

5. Experimentelle Techniken

5.1 Verwendete Substrate, Materialien der Probenvorbereitung, Gase und Chemikalien

Als Basisausgangsmaterial diente Reinstaluminium mit einem Reinheitsgrad von mindestens 99,99%. Das Aluminium wurde von der Firma *Chempur* in Form von Stangen mit einem Durchmesser von 6 mm geliefert. Zum Vergleich wurde in verschiedenen Fällen neben Reinstaluminium auch Ionenstrahl nitrierungen an Reinaluminium (Reinheit von 99,8%) sowie an der Aluminiumlegierung AlMgSi0.5 (0,5% Mg, 0,3 – 0,7% Si) durchgeführt.

Bei der Probenvorbereitung wurden die Substratoberflächen zunächst mit Siliziumcarbidpapier (Körnung 500 – 2400) geschliffen. Die anschließende Politur erfolgte mit 6 µm bzw. 1 µm Diamantpaste und einer Isopropanol-Glykol-Mischung als Gleitmittel. Das Finish bestand aus einer leicht alkalischen Al₂O₃ – Suspension mit einer Korngröße von 0,1 µm (pH 8). Abschließend wurden die Substrate in einem Isopropanol– Ultraschallbad (99,99%) weitgehend von Poliermittelrückständen gereinigt. Die zur Politur der Substratoberflächen verwendeten Materialien wurden von der Firma *Struers* bezogen.

Bei den Ionenstrahlexperimenten wurde neben Stickstoff mit natürlichen N¹⁵-Gehalt unter anderem auch Helium eingesetzt. Sämtliche Gase, bezogen von der Firma *Messer-Griesheim*, wiesen einen Reinheitsgrad von 4.6 (≡ Reinheit von 99,99996%) oder höher auf.

Die Elektrolytlösungen (0,1 N NaCl-Lsg., pH 5,6) in den Korrosionsuntersuchungen wurden ausschließlich mit Chemikalien der Reinheit *pro analysi* sowie bi-distilliertem Wasser angesetzt.

5.2 Verwendete Anlagen zur Oberflächenmodifikation

5.2.1 Ionenstrahlpulsnitrierungen am HSST der GSI

Am Hochstromionenquellenteststand [HSST] der GSI (Gesellschaft für Schwerionenforschung), in Abbildung 5.1 dargestellt, stehen die experimentellen Voraussetzungen für den Betrieb von Ionenquellen im dauer- oder im gepulsten Strahlmodus zur Verfügung. Für die Strahlbehandlung der Aluminiumsubstrate mit gepulsten Ionen wurde ein im Arbeitskreis für Radio- und Elektrochemie drehbarer und höhenverstellbarer Manipulator mit Targethalter zu Befestigung von 6 mal 4 Substraten, ein Integrator für die Stromdichtemessung und eine Blende mit –300V Gegenspannung zur Unterdrückung der Sekundärelektronenemission verwendet. Durch den Einsatz dieses Manipulators war es möglich, bis zu sechs unterschiedliche Bestrahlungen durchzuführen, der sich zudem an verschiedene Diagnose-Kammern anflanschen ließ. Als Ionenquelle, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit für die Experimente am HSST verwendet wurde, diente eine MUCIS-Quelle in der gepulsten Version. Eine ausführliche Beschreibung der MUCIS-Ionenquelle kann den Arbeiten von S. Klose und P. Engel entnommen werden [60,61]. Die Einrichtung

von verschiedenen Diagnose-Kammern und eines 90° - Ablenkmagneten in der Strahlführung der Anlage erlaubte, dass Substrate zum einen mit hohen Stromdichten, zum anderen auch mit massenseparierten Ionen bestrahlt werden können. Um möglichst hohe Ionenströme zu erhalten, ist ein überwiegender Teil der Ionenpulsnitrierungen in einem Abstand von nur 20 cm zur Quellenextraktion mit einer Stromdichte von 20 mA/cm^2 durchgeführt worden. Bei den vorangegangenen Strahlanalysen konnte eine Ionenstrahlzusammensetzung von ca. 85-90 % $\text{N}^+, \text{N}_2^{2+}$ und 15-10 % N_2^+ bestimmt werden. Die geringen Unterschiede in der Strahlzusammensetzung sind dabei auf die sich täglich ändernden Quellenparameter für einen stabilen Stickstoffbetrieb zurückzuführen.

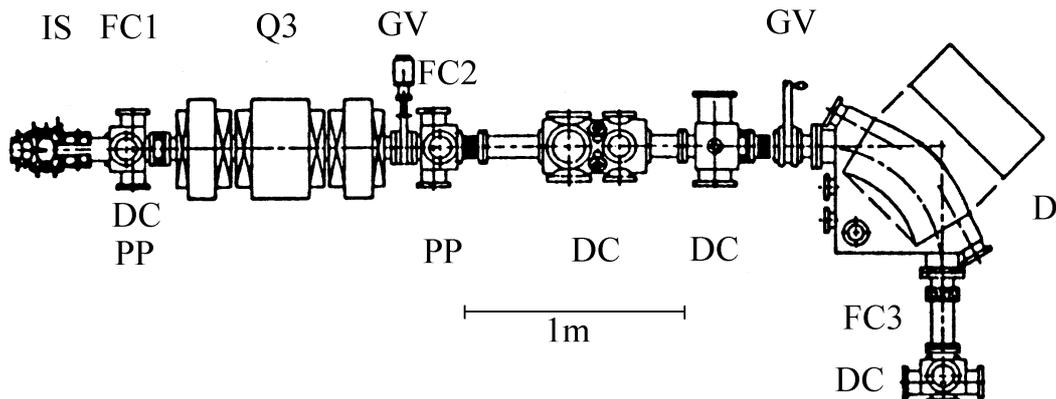


Abbildung 5.1: Schematischer Aufbau des Hochstromionenquellenteststands HSST (IS: Ionenquelle; DC: Diagnose-Kammer; Q3: Quadrupol-Triplett; FC: Faradaycup; D: Dipol; PP: Pepperpot; GV: Gate-Ventil), aus Ref. [62]

Wie in Abbildung 5.2 exemplarisch dargestellt, wurden in Abhängigkeit der Strahlparameter, Pulslänge τ und Stromdichte j jeweils ein Signalverlauf eines Stickstoffionepulses aufgezeichnet. Unabhängig von diesen Parametern kann von einer guten Reproduzierbarkeit der Rechteck-Signalformen der Pulse gesprochen werden. Bezüglich der jeweils eingestellten Stromdichte liegen die Abweichungen für j von der Signalhöhe überwiegend unter $\pm 15\%$.

