

6. Ergebnisse und Diskussion

6.1 Charakterisierung un behandelter Aluminiumsubstrate

Um die Ergebnisse der gepulsten Ionenstrahl nitrierung von Aluminium beschreiben, bzw. um mögliche Effekte besser verstehen zu können, ist der Einfluss der mechanischen Probenvorbereitung auf den oberflächennahen Bereich des Substratmaterials von zentraler Bedeutung. Abbildung 6.1 gibt exemplarisch die Sauerstoff- und Kohlenstofftiefenverteilung einer polierten Aluminiumprobe ($0,1 \mu\text{m}$) wieder. Entsprechend der Auswertung des RBS-Spektrums (in Abbildung 6.1) ist neben einer geringfügigen Kohlenstoffkontamination eine vergleichsweise hohe Sauerstoffkonzentration im oberflächennahen Bereich des Substrats zu erkennen. Der Kohlenstoff selbst lässt sich auf den Einsatz von Glykol und Isopropanol bei der Probenvorbereitung und möglicherweise auch auf Pumpenöl zurückführen. Im Fall der Sauerstofftiefenverteilung zeigt sich die Bildung einer relativ dicken Aluminiumoxidschicht an, die sich einerseits aufgrund der hohen Affinität von Aluminium zu Sauerstoff sofort unter Normalbedingungen bildet und die durch Sauerstoffdiffusion anwachsen kann (vgl. Kapitel 4.1). Aussagen über die Homogenität der Sauerstoffverteilung sind aufgrund der RBS-Untersuchung daher nicht möglich. Der minimale Phosphorgehalt ist möglicherweise auf eine Adsorption aus der Laboratmosphäre zurückzuführen.

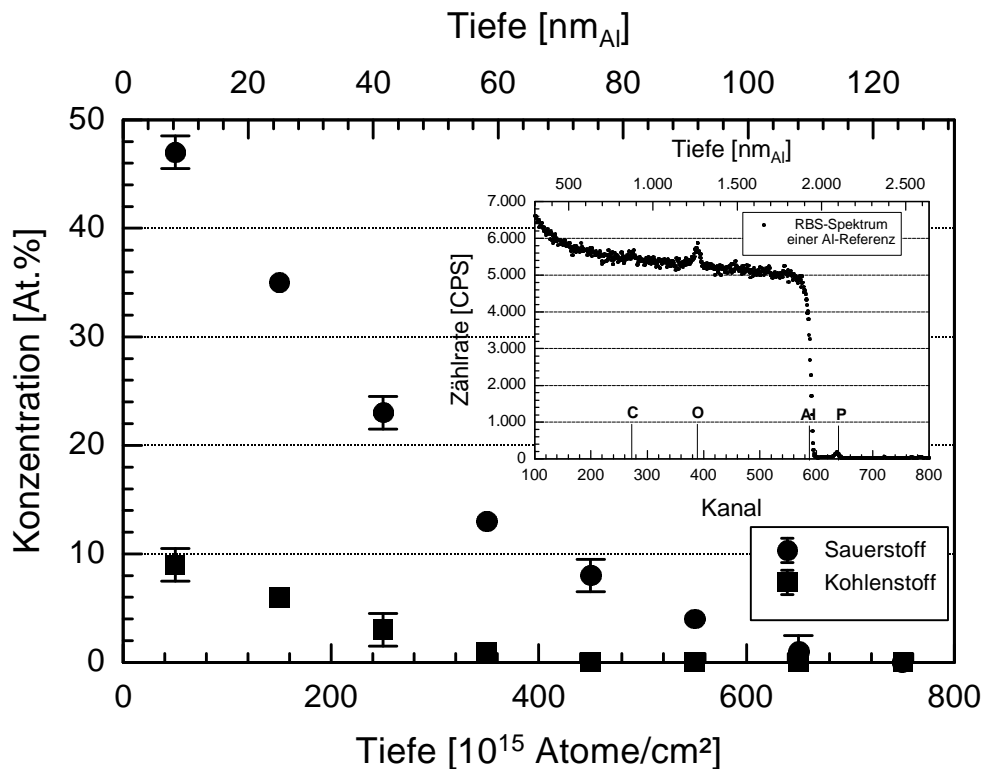


Abbildung 6.1: Mit RUMP simuliertes RBS-Spektrum ($3,5 \text{ MeV He}^+$) eines Aluminiumsubstrats nach dem letzten Behandlungsschritt der Probenvorbereitung mit einer $0,1 \mu\text{m}$ Al_2O_3 -Suspension.

Unter der vereinfachenden Annahme, dass sich die Werte für den Energieverlust dE/dx von metallischem Aluminium und Aluminiumoxid nur wenig unterscheiden, kann nach TRIM im Fall der 25 keV Ionenstrahl nitrierung mit Implantation des Stickstoffs in die Oxidschicht, bzw. in den Interfacebereich zwischen Oxidschicht und Aluminiumbulkmaterial gerechnet werden (TRIM: $R_p \approx 61\text{nm}$). Im Gegensatz dazu ist bei den 50 keV Ionenstrahl nitrierungen eher eine Implantation des Stickstoffs in das Aluminiumbulkmaterial zu vermuten (TRIM: $R_p \approx 118\text{nm}$). Ein Einfluss auf die thermische Entwicklung durch die gepulste Ionenbestrahlung hinsichtlich einer stärkeren Aufheizung und einer geringeren Abkühlung des oberflächennahen Substratbereichs kann im Vergleich zu einer reinen Aluminiumoberfläche aufgrund der Oxidschichtbildung nicht gänzlich ausgeschlossen werden (siehe Kapitel 6.2.1), wobei man in Anbetracht der Zusammensetzung in Abbildung 6.1 nicht von einer geschlossenen stöchiometrischen Al_2O_3 -Isolatordeckschicht für die ersten 100 nm ausgehen kann. Inwieweit durch den Sauerstoffgehalt die Wärmeleitfähigkeit von reinem Aluminium sowie andere Effekte wie Diffusion beeinflusst werden, läßt sich jedoch nicht quantitativ beurteilen. Weiterhin ist durch eine Oxidschichtbildung mit einer leicht erhöhten Härte im oberflächennahen Substratbereich sowie mit einem veränderten elektrochemischen Korrosionsverhalten zu rechnen.

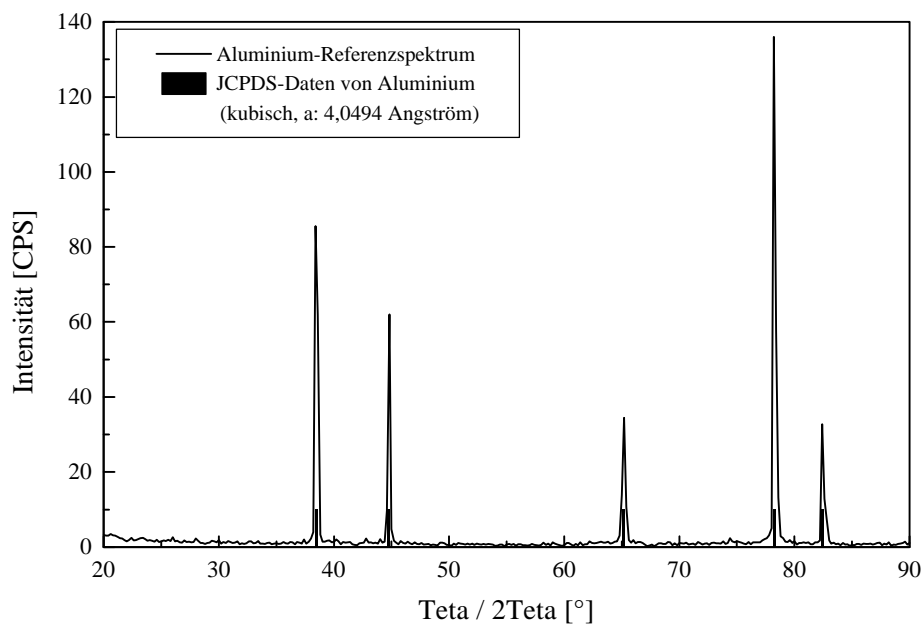


Abbildung 6.2: Röntgendiffraktogramm einer polierten ($0,1\ \mu\text{m}$) Aluminiumprobe ($\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, 1° Einfallswinkel der Röntgenquanten).

In Abbildung 6.2 ist das Diffraktogramm einer unbehandelten Aluminium-Referenz dargestellt, die mittels $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung unter streifenden Einfall (1°) untersucht wurde. Deutlich sind die Reflexe zu erkennen, die man den unterschiedlichen Netzebenen von fcc-

Aluminium zuordnen kann. Weder eine Verbreiterung noch eine Verschiebung der Reflexe ist erkennbar, was daraufhin deutet, dass durch den Poliervorgang kein signifikanter mechanischer Stress induziert wurde. Weiterhin sind im Spektrum keine signifikanten Anzeichen von Al_2O_3 nachweisbar. Dies kann, bei einer Eindringtiefe der $\text{CuK}\alpha$ – Röntgenstrahlung in Aluminium von ca. 2 - 3 μm , mit der zu dünnen Oxidschicht erklärt, bzw. möglicherweise auch auf eine amorphe Struktur des Oxids zurückgeführt werden.

6.2 Ionenstrahlpulsnitrieren von Aluminiumwerkstoffen

6.2.1 Temperaturentwicklung

6.2.1.1 Temperaturentwicklung bei Pulsionenbestrahlung im msec-Bereich

Ein wichtiger Aspekt bei der Nitrierung von Aluminium mit gepulsten Ionenstrahlen stellen, im Hinblick auf Diffusionsprozesse, Phasenbildung, Erzeugung metastabiler Verbindungen, Generierung von Schockwellen und Änderungen in der Oberflächenmorphologie und der Mikrostruktur durch Aufschmelzungen die im oberflächennahen Bereich des Aluminiumsubstrats erzeugten Temperaturfelder dar. Von zentraler Bedeutung sind hierbei die Aufheiz- und Abkühlrate dT/dt sowie die daraus resultierende Erwärmung ΔT der Substratoberfläche und der Temperaturgradient dT/dx . Eine experimentelle Bestimmung dieser die Temperaturfelder beschreibenden Größen ist jedoch nur äußerst schwer möglich. Mit Hilfe einer vereinfachten, eindimensionalen Lösung der Wärmeleitungsgleichung läßt sich der zu erwartende thermische Einfluss gepulster Stickstoffionenstrahlen in Abhängigkeit der Pulsdauer τ und der eingestrahnten Leistungsdichte pro Puls P für die Substratoberfläche von Aluminium abschätzen. Dafür wurde zunächst angenommen, dass es sich bei einem gepulsten Ionenstrahl um eine Art von flacher Wärmequelle handelt, d.h. innerhalb der Pulsdauer τ erfolgt die Bestrahlung der Substratoberfläche mit einer homogenen Ionenstromdichteverteilung und einem rechteckförmigen Spannungspuls. Als Lösung erhält man dann für die Aufheiz- bzw. Abkühlrate folgenden Ausdruck:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{\sqrt{\rho \cdot c \cdot l \cdot r}} \cdot \frac{P}{\sqrt{t}}, \quad \text{Gl. 6.1}$$

wobei c die spezifische Wärme in $\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$, λ die Wärmeleitfähigkeit in $\text{W}/(\text{cm}^2\cdot\text{K})$ und ρ die Dichte in g/cm^3 des Targetmaterials ist. Durch Integration von Gleichung 6.1 erhält man für die Temperaturzunahme ΔT im oberflächennahen Bereich des Substratmaterials folgenden einfachen Zusammenhang:

$$\Delta T = \int_0^t \frac{dT}{dt} dt = \frac{2}{\sqrt{\rho \cdot c \cdot l \cdot r}} \cdot P \cdot \sqrt{t}. \quad \text{Gl. 6.2}$$

Durch Umformung von Gleichung 6.2 und mit $\Delta T \approx T_S(\text{Al}) = 660^\circ\text{C}$, dem Schmelzpunkt von Aluminium, lässt sich hinsichtlich der Oberflächenaufschmelzung von Aluminium die dafür notwendige Leistungsdichtegrenze als Funktion der Pulsdauer abschätzen. Wie aus der graphischen Darstellung dieser Abhängigkeit in Abbildung 6.1 ersichtlich wird, ist mit den experimentell verfügbaren Leistungsdichten pro Puls und einer Pulsdauer bis zu 50 msec mit keiner signifikanten Aufschmelzung der Aluminiumoberfläche zu rechnen. Im Fall längerer Pulse für $\tau > 400$ msec ist bei einer Leistungsdichte von $2 \text{ kW}/(\text{cm}^2\cdot\text{Puls})$ bzw. $\tau > 100$ msec bei $4 \text{ kW}/(\text{cm}^2\cdot\text{Puls})$ der Schmelzpunkt von Aluminium erreichbar. Im Gegensatz dazu ist, unabhängig von der Pulsdauer τ für Leistungsdichten $\leq 1 \text{ kW}/(\text{cm}^2\cdot\text{Puls})$ mit keiner Veränderung der Morphologie und der Mikrostruktur durch eine oberflächennahe Aufschmelzung des Aluminiumsubstrats zu rechnen.

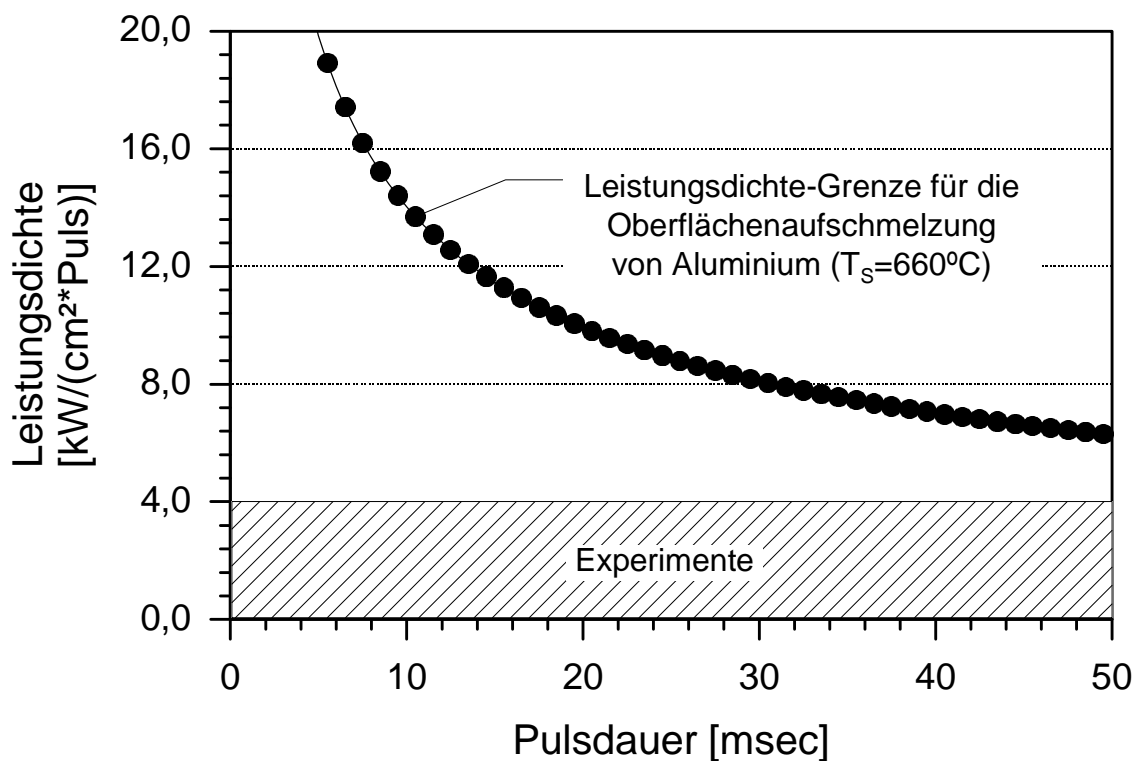


Abbildung 6.3: Berechnete Leistungsdichte – Barriere für die Oberflächenaufschmelzung von Aluminium als Funktion der Pulsdauer im msec – Bereich.

Weiterhin deutet der berechnete Verlauf der Leistungsdichte–Barriere in Abbildung 6.3 darauf hin, dass mit Pulsdauern ≤ 1 msec sehr hohe Leistungsdichten ($> 40 \text{ kW}/(\text{cm}^2\cdot\text{Puls})$) für die Oberflächenaufschmelzung von Aluminium notwendig sind. Abbildung 6.4 zeigt die nach Gleichung 6.2 berechnete Temperaturerhöhung der Aluminiumoberfläche für die experimentellen Leistungsdichten und Pulsdauern im msec–Bereich. Wie man der graphischen Darstellung entnehmen kann, ist für den Bereich von $\tau = 1 - 50$ msec bei einer Leistungsdichte bis $4 \text{ kW}/(\text{cm}^2\cdot\text{Puls})$ ein moderater Temperaturanstieg von $\Delta T \cong 15 - 400^\circ\text{C}$

zu erwarten. Weiterhin ergibt sich aus den bisherigen Betrachtungen, dass aufgrund der experimentellen Leistungsdichten und der daraus resultierenden Aufheizung der Substratoberfläche mit sehr schnellen thermo-mechanischen Prozessen wie der Schockwellenerzeugung und der damit in Verbindung gebrachten Bildung von langreichweitigen Defektstrukturen ($\gg R_P$), nicht zu rechnen ist. Dieser Effekt wird in Aluminium und anderen Metallen erst bei sehr hohen Leistungsdichten (z. B. $\geq 6 \cdot 10^7$ W/(cm²·Puls), Aufheizraten $\sim 10^{11}$ K/sec bzw. Abkühlraten $10^9 - 10^{10}$ K/sec) beobachtet [82-85].

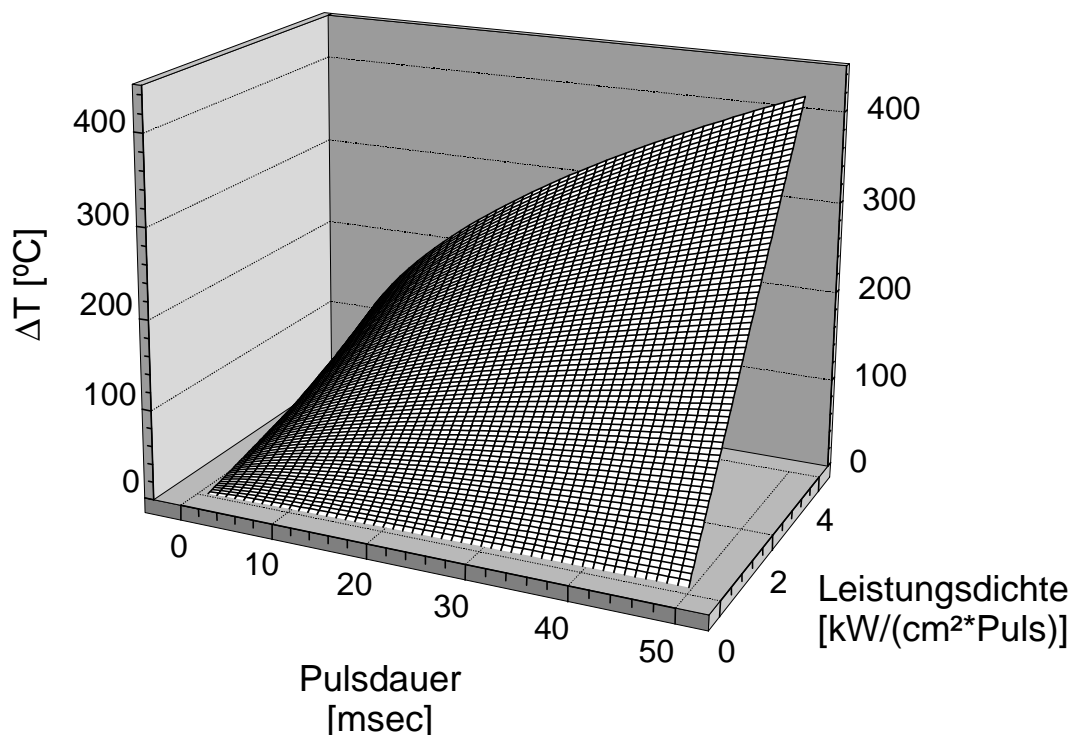


Abbildung 6.4: Berechnete Temperaturzunahme ΔT für den experimentellen msec – Bereich als Funktion der Pulsdauer τ und der Leistungsdichte pro Puls P für Aluminium.

