Detektors können diese Einflüsse kontrolliert werden.

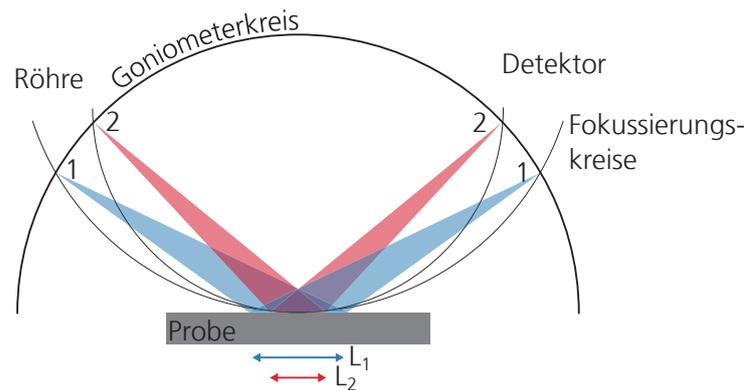


Abbildung 3.4: Anordnung der Röhre, Detektor und Probe auf Goniometerkreis in Abhängigkeit des Fokussierkreises (nach [96]).

Polfiguren

Um polykristalline Kristallstrukturen hinsichtlich einer Textur, welche die Gesamtheit der Orientierungen der Kristallite beschreibt zu untersuchen, können Polfiguren herangezogen werden. Die Polfiguren geben Aufschluss über die räumliche Verteilung der Netzebenennormalen $\{hkl\}$ der Probe in einer winkeltreuen stereographischen Projektion. Die Lage der Netzebenennormalen im Raum wird dabei durch zwei Polarwinkel beschrieben. Hierbei wird χ von $0 - 90^\circ$ und ϕ von $0 - 360^\circ$ variiert, wobei ein definierter Reflex unter einem festen Winkel 2θ gewählt werden muss. Für eine vollständige Beschreibung der Textur müssen mehrere Polfiguren für unabhängige Kristallorientierungen aufgenommen werden, woraus letztendlich eine Orientierungsdichteverteilung berechnet werden kann. Diese Darstellung durch Polfiguren hilft bei der Aufklärung der Kristallstruktur polykristalliner Materialien hinsichtlich von Vorzugsorientierungen und Symmetrieeigenschaften einzelner Netzebenen.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit in Form von Diffraktogrammen und Polfiguren wurden mit Hilfe eines D8 Advance Diffraktometers von Bruker erzielt, welches eine Bragg-Brentano-Anordnung aufweist.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*, *XPS*) ist eine analytische Methode, welche über die Bindungsenergie der Rumpfelektronen die chemische Zusammensetzung und die chemischen Bindungseigenschaften der Atome in einer Probe bestimmt. Dazu werden die Hüllenelektronen mit Röntgenstrahlung angeregt, damit diese mit einer gewissen kinetischen Energie die Oberfläche verlassen können. Die Bindungsenergie E_B steht mit der kinetischen Energie E_K , der Photonenenergie E_{Ph} und der Austrittsarbeit Φ_W in folgender Beziehung:

$$E_{Ph} = E_B + E_K + \Phi_W. \quad (3.4)$$

Hierbei ist Φ_W die Austrittsarbeit des Materials der Probe. Bei einer festen Energie der Röntgenstrahlung und konstanter Austrittsarbeit kann dann in Abhängigkeit der kinetischen Energie die Bindungsenergie bestimmt werden. Diese ist charakteristisch für das Orbital des Atoms, aus welchem das Elektron stammt, wodurch qualitativ die chemische Zusammensetzung bestimmt werden kann. Durch die Bindung an andere Gruppen oder Atome kommt es zu einer Verschiebung der charakteristischen Bindungsenergie. Diese lässt bei einer Kalibrierung detaillierte Aussagen über die Bindungsverhältnisse zu. Nach einer Kalibrierung können unter Verwendung von elementspezifischen *relative sensitivity factors (RSF)* auch quantitative Aussagen über die Schichtzusammensetzung gemacht werden.

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde ein PHI 5000 VersaProbe II von Ulvac-PHI, Inc. USA verwendet, welches für die Anregung $AlK\alpha$ -Strahlung verwendet.

Die mittlere Informationstiefe der Photoelektronen beträgt im Energiebereich von 50 - 500 eV zwischen 0,5 bis 2 nm [98].

Ramanspektroskopie

In diesem Abschnitt sollen die für diese Arbeit relevanten Details der Ramanspektroskopie erläutert werden. Für weitere Grundlagen sei auf [99] verwiesen.

Bei der Wechselwirkung von Licht mit Atomen oder Molekülen können Gitterschwingungen in einen höheren virtuellen Zustand angeregt werden, welche dem inelastisch gestreuten Licht Energie entziehen (Stokes) oder es können Gitterschwingungen in den Grundzustand relaxieren, wobei dem inelastisch gestreuten Licht Energie zugeführt wird (Anti-Stokes). Wird das Licht elastisch gestreut, spricht man auch von Rayleigh-Streuung. Diese Möglichkeiten der Wechselwirkung sind in Abb. 3.5 in der quantenmechanischen Interpretation dargestellt. Durch diese Wechselwirkung wird ein Teil des Lichts mit der Frequenz ν_0 zu den Frequenzen $\nu_0 \pm \nu_{vib}$ verschoben. Das Verhältnis der Intensitäten von Stokes- zu Anti-Stokes-Streuung ist abhängig von der Temperatur. Denn eine höhere Temperatur führt zu einer stärkeren Besetzung von angeregten Schwingungszuständen, welches sich in einer intensiveren Anti-Stokes-Streuung bemerkbar macht. Da die Stokes-Linien bei Raumtemperatur jedoch höhere Intensitäten aufweisen, werden diese zur Analyse der Schwingungsmoden verwendet.

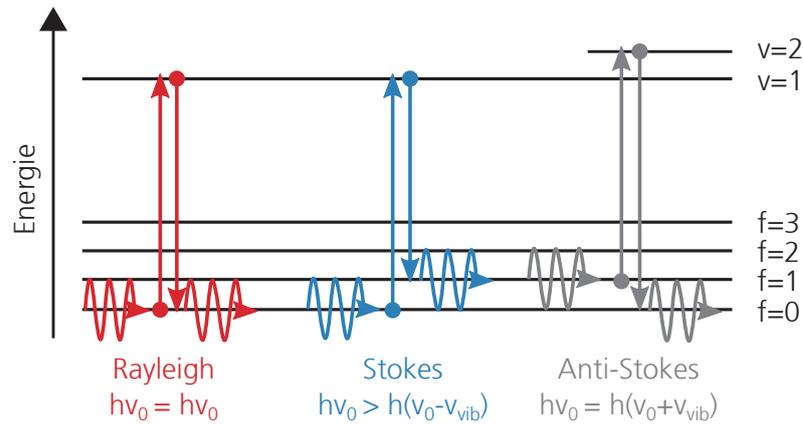


Abbildung 3.5: Energetische Darstellung der Rayleigh-, Stokes- und Anti-Stokes-Wechselwirkung der Phononen mit Licht.

Neben der Anregung von Gitterschwingungen durch intensives Laserlicht kann bei einer entsprechenden Wellenlänge durch die Absorption des Lichtes auch Photolumineszenz auftreten [100]. Bei der Fluoreszenz, als Teil der Photolumineszenz, wird das Atom oder Molekül in einen diskreten elektronischen Zustand angeregt, welches nach einer Lebensdauer von ca. 10^{-8} bis 10^{-5} s wieder relaxiert und unter Aussendung eines Photons in den Grundzustand zurückfällt. Die Intensität dieser Strahlung ist um ein vielfaches intensiver als die Ramanstreuung und sollte bei der Untersuchung der Gitterschwingungen vermieden werden. Andererseits kann die Fluoreszenz auch genutzt werden, um Kristalldefekte, Leerstellen und Substitutionen des Kristalls zu identifizieren.

Die klassische Beschreibung des Ramaneffektes führt über die Betrachtung des induzierten Dipolmomentes $\vec{p}(t)$ durch das elektrische Feld des Lichtes $\vec{E}(t)$:

$$\vec{p}(t) = \boldsymbol{\alpha} \cdot \vec{E}(t) \quad \text{mit} \quad \boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{xy} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{xz} & \alpha_{yz} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

mit der Polarisierbarkeit $\boldsymbol{\alpha}$ als symmetrischer Tensor zweiter Ordnung. Durch die Berechnung der einzelnen Komponenten wird ersichtlich, dass die Polarisierbarkeit in einer Richtung vom elektrischen Feld in allen Raumrichtungen abhängig ist. Mit dem zeitabhängigen elektrischen Feld $E(t) = E_0 \cdot \cos(\omega_0 t)$ des anregenden Lichtes erhält man ein zeitlich veränderliches Dipolmoment $p(t)$:

$$p(t) = \alpha \cdot E_0 \cos(\omega_0 t) \quad (3.6)$$

mit der Amplitude E_0 und der Frequenz ω_0 , welches hier in isotroper Form dargestellt ist. Ein Molekül mit diesem Dipolmoment strahlt als Hertzscher Dipol eine elektromagnetische Welle ab, welche die Frequenz des anregenden Lichtes hat (Reyleigh). Da die Intensität des abgestrahlten Lichtes in der vierten Potenz mit der Frequenz des anregenden Lichtes zusammenhängt siehe Gl. 3.11 wird für die Ramanspektroskopie meist kurzwelliges Laserlicht verwendet (z.B. 532 nm). Werden nun durch

das eingestrahelte Licht zusätzlich Gitterschwingungen angeregt, so kann sich auch die Polarisierbarkeit in Abhängigkeit des Schwingungszustandes verändern. Mit der Einführung einer Schwingungsnormalkoordinate q , einer Taylorentwicklung der Polarisierbarkeit α nach dieser und der Beschreibung von q mit einem harmonischen Oszillator $q(t) = q_0 \cos(\omega_{\text{Osz}}t)$ erhält man:

$$p(t) = \alpha_0 E_0 \cos(\omega_0 t) \quad (3.7)$$

$$+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos((\omega_0 - \omega_{\text{Osz}})t) \quad (3.8)$$

$$+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos((\omega_0 + \omega_{\text{Osz}})t). \quad (3.9)$$

Diese drei Terme des induzierten Dipolmomentes repräsentieren die Rayleigh-, Stokes- und Anti-Stokes-Streuung. Es ist zu beachten, dass die letzten beiden Terme nur dann von Null verschieden sind, wenn die Gitterschwingungen zu einer Änderung der Polarisierbarkeit führen. D.h. das Kriterium

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) \neq 0 \quad (3.10)$$

muss erfüllt sein, damit die Schwingungsmoden durch den Ramaneffekt nachgewiesen werden können. Neben der Möglichkeit, Materialien anhand ihrer charakteristischen Schwingungsmoden zu identifizieren, bietet die Ramanspektroskopie weitere Anhaltspunkte, welche Materialeigenschaften beschreiben können. Spannung im Material oder Substitutionen der Elemente können beispielsweise die Peaks in ihrer Frequenz verschieben. Die Signalintensität kann Rückschlüsse auf die Quantität der Phase geben. Dabei ist zu beachten, dass die Intensität von der Polarisationsrichtung und der Kristallorientierung abhängt. Daher kann bei geeigneter Konfiguration auch die Kristallorientierung untersucht werden. Das Verhältnis der Intensitäten zwischen Stokes- und Anti-Stokes-Linien erlaubt Rückschlüsse auf die Proben temperatur und die Linienbreite der Peaks wird durch Spannungen und die Kristallinität der Probe beeinflusst [101].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein InVia Reflex Spektrometer von Renishaw verwendet, welches mit Lasern der Wellenlänge 785 nm, 633 nm und 532 nm ausgestattet ist. Zur Untersuchung der Ti_2AlN -Phase wurde der Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm und einer Leistung von ~ 10 mW verwendet. Fluoreszenzspektren von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ wurden mit dem Laser der Wellenlänge 633 nm aufgenommen.

Polarisationsabhängigkeit der Ramanspektroskopie

Ein Hertzscher Dipol der ein elektromagnetisches Feld der Frequenz ω erzeugt strahlt unter dem Winkel Θ zur Dipolachse mit einer Intensität von [99]

$$I = \frac{\omega^4}{32\pi^2 \epsilon_0 c^3} P^2 \sin^2 \Theta. \quad (3.11)$$

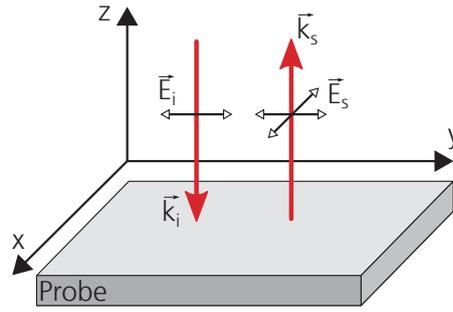


Abbildung 3.6: Konfiguration der Polarisations Ebenen und Anordnung des Lasers im Koordinatensystem.

Hierbei ist ϵ_0 die elektrische Feldkonstante, c die Lichtgeschwindigkeit und P die Polarisation des Dipols. Bei der Analyse einkristalliner Materialien muss beachtet werden, dass auch die Kristallorientierung in Kombination mit der Polarisation des Laserstrahls die Intensität der Stokes- und Anti-Stokes-Peaks beeinflusst. Diese Abhängigkeit kann anhand Gl. 3.12 dargestellt werden:

$$I_{\text{Raman}} \propto |\vec{e}_i \cdot \mathfrak{R} \cdot \vec{e}_s|^2. \quad (3.12)$$

Dabei ist \vec{e}_i die Polarisationsrichtung des einfallenden Laserstrahls, \vec{e}_s die Polarisationsrichtung des Detektors und \mathfrak{R} der Ramantensor, welcher die Kristallsymmetrie beinhaltet. Die Ramantensoren von Ti_2AlN sind in den Gl. 3.14-Gl. 3.16 dargestellt. Durch die Abhängigkeit der Intensität der Schwingungsmoden muss bei einkristallinen Proben die Konfiguration des verwendeten Messaufbaus auf die Koordinaten der Kristallorientierung angepasst werden. Um diese Konfigurationen eindeutig zu beschreiben, wurde von Porto et al. [102] eine Nomenklatur eingeführt, welche die relevanten Polarisationsrichtungen und Anordnungen festlegt. Allgemein kann diese Notation durch **A(B,C)D** dargestellt werden, wobei:

- A die Propagationsrichtung des einfallenden Lichtes (\vec{k}_i)
- B die Polarisationsrichtung des einfallenden Lichtes (\vec{E}_i)
- C die Polarisationsrichtung des gestreuten Lichtes (\vec{E}_s)
- D die Propagationsrichtung des gestreuten Lichtes (\vec{k}_s)

In Abb. 3.6 sind ist eine Konfiguration dargestellt, in welcher der Detektor parallel zum einfallenden Laserstrahl steht. In diesem Fall kann diese Konfiguration durch $\bar{z}(y, x)z$ bzw. $\bar{z}(y, y)z$ beschrieben werden. Analysiert man bei linear polarisiertem Laserlicht die parallel und senkrechten Anteile der Polarisation durch die Verwendung eines Analysators, so kann ein Depolarisationsgrad ρ definiert werden als:

$$\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{\parallel}}. \quad (3.13)$$

Eine Analyse des Depolarisationsgrads einer Schwingungsbande gibt Aufschluss über dessen Symmetrie. Vollsymmetrische Moden (A) in kubischen Kristallen haben bei

linearer Polarisation des Lasers ein Depolarisationsgrad von 0, wohingegen dieser in Kristallen niedrigerer Symmetrie zwischen 0 und 3/4 liegt. Alle anderen Moden haben unabhängig von der Kristallsymmetrie ein Depolarisationsgrad von 3/4.

Ramanspektroskopie an 211 MAX-Phasen

Durch das Auftreten ramanaktiver Schwingungsmoden in MAX-Phasen trotz des teilweise metallischen Charakters hat sich die Ramanspektroskopie als geeignete Methode etabliert, um MAX-Phasen nachzuweisen [28, 67, 103–106]. In 211-MAX-Phasen können von den 24 möglichen Schwingungsmoden vier ramanaktive Moden identifiziert werden. Diese vier optischen Moden beinhalten drei ramanaktive Moden der Symmetrien A_{1g} und $2E_{2g}$, welche in der Basalebene schwingen und eine raman- und infrarotaktive Mode der Symmetrie E_{1g} , welche senkrecht zur Basalebene schwingt. Diese sind schematisch in Abb. 3.7 dargestellt.

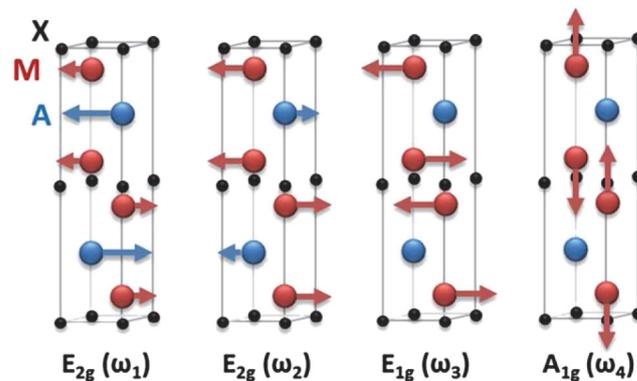


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der vier ramanaktiven Schwingungsmoden in einem 211 MAX-Phasen-Gitter [107].

Es ist zu erkennen, dass nur die M- und A-Atome zu Gitterschwingungen beitragen. Die X-Atome bleiben auf ihrer Position. Spektren einiger MAX-Phasen, sowie die Wellenzahlen und Linienbreiten dieser Schwingungsmoden, werden in [105]

Tabelle 3.1: Experimentelle und theoretische Literaturwerte der Ramanmoden ω von Ti_2AlN und Ti_2AlC sowie deren Linienbreiten Γ von [105].

		E_{2g} / cm^{-1}		E_{1g} / cm^{-1}		A_{1g} / cm^{-1}	
		ω_1	Γ_1	ω_2	Γ_2	ω_3	Γ_3
Ti_2AlN	Exp.	149,7	5,2	234,2	9,3	-	365,3
	Theo.	147,0		228,0		224,0	360,0
Ti_2AlC	Exp.	153,3	4,6	260,9	17,6	275,0	21,1
	Theo.	146,0		265		266,0	365

präsentiert. Die Werte für Ti_2AlN und Ti_2AlC sind in Tab. 3.1 dargestellt. Die Ramanensoren dieser A_{1g} -Mode und der zweifach entarteten $2E_{2g}$ - und E_{1g} -Moden lauten [108]:

$$\Re(A_{1g}) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

$$\Re(E_{2g}) = \begin{pmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 & -d & 0 \\ -d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.15)$$

$$\Re(E_{1g}) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \\ 0 & c & 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 & -c \\ 0 & 0 & 0 \\ -c & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.16)$$

Die Einträge a , b , c und d dieser Tensoren sind von Null verschieden und aus symmetrischen Gründen gleich. Die Werte dieser Einträge sind abhängig vom Phonon, dem Material und den experimentellen Bedingungen jedoch nicht von der Konfiguration der Polarisationen.

Nanoindentation

Zur Untersuchung der Härte und dem elastischen Eindringmodul von dünnen Schichten wird ein Indenter mit einer konstanten Zunahme der Last in die Oberfläche eingedrückt und anschließend wieder entlastet. Durch die Aufzeichnung der angelegten Last über der Eindringtiefe können elastische und plastische Anteile der Verformung von einander getrennt werden. Für die Berechnung der mechanischen Größen ist die Geometrie des Indenters entscheidend. Meist werden hierfür Vickers-, Berkovich- oder Rockwell-Indenter aus Diamant verwendet. Die Bestimmung der Härte erfolgt über den Quotienten der maximalen Last zur resultierenden Kontaktfläche, welche bei geringen Lasten über die Eindringtiefe und die Geometrie des Indenters berechnet werden kann. Der elastische Eindringmodul wird nach der Methode von W.C. Oliver und G.M. Pharr über die initiale Steigung der Entlastungskurve bestimmt [109]. Um den Einfluss des Substrats bei der Messung zu minimieren darf die Schicht nur bis zu einer Tiefe von ca. 10% der Schichtdicke eingedrückt werden [110]. Weiterhin muss die Eindringtiefe des Indenters deutlich größer sein als die Oberflächenrauheit der Schicht.

Beim Vergleich von Messwerten muss beachtet werden, dass die ermittelte Härte von der Eindringtiefe abhängig ist. Speziell bei kleinen Eindringtiefen $< 1 \mu\text{m}$ ist eine höhere Härte zu beobachten. Dies wird durch den *indentation size effect* beschrieben [111].

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Nanoindenter Fischerscope H100C von der Helmut Fischer GmbH & Co. KG verwendet, welcher mit einem Vickersindenter ausgestattet ist.

Ritztest

Beim Ritztest (engl. *scratch test*) wird eine Diamantnadel mit einer abgerundeten Spitze (meist Rockwell-C Diamant) mit einer konstanten Geschwindigkeit und einer definierten Last über die Oberfläche gezogen. Während des Ritzes wird die Eindringtiefe und die Querkraft aufgenommen und anschließend ein Lichtmikroskopbild aufgezeichnet. Wird die Last über den Weg mit einer konstanten Rate erhöht kann das Auftreten von typischen Schadensmustern nach Beendigung des Ritzes als Kriterium für die Definition von kritischen Lasten verwendet werden. Diese qualitative Methode eignet sich, um die Haftfestigkeit und die auftretenden Schadensmechanismen dünner Schichten zu untersuchen. Beispielsweise können anhand des Rissmusters Rückschlüsse auf Spannungsverhältnisse in der Schicht gezogen werden [112]. Zusätzlich können mit Hilfe der Querkraft Reibwerte zum Vergleich der Schichteigenschaften dienen.

Die in dieser Arbeit verwendete Apparatur war ein Nano Scratch Tester von csm Instruments SA/Anton Paar GmbH. Der Spitzenradius des Rockwellindenter beträgt $20\ \mu\text{m}$.

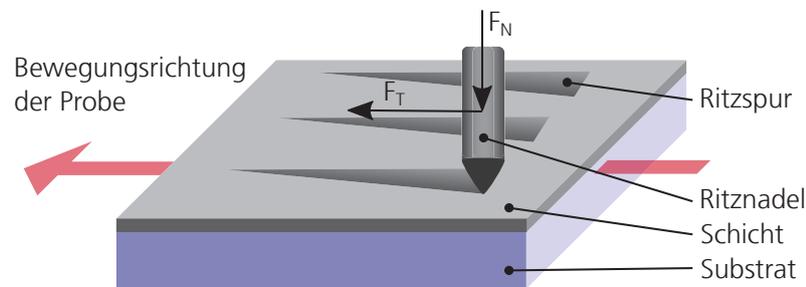


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung eines Ritztests mit der Auftragung der Normalkraft (F_N) und der Transversalkraft (F_T).

4 Zielsetzung und Vorgehensweise

Um den Aufbau dieser Arbeit zu erläutern und eine Abgrenzung zur aufgeführten Literatur aus Kapitel 2 herzustellen, soll an dieser Stelle einerseits die Zielsetzung der Arbeit dargestellt und andererseits die Vorgehensweise bei der experimentellen Versuchsplanung erläutert werden.

Anwendungstaugliche Schutzschichten müssen bestimmte Eigenschaften aufweisen, um korrosiven Atmosphären standzuhalten. Beispiele hierfür sind eine gute Oxidationsstabilität bei ausreichend großer Schichtdicke, eine ausreichende Temperaturstabilität der Phase, eine gute Haftung der Schicht auf dem Substrat sowie des thermisch gewachsenen Oxids auf der Schicht und eine hohe Schadenstoleranz. Je nach Art der Anwendung müssen bestimmte Kriterien stärker ausgeprägt sein als andere und wechselseitige Beziehungen dieser Schichteigenschaften müssen berücksichtigt werden. Da bei der Schichterzeugung mittels PVD die Eigenschaften der Schicht über die Abscheideparameter eingestellt werden ist das Ziel dieser Arbeit die Zusammenhänge bei der Entwicklung einer anwendungstauglichen MAX-Phasen-Schicht zu untersuchen. Dies soll beispielhaft an Ti_2AlN durchgeführt werden, da ein Schichtsystem bereits einen großen Parameterraum öffnet.

Um Ti_2AlN als Schutzschicht mit den zuvor genannten Eigenschaften auf dem Substrat zu erzeugen, muss das gesamte System bestehend aus Substrat, Haftschicht und Schutzschicht betrachtet werden. Einen großen Einfluss auf die Mikrostruktur hat, insbesondere bei der Dünnschichtsynthese von MAX-Phasen, die gewählte Methode der Abscheidung. Obwohl durch eine *in-situ*-Synthese einkristalline MAX-Phasen-Schichten hergestellt werden können, ist diese Methode aufgrund der geringen Abscheiderate für eine Anwendung nicht erstrebenswert. Größere Schichtdicken dieser Materialien können bei einer Abscheidung der stöchiometrischen Komponenten mit einem nachfolgenden Tempersschritt erzeugt werden. Da aber nur die Abscheidung von Multilagensystemen, hier Ti/AlN-Multilagen, zu einer Ausbildung der geeigneten $\{000\ell\}$ -Textur führt, wurde diese im Rahmen dieser Arbeit ausgewählt und untersucht.

Die Vorzugsorientierung ist bei der Ausprägung der spezifischen Eigenschaften von MAX-Phasen von großer Bedeutung. Darum wurde der Einfluss der Abscheideparameter, im Speziellen die Größe der Doppellagendicke, auf die Textur untersucht. Ein weiterer Vorteil der Multilagenabscheidung mit nachfolgendem Tempern ist die geringere Synthesetemperatur, welche im Vergleich zur *in-situ*-Synthese notwendig ist. Für eine möglichst umfassende Bewertung der Schutzschicht wurden grundlegende Eigenschaften, wie die Oxidationsbeständigkeit und das Diffusionsverhalten

in den erzeugten MAX-Phasen untersucht. Speziell die Wasserstoffpermeation durch MAX-Phasen-Materialien erscheint aufgrund der Gitterstruktur für einige Anwendungen interessant, weshalb diese detailliert untersucht wurde.

Zur Erläuterung der Vorgehensweise soll an dieser Stelle der Aufbau der Methodenentwicklung und die Gliederung der Ergebnisse dargestellt werden. Um die Permeation von Wasserstoff durch beschichtete Membranen untersuchen und quantifizieren zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Prüfstand aufgebaut, der die Permeation aus der Gasphase mittels Massenspektrometrie detektiert. In Kapitel 5 ist der Aufbau des Prüfstandes (Kap. 5.1), die angewandte Messmethodik (Kap. 5.2) und die Verifikation des Prüfstandes (Kap. 5.3) aufgeführt.

Um eine umfassende Bewertung der erzeugten Ti_2AlN -Schichten zu gewährleisten, wurden die Untersuchungen in drei Kapitel gegliedert, welche die Synthese, die Oxidationsbeständigkeit und das Diffusionsverhalten beinhalten.

Die Vorgehensweise, mit welcher eine Ti_2AlN -Schutzschicht erzeugt wurde, ist in Kapitel 6 dargestellt. In Kap. 6.1 wird zunächst der PVD-Prozess zur Abscheidung von Ti/AlN -Multilagen dargestellt und zwei unterschiedliche Regelmodi beim reaktiven Sputtern von AlN miteinander verglichen. Für eine Ausbildung der Ti_2AlN -Phase muss der Ti/AlN -Multilagenstapel nachträglich im Vakuum getempert werden. Ergebnisse zur Interdiffusion der Ti - und AlN -Lagen, sowie Abhängigkeiten der Phasenausbildung und Mikrostruktur von bestimmten Abscheideparametern sind in Kap. 6.2 aufgeführt. Im Speziellen werden darin zum Einen unterschiedliche Haftschichten untersucht, mit dem Ziel eine defektarme Morphologie zu erzeugen. Zum Anderen wurde die Synthesetemperatur und die Ti/AlN -Doppellagendicke variiert um den Einfluss auf die resultierende Phasenausbildung und Mikrostruktur zu erforschen. In Kap. 6.3 erfolgt eine Diskussion zu den erzielten Ergebnissen aus den Untersuchungen zur Ti_2AlN -Dünnschichtsynthese mit einer abschließenden Zusammenfassung.

Um die Anwendungstauglichkeit dieser Ti_2AlN -Schichten zu testen wurden Untersuchungen zur Oxidationsbeständigkeit durchgeführt, wobei die Ergebnisse in Kapitel 7 aufgeführt sind. Da Ti_2AlN , aufgrund ähnlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten zu ferritische Stählen eine potentielle Oxidationsschutzschicht darstellt, wurde diese in Kap. 7.1 entsprechend untersucht. Darin werden die Messergebnisse zur Phasenbestimmung der thermischen Oxide und ermittelte Wachstumsraten präsentiert. Da in der Anwendung die Schichten teilweise auch mechanisch belastet werden ist eine ausreichende Schadenstoleranz der thermischen Oxide unabdingbar. Hierfür sind in Kap. 7.2 Ergebnisse zu Nanoindentation, Rockwellindentation und Ritztests dargestellt. In Kap. 7.3 erfolgt eine Diskussion zu den erzielten Ergebnissen aus den Untersuchungen zur Oxidationsbeständigkeit und Schadenstoleranz der Ti_2AlN -Schichten auf ferritischen Stählen mit einer abschließenden Zusammenfassung.

Die Ergebnisse zu den Untersuchungen der Diffusivität von Deuterium und Chrom sind in Kapitel 8 dargestellt. Zur Analyse der Permeation von Deuterium durch

dünne Ti_2AlN -Schichten wurde der Permeationsprüfstand aus Kapitel 5 verwendet. In Kap. 8.1 wurden Schichten untersucht, welche mit unterschiedlichen Ti/AlN-Doppellagendicken abgeschieden wurden. Der Einfluss thermischer Oxide auf die Permeation ist in Kap. 8.2 dargestellt. Da mit der Permeation von Deuterium in Ti_2AlN nur interstitielle Diffusionsmechanismen betrachtet werden und für weitere Anwendungen möglicherweise auch substitutionelle Diffusionsmechanismen relevant sind, wurden auch Untersuchungen zur Cr-Diffusion durchgeführt, welche in Kap. 8.3 dargestellt sind. Abschließend erfolgt in Kap. 8.4 eine Diskussion und Zusammenfassung der Ergebnisse.

Eine umfassende Betrachtung und Einordnung der Ergebnisse aus Kapitel 6 - 8, und ein Ausblick auf weiterführende Experimente erfolgt schlussendlich in Kapitel 9.

5 Entwicklung und Aufbau eines H₂-Permeationsprüfstands

Die hohe Diffusivität von Wasserstoff durch metallische Materialien, selbst bei Raumtemperatur, macht eine nachträgliche direkte Analyse der Konzentrationsgradienten im Material fehleranfällig und kann nur mittels spezieller Analysemethoden durchgeführt werden, welche für leichte Elemente wie H₂ geeignet sind. Für anwendungsnahe Untersuchungen wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Prüfstand aufgebaut, der die Permeation von Wasserstoff aus der Gasphase durch eine Membran ermöglicht. Für die Detektion wurde eine massenspektroskopische Analyse (Quadrupol-Massenspektrometer) verwendet, welche eine zeitaufgelöste Aufzeichnung der Gaszusammensetzung auf der Rückseite der Membran ermöglicht. Das Ziel dieses Prüfstandes war die Analyse der H₂-Rückhalteeigenschaften von dünnen Schichten auf metallischen Membranen, im Speziellen von Ti₂AlN auf ferritischem Stahl.

5.1 Aufbau eines H₂-Permeationsprüfstands

Um das Rückhaltevermögen von dünnen Schichten gegenüber Wasserstoff zu analysieren, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Permeationsprüfstand aufgebaut. Als Grundlage wurden ähnliche Messapparaturen, welche bereits in der Literatur beschrieben wurden, herangezogen [113–115]. Es wurden zwei Vakuumkammern so angeordnet, dass diese über eine Membran (Probe) voneinander getrennt werden, siehe Abb. 5.1. Der in Abb. 5.1 abgebildete linke Teil der Kammer wird unter Atmosphärendruck betrieben und verfügt über Gasanschlüsse für Argon und Wasserstoff sowie ein Nadelventil, über welches die Kammer Gasdicht verschlossen werden kann. Die Komponenten dieser Kammer wurden aufgrund der relativ geringen Anforderungen an die Dichtigkeit mittels KF-Flanschen angeschlossen. Im rechten Teil der Kammer, aus Abb. 5.1, kann mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe (TMP) sowie einer Ionengetterpumpe (IGP) ein Ultrahochvakuum (UHV) erzeugt werden. Aufgrund des geringen Saugvermögens der Turbomolekularpumpe von leichten Elementen wie Wasserstoff wurde die Ionengetterpumpe zusätzlich an den Rezipient angeschlossen. Alle Komponenten auf dieser Seite, inklusive des Quadrupol-Massenspektrometers und eines Penning-Vakuummeters wurden mittels CF-Flansche befestigt. In dieser Kammer kann im ausgeheizten Zustand ein Basisdruck von $\sim 10^{-9}$ mbar erzeugt werden. Zwischen beiden Kammern wird die Probe mittels zweier Cu-O-Ringe eingespannt, wobei die beschichtete Oberfläche der Atmosphärendruckseite dem Was-

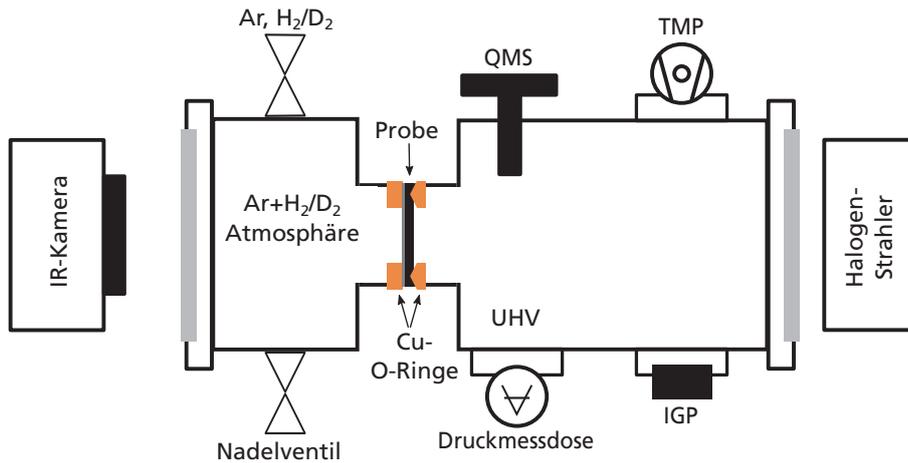


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des Aufbaus des entwickelten Wasserstoff-Permeationsprüfstands.

serstoff ausgesetzt werden kann. Um beim Einbau der Probe eine ausreichende Dichtigkeit zu gewährleisten, wurde der UHV-seitige O-Ring konisch zuge dreht, damit eine höhere Flächenpressung erreicht werden kann.

Die zeitabhängige Zusammensetzung des Restgases auf der UHV-Seite wird mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (Pfeiffer PrismaPlus™ QMG 220) aufgezeichnet, welches über ein Wolfram-Filament verfügt. Ein Faraday-Detektor und ein Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) können durch das Verhältnis von Masse zu Ladung die Elemente und deren Isotope identifizieren und bei geeigneter Kalibrierung quantifizieren. Beide Kammern sind so angeordnet, dass über geeignete Fenster beide Oberflächen der Probe optisch zugänglich sind. Über ein Quarzglasfenster kann die unbeschichtete Seite der Probe durch einen Halogenstrahler mit elliptischem Reflektor geheizt werden. Für einen maximalen Temperatureintrag in der Probe, werden die Positionen von Strahler und Probenoberfläche möglichst auf die Brennpunkte der Ellipse des Reflektors eingestellt. Der Abstand der Brennpunkte beträgt bei dieser Konfiguration 10 cm. Um weiterhin einen möglichst großen Tem-

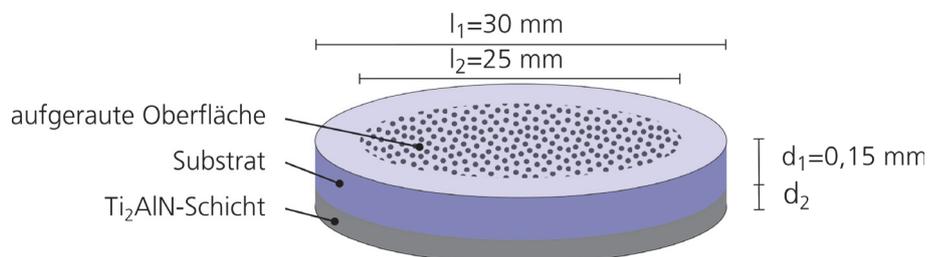


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung und Maße der beschichteten und rückseitig gestrahlten Diffusionsproben.

peraturbereich zugänglich zu machen, wurde die Rauheit der Probenrückseite durch Strahlen mit Korund erhöht. Dies steigert die Absorption der Strahlungsleistung der Halogenlampe. Der Randbereich der Probe wurde dabei abgedeckt um die Dichtfläche des O-Rings nicht zu beeinträchtigen, siehe Abb. 5.2. Mit einer Infrarotkamera, welche über ein ZnSe-Fenster auf die Vorderseite bzw. die beschichtete Seite der Probe fokussiert wird, kann die Probentemperatur bestimmt werden. Je nach Art der verwendeten Probe muss für eine exakte Messung der Probentemperatur zuvor der Emissionskoeffizient bestimmt werden. Die Verwendung dieser Strahlungsheizung ermöglicht eine Untersuchung der Wasserstoff-Permeation durch dünne Bleche bei Temperaturen von Raumtemperatur bis ca. 300 °C. Durch die punktuelle Bestrahlung der Probe und der großen Kühlleistung durch die metallische Kontaktierung am Rand der Probe ist stets ein Temperaturgradient auf der Probe zu beobachten, siehe Abb. 5.5. Dieser kann bis zu $\Delta T = 110$ °C bei maximalen Temperaturen von ~ 300 °C betragen. Für die folgenden Auswertungen wurde stets die maximale Temperatur verwendet, da diese aufgrund der exponentiellen Abhängigkeit den wesentlichen Beitrag zur Permeation liefert. Die Messsignale des Massenspektrometers und der Infrarotkamera können mithilfe einer Software aufgezeichnet werden. Fotografien dieses Aufbaus sind in Abb. 5.4 dargestellt. Obwohl der Versuchsaufbau nach

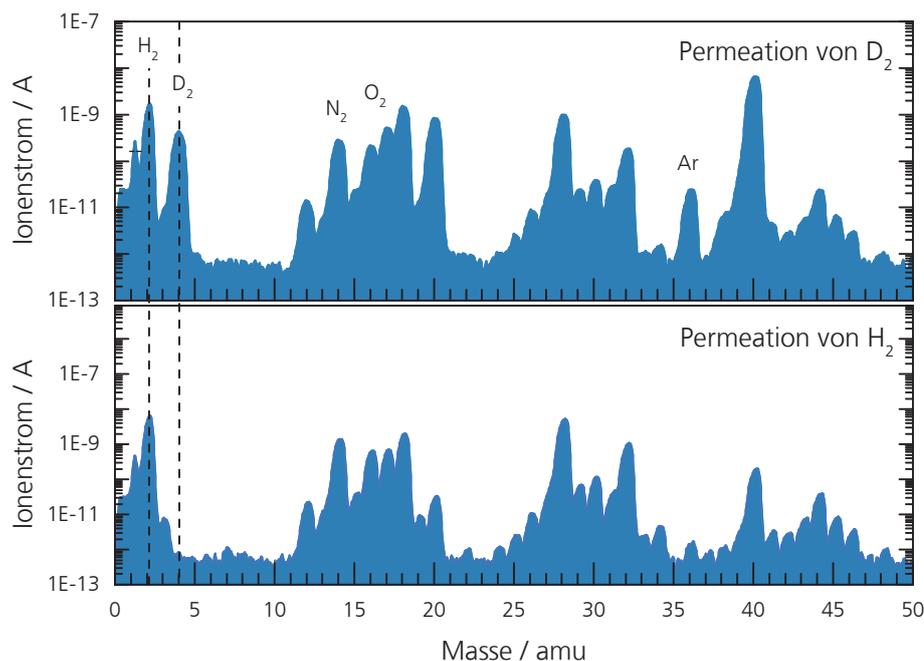


Abbildung 5.3: Analoge Massenspektren des QMS bei der Verwendung von Deuterium (oben) und Wasserstoff (unten) als Permeat.

jedem Wechsel der Probe ausgeheizt wird, ist ein hohes Untergrundsignal der Masse $m(\text{H}_2) = 2$ des natürlichen Wasserstoffs nicht zu vermeiden. Um die Nachweisgrenze

herabzusenken wurde daher für die Untersuchung der Wasserstoff-Permeation das Isotop Deuterium mit $m(D_2) = 4$ verwendet. Massenspektren des QMS sind in Abb. 5.3(a) für H₂-Einlass und (b) D₂-Einlass dargestellt. Der Einfluss des Isotopeneffekts auf die Permeation kann, wie in Kap. 5.2.3 erläutert wird, nachträglich korrigiert werden.

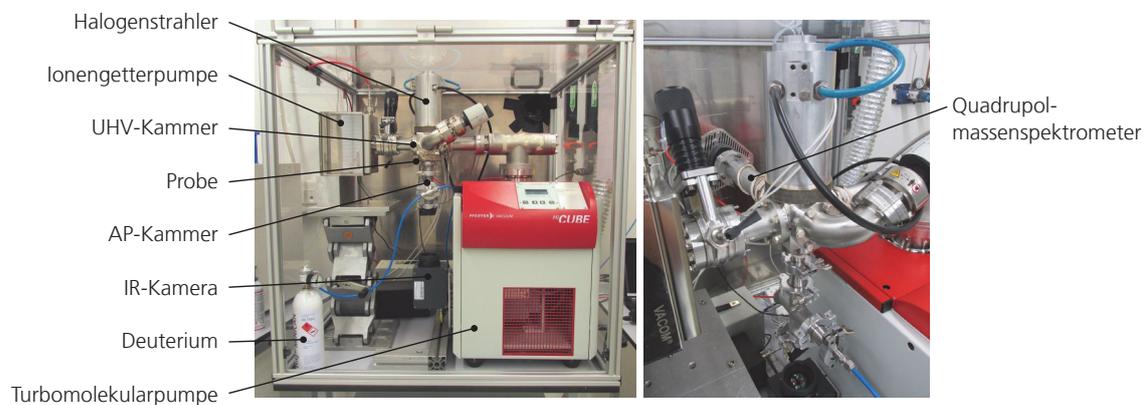


Abbildung 5.4: Abbildungen des Permeationsprüfstandes unter einem Gasabzug.

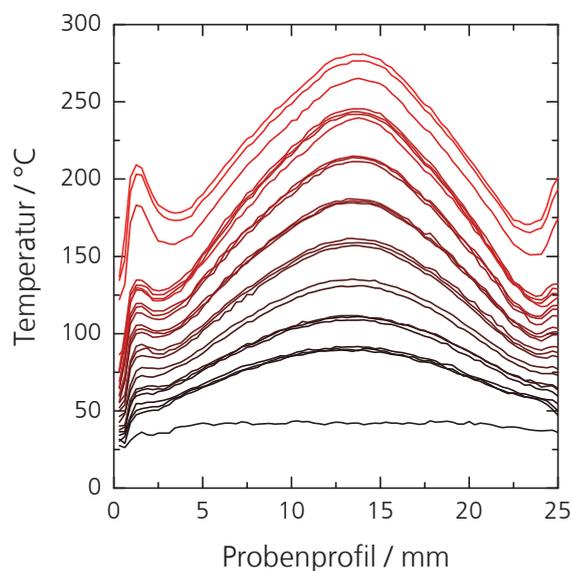


Abbildung 5.5: Temperaturprofil der Probe bei unterschiedlichen Lichtintensitäten des Halogenstrahlers.

5.2 Messmethodik

Nach Kap. 2.5.2 und Kap. 2.5.3 können zwei Methoden zur Untersuchung der Wasserstoffpermeation angewandt werden. Beide sollen im Folgenden mit Bezug auf den Wasserstoffpermeationsprüfstand erläutert werden.

5.2.1 D₂-Permeation im thermischen Gleichgewicht

Ist die Diffusion der ratenlimitierende Prozess, kann die Barrierewirkung einer Schicht nach Gl. 2.12 über den Permeationsreduktionsfaktor (PRF) bestimmt werden. Dabei ist zu beachten, dass einerseits das System im thermischen Gleichgewicht ist und andererseits die zu vergleichenden Proben bei identischen Bedingungen des Drucks und der Temperatur untersucht werden. Dazu werden die Proben nacheinander vakuumdicht als Membran zwischen beiden Kammern eingespannt und die UHV-Seite evakuiert. Nach dem Abpumpen und Ausheizen der Kammer bei ca. 100 °C für mindestens 12 h kann die Messung bei $p < 5 \cdot 10^{-8}$ mbar gestartet werden.

Der Messablauf wurde folgendermaßen durchgeführt: Zunächst wurde die atmosphä-

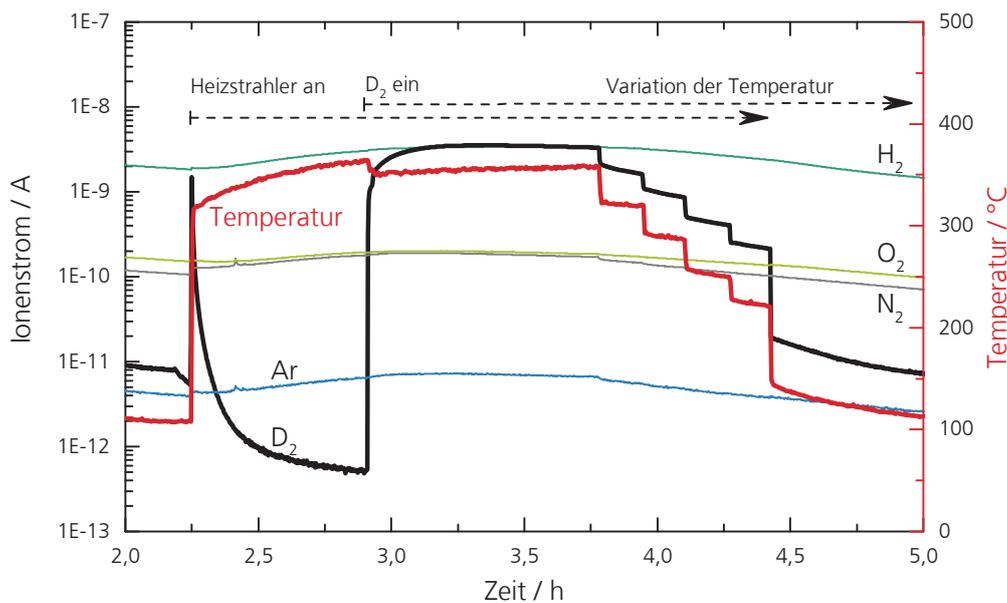


Abbildung 5.6: Zeitlicher Verlauf des D₂-Permeationstroms und anderer Gase durch eine Membran bei der Variation der D₂-Konzentration und der Temperatur.

rendruckseitige Kammer mit Ar gespült und das Nadelventil geschlossen um eine Oxidation der Probenoberfläche zu verhindern. Anschließend wurde die Spannung des Halogenstrahlers auf den Maximalen Wert ($U = 24$ V) gestellt und Deuterium eingelassen. Erst mit dem Einstellen eines thermischen Gleichgewichtes (konstante

Probentemperatur und konstanter D₂-Ionenstrom) werden beide Werte ausgelesen. Anschließend kann die Probentemperatur sukzessive reduziert werden um mehrere Messwerte aufzunehmen.