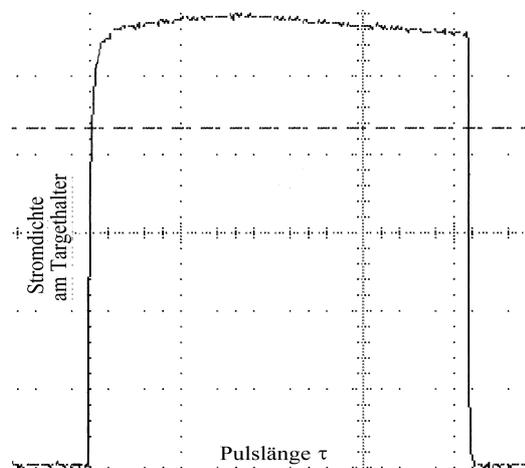


Abbildung 5.2: Exemplarischer Stickstoffionepuls für $E = 30 \text{ keV}$, $\tau = 2 \text{ msec}$, $j = 20 \text{ mA/cm}^2$ mit $\Delta j \approx 10\%$ von der eingestellten Stromdichte.

Nachfolgend sind für die Experimente am HSST die Strahlbedingungen und Strahlparameter aufgelistet. Entsprechend der Genauigkeit bei den Stromdichtemessungen kann sich für die Gesamtionenfluenz bei der Pulsbestrahlung sowie für die berechneten Energie- und Leistungsdichten pro Puls ein Fehler von bis zu $\pm 15\%$ ergeben.

- Material: Al 99,8% und Al 99,99%
- Arbeitsgas: Stickstoff
- Extraktionsspannung: 25 kV und 30 kV
- Pulsfrequenz (ν): 1 – 20 Hz
- Pulslängen (τ): 0,5; 1; 2; 4; 10 und 25 msec
- Stromdichten (j): 0,5; 1; 2; 4; 5; 6; 10; 12 und 20 mA/cm²
- Gesamtfluenzen (Φ): $5 \cdot 10^{16}$ - $1,1 \cdot 10^{18}$ Ionen/cm²
- Energiedichte pro Puls (E): 0,06 – 7,5 J/cm²
- Leistungsdichte pro Puls (P): 15 – 600 W/cm²
- Druck im Vakuumrezipienten: $1 - 3 \cdot 10^{-5}$ mbar

5.2.2 Pulsbestrahlungen am Institut für Plasmaphysik (München)

Neben den Ionenstrahlexperimenten am HSST der GSI wurden ergänzende Versuche mit gepulsten Ionen hoher Intensität im Bereich von 1 – 20 J/cm² am Institut für Plasmaphysik in München-Garching durchgeführt. Hierfür stand eine RF – Ionenquelle zur Verfügung, die im Rahmen der Plasmafusionsforschung entwickelt wurde [63]. Ähnlich zu den Experimenten an der GSI wurden die Substrate auf einen drehbar gelagerten Cu – Targethalter montiert. Der Abstand zwischen Quellenextraktion und Substrathalter betrug dabei nur wenige cm. Nachteilig wirkte sich bei den Experimenten die passive Kühlung des Cu – Targethalters durch Druckluft aus, die nur eine insgesamt mäßige Wärmeableitung gewährleistete. Die Einstellung der Ionenstromdichte erfolgte durch Messung der Leistungsdichte an einem Kalorimeter. In Abbildung 5.3 ist exemplarisch die kalorimetrische Messung des Spannungs- und eines Strompulses im Stickstoffbetrieb dargestellt. Mit einem „Digital oszilloscope“ der Fa. Nicolet wurden sämtliche Pulsformen registriert und gezählt. Die Parameter und die Genauigkeit der Strahlbedingungen sind nachfolgend aufgelistet. Experimentelle Einrichtungen zur Analyse der Ladungsverteilung des Ionenstroms standen jedoch nicht zur Verfügung, so dass bezüglich des Ladungsspektrums der Ionen keine Aussagen zu treffen sind.

- Material: Al 99,99%
- Arbeitsgase: Stickstoff und Helium
- Extraktionsspannung: 50 kV
- Pulsfrequenz (ν): 50 – 90 Hz
- Pulslängen (τ): 1; 2; 3; 5 und 10 msec
- Stromdichten (j): 24; 44 und 80 mA/cm²
- Gesamtfluenzen (Φ): $1,5 \cdot 10^{15}$ - $5 \cdot 10^{17}$ Ionen/cm²
- Energiedichte pro Puls (E): 1 - 20 J/cm²

- Leistungsdichte pro Puls (P): 1,2; 2,2 und 4,0 kW/cm²
- Druck im Vakuumrezipienten: 3 - 6·10⁻⁷ mbar

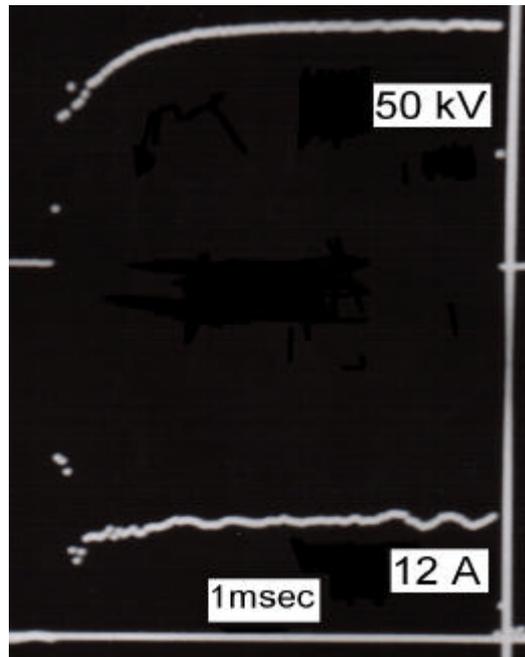


Abbildung 5.3: Oszillatorkaufnahme eines 50 kV Spannungs- und 12A Strompulses, gemessen mittels Kalorimeter.