Ein zusätzlicher Gesichtspunkt, der bei der Ionenstrahlpulsnitrierung von Aluminium hinsichtlich der Bildung von metastabilen Mikrostrukturen und chemischen Phasen betrachtet werden sollte, ist die Abkühlrate dT/dt sowie der Temperaturgradient dT/dx . Für hochenergetische Pulsbestrahlungen im Bereich von $\tau < 1$ μ sec liegen diese zwischen $10^6 - 10^{11}$ K/sec bzw. $10^6 - 10^8$ K/cm [82]. In diesen Fällen kann es durch den sehr schnellen Abkühlungsprozess zu thermischen Nichtgleichgewichtszuständen in der Mikrostruktur kommen, wie z.B. bei den durch Schockwellen induzierten Defektstrukturen [8,85] oder das Einfrieren von amorphen Zuständen. Für die experimentellen Parameter im msec - Bereich wurden nach Gleichung 6.1 Heiz- bzw. Abkühlraten von $4 \cdot 10^4$ K/sec abgeschätzt. Obwohl schnelle thermische Prozesse nicht zu erwarten sind und die Quench-Raten um einige Größenordnungen niedriger sind, ist dennoch mit einer Modifizierung des oberflächennahen

Substratbereichs durch Einfrieren von thermisch induzierten Defektstrukturen, Strahlschäden und amorphen Zuständen zu rechnen. Bei den Experimenten, die im msec – Bereich durchgeführt worden sind, variiert die Pulsfrequenz ν und Pulsdauer τ (vgl. mit Kapitel 5.2.2.1 und 5.2.2.3) so, dass sich zwischen den Pulsen Abkühlzeiträume τ_0 von 10 – 1000 msec ergeben. Dadurch kann es, wie in Abbildung 6.5 schematisch dargestellt, bei langer Pulsdauer τ und sukzessiven Aufheizungen durch N Pulse, bei einem eher kurzen Abkühlzeitraum τ_0 zu einer stetig ansteigenden Erwärmung des Substrats kommen. Wählt man den Abkühlzeitraum τ_0 kurz gegenüber einer langen Pulsdauer τ , also $\tau_0 \ll \tau$, so ist innerhalb von τ_0 mit keiner wesentlichen Abkühlung des Substrats zu rechnen. Vielmehr wird sich in diesem Fall eine schrittweise Erwärmung des Substrats, schematisch dargestellt in Abbildung 6.5, einem Temperaturverlauf entsprechend Abbildung 6.4 bzw. einem Implantationsvorgang mit kontinuierlichen Ionenstrahlen annähern. Infolgedessen können bei der Ionenstrahlpulsnitrierung der Aluminiumwerkstoffe mit hohen Pulszahlen unter den genannten Randbedingungen thermisch induzierte Diffusionsprozesse und Oberflächenaufschmelzungen nicht ausgeschlossen werden.

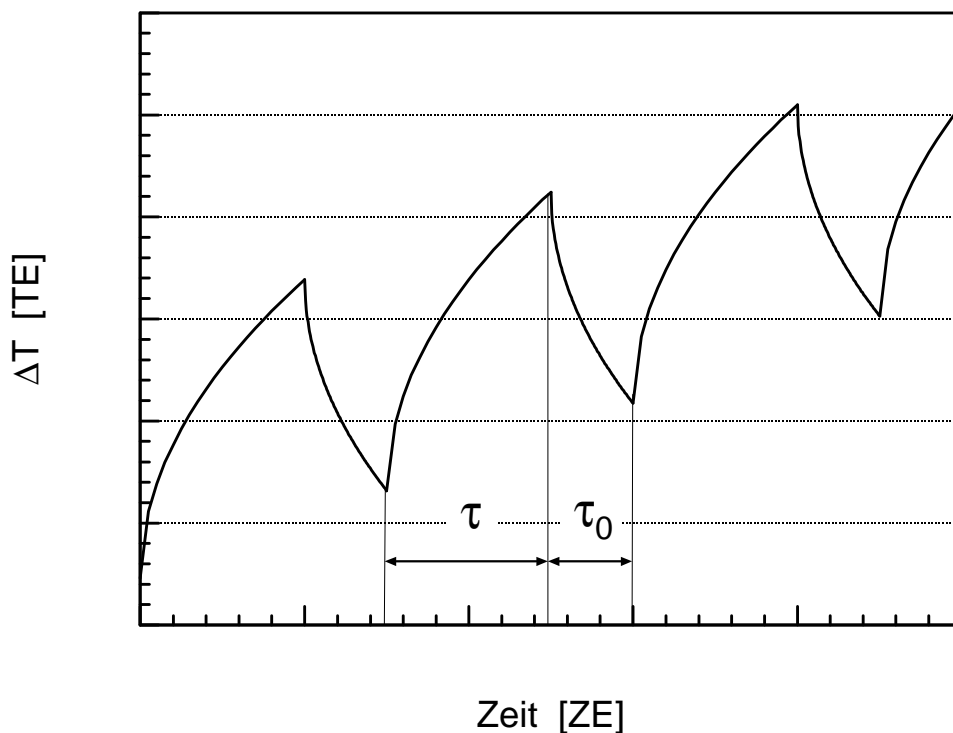


Abbildung 6.5: Schematische Darstellung der thermischen Entwicklung bei gepulster Ionenbestrahlung von Substratoberflächen für den msec – Pulsdauerbereich für $\tau > \tau_0$.

6.2.1.2 Temperaturentwicklung bei Pulsbestrahlung im nsec-Bereich

Bei den Experimenten zur Oberflächenmodifikation von Aluminiumwerkstoffen mit gepulsten Ionenstrahlen im nsec-Bereich (siehe Kapitel 5.2.4) sind Leistungsdichten im

Bereich von $0,3 - 2 \cdot 10^6 \text{ W}/(\text{cm}^2 \cdot \text{Puls})$ erreicht worden. Mit dem Programm BETAIN [65] simulierte Temperaturfelder lassen bei den gegebenen Strahlbedingungen im nsec - Bereich eine kurzzeitige starke Aufheizung der Substratoberfläche erwarten. Aus dem berechneten Temperaturverlauf in Abbildungen 6.6 ist jedoch zu entnehmen, dass mit einer Oberflächenaufschmelzung des Aluminiumwerkstoffes noch nicht zu rechnen ist. Vielmehr ist im gesamten Parameterbereich der nsec-Pulsbestrahlungen nur eine Erwärmung der Substratoberfläche bis maximal $\Delta T \cong 450^\circ\text{C}$ zu erwarten. Entsprechend den Erläuterungen für den msec - Bereich deutet die Temperaturentwicklung, der Temperaturgradient ($\sim 10^6 \text{ K}/\text{cm}$) sowie die Heizrate von $\sim 2 \cdot 10^9$ auf keine oberflächennahe Erzeugung von Schockwellen hin. Aufgrund einer Abkühlrate von $\sim 1,5 \cdot 10^9 \text{ K}/\text{sec}$ kann jedoch mit dem Einfrieren von thermisch induzierten Defektstrukturen und amorphen Zuständen sowie der ioneninduzierten Strahlenschäden im Aluminiumsubstrat gerechnet werden.

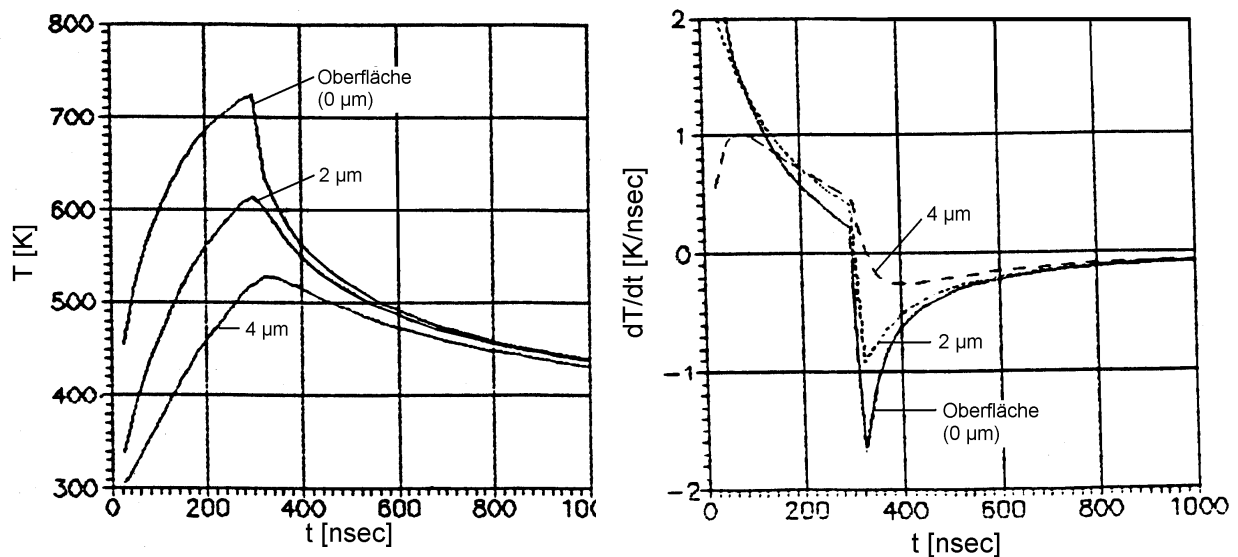


Abbildung 6.6: BETAIN berechnete Temperaturverläufe und Abkühlraten in unterschiedliche Substrattiefen von Aluminium für $2 \cdot 10^6 \text{ W}/(\text{cm}^2 \cdot \text{Puls})$ und $\tau = 300 \text{ nsec}$.

Den Temperaturverläufen in Abbildung 6.6 ist weiterhin zu entnehmen, dass sich schon nach einer relativ kurzen Abkühlzeit von 700 nsec eine gleichmäßige Temperaturverteilung von nahezu 150°C einstellt. Mit einer experimentell konstanten Pulsfrequenz von 1 Hz ergibt sich ein Abkühlzeitraum τ_0 zwischen zwei Pulsen ($\gg \tau$) von ca. 1sec. Für die Experimente im nsec - Bereich bedeutet dies, dass bei einer zeitlichen Extrapolation des berechneten Temperaturverlaufs eine weitere, aber nicht vollständige Abkühlung des Substrats auf Raumtemperatur zu erwarten ist.

Im Gegensatz zu der BETAIN - Simulation führen Abschätzungen mit Gleichung 6.2 für den nsec - Bereich zu einer leicht überhöhten Erwärmung der Substratoberfläche. Dies läßt sich auf die Strahl- bzw. Dosiszusammensetzung (vgl. Abbildung 5.6) zurückführen, die in der

Berechnung mit dem BETAIN – Programm berücksichtigt wird [86]. Inwieweit Strahlhomogenitäten innerhalb eines Pulses (vgl. Abbildung 5.6) zu partiell stärkeren Aufheizungen auf der Substratoberfläche führen, konnte mit Hilfe der BETAIN-Simulationen natürlich nicht geklärt werden.

6.2.2 Einfluss gepulster Ionenstrahlen auf die Oberflächenmorphologie

SEM – Aufnahmen gepulst ionenbestrahlter Aluminiumsubstrate im Bereich von 1 – 10 msec und 1 – 20 J/(cm·Puls), die in Abbildung 6.5 b-d zu sehen sind, zeigen im Vergleich zu einer unbestrahlten Referenzprobe in Abbildung 6.5 a signifikante Veränderungen in der Oberflächenmorphologie. Gut zu erkennen sind neben lochähnlichen Vertiefungen, muldenförmigen Einbuchtungen auch kraterförmige Strukturen, die in ihrer Ausdehnung mehrere hundert μm betragen können. Obwohl die Temperaturabschätzungen im Pulsdauerbereich von 1 – 10 msec nur eine geringfügige Erwärmung der Substratoberfläche pro Puls voraussagen, können diese Strukturen aufgrund der hohen Pulszahlen ($N = 100 - 1000$) als lokale Oberflächenaufschmelzungen interpretiert werden [12,87]. Diese merklichen Veränderungen in der Oberflächenmorphologie weisen zunächst auf die in Abbildung 6.5 schematisch veranschaulichte thermische Entwicklung hin. Dieser Überlegung nach führt eine zu geringe Wärmeableitung von der Oberfläche innerhalb eines Abkühlzeitraumes von 10 msec dazu, dass es während der gesamten Pulsbestrahlung zu einer schrittweisen Aufheizung bis hin zum Aufschmelzen der Aluminiumoberfläche kommen kann. Dass es sich bei dieser vereinfachten Betrachtung nicht unbedingt um eine gleichmäßige Aufheizung der Substratoberfläche handeln muss, wird durch die signifikante – lokal verteilte - Schmelzdeformation der Oberfläche angedeutet. Für die Entstehung und die heterogene Verteilung der krater- bzw. muldenförmigen Schmelzstrukturen bieten sich daher folgende Mechanismen als Erklärungsmöglichkeiten an:

- Inhomogenitäten in der oberflächennahen Schichtzusammensetzung. Aluminiumoxide sowie unterschiedliche Phasenbildung und Defektstrukturen können während der Pulsbestrahlung zu einer veränderten Wärmeleitung bzw. Aufheizung in der Aluminiumoberfläche führen, so dass dadurch partielle Aufschmelzungsstrukturen induziert werden können [88].
- Die Existenz von Schmelzkeimen z.B. durch Verunreinigungen kann zu einer mikroskopischen Aufschmelzung führen, die dann im Verlauf der Pulsbestrahlung eine rasche Ausdehnung auf der Oberfläche zur Folge haben kann. Als Verunreinigungsbestandteil kann man geringe Mengen an zerstäubtem Kupfer oder einem anderen Metall vom Targethalter, bzw. Kammerbestandteilen vermuten, was im Fall einer Legierungsbildung zu einer partiellen Schmelzpunkterniedrigung führen und somit ein

vorzeitiges partielles Aufschmelzen ($T < T_S$) der Aluminiumoberfläche ermöglichen kann (siehe Kapitel 6.2.4).

- Innerhalb einzelner Pulse können Inhomogenitäten in der Ionenstromdichte zu einer lokalen Verteilung der Aufschmelzungsstrukturen auf der Oberfläche führen [34]. In diesem Zusammenhang ist anzumerken, dass die Pulsformen in Abbildung 5.5 keine Aussage über die Homogenität der Ionenstromdichteverteilung erlauben.

Untermauert werden diese Ausführungen durch Aufschmelzungsstrukturen, die bei einer Pulsbestrahlung mit $1,2 \text{ kW}/(\text{cm}^2\text{-Puls})$ zu beobachten sind, obwohl die Temperaturbetrachtung für $\tau = 1 \text{ msec}$ und $N = 1000$ bei einem Abkühlzeitraum von $\tau_0 = 10 \text{ msec}$ keine Aufschmelzung der Oberfläche erwarten läßt. Allerdings sollte erwähnt werden, dass anhand der Aufschmelzungsstrukturen in den SEM-Bildern keine eindeutige Identifizierung des Mechanismus möglich ist. Zusätzliche Prozesse, die auf Blasenbildung oder eine thermisch bedingte Ablation zurückgeführt werden können, lassen sich dagegen weitgehend ausschließen [84,89]. Weder war bei den Hochfluenzimpulsbestrahlungen eine Blasenbildung zu beobachten, noch ist bei den verwendeten Leistungsdichten mit einer thermisch bedingten Ablation von Substratmaterial im oberflächennahen Bereich zu rechnen. In SEM- und AFM-Untersuchungen von Aluminiumwerkstoffen, die mit Leistungsdichten im Bereich $< 1 \text{ kW}/(\text{cm}^2\text{-Puls})$ und $\tau = 0,5 - 25 \text{ msec}$ bzw. bei $\sim 10^3 \text{ kW}/(\text{cm}^2\text{-Puls})$ und $\tau = 50 - 300 \text{ nsec}$ einer gepulsten Ionenbestrahlung ausgesetzt wurden, war im Vergleich mit den in Abbildung 6.7 gezeigten Fällen kein entsprechender thermischer Einfluss auf die Oberflächenmorphologie zu beobachten. Dies kann bei den Bestrahlungen für $< 1 \text{ kW}/(\text{cm}^2\text{-Puls})$ auf eine zu geringe Aufheizung der Proben zurückgeführt werden, so dass keine der diskutierten Mechanismen zu einer Aufschmelzung führt. Dagegen kann dies im Fall der nsec - Pulsbestrahlungen mit $\sim 10^3 \text{ kW}/(\text{cm}^2\text{-Puls})$ mit der hohen Abkühlrate und einem starken Rückgang der Substrattemperatur innerhalb des Abkühlzeitraumes von τ_0 erklärt werden. Insofern untermauern diese Ergebnisse den oben diskutierten Sachverhalt und die durchgeführten Rechnungen (siehe Kapitel 6.2.2.1) für die Pulsbestrahlungen im Leistungsdichtebereich von $1 - 4 \text{ kW}/(\text{cm}^2\text{-Puls})$. Zusätzlich zu den lokal auftretenden Oberflächenaufschmelzungseffekten ist nach der Pulsbestrahlung im Leistungsdichtebereich von $1 - 4 \text{ kW}/(\text{cm}^2\text{-Puls})$ eine merklich Glättung der Oberflächenstruktur zu beobachten. Besonders deutlich wird dieser Effekt in Abbildung 6.7 b, durch die Glättung der Schleifspuren (vgl. Abb. 6.7 a) veranschaulicht. Im Fall gepulster Stickstoffionenstrahlen würde man zunächst einen reinen Zerstäubungsprozess vermuten. Abschätzungen mit den Sputterkoeffizienten von Aluminium für 50 keV Stickstoffionen nach Sigmund bzw. Matsunami ($Y_{\text{Al}}^{\text{N}^+}(50\text{keV}, 0^\circ) \approx 0,55 - 0,9$) zeigen jedoch, dass durch den Zerstäubungsvorgang der Schichtabtrag für Fluenzen $< 2,5 \cdot 10^{17} / \text{cm}^2$ unter 40 nm liegt. Der Vergleich mit der Oberflächenstruktur der Aluminium - Referenz, die nach dem letzten

Polierschritt innerhalb einer untersuchten Fläche von ca. $360 \mu\text{m}^2$ eine mittlere rms-Rauhigkeit von ungefähr 130 nm aufweist, zeigt, dass der Zerstäubungsprozess nicht als der dominierende Vorgang für diese ausgeprägte Oberflächenglättung anzusehen ist. Vielmehr ist für die erkennbare Oberflächenglättung der gepulst bestrahlten Aluminium-Substrate ein gekoppelter Vorgang aus Aufschmelzung und Zerstäubung anzunehmen. Hierbei würde eine lokale Aufschmelzung der Oberfläche einerseits zu einem Zerfließen der Schleifspuren und andererseits, durch einen drastischen Anstieg in der Zerstäubungsausbeute, zu einem erhöhten Materialabtrag und somit zu einer zusätzlichen Glättung der Oberfläche führen.

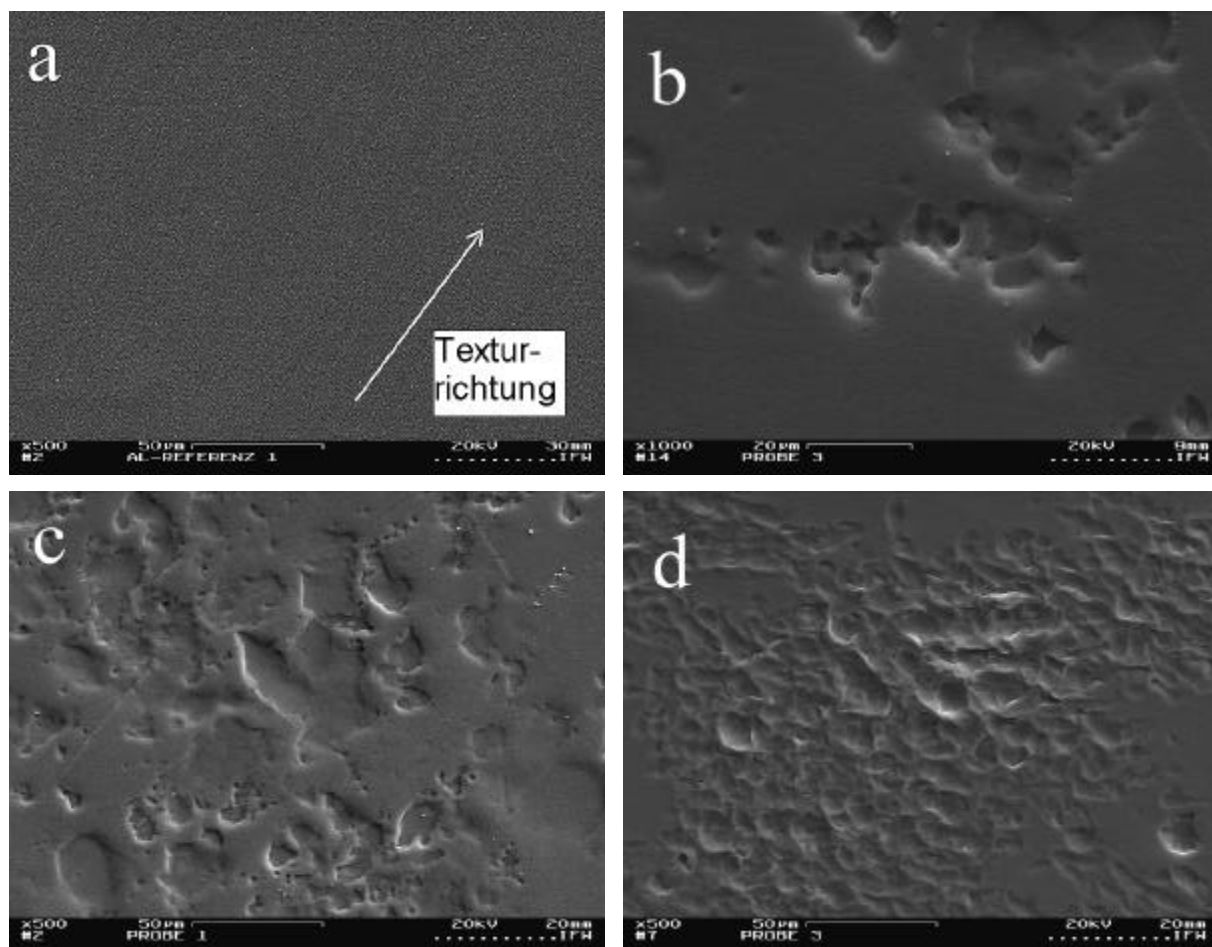


Abbildung 6.7: SEM – Aufnahmen von ionenstrahlpulsnitrierten Aluminiumsubstraten im Vergleich zu einer unbehandelten Referenz.

a : Aluminium – Referenz (Finish $0,1 \mu\text{m}$).

b : $1,2 \text{ J}/(\text{cm}^2 \cdot \text{Puls})$, $1,2 \text{ kW}/(\text{cm}^2 \cdot \text{Puls})$, $\tau = 1 \text{ msec}$, $\tau_0 = 10 \text{ msec}$, $N = 1000$, $1,5 \cdot 10^{17} / \text{cm}^2$.

c : $4,4 \text{ J}/(\text{cm}^2 \cdot \text{Puls})$, $2,2 \text{ kW}/(\text{cm}^2 \cdot \text{Puls})$, $\tau = 2 \text{ msec}$, $\tau_0 = 10 \text{ msec}$, $N = 100$, $5,4 \cdot 10^{16} / \text{cm}^2$.

d : $20 \text{ J}/(\text{cm}^2 \cdot \text{Puls})$, $4 \text{ kW}/(\text{cm}^2 \cdot \text{Puls})$, $\tau = 5 \text{ msec}$, $\tau_0 = 10 \text{ msec}$, $N = 100$, $2,5 \cdot 10^{17} / \text{cm}^2$.

