

## 2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der Ionenimplantation in austenitische Chrom-Nickel-Stählen besprochen. Dazu wird zunächst der hier verwendete Versuchswerkstoff X2CrNi18-9 vorgestellt und mögliche Phasenumwandlungen beschrieben (Kap.2.1). Im Anschluss daran wird auf die Effekte der Ionenimplantation auf austenitische Chrom-Nickel-Stähle eingegangen (Kap.2.2). Zum Abschluss wird die spezielle Technik der gepulsten Ionenimplantation beschrieben (Kap. 2.3).

### 2.1 Das X2CrNi18-9 System

#### 2.1.1 Allgemeine Eigenschaften

Bei dem hier verwendeten Versuchswerkstoff handelt es sich um eine Stahllegierung, die sich durch einen niedrigen Kohlenstoffanteil und beträchtliche Mengen an Chrom- und Nickelzusätzen auszeichnet (**Tabelle 2.1**). Sie wird als *X2CrNi18-9 Stahl* bezeichnet und trägt nach DIN die Werkstoffnummer *1.4306 (AISI 304L)*.

Element	Fe	Cr	Ni	C	Mn	Si	P	S
Gew. %	69.94	18.04	10.13	0.03	1.48	0.37	0.03	0.003
At. %	69.12	19.10	9.50	0.10	1.40	0.70	0.04	0.004

**Tabelle 2.1:** Ergebnisse einer Schmelzanalyse des verwendeten Versuchswerkstoffes X2CrNi18-9, Angaben in Gewichts- und Atomprozent /Sche 98/.

Reiner, niedrig legierter Stahl ist durch einen Kohlenstoffanteil von maximal 1.7 Gew.% definiert /Vere 85/. Er wird aus Roheisen gewonnen, das wegen seines verhältnismäßig hohen Kohlenstoffanteils von bis zu 4 Gew.% spröde ist und beim Erhitzen nicht allmählich, sondern plötzlich erweicht. Roheisen kann daher weder geschmiedet noch geschweißt werden. Falls der Stahl einen Kohlenstoffanteil von 0.4-1.7 Gew.% hat, spricht man von *Werkzeugstahl*, auch *Stahl im engeren Sinne* genannt. Er zeichnet sich dadurch aus, dass er durch thermische Wärmebehandlung härtbar ist (siehe Kap. 2.1.2). Mit einem Absinken des Kohlenstoffanteils unter 0.4 Gew.% verbessert sich die Verarbeitbarkeit. Da der thermische Härtungsprozess bei so geringen Kohlenstoffanteilen nicht mehr funktioniert, spricht man von *nichthärtbarem Stahl*, häufig auch als *Schmiedeeisen* oder *Baustahl* bezeichnet.

Ebenso wie Kohlenstoff sind die Elemente Mangan, Silizium, Phosphor und Schwefel in der Regel bereits im Roheisen vorhanden. Da ihre Konzentrationen beim hier

verwendeten Stahl relativ gering sind, üben sie keinen bedeutenden Einfluss auf seine physikalischen Eigenschaften aus und werden an dieser Stelle nicht weiter diskutiert.

Besonderen Einfluss haben dagegen die Nickel- und Chromzusätze /Peck 77/. Ein Zusatz von Nickel erhöht in bedeutendem Maß die Zähigkeit. So kann z.B. eine Stahllegierung mit 25 Gew.% Nickel auf die doppelte Länge des unlegierten Stahls ausgezogen werden, ohne zu zerreißen. Ein Chromzusatz verleiht dem Stahl eine höhere Härte und verbessert seine Korrosionseigenschaften erheblich, was sich z.B. durch ein verbessertes Lochfraßverhalten in chloridhaltigen Lösungen und einer höheren Beständigkeit in sauren oder neutralen wässrigen Lösungen bemerkbar macht. Bei Legierungsanteilen von über 12 Gew.% Chrom, wie beim hier verwendeten Versuchswerkstoff, spricht man von *rostfreiem* oder *nichtrostendem Stahl*, der auch als *Edelstahl* bezeichnet wird.

Eigenschaft	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Schmelzpunkt [°C]	Wärmeleitf. [W/cm *K]	Elast.-Modul [Gpa]	Härte [N/mm <sup>2</sup> ]
Wert	7.92	1400-1420	0.163	190-210	1600-1900

**Tabelle 2.2:** Physikalische Eigenschaften des Stahls X2CrNi18-9. Die Wärmeleitfähigkeit bezieht sich auf Raumtemperatur, die Härteangaben stellen Universalhärten nach Vickers dar.

### 2.1.2 Phasen und Phasenumwandlungen

Chemisch reines Eisen kommt in drei Modifikationen vor, deren Auftreten temperaturabhängig ist (**Tabelle 2.3**).

Phase	Temperatur	Gitterstruktur	Magnetismus
$\alpha$ -Eisen	T < 906°C	kubisch-raumzentriert (krz)	ferromagnetisch
$\gamma$ -Eisen	906°C – 1539°C	kubisch-flächenzentriert (kfz)	paramagnetisch
$\delta$ -Eisen	T > 1539 °C	kubisch-raumzentriert (krz)	paramagnetisch

**Tabelle 2.3:** Modifikationen des reinen Eisens und ihre Eigenschaften.

Bei Zugabe von Kohlenstoff kann es je nach Löslichkeit des Kohlenstoffs in der jeweiligen Eisenmodifikation (z.B. ca. 0.18At.% in  $\alpha$ -Eisen bei 738°C und 2.1At.% in  $\gamma$ -Eisen bei 1153°C) zu Ausscheidungen von *Graphit* oder *Cementit* (Fe<sub>3</sub>C) kommen /Vere 85/. In Abhängigkeit der vorliegenden Eisenmodifikation und der darin enthaltenen Kohlenstoffausscheidungen erhält man das Phasendiagramm des *Eisen-Kohlenstoff-Systems* (**Bild 2.1**). Für die vorliegende Arbeit sind dabei insbesondere der *Austenit* und *Martensit* von Bedeutung, auf die daher im folgenden Abschnitt näher eingegangen wird. *Austenit* ist eine feste Lösung von Kohlenstoff und  $\gamma$ -Eisen, in welchem die C-Atome die oktaedri-

schen Lücken im  $\gamma$ -Eisen teilweise besetzen. Aus dem Phasendiagramm des Eisen-Kohlenstoff-Systems geht hervor, dass Austenit in Abhängigkeit des Kohlenstoffanteils nur bei Temperaturen  $T > 738^\circ\text{C}$  stabil existieren kann.

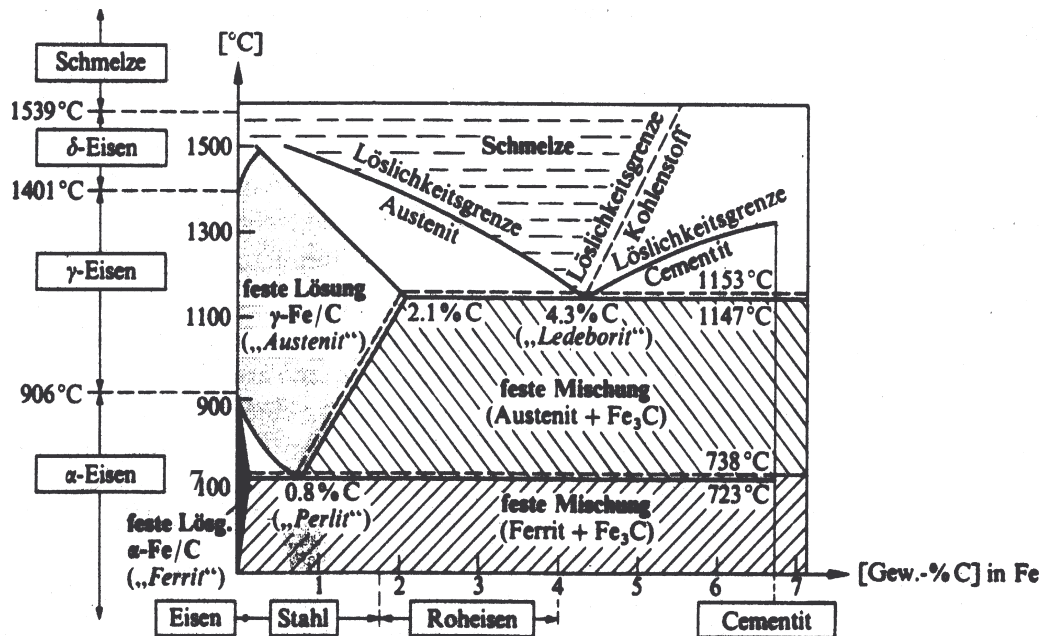
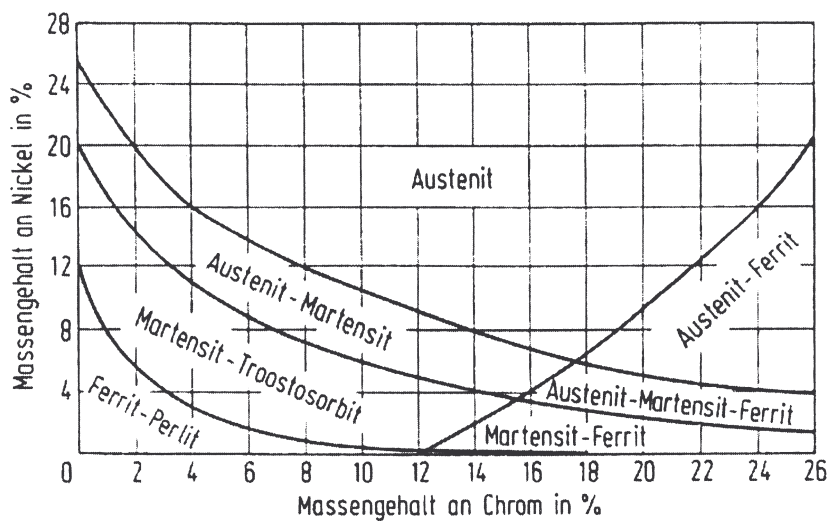


Bild 2.1: Ausschnitt aus dem Zustandsdiagramm des Eisen-Kohlenstoff-Systems /Vere 85/.

Bei einem Abkühlprozess wandelt sich das  $\gamma$ -Eisen zu  $\alpha$ -Eisen um. Der dabei stattfindende Übergang von der kubisch-flächenzentrierten zur kubisch-raumzentrierten Modifikation ist nur mit einem geringen Platzwechselfvorgang der Eisenatome verbunden. Findet der Abkühlungsprozess langsam statt, diffundiert der Kohlenstoff aufgrund seiner wesentlich geringeren Löslichkeit in  $\alpha$ -Eisen (siehe oben) zum größten Teil aus und bildet *Cementit* ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ). Der restliche Kohlenstoff verbleibt als feste Lösung im  $\alpha$ -Eisen, die als *Ferrit* bezeichnet wird. Insgesamt liegt dann eine feste Mischung aus Ferrit und Cementit vor, der sogenannte *Perlit*. Bei einem raschen Abkühlungsprozess findet die Phasenumwandlung von  $\gamma$ -Eisen zu  $\alpha$ -Eisen so schnell statt, dass die C-Diffusion unterbleibt. Dies wird als *martensitische Umwandlung* bezeichnet. Der verbleibende Kohlenstoff strebt eine unverzerrte oktaedrische Koordination mit Fe-Atomen an, die im  $\alpha$ -Eisen aber nur gestaucht vorliegt, so dass sich eine tetragonal-verzerrte kubisch-innenzentrierte Fe-Packung ergibt. Diese metastabile, an Kohlenstoff übersättigte Modifikation wird als *Martensit* bezeichnet. Er zeichnet sich im Vergleich zum Perlit durch eine erhöhte Härte und Elastizität aus. Daher spielt die martensitische Umwandlung eine wichtige Rolle bei der Härtung von Stahl.

