

4 Experimente und Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Experimente und die Versuchsergebnisse dargestellt. Dabei wird zunächst auf die Probenherstellung eingegangen (Kap.4.1), wobei auch die hier verwendeten Ionenpulsimplantationsanlagen besprochen werden und die Durchführung und Bedeutung der Probenpräparation erläutert wird. Im Anschluss daran werden die Ergebnisse der Probenanalyse vorgestellt und diskutiert (Kap. 4.2).

4.1 Die Probenherstellung

Insgesamt wurden ca. 150 Proben hergestellt, von denen ca. 100 mit Stickstoff und ca. 50 mit Edelgasen bestrahlt wurden sind. Der Herstellungsprozess setzte sich dabei aus zwei Schritten zusammen. Im ersten Herstellungsschritt mussten die Proben für die Versuche präpariert werden. Erst anschließend war in einem zweiten Herstellungsschritt eine sinnvolle Durchführung der Bestrahlung der präparierten Proben möglich (siehe Kapitel 4.1.2). Bei der Besprechung der verwendeten Ionenpulsimplantationsanlagen liegt der Schwerpunkt bei der Anlage, die mit Pulslängen im μs -Bereich arbeitet und die im Rahmen dieser Arbeit am *Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg* aufgebaut worden ist.

4.1.1 Die Probenpräparation

Die Probenpräparation lässt sich in drei Schritten durchführen. Im ersten Schritt wurde der Versuchswerkstoff in 3mm dicke Scheiben mit einem Durchmesser von 20mm geschnitten, die anschließend plangedreht wurden. Um eine Vergleichbarkeit der Ionenbehandlung unter verschiedenen Bestrahlungsparametern sicherzustellen, wurden im zweiten Schritt alle Probenoberflächen vor der Bestrahlung auf Spiegelglanz poliert (**Tabelle 4.1**).

Material	Körnung pro μm	Schleifdauer [min]	Geschwindigkeit [Umdr./min.]	Lösungsmittel
Siliziumkarbid	68	15	300	Wasser
Siliziumkarbid	46	2	300	Wasser
Siliziumkarbid	30	2	300	Wasser
Siliziumkarbid	14	2	300	Wasser
Siliziumkarbid	8	2	300	Wasser
Diamantpaste	6	1	150	Lubricant blue
Diamantpaste	3	1	150	Lubricant blue
Diamantpaste	1	1	150	Lubricant blue

Tabelle 4.1: Die Parameter für den Poliervorgang des verwendeten Versuchsmaterials.

Durch das Schneiden und Polieren wird dem Material durch die dabei auftretenden Schubspannungen Stress induziert, der zur Bildung von Verformungsmartensit führen kann (α' -Martensit, siehe Kapitel 2.1.2). Er ist im Gegensatz zur austenitischen Phase ferromagnetisch, weshalb er sich im Mößbauerspektrum deutlich vom Austenit abhebt (**Bild 4.1, links**). Sein prozentualer Anteil liegt in der oberen Randschicht (bis 300nm Tiefe) bei durchschnittlich 40%. Um den Verformungsmartensit in den austenitischen Grundzustand zu überführen, musste nach der Politur als dritter Schritt eine Probenpräparation erfolgen, die aus einer Wärmebehandlung, bzw. Temperung bestand (**Tabelle 4.2**).

Druck [mbar]	Temperatur [$^{\circ}$ C]	Temperzeit [min]	Aufheizzeit [min]	Abkühlzeit [min]
$3 \cdot 10^{-6}$	830-850	240	30	300

Tabelle 4.2: Parameter des Temperungsprozesses des Versuchswerkstoffs nach der Politur; in der Temperzeit ist weder die Aufheizzeit noch die Abkühlzeit berücksichtigt.

Die Temperung muss bei mindestens 750° C erfolgen, da bei dieser Temperatur der Phasenübergang von Verformungsmartensit zu Austenit beginnt (siehe Kapitel 2.1.2). Da der Verformungsmartensit in austenitischen Stählen eine metastabile Phase bildet, spricht man bei seiner Rücktransformation auch von einem *Ausheilungsprozess*. Die Temperung wird im Vakuum durchgeführt, um eine Oxidation der Proben zu verhindern. Nach der Erwärmung erfolgt eine langsame Abkühlung auf Raumtemperatur, um das System nicht erneut in einen metastabilen Zustand zu überführen. Aus den Mößbaueruntersuchungen geht hervor, dass der Versuchswerkstoff nach der durchgeführten Temperung in seiner ursprünglichen austenitischen Phase (γ -Austenit) vorliegt und keine nennenswerten martensitischen Anteile mehr enthält (**Bild 4.1, Tabelle 4.3**). Die getemperten Proben nach der Politur sind die in dieser Arbeit verwendeten Referenzproben.

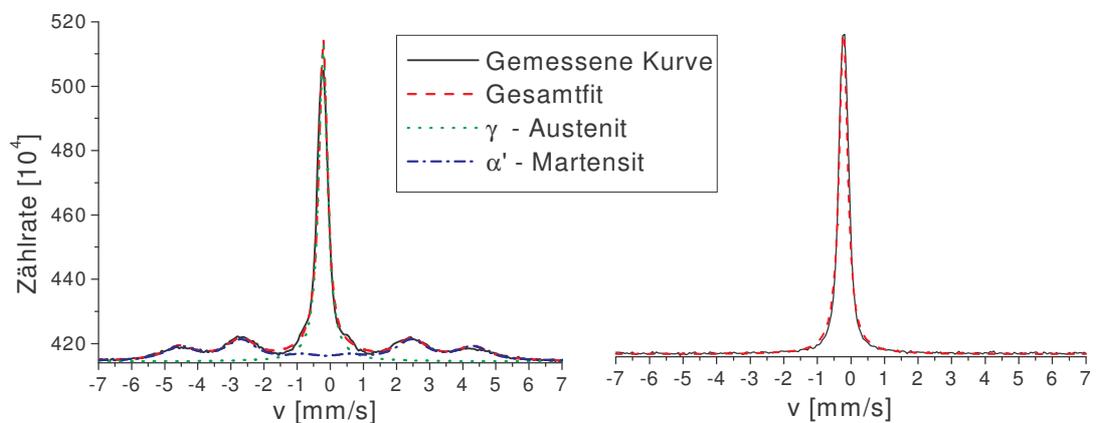


Bild 4.1: Mößbauerspektren der unbestrahlten Proben. **Linkes Bild:** Nach der Politur und vor der Temperung. **Rechtes Bild:** Nach der Temperung; das Spektrum enthält keine Phasen mit Hyperfeinfeldaufspaltungen mehr und ist somit frei von magnetischen Anteilen.

Phase	IS [mm/sec]	QA [mm/sec]	HF [Tesla]	Anteil in unget. Ref. [%]	Anteil in get. Ref. [%]
α' -Martensit	-0.01	0.008	25.8	40	0
γ -Austenit	-0.11	0	0	60	100

Tabelle 4.3: Ergebnisse der Mößbaueruntersuchungen der getemperten und ungetemperten Proben mit IS: Isomerieshift, QA: Quadrupolaufspaltung, HF: Hyperfeinfeldaufspaltung.

4.1.2 Verwendete Ionenpulsimplantationsanlagen

Bei der Herstellung der Proben wurden drei verschiedene Ionenpulsimplantationsanlagen verwendet, die sich hinsichtlich ihrer einstellbaren Strahlbedingungen stark unterscheiden:

- *UH-Pulser* (Universität Heidelberg)
- *GSID-Pulser* (Gesellschaft für Schwerionenforschung in Darmstadt)
- *IPMG-Pulser* (Institut für Plasmaphysik in München-Garching)

Die bei den einzelnen Pulsern gegebenen Strahlbedingungen sind in **Tabelle 4.4** zusammengefasst. Das genaue Strahlprogramm für die durchgeführten Stickstoff- und Edelgasimplantationen befindet sich in Anhang A.

Strahlbedingungen	UH-Pulser	GSID-Pulser	IPMG-Pulser
Arbeitsgas	N, Ne, Ar	N, Ne, Ar	He, N
Extraktionsspannung U [kV]	7-15	10-25	50
Stromdichten J [mA/cm ²]	0.5-2	4-12	20-80
Pulslänge t [ms]	0.01	1-25	1-100
Pulsabstand t _p [ms]	0.5-2	9-975	10-150
Pulsfrequenz ν [Hz]	500-2000	1-100	9-91
Gesamtdosis D [Ionen/cm ²]	$4 \cdot 10^{16} - 2 \cdot 10^{17}$	$6 \cdot 10^{16} - 5 \cdot 10^{18}$	$6 \cdot 10^{14} - 1 \cdot 10^{18}$
Gesamtanzahl der Pulse N	$340-5400 \cdot 10^3$	300-45000	1-1125
Gesamtbestrahlungsdauer t _G [min]	5-180	0.5-60	0.005-0.5
Energiedichte pro Puls EP [J/cm ²]	$5-30 \cdot 10^{-5}$	0.1-7.5	1.2-220
Leistungsdichte pro Puls PP [W/cm ²]	5-30	14-300	1000-4000
Durchschnittl. Leistungsdichte P [W/cm ²]	0.05-0.3	0.7-30	109-2000
Probendurchschnittstemperatur T [°C]	50-250	150-700	250-1600
Arbeitsdruck in Vakuumkammer [mbar]	$1-3 \cdot 10^{-5}$	$1-3 \cdot 10^{-5}$	$3-6 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 4.4: Übersicht über die gegebenen Strahlbedingungen.