Bei exemplarischen Experimenten mit gepulsten Heliumionenstrahlen ist neben den bereits erläuterten Aufschmelzungsstrukturen, ebenfalls eine deutliche Glättung der Oberfläche zu erkennen (siehe Abbildung 6.8). In diesem Fall ist die Oberflächenglättung auf einen rein

thermischen Prozess zurückführbar, da die Zerstäubungsrate von Aluminium durch Heliumionen ($Y_{\text{He}}(50\text{keV}) \cong 0,03$) zu gering ist, um eine signifikante Änderung in der Oberflächenmorphologie hervorzurufen. Gepulste Ionenstrahlbestrahlungen mit $< 1 \text{ kW}/(\text{cm}^2 \cdot \text{Puls})$ und $\sim 10^3 \text{ kW}/\text{cm}^2$ weisen dagegen keine Glättung auf, die auf einen thermischen Effekt wie die Oberflächenaufschmelzung schließen lassen.

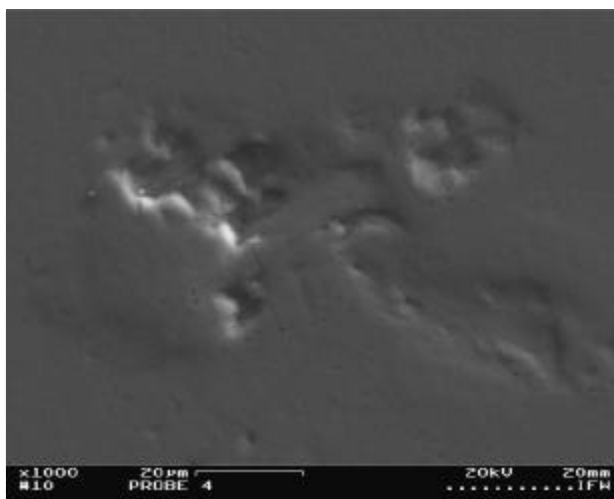


Abbildung 6.8: SEM – Aufnahme von Aluminium nach gepulster Heliumionenbestrahlung ($11 \text{ J}/(\text{cm}^2 \cdot \text{Puls})$, $2,2 \text{ kW}/(\text{cm}^2 \cdot \text{Puls})$, $\tau = 5 \text{ msec}$, $\tau_0 = 10 \text{ msec}$, $N = 100$, $1,4 \cdot 10^{17} / \text{cm}^2$)

6.2.3 Modifikation der Mikrostruktur durch Aufschmelzung

Die Auswirkung von thermischen Effekten und Oberflächenaufschmelzungen auf die Mikrostruktur des Targetmaterials wurde mittels Mikroskopaufnahmen von Querschliffen untersucht. Hierfür wurde exemplarisch eine Ionenstrahlpulsnitrierte Aluminiumprobe ausgewählt, die in Abbildung 6.9 a dargestellt ist. Angesichts der SEM-Aufnahme können zwei verschiedene Bereiche mit signifikant unterschiedlichen Oberflächentopographien identifiziert werden. Das eine Gebiet, mit Bereich I gekennzeichnet, weist eine ausgedehnte, stark wellenförmige Deformation der Oberfläche auf, die auf eine massive Oberflächenaufschmelzung hindeutet. Im zweiten Gebiet, mit Bereich II gekennzeichnet, ist eine vergleichsweise glatte Aluminiumoberfläche zu erkennen, wobei hier keine sichtbaren Anzeichen einer Aufschmelzung zu beobachten sind. Der Übergang von Bereich I mit seiner stark ausgeprägten Wellenform in den Bereich II mit einer zunehmend glatter werdenden Oberflächenstruktur ist in Abbildung 6.9 b dargestellt. Wie in Abbildung 6.9 b mit Hilfe der eingefügten Pfeile kenntlich gemacht, deutet sich für unterschiedliche Gebiete partiell eine Art Kornverfeinerung an, was mit der Verschmelzung einzelner aneinander grenzender Aluminiumkörner erklärt werden kann. Andererseits sind ebenso lokale Aufschmelzungen zu erkennen, die jedoch auf einzelne Körner beschränkt bleiben. In diesem Fall deutet sich an, dass einerseits Korngrenzen eine thermische Barriere für die Wärmeableitung darstellen können, und dass andererseits einzelne Aluminiumkörner ein unterschiedliches Temperatur-

bzw. Wärmeleitverhalten aufzeigen können. Dieses Verhalten läßt sich wohl mit einer verschiedenartigen Gitterstruktur oder Textur erklären.

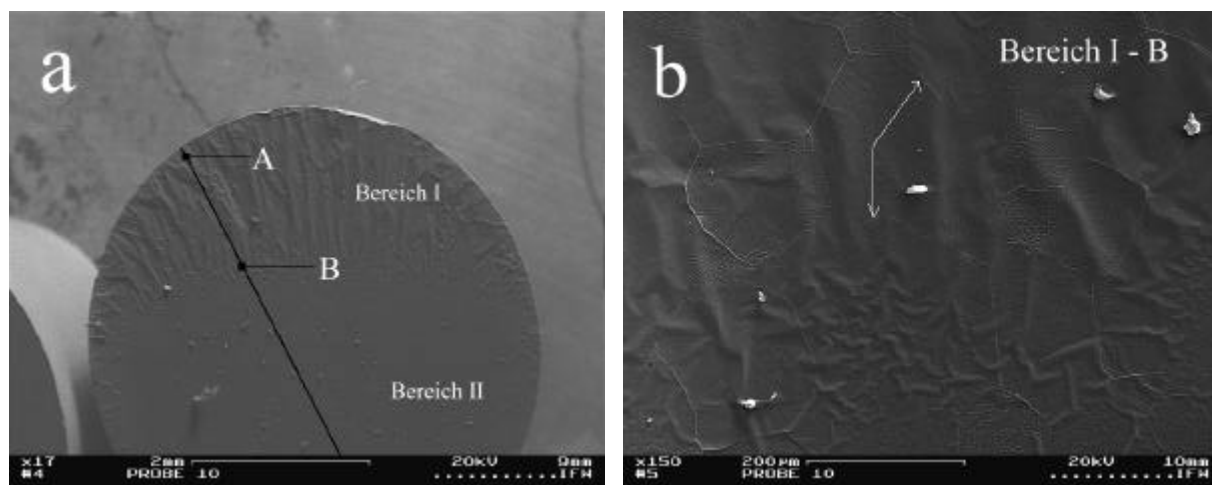


Abbildung 6.9: SEM – Aufnahmen einer Aluminiumoberfläche nach gepulster Stickstoffionenstrahlbehandlung (2,2 kW/(cm²·Puls), 220 J/(cm²·Puls), $\tau = 100$ msec, $\tau_0 = 10$ msec, $N = 100$, $2,7 \cdot 10^{18}$ /cm²).

a : SEM – Übersichtsaufnahme vom gepulsten Aluminium – Substrat mit eingezeichneter Querschliffrichtung

b : SEM – Bild vom Übergang von Bereich I in den Bereich II.

Die mechanische Querschliffpräparation des gepulst bestrahlten Aluminiumsubstrats in Abbildung 6.9 a sowie die anschließende Ätzung (Mischlösung nach Fuss: 1000 ml H₂O_{dest.}, 7,5 ml Flußsäure, 25 ml konz. Salzsäure, 8 ml Salpetersäure) des Querschliffs erfolgte an der Materialprüfungsanstalt in Darmstadt [90].

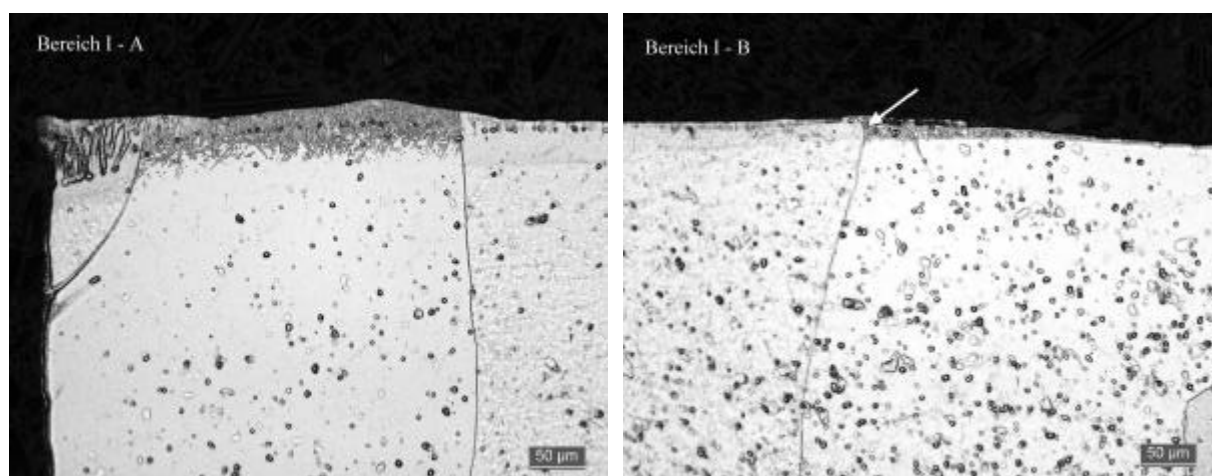


Abbildung 6.10: Mikroskopaufnahmen vom Querschliff der Probe aus Abbildung 6.9 a für unterschiedliche Bereiche (vgl. Bezeichnungen in den Bildern mit Abb. 6.9 a).

Den Mikroskopaufnahmen in Abbildung 6.10 ist zu entnehmen, dass eine Aufschmelzung der Aluminiumoberfläche auch zu merklichen Veränderungen in der Mikrostruktur unterhalb der Oberfläche führen kann. So sind in den Querschliffaufnahmen für die Bereiche I – A und I – B signifikante mikrostrukturelle Veränderungen zu erkennen, die man aufgrund ihres Gefüges gegenüber dem thermisch unbeeinflussten Bulkmaterial als Verfeinerung und partielle Aufschmelzung der oberflächennahen Bereiche interpretieren kann [12]. Im Fall einer thermisch bedingten Verfeinerung der Aluminiumstruktur ist im Bereich unterhalb der Aufschmelzungszone eine Auflösung der ursprünglich in der Aluminiummatrix enthaltenen Ausscheidungen zu beobachten. Dagegen zeigt die oberflächennahe Aufschmelzung die Struktur einer unterkühlten Schmelze. Ferner weist der Ausschnitt im Bereich I – A darauf hin, dass es durch eine thermisch bedingte Oberflächenaufschmelzung zu keiner homogenen Kornverfeinerung, sondern vielmehr zu kornspezifischen Änderungen in der Mikrostruktur kommt. So zeigen die beiden abgebildeten Aluminiumkörner nach einer gepulsten Ionenstrahlbehandlung im oberflächennahen Bereich I – A jeweils eine separate, durch die Korngrenze getrennte Struktur auf. Selbst bei einer Kornverfeinerung, wie sie in der Aufnahme für den Bereich I – B durch den Pfeil angedeutet ist, tritt keine homogene, korngrenzenüberschreitende Modifikation der oberflächennahen Struktur auf. Die Untersuchung der Querschliffaufnahmen im Bereich II weisen bis in Tiefen von einigen μm ebenfalls partielle Verfeinerungen der Aluminiumstruktur auf, wobei die Beobachtung von sehr kleinen Veränderungen durch die Auflösung des Mikroskops begrenzt wird.

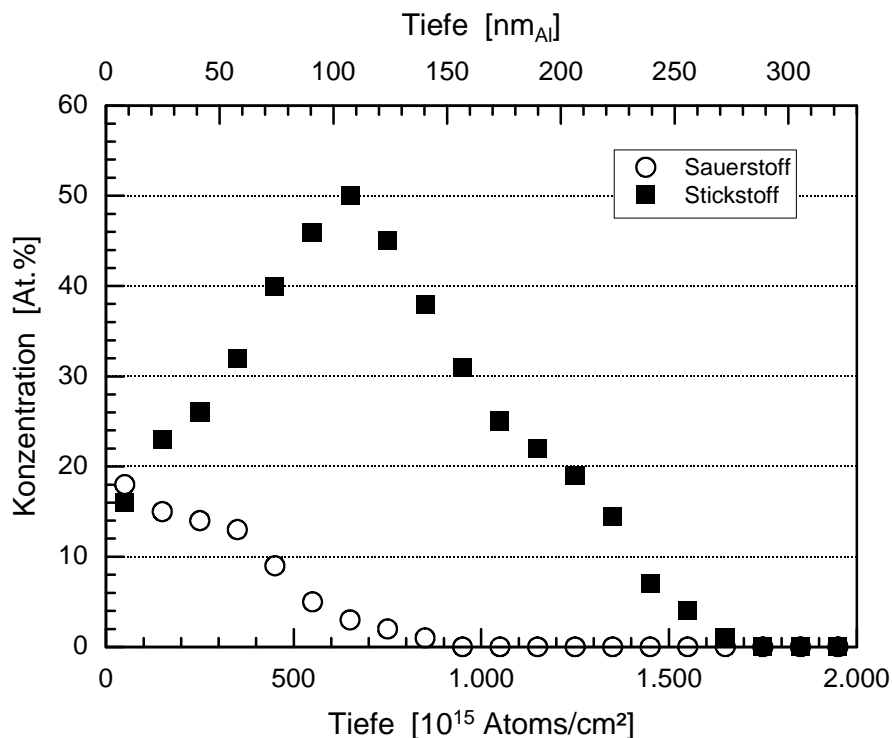


Abbildung 6.11: Darstellung der mittels RUMP simulierten RBS – Messung für die Sauerstoff- und Stickstofftiefenverteilung nach der Ionenstrahlpulsnitrierung ($2,2 \text{ kW}/(\text{cm}^2 \cdot \text{Puls})$, $220 \text{ J}/(\text{cm}^2 \cdot \text{Puls})$, $\tau = 100 \text{ msec}$, $\tau_0 = 10 \text{ msec}$, $N = 100$, $2,7 \cdot 10^{18} / \text{cm}^2$).

Vergleicht man die mittels RBS gemessene Stickstofftiefenverteilung in Abbildung 6.11 mit der Tiefe des modifizierten Bereichs I - A von 50 – 80 μm , so zeigt sich deutlich, dass es sich bei den Modifikation auf der Oberfläche und der Mikrostruktur überwiegend um einen Kurzzeit - Temperatureffekt handelt. Die mikrostrukturellen Änderungen sowie deren Ausdehnung bis in ungefähr hundertmal größere Tiefen des Substratmaterials verglichen mit der Eindringtiefe $R_p \approx 120 \text{ nm}$ der 50 keV Stickstoffionen in Aluminium, können mit einer schrittweisen Aufheizung des Substrats ($\Delta T \approx 340 \text{ }^\circ\text{C}$ pro Puls, für $t = 100 \text{ msec}$ bei $2,2 \text{ kW}/(\text{cm}^2 \cdot \text{Puls})$, $N = 100$) und einer vergleichsweise geringen Wärmeableitung (Abkühlzeitraumes von $\tau_0 = 10 \text{ msec}$) erklärt werden. (vgl. mit Abbildung 6.10) [114]. Aufgrund der Ergebnisse und Erläuterungen, die nach der Ionenstrahlpulsnitrierung im Zusammenhang mit einer starken Oberflächenaufschmelzung zu beobachten sind, ist eine Quantifizierung der Aluminiummikrostruktur entsprechend Abbildung 6.12 in vier verschiedene, thermisch modifizierte Bereiche möglich.

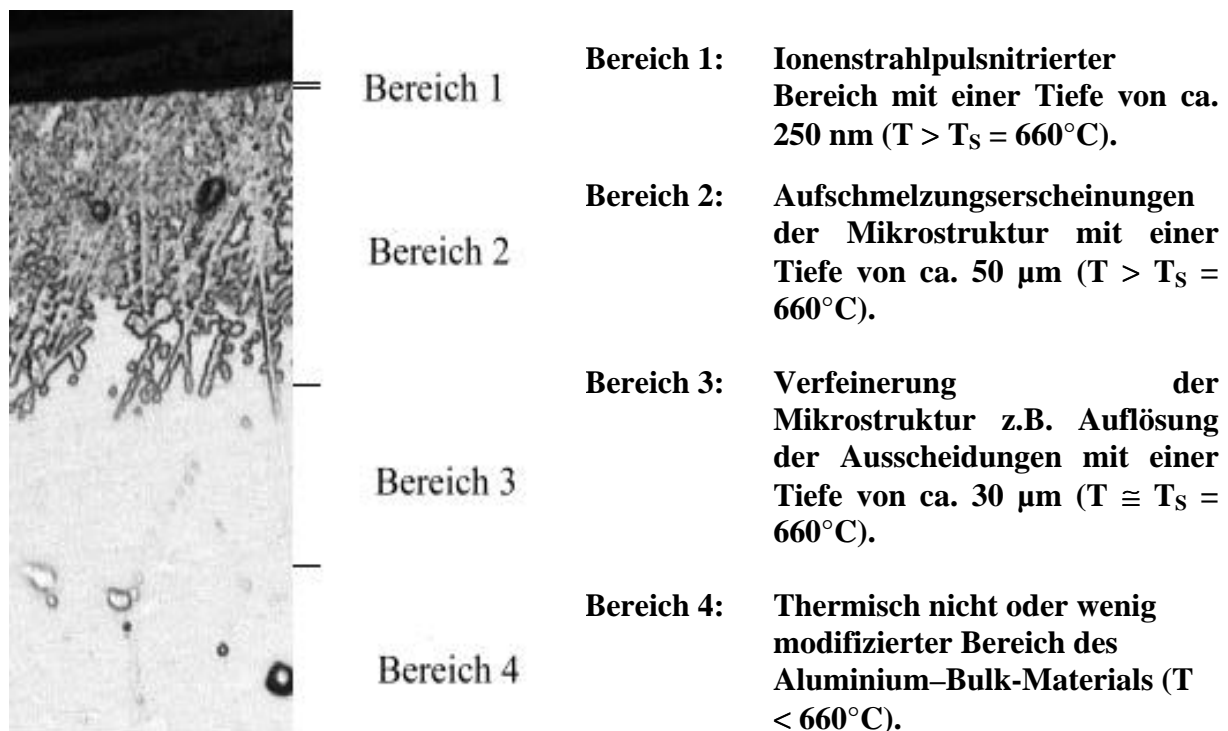


Abbildung 6.12: Veranschaulichung und Erläuterung der unterschiedlich modifizierten Tiefenbereiche von Aluminium nach gepulster Stickstoffionenstrahlbehandlung (Ausschnitt aus Abbildung 6.10 für den Bereich I-A).