Im folgenden soll nun geklärt werden, wie die Zusätze von Chrom und Nickel auf das Eisen-Kohlenstoff-System wirken. Dazu haben Strauß und Maurer /Stra 20/ die Ausbildung des Grundgefüges für Chrom-Nickel-Stähle mit einem Gehalt von 0,2%C bei Abkühlung von 1100°C an Luft angegeben (**Bild 2.2**). Diese Art von Konstitutionsdiagrammen, die den Zustand des Grundgefüges nach einer schnellen Abkühlung von sehr hohen Temperaturen beschreiben, werden als Schöffler-Diagramme bezeichnet. Sie wurden von Schöffler /Scha 47/ speziell für die Schweißtechnik entwickelt.

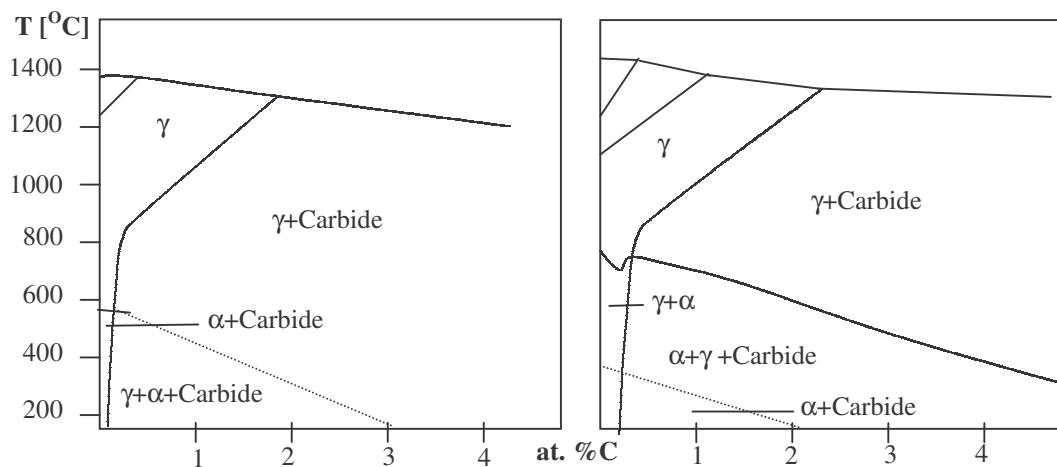


**Bild 2.2:** Gefügeschaubild der Chrom-Nickel-Stähle mit 0,2%C bei der Abkühlung von 1100°C an Luft /Stra 20/.

Aus diesem Diagramm geht hervor, dass der hier verwendete Stahl mit einem Anteil von ca. 10Gew.% Nickel und 18Gew.% Chrom bei schneller Abkühlung an Luft oder Wasser ein austenitisches Grundgefüge annimmt. Stähle mit dieser Eigenschaft werden als *austenitische Chrom-Nickel-Stähle* bezeichnet, wobei der Nickelanteil stabilisierend auf das Austenitgebiet wirkt. Aufgrund der fehlenden martensitischen Phasenumwandlung lassen sich diese Stähle nicht durch Abkühlen und Anlassen härten und gehören damit zur Gruppe der *nichthärtbaren Stähle*. Sie zeichnen sich durch eine besonders günstige Kombination von Verarbeitbarkeit, mechanischen Eigenschaften und Korrosionsbeständigkeit aus, was sie für viele Anwendungsmöglichkeiten empfiehlt. Die hohe Festigkeit und das hohe Dehnungsvermögen führen zu einer guten Kaltverformbarkeit, was beim Tau- und Streckziehen ausgenutzt wird /Vere 85/. Da die Kerbschlagswerte bis zu tiefen Temperaturen auf hohem Niveau liegen, sind auch Tieftemperaturanwendungen möglich (bis ca.-200°C). Durch das Zulegieren von anderen Materialien, z.B. Kohlenstoff, können diese Eigenschaften noch verbessert werden. Insbesondere mit Stickstoff ist ein erhöhtes Deh-

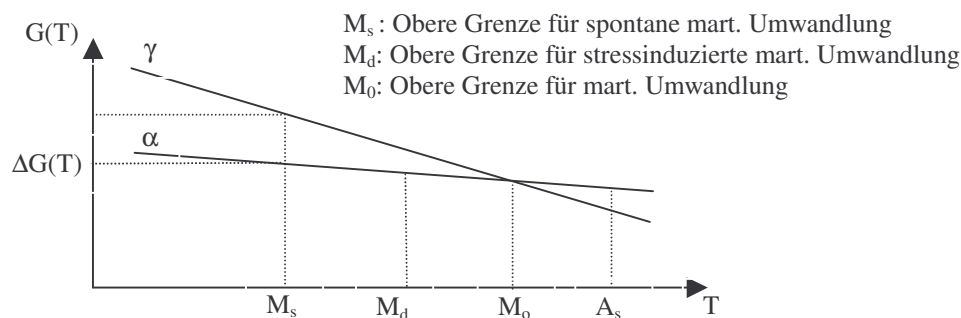
nungsvermögen zu erreichen, wobei auch eine verbesserte Beständigkeit gegenüber Lochkorrosion möglich ist /Grim 97/.

Weiterhin geht aus dem Gefügeschaubild hervor (Bild 2.2, oben), dass der X2CrNi18-9 Stahl nahe dem Minimum der austenitischen Phasengrenze liegt, so dass er für spontane Übergänge ins Austenit-Martensit-Gebiet, Austenit-Ferrit-Gebiet und Austenit-Martensit-Ferrit-Gebiet empfindlich ist. Solche Übergänge können z.B. durch eine leichte Verminderung der Chrom- und Nickelanteile ausgelöst werden. Eine Zunahme des Kohlenstoffanteils und ein Anstieg der Temperatur wirken hingegen stabilisierend auf das austenitische Grundgefüge (**Bild 2.3**).



**Bild 2.3:** Konstitutionsdiagramme von Chrom-Nickel-Stählen mit 18% Chrom in Abhängigkeit des Kohlenstoffanteils und der Temperatur /Peck 77/. **Linkes Bild:** Nickelanteil = 8 Gew.%. **Rechtes Bild:** Nickelanteil = 4 Gew.%.

Eine martensitische Umwandlung kann bei metastabilem Austenit auch durch äußere Schubspannungen induziert werden, wie sie z.B. beim Schneiden, Biegen und der Politur des Stahls oder bei der Ionenimplantation auftreten /Port 92, Leut 88/. Man spricht dann nicht mehr von spontaner, sondern von *stressinduzierter Martensitumwandlung*. Der sich dabei bildende Martensit wird als *Verformungsmartensit* bezeichnet. Zur Unterscheidung spricht man beim Martensit, der sich durch Abkühlung bildet, von  $\alpha$ -Martensit und beim Verformungsmartensit von  $\alpha'$ -Martensit. Der Bereich des metastabilen Austenits hängt von der Zusammensetzung des Stahls und seiner Temperatur ab (**Bild 2.4**). Die obere Grenze für die spontane martensitische Umwandlung liegt beim X2CrNi18-9 Stahl bei ca.  $-50^{\circ}\text{C}$  und kann daher bei Raumtemperatur nicht beobachtet werden. Die obere Grenze für die stressinduzierte Martensitumwandlung liegt hingegen bei ca.  $750^{\circ}\text{C}$ , diese ist daher bei Raumtemperatur möglich.



<b>Phase:</b>	Martensit	Metastabiler Austenit	Stabiler Austenit
<b>Martensit-Umformung:</b>	spontan	stress-induziert	

**Bild 2.4:** Stabile und metastabile Phasen des Austenits als Funktion der Temperatur in Anlehnung an /Meyr 84/, mit G: Freie Enthalpie,  $\Delta G(T)$ : Differenz aus Nukleationsenergie und Scherenergie. Die Grenztemperaturen für die martensitischen Umwandlungen hängen von den Cr-, Ni- und C-Konzentrationen ab.

## 2.2 Ionenimplantation in X2CrNi18-9 Stahl

In diesem Kapitel werden die Grundlagen und Effekte der Ionenimplantation in Stahl besprochen. Dazu wird zunächst die Ionenimplantationstechnik beschrieben (2.2.1). Die beim Eindringen der Ionen auftretenden Wechselwirkungsprozesse werden in Kapitel 2.2.2 diskutiert. Darauf bezugnehmend wird die Verteilung der implantierten Ionen im Substrat besprochen, wobei auch auf begleitende Diffusionsprozesse eingegangen wird (Kapitel 2.2.3). Im Anschluss folgt die Diskussion der Oberflächenmodifikationen des Substrats, die sich durch die Ionenimplantation ergeben können (Kap.2.2.4 - Kap.2.2.6). Dabei werden die in dieser Arbeit verwendeten Versuchsbedingungen zugrunde gelegt.

### 2.2.1 Einführung in die Technik der Ionenimplantation

Eine Ionenimplantationsanlage besteht im allgemeinen aus einer *Ionenquelle*, einem *Extraktionssystem* und einer *Vakuumkammer*. In der *Ionenquelle* wird zunächst bei einem Druck von typischerweise  $10^{-3}$ - $10^{-6}$ mbar ein Plasma erzeugt, wozu verschiedene Techniken zur Verfügung stehen /Kell 89/. Mit dem *Extraktionssystem* werden Ionen aus dem Plasma extrahiert, indem zwischen ihm und dem Plasma ein elektrisches Potential (*Extraktionsspannung*) angelegt wird. Die Ionen werden dadurch in Richtung des Extraktionssystems beschleunigt und treten aus der Ionenquelle heraus und formen einen Ionenstrahl. Dabei hängen die Form und Intensität des Ionenstrahls, sowie seine Richtung, bei konstanten Arbeitsbedingungen entscheidend von der Symmetrie des Extraktionssystems



ab. Nach dem Extraktionssystem folgt im allgemeinen eine Vakuumkammer, in der sich die zu bestrahlende Probe befindet, auf die der Ionenstrahl gelenkt wird. Der Druck in der Vakuumkammer beträgt typischerweise  $10^{-5}$ - $10^{-7}$  mbar. Für eine bessere Fokussierung und eine größere Reinheit des Ionenstrahls werden häufig auch elektromagnetische Linsen bzw. Ablenkungsmagnete eingesetzt.