Die wesentlichen Unterschiede der einzelnen Pulser liegen in den verschiedenen Pulsdauern, Extraktionsspannungen und Ionenstromdichten, aus denen sich die Energie- und Leistungsdichten berechnen. Der HU-Pulser hebt sich von den beiden anderen Pulsern durch seine relativ kurze Pulslänge von 10 μ s ab, die nicht variiert werden kann. Aufgrund dieser niedrigen Pulslänge werden wesentlich höhere Pulsanzahlen, Pulsfrequenzen und Bestrahlungszeiten benötigt, um eine genügend hohe Gesamtdosis zu erzielen. Dennoch

liegen die maximalen Gesamtdosen beim UH-Pulser aus technischen Gründen (siehe Kapitel 3.3.1) mit $2 \cdot 10^{17}$ Ionen/cm² deutlich unter denen der beiden anderen Pulser. Die maximalen Extraktionsspannungen und Ionenstromdichten sind beim UH-Pulser mit 15kV und 2mA/cm² ebenfalls am geringsten und beim IPMG-Pulser mit 50kV bzw. 80mA/cm² am höchsten. Die eingesetzten Arbeitsgase sind beim UH- und GSID-Pulser gleich und unterscheiden sich nur beim IPMG-Pulser, wo neben Stickstoff statt Neon und Argon das Edelgas Helium eingesetzt wurde.

Aus der niedrigen Pulslänge resultieren beim HU-Pulser auch die geringen maximalen Energiedichten pro Puls, die bei $3 \cdot 10^{-4}$ J/cm² liegen und daher keine Aufschmelzungserscheinungen erwarten lassen. Bei den *GSID-* und *IPMG-Pulsern*, die mit ms-Pulsen arbeiten, liegen die maximal erreichbaren Energiedichten pro Puls mit 7.5 J/cm² bzw. 220 J/cm² hingegen um einige Größenordnungen höher, so dass Aufschmelzungserscheinungen lokaler Art und signifikante Modifikationen der Mikrostruktur der Randschicht wahrscheinlicher werden (siehe Kapitel 2.3). Die maximalen durchschnittlichen Leistungsdichten liegen bei dem IPMG-Pulser mit 2000 W/cm² ebenfalls deutlich höher als beim UH- und GSID-Pulser (0.3 W/cm², bzw. 30 W/cm²), weshalb es bei diesen Proben am ehesten zu totalen Aufschmelzungen kommen kann.

Um mit gepulsten Ionenstrahlen arbeiten zu können, kann z.B. eine Ionenimplantationsanlage, die mit kontinuierlichen Ionenstrahlen arbeitet, modifiziert werden. Dafür stehen grundsätzlich zwei Möglichkeiten zur Verfügung. Die erste Möglichkeit besteht darin, das Plasma bei konstant anliegender Extraktionsspannung zu pulsen. Dabei wird das Plasma in regelmäßigen Abständen gezündet (Pulsfrequenz f), einen bestimmten Zeitraum brennen gelassen (Pulslänge t) und dann für eine gewisse Zeit abgeschaltet (Pulsabstand t_A). Der Vorteil dieser Methode liegt in dem relativ geringen technischen Aufwand, allerdings sind ihre Möglichkeiten durch die Trägheit des Plasmas begrenzt. An diesem Nachteil setzt die zweite Technik an, bei der die Extraktionsspannung bei kontinuierlich brennendem Plasma gepulst wird. Der Nachteil dieser Methode besteht in dem relativ hohen technischen Aufwand, um eine rechteckige Pulsform von einigen kV bei kurzen Pulslängen zu erzeugen. Weitere Schwierigkeiten ergeben sich durch die Induzierung von hohen induktiven Widerständen, wodurch die übrige Elektronik der Anlage stark gestört werden kann.

4.1.2.1 Pulsbestrahlung mit μ s-Pulsen

Die Experimente mit Pulslängen im μ s-Bereich wurden am *Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg, Abteilung Radiochemie*, durchgeführt. Dort steht eine *IBAD*-Anlage (*Ion Beam Assisted Deposition*) zur Verfügung, die als *ALLIGATOR* (*Anlagenlösung zur ionenstrahlgestützten Abscheidung auf Targets, Oberflächen und Randschichten*) bezeichnet wird. Der ALLIGATOR ist prinzipiell wie eine

Ionenpulsimplantationsanlage aufgebaut, wie sie in Kapitel 3.1 beschrieben ist. Seine Besonderheit liegt in der relativ großen Vakuumkammer, die ein Volumen von ca. 1m^3 hat. Neben dem Substrat befinden sich in der Vakuumkammer noch zwei Elektronenstrahlverdampfer, mit denen während der Ionenimplantation gleichzeitig Materialien verdampft und auf das zu behandelnde Substrat abgeschieden werden können (IBAD-Verfahren).

Die verwendete Ionenquelle vom Typ *MUCIS* (Multi Cusp Ion Source) /Klos 96, Kell 88/ kann Ströme von bis zu einigen mA/cm^2 liefern. Die Höhe der Ionenstromdichte hängt von dem Extraktionssystem, der Leistung der Hochspannungsquelle und den verwendeten Arbeitsgasen ab. Die *MUCIS* ist als *Mittelenergieionenquelle* für Extraktionsspannungen von 2-50keV ausgelegt. Sie ist eine *Heißkathodenquelle*, d.h. das Plasma wird in ihr über die Beschleunigung von thermisch emittierten Elektronen erzeugt. Es können dazu bis zu 8 Filamente in der Ionenquelle eingebaut werden, die mit dem sogenannten *Kathoden-* oder *Filamentstrom* von ca. 20-30A pro Filament erhitzt werden. Die Filamente sind vom Rest der Ionenquelle isoliert, so dass zwischen ihnen und den Edelstahlwänden der Ionenquelle eine Potentialdifferenz angelegt werden kann. Sie wird als *Anodenspannung* bezeichnet und beträgt typischerweise 50-150V. Die thermisch emittierten Elektronen werden dadurch in Richtung der Ionenquelle beschleunigt und können durch Stoßprozesse und Stoßkaskaden ein zuvor eingelassenes Gas ionisieren und ein Plasma zünden. Dadurch fließt der sogenannte *Anoden-* oder *Plasmastrom*, der bei der *MUCIS* typischerweise in der Größenordnung von einigen Ampere liegt. Für die Erzeugung des Plasmas in der Ionenquelle steht ein Entladungsraum von ca. 6000cm^3 (6 Liter) zur Verfügung. Die Ionenquelle muss während ihres Betriebs sehr gut gekühlt werden, da sich die an ihr befestigten Permanentmagnete aus *Kobalt-Samarium* nicht auf mehr als 80°C erhitzen dürfen. Diese Magnete schließen das Plasma ein und sorgen für das Elektronenkonfinement.

Um mit der *MUCIS* im Pulsbetrieb arbeiten zu können, wurde statt einer kontinuierlichen Extraktionsspannung eine gepulste Hochspannungsquelle verwendet, die am *Institut für Lasertechnik der Fraunhofergesellschaft* (Aachen) entwickelt worden ist (**Bild 4.2**). Im Inneren des Pulsers befindet sich ein Aluminiumbehälter, der mit Silikonöl als Isoliermittel gefüllt ist. In ihm lagern 8 Spulen zur Erzeugung der Hochspannungspulse. Der Hochspannungspulser liefert eine maximale durchschnittliche Leistung von 2kW bei einer maximalen Pulsspannung von 25kV und einem maximalen Pulsstrom von 8A. Der hohe Strom ist notwendig, um das Plasma schnell aufzuladen und hohe Stromdichten von einigen mA/cm^2 zu erzielen. Es werden 5-10fach höhere Ionenstromdichten als bei Verwendung der kontinuierlichen Hochspannungsquelle erreicht. Da die Pulslänge $10\mu\text{s}$ beträgt, kann bei Maximalleistung mit einer Frequenz von maximal 5000Hz gearbeitet werden. Der Hochspannungspulser kann positive (+), negative (-) und alternierend positive und negative (alt.) Hochspannungspulse liefern, wobei die Form der Spannungspulse gaußförmig ist. Die Frequenz wird durch ein TL-Signal (5V-Rechteckspannung) gesteuert, das durch einen externen Frequenzgenerator geliefert wird. Es können Spannungen von mindestens 7kV und höchstens 25kV eingestellt werden.

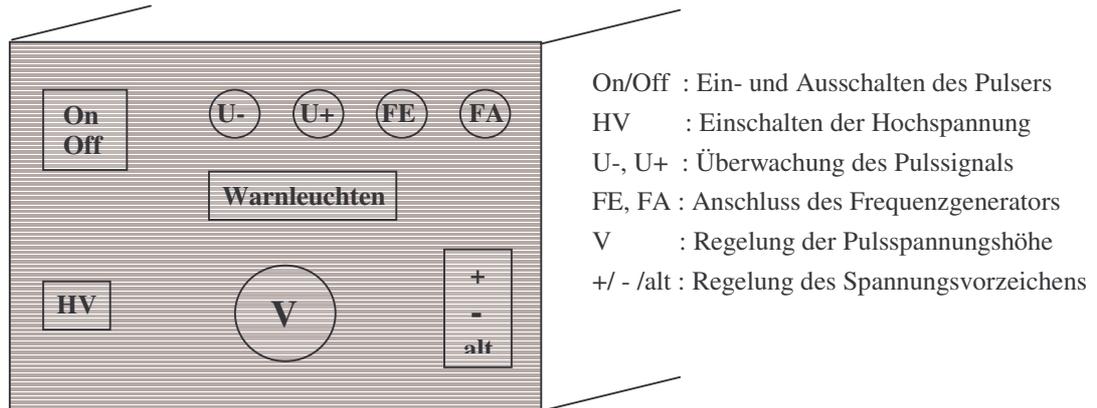


Bild 4.2: Skizze der Vorderseite des Hochspannungspulsers (Abmessungen 60*65*90cm). Die HV-Taste dient als zusätzlicher Schutz und muss im Pulsbetrieb eingeschaltet werden. Die Warnleuchten zeigen u.a. eine Überhitzung und Spannungsspitzen an. An der Rückseite des Pulsers befinden sich der Ausgang für die Hochspannungspulse, die Erdung des Pulsers, sowie die Anschlüsse für die Wasserkühlung.