Dieser Messablauf ist beispielhaft in Abb. 5.6 dargestellt. Anhand der Auftragung der Ionenströme von anderen Gasen wie H₂, N₂, O₂ und Ar kann erkannt werden, dass keine (bzw. eine vernachlässigbare) temperaturabhängige Leckage vorliegt. Nur der Ionenstrom von D₂ zeigt eine signifikante Änderung in Abhängigkeit der Temperatur. Mit der logarithmischen Auftragung der Ionenströme über die inverse Temperatur ist eine lineare Abhängigkeit erkennbar. Bei der Berechnung eines PRF werden stets die Ionenströme $j_{\text{beschichtet}}$ und $j_{\text{unbeschichtet}}$ bei einer Temperatur von 200 °C an der linearen Anpassung ausgelesen.

5.2.2 Bestimmung von Diffusionskoeffizienten

Bei der Bestimmung von effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} wird die Auswertung nach Kap. 2.5.3 durchgeführt. Der Einbau der Probe, das Spülen und das Evakuieren der UHV-Kammer erfolgt wie zuvor beschrieben für die Bestimmung der Permeationsreduktionsfaktoren. Für die Erfassung von Messwerten der Zeit L (*time-lag*) muss nun zunächst sichergestellt werden, dass das bereits gelöste D₂ in der Membran durch thermisches Glühen aus der Membran austreten kann. Hierfür wird mit dem Halogenstrahler bei maximaler Spannung ($U = 24 \text{ V}$) die Probe solange bestrahlt,

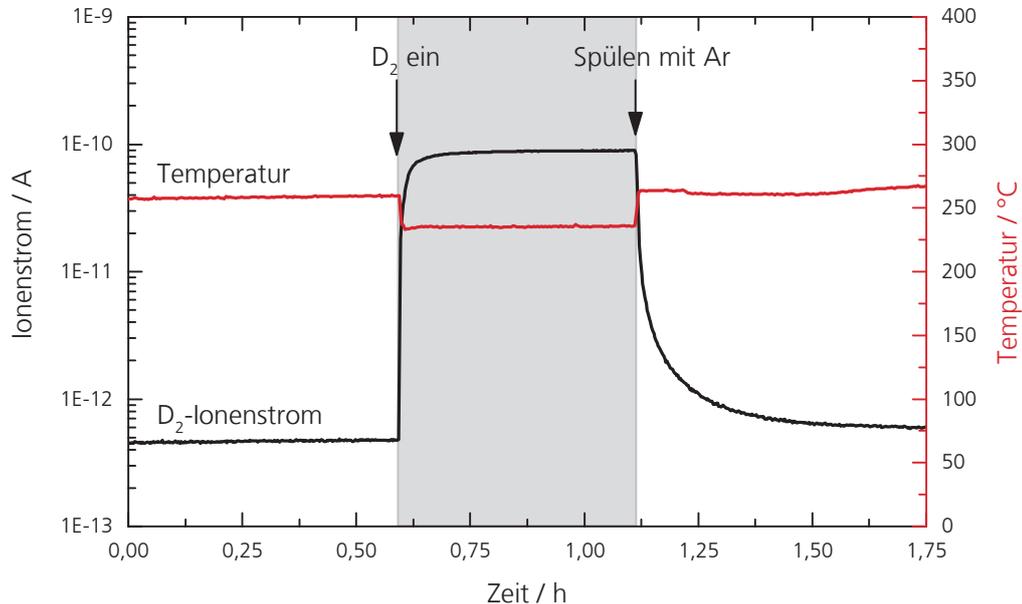


Abbildung 5.7: Zeitlicher Verlauf des D₂-Permeationstroms im thermischen Gleichgewicht durch eine Membran mit dem Verlauf der Temperatur.

bis der Ionenstrom $j(t)$ auf ein Minimum abgesunken ist. Erst wenn dies der Fall ist wird zur Zeit $t = 0$ das D_2 in die atmosphärendruckseitige Kammer eingelassen. Der Verlauf des Ionenstroms wird aufgezeichnet bis dieser im Gleichgewicht den Wert j_{ss} erreicht, d.h. keine zeitliche Änderung mehr auftritt. Anschließend kann über die Auswertung der Zeit L bei $j(L)/j_{ss} = 0,63$ [116] der Diffusionskoeffizient unter Berücksichtigung der Probendicke mit Gl. 2.23 berechnet werden. Eine Transiente ist in Abb. 5.7 bei einer konstanten Temperatur dargestellt. Es ist zu beachten, dass auf Grund der großen Wärmeleitfähigkeit des Deuteriums ($\lambda(H_2) = 0,186 \text{ W/(mK)}$), $\lambda(Ar) = 0,0179 \text{ W/(mK)}$ [117]) die Proben temperatur mit dem Einlass des Gases abnimmt. In Abb. 5.7 wird zur Zeit $t \approx 1,125 \text{ h}$ die atmosphärendruckseitige Kammer wieder mit Ar gespült und die Permeation fällt wieder auf das Untergrundsignal ab und die Temperatur steigt auf den ursprünglichen Wert an. Da bei der erstmaligen Verwendung von Probenmaterialien eventuelle Defekte zunächst passiviert werden (*trapping*), beeinträchtigt dies den Verlauf der Transiente. Daher sollten die tatsächlichen Messungen erst nach einer Passivierung durchgeführt werden. Eine Beurteilung ob Oberflächeneffekte oder *trapping* die Transiente beeinflusst kann beim Vergleich mit Gl. 2.16 gemacht werden. Ist eine geringere Steigung der Transiente zu beobachten als der theoretische Verlauf vorgibt, sind Oberflächeneffekte und *trapping* anzunehmen [118].

5.2.3 Isotopeneffekt der Diffusion

Betrachtet man den Einfluss von Isotopen auf die Diffusion, muss die veränderte Sprungfrequenz betrachtet werden, mit welcher das Atom den Platz wechselt. Werden Vielteilcheneffekte vernachlässigt schlägt sich dies in der Diffusivität folgendermaßen nieder [119]:

$$\frac{D_1}{D_2} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}. \quad (5.1)$$

Dabei sind m_1 und m_2 die Massen der betrachteten Isotope. Klassischerweise ist die Aktivierungsenthalpie von den Massen unabhängig. In Untersuchungen mit den Wasserstoffisotopen wurde jedoch beobachtet, dass für bcc-Metalle die Aktivierungsenthalpie von Deuterium in Gruppe V Übergangsmetallen größer ist als die von Wasserstoff, wohingegen in fcc-Metallen Wasserstoff die höhere Aktivierungsenthalpie aufweist. Von R.C. Frank et al. wurde das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten von D_H/D_D in Stahl zwischen 26 und 86 °C auf $1,37 \pm 0,02$ bestimmt [120]. Dies entspricht mit einer geringen Abweichung dem Verhältnis aus Gl. 5.1.

5.3 Verifikation des Prüfstands

Die Verifikation des Permeationsprüfstandes wurde mit Hilfe eines Bleches aus Reinnickel (Reinheit 99,9%) mit der Dicke von $d(Ni) = 0,2 \text{ mm}$ durchgeführt. Die Ergeb-

nisse der berechneten Diffusionskoeffizienten sind in Abb. 5.8(a) zusammen mit den Literaturwerten aus Abb. 2.11 für H in Ni dargestellt. Die D₂-Diffusionskoeffizienten wurden mit Hilfe des Faktors 1,37 korrigiert (siehe Kap. 5.2.3), damit diese den Werten für die Diffusion von H₂ entsprechen. Wird die zugrundeliegende Transiente

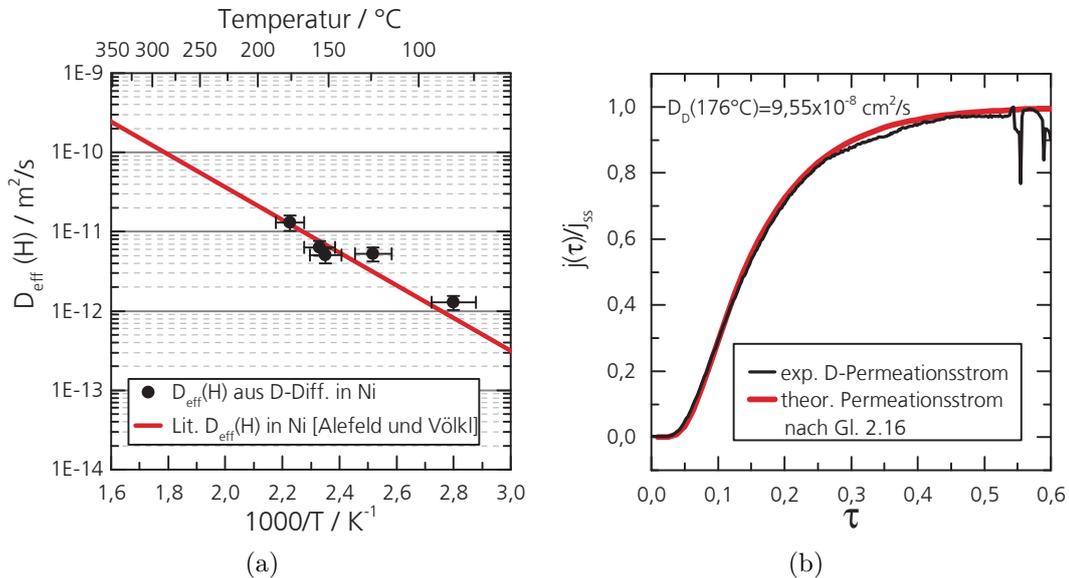


Abbildung 5.8: (a) Vergleich der Ergebnisse der Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff (berechnet aus Deuterium) in Nickel mit Literaturwerten aus [121]. (b) Vergleich des normierten D-Ionenstroms in Abhängigkeit der normierten Zeit zum theoretisch erwarteten Verlauf nach Gl. 2.16.

mit dem normierten Ionenstrom $j(\tau)/j_{ss}$ über die normierte Zeit τ , welche durch den Diffusionskoeffizienten und die Probendicke nach Gl. 2.17 definiert, aufgetragen kann die Darstellung aus Abb. 5.8(b) erzeugt werden. Die gute Übereinstimmung der experimentellen mit der theoretischen Transiente spricht für einen diffusionsgesteuerten Verlauf, wodurch Oberflächeneffekte und *trapping* vernachlässigt werden können.

Anhand der guten Reproduktion der Diffusionskoeffizienten von H in Ni und dem diffusionsgesteuerten Anstieg des Ionenstroms kann davon ausgegangen werden, dass die Messmethodik im Rahmen der Messgenauigkeit belastbare Ergebnisse liefert.

6 Einfluss einer Multilagensynthese von Ti_2AlN auf die Mikrostruktur

Die Synthese der Ti_2AlN -Schichten auf den ausgewählten Substraten führte in dieser Arbeit stets über die Abscheidung von Ti/AlN-Multilagensystemen und ein nachträgliches Tempern im Vakuum. Die zweigeteilte Schichtsynthese ermöglicht die Verwendung von Elementtargets, deren Leistung und Abscheiderate individuell gesteuert werden kann. Das Prinzip dieser Methode ist in Abb. 6.1 für die zwei Teilschritte schematisch dargestellt. Während der Abscheidung der Multilagen muss zunächst die Elementzusammensetzung bei geeigneten Dicken der Einzellagen eingestellt werden. Im nachfolgenden Tempersschritt führt die erhöhte Temperatur zur Interdiffusion der Einzelschichten und somit zur Ausbildung der MAX-Phase. Die Details beider Teilschritte sind für eine erfolgreiche Synthese von großer Bedeutung und sollen im Folgenden erläutert werden. Dabei wird zunächst der entwickelte Abscheideprozess dargestellt. In den weiteren Kapiteln wird dann der Einfluss der Abscheideparameter auf die sich ausbildende Mikrostruktur dargestellt. Die in diesem Kapitel dargestellte Methodik zur Synthese von Ti_2AlN -Schichten ist die Grundlage für die weiterführenden Untersuchungen aus Kapitel 7 und Kapitel 8.

Als Substrate dienten bei den Untersuchungen folgende Probenmaterialien mit den Maßen $20 \times 20 \text{ mm}$ (Probenstärke in Klammern): nichtrostender ferritischer Stahl der WNr. 1.4016 (2 mm), polykristallines Al_2O_3 (0,5 mm) und c-Achsen-orientierter Saphir $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ (1 mm).

Vor dem Beschichtungsprozess wurden die Substrate im Ultraschallbad mit Aceton und Isopropanol jeweils für 10 Minuten gereinigt. Anschließend wurden die Substrate in Reinraumatmosfera auf dem Substrathalter befestigt und in die Schleuse

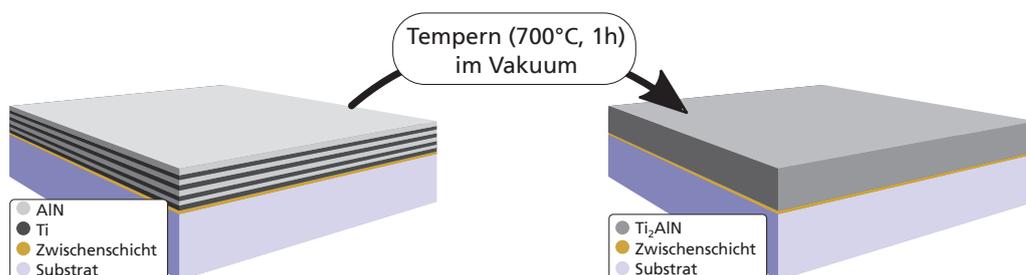


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung des zweigeteilten Prozesses zur Synthese von Ti_2AlN -Phasen über die Ti/AlN-Multilagensynthese mit nachträglichem Tempern im Vakuum bei 700°C für 1 h.

eingefahren. Erst nach dem Erreichen eines Druckes von $< 9 \cdot 10^{-6}$ mbar wurden die Substrate in die Beschichtungskammer eingeschleust.

6.1 Abscheidung eines Ti/AlN-Multilagensystems

Für die Beschichtung der Substrate mit Ti/AlN-Multilagen und dem nachträglichen Tempern wurde die PVD-Anlage aus Abb. 3.1 verwendet. Das Ti- und Al-Target waren bei allen hier verwendeten Beschichtungen auf den Positionen 1 und 3 montiert, wobei der Heizer auf Position 2 installiert ist. Der Abstand beider Targets zum Substrat betrug während des gesamten Beschichtungsprozesses 145 mm.

Die Entwicklung der Schichtsynthese von Ti₂AlN erfolgte schrittweise. Da der Einfluss der Einzelschritte aber erst nach der Synthese beurteilt werden kann, muss stets der gesamte Beschichtungsprozess betrachtet werden. In Tab. 6.1 ist das Grundrezept des Beschichtungsprozesses dargestellt. Darauf aufbauend wurden Untersuchungen an Einzelschritten durchgeführt.

Tabelle 6.1: Auflistung der Prozessschritte für die Ti/AlN-Multilagenabscheidung mit nachträglichem Tempern im Vakuum.

Prozessschritt	Druck / mbar	Gasfluss / sccm			Quelle	Leistung / W		Zeit / min
		Ar	N ₂	O ₂		Quelle	Bias	
1 Ätzen der Substrate im Ar-Plasma, Freisputtern der Targets	$2 \cdot 10^{-2}$	50			Al (HF)	1000	200	10
2 Abscheidung einer AlO _x -Haftschicht mit Bias	$2 \cdot 10^{-2}$	50		20	Al (HF)	1000	200	5
3 Abscheidung einer AlO _x -Zwischenschicht ohne Bias	$8 \cdot 10^{-3}$	50		20	Al (HF)	1000		25
4 Heizen der Substrate auf 500 °C	$\sim 1 \cdot 10^{-6}$							10
5 Ti/AlN-ML Abscheidung								
Abscheidung von Ti	$8 \cdot 10^{-3}$	50			Ti (DC)	1000		t_1
Abscheidung von AlN	$8 \cdot 10^{-3}$		7		Al (HF)	100		t_2
					Al (HF)	1000		
					Ti (DC)	100		
Gettern von N ₂	$\sim 2 \cdot 10^{-3}$	50			Ti (DC)	100		1
6 Auslagerung der Proben im Vakuum bei 700 °C	$\sim 1 \cdot 10^{-6}$							60

In Schritt 1 werden die Substrate und Targets für die nachfolgende Beschichtung vorbereitet. Durch das Zünden eines Ar-Plasmas vor der Probenoberfläche bei angelegter Biasspannung werden organische Rückstände auf der Oberfläche entfernt. Parallel wird die Targetoberfläche durch einen Sputterschritt, bei geschlossener Blende, von eventuellen Verunreinigungen befreit.

Zur Abscheidung einer AlO_x-Haftschicht wird im nächsten Schritt zusätzlich O₂ als Reaktivgas am Target eingelassen und die Blende geöffnet. Mit der Abscheidung bei angelegter Biasspannung am Substrathalter können lose gebundene Schichtpartikel wieder rückgesputtert werden. Die Folge ist eine dichte und gut haftende Zwischenschicht. Da die Depositionsrate durch den Rücksputtereffekt sehr gering ist, wird in

Schritt 3 die Biasspannung ausgeschaltet. Ergebnisse zu Untersuchungen zur Variation der Haftschrift sind in Kap. 6.2.1 dargestellt.

Anschließend werden die Substrate für die eigentliche Multilagenabscheidung vorbereitet, indem diese für 10 min auf 500 °C geheizt werden. Nach einer kurzen Abkühlphase wird die Ti/AlN-Multilagenabscheidung (Schritt 5) gestartet. Diese beginnt mit einer Ti-Lage, welche mittels DC-Sputtern für eine Zeit t_1 abgeschieden wird. Anschließend wechselt der Substrathalter auf die Position vor dem Al-Target. Dort wird nach dem zusätzlichen Einlass von 7 sccm von N₂ am Target und einer kurzen Wartezeit die Blende geöffnet um zuvor eventuelle Verunreinigungen zu entfernen und stabile Abscheidebedingungen zu gewährleisten. Für die Zeit t_2 wird nun AlN mittels HF-Sputtern abgeschieden. In vorhergehenden Untersuchungen wurde der N₂-Gasfluss so gewählt, dass stöchiometrisches AlN erzeugt werden kann. Ebenso wurden die Zeiten t_1 und t_2 so gewählt, dass die Gesamtstöchiometrie für Ti:Al:N nach der Beschichtung die der 211-MAX-Phase erfüllt. Die Werte für die Zeiten t_1 und t_2 wurden bei der Untersuchung des Einflusses der unterschiedlichen Doppellagendicken auf die Mikrostruktur variiert und sind in Kap. 6.2.4 aufgeführt.

Nach der Abscheidung von AlN folgt ein Getterschritt, um das verbleibende N₂-Gas aus der Kammer zu entfernen. Dazu wird kurzzeitig der Prozessdruck abgesenkt und anschließend durch Sputtern von Ti gegen die geschlossene Blende das N₂ gebunden. Damit soll verhindert werden, dass bei der wiederholten Abscheidung von Ti kein stabiles TiN gebildet wird (siehe Kap. 2.2). Das Sputtern von den Ti- und Al-Targets mit einer Leistung von 1000 W resultiert in einer Leistungsdichte von 2,46 W /cm². Schritt 5 kann je nach gewünschter Gesamtschichtdicke so oft wiederholt werden bis diese erreicht ist. Die Schichtdicken, welche im Rahmen dieser Arbeit abgeschieden wurden betragen meist 2 – 3 µm.

Zuletzt werden die Proben, ohne Entnahme aus dem Vakuum, in der Beschichtungskammer auf Position 2 für 1 h bei 700 °C getempert. Dies führt durch die Interdiffusion der Multilagen zur Formation der Ti₂AlN-Phase. Die Untersuchungen, welche im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, basieren meist auf Beschichtungsprozessen nach Tab. 6.1. Es soll im Folgenden nur dann darauf hingewiesen werden, wenn von diesem Prozess abgewichen wurde.

6.1.1 Reaktives Sputtern mit Leistungsregelung

Durch das Einstellen einer festen Sputterleistung (hier für beide Targets 1000 W) ist insbesondere beim reaktiven Sputtern von AlN am HF-Target ein Spannungsabfall über die Zeit zu beobachten. Dieser Abfall ist in Abb. 6.3 anhand der aufgezeichneten Parameter des Beschichtungsprozesses zu erkennen. Denn durch die veränderliche Plasmazusammensetzung und die Bedeckung bzw. Reaktion des Targets mit N₂ variiert die Gesamtimpedanz, welche durch das Plasma und das Target gegeben ist. Das typische Verhalten der Spannung beim reaktiven Sputtern kann am Al-Target durch die Variation des Gasflusses von N₂ bei fester Leistung von 1000 W in Abb. 6.2 beobachtet werden. Die Messwerte aus dieser Abbildung wurden in Pfeilrichtung jeweils

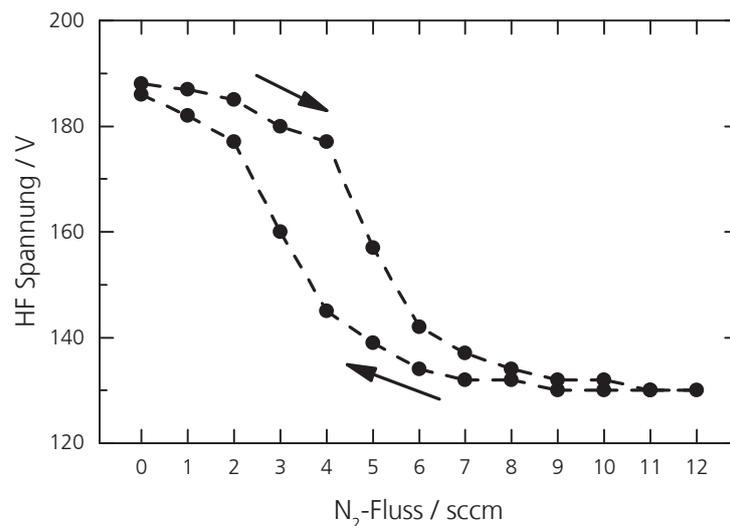


Abbildung 6.2: Spannung am Al-Target im HF-Sputtermodus in Abhängigkeit des N_2 -Gasflusses bei einer Leistung von 1000 W.

60 s nach dem Einstellen des neuen Gasflusses aufgezeichnet. Es ist zu beobachten, dass die Spannung bei Zunahme des Gasflusses von einem anfänglichen Wert von 188 V auf schlussendlich 130 V abfällt. Der Übergangsbereich zwischen metallischem und nitridischem Sputtern erstreckt sich dabei über einen Bereich von 1 - 10 sccm. Damit befindet man sich bei einem N_2 -Gasfluss von 7 sccm mehrheitlich im reaktiven Sputtermodus. Reduziert man anschließend den N_2 -Gasfluss schrittweise bis auf 0 sccm kann der typische Hystereseverlauf beobachtet werden.

Der Auszug der Messwerterfassung während der Multilagenabscheidung in Abb. 6.3 zeigt vier Zyklen von abwechselnder Beschichtung von Ti- und AlN-Lagen. Der grau hinterlegte Bereich stellt die Zeitspanne dar, in welcher 7 sccm N_2 eingelassen wird, sprich AlN abgeschieden wird. Die Leistungen am Ti- und Al-Target werden zwischen den jeweiligen Abscheideschritten stets auf 100 W reduziert. Es ist zu erkennen, dass die Spannung während einer Abscheidung von AlN von anfänglich ~ 190 V auf ~ 150 V abfällt. Dies ist durch die zunehmende Bedeckung des Al-Targets mit N_2 zu erklären und hat Auswirkungen auf die Abscheiderate, sowie die Stöchiometrie der Schicht. Dieser Effekt muss speziell bei einer Veränderung der Doppellagendicke beachtet werden, da sich die Stöchiometrie des abgeschiedenen AlN mit abnehmender Spannung zunehmend zugunsten des N-Anteils verschiebt. Somit ist keine Extrapolation der Abscheidezeiten bei gleichbleibender Stöchiometrie möglich. Während dem DC-Sputtern von Ti kann dagegen keine signifikante Änderung der Spannung beobachtet werden. Die Variationen der DC-Spannung nach dem Sputtern von AlN sind die Auswirkungen von Druckschwankungen beim Gettern von N_2 . Aufgrund einer geschlossenen Blende haben diese jedoch keinen Einfluss auf die Stöchiometrie der Schicht.

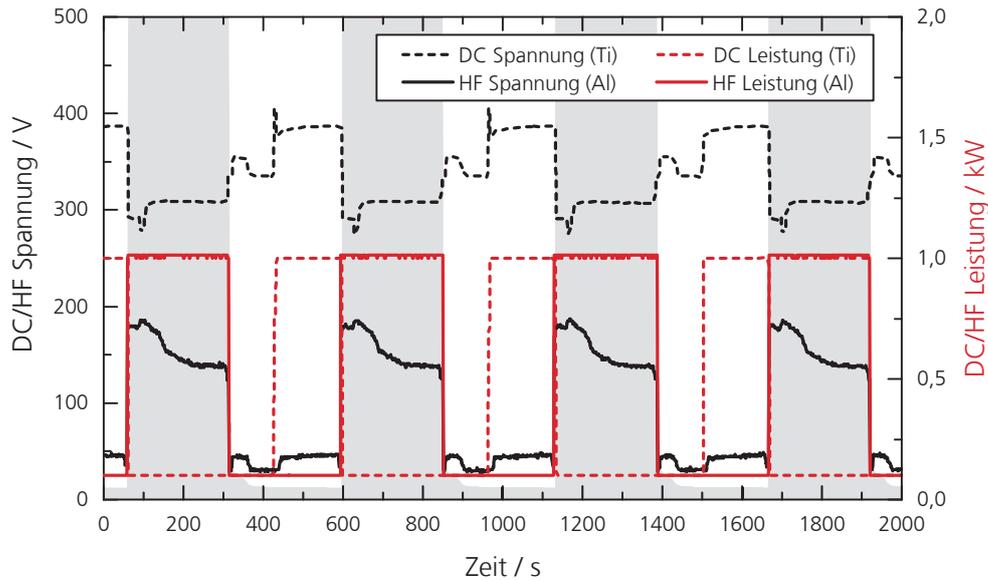


Abbildung 6.3: Auszug aus der Messwerterfassung während der Ti/AlN-Multilagenabscheidung unter Verwendung einer Leistungsregelung.

6.1.2 Reaktives Sputtern mit Spannungsregelung

Um den Abfall der Spannung während dem reaktiven Sputtern von AlN zu kompensieren, kann auch eine Regelung der Spannung erfolgen. Hierzu wurde in Voruntersuchungen die Stöchiometrie von AlN-Schichten, welche mit unterschiedlichen Spannungen bzw. N_2 -Flüssen abgeschieden wurden analysiert. Die EDX-Messungen ergaben, dass mit einer Spannung von 175 V und einem N_2 -Gasfluss von 4,5 sccm nahezu stöchiometrisches AlN abgeschieden werden konnte. Angewandt auf die Multilagenabscheidung ist in Abb. 6.4 zu erkennen, dass bei Vorgabe dieser Spannung die Leistung von anfänglich ~ 900 W auf ~ 1100 W erhöht werden muss. Die Verwendung der Spannungsregelung ermöglicht dadurch die Extrapolation der Abscheideweiten t_1 und t_2 um eine Variation der Doppellagendicke vorzunehmen.

6.2 Interdiffusion und Synthese von Ti_2AlN

Die Interdiffusion der Ti- und AlN-Lagen spielt bei der Synthese eine entscheidende Rolle, um möglichst phasenreine MAX-Phasen-Schichten zu erhalten. Für eine möglichst exakte Beschreibung des Diffusionsprozesses muss zunächst der Ausgangszustand ausreichend analysiert werden. Zur Charakterisierung des Ti/AlN-Schichtstapels wurde die tiefe aufgelöste Zusammensetzungen der auftretenden Bindungstypen durch XPS-Tiefenprofile untersucht. Dafür wurde die Schicht auf einer Fläche mit einem Durchmesser von 200 μm mit einem Ar^+ -Ionenstrahl mit 1 keV

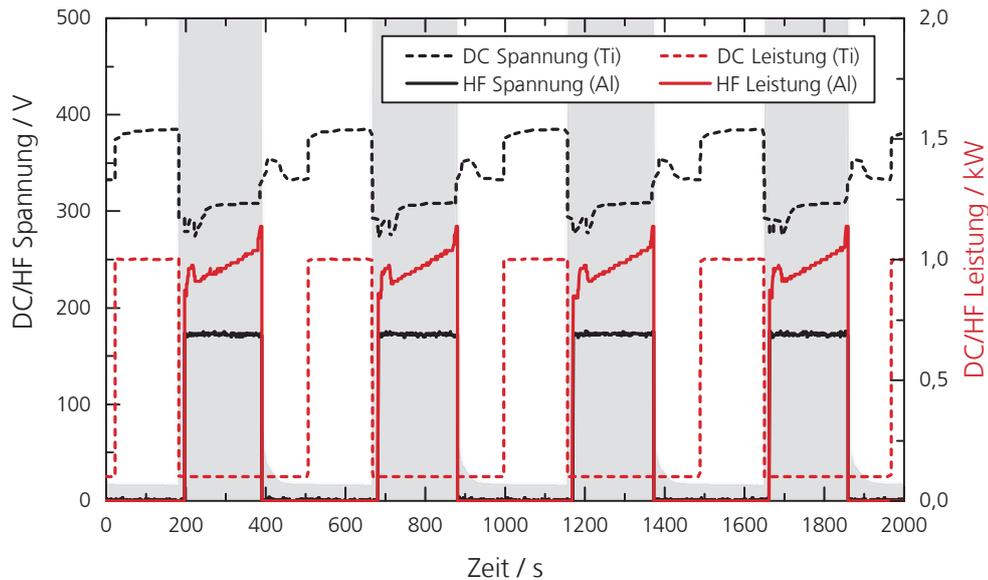


Abbildung 6.4: Auszug aus der Messwerterfassung während der Ti/AlN-Multilagenabscheidung unter Verwendung einer Spannungsregelung.

und 500 nA unter Annahme einer konstanten Sputterrate abgetragen. Die Quantifizierung der Elementzusammensetzung erfolgte empirisch mittels AlN-, TiN und SiO_2 -Standards. In Abb. 6.5(a) ist das Tiefenprofil einer Ti/AlN-Multilagenschicht dargestellt, welche nach der Beschichtung nicht getempert wurde. Darin ist zu erkennen, dass sich der Anteil an $\text{Ti}2p_3$ -Bindungen zyklisch mit den N1s- und $\text{Al}2p$ -Bindungen abwechseln, wobei letztere in Phase alternieren. Weiterhin ist das Signal der O1s-Orbitale nur an der äußersten Randschicht zu erkennen. Ab einer Tiefe von ca. 20 nm fällt dieses Signal unter das Detektionslimit ab. Mit zunehmender Abtragstiefe ist eine Abnahme der Amplitude festzustellen. Mögliche Gründe hierfür werden in Kap. 6.3 diskutiert.

Eine REM-Aufnahme der Bruchkante einer Ti/AlN-Multilagenschicht auf einem $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Substrat ist in Abb. 6.5(b) dargestellt. Die Schicht weist eine dichte Morphologie ohne kolumnares Wachstum auf. Der Wechsel der Ti- und AlN-Lagen kann dabei über die gesamte Schichtdicke durch die Änderung im Kontrast erkannt werden.

Die hochaufgelösten Peaks der detektierten Bindungsenergien von Al bzw. AlN und Ti bzw. TiN der nicht getemperten Probe sind in Abb. 6.5(c) und (d) dargestellt. Diese wurden im Krater nach der Aufzeichnung der XPS-Tiefenprofile in einer Tiefe von ~ 400 nm aufgenommen. Die Dekonvolution des $\text{Al}2p$ -Peaks aus (c) ergibt, dass 72,9% der Fläche unter dem Peak von AlN-Bindungen erzeugt wird und nur knapp ein Drittel aller Al-Atome eine metallische Bindung in der Schicht eingehen. In (d) ist der $\text{Ti}2p_3$ -Peak um 454,0 eV detailliert dargestellt. Dieser setzt sich zum Großteil mit 74,8% aus metallischen Ti-Bindungen zusammen. 25,2% der Ti-Bindungen deuten mit einer Bindungsenergie von 454,7 eV auf das stickstoffverarmte Mononitrid

TiN_{1-x} in der Multilagenschicht hin. Wird dieser Multilagenschichtstapel für 1 h bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum getempert, kann das Tiefenprofil aus Abb. 6.6(a) aufgezeichnet werden. Darin, sowie in der REM-Aufnahme der Bruchkante, dargestellt in Abb. 6.6(b), ist

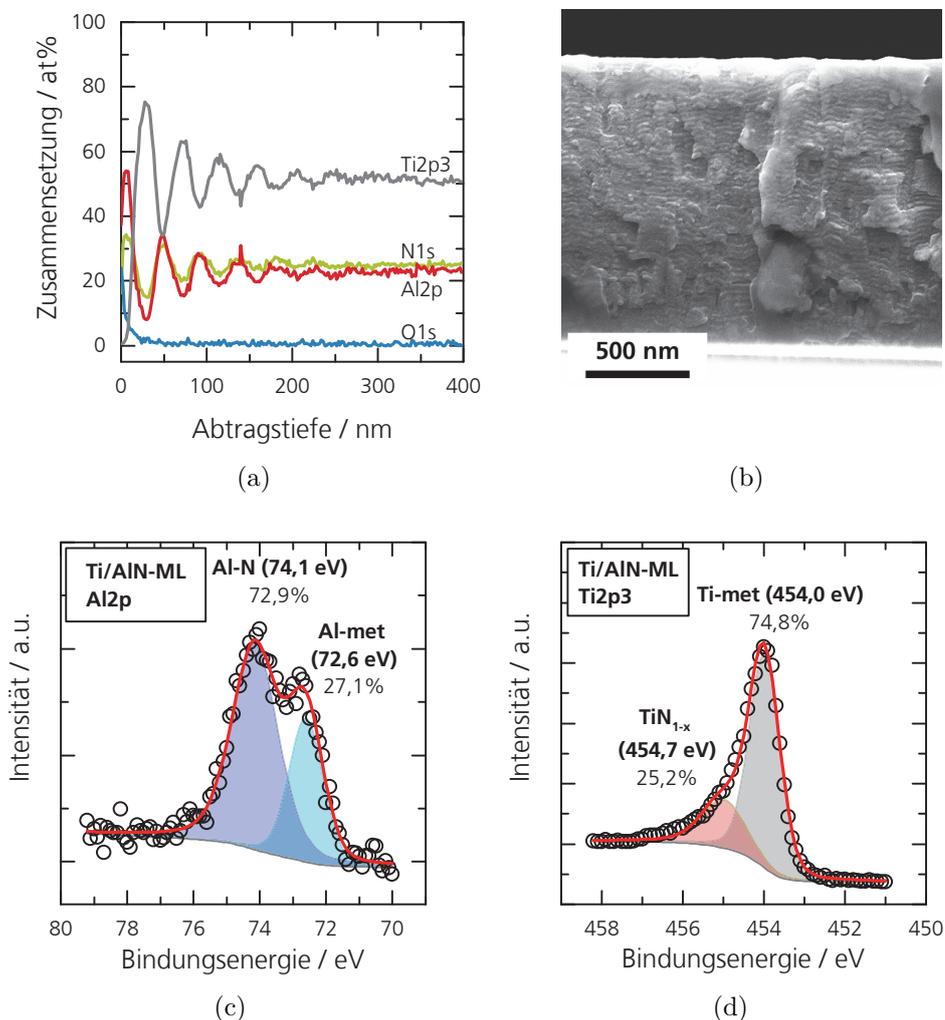


Abbildung 6.5: Charakterisierung der Ti/AlN-Multilagenschicht auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Substrat durch ein (a) XPS-Tiefenprofil, (b) eine REM-Abbildung der Bruchkante, sowie die hochaufgelösten Spektren der Bindungsenergien von (c) Al und (d) Ti.

zu erkennen, dass sich die Multilagenschichtstruktur auflöst und nun ein dichtes mikrokristallines Gefüge vorliegt. Auch hier kann in der Randschicht ein erhöhter Anteil von oxidischen Bindungen mit Aluminium nachgewiesen werden. Dessen Intensität ist aber nach 50 nm auf eine Konzentration von $< 5\text{ at}\%$ abgesunken. Ab dieser Tiefe sind die Konzentrationen der anderen Bindungen auf einem konstanten Niveau, welches mit $55,3(\text{Ti}):19,3(\text{Al}):25,4(\text{N})$ im Rahmen des Fehlers gut mit der 2:1:1 Stöchiometrie der Ti_2AlN Phase übereinstimmt (siehe Tab. 6.2). Der Anteil der nitridischen

$\text{Al}2\text{p}$ -Bindungen sind mit $\sim 19,3\text{at}\%$ im Vergleich zur Schichtzusammensetzung vor dem Tempern etwas zu gering. Dies kann mit dem nicht verschwindenden Anteil der oxidischen $\text{Al}2\text{p}$ -Bindungen selbst in großer Tiefe zusammenhängen. Außerdem ist ein Abdampfen von Al-Atomen aus der Schicht während des Temperns bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ denkbar.

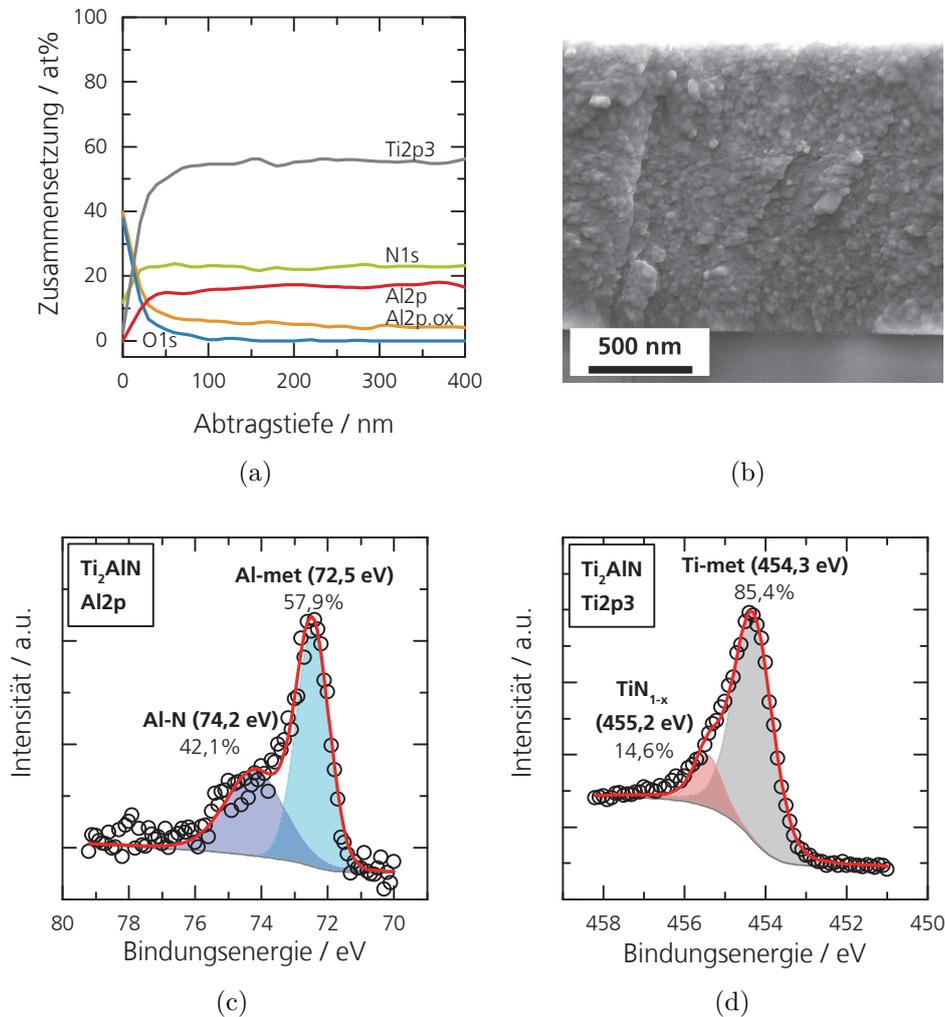


Abbildung 6.6: Charakterisierung der Ti_2AlN -Schicht auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Substrat durch ein (a) XPS-Tiefenprofil, (b) eine REM-Abbildung der Bruchkante, sowie die hochaufgelösten Spektren der Elektronen-Bindungsenergien der (c) $\text{Al}2\text{p}$ - und (d) $\text{Ti}2\text{p}3$ -Orbitale.

Betrachtet man bei der getemperten Probe die hochaufgelöste Verteilung der Bindungsenergien ist festzustellen, dass nun das Maximum des $\text{Al}2\text{p}$ -Peaks von ursprünglich $74,1\text{ eV}$ zu $72,5\text{ eV}$ verschoben ist. Dies lässt sich durch die Aufspaltung von AlN erklären, welches nach der Synthese vorwiegend als metallisches Al vorliegt. Dennoch ist mit $42,1\%$ der Anteil des AlN -Peaks relativ hoch. Die Verschiebung des

Ti-Peaks ist im Vergleich zur ungetemperten Probe relativ gering, stimmt jedoch mit den Bindungsenergien der Rumpfelektronen von Ti in Ti_2AlN überein.

Tabelle 6.2: Zusammensetzung der Schichten nach Auswertung der XPS-Spektren vor und nach dem Tempern für 1 h bei 700°C

	Ti2p / at%	Al2p / at%	N1s / at%
Ti/AlN-ML (nicht getempert)	52	23	25
Ti_2AlN (1 h, 700°C)	55	19	25

Die erfolgreiche Synthese der Ti_2AlN -Phase kann mithilfe von Ramanspektroskopie überprüft werden, siehe Abb. 6.7. Für die Ti/AlN-Multilagenschicht ist nur ein breiter Peak für $< 400\text{ cm}^{-1}$ zu erkennen, wohingegen nach dem Tempern von 1 h bei 700°C drei charakteristische Peaks zu erkennen sind. Diese sind mit den Positionen $\omega_1(E_{2g}) = 149,1\text{ cm}^{-1}$, $\omega_2(E_{2g}) = 233,4\text{ cm}^{-1}$ und $\omega_4(A_{1g}) = 364,5\text{ cm}^{-1}$ nah an den Literaturwerten aus [105], welche in Tab. 3.1 dargestellt sind. Die Schwingungsmode $\omega_3(E_{1g})$ kann aufgrund der verwendeten $z(x,x+y)\bar{z}$ -Konfiguration nicht beobachtet werden, siehe Kap. 3.2. Die Peakbreiten dieser Ramanpeaks sind mit $\Gamma(\omega_1) = 5,5\text{ cm}^{-1}$, $\Gamma(\omega_2) = 9,8\text{ cm}^{-1}$ und $\Gamma(\omega_4) = 16,8\text{ cm}^{-1}$ auffallend klein.

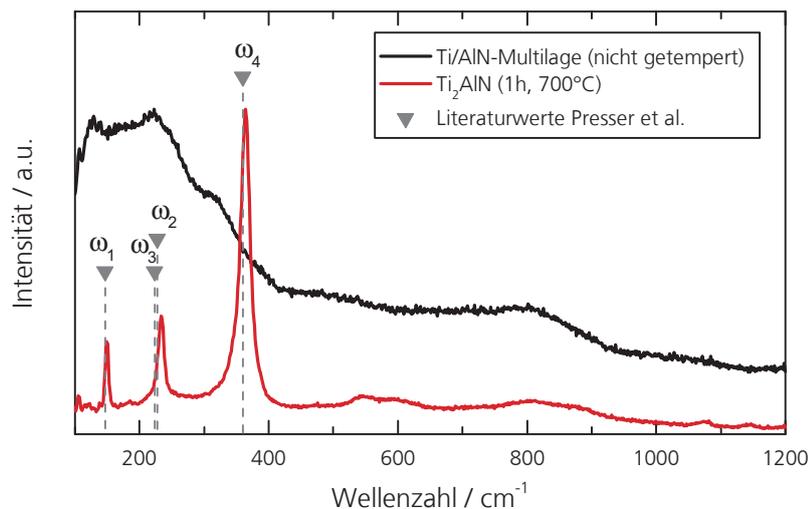


Abbildung 6.7: Ramanspektren vor und nach dem Tempern der Ti/AlN-ML-Schicht mit den Literaturwerten von Presser et al. aus [105].

6.2.1 Variation der Haftschrift

Sowohl bei der Synthese auf ferritischem Stahl (WNr. 1.4016) als auch auf Al_2O_3 konnten nach der Synthese von dicken Ti_2AlN -Schichten (ca. $2 - 3\ \mu\text{m}$) Risse bzw. partielle Schichtabplatzer beobachtet werden. Um die Schichthaftung zu optimieren

und die Rissausbildung zu unterdrücken wurde die Haftschrift aus Schritt 2 und 3 in Tab. 6.1 für variiert. Die Schritte 5 und 6 wurden im Rahmen dieser Untersuchung nicht verändert.

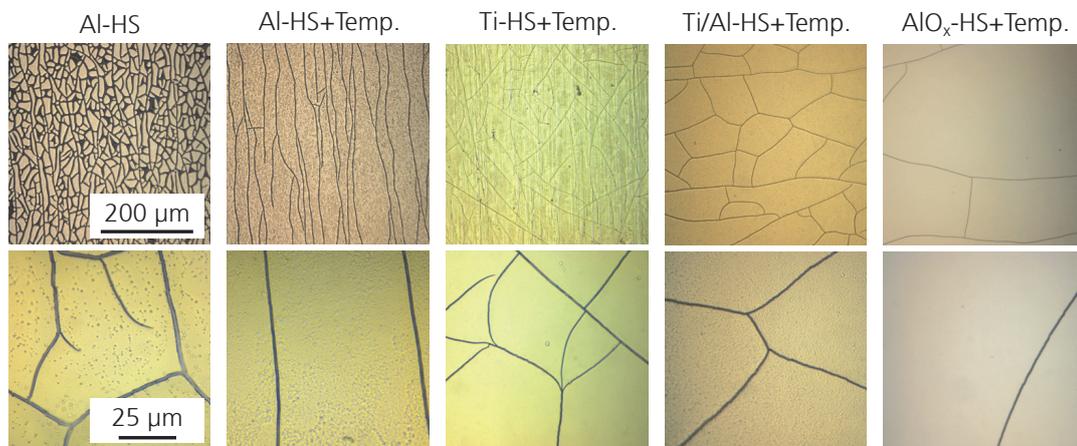


Abbildung 6.8: Lichtmikroskopbilder in zwei Vergrößerungsstufen der Ti_2AlN -Schichten auf ferritischen Stahlsubstraten bei Verwendung Al-, Ti-, Ti/Al- und AlO_x -Haftschriften.

Untersucht wurden Ti-, Al-, Ti/Al- und AlO_x -Haftschriften. Diese wurden teilweise mit einem nachfolgenden Temperaturschritt bei 500 °C für 10 min getempert (siehe Schritt 4 aus Tab. 6.1). Lichtmikroskopbilder der resultierenden Ti_2AlN -Schichten sind in Abb. 6.8 in zwei Vergrößerungen dargestellt. Schichten, bei welchen es zu großflächigen Abplatzungen kam sind darin nicht gezeigt. Auch bei der Verwendung einer Al-Haftschrift ist eine verminderte Adhäsion im Lichtmikroskopbild zu erkennen. Dennoch zeigen alle Proben ausgeprägte Rissmuster, welche vermutlich durch Zugspannungen bei der Temperaturerhöhung zur Synthese von Ti_2AlN entstehen und unterschiedliche Formen annehmen können. Die geringste Rissdichte konnte bei einer Verwendung von einer AlO_x -Haftschrift beobachtet werden, welche anschließend bei 500 °C für 10 min getempert wurde. Weiterhin führte diese Haftschrift zu einer Verringerung der Eindiffusion von Fe in Ti_2AlN im Gegensatz zu den anderen Haftschriften (hier nicht gezeigt).