Eine der ersten Anwendungen des Ionenimplantationsverfahrens war das Dotieren von Halbleitern, was auch heute noch ein Hauptanwendungsgebiet darstellt und mit Dosen von ca.  $10^{12}$ - $10^{15}$  Ionen/cm<sup>2</sup> auskommt. Das Verfahren wurde dann u.a. auf die Randschichtmodifikation von Metallen ausgedehnt, bei denen Dosen von typischerweise  $10^{17}$ - $10^{18}$  Ionen/cm<sup>2</sup> benötigt werden, um die mechanischen und chemischen Eigenschaften signifikant zu modifizieren. Es werden dabei Energien von einigen keV bis zu mehreren hundert keV verwendet, mit denen man Randschichten von einigen Mikrometern Tiefe modifizieren kann, falls Diffusionseffekte auftreten (siehe Kapitel 2.2.2). Das Bulkmaterial bleibt dabei unverändert. Neben der Umweltverträglichkeit hat dieses Verfahren gegenüber herkömmlichen Oberflächenvergütungsverfahren weiterhin zum Vorteil, dass die Bildung von metastabilen Legierungs- und Verbindungsbildungen möglich ist und auch die Vergütung von temperatur-empfindlichen Werkstoffen aufgrund einer sehr geringen Aufheizung durchgeführt werden kann.

## 2.2.2 Die Wechselwirkungsprozesse von Ionen mit Materie

Die Wechselwirkungen der Ionen, die auf das Substrat treffen, finden entweder mit den Elektronen oder Atomen statt. Man kann sie ganz allgemein als inelastische und elastische Stoßprozesse beschreiben, bei der die kinetische Energie des eindringenden Ions an das Substrat abgegeben wird /Raus 87/. Somit erhält man die folgenden vier fundamentalen Wechselwirkungsprozesse der Ionenimplantation /Ryss 90/:

- Inelastische Stöße mit Elektronen (e-inelast) => Anregung oder Ionisation der Atome
- Elastische Stöße mit Elektronen (e-elast) => Erzeugung von Bremsstrahlung
- Inelastische Stöße mit Kernen (N-inelast) => Kernreaktionen
- Elastische Stöße mit Kernen (N-elast) => Erzeugung von Defektstrukturen

Als weitere Wechselwirkungsprozesse kann man noch die elastischen Stöße mit den ganzen Atomen hinzunehmen. Das Auftreten all dieser Wechselwirkungsprozesse hängt vom Substratmaterial, der Ionenart und ihrer kinetischen Energie ab. Sie können zu folgenden implantationsinduzierten Effekten im Substrat führen:

- *Strahlenschäden* durch Stoßprozesse und Elektronenanregung im Substrat (Kap. 2.2.4)
- *Substratabtrag* durch Stoßprozesse an der Substratoberfläche (Kap. 2.2.5)
- *Phasenbildung und Gitteraufweitung* durch Ioneneinlagerung (Kap. 2.2.6)

Hier soll nun zunächst eine Grundlage für das Verständnis dieser Effekte geschaffen werden, indem ein mathematisches Modell für die Beschreibung des Prozesses der Ionenimplantation beschrieben wird. Dafür wird der kinetische Energieverlust der Ionen beim Durchqueren des Substrats betrachtet, der von den vier fundamentalen Wechselwirkungsprozessen abhängt. Er wird als *Stopping-Power* bezeichnet (**Gleichung 2.1**).

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{Stopping-Power}} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_{e\text{-inelast}} \left(\frac{dE}{dx}\right)_{e\text{-elast}} \left(\frac{dE}{dx}\right)_{N\text{-inelast}} \left(\frac{dE}{dx}\right)_{N\text{-elast}} \quad (2.1)$$

Das Auftreten dieser Prozesse ist von der kinetischen Ionenenergie abhängig. Da in dieser Arbeit mit Ionenenergien von bis zu 50keV gearbeitet wurde, spielen weder die elastischen Wechselwirkungen mit den Elektronen noch die inelastischen Wechselwirkungen mit den Kernen eine bedeutende Rolle und werden daher im folgenden vernachlässigt. Damit reduziert sich der Energieverlust durch Elektronenstöße (*elektronischer Energieverlust*  $S_e$ ) auf den unelastischen Term und der Energieverlust aus Kernzusammenstößen (*nuklearer Energieverlust*  $S_N$ ) auf den elastischen Term.

Die ersten Ansätze zur Berechnung dieser beiden Terme auf Basis von Stoßprozessen gehen auf Bethe, Bloch und Bohr zurück /Bohr 13, Beth 30, Bloc 33/. Eine Weiterentwicklung erfolgte dann durch die *LSS-Theorie* /Lind 63/. Im Rahmen dieser Theorie werden die *reduzierte Energie* (**Gleichung 2.2**) und die *reduzierte Länge* als zwei neue Größen eingeführt, mit deren Hilfe der Stoßprozess im Massenschwerpunkt des Systems Ion-Targetatom mathematisch mit einer effektiven Ladung formuliert werden kann.

$$\varepsilon(Z_1, Z_2, M_1, M_2, E) = \frac{E \cdot M_2 \cdot a}{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2 \cdot (M_1 + M_2)} \quad (2.2)$$

mit:	$\varepsilon$	Reduzierte Energie
	$a$	Abschirmradius
	$E$	Ionenenergie
	$M_1, M_2$	Massen der Ionen ( $M_1$ ) und Targetatome ( $M_2$ )
	$Z_1, Z_2$	Kernladungszahlen der Ionen ( $Z_1$ ) und Targetatome ( $Z_2$ )

Als Stoßpotential liegt dieser Theorie das *Thomas-Fermi-Potential* zugrunde. Das Ergebnis ist die Beschreibung der elektrischen und nuklearen Energieverlustanteile in Abhängigkeit der reduzierten Energie. Diese stellt eine neue universelle Größe dar, mit deren Hilfe eine Beschreibung der Energieverlustanteile für jede Ion-Target-Kombination bei unterschiedlichen kinetischen Ionenenergien möglich ist (**Gleichung 2.3, 2.4**).

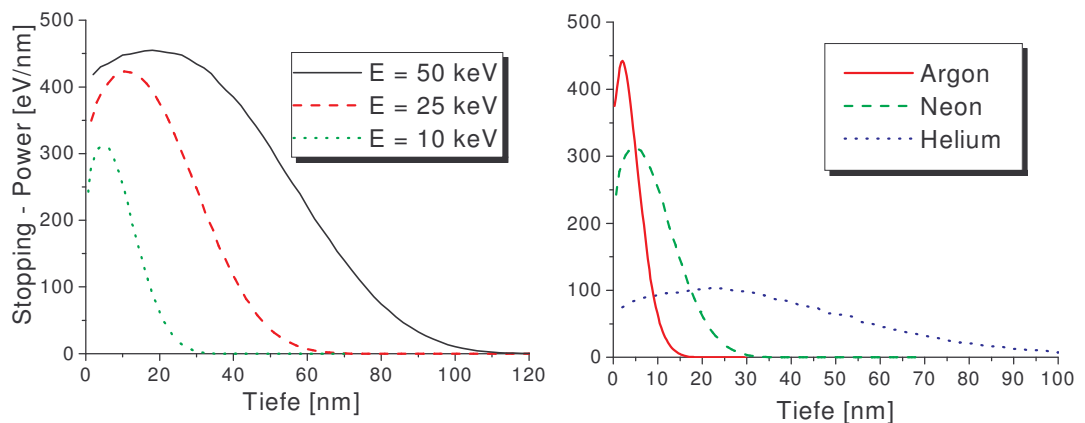


$$S_e(\varepsilon) = k \cdot \sqrt{\varepsilon} \quad (2.3)$$

$$S_N(\varepsilon) = \frac{3.441 \cdot \sqrt{\varepsilon} \cdot \ln(2.718 + \varepsilon)}{1 + 6.355 \cdot \sqrt{\varepsilon + \varepsilon \cdot (-1.708 + 6.882 \cdot \sqrt{\varepsilon})}} \quad (2.4)$$

mit:  $S_e, S_N$  Elektronischer- und nuklearer Energieverlust  
 $k$  Massen- und kernladungszahlabhängige Konstante

Es ist zu beachten, dass diese Formel nur für Energien bis einigen hundert keV gültig ist, da bei höheren Energien die beiden anfangs vernachlässigten Stoßprozesse berücksichtigt werden müssen. Für den praktischen Gebrauch ist die Kenntnis der Änderung der Stopping-Power mit der Ioneneindringtiefe und der Ionenenergie in keV wichtig, da sie die Grundlage für die Berechnung der Ionenverteilung im Substrat und für die auf Ionenstrahltechnik basierenden Analysemethoden darstellt (siehe Kapitel 4.2). Diese können mit Hilfe der Software *TRIM* (Transport of Ions in Matter) /Zieg 85, Müll 91/ auf Grundlage der LSS-Theorie berechnet werden (**Bild 2.5**). Man sieht, dass die Stopping-Power mit der Ionenenergie und der Ionenmasse zunimmt. Sie steigt nach dem Eindringen der Ionen zunächst etwas an und fällt dann bis auf Null ab, wobei die Steilheit des Abfalls mit steigender Ionenmasse zunimmt (**Bild 2.5, rechts**).



**Bild 2.5:** Stopping-Power bei senkrechtem Einfall in Stahl X2CrNi18-9. **Linkes Bild:** Stopping-Power von Stickstoff bei verschiedenen Energien. **Rechtes Bild:** Stopping-Power der verwendeten Edelgase bei  $E=10$  keV.

### 2.2.3 Ionenreichweite und Ionenverteilung

Auf Grundlage der Stopping-Power kann die Reichweite der Ionen berechnet werden. Dabei werden lediglich die Energieverluste der eindringenden Ionen auf Grundlage der LSS-Theorie betrachtet und andere Effekte vernachlässigt. Die Ionenreichweite und die Ionenverteilung im Substrat unterliegen unter diesen Annahmen rein statistischen Streuprozessen. Man erhält dabei als Verteilungsprofil eine Gaußverteilung um die mittlere Eindringtiefe  $R_x$ , wo sich das Konzentrationsmaximum befindet (**Gleichung 2.5, 2.6**). Einfachheit halber betrachtet man dabei nur die Einfallrichtung (projizierte Reichweite).