Um die Ionen aus der Ionenquelle zu extrahieren, wird der Hochspannungspulser an den Filamenten angeschlossen, wodurch das Plasma und die gesamte Ionenquelle mit-samt ihrer angeschlossenen Elektronik ebenfalls auf hohes Potential gelegt werden (**Bild 4.3**).

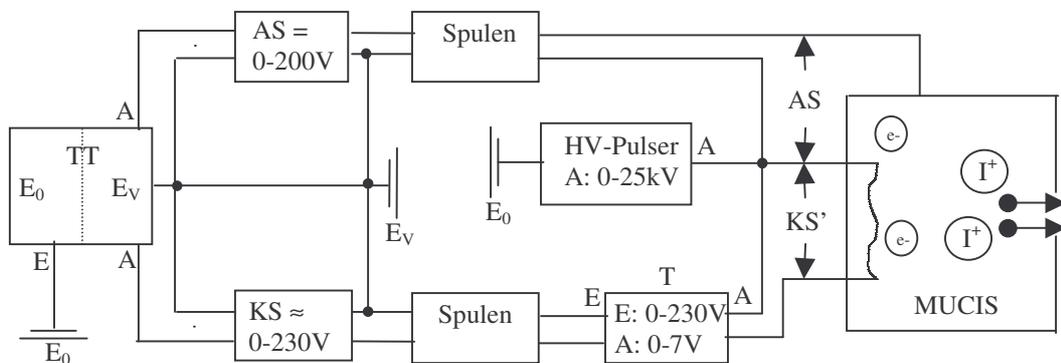


Bild 4.3: Aufbau der Ionenpulsimplantationsanlage in Heidelberg mit AS: Anodenspannung, KS und KS': Kathodenspannung vor und nach dem Transformator (T); E₀: Erdpotential, E_v: Virtuelles Nullpotential, E: Eingang, A: Ausgang, TT: Trenntransformator.

Die direkt mit der MUCIS verbundenen elektronischen Geräte umfassen im Normalbetrieb neben den Netzgeräten der MUCIS auch noch die Gasflusskontrolleinheit, die hier der Einfachheit halber von der Ionenquelle getrennt und durch ein Handventil ersetzt wurde. Die Netzgeräte sind ursprünglich für die Verwendung einer konstanten Hochspannung konstruiert worden. Um sie gegen die hohen induktiven Widerstände und Ströme

zu schützen, die bei Verwendung von Hochspannungspulsen auftreten, wurden hochinduktive Spulen konstruiert und zwischen die Netzgeräte und der Ionenquelle gelegt. Daher musste der Kathodenstrom, der beim Betrieb von 4 Filamenten bei ca. 120A liegt, auf Ströme von einigen Ampere transformiert werden. Ein weiterer Zweck der Spulen liegt darin, dass die vom Hochspannungspulser zur Verfügung gestellte Ladungsmenge nicht dazu verbraucht wird, die hochkapazitiven Netzgeräte aufzuladen. Dies würde zu einer Begrenzung der maximalen Ionenstromdichten führen.

Die Spulen wurden unter der Vorgabe konstruiert, dass sie für Hochspannungspulse von bis zu 15kV überschlagssicher sind. Weiterhin sollte der Strom, der durch sie hindurch auf die Netzgeräte abfließt, nicht höher als 100mA betragen. Außerdem wurde der Leistungsabfall pro Spule bei einem Strom von 10A auf maximal 20W festgelegt, um die Spulen nicht zusätzlich kühlen zu müssen. Aufgrund der hohen Spannungen und der großen benötigten Induktivitäten wurden mehrere Spulen in Reihe gelegt und zu je einem Spulensystem für die Anoden- und Kathodenspannungsversorgung zusammengefasst. Dabei müssen die einzelnen Spulen großzügig ausgelegt werden, da das Durchbrennen einer Spule zu einer Kettenreaktion führen kann. Es war weiterhin zu berücksichtigen, dass die Kathodenspannung mit Netzspannung betrieben wird, die aufgrund ihrer Frequenz von 50Hz ebenfalls induktive Widerstände in den Spulen erzeugt. Um das zu verhindern wurden die Spulen gleichstromkompensiert gewickelt, d.h. pro Spulenwindung wurden für den Zu- und Abfluss der Netzspannungen zwei Drähte aufgebracht. Die gesamten Kenndaten der konstruierten Spulen ist in **Tabelle 4.5** zusammengefasst.

Anzahl der Spulen pro Spulensystem	5
Gesamtinduktivität pro Spulensystem	400mH (5*80mH)
Spannungsabfall pro Spule	3kV
Maximaler Leistungsabfall pro Spule bei 10A	20W
Verwendeter Draht	Doppelt isolierter Kupferlackdraht, $U_1=100V$
Isolierung zwischen zwei Schichten	Isolierfolien, $U_1=1000kV$
Windungszahl pro Spule	120
Windungsquerschnitt der Spulenkörper	2500mm ² (Höhe=3cm, Länge=9cm)
Querschnitt des Kupferdrahtes	8mm ²
Spezifischer Widerstand des Kupferdrahtes	$1.7 \cdot 10^{-8} \Omega m$
Anzahl der Ferritkerne pro Spule	2
Induktivität des Ferritkerns (Al-Wert)	5400nH
Dicke und Breite der U-Ferritkerne	3cm*3cm

Tabelle 4.5: Kenndaten der eingesetzten Spulen mit U_1 : garantierte Durchschlagssicherheit. Der relativ große Querschnitt des Kupferdrahtes wird aufgrund der hohen Ströme und des geringen vorgegeben Leistungsabfalls pro Spule benötigt.

Um eine möglichst hohe Induktivität zu erzielen, wurden zwei U-förmige Ferritkerne je Spule verwendet, die im magnetischen Kontakt miteinander stehen müssen, um das Magnetfeld in ihnen einzufangen. Sie werden elektrisch mit einer Spulenwindung der

äußeren Lage verbunden, um sie auf das Hochspannungspotential zu bringen und Überschlüsse zwischen ihnen und den Spulenwindungen zu verhindern. Als Material wurde Ferrit verwendet, obwohl Ferritkerne eine geringere Induktivität als Eisenkerne aufweisen. Dies liegt an den sehr steilen Flanken der hier verwendeten Hochspannungspulse (7-25kV in 2 μ s), die eine sehr kurze Reaktionszeit und einen schnellen Aufbau der Induktivität erfordern, was mit Eisenkerne nicht zu erreichen ist.

Zum Schutz wurden die Spulen in ein geschlossenes Plexiglasregal mit einer Dicke von 1cm gestellt, was gemeinsam mit dem Trenntransformator und den Netzgeräten in einen Faradaykäfig untergebracht wurde. Der Trenntransformator sorgt dafür, dass die Restpulse, die nicht durch die Spulen abgefangen werden, von der Gebäudespannung ferngehalten werden. Die Geräte im Faradaykäfig liegen daher auf einem *flutenden Nullpotential*, das auch als *virtuelles Nullpotential* bezeichnet wird und sich vom Nullpotential außerhalb des Faradaykäfigs unterscheidet.

Das hier verwendete Extraktionssystem am Ausgang der Ionenquelle bestand aus einer einfachen Blende mit einem Loch von 4.2 cm Durchmesser. Dies wird als *1-Loch-Apertur* bezeichnet. Sie liegt auf Erdpotential, so dass die Ionen in ihre Richtung beschleunigt werden und durch das Loch aus der Quelle austreten und auf das Substrat treffen. Der große Durchmesser der verwendeten Ein-Loch-Apertur hat eine starke Streuung der Ionen nach dem Austritt zur Folge, weshalb die Substrate in kurzer Entfernung hinter der Extraktion (maximal 10 cm) befestigt wurden. Ein vorhandenes *ACCEL-DECCEL-Extraktionssystem* mit einer *Mehr-Loch-Apertur*, bestehend aus einer Erd-, Zwischen- und Auslass-elektrode, konnte hier nicht verwendet werden, da es nur bei kontinuierlichen, stabilen Ionenstrahlen und einem Plasma im quasi thermischen Gleichgewicht zweckmäßig ist, um die Ionenstromdichte zu optimieren.

Die Ionenstromdichte wurde mit einem wassergekühlten Faradaycup gemessen. Vom Faradaycup wurde der Ionenstrom über einen hochohmigen Widerstand (100k Ω) abgeleitet und auf einem Oszillator dargestellt. Die gesamte Messelektronik muss gut gegen elektromagnetische Störungen abgeschirmt sein, die durch die leistungsstarken Hochspannungspulse hervorgerufen werden.

Die Temperaturmessungen der Proben erfolgte über ein Thermoelement, das während der Bestrahlung an der Rückseite der Proben befestigt war. Dadurch ist die durchschnittliche Gesamterwärmung der Proben messbar. Sie beträgt bei den hier durchgeführten Versuchen 50-250 $^{\circ}$ C. Eine Kühlung der Proben fand nicht statt. Die Temperatur während eines Pulses innerhalb der oberen Randschicht des Substrats konnte auf diese Art nicht gemessen werden. Sie muss daher mit entsprechenden mathematischen Näherungsformeln abgeschätzt werden (siehe Kapitel 2.3).

4.1.2.2 Pulsbestrahlung mit ms-Pulsen

Die Proben mit ms-Pulslängen wurden an der GSI in Darmstadt und am Institut für Plasmaphysik in München-Garching hergestellt.