5.2.3 Versuche mit gepulsten Ionenstrahlen im nsec-Bereich in Tomsk (Rußland)

Im Rahmen des DFG-Schwerpunktprogramms „Kurzzeitmetallurgie“ konnten in Zusammenarbeit mit russischen Kollegen am Institut für Kernphysik der Polytechnischen Universität Tomsk einige vergleichende Bestrahlungsversuche an Al 99,99% und AlMgSi_{0,5} mit gepulsten hochenergetischen Ionenstrahlen im nsec-Bereich durchgeführt werden. Im Hinblick auf die Lösung der Fragestellungen nach der Modifikation von Substratoberflächen durch hochintensive Ionenbestrahlung bis hin zur Oberflächenaufschmelzung wurde für die Strahlbehandlung der Substrate die technologische Ionenquelle MUK-M gewählt [64]. Folgende Parameter und Strahlbedingungen konnten mit diesem Ionenquellentyp erreicht werden:

- Ionenenergie: 120 –140 keV
- Ionenstromdichte (j): 2,5; 5; 10; 17 A/cm²
- Pulsdauer (τ): 50; 100; 150; 300 nsec
- Pulsanzahl (N): 10 und 160
- Pulsfrequenz (ν): 1 Hz
- Druck im Vakuumrezipienten: 5 – 7·10⁻⁵ mbar

Die Änderung in der Ionenstromdichte wurde mittels Variation des Abstandes zwischen Kathode und Target erreicht und mittels Faraday-Cup gemessen. Der Ionenstrahl besteht je nach Pulslänge aus einer Mischung von 40-50 % H^+ -Ionen, 25-30 % C^{n+} -Ionen und 25-30 % N^{n+} -Ionen, wobei n (von 1 bis 2) den Ladungszustand der Ionen beschreibt. In Abbildung 5.4 ist exemplarisch die Ionenstromzusammensetzung für einen 100nsec dauernden Puls dargestellt.

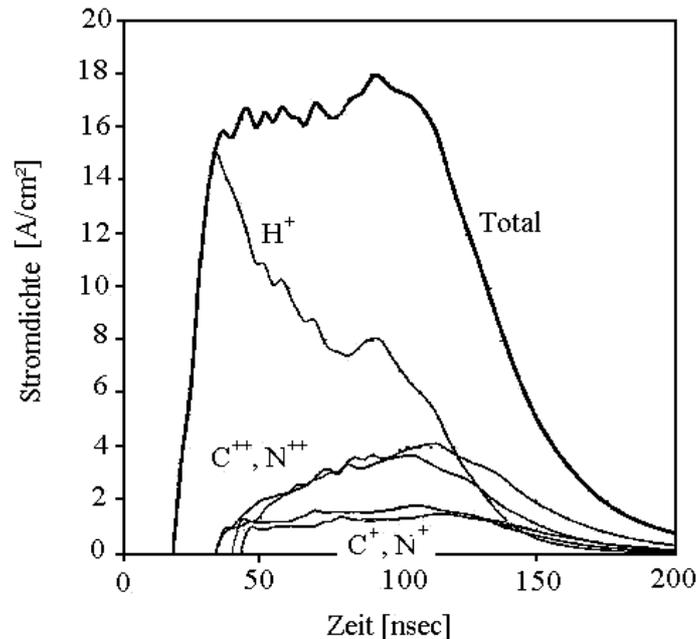


Abbildung 5.4: Ionenstrahlzusammensetzung bestehend aus 40% H^+ und jeweils 30% C^{n+} , N^{n+} , für einen Puls mit 130keV und $\tau=100$ nsec; zur Verfügung gestellt vom Institut für „High Current Electronics“ in Tomsk.

Unter Berücksichtigung der genannten Strahlbedingungen wurden Abschätzungen zu der Gesamtfluenz (Φ), der Energiedichte (E) und der Leistungsdichte (P) durchgeführt. Die Abschätzungen zeigen, dass sich für die oben bereits erwähnte Anzahl der Pulse eine Variation der Gesamtfluenz von $7,8 \cdot 10^{12} - 5,1 \cdot 10^{15}$ Ionen/cm² ergibt. Für die Variation der Energiedichte pro Puls ergeben sich Werte zwischen $0,015 - 0,61$ J/cm² und für die Leistungsdichte pro Puls erhält man Werte zwischen $3 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$ W/cm². Nachteilig bei diesen Versuchsreihen wirken sich einerseits die geringe Gesamtfluenz und andererseits die inhomogene Strahlzusammensetzung aus, da die Nachweisgrenze der zur Verfügung stehenden analytischen Untersuchungsmethoden zu gering ist. In Zusammenhang mit den hohen Ionenstrahlleistungen und den geringen Pulslängen im nsec - Bereich ist mit einer sehr starken Kurzzeiterwärmung der Substratoberflächen zu rechnen. Diese Kurzzeiterwärmungen lassen sich jedoch messtechnisch nicht erfassen. Deswegen wurden die Temperaturfelder und die Abkühlraten theoretisch mit Hilfe des Simulationsprogramms „BETAIN“, das die Wärmeleitungsgleichung für die obige Strahlbedingung löst, modelliert [65]. Eine Diskussion erfolgt in Kap. 6.2.1.

5.3 Untersuchungsmethoden

5.3.1 Röntgen – Photoelektronen - Spektroskopie (XPS)

Die Röntgen – Photoelektronenspektroskopie (XPS) bietet neben der oberflächenspezifischen Elementanalyse u.a. auch die Möglichkeit, Informationen über die chemischen Bindungsverhältnisse eines Elements zu erhalten. Aufgrund einer mittleren freien Weglänge der Photoelektronen im Festkörper von ca. $5 - 25 \text{ \AA}$, hat sich die XP – Spektroskopie durch ihre Oberflächensensitivität als eine der bedeutsamsten Methoden in der Oberflächenanalytik etabliert. Das Prinzip der XP – Spektroskopie beruht auf dem Prozess der Photoelektronenemission. Ein Röntgenquant mit der Energie $h\nu$ ($1 - 1,5 \text{ keV}$) durchdringt hierzu die Oberfläche eines Festkörpers und wird absorbiert. Die dabei aufgenommene Energie wird an die Rumpfelektronen der Atome abgegeben. Bei ausreichender Anregungsenergie wird ein für das Element charakteristisches Photoelektron mit der Bindungsenergie E_B (bezogen auf das Fermi-niveau E_F) aus dem Atomverband, bzw. aus einer inneren Schale mit einer kinetischen Energie E_{kin} emittiert ($h\nu = E_{\text{kin}} + E_B$). Neben der Emission von Photoelektronen treten noch weitere charakteristische Anregungsprozesse in Festkörpern wie Auger-Übergänge, Röntgenstrahlung, Plasmonen-Anregungen und Valenzband-Strukturen auf, die an dieser Stelle nur erwähnt, aber nicht weiter detailliert beschrieben werden sollen [66]. Die spezifische Bindungsenergie eines Photoelektrons wird darüber hinaus nicht nur alleine durch die Atomsorte selbst bestimmt, sondern zusätzlich die Bindungsverhältnisse des Atoms zu seinen Nachbaratomen (Liganden). Die dadurch hervorgerufene „chemische Verschiebung“ δE_{Chem} der Bindungsenergien, die in Abbildung 5.5 exemplarisch veranschaulicht ist, liegt im Bereich von wenigen eV und kann Aussagen über verschiedene Valenzzustände (Oxidationsstufen) ermöglichen, bzw. Verbindungen (Phasen) identifizieren.