6.2.2 Einfluss der Synthesetemperatur auf Ti_2AlN -Phasenbildung

Bei der Synthese von Ti_2AlN wurde beim nachträglichen Tempern der Schicht die Temperatur variiert, um den Einfluss auf die Phasenbildung zu analysieren. Dafür wurden Ti/AlN-Multilagenschichten auf $Al_2O_3(0001)$ abgeschieden, welche im Anschluss im Vakuum für 1 h bei 600 °C, 700 °C und 800 °C getempert wurden. Diese Proben wurden zunächst mittels Röntgendiffraktometrie unter streifendem

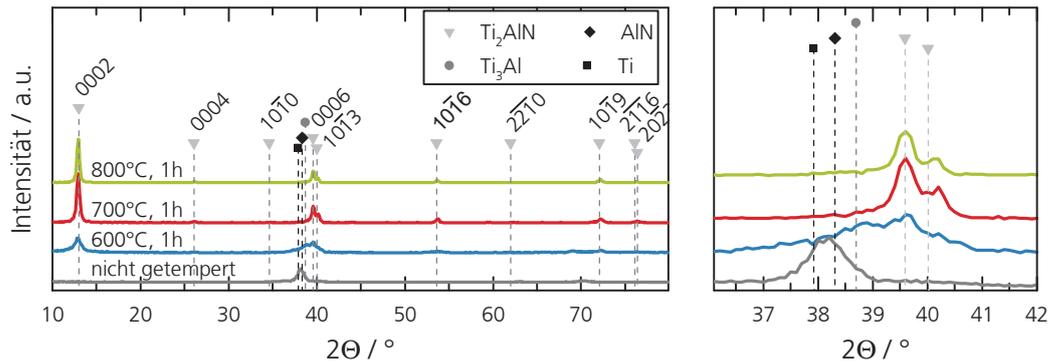


Abbildung 6.9: GIXRD-Diffraktogramme der Ti/AlN-ML-Schichten auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Substraten vor und nach dem Tempern für 1 h bei 600, 700 und 800 °C (Messung in Zusammenarbeit mit Evatec).

Einfall (GIXRD) untersucht, um die Phasenzusammensetzung zu bestimmen (siehe Abb. 6.9). Darin sind die Diffraktogramme der Proben im Winkelbereich von $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ dargestellt. Der Bereich zwischen $36^\circ < 2\theta < 42^\circ$ ist zusätzlich vergrößert dargestellt. Das Diffraktogramm der Ti/AlN-Multilagenschicht zeigt ausschließlich bei $\sim 38^\circ$ einen breiten Peak, welcher mit den 111-Netzebenen der Phasen von Ti und AlN in Verbindung gebracht werden kann. Mit der Auslagerung dieser Probe für 1 h bei 600 °C tritt bei $12,9^\circ$ ein neuer Peak auf, welcher mit der 0002-Netzebene des Ti_2AlN -Gitters übereinstimmt (PDF 04-019-0884). Der ursprüngliche breite Peak um $\sim 38^\circ$ ist in diesem Diffraktogramm weiter zu größeren Winkeln verschoben. Ein Nebenmaximum dieses breiten Peaks kann mit der 0002-Netzebene von Ti_3Al beschrieben werden. Nach einer Auslagerung bei 700 °C ist der Peak bei

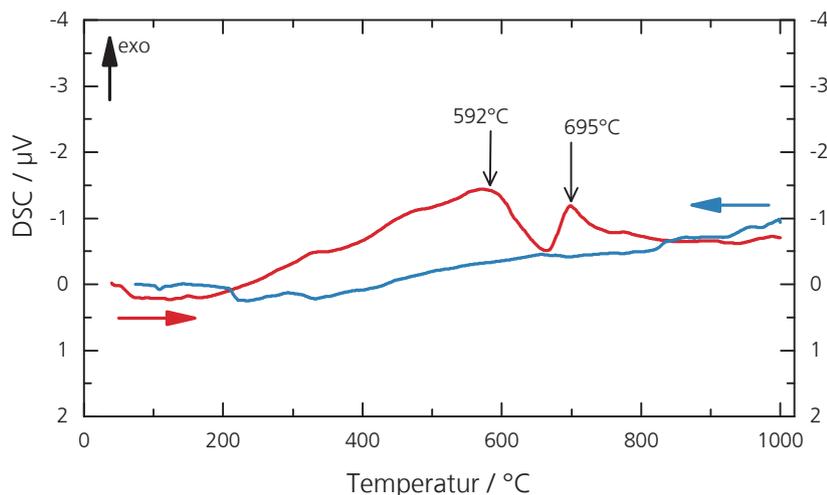


Abbildung 6.10: DSC an einer Ti/AlN-Multilagenschicht auf Saphirsubstrat.

$12,9^\circ$ deutlich stärker in der Intensität. Außerdem bilden sich bei den Winkeln $39,6^\circ$ und $40,1^\circ$ ab dieser Temperatur zwei definierte Peaks heraus die auf die 0006- und $10\bar{1}3$ -Netzebenen von Ti_2AlN passen. Zu dieser Phase können ebenso die Reflexe der $10\bar{1}6$ - und $10\bar{1}9$ -Netzebenen identifiziert werden. Eine weitere Erhöhung der Temperatur auf 800°C bringt keine Veränderung der Phasenzusammensetzung mit sich. Auch die Intensitäten bleiben im Vergleich zu dem Diffraktogramm der Probe welche bei 700°C getempert wurde konstant.

Um die notwendige Temperatur zur Synthese von Ti_2AlN stärker eingrenzen zu können, wurde weiterhin eine Analyse mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (engl. *differential scanning calorimetry*, DSC) durchgeführt. Dadurch kann in Abhängigkeit der Temperatur die aufgenommene oder abgegebene Wärmemenge bestimmt werden. Dazu wurde ein Saphirsubstrat zunächst mit einer Ti/AlN-Multilage beschichtet. Bei der Analyse mittels DSC wird die Probe in einem Tigel dynamisch von 40°C mit $10\text{K}/\text{min}$ auf 1000°C geheizt, wobei die Heizrate konstant gehalten wird. Die Atmosphäre im Tigel wurde während der Messung mit Ar gespült um eine Oxidation der Probe zu verhindern. Durch die Aufzeichnung der benötigten Spannung zum Heizen des Tigels können Phasenumwandlungen in dem Probenmaterial durch die Aufnahme oder Abgabe von Wärme detektiert werden. In Abb. 6.10 sind die Verläufe für das Aufheizen (rot) sowie das Abkühlen (blau) über der Temperatur aufgetragen. Im Spannungsverlauf sind zwei exotherme Peaks bei $T_1 = 592^\circ\text{C}$ und $T_2 = 695^\circ\text{C}$ während dem Aufheizen zu erkennen. Diese Ausbildung eines Doppelpeaks ist typisch für einen zweistufigen Reaktionsprozess.

6.2.3 Analyse der Mikrostruktur nach Synthese der Ti_2AlN -Phase

Um die Morphologie der Mikrostruktur und das damit verknüpfte Kornwachstum auf polykristallinen Substraten zu untersuchen, wurden weitere Ti_2AlN -Schichten auf ferritischem Stahl und polykristallinem Al_2O_3 synthetisiert. Auf REM-Aufnahmen der Oberfläche von Ti_2AlN konnte bei Verwendung beider Substrate eine Kornstruktur beobachtet werden, siehe Abb. 6.11(a) und Abb. 6.12(a). Speziell in Abb. 6.11(a) kann der für hexagonale Kristalle typische Winkel von 120° an den Kanten der Körner identifiziert werden. Zur Untersuchung der Orientierung dieser Körner wurde eine EBSD-Messung an der Oberfläche der Probe durchgeführt, siehe Abb. 6.11(b). Darin sind einzelne Körner zu erkennen, welche eine laterale Größe von 100–200 nm

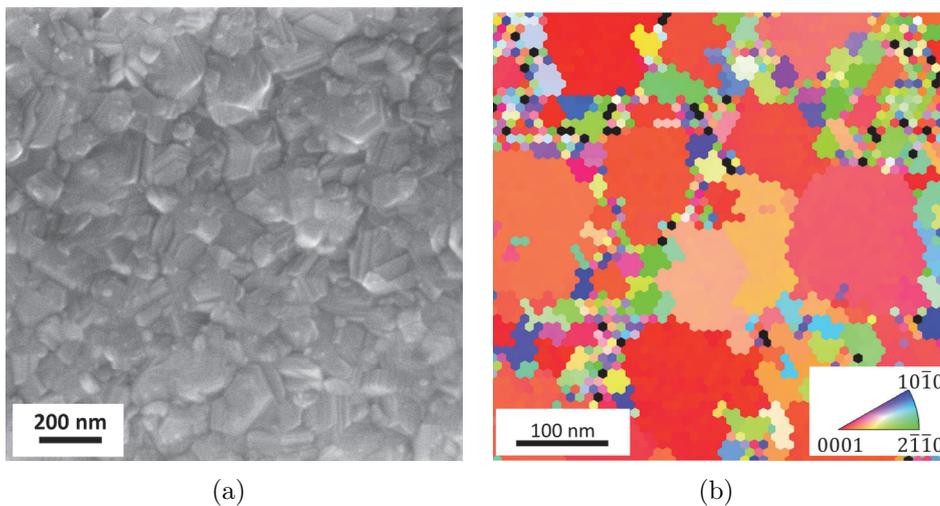


Abbildung 6.11: (a) REM-Abbildung der Oberflächenstruktur von Ti_2AlN auf ferritischem Stahl; (b) EBSD-Messung der polierten Oberfläche aus (a).

aufweisen. Die Orientierungen der großen Körner mit einem Durchmesser > 100 nm liegen dabei meist nahe der $[0001]$ -Ausrichtung. REM-Aufnahmen einer Ti_2AlN -Schicht auf polykristallinem Al_2O_3 -Substrats unter Verwendung einer Al-Haftschiicht sind in Abb. 6.12 dargestellt. Bei dieser Schicht wurden 150 Doppellagen abgeschieden, was in einer Gesamtschichtdicke von $2,5 \mu\text{m}$ resultierte.

Der Mittelwert der lateralen Kornausdehnung beträgt 210 nm. Dieser Wert wurde durch die graphische Auswertung der Korngröße über 20 sichtbare Körner gemittelt. Weiterhin können auf der Oberfläche kleine Partikel beobachtet werden, welche meist in Clustern auftreten. Die Größe dieser Partikel beträgt ca. 10 nm. Da diese Partikel im Ultraschallbad mit Hilfe von Aceton sowie durch Plasmaätzen nicht entfernt werden konnten, ist davon auszugehen, dass diese Partikel Ausscheidungen darstellen. Ähnliche Partikel werden in [122] als Al_2O_3 beschrieben, welche sich bei höheren Temperaturen unter O_2 -Atmosphäre zu einer dichten Oxidschicht ausbilden. In Abb. 6.12(b) ist die Bruchkante derselben Schicht dargestellt. Darin sind

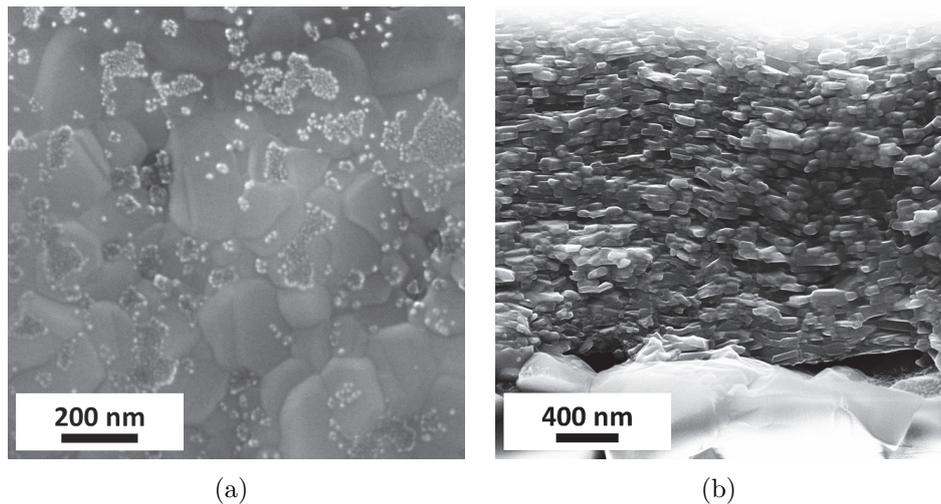


Abbildung 6.12: REM-Abbildung der (a) Oberflächenstruktur von Ti_2AlN auf polykristallinem Al_2O_3 und der (b) Bruchkante dieser Schicht.

nun plättchenartige Körner in einem dichten Gefüge zu erkennen. Diese verdeutlichen „optisch“ die zuvor betrachtete Vorzugsorientierung mittels EBSD und XRD. Die laterale Größe dieser Körner stimmt mit der Auswertung an der Oberfläche überein. Die Dicke der einzelnen Körner konnte durch eine Analyse der REM-Abbildung auf ca. 55 nm bestimmt werden.

Die beobachtete Ausbildung der Vorzugsorientierung der Körner auf polykristal-

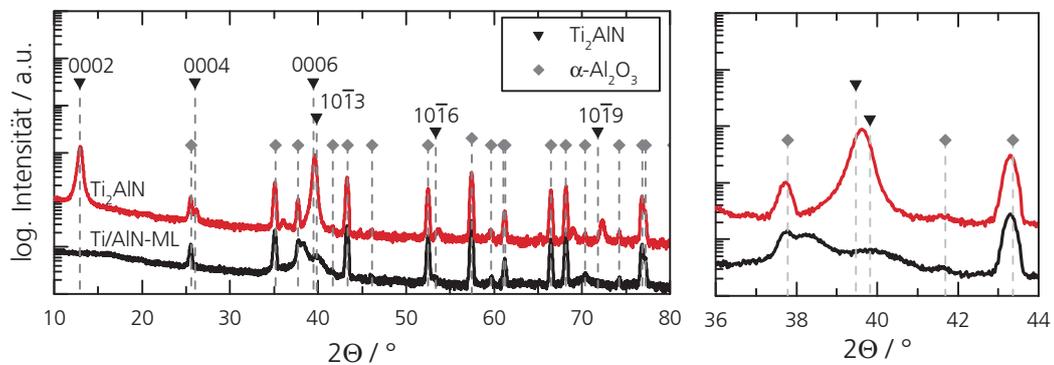


Abbildung 6.13: XRD-Diffraktogramm einer Ti/AlN -Multilage vor dem Tempern und einer Ti_2AlN -Schicht nach dem Tempern für 1 h bei 700°C .

linem Al_2O_3 kann zudem in dem XRD-Diffraktogramm in Abb. 6.13 beobachtet werden. Darin sind die Diffraktogramme einer Schicht vor und nach dem Tempern dargestellt. Das Diffraktogramm der Ti_2AlN -Schicht zeigt hauptsächlich die 0002-, 0004- und 0006-Netzebenen. Die Netzebenen $10\bar{1}3$, $10\bar{1}6$ und $10\bar{1}9$ sind im Vergleich relativ schwach.

Zur detaillierten Untersuchung der Textur wurde anhand des 0006-Peaks eine Polfigur aufgenommen, siehe Abb. 6.14. Die Verteilung der Intensität zeigt ein globales Maximum der $\{0002\}$ -Netzebenen im Zentrum mit einer Halbwertsbreite von $23,3^\circ$. Weiterhin deutet die ringförmige Verteilung eines lokalen Maximums der $\{10\bar{1}3\}$ -Netzebenen bei $\chi = 58^\circ$ auf eine Fasertextur hin. D.h. es existiert keine Abhängigkeit der Kornorientierungen in der Ebene parallel zur Oberfläche.

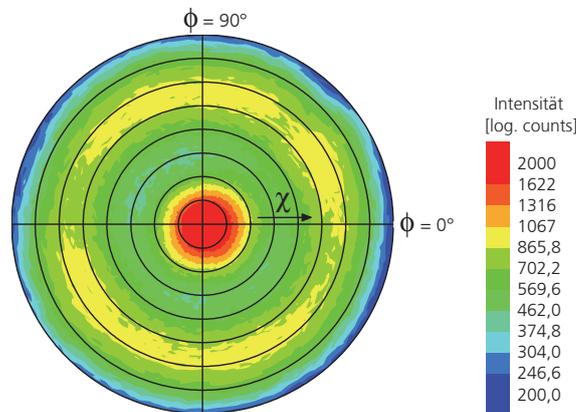


Abbildung 6.14: Polfigur der 0006-Netzebene von Ti_2AlN , d.h. $2\theta = 39,6^\circ$, auf polykristallinem Al_2O_3 mit $0^\circ < \chi < 80^\circ$.

6.2.4 Einfluss der Doppellagendicke auf die Mikrostruktur

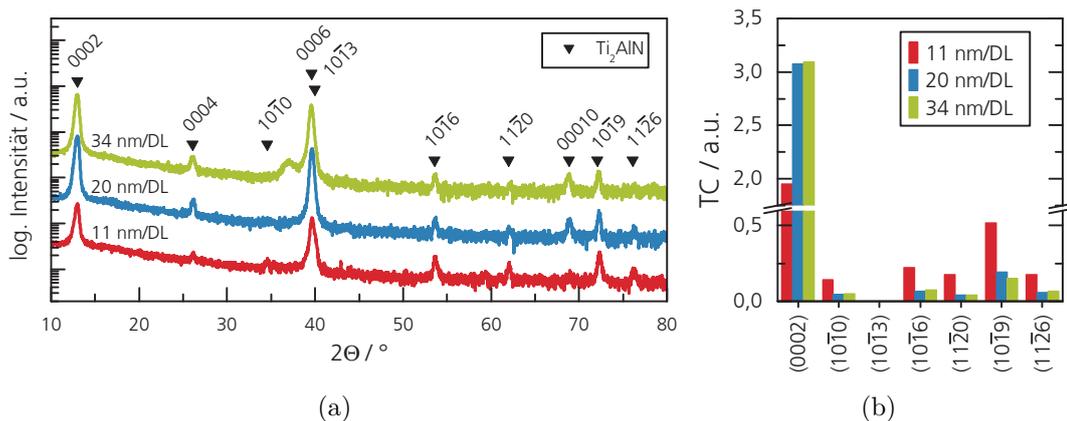
Um den Einfluss der Ti/AlN-Doppellagendicke bei der Synthese von Ti_2AlN auf die Mikrostruktur zu untersuchen, wurden Schichten mit Doppellagendicken von 11, 20 und 34 nm abgeschieden. Dazu wurden die Abscheidezeiten t_1 und t_2 (aus Tab. 6.1) variiert. Die Abscheidezeiten wurden in Voruntersuchungen so gewählt, dass die Zusammensetzungen aller Proben möglichst konstant ist. Um weiterhin eine vergleichbare Gesamtschichtdicke von $\sim 2\ \mu\text{m}$ zu erhalten wurde die Anzahl der Doppellagen entsprechend angepasst. Die Zeiten t_1 und t_2 sowie die Zusammensetzung der Schichten und die resultierende Doppellagendicke sind in Tab. 6.3 dargestellt. Für alle Proben wurde ein Tempersschritt von 1 h bei 700°C gewählt. Durch die Variation der Zeit t_2 für das Sputtern von AlN kommt es wegen des Spannungsabfalls bei längeren Zeiten t_2 zu geringeren Abscheideraten. Dies schlägt sich in einer geringeren Gesamtschichtdicke nieder. Weiterhin ist zu erkennen, dass das Verhältnis von Al:N mit mit größeren Abscheidezeiten t_2 von 1,14 auf 0,82 abfällt. Auch dieser Effekt lässt sich mit der zunehmenden Vergiftung des Al-Targets erklären.

Um die Phasenzusammensetzung dieser Proben nach dem Tempersschritt zu analysieren wurden erneut Röntgen-Diffraktogramme aufgezeichnet, welche in Abb. 6.15(a) dargestellt sind. Die Positionen der auftretenden Peaks werden darin mit den Literaturwerten der PDF 04-019-0884 für Ti_2AlN verglichen. Bei allen drei Proben

Tabelle 6.3: Parameter der untersuchten Proben zum Einfluss der Doppellagendicke auf die Mikrostruktur.

Probe	Anzahl DL	Schichtdicke / μm	DL-Dicke / nm	Sputterzeiten / s		EDX / at%		
				t_1 (Ti)	t_2 (AlN)	Ti	Al	N
A	50	1,7	34	68	76	51	22	27
B	100	2,0	20	34	38	48	26	26
C	200	2,2	11	17	19	47	28	25

sind die Peaks der $\{000\ell\}$ -Netzebenen von Ti_2AlN stark ausgeprägt. Speziell die Netzebenen 0002, 0004, 0006 und 00010 treten unter den Winkeln $12,9^\circ$, $26,0^\circ$, $39,5^\circ$ und $68,8^\circ$ stark hervor. Da die Differenz des 0006-Peaks zu dem $10\bar{1}3$ -Peak nur $\sim 0,3^\circ$ beträgt können die Anteile in diesem Diffraktogramm nicht komplett getrennt werden. Weitere schwächere Peaks passen auf die Netzebenen $10\bar{1}3$, $10\bar{1}6$ und $10\bar{1}9$. Ausschließlich die Probe mit der größten Doppellagendicke von 34 nm zeigt unter dem Winkel von $\sim 37^\circ$ einen breiten Peak. Der Vergleich mit den Literaturwerten lässt auf restliche Phasenbestandteile der ursprünglichen Ti/AlN-Multilage bzw. dem metastabilen Ti_3Al schließen (vgl. Abb. 6.9).

**Abbildung 6.15:** (a) XRD-Diffraktogramme der Proben mit unterschiedlichen Doppellagendicken und (b) die daraus berechneten Texturkoeffizienten in Abhängigkeit der Netzebene.

Die intensiven Peaks der $\{000\ell\}$ -Netzebenen von Ti_2AlN lassen auf eine Vorzugsorientierung schließen, bei der die Basalebenen parallel zur Oberfläche liegen (vgl. Kap. 6.2.3). Diese Vermutung kann durch die Berechnung der Texturgrade einzelner Netzebenen nach Gl. 3.3 bestätigt werden. Diese sind in Abb. 6.15(b) dargestellt. Darin kann für die 0002-Netzebene mit zunehmender Doppellagendicke ein wachsender Texturgrad festgestellt werden. Eine Erhöhung der Doppellagendicke von 11 auf 20 nm führt zu einem Anstieg des Texturgrads von 1,95 auf 3,08 wohingegen eine weitere Erhöhung der Doppellagendicke auf 34 nm diesen Wert mit 3,09 nur mi-

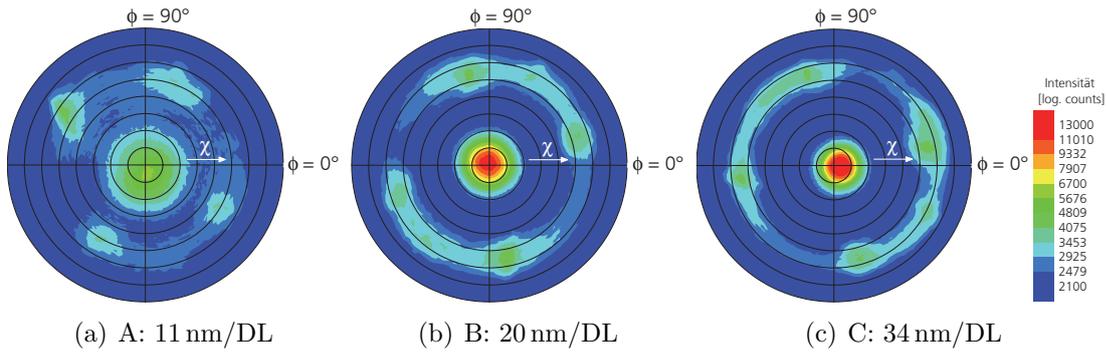


Abbildung 6.16: Polfiguren der 0006-Netzebenen unter dem Winkel $2\theta = 39,62^\circ$ an den Proben A,B,C mit den Doppellagendicke von (a) 11 nm, (b) 20 nm und (c) 34 nm.

nimal verändert. Bei den anderen betrachteten Netzebenen wird mit zunehmender Doppellagendicke eine Abnahme des Texturgrads beobachtet. Für die Bestimmung des Texturgrads der $10\bar{1}3$ -Netzebene musste zunächst eine Dekonvolution des Peaks bei $\sim 39^\circ$ mittels Voigt-Fits durchgeführt werden. Die Anpassung ergab, dass keine $10\bar{1}3$ -Netzebenen vorliegen.

Für eine quantitative Analyse der Winkelverteilung der Körner mit einer (000 ℓ)-Ausrichtung wurden zusätzlich Polfiguren der 0006-Netzebene unter dem Winkel $2\theta = 39,62^\circ$ aufgezeichnet. Diese sind in Abb. 6.16 dargestellt. Die Polfiguren zeigen unter $\chi = (0 \pm 5)^\circ$ ein globales Maximum und unter $\chi = (58 \pm 5)^\circ$ einen

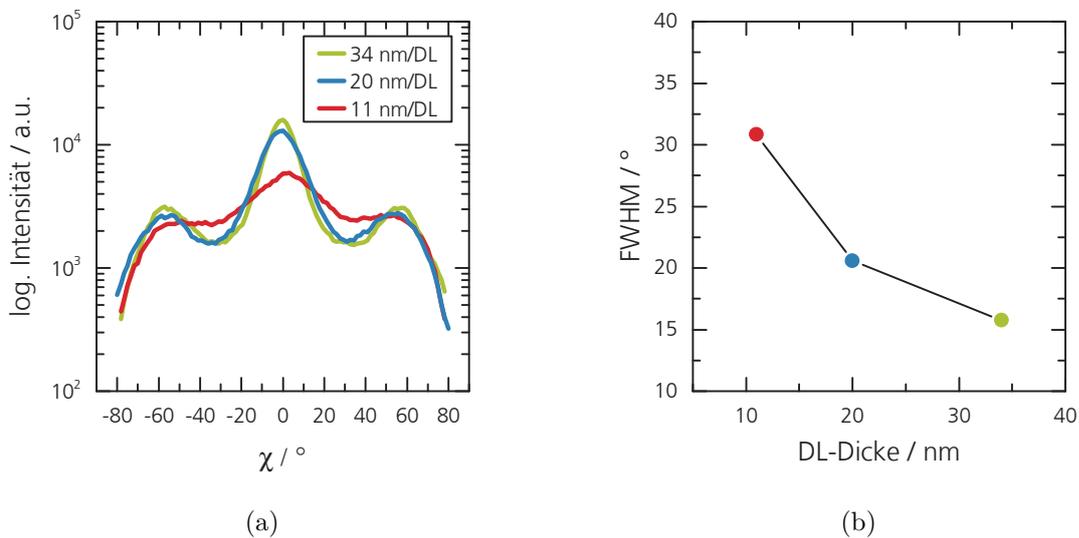


Abbildung 6.17: (a) Gemitteltetes Profil der Polfiguren und (b) deren Halbwertsbreite in Abhängigkeit der Doppellagendicke in $\chi = 0^\circ$.

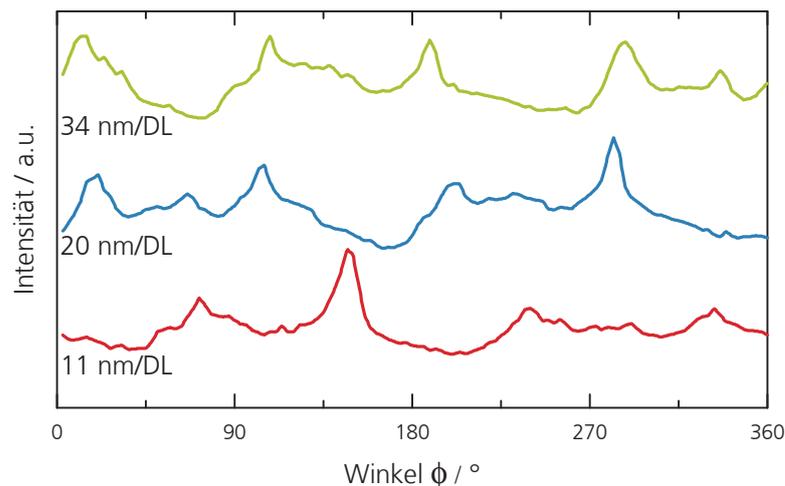


Abbildung 6.18: Profil der Polfiguren entlang des Pfades $\chi = 57^\circ \pm 2^\circ$ und $0^\circ \leq \phi \leq 360^\circ$.

Sattelpunkt bzw. ein lokales Maximum. Die Verteilung der Intensitäten bestätigen damit die $\{000l\}$ -Textur. Im Zentrum variieren die absoluten Intensitäten mit der Veränderung Doppellagendicke. Zur besseren Veranschaulichung der Intensitätsverteilungen wurden von diesen Polfiguren zweidimensionale Profile aufgetragen, welche über zwei Querschnitte gemittelt wurden. Diese Profile sind in Abb. 6.15(a) dargestellt. Darin kann mit der Zunahme der Doppellagendicke ein Anstieg der Intensität in $\chi = 0^\circ$ festgestellt werden.

Durch die Berechnung der Halbwertsbreite Γ dieser Peaks in $\chi = 0^\circ$ kann in Abb. 6.15(b) eine Halbierung von $\Gamma(11 \text{ nm/DL}) = 30,8^\circ$ auf $\Gamma(34 \text{ nm/DL}) = 15,7^\circ$ bei zunehmender Dicke der Doppellage festgestellt werden.

Da unter dem Winkel $\chi = 57^\circ$ in Abb. 6.16 für $0^\circ \leq \phi \leq 360^\circ$ veränderliche In-

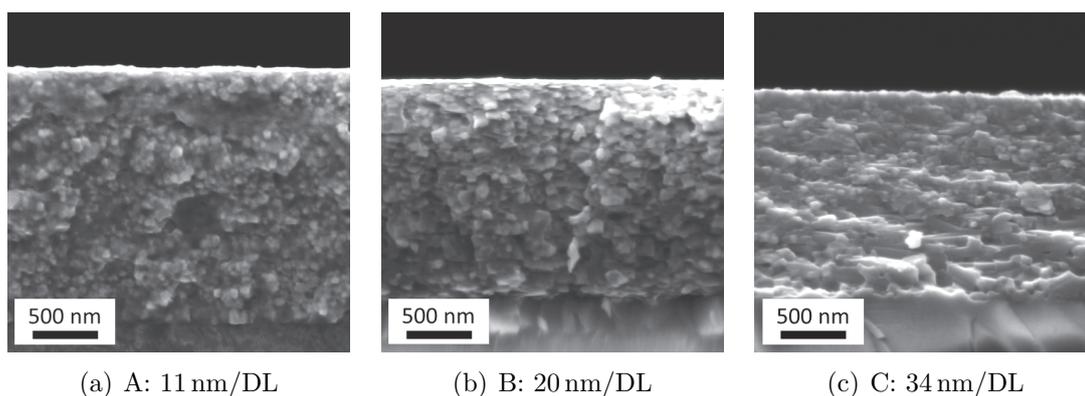


Abbildung 6.19: REM-Aufnahmen der Bruchkanten der getemperten Proben A,B,C mit unterschiedlichen Doppellagendicken auf $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Substrat.

tensitäten vorliegen wurden zur Untersuchung der Symmetrie entlang dieses Pfades ebenfalls Profile aufgetragen. Dieser Verlauf der Intensitäten zeigt für alle drei Proben eine schwach ausgeprägte vierfache Symmetrie, siehe Abb. 6.18. Aufgrund der Symmetrie der MAX-Phasen ist bei einer einkristallinen Ti_2AlN -Schicht in der stereographischen Projektion eine sechsfache Symmetrie der $\{10\bar{1}3\}$ -Netzebenen unter dem Winkel $\chi = 60^\circ$ zu erwarten [123]. Bei polykristallinem Gefüge mit einer $\{000\ell\}$ -Vorzugsorientierung wäre dagegen eine Fasertextur zu erwarten, welche unter dem Winkel $\chi = 60^\circ$ eine einheitliche ringförmige Intensitätsverteilung aufweist [22]. Die Kornstruktur dieser drei Proben ist in Abb. 6.19 anhand von REM-Abbildungen der Bruchkante dargestellt. Dort ist bei allen Proben ein dichtes Gefüge ohne Risse und Delaminationen zu erkennen. Allerdings kann mit zunehmender Doppellagendicke ein Übergang vom nanokristallinen Gefüge hin zu einem mikrokristallinen Gefüge erkannt werden. Bei der Probe mit der größten Doppellagendicke mit 34 nm/DL ist zudem eine laterale Ausrichtung einiger Körner zu beobachten. Mittels einer graphischen Auswertung der REM-Abbildungen konnte eine mittlere laterale Korngröße bestimmt werden. Diese betragen für die Probe A ~ 60 nm, für B 90 nm und für C 180 nm.

6.2.5 Einfluss der Doppellagendicke auf mechanische Eigenschaften

Zur Untersuchung des Einflusses des Texturgrads und der Kornstruktur auf die mechanischen Eigenschaften wurden an den Proben aus Tab. 6.3 Nanoindentationen durchgeführt. Diese Messungen wurden auf Saphirsubstraten durchgeführt. Die Last des Indenters wurde über 60 s erhöht bis eine Eindringtiefe von 150 nm erreicht wurde. Die Ergebnisse wurden über 16 Eindrücke gemittelt. In Abb. 6.20 sind die

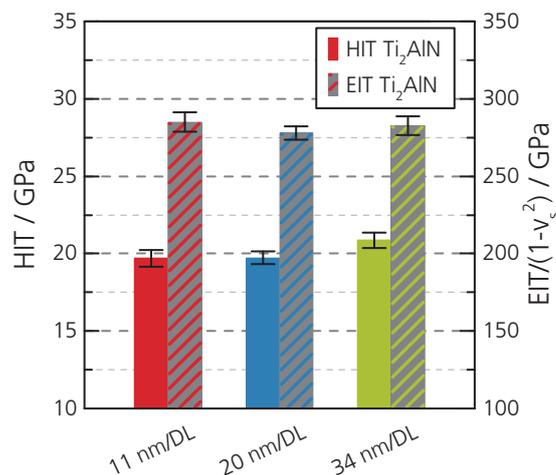


Abbildung 6.20: Einfluss der Textur auf die Härte (HIT) und den reduzierten elastischen Eindringmodul (EIT).

Ergebnisse der Eindringhärte (HIT) und des reduzierten elastischen Eindringmoduls (EIT) graphisch dargestellt. Es ist zu erkennen, dass im Rahmen der Fehlertoleranz, bei den Proben mit 11 und 20 nm/DL keine Veränderung der Härte von $\sim 19,7$ GPa zu beobachten ist. Erst bei der Probe mit 34 nm/DL konnte ein Anstieg der Eindringhärte auf 20,9 GPa festgestellt werden. Der elastische Eindringmodul zeigt mit Werten um ~ 280 GPa keine Abhängigkeit gegenüber der Doppellagendicke und damit dem resultierenden Texturgrad.

6.3 Diskussion und Zusammenfassung

Im vorliegenden Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen zum Abscheideprozess und zur Synthese von Ti_2AlN aus Kapitel 6 diskutiert. Diese sind thematisch in Absätzen gegliedert. Abschließend ist eine Zusammenfassung der Ergebnisse dargestellt.

Entwicklung eines anwendungsnahen Abscheideprozesses

Durch die Entwicklung eines Abscheideprozesses von Ti/AlN-Multilagen auf technologisch relevanten Substraten, wie z.B. ferritischen Stählen, mit einem nachfolgenden Temperschritt konnte gezeigt werden, dass die Synthese der Ti_2AlN MAX-Phase möglich ist. Die Darstellung des entwickelten Abscheideprozesses und die Präsentation der Abscheideparameter in Tab. 6.1 dient der möglichst umfassenden Dokumentation der Schichtentwicklung. Da kleine Veränderungen im Prozess, wie z.B. der Spannungsregelung oder Variationen der Synthesetemperatur, der Haftschrift etc., starke Auswirkungen auf die Ausbildung der Mikrostruktur haben können, muss bei einer Suche nach der Ursache der gesamte Prozess nachvollziehbar sein.

Die Abgrenzung zu Arbeiten anderer Autoren, welche die Multilagensynthese von Ti_2AlN und anderen MAX-Phasen bereits erfolgreich darstellen konnten, liegt in der relativ großen Doppellagendicke bei gleichzeitig großer Schichtdicke sowie der Substratwahl, siehe Kap. 2.3.3. In dieser Arbeit führten Doppellagendicken von 11 bis 34 nm/DL und Schichtdicken mit bis zu $3\ \mu\text{m}$ zu einer erfolgreichen Synthese von Ti_2AlN . Die in der Literatur präsentierten Doppellagendicken zur Synthese von Ti_2AlN betragen 7,5 nm/DL bei einer Schichtdicke von ca. 400 nm [64] sowie ca. 70 nm/DL bei einer gesamten Schichtdicke von knapp 200 nm [22] und ca. 15 nm/DL bei 140 nm Schichtdicke [66]. Ausschließlich Z. Wang et al. erzeugten während der Bearbeitung der vorliegenden Arbeit eine Ti_2AlN -Schicht mit einer Schichtdicke von ca. $5\ \mu\text{m}$ durch die Abscheidung von TiN/TiAl_x-Doppellagen mit einer Dicke von 15 nm/DL [124]. Z. Wang et al. verwendeten dabei die Methode des *combined cathodic arc/sputtering*, wodurch zwar einerseits größere Abscheideraten erzielt werden, andererseits werden jedoch ebenso Makropartikel in der Schicht erzeugt, welche die Homogenität der Schicht beeinflussen.

Bei der Analyse der Abscheideparameter konnte festgestellt werden, dass die Verwendung einer Leistungsregelung, wie in Abb. 6.3 dargestellt, beim reaktiven Sputtern mit N_2 zu einem Abfall der HF-Spannung am Al-Target führt. Dies ist mit einer Reaktion von N_2 mit dem Targetmaterial zu erklären, welche eine neue Oberflächenschicht ausbildet. Dabei ändern sich die Oberflächenbindungsenergien und die Sekundärelektronenausbeute. Dieser Effekt kann durch die Aufnahme einer Hysteresekurve dargestellt werden, siehe Abb. 6.2. Darin ist zu erkennen, dass bei der Verwendung eines konstanten N_2 -Flusses von 7 sccm der instabile Übergangsbereich des reaktiven Sputterns vorliegt. Um die Oberflächeneigenschaften des Targets konstant zu halten, muss eine Stabilisierung verwendet werden. Möglichkeiten für eine

Stabilisierung bestehen in der Variation der Pumpgeschwindigkeit sowie dem Abstand zwischen Target und Substrat, die räumliche Trennung des Reaktivgases und des Targets oder durch die Kontrolle der Prozessparameter, wie Reaktivgasfluss, Targetspannung und Targetstrom [125]. Der Unterschied dieser Prozesse wurde für das reaktive DC Sputtern von AlN_x von R. McMahon, J. Affinito, und R.R. Parsons in [126] untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass bei einer Spannungsregelung der Kathode die Stöchiometrie mit $0 \leq x \leq 1$ am besten kontrolliert werden konnte. Dies ist mit einer monotonen Abhängigkeit der Targetbedeckung gegenüber der Kathodenspannung erklärt, wobei keine Hystereseeffekte zu beobachten sind.

Die Aufzeichnung der Abscheideparameter bei Verwendung einer Spannungsregelung zeigt in Abb. 6.4 die Auswirkung auf die Targetspannung während dem reaktiven Sputtern von AlN. Durch den Anstieg der Leistung von ~ 875 W auf ~ 1100 W kann die Spannung konstant gehalten werden. Diese Konstanz der Spannung ermöglicht eine lineare Extrapolation der Abscheidezeiten t_1 und t_2 bei gleichbleibender Stöchiometrie (hier nicht gezeigt). Mit einem nachfolgenden Tempersschritt konnte jedoch kein positiver Einfluss auf die Phasenreinheit der Ti_2AlN -Schichten festgestellt werden, weshalb für die folgenden Untersuchungen stets eine Leistungsregelung verwendet wurde. Es ist davon auszugehen, dass eine definierte 2:1:1 Gesamtstöchiometrie von Ti:Al:N wichtiger ist als die Phasenreinheit der AlN-Einzelschichten. Ein Vergleich zu den Details der Abscheideprozesse anderer Untersuchungen aus der Literatur kann aufgrund fehlender Angaben nicht gemacht werden.

Durch die Untersuchung der Morphologie der Ti/AlN-Multilagen anhand der REM-Bilder von Bruchkanten kann vermutet werden, dass das Wachstum der Ti- und AlN-Einzellagen nach dem Schichtwachstumsmodell von Frank-van der Merwe verläuft, siehe Abb. 2.9. Inselwachstum nach Volmer-Weber bzw. Stranski-Krastanov-Wachstum ist nicht anzunehmen, da in diesen Fällen eine Zunahme der Rauheit und damit eine zunehmende Durchmischung der Ti- und AlN-Einzellagen zu erwarten wäre. Das XPS-Tiefenprofil der Ti/AlN-Multilage aus Abb. 6.6(a) zeigt jedoch speziell in den oberen Einzelschichten scharf abgegrenzte Ti- und AlN-Lagen.

Zudem kann in den REM-Abbildung der Bruchkante in Abb. 6.6(b) eine homogene Multilagenstruktur abgebildet werden, wobei eine Trennung der Einzellagen bis hin zur Grenzfläche Schicht-Substrat möglich ist.

Bei der Entwicklung einer Haftschrift auf dem Stahlsubstrat konnten nach dem Tempersschritt meist Risse in der Ti_2AlN -Schicht beobachtet werden. Es ist anzunehmen, dass diese durch Zugspannungen beim Abkühlen der Probe nach dem Tempern (700°C , 1 h) entstehen. Denn der thermische Ausdehnungskoeffizient ist sowohl von Ti, mit $CTE(\text{Ti}) = 9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ als auch von AlN, mit $CTE(\text{AlN}) \approx 5,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (Vgl. Tab. 2.1) kleiner als der des ferritischen Substratwerkstoffes $CTE(1.4016) \approx 11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [127]. Die Änderung der Dichte durch die Synthese ist vermutlich nach Tab. 2.1 zu vernachlässigen. Trotz Ausbildung der Risse konnte bei der Verwendung einer AlO_x -HS eine gute Adhäsion festgestellt werden. Um die Rissbildung beim

Tempern zu minimieren kann die Gesamtschichtdicke verringert werden. Müssen dennoch Schichten mit einer Dicke von $> 2 \mu\text{m}$ abgeschieden werden, kann ein zweiseitiger Beschichtungsprozess nach Abb. 7.1 verwendet werden.

Interdiffusion und Phasenausbildung

Die Untersuchungen der Schichtzusammensetzung mittels XPS-Tiefenprofilen zeigt die Interdiffusion der Ti- und AlN-Einzellagen beim Tempern für 1 h bei 700°C . Durch die Auflösung der Lagenstruktur ist davon auszugehen, dass die Zeit und die Temperatur für eine vollständige Interdiffusion der Doppellagen ausreicht. Die Abnahme der Amplitude mit zunehmender Abtragstiefe in Abb. 6.5(a) hängt vermutlich nicht mit einer Zunahme der Rauheit durch das Abtragen der Schicht zusammen. Wahrscheinlicher ist eine ioneninduzierte Schädigung der Oberfläche wie z.B. *atomic mixing*, selektives Sputtern oder die Änderung chemischer Bindungen, wie in [128] erläutert ist. Eine Durchmischung der Einzellagen während der Abscheidung ist nicht anzunehmen, da diese mittels REM-Aufnahmen über die gesamte Schichtdicke durch den Kontrastunterschied voneinander getrennt werden können, siehe Abb. 6.5(b).

Die hochaufgelöste Darstellung der Bindungsenergien bestätigt die Umwandlung von AlN aus Abb. 6.5(c) zu metallischem Al in Abb. 6.6(c). Die Bindungsenergie der Elektronen des $\text{Ti}2\text{p}$ -Orbitals ist nach der Phasenumwandlung unverändert bei $\sim 454 \text{ eV}$. In der Literatur wurde die Bindungsenergie der Elektronen im $\text{Ti}2\text{p}$ -Orbital in einer Ti-Al-N-Matrix gleichermaßen bei 454 eV verortet [122, 129]. Eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien wäre ausschließlich für oxidische Bindungen zu erwarten. In den REM-Aufnahmen aus Abb. 6.5(b) und Abb. 6.6(b) ist zu erkennen, dass sowohl die Multilagenschicht, als auch die synthetisierte Ti_2AlN -Schicht eine homogene und dichte Morphologie aufweisen. Makroskopische Defekte wie Delamination oder Rissbildung, z.B. aufgrund von Schichtspannungen, konnten darin nicht erkannt werden. Lediglich bei der Untersuchung mit dem Lichtmikroskop konnten Risse festgestellt werden, siehe Abb. 6.8.

Die Analyse der Temperaturabhängigkeit der Phasenumwandlung mittels DSC deutet nach [130] auf einen zweistufigen Reaktionsprozess hin. Dieser ist in Abb. 6.21 schematisch anhand einer Grenzfläche dargestellt. Dabei kommt es in einem ersten Schritt zur Keimbildung der Reaktionsphase mit anschließendem lateralem Wachstum, bis sich eine geschlossene Keimlage an der Grenzfläche ausgebildet hat. In einem zweiten Schritt erfolgt das Dickenwachstum, wobei dieses durch die Diffusion beider Spezies durch die Reaktionsphase limitiert wird. Da speziell der erste exotherme Peak in Abb. 6.10 relativ breit ist, kann davon ausgegangen werden, dass ab einer Temperatur von $\sim 200^\circ\text{C}$ mehrere Reaktionsphasen auftreten.

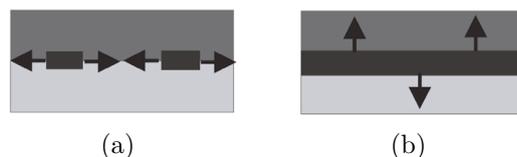


Abbildung 6.21: Schematische Darstellung eines zweistufigen Reaktionsprozesses an einer Grenzfläche. Ausbreitung der neuen Phase durch (a) Keimbildung und laterales Wachstum mit (b) anschließendem volumendifusionskontrolliertem Wachstum [131].

Bei der Untersuchung zum Einfluss der Temperatur auf die Interdiffusion der Multilagen wurde beobachtet, dass für diese Doppellagendicke von 26 nm eine Temperatur von $700\text{ }^\circ\text{C}$ und eine Haltezeit von 1 h ausreichend ist. Dieses Ergebnis deckt sich mit vergleichbaren Schichtsystemen aus der Literatur. Bugnet et al. synthetisierten $(\text{Ti},\text{Al})\text{N}/\text{Ti}_2\text{AlN}_x$ -Multilagen durch das Tempern von $\text{TiN}/\text{TiAl}(\text{N})$ -Multilagen bei $720\text{ }^\circ\text{C}$ für 150 min [62]. Detailliertere Untersuchungen zur Interdiffusion wurden von T. Cabioc'h et al. in [66] präsentiert. Darin wurden $(\text{Ti}+\text{Al})/\text{AlN}$ -Multilagen mit einer Doppellagendicke von ca. 15 nm bei Raumtemperatur abgeschieden und nachträglich getempert. In-situ XRD-Analysen ergaben, dass ab $\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ die Interdiffusion zur Durchmischung der Einzellagen führt. Die Ti_2AlN -Phasenausbildung wurde bei $550\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet, wobei stark orientierte Schichten erst bei $750\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet wurden. Werden direkt kristalline $\text{AlN}(0001)/\text{Ti}(0001)$ -Schichten mit einer Doppellagendicke von ca. 105 nm unter erhöhter Temperatur abgeschieden reichen nach M. Beckers et al. $600\text{ }^\circ\text{C}$ [22]. Ein ähnliches Schichtsystem mit einer Doppellagendicke von 10-26 nm konnte nach C. Höglund et al. auch bereits ab $500\text{ }^\circ\text{C}$ zu Ti_2AlN umgewandelt werden [60].