(a) GSID-Pulser

Die Ionenpulsimplantationsanlage an der GSI in Darmstadt ist ein *Hochstromionenquellenteststand* (HSST), der sowohl für den Dauer- als auch den Pulsbetrieb ausgelegt ist /Klos 96/. Wie beim UH-Pulser wurde er mit einer MUCIS-Ionenquelle betrieben, wobei hier das Plasma gepulst wurde. Dazu wurde an die MUCIS eine rechteckige Anodenspannung angelegt, deren Spannungshöhen bei 120-170V lagen. Da die Zeitspanne für den Aufbau des Plasmas ca. 0.5ms beträgt, können kürzere Pulslängen nicht realisiert werden. Der Ionenstrom wurde mit einem Faradaycup gemessen, an dessen Schirmelektrode eine Gegenspannung von -250V zur Unterdrückung der Sekundärelektronenemission angelegt wurde. Eine Strahlanalyse zeigte, dass die Zusammensetzung des Ionenstrahls aus ca. 80% N^+ -Ionen und zu 20% aus N_2^{2+} - und N_2^+ -Ionen bestand. Von dieser Zusammensetzung kann man auch bei den Versuchen am UH-Pulser ausgehen, da dort mit der baugleichen Ionenquelle gearbeitet wurde. Mit einem Oszillator wurde der Ionenstrom dargestellt und zeigte einen annähernd rechteckförmigen Verlauf. Der Probenhalter wurde in ca. 20cm hinter dem Extraktionssystem angebracht, um eine möglichst hohe Stromdichte zu erzielen. Die Temperatur der Proben wurde wieder mit einem Thermoelement gemessen und betrug zwischen 150-700⁰C. Eine Kühlung der Proben fand nicht statt.

(b) IPMG-Pulser

Der IPMG-Pulser unterscheidet sich vom GSID-Pulser insbesondere durch seine hohen Stromdichten, die bis zu 80mA/cm² betragen. Er ist im Rahmen der Plasmafusionsforschung entwickelt worden und wird mit einer *RF-Ionenquelle* (Radio-Frequency) betrieben /Krau 00/. Die Proben werden auch hier nur einige Zentimeter von der Ionenquelle entfernt angebracht und befinden sich ähnlich zu den Experimenten am GSID-Pulser auf einem Drehteller aus Kupfer. Als Probenkühlung wurde Druckluft verwendet, die allerdings aufgrund der insgesamt mäßigen Wärmeableitung nicht ausreichte, die Proben gegen starke totale Erwärmungen und Aufschmelzungen zu schützen. Die Einstellung der Ionenstromdichte erfolgte über die Messung der Leistungsdichte durch ein Kalorimeter. Die Pulsform wurde auf einem Oszillator dargestellt und zeigte wie bei Verwendung des GSID-Pulsers einen annähernd rechteckigförmigen Verlauf. Die experimentellen Einrichtungen zur Durchführung einer Strahlanalyse standen nicht zur Verfügung, so dass bezüglich der Strahlzusammensetzung und des Ladungsspektrums keine Aussagen getroffen werden können.

4.2 Ergebnisse und Diskussion der Bestrahlungen und Analysen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Probenanalyse vorgestellt und diskutiert. Zu Beginn erfolgt die Analyse der Topographie und Morphologie der bestrahlten Proben, sowie der aufgetretenen Strahlungseffekte (Kapitel 4.2.1). Im Anschluss folgen die Ergebnisse aus der Element- und Phasenanalyse (Kapitel 4.2.2, 4.2.3). Abschließend werden dann die mechanischen und chemischen Eigenschaften besprochen und auf Grundlage der vorher gewonnenen Ergebnisse diskutiert (Kapitel 4.2.4).

4.2.1 Topographie und Morphologie

Die Untersuchung der Oberflächentopographie wurde mit einem Rasterelektronen- und einem Rasterkraftmikroskop (REM und AFM, siehe Kapitel 3.1) an der Partneruniversität *UFGRS* (*Universidade Federal do Rio Grand de Sul*) in *Porto Alegre* durchgeführt. Für die AFM-Aufnahmen wurde ein SPM (*Scanning Probe Microscope*) des Typs *Nanoscope IIIa* der Firma *Digital Instruments* verwendet und für die REM-Aufnahmen ein Gerät vom Typ *JSM5800* der Firma *Jeol* (Japan). Beim SEM sind Elektronenenergien von 0.3-30keV einstellbar und Vergrößerungen von 18-300.000-fach möglich. Bei den hier durchgeführten Experimenten wurde mit 20keV und 500-20.000-facher Vergrößerung gearbeitet, wodurch Strukturen von $<1\mu\text{m}$ aufgelöst werden konnten. Für die Untersuchung der Probenmorphologie wurden Querschliffe angefertigt, die im Anschluss mit einem Lichtmikroskop untersucht wurden, das am *Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg* zur Verfügung steht. Es waren dort Vergrößerungen von bis zu 800-fach möglich.

Um die große Menge der Proben überschaubarer zu machen, wurden sie zunächst anhand der beobachtbaren Strahlungseffekte in drei Kategorien eingeteilt. Dabei wird nach der Intensität der Strahlungseffekte vorgegangen. Die erste Kategorie besteht demnach aus Proben mit kaum sichtbaren Strahlungseffekten (*Kategorie I*), die zweite Kategorie aus Proben mit gut erkennbaren Modifikationen der Oberflächentopographie in Form von Aufrauungen und Versetzungen (*Kategorie II*) und die dritte Kategorie aus Proben mit Aufschmelzungserscheinungen lokaler und totaler Art (*Kategorie III*). Während es zwischen der Kategorie II und Kategorie III keine Abgrenzungsschwierigkeiten gibt, ist der Übergang von Kategorie I zu Kategorie II fließend. Als Abgrenzungskriterium wurde daher die mittlere Rauigkeit zugrunde gelegt, die mit dem Rasterkraftmikroskop gemessen wurde. Die mittlere Rauigkeit ergibt sich aus der Summe der Abweichungen von der mittleren Höhe der Probe dividiert durch die Anzahl der erfassten Datenpunkte. Proben, die eine mittlere Rauigkeit von $R < 60\text{nm}$ aufwiesen, wurden in die Kategorie I eingeteilt (**Tabelle 4.6**). Die getemperten Referenzen weisen Rauigkeiten von $R = 20\text{-}30\text{nm}$ auf. Das gesamte Ergebnis der Einteilung der Proben in die drei Kategorien ist in *Anhang B* dargestellt.

Bei einem Vergleich der Proben mit lokalen Aufschmelzungen und Versetzungen fällt auf, dass die mittleren Rauigkeiten bei den lokal aufgeschmolzenen Proben etwas niedriger liegen (siehe Tabelle 4.6). Die Bildung von lokalen Aufschmelzungen trägt also offenbar zu einer leichten Glättung von Proben mit hohen Strahlungsschäden, bzw. hohen mittleren Rauigkeiten bei. Ein ähnlicher Effekt wird auch bei Verwendung von Pulsen mit sehr hohen Leistungsdichten (PP=5-500kW) beobachtet, bei denen die Glättungseffekte noch etwas stärker ausfallen, was auf Aufschmelzungen und/oder einem hohen Sputteffekt zurückgeführt wird.

Kategorie	R [nm]	S [nm]	H [nm]
I. Kaum sichtbare Effekte	30-60	9-14	120-210
II. Gut erkennbare Modifikationen	60-750	20-400	350-1500
III. Aufschmelzungen			
- Lokale Aufschmelzung	310-600	90-220	800-1300
-----	-----	-----	-----
- Totale Aufschmelzungen	µm-mm	µm-mm	µm-mm

Tabelle 4.6: Die Rauigkeiten der verschiedenen Kategorien, mit R: Mittlere Rauigkeit, S: Standardabweichung, H: Maximaler Höhenunterschied. Die mittleren Rauigkeiten der Proben mit totalen Aufschmelzungen liegen im µm-mm Bereich.

Nach dieser Kategorisierung können nun die Strahlungsbedingungen ermittelt werden, die zu den verschiedenen Effekten der Oberflächenmodifikationen führen. Es stellte sich heraus, dass das Auftreten der verschiedenen Strahlungseffekte im wesentlichen von den verwendeten Dosen, bzw. der Pulsanzahl, und den Energie- und Leistungsdichten der Ionenpulse abhängt. Dabei ist zu beachten, dass diese Parameter nicht unabhängig voneinander sind. Weiterhin variieren die Strahlungsbedingungen stark mit der Ionenart, so dass es sinnvoll ist, jedes Arbeitsgas getrennt zu behandeln. (**Tabellen 4.7, 4.8, 4.9**).

Kategorie	Strahlbedingungen
I. Kaum sichtbare Effekte	Dosis < $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$
II. Gut erkennbare Modifikationen	Dosis > $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$
III. Aufschmelzungen	
- Lokale Aufschmelzung	PP > 2000W/cm ² , P > 400W/cm ² , EP > 4J/cm ²
-----	-----
- Totale Aufschmelzung	PP > 2000W/cm ² , P > 1500W/cm ² , EP > 40J/cm ²

Tabelle 4.7: Strahlungsbedingungen für die Kategorien bei Verwendung von Stickstoff als Arbeitsgas. Die Kategorie I umfasst in erster Linie Proben, die mit dem UH- und GSID-Pulser hergestellt wurden. In der Kategorie II befinden sich Proben aller Pulser und in der Kategorie III ausschließlich Proben, die mit dem IPMG-Pulser hergestellt wurden.

Kategorie	Strahlbedingungen
I. Kaum sichtbare Effekte	Dosis $1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2}$
II. Gut erkennbare Modifikationen	Dosis >math>1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2}</math>
III. Lokale Aufschmelzungen	PP >math>60 \text{W/cm}^2</math>, P >math>3 \text{W/cm}^2</math>, EP >math>0.6 \text{J/cm}^2</math>

Tabelle 4.8: Strahlungsbedingungen für die Kategorien bei Verwendung von Neon als Arbeitsgas. Die Kategorie I umfasst nur Proben, die mit dem UH-Pulser hergestellt wurden und die Kategorie III nur Proben, die mit dem GSID-Pulser hergestellt wurden.