6.2.4 Tiefenprofilierung ionenstrahlpulsnitrierter Aluminiumsubstrate

Die Untersuchung der elementspezifischen Oberflächenzusammensetzung sowie die dynamische Entwicklung der Tiefenprofile ist bei der Ionenstrahlpulsnitrierung von Aluminiumoberflächen im Zusammenhang mit der thermischen Modifizierung der

oberflächennahen Mikrostruktur durch Aufschmelzung bzw. durch Diffusionsprozesse von zentraler Bedeutung. Wie die exemplarische RBS-Messung eines Aluminiumsubstrats in Abbildung 6.13 nach der Ionenstrahlpulsnitrierung aufzeigt, sind neben einer Sauerstoff- und der implantierten Stickstoffverteilung zusätzlich geringfügige Verunreinigungen durch Kohlenstoff, Kupfer und Eisen zu beobachten. Eine detailliertere Betrachtung der Diffusionsprozesse und Mechanismen von Stickstoff in Aluminium sowie der Einfluss der Sauerstoffverteilung, bzw. Oxidschicht auf das Diffusionsverhalten, wird in den nachfolgenden Kapiteln gegeben. Hier soll anhand des Tiefenprofils aufgezeigt werden, dass u.a. metallische Verunreinigungen auf der Aluminiumoberfläche in Verbindung mit einer Aufheizung der Oberfläche als lokale Schmelzkeime wirken und zu den in Abbildung 6.7 b-d gezeigten Aufschmelzungsstrukturen beitragen können.

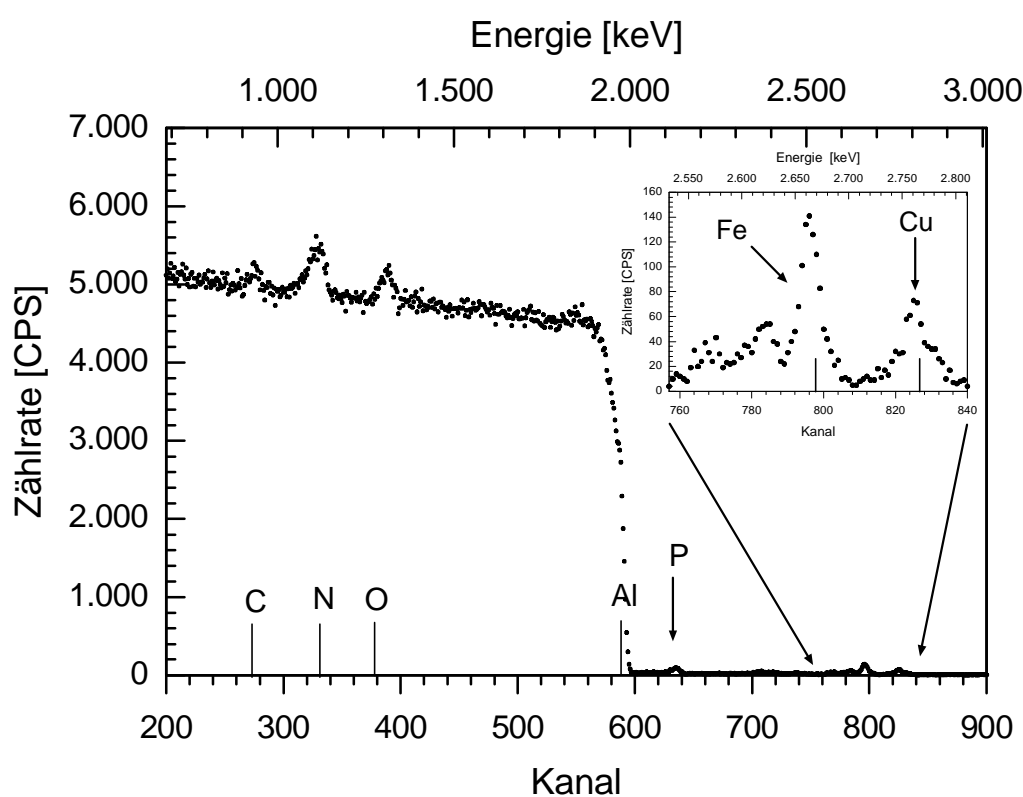


Abbildung 6.13: RBS-Spektrum ($3,5 \text{ MeV}$, He_4^+) einer ionenstrahlpulsnitrierten Aluminiumprobe mit partiellen Aufschmelzungserscheinungen (50 keV , $11 \text{ J}/(\text{cm}^2\text{-Puls})$, $2,2 \text{ kW}/(\text{cm}^2\text{-Puls})$, $\tau = 5 \text{ msec}$, $\tau_0 = 10 \text{ msec}$, $N = 100$, $1,4 \cdot 10^{17} / \text{cm}^2$).

Hierzu wurde das RBS-Spektrum einer ionenstrahlpulsnitrierten Aluminiumprobe ausgewählt, die ähnliche Aufschmelzungsstrukturen wie Abbildung 6.7 c aufweist [87]. Deutlich ist in dem vergrößerten Ausschnitt des RBS-Spektrums eine geringfügige Anreicherung von Eisen und Kupfer auf der Oberfläche des Aluminiumsubstrats zu erkennen. Hierbei dürfte es sich während der Bestrahlung des Targetmaterials um einen simultan ablaufenden Abscheidungsprozess von zerstäubtem Kupfer des Targetmaterialmaterials bzw. um Bestandteile des Ionenquellenmaterials handeln. Eine Verunreinigung des

Ausgangsmaterials kann bei einer Reinheit von $> 99,999\%$ bzw. durch die Probenvorbereitung hervorgerufen, ausgeschlossen werden. Basierend auf der Beziehung für den Rutherfordwirkungsquerschnitt $\sigma_{\text{Ruth.}} \sim Z^2$ läßt sich für die 3,5 MeV He_4^+ -Streuung, aus dem Verhältniss der Kantenhöhen Cu/Al und Fe/Al, eine Kupferkonzentration von ~ 2 At.% und eine Eisenkonzentration von ~ 3 At.% abschätzen. Eine signifikante Tiefenverteilung der beiden Bestandteile durch einen Diffusionsprozess ist nicht zu erkennen. Vielmehr beträgt diese für Cu und Fe nur wenige nm. Obwohl SEM–Untersuchungen in Verbindung mit EDX-Analysen und die RBS-Tiefenprofilanalysen keine präzisen Aussagen und Anzeichen hinsichtlich der lateralen Homogenität der Verteilung von Kupfer zeigen, kann die Bildung von Mikroschmelzkeimen nicht ausgeschlossen werden. Betrachtet man in diesem Zusammenhang das Phasendiagramm für das Al-Cu - und Al-Fe - System [91], so kann eine lokale Anreicherung von Kupfer in der oberflächennahen Aluminiummatrix im Fall einer Legierungsbildung zu einer Erniedrigung des Schmelzpunkts führen. Zum Beispiel liegt im Fall einer Kupferkonzentration von 16 At.% der Schmelzpunkt der Al-Cu - Legierung bei 548°C anstatt 660°C . In diesem Fall können die mikrostrukturellen Schmelzkeime ein vorzeitiges Aufschmelzen ($T < T_S^{\text{Al}}$) der Oberfläche auslösen und somit die beobachteten Strukturen und deren statistische Verteilung auf der Oberfläche erklären. Im Gegensatz dazu weist das Al-Fe Phasendiagramm keine konzentrationsabhängige Schmelzpunktserniedrigung von Aluminium durch Eisen auf. Weiterhin können während der gepulsten Ionenstrahlbehandlung andere dynamische Vorgänge wie Phasenbildung, ionenstrahleninduzierte Defektbildung, partielle Oberflächenzerstäubung und Oxidation durch Restgas zu Inhomogenitäten in der oberflächennahen Struktur führen und damit ebenfalls eine lokal unterschiedliche Aufheizung der Oberfläche herbeiführen. Kohlenstoffverunreinigungen, die bei allen Substraten nach der Ionenstrahlpulsnitrierung nachgewiesen werden können, weisen bei der Auswertung mit dem RUMP-Simulationsprogramm auf der Oberfläche eine Konzentration von $< 10\text{At.}\%$ und eine Tiefenverteilung von bis zu $< 40 \text{ nm}_{\text{Al}}$ auf. Ein signifikanter Einfluss von Kohlenstoff auf thermische und ionenstrahlinduzierte Effekte können höchstens sehr nahe der Oberfläche auftreten. Analog verhält es sich für die geringen Spuren von Phosphor, die bei sämtlichen Proben auf der Oberfläche nachgewiesen werden konnten. Obwohl die genaue Herkunft der Phosphorverunreinigung auf den Al-Substratoberflächen im Rahmen der Arbeit nicht geklärt werden konnte, kann dieser möglicherweise aus dem Stahl des Ionenquellenmaterials stammen.

6.2.4.1 Dosis–Fluenz-Abhängigkeit ionenpulsnitrierter Aluminiumsubstrate

Bei der Hochdosisimplantation, d.h. für Fluenzen $> 10^{17} /\text{cm}^2$ kann die Oberflächenzerstäubung (sputtering) des Substratmaterials durch den Ionenbeschuss neben Diffusionsprozessen einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Stickstoffverteilung

haben. Abhängig vom Wert der Zerstäubungsausbeute kann sich bei höheren Ionenfluenzen ein Gleichgewicht zwischen implantierten und zerstäubten Ionen einstellen und somit zu einer Sättigung des Implantats im oberflächennahen Bereich des Substrates führen. Um den Einfluss der Oberflächenzerstäubung auf mögliche Diffusionsprozesse qualitativ beschreiben zu können, wurde experimentell die Dosis-Fluenz-Abhängigkeit ionenstrahlpulsnitrierter Aluminiumsubstrate untersucht und mit T-Dyn. – Simulationen sowie dem Schulz-Wittmaack-Modell verglichen. Abbildung 6.14 zeigt die gemessene Stickstoffionendosis in Aluminium nach einer 25 keV Ionenstrahlpulsnitrierung mit $0,3 \text{ J}/(\text{cm}^2\text{-Puls})$, $0,3 \text{ kW}/(\text{cm}^2\text{-Puls})$ und $\tau = 1 \text{ msec}$ als Funktion der Bestrahlungsfluenz.

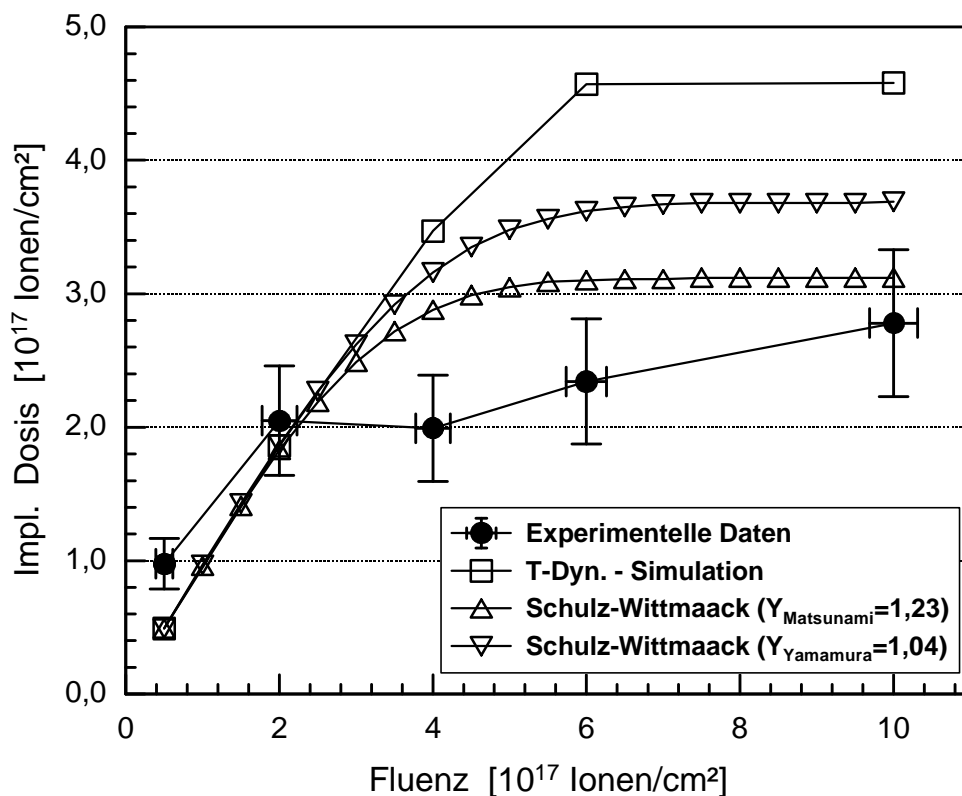


Abbildung 6.14: Experimentelle Dosis-Fluenz-Abhängigkeit bei gepulster Stickstoffionenbestrahlung (25 keV , $0,3 \text{ J}/(\text{cm}^2\text{-Puls})$, $0,3 \text{ kW}/(\text{cm}^2\text{-Puls})$, $\tau = 1 \text{ msec}$) im Vergleich mit T-Dyn.-Simulationen und Berechnungen für das Schulz-Wittmaack Modell.

Deutlich ist zu erkennen, dass mit zunehmender Ionenfluenz der Verlauf für die implantierte Stickstoffdosis (retained dosis) ab $2 \cdot 10^{17} / \text{cm}^2$ innerhalb der Fehlergrenzen einen nahezu konstanten Wert aufweist. Auffällig ist zudem, dass bei den Pulsbestrahlungen mit Ionenfluenzen $> 4 \cdot 10^{17} / \text{cm}^2$ maximal 50 % des ursprünglichen Stickstoffs implantiert werden konnte. Vergleicht man die experimentell gefundenen Daten mit den T-Dyn. simulierten, bzw. mit der nach Gl. 2.13 für das Schulz-Wittmaack Modell (vgl. Kapitel 2.1.5) berechneten Dosis-Fluenz-Abhängigkeit, so ergeben sich für Fluenzen $> 2 \cdot 10^{17} / \text{cm}^2$ durch die Berechnungen deutlich höhere Implantationsdosen. Für Ionendosen $\leq 2 \cdot 10^{17} / \text{cm}^2$ deutet sich

dagegen eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten an. Zur Vereinfachung der dargestellten Verhältnisse wurde für die verwendeten Simulationsrechnungen, sowohl T-Dyn als auch Schulz-Wittmaack-Modell, eine 25 keV Implantation in Aluminium mit einfach geladenen Stickstoffionen (N^+) zugrunde gelegt. Ein zusätzlicher Einfluss auf die berechneten Resultate durch einen 15 %igen N_2^+ -Anteil im Ionenstrahl ist aufgrund des geringen Unterschiedes in der Zerstäubungsausbeute von Aluminium zwischen $Y(N^+, 25\text{keV})$ und $Y(N_2^+, 25\text{keV})$ von $\Delta Y \approx 0,2$ Atome/Ion nicht zu erwarten (siehe Abbildung 2.5). Für die Schulz-Wittmaack Berechnungen wurden verschiedene, mit Hilfe der semiempirischen Gleichungen von Yamamura und Matsunami berechnete Zerstäubungskoeffizienten für Aluminium, $Y_{\text{Yamamura}} = 1,04$ und $Y_{\text{Matsunami}} = 1,23$ verwendet, wobei eine gute Übereinstimmung mit anderen Berechnungen zur Dosis-Fluenz-Abhängigkeit gefunden werden kann [21]. Eine dynamischen Änderung der Oberflächenbindungsenergie durch Phasenbildung mit zunehmender Implantationsdosis und eine mögliche Aluminiumoxiddeckschicht wird nicht berücksichtigt. Insofern können die berechneten Implantationsdosen nach dem Schulz-Wittmaack-Modell in Abbildung 6.14 gegenüber den T-Dyn. simulierten Werten, die eine dynamische Veränderung der Schichtzusammensetzung durch den implantierten Stickstoff berücksichtigt, als zu gering eingestuft werden. Dies führt zu dem Schluss, dass es sich bei dem hohen Stickstoffverlust, der gegenüber der T-Dyn. Simulation ca. 45 % beträgt, während der Pulsbestrahlung primär um eine Ausdiffusion von Stickstoff und erst sekundär um einen Zerstäubungseffekt der Oberfläche handelt [114]. Ein möglicher Einfluss auf das Zerstäubungsverhalten durch eine oberflächennahe Oxidschicht wurde bei den vorhergehenden Betrachtungen vernachlässigt. Insofern ist bei der Ausdiffusion von implantiertem Stickstoff als dem offensichtlich primären Verlustprozess die Dicke der Oxidschicht (Al_2O_3) sowie deren dynamisches Verhalten während der Ionenstrahl nitrierung zu berücksichtigen [5,6,51,95].

6.2.4.2 Diffusion von Stickstoff in gepulst bestrahlten Aluminiumproben

Die RBS-Untersuchungen an stickstoffbestrahlten Aluminiumsubstraten zeigen, dass einerseits mit zunehmender Energiedichte eine Diffusion von Stickstoff in das Aluminiumsubstrat stattfindet, aber dass gleichzeitig durch Diffusionsprozesse auch ein erheblicher Anteil des implantierten Stickstoffs durch die Oberfläche des Substrats entweicht. Dieser Sachverhalt wird durch den Vergleich der RBS-Profile mit einer T-Dyn.-Simulation für eine 25 keV N^+ - Implantation mit $6 \cdot 10^{17} N^+/\text{cm}^2$ in Abbildung 6.15 veranschaulicht. Deutlich ist zu erkennen, dass sich beim Vergleich mit der Pulsbestrahlung mit $0,3 \text{ J}/(\text{cm}^2 \cdot \text{Puls})$ und mit dem simulierten T-Dyn. Stickstoffprofil bei der Pulsbestrahlung mit einer um den Faktor zehn höheren Energiedichte ($3 \text{ J}/(\text{cm}^2 \cdot \text{Puls})$) eine signifikant verstärkte Stickstoffdiffusion um ca. 150 nm in das Aluminiumbulkmaterial hinein abzeichnet. Dass es sich im Fall der Bulkdiffusion des Stickstoffs um einen thermisch aktivierten

Diffusionsprozess handelt, liegt daran, dass bei zunehmender Energiedichte mit einer stärkeren Aufheizung des Substrats im oberflächennahen Bereich zu rechnen ist. Dieses Verhalten zeigt sich auch indirekt, wenn man die implantierte Dosis als Funktion der Energiedichte, siehe das in Abbildung 6.15 eingefügte Diagramm, aufträgt. So zeichnet sich mit zunehmender Energiedichte ein sehr schwacher Anstieg für die implantierte Stickstoffdosis (retained dosis) ab, der auf eine zunehmende Bulkdiffusion des Stickstoffs zurückgeführt werden kann. Andererseits veranschaulicht diese Darstellung aber auch, dass weniger als 50 % der ursprünglichen Stickstoffbestrahlungsfluenz implantiert worden ist. Im Zusammenhang mit der Diskussion in Kapitel 6.2.4.1 deutet sich hierbei primär eine signifikante Ausdiffusion des Stickstoffes aus der Oberfläche an, während der Stickstoffverlust durch den Oberflächenabtrag zwar in Betracht zu ziehen ist, aber eine untergeordnete Rolle spielt.

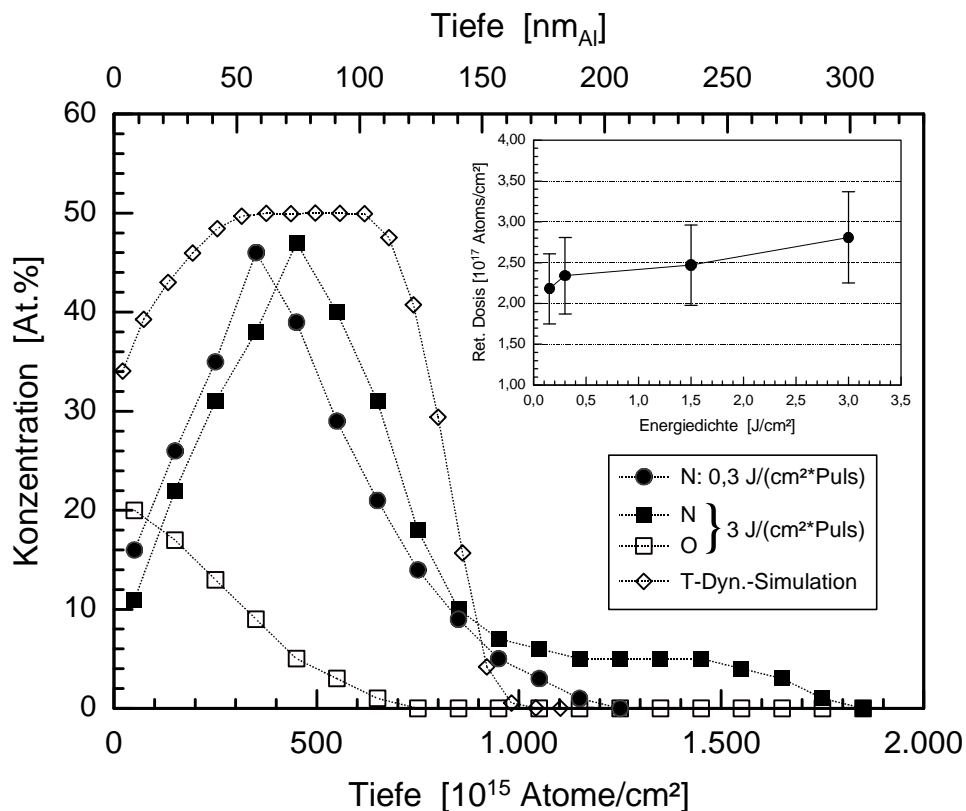


Abbildung 6.15: Stickstofftiefenprofile in Aluminium nach gepulster Ionenstrahlbehandlung mit 25 keV, 0,3 kW/(cm²*Puls), $\tau = 1$ msec bzw. $\tau = 10$ msec und $6 \cdot 10^{17}$ /cm² sowie die implantierte Dosis als Funktion der Energiedichte.