Bei der Untersuchung zum Einfluss der Doppellagendicke auf die Mikrostruktur in Kap. 6.2.4 konnte bei der größten Doppellagendicke ein zusätzlicher Peak im XRD-Diffraktogramm beobachtet werden. Der Peak bei $\sim 37^\circ$ passt auf keine der Netzebenen von Ti_2AlN und muss das Ergebnis einer nicht vollständig synthetisierten Schicht oder durch ein Missverhältnis in der Zusammensetzung der Multilagenschicht entstanden sein. Der Vergleich mit Ergebnissen aus der Literatur zeigt, dass während der Synthese folgende konkurrierende metastabile Phasen auftreten können: Ti_3AlN [20, 60, 132, 133], Ti_3Al [20, 132], TiAl [20, 132], Ti_2N [134] und TiN [124, 135]. Da alle diese Phasen auf den Winkelbereich von $37\text{--}40^\circ$ passende Netzebenen aufweisen ist eine eindeutige Zuordnung, auch aufgrund der großen Peakbreite und fehlender weiterer Peaks, nicht möglich. Ähnliche Diffraktogramme werden von Y. Yang et al. in [136] bei Untersuchungen zur Synthese von Ti_2AlN mittels XRD präsentiert. Es liegt nahe, dass durch die große Doppellagendicke der Tempersschritt zu kurz war, um bei dieser Temperatur zu einer vollständigen Interdiffusion zu führen. Diese Annahme kann durch die Untersuchungen von Y. Imanaka und M.R. Notis zur Interdiffusion von Ti und AlN gestützt werden [137]. Die prä-

sentierten Ergebnisse beschreiben die diffusionsgesteuerte Reaktion von Ti_2AlN an der Grenzfläche Ti/AlN . Durch den bestimmten effektiven Diffusionskoeffizienten für die Ausbildung von Ti_2AlN mit $D = 2,82 \cdot 10^{-4} \exp(-224 \cdot 10^3/RT)$ kann somit über $x^2 = Dt$ die Diffusionslänge x berechnet werden. Diese beträgt bei einem Tempersschritt von 700°C für 1 h $x(t = 1 \text{ h}) = 9,8 \text{ nm}$. Da in unserem Fall ein Multilagensystem vorliegt, wodurch die Phasenausbildung an beiden Grenzflächen einer Ti-Lage stattfinden kann ist davon auszugehen, dass bei diesem Tempersschritt lediglich eine Länge von max. 20 nm durchdrungen werden kann. Mit Hilfe dieser Abschätzung ist davon auszugehen, dass eine Doppellagendicke von maximal 20 nm bei einem Tempersschritt von 1 h bei 700°C rückstandsfrei in Ti_2AlN umgewandelt werden kann. Dies kann den verbleibenden Peak des XRD-Diffraktogramms der Probe mit einer Doppellagendicke von 34 nm aus Abb. 6.15 erklären.

Einfluss der Multilagenabscheidung auf Ti_2AlN -Mikrostruktur

Ist die 2:1:1 Stöchiometrie der Ti/AlN -Multilagenschicht und der nachfolgende Tempersschritt hinreichend genau eingestellt, können an der Oberfläche hexagonale Kornstrukturen durch auftretende Winkel von 120° beobachtet werden, siehe Abb. 6.12(a). Bei der Betrachtung der Bruchkante aus (b) fällt zudem auf, dass diese Körner als plättchenartiges dichtes Gefüge vorliegen, wobei die Ausrichtung stets parallel zur Oberfläche ist. Die EBSD-Analyse der Oberfläche aus Abb. 6.11(b) konnte eine direkte Korrelation der Plättchen mit der $\{000\ell\}$ -Kristallorientierung herstellen. Da mithilfe von XRD-Analysen keine Aufklärung der Korngrößen möglich war - welche zudem nur Aufschluss über die transversale Korngröße geben kann - wurden die REM-Aufnahmen für eine Abschätzung der Dimensionen verwendet. Die durchschnittliche laterale Ausdehnung der Körner beträgt ca. 210 nm, wohingegen die transversale Ausdehnung der Plättchen mit 55 nm deutlich kleiner ausfällt. Vergleicht man die transversale Ausdehnung von 55 nm mit der verwendeten Ti/AlN -Doppellagendicke, hier 16,7 nm/DL, kann zunächst keine direkte Korrelation dieser Größen festgestellt werden.

Die Ursache für das stark anisotrope Wachstum entlang der a- und c-Kristallachse kann vermutlich mit den unterschiedlichen Oberflächenenergien in Verbindung gebracht werden. Aufgrund der geringsten Oberflächenenergie der $\{000\ell\}$ -Ebenen im MAX-Gitter, ist das Kornwachstum entlang der $[0001]$ -Richtung relativ gering [67].

Der Einfluss der Multilagenabscheidung auf die Synthese von Ti_2AlN wird deutlich, wenn die erzielte Mikrostruktur mit der von Schichten verglichen wird, welche über Co-Sputtern bzw. Sputtern aus Verbindungstargets hergestellt wurden [134–136]. Beispielhaft soll dies an [135] von T. Wang et al. erläutert werden. Darin ist die Mikrostruktur von Ti_2AlN -Schichten beschrieben, welche durch reaktives Sputtern von einem Ti_2Al -Target und einem nachträglichen Tempern bei 600 , 700 und 800°C für jeweils 30 min erzeugt wurden. Bei einer erzielten 2:1:1-Stöchiometrie für $\text{Ti}:\text{Al}:\text{N}$

konnte bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ amorphes Ti_2AlN und ab $700\text{ }^\circ\text{C}$ polykristallines Ti_2AlN mit einer durchschnittlichen Korngröße von 20 nm synthetisiert werden. Die Temperaturerhöhung auf $800\text{ }^\circ\text{C}$ führte nicht zu einer Ausbildung größerer Körner. Bei der Betrachtung der Kornorientierung ist festzustellen, dass keine $\{000\ell\}$ -Vorzugsorientierung ausgebildet werden konnte. Das XRD-Diffraktogramm zeigt in etwa die Intensitätsverteilung eines Pulverdiffraktogramms von Ti_2AlN . Eine Auswertung des Texturkoeffizienten für die 0002-Netzebene (nach Gl. 3.3) zeigt einen leichten Anstieg von 1,16 auf 1,40 nach der Temperaturerhöhung auf $800\text{ }^\circ\text{C}$. In der vorliegenden Arbeit wurde mit einer Multilagenabscheidung ein 0002-Texturkoeffizient von maximal $TC_{0002} = 3,09$ erreicht. Diese Werte werden im nächsten Abschnitt diskutiert. Dennoch bleibt die Frage nach dem Ursprung der Vorzugsorientierung von Ti_2AlN nach dem Tempern von Ti/AlN-Multilagen. Von C. Höglund et al. wurde in [60] die hohe Kristallinität der Ti_2AlN -Schichten, welche über eine Multilagenabscheidung synthetisiert wurden, als Ergebnis einer topotaktischen Reaktion beschrieben, siehe hierzu auch Kap. 2.3.3. Allerdings wurden darin kontrolliert, bei Temperaturen von $275\text{ }^\circ\text{C}$, epitaktische Schichtfolgen von AlN(0001)/Ti(0001)-Lagen abgeschieden. Die Abscheidung von AlN auf Ti(0001) wurde detailliert von G.F. Iriarte in [138] beschrieben. Die Ergebnisse zeigen auf, dass sogar bei Raumtemperatur epitaktisches AlN(0001) auf Ti(0001) erzeugt werden kann. Bei diesen Untersuchungen wurde Si(111) als Substratmaterial verwendet, auf welches dann 200 nm Ti, ebenfalls bei Raumtemperatur, abgeschieden wurde. Dass auch auf polykristallinen Substraten wie Glas bei Raumtemperatur α -Ti in der hexagonal dichtesten Kugelpackung aufgewachsen werden kann, wobei die Basalebenen parallel zur Oberfläche liegen, wurde von J.A. Thornton in [139] beschrieben. Eine Messung der Substrattemperatur war in der vorliegenden Arbeit während der Multilagenabscheidung jedoch nicht realisierbar, da wegen der große Anzahl an Positionswechsel des Palettenwagens keine Kontaktierung der Oberfläche mit Thermoelementen durchgeführt werden konnte. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass sich eine Substrattemperatur (T_S) von $50\text{ }^\circ\text{C} < T_S < 150\text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt hat. Daher ist eine $\{0001\}$ -Texturierung der Ti-Lagen im Multilagenstapel möglich. Eine ausgeprägte Texturierung von Ti sowie AlN konnte mittels XRD jedoch nicht nachgewiesen werden.

Eine weitere Ursache zur Entstehung der Vorzugsorientierung kann durch das unterschiedlich schnelle Kornwachstum entlang der a- und c-Achse gegeben sein, welche über die Oberflächenenergien der Netzebenen limitiert wird. Da durch die Interdiffusion der Einzellagen zudem ein Konzentrationsgradient der Elemente vorliegt, werden beim Wachstum der Ti_2AlN -Körner diejenigen am schnellsten wachsen, deren c-Netzebenen parallel zu den Linien gleicher Konzentration stehen.

Einfluss der Doppellagendicke auf $\{000\ell\}$ -Fasertextur

Da in der Literatur der Einfluss der Ti/AlN-Doppellagendicke auf die entstehende Mikrostruktur von MAX-Phasen bisher nicht beschrieben wurde, wurden im Rahmen dieser Arbeit Multilagensysteme mit variierenden Doppellagendicken abgeschie-

den. Durch die Verwendung der Leistungsregelung beim Sputtern von AlN mussten die Zeiten t_1 und t_2 jeweils separat angepasst werden um eine 2:1:1 Stöchiometrie zu erzielen. Die Ergebnisse der EDX- und XRD-Analyse lassen darauf schließen, dass diese Proben hinsichtlich der Stöchiometrie, Phasenzusammensetzung und der Schichtdicke im Rahmen der Messgenauigkeit miteinander vergleichbar sind. Lediglich die Probe mit einer Doppellagendicke von 34 nm wies zusätzliche Phasenbestandteile auf, welche ihren Ursprung vermutlich in der unvollständigen Synthese hat (siehe hierzu Diskussion „Interdiffusion und Phasenausbildung“).

Durch die Berechnung des Texturkoeffizienten TC für die drei Proben in Abhängigkeit der Kornorientierung kann bereits erkannt werden, dass die $\{0002\}$ -Ausrichtung der Körner mit zunehmender Doppellagendicke ansteigt. Dennoch scheint der Einfluss einer Erhöhung von 11 nm/DL auf 20 nm/DL deutlich stärker als der von 20 nm auf 34 nm. Die Texturkoeffizienten der Körner mit anderen Vorzugsorientierungen hingegen nimmt mit zunehmender Doppellagendicke ab. Diese Abhängigkeit zeigt, dass eine zunehmende Doppellagendicke zu einer stärker ausgeprägten $\{000\ell\}$ -Textur führt.

Um diesen Einfluss im Detail zu untersuchen und eine quantitative Analyse zu ermöglichen, wurden von diesen Proben Polfiguren der 0006-Netzebenen angefertigt. Die Halbwertsbreiten von den Hauptmaxima der Texturprofile zeigen ebenfalls einen steigenden Texturgrad mit größerer Doppellagendicke.

In der Literatur sind nur wenige Ergebnisse zu Polfiguren an MAX-Phasen-Schichten veröffentlicht. Polfiguren einkristalliner Ti_2AlN -Schichten sind in [19, 123] und die einer fasertexturierten Ti_2AlN -Schicht in [22] präsentiert. Aufgrund der Schichtsynthese über eine Multilagenabscheidung eignet sich [22] von M. Becker et al. für einen Vergleich der Ergebnisse. Zur Erstellung des Schichtsystems wurde zunächst ein Si(001)-Substrat mit amorphem SiO_2 beschichtet, auf welches wiederum bei 275 °C 36 nm Ti, 33 nm AlN, 72 nm Ti und 36 nm AlN abgeschieden wurde. Dabei konnte eine AlN(0001)/Ti(0001)-Beziehung der Schichten erreicht werden. Die Interdiffusion erfolge durch das Tempern bei 600 °C für 90 min. Mit der Aufnahme einer 0006-Polfigur konnte gezeigt werden, dass die Intensitätsverteilung in $\chi = 0^\circ$ eine Halbwertsbreite von $\sim 5^\circ$ aufweist. Dieser deutlich geringere Wert als die minimale Halbwertsbreite von $\Gamma(34 \text{ nm/DL}) = 15,7^\circ$, welche im Rahmen dieser Arbeit erzielt wurde, ist vermutlich auf das epitaktische Wachstum der Ti/AlN-Lagen zurückzuführen. Weiterhin ist in der 0006-Polfigur in [22] eine einheitlich kreisförmige Intensitätsverteilung bei $\chi = 60^\circ$ dargestellt, welche mit der $10\bar{1}3$ -Netzebene korreliert werden kann. M. Beckers et al. vermuten, dass diese Fasertextur aus dem pseudo-epitaktischen Wachstum des Ti auf dem SiO_2 resultiert, welches ebenso keine definierte in-plane Orientierung aufweist. Die Ergebnisse aus Abb. 6.16 zeigen unter $\chi = 57 \pm 5^\circ$ ebenso eine Intensitätsverteilung, welche im Gegensatz zu [22] jedoch nicht durchgehend ringförmig ist. Durch die Auftragung dieser Intensitätsverteilung entlang des Pfades $0^\circ \leq \phi \leq 360^\circ$ in Abb. 6.18 können jeweils vier lokale Maxima identifiziert werden. Nach M. Beckers et al. [123] konnte bei 0006-Polfiguren

eine 6-fache Symmetrie der $(10\bar{1}3)$ Netzebenen bei $\chi = 60,3^\circ$ beobachtet werden, da diese einen ähnlich großen Netzebenenabstand aufweisen.

Eine weitere Ursache der Korrelation zwischen Ti/AlN-Doppellagendicke und dem Texturgrad kann auch durch thermische Einflüsse während der Abscheidung gegeben sein. Denn durch größere Abscheidezeiten t_1 und t_2 kann mehr Wärme im Substrat aufgenommen werden, da im Mittel weniger Zeit zum Gettern und Wechseln der Positionen benötigt wird. Diese Wärme kann zu einer größeren kristallinen Ordnung der Ti- und AlN-Lagen führen. Zudem können durch das Aufwachsen dickerer Einzellagen Defekte in der Schicht ausgewachsen werden. Dieser ist beispielsweise für aufgedampfte Ni-Filme von G. Wedler und P. Wissmann in [140] gezeigt.

Schlussendlich muss für die Erstellung eines Modells zur Ti_2AlN -Phasenbildung eine detaillierte Kenntnis der ursprünglichen Ti/AlN-Multilagenschicht vorliegen. Hierbei kann auch die Analyse der Ti/AlN-Grenzfläche im frühen Stadium der Phasenbildung mittels hochauflösender Verfahren hilfreich sein.

Zusammenfassung: Kapitel 6

Zur Erzeugung von Ti_2AlN -Schichten wurde zunächst ein PVD-Beschichtungsprozess für Ti/AlN-Multilagenschichten entwickelt, die dann durch nachträgliches Tempern im Vakuum in die MAX-Phase umgewandelt werden konnten. Der Beschichtungsprozess des Multilagenstapels beinhaltet das zyklische Sputtern von Titan (DC) und das reaktive Sputtern von Aluminium (HF) unter Verwendung von Stickstoff als Reaktivgas. Zudem wurde ein Getterschritt implementiert um den Stickstoff vor dem wiederholten Sputtern von Titan aus der Kammer zu entfernen. Durch das Abscheiden von 50 bis 200 Ti/AlN-Doppellagen mit Doppellagendicken von 11 nm bis 34 nm wurden Schichtdicken zwischen 1 μm und 3 μm erzeugt.

Zur Schichtdeposition wurde sowohl polykristallines als auch c-Achsenorientiertes Al_2O_3 und ein ferritischer Stahl (W.Nr. 1.4016) als Substrat verwendet. Speziell auf dem Stahlsubstrat konnte eine zugspannungsinduzierte Rissausbildung in der Ti_2AlN -Schicht festgestellt werden. Um diese Rissausbildung zu minimieren konnte AlO_x als geeignete Zwischenschicht identifiziert werden, welche zudem als Diffusionsbarriere fungiert und die Interdiffusion zwischen Substrat und Schicht unterbindet.

Bei der Untersuchung zur Regelung der Abscheideparameter konnte festgestellt werden, dass eine Spannungsregelung die Extrapolation der Abscheidezeiten der Ti- und AlN-Lagen ermöglicht, ohne die Stöchiometrie zu beeinflussen. Dennoch wurden im Rahmen dieser Arbeit eine höhere Phasenreinheit mit einer Leistungsregelung erzielt. Eine 2:1:1 Stöchiometrie für Ti:Al:N konnte dabei als grundlegende Voraussetzung identifiziert werden um möglichst kristalline und einphasige Ti_2AlN -Schichten zu erzielen.

Untersuchungen zur temperaturabhängigen Phasenausbildung haben gezeigt, dass das Tempern von Multilagensystemen mit Ti/AlN-Doppellagendicken von bis zu 20 nm für 1 h bei 700 °C ausreicht, um zu einer vollständigen Interdiffusion der Ti- und AlN-Lagen zu führen. Erst ab Doppellagendicken von ca. 34 nm muss die Temperdauer bei 700 °C verlängert werden.

Durch die Analyse der Mikrostruktur der Ti_2AlN -Schichten konnte mithilfe von XRD-Diffraktogrammen und EBSD-Maps eine starke $\{000\ell\}$ -Texturierung der Schicht festgestellt werden. Diese kann auch im REM anhand der hexagonalen Oberflächenstruktur und der Anordnung der Körner an einer Bruchkante identifiziert werden. Die plättchenförmigen Körner zeigen eine Ausdehnung parallel zur Oberfläche von ca. 210 nm, wohingegen die Dicke der Körner ca. 55 nm beträgt. Bei Variation der Doppellagendicke zwischen 11 und 34 nm wurde festgestellt, dass der $\{000\ell\}$ -Texturgrad mit der Doppellagendicke zunimmt. Durch die Aufnahme von Polfiguren der 0006-Netzebene und die Berechnung der Halbwertsbreite in $\chi = 0^\circ$ konnte eine Halbierung von $30,8^\circ$ bei 11 nm/DL auf $15,7^\circ$ bei 34 nm/DL festgestellt werden.

7 Untersuchungen zur Oxidationsbeständigkeit dünner Ti₂AlN-Schichten

Damit die erzeugten Schichten als oxidationsstabile Schutzschichten eingesetzt werden können, müssen mehrere Kriterien erfüllt werden. Zunächst muss das Schichtmaterial bei den verwendeten Temperaturen thermodynamisch stabil sein. Wachsen bei hohen Temperaturen jedoch thermische Oxide (TGO) auf der Schichtoberfläche, müssen diese selbst wiederum ausreichend stabil sein. Dies ist vorwiegend mit α -Al₂O₃ gewährleistet. Weiterhin muss die Wachstumsrate der thermischen Oxidschichtdicke einer Kinetik genügen, welche einen logarithmischen bzw. parabolischen zeitlichen Verlauf aufweist. Werden diese Kriterien erfüllt ist schlussendlich die Haftung der thermischen Oxide auf dem Schichtmaterial für eine lange Lebensdauer der Schicht verantwortlich. Die Ergebnisse der Untersuchungen zu diesen Aspekten werden im Folgenden in dieser Reihenfolge präsentiert.

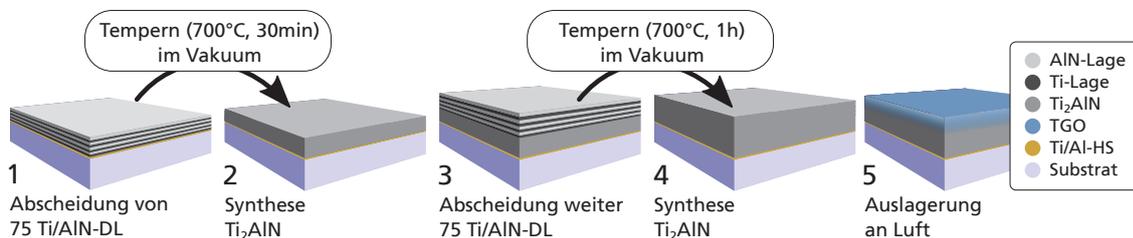


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung der Probenherstellung über einen zweigeteilten Abscheideprozess zur Erzielung größerer Schichtdicken und gleichzeitiger Reduktion intrinsischer Spannungen.

Zur Untersuchung der Oxidationsbeständigkeit von Ti₂AlN-Schichten wurden polierte ferritische Stahlsubstrate (W.Nr. 1.4016) verwendet. Um eine möglichst große Lebensdauer der Schichten zu erreichen, wurden mit 2,9 μ m relative dicke Ti₂AlN-Schichten abgeschieden. Da Schichten mit großer Schichtdicken verstärkt zu einer Rissbildung neigen, wurde für diese Proben der Beschichtungsprozess in zwei Teilschritte aufgeteilt, siehe Abb. 7.1. Nach einer Ti/Al-Haftschrift wurden zunächst 75 Ti/AlN-Doppellagen abgeschieden, die anschließend für 30 min bei 700 °C getempert

wurden. In einem zweiten Schritt wurden erneut 75 Ti/AlN-Doppellagen abgeschieden und ein weiterer Tempersschritt mit 60 min bei 700 °C durchgeführt. Die Dicke der Ti/AlN-Doppellagen der zugrunde liegenden Multilagenschicht beträgt somit ~ 19 nm.

7.1 Auslagerung beschichteter Stahlproben

Die zuvor beschriebenen Proben wurden bei 700 °C unter Luftatmosphäre für 5, 10, 20 und 100 h in einem Muffelofen ausgelagert. Zusätzlich wurde eine Langzeitauslagerung für 1000 h bei 700 °C und weitere Experimente bei 850 °C unter Luftatmosphäre durchgeführt. Die Ergebnisse der letztgenannten Spezialfälle werden am Ende des Kapitels präsentiert.

Um die Veränderung der Phasenzusammensetzung der Ti₂AlN-Schichten nach der Auslagerung bei 700 °C zu analysieren, wurden vergleichende Röntgen-Diffraktogramme aufgezeichnet. Diese sind in Abb. 7.2 auf einer logarithmischen Skala dargestellt. Die $\theta/2\theta$ -Scans zeigen sowohl für die nicht ausgelagerte Ti₂AlN-Schicht als auch für die bei 700 °C ausgelagerten Ti₂AlN-Schichten die typischen 0002, 0004 und 0006 Beugungsmaxima der {000 l }-texturierten Ti₂AlN-Schicht (PDF 04-019-0884; vgl. Abb. 6.9). Aufgrund einer Eindringtiefe der Röntgenstrahlung von ca. 4 μ m

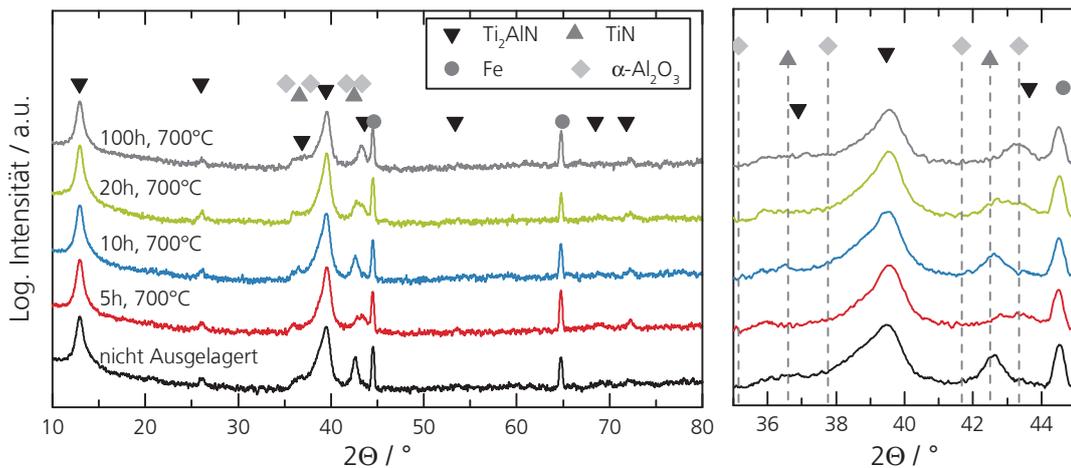


Abbildung 7.2: Links: Diffraktogramme der Proben vor und nach Auslagerung für 5, 10, 20 und 100 h bei 700 °C an Luft. Rechts: Detaillierte Darstellung des Winkelbereichs $35^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$.

können außerdem zwei Fe-Peaks (PDF 04-013-5208) aus dem Stahlsubstrat bei 44,6° und 65,0° identifiziert werden. Eine Veränderung der Phasenzusammensetzung mit der Auslagerungszeit kann bei diesen Diffraktogrammen jedoch ausschließlich im Winkelbereich $41^\circ \leq 2\theta \leq 44^\circ$ festgestellt werden. In der detaillierten Darstellung rechts in Abb. 7.2 ist die Verschiebung des Peaks bei $\sim 43^\circ$ zu beobachten.

Die Position stimmt vor der Auslagerung mit einem Beugungsmaximum von TiN überein und verschiebt sich mit zunehmender Auslagerungszeit in Richtung eines Beugungsmaximums von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF 01-070-5679). Eine Ausnahme in dieser Reihe besteht jedoch in der Probe, welche für 10 h ausgelagert wurde. Im Winkelbereich von $35^\circ \leq 2\theta \leq 38^\circ$ sind durch die Schulter weitere Beugungsmaxima zu vermuten, welche wegen der geringen Intensität keine eindeutige Identifikation der TiN- und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Phasen zulassen. Zur Steigerung der Intensitäten der oberflächennahen

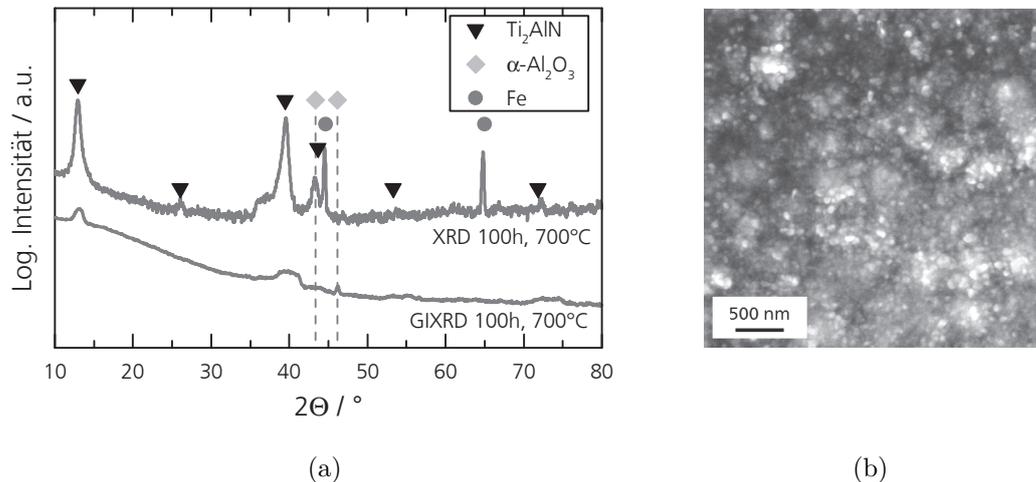


Abbildung 7.3: Untersuchungen der Ti_2AlN -Schicht nach Auslagerung für 100 h bei 700°C an Luft mittels (a) $\theta/2\theta$ -Scans unter streifendem Einfall und (b) einer REM-Abbildung der Oberfläche.

Phasen wurde die Probe, welche für 100 h bei 700°C ausgelagert wurde, zusätzlich unter streifendem Einfall ($\omega = 0,5^\circ$) mittels GIXRD analysiert. Der Vergleich der unterschiedlichen Messmodi ist in Abb. 7.3 dargestellt. Die geringe Eindringtiefe führt zu einer Reduktion der Intensitäten der Ti_2AlN -Beugungslinien. Unter dem Winkelbereich $41^\circ \leq 2\theta \leq 44^\circ$ zeigt das Diffraktogramm jedoch keine Reflexe. Nur unter dem Winkel $2\theta = 46,2^\circ$ kann ein neuer Peak beobachtet werden, welcher mit einer Beugungslinie von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ überein stimmt. Es ist daher davon auszugehen, dass das Auftreten des Peaks in $41^\circ \leq 2\theta \leq 44^\circ$ im XRD-Diffraktogramm ihren Ursprung in der Ti_2AlN -Schicht oder dem Substrat hat. Aufgrund der fehlenden bzw. schwachen Reflexe im XRD- und GIXRD-Diffraktogramm aus Abb. 7.3 kann das thermisch gewachsene Oxid mittels Röntgenbeugung nicht vollständig charakterisiert werden. Die geringe Schichtdicke und eine röntgenamorphe Morphologie des Oxids können hierfür die Ursache sein. Denn auch in der REM-Abbildung der Oberfläche in Abb. 7.3(b) sind keine typischen Kristallite einer Oxidschicht zu erkennen. Zur Aufklärung der tatsächlichen Phasenzusammensetzung der Oxidschicht wurden deshalb Fluoreszenzspektren mittels Ramanspektroskopie aufgenommen, siehe Abb. 7.4. Unter Verwendung eines HeNe-Lasers mit $\lambda_{\text{HeNe}} = 633 \text{ nm}$ kann mit dem Ramanspektrometer die Fluoreszenz der Probenoberfläche ausgewertet werden. Es

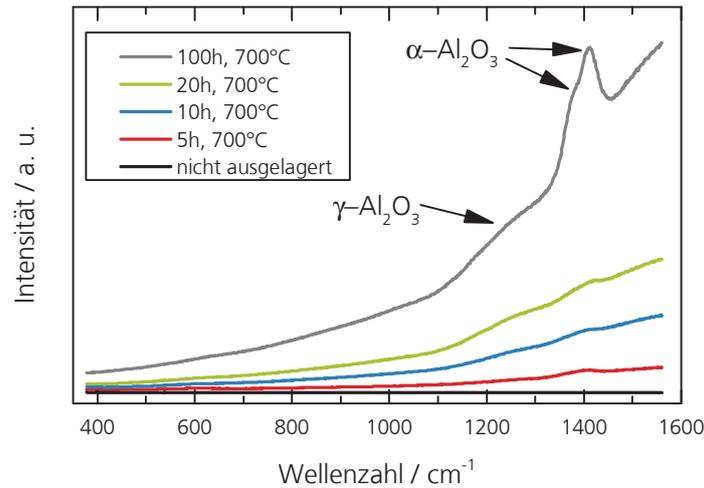


Abbildung 7.4: Fluoreszenz der ausgelagerten Proben bei Anregung mit einer Wellenlänge von 633 nm.

ist zu erkennen, dass mit zunehmender Auslagerungszeit der Fluoreszenzuntergrund zunimmt. Bei dem Spektrum der Probe, welche für 100 h bei 700 °C ausgelagert wurde, ist bei $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ eine Schulter und bei $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ zwei sich überlagernde Peaks zu erkennen.

Nach A. Aminzadeh [141] sowie X. Wang und Y. Zhou [142] kann dadurch zwischen γ - und α -Al₂O₃ unterschieden werden. Die breite Schulter lässt darauf schließen, dass γ -Al₂O₃ vorhanden ist, wobei die schärferen Peaks mit ihren Peakzentren bei 1372 cm^{-1} und 1409 cm^{-1} ihren Ursprung im α -Al₂O₃ haben. Dabei ist zu beachten, dass reines Al₂O₃ selbst keine Fluoreszenz aufweist. Die Peaks werden durch Defekte und Fe³⁺-Fehlstellen in der α -Al₂O₃-Matrix verursacht.

Die Ramanspektren der Probenoberfläche ($\lambda_{\text{Nd:YAG}} = 532 \text{ nm}$) aus Abb. 7.5 belegen die bisherige Arbeitshypothese, wonach die sich ausbildende Oxidschicht die Ti₂AlN-Schicht vor weiterer Korrosion schützt. Der zunehmende Untergrund in (a) bei kleinen Wellenzahlen und das Ansteigen der Peaks bei $550\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$ mit der Auslagerungszeit zeigt das Aufwachsen eines amorphen Oxids. Die typischen Peaks der Ti₂AlN-Phase gehen zunehmend im Untergrundsignal verloren. Werden jedoch $\sim 200 \text{ nm}$ der oxidierten Oberfläche durch Sputtern mit Ar⁺-Ionen¹ entfernt, gleichen die Ramanspektren dem der Schicht, welche nicht ausgelagert wurde.

Um im Folgenden die Schutzwirkung und Lebensdauer der Ti₂AlN-Schicht abschätzen zu können, muss das Wachstum der Oxidschicht quantifiziert werden. Hierzu wurden an den ausgelagerten Proben tiefenaufgelöste Profile der Bindungsenergien mittels XPS aufgenommen. In Abb. 7.6(a-d) sind die XPS-Tiefenprofile der ausgelagerten Ti₂AlN-Schichten dargestellt. Zum Abtragen der Oxidhaut wurden Ar⁺-Ionen mit einer Spannung von 1 kV (mit $I_{\text{Ar}} = 500 \text{ nA}$) auf die Probe beschleu-

¹die Ramanspektren wurden in den Kratern der XPS-Tiefenprofile aus Abb. 7.6 aufgenommen.

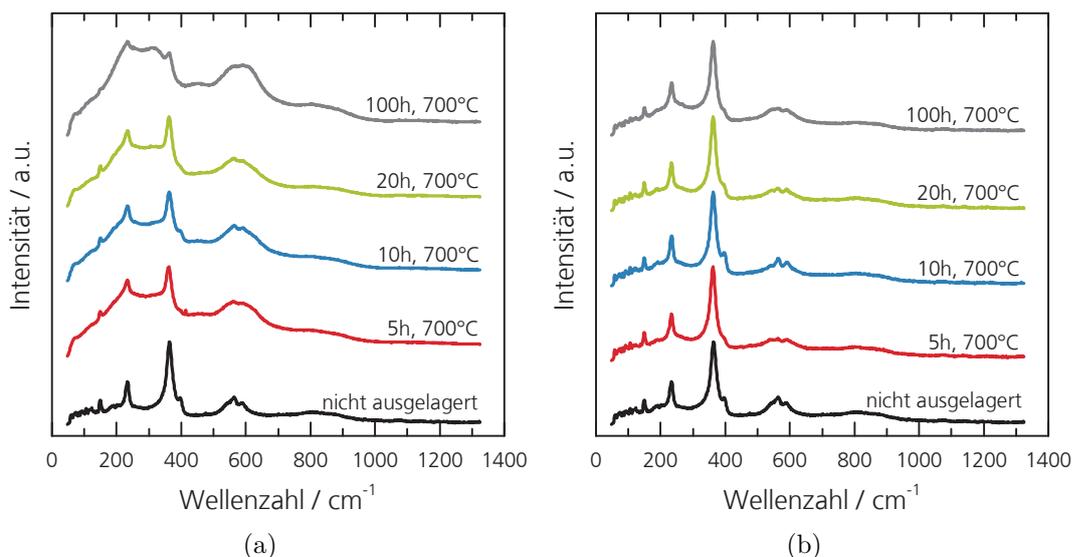


Abbildung 7.5: (a) Ramanspektren der ausgelagerten Proben im Vergleich zu nicht ausgelagerten Probe. (b) Ramanspektren der ausgelagerten Proben nach Abtrag der Oxidschicht von ~ 200 nm.

nigt. Bei der Untersuchung der Bindungsenergien kann in den Profilen bis zu einer Abtragstiefe² von max. 200 nm mit zunehmender Auslagerungszeit eine wachsende Oxidschichtdicke festgestellt werden. Das thermisch gewachsene Oxid weist für alle Auslagerungszeiten einen großen Anteil an oxidischen Al2p-Bindungen auf, welche mit den O1s-Bindungen nahezu ein 2:3-Verhältnis bilden. Mit knapp 10 at% haben die oxidischen Ti2p-Bindungen nur einen geringen Anteil an der Oxidschicht. Die Verteilung der oxidischen Ti2p-Bindungen legt nahe, dass vermehrt Titanoxide an der Grenzfläche von TGO/Ti₂AlN gebildet werden. Nach einer Auslagerungszeit von 20 h können zwei Maxima in der Verteilung der Titanoxide festgestellt werden.

An der Grenzfläche TGO/Ti₂AlN kann ab einer Auslagerungszeit von 10 h in den Signalen der O1s- und der oxidischen Al2p-Orbitale beobachtet werden, dass diese zunehmend in die Ti₂AlN-Schicht hineinreichen, wohingegen das Signal der oxidischen Ti2p-Orbitale zuvor auf ~ 0 abfällt.

Bei maximaler Abtragstiefe dieser Profile kann die verbleibende Stöchiometrie der Ti₂AlN-Schicht ausgewertet werden. Der nitridische Anteil der Ti2p-Orbitale ist mit ~ 48 at% sehr nahe am erwarteten Wert von 50 at%, wobei ab einer Auslagerungszeit von 10 h bis zu einer Tiefe von 200 nm ein kontinuierlicher Anstieg dieses Signals erkennbar ist. Der Verlauf des N1s-Signals ist in allen Tiefenprofilen ähnlich zu dem des nitridischen Ti2p-Signals, wobei mit einem Anteil von > 30 at% mehr Stickstoff in der Schicht vorliegt als für Ti₂AlN erwartet wird. Der metallische Anteil des Al2p-Orbitals dagegen ist mit ~ 15 at% relativ gering bei einem erwarteten Anteil

²die Abtragsrate mit ~ 1 nm/min für Ti₂AlN wurde durch einen TiO₂-Standard berechnet

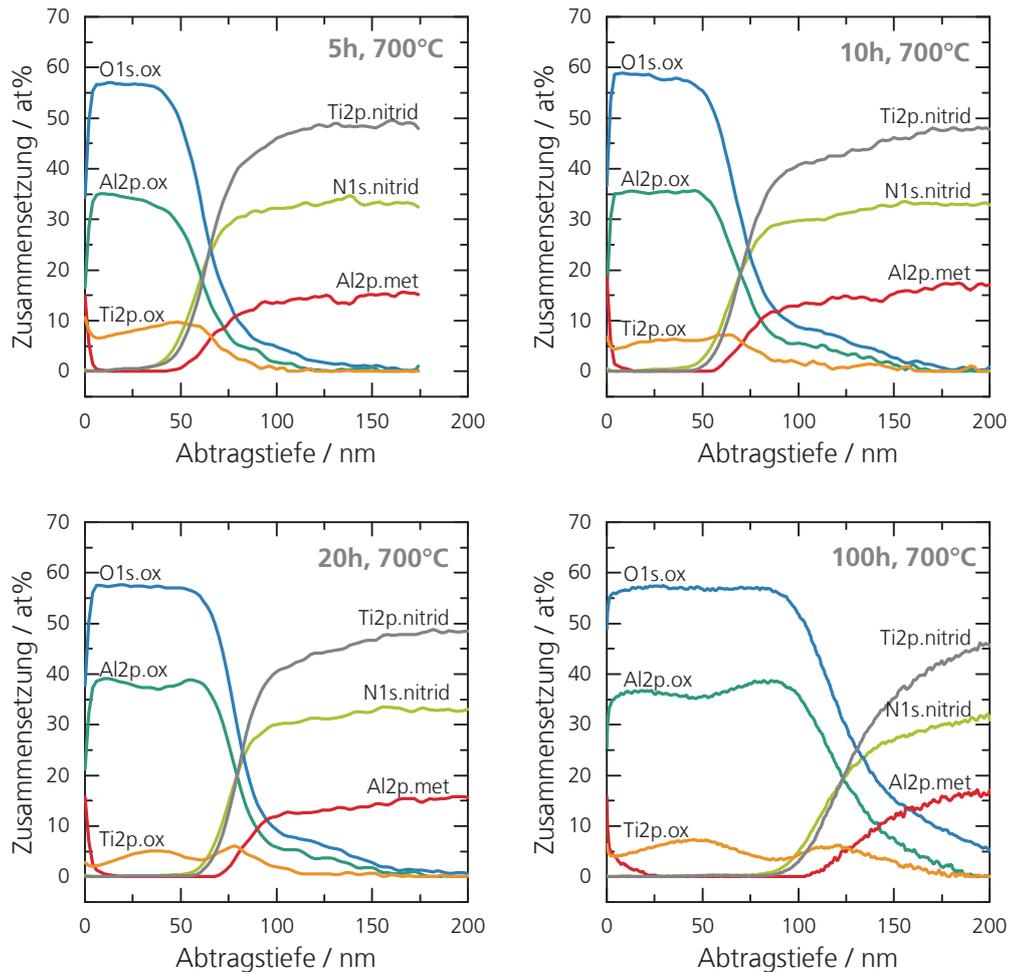


Abbildung 7.6: XPS-Tiefenprofile der Proben, welche für 5, 10, 20 und 100 h ausgelagert wurden.

von 25 at%. Es ist jedoch in allen Profilen ein kontinuierlicher Anstieg der des Signals bis zu den maximalen Tiefe von 200 nm zu erkennen.

Zur Auswertung des Oxidschichtwachstums wurde anhand dieser Tiefenprofile zunächst die Dicke der Oxidschicht bestimmt. Dafür wurde die Abtragtiefe bei einer Intensität des O1s-Signals von 50% der Ausgangsintensität herangezogen. Diese Werte sind in Abb. 7.7 über der Auslagerungszeit aufgetragen. Zur Abschätzung des Fehlers in der Oxidschichtdicke wurde mittels Weißlichtinterferometrie die Rauheit im Krater und auf der Oberfläche analysiert. Es konnte jedoch mit $S_a(\text{Krater}) = 26 \text{ nm}$ und $S_a(\text{Oberfläche}) = 27 \text{ nm}$ keine Veränderung der Rauheit nach dem Abtrag beobachtet werden. Daher wird im Folgenden der Fehler in der Oxidschichtdicke mit 10 nm abgeschätzt. Diese Werte wurden mit dem Modell des Oxidschichtwachstums

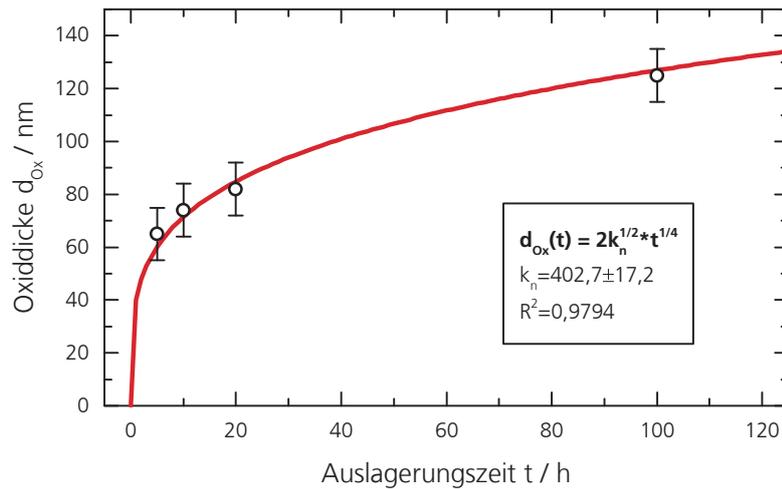


Abbildung 7.7: Auftragung der erfassten Oxidschichtdicken aus Abb. 7.6 über der Auslagerungszeit mit Anpassung der Gl. 2.8.

aus Kap. 2.4.2 mit der Gl. 2.8 angepasst. Die Wachstumsrate k_n kann mit einem Fehler von $R^2 = 0,9794$ bestimmt werden zu:

$$k_n = (402,7 \pm 17,2) \text{nm}^2 \text{s}^{-1/2}. \quad (7.1)$$

Diese Wachstumsrate setzt sich nach Gl. 2.4 aus dem temperaturabhängigen effektiven Diffusionskoeffizienten der Korngrenzen, der Größe der Korngrenzen, dem Konzentrationsgradienten und der Korngröße des Al_2O_3 zusammen.

Auslagerung für 1000 h bei 700 °C

Zur Überprüfung der Oxidationskinetik für Zeiten >100 h wurde eine Probe aus

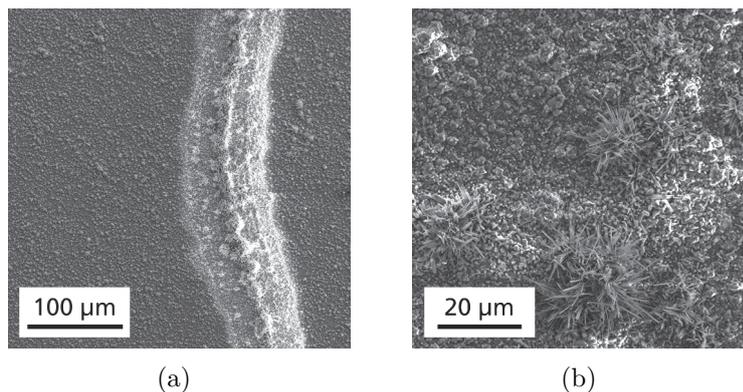


Abbildung 7.8: REM-Abbildungen der Oberfläche in zwei Vergrößerungsstufen. (a) zeigt einen überwachsenen Rissverlauf und (b) das nadelförmige Wachstum von Rutil.

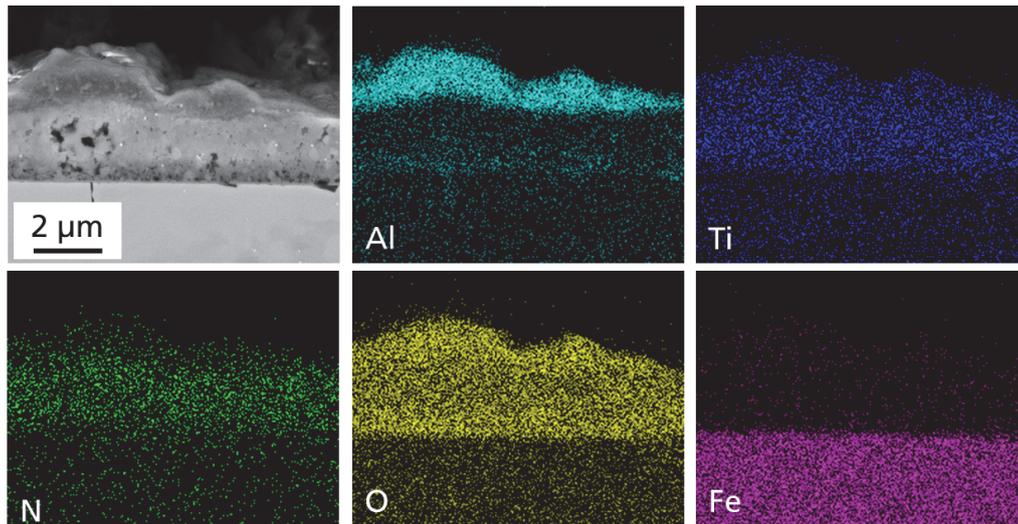


Abbildung 7.9: REM-Abbildung des Schliffs und Elementverteilung nach einer Auslagerung für 1000 h bei 700 °C.

einer vergleichbaren Charge jedoch mit einer geringeren Schichtdicke von 1,9 μm für 1000 h bei 700 °C unter Luftatmosphäre ausgelagert. In Abb. 7.8 ist die Oberfläche anhand zweier REM-Abbildungen dargestellt. In (a) kann das verstärkte Wachstum der TGO entlang eines ehemaligen Rissverlaufs betrachtet werden und in (b) ist anhand der Ausbildung des schnellwachsenden Rutils in Form langer Nadeln die starke Oxidation der Oberfläche zu beobachten. Durch die Anfertigung eines metallographischen Schliffs kann die tiefeaufgelöste Verteilung der Schichten bzw. Oxide untersucht werden.