Kategorie	Strahlbedingungen
I. Kaum sichtbare Effekte	?
II. Gut erkennbare Modifikationen	Dosis >math>4 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2}</math>
III. Lokale Aufschmelzung	PP >math>40 \text{W/cm}^2</math>, P >math>1 \text{W/cm}^2</math>, EP >math>0.2 \text{J/cm}^2</math>

Tabelle 4.9: Strahlungsbedingungen für die Kategorien bei Verwendung von Argon als Arbeitsgas. Die Kategorie I ist leer, die Kategorie II umfasst alle Proben, die mit dem UH-Pulser hergestellt worden sind und die Kategorie III ausschließlich Proben, die mit dem GSID-Pulser hergestellt worden sind.

4.2.1.1 Aufrauungen und Versetzungen

Bei Betrachtung der Ergebnisse für die nitrierten Proben erkennt man, dass bei Verwendung von niedrigen Dosen $D \leq 2 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2}$ kaum sichtbare Modifikationen der Oberfläche zu erkennen sind (**Bild 4.4**).

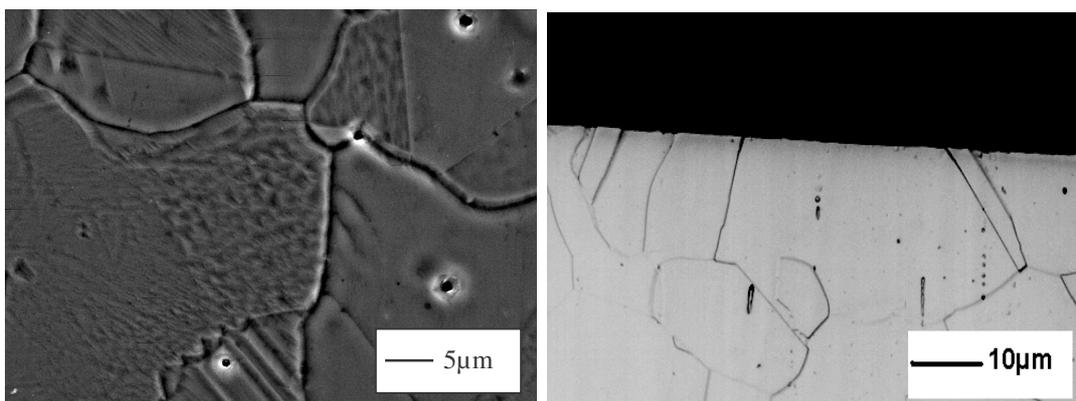


Bild 4.4: Aufnahmen einer Probe (HN02) ohne sichtbare Modifikationen (Kategorie I). **Linkes Bild:** SEM-Aufnahme (2000-fache Vergrößerung). **Rechtes Bild:** Lichtmikroskopische Aufnahme eines Querschliffs (500-fache Vergrößerung). Man erkennt im Querschliff eine glatte Oberfläche, wie auch bei der Referenz.

In dieser Gruppe befinden sich die überwiegende Anzahl der Proben, die mit dem UH-Pulser hergestellt worden sind. Man kann auch dann keine Modifikationen beobachten, wenn die Energie- und Leistungsdichten relativ groß sind ($P = 400\text{W/cm}^2$, $PP = 4000\text{W/cm}^2$, $EP = 6\text{J/cm}^2$). Es zeigte sich allerdings bei früheren Nitrierungsversuchen mit gepulsten Ionenstrahlen des gleichen Substratmaterials, dass bei höheren Leistungsdichten pro Puls (einige MW/cm^2) auch bei sehr niedrigen Dosen ($D < 1 \cdot 10^{15}\text{cm}^{-2}$) deutlich sichtbare Strahlungseffekte auftreten können /Müll 98/. Offensichtlich sind die Einflüsse der Dosis und der Energie- und Leistungsdichten auf die Strahlungseffekte nicht unabhängig voneinander.

Gut erkennbare Modifikationen der Oberflächentopographie in Form von Aufrauungen und Versetzungen (*Kategorie II*) setzen bei den nitrierten Proben ein, wenn die Dosis $D \geq 2 \cdot 10^{17}\text{cm}^{-2}$ beträgt. Dabei ist zu beachten, dass man bei gleichzeitiger Verwendung von zu großen Leistungsdichten ($P > 400\text{W/cm}^2$, $PP > 2000\text{W/cm}^2$) in den Bereich gelangt, wo lokale Aufschmelzungen einsetzen können (siehe Tabelle 4.7, oben).

In Abhängigkeit der Höhe der Dosis fallen die Oberflächenmodifikationen in Form von Versetzungen und Aufrauungen mehr oder weniger stark aus. Bei Dosen $D < 1 \cdot 10^{18}\text{cm}^{-2}$ bleibt es vorwiegend bei Aufrauungen (**Bild 4.5**). Die Rauigkeiten dieser Proben liegen etwas höher, als sie beispielsweise bei mehrstündiger Plasmanitrierung bei einem vergleichbaren Stahl (X5CrNi18-10) auftreten /Lari 99/. Dies könnte auf den Sputtereffekt zurückzuführen sein, der bei der Plasmanitrierung aufgrund der niedrigen Ionenenergien von bis zu 1keV relativ gering ist.

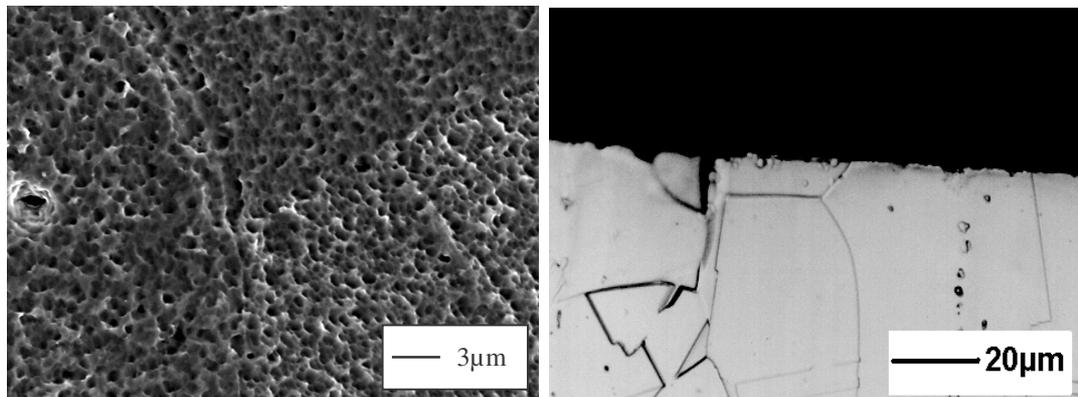


Bild 4.5: Aufnahmen einer Probe (DN06) mit Modifikationen der Oberflächentopographie in Form von starken Aufrauungen (Kategorie II). **Linkes Bild:** SEM-Aufnahme (3000-fache Vergrößerung). **Rechtes Bild:** Lichtmikroskopische Aufnahme des Querschliffs (500-fache Vergrößerung).

Ein Großer Teil der Proben, die mit dem GSID-Pulser und dem IPMG-Pulser hergestellt worden sind, gehören zu dieser Gruppe (siehe Anhang B). Von den Proben, die mit dem UH-Pulser hergestellt worden sind, befinden sich nur die fünf Proben in dieser Kate-

gorie, die mit den höchsten Dosen ($D=1.7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$) und höchsten durchschnittlichen Leistungsdichten (15-30 W/cm^2) bestrahlt worden sind, die beim UH-Pulser verwendet worden waren (**Tabelle 4.10**). Wie man bei der Element- und Phasenanalyse sehen wird, fallen diese Proben auch hinsichtlich ihrer Stickstoffverteilungsprofile und der gebildeten Phasen auf (siehe Kapitel 4.2.2, 4.2.3).

Probe	U [kV]	D [cm^{-2}]	J [mA/cm^2]	t [μs]	P [W/cm^2]	PP [W/cm^2]	EP [J/cm^2]
HN06	10	$1.7 \cdot 10^{17}$	2.0	10	0.20	20	$20 \cdot 10^{-5}$
HN12	15	$1.7 \cdot 10^{17}$	1.0	10	0.15	15	$15 \cdot 10^{-5}$
HN13	15	$1.7 \cdot 10^{17}$	1.0	10	0.30	15	$15 \cdot 10^{-5}$
HN14	15	$1.7 \cdot 10^{17}$	1.0	10	0.08	15	$15 \cdot 10^{-5}$
HN17	15	$1.7 \cdot 10^{17}$	2.0	10	0.30	30	$30 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 4.10: Liste der Proben, die am UH-Pulser hergestellt wurden und die deutlich sichtbare Aufrauungen aufweisen (Kategorie II). Es handelt sich um die Proben mit den höchsten Leistungsdichten und Dosen, die am UH-Pulser verwendet worden sind. Die Probengesamttemperaturen betragen maximal 250°C .

Versetzungen treten insbesondere erst bei höheren Dosen ab $D > 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ auf (**Bild 4.6**). Zu dieser Gruppe gehören zum großen Teil Proben, die mit dem GSID-Pulser hergestellt worden sind. Mit dem UH-Pulser wurden diese Dosen nicht erreicht und der IPGM-Pulser arbeitet mit höheren Leistungsdichten, so dass es dort bevorzugt zu Aufschmelzungen kommt. Versetzungen entstehen auch bei der Ioneneinlagerung durch Plasmanitrierung bei dem gleichen Stahl /Ment 99a/. Ihre Ursache liegt in der Volumenzunahme des Substrats durch den eingelagerten Stickstoff, was zu Druckspannungen führt. Werden diese Druckspannungen zu groß, können diese durch ein Aufbrechen der Randschicht reduziert werden.