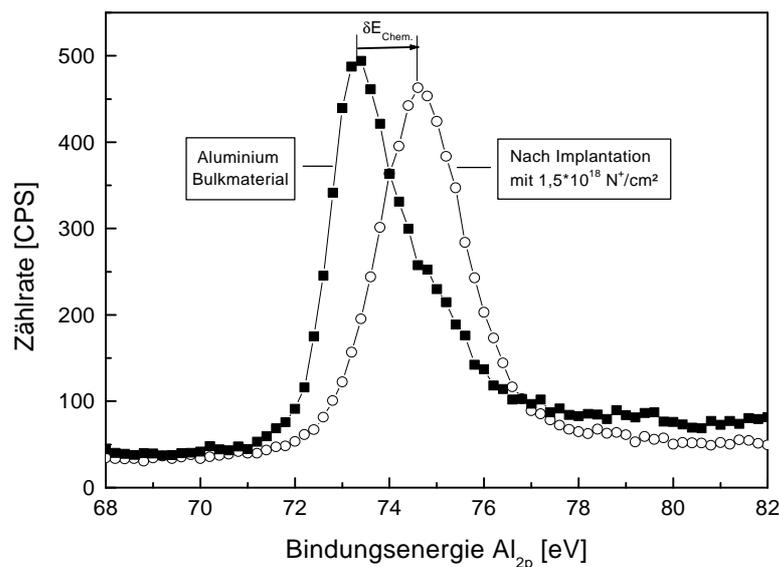


Abbildung 5.5: Verschiebung der Bindungsenergie in den Al_{2p}-Spektren infolge der Multienergie-Implantation von $1,5 \cdot 10^{18} \text{ N}^+/\text{cm}^2$ bei 60 keV und dann 150 keV.

Die Größe dieser Verschiebung hängt dabei vom Typ der Bindung, kovalent oder ionisch, ab. An dieser Stelle sollte jedoch kritisch angemerkt werden, dass die chemische Verschiebung durch Aufladungseffekte häufig nicht eindeutig interpretierbar ist. Unter Umständen liegen die Peak-Shifts unter 1 eV und können vom XP – Spektrometer nicht mehr aufgelöst werden. Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, dass XPS – Peaks von Elektronen aus den p, d und f-Schalen infolge der Spin-Bahn-Kopplung als Multiplett – Signale erscheinen können. Im Fall von Aluminium, bei dem eine solche Spin-Bahn-Kopplung zu erwarten ist, beträgt die Dublett - Aufspaltung zwischen $Al2p_{1/2}$ - und $Al2p_{3/2}$ -Peaks ca. 0,4 eV und ist somit im XP – Spektrum nicht mehr aufzulösen.

Die XPS – Untersuchungen wurden im AK Grunze am Institut für Angewandte Physikalische Chemie (APC) der Universität Heidelberg mit dem rechnergesteuerten Spektrometer MAX200 der Firma Leybold-Heraeus durchgeführt. Die XP - Anregung in den untersuchten Substraten erfolgte durch $K_{\alpha_{1,2}}$ – Linien (1483,6 eV, Linienhalbwertsbreite <1 eV) einer $Al(K_{\alpha})$ – Anode als Strahlungsquelle. Da die Röntquelle nicht mit Monochromator ausgerüstet ist, treten im XP – Spektrum weitere als Satelliten bekannte Signale auf. Diese rühren von $K\alpha_3$ -, $K\alpha_4$ und $K\beta$ – Linien des charakteristischen Röntgenspektrums her und sind um ca. 10 eV zu höherer kinetischer Energie verschoben. Diese haben jedoch i.a. keinen Einfluss auf die quantitative und qualitative Auswertung der XP – Signale. Die Detektion der Photoelektronen erfolgte durch den Energieanalysators EA200, bestehend aus einem Blendensystem zur Einstellung der gewünschten Messfleckgröße (nominell 4×7 mm², Akzeptanzwinkel $\pm 8^\circ$), einem hemisphärischen Halbkugelkondensator zur Erzeugung des Energiespektrums und einem Vielkanaldetektor zur Registrierung der Ereignisse. Die Auflösung des verwendeten MAX200 – Spektrometers beträgt 0,9 eV [67]. Zusätzlich ist diese Anlage mit einer Ionenquelle ausgerüstet, mit der die Oberflächen in 5 Minutenabständen sukzessive zerstäubt und anschließend ein XP-Spektrum aufgenommen wurde. Als Arbeitsgas wurde Argon 5.0 verwendet (5 keV Ar^+). Die Durchführung sämtlicher XPS - Messungen erfolgten bei einem Arbeitsdruck von $< 10^{-8}$ mbar. Eine ausführliche Beschreibung zur quantitativen Auswertung der XP-Spektren ist im Anhang, Kapitel 9.2, dargelegt. Die darin erläuterten Schritte wurden mit dem „Peak Fitting Module“ des Auswertungsprogramms „Origin 3.78“ der Firma „Microcal“ durchgeführt.

Betrachtet man die Ausführungen im Kontext mit Kapitel 2.1.5 so bleibt zu erwähnen, dass sich bei der Anfertigung von XPS – Tiefenprofilen durch Zerstäuben der oberflächennahen Schichten mit Ar^+ - Ionen systematische Unsicherheiten hinsichtlich der quantitativen Auswertung als auch bei der qualitativen Interpretation von Bindungsverhältnissen aus den XP – Signale ergeben können. Im Fall der Schichtzusammensetzung kann die Unsicherheit durchweg mit ca. 4 At.% angegeben werden, gemessen an der inkorporierten Ar-Konzentration nach jedem Zerstäubungsprozess. Dagegen lassen sich aufgrund von unterschiedlichen partiellen Sputterausbeuten der gebildeten Verbindungen nur grobe Angaben zur quantitativen Unsicherheit in der eigentlichen Oberflächenbeschaffenheit machen.