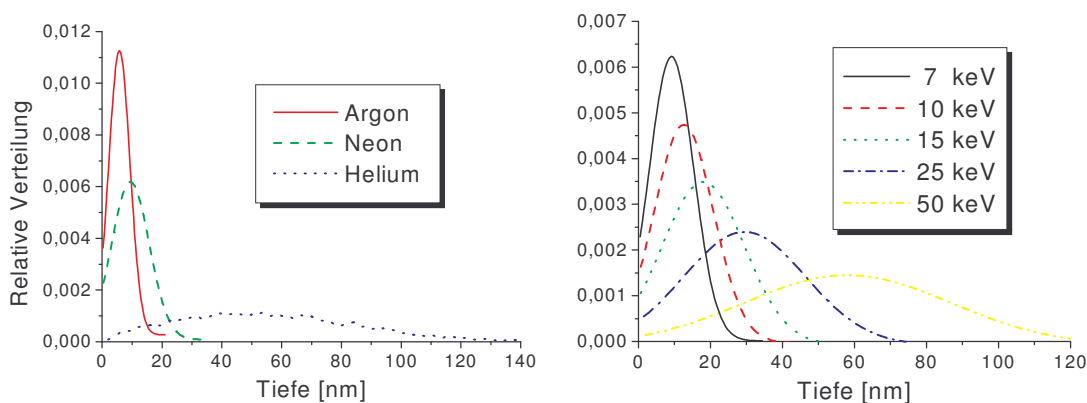
$$N_x(x) = N_0 \cdot \frac{1}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot \Delta R_x}} \cdot \exp\left(-\frac{(x - R_x)^2}{2 \cdot \Delta R_x^2}\right) \quad (2.5)$$

$$R_x(E) = \int_E^0 \frac{dE}{(dE/dx)_{e-inelst} + (dE/dx)_{N-elast}} \quad (2.6)$$

mit:

$N_x$	Ionen in der Tiefe $x$
$N_0$	Gesamtanzahl der implantierten Ionen
$\Delta R_x$	Standardabweichung
$R_x$	Mittlere Eindringtiefe

Man erkennt, dass die Konzentrationsverteilungen mit geringerer Ionenmasse und höherer Ionenenergie deutlich flacher werden (**Bild 2.6**). Die mittleren Eindringtiefen verschieben sich in größere Tiefen und das Konzentrationsmaximum nimmt dort ab. Weiterhin ist zu sehen, dass man unter den hier vorliegenden Versuchsbedingungen ( $E=7-50\text{keV}$ , Ionengase: Ne, Ar, N) und unter der Annahme von reinen Stoß- und Streuprozessen nicht mit Eindringtiefen von  $x > 150\text{nm}$  rechnen kann.



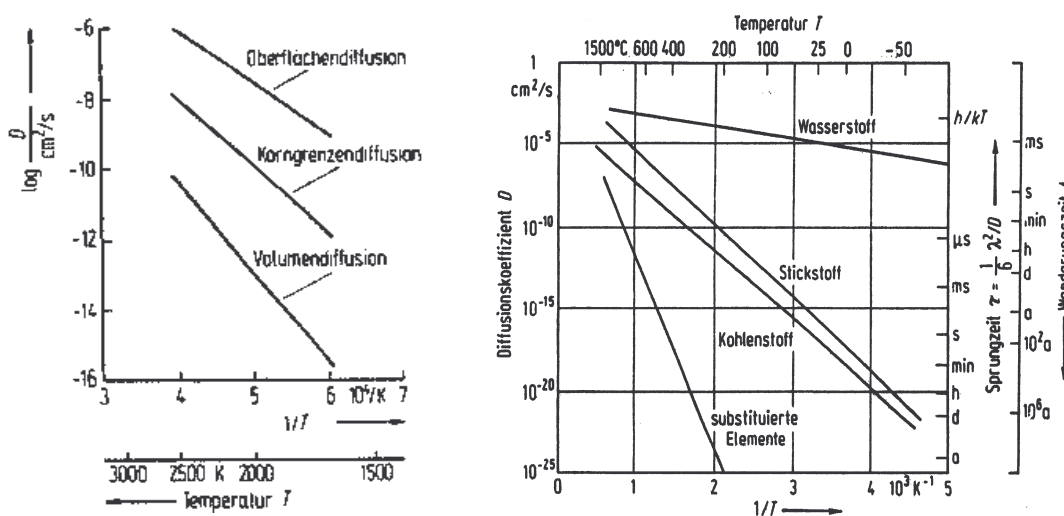
**Bild 2.6:** Konzentrationsverteilungen in Stahl X2CrNi18-9 auf Grundlage der LSS-Theorie, kalkuliert mit TRIM. **Linkes Bild:** Vergleich von verschiedenen Ionenarten,  $E=10\text{keV}$ . **Rechtes Bild:** Vergleich von verschiedenen Ionenenergien, Ionengas: Stickstoff.

Bei einer realistischeren Betrachtung müssen neben den Stoß- und Streuprozessen auch die möglicherweise auftretenden Sputtereffekte (siehe Kapitel 2.2.5) und Diffusionseffekte berücksichtigt werden, die während der Implantation den Transport und die Verteilung der Ionen im Substrat beeinflussen. Im folgenden werden vier verschiedene Diffusionseffekte diskutiert:

- (a) *Klassische Diffusion (thermische Diffusion)*
- (b) *Diffusion durch Teilcheneinfang (Ionen, Atome) in Fallen (engl. trapping)*
- (c) *Ionentrahlinduzierte Diffusion (engl. radiation-enhanced diffusion)*
- (d) *Gitterführungsdiffusion (engl. channeling)*

(a) *Klassische Diffusion (thermische Diffusion)*

Unter *Diffusion* versteht man ganz allgemein einen Materialtransport im Gitter als Folge vieler atomarer Platzwechsel /Ment 99a/. Die Platzwechsel können sowohl im Inneren (*Volumendiffusion*) oder entlang der Grenzflächen (*Grenzflächendiffusion*) erfolgen. Bei der *Grenzflächendiffusion* unterscheidet man zwischen der Diffusion an äußeren Flächen (*Oberflächendiffusion*) und der Diffusion entlang der Korngrenzen (*Korngrenzendiffusion*). Der wesentliche Unterschied zwischen diesen Diffusionsarten liegt in der Geschwindigkeit, die um einige Zehnerpotenzen variieren kann (**Bild 2.7**). Obwohl die Volumendiffusion dabei die geringste Geschwindigkeit besitzt, leistet sie bei dem hier vorliegenden Versuchswerkstoff den größten Beitrag, weshalb die beiden anderen Prozesse im folgenden vernachlässigt werden /Will 94/. Die Volumendiffusion erfolgt durch den *Leerstellen-, Zwischengitter- und Ringtauschmechanismus*, wobei der Leerstellenmechanismus der dominierende Effekt bei dichtest gepackten defektarmen Metallen ist. Er ist stark von der Ionenmasse und der Substrattemperatur abhängig.



**Bild 2.7:** Thermische Diffusion. **Linkes Bild:** Unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten der Diffusionsprozesse am Beispiel von Thorium in Wolfram /Barg 88/. **Rechtes Bild:** Diffusionsverhalten von interstitiellen und substituierten Elemente im  $\alpha$ -Eisen /Horn 94/.

Der Transport von Atomen beim Leerstellenmechanismus findet durch das Springen von Leerstelle zu Leerstelle statt, die bei Metallen im allgemeinen schon bei Raumtemperatur vorhanden sind. Angetrieben wird dieser Mechanismus durch das Bestreben des Systems, sein Potential nach einer äußeren Störung zu minimieren, was mathematisch einem Minimum des Gibbs'schen Potentials entspricht (**Gleichung 2.8**) /Hauf 66/.

$$dG = d(U + pV - TS) = 0 \quad (2.8)$$

Eine äußere Störung kann in Form einer Änderung des Drucks, des Volumens, der inneren Energie, der Temperatur oder der Entropie erfolgen. Bei der klassischen Diffusion wird nur der Temperatur und Entropiebeitrag betrachtet. Auf die anderen Terme wird teilweise bei Besprechung der übrigen Diffusionsarten eingegangen. Während die Temperatur lediglich die Geschwindigkeit der Diffusion beeinflusst (thermische Diffusion), ist der Entropiebeitrag proportional zur Konzentration der implantierten Ionen, so dass der Diffusionsprozess letztlich bei gegebener Temperatur allein durch das Konzentrationsgefälle bestimmt wird. Betrachtet man ein stationäres, lineares Konzentrationsgefälle in nur einer Dimension, lässt sich daher die Diffusion von Atomen mit dem 1.Fick'schen Gesetz beschreiben (**Gleichung 2.9**).

$$j_i(x) = -D \frac{\partial N_i}{\partial x} \quad (1.\text{Fick'sches Gesetz, zeitunabhängig}) \quad (2.9)$$

mit:  $j_i$  Teilchenstrom pro Zeit der Atomsorte  $i$  durch eine Einheitsfläche [(m<sup>2</sup>s)]  
 $D$  Diffusionskoeffizient [m<sup>2</sup>/s]  
 $N_i$  Teilchenzahl der Atomsorte  $i$  [g/m<sup>4</sup>]

Instationäre Diffusionsvorgänge werden durch das 2.Fick'schen Gesetz beschrieben (**Gleichung 2.10**). Für den Fall einer ortsunabhängigen Diffusionskonstante vereinfacht sich das 2. Fick'sche Gesetz zu **Gleichung 2.11**.

$$\frac{\partial}{\partial t} N(x,t) = \frac{\partial}{\partial x} \left( D(x) \frac{\partial N(x,t)}{\partial x} \right) \quad (2.\text{Fick'sches Gesetz, zeitabhängig}) \quad (2.10)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} N(x,t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} N(x,t) \quad (\text{bei ortsunabhängigem } D) \quad (2.11)$$

Die Geschwindigkeit der Diffusion wird durch den Diffusionskoeffizienten  $D$  bestimmt, der im Gegensatz zu der Diffusionskonstanten  $D_0$  temperaturabhängig ist (**Gleichung 2.12**).

$$D = D_0 \exp(-Q/kT) \quad (2.12)$$

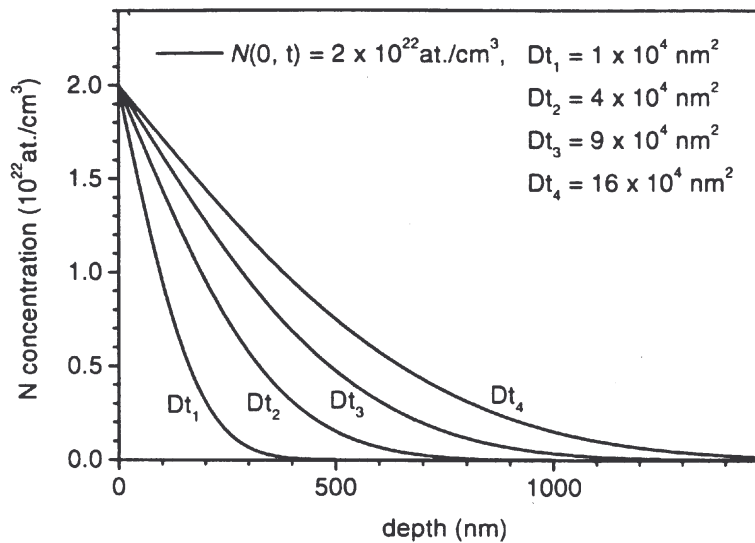
mit	$D_0$	Diffusionskonstante (Frequenzfaktor) [mm <sup>2</sup> /s]
	$Q$	Aktivierungsenergie [J]
	$k$	Bolzmannkonstante [J/K]
	$T$	Absolute Temperatur [K]

Matrix	$D_0$ [mm <sup>2</sup> /s]	$Q$ [kJ/mol]	Temperatur [°C]	Referenz
$\gamma$ -Eisen	91	168	910-1391	From 76
$\alpha$ -Eisen	0.78	79	500-910	From 76
$\epsilon$ -Fe <sub>2,3</sub> N	0.43	113	-	Du 94
$\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N	0.00026	55.1	-	Du 94
SS	14.1	121	450-550	Dimi 98
SS	5.5	114	450-550	Kuwa 91

**Tabelle 2.4:** Darstellung einiger Literaturwerte für die Diffusionskonstanten und die Aktivierungsenergien von Stickstoff in Eisen, Eisennitriden und rostfreiem Stahl (SS)

Die beiden materialspezifischen Konstanten  $D_0$  und  $Q$  hängen von der Diffusionsart ab. Für die Leerstellendiffusion ist insbesondere die Sprungfrequenz der diffundierenden Atome von Bedeutung. Sie hängt von der Leerstellenkonzentration im Substrat, der Wahrscheinlichkeit der Überwindung des Potentialbergs für den Sprung zum nächsten Nachbarn, der Zahl der thermischen Schwingungen und der Zahl der nächsten leeren Gitterplätze ab /Berg 75/. Auch die jeweils vorliegende Eisenmodifikation und die damit im Zusammenhang stehende Gitterstruktur spielt eine wichtige Rolle, wie ein Vergleich der Werte von  $\alpha$ -Eisen und  $\gamma$ -Eisen zeigt (**Tabelle 2.4**). So ist die Diffusionskonstante  $D_0$  beim  $\gamma$ -Eisen um ca. 100-fach größer als beim  $\alpha$ -Eisen.