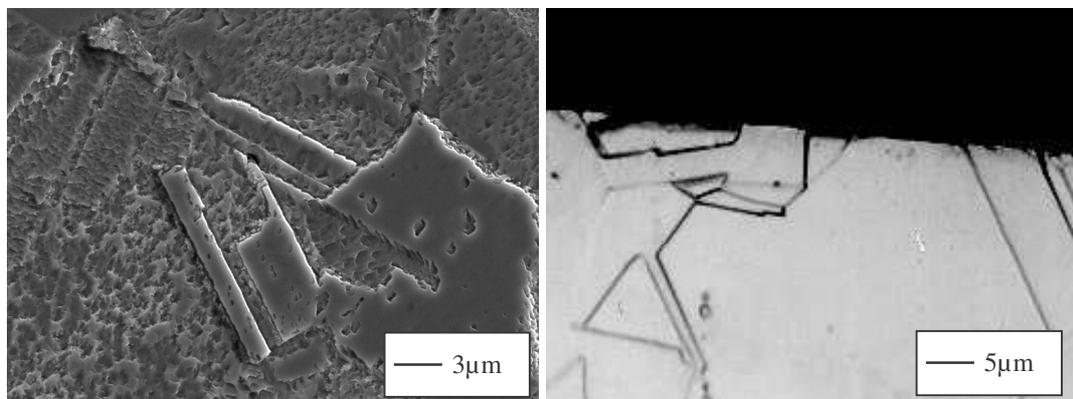


Bild 4.6: Aufnahmen einer Probe (DN16) mit Aufrauungen und Versetzungen (Kategorie II). **Linkes Bild:** SEM-Aufnahme (3000-fache Vergrößerung). **Rechtes Bild:** Lichtmikroskopische Aufnahme des Querschliffs (500-fache Vergrößerung)

Bei den Neon- und Argonimplantationen ergibt sich ein etwas anderes Bild. Die Dosiswerte, ab denen Strahlungseffekte beobachtet werden können, liegen trotz wesentlich geringerer Leistungsdichten deutlich niedriger (siehe Tabellen 4.8, 4.9, oben). Bei Neon ist die Dosis mit $D=1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ nur halb so groß wie bei Stickstoff und bei Argon liegt sie mit $D=4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ sogar um fast eine ganze Größenordnung niedriger. Dies hängt mit der höheren Ionenmasse zusammen. Sie führt einerseits zu einem höheren Sputterkoeffizienten (siehe Kapitel 2.2.4), was wiederum eine stärkere Abtragung der Randschicht zur Folge haben kann. Andererseits wird das Substrat durch größere implantierte Ionen stärker aufgeweitet, was zu einer höheren Stress- und Versetzungsbildung führen kann.

4.2.1.2 Lokale Aufschmelzungen

Proben mit lokalen Aufschmelzungen zeichnen sich dadurch aus, dass sie Aufschmelzungserscheinungen aufweisen, die auf einige Bereiche beschränkt sind, die häufig durch die Korngrenzen des Substrats begrenzt werden. Die Aufschmelzungen erstrecken sich bis in Tiefen von ca. 20-50 μm (**Bild 4.7**).

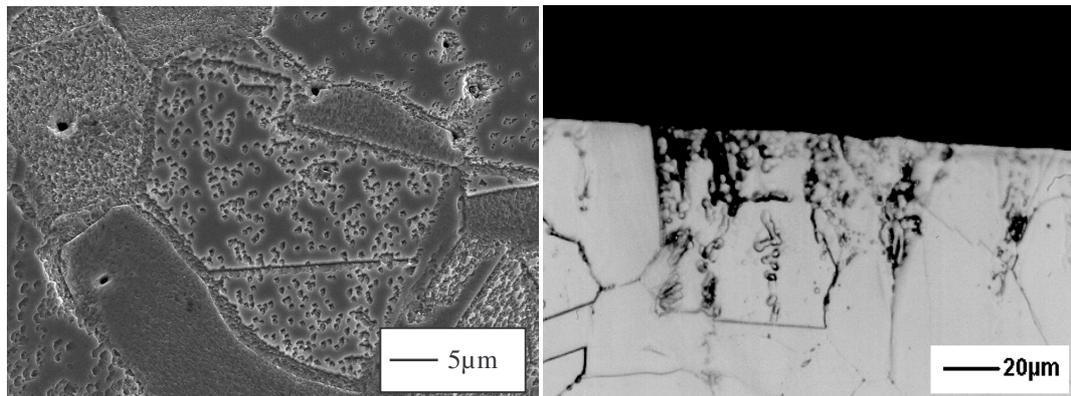


Bild 4.7: Aufnahmen einer Probe (MN42) mit lokalen Aufschmelzungen (Kategorie III). **Linkes Bild:** SEM-Aufnahme (2000-fache Vergrößerung). Die aufgeschmolzenen Bereiche erkennt man an den verschwommenen Strukturen, die auf einzelne Körner beschränkt bleiben. **Rechtes Bild:** Lichtmikroskopische Aufnahme eines Querschliffs mit 500-facher Vergrößerung. Die Tiefe der lokalen Aufschmelzungen reicht bis maximal 50 μm .

Die Entstehung von lokalen Aufschmelzungen wurde bereits in Kapitel 2.3 kurz angesprochen. Demnach lassen sie sich auf hohe Aufheiz- und Abkühlraten während eines Pulses zurückführen, bei denen es bei genügend hohen Leistungsdichten zu einer kurzfristigen Erwärmung der Randschicht über den Schmelzpunkt hinaus kommen kann, was die Bildung von Schmelzkeimen ermöglicht. Die Ausbreitung der Schmelzkeime ist durch die kurze Zeitdauer eines Pulses stark limitiert, so dass schon kleine Hindernisse in Form von

Zonen mit niedrigeren Wärmeleitfähigkeiten den Aufschmelzungsprozess stoppen können. Solche Zonen könnten die Korngrenzen bilden, da sie innerhalb des Substrats Diskontinuitäten bezüglich der Elementzusammensetzung und der Mikrostruktur darstellen. Dies kann zu einer niedrigeren Wärmeleitfähigkeit führen, was die scharfe Begrenzung der aufgeschmolzenen Bereiche an den Korngrenzen erklären würde (**Bild 4.8**).

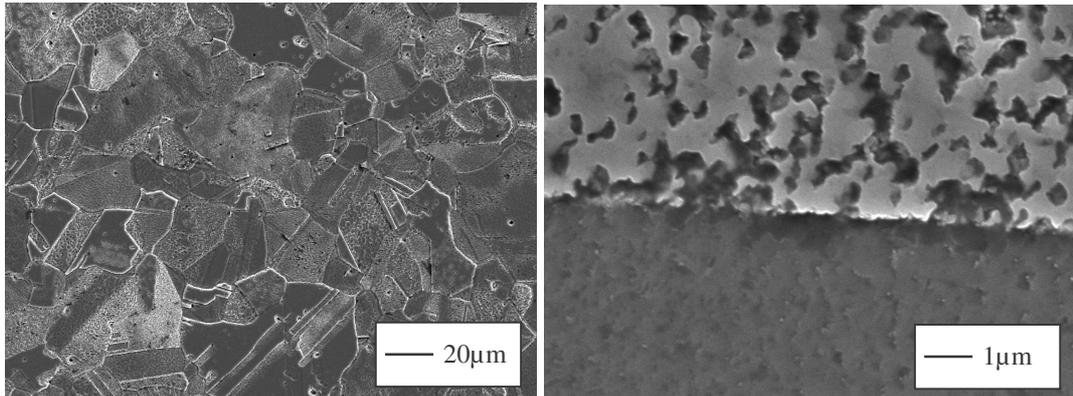


Bild 4.8: SEM-Aufnahmen einer Probe mit lokalen Aufschmelzungen (MN34). **Linkes Bild:** Übersichtsaufnahme mit niedriger Vergrößerung (600-fach). **Rechtes Bild:** Aufnahme einer Korngrenze mit sehr hoher Vergrößerung (25000-fach). Der obere Bereich zeigt deutliche Aufschmelzungserscheinungen und der untere Bereich nicht.

Die ungleichmäßige Verteilung der lokalen Aufschmelzungen auf der Probenoberfläche kann man sich durch inhomogene Elementzusammensetzungen der Randschicht erklären, wie sie z.B. in Form von Verunreinigungen oder einer unterschiedlich dicken Oxidschicht zustande kommen können. Verunreinigungen durch andere Metalle, wie z.B. durch Kupfer, können dabei zu einer Schmelzpunkterniedrigung führen, was die Bildung von Schmelzkeimen an diesen Stellen begünstigt. Die Kupferpartikel könnten dabei von dem verwendeten Probenhalter abstammen, der sowohl beim IPGM-Pulser, als auch beim GSID-Pulser, aus einer Kupferlegierung bestand. Solche Schmelzpunkterniedrigungen können auch dazu führen, dass Aufschmelzungen schon deutlich unter dem Schmelzpunkt des reinen Substrats stattfinden.

Die lokalen Aufschmelzungen bei den nitrierten Proben setzen ab Energie- und Leistungsdichten pro Puls von $EP > 4 \text{ J/cm}^2$ und $PP \geq 2000 \text{ W/cm}^2$ ein, während die durchschnittliche Leistungsdichte P Werte von ca. $P > 400 \text{ W/cm}^2$ annimmt (**Tabelle 4.11**). Diese Werte stellen offensichtlich Mindestwerte dar, die für das Einsetzen von lokalen Aufschmelzungen vorliegen müssen und die nicht unabhängig voneinander sind. Dies kann man sich dadurch erklären, dass die Bildung von lokalen Aufschmelzungen von der Randschichttemperatur abhängt, die sich aus der Temperaturerhöhung in der Randschicht durch einen Puls und der durchschnittlichen Proben temperatur zusammensetzt (**Bild 4.9**).