5.3.2 Rückstreu-spektroskopie (RBS)

Zur tiefenselektiven Elementanalyse der ionenstrahlentrierten Al - Proben sowie zur Untersuchung von Diffusionsprozessen wurde die zerstörungsfreie Rutherford – Rückstreu-spektroskopie (RBS, Rutherford – Backscattering – Spectroscopy) als kernphysikalische Analysemethode eingesetzt. Das Prinzip dieser Methode beruht auf der elastischen Streuung von hochenergetischen Projektilteilchen am Coulomb - Potential der Atomkerne des Substratmaterials. Hierzu werden meist Protonen oder α -Teilchen im MeV – Bereich auf die Probe eingestrahlt und anschließend die rückgestreuten Teilchen energieselektiv detektiert. Die quantitative Bestimmung der Elementzusammensetzung des Targets als Funktion der Tiefe ist bei der Rückstreu-spektroskopie gegeben durch:

- die Energieskala der rückgestreuten Projektile, die mit der Targetmasse und über den Energieverlust mit der Tiefe in der die elastischen Streuprozesse erfolgen, korreliert.
- die Höhe des Signals (Anzahl der Ereignisse), die über den differentiellen Streuquerschnitt mit der Anzahl der Streuzentren unmittelbar zusammenhängt.

In Abb. 5.6 ist das Prinzip und schematisch der Aufbau der spektroskopischen Rückstreu-methode veranschaulicht.

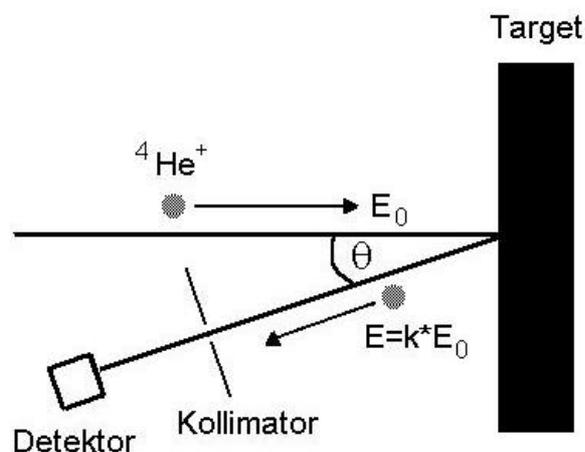


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung der Rutherford – Rückstreu-spektroskopie – Methode (E_0 : Primärenergie, k : kinematischer Faktor).

Ergänzend sollte hier erwähnt werden, dass zu hohen Energien hin, abhängig von der Projektil / Target – Kombination, die Coulombbarriere überwunden werden kann, so dass einerseits erhebliche Abweichungen vom Rutherford – Streuquerschnitt, zum anderen Resonanzen auftreten können. In diesem Fall spricht man von der „non-Rutherford Backscattering Spectroscopy“ (n-RBS).

Im Rahmen der Arbeit wurden die Experimente mit der Rutherford – Rückstreu-spektroskopie am 7 MV Van-de-Graaf – Beschleuniger des Instituts für Kernphysik der Universität Frankfurt/Main, mit 2 MeV bzw. 3,5 MeV $^4\text{He}^+$ (α) – Teilchen durchgeführt. Der Rückstreuwinkel Φ betrug 171° . Die Detektion der rückgestreuten Projektile erfolgte mittels einer Oberflächensperrschicht – Halbleiterdetektors (Detektorraumwinkel ca. $0,3$ msr, Energieauflösung des Detektors 15 keV). Zur quantitativen Auswertung gemessener RBS – Spektren ist das von Doolittle entwickelte Simulationsprogramm RUMP [68] verwendet worden. Eine ausführliche Beschreibung zur Vorgehensweise mit dem RUMP – Auswerteprogramm ist in Ref. [69] dokumentiert.

Wie bereits eingangs erwähnt, können zu höheren Projektilenergien (> 2 MeV) hin signifikante Abweichungen vom Rutherford – Querschnitt auftreten (n-RBS). In diesem Fall wurden für die 3,5 MeV $^4\text{He}^+$ - Streuexperimente an den nitrierten Al – Substraten zusätzlich experimentelle Daten gemessener Wirkungsquerschnitte für ^{27}Al [70], ^{18}O [71], ^{14}N [72] und ^{12}C [73], die in Abb. 5.7 dargestellt sind, in der quantitativen Auswertung der RBS – Spektren mit RUMP berücksichtigt. Hierbei wurde angenommen, dass der Streuquerschnitt sowohl für das Al – Substrat als auch für die Fremdatome im Rutherford – Bereich liegen und insbesondere die Resonanzen von ^{18}O bei ca. 3,37 MeV bzw. ca. 3,0 MeV in der Auswertung aufgrund der relativ dünnen sauerstoffhaltigen Oberflächendeckschichten nicht weiter in Betracht gezogen werden müssen.

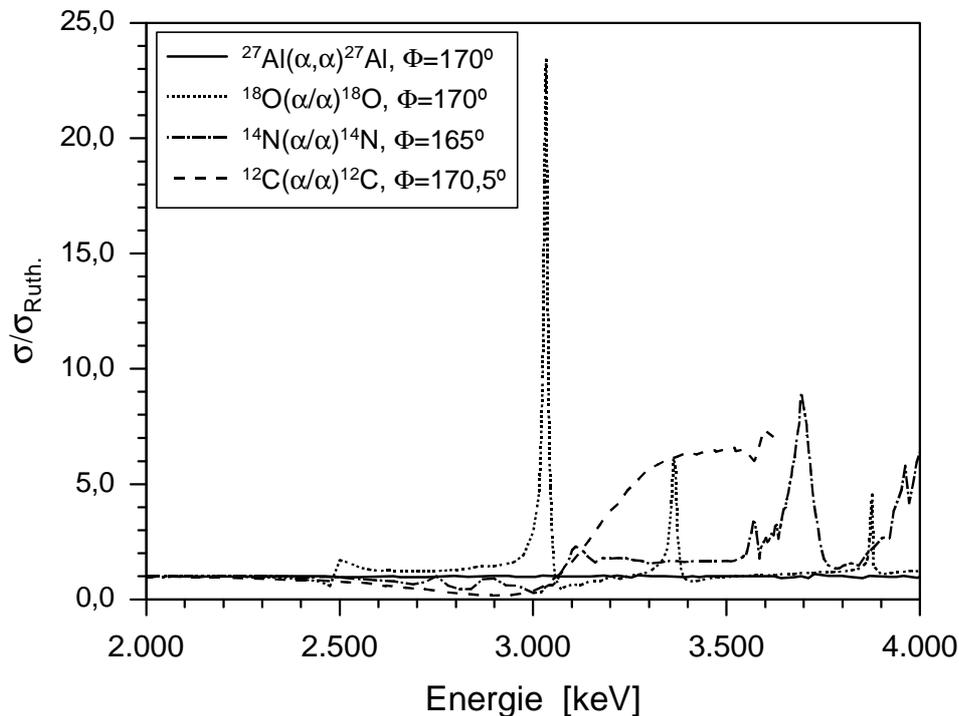


Abbildung 5.7: Energieabhängigkeit experimentell gemessener Wirkungsquerschnitte im Verhältniss zum Rutherford – Wirkungsquerschnitt.