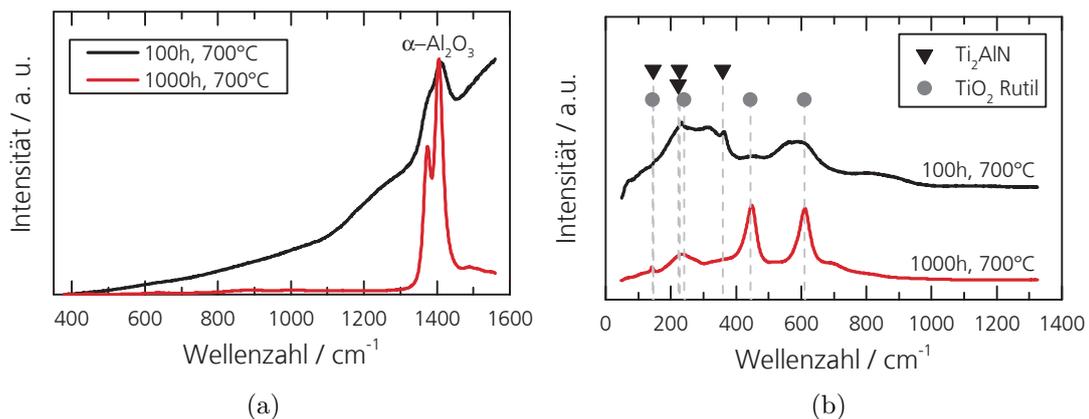


Abbildung 7.10: Direkter Vergleich der Proben, welche für 1000 und 100 h bei 700 °C ausgelagert wurden anhand von (a) Fluoreszenzspektren und (b) Ramanspektren.

Dieser ist in Abb. 7.9 oben links anhand einer REM-Abbildung dargestellt. Für diesen Ausschnitt ist durch eine qualitative EDX-Elementanalyse die zweidimensionale Verteilung der Elemente aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die gesamte Schicht vom Sauerstoff durchdrungen wurde und der größte Anteil des Al in der äußersten Oxidschicht mit einer Dicke von $1\ \mu\text{m}$ akkumuliert. Die darunter liegende Schicht ist leicht porös und besteht größtenteils aus Ti und O. Nur geringe Anteile von N können in der ursprünglichen Ti_2AlN -Schicht noch nachgewiesen werden. Fe, der größte Bestandteil des ferritischen Stahlsubstrates, ist hauptsächlich unter der Ti-O-reichen Schicht zu finden. Die gesamte Schichtdicke beträgt ca. $2,7\ \mu\text{m}$. Durch eine Untersuchung der Oberfläche mittels Ramanspektroskopie kann im Fluoreszenzspektrum, siehe Abb. 7.10(a) der markante Doppelpeak für $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ identifiziert werden. Dieser ist im Vergleich zur Probe, welche für 100 h bei $700\ \text{°C}$ ausgelagert wurde, deutlich ausgeprägter. In Abb. 7.10(b) ist der Vergleich dieser beiden Proben durch Ramanspektren dargestellt. Nach 100 h bei $700\ \text{°C}$ sind die charakteristischen Ti_2AlN -Peaks noch zu erkennen, wohingegen nach 1000 h bei derselben Temperatur ausschließlich TiO_2 in Form von Rutil identifiziert werden kann.

Auslagerung für 5 h bei $850\ \text{°C}$

Bei einer Auslagerung der Proben bei $850\ \text{°C}$, konnte festgestellt werden, dass bereits nach 5 h im Ramanspektrum keine charakteristischen Peaks der Ti_2AlN -Phase mehr zu beobachten sind, siehe Abb. 7.11(a). Stattdessen können die charakteristischen Peaks von Rutil (TiO_2) identifiziert werden. In Abb. 7.11(b) ist die Oberfläche der ausgelagerten Probe durch eine REM-Abbildung dargestellt. Darin können die Kristallite des Rutil mit einem Durchmesser von ca. 100 bis 500 nm beobachtet werden. Die Ausbildung der Kristallite führt zu einer starken Zunahme der Rauheit.

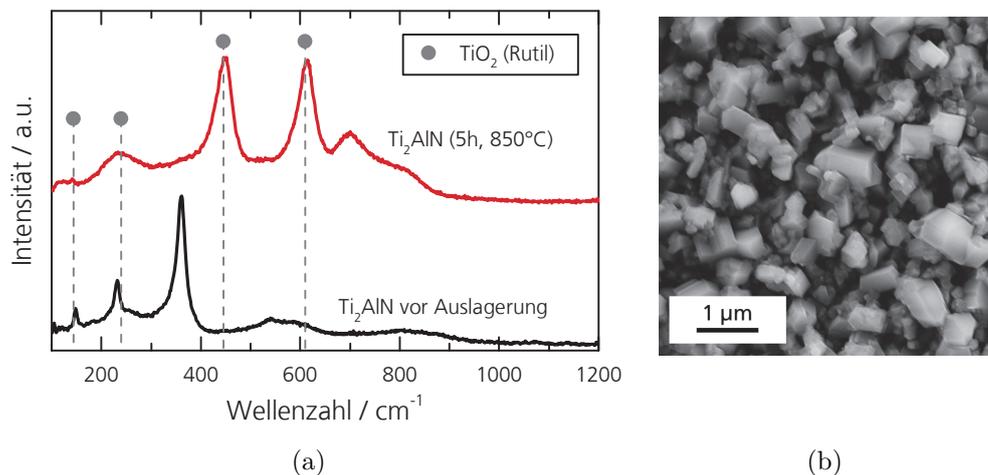


Abbildung 7.11: (a) Ramanspektrum der Ti_2AlN -Schicht vor und nach einer Auslagerung von 5 h bei $850\ \text{°C}$ mit Literaturwerten für TiO_2 aus [143]. (b) REM-Abbildung der Probenoberfläche nach der Auslagerung von 5 h bei $850\ \text{°C}$.

7.2 Einfluss der TGOs auf mechanische Schichteigenschaften

Um in potentiellen Anwendungen die Auswirkung thermisch gewachsener Oxide auf Ti₂AlN-Schichten beurteilen zu können, wurden die mechanischen Eigenschaften der ausgelagerten Schichten betrachtet. Mittels Nanoindentation wurde die Härte sowie der elastische Eindringmodul bestimmt, Rockwell-Eindrücke ermöglichten eine Abschätzung der Haftung des Oxids auf der Ti₂AlN-Schicht sowie der Ti₂AlN-Schicht auf dem Substrat und durch Ritztests konnte die Schadenstoleranz qualitativ analysiert werden.

Für die folgenden Ergebnisse wurden stets die ausgelagerten Proben aus vorigem Kapitel herangezogen und mit den vorhergehenden Zuständen der Ti/AlN-Multilagen und der unbehandelten Ti₂AlN-Schicht verglichen. Bei den folgenden Vergleichen der Schichten ist zu beachten, dass bei der Abscheidung der nicht getemperten und nicht ausgelagerten Ti/AlN-Multilagenschicht (Referenz) nur einmalig 75 Doppellagen abgeschieden wurden. Die Schichtdicke der Ti/AlN-Multilagenschicht ist daher mit 1,3 µm nur halb so groß, wie die der ausgelagerten Schichten.

7.2.1 Härte und E-Modul nach Auslagerung

Zur Bestimmung der Eindringhärte (HIT) und des reduzierten elastischen Eindringmoduls³ (EIT) wurde ein Nanoindenter Fischerscope H100C von Helmut Fischer GmbH & Co. KG verwendet, welcher mit einer Vickers-Diamantpyramide ausgestattet ist. Um Einflüsse durch Rauheit und Substrat zu minimieren, wurden die Schichten jeweils 100 nm eingedrückt. Damit gilt $S_z \ll z \ll d$ mit der Rauheit S_z , der Eindringtiefe z und der Schichtdicke d . Die Last F wurde dabei über 60 s kontinuierlich erhöht (mit $dF/dt = \text{const.}$). Die Auswertung der Eindringkurven wurde mit der Methode von W.C. Oliver und G.M. Pharr [109] durchgeführt.

Die resultierenden Werte wurden über 16 Eindrücke auf der Probe gemittelt. Die Standardabweichungen sind jeweils als Fehler dargestellt. In der graphischen Darstellung der Ergebnisse der Schichten in Abb. 7.12 ist zu erkennen, dass mit der Synthese der Ti₂AlN-Phase aus der Ti/AlN-Multilage sowohl die Härte als auch der elastische Eindringmodul signifikant zunehmen. Eine weitere Zunahme beider Werte ist mit dem ersten Auslagerungsschritt für 5 h bei 700 °C zu erkennen. Dabei nimmt jedoch auch die Abweichung für die Werte von HIT und EIT deutlich zu. Auslagerungszeiten mit $t \geq 10$ h führen zu einer Reduktion der Härte und des elastischen Eindringmoduls. Um den Einfluss der Wärmebehandlung auf die mechanischen Eigenschaften des Substrates zu untersuchen, wurde an denselben Proben auf der unbeschichteten Rückseite ebenfalls Härteeindrücke durchgeführt. Aufgrund der größeren Rauheit wurde der Indenter mit 1000 mN eingedrückt, wobei die Last über 60 s erhöht wurde. Die Ergebnisse wurden wie zuvor über 16 Eindrücke gemittelt und

³Der reduzierte Elastizitätsmodul berücksichtigt die elastische Verformung des Prüfkörpers.

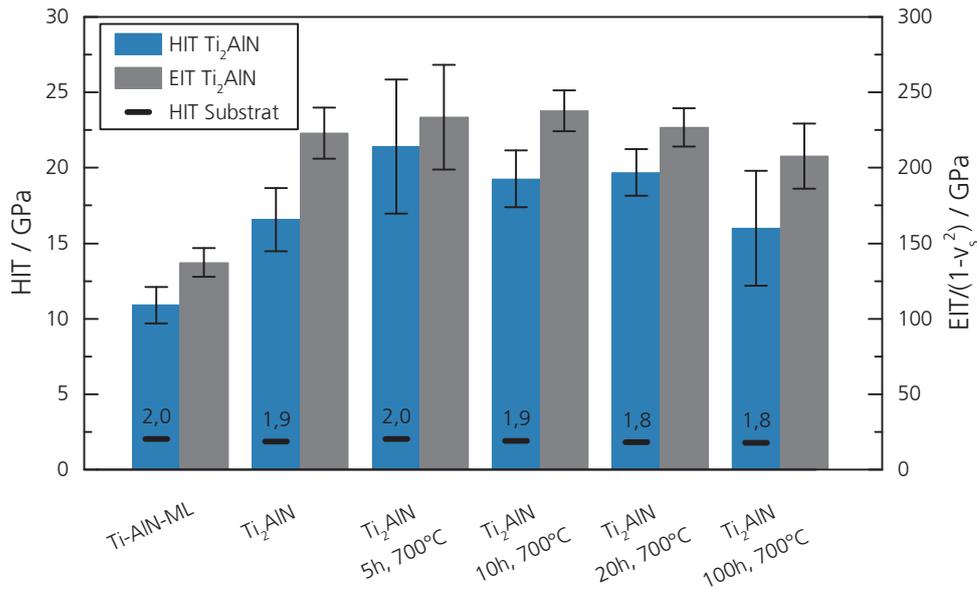


Abbildung 7.12: Eindringhärte (HIT) und reduzierter elastischer Eindringmodul (EIT) der Proben vor der Synthese sowie vor und nach einer Auslagerung bei 700 °C.

sind in Abb. 7.12 durch die schwarzen Balken dargestellt. Die Standardabweichungen dieser Werte ist jeweils $<0,1$ GPa. Es ist zu erkennen, dass der Temperatureinfluss bis zu einer Auslagerungszeit von 10 h bei 700 °C keinen Einfluss auf die Härte hat. Nach einer Auslagerungszeit von 20 h kann eine Reduktion der Härte von 0,2 GPa im Vergleich zum Ausgangszustand festgestellt werden.

7.2.2 Schichthaftung nach Auslagerung

Zur Abschätzung der Schichthaftung von Ti₂AlN auf dem Stahlsubstrat sowie der Haftung des thermisch gewachsenen Oxids auf der Ti₂AlN-Schicht wurden Eindrücke mit einem CK10 *One tonne testing machine* von Engineering Sys. (Nottm) durchgeführt, welcher mit einem Rockwell C Indenter ausgestattet ist. Der in dieser Untersuchung verwendete Indenter hat einen Krümmungsradius von 250 μm und wurde mit 0,5 mm/min und einer maximalen Last von 100 N in die Schicht eingedrückt. In Abb. 7.13 ist jeweils ein repräsentatives Lichtmikroskopbild eines Eindrucks dargestellt. Insgesamt wurden pro Probe drei Eindrücke durchgeführt. Da das Substrat mit einer Härte von < 20 HRC nicht der VDI-Richtlinie 3198 [144] (> 54 HRC $\approx 5,6$ GPa) entspricht kann anhand dieser Ergebnisse keine Einordnung in die entsprechende Haftfestigkeitsklassen 1 bis 6 durchgeführt werden. Dennoch können anhand der Lichtmikroskopbilder des Rissnetzwerkes und der Delaminationen Schwachstellen sowie intrinsische Spannungen der Schicht qualitativ bewertet werden, da Materialaufwürfe in der Peripherie des Eindrucks zu Scherspannungen an der Grenzfläche

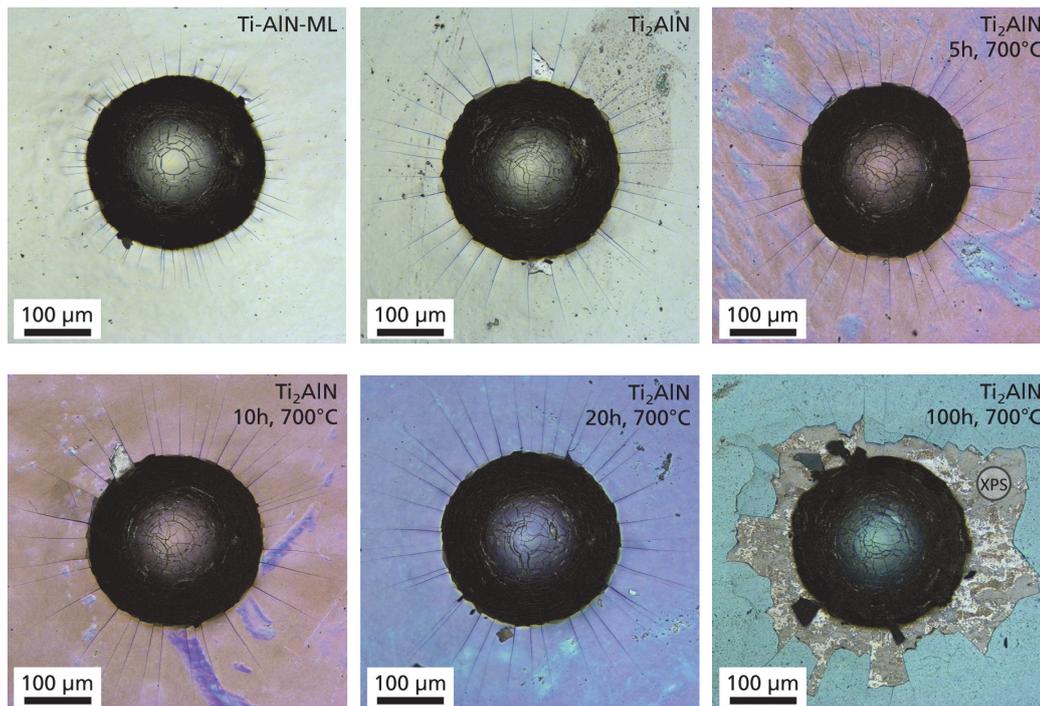


Abbildung 7.13: Mikroskopbilder von Rockwell-Eindrücken an einer Ti/AlN-Multilagenschicht, einer Ti_2AlN -Schicht und an Proben mit unterschiedlichen Auslagerungszeiten bei $700\text{ }^\circ\text{C}$.

führen. Die mittlere Eindringtiefe aller Eindrücke betrug $(44 \pm 2)\mu\text{m}$. Es konnte keine Abhängigkeit der Eindringtiefe gegenüber der Auslagerungszeit festgestellt werden. Mit der Synthese der Ti_2AlN -Schicht ist eine Veränderung des Rissnetzwerkes in der Schicht erkennbar. Die Dichte der Risse nimmt etwa um die Hälfte ab, jedoch sind diese um einen Faktor 3-4 länger. Delaminationen der gesamten Ti_2AlN -Schicht wurden nur vereinzelt an den Proben mit Auslagerungszeiten von 5-20 h festgestellt. Nach 100 h Auslagerungszeit ist eine großflächige Delamination in der Peripherie des Eindruckes zu beobachten. Dabei handelt es sich um eine Delamination der gesamten Schicht. Ein einzelnes Abplatzen der Oxidschicht konnte bei keiner Probe festgestellt werden. Zur Klärung der Ursache der Delamination nach 100 h Auslagerungszeit, wurden zunächst FIB-Schnitte der Proben angefertigt. REM-Abbildungen der Ti/AlN-Multilage, der Ti_2AlN -Schicht und der für 100 h ausgelagerten Ti_2AlN -Schicht sind in Abb. 7.14 dargestellt. Für die Aufnahme der Bilder wurde ein Sekundärelektronen-Detektor verwendet. Die Abbildung der Ti/AlN-Multilage in (a) zeigt eine dichte homogene Schicht, bei der die Haftschiicht und die Ti/AlN-Einzellagen nicht aufgelöst werden können. Nach der Ti_2AlN -Synthese sind in (b) Veränderungen im Substrat und in der Schicht deutlich erkennbar. Das Substrat zeigt anhand des Kontrastunterschiedes längliche Körner, in welchen es vermutlich zu einer Anreicherung eines Elementes, vermutlich C, kam. Nahe der

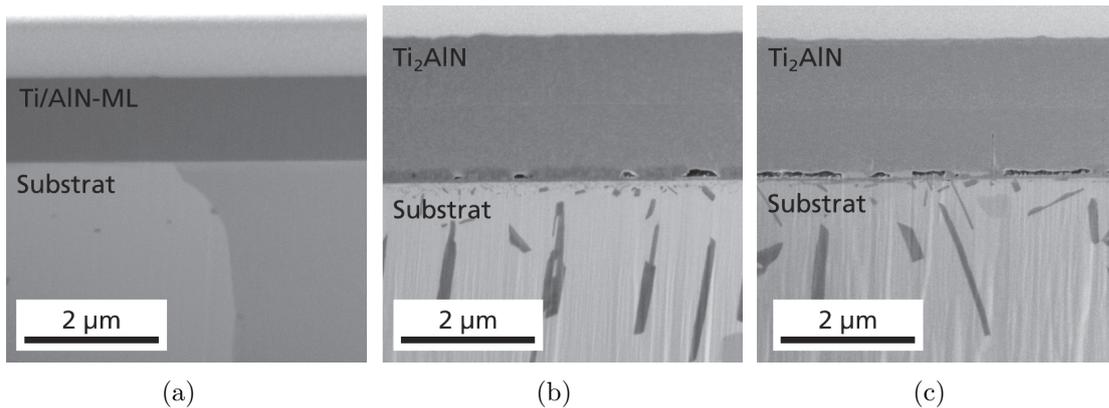


Abbildung 7.14: REM-Aufnahmen der FIB-Schnitte an (a) einer Ti/AlN-Multilage, (b) einer Ti_2AlN -Schicht und (c) einer Ti_2AlN -Schicht, welche für 100 h bei 700 °C ausgelagert wurde.

Grenzfläche Substrat- Ti_2AlN können im Substrat eine Vielzahl kleiner Körner mit dunklerem Kontrast festgestellt werden. Die Grenzfläche selbst erscheint scharf und deutlich. Darüber sind vereinzelt Poren in der Schicht zu beobachten. Diese sind in einer ca. 250 nm dicken Zwischenschicht eingebettet und erstrecken sich über 34% der $15\text{ }\mu\text{m}$ langen Schnittlänge. Die Höhe dieser Poren beträgt ca. 90 nm . Oberhalb der Poren ist das Ti_2AlN zu sehen, welches in der Mitte aufgrund dem zweigeteilten Beschichtungsverfahren einen schwachen Kontrastwechsel zeigt.

Nach einer Auslagerung dieser Schicht für 100 h bei 700 °C sind weiterhin die dunklen Körner im Substrat zu beobachten, siehe Abb. 7.14(c). Deren Größe ist an der Grenzfläche deutlich gewachsen. Die Poren erscheinen nun über 66% der beobachtbaren Länge des FIB-Schnittes, wobei die Höhe der Poren nun mit ca. 60 nm etwas abgenommen hat. Zwischen den Poren können teilweise Bereiche mit hellerem Kontrast beobachtet werden.

Die Ti_2AlN -Schicht darüber ist im Vergleich zum vorigen Zustand unverändert. Am oberen Ende der Ti_2AlN -Schicht kann bei starker Erhöhung des Kontrastes das thermisch gewachsene Oxid identifiziert werden. Die Dicke des Oxids kann anhand der REM-Abbildung graphisch bestimmt werden und beträgt $(139 \pm 16)\text{ nm}$.

Zur Analyse der chemischen Zusammensetzung der Zwischenschicht, welche bei der Auslagerung gebildet wurde, konnte mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops am delaminierten Bereich des Rockwell-Eindruckes ein EDX-mapping durchgeführt werden, siehe Abb. 7.15. In der REM-Abbildung sind Teile dieser Schicht auf dem Substratmaterial zu erkennen. Je nach lokaler Adhäsion ist diese Zwischenschicht auf dem Substrat oder der Rückseite der abgelösten Schicht wiederzufinden. Mit einer EDX-mapping-Analyse konnte festgestellt werden, dass diese Zwischenschicht mehrheitlich aus Ti und C besteht, da deren Intensitäten im Bereich der Schicht erhöht sind. Al, N, und O werden über den ganze Bildbereich homogen verteilt nachgewiesen wohingegen Fe und Cr wiederum hauptsächlich im Bereich des freigelegten Substra-

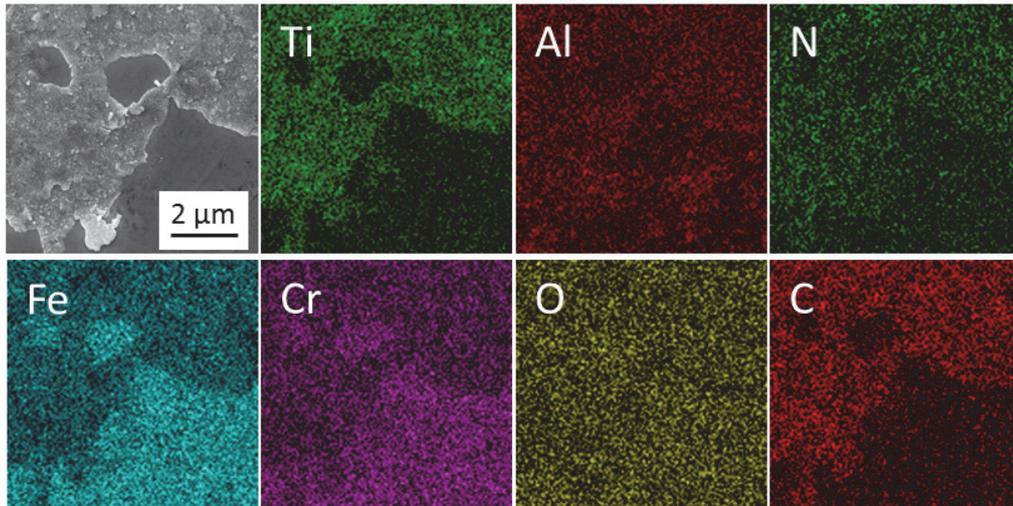


Abbildung 7.15: EDX-mapping am Ort der Delamination mit verbleibendem Anteil der Zwischenschicht (100h, 700 °C).

tes zu finden sind. Es liegt nahe, dass mit dem Ti aus der Schicht und dem C aus dem Substrat Titancarbid gebildet werden. Hierbei muss beachtet werden, dass die große Tiefe der charakteristischen Röntgenstrahlung das Messergebnis beeinflusst und das Signal von der tatsächlichen Oberfläche relativ gering ausfällt. Diese Ergebnisse konnten mit oberflächensensitiven XPS-Analysen bestätigt werden. Dazu wurde nach einem Abtrag von 2 nm die Zusammensetzung der Oberfläche in einem Messpunkt des Durchmessers von 50 μm im delaminierten Bereich bestimmt. Die Position des Messflecks ist im Lichtmikroskopbild der für 100 h ausgelagerten Probe in Tab. 7.1 gekennzeichnet. An selbiger Stelle wurde zudem ein XPS-Tiefenprofil

Tabelle 7.1: Oberflächennahe XPS-Elementanalyse der Probe, welche für 100 h bei 700 °C ausgelagert wurde. Des Messort befindet sich im delaminierten Bereich.

Zusammensetzung in at.%								
O1s	C1s	Ti2p	Al2p	N1s	Cr2p3	Fe2p3	Si2p	Mn2p3
28,1	18,5	18,0	16,4	14,5	2,3	1,9	0,2	<0,1

aufgenommen, siehe Abb. 7.16(a). Darin ist zu erkennen, dass an der Oberfläche eine C bzw. CH_x- und O-reiche dünne Schicht vorliegt. Nach wenigen Nanometern Abtragtiefe ist diese jedoch vollständig entfernt und es wird die Zusammensetzung des oberflächennahen Substrats gemessen. Neben Ti, Al, Fe, Cr sowie O und N können dort auch mit ca. 12 at% Carbide festgestellt werden. In Abb. 7.16(b) ist der hochaufgelöste C1s-Peak vor und nach dem Abtrag durch das Tiefenprofil dargestellt. Anhand der Peakverschiebung von 285 eV auf 282 eV wird ersichtlich, dass der Großteil des Kohlenstoffs in der Substratmatrix als Carbid vorliegt. Das Maximum des C1s- und des Ti2p-Peaks wird in (a) bei einer Abtragtiefe von 50 nm festgestellt.

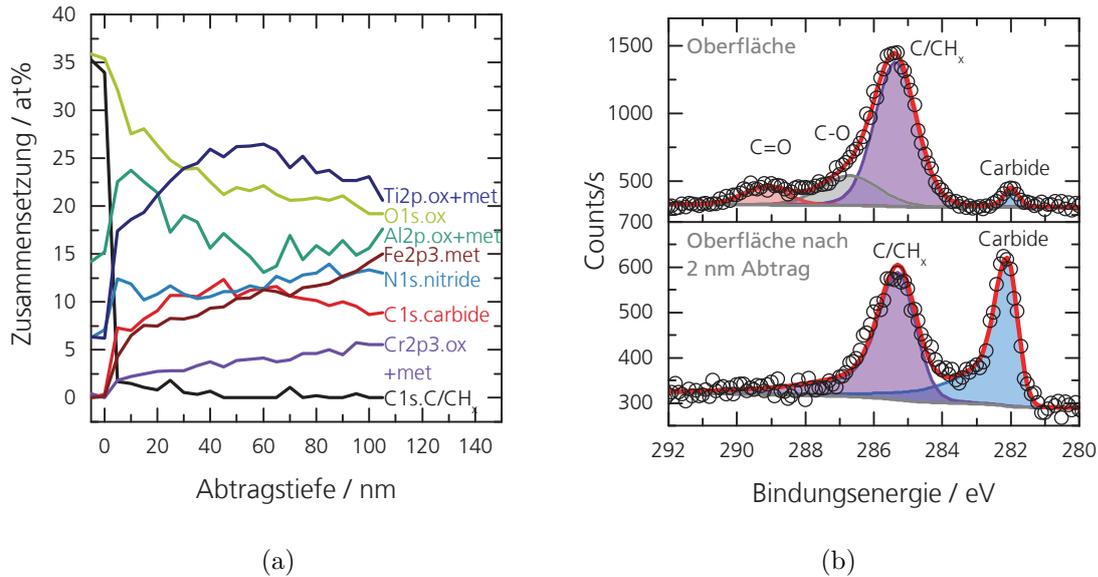


Abbildung 7.16: (a) XPS-Profil im Bereich der delaminierten Schicht zur Untersuchung der modifizierten Grenzfläche. (b) Hocho aufgelöstes C1s-Spektrum der Oberfläche und nach 2 nm Abtrag.

Dieser Verlauf stimmt in etwa mit der Dicke der Schicht unterhalb der Poren aus Abb. 7.14(c) überein.

7.2.3 Ritztests nach Auslagerung

Zur weiteren Untersuchung der Haftfestigkeit des thermisch gewachsenen Oxids auf dem Ti_2AlN und der Entwicklung der Schadenstoleranz in Folge der Synthese und Auslagerung wurden neben den Rockwell-Eindrücken Ritztests durchgeführt. Bei der Untersuchung wurde eine Diamant-Nadel (Rockwell-90°) mit einem Spitzendurchmesser von 5 μm verwendet und die Last kontinuierlich über einen Ritzweg von 1 mm von 10 mN auf 500 mN mit einer Rate von 150 mN/min erhöht. Die Geschwindigkeit der Nadel betrug 0,3 mm/min. Es wurden 3 Ritze pro Probe durchgeführt. Die Ergebnisse eines Ritzes sind anhand der Eindringtiefe (Pd) und der Querkraft (F_T) in Abb. 7.17 über den Weg dargestellt und mit einem Lichtmikroskopbild des Ritzes hinterlegt. Die dargestellte Eindringtiefe Pd unterscheidet sich von der verbleibenden Verformung durch den elastischen Anteil der Verformung. Durch die Analyse der Lichtmikroskopbilder können die Schädigungen nach S.J. Bull eingeordnet werden [112]. Das Rissmuster der Ritze aller Proben deuten vor dem Einbruch in das Substrat auf die Ausbildung von duktilen Zugspannungsrissen hin. Dies ist an der in Ritzrichtung geöffneter Risse zu erkennen. Durch die starke Verformung und die induzierten Zugspannungen hinter dem Indenter erfolgt erst dort die Rissinitiierung. Teilweise laufen diese radialen Risse in Bewegungsrichtung nach außen aus. Abplat-

zer entlang der Rissspur sind hauptsächlich bei den Proben zu erkennen, welche für 20 und 100 h ausgelagert wurden.

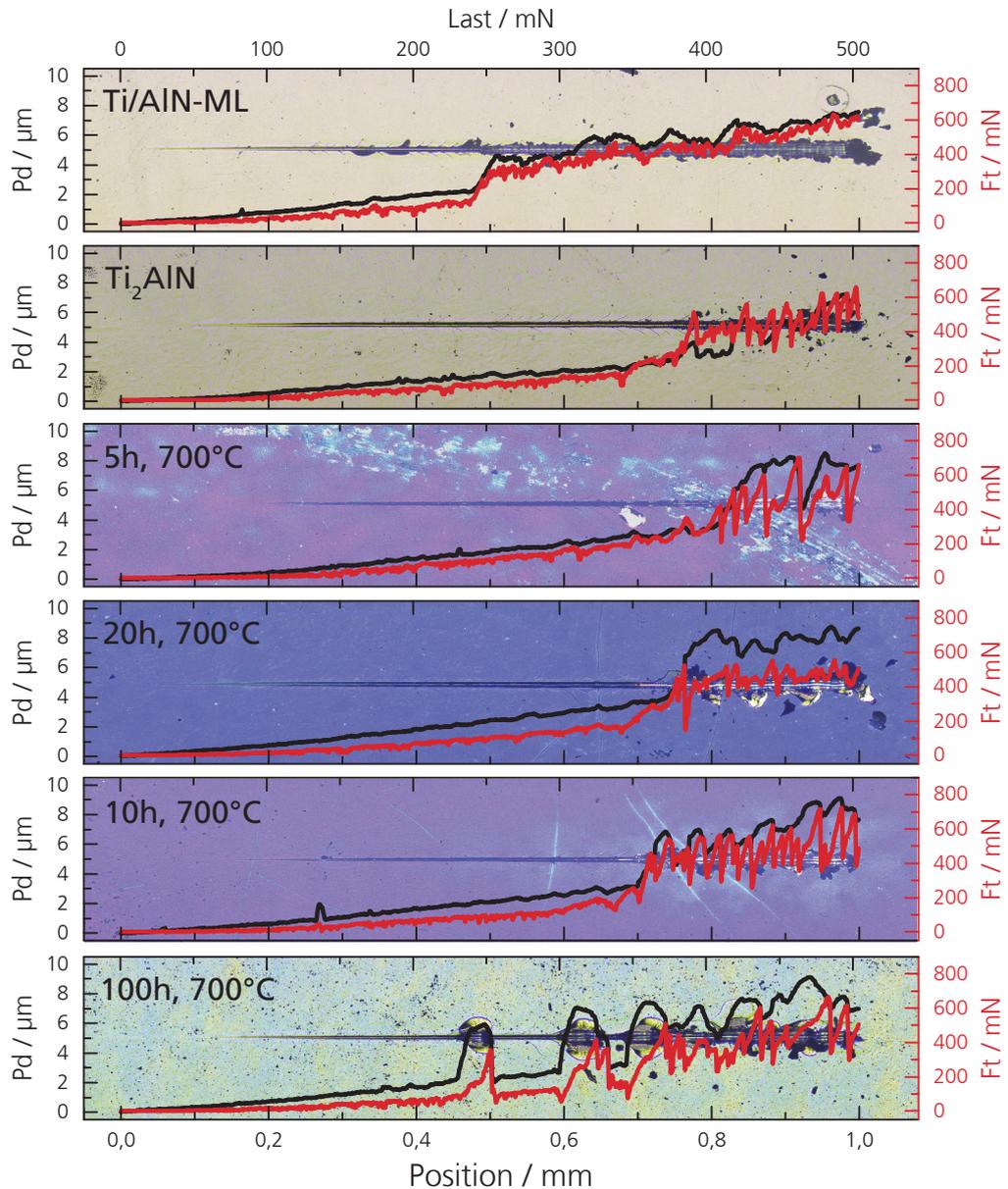


Abbildung 7.17: Ergebnisse des Ritztests mit einem Ritz pro Probe bei einer maximalen Last von 500 mN über eine Länge von 1 mm. Aufgetragen sind die Eindringtiefe (Pd) und die Querkraft (Ft) über der angelegten Last. Die Graphiken sind mit dem Lichtmikroskopbild des Ritzes hinterlegt.

Neben der optischen Auswertung der Lichtmikroskopbilder können kritische Lasten anhand charakteristischer Merkmale definiert werden. In diesem Falle wurde anhand

des Verlaufes der Eindringtiefe eine kritische Last definiert. Diese beschreibt die Last, bei der die Nadel durch die gesamte Schicht bricht, d.h. $Pd > 2 \mu\text{m}$ und dauerhaft in Kontakt mit dem Substrat kommt. Diese Last konnte für alle 3 Ritzte der Proben bestimmt werden. Die Mittelwerte mit den Standardabweichungen sind in Abb. 7.18 dargestellt. Die Darstellung der kritischen Lasten in Abhängigkeit der Proben zeigt zunächst einen signifikanten Anstieg dieser Werte mit der Synthese der Ti_2AlN -Phase. Bei einer Auslagerung der Schichten können dann jedoch sinkende kritische Lasten festgestellt werden. Dies geht einher mit einer zunehmenden Delamination der gesamten Schicht, wie in den Lichtmikroskopbildern zu erkennen ist. Ein Ablösen der thermisch gewachsenen Al_2O_3 -Schicht ist auch hier nicht zu erkennen. Werden die kritischen Lasten der oxidierten Proben über der entstandenen Oxidschichtdicke aufgetragen kann mit Hilfe eines linearen Fits die lineare Abhängigkeit entsprechend verdeutlicht werden.

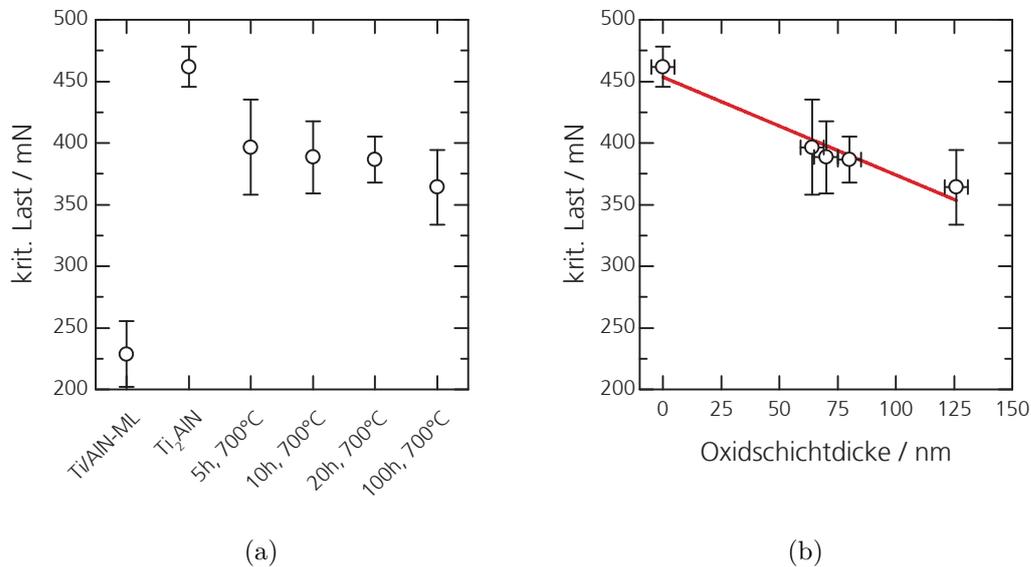


Abbildung 7.18: Auswertung der kritischen Lasten der Ritztests aus Abb. 7.17 aufgetragen über (a) der Probenbezeichnung und (b) der Oxidschichtdicke.

7.3 Diskussion und Zusammenfassung

Im vorliegenden Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Oxidationsbeständigkeit diskutiert. Im Detail wird dabei die Stabilität der Ti₂AlN-Phase deren Oxidationskinetik und der Einfluss der Oxidschicht auf mechanische Schichteigenschaften betrachtet.

Stabilität der Ti₂AlN-Phase

Im Rahmen dieser Untersuchung konnte festgestellt werden, dass die Stabilität der Ti₂AlN-Phase ausreichend ist, um Auslagerungen unter Luftatmosphäre bei 700 °C für Zeiten mit $t < 100$ h zu widerstehen. Dies konnte insbesondere mit der XRD-Analyse aus Abb. 7.2 und den Ramanspektren aus Abb. 7.5(b) belegt werden. Darin ist zu sehen, dass unter der thermisch gewachsenen Oxidschicht die Ti₂AlN-Phase erhalten werden kann.

Allerdings kann in den XPS-Tiefenprofilen aus Abb. 7.6 festgestellt werden, dass durch die Bildung einer Al₂O₃-Oxidschicht eine Al-Verarmung in der Ti₂AlN-Phase auftritt. Mit 15-17 at% der metallischen Al2p-Bindungen ist bei einer Tiefe von 200 nm nur noch ca. 70% des ursprünglichen Al-Anteils vorhanden. Z. Zhang et al. haben in [81] berechnet, dass die Ti₂AlN-Phase bis zu einer Stöchiometrie von Ti₂Al_{0,75}N stabil ist. Dies beträgt einem Anteil von knapp 19 at%. Unter Hinzunahme der oxidischen Al2p-Bindungen beträgt der gesamte Anteil des Al an der Phasengrenze Ti₂AlN/Al₂O₃ ebenso knapp 20 at%. In allen Tiefenprofilen ist jedoch eine positive Steigung im metallischen Al2p-Anteil zu erkennen. Es ist davon auszugehen, dass der Al-Anteil im nicht Al-verarmten Bereich der Schicht > 20 at% beträgt. Nach einer Auslagerung für 1000 h bei einer Temperatur von 700 °C konnte durch die Anfertigung eines Schliffs und die anschließende Analyse der Elementzusammensetzung Al nur noch in der äußersten Randschicht nachgewiesen werden. Diese konnte mittels Ramanspektroskopie als α -Al₂O₃ identifiziert werden. Die darunter liegende Schicht wurde zum größten Teil in poröses TiO₂ (Rutil) umgewandelt. Die Ausbildung von Poren in TiO₂ wurde auch von C. Tang et al. nach einer Auslagerung von Ti₂AlC beobachtet [145]. Die mit der Oxidation einhergehende starke Al-Verarmung scheint somit die Stabilität der Ti₂AlN-Phase stark zu beeinflussen.

In den Phasenzusammensetzungen der bei 700 °C ausgelagerten Proben konnten im Rahmen dieser Untersuchung nur kleine Veränderungen gefunden werden. Diese ist bei genauerer Betrachtung des Winkelbereiches $41,5^\circ \leq 2\theta \leq 44,0^\circ$ im XRD-Diffraktogramm aus Abb. 7.2 zu erkennen. In Kombination mit der Phasenanalyse der gewachsenen Oxidschicht unter streifendem Einfall aus Abb. 7.3 kann daraus geschlossen werden, dass es sich hierbei um eine Ausbildung von oberflächennahem α -Al₂O₃ und Ti₂AlN zulasten von TiN handelt. Aufgrund der geringen Intensitäten und der kleinen Anzahl an detektierten Netzebenen ist eine eindeutige Zuordnung nicht möglich. Erst eine Messung der Fluoreszenz gibt nach A. Aminzadeh sowie

X. Wang und Y. Zhou [141, 142] eindeutige Hinweise auf eine schützende α - Al_2O_3 -Phase mit geringen Anteilen von γ - Al_2O_3 . Die XPS-Tiefenprofile bestätigen anhand der atomaren Zusammensetzung des thermisch gewachsenen Oxids das Wachstum von Al_2O_3 . Zusätzlich konnte 5-10 at% TiO_x nachgewiesen werden. In [146] wird von T. Yang et al. in diesem Winkelbereich ebenso TiN und eine unbestimmte Phase in der Ti_2AlN -Matrix identifiziert. W. Garkas et al. präsentieren in [147] XRD-Diffraktogramme von isotherm oxidiertem untexturierter Ti_2AlN -Schichten. Darin konnte bei Auslagerungen von 100 h bei 700 °C θ - Al_2O_3 deutlich identifiziert werden. Die Beugungsmaxima von α - Al_2O_3 treten darin nur mit relativ geringen Intensitäten auf.

Die Auslagerungstemperatur von 850 °C wurde gewählt, um die Eignung dieser Schicht in einer SOFC der „Jülicher Bauart“ zu untersuchen [148]. Um den Stack gegenüber Gasaustritt abzudichten muss ein Glaslot bei 850 °C für 100 h ausgelagert werden. Bei einer Auslagerung der Ti_2AlN -Schicht bei einer Temperatur von 850 °C konnte allerdings bereits nach wenigen Stunden keine Ti_2AlN -Phase mehr detektiert werden. Das Ramanspektrum aus Abb. 7.11 zeigt nach 5 h bereits große Anteile von TiO_2 in der Rutilphase, welche üblicherweise im System Ti-O ab einer Temperatur von 700 °C zu erwarten ist [149]. In der REM-Abbildung der oxidierten Oberfläche sind große Kristallite zu erkennen, welche das schnelle Wachstum dieser oxidischen Phase bestätigt. Die aktuellen Ergebnisse lassen darum darauf schließen, dass die Ti_2AlN -Phase als Schutzschicht für einen Stack der „Jülicher Bauart“ nicht geeignet ist.

Die Ergebnisse von Z. Zhang et al. aus [150] und [81] deuten darauf hin, dass die Stabilität der Ti_2AlN -Phase durch die erhöhte Mobilität der Al-Atome ab einer Temperatur von 700 °C begrenzt wird. Im Vergleich zu Ti- und N-Fehlstellen haben Al-Fehlstellen die geringste Bildungsenthalpie. Dadurch können Al-Atome mit einer geringen Diffusionsbarriere entlang der (0001)-Ebenen diffundieren und beim Erreichen der Oberfläche desorbieren bzw. oxidieren.

Oxidationskinetik von Ti_2AlN

Durch die Aufnahme der XPS-Tiefenprofile konnte die atomare Zusammensetzung der Schicht in Abhängigkeit der Abtragstiefe dargestellt werden. Bei allen ausgelagerten Ti_2AlN -Schichten wurde eine thermisch gewachsene Oxidschicht an der Oberfläche nachgewiesen. Die Zusammensetzung dieser Oxidschicht lässt darauf schließen, dass vorwiegend Al_2O_3 und geringe Anteile von TiO_x gebildet wurden. Da das detektierte α - Al_2O_3 ein langsames Oxidwachstum gewährleisten sollte, wurde die Wachstumskinetik der Oxidschicht näher betrachtet. Für die Quantifizierung der Wachstumsrate ist anhand der XPS-Tiefenprofile eine Oxidschichtdicke bestimmt worden, welche im Rahmen der Messgenauigkeit mit der beobachteten Oxidschichtdicke aus dem FIB-Schnitt der Probe in Abb. 7.14(c) übereinstimmt. Das Modell

der Oxidationskinetik aus Kap. 2.4.2 kann gut an die Messwerte angepasst werden, daher ist davon auszugehen, dass die Oxidation durch die Diffusion von O durch das α -Al₂O₃ limitiert wird. Die große Steigung der Oxidschichtdicke zu Beginn der Oxidation beschreibt die anfängliche Oxidation der Grenzfläche. Mit der Ausbildung einer Oxidschicht kann eine schnelle Oxidation der Ti₂AlN-Phase verhindert werden. Dieser Effekt kann ebenso bei den Ergebnissen aus [151] gezeigt werden. Obwohl darin ein untexturiertes polykristallines Ti₂AlC-Vollmaterial verwendet wurde, welches bei einer Temperatur von 1200 °C unter O₂-Atmosphäre ausgelagert wurde ist dort eine Oxidationskinetik nach Kap. 2.4.2 zu beobachten.

Eine kritische Betrachtung der Oxidationskinetik wurde von D.J. Tallman, B. Anasori und M.W. Barsoum in [77] veröffentlicht. Darin sind eigene und bereits veröffentlichte Untersuchungen zur Oxidation von Ti₂AlC, Ti₃AlC₂ und Cr₂AlC aufgeführt. Ziel war die Bestimmung der Oxidationskinetik, da zuvor diese oft entweder als kubisch oder als parabolisch beschrieben wurde (siehe Kap. 2.4). In [151] werden jedoch beide Modelle speziell in der frühen Phasen der Oxidation als fehlerhaft beschrieben. Die unterschiedlichen Modelle sind in Abb. 7.19 zum Vergleich graphisch dargestellt. Darin ist zu sehen, dass eine Anpassung nach Kap. 2.4.2 mit einer Abhängigkeit von $\propto t^{1/4}$ zum Einen den kleinsten Fehler aufweist und zum Anderen auch die geringste Wachstumsrate der Oxidschicht beschreibt.

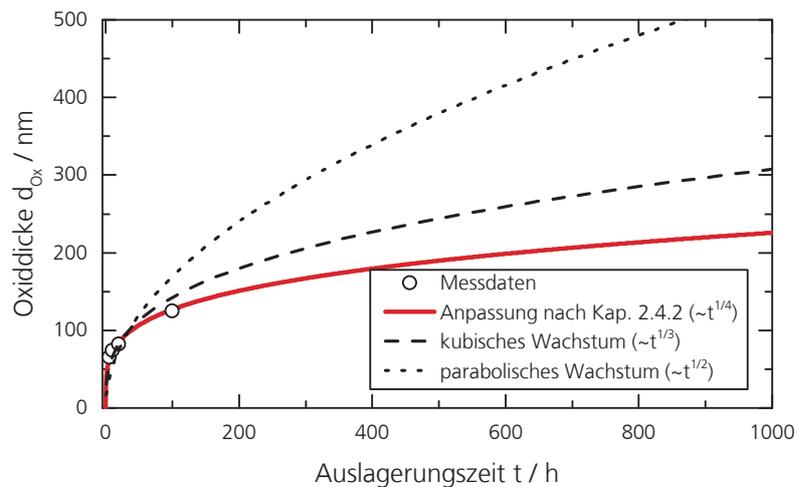


Abbildung 7.19: Vergleich unterschiedlicher Wachstumskinetiken der Oxidschicht anhand der Messergebnisse.