Bei der Wahl von geeigneten Anfangs- und Randbedingungen lässt sich die Gleichung 2.10 lösen /Para 00/. Als Ergebnis erhält man zum einen ein Stickstoffverteilungsprofil  $N(x,t)$ , das sowohl orts- als auch zeitabhängig ist. Beispielhaft sind für vier verschiedene Bestrahlungsbedingungen die Stickstoffverteilungsprofile dargestellt, die sich bei einem Diffusionsverhalten gemäß dem 2.Fick'schen Gesetz ergeben würden (**Bild 2.8**). Man erkennt deutlich die Abweichung von der Stickstoffverteilung, die sich unter Ausschluss von Diffusionsprozessen ergibt (siehe Kapitel 2.2.3, Abb. 2.5). Die Abweichung kommt in einem deutlich flacheren Abfall des Konzentrationsmaximums und einer zeitabhängigen maximalen Tiefe zum Ausdruck. Die Halbwertsschichtdicke kann auf Grundlage dieser Lösung ebenfalls angegeben werden (**Gleichung 2.13**).



**Bild 2.8:** Schematische Darstellung der Stickstoffverteilungsprofile, die sich bei unterschiedlichen Zeiten bei einem Diffusionsverhalten gemäß dem 2.Fick'schen Gesetz unter geeigneten Anfangsbedingungen ergeben /Para 00/.

$$x = \sqrt{D \cdot t} \quad (2.13)$$

mit: X Schichtdicke, in der die Konzentration auf die Hälfte abgefallen ist  
D Diffusionsparameter  
t Diffusionszeit (Bestrahlungszeit)

(b) *Diffusion durch Teilcheneinfang in Fallen (engl. trapping)*

Es hat sich herausgestellt, dass der Teilcheneinfang in Fallen ein wichtiger Prozess bei der Stickstoffdiffusion in Stahl darstellt. Unter *eingefangenen Teilchen* versteht man eindiffundierte Ionen oder Atome, die derart in die Substratmatrix eingelagert werden, dass die notwendige Aktivierungsenergie für eine Diffusion gegenüber anderen eindiffundierenden Teilchen deutlich ansteigt. Die Zustände der Substratmatrix, die zu einem Teilcheneinfang führen, bezeichnet man als *trap-sites* und die Zustände der übrigen Matrix als *diffusion-sites*. Die Teilchen, die sich in trap-sites befinden, nehmen nicht mehr wie die übrigen Teilchen an dem Diffusionsprozess teil, falls die Temperatur nicht ansteigt. Bei den möglichen Teilcheneinfangprozessen spricht man daher auch von Teilchensenken.

Als Teilchensenken kommen im Stahl einerseits Eisen und Chrom in Betracht, deren hoher prozentualer Anteil am Substrat aufgrund ihrer temperaturabhängigen Affinität zu Stickstoffionen zu einer Bildung von Eisen- und Chromnitriden führen kann. Andererseits können auch Defektstrukturen Teilchensenken darstellen, falls die implantierten Ionen, bzw. Atome dort eingelagert werden. Die Defektstrukturen können entweder schon vor der Bestrahlung existierten oder durch die Bestrahlung hervorgerufen werden. Auch eine Einlagerung auf ausgezeichneten Zwischengitterplätzen kann wie ein Teilcheneinfang

wirken. Während die erste Art von Teilcheneinfang bei den hier durchgeführten Experimenten nur bei den nitrierten Proben eine Rolle spielen kann, kommen die beiden zuletzt genannten Arten von Teilchensenken auch bei den Edelgasimplantationen in Betracht.

Bei einer mathematischen Betrachtung des Teilcheneinfangs muss die Gleichung 2.11 um einen Term erweitert werden, wobei man nun zwischen den Teilchenverteilungen unterscheidet, die sich in trap-sites und in diffusion-sites befinden (**Gleichung 2.14**) /Para 00/.

$$\frac{\partial}{\partial t} N(x,t) = \frac{d}{dt} N_d(x,t) + \frac{d}{dt} N_t(x,t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} N_d(x,t) \quad (2.14)$$

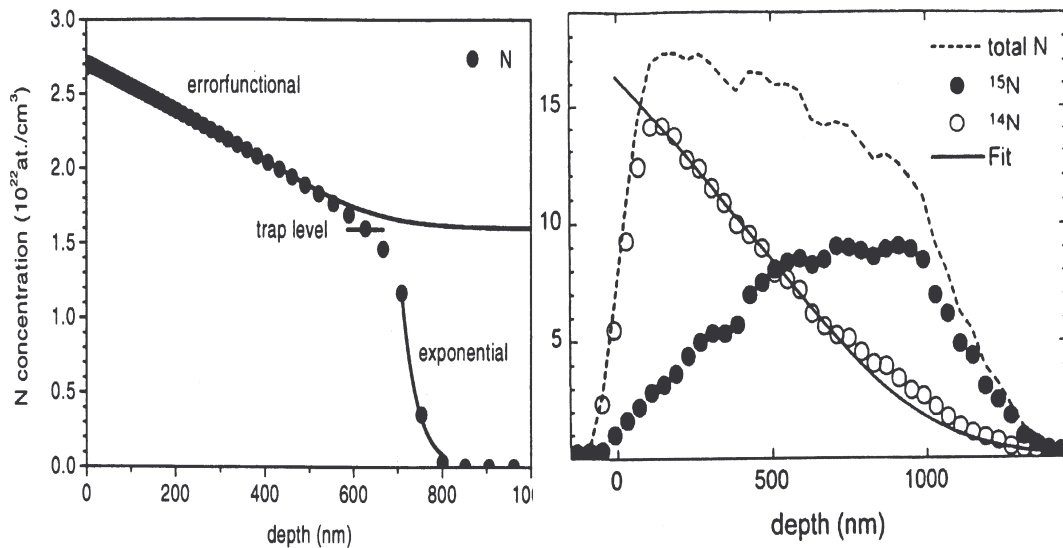
mit: N Gesamtstickstoffverteilung  
 $N_d$  Stickstoffverteilung der Ionen in diffusion-sites  
 $N_t$  Stickstoffverteilung der Ionen in trap-sites

Unter der Annahme von Vereinfachungen und der Wahl von geeigneten Anfangsbedingungen lässt sich die Gleichung 2.10 lösen /Para 00/. Als Vereinfachung wird dabei beispielsweise vorausgesetzt, dass nur eine Art eines Teilcheneinfangprozesses vorliegt und dass eine trap-site immer nur ein Ion binden kann. Eine genaue Beschreibung kann bei /Para 00/ nachgelesen werden. Als Ergebnis erhält man wieder eine Stickstoffverteilung, die sich deutlich von der gaußförmigen Verteilung und der Verteilung unter Diffusion gemäß dem 2.Fick'schen Gesetz unterscheidet (**Bild 2.9, links**).

Speziell bei der Nitrierung von austenitischen Chrom-Nickel-Stählen wird der Ioneneinfang als wichtige Diffusionsart in der Literatur diskutiert /Will 94/. Nach dieser Theorie führt entweder die hohe Affinität von Chrom zu Stickstoff (siehe Kapitel 2.2.5) bei höheren Temperaturen ab ca. 350-400 °C zu der Bildung von Chromnitriden (siehe Kapitel 2.2.6) oder es erfolgt bei niedrigeren Temperaturen eine Einlagerung auf Zwischengitterplätzen. Beide Effekte können zu einer Gitteraufweitung und der Sättigung der oberen Randschicht und der vorhandenen trap-sites führen, was eine schnellere Diffusion von nachfolgenden Stickstoffionen in tiefergelegene ungesättigte Bereiche erlaubt.

Diesem Modell widerspricht allerdings der Versuch von *Parascandola et al.* /Para 98/, bei dem nacheinander  $^{15}\text{N}$ - und  $^{14}\text{N}$ - Isotope implantiert wurden. Beide Verteilungsprofile wurden unabhängig voneinander aufgenommen und verglichen (**Bild 2.9, rechts**). Es stellte sich heraus, dass die nachfolgend implantierten Ionen ihr Konzentrationsmaximum nahe der Oberfläche hatten, während das Maximum der zuerst implantierten Ionen weiter tiefer im Material zu finden war. Allerdings stellt man fest, dass das akkumulierte Stickstoffverteilungsprofil der  $^{14}\text{N}$ - und  $^{15}\text{N}$ - Ionen der Diffusion dem Vorliegen eines Trappingprozesses entspricht. Daher wird bei der Nitrierung von austenitischen Chrom-Nickel-Stählen ein Trappingprozess angenommen, obwohl das Versuchsergebnis teilweise noch ungeklärt ist.





**Bild 2.9:** Stickstoffverteilungsprofile in austenitischem Chrom-Nickel-Stahl. **Linkes Bild:** Ergebnis eines mathematischen Modells von Ionendiffusion beim Vorliegen von Ioneneinfangprozessen. **Rechtes Bild:** Experimentelles Ergebnis von Stickstoffverteilungsprofilen. Es wurden nacheinander die Stickstoffisotope <sup>15</sup>N und <sup>14</sup>N implantiert /Para 98/. Das akkumulierte Verteilungsprofil entspricht bezüglich seiner Form dem Ergebnis aus dem mathematischen Modell.

(c) *Ionenstrahlinduzierte Diffusion (engl. radiation-enhanced diffusion)*

Dieser Effekt beruht auf der Bildung von Defektstrukturen beim Implantationsprozess, die durch Stoßprozesse im Wirkungsbereich der Ionen trajektorien entstehen (siehe Kapitel 2.2.3) und zu einem erhöhten diffusiven Materialtransport beitragen. Bei der quantitativen Berechnung dieses Effekts ist die spontane Rekombination der Defekte und die Vernichtung an Senken, wie z.B. an Oberflächen und Korngrenzen, zu berücksichtigen /Neub 96/.