Betrachtet man die Bulkstickstoffdiffusion, die sich nach der Pulsbestrahlung mit 3 J/(cm²*Puls) zeigt, zunächst als eine rein thermische Diffusion des Stickstoffs in Aluminium mit $D_0 = 1,1 \cdot 10^{-3}$ cm²/sec und $E_A = 0,8$ eV [92], so ergibt sich durch Mittelung der gesamten eingestrahlenen (integralen) Leistungsdichte über den Bestrahlungszeitraum $t = 150$ sec eine

mittlere Erwärmung der Substratoberfläche auf $T_{\text{Sub.}} \cong 130 \text{ }^\circ\text{C}$ und eine effektive Diffusionslänge $x_{\text{th.}} = (D \cdot t)^{1/2}$ von $x_{\text{th.}} \approx 40 \text{ nm}$. Vergleicht man nun diese rein thermische Diffusionslänge $x_{\text{th.}}$ mit der experimentellen von ca. 150 nm aus Abbildung 6.15, so ist ein signifikanter Unterschied von $\Delta x \approx 110 \text{ nm}$ zu erkennen. Entsprechend der Diffusionslänge von ca. 150 nm und der obigen Temperaturabschätzung ergibt sich für diesen Fall ein effektiver Diffusionskoeffizient von ungefähr $1,5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$. Im Fall einer stärkeren Aufheizung der Substratoberfläche auf $T > 180^\circ\text{C}$ würde sich eine gute Übereinstimmung mit anderen experimentell gefundenen thermischen Diffusionskoeffizienten von Stickstoff in Aluminium ergeben [51,92]. Andererseits können auch unterschiedliche Diffusionskoeffizienten in Aluminiumkristallen und entlang von Korngrenzen zu einer höheren Diffusionstiefe von Stickstoff in Aluminium führen [93,94]. Eine thermische Diffusion des Stickstoffs über den Einzelleerstellenmechanismus in Aluminium (siehe Kap. 3.1.3) ist für $T = 130 \text{ }^\circ\text{C}$ mit $D \approx 1 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2/\text{sec}$ (berechnet nach Gl. 3.4 und Tabelle 3.1) als eher unwahrscheinlich anzusehen, da sich aufgrund der Größenordnung keine Übereinstimmung mit den Diffusionskoeffizienten in Tabelle 6.1 zeigt. Vielmehr ist ein ionenstrahlinduzierter Diffusionsmechanismus (rad. enhanced diffusion) wahrscheinlich, der aus einer Zwischengitterdiffusion der Stickstoffatome mit einer erhöhten Diffusionskonstante sowie der thermodynamisch und radiolytische bedingten Leerstellendiffusion in Aluminium besteht, wobei Aluminiumatome als Traps, d.h. als Stickstofffallen dienen, und somit eine Tiefendiffusion des Stickstoffs verhindern können.

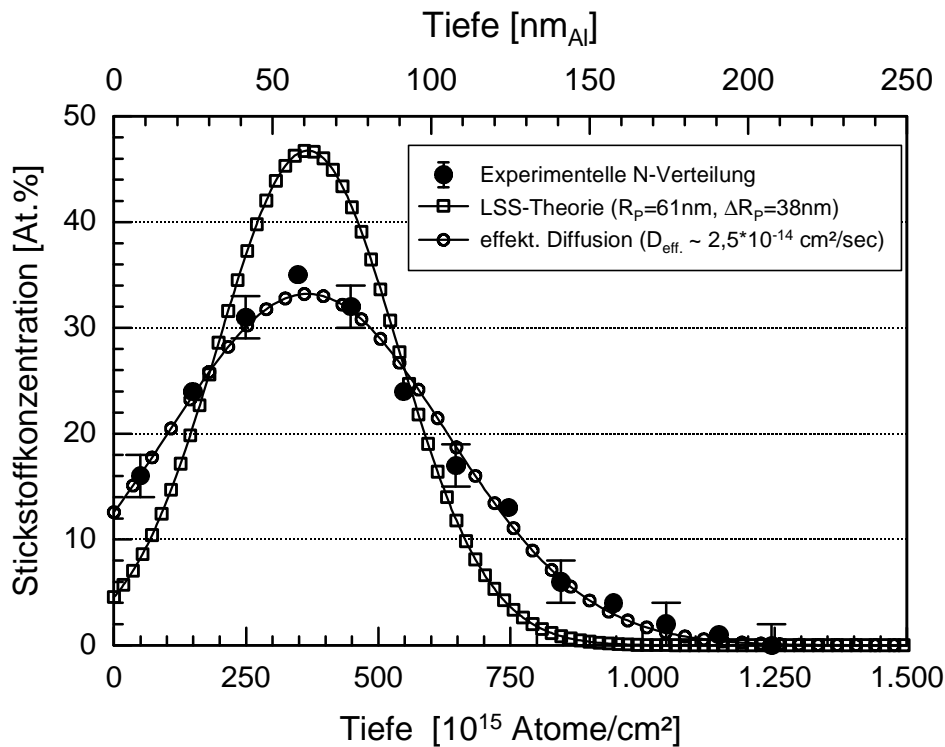


Abbildung 6.16: Anpassung eines gauß'schen Diffusionsprofils an eine experimentelle Stickstoffverteilung (25 keV, $0,3 \text{ J}/(\text{cm}^2 \cdot \text{Puls})$, $0,15 \text{ kW}/(\text{cm}^2 \cdot \text{Puls})$, $2 \cdot 10^{17} / \text{cm}^2$, $\tau = 2 \text{ msec}$ mit $D_{\text{eff.}} \sim 2,5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{sec}$.

Zur näheren Veranschaulichung der obigen Ausführungen ist in Abbildung 6.16 ein experimentell gemessenes Stickstofftiefenprofil wie in Abbildung 3.3 durch ein gaußsches Diffusionsprofil (nach Gl. 3.11) für $T \approx 60 \text{ °C}$ mit einem effektiven Diffusionskoeffizienten von $\sim 2,5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{sec}$ angepasst worden. Daraus ergibt sich bei einer Bestrahlungszeit von $t = 133 \text{ sec}$ eine effektive Diffusionslänge von ungefähr 20 nm, was größenordnungsmäßig gut mit der experimentellen Diffusionstiefe übereinstimmt. Im Fall der thermischen Stickstoffdiffusion in Aluminium würde sich bei dieser Temperatur ein Diffusionskoeffizient von ungefähr $9 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ergeben. Vergleicht man die effektiven Diffusionskoeffizienten mit den thermischen Diffusionskoeffizienten von Stickstoff in Aluminium (siehe Tabelle 6.1), so ist mit zunehmender Energiedichte ein Anstieg des effektiven Diffusionskoeffizienten zu erkennen, die im Gegensatz zu den Werten für die thermische Stickstoffdiffusion um ca. 1 – 2 Größenordnungen höher liegen. Demzufolge weisen die Resultate daraufhin, dass durch eine gepulste Ionenbestrahlung mit zunehmender Energiedichte eine verstärkte diffusionsgesteuerte Oberflächenmodifikation erzielt werden kann.

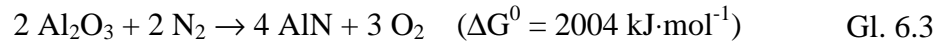
Energiedichte [J/(cm ² ·Puls)]	mittl. Erwärmung T [°C]	effekt. Diffusionskoef. D _{eff.} [cm ² /sec]	therm. Diffusionskoef. D _{th.} [cm ² /sec]
0,3	~ 60	$\sim 2,5 \cdot 10^{-14}$	$\sim 8,8 \cdot 10^{-16}$
3	~130	$\sim 1,5 \cdot 10^{-12}$	$\sim 1,1 \cdot 10^{-13}$

Tabelle 6.1: Vergleich zwischen effektiven Diffusionskoeffizienten und den thermischen Diffusionskoeffizienten der Stickstoffdiffusion in Aluminium in Abhängigkeit der eingestrahlten Energiedichte bzw. der Substraterwärmung.

6.2.4.3 Einfluss einer Aluminiumoxidschicht auf das Nitrierverhalten

Dass unterschiedliche Dicken einer Aluminiumoxidschicht (Al_2O_3) einen erheblichen Einfluss auf das Nitrierverhalten und die Stickstofftiefendiffusion haben können, wird durch die gemessenen Sauerstoff- und Stickstofftiefenprofile in Abbildung 6.17 veranschaulicht. Deutlich ist zu erkennen, dass bei der Stickstoffimplantation hinter eine sauerstoffreiche Schicht der Aluminiumoberfläche mehr Stickstoff implantiert werden kann und, entsprechend Abbildung 6.15, Diffusionsprozesse in das Material hinein auftreten können. Demgegenüber tritt im Fall einer breiten Aluminiumoxidschicht, d.h. wenn die Schichtdicke $d_{\text{Oxid}} > R_p$ ist, weder eine Implantation von Stickstoff in das Aluminiumbulkmaterial auf, noch sind mögliche Anzeichen einer Tiefendiffusion von Stickstoff durch diese Oxidschicht in das Aluminiumbulkmaterial hinein sichtbar (Abb. 6.18). In diesem Fall kann die Oxidschicht als Stickstoffdiffusionssperre interpretiert werden [5,6]. Dagegen deutet die geringe implantierte Stickstoffkonzentration von $1,04 \cdot 10^{17} \text{ N/cm}^2$ im Fall der $0,15 \text{ J/(cm}^2 \cdot \text{Puls)}$ Pulsbestrahlung auf

eine beachtliche Ausdiffusion von Stickstoff hin. Dieser Diffusionsprozess läßt sich mit der Reaktion



und der Erzeugung von Defekten während der Implantation von reaktiven Stickstoffionen in Al_2O_3 erklären. Wie der hohe Wert der freien Enthalpie zunächst andeutet, ist aus thermodynamischer Sicht eine Umwandlungsreaktion von Al_2O_3 in AlN durch den eingebrachten Stickstoff als unwahrscheinlich anzusehen. Unter diesem Aspekt würden die Stickstoffatome als nahezu ungebunden (gelöst) in einer Al_2O_3 -Matrix vorliegen. Aufgrund der Bildung von Defekten durch die elastischen Stoßprozesse während des Implantationsvorgangs, kann es zu ionenstrahleninduzierten Diffusionsprozessen des implantierten Stickstoffs aus der Substratoberfläche kommen. Abschätzungen nach TRIM, ergeben für eine 25 keV N^+ -Implantation in Al_2O_3 eine Defekterzeugungsrate von 134 Leerstellen (Frenkel-Paare) pro Ion. Dies kann im Fall der gepulsten Ionenbestrahlung mit hohen Stromdichten und unterschiedlicher Ladungsverteilung (N^+ , N_2^+) zu einer sehr großen Defektdichte im oberflächennahen Bereich führen. Andererseits werden durch die Störungen auch Gitterdefekte erzeugt, die als Senken für diffundierende Stickstoffatome fungieren können, womit es ebenfalls zur Bildung von Aluminiumnitrid oder metastabilen Oxynitrid-Phasen kommen kann [96].

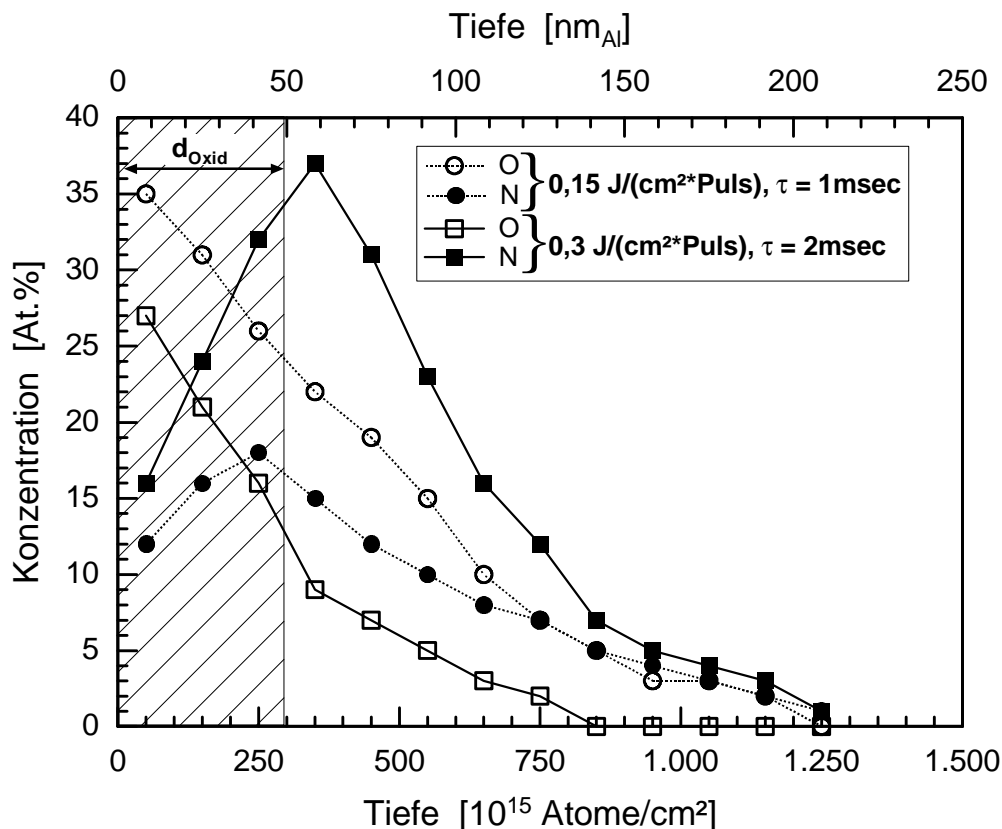


Abbildung 6.17: Stickstofftiefenprofile in Abhängigkeit der Sauerstoffverteilung (25 keV, 0,15 kW/(cm²·Puls), 2·10¹⁷ /cm², N = 5560 bzw. N = 2666).

Wie sich bereits exemplarisch in Abbildung 6.17 durch den schraffierten Bereich und durch weitere RBS-Tiefenprofile nach den 25/50 keV Ionenstrahlpulsnitrierungen andeutet, lässt sich eine Stickstoffdiffusionssperre d_{Oxid} für einen Sauerstoffgehalt >10 At.% sicher annehmen. Danach kann eine Nitrierung des Aluminiumbulkmaterials sowie eine energiedichteabhängige Tiefendiffusion nur eintreten kann, wenn $R_P > d_{\text{Oxid}}$ ist. Dass es bei $R_P \leq d_{\text{Oxid}}$ primär zu einem Ausdiffusionsprozess des implantierten Stickstoffs durch die Oberfläche kommt, wird durch die flache Stickstofftiefenverteilung in Abbildung 6.18 untermauert. Diese kann in Verbindung mit den oben erläuterten Mechanismen auf eine wesentlich stärkere Aufheizung der oberflächennahen Aluminiumoxidschicht um $\Delta T(\text{Al}_2\text{O}_3) \cong 240^\circ\text{C}$ (vgl. $\Delta T(\text{Al}) \cong 130^\circ\text{C}$) und eine erhöhte Fehlstellendichte zurückgeführt werden [87]. Eine signifikante Stickstofftiefendiffusion zeigt sich für $R_P \leq d_{\text{Oxid}}$ dagegen trotz der stärkeren Aufheizung ($\Delta T(\text{Al}_2\text{O}_3) > \Delta T(\text{Al})$) der oberflächennahen Oxidschicht, nicht.

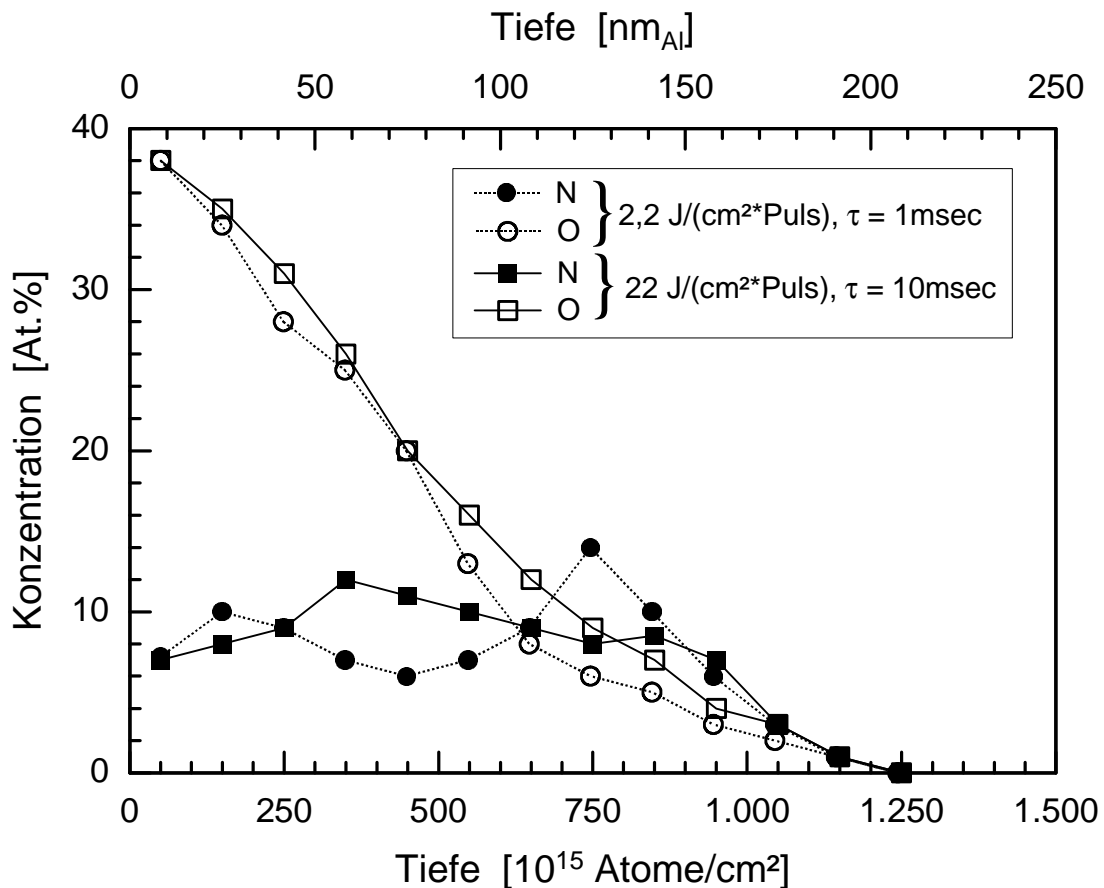


Abbildung 6.18: Stickstoff und Sauerstofftiefenverteilung nach der Ionenstrahlpulsnitrierung von Aluminium (50 keV, 2,2 kW/(cm²·Puls), $2,7 \cdot 10^{17}$ /cm²).

Bei der bisherigen Diskussion wurde nur der Einfluss einer sich während der Bestrahlung nicht ändernden Oxidschicht auf das Stickstoffdiffusionsverhalten betrachtet, während die Änderung der Oxidschicht durch Sauerstoff im Restgas und die partielle Zerstäubung von Sauerstoff unberücksichtigt blieb. Untersuchungen, die in diesem Zusammenhang für eine

kontinuierliche Stickstoffionenbestrahlung durchgeführt wurden zeigen, dass unter Berücksichtigung der partiellen Zerstäubungsrate von Sauerstoff diffusionsgesteuerte Nitrierungen von Aluminium nur bei geringen Sauerstoffpartialdrücken im Restgas möglich sind [6]. Überträgt man diesen Ansatz auf die Ionenstrahlpulsnitrierung von Aluminium, so sollte für einen abgeschätzten Sauerstoffpartialdruck $p(O)$, in Abhängigkeit der Pulsdauer τ und des Abkühlzeitraumes τ_0 , die Sauerstoffadsorptionsdichte an der Oberfläche und der partielle Sauerstoffabtrag $Y_R(O)$ einen Einfluss auf die diffusionsgesteuerte Nitrierung von Aluminium haben. Hierbei muss entsprechend Tabelle 6.2 und 6.3 zwischen den Pulsbestrahlungen, die überwiegend an der GSI-Darmstadt (25 keV, $< 1 \text{ kW}/(\text{cm}^2 \cdot \text{Puls})$) bzw. am IPP-München (50 keV, $1 - 4 \text{ kW}/(\text{cm}^2 \cdot \text{Puls})$) durchgeführt wurden, unterschieden werden. Vereinfachend wurde für beide Betrachtungen jeweils ein Stickstoffionenfluss ($[\text{I}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}]$) verwendet, der sich durch Mittelung aus den Pulsstromdichten ergibt. Für den Sauerstoffadsorptionskoeffizienten wurde ein Wert von 1 angenommen.