Fehler bei der RBS – Analyse existieren in der systematischen Unsicherheit der elementaren Stopping Power (dE/dx) für die $^4\text{He}^+$ - Projektile hinsichtlich der relevanten Schichtdicken

(implantierter Tiefenbereich) sowie in der Zunahme dieses Fehlers für tiefere Schichten, da in einer bestimmten Tiefe der Energieverlust des Projektils durch die darüberliegende Schicht festgelegt wird. Hinzu kommt noch der Fehler, der in der Energie- und damit in der Tiefenskala wesentlich durch die elektronische Energieverbreiterung erzeugt wird. Quantitativ wird das Energiestraggling nach der Bohr – Theorie berücksichtigt. Eine ausführliche Darstellung findet sich in [74]. Weitere Faktoren, die die Tiefenauflösung begrenzen, ist die Systemauflösung selbst, bestehend aus der Energieauflösung des Detektors und dessen Raumwinkel sowie in der Energieunschärfe des Primärstrahls. Im Fall des Detektorraumwinkels liegt der Fehler unterhalb von $5 \cdot 10^{-3} \%$ und ist damit vernachlässigbar [69]. Die Energieunschärfe des Primärstrahls am 7 MeV Van de Graaf Beschleuniger kann mit ca. $\pm 2\%$ für 2 MeV und 3,5 MeV $^4\text{He}^+$ - Projektile angegeben werden. Aus der Breite des Abfalls an der hochenergetischen Kante (Substratoberfläche der Komponente) im RBS-Spektrum kann die Gesamtenergieauflösung des Systems ermittelt werden. Diese lag bei den im Rahmen der Arbeit durchgeführten Experimente bei ca. 15 keV und ist somit im wesentlichen durch die Detektorauflösung gegeben. Über den Energieverlust im Substratmaterial kann auf die Tiefenauflösung geschlossen werden. Für 2 MeV $^4\text{He}^+$ - Projektile ergibt sich daraus eine Tiefenauflösung von ± 32 nm, für die 3,5 $^4\text{He}^+$ - Projektile beträgt diese ± 54 nm, jeweils als Approximation für die Aluminiumoberfläche. Eine ausführliche Beschreibung sowie eine graphische Darstellung der berechneten Tiefenauflösung für RBS (2 MeV, $^4\text{He}^+$) bzw. n-RBS (3,5 MeV, $^4\text{He}^+$) in Aluminium ist als Funktion des tiefenabhängigen Energiestragglings und der Systemauflösung im Anhang Kapitel 9.3, zu finden. Weiterer Fehler ist die systematische Unsicherheit in der Dichte des durch die Ionenstrahlнитrierung modifizierten Bereichs von Aluminium und der damit verbundenen Umrechnung der Massenbelegung in eine Tiefenskala nach SI – Einheiten. Zur Vereinfachung wurde für diese Umrechnung die Atomdichte von Aluminium ($6,0305 \cdot 10^{22}$ Atome/cm³) zugrunde gelegt, so dass hier der Tiefenbereich (Einheit [nm_{Al}]) nur zur größenordnungsmäßigen Illustration dient und daher nicht als konkreter Maßstab für die Tiefenskala anzusehen ist. Berechnet man im Gegensatz dazu die Tiefenskala für eine stöchiometrische Aluminiumnitridschicht (Atomdichte von $9,58 \cdot 10^{22}$ Atome/cm³), so ergibt sich eine Abweichung in der nm_{Al}-Tiefenskalierung von ca. 37%.

5.3.3 Rasterelektronenmikroskopie

Um Informationen über die Oberflächenstrukturen nach der Ionenstrahlbehandlung zu erhalten, wurden Aufnahmen mit Hilfe der Raster – Elektronen – Mikroskopie (REM) durchgeführt. Die im Rahmen der Arbeit durchgeführten REM – Untersuchungen an gepulst ionenbestrahlten Aluminium – Probenoberflächen erfolgten am Kirchhoff – Institut (ehem. Institut für Angewandte Physik) der Universität Heidelberg und in Zusammenarbeit mit der Material - Prüfungsanstalt der TU – Darmstadt. Bei diesen Untersuchungen konnte aber, infolge der verminderten Leitfähigkeit der Probenoberfläche, durch eine überwiegend oxidische Al- Oberfläche nur eine laterale Auflösung von ca. 10 μm erreicht werden.

5.3.4 Schichtcharakterisierung

5.3.4.1 Härtemessungen

Die Härte eines Materials ist ein spezifischer Werkstoffkennwert, der ein indirektes Maß für die Abrieb- und Kratzfestigkeit darstellt. Inwieweit die Größen miteinander korrelieren, hängt von der Härte des entsprechenden Gegenkörpers ab. Allgemein ist die Härte definiert als der mechanische Widerstand, den das betreffende Material einem eindringenden, härteren Gegenkörper (Indenter) entgegensetzt. Dieser mechanische Widerstand und somit die Härte eines Werkstoffs, hängt von dem chemischen Bindungscharakter des betreffenden Materials sowie seiner mikrostrukturellen Beschaffenheit ab. Die Härte wird bestimmt, indem man einen Prüfkörper, dessen Form und Geometrie eine wichtige Rolle spielt, mit definierter Eindringkraft in den Probenkörper eindrückt und dabei die erreichte Eindringtiefe ermittelt. Im Falle von Messungen an dünnen Schichten und auch ionenstrahlmodifizierten Oberflächen muss angemerkt werden, dass mit zunehmender Eindringtiefe des Prüfkörpers der Einfluss des Substratmaterials mitgemessen wird. Daher wird für die Angabe einer Schichthärte im allgemeinen Fall ein Wert angegeben, bei dem die Eindringtiefe des Indenters nur ein Bruchteil (1/10) der Schichtdicke beträgt. Unter anderem können aber auch Kurvenverläufe, z.B. Härte gegen Eindringtiefe, auf mögliche mikrostrukturelle Änderungen oder auf die Bildung metastabiler Phasen im Substratmaterial hindeuten, wie sie unter anderem bei der Modifikation von Oberflächen mit hochenergetisch gepulsten Ionenstrahlen durch starke Temperaturfelder auftreten können. [37]. Die für dünne Schichten erforderlichen Messmethoden nennt man aufgrund ihrer geringen Prüfkraft (bis herab zu 10^{-5} N) Mikro- oder Ultramikrohärtemessungen, die je nach Wahl der Prüfkraft und Dicke der zu messenden Schicht auch zu erheblichen Fehlern führen kann. Je nach angewendeter Methode unterscheidet man zwischen Vickers-, Knoop- oder anderen Härtemessverfahren [75]. Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete Härtemessverfahren ist die Universalhärteprüfung nach Vickers (DIN-Nummer 50137) mit einem pyramidenförmigen Diamanten als Prüfkörper. Die Härte der ionenstrahlmodifizierten Oberflächen der Aluminiumsubstrate wurden bei der GSI – Darmstadt mit dem Härtemeßgerät H100V der Firma Fischer gemessen. Es handelt sich hier um ein Gerät, das nach der dynamischen Methode arbeitet, d.h. die Eindruckkraft F wird schrittweise erhöht und dabei jeweils die Eindringtiefe h des Indenters ermittelt. Bei dem Eindringkörper handelt es sich um einen Vickersdiamanten, eine Diamantpyramide mit 136° Öffnungswinkel. Die Härte nach Vickers HVL^1 wird, nach Gleichung 5.1, wie folgt berechnet:

$$HVL = \frac{F}{26,43 \cdot h^2} \quad \text{Gl. 5.1}$$

Mittels eines Steuer- und Auswerteprogramms wird zusätzlich eine Korrektur vorgenommen, bei der die Abweichung der Geometrie vom idealen Eindringkörper berücksichtigt wird.

¹ HVL ist der in den VDE/VDI-Richtlinie 2616 definierte Härtewert nach Vickers unter Last, F die Eindruckkraft und h die Eindringtiefe. Der Zahlenwert im Nenner ist ein geometrischer Faktor, der sich aus der Eindruckfläche der Pyramide ergibt.

Diese ist nicht wie in Gleichung 5.1 beschrieben eine ideale Pyramide, sondern die Spitze des Vickersdiamanten wird durch mechanische Beanspruchungen abgerundet und verändert auch weiterhin ständig durch zahlreiche Messungen seine Form. Das integrierte Kalibrierungsprogramm quantifiziert jeweils diesen Fehler und berücksichtigt ihn bei den nachfolgenden Messungen. Die bei jedem Schritt so ermittelten Härtewerte werden dann als korrigierte Härte oder als Universalhärte nach Vickers bezeichnet. Die Härte der modifizierten Substratoberflächen wurden 5 bis 8 – mal vermessen und dann als Mittelwert zur Auswertung gebracht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde unter anderem ein sehr weites Spektrum an Ionenenergien zur Oberflächenmodifizierung der Aluminiumsubstrate durchfahren. Ein Einfluss des Substratmaterials kann sich aufgrund unterschiedlicher Ioneneindringtiefen zusätzlich mehr oder minder stark auf die Härte einer Schicht auswirken und erschwert einen direkten, tiefenabhängigen Vergleich der Härtemesswerte untereinander und eine parameterabhängige Interpretation.

5.3.4.2 Korrosionsuntersuchungen

Nach DIN 50 900 (Teil 1) ist die Korrosion der Metalle definiert als:

„Die Reaktion eines metallischen Werkstoffs mit seiner Umgebung, die eine messbare Veränderung des Werkstoffes bewirkt und zu einer Beeinträchtigung der Funktion des Bauteils oder des gesamten Systems führen kann“.

Prinzipiell kann man dabei zwischen Korrosion in feuchter Umgebung, d.h. in wässrigen Medien oder in wasserhaltiger Atmosphäre, und in trockener Umgebung unterscheiden. Weiterhin kann die Korrosion in wässrigen Medien in gleichmäßige Korrosion, die sich makroskopisch durch einen homogenen Flächenabtrag z.B. das Rosten von Eisen auszeichnet, und in lokale Korrosion eingeteilt werden. Zur lokalen Korrosion gehören z.B. Loch-, Spannungsriß-, Schwingungsriß-, interkristalline und Kontaktkorrosion. Von entscheidender Bedeutung ist in diesem Zusammenhang, dass oftmals zwischen den einzelnen Korrosionsarten nicht eindeutig unterschieden werden kann, da diese sich häufig überlagern oder gleichzeitig in Erscheinung treten. Vom chemischen Standpunkt aus gesehen handelt es sich bei der Korrosion von Metallen um eine Redoxreaktion, die sich aus einer anodischen und einer kathodischen Teilreaktion zusammensetzt. Hierbei kann es, abhängig von der Art des Metalls und den Umgebungsbedingungen, zu einer Vielzahl von anodischen Teilreaktionen kommen, während es in den meisten wässrigen Lösungen zwei wichtige kathodische Teilreaktionen, die Wasserstoffabscheidung ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$) und Reduktion von gelöstem Sauerstoff ($\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$) gibt. Wie in Abbildung 5.8 veranschaulicht ist, kann die Oxidation (kathodische Teilreaktion) und Reduktion (anodische Teilreaktion) der Reaktionsteilnehmer an räumlich mehr oder weniger weit getrennten Orten auftreten. Aus der Darstellung wird zudem deutlich, dass die Korrosion mit dem Transport von Elektronen, also einem Stromfluss, im Metall sowie einem Stofftransport (Ionen) im Elektrolyten verbunden ist.

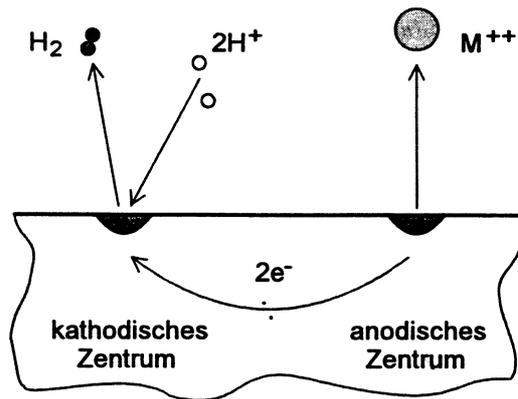


Abbildung 5.8: Schematische Darstellung des Korrosionsvorgangs an einer Metalloberfläche, entnommen aus [76].