Frühere Untersuchungen von nitriertem, austenitischem Chrom-Nickel-Stahl zeigten allerdings, dass die maximale ionenstrahlinduzierte Fehlstellenkonzentration zwischen der Oberfläche und der Reichweite des Stickstoffs zu finden ist /Anwa 98, Will 94/ (siehe Kapitel 2.2.4, Abb.10). Weiterhin deutete bei diesen Versuchen einiges daraufhin, dass die Defekte nicht nur direkt durch den Implantationsprozess und den damit verbundenen Stoßkaskaden erzeugt werden können, sondern auch durch die Gitteraufweitung aufgrund des implantierten Stickstoffs. Auch bei Implantation von Argonionen während der Nitrierung konnte keine beschleunigte Diffusion des Stickstoffs festgestellt werden, obwohl dies zu einer höheren Fehlstellenkonzentration führt (siehe Kapitel 2.2.4) /Will 94/. Dennoch kann in dieser Arbeit die ionenstrahlinduzierte Diffusion eine wichtige Rolle spielen, da mit Ionenpulsen von teilweise relativ hohen Energie- und Leistungsdichten gearbeitet wird, deren mikrostrukturellen Effekte auf die Randschicht noch nicht abschließend erforscht sind.

*(d) Gitterführungsdiffusion (engl. channeling)*

Die Gitterführungsdiffusion findet in kristallinen Substraten statt, in denen sich die Ionen in Kanälen entlang der Gitterachsen bewegen können, wo sie durch die elektronische Wechselwirkung langsamer abgebremst werden. Dadurch ist ein Materialtransport in tiefere Schichten möglich. Der Effekt tritt hauptsächlich bei einkristallinen Stoffen auf und kann bei dem hier verwendeten Versuchswerkstoff daher weitgehend vernachlässigt werden.

**2.2.4 Strahlschäden und Versetzungen durch Stoßprozesse im Substrat**

Die in das Substrat eindringenden Ionen werden durch Stoßprozesse innerhalb des Substrats abgebremst, in deren Folge es zu Strahlschäden kommen kann. Diese ergeben sich zunächst aus Versetzungen von Substratatomten aus ihrer ursprünglichen Lage auf Zwischengitterplätze, wodurch gleichzeitig eine Lehrstelle in der Kristallstruktur gebildet wird. Das versetzte Substratatom kann mit der entstandenen Lehrstelle ein sogenanntes *Frenkel-Paar* bilden. Falls der Energieübertrag bei einem Zusammenstoß zwischen einem eindringenden Ion und einem Substratatom groß genug ist, kann das versetzte Substratatom seinerseits wieder andere Substratatomte versetzen, so dass eine *Stoßkaskade* erzeugt wird. Die dabei entstehende Anhäufung von Fehlstellen und Leerstellen wird als *Defektcluster* bezeichnet.

Die Anzahl der auftretenden Defekte hängt von den Massen der Ionen und der Substratatomte, von der übertragenen Energie beim Stoßprozess und der sogenannten *Schwellenenergie* ab. Die *Schwellenenergie* bezeichnet die Minimalenergie, die zur Bildung einer Verlagerung auf ein Substratatom übertragen werden muss. Sie wird auch *Versetzungsenergie* genannt und liegt bei Metallen meistens zwischen 10-30eV. Für leichte und mittelschwere Ionen und Substratatomte, wie sie in der vorliegenden Arbeit verwendet werden, kann man zur Abschätzung der Fehlstellenanzahl das *Kinchin-Pease-Modell* /Kinc 55, Sigm 69/ heranziehen (**Gleichung 2.15**). Es ist zu beachten, dass das *Kinchin-Pease-Modell* nur in den Fällen gute Näherungen liefert, in denen die Massen der Ionen kleiner als die der Substratatomte sind, was bei allen in dieser Arbeit verwendeten Ionen in Stahl erfüllt ist. Falls die Ionenmasse größer ist, kommt es zu Stoßkaskaden höherer Ordnung und zur stärkeren Ausbildung der oben beschriebenen Defektcluster.

$$N \propto \frac{S_N(E)}{2 \cdot E_s} \quad (2.15)$$

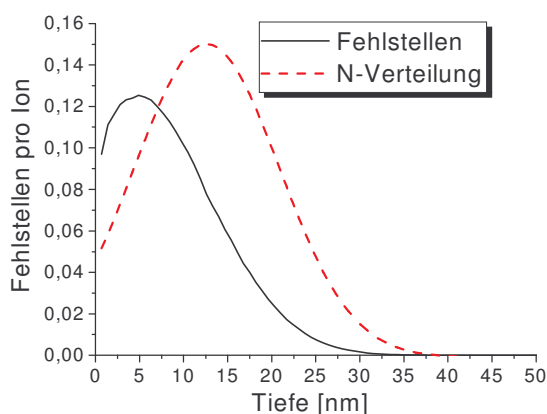
mit: N Fehlstellenzahl  
 $E_s$  Schwellenenergie [J]  
 $S_N$  Nuklearer Energieverlust (übertragene Energie beim Stoß) [J]

Die Berechnung der Gesamtanzahl der Fehlstellen pro implantiertes Ion erfolgt durch die Integration über die Verteilungsfunktion der Energieabgabe und kann mit *TRIM* durchgeführt werden (**Tabelle 2.5**). Dabei werden die spontanen, d.h. unmittelbaren Rekombinationen mitberücksichtigt.

Ionentart	Helium	Stickstoff	Neon	Argon
<b>Fehlstellen pro Ion</b>	46 / 68 / 101	81 / 115 / 174	101 / 147 / 230	112 / 164 / 264

**Tabelle 2.5:** Gesamtanzahl der Fehlstellen in X2CrNi18-9 Stahl pro implantiertes Ion für Ionenergien  $E=10, 15, 25\text{keV}$  (Zahlen von links nach rechts), simuliert mit TRIM

Man erkennt die starke Abhängigkeit von der Ionenmasse und der Ionenenergie. Die Wechselwirkungsprozesse der Ionen mit den Elektronen sind bei der Fehlstellenbildung in Metallen nicht von Relevanz, sondern spielen bei der Stopping-Power eine Rolle. Ihr Einfluss ist allerdings bei den hier verwendeten Versuchsbedingungen eher gering und daher folgt der Verlauf der Fehlstellendichte annähernd dem Verlauf der Stopping-Power (siehe Kapitel 2.2.1). Bei einem Vergleich der Verteilungen der Ionen und der Fehlstellen, erkennt man, dass deren Maxima etwas gegeneinander verschoben sind, wobei die maximale Fehlstellendichte näher an der Substratoberfläche liegt als die maximale Ionenkonzentration (**Bild 2.10**).



**Bild 2.10:** Verlauf der Fehlstellendichte simuliert mit TRIM auf Grundlage des Kinchin-Pease-Modells. Zum Vergleich ist die Stickstoffverteilung im X2CrNi18-9 Stahl nach der Implantation von Stickstoff mit  $E=10\text{kV}$  eingezeichnet.

Die Bildung von Defektstrukturen hat Einfluss auf die elektrischen, optischen und mechanischen Eigenschaften des Substrats. Bei Metallen und dem hier verwendeten Versuchswerkstoff kann man z.B. häufig eine Zunahme der Härte bei Ausbildung von Fehlstellen beobachten /Chu 00/. Bei einigen Halbmetallen und Nichtmetallen ist weiterhin

eine *Amorphisierung* möglich, falls die Fehlstellendichte genügend hoch ist. In diesen stark ungeordneten Bereichen spricht man auch von *lokalen Schmelzen*, auch als *Thermal-Spikes* bezeichnet, die sich durch hohe Temperaturen von  $T > 10^3$  K und hohen Abkühlraten von  $10^{15}$ - $10^{12}$  K/s auszeichnen /Aver 88/. Die Minimaldosis, die benötigt wird, um eine Amorphisierung zu erzielen, kann im Rahmen des *Kinchin-Pease-Modells* lediglich formal angegeben werden, da sie temperaturabhängig ist (**Gleichung 2.16**).

$$D_A \propto \frac{2 \cdot E_s \cdot \delta}{S_N(E)} \quad (2.16)$$

mit:  $D_A$  Amorphisierungsdosis  
 $\delta$  Atomare Dichte der Substratome  
 $E_s$  Schwellenenergie  
 $S_N$  Nuklearer Energieverlust

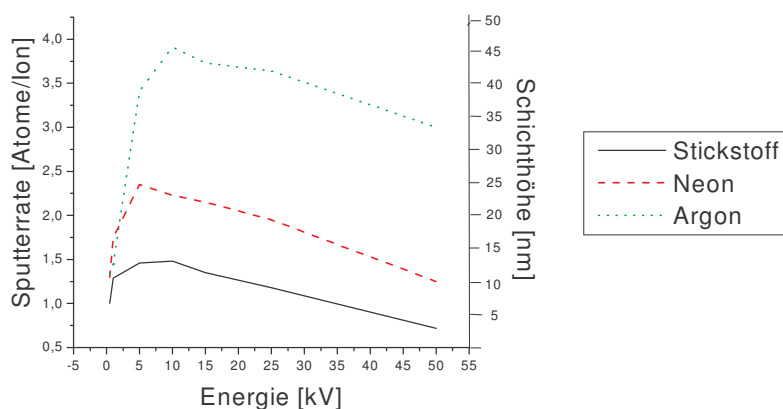
## 2.2.5 Substratabtrag durch Stoßprozesse an der Substratoberfläche

Falls die Stoßprozesse nicht im Substratinneren, sondern an der Substratoberfläche oder in nahegelegenen Bereichen stattfinden, kann es zu einer Emission und einem Abtrag von Substratomen von der Oberfläche kommen. Dies wird als *ioneninduzierte Oberflächenzerstäubung* (engl. *sputtern*) bezeichnet. Notwendige Voraussetzung dafür ist ein Energieübertrag von dem Ion auf das herauszulösende Atom, der größer als die Bindungsenergie des Atoms im Substrat ist. Neben der Höhe der Bindungsenergie hängt die Wahrscheinlichkeit für das Ablaufen dieses Prozesses von der Ionenenergie, der Ionenmasse, der Substratzusammensetzung und dem Einfallswinkel ab. Eine erste quantitative Abschätzung für die Oberflächenzerstäubung ergibt sich aus der Annahme, dass die Atome durch nukleare Stoßprozesse infolge der Ausbildung von Stoßkaskaden das Substrat verlassen (siehe auch Kapitel 2.2.3), wobei der elektronische Energieverlust vernachlässigt wird /Sigm 69/. Als Ergebnis ergibt sich wie beim Kinchin-Pease-Modell eine lineare Abhängigkeit vom nuklearen Energieverlust (**Gleichung 2.17**).

$$Y \equiv \frac{N_{Atom}}{N_{Ion}} \propto \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{S_N(E)}{U_0} \quad (2.17)$$

mit:  $U_0$  Bindungsenergie des Substratoms [J]  
 $S_N$  Nuklearer Energieverlust [J]  
 $M_1, M_2$  Massen des Ions ( $M_1$ ) und des Substratoms ( $M_2$ ) [u]

Die Anzahl der herausgelösten Atome pro einfallendes Ion ( $N_{\text{Atom}} / N_{\text{Ion}}$ ) wird als *Sputter-Ausbeute*, *Sputterrate* oder *Sputtering-Yield* bezeichnet. Aus ihr ergibt sich die Dicke der abgetragenen Schicht. Die Sputerraten und die korrespondierenden Schichtabträge hängen stark von der Ionenmasse ab (**Bild 2.11**). Es fällt weiterhin auf, dass die Sputerraten in einem bestimmten Energiebereich ein Maximum annehmen, was sich aus dem Verlauf des nuklearen Energieverlusts in Abhängigkeit der Ionenenergie im Rand-schichtbereich ergibt. Bei den hier kalkulierten Sputerraten liegt das Maximum bei 5-10 keV, wo der Schichtabtrag bei Gesamtdosen von  $1 \cdot 10^{18}$  Ionen/cm<sup>2</sup> Werte von 12nm (Stickstoffionen) bis 45nm (Argonionen) annimmt.