Ionenfluss	$\sim 1,53 \cdot 10^{16}$ / $(\text{cm}^2 \cdot \text{sec})$	Basisdruck p_0	$1 - 3 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$	
$Y_O(N^+)$	0,37 (85%)	O_2-Partialdruck $p(O_2)$	$\approx 1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$	$\approx 5 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$
$Y_O(N_2^+)$	0,45 (15%)			
Zerstäubungsrate	$5,85 \cdot 10^{15}$ $O/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec})$	Sauerstofffluss $\Phi(O)$ bei 200°C	$\approx 4,28 \cdot 10^{14}$ $O/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec})$	$\approx 2,14 \cdot 10^{14}$ $O/(\text{cm}^2 \cdot \text{sec})$
Pulsdauer τ [msec]	Sauerstoffabtrag $Y_R(O)$ [O/cm^2]	Zeitraum $\tau + \tau_0$ [msec]	Adsorptionsdichte [O/cm^2]	Adsorptionsdichte [O/cm^2]
1	$5,85 \cdot 10^{12}$	50	$2,14 \cdot 10^{13}$	$1,07 \cdot 10^{13}$
2	$1,17 \cdot 10^{13}$	50	$2,14 \cdot 10^{13}$	$1,07 \cdot 10^{13}$
4	$2,34 \cdot 10^{13}$	100	$4,28 \cdot 10^{13}$	$2,14 \cdot 10^{13}$
10	$5,85 \cdot 10^{13}$	200	$8,56 \cdot 10^{13}$	$4,28 \cdot 10^{13}$
25	$1,46 \cdot 10^{14}$	1000	$4,28 \cdot 10^{14}$	$2,14 \cdot 10^{14}$

Tabelle 6.2: Berechnung des Sauerstoffabtrags als Funktion der Pulsdauer τ und der Sauerstoffadsorption für den Zeitraum $\tau + \tau_0$ für verschiedene Sauerstoffpartialdrücke im Fall der 25 keV GSI-Ionenstrahlpulsnitrierungen.

Die partiellen Zerstäubungsausbeuten von Sauerstoff $Y_O(E)$ wurden mit Hilfe des TRIM-Codes für Al_2O_3 berechnet. Die Berechnungsparameter, wie Bindungsenergie $E_B = 4,64 \text{ eV}$, Versetzungsenergie $E_D = 16 \text{ eV}$ und die Oberflächenbindungsenergien $E_{SBE}(Al) = 5,45 \text{ eV}$ sowie $E_{SBE}(O) = 7,05 \text{ eV}$ wurden der Literatur entnommen [97,98]. Stellt man die abgeschätzten Werte $Y_R(O)$ der experimentellen Adsorptionsdichte von Sauerstoff gegenüber,

so sollte für $p(\text{O}_2) \geq 1 \cdot 10^{-6}$ mbar durch Adsorption und Sekundärimplantation von Sauerstoff sowie durch dessen Diffusion in das Aluminiumsubstrat ein Oxidschichtwachstum eintreten. Dabei ist zu berücksichtigen, dass für N Pulse im Fall der GSI-Ionenstrahl nitrierungen $N \cdot \tau \ll N \cdot (\tau + \tau_0)$ ist. Weiterhin kann man für $p(\text{O}_2) < 1 \cdot 10^{-7}$ mbar abschätzen, dass keine nennenswerte Sauerstoffadsorption während der Pulsbestrahlung auftritt. Im Bereich von $p(\text{O}_2) \approx 5 \cdot 10^{-7}$ mbar kann sich ein Gleichgewicht zwischen Adsorption und Abtrag durch Zerstäubung einstellen.

Ionenfluss	$\sim 2,31 \cdot 10^{17}$ /(cm ² ·sec)	Basisdruck p_0	3 – $5 \cdot 10^{-7}$ mbar	
$Y_0(\text{N}^+)$	0,2 (85%)	O_2-Partialdruck $p(\text{O}_2)$	$\approx 3 \cdot 10^{-7}$ mbar	$\approx 1 \cdot 10^{-7}$ mbar
$Y_0(\text{N}_2^+)$	0,45 (15%)			
Zerstäubungsrate	$5,48 \cdot 10^{16}$ O/(cm ² ·sec)	Sauerstofffluss $\Phi(\text{O})$ bei 200°C	$\approx 1,28 \cdot 10^{14}$ O/(cm ² ·sec)	$\approx 4,28 \cdot 10^{13}$ O/(cm ² ·sec)
Pulsdauer τ [msec]	Sauerstoffabtrag $Y_R(\text{O})$ [O/cm²]	Zeitraum $\tau + \tau_0$ [msec]	Adsorptionsdichte [O/cm²]	Adsorptionsdichte [O/cm²]
1	$5,48 \cdot 10^{13}$	11	$1,41 \cdot 10^{12}$	$4,71 \cdot 10^{11}$
2	$1,04 \cdot 10^{14}$	12	$1,54 \cdot 10^{12}$	$5,13 \cdot 10^{11}$
3	$1,64 \cdot 10^{14}$	13	$1,66 \cdot 10^{12}$	$5,5 \cdot 10^{11}$
5	$2,74 \cdot 10^{14}$	15	$1,92 \cdot 10^{12}$	$6,42 \cdot 10^{11}$
10	$5,48 \cdot 10^{14}$	20	$2,57 \cdot 10^{12}$	$8,56 \cdot 10^{11}$

Tabelle 6.3: Berechnung des Sauerstoffabtrags als Funktion der Pulsdauer τ und der Sauerstoffadsorption für den Zeitraum $\tau + \tau_0$ für verschiedene Sauerstoffpartialdrücke im Fall der 50 keV IPP-Ionenstrahlpulsnitrierungen.

Vergleicht man dies mit den Ionenstrahlpulsnitrierungen am IPP-München, so wird es bereits für den höheren Sauerstoffpartialdruck durch den hohen Sputterabtrag von Sauerstoff zu keinem nennenswertem Oxidschichtwachstum kommen. Einschränkend muss allerdings erwähnt werden, dass entsprechend Kapitel 6.1 bereits unbehandelte Aluminiumsubstrate eine Oxidschicht unterschiedlicher Dicke aufweisen und somit zunächst einen Einfluss auf die Nitrierung bzw. Stickstoff- und Sauerstoffdiffusionsverhalten ausüben können. In Bezug auf den Sauerstoffabtrag in Tabelle 6.3 würde man daher ein Ausdünnen der ursprünglichen Oxidschicht erwarten und bei hohen Bestrahlungsfluenzen für $d_{\text{Oxid}} < R_p$ eine Stickstoffimplantation hinter die Oxidschicht vermuten. Dies widerspricht aber den in Abbildung 6.18 gezeigten Ergebnissen. Diese Diskrepanz lässt sich aber mit der mit

zunehmender Temperatur bzw. im Schmelzzustand erhöhten Diffusion von Sauerstoff in das Aluminiumsubstrat erklären [51,95,99].

6.2.5 Phasenbildung (XPS)

Die chemischen Bindungen, die sich in den sauerstoffreichen Schichten der Aluminiumsubstrate während der Ionenstrahlpulsnitrierung gebildet haben, wurden mittels XPS-Messungen nachgewiesen. Hierzu wurden der Al2p-, C1s-, N1s- und O1s Photopeak tiefenabhängig gemessen, indem die Schicht durch jeweils 5 minütiges Ionenätzen mit einem Ar⁺-Ionenstrahl schrittweise abgetragen wurde. Eine ausführliche Beschreibung der Phasenanalyse und der quantitativen Auswertung der Detailspektren ist im Anhang unter Kapitel 9.2 zu finden. In Abbildung 6.19 sind exemplarisch zwei XPS-Tiefenprofile ionenstrahlpulsnitrierter Aluminiumsubstrate für unterschiedliche Energiedichten als Funktion der Ionenätzzeit aufgetragen. Im Vergleich mit den mit RUMP ausgewerteten RBS-Stickstoff- und Sauerstofftiefenprofilen, die jeweils in die Diagramme von Abbildung 6.19 eingefügt sind, zeigt sich zunächst eine erhebliche Diskrepanz der Stickstoffkonzentration. Dies deutet darauf hin, dass beim Materialabtrag durch den Ar⁺-Ionenbeschuss ein präferentielles Zerstäuben von Stickstoff stattfindet.

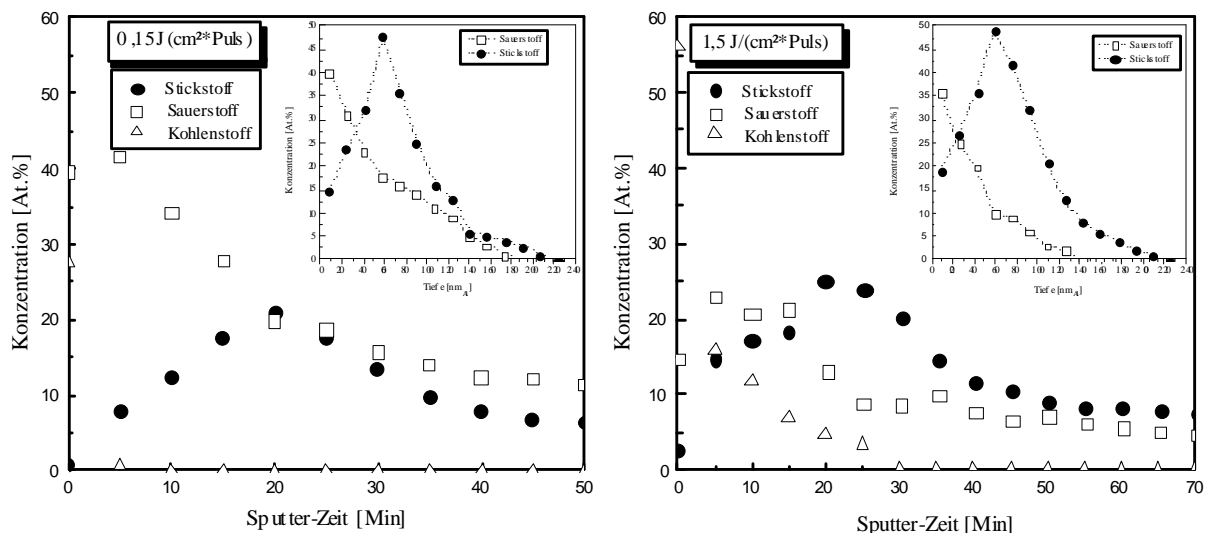


Abbildung 6.19: XPS-Tiefenprofile ionenstrahlpulsnitrierter Aluminiumsubstrate für unterschiedliche Energiedichten (25 keV , $6 \cdot 10^{17} / \text{cm}^2$, $0,15 \text{ J}/(\text{cm}^2 \cdot \text{Puls})$ bzw. $1,5 \text{ J}/(\text{cm}^2 \cdot \text{Puls})$, im Vergleich zu den mit RBS ($3,5 \text{ MeV}$, He^+) gemessenen Stickstoff- und Sauerstofftiefenverteilungen.

Ein signifikanter Unterschied im Sputterverhalten zwischen einer in der Oxidschicht gelösten, bzw. schwach gebundenen Form des Stickstoffs und einer kovalent gebundenen AlN-Phase ist

dabei nicht unmittelbar zu erkennen. Vielmehr deuten die XPS-Tiefenprofile auf partiell unterschiedliche Sputterkoeffizienten für Sauerstoff und Stickstoff hin, wodurch es bei der qualitativen Bestimmung und der Interpretation der Phasenzusammensetzung zu Abweichungen kommen kann. In diesem Fall sollten die weiteren Ergebnisse zur Phasenzusammensetzung entsprechend der XPS-Schichtzusammensetzung stets in Verbindung mit den zerstörungsfrei gemessenen RBS-Tiefenprofilen angesehen und interpretiert werden. Der Kohlenstoffgehalt, der sich zunächst auf der Oberfläche bzw. auch teilweise in erhöhter Konzentration in der Tiefe zeigt, kann überwiegend auf die Isopropanolreinigung der Substrate vor der XPS-Messung, bzw. auf den Kohlenstoffgehalt des Restgases zurückgeführt werden. Ein Einfluss auf die Phasenzusammensetzung, z.B. Carbidbildung, ist aufgrund der geringen Kohlenstoffkonzentrationen in den RBS-Auswertungen nicht zu erwarten und daher für die weitere Betrachtung von geringer Relevanz. Wie in Abbildung 6.20 exemplarisch dargestellt ist, wurden die Informationen über die Art der chemischen Bindung durch Fitten der Photonelektronenspektren erhalten. Für die Anpassung mit Voigtfunktionen an die gemessene Peakform mussten insgesamt für Aluminium, Stickstoff und für Sauerstoff drei Komponenten zugrunde gelegt werden. Die Bindungsenergien, die diesen Komponenten nach einer Korrektur eines apparativen Fehlers von 3,6 eV zugeordnet werden konnten, sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst.

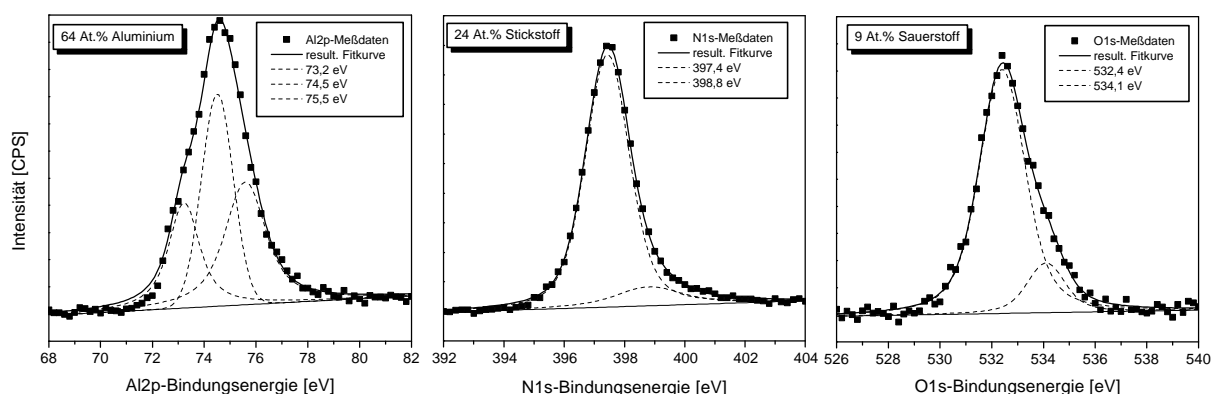


Abbildung 6.20: Exemplarische Anpassungen der gemessenen Photonelektronenspektren durch Voigtfunktionen für Aluminium, Stickstoff und Sauerstoff nach einer Sputterzeit von 25 Minuten für eine ionenstrahlpulsnitrierte Aluminiumprobe ($1,5 \text{ J}/(\text{cm}^2 \cdot \text{Puls})$, $6 \cdot 10^{17} / \text{cm}^2$).

Zwei der drei Al2p-Photopeaks können nach Tabelle 6.4 eindeutig zugeordnet werden. Die Komponente bei 73,2 eV kann der metallischen Al-Al Bindung, die bei 74,5 eV einer Al-N Bindung zugeschrieben werden [99,100]. Die Komponente, die bei sämtlichen Spektren zwischen 75,5 eV und 76,0 eV zu beobachten ist, lässt sich auf Al-O- und Al-O-H Bindungen zurückführen [101]. Für die Al-N Bindung wird auch eine korrespondierende Komponente im N1s Photopeak bei 397,4 eV beobachtet, was die Bildung von Aluminiumnitrid (AlN)

untermauert [99,101]. Eine Komponente bei 396,1 eV, die nach [101] einer unterstöchiometrischen Aluminiumnitridphase (AlN_x , $x < 1$) zugeordnet wurde, konnte dagegen nicht explizit nachgewiesen werden. In Verbindung mit Abbildung 6.21 ist für die 0,15 J/(cm²-Puls)-Pulsbestrahlung deutlich eine Verschiebung zu höheren N1s-Bindungsenergien zu beobachten. Nach [100,102] kann diese, die sich bei ca. 401 eV zeigt, als eine Al-O-N Bindung interpretiert werden, wobei anzumerken ist, dass im N1s-Spektrum von Abbildung 6.20 eine solche Bindung zwar nicht explizit auftaucht, jedoch im Fall der Pulsbestrahlung mit 0,15 J/(cm²-Puls), gefittet werden konnte. Aufgrund der chemisch komplexen Umgebung war es nicht möglich, eine genaue stöchiometrische Zusammensetzung für diese Oxynitridphase anzugeben. Die Komponente, die bei einer N1s-Bindungsenergie von 398,8 eV zu erkennen ist, ist auf adsorbierten und/oder interstitiell in der Aluminiumoxidschicht gelösten Stickstoff zurückzuführen [102]. Eine eindeutige Trennung zwischen den beiden Zuständen war jedoch wegen des begrenzten Auflösungsvermögens des XP-Spektrometers nicht möglich. Auffällig sind zwei der drei Komponenten, die im Zusammenhang mit der Anpassung der O1s Photopeaks des Sauerstoffs gefunden werden konnten. So wurde bei 531,2 eV eine Al-O Peak gefunden, den man auf Aluminiumoxid (Al_2O_3) zurückführen kann, während die Komponente bei 532,4 eV auf eine Al-O-H Bindung, z.B. Boehmite $\text{AlO}(\text{OH})$ und / oder Aluminiumhydroxid $\text{Al}(\text{OH})_3$, und die bei 534,1 eV gefundene Komponente auf adsorbiertes Wasser (H_2O) oder auf Aluminiumoxyhydrate $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, hindeutet [101,103].

Photopeak	Bindungsenergie [eV]	Bindungstyp	Komponente
Al2p	~ 73,2	Al – Al	Aluminium (met.)
	~ 74,5	Al – N	AlN
	~ 75,5 – 76,0	Al – O, Al - O-H	Al_2O_3 , $\text{AlO}(\text{OH})$ / $\text{Al}(\text{OH})_3$
N1s	~ 397,4	Al – N	AlN
	~ 398,8 – 399,3	adsorbierter und/oder gelöster Stickstoff	
	~ 401	Al – O – N	Aluminiumoxynitride
O1s	~ 531,2	Al – O	Al_2O_3
	~ 532,4	Al - O- H	$\text{AlO}(\text{OH})$ / $\text{Al}(\text{OH})_3$
	~ 534,1	H – O - H	H_2O (adsorbiert)

Tabelle 6.4: Bindungsenergien, Bindungen und Komponenten von Aluminium, Stickstoff und Sauerstoff in ionenstrahlpulsnitrierten Aluminiumsubstraten, gemessen mit XPS.

Auffällig ist der hohe Wasserstoffanteil kann einerseits durch das Finish bei der Probenpolitur mit der Al_2O_3 -Suspension bedingt sein. Andererseits ist auch eine Hydratisierung der Aluminiumoxidschicht durch die Adsorption von Wasser aus der Atmosphäre bzw. Restgas denkbar. Der adsorbierte H_2O -Anteil kann auch auf die Dehydrierung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ bzw.

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ unter Vakuumbedingungen zurückgeführt werden [104]. Somit zeigt sich indirekt an, dass die bisher diskutierte Oxidschicht zum erheblichen Anteil aus $\text{Al}(\text{OH})_3$ besteht. Zu erwähnen bleibt noch, dass eine definierte stöchiometrische Oxynitrid-Bindung (N-O), wie sie in den Aluminium- und Stickstoffspektren auftaucht, anhand der Sauerstoffdetailspektren und auch aufgrund fehlender Literaturdaten nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte.