Probe	U [kV]	N	J [mA/cm ²]	t / t _p [ms]	P [W/cm ²]	PP [W/cm ²]	EP [J/cm ²]	ΔT pro Puls [K]
MN10	50	10	44	100 / 10	1980	2200	220	1098
MN28	50	450	40	10 / 10	1000	2000	20	398
MN34	50	281	80	2 / 10	664	4000	8	372
MN37	50	56	80	10 / 10	2000	4000	40	683
MN39	50	562	80	2 / 10	664	4000	8	372
MN42	50	2850	80	1 / 10	364	4000	4	298
MN62	50	100	80	5 / 10	1340	4000	20	518
MN63	50	100	80	3 / 10	924	4000	12	428

Tabelle 4.11: Liste der nitrierten Proben mit lokalen Aufschmelzungen und ihre wichtigsten Strahlbedingungen, mit N: Pulsanzahl, t_p: Pulspause. Die Energie- und Leistungsdichten pro Puls liegen bei EP>4J/cm², bzw. PP≥2000W/cm², während die durchschnittliche Leistungsdichte ca. P>400W/cm² beträgt. Die Temperaturabschätzung ΔT bezieht sich auf die Temperaturerhöhung während eines Pulses mit Pulslänge t und Leistungsdichte pro Puls PP in dem hier verwendeten Versuchswerkstoff (ρ=7.92g/cm³, λ=0.163W/cm*K, c=0.5J/g*K für X2CrNi18-9 Stahl)

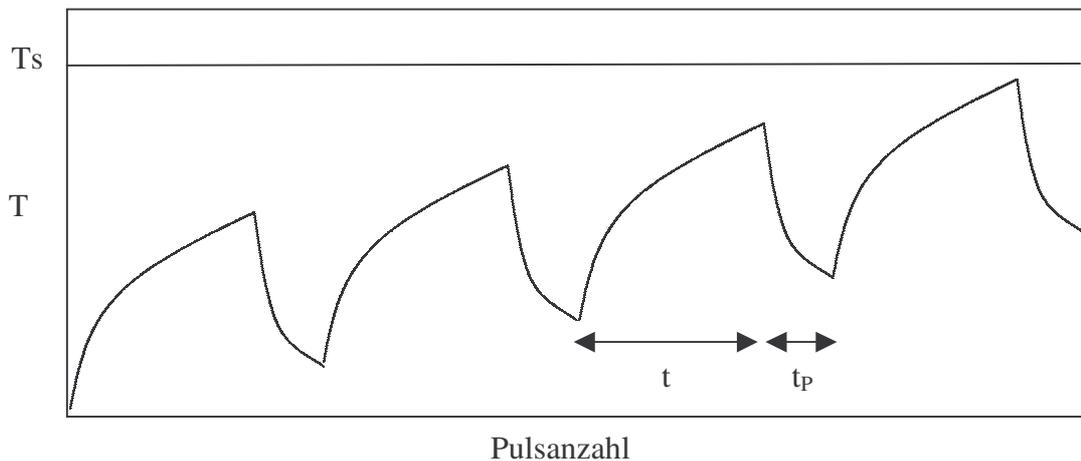


Bild 4.9: Schematischer Temperaturverlauf der Randschicht in Abhängigkeit der Pulsanzahl, mit Ts: Schmelzpunkt, t: Pulslänge, t_p: Pulspause. Der Temperaturanstieg während eines Pulses t hängt von der Energie- und Leistungsdichte pro Puls ab, während die maximal erreichbare Randschichttemperatur im wesentlichen von der durchschnittlichen Probenoberflächentemperatur abhängt, die maßgeblich von der Pulsanzahl und der durchschnittlichen Leistungsdichte bestimmt wird. In die letztere Größe gehen auch die Pulspausen mit ein.

Dabei hängt die Temperaturerhöhung in der Randschicht pro Puls im wesentlichen von dem Wärmegradienten ab, der maßgeblich durch die Energie- und Leistungsdichten pro Puls bestimmt wird. Die durchschnittliche Leistungsdichte beeinflusst dagegen die durchschnittliche Probenoberflächentemperatur (siehe Kapitel 2.3), die auch durch die Pulsanzahl N beeinflusst wird. Die Pulsanzahl wiederum ist bei sonst gleichen Strahlbedingungen proportional zu der Dosis, weshalb lokale Aufschmelzungen bevorzugt bei hohen Dosen auftreten. Wie aus der Abbildung 4.9 hervorgeht, spielen auch Pulspausen für die durchschnittliche Probenoberflächentemperatur eine entscheidende Rolle, denn je niedriger die Pulspausen sind, desto kürzer ist die Abkühlzeit, was sich in einer stärkeren Erhöhung der durch-

schnittlichen Proben temperatur nach einer bestimmten Anzahl von Pulsen niederschlägt. Dies wird bei der Berechnung der durchschnittlichen Leistungsdichte berücksichtigt, die mit höheren Pulspausen bei sonst gleichen Strahlparametern abnimmt.

Dieser Zusammenhang zwischen der durchschnittlichen Proben temperatur einerseits und der Temperaturerhöhung pro Puls andererseits, sowie die Bedeutung der Bestrahlungsparameter auf diese Größen, bestätigt sich bei Abschätzungen der Temperaturerhöhungen pro Puls (siehe Kapitel 2.3). Gemäß dieser Abschätzung liegen die Temperaturerhöhungen pro Puls meistens deutlich unter dem Schmelzpunkt von $T_M=1400^\circ\text{C}$ des hier verwendeten Stahls (siehe Tabelle 4.11, oben). Die Differenz muss von der durchschnittlichen Proben temperatur vor dem Puls ausgeglichen werden, die gemäß dieser Abschätzung und den vorher angestellten Überlegungen zu der Temperaturerhöhung pro Puls hinzuge-rechnet werden muss, um die maximale Randschichttemperatur nach einem Puls zu erhalten.

Wie die Temperaturabschätzungen aus Tabelle 4.11 (siehe oben) zeigen, muss die durchschnittliche Proben temperatur bei den lokal aufgeschmolzenen Proben mit niedrigen Temperaturerhöhungen pro Puls von $\Delta T \leq 400^\circ\text{C}$ sehr hoch sein und bis zu 1000°C betragen (Proben MN28, MN34, MN39, MN42, MN63). Es fällt auf, dass gerade bei diesen Proben neben der durchschnittlichen Leistungsdichte von $P=4000\text{W}/\text{cm}^2$ auch die Pulsanzahl N sehr groß ist. Sie liegt mit 281-2850 deutlich über den Proben mit höheren Temperaturerhöhungen pro Puls (MN10, MN37, MN62, MN63), deren Pulsanzahl $N \leq 100$ beträgt. Weiterhin fällt auf, dass die Probe mit der höchsten Temperaturerhöhung pro Puls von über 1000°C die mit Abstand geringste Pulsanzahl von $N=10$ besitzt. Dies bestätigt, dass die Pulsanzahl neben der durchschnittlichen Leistungsdichte entscheidend für eine hohe durchschnittliche Proben temperatur verantwortlich ist. Daher können Proben mit einer hohen Pulsanzahl auch bei geringen Temperaturerhöhungen pro Puls zu lokalen Aufschmelzungen führen, während bei hohen Temperaturerhöhungen pro Puls bereits eine geringe Pulsanzahl ausreicht, um den Schmelzpunkt zu überschreiten.

Die Neon- und Argonimplantationen wurden lediglich am UH- und GSID-Pulser durchgeführt. Bei Verwendung des UH-Pulsers konnten aufgrund der niedrigen Energie- und Leistungsdichten ($EP < 30\text{J}/\text{cm}^2$, $PP < 30\text{W}/\text{cm}^2$, $P < 0.3\text{W}/\text{cm}^2$) keine lokalen und totalen Aufschmelzungen beobachtet werden. Allerdings können bei Verwendung des GSID-Pulsers sowohl bei Neon-, als auch bei Argonimplantationen lokale Aufschmelzungen einsetzen, was bei Verwendung von Stickstoff als Arbeitsgas nur beim IPMG-Pulser beobachtet werden konnte (**Tabelle 4.12**). Lokale Aufschmelzungen entstehen also bei Verwendung der Edelgase bereits bei geringeren Strahlparametern als bei Stickstoff, wie es sich auch mit den Oberflächenmodifikationen in Form von Aufrauungen und Versetzungen verhält (siehe Kapitel 4.2.1.1). Bei einem Vergleich innerhalb der Edelgasimplantationen fällt weiterhin auf, dass bei Argonimplantationen die lokalen Aufschmelzungen wesentlich häufiger und bei niedrigeren Leistungsdichten pro Puls einsetzen, als es bei Neonimplantationen ist.

Probe	U [kV]	N	J [mA/cm ²]	t / t _p [ms]	P [W/cm ²]	PP [W/cm ²]	EP [J/cm ²]	ΔT pro Puls [K]
DNe03	15	4500	4	10 / 190	3	60	0.6	128
DNe17	25	7200	4	25 / 475	5	100	2.5	142
DAr01	25	4500	4	10 / 190	5	100	1.0	134
DAr02	25	1464	4	30 / 470	6	100	3.0	144
DAr03	15	4500	4	10 / 190	3	60	0.6	128
DAr07	25	960	4	30 / 220	12	100	3.0	144
DAr12	10	9000	4	10 / 190	2	40	0.4	126
DAr13	10	18000	4	5 / 195	1	40	0.2	124
DAr16	10	3600	4	25 / 475	2	40	1.0	129
DAr17	25	7200	4	25 / 475	5	100	2.5	142

Tabelle 4.12: Liste der Proben mit lokalen Aufschmelzungen und ihre wichtigsten Strahlparameter, die mit Neon- und Argonionen bestrahlt worden sind, mit N: Pulsanzahl, t_p: Pulspause. Die Energie- und Leistungsdichten der Neon- und Argonimplantationen liegen wesentlich niedriger, als bei den nitrierten Proben.