Weitere und grundlegendere Betrachtungen zur Korrosion sowie eine analytische Modellbeschreibung hinsichtlich der Korrosionsmechanismen, kann einschlägigen Lehrbüchern entnommen werden [77,78]. Beim Korrosionsschutz bzw. der Beständigkeit der Metalle kann man grundsätzlich drei Arten unterscheiden, nämlich den kathodischen und den anodischen Schutz sowie dem inerten Barrierschutz, z.B. durch eine Polymerbeschichtung. Bei dem kathodisch wirkenden Schutz wird das Grundmaterial durch ein unedleres Material, z.B. Zink, aufgrund seiner bevorzugten Auflösung geschützt. Man bezeichnet solche Materialien auch als Opferanode. Die anodisch wirkende Schutzschicht ist dagegen edler als das Grundmaterial, so dass das Werkstück gegen Korrosion resistent ist, falls keine Poren in der Schutzschicht vorhanden sind. Bei Aluminium spielt die gleichmäßige Korrosion gegenüber der lokalen Korrosion eine untergeordnete Rolle, so dass im Rahmen der Arbeit ausschließlich das Korrosionsverhalten der gepulst ionenbestrahlten Aluminiumsubstrate in einem wässrigen, chloridhaltigem Medium untersucht wurde. Eine ausführliche Zusammenfassung zum Korrosionsverhalten von unbehandelten Aluminium in wässrigen Lösungen ist in der Dissertation von R. Emmerich zu finden, so dass an dieser Stelle auf eine weitere allgemeine Erläuterung und Diskussion verzichtet werden kann [76]. Aluminiumoxid, das sich auf der Oberfläche als natürliche Passivschicht bildet sowie Aluminiumnitrid haben eine anodische Schutzwirkung gegenüber Korrosionsangriffen [79,80]. Wird ein Teil des unedleren Grundmaterials, z.B. durch Poren oder Kratzer freigelegt, so kann es an solch morphologisch bevorzugten Stellen zur Bildung von Lokalelementen und somit zu beschleunigten korrosiven Reaktionen kommen. Die elektrochemischen Untersuchungen, die im Arbeitskreis für Radio- und Elektrochemie der Universität Heidelberg erfolgten, wurden mit dem gängigen 3-Elektrodenaufbau an einem Potentiostaten LB75 der Firma Bank Electronics mit vorgeschaltetem Potentialrampengenerator durchgeführt. Die Elektrodenräume waren jeweils durch D4-Fritten voneinander getrennt. Als Bezugs- und Gegenelektrode diente eine gesättigte Kalomelektrode mit einem Potential von +242 mV gegenüber der Normalwasserstoffelektrode [81]. Die Gegenelektrode war ein Platinblech mit einer Fläche von 1 – 1,5 cm². Als Elektrolyt wurde eine 0,1 N NaCl-Lösung bei pH 5,6 verwendet, die

während der Messungen belüftet und auf $25 \pm 2^\circ$ temperiert war. Die Erfassung der Messdaten erfolgte über ein rechnergesteuertes System, das in [83] genauer beschrieben ist. Um das Lochkorrosionsverhalten der gepulst ionenbestrahlter Substrate mit ihren kleinen modifizierten Oberflächen aus potentiodynamischen Untersuchungen zu bestimmen, wurden mit einer langsamen Vorschubgeschwindigkeit von 0,1 mV/sec quasi-stationäre Bedingungen simuliert. Die ionenstrahlbehandelten Aluminiumsubstrate wurden mit einer kleinen Litze kontaktiert, anschließend in ein dünnes Glasröhrchen gezogen und die nichtzumessenden Stellen mit einem korrosionsinerten Lack (Turkolack) abgedeckt. Zur Bestimmung der Stromdichte wurde die behandelte Probenoberfläche ermittelt. Als elektrochemische Untersuchungsmethoden wurde die Stromdichte-Potential und die Ruhepotential-Zeit Messungen ausgewählt. Mit der ersteren kann man überblickartig Aussagen über die Korrosionsresistenz in praktischen Fällen sowie über mögliche Versagensursachen gewinnen. Mit Hilfe von Ruhepotential-Zeit Untersuchungen kann man zusätzliche Details über die Dynamik des Korrosionsvorgangs aufgrund einer veränderten Mikrostruktur erhalten. Abbildung 5.9 zeigt die schematische Darstellung einer Stromdichte-Potential Messung für ein spontan passivierendes Metall unter Lochfraßbedingungen.

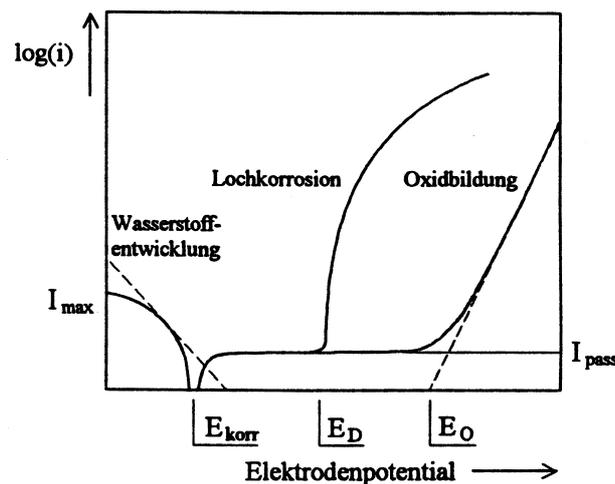


Abbildung 5.9: Schematische Darstellung eines spontan passivierenden Metalls, das unter dem Einfluss aggressiver Anionen Lochkorrosion bzw. unter Abwesenheit aggressiver Anionen ein Oxidwachstum bzw. eine Sauerstoffentwicklung zeigt, entnommen aus [76].

Ist das Elektrodenpotential geringer als das Korrosions- oder Ruhepotential E_{korr} , so ist die Elektrode kathodisch geschützt. Dem hier fließenden Strom liegt hauptsächlich die Wasserstoff- und/oder Sauerstoffreduktion zugrunde. Nach dem Nulldurchgang am Ruhepotential ist unter anodischer Polarisation zwischen E_{korr} und dem Durchbruchpotential E_D ein Passivbereich, z.B. durch eine oxidische Deckschicht zu erkennen, wobei ein geringer Passivstrom I_{pass} fließt. Oberhalb des Durchbruchpotentials E_D kommt es unter der Wirkung aggressiver, lochfraßauslösender Anionen zu einer Ausbildung von lokalen Korrosionsstellen (Lochkorrosion) und einem steilen Anstieg in der anodischen Stromdichte. Für den Fall, dass keine aggressiven Anionen in der Elektrolytlösung enthalten sind, kann es bei höheren Potentialen E_O zum Oxidwachstum bzw. zur Sauerstoffentwicklung kommen.