**Bild 2.11:** Sputerraten und Schichtdickenabtrag in Abhängigkeit der Ionenenergie für die Ionen Ne, Ar und N, gemäß TRIM, bei Gesamtdosen von  $1 \cdot 10^{18}$  Ionen/cm<sup>2</sup>.

Wenn man die Sputterrate eines Substrats betrachtet, das nicht nur aus einer Atomart besteht, wie z.B. bei Verbindungen oder Legierungen, dann müssen die Sputterraten der einzelnen Atomarten ermittelt und anschließend mit ihren Mengenanteilen gewichtet werden. Bei Berechnung der Dicke der abgetragenen Schicht muss man dann beachten, dass es aufgrund der unterschiedlichen Sputterraten zu einem ungleichmäßigen Substratabtrag kommen kann, was auch als der *Effekt des bevorzugten Sputterns* bezeichnet wird [Berg 75]. Dabei reichern sich eine oder mehrere Komponenten an der Substratoberfläche an. Dieser Effekt fällt jedoch beim hier verwendeten Versuchswerkstoff nicht so stark ins Gewicht, da sich die Sputterraten der Legierungsbestandteile (Fe, Cr, Ni) nur sehr voneinander unterscheiden.

Bei einem Vergleich der Sputterraten mit den Verteilungsprofilen, die sich unter Vernachlässigung von Diffusionsprozessen ergeben (Kapitel 2.2.3), erkennt man, dass der Schichtabtrag in der gleichen Größenordnung wie die Eindringtiefen der implantierten Ionen liegt. Dies kann daher zu einer erheblichen Verminderung der Zahl der effektiven implantierten Ionen im Substrat führen, die ebenso wie die Substratome durch den Sput-

terprozess abgetragen werden. Dieser Effekt ist bei den schweren Ionen besonders stark, da die Eindringtiefen geringer und die Sputerraten höher sind.

Es lässt sich also festhalten, dass die ioneninduzierte Oberflächenzerstäubung zu einer Abweichung von der gaußförmigen Ionenverteilung in Richtung der Substratoberfläche führen kann. Es stellt sich ab einer bestimmten *Sättigungsdosis* ein dynamisches Gleichgewicht ein, bei dem die Anzahl der neu implantierten Ionen und die Anzahl der abgetragenen Ionen gleich hoch sind. Im Gleichgewicht ergibt sich somit eine Maximaldosis, die mit einer Erhöhung der Dosis nicht überschritten werden kann.

### 2.2.6 Phasenbildung und Gitteraufweitung durch Ioneneinlagerung

In diesem Kapitel werden die Effekte behandelt, die sich aus dem Einbau der Ionen nach dem Verlust der gesamten kinetischen Energie ergeben. Es kann dabei zur Bildung neuer Phasen und/oder einer Gitteraufweitung kommen. Dies spielt sich in der Regel im oberflächennahen Bereich ab, da die Tiefe der eingebauten Ionen im Substrat auch bei hohen kinetischen Energien (bis zu 100kV) und bei Berücksichtigung aller Transportprozesse kleiner als einige  $\mu\text{m}$  beträgt. Der Einbau kann durch eine Substitution von Fe-, Cr- oder Ni-Atomen oder durch Einlagerung auf Zwischengitterplätzen erfolgen.

Die Substitution von Gitteratomen führt zum Teil zur Bildung neuer chemischer Verbindungen. Dieser Prozess kann bei den hier durchgeführten Versuchen nur bei nitrierten Proben beobachtet werden. Bei Temperaturen bis ca. 400°C werden bevorzugt Eisen-nitride gebildet /Holl 84/. Bei höheren Temperaturen wird die Tendenz zur Bildung von Chromnitrid größer, wodurch sich bevorzugt  $\text{Cr}_2\text{N}$  und  $\text{CrN}$  bilden. Dies kann bei der Nitrierung zu einer Abbindung des Legierungsbestandteils Chrom an der Substratoberfläche und in der Randschicht führen, was eine deutliche Verschlechterung der Korrosionsbeständigkeit zur Folge hat /Flis 89/.

Ein weiterer Mechanismus zur Phasenbildung besteht in der Einlagerung der implantierten Ionen auf Zwischengitterplätzen des bestrahlten Substrats. Falls sich eine feste Lösung aus den implantierten Ionen und dem Substratmaterial mit einem festen Mischungsverhältnis bildet, kann man auch hier von Phasenbildung sprechen. Dieser Prozess ist bei Stählen durch Nitrierung als erstes von Ichii et al. /Ichi 86/ bei Röntgenstrukturmessungen (siehe Kapitel 4.3.2) beobachtet worden. Sie ordneten die dort auftretenden Reflexe einer neuen Phase mit kubisch flächenzentrierter Gitterstruktur und ferromagnetischem Verhalten zu, die sie als *S-Phase* bezeichneten. Sie hat einen Anteil an gelöstem Stickstoff im Substratmaterial von ca. 20At.%.

Entscheidend für die Versuchsdurchführung war die Substrattemperatur, die nur bei maximal ca. 400°C lag. In diesem Temperaturbereich bilden sich kaum Chromnitride, sondern der Stickstoff verbindet sich entweder mit Eisen zu Eisennitriden oder löst sich interstitiell im Substratmaterial. Dies wirkt sich positiv oder nicht stark negativ auf die

Korrosionsbeständigkeit aus. Sie bleibt nahezu gleich und wird nicht deutlich schwächer, wie es beim Nitrieren bei Temperaturen von ca. 500°C der Fall ist. Dies wurde auch von Dearnley et al. /Dear 89/ beobachtet, die Nitrierungen mit Ammoniak bei Temperaturen zwischen 400-600°C durchführten. Bei Temperaturen von bis zu ca. 400°C beobachteten sie die Bildung der S-Phase und von Eisennitriden, sowie ein befriedigendes Korrosionsverhalten. Bei höheren Temperaturen setzte die Bildung von Chromnitriden ein und die S-Phase konnte nicht mehr nachgewiesen werden. Gleichzeitig verschlechterte sich das Korrosionsverhalten deutlich.

In der Literatur ist es umstritten, ob man bei der von Ichii et al. entdeckten Schicht von der Bildung einer definierten neuen Phase sprechen sollte. So konnten z.B. Samandi et al. /Sama 93, Sama 94/ ebenfalls bei der Nitrierung von austenitischem Stahl ab einer Temperatur von 350°C die Entstehung einer relativ breiten Schicht eines mit Stickstoff dotierten Austenitgitters beobachten. Sie interpretierten diese Schicht als ein *aufgeweitetes Austenitgitter*, dass sie als S-Phase oder  $\gamma_N$ -Phase bezeichneten. In anderen Untersuchungen wird wie bei Ichii et al. von der Bildung einer neuen Phase gesprochen, wie z.B. bei Collins et al./Coll 95/, die von einer *übersättigten f.c.c. Phase* sprechen.

Weitere Untersuchungen dieser Schicht deuten an, dass sie sich in einen magnetischen und einen paramagnetischen Anteil aufteilen lässt /Will 98, Sche 98/. Man spricht daher auch von der  $\gamma_{N1}$ -Phase (ferromagnetischer Anteil) und der  $\gamma_{N2}$ -Phase (paramagnetischer Anteil). Ihre Bildung hängt stark von der Stickstoffkonzentration ab. Bei hohen Konzentrationen ab ca. 20At.% bildet sich bevorzugt der magnetische Anteil, der sich wegen der höheren Stickstoffkonzentration oft näher an der Oberfläche befindet /Will 98/. Bei geringeren Stickstoffkonzentrationen oder in größeren Tiefen bildet sich bevorzugt der paramagnetische Anteil. Dies korreliert mit den zwei unterschiedlichen magnetischen Zuständen, in denen sich Eisen in Abhängigkeit von der Gitterkonstanten, bzw. des Atomvolumens befinden kann /Kane 62, Will 94/. Bei kleinem Volumen zeichnet sich der Zustand des Eisens durch ein kleines magnetisches Moment und Paramagnetismus aus, während es bei einem großen Volumen ein großes magnetisches Moment besitzt und ferromagnetisch vorliegt. Dies drückt sich in der Bildung der  $\gamma_{N2}$ -Phase, bzw.  $\gamma_{N1}$ -Phase aus, wo die Menge an eingelagertem Stickstoff zu einer Stressbildung und Gitteraufweitung führt.

Die zuletzt angesprochene *stressinduzierte Phasenbildung* stellt die dritte Möglichkeit zur Phasenbildung dar, wobei Bestandteile des Substrats die Gitterstruktur einer anderen Modifikation annehmen. Das Auftreten dieses Effekts hängt im wesentlichen von der Größe und der Konzentration der implantierten Ionen ab. Beim hier verwendeten Versuchswerkstoff kommt Eisen für die stressinduzierte Phasenbildung in Betracht, wobei sich neben der bereits oben angesprochenen Bildung von  $\gamma_N$ -Austenit auch Verformungsmartensit bilden kann (siehe Kapitel 2.1.2). Dies wird z.B. bei der Nitrierung beobachtet, wenn bereits vor der Ionenimplantation ein Anteil an Verformungsmartensit vorhanden ist /Leut 89/.



### 2.3 Die Technik der gepulsten Ionenimplantation

Die Technik der gepulsten Ionenimplantation ist eine Ionenimplantationstechnik, die in den letzten 20 Jahren in Russland, Polen und den USA entwickelt wurde /Remn 99, Wern 98/. Das Verfahren setzt an dem Nachteil der herkömmlichen Ionenimplantationsverfahren an, deren potentielle Anwendung in der industriellen Fertigung aufgrund ihrer relativ hohen Kosten für den Betrieb begrenzt sind. Daher kommen sie hauptsächlich dann zum Einsatz, wenn sehr spezielle Qualitätsansprüche gefordert werden und die Kostenfrage in den Hintergrund rückt, wie es beispielsweise häufig in der Medizintechnik der Fall ist. Um ein breiteres Anwendungsfeld der Ionenimplantationstechnik zu erschließen, müssen Verfahren entwickelt werden, die zu einer erheblichen Kostenverminderung führen. Die bisher durchgeführten Versuche mit gepulsten Ionenstrahlen deuten daraufhin, dass dieses Verfahren dahingehend einen wichtigen Beitrag leisten kann, da es sich durch niedrigere Bestrahlungskosten und –zeiten gegenüber der kontinuierlichen Bestrahlung auszeichnet /Koro 98, Shul 99, Han 00/.