Nach der Anpassung aus Abb. 7.19 wäre für die Auslagerungszeit von 1000 h eine Oxidschichtdicke von ~ 225 nm zu erwarten. Das Experiment hat jedoch gezeigt, dass nach dieser Zeit die Ti₂AlN-Phase vollständig in Al₂O₃ und TiO₂ umgewandelt wurde. Es ist davon auszugehen, dass die Al-Verarmung ein kritisches Minimum erreicht hat, wodurch die MAX-Phase nicht mehr stabil ist und auch Ti vermehrt

oxidiert wird. Ein ähnliches Ergebnis wurde auch von W. Garkas in [147] erzielt. Darin wurde die Oxidationsbeständigkeit von Ti_2AlN -Beschichtungen auf Ni-basierten Superlegierungen (IN718) unter zyklischem Tempern unter Luftatmosphäre untersucht. Dabei wurde ab einer Auslagerungszeit von 200 h eine nahezu lineare Oxidationsrate festgestellt. Nach einer Auslagerungszeit von 500 h konnte mittels XRD keine Ti_2AlN -Phase mehr nachgewiesen werden.

Um den Einfluss der Kornorientierung auf die Oxidationsbeständigkeit zu untersuchen wurde von Xu et al. texturiertes Ti_3SiC_2 -Vollmaterial ausgelagert und zwei transversale Oberflächen betrachtet [45]. Dabei konnte festgestellt werden, dass ab ca. 1100°C die Oberfläche parallel zur c-Kristallachse eine deutlich geringere Massenzunahme aufweist als die bei einer transversalen Ausrichtung. Dies wird mit der schnellen Diffusion der A-Elemente entlang der Basalebenen erklärt, welche bei Kontakt mit Sauerstoff eine schützende Oxidschicht ausbilden. Wird der Nachschub der A-Elemente durch eine behinderte Diffusion gehemmt, bildet sich in diesem Fall mehrheitlich schnellwachsendes TiO_2 . Unterhalb von 1000°C konnte kein Einfluss der Textur festgestellt werden.

Mechanische Eigenschaften dünner Ti_2AlN -Schichten nach Auslagerung

Durch Nanoindentation an den ausgelagerten Ti_2AlN -Schichten konnte der Einfluss der thermisch gewachsenen Oxidschicht auf die mechanischen Eigenschaften der ursprünglichen Schicht untersucht werden. Zunächst konnte im Zuge der Ti_2AlN -Synthese ein signifikanter Anstieg der Eindringhärte und des reduzierten elastischen Eindringmoduls beobachtet werden. Dieser Anstieg lässt sich durch den Übergang von der amorphen bzw. nanokristallinen Ti/AlN -Multilagenstruktur hin zu einer dichten polykristallinen Ti_2AlN -Struktur erklären, wie dies bei der Synthese in Kap. 6.2 gezeigt werden konnte. Der Vergleich mit Literaturwerten für die Härte und dem Elastizitätsmodul von Ti_2AlN -Schichten, siehe Tab. 7.2 zeigt, dass für einkristalline $\text{Ti}_2\text{AlN}(0002)$ -Schichten von T. Joelsson et al. ähnliche Ergebnisse für die Härte und dem Elastizitätsmodul erzielt wurden. Dies spricht für die ausgeprägte kristalline Struktur der Schichten, welche in dieser Untersuchung verwendet wurden. Ti_2AlN -Vollmaterial hat eine Härte von 4,3 GPa, siehe hierzu auch Tab. 2.1. Dieser große Unterschied kann zum Einen durch den Hall-Petch-Effekt erklärt werden, welcher auf dem Prinzip der Kornfeinung basiert. Zum Anderen hat die verwendete Eindringtiefe über den *nanoindentation size effect*, siehe Kap. 3.2 S.42, einen nicht zu vernachlässigende Auswirkung auf die Messwerte. Diese können jedoch aufgrund fehlender Informationen nicht verglichen werden. Da die Werte aus Tab. 2.1 sich alle auf Vollmaterialproben beziehen sind in Tab. 7.2 Literaturwerte dünner Schichten zum Vergleich angegeben. Das Maximum der Härte konnte nach einer Auslagerung von 5 h bei 700°C erreicht werden. Vermutlich wurden in diesem Temperaturschritt Gitterbaufehler und Versetzungen reduziert. Mit einer weiter zunehmenden Auslagerungszeit kann beobachtet werden, dass die Härte und der Elastizitätsmodul tendenziell abnehmen. Aufgrund des nicht zu vernachlässigenden Fehlers ist diese Beobachtung nicht eindeutig. Da die Eindringtiefe des Indenters mit 100 nm

Tabelle 7.2: Vergleich der Härte (HIT) und des Elastizitätsmoduls mit Literaturwerten, welche an dünnen Schichten erzeugt wurden.

	HIT / GPa	EIT/(1-v _s ²) / GPa	Ref.
Ti ₂ AlN	16,6 ±2,1	223 ±17	Kap. 7.2.1
einkristallines Ti ₂ AlN(0002)	16,1 ±1,0	270 ±20	[19]
Ti-Al-N mit Ti ₂ AlN-Anteilen	18-24		[136]
kristallines Ti ₂ AlN(0002)	26,5 ±1,7	363 ±23	[150]
kristallines Ti ₂ AlN nach Tempern	11,8 ±7,4	182 ±105	[150]

in der Größenordnung der Oxidschichtdicke (max. 125 nm) liegt, ist anzunehmen, dass die Oxidschicht nur einen geringen Einfluss auf die Ergebnisse der Härte und dem Elastizitätsmodul der Ti₂AlN-Schicht hat. Durch die Ausbildung einer Al₂O₃-Schicht kommt es, wie zuvor gezeigt, zu einer Al-Verarmung der oxidnahen Ti₂AlN-Randschicht. Dieser Einfluss auf die Härte und dem Elastizitätsmodul wurde von Z. Zhang et al. in [150] untersucht. Dazu wurden kristalline Ti₂AlN(0002)-Schichten unter UHV-Bedingungen bei 900 °C getempert. Durch die Desorption von Al und später Ti wurde eine drastische Reduktion der Härte und des Elastizitätsmoduls registriert. In einem Ti₃AlC₂-Vollmaterial konnte dieses Verhalten von X. Li et al. in [152] jedoch nicht bestätigt werden. Nach einer Auslagerung bei 1200 °C für 360 h konnte zunächst eine Zunahme der Härte von (3,1 ± 0,2)GPa auf (6,9 ± 0,5)GPa festgestellt werden. Nach der Entfernung der ~ 11 µm dicken Al₂O₃-Schicht konnte der ursprüngliche Wert mit (2,7 ± 0,3)GPa im Rahmen der Fehlertoleranz wieder hergestellt werden.

Schichthaftung dünner Ti₂AlN-Schichten nach Auslagerung

Die Ergebnisse der Rockwell-Eindrücke zur Untersuchung der Schichthaftung haben ergeben, dass kein Abplatzen der thermisch gewachsenen Oxidschicht von der Ti₂AlN-Schicht stattgefunden hat. Dies ist für eine langfristige Schutzwirkung der Ti₂AlN-Schichten eine der grundlegenden Voraussetzungen. Grund für die gute Haftung des Oxids ist die geringe Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von α-Al₂O₃ mit $CTE(\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3) = 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ im Vergleich zu Ti₂AlN mit $CTE(\text{Ti}_2\text{AlN}) = 8,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (vgl. Tab.2.1). Dadurch werden nur sehr kleine Druckspannungen in die Oxidschicht eingebracht. Eine ähnlich geringe Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen der MAX-Phase und dem Oxid des A-Elements kann auch bei anderen Al-haltigen MAX-Phasen, wie Ti₂AlC, Ti₃AlC₂, V₂AlC, Ta₂AlC und Nb₂AlC gefunden werden [153].

Dennoch konnten bereits ab einer Auslagerungszeit von 5 h kleinflächige Delaminationen der Ti₂AlN-Schicht vom Substrat beobachtet werden. Diese werden bis zu einer Auslagerungszeit von 20 h von den radialen Rissen begrenzt. Erst ab einer Auslagerungszeit von 100 h treten die Delaminationen großflächig um den Eindruck herum auf. Mit Hilfe der FIB-Schnitte konnte festgestellt werden, dass bereits bei der

Synthese der Ti_2AlN -Phase Hohlräume zwischen dem Substrat und der Schicht entstehen. Deren flächenmäßige Ausdehnung nimmt mit zunehmender Auslagerungszeit zunächst zu. Der Grund für die Entstehung der Poren liegt vermutlich im Kirkendall-Effekt. Dieser Effekt beschreibt die Verschiebung einer Grenzfläche aufgrund unterschiedlich starker Diffusionsraten der zwei angrenzenden Materialien und führt zur Ausbildung der sogenannten Kirkendall-Poren. Dieser Effekt wird von Y. He et al. in [154] verwendet um in einer Ti-Al-Legierung Poren zu erzeugen. Dazu wurden Ti- und Al-Pulver zunächst gemischt und in einem zweiteiligen Temperprozess bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ für 60 min und bei $1300\text{ }^\circ\text{C}$ für 30 min gesintert. Durch das Tempern nahe des Al-Schmelzpunktes bilden sich Poren mit einer Größe von 2 - $50\text{ }\mu\text{m}$ aus. Da bei den ausgelagerten Schichtproben eine kombinierte Ti/Al-Haftschiicht verwendet wurde und der Temperschiitt in einem ähnlichen Temperaturbereich durchführt wurde ist eine Ausbildung von Kirkendall-Poren möglich. Bei der detaillierten Betrachtung der Poren, insbesondere der Porengröße, anhand der FIB-Schnitte ist festzustellen, dass die Höhe der Poren mit zunehmender Auslagerungszeit wieder abnimmt. Dies kann durch die Veränderung im Kontrast an der Grenzfläche durch die Entstehung einer neuen Zwischenschicht erklärt werden, welche den Raum der Poren teilweise ausfüllt. Doch durch die großflächige laterale Ausbreitung der Poren ist nach einer Auslagerungszeit von 100 h die Adhäsion der Ti_2AlN -Schicht derart geschwächt, dass ein großflächiges Schichtversagen durch den Rockwelltest zu beobachten ist. Die Analyse der Grenzfläche im delaminierten Bereich mit EDX und XPS legen nahe, dass die Ausbildung von Titancarbidene Hauptbestandteil dieser neuen Zwischenschicht sind. Der Ursprung des Kohlenstoffs lässt sich durch C-Ausscheidungen des ferritischen Stahls erklären, welcher nur eine sehr geringe Löslichkeit für C aufweist.

Der negative Einfluss der Kirkendall-Poren auf die Schichthftung ist auch bei der Analyse Ritze festzustellen. Die laterale Ausbreitung der Poren über 66% der Fläche führt bei der Probe, welche für 100 h ausgelagert wurde zu großen Abplatzern der Schicht. Ein negativer Einfluss der wachsenden Oxidschicht konnte auch an dieser Stelle nicht festgestellt werden.

Zusammenfassung: Kapitel 7

Zur Untersuchung der Oxidationsbeständigkeit der Ti₂AlN-Schichten auf ferritischen Stahlsubstraten wurden die Proben in einem Muffelofen unter Luftatmosphäre bei 700 °C ausgelagert. Bis zu einer Auslagerungszeit von 100 h konnten über Röntgen-Diffraktometrie nur marginale Veränderungen in der Phasenzusammensetzung festgestellt werden. Oberflächensensitive Analysen mittels Ramanspektroskopie deuten mit zunehmender Auslagerungsdauer auf ein Wachstum von α -Al₂O₃ an der Oberfläche hin. TiO₂ konnte weder in Form von Rutil noch als Anatas nachgewiesen werden. Die maximale Dicke des thermisch gewachsenen Oxids konnte durch die Aufnahme von XPS-Tiefenprofilen bestimmt werden und beträgt ca. 125 nm. Darunter wurde das Ti₂AlN mittels Ramanspektroskopie nachgewiesen.

Das beobachtete Wachstum der thermischen Oxidschicht konnte am besten durch ein Modell beschrieben werden, bei dem der Sauerstoff zunächst durch das dichte α -Al₂O₃ diffundieren muss, um an der Grenzfläche zum Ti₂AlN das Aluminium zu oxidieren. Die Oxidschichtdicke wächst dadurch mit einer Zeitabhängigkeit von $\propto t^{1/4}$. Dies bestätigt die Voraussetzung für eine gute Oxidationsbeständigkeit bei einer Temperatur von 700 °C bis zu einer Auslagerungszeit von 100 h. Eine Auslagerung bei 700 °C bis zu 1000 h deutet allerdings darauf hin, dass die starke Al-Verarmung im Ti₂AlN die Stabilität der Phase schwächt und poröses TiO₂ als Rutil gebildet wird. Der Vergleich zu Ergebnissen aus der Literatur, insbesondere von Ti₂AlN-Vollmaterialien zeigt, dass die starke Al-Verarmung in dünnen Schichten der limitierende Faktor der Oxidationsbeständigkeit ist.

Die Untersuchungen mittels Ritztests und Indentation der Proben, welche bis zu 100 h ausgelagert wurden ergaben, dass das thermische Oxid gut auf der Oberfläche haftet und die Härte sowie der elastische Eindringmodul nur geringfügig beeinflusst wird. Durch Rockwelleindrücke konnte jedoch eine zunehmend schlechtere Haftung des Ti₂AlN auf dem Substrat festgestellt werden. Speziell nach einer Auslagerung von 100 h wurden großflächige Abplatzer der gesamten Schicht in der Peripherie des Eindruckes festgestellt. Als Grund hierfür konnte die Entstehung von Kirkendall-Poren an der Grenzfläche zum Substrat identifiziert werden. Diese werden gebildet, wenn Bestandteile benachbarter Phasen unterschiedlich große Diffusionskoeffizienten im benachbarten Material aufweisen.

Eine Erhöhung der Auslagerungstemperatur auf 850 °C führte bereits nach 5 h zu einer Oxidation der gesamten Ti₂AlN-Schicht unter Ausbildung von schnellwachsendem Rutil.

8 Diffusionsverhalten in Ti₂AlN-Schichten

Da in einer Anwendung von Ti₂AlN als Schutzschicht auch eine Barrierewirkung gegenüber Wasserstoff bzw. anderer angrenzender Materialien von Bedeutung sein kann wurden Experimente zur Diffusion von Deuterium und Chrom durchgeführt. Deuterium repräsentiert ein Gas, welches über interstitielle Gitterplätze diffundiert, wohingegen Chrom vorwiegend substitutionellen Diffusionsmechanismen unterliegt. Für eine Untersuchung, welche die spezifische anisotrope MAX-Phasen-Struktur berücksichtigt wurden Schichtsysteme und Messprozesse entwickelt und aufgebaut. Die Details sind in den folgenden Kapiteln dargestellt.

8.1 Einfluss der DL-Dicke auf D₂-Permeation

Zur Untersuchung der D₂-Permeation aus der Gasphase durch eine mit Ti₂AlN beschichtete Probe, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Messapparatur aufgebaut, siehe Kapitel 5. Mithilfe dieses Prüfstands kann bei Analyse der Ionenströme im thermischen Gleichgewicht die Barrierewirkung der Schicht durch die Berechnung des Permeationsreduktionsfaktors (*PRF*) bestimmt werden.

Für die folgenden Ergebnisse wurden Ti₂AlN-Schichten auf dünnen ferritischen Stahlblechen (W.Nr. 1.4016) mit den Dimensionen aus Abb. 5.2 erzeugt. Die Schichten wurden über eine Ti/AlN-Multilagenabscheidung mit nachträglichem Tempern nach dem Prozess aus Tab. 6.1 synthetisiert. Um eine Rissbildung der Schichten möglichst zu verhindern wurde jedoch jeweils nur die Hälfte der in Tab. 6.3 angegebenen Doppellagen abgeschieden. Die Ti₂AlN-Phasenumwandlung wurde mit Hilfe der Ramanspektroskopie nachgewiesen. Um einen möglichen Einfluss der Textur auf die D₂-Permeabilität zu untersuchen, wurden Permeationsproben nach den bereits verwendeten Beschichtungsprozessen aus Kap. 6.2.4 beschichtet. Die darin erzeugten Proben zeigten eine Korrelation der Doppellagendicke gegenüber der Textur. Die Doppellagendicken mit 11, 20 und 34 nm/DL konnten im Rahmen der Messgenauigkeit reproduziert werden. Die resultierenden Schichtdicken betragen bei allen Proben (1000 ± 100)nm.

Weiterhin soll der Einfluss der thermischen Oxide auf die Permeation von D₂ untersucht werden. Alle präsentierten Ergebnisse wurden stets mit einer Spannung von 1200 V am Sekundärelektronenvervielfacher des QMS generiert.

Bei der Analyse der Schichtoberfläche mittels REM konnte festgestellt werden, dass

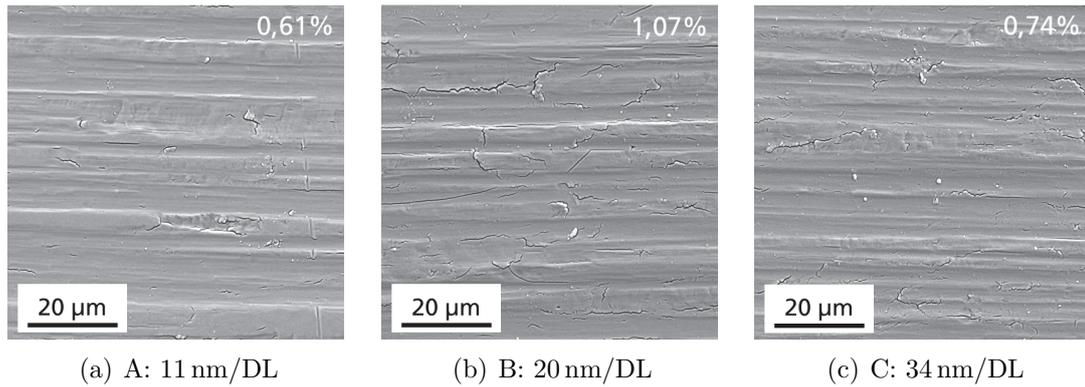


Abbildung 8.1: Die REM-Abbildungen der Oberflächen der Proben A, B, und C mit (a) 11 nm/DL, (b) 20 nm/DL und (c) 34 nm/DL zeigen trotz verringerter Schichtdicke feine Rissnetzwerke in der Ti_2AlN -Schicht. Der prozentuale Anteil der Risse an der Oberfläche ist in den Abbildungen aufgeführt.

trotz reduzierter Schichtdicke bei allen Proben Risse in der Schicht erzeugt wurden, siehe Abb. 8.1. Durch eine graphische Bildauswertung der REM-Abbildungen konnte der Flächenanteil der Risse an der Oberfläche im Zentrum der Permeationsprobe ermittelt werden. Ausgewertet wurde jeweils ein Bildausschnitt der Größe $115\ \mu\text{m} \times 78\ \mu\text{m}$. Die prozentualen Werte sind in Abb. 8.1 aufgeführt. Eine Korrelation mit der Doppellagendicke ist dabei nicht festzustellen.

Die Untersuchung der D_2 -Ionenströme in Abhängigkeit der Temperatur wurden nach der Messmethode aus Kap. 5.2.1 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 8.2 graphisch dargestellt. Zum Vergleich wurde zusätzlich ein unbeschichtetes Substratblech untersucht. Die Symbole bezeichnen die Datenpunkte unterschiedlicher Messreihen, wobei die Anpassung stets über alle Messreihen einer Probe gemacht wurde. Es ist zu erkennen, dass die Ergebnisse der Proben mit unterschiedlicher Doppellagendicke nur eine geringe Differenz in den Ionenströmen aufweisen. Die Ergebnisse der berechneten Permeationsreduktionsfaktoren bei einer Temperatur von $200\ ^\circ\text{C}$ sind in Tab. 8.1 dargestellt. Die größte Fehlerquelle bei dieser Analyse besteht in der Mes-

Tabelle 8.1: D_2 -Ionenströme ($\text{IC}(\text{D}_2)$) und daraus berechnete Permeationsreduktionsfaktoren (PRF) der Ergebnisse aus Abb. 8.2 bei einer Temperatur von $200\ ^\circ\text{C}$.

Probe	DL-Dicke / nm/DL	Rissanteil / %	$\text{IC}(\text{D}_2) / \text{A}$	PRF
Substrat			$1,87 \cdot 10^{-10}$	
A	11	0,61	$3,77 \cdot 10^{-11}$	5,0
B	20	1,07	$5,35 \cdot 10^{-11}$	3,5
C	34	0,74	$2,91 \cdot 10^{-11}$	6,4

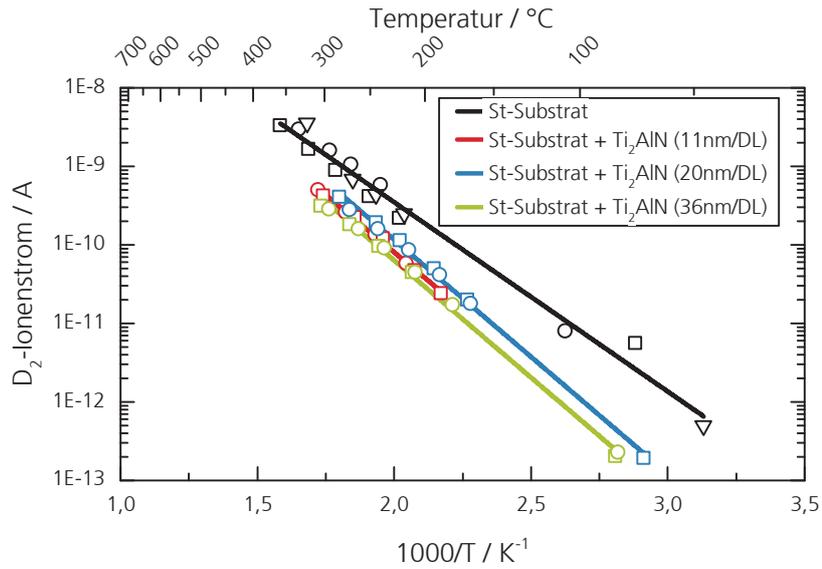


Abbildung 8.2: Darstellung der D₂-Ionenströme des unbeschichteten Substratwerkstoffes, Ti₂AlN-Schicht und einer Ti₂AlN/TGO-Schicht auf dem gleichen Substrat.

sung der Temperatur durch die Infrarotkamera, da für jede Probe der Emissionskoeffizient zunächst ermittelt werden muss. Der Fehler kann mit ± 10 K abgeschätzt werden, ist jedoch zugunsten der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

8.2 Einfluss der TGOs auf D_2 -Permeation

Zur Untersuchung des Einflusses eines thermisch gewachsenen Oxids auf die Permeation von D_2 wurden zwei Proben analysiert, welche in einem Beschichtungsprozess erzeugt wurden. Dabei wurden die Zeiten t_1 und t_2 so gewählt, dass die Ti/AlN -Doppellagendicke 20 nm/DL betrug. Die gesamte Schichtdicke betrug nach der Synthese $1,9 \mu\text{m}$. Eine dieser Ti_2AlN -Diffusionsproben wurde anschließend in einem Muffelofen für 20 h bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgelagert um eine thermische Oxidschicht zu erzeugen.

Die Oberfläche wurde vor den Permeationsmessungen mittels REM-Abbildungen analysiert. In Abb. 8.3(a) ist zu erkennen, dass bereits nach der Synthese, wie zuvor in Kap. 8.1 Risse in der Schicht vorlagen. In (b) ist die Oberfläche nach der Auslagerung dargestellt. Darin ist zu erkennen, dass durch die Auslagerung auf der

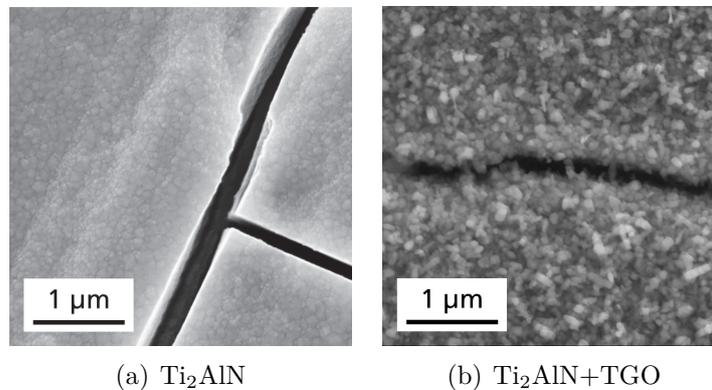


Abbildung 8.3: Die REM-Abbildungen der Oberflächen zeigen (a) Risse in der Ti_2AlN -Schicht und (b) ein thermisch gewachsenes Oxid nach der Auslagerung der Ti_2AlN -Probe bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ für 20 h .

Oberfläche thermische Oxide aufwuchsen, welche die Breite der Risse in der Ti_2AlN -Schicht stark verringern und eventuell verschließen.

Die Proben aus den Abb. 8.3 wurden anschließend im Permeationsprüfstand hinsichtlich ihrer D_2 -Permeabilität untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 8.4 dargestellt. Die Datenpunkte einer Farbe wurden jeweils an einer Probe ermittelt, wohingegen die unterschiedlichen Symbole unterschiedlichen Messreihen zuzuordnen sind. Durch die graphische Darstellung im Arrhenius-Plot kann festgestellt werden, dass eine Ti_2AlN -Beschichtung den Ionenstrom im Vergleich zum unbeschichteten Substrat verringert. Nach dem Aufwachsen einer Oxidschicht kann zudem eine weitere Verringerung des Permeationsstroms beobachtet werden. Anhand der Ionenströme für D_2 können die Permeationsreduktionsfaktoren ermittelt werden. Dafür wurden die Werte des Fits bei einer Temperatur von $300 \text{ }^\circ\text{C}$ verwendet. Die Ergebnisse sind in Tab. 8.2 dargestellt. Es kann festgestellt werden, dass eine Ti_2AlN -Beschichtung die Permeation um einen Faktor von $PRF = 45$ verringert. Nach der Auslagerung

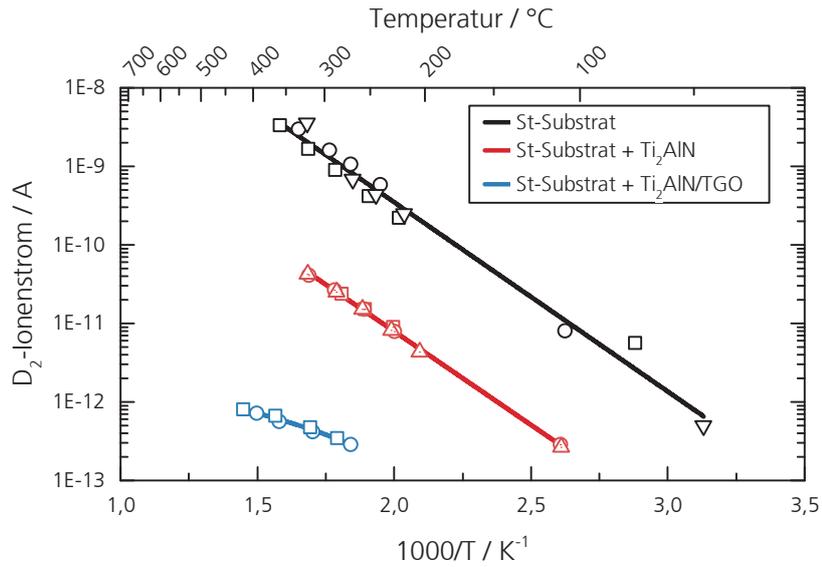


Abbildung 8.4: Darstellung der D₂-Ionenströme des unbeschichteten Substratwerkstoffes, Ti₂AlN-Schicht und einer Ti₂AlN/TGO-Schicht auf dem gleichen Substrat.

und der Ausbildung von TGOs ist eine weitere Reduktion der D₂-Permeation um $PRF = 3714$ gegenüber dem unbeschichteten Stahlsubstrat festzustellen.

Tabelle 8.2: D₂-Ionenströme (IC(D₂)) und Permeationsreduktionsfaktoren (PRF) der Proben aus Abb. 8.4 bei einer Temperatur von 300 °C.

Probe	IC(D ₂) / A	PRF
Substrat	$1,45 \cdot 10^{-9}$	
Substrat+Ti ₂ AlN	$3,22 \cdot 10^{-11}$	45
Substrat+Ti ₂ AlN/TGO	$3,90 \cdot 10^{-13}$	3714

8.3 Substitutionelle Diffusion von Cr in Ti_2AlN -Schichten

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse zu den Untersuchungen der substitutionellen Diffusion von Chrom in Ti_2AlN -Schichten präsentiert. Damit die Diffusion in den texturierten Schichten sowohl in der *in-plane*- (parallel zur Oberfläche) als auch in der *out-of-plane*- Diffusionsrichtung getrennt analysiert werden können, wurden zwei unterschiedliche Schichtsysteme entwickelt. Diese werden im folgenden Kapitel erläutert.

8.3.1 Probendesign

Damit die Anisotropie der Diffusion von Cr in texturierten Ti_2AlN -Schichten untersucht werden kann, wurden zwei $\text{Ti}_2\text{AlN}/\text{Cr}$ -Schichtsysteme entwickelt, siehe Abb. 8.5. In beiden Schichtsysteme wurde der gleiche Prozess, nach Tab. 6.1, für

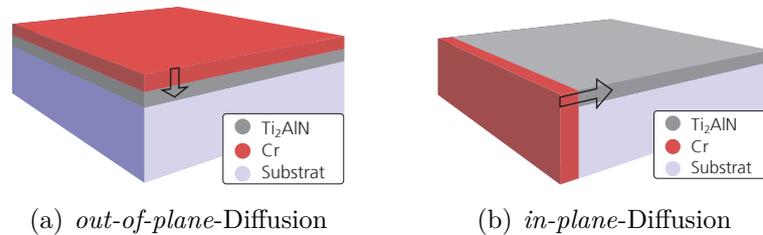


Abbildung 8.5: Schichtsysteme für die Untersuchungen zur Diffusion von Cr in Ti_2AlN in Abhängigkeit der Diffusionsrichtung.

die Ti_2AlN -Schicht verwendet. Die Ti/AlN -Multilage wurde auf einer AlO_x Haftschicht mit einer Doppellagendicke von ca. 20 nm abgeschieden. Die resultierende Schichtdicke betrug jeweils $1,8\ \mu\text{m}$. Der Unterschied beider Proben liegt lediglich im Substrat. Um für die Untersuchung aus (a) eine möglichst glatte Oberfläche zu erhalten, wurde ein $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Substrat verwendet, wohingegen auf Grund weiterer Bearbeitungsschritte in (b) ein polykristallines Al_2O_3 -Substrat verwendet wurde. Für das System aus (a) wurde die synthetisierte Ti_2AlN -Schicht mit einer ca. $1,7\ \mu\text{m}$ dicken Cr-Schicht in einem separaten Abscheideprozess überbeschichtet, nachdem die Oberfläche im Ar-Plasma unter Einsatz einer Bias-Spannung von Verunreinigungen befreit wurde. Zuletzt wurden diese Proben bei $700\ ^\circ\text{C}$ im Vakuum bei $p \approx 10^{-4}$ mbar ausgelagert um eine Interdiffusion der Schichten zu ermöglichen. Damit eine definierte Stirnseite, wie in (b) dargestellt, mit Cr beschichtet werden kann, muss zuvor ein metallographischer Schliff einer senkrecht eingebetteten Probe angefertigt werden. Nach einer Reinigung wurde die eingebettete Probe mit der präparierten Stirnseite flächig mit Cr beschichtet und anschließend mittels Aceton im Ultraschallbad aus der Einbettmasse herausgelöst. Wie zuvor bei der Probe aus (a)

wurde diese Probe im Vakuum ausgelagert. Für die Präparation eines Querschnitts wurde diese Probe erneut senkrecht zur vorigen präparierten Stirnseite eingebettet. Nach der Anfertigung eines Schiffs kann die Diffusion von Cr entlang der Schicht im REM mittels EDX analysiert werden.

Die Schichten dieser Untersuchung entstammen derselben Beschichtungscharge, wie die der Untersuchung zum Einfluss der Doppellagendicke aus Kap. 6.2.4.

8.3.2 Ergebnisse zur Cr-Diffusion

Die Proben wurden zunächst für 10 h bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum ausgelagert. Die Auswertung der Proben erfolgte mit dem REM und EDX anhand der Betrachtung von Bruchkanten oder metallographischen Schriffen senkrecht zur Diffusionsrichtung. In Abb. 8.6 sind die Bruchkanten der Proben dargestellt, welche die *out-of-plane* - Diffusionsrichtung betrachten. In (a) ist die Bruchkante einer Referenzprobe dargestellt, an welcher keine Auslagerung durchgeführt wurde. Die Lage der Ti_2AlN -Schicht und die darüberliegende Cr-Schicht sind deutlich voneinander zu trennen. Die Mikrostruktur der Ti_2AlN -Schicht zeigt das dichte polykristalline Gefüge, wie es bereits in Kapitel 6 beschrieben wurde. Die darüber liegende Cr-Schicht zeigt im Gegensatz

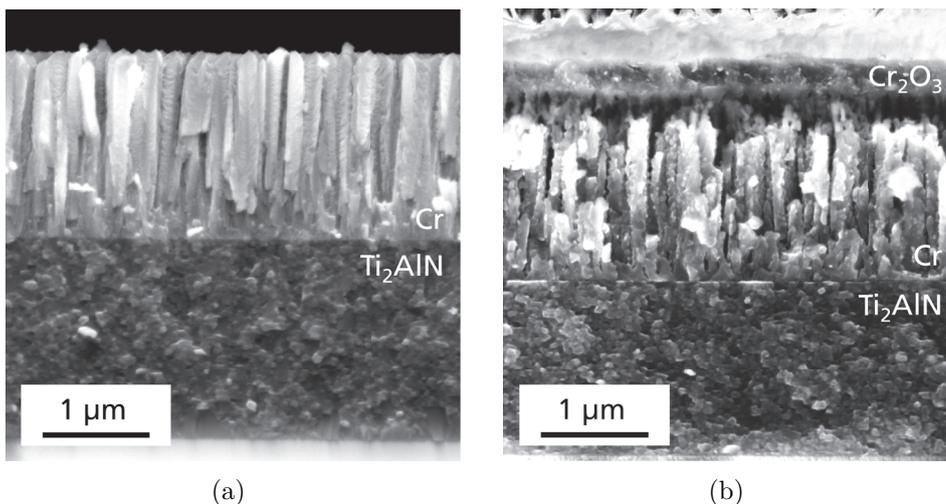


Abbildung 8.6: REM-Abbildungen der *out-of-plane* - Schichtsysteme zur Untersuchung der Cr-Diffusion. (a) Cr auf Ti_2AlN Referenz ohne Auslagerung, (b) Cr auf Ti_2AlN nach 10 h, $700\text{ }^\circ\text{C}$

zur Ti_2AlN -Schicht die typische kolumnare Struktur, wie sie üblicherweise bei PVD-Schichten auftritt.

In (b) ist eine REM-Abbildung dieses Schichtsystems nach der Auslagerung dargestellt. Beobachtet wird das Wachstum einer neuen Oberflächenschicht, welche durch die Ausbildung von Kristalliten die Entstehung von Chromoxiden nahelegt. Darunter kann die Cr-Schicht erkannt werden, welche durch den Temperatureinfluss

eine poröse Morphologie aufweist. An der Grenzfläche von $\text{Cr}/\text{Ti}_2\text{AlN}$ kann keine Veränderung erkannt werden. Weder eine Interdiffusion beider Schichten, noch die Ausbildung einer neuen Phase können anhand der REM-Abbildung festgestellt werden. Um die Zusammensetzung entlang der Bruchkante zu untersuchen wurden EDX-linescans beider Proben aus Abb. 8.6 durchgeführt. Diese sind in Abb. 8.7 dargestellt. Zunächst ist in (a) zu erkennen, dass bereits mit der Abscheidung von $\text{Cr} \sim 30 \text{ at}\% \text{ O}_2$ in die Schicht miteingebracht wird. Der hohe Al-Anteil an der Oberfläche kann durch den angrenzenden Probenhalter aus Aluminium erklärt werden. Die Ti_2AlN -Schicht zeigt im Rahmen der Messgenauigkeit die übliche 2:1:1 Zusammensetzung von $\text{Ti}:\text{Al}:\text{N}$. Darunter kann das Al_2O_3 beobachtet werden. Die laterale Ausdehnung der Anregungsbirne limitiert die Schärfe der Grenzfläche bei einer Beschleunigungsspannung von 10 kV auf $\sim 200 \text{ nm}$. Diese Breite ist in den EDX-linescans jeweils als grauer Bereich dargestellt.

In Abb. 8.7(b) ist das Ergebnis der für 10 h bei 700°C ausgelagerten Probe dargestellt. Wie zuvor kann an der Oberfläche das Al des Probenhalters detektiert werden. Darunter ist die starke Oxidation der oberflächennahen Cr-Schicht zu beobachten, welches vermutlich in zwei unterschiedlichen Stöchiometrien vorliegt. Ab einer Tiefe von etwa $1,2 \mu\text{m}$ weist die Cr-Schicht wieder die ursprüngliche Zusammensetzung auf. An der Grenzfläche $\text{Cr}/\text{Ti}_2\text{AlN}$ ist ein lokales Maximum des O_2 -Signals dargestellt. Dies geht einher mit dem Absinken des Al-Gehaltes der Ti_2AlN -Schicht. Eine Ausbildung von Al_2O_3 an der Grenzfläche scheint daher naheliegend. Im Vergleich beider Tiefenprofile lässt sich zunächst keine Vergrößerung der Grenzfläche beobachten und der Anteil von Cr fällt auch nach der Auslagerung hinter dem schraffierten Bereich unter $5 \text{ at}\%$ ab. Es kann somit bei vorliegender Auflösung der Grenzfläche keine Interdiffusion beider Schichten festgestellt werden.

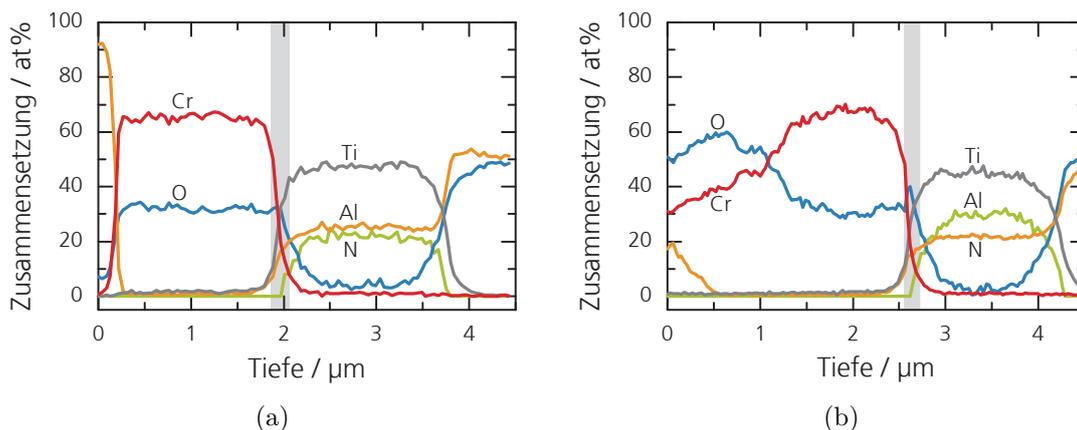


Abbildung 8.7: EDX-linescan durch den Schichtstapel zur Untersuchung der Cr-Diffusion. (a) Cr auf Ti_2AlN as-deposited, (b) Cr auf Ti_2AlN nach 10h, 700°C

Bei der Untersuchung zur Cr-Diffusion parallel zu den Basalebene(n) wurde das Schichtsystem aus Abb. 8.5(b) verwendet. Der eingebettete metallographische Schliff der ausgelagerten Probe ist in der REM-Abbildung in Abb. 8.8 oben links zu sehen. In dieser Abbildung ist zu erkennen, dass durch den ersten Schliff die Stirnseite der Ti₂AlN-Schicht abgerundet wurde. Dieser Kantenrundungseffekt ist typischerweise zu beobachten, wenn die Härte des Substrats größer ist als die der Schicht und der Einbettmasse. Weiterhin kann wiederum eine Oxidation der Cr-Schicht vermutet werden. Für eine detaillierte Aussage über die Elementverteilung machen zu können wurde von dieser Probe ein EDX-mapping durchgeführt. Dies ist in den weiteren Abbildungen aus Abb. 8.8 dargestellt. Anhand der Intensitätsverteilung der einzel-

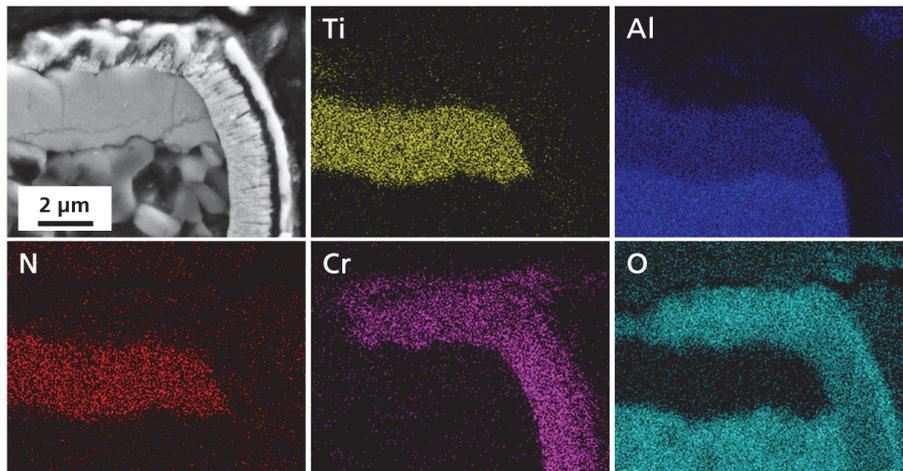


Abbildung 8.8: EDX-mapping am metallographischen Schliff zur Untersuchung der Cr-Diffusion parallel zu den Ti₂AlN-Basalebene(n).

nen Elemente kann beobachtet werden, dass das Cr bei der Überbeschichtung in den Spalt zwischen Ti₂AlN und der Einbettmasse eingedrungen sein muss. Denn Cr und O₂ kann ebenso am Rand der Oberfläche der Ti₂AlN-Schicht detektiert werden. Dennoch kann an der Grenzfläche senkrecht zur Oberfläche keine Interdiffusion festgestellt werden. Gerade im Vergleich zur O₂-Verteilung erscheint die Verteilung von Cr an der Grenzfläche deutlich definierter.

8.4 Diskussion und Zusammenfassung

In diesem Kapitel erfolgt zunächst eine Diskussion der Ergebnisse aus den Experimenten zur Permeation von Deuterium durch beschichtete Membranen mit Ti_2AlN . Anschließend werden die Ergebnisse der Chrom-Diffusion in Ti_2AlN betrachtet. Abschließend werden die Ergebnisse zusammengefasst.

D₂-Permeation durch Ti_2AlN -Schichten

Ziel dieser Untersuchung war die experimentelle Überprüfung der stark gehemmten H_2 -Diffusion senkrecht zu den Basalebene, wie dies zuvor von F. Colonna et al. in [93] beschrieben wurde. Eine Schichtabscheidung mit denselben Abscheidparametern wie in Kap. 6.2.4 sollte zunächst zu einer unterschiedlich starken Ausbildung der $\{000\ell\}$ -Textur der Ti_2AlN -Schicht führen. Lediglich das Substratmaterial wurde hinsichtlich der Permeationsexperimente verändert.

Bei der Untersuchung zum Einfluss der Ti/AlN -Doppellagendicke auf den D_2 -Permeationsstrom konnte bei allen hergestellten Proben eine Verringerung desselben festgestellt werden. Die ermittelten PRF sind jedoch mit 3,5 – 6,4 bei einer Temperatur von 200 °C relativ gering und liegen dicht beieinander.

Eine direkte Abhängigkeit der D_2 -Ionenströme zur Ti/AlN -Doppellagendicke, konnte an dieser Stelle jedoch nicht festgestellt werden. Da jedoch alle erzeugten Schichten trotz einer relativ geringen Schichtdicke von $\sim 1 \mu\text{m}$ Rissnetzwerke aufweisen können diese als Defekte die Ursache für unterschiedlich starke Permeation sein. Eine graphische Auswertung des Rissanteils der Oberfläche ergab, dass diese 0,61 – 1,07% der Oberfläche bedecken.

Die Schicht der Probe B hat mit 1,07% den flächenmäßig größten Anteil an Rissen. Dies kann vermutlich in dem geringen PRF von 3,5 in Verbindung gebracht werden. Dennoch muss erwähnt werden, dass bei einer Betrachtung der Fehler die Messung der Temperatur mit $\Delta T = \pm 10 \text{ K}$ die Trennung der Ergebnisse nicht mehr eindeutig zulässt.

Es ist anzunehmen, dass bei den untersuchten Proben die Permeation von D_2 zunächst über die Risse und die Korngrenzen erfolgt. Somit ist der Einfluss einer Textur auf die Permeation nur als gering anzusehen. Bei der Untersuchung zum Einfluss der TGO auf Ti_2AlN in Kap. 8.2 wurde eine Ti_2AlN -Schicht mit einer Schichtdicke von 1,9 μm analysiert. Auch hier konnten Risse in der Schicht beobachtet werden. Dennoch betrug der $PRF = 44$ bei einer Temperatur von 200 °C.

Experimentelle Untersuchungen der PRF an MAX-Phasen-Schichten sind bisher nicht dokumentiert, wodurch kein direkter Vergleich möglich ist. Lediglich C. Tang et al. beschrieben in [94] Cr_2AlC und Ti_2AlC als effektive Diffusionsbarriere gegenüber H_2 nach der Bestimmung der H_2 -Aufnahme mittels Neutronenradiographie. Die Dicke dieser Schichten betrug $\sim 5 \mu\text{m}$. Zudem konnte eine weitere Verringerung der H_2 -Aufnahme nach einem vorherigen Oxidationsschritt (350 °C für 4 h) festgestellt werden.

Einfluss der TGO auf D₂-Permeation durch Ti₂AlN-Schichten

Wie in Kapitel 7 gezeigt werden konnte, bildet Ti₂AlN bei einer Auslagerung an Luft α -Al₂O₃ mit einer Korund-Struktur an der Oberfläche. Dieses ist bekannt für eine gute Barrierewirkung gegenüber H₂. In [115] konnte beispielsweise durch D. Levchuk et al. gezeigt werden, dass durch die Beschichtung von Pd/Ag-Substraten mit 1 μ m α -Al₂O₃ mittels gefiltertem Arc-PVD die Permeation von D₂ um drei Größenordnungen verringert werden kann.

Nach der Auslagerung der Ti₂AlN-Schicht bei 700 °C für 20 h konnte in den REM-Abbildungen zunächst das Aufwachsen eines thermischen Oxids beobachtet werden. Dabei kann eine Heilung der Risse angenommen werden, welche in der REM-Abbildung zu beobachten ist. Diese Selbstheilung wurde zuvor unter anderem von H.J. Yang et al. in [155] am Beispiel von Cr₂AlC beschrieben. Dabei konnten Schädigungen mit einem Durchmesser von \sim 3 μ m an zuvor oxidierten Proben durch eine erneute Auslagerung geschlossen werden.

Dieser weitere Auslagerungsschritt führte bei der Untersuchung der Permeation von D₂ zu einer weiteren Verringerung des Permeationsstrom von knapp zwei Größenordnungen im Vergleich zur einfachen Ti₂AlN Beschichtung. Insgesamt konnte im Vergleich zum unbeschichteten Substrat ein *PRF* von 3714 erreicht werden.

Die in der Literatur beschriebenen Barrierschichten, bestehend aus Al-Cr-O, erreichten bei einem vergleichbaren Prüfstand einen *PRF* von 2000 bis 3500 bei einer Temperatur von 700 °C [156]. Höhere Reduktionen in der Permeation von rund vier Größenordnungen sind hauptsächlich von relativ dicken Aluminiumoxidschichten bekannt, welche durch eine Aluminisierung auf der Stahloberfläche erzeugt wurden [157].