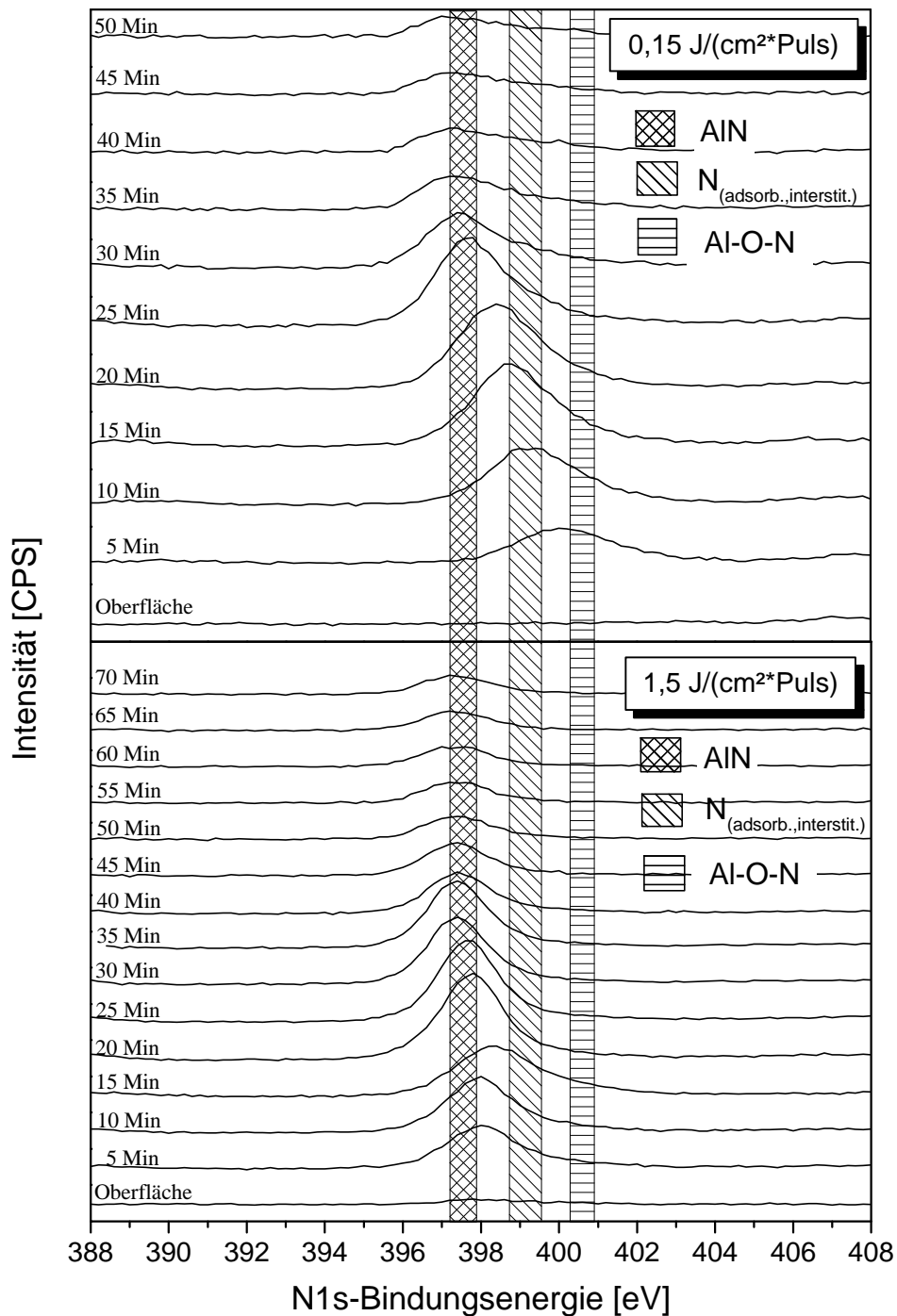


Abbildung 6.21: Darstellung der N1s-Komponenten ionenstrahlpulsnitrierten Aluminiumsubstrate als Funktion der Sputterzeit.

In welchem Maße die gemessenen Schichtzusammensetzungen in unterschiedlichen Tiefen die Phasenzusammensetzung bestimmt, ist exemplarisch in Abbildung 6.21 anhand der N1s-Peaks als Funktion der Sputterzeit veranschaulicht. So ist bei der mit 0,15 J/(cm²·Puls) ionenstrahlpulsnitrierten Aluminiumprobe mit zunehmender Sputterzeit deutlich ein stetiger Peakshift der N1s-Bindungsenergie von ~ 401eV nach ~ 397eV zu erkennen. Gemäß der Interpretation der N1s Komponenten in Tabelle 6.3 liegt der Stickstoff im oberflächennahen Bereich zunächst überwiegend in einer metastabil gebundenen Form als Oxynitrid und als interstitiell gelöster/adsorbierter Stickstoff vor. Mit zunehmender Sputterzeit bzw. Abtragung beginnt die Bildung von AlN, während gleichzeitig der Oxynitridgehalt und der Gehalt an interstitiell gelösten/adsorbierten Stickstoff abnimmt. Im Gegensatz dazu ist schon im oberflächennahen Bereich der mit 1,5 J/(cm²·Puls) ionenstrahlpulsnitrierten Aluminiumprobe deutlich die beginnende AlN-Bildung zu erkennen. Eine Oxynitrid-Komponente bei ~ 401 eV tritt nicht auf, was auf den deutlich geringeren Sauerstoffgehalt dieser Proben zurückgeführt werden kann. Weiterhin zeigt sich, dass entsprechend der XPS-Schichtzusammensetzung für diese Probe der Stickstoff mit zunehmender Tiefe stärker als AlN gebunden wird, während gleichzeitig mit sinkender Sauerstoffkonzentration der Anteil an interstitiell gelöstem/adsorbiertem Stickstoff abnimmt. Zu erwähnen bleibt noch, dass sich entsprechend der XPS-Untersuchungen und der RBS-Tiefenprofile keine gänzlich homogene, aus AlN bestehende Schicht gebildet hat. Vielmehr zeigt sich in Verbindung mit den Al2p-Detailspektren auch ein stetiges Ansteigen von metallischem Aluminium.

6.2.6 Mikrohärteuntersuchungen (Universalhärte)

6.2.6.1 Mikrohärte pulsnitrierter Aluminiumsubstrate im msec-Bereich

In Abbildung 6.22 ist exemplarisch die Universalmikrohärte gegen die Eindringkraft in Aluminium nach der Ionenstrahlpulsnitrierung für unterschiedliche Energiedichten wiedergegeben. Im Vergleich zu einem unbehandelten Aluminiumsubstrat zeigt sich mit zunehmender Energiedichte eine Zunahme in der Mikrohärte. Dass es sich hierbei offensichtlich nicht nur um einen Temperatureffekt handelt, wird durch die XPS-Phasenanalyse in Kapitel 6.2.5 verdeutlicht. Vielmehr kann die Härtezunahme hauptsächlich auf die höhere, in die Aluminiummatrix implantierte Stickstoffdosis und damit auf die Bildung einer aluminiumnitridhaltigen Schicht zurückgeführt werden [94,105,106]. Die relative Härtezunahme ($HU_{Impl.}/HU_{Substrat}$) ionenstrahlpulsnitrierter Aluminiumsubstrate liegt aufgrund der AlN-Bildung im oberflächennahen Bereich (~ 300 nm Tiefe) generell zwischen 1,1 – 2,5 was in guter Übereinstimmung mit den RBS-Stickstofftiefenprofilen und Literaturdaten ist [107,108]. Im Gegensatz dazu führt eine Implantation in die Oxidschicht zu keiner signifikanten Erhöhung der Härte. Hierfür kann einerseits der geringe Gehalt an AlN, andererseits die erhöhte Ausdiffusion sowie der hohe Anteil an interstitiell gebundenem

Stickstoff verantwortlich gemacht werden (vgl. Abb. 6.14 und Abb. 6.21). Versuche den Anteil an schwach gebundenem Stickstoff durch eine nachträgliche 15 stündige Temperung bei 400°C in Aluminiumnitrid umzuwandeln, führen zu keinem Anstieg in der Mikrohärtigkeit [36,94].

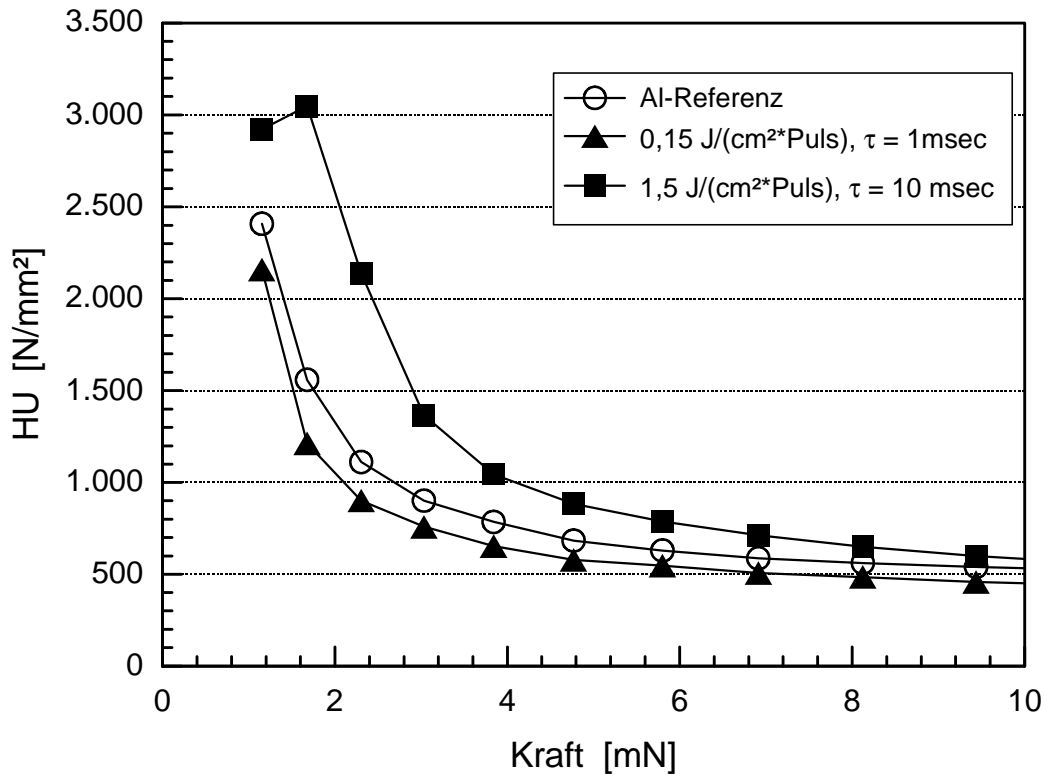


Abbildung 6.22: Universalmikrohärte vs. Eindringkraft nach gepulster Ionenstrahl nitrierung von Aluminium für unterschiedliche Energiedichten (25 keV, 0,15 kW/(cm²*Puls), $6 \cdot 10^{17}$ /cm²,) im Vergleich zu einem unbehandelten Aluminiumsubstrat.

Demzufolge weist das Ergebnis in Abbildung 6.22 daraufhin, dass im oberflächennahen Bereich des Aluminiumsubstrats eine Zunahme der Härte beobachtet werden kann, wenn es zu einer deutlichen Bildung von Aluminiumnitrid und einer gleichzeitigen Reduktion des Oxidgehalts kommt (siehe Kapitel 6.2.5). Untermuert wird dieser Befund durch Härtemessungen an Al-O-N – Schichten mit unterschiedlichem Sauerstoff- und Stickstoffgehalt, bei denen mit zunehmender Sauerstoff- und gleichzeitig abnehmender Stickstoffkonzentration eine deutliche Härteabnahme zu beobachten ist [109].

Dass die Aufheizung des oberflächennahen Substratbereichs eine zusätzliche und signifikante Rolle spielen kann, wird durch die Härtemessungen in Abbildung 6.23 als Funktion der Leistungsdichte veranschaulicht. In diesem Fall weisen die Messungen daraufhin, dass mit stärker zunehmender Leistungsdichte und einer dadurch bedingten starken Aufheizung des oberflächennahen Substratbereichs auch eine Härteabnahme eintreten kann. Ein Einfluss auf die Härte durch eine AlN-Schichtbildung, wie sie entsprechend dem RBS-Tiefenprofil in

Abbildung 6.23 mit einer implantierten Dosis (retained Dosis) von $\sim 3 \cdot 10^{17} / \text{cm}^2$ und der wesentlichen Implantation des Stickstoffs hinter die Oxidschicht ($R_P > d_{\text{oxid}}$) zu vermuten ist, ist dabei nicht nachzuweisen. Möglicherweise läßt sich dieses Verhalten wegen der stärkeren Aufheizung des oberflächennahen Substratbereichs auf Modifikation der oberflächennahen Mikrostruktur, die die AlN-Wirkung kompensiert, zurückführen (siehe Aufschmelzungen in Kapitel 6.2.3).

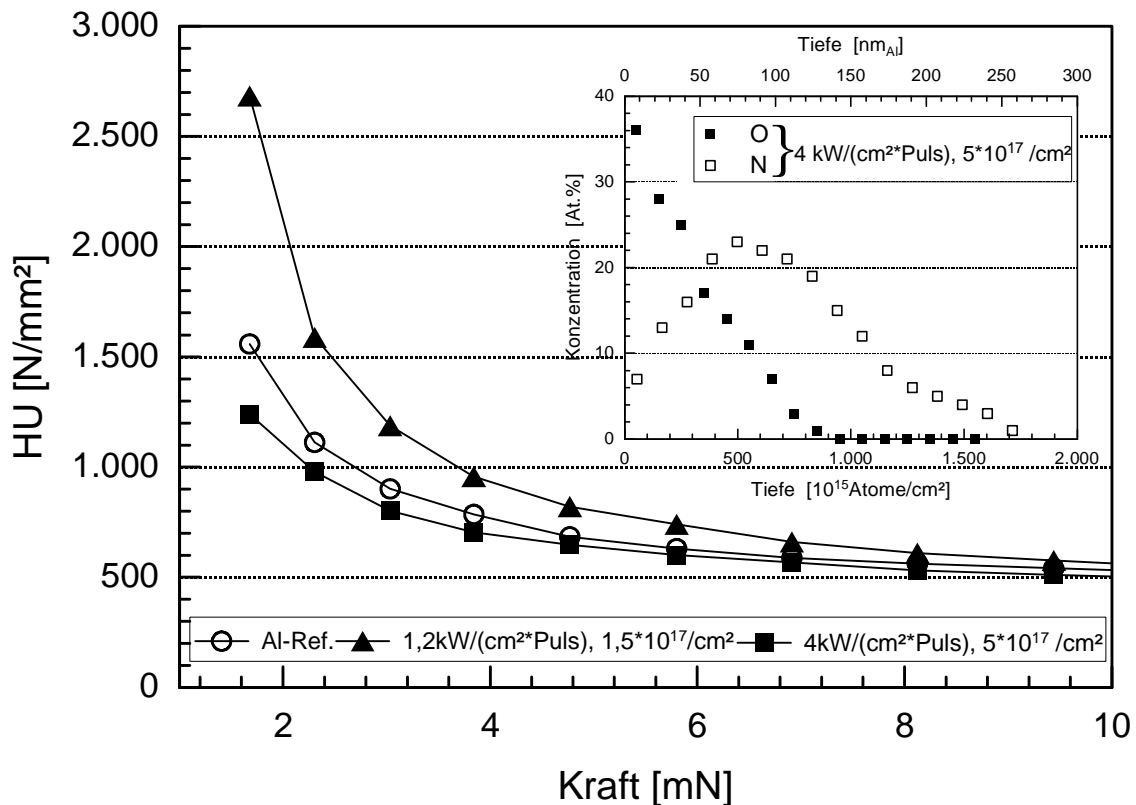


Abbildung 6.23: Universalhärte vs. Indentereindringkraft für unterschiedliche Leistungsdichten im kW-Bereich und Ionenfluenzen, sowie das RBS-Tiefenprofil für das 4kW/(cm²·Puls) ionenstrahlpulsnitrierte Aluminiumsubstrat.

Dass in diesem Energiedichtebereich neben der chemischen Modifikation des oberflächennahen Substratbereichs durch AlN-Bildung auch mikrostrukturelle Defekte zu einer geringfügigen Erhöhung der Härte führen können, konnte durch exemplarische Experimente mit gepulsten Heliumionenstrahlen gezeigt werden [87]. Hierbei wurde von der Bildung großer Defektstrukturen im Aluminiumbulkmaterial ausgegangen, bei der die Reichweite von 50 keV He⁺-Ionen in Aluminium ($R_P \approx 370$ nm) berücksichtigt wird und keine Modifikation der oberflächennahen Mikrostruktur durch Aufschmelzung stattgefunden hat.

6.2.6.2 Mikrohärtete pulsbestrahlter Aluminiumwerkstoffe im nsec-Bereich

Weitere Ergebnisse im Hinblick auf die Härteänderung durch Defektbildung sowie den thermischen Einfluss auf die Mikrohärtete wurden durch die Behandlung der Aluminiumwerkstoffe mit gepulsten Ionenstrahlen im nsec-Bereich gewonnen. Abbildung 6.24 zeigt die Universalhärtete von Aluminium und AlMgSi0,5 nach der gepulsten Ionenstrahlbehandlung im nsec-Bereich als Funktion der Energiedichte. Hierbei handelt es sich um Mittelwerte aus den gesamten Bestrahlungsexperimenten, die im nsec-Bereich durchgeführt wurden. Ein chemischer Effekt infolge der Bestrahlung durch Nitrid- oder Carbiddbildung kann bei Gesamtionenfluenzen von $\sim 10^{12} - 10^{15} / \text{cm}^2$ und aufgrund der Strahlzusammensetzung mit 40 – 50 % H^+ -Ionen, 25-30 % N^{n+} -Ionen und 25 – 30 % C^{n+} -Ionen (vgl. Kapitel 5.2.4) weitgehend ausgeschlossen werden.

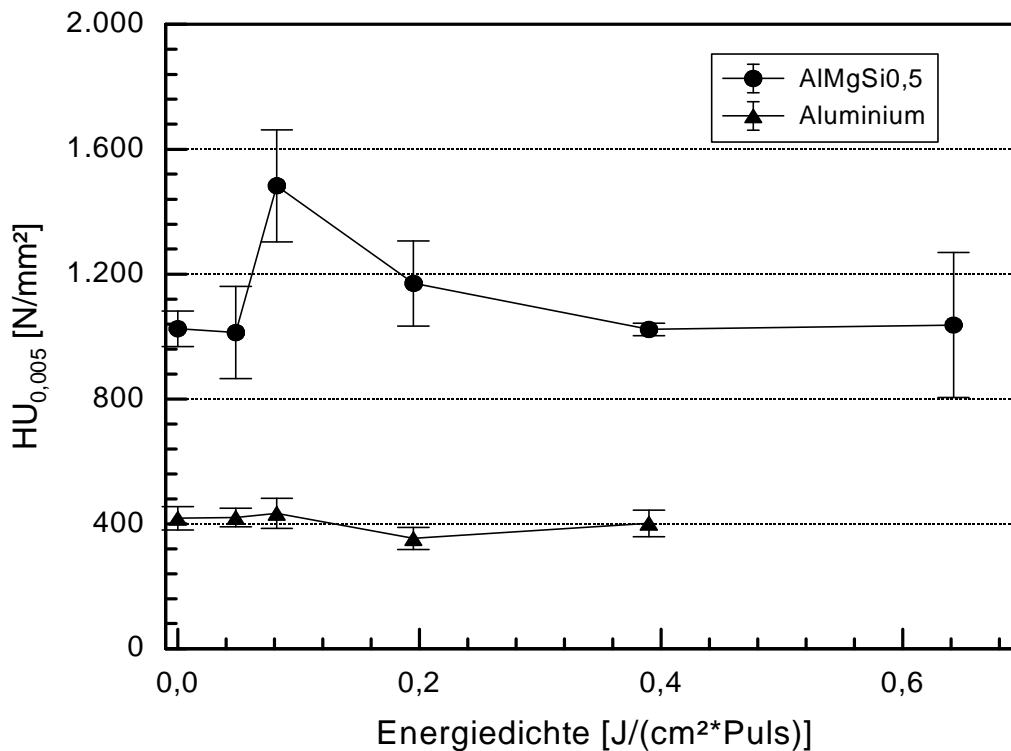


Abbildung 6.24: Mittlere Universalhärtete von Aluminium und AlMgSi0,5 nach gepulster Ionenstrahlbehandlung im nsec-Bereich als Funktion der Energiedichte.

Im Fall der pulsbestrahlten Aluminiumsubstrate ist im Vergleich zu einem unbehandelten Substrat mit $\text{HU}_{0,005} \approx 400 \text{ N/mm}^2$ keine signifikante Härteänderung zu beobachten. Möglicherweise sind hierzu einerseits wesentlich höhere Ionenfluenzen bzw. Energiedichten notwendig und andererseits könnte die Defekterzeugungsrate aufgrund der Ionenstrahlzusammensetzung und der Ladungszustände der Ionen sowie unter Berücksichtigung der Defektrekombination zu gering sein. Im Fall der gepulst ionenbestrahlten Aluminiumlegierung AlMgSi0,5 ist dagegen zunächst eine deutliche

Zunahme der Härte zu beobachten, die für Energiedichten über $0,1 \text{ J}/(\text{cm}^2 \cdot \text{Puls})$ wieder auf den Härtewert eines unbehandelten Substrats abnimmt. Dieses Härteverhalten kann mit der Erzeugung von mikrostrukturellen Defekten und einer Änderung der interkristallinen Al-Legierungsstruktur und mit zunehmender Energiedichte und Temperatur mit der Kornverfeinerung und Ausheilprozesse aufgrund der stärkeren Aufheizung der oberflächennahen Mikrostruktur erklärt werden [36]. In Verbindung mit den Erläuterungen in Kapitel 6.2.1 können thermisch induzierte Schockwellen in diesem Energiedichtebereich als Defekterzeugungsmechanismus als unwahrscheinlich angesehen werden. Vielmehr ist bei der Defekterzeugung mit ballistischen Stoßprozessen zu rechnen, die zu einer erhöhten Leerstellenkonzentration und zu Zwischengitteratomen im Aluminium führen. Bei hohen Temperaturen können diese zum Teil auch wieder rekombinieren.