Die Technik der gepulsten Ionenstrahlen beruht in der Regel auf der Verwendung von Ionenpulsen mit relativ hohen Energie- und Leistungsdichten, die in der Regel zwischen  $1\text{-}1000\text{J/cm}^2$ , bzw.  $10^3\text{-}10^8\text{W/cm}^2$  liegen. Diese Werte liegen in der gleichen Größenordnung, wie sie auch bei Oberflächenvergütungsverfahren mit gepulsten Laser- und Elektronenstrahlen verwendet werden. Trotz dieser Gemeinsamkeit bestehen zwischen diesen beiden Verfahren einige signifikante Unterschiede:

- *Reflexion an der Substratoberfläche*  
Laserstrahlen können im Gegensatz zu Ionenstrahlen an der Probenoberfläche reflektiert werden. Dies kann eine aufwendige Probenvorbehandlung notwendig machen kann, um einen genügend hohen Energieeintrag zu erzielen.
- *Strahldurchmesser*  
Laserstrahlen werden mit einem wesentlich kleineren Strahldurchmesser als Ionenstrahlen erzeugt, der typischerweise in der Größenordnung von einigen  $\text{mm}^2$  liegt (Ionenstrahlen: Typischerweise einige  $\text{cm}^2$ ). Falls größere Fläche behandelt werden sollen, müssen die Laserstrahlen daher wesentlich häufiger über die Oberfläche des Substrats gerastert werden, was zu einem höheren Zeitaufwand führt.
- *Fremdelementdotierung*  
Mit Laserstrahlen ist keine Fremdelementdotierung möglich. Daher können keine Legierungen oder Verbindungen hergestellt werden.
- *Einsatzbedingungen*  
Laserstrahlen können häufig unter Normalbedingungen eingesetzt werden, d.h. es ist dann kein aufwendiges Hochvakuumssystem notwendig, wie es bei dem Einsatz von Ionenstrahlen immer der Fall ist.

Für die Erzielung von hohen Energie- und Leistungsdichten sind hohe Ionenstromdichten  $>1\text{A}/\text{cm}^2$  und kurze Pulsdauern  $<1\mu\text{s}$  notwendig. Dabei kann es während eines Pulses zur Bildung von mechanischen Schockwellen und hohen thermischen Aufheiz- und Abkühlraten kommen. Es können dadurch in relativ kurzen Zeiträumen erhebliche Strukturveränderungen beobachtet werden, wie zum Beispiel die Bildung von lokalen Aufschmelzungen, Kornverfeinerungen und erhöhten Fehlstellendichten. Speziell bei Metallen und Stählen kann dadurch teilweise eine Glättung der Oberfläche und eine signifikante Verbesserung der mechanischen und korrosiven Eigenschaften erzielt werden /Stinn 94, Piek 98, Pogr 99, Han 00/.

Die Entstehung der Schockwellen geht auf die explosionsartige Sublimation von Targetatomen zurück, was durch eine schnelle thermomechanische Expansion in den darunter liegenden Schichten einen Rückstoßimpuls auslöst, der sich als Druckwellen in das Substrat hinein ausbreitet. Diese dringt in der Regel wesentlich tiefer als die implantierten Ionen in das Substrat ein, wodurch sich Modifikationen, wie z.B. eine Erhöhung der Fehlstellenkonzentration oder der Ausbildung von Versetzungen, in größeren Tiefen durchführen lassen. Schockwellen lassen sich mathematisch als thermomechanische Druckwellen beschreiben /Pogr 99, Reim 95, Xiao 00/. Da sie allerdings erst bei sehr hohen Leistungsdichten von  $>10^7\text{W}/\text{cm}^2$  zu nennenswerten Effekten führen und diese Leistungsdichten bei den hier verwendeten Versuchsbedingungen nicht erreicht wurden, wird hier auf eine tiefergehende Betrachtung verzichtet.

Die thermischen Aufheiz- und Abkühlraten können auch schon bei niedrigeren Leistungsdichten, wie sie bei den hier durchgeführten Versuchsbedingungen erzielt wurden, zu signifikanten Änderungen der Randschicht führen. Bei kurzen Pulsdauern  $<1\mu\text{s}$  und hohen Ionenstromdichten  $>1\text{A}/\text{cm}^2$  liegen die Raten z.B. bei Metallen bei Verwendung leichter Ionen, wie z.B. Neon und Stickstoff, typischerweise bei  $10^8$ - $10^{12}$  K/s, was zu Aufschmelzungserscheinungen lokaler Art führen kann /Stinn 94, Koro 98, Pogr 00/. Lokale Aufschmelzungen zeichnen sich dadurch aus, dass sie auf einzelne Gebiete der Oberfläche beschränkt bleiben und sich in geringere Tiefen der Randschicht erstrecken (ca.  $30$ - $50\mu\text{m}$ , siehe Kapitel 4.2.1.2), als dies bei total aufgeschmolzenen Proben der Fall ist. Weiterhin kommt es bei ihnen zu keiner signifikanten Deformation der Probenform und -oberfläche.

Neben einer signifikanten Veränderung der Mikrostruktur der Randschicht durch Aufheizungseffekte, können die hohen Randschichttemperaturen auch zu erhöhten thermischen Diffusionseffekten der implantierten Ionen führen, wodurch die modifizierte Randschicht in kurzer Zeit bis weit über die Eindringtiefe der Ionen hinaus verbreitert werden kann. Aus diesen Gründen besteht ein besonderes Interesse an der Bestimmung der Temperaturfelder in der Randschicht.

Die hohen Aufheiz- und Abkühlraten und die damit im Zusammenhang stehenden Aufschmelzungen lokaler Art lassen sich auf die hohen Energie- und Leistungsdichten der verwendeten Ionenpulse zurückführen. Dadurch findet während eines Pulses ein hoher Energieeintrag in einer relativ kurzen Zeitspanne statt, der auf einen dünnen Bereich der

Randschicht beschränkt bleibt, wo es daher zu einer starken Aufheizung gefolgt von einer etwas langsameren Abkühlung kommen kann. Die Aufheiz- und Abkühlraten, sowie die daraus resultierende Erwärmung der Randschicht während eines Pulses können dabei auf Grundlage der Wärmeleitungsgleichung abgeschätzt werden (**Gleichung 2.18**).

$$c \cdot \rho \cdot \frac{\partial(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( a(x,t) \cdot \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \right) + S(x,t) \quad (2.18)$$

mit:	S(x,t)	Quellenterm (abhängig von Strahlbedingungen)
	$\rho$	Dichte des Substrats [g/cm <sup>3</sup> ]
	c	Wärmekapazität bei konstantem Druck [J/g*K]
	$\lambda$	Wärmeleitkoeffizient [W/cm*K]

Bei der Lösung wird der Einfachheit halber nur eine Dimension betrachtet und die Näherung für flache Wärmequellen verwendet (**Gleichung 2.19, 2.20**). Das setzt voraus, dass die Ionenstromdichte eines Ionenpulses einen annähernd rechteckförmigen Verlauf aufweist, d.h. unendlich schnell ansteigt und abfällt, sowie während eines Pulses konstant ist.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot c \cdot \lambda \cdot \rho}} \cdot \frac{P}{\sqrt{\tau}} \quad (2.19)$$

$$\Delta T = \int_0^{\tau} \frac{dT}{dt} dt = \frac{2}{\sqrt{\pi \cdot c \cdot \lambda \cdot \rho}} \cdot P \cdot \sqrt{\tau} \quad (2.20)$$

mit:	dT/dt	Aufheiz- und Abkühlraten [°C/s]
	$\Delta T$	Erwärmung der Randschicht während eines Pulses

Falls man die tatsächliche Temperatur der Randschicht nach einem Puls ermitteln möchte, muss man zu der Erwärmung während eines Pulses noch die Randschichttemperatur vor dem Puls hinzurechnen (**Gleichung 2.21**).

$$T_{NachPuls} = T_{vorPuls} + \Delta T \quad (2.21)$$

Voraussetzung für das Einsetzen von lokalen Aufschmelzungen ist die Überschreitung der Schmelztemperatur des Substrats im Randschichtbereich. Diese nimmt gemäß der Gleichung 2.19 jeweils nach einem Puls ihren charakteristischen Wert an, der sich aus der Temperaturerhöhung während eines Pulses  $\Delta T$  und der Probertemperatur vor dem

Puls  $T_{\text{vor Puls}}$  zusammensetzt. Wie bereits oben erwähnt und wie auch aus der Abschätzung der Temperaturfelder hervorgeht, sind die *Energie- und Leistungsdichten pro Puls* die entscheidenden Parameter für die Temperaturerhöhung  $\Delta T$  und die Höhe der Temperaturgradienten in der Randschicht während eines Pulses, da sich diese Größen nur auf die Dauer eines Pulses beziehen und die Pulspausen, in denen die Probe abkühlt, nicht berücksichtigen. Während die *Energiedichte pro Puls* (EP) die Menge der Energie angibt, die während eines Pulses in die Probe eingebracht wird, geht in die *Leistungsdichte pro Puls* (PP) auch der Zeitraum mit ein, in der dies geschieht. Je kleiner dieser Zeitraum ist, desto größere Werte nimmt die Leistungsdichte pro Puls an.

Die Temperatur der Randschicht vor dem Puls hängt dagegen mit der durchschnittlichen Probenoberfläche zusammen, die neben der Energie- und Leistungsdichte pro Puls auch noch von der Pulsfrequenz, der Länge der Pulspausen und der Gesamtbestrahlungszeit, bzw. Gesamtdosis, abhängt. Die entscheidenden Parameter für die durchschnittliche Probenoberfläche sind daher neben der eingestrahlten Gesamtdosis die *durchschnittliche Leistungsdichte* (P), die sich aus der Energiemenge ergibt, die über die Gesamtzeit gemittelt in einer Sekunde in die Probe eingebracht wird. Sie berücksichtigt somit auch die Pulspausen, bzw. Pulsfrequenz. Die Bezeichnungen und Definitionen der oben diskutierten Größen, sowie der übrigen variierbaren Strahlparameter bei der gepulsten Ionenimplantation, sind in **Tabelle 2.7** zusammengefasst.

Behandlungsparameter	Bezeichnung	Einheit	Berechnung
Ionenenergie	U	[eV]	-
Ionenstromdichte pro Puls	J	[A/cm <sup>2</sup> ]	-
Pulslänge	t	[s]	-
Pulsabstand, Pulspause	t <sub>p</sub>	[s]	-
Gesamtbestrahlungsdauer	t <sub>p</sub>	[s]	-
Duty Cycle	R	-	$r = t / t_p$
Frequenz	v	[s <sup>-1</sup> ]	$v = 1 / (t + t_p)$
Gesamtanzahl der Pulse	N	-	$N = f * t_G$
Dosis (Fluenz)	D	[cm <sup>-2</sup> ]	$F = J * t * N$
Leistungsdichte pro Puls	PP	[W/cm <sup>2</sup> ]	$PP = U * J$
Energiedichte pro Puls	EP	[J/cm <sup>2</sup> ]	$EP = U * J * t$
Durchschnittliche Leistungsdichte	P	[W/cm <sup>2</sup> ]	$P = EP * v$

**Tabelle 2.7:** Übersicht über die variierbaren Strahlparameter bei der Ionenimplantation mit gepulsten Ionenstrahlen

Die Höhe der durchschnittlichen Probenoberfläche ist entscheidend für das Einsetzen von totalen Aufschmelzungen. Diese zeichnen sich im Gegensatz zu lokalen Aufschmelzungen dadurch aus, dass sie die gesamte Probenoberfläche, bzw. Probe erfassen. Dadurch wird die ursprüngliche Probenform und –oberfläche häufig stark deformiert.