Substitutionelle Cr-Diffusion in Ti₂AlN-Schichten

Für eine Untersuchung der Anisotropie der substitutionellen Diffusion mussten spezielle Schichtsysteme entwickelt werden, um eine Trennung der Diffusionsrichtungen zu ermöglichen. Wohingegen die Untersuchung einer *out-of-plane*-Diffusion lediglich einen weiteren Abscheideschritt der Diffusionsschicht benötigt, ist die Präparation eines Schichtstapels zur Untersuchung der *in-plane*-Diffusion aufwendiger und fehleranfälliger. Speziell bei der Präparation des ersten Schliffes muss darauf geachtet werden, dass kein Randspalt zwischen der Schicht und der Einbettmasse erzeugt wird. Ein Eindringen der diffundierenden Spezies in diesen Randspalt stört die Trennung der Diffusionsrichtungen.

Bei der Charakterisierung der nachträglich aufgebrachtten Cr-Schichten wurde festgestellt, dass diese eine starke kolumnare Struktur aufweisen und mit \sim 30 at% relativ viel Sauerstoff beinhalten. Dies kann die Diffusivität von Cr durch die Bildung stabiler Oxide beeinträchtigen. Eine weitere Oxidation der Cr-Schicht mit dem Tempern ist in den REM-Aufnahmen und EDX-Tiefenprofilen deutlich zu erkennen. Dennoch konnten bei einem Tempersschritt der Schichtsysteme bei 700 °C für 10 h weder bei der *out-of-plane* noch bei der *in-plane*-Diffusion eine Interdiffusion festgestellt werden. Da die Diffusion von Cr in Ti₂AlN gleichbedeutend mit der Diffusion

von Leerstellen im Ti₂AlN-Gitter ist kann diese mit der Selbstdiffusion in Ti₂AlN nach [137] beschrieben werden. Der darin bestimmte effektive Diffusionskoeffizient von $D = 2,82 \cdot 10^{-4} \exp(-224 \cdot 10^3/RT)$ ist zudem in der gleichen Größenordnung wie der der Selbstdiffusion von Cr [158]. Diese Diffusionskoeffizienten ermöglichen die Berechnung erwartbarer Diffusionslängen von Cr in Ti₂AlN bei einem Temper-schritt von 10 h bei 700 °C von $x \approx 31$ nm. Diese Längenskala kann mittels EDX-Tiefenprofilen nicht aufgelöst werden. Da eine Untersuchung bei höheren Tempera-turen aufgrund von Phasenumwandlungen nicht möglich ist, muss das Tempern für Zeiten $t > 500$ h erfolgen um eine Diffusionslänge von 200 – 300 nm zu erreichen. Zeiten > 10 h können jedoch mit dem verwendeten Heizer nicht realisiert werden. Zudem muss für längere Tempersschritt die Oxidationsstabilität der Cr-Schicht ge-währleistet sein.

Zusammenfassung: Kapitel 8

Im Rahmen der Arbeit wurde ein Wasserstoff-Permeationsprüfstand aufgebaut, welcher die Untersuchung der Wasserstoffdiffusion im Membranmaterial ermöglicht. Darüber hinaus kann der Einfluss einer Beschichtung durch die Bestimmung von Permeationsreduktionsfaktoren analysiert werden. Der Prüfstand, welcher in Kapitel 5 detailliert beschrieben ist, besteht aus zwei Vakuumkammern, die über eine Membran getrennt werden. Tritt der Wasserstoff auf der Membranrückseite wieder aus kann dieser im Massenspektrometer detektiert werden. Da leichter Wasserstoff (^1H) im Massenspektrum einen relativ hohen Untergrund aufwies, wurde in den Untersuchungen Deuterium (^2H bzw. D) als Permeat verwendet.

Mithilfe dieses Prüfstandes konnten die Ti_2AlN -Schichten hinsichtlich ihrer Wasserstoffbarrierewirkung untersucht werden. Dazu wurden die D_2 -Permeationsströme von beschichteten mit unbeschichteten Stahlsubstraten verglichen. Alle analysierten Ti_2AlN -Schichten mit Doppellagedicken zwischen 11 nm und 34 nm zeigten eine signifikante Reduktion des D_2 -Permeationsstroms mit Permeationsreduktionsfaktoren von 5 bis 45. Eine direkte Korrelation zwischen der Doppellagedicke und der Permeationsreduktion konnte aufgrund ausgedehnter Rissnetzwerke in den Schichten nicht nachgewiesen werden. Es ist davon auszugehen, dass die Korngrenzen und Rissnetzwerke einen größeren Einfluss auf die Permeation haben als die $\{000\ell\}$ -Texturierungen der Schichten.

In einer weiteren Untersuchung konnte gezeigt werden, dass der Einfluss von thermisch gewachsenem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ auf der Oberfläche der Schicht zu einer drastischen Verringerung der Permeation von Wasserstoff führt. Das dichte $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ führte zu einer Steigerung der Permeationsreduktion von 45 auf ca. 3700. Die Ursache für diese starke Reduzierung der Permeation liegt im Ausheilen der Rissnetzwerke durch die Bildung von Al_2O_3 und der schlechten Permeabilität von Wasserstoff in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Für Untersuchungen zur Diffusion von Cr in Ti_2AlN wurde ein Schichtsystem entwickelt, welches die Analyse der Diffusion in der Schicht parallel zur Oberfläche ermöglicht. Bei $\{000\ell\}$ -texturierten Ti_2AlN -Schichten kann dadurch die Diffusion parallel zu den Basalebenen untersucht werden. Im Rahmen der angewandten Auslagerungstemperaturen und -zeiten konnte jedoch weder parallel noch senkrecht zu den Basalebenen eine Interdiffusion beobachtet werden.

9 Fazit und Ausblick

Die Anwendung von MAX-Phasen als Schutzschichten wird in der Literatur seit ca. 20 Jahren diskutiert, dennoch haben diese Materialien bisher keinen breiten industriellen Einsatz erfahren. Im Folgenden sollen, auf Grundlage der in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse, die Möglichkeiten und Limitierungen einer Ti_2AlN -Schutzschicht für konkrete Anwendungsbereiche, wie z.B. als Schutzschicht für Interkonnektoren von SOFC-Brennstoffzellen, erörtert und ein Ausblick auf weitere notwendige Entwicklungsschritte der Schutzschicht gegeben werden.

Für die Verwendung von MAX-Phasen als Schutzschicht für tribologisch und andere mechanisch beanspruchte Oberflächen, wie z.B. elektrische Schleifkontakte, ist eine gute Adhäsion auf dem zu schützenden Substrat grundlegende Voraussetzung. Denn nur wenn die chemische Anbindung der Schicht an das Substrat stärker ist als die thermisch induzierten Schichtspannungen oder die aufgetragenen Scherkräfte, kann ein vorzeitiges Versagen durch Abplatzen oder Rissbildung der Schicht verhindert werden.

Bei der Synthese von Ti_2AlN wurden im Rahmen dieser Arbeit meist Rissnetzwerke detektiert, welche auf Zugspannungen hinweisen, die durch den Temperschnitt eingebracht werden. Durch die Variation der Haftschiicht konnte die Dichte der Rissnetzwerke zwar verringert, jedoch nicht gänzlich unterbunden werden. Mit AlO_x wurde schlussendlich eine Zwischenschicht verwendet, welche die geringste Rissdichte aufwies. Für relativ dünne Ti_2AlN -Schichten mit ca. $1\ \mu\text{m}$ Schichtdicke konnte so die Ausbildung eines Rissnetzwerkes meist verhindert werden. Bei Schichten mit Schichtdicken $> 2\ \mu\text{m}$ hingegen musste die Multilagenabscheidung mit nachfolgendem Tempern in zwei Prozessschritten durchgeführt werden, um eine Rissbildung zu verhindern.

Im Vorfeld der Untersuchungen wurde von Cr als Haftschiicht abgesehen, um in einer potentiellen Anwendung, der SOFC, keine Chromvergiftung der Kathode hervorzurufen. Diese Befürchtung mag jedoch auf Grundlage der erzielten Ergebnisse zur Diffusion von Cr in Ti_2AlN unbegründet erscheinen. Vielmehr erscheint Cr aufgrund der sowohl guten Oxidationsbeständigkeit als auch der schlechten Löslichkeit in Ti_2AlN bei gleichzeitig guter Haftung auf Stahl als vielversprechende Haftvermittlerschiicht und sollte daher in weiteren Experimenten untersucht werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Reduktion der Rissausbildung in der Schicht besteht durch eine angepasste Heizrate beim Tempern auf $700\ ^\circ\text{C}$. Denn durch die Verwendung einer Heizrate von $10\ \text{K}/\text{min}$ konnte bei der Analyse mittel DSC zwischen 200 und $550\ ^\circ\text{C}$ eine exotherme Reaktion beobachtet werden. Entstehen in diesem

Temperaturbereich Reaktionsprodukte mit einer größeren Differenz im thermischen Ausdehnungskoeffizienten kann dies zur Ausbildung von Rissnetzwerken beim Tempern führen.

Spätere Untersuchungen ergaben zudem, dass eine Ausbildung von Kirkendall-Poren bereits während der Synthese an der Grenzfläche zwischen der Haftschrift und dem Stahlsubstrat stattfindet. Die laterale Ausdehnung dieser Poren nahm an der Grenzfläche mit einer zusätzlichen Auslagerung bei 700 °C weiter zu. Die verminderte Adhäsion konnte speziell durch Analysen mit dem Rockwellindenter und Ritztests festgestellt werden. Die Ursache zur Ausbildung von Kirkendall-Poren sollte in weiterführenden Experimenten untersucht werden. Unter Umständen kann jedoch auch hierbei durch eine Anpassung der Haftschrift, z.B. durch Cr, die Ausbildung unterbunden werden.

Um in weiteren möglichen Anwendungen die anisotropen mechanischen, elektrischen und diffusiven Eigenschaften der MAX-Phasen auszunutzen, muss bei einer Synthese mittels PVD mit der Abscheidung die Mikrostruktur eingestellt werden. Diese wird maßgeblich bestimmt durch die Korngröße und die Textur der Schicht.

In dieser Arbeit konnte bei der Multilagensynthese von Ti_2AlN festgestellt werden, dass durch die Variation der Ti/AlN-Doppellagendicke der $\{000\ell\}$ -Texturgrad eingestellt werden kann. Da bei diesem Prozess die kristalline Struktur des Substrates keinen Einfluss auf die Orientierung hat, kann dieser Prozess auch auf polykristallinen Substraten, wie z.B. ferritischem Stahl, Anwendung finden. Um den Zusammenhang des Texturgrades zur Doppellagendicke vollständig zu verstehen, sollten in zukünftigen Experimenten weitere Prozess- und Schichteigenschaften betrachtet werden. Dabei sollten insbesondere die Substrattemperatur, die Mikrostrukturen und Gitterorientierungen der Ti- und AlN-Einzellagen sowie die Stöchiometrien in die Analyse miteinbezogen werden. Untersuchungen zur Dünnschichtsynthese von MAX-Phasen in Hinblick auf die Limitierungen der Kristallinität auf polykristallinen Substraten, erscheinen durch die erzielten Ergebnisse äußerst vielversprechend. Die Synthese möglichst kristalliner Schichten auf polykristallinen Substraten erfordert jedoch eine möglichst geringe Differenz im thermischen Ausdehnungskoeffizienten, eine zuverlässige Haftschrift, welche zugleich als Diffusionsbarriere fungiert, sowie eine heteroepitaktische Abscheidung der Ti/AlN-Multilagen. Die Vermutung liegt nahe, dass die frühe Phase der Ti_2AlN -Keimbildung an der Grenzfläche eine entscheidende Rolle bei der Ausbildung der Textur spielt. Diese kann jedoch nur mit hochauflösenden Charakterisierungsmethoden, wie Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) oder tomographischer Atomsonde (TAP), analysiert werden.

Da auch andere MAX-Phasen-Schichten, wie Ti_2AlC oder Cr_2AlC bereits erfolgreich über eine PVD-Multilagenabscheidung mit nachfolgendem Tempern synthetisiert werden konnten, sollte auch für diese eine Untersuchung zur Korrelation des Texturgrads mit der Doppellagendicke durchgeführt werden. Dadurch wird es möglich sein verallgemeinerte Modelle zur Phasenbildung zu erstellen. Eine weitere Steigerung der Kristallinität in den MAX-Phasen-Schichten würde die Möglichkeit bieten

die makroskopischen Auswirkungen der typischen Verformungsprozesse, wie *kink-bands* und Delaminationen, in dünnen Schichten zu erzeugen und zu untersuchen.

Ein großes Potential der MAX-Phasen liegt vermutlich in der Anwendung als schadenstolerante Oxidations- und Korrosionsschutzschicht. Speziell die Beschichtung von ferritischen Interkonnektoren von SOFCs oder korrosionsanfällige Turbinenschaufeln aus Titanaluminiden erscheinen vielversprechend als Anwendungen für MAX-Phasen. Bei diesen Anwendungen müssen die Materialien Temperaturen von ca. 850 °C bis 900 °C unter oxidativer Atmosphäre standhalten.

Die erzielten Resultate dieser Arbeit zeigen, dass die entwickelten Ti₂AlN-Schichten auf ferritischen Stahlsubstraten bei einer Temperatur von 700 °C unter Luftatmosphäre zunächst eine gute Oxidationsstabilität aufweisen. Denn ein dichtes α -Al₂O₃, welches auf der Schichtoberfläche gebildet wird, schützt das Ti₂AlN vor weiterer Korrosion. Dies ist auch bei weiteren Al-haltigen MAX-Phasen bekannt. Durch die Bestimmung der Oxidschichtdicke in Abhängigkeit der Auslagerungszeit bis zu 100 h konnte die Wachstumsrate mit einer Proportionalität von $\propto t^{1/4}$ bestimmt werden. Bei einer Langzeitauslagerung von 1000 h führte die Ausbildung von Al₂O₃ allerdings zu einer starken Al-Verarmung in der Ti₂AlN-Schicht und dadurch zum Versagen der Schicht. Vergleiche zu Ergebnissen aus der Literatur lassen vermuten, dass die bestimmte Wachstumsrate nur bis zu einer Auslagerungszeit von ca. 200 h bis 500 h bei 700 °C eingehalten werden kann. Die zunehmende Al-Verarmung der Schicht schwächt die thermische Stabilität der MAX-Phase. Um in weiteren Experimenten eine größere Lebensdauer der Schicht zu erzielen, sollte der Zusammenhang zur Schichtdicke untersucht werden, da eine Al-Verarmung in dickeren Schichten besser gepuffert werden kann. Weiterhin erscheint die Implementierung eines Al-haltigen Reservoirs im Schichtstapel erstrebenswert, damit die Al-Fehlstellen im MAX-Phasen-Gitter wieder besetzt werden können. Unter Umständen kann auch eine Substitution des Al im MAX-Phasen-Gitter während der Auslagerung erfolgen. Eine Substitution von Si oder Al durch Au oder Ir in Ti₃SiC₂ oder Ti₂AlC wurde beispielsweise in [159, 160] gezeigt. Bisher sind aus der Literatur jedoch nur 211-MAX-Phasen, mit M=Ti und X=N, bekannt, welche niederschmelzende A-Elemente wie Ga, Zn oder In, beinhalten [8].

Die Ergebnisse zu Auslagerungsexperimenten von Ti₂AlN bei Temperaturen von 800 °C bzw. 850 °C führten an Luft bereits nach wenigen Stunden zu einer Oxidation unter Ausbildung von Rutil (TiO₂). Darum wird auf Grundlage dieser Untersuchungen eine langfristige Oxidationsstabilität vermutlich nur bis zu einer Temperatur von 600 °C erwartet. Beschränkt man sich mit den Ti₂AlN-Schichten auf geringere Temperaturen in der Anwendung kann es jedoch notwendig sein, dass zur Ausbildung des stabilen α -Al₂O₃ eine Auslagerung mit $T > 600$ °C vorangestellt werden muss.

Letztendlich soll die Eignung von Ti₂AlN-Schichten für die Anwendung als Wasserstoff-Diffusionsbarriere dargestellt werden. Wie eingangs erläutert wurde, ist Was-

serstoff oftmals die Ursache von Materialversagen. Das Eindringen von Wasserstoff kann sich in einer Wasserstoffversprödung des Materials, einer Ausbildung von *white etching cracks* (WEC) oder durch eine Delamination von Schichtsystemen auswirken, weshalb oftmals Barrierschichten notwendig sind.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde zur Untersuchung der Wasserstoffpermeation ein Prüfstand aufgebaut, welcher die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff im Membranmaterial sowie von Permeationsreduktionsfaktoren dünner Schichten zulässt. Grundlage dieses Prüfstandes ist ein UHV-System mit zwei Kammern, welche durch eine Membran (Probe) voneinander getrennt werden. Die Detektion des Wasserstoffs, der durch die Probe diffundiert, erfolgt über ein Quadrupol-Massenspektrometer. Die Verwendung des Isotops Deuterium erwies sich als geeignete Methode die Nachweisgrenze drastisch zu verringern. Vorteil dieses Prüfstandes hinsichtlich konventioneller elektrochemischer Methoden ist die anwendungsnahe Untersuchung der Permeation aus der Gasphase. Andere elektrochemische Methoden erfordern oftmals die Anpassung des Elektrolyts, um eine Korrosion der Probe zu verhindern. Weiterhin ermöglicht der Gaspermeationsprüfstand die Analysen bei erhöhten Temperaturen, aktuell bis ca. 300 °C. Dadurch können temperaturabhängige Effekte untersucht werden.

Aktuelle Limitierungen des Prüfstandes bestehen im Druckgradienten zwischen den beiden Kammern von $\Delta p = 1$ bar, der erforderlichen Probendicke von $d_{\max} \approx 500$ μm und der maximalen Temperatur von $T_{\max} \approx 300$ °C. In weiteren Entwicklungsschritten könnte durch den Einbau einer Druckregelung der Hochdruckseite die Oberflächenkonzentration des Permeats eingestellt werden, wodurch gezielt der Einfluss der Probenoberfläche untersucht werden kann. Zudem muss aktuell für ein Probenwechsel die UHV-Kammer geflutet werden, wodurch diese kontaminiert werden kann. Der Einbau eines UHV-Ventils würde somit einen größeren Probendurchsatz ermöglichen.

Bei der Untersuchung der Ti_2AlN -Schichten in Hinblick auf die Permeationsreduktion von Wasserstoff gegenüber dem unbeschichteten Substrat konnten zunächst Permeationsreduktionsfaktoren zwischen 5 und 45 festgestellt werden. Die Abweichung der Permeationsreduktionsfaktoren ist vermutlich auf die unterschiedliche Ausprägung der Rissnetzwerke zurückzuführen. Erst mit einer anschließenden Auslagerung der beschichteten Membran an Luft konnte eine drastische Reduktion des Permeationsstroms festgestellt werden. Mit einem Permeationsreduktionsfaktor von rund 3700 kann durchaus von einer effizienten Diffusionsbarriere gesprochen werden. Grund hierfür ist das dichte $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, welches auf der Oberfläche der Schicht gebildet wurde und das Rissnetzwerk verschließt.

Aufgrund dieser hohen Barriere für Wasserstoff bei gleichzeitig guter Haftung des Al_2O_3 auf dem Ti_2AlN sowie einer Selbstheilung der Risse ist auch in diesem Anwendungsbereich ein großes Potential der Ti_2AlN -Schichten zu sehen.

A Anhang

A.1 Multilagen-Synthese anderer MAX-Systeme am Beispiel von Ti_2AlC

Um die Übertragbarkeit der Multilagenabscheidung mit nachfolgendem Tempern aus Kapitel 6 auf andere MAX-Phasen zu zeigen, wird im Folgenden die erfolgreiche Synthese der karbidischen Ti_2AlC -Phase beschrieben.

A.1.1 Abscheidung von $\text{TiC}_{0,5}$ -Al-Multilagen

Für eine Synthese von Ti_2AlC muss der Abscheideprozess für Ti_2AlN nach Tab. 6.1 entsprechend angepasst werden, damit zunächst ein Multilagenstapel mit passender Ti/Al/C-Stöchiometrie abgeschieden werden kann. Der Abscheideprozess ist tabellarisch in Tab. A.1 dargestellt. In Schritt 1 werden die Substrate im Ar-Plasma gereinigt und die Targets von eventuellen Verunreinigungen befreit. Anschließend wurde eine Ti-Haftschiicht im HF-Sputtermodus unter Verwendung einer 200 W Biasspannung abgeschieden. Um auch bei karbidischen Schichten den Prozess des reaktiven Sputterns zu nutzen wurde Methan (CH_4) als Reaktivgas während der Abscheidung von Ti in die Kammer eingelassen (Schritt 3). Durch das Aufspalten von CH_4 im Plasma kann sich der Kohlestoff mit dem Titan verbinden. Der CH_4 -Fluss wurde dabei so eingestellt, dass die resultierende Stöchiometrie mit $\text{TiC}_{0,5}$ übereinstimmt. Der Wasserstoff wird über die Pumpen wieder aus dem Vakuumsystem entfernt. Um das CH_4 wieder aus der Kammer zu entfernen bevor Al abgeschieden wird ist ein Getterschritt nach dem Sputtern vom Ti-Target implementiert. Schlussendlich werden die Proben für eine Stunde bei 800°C im Vakuum getempert, um die Ti_2AlC -Phase auszubilden (Schritt 4).

A.1.2 Interdiffusion und Synthese von Ti_2AlC

Zur Synthese von Ti_2AlC wurden, wie in Kap. A.1.1 erläutert, $\text{TiC}_{0,5}$ -Al-Multilagen abgeschieden. Ein XPS-Tiefenprofil eines $\text{TiC}_{0,5}$ /Al-Schichtstapels ist in Abb. A.1(a) dargestellt. Darin ist zu erkennen, dass das Signal des Ti2p- und C1s-Orbitals in Phase alternieren, während das Signal des Al2p-Orbitals dazu verschoben ist. Analog zu Synthese von Ti_2AlN ist auch hier eine ca. 20 nm dicke Oxidschicht an der Oberfläche

Tabelle A.1: Auflistung der Prozessschritte für die $\text{TiC}_{0,5}/\text{Al}$ -ML Abscheidung mit nachträglichem Tempern im Vakuum.

Prozessschritt	Druck / mbar	Gasfluss / sccm		Quelle	Leistung / W		Zeit / min
		Ar	CH_4		Quelle	Bias	
1 Ätzen der Substrate im Ar-Plasma, Freisputtern der Targets	$2 \cdot 10^{-2}$	50		Ti (HF)	1000	200	10
2 Abscheidung einer Ti-Haftschiicht mit Bias	$2 \cdot 10^{-2}$	50		Ti (HF)	1000	200	2
3 Start der $\text{TiC}_{0,5}/\text{Al}$ -ML Abscheidung							
Abscheidung von $\text{TiC}_{0,5}$	$8 \cdot 10^{-3}$	50	2	Ti (HF)	1300		t_1
Gettern von CH_4	$\sim 2 \cdot 10^{-3}$	50		Al (DC)	100		
Abscheidung von Al	$8 \cdot 10^{-3}$			Ti (HF)	200		1
				Al (DC)	1000		t_2
				Ti (HF)	200		
4 Auslagerung der Proben im Vakuum bei 800°C	$\sim 1 \cdot 10^{-6}$						60

zu erkennen. Das Abklingen der Amplitude durch eine Zunahme der Rauheit bzw. durch die Durchmischung beim Sputtern mit Ar-Ionen ist in diesem Schichtstapel weniger stark ausgeprägt als beim Sputtern von Ti/AlN -Multilagen. Die hochaufge-

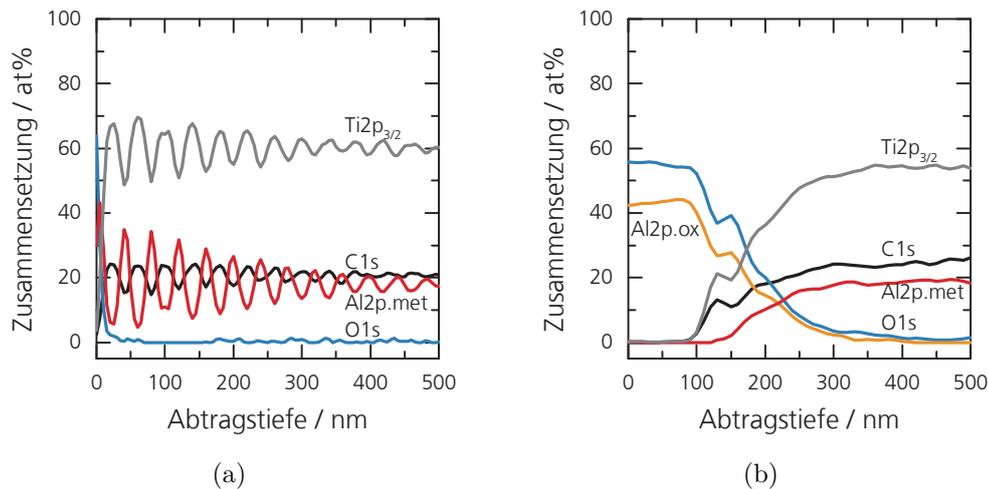


Abbildung A.1: XPS-Tiefenprofile der $\text{TiC}_{0,5}$ -Al-Multilage und der Ti_2AlC -Schicht nach dem auslagern.

lösten XPS-Spektren der Bindungsenergien sind für den $\text{TiC}_{0,5}/\text{Al}$ -Multilagenstapel in Abb. A.2(a-c) dargestellt. Diese wurden in einer Tiefe von ~ 500 nm mit einer Auflösung von 0,1 eV aufgenommen. Für die Bindungen der Ti-Atome wurde in (a) die Bindungsenergie von 454,35 eV der $\text{Ti}2p_{3/2}$ -Orbitale bestimmt. Dieser Wert liegt zwischen den Werten für die karbidische Ti-C-Bindung mit einem Literaturwert von 454,9 eV und der metallischen Ti-Ti-Bindung mit 454,0 eV. Aufgrund der geringen Auflösung können diese Anteile nicht voneinander getrennt werden. In Abb. A.2(b) ist die Bindungsenergie des $\text{Al}2p$ -Orbitals dargestellt und liegt mit 72,87 eV sehr na-

he am Literaturwert für metallische Al-Al-Bindungen (72,9 eV). Der Fit des Spektrums am C1s-Orbital ergibt ein Maximum bei 281,86 eV. Diese Bindungsenergie stimmt gut mit dem Literaturwert von 281,9 eV für die metallische Ti-C-Bindung überein. C-C-Bindungen können aufgrund des fehlenden Peaks bei 284,2 eV ausgeschlossen werden. Nach einem Tempern der $\text{TiC}_{0,5}/\text{Al}$ -Multilagenschicht im Vakuum

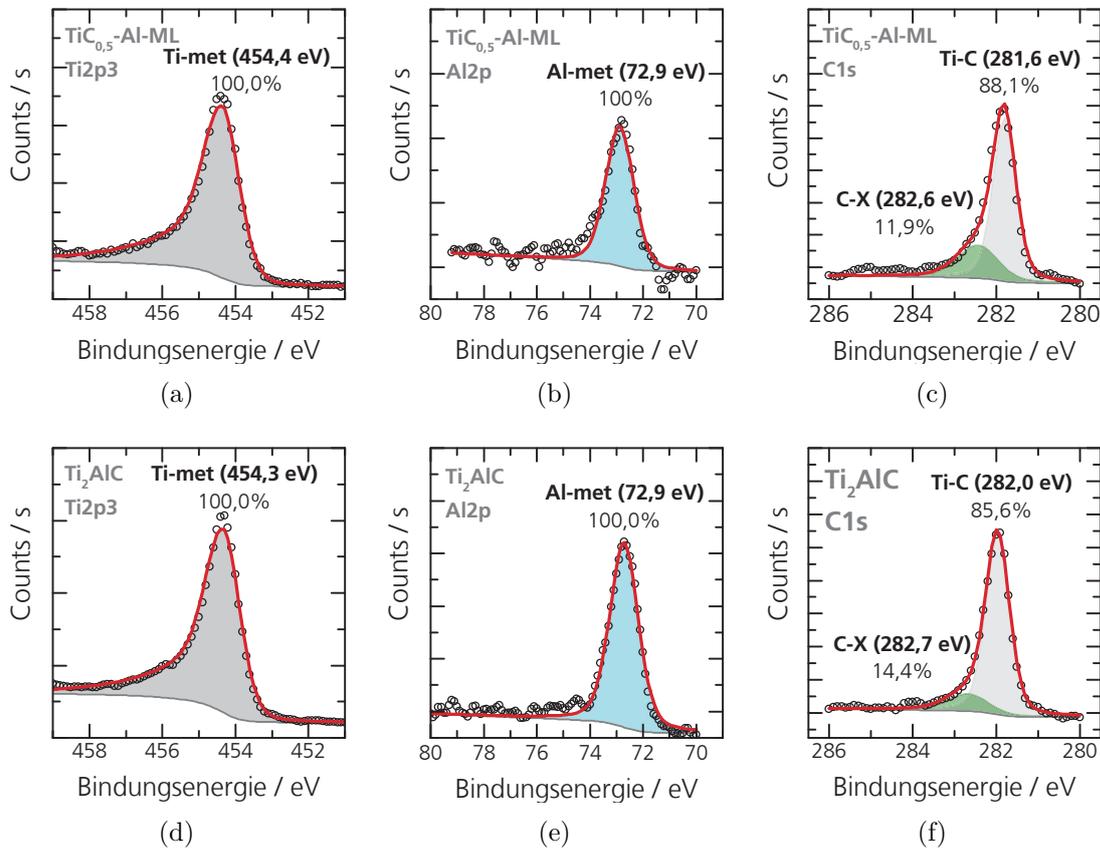


Abbildung A.2: Hocho aufgelöste XPS-Spektren von (a) $\text{Ti}2p$, (b) $\text{Al}2p$ und (c) $\text{C}1s$ der $\text{TiC}_{0,5}\text{-Al}$ -Multilage sowie die (d) $\text{Ti}2p$, (e) $\text{Al}2p$ und (f) $\text{C}1s$ der Ti_2AlC -Schicht nach dem auslagern.

für 1 h bei 700 °C kann keine alternierende Schichtfolge im XPS-Tiefenprofil mehr nachgewiesen werden. In Abb. A.1(b) ist zu erkennen, dass in einer 200 nm breiten Oberflächenschicht Aluminiumoxide vorliegen. Ab einer Abtragstiefe von 200 nm wechselt die atomare Zusammensetzung und stimmt nun recht gut mit der 2:1:1-Stöchiometrie von Ti_2AlC überein. Ähnlich wie bei Ti_2AlN kann hier mit 19 at % eine Al-Verarmung festgestellt werden. Die hocho aufgelösten Spektren der Bindungsenergien der $\text{Ti}2p_{3/2}$ -, $\text{Al}2p$ - und $\text{C}1s$ -Orbitale in Abb. A.2(d-f) unterscheiden sich im Rahmen der Messgenauigkeit nicht von den Spektren vor dem Tempern. Dies kann dadurch erklärt werden, dass der Bindungstyp sich durch das Tempern bei 800 °C nicht ändert. Es kommt bei der Synthese lediglich zu einer Umstrukturierung der Gitterstruktur. Außerdem ist die Bindungsenergie für metallische Ti-

Ti-Bindungen mit 454,1 eV sehr nah an der für Ti-C-Bindungen. Ebenso wie zuvor können auch hier aufgrund des fehlenden Peaks bei 284,2 eV für das C1s-Orbital C-C-Bindungen ausgeschlossen werden. Der Phasenübergang kann jedoch sehr gut mittels Ramanspektroskopie nachgewiesen werden. Die Spektren der Proben vor und nach dem Tempern sind in Abb. A.3 dargestellt. Für die $\text{TiC}_{0,5}/\text{Al}$ -Multilagenschicht können keine Peaks im aufgenommenen Bereich der Wellenzahlen festgestellt werden. Nach dem Tempern dieser Schicht für 1 h bei 800 °C im Vakuum können zwei sehr scharfe Peaks bei 266 cm^{-1} und 358 cm^{-1} festgestellt werden. Außerdem ist bei 146 cm^{-1} ein schwacher Peak zu erkennen. Diese drei stimmen mit den Literaturwerten für Ti_2AlC aus [105] überein. Der breite Peak zwischen 520 cm^{-1} und 720 cm^{-1} wird durch die Oberflächenoxide gebildet welche bereits in Abb. A.1(b) beschrieben wurden.

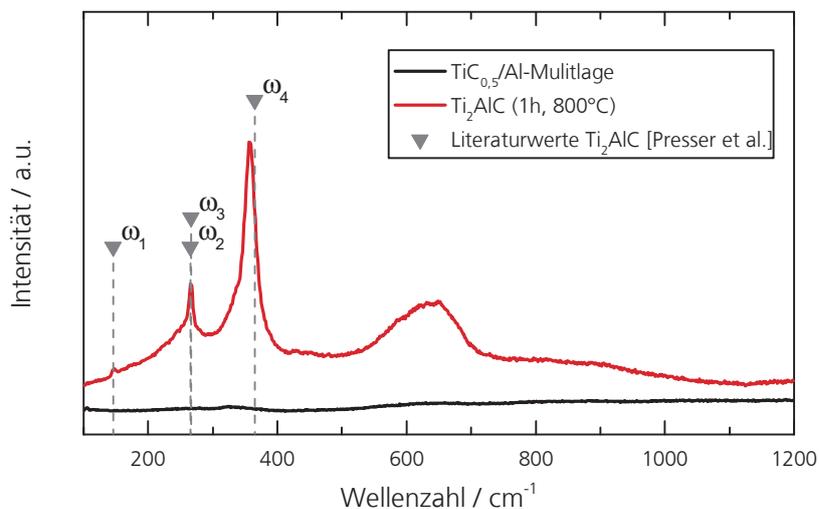


Abbildung A.3: Ramanspektren vor und nach dem Tempern der $\text{TiC}_{0,5}/\text{Al}$ -Multilagen-Schicht.

A.2 Ergebnisse aus Kooperationen

Im Rahmen dieser Arbeit sind Kooperationen entstanden, welche mit die hier vorgestellten Schichten weiterhin auf ihre Anwendbarkeit untersuchen sollen. Im Folgenden sind die Ergebnisse aus zwei Kooperationen kurz dargestellt.

A.2.1 Beschichtung von ferritischen SOFC Interkonnektorbauteilen (IEK-1 FZ Jülich)

Um die erzeugten Ti_2AlN -Schichten auf ihre Eignung als Oxidations- und Chromverdampfungsschutzschicht hin zu überprüfen, wurden in Kooperation mit dem For-

schungszentrum Jülich GmbH (IEK-1) Untersuchungen zur Leitfähigkeit und Phasenstabilität durchgeführt. Als Substratmaterial dienten in diesen Untersuchungen Crofer22APU Bleche [161], welches speziell für die Anwendung in SOFCs entwickelt wurde.

Zur Untersuchungen der Leitfähigkeit durch die Schichten bei einer Temperatur von 700 bis 850 °C wurden die beschichtete Proben zunächst mit Platinnetzen von beiden Seiten kontaktiert. Der flächenspezifische Widerstand (ASR) dieser Proben wurde mit einer unbeschichteten Referenz verglichen. Der ASR der mit Ti_2AlN beschichteten Probe ist mit ca. $5,5 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ bei Raumtemperatur höher als der ASR der Referenzprobe, der bei ca. $2 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ liegt. Bei der Kontaktierung mittels LSCF-Pads¹ konnte bei Raumtemperatur dagegen ein wesentlich geringerer ASR-Wert für die beschichtete Probe erzielt werden. Es wird angenommen, dass die Reaktionsschicht der Grenzfläche $\text{Ti}_2\text{AlN/LSCF}$ einen geringeren Übergangswiderstand aufweist als die entstehende Chromoxidschicht des Crofer22APU-Materials.

Da für die aktuellen SOFC Stacks in Jülich eine Wärmebehandlung von 100 h bei 850 °C notwendig ist, wurde diese Wärmebehandlung auch für die Untersuchung des ASR verwendet. Dabei wurde festgestellt, dass hohe Temperaturen den den ASR der beschichteten Probe nur geringfügig erhöhen. Wohingegen der ASR der Referenz bei der Wärmebehandlung von ursprünglich $\sim 7 \Omega\text{cm}^2$ auf unter $0,5 \Omega\text{cm}^2$ absank und damit um einen Faktor 4 geringer ausfiel als bei der beschichteten Probe. Dies kann durch den stark sinkenden elektrische Widerstand von Chromoxid mit zunehmender Temperatur erklärt werden.

Die Untersuchungen der Phasenzusammensetzung mittels XRD bei hohen Temperaturen ergab, dass die Ti_2AlN -Phase bis 800 °C stabil ist. Ab einer Temperatur von 850 °C wurden große Anteile von TiO_2 und Al_2O_3 gefunden.

Aus den Ergebnissen kann gefolgert werden, dass die entwickelte Ti_2AlN -Schicht nicht den Anforderungen des Jülicher SOFC-Stacks genügt, da die geforderte Oxidationsstabilität bei 850 °C nicht gegeben ist. Eventuell könnte durch die Verwendung einer deutlich größeren Ti_2AlN -Schichtdicke oder einer anderen MAX-Phase die Oxidationsbeständigkeit erreicht werden.

A.2.2 Beschichtung von TiAl als Oxidationsschutzschicht (DECHEMA)

Titanaluminide weisen im Einsatz als Turbinenmaterial ab einer Temperatur von ca. 700 °C nicht die notwendige Oxidationsresistenz und Verschleißbeständigkeit auf. Darum wurden im Rahmen dieser Kooperation TiAl-Substrate mit Ti_2AlN beschichtet, um das Potential der Beschichtung zu untersuchen. In den Abbildungen aus Abb. A.4 sind Ramanspektren der Oberfläche nach einer Auslagerung für 100 h bei

¹LSCF bestehend aus La, Sr, Co und Fe wird im Jülicher SOFC Stack [162] als Elektrodenmaterial verwendet.

700, 800 und 900 °C dargestellt. Bei einer Auslagerungstemperatur von 700 °C kann in (a) TiO_2 in Form von Anatas detektiert werden. Ab einer Temperatur von 800 °C bildet sich bei der Auslagerung TiO_2 als Rutil. Durch die Fluoreszenzspektren in (b) kann zudem jeweils eine ausgeprägte Ausbildung von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ detektiert werden.

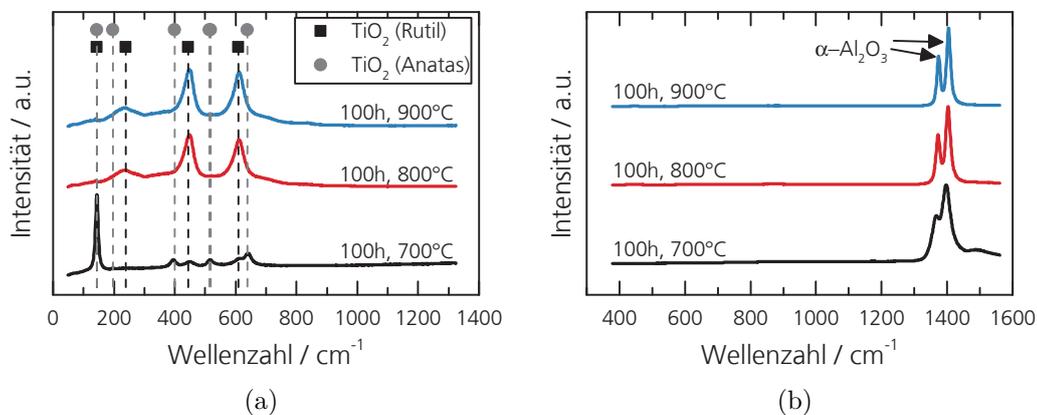


Abbildung A.4: (a) Ramanspektren und (b) Fluoreszenzspektren der Oberfläche der am DECHEMA ausgelagerten Ti_2AlN -Schichten auf TiAl-Substraten.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Periodensystem mit farblicher Hervorhebung aller M-, A- und X-Elemente, welche heute in bekannten MAX-Phasen beteiligt sind (Stand April 2019) [8].	6
2.2	Die Kristallstrukturen der 211, 312 und 413 MAX-Phasen zeigen den nanolaminaren Aufbau des Gitters [25].	8
2.3	(a) TEM-Abbildung von Ti_3SiC_2 entlang der $[11\bar{2}0]$ -Achse [18]. (b) Mögliche polymorphe Strukturen von Ti_3SiC_2 [26].	9
2.4	REM-Aufnahme von Ti_3SiC_2 nach Kompression mit einer Deformation durch Delaminationen und <i>kink bands</i> [35].	10
2.5	Isothermes Ti-Al-N Phasendiagramm bei einer Temperatur von 1000°C [53].	13
2.6	Schematische Darstellung des Sputterprozesses	15
2.7	Schematische Darstellung zur Anordnung eines DC- (links) und HF-Sputtersystems (rechts) nach [56].	17
2.8	Hysteresekurven beim reaktiven Sputtern	18
2.9	(a) Darstellung von Oberflächeneffekten, (b) Schematische Darstellung der unterschiedlichen Wachstumsmodi.	19
2.10	Modell für eine Festkörperreaktion von $\text{AlN}(0001)/\text{Ti}(0001)$ -Multilagen über Ti_3AlN zur Ti_2AlN MAX-Phase anhand einzelner Diffusionsschritte (nach [68]).	20
2.11	Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in Eisen, Palladium und Nickel [84].	25
3.1	Schematische Darstellung des Aufbaus der verwendeten Beschichtungskammer zur physikalischen Gasphasenabscheidung von Ti/AlN-Multilagen.	32
3.2	Schematische Darstellung einer Anregungsbirne durch einen Elektronenstrahl mit eingezeichneten Bereichen der spezifischen Wechselwirkungen (nach [59]).	33
3.3	Schematische Darstellung der Beugung von Röntgenstrahlung an einer Netzebene nach der Bragg-Gleichung.	34
3.4	Anordnung der Röhre, Detektor und Probe auf Goniometerkreis in Abhängigkeit des Fokussierungskreises (nach [96]).	36
3.5	Energetische Darstellung der Rayleigh-, Stokes- und Anti-Stokes-Wechselwirkung der Phononen mit Licht.	38

3.6	Konfiguration der Polarisierungsebenen und Anordnung des Lasers im Koordinatensystem.	40
3.7	Schematische Darstellung der vier ramanaktiven Schwingungsmoden in einem 211 MAX-Phasen-Gitter [107].	41
3.8	Schematische Darstellung eines Ritztests mit der Auftragung der Normalkraft (F_N) und der Transversalkraft (F_T).	43
5.1	Schematische Darstellung des Aufbaus des entwickelten Wasserstoff-Permeationsprüfstands.	50
5.2	Schematische Darstellung und Maße der beschichteten und rückseitig gestrahlten Diffusionsproben.	50
5.3	Analoge Massenspektren des QMS bei der Verwendung von Deuterium (oben) und Wasserstoff (unten) als Permeat.	51
5.4	Abbildungen des Permeationsprüfstandes unter einem Gasabzug.	52
5.5	Temperaturprofil der Probe bei unterschiedlichen Lichtintensitäten des Halogenstrahlers.	52
5.6	Zeitlicher Verlauf des D_2 -Permeationstroms und anderer Gase durch eine Membran bei der Variation der D_2 -Konzentration und der Temperatur.	53
5.7	Zeitlicher Verlauf des D_2 -Permeationstroms im thermischen Gleichgewicht durch eine Membran mit dem Verlauf der Temperatur.	54
5.8	(a) Vergleich der Ergebnisse der Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff (berechnet aus Deuterium) in Nickel mit Literaturwerten aus [121]. (b) Vergleich des normierten D-Ionenstroms in Abhängigkeit der normierten Zeit zum theoretisch erwarteten Verlauf nach Gl. 2.16.	56
6.1	Schematische Darstellung des zweigeteilten Prozesses zur Synthese von Ti_2AlN -Phasen über die Ti/AlN -Multilagenabscheidung mit nachträglichem Tempern im Vakuum bei 700 °C für 1 h.	57
6.2	Spannung am Al-Target im HF-Sputtermodus in Abhängigkeit des N_2 -Gasflusses bei einer Leistung von 1000 W.	60
6.3	Auszug aus der Messwerterfassung während der Ti/AlN -Multilagenabscheidung unter Verwendung einer Leistungsregelung.	61
6.4	Auszug aus der Messwerterfassung während der Ti/AlN -Multilagenabscheidung unter Verwendung einer Spannungsregelung.	62
6.5	Charakterisierung der Ti/AlN -Multilagenschicht auf $Al_2O_3(0001)$ -Substrat durch ein (a) XPS-Tiefenprofil, (b) eine REM-Abbildung der Bruchkante, sowie die hochaufgelösten Spektren der Bindungsenergien von (c) Al und (d) Ti.	63
6.6	Charakterisierung der Ti_2AlN -Schicht auf $Al_2O_3(0001)$ -Substrat durch ein (a) XPS-Tiefenprofil, (b) eine REM-Abbildung der Bruchkante, sowie die hochaufgelösten Spektren der Elektronen-Bindungsenergien der (c) $Al2p$ - und (d) $Ti2p3$ -Orbitale.	64

6.7	Ramanspektren vor und nach dem Tempern der Ti/AlN-ML-Schicht mit den Literaturwerten von Presser et al. aus [105].	65
6.8	Lichtmikroskopbilder in zwei Vergrößerungsstufen der Ti ₂ AlN-Schichten auf ferritischen Stahlsubstraten bei Verwendung Al-, Ti-, Ti/Al- und AlO _x -Haftschichten.	66
6.9	GIXRD-Diffraktogramme der Ti/AlN-ML-Schichten auf Al ₂ O ₃ (0001)-Substraten vor und nach dem Tempern für 1 h bei 600, 700 und 800 °C (Messung in Zusammenarbeit mit Evatec).	67
6.10	DSC an einer Ti/AlN-Multilagenschicht auf Saphirsubstrat.	67
6.11	(a) REM-Abbildung der Oberflächenstruktur von Ti ₂ AlN auf ferritischem Stahl; (b) EBSD-Messung der polierten Oberfläche aus (a). . .	69
6.12	REM-Abbildung der (a) Oberflächenstruktur von Ti ₂ AlN auf polykristallinem Al ₂ O ₃ und der (b) Bruchkante dieser Schicht.	70
6.13	XRD-Diffraktogramm einer Ti/AlN-Multilage vor dem Tempern und einer Ti ₂ AlN-Schicht nach der Tempern für 1 h bei 700 °C.	70
6.14	Polfigur der 0006-Netzebene von Ti ₂ AlN, d.h. $2\theta = 39,6^\circ$, auf polykristallinem Al ₂ O ₃ mit $0^\circ < \chi < 80^\circ$	71
6.15	(a) XRD-Diffraktogramme der Proben mit unterschiedlichen Doppellagendicken und (b) die daraus berechneten Texturkoeffizienten in Abhängigkeit der Netzebene.	72
6.16	Polfiguren der 0006-Netzebenen unter dem Winkel $2\theta = 39,62^\circ$ an den Proben A,B,C mit den Doppellagendicke von (a) 11 nm, (b) 20 nm und (c) 34 nm.	73
6.17	(a) Gemitteltetes Profil der Polfiguren und (b) deren Halbwertsbreite in Abhängigkeit der Doppellagendicke in $\chi = 0^\circ$	73
6.18	Profil der Polfiguren entlang des Pfades $\chi = 57^\circ \pm 2^\circ$ und $0^\circ \leq \phi \leq 360^\circ$	74
6.19	REM-Aufnahmen der Bruchkanten der getemperten Proben A,B,C mit unterschiedlichen Doppellagendicken auf Al ₂ O ₃ (0001)-Substrat. . .	74
6.20	Einfluss der Textur auf die Härte (HIT) und den reduzierten elastischen Eindringmodul (EIT).	75
6.21	Schematische Darstellung eines zweistufigen Reaktionsprozesses an einer Grenzfläche. Ausbreitung der neuen Phase durch (a) Keimbildung und laterales Wachstum mit (b) anschließendem volumendiffusionskontrolliertem Wachstum [131].	80
7.1	Schematische Darstellung der Probenherstellung über einen zweigeteilten Abscheideprozesses zur Erzielung größerer Schichtdicken und gleichzeitiger Reduktion intrinsischer Spannungen.	87
7.2	Links: Diffraktogramme der Proben vor und nach Auslagerung für 5, 10, 20 und 100 h bei 700 °C an Luft. Rechts: Detaillierte Darstellung des Winkelbereichs $35^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$	88
7.3	Untersuchungen der Ti ₂ AlN-Schicht nach Auslagerung für 100 h bei 700 °C an Luft mittels (a) $\theta/2\theta$ -Scans unter streifendem Einfall und (b) einer REM-Abbildung der Oberfläche.	89