6.2.7 Elektrochemisches Verhalten

6.2.7.1 Stromdichte-Potential Untersuchungen

Die Abbildung 6.25 gibt als Beispiel die Stromdichte-Spannungs-Kurven ionenstrahlpulsnitrierter Aluminiumproben im Vergleich zu einer unbehandelten Al-Referenzprobe wieder. Hierbei handelt es sich um Ionenstrahlpulsnitrierungen, die an der GSI-Darmstadt mit einer Leistungsdichte von $0,15 \text{ kW}/(\text{cm}^2 \cdot \text{Puls})$ durchgeführt wurden.

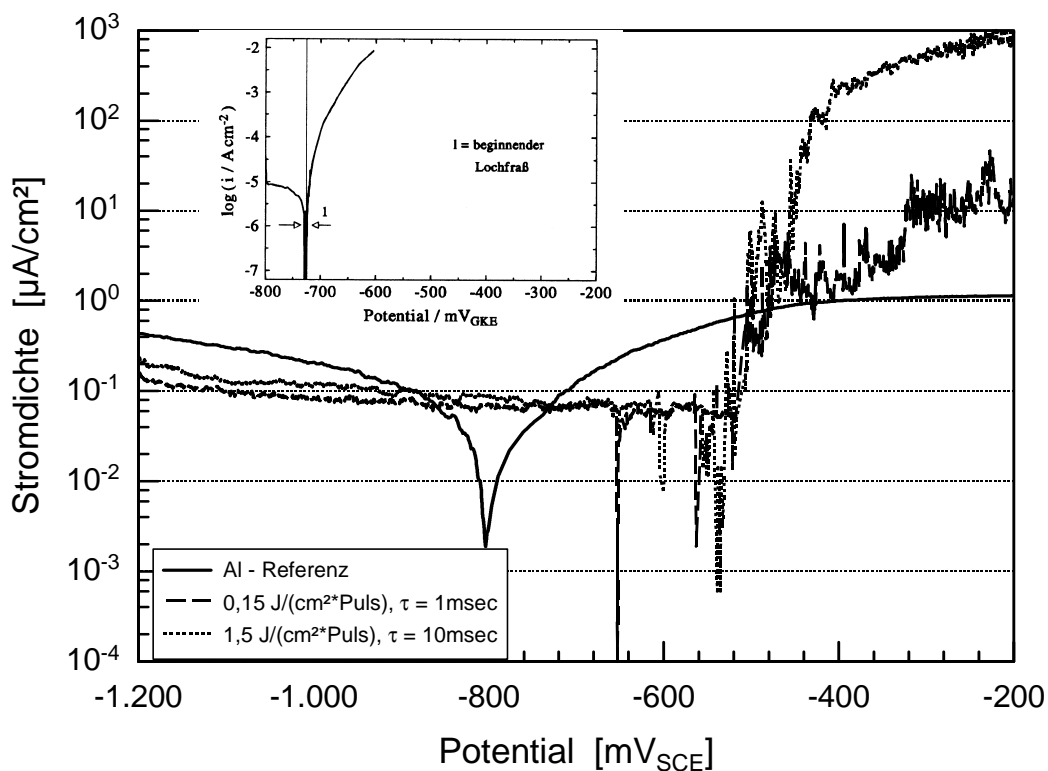


Abbildung 6.25: Stromdichte-Potential-Messungen von Aluminium in 0,1 N NaCl-Lösung bei pH 5,6 als Funktion der Energiedichte.

Auffällig ist das elektrochemische Verhalten der Aluminiumreferenz, bei der unter dem Einfluss aggressiver Chloridionen (Cl^-) kein Anzeichen einer beginnenden Lochkorrosion zu erkennen ist. Dies kann auf den relativ hohen Potentialvorschub von $0,1 \text{ mV/sec}$ und die eher zu geringe Cl^- -Konzentration ($0,1\text{N}$) zurückgeführt werden. Elektrochemische Untersuchungen an einer unbehandelten Aluminiumreferenz (siehe Abbildung 6.25), die in 2 %iger NaCl -Lösung und bei einer niedrigeren Vorschubgeschwindigkeit von $0,05 \text{ mV/sec}$ durchgeführt wurden, weisen ein kritisches Durchbruchpotential für die angehende Lochkorrosion von Aluminium bei ca. $-730 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ auf [75]. Im Vergleich mit der Referenzprobe, die durch eine passivierende Aluminiumoxiddeckschicht ein Ruhepotential bei $\approx -800 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ gegenüber der gesättigten Calomelektrode aufzeigt, ist nach der gepulsten Ionenstrahlbehandlung mit zunehmender Energiedichte deutlich eine leichte Verschiebung des Ruhepotentials um ca. $170 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ bzw. $250 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ zu positiveren Werten zu beobachten. Eine signifikante Abhängigkeit im Korrosionsverhalten der behandelten Substrate von der Energiedichte ist unter kathodischer Polarisation nicht unmittelbar zu beobachten. Die leichte Abnahme der Stromdichte im kathodischen Bereich gegenüber der unbehandelten Probe deutet auf eine verminderte Wasserstoffentwicklung bei der kathodischen Teilreaktion, bzw. auf eine etwas geringere Aluminiumauflösung im Fall der anodischen Teilreaktion hin. Diese Ergebnisse, sowohl die Verschiebung der Ruhepotentiale als auch die niedrigere Stromdichte unter kathodischer Polarisation weisen auf eine Veränderung der passivierenden Oberflächendeckschicht hin. Entsprechend den RBS- und XPS-Untersuchungen kann dies auf das Phasengemisch zurückgeführt werden, das zum überwiegenden Teil aus Aluminiumoxid, Aluminiumoxynitriden, Aluminiumnitrid und schwach gebundenen Stickstoff (interstitiell) besteht. Eine Glättung der Oberflächen sowie eine ionenstrahlinduzierte Verfeinerung der Mikrostruktur ist in diesem Zusammenhang ebenfalls in Betracht zu ziehen. Unter anodischer Polarisation ist kurz nach Erreichen des Ruhepotentials ein signifikanter Anstieg in der Stromdichte zu erkennen. Dies zeigt, dass Ruhepotential und Durchbruchpotential nahe beieinander liegen und es somit unter der Einwirkung aggressiver Anionen (Cl^-) zur einsetzenden Lochkorrosion im oberflächennahen Bereich der ionenstrahlpulsnitrierten Substrate und anschließend zum stabilen Lochwachstum kommt. Ein Schutz durch die Ausbildung eines Passivbereichs infolge einer homogenen Passivschicht deutet sich dabei nur sehr kurz an, was bei einer ursprünglichen Stickstoffkonzentration von $6 \cdot 10^{17} / \text{cm}^2$ wohl mit der zu geringen implantierten Stickstoffdosis (retained Dosis) von $\sim 3 \cdot 10^{17} / \text{cm}^2$ und der Implantation in die Oxidschicht erklärt werden kann. Zusätzlich können nach dem Versagen der Passivschicht auch ionenstrahlinduzierte Defektstrukturen sowie der Angriff der Elektrolytlösung auf das Aluminiumbulkmaterial entlang von Korngrenzen für das schnelle Einsetzen des Lochkorrosionsverhaltens in Betracht gezogen werden [110]. Hinzu kommt, dass mit zunehmender Tiefe der metallische Aluminiumanteil (vgl. Kapitel 6.2.5) zunimmt und folglich einen Einfluss auf das beobachtete Korrosionsverhalten haben kann. Inwieweit die einzelnen chemischen Phasen bzw. auch die Cu- und Fe – Verunreinigungen auf der Al-

Substratoberfläche den Lochfraß hemmen oder als Initiator für die notwendige Lochkeimbildung fungieren, konnte anhand der durchgeführten Messungen nicht eindeutig geklärt werden. Vielmehr ist davon auszugehen, dass aufgrund einer relativ dünnen Passivschicht und einer inhomogenen Phasenzusammensetzung zunächst eine leichte Verbesserung in der Korrosionsbeständigkeit durch die msec-Ionenstrahlpulsnitrierung für einen kleinen Potentialbereich ($-800 - -500 \text{ mV}_{\text{SCE}}$) zu erwarten ist, der dann bei positiven Potentialen in Lochfraß übergeht.

Im Gegensatz dazu zeigt sich durch die Pulsbestrahlungen der Legierung im nsec-Bereich eine Verbesserung im elektrochemischen Verhalten gegenüber der Lochkorrosion. Wie die Stromdichte-Potential-Messungen in Abbildung 6.26 für die nsec-Pulsbestrahlungen von AlMgSi0,5 zeigen, kann mit zunehmender Energiedichte eine merkliche Verschiebung des Ruhepotentials zu positiveren Werten beobachtet werden. Zudem ist unter anodischer Polarisation mit ansteigender Energiedichte ein kurzer Passivbereich zu beobachten, was sich gegenüber der unbehandelten Referenzprobe in einem weit geringeren Anstieg der Stromdichte bemerkbar macht. Diese Ergebnisse und die etwas verringerte Stromdichte im kathodischen Bereich lassen auf eine glattere und homogen passivierende Oberflächendeckschicht vermuten. Analog zu den Härtemessungen in Abbildung 6.24 ist dieses energiedichteabhängige Korrosionsverhalten auf eine zunehmende Kornverfeinerung (Homogenisierung der Legierungen) der Mikrostruktur zurückzuführen.

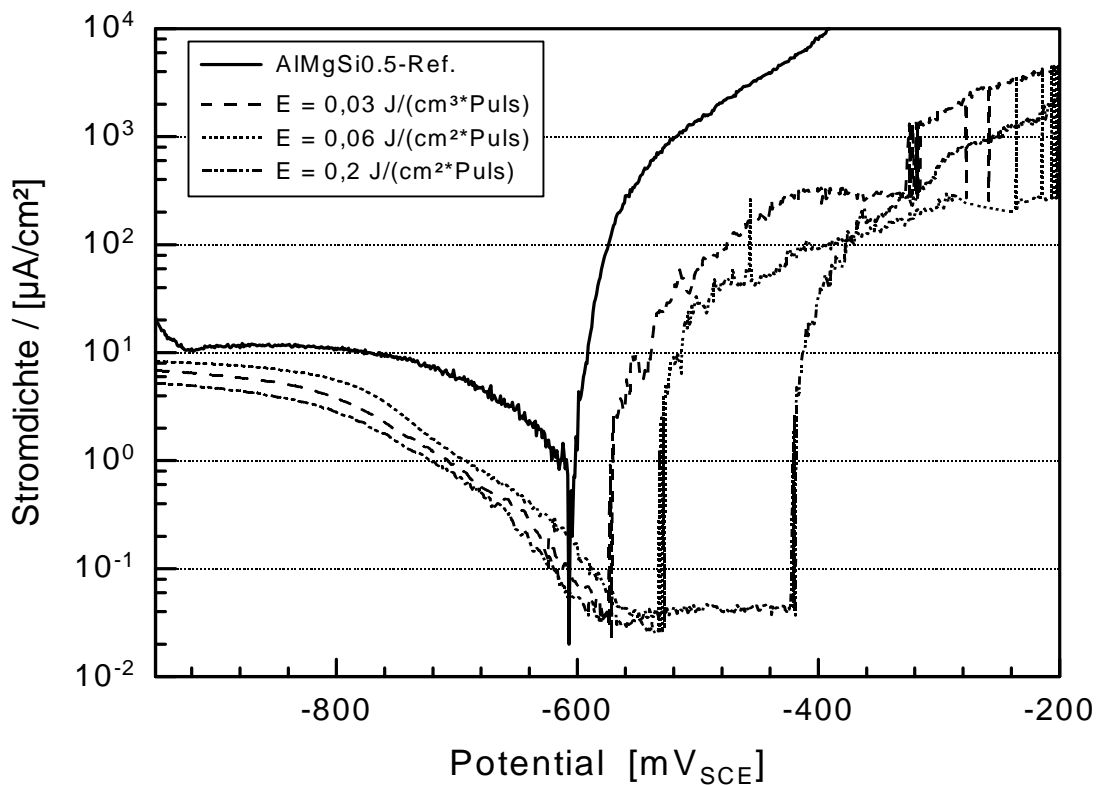


Abbildung 6.26: Stromdichte-Potential-Kurven von AlMgSi0,5 in 0,1 N NaCl-Lösung bei pH 5,6 nach gepulster Ionenstrahlbehandlung im nsec-Bereich als Funktion der Energiedichte ($0,65 \cdot 10^6 \text{ W}/(\text{cm}^2 \cdot \text{Puls})$).

6.2.7.2 Ruhepotential-Zeit Messungen

Exemplarische Ergebnisse der Ruhepotential-Zeit Untersuchungen gepulst bestrahlter Aluminiumsubstrate, zusammengefasst in Abbildung 6.27, liefern weitere interessante Details über den Einfluss der mikrostrukturellen Veränderungen auf das Korrosionsverhalten am Ruhepotential. In den gezeigten Resultaten ist sowohl für die Aluminiumreferenz als auch für die nitrierten Aluminiumproben innerhalb der ersten 2 Stunden die Umordnung oder das Wachsen der Passivschicht zu beobachten, wodurch die Proben ein ca. 50 - 100 mV_{SCE} anodischeres Ruhepotential einnehmen. Diesem Effekt bzw. Vorgang überlagert ist das Durchbrechen der bestehenden Passivschicht aus Aluminiumoxid, Aluminiumnitrid und Aluminiumoxynitriden unter dem Einfluss aggressiver Anionen (Cl⁻).

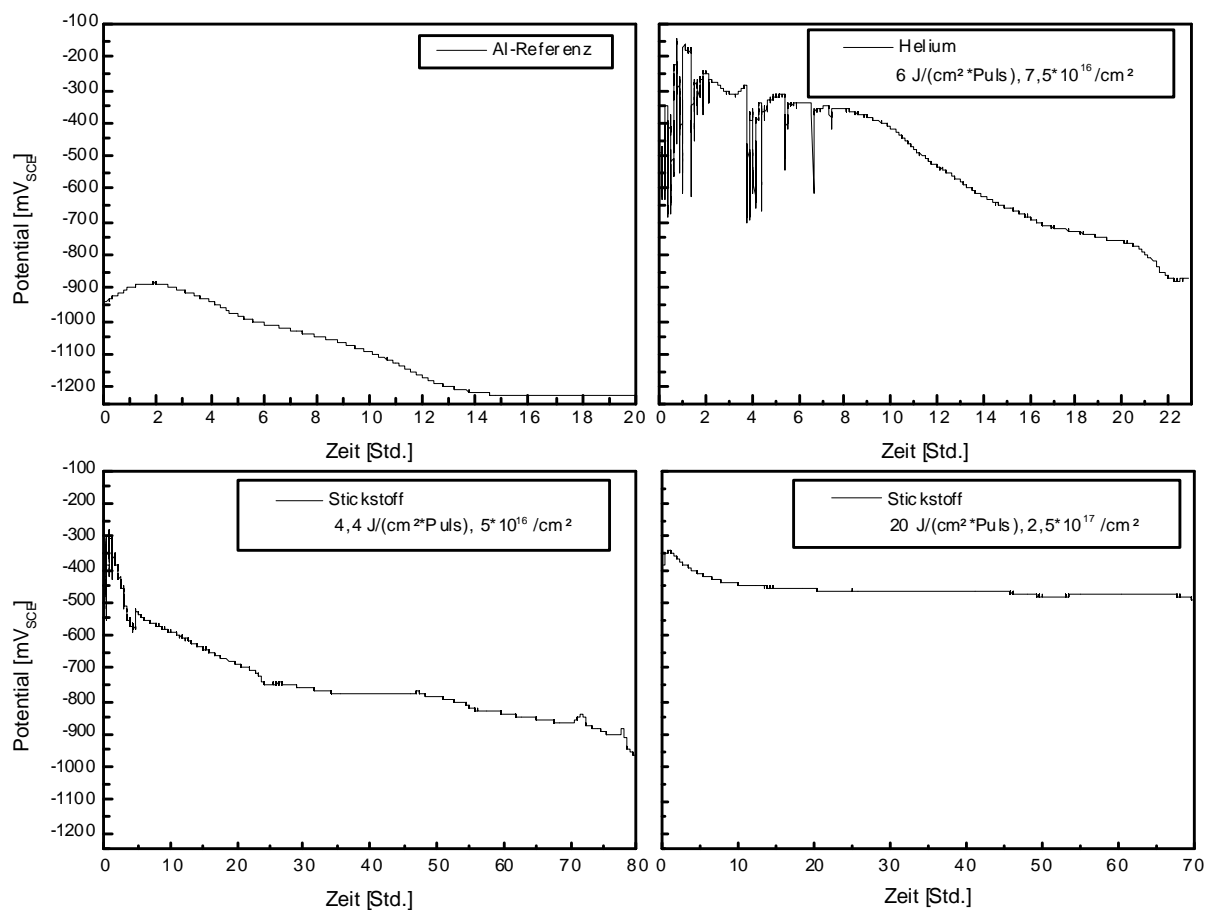


Abbildung 6.27: Ruhepotential-Zeit Messungen gepulst bestrahlter Aluminiumsubstrate als Funktion der Energiedichte in 0,1 N NaCl-Lösung bei pH 5,6.

Ein derartiges Verhalten zeigt sich sowohl nach der Behandlung mit Stickstoff als auch mit gepulsten Heliumionenstrahlen, wobei im letzteren Fall während der ersten 7 Stunden ein starkes Potentialrauschen mit hoher Intensität zu beobachten ist. Dieser Effekt kann unter dem

Einfluss aggressiver Chloridionen auf ein lokales Passivschichtversagen verbunden mit anschließender Repassivierung zurückgeführt werden. Im Fall der unbehandelten Referenz ist nach Erreichen des Ruhepotentialmaximums, bei ca. $-950 \text{ mV}_{\text{SCE}}$, innerhalb von 13 Stunden eine kontinuierliche Abnahme bis auf ein konstantes Ruhepotential von ca. $-1200 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ zu erkennen. Dies deutet auf ein langsames und stetiges Auflösen der Passivschicht unter ständiger Repassivierung hin. Bei der heliumbestrahlten Probe ist nach ca. 7 Stunden ein ähnliches Ruhepotentialverhalten zu beobachten, wobei hier innerhalb von ca. 15 Stunden aber ein kontinuierliches Absinken von ca. $-300 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ auf $-900 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ erfolgt. Dieses Verhalten sowie die anfängliche Verschiebung des Korrosionspotentials in anodischer Richtung bedeutet ein verbessertes Passivierungsverhalten durch eine dickere Oxidschicht und durch eine thermisch bedingte Verfeinerung der oberflächennahen Mikrostruktur hin. Ionenstrahlinduzierte Defektstrukturen können dabei zu dem anfänglich beobachteten kurzfristigen Passivschichtversagen geführt haben. Die ionenstrahlpulsnitrierten Aluminiumsubstrate zeigen dagegen nach Erreichen ihres Ruhepotentialmaximums, das ebenfalls nahe $-300 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ liegt, ein sehr langsames Abfallen des Potentials in kathodischer Richtung, was auf ein allmähliches Durchbrechen der Passivschicht und einen Übergang zur Lochkorrosion hindeutet. Nach ca. 10 - 20 Stunden ist eine weitere Verlangsamung der Potentialdrift zu erkennen. Im Fall der pulsnitrierten Probe ($4,4 \text{ J}/(\text{cm}^2 \cdot \text{Puls})$) ist erst nach ca. 80 Stunden ein Ruhepotential von $-950 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ erreicht, während sich für die $20 \text{ J}/(\text{cm}^2 \cdot \text{Puls})$ -Nitrierung nach 70 Stunden erst ein Ruhepotential von ca. $-500 \text{ mV}_{\text{SCE}}$ einstellt. Eine signifikante Stickstoffkonzentrationsabhängigkeit zeigt sich hierbei nicht. Vielmehr weist das Ruhepotential-Zeit Verhalten der nitrierten Aluminiumsubstraten, mit ansteigender Energiedichte und einer dadurch bedingt stärkeren Aufheizung auf eine zunehmende Verfeinerung der Mikrostruktur bishin zur Oberflächenaufschmelzung hin. Die leichte Abweichung der heliumionenbestrahlten Aluminiumprobe mit $6 \text{ J}/(\text{cm}^2 \cdot \text{Puls})$ kann, obwohl die Energiedichte zur Stickstoffionenpulsbestrahlung mit $4,4 \text{ J}/(\text{cm}^2 \cdot \text{Puls})$ ähnlich ist, auf eine unterschiedliche thermische und mikrostrukturelle Beeinflussung des oberflächennahen Substratbereichs aufgrund der unterschiedlichen Ioneneindringtiefen von Helium- und Stickstoffionen in Aluminium zurückgeführt werden.

Eine direkter Vergleich zwischen den Stromdichte-Potential Messungen und den Ruhepotential-Zeit Untersuchungen ist zwar nicht möglich, da man im letzteren Fall keine Aussagen über die beim jeweiligen Potential auftretenden Korrosionsströme machen kann. Diese Untersuchungen korrespondieren mit den zuvor gemachten Aussagen, dass durch die gepulste Ionenstrahlbehandlung von Aluminium infolge einer verstärkten Passivschichtbildung und thermisch modifizierten Mikrostruktur tendenziell eine Verbesserung im Korrosionsverhalten eintritt.