7.4	Fluoreszenz der ausgelagerten Proben bei Anregung mit einer Wellenlänge von 633 nm.	90
7.5	(a) Ramanspektren der ausgelagerten Proben im Vergleich zu nicht ausgelagerten Probe. (b) Ramanspektren der ausgelagerten Proben nach Abtrag der Oxidschicht von ~ 200 nm.	91
7.6	XPS-Tiefenprofile der Proben, welche für 5, 10, 20 und 100 h ausgelagert wurden.	92
7.7	Auftragung der erfassten Oxidschichtdicken aus Abb.7.6 über der Auslagerungszeit mit Anpassung der Gl. 2.8.	93
7.8	REM-Abbildungen der Oberfläche in zwei Vergrößerungsstufen. (a) zeigt einen überwachsenen Rissverlauf und (b) das nadelförmige Wachstum von Rutil.	93
7.9	REM-Abbildung des Schliffs und Elementverteilung nach einer Auslagerung für 1000 h bei 700 °C.	94
7.10	Direkter Vergleich der Proben, welche für 1000 und 100 h bei 700 °C ausgelagert wurden anhand von (a) Fluoreszenzspektren und (b) Ramanspektren.	94
7.11	(a) Ramanspektrum der Ti_2AlN -Schicht vor und nach einer Auslagerung von 5 h bei 850 °C mit Literaturwerten für TiO_2 aus [143]. (b) REM-Abbildung der Probenoberfläche nach der Auslagerung von 5 h bei 850 °C.	95
7.12	Eindringhärte (HIT) und reduzierter elastischer Eindringmodul (EIT) der Proben vor der Synthese sowie vor und nach einer Auslagerung bei 700 °C.	97
7.13	Mikroskopbilder von Rockwell-Eindrücken an einer Ti/AlN-Multilagenschicht, einer Ti_2AlN -Schicht und an Proben mit unterschiedlichen Auslagerungszeiten bei 700 °C.	98
7.14	REM-Aufnahmen der FIB-Schnitte an (a) einer Ti/AlN-Multilage, (b) einer Ti_2AlN -Schicht und (c) einer Ti_2AlN -Schicht, welche für 100 h bei 700 °C ausgelagert wurde.	99
7.15	EDX-mapping am Ort der Delamination mit verbleibendem Anteil der Zwischenschicht (100h, 700 °C).	100
7.16	(a) XPS-Profil im Bereich der delaminierten Schicht zur Untersuchung der modifizierten Grenzfläche. (b) Hochaufgelöstes C1s-Spektrum der Oberfläche und nach 2 nm Abtrag.	101
7.17	Ergebnisse des Ritztests mit einem Ritz pro Probe bei einer maximalen Last von 500 mN über eine Länge von 1 mm. Aufgetragen sind die Eindringtiefe (Pd) und die Querkraft (Ft) über der angelegten Last. Die Graphiken sind mit dem Lichtmikroskopbild des Ritzes hinterlegt.	102
7.18	Auswertung der kritischen Lasten der Ritztests aus Abb. 7.17 aufgetragen über (a) der Probenbezeichnung und (b) der Oxidschichtdicke.	103
7.19	Vergleich unterschiedlicher Wachstumskinetiken der Oxidschicht anhand der Messergebnisse.	106

8.1	Die REM-Abbildungen der Oberflächen der Proben A, B, und C mit (a) 11 nm/DL, (b) 20 nm/DL und (c) 34 nm/DL zeigen trotz verringerter Schichtdicke feine Rissnetzwerke in der Ti_2AlN -Schicht. Der prozentuale Anteil der Risse an der Oberfläche ist in den Abbildungen aufgeführt.	112
8.2	Darstellung der D_2 -Ionenströme des unbeschichteten Substratwerkstoffes, Ti_2AlN -Schicht und einer Ti_2AlN/TGO -Schicht auf dem gleichen Substrat.	113
8.3	Die REM-Abbildungen der Oberflächen zeigen (a) Risse in der Ti_2AlN -Schicht und (b) ein thermische gewachsenes Oxid nach der Auslagerung der Ti_2AlN -Probe bei 700 °C für 20 h.	114
8.4	Darstellung der D_2 -Ionenströme des unbeschichteten Substratwerkstoffes, Ti_2AlN -Schicht und einer Ti_2AlN/TGO -Schicht auf dem gleichen Substrat.	115
8.5	Schichtsysteme für die Untersuchungen zur Diffusion von Cr in Ti_2AlN in Abhängigkeit der Diffusionsrichtung.	116
8.6	REM-Abbildungen der <i>out-of-plane</i> - Schichtsysteme zur Untersuchung der Cr-Diffusion. (a) Cr auf Ti_2AlN Referenz ohne Auslagerung, (b) Cr auf Ti_2AlN nach 10 h, 700 °C	117
8.7	EDX-linescan durch den Schichtstapel zur Untersuchung der Cr-Diffusion. (a) Cr auf Ti_2AlN as-depositied, (b) Cr auf Ti_2AlN nach 10h, 700 °C	118
8.8	EDX-mapping am metallographischen Schliff zur Untersuchung der Cr-Diffusion parallel zu den Ti_2AlN -Basalebene.	119
A.1	XPS-Tiefenprofile der $TiC_{0,5}$ -Al-Multilage und der Ti_2AlC -Schicht nach dem auslagern.	130
A.2	Hochaufgelöste XPS-Spektren von (a) $Ti2p$, (b) $Al2p$ und (c) $C1s$ der $TiC_{0,5}$ -Al-Multilage sowie die (d) $Ti2p$, (b) $Al2p$ und (c) $C1s$ der Ti_2AlC -Schicht nach dem auslagern.	131
A.3	Ramanspektren vor und nach dem Tempern der $TiC_{0,5}/Al$ -Multilagen-Schicht.	132
A.4	(a) Ramanspektren und (b) Fluoreszenzspektren der Oberfläche der am DECHEMA ausgelagerten Ti_2AlN -Schichten auf $TiAl$ -Substraten.	134

Tabellenverzeichnis

2.1	Eigenschaften ausgewählter MAX-Phasen (nach [36]) und verwandter Materialien zum Vergleich.	12
3.1	Experimentelle und theoretische Literaturwerte der Ramanmoden ω von Ti_2AlN und Ti_2AlC sowie deren Linienbreiten Γ von [105].	41
6.1	Auflistung der Prozessschritte für die Ti/AlN-Multilagenabscheidung mit nachträglichem Tempern im Vakuum.	58
6.2	Zusammensetzung der Schichten nach Auswertung der XPS-Spektren vor und nach dem Tempern für 1 h bei 700 °C	65
6.3	Parameter der untersuchten Proben zum Einfluss der Doppellagendicke auf die Mikrostruktur.	72
7.1	Oberflächennahe XPS-Elementanalyse der Probe, welche für 100 h bei 700 °C ausgelagert wurde. Des Messort befindet sich im delaminierten Bereich.	100
7.2	Vergleich der Härte (HIT) und des Elastizitätsmoduls mit Literaturwerten, welche an dünnen Schichten erzeugt wurden.	108
8.1	D_2 -Ionenströme ($\text{IC}(\text{D}_2)$) und daraus berechnete Permeationsreduktionsfaktoren (PRF) der Ergebnisse aus Abb. 8.2 bei einer Temperatur von 200 °C.	112
8.2	D_2 -Ionenströme ($\text{IC}(\text{D}_2)$) und Permeationsreduktionsfaktoren (PRF) der Proben aus Abb. 8.4 bei einer Temperatur von 300 °C.	115
A.1	Auflistung der Prozessschritte für die $\text{TiC}_{0,5}/\text{Al}$ -ML Abscheidung mit nachträglichem Tempern im Vakuum.	130

Literaturverzeichnis

- [1] acatech – Deutsche Akademie der Technikwissenschaften e.V. Überschussstrom sinnvoll für die Energiewende nutzen, <https://energiesysteme-zukunft.de/presse/ueberschuss-strom/>, 2018.
- [2] Umwelt Bundesamt. Stromerzeugung erneuerbar und konventionell, <https://www.umweltbundesamt.de/daten/energie/stromerzeugung-erneuerbar-konventionell#textpart-1>, 2019.
- [3] S. H. Jensen, C. Graves, M. Mogensen, C. Wendel, R. Braun, G. Hughes, Z. Gao, und S. A. Barnett. Large-scale electricity storage utilizing reversible solid oxide cells combined with underground storage of CO₂ and CH₄. *Energy & Environmental Science*, 8(8):2471–2479, 2015.
- [4] A. M. Abdalla, S. Hossain, A. T. Azad, P. M. I. Petra, F. Begum, S. G. Eriksson, und A. K. Azad. Nanomaterials for solid oxide fuel cells: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82:353–368, 2018.
- [5] H. Nowotny. Strukturchemie einiger Verbindungen der Übergangsmetalle mit den elementen C, Si, Ge, Sn. *Progress in Solid State Chemistry*, 5:27–70, 1971.
- [6] W. Jeitschko, H. Nowotny, und F. Benesovsky. Ti₂AlN, eine stickstoffhaltige H-Phase. *Monatshefte für Chemie*, 94(6):1198–1200, 1963.
- [7] W. Jeitschko und H. Nowotny. Die Kristallstruktur von Ti₃SiC₂ - ein neuer Komplexcarbidgebietstyp. *Monatshefte für Chemie*, 98(2):329–337, 1967.
- [8] M. Sokol, V. Natu, S. Kota, und M. W. Barsoum. On the Chemical Diversity of the MAX Phases. *Trends in Chemistry*, In Press, 2019.
- [9] J. Nickl, K. Schweitzer, und P. Luxenberg. Gasphasenabscheidung im System Ti-Si-C. *Journal of the Less Common Metals*, 26(3):335–353, 1972.
- [10] M. W. Barsoum and T. El-Raghy. Synthesis and Characterization of a Remarkable Ceramic: Ti₃SiC₂. *Journal of the American Ceramic Society*, 79(7):1953–1956, 1996.
- [11] Y. Zhou und Z. SUN. Microstructure and mechanism of damage tolerance for Ti₃SiC₂ bulk ceramics. *Material Research Innovations*, 2(6):360–363, 1999.
- [12] M. W. Barsoum. The Mn_{n+1}AX_n phases: A new class of solids. *Progress in Solid State Chemistry*, 28(1-4):201–281, 2000.

- [13] J.-P. Palmquist, S. Li, Persson, P. O. Å., J. Emmerlich, O. Wilhelmsson, H. Högberg, M. I. Katsnelson, B. Johansson, R. Ahuja, O. Eriksson, L. Hultman, und U. Jansson. Mn+1AX_n phases in the Ti–Si–C system studied by thin-film synthesis and ab initio calculations. *Physical Review B*, 70(16):165401, 2004.
- [14] Z. Lin, M. Zhuo, Y. Zhou, M. Li, und J. Wang. Microstructures and Theoretical Bulk Modulus of Layered Ternary Tantalum Aluminum Carbides. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(12):3765–3769, 2006.
- [15] J. Zhang, B. Liu, J. Y. Wang, und Y. C. Zhou. Low-temperature instability of Ti₂SnC: A combined transmission electron microscopy, differential scanning calorimetry, and x-ray diffraction investigations. *Journal of Materials Research*, 24(01):39–49, 2009.
- [16] Z. Liu, E. Wu, J. Wang, Y. Qian, H. Xiang, X. Li, Q. Jin, G. Sun, X. Chen, J. Wang, und M. Li. Crystal structure and formation mechanism of (Cr₂/3Ti₁/3)3AlC₂ MAX phase. *Acta Materialia*, 73:186–193, 2014.
- [17] T. Lapauw, B. Tunca, D. Potashnikov, A. Pesach, O. Ozeri, J. Vleugels, und K. Lambrinou. The double solid solution (Zr, Nb)₂(Al, Sn)C MAX phase: a steric stability approach. *Scientific reports*, 8(1):12801, 2018.
- [18] P. Eklund, M. Beckers, U. Jansson, H. Högberg, und L. Hultman. The Mn+1AX_n phases: Materials science and thin-film processing. *Thin Solid Films*, 518(8):1851–1878, 2010.
- [19] T. Joelsson, A. Hörling, J. Birch, und L. Hultman. Single-crystal Ti₂AlN thin films. *Applied Physics Letters*, 86(11):111913, 2005.
- [20] T. Joelsson, A. Flink, J. Birch, und L. Hultman. Deposition of single-crystal Ti₂AlN thin films by reactive magnetron sputtering from a 2Ti:Al compound target. *Journal of Applied Physics*, 102(7):74918, 2007.
- [21] C. Walter, D. P. Sigumonrong, T. El-Raghy, und J. M. Schneider. Towards large area deposition of Cr₂AlC on steel. *Thin Solid Films*, 515(2):389–393, 2006.
- [22] M. Beckers, F. Eriksson, J. Lauridsen, C. Baetz, J. Jensen, und L. Hultman. Formation of basal plane fiber-textured Ti₂AlN films on amorphous substrates. *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, 4(5-6):121–123, 2010.
- [23] M. Beckers, N. Schell, Martins, R. M. S., A. Mücklich, und W. Möller. Phase stability of epitaxially grown Ti₂AlN thin films. *Applied Physics Letters*, 89(7):74101, 2006.
- [24] M. Beckers, N. Schell, Martins, R. M. S., A. Mücklich, W. Möller, und L. Hultman. Microstructure and nonbasal-plane growth of epitaxial Ti₂AlN thin films. *Journal of Applied Physics*, 99(3):34902, 2006.
- [25] M. W. Barsoum und T. El-Raghy. The MAX Phases: Unique New Carbide and Nitride Materials. *American Scientist*, 89:334–343, 2001.

- [26] R. Yu, Q. Zhan, L. L. He, Y. C. Zhou, und H. Q. Ye. Polymorphism of Ti₃SiC₂. *Journal of Materials Research*, 17(05):948–950, 2002.
- [27] P. Eklund, J.-P. Palmquist, J. Höwing, D. H. Trinh, T. El-Raghy, H. Högborg, und L. Hultman. Ta₄AlC₃: Phase determination, polymorphism and deformation. *Acta Materialia*, 55(14):4723–4729, 2007.
- [28] J.-Y. Wang und Y.-C. Zhou. Polymorphism of Ti₃SiC₂ ceramic: First-principles investigations. *Physical Review B*, 69(14), 2004.
- [29] P. Eklund, J. Rosen, und P. Persson. Layered ternary Mn+1AX_n phases and their 2D derivative MXene: An overview from a thin-film perspective. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50:113001, 2017.
- [30] M. Dahlqvist, A. Petruhins, J. Lu, L. Hultman, und J. Rosen. Origin of Chemically Ordered Atomic Laminates (i-MAX): Expanding the Elemental Space by a Theoretical/Experimental Approach. *ACS nano*, 12(8):7761–7770, 2018.
- [31] H. Nowotny und S. Windisch. High Temperature Compounds. *Annual Review of Materials Science*, 3(1):171–194, 1973.
- [32] J. Wang und Y. Zhou. Recent Progress in Theoretical Prediction, Preparation, and Characterization of Layered Ternary Transition-Metal Carbides. *Annual Review of Materials Research*, 39(1):415–443, 2009.
- [33] A. Kushima, X. Qian, P. Zhao, S. Zhang, und J. Li. Rippllocations in van der Waals layers. *Nano letters*, 15(2):1302–1308, 2015.
- [34] M. W. Barsoum, X. Zhao, S. Shanazarov, A. Romanchuk, S. Koumlis, S. J. Paganano, L. Lamberson, und G. J. Tucker. Rippllocations: A universal deformation mechanism in layered solids. *Physical Review Materials*, 3(1):780, 2019.
- [35] M. W. Barsoum und M. Radovic. Elastic and Mechanical Properties of the MAX Phases. *Annual Review of Materials Research*, 41(1):195–227, 2011.
- [36] Z. M. Sun. Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds. *International Materials Reviews*, 56(3):143–166, 2011.
- [37] M. W. Barsoum, M. Ali, und T. El-Raghy. Processing and characterization of Ti₂AlC, Ti₂AlN, and Ti₂AlC_{0.5}N_{0.5}. *Matallurgical and Materials Transactions A*, 31 A:1857–1865, 2000.
- [38] J.-E. Sundgren. Structure and properties of TiN coatings. *Thin Solid Films*, 128:21–44, 1985.
- [39] F. Uny, E. Blanquet, F. Schuster, und F. Sanchette. Coatings and Thin-Film Technologies: Ti-Al-N-Based Hard Coatings: Thermodynamical Background, CVD Deposition, and Properties. A Review, 2018.
- [40] GoodFellow. Ti: Metall - Thermische Eigenschaften, 2019.

- [41] GoodFellow. AlN: Keramik - Thermische Eigenschaften, 2019.
- [42] V. Mortet, M. Nesladek, K. Haenen, A. Morel, M. D'Olieslaeger, und M. Van-ecek. Physical properties of polycrystalline aluminium nitride films deposited by magnetron sputtering. *Diamond and Related Materials*, 13(4-8):1120–1124, 2004.
- [43] E. R. Dobrovinskaya, L. A. Lytvynov, und V. Pishchik, editors. *Sapphire: Material, Manufacturing, Applications*. Springer, 2009.
- [44] J. Frodelius, J. Lu, J. Jensen, D. Paul, L. Hultman, und P. Eklund. Phase stability and initial low-temperature oxidation mechanism of Ti₂AlC thin films. *Journal of the European Ceramic Society*, 33(2):375–382, 2013.
- [45] L. Xu, D. Zhu, Y. Liu, T. S. Suzuki, B.-n. Kim, Y. Sakka, S. Grasso, und C. Hu. Effect of texture on oxidation resistance of Ti₃AlC₂. *Journal of the European Ceramic Society*, 2018.
- [46] Y. Du, J.-X. Liu, Y. Gu, X.-G. Wang, F. Xu, und G.-J. Zhang. Anisotropic corrosion of Ti₂AlC and Ti₃AlC₂ in supercritical water at 500 °C. *Ceramics International*, 43:7166–7171, 2017.
- [47] H. B. Zhang, C. F. Hu, K. Sato, S. Grasso, M. Estili, S. Q. Guo, K. Morita, H. Yoshida, T. Nishimura, T. S. Suzuki, M. W. Barsoum, B. N. Kim, und Y. Sakka. Tailoring Ti₃AlC₂ ceramic with high anisotropic physical and mechanical properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(1):393–397, 2015.
- [48] R. Benitez, W. H. Kan, H. Gao, M. O'Neal, G. Proust, und M. Radovic. Room temperature stress-strain hysteresis in Ti₂AlC revisited. *Acta Materialia*, 105:294–305, 2016.
- [49] Y. Kabiri, N. Schrenker, J. Müller, M. Mačković, und E. Spiecker. Direct observation of dislocation formation and plastic anisotropy in Nb₂AlC MAX phase using in situ nanomechanics in transmission electron microscopy. *Scripta Materialia*, 137:104–108, 2017.
- [50] Isabella Citlalli Schramm Benítez. *Defect-engineered (Ti,Al)N thin films*. Dissertation, Linköping University, Linköping, 2017.
- [51] L. Hultman. Thermal stability of nitride thin films. *Vacuum*, 57(57), 2000.
- [52] F. Burmeister, E. Schäffer, G. Kleer, W. Döll, B. Bläsi, und A. Gombert. Investigation of structured TiAlN- and TiO₂-coatings with moth-eye-like surface morphologies. *Surface and Coatings Technology*, 200(1-4):1088–1092, 2005.
- [53] V. Raghavan. Al-N-Ti (Aluminum-Nitrogen-Titanium). *Journal of Phase Equilibria & Diffusion*, 27(2):159–162, 2006.
- [54] Q. Chen und B. Sundman. Thermodynamic assessment of the Ti-Al-N system. *Journal of Phase Equilibria*, 19(2):146–160, 1998.

- [55] I. C. Schramm, C. Pauly, M. P. Johansson Jõesaar, P. Eklund, J. Schmauch, F. Mücklich, und M. Odén. Solid state formation of Ti₄AlN₃ in cathodic arc deposited (Ti_{1-x}Al_x)N_y alloys. *Acta Materialia*, 129:268–277, 2017.
- [56] Milton Ohring. *The Materials Science of Thin Films*. Academic Press, London, 1992.
- [57] A. Anders. Tutorial: Reactive high power impulse magnetron sputtering (R-HiPIMS). *Journal of Applied Physics*, 121(17):171101, 2017.
- [58] R. A. P.J. Kelly. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*, 56:159–172, 2000.
- [59] H. Lüth. *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Springer, Berlin Heidelberg, 5 edition, 2010.
- [60] C. Höglund, M. Beckers, N. Schell, J. v. Borany, J. Birch, und L. Hultman. Topotaxial growth of Ti₂AlN by solid state reaction in AlN/Ti(0001) multilayer thin films. *Applied Physics Letters*, 90(17):174106, 2007.
- [61] V. Dolique, M. Jaouen, T. Cabioch, F. Pailloux, P. Guérin, und V. Pélosin. Formation of (Ti,Al)N-Ti₂AlN multilayers after annealing of TiN-TiAl(N) multilayers deposited by ion beam sputtering. *Journal of Applied Physics*, 103(8):83527, 2008.
- [62] M. Bugnet, T. Cabioch, V. Mauchamp, P. Guérin, M. Marteau, und M. Jaouen. Stability of the nitrogen-deficient Ti₂AlN_x MAX phase in Ar²⁺-irradiated (Ti,Al)N/Ti₂AlN_x multilayers. *Journal of Materials Science*, 45(20):5547–5552, 2010.
- [63] A. Abdulkadhim, T. Takahashi, D. Music, F. Munnik, und J. M. Schneider. MAX phase formation by intercalation upon annealing of TiC_x/Al (0.4<x<1) bilayer thin films. *Acta Materialia*, 59(15):6168–6175, 2011.
- [64] R. Grieseler, T. Kups, M. Wilke, M. Hopfeld, und P. Schaaf. Formation of Ti₂AlN nanolaminate films by multilayer-deposition and subsequent rapid thermal annealing. *Materials Letters*, 82:74–77, 2012.
- [65] R. Grieseler, B. Hähnlein, M. Stubenrauch, T. Kups, M. Wilke, M. Hopfeld, J. Pezoldt, und P. Schaaf. Nanostructured plasma etched, magnetron sputtered nanolaminar Cr₂AlC MAX phase thin films. *Applied Surface Science*, 292:997–1001, 2014.
- [66] T. Cabioch, M. Alkazaz, M.-F. Beaufort, J. Nicolai, D. Eyidi, und P. Eklund. Ti₂AlN thin films synthesized by annealing of (Ti+Al)/AlN multilayers. *Materials Research Bulletin*, 80:58–63, 2016.
- [67] C. Tang, M. Klimenkov, U. Jaentsch, H. Leiste, M. Rinke, S. Ulrich, M. Steinbrück, H. J. Seifert, und M. Stueber. Synthesis and characterization of Ti₂AlC coatings by magnetron sputtering from three elemental targets and ex-situ annealing. *Surface and Coatings Technology*, 309:445–455, 2017.

- [68] Carina Höglund. *Reactive Magnetron Sputter Deposition and Characterization of Thin Films from the Ti-Al-N and Sc-Al-N Systems*. Dissertation, Linköping University, Linköping, 2008.
- [69] F. K. Lotgering. Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures—I. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 9(2):113–123, 1959.
- [70] M. Figlarz, B. Gérard, A. Delahaye-Vidal, B. Dumont, F. Harb, A. Coucou, F. Fievet. Topotaxy, Nucleation and Growth. *Solid State Ionics*, 43:143–170, 1990.
- [71] M. Hopfeld, R. Grieseler, A. Vogel, H. Romanus, und P. Schaaf. Tribological behavior of selected Mn+1AX_n phase thin films on silicon substrates. *Surface and Coatings Technology*, 257:286–294, 2014.
- [72] Q. M. Wang, W. Garkas, A. F. Renteria, C. Leyens, H. W. Lee, und K. H. Kim. Oxidation behaviour of Ti–Al–C films composed mainly of a Ti₂AlC phase. *Corrosion Science*, 53(9):2948–2955, 2011.
- [73] Q. Wang, W. Garkas, A. F. Renteria, C. Leyens, C. Sun, und K. Kim. Oxidation behaviour of a Ti₂AlN MAX-phase coating. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 18(8):82025, 2011.
- [74] X. H. Wang and Y. C. Zhou. High-Temperature Oxidation Behavior of Ti₂AlC in Air. *Oxidation of Metals*, 59(3/4), 2003.
- [75] J. W. Byeon, J. Liu, M. Hopkins, W. Fischer, N. Garimella, K. B. Park, M. P. Brady, M. Radovic, T. El-Raghy, und Y. H. Sohn. Microstructure and Residual Stress of Alumina Scale Formed on Ti₂AlC at High Temperature in Air. *Oxidation of Metals*, 68(1-2):97–111, 2007.
- [76] T. Zhang, H. Myoung, D. Shin, und K. H. Kim. Syntheses and properties of Ti₂AlN MAX-phase films. *Journal of Ceramic Processing Research*, 13:149–153, 2012.
- [77] D. J. Tallman, B. Anasori, und M. W. Barsoum. A Critical Review of the Oxidation of Ti₂AlC, Ti₃AlC₂ and Cr₂AlC in Air. *Materials Research Letters*, 1(3):115–125, 2013.
- [78] G. M. Song, V. Schnabel, C. Kwakernaak, van der Zwaag, S., J. M. Schneider, und W. G. Sloof. High temperature oxidation behaviour of Ti₂AlC ceramic at 1200C. *Materials at High Temperatures*, 29(3):205–209, 2014.
- [79] Z. Zhang, J. Chai, H. Jin, J. Pan, L. M. Wong, S. H. Lim, M. B. Sullivan, und S. J. Wang. Oxidation of Single Crystalline Ti₂AlN Thin Films between 300 and 900C: A Perspective from Surface Analysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(33):18520–18528, 2016.
- [80] W. Gao und Z. Li. *Developments in high-temperature corrosion and protection of materials*. Woodhead Publishing, Cambridge, 2008.

- [81] Z. Zhang, H. Jin, J. Pan, J. Chai, L. M. Wong, M. B. Sullivan, and S. J. Wang. Origin of Al Deficient Ti₂AlN and Pathways of Vacancy-Assisted Diffusion. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(29):16606–16613, 2015.
- [82] David John Young. *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*. Elsevier, Amsterdam, 2008.
- [83] H. B. Gala, M. Kara, S. Sung, S. H. Chiang, and G. E. Klinzing. Hydrogen permeation through nickel in gas and liquid phase. *AIChE Journal*, 27(1):159–162, 1981.
- [84] Helmut Mehrer. *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2007.
- [85] Y. Fukai und H. Sugimoto. Diffusion of hydrogen in metals. *Advances in Physics*, 34(2):263–326, 1985.
- [86] H. Wipf. Hydrogen in metals III: Diffusion of hydrogen in metals. *Topics in Applied Physics*, 73, 1997.
- [87] A. S. Schmidt, F. Verfuss, und E. Wicke. Studies on the permeation of Hydrogen and Tritium through heat resistant alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 131(2-3):247–260, 1985.
- [88] B. Zajec. Hydrogen permeation barrier – Recognition of defective barrier film from transient permeation rate. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(12):7353–7361, 2011.
- [89] A. Sieverts. Palladium und Wasserstoff. II. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 88:451–478, 1914.
- [90] A. Mézin, J. Lepage, und P. B. Abel. An analytical solution for non-steady-state diffusion through thin films. *Thin Solid Films*, 272(1):124–131, 1996.
- [91] H. A. Daynes. The process of diffusion through a rubber membrane. *Proceedings Of The Royal Society A*, 97(685):286–307, 1920.
- [92] R. Ash, R. M. Barrer and D. G. Palmer. Diffusion in multiple laminates. *Brit. J. Appl. Phys.*, 16, 1965.
- [93] F. Colonna und C. Elsässer. First principles DFT study of interstitial hydrogen and oxygen atoms in the MAX phase Ti₂AlN. *RSC Adv*, 7:37852–37857, 2017.
- [94] C. Tang, M. K. Grosse, P. Trtik, M. Steinbrück, M. Stüber, und H. J. Seifert. H₂ Permeation Behavior Of Cr₂AlC And Ti₂AlC MAX Phase Coated Zircaloy-4 By Neutron Radiography. *Acta Polytechnica*, 58(1):69, 2018.
- [95] C. Xu, H. Zhang, S. Hu, C. Chen, X. Zhou, S. Peng, H. Xiao, und X. Gao. An experimental and theoretical study of the hydrogen resistance of Ti₃SiC₂ and Ti₃AlC₂. *Corrosion Science*, 2018.

- [96] Lothar Spieß, Gerd Teichert, Robert Schwarzer, Herfried Behnken, Christoph Genzel. *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2 edition, 2009.
- [97] J. Brentano. Focussing method of crystal powder analysis by X-rays. *Proceedings of the Physical Society of London*, 37:184–193, 1924.
- [98] M. P. Seah und W. A. Dench. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surface and Interface Analysis*, 1(1):2–11, 1979.
- [99] D. A. Long. *The Raman effect: A unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules*. Wiley, Chichester and New York, 2002.
- [100] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, und C. W. Brown. *Introductory Raman spectroscopy*. Academic Press, Amsterdam and Boston, 2nd ed. edition, 2003.
- [101] V. Presser. *Oxidation and wet wear of silicon carbide*. Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Tübingen, 2009.
- [102] S. P. S. Porto, J. A. Giordmaine, und and T. C. Damen. Depolarization of Raman Scattering in Calcite. *Physical Review Letters*, 147(2):608–611, 1966.
- [103] J. E. Spanier, S. Gupta, M. Amer, und M. W. Barsoum. Vibrational behavior of the Mn+1AX_n phases from first-order Raman scattering (M=Ti,V,Cr,A=Si,X=C,N). *Physical Review B*, 71(1), 2005.
- [104] O. D. Leaffer, S. Gupta, M. W. Barsoum, und J. E. Spanier. On Raman scattering from selected M₂AC compounds. *Journal of Materials Research*, 22(10):2651–2654, 2007.
- [105] V. Presser, M. Naguib, L. Chaput, A. Togo, G. Hug, und M. W. Barsoum. First-order Raman scattering of the MAX phases: Ti₂AlN, Ti₂AlC_{0.5}N_{0.5}, Ti₂AlC, (Ti_{0.5}V_{0.5})₂AlC, V₂AlC, Ti₃AlC₂, and Ti₃GeC₂. *Journal of Raman Spectroscopy*, 43(1):168–172, 2012.
- [106] Rebecca N. Emmanuel. *Untersuchungen zu mechanischen Eigenschaften von Ti₂AlN auf Stahl mithilfe von in situ Raman-Biegeversuchen*. Bachelorarbeit, Uni Freiburg, Freiburg, 3.8.2017.
- [107] V. Presser, M. Naguib, L. Chaput, A. Togi, G. Hug, und M. W. Barsoum. Erratum: First-order Raman scattering of the MAX phases: Ti₂AlN, Ti₂AlC_{0.5}N_{0.5}, Ti₂AlC, (Ti_{0.5}V_{0.5})₂AlC, V₂AlC, Ti₃AlC₂, and Ti₃GeC₂. *Journal of Raman Spectroscopy*, 44(7):1060, 2013.
- [108] E. Kroumova, M. I. Aroyo, J. M. Perez-Mato, A. Kirov, C. Capillas, S. Ivantchev, und H. Wondratschek. Bilbao Crystallographic Server: Useful Databases and Tools for Phase-Transition Studies. *Phase Transitions*, 76(1-2):155–170, 2003.

- [109] W. C. Oliver, G. M. Pharr. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, 7(6):1564–1583, 1992.
- [110] G. M. Pharr und W. C. Oliver. Measurement of Thin Film Mechanical Properties Using Nanoindentation. *MRS Bulletin*, 17(07):28–33, 1992.
- [111] D. J. Clinton und R. Morrell. Hardness testing of ceramic materials. *Materials Chemistry and Physics*, 17(5):461–473, 1987.
- [112] S.J. Bull. Failure mode maps in the thin film scratch adhesion test. *Tribology International*, 30(7):491–498, 1997.
- [113] R. C. Frank, D. E. Swets, und D. L. Fry. Mass Spectrometer Measurements of the Diffusion Coefficient of Hydrogen in Steel in the Temperature Range of 25–90C. *Journal of Applied Physics*, 29(6):892–898, 1958.
- [114] K.S. Forcey, D.K. Ross, J.C.B. Simpson, und D.S. Evans. Hydrogen Transport And Solubility In 316l And 1.4914 Steels For Fusion Reactor Applications. *Journal of Nuclear Materials*, 160:117–124, 1988.
- [115] D. Levchuk, F. Koch, H. Maier, und H. Bolt. Gas-driven Deuterium Permeation through Al₂O₃ Coated Samples. *Physica Scripta*, T108:119–123, 2004.
- [116] DIN Deutsches Institut für Normung e.V. Elektrochemisches Verfahren zur Messung der Wasserstoffpermeation und zur Bestimmung von Wasserstoffaufnahme und -transport in Metallen (ISO 17081:2008), 21.3.2008.
- [117] David R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Fluid Properties, S. 6-184. CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 90 edition, 2010.
- [118] T. Zakroczymski. Adaptation of the electrochemical permeation technique for studying entry, transport and trapping of hydrogen in metals. *Electrochimica Acta*, 51(11):2261–2266, 2006.
- [119] C. Wert and C. Zener. Interstitial Atomic Diffusion Coefficients. *Phys. Rev.*, 76(8):1169, 1949.
- [120] R. C. Frank, R. W. Lee, und R. L. Williams. Ratio of the Diffusion Coefficients for the Diffusion of Hydrogen and Deuterium in Steel. *Journal of Applied Physics*, 29(6):898–900, 1958.
- [121] J. Völkl und G. Alefeld. *Hydrogen in Metals I: Diffusion of hydrogen in metals*. Topics in Applied Physics. Springer-Verlag, 1978.
- [122] Z. Zhang, H. Jin, J. Chai, J. Pan, H. L. Seng, G. T. W. Goh, L. M. Wong, M. B. Sullivan, und S. J. Wang. Temperature-dependent microstructural evolution of Ti₂AlN thin films deposited by reactive magnetron sputtering. *Applied Surface Science*, 368:88–96, 2016.
- [123] M. Beckers, C. Höglund, C. Baehtz, Martins, R. M. S., Persson, P. O. Å., L. Hultman, und W. Möller. The influence of substrate temperature and Al

- mobility on the microstructural evolution of magnetron sputtered ternary Ti–Al–N thin films. *Journal of Applied Physics*, 106(6):64915, 2009.
- [124] Z. Wang, J. Liu, L. Wang, X. Li, P. Ke, und A. Wang. Dense and high-stability Ti₂AlN MAX phase coatings prepared by the combined cathodic arc/sputter technique. *Applied Surface Science*, 396:1435–1442, 2017.
- [125] I. Safi. Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review. *Surface and Coatings Technology*, 127(2-3):203–218, 2000.
- [126] R. McMahon, J. Affinito, und R. R. Parsons. Voltage controlled, reactive planar magnetron sputtering of AlN thin films. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 20(3):376–378, 1982.
- [127] Deutsche Edelstahlwerke. Datenblatt 1.4016, 2008.
- [128] S. Oswald, M. Zier, R. Reiche, und K. Wetzig. Angle-resolved XPS: A critical evaluation for various applications. *Surface and Interface Analysis*, 38(4):590–594, 2006.
- [129] L. Ipaz, W. Aperador, J. C. Caicedo, J. Esteve, und G. Zambrano. Improvement of the Electrochemical Behavior of Steel Surfaces Using a [Ti–Al/Ti–Al–N] n Multilayer System. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 22(5):1471–1480, 2013.
- [130] K. R. Coffey, L. A. Clevenger, K. Barmak, D. A. Rudman, und C. V. Thompson. Experimental evidence for nucleation during thin–film reactions. *Applied Physics Letters*, 55(9):852–854, 1989.
- [131] Jörg Schleiwiess. *Nanoanalyse höchster Auflösung von metallischen Schichtsystemen*. Dissertation, Georg–August–Universität zu Göttingen, Göttingen, 2001.
- [132] P. Persson, S. Kodambaka, I. Petrov, und L. Hultman. Epitaxial Ti₂AlN(0001) thin film deposition by dual-target reactive magnetron sputtering. *Acta Materialia*, 55(13):4401–4407, 2007.
- [133] W. Garkas, C. Leyens, und A. Flores-Renteria. Synthesis and Characterization of Ti₂AlC and Ti₂AlN MAX Phase Coatings Manufactured in an Industrial-Size Coater. *Advanced Materials Research*, 89-91:208–213, 2010.
- [134] T. F. Zhang, Q. M. Wang, J. Lee, P. Ke, R. Nowak, und K. H. Kim. Nanocrystalline thin films synthesized from a Ti₂AlN compound target by high power impulse magnetron sputtering technique. *Surface and Coatings Technology*, 212:199–206, 2012.
- [135] T. Wang, Z. Chen, G. Wang, L. Wang, und G. Zhang. Microstructure evolution of polycrystalline Ti₂AlN MAX phase film during post-deposition annealing. *Journal of the European Ceramic Society*, 38:4892–4898, 2018.
- [136] Y. Yang, M. Keunecke, C. Stein, L.-J. Gao, J. Gong, X. Jiang, K. Bewilogua, und C. Sun. Formation of Ti₂AlN phase after post-heat treatment of Ti–

- Al-N films deposited by pulsed magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 206(10):2661–2666, 2012.
- [137] Y. Imanaka. Interfacial Reaction between Titanium Thin Films and Aluminum Nitride Substrates. *Journal of American Ceramic Society*, 82(6):1547–1552, 1999.
- [138] G. F. Iriarte. Structural characterization of highly textured AlN thin films grown on titanium. *Journal of Materials Research*, 25(03):458–463, 2010.
- [139] J. A. Thornton. Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 11(4):666–670, 1974.
- [140] G. Wedler und P. Wissmann. Röntgenographische Untersuchungen an aufgedampften Nickelfilmen. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 23 a:1537–1543, 1968.
- [141] A. Aminzadeh. Excitation Frequency Dependence and Fluorescence in the Raman Spectra of Al₂O₃. *Applied Spectroscopy*, 51(6):817–819, 1997.
- [142] X. H. Wang und Y. C. Zhou. Oxidation behavior of Ti₃AlC₂ powders in flowing air. *Journal of Materials Chemistry*, 12(9):2781–2785, 2002.
- [143] A. Wypych, I. Bobowska, M. Tracz, A. Opasinska, S. Kadlubowski, A. Krzywania-Kaliszewska, J. Grobelny, und P. Wojciechowski. Dielectric Properties and Characterisation of Titanium Dioxide Obtained by Different Chemistry Methods. *Journal of Nanomaterials*, 2014(5):1–9, 2014.
- [144] VDI. VDI-Richtlinie: VDI 3198 Beschichten von Werkzeugen der Kaltmassivumformung; CVD- und PVD-Verfahren.
- [145] C. Tang, M. Steinbrueck, M. Stueber, M. Grosse, X. Yu, S. Ulrich, und H. J. Seifert. Deposition, characterization and high-temperature steam oxidation behavior of single-phase Ti₂AlC-coated Zircaloy-4. *Corrosion Science*, 2018.
- [146] T. Yang, C. Wang, W. Liu, S. Liu, J. Xiao, Q. Huang, Y. Wang, und S. J. Zinkle. Comparison of irradiation tolerance of two MAX phases-Ti₄AlN₃ and Ti₂AlN. *Journal of Nuclear Materials*, 2018.
- [147] W. Garkas, M. Fröhlich, K. D. Weltmann, und C. Leyens. Oxidation and Decomposition of Ti₂AlN MAX Phase Coating Deposited on Nickel-Based Super Alloy IN718. *Materials Science Forum*, 825-826:628–635, 2015.
- [148] L. Blum, S. M. Groß, J. Malzbender, U. Pabst, M. Peksen, R. Peters, und I. C. Vinke. Investigation of solid oxide fuel cell sealing behavior under stack relevant conditions at Forschungszentrum Jülich. *Journal of Power Sources*, 196(17):7175–7181, 2011.
- [149] D. A. H. Hanaor und C. C. Sorrell. Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials Science*, 46(4):855–874, 2011.

- [150] Z. Zhang, H. Jin, J. Chai, L. Shen, H. L. Seng, J. Pan, L. M. Wong, M. B. Sullivan, und S. J. Wang. Desorption of Al and Phase Transformation of Ti₂AlN MAX Thin Film upon Annealing in Ultra-High-Vacuum. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(36):20927–20939, 2014.
- [151] G. M. Song, V. Schnabel, C. Kwakernaak, van der Zwaag, S., J. M. Schneider, und W. G. Sloof. High temperature oxidation behaviour of Ti₂AlC ceramic at 1200C. *Materials at High Temperatures*, 29(3):205–209, 2012.
- [152] X. Li, L. Zheng, Y. Qian, J. Xu, und M. Li. Effects of High Temperature Oxidation on Mechanical Properties of Ti₃AlC₂. *Journal of Materials Science & Technology*, 33(6):596–602, 2017.
- [153] A.-S. Farle, C. Kwakernaak, S. van der Zwaag, und W. G. Sloof. A conceptual study into the potential of Mn+1AX_n-phase ceramics for self-healing of crack damage. *Journal of the European Ceramic Society*, 35(1):37–45, 2015.
- [154] Y. H. He, Y. Jiang, N. P. Xu, J. Zou, B. Y. Huang, C. T. Liu, und P. K. Liaw. Fabrication of Ti–Al Micro/ Nanometer-Sized Porous Alloys through the Kirkendall Effect. *Advanced Materials*, 19(16):2102–2106, 2007.
- [155] H. J. Yang, X. H. Shao, Y. T. Pei, Z. F. Zhang, und De Hosson, J. Th. M. Enhanced efficiency of self-healing of Cr₂AlC. *Materials Letters*, 227:51–54, 2018.
- [156] D. Levchuk, H. Bolt, M. Döbeli, S. Eggenberger, B. Widrig, und J. Ramm. Al–Cr–O thin films as an efficient hydrogen barrier. *Surface and Coatings Technology*, 202(20):5043–5047, 2008.
- [157] K. S. Forcey, D. K. Ross, und C. H. Wu. The formation of hydrogen permeation barriers on steels by aluminising. *Journal of Nuclear Materials*, 182:36–51, 1991.
- [158] J. Askill und D. H. Tomlin. Self-diffusion in chromium. *Philosophical Magazine*, 11(111):467–474, 1965.
- [159] H. Fashandi, M. Dahlqvist, J. Lu, J. Palisaitis, S. I. Simak, I. A. Abrikosov, J. Rosen, L. Hultman, M. Andersson, A. Lloyd Spetz, und P. Eklund. Synthesis of Ti₃AuC₂, Ti₃Au₂C₂ and Ti₃IrC₂ by noble metal substitution reaction in Ti₃SiC₂ for high-temperature-stable Ohmic contacts to SiC. *Nature materials*, 16(8):814–818, 2017.
- [160] H. Fashandi, C.-C. Lai, M. Dahlqvist, J. Lu, J. Rosen, L. Hultman, G. Greczynski, M. Andersson, A. Lloyd Spetz, und P. Eklund. Ti₂Au₂C and Ti₃Au₂C₂ formed by solid state reaction of gold with Ti₂AlC and Ti₃AlC₂. *Chemical communications (Cambridge, England)*, 53(69):9554–9557, 2017.
- [161] ThyssenKrupp VDM GmbH. Crofer® 22 APU: Datenblatt Nr. 4046, 2010.
- [162] L. Blum, P. Batfalsky, L. G. J. de Haart, J. Malzbender, N. H. Menzler, R. Peters, W. J. Quadackers, J. Remmel, F. Tietz, und D. Stolten. Overview

on the Julich SOFC Development Status. *ECS Transactions*, 57(1):23–33, 2013.

Danksagung

Im Rahmen meiner Tätigkeit als Wissenschaftler am Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik IWM hatte ich die Möglichkeit zur Verfassung dieser Dissertation. An dieser Stelle möchte ich gerne allen Personen danken, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben. Insbesondere:

An erster Stelle gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Chris Eberl, der mich in dieser Zeit trotz allzeit vollem Terminkalender gut betreut hat und in regelmäßigen Besprechungen immer wieder neue Denkanstöße geliefert hat.

Weiterhin Herrn Prof. Dr. Harald Hillebrecht für die Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit und die Bereitstellung von Ti₂AlN-Probenmaterial zum Vergleich.

Danke an Herrn Dr. Frank Burmeister sowohl für die direkte Betreuung, die Hilfe bei experimentellen Fragestellungen und die Diskussionen während dieser Zeit als auch für das Korrekturlesen der Arbeit.

Mein Dank gilt auch der ganzen Gruppe „Tribologische und funktionale Schichtsysteme“ für die angenehme und unkomplizierte Arbeitsatmosphäre während dieser Zeit.

Vielen Dank, Marco, für die Hilfe und schnelle Bearbeitung bei unzähligen technischen Fragestellungen bezüglich der Beschichtungsanlagen, des Permeationsprüfstandes, der Probenpräparation etc.

Dann möchte ich mich bei allen bedanken, die mich bei experimentellen Untersuchungen unterstützt haben: Eberhard Nold und Philipp Daum in Karlsruhe (XPS), Lutz Kirste vom IAF und Eva-Regine Carl (XRD), Dominik Jäger von Evatec (XRD), Eva Augenstein (DSC), Dominic Linsler (FIB), Lukas Mengis für die Möglichkeit der Langzeitauslagerung am Dechema, Marco Wirth (Scratch Tester), Sabine Oeser (EBSD) und Karin Hintz bei der Anfertigung von metallographischen Schlifren.

Zu guter Letzt gilt mein Dank Tabea und Karla, die mir in dieser Zeit die nötige Motivation und Unterstützung gegeben haben und mich nach der Arbeit immer wieder auf den Boden der Tatsachen zurück brachten!

MAX-Phasen weisen durch den nanolaminaren Aufbau des Gitters mit unterschiedlichen Bindungstypen eine einzigartige Kombination von metallischen und keramischen Eigenschaften auf. Die hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit sowie ihre Verformbarkeit bei gleichzeitig hoher Oxidationsbeständigkeit machen diese Materialien unter anderem zu vielversprechenden Schutzschichten für thermisch stark beanspruchte Bauteile, wie metallische Interkonnektoren in Festkörperoxid-Brennstoffzellen. In dieser Arbeit wurde mit Ti_2AlN ein Materialsystem der MAX-Phasen von der Schichtsynthese bis hin zu anwendungsnahen Tests eingehend untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass bei der Abscheidung von Ti/AlN-Multilagern mit einem nachträglichen Tempern die Doppellagendicke von Ti und AlN einen entscheidenden Einfluss auf den Texturgrad der resultierenden Schicht hat. Weitere Untersuchungen zur Oxidationsbeständigkeit haben gezeigt, dass die Ausbildung von thermisch stabilem $\alpha-Al_2O_3$ die Schicht vor weiterer Oxidation schützt. Außerdem konnte durch die gezielte Oxidation die Wasserstoffpermeation um drei Größenordnungen reduziert werden