Die Unterschiede beim Einsetzen von lokalen Aufschmelzungen bei Verwendung der verschiedenen Ionenarten lässt sich auf die unterschiedliche Ionenmasse zurückführen, von der die Eindringtiefe der Ionen im Substrat abhängt. Bei höheren Ionenmassen wird die kinetische Energie der Ionen in einem dünneren oberflächennahen Bereich abgegeben, was zu einer stärkeren lokalen Wärmeentwicklung führt (siehe auch Kapitel 2.2.3). Bei einer Energie von ca. 10kV geben beispielsweise implantierte Argonionen in Stahl ihre gesamte Energie in der oberen 15nm-dicken Randschicht ab, während sich die Energie von den wesentlich leichteren implantierten Stickstoffionen auf ungefähr die doppelte Schichtdicke verteilt (siehe Bild 2.5, Kapitel 2.2.3). Die stärkere lokale Aufwärmung der Randschicht bei der Implantation von schwereren Ionen könnte eher zu der Entstehung von Schmelzkeimen führen und dadurch Aufschmelzungen bis in größere Tiefen von mehreren μm hervorrufen.

Weiterhin fällt an der Tabelle 4.12 auf, dass bei den Proben mit den geringsten Temperaturerhöhungen pro Puls (DAr12, DAr13) die Pulsanzahlen mit 9000, bzw. 18000 am größten sind, wie es auch bei den nitrierten Proben beobachtet worden ist. Allerdings deuten Temperaturmessungen an der Rückseite der Proben während der Bestrahlung daraufhin, dass die Abschätzungen der Temperaturerhöhungen pro Puls relativ ungenau sind. Nach den Abschätzung für die Neon- und Argonimplantationen liegen nämlich die Temperaturerhöhungen in der Randschicht während eines Pulses bei Verwendung des GSID-Pulsers bei nur maximal 150°C, was eine durchschnittliche Proben temperatur von ca. 1200°C erforderlich machen würde, um lokalen Aufschmelzungen hervorrufen zu können. Diese hohen durchschnittlichen Proben temperaturen konnten aber bei Messungen, die lediglich Temperaturen zwischen 300-600°C anzeigten, nicht bestätigt werden. Dabei ist allerdings zu beachten, dass auch die Temperaturmessungen an den Rückseiten der Proben nicht genau sind, da ein von der Wärmeleitung abhängiger Temperaturgradient herrscht.

4.2.1.3 Totale Aufschmelzungen

Totale Aufschmelzungen zeichnen sich dadurch aus, dass sie sich über die gesamte Probenoberfläche ausbreiten und bis in Tiefen von mindestens einigen hundert Mikrometern bis einigen Millimetern erstrecken (**Bild 4.10**).

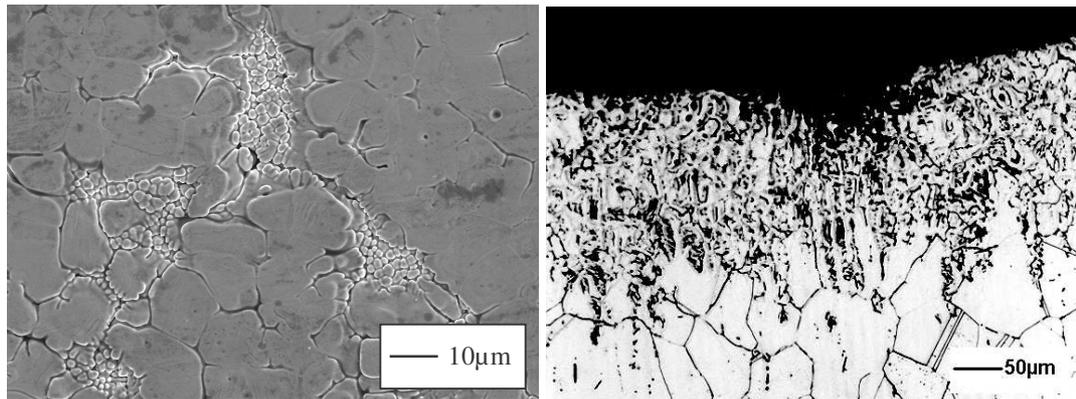


Bild 4.10: Aufnahmen einer Probe (MN32) mit totalen Aufschmelzungen (Kategorie III). **Linkes Bild:** SEM-Aufnahme (800-fache Vergrößerung). Die Aufschmelzungen erstrecken sich über die gesamte Probe und sind nicht mehr auf einzelne Körner beschränkt. Die Korngrenzen sind verschwommen und nicht mehr deutlich zu erkennen. **Rechtes Bild:** Lichtmikroskopische Aufnahme des Querschliffs (200-fache Vergrößerung). Die Tiefe der totalen Aufschmelzungen reichen bis zu 200µm.

Wie bei den lokalen Aufschmelzungen ergeben sich auch bei den totalen Aufschmelzungen wieder Grenzwerte für die Strahlparameter, die für das Einsetzen der totalen Aufschmelzungen notwendig sind und deutlich über den Grenzwerten liegen, die bei für das Einsetzen von lokalen Aufschmelzungen gefunden worden waren (**Tabelle 4.13**). Dies gilt sowohl für die Energie- und Leistungsdichten pro Puls mit Grenzwerten von $PP > 2000 \text{ W/cm}^2$, bzw. $EP > 40 \text{ J/cm}^2$, als auch für die durchschnittliche Leistungsdichte ($P > 1500 \text{ W/cm}^2$). Der höhere Grenzwert für die durchschnittliche Leistungsdichte lässt sich darauf zurückführen, dass die Höhe der durchschnittlichen Leistungsdichte entscheidend für die durchschnittliche Probenoberfläche und damit für das Einsetzen von totalen Aufschmelzungen verantwortlich ist (siehe Kapitel 2.3). Interessant sind in diesem Zusammenhang die Proben MN10 und MN37 mit lokalen Aufschmelzungen (siehe vorheriges Kapitel, Tabelle 4.11). Bei ihnen stellt man lediglich lokale Aufschmelzungen fest, obwohl ihre durchschnittlichen Leistungsdichten mit $P > 1500 \text{ W/cm}^2$ über dem Grenzwert für totale Aufschmelzungen liegen. Der Grund, dass es bei diesen Proben nicht zu totalen Aufschmelzungen gekommen ist, kann mit den verwendeten Pulsanzahlen erklärt werden, die bei diesen beiden Proben mit $N=10$, bzw. $N=56$ relativ niedrig sind.

Probe	U [kV]	N	J [mA/cm ²]	t / t _p [ms]	P [W/cm ²]	PP [W/cm ²]	EP [J/cm ²]	ΔT pro Puls [K]
MN32	50	90	40	50 / 10	1700	2000	100	749
MN46	50	45	80	50 / 100	1500	4000	200	1378
MN35	50	22	80	100 / 10	3600	4000	400	1899
MN36	50	225	80	10 / 10	2000	4000	40	683
MN40	50	280	80	10 / 10	2000	4000	40	683

Tabelle 4.13: Liste der nitrierten Proben mit totalen Aufschmelzungen und ihre wichtigsten Strahlbedingungen, mit N: Pulsanzahl, t_p: Pulspause. Es handelt sich ausschließlich um Proben, die mit dem IPMG-Pulser hergestellt worden sind. Die durchschnittliche Leistungsdichte liegt bei $P > 1500 \text{ W/cm}^2$ und die Energie- und Leistungsdichten pro Puls bei $EP > 40 \text{ J/cm}^2$, bzw. $PP > 2000 \text{ W/cm}^2$. Die ersten beiden Proben der Tabelle zeigen totale Aufschmelzungen der Randschicht (bis ca. $200 \mu\text{m}$). Die unteren drei Proben sind vollständig aufgeschmolzen und deformiert worden.

Bei Betrachtung der Tabelle 4.13 erkennt man weiterhin, dass sich bei nicht zu hohen Leistungsdichten von $P < 2000 \text{ W/cm}^2$ und Pulsanzahlen von $N < 100$ (Proben MN32, MN46) die Aufschmelzungen auf Tiefen bis ca. $200 \mu\text{m}$ beschränken. Eine Ausnahme stellt die Probe MN35 dar, die zwar eine sehr geringe Pulsanzahl von nur 22 besitzt, bei der aber andererseits eine sehr hohe Pulslänge von 100ms verwendet worden war, was sich in sehr hohen Energiedichten und Leistungsdichten pro Puls niederschlägt und zu sehr hohen Temperaturerhöhungen während eines Pulses führt, die gemäß der Temperaturabschätzung mit $\Delta T \approx 1900^\circ\text{C}$ weit über dem Schmelzpunkt liegen. Ähnlich kann man bei der Probe MN46 argumentieren, die mit $N=46$ ebenfalls eine relativ niedrige Pulsanzahl aufweist und dennoch totale, statt lediglich lokale Aufschmelzungen zeigt ($\Delta T \approx 1400^\circ\text{C}$).

Neon- und Argonimplantationen wurden lediglich am GSID-Pulser durchgeführt, so dass man Bestrahlungen mit Energie- und Leistungsdichten von maximal $P=30 \text{ W/cm}^2$, $EP=7.5 \text{ J/cm}^2$ und $PP=300 \text{ W/cm}^2$ durchführen konnte. Totale Aufschmelzungen waren unter diesen Bedingungen nicht festzustellen.

4.2.1.4 Zusammenfassung

Bei Betrachtung der Ergebnisse für die nitrierten Proben stellte man fest, dass bei Verwendung von niedrigen Dosen $D \leq 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ kaum sichtbare Modifikationen der Oberfläche zu erkennen sind. Modifikationen der Oberflächentopographie in Form von Aufrauungen und Versetzungen setzen bei Dosen von $D \geq 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ein, wobei es bei Dosen von $D < 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ vorwiegend bei Aufrauungen bleibt und es erst bei höheren Dosen zu Versetzungen kommt.

Das Einsetzen von Aufschmelzungen hängt von der Randschichttemperatur ab, die im wesentlichen von den Energie- und Leistungsdichten, sowie der Pulsanzahl abhängt. Daher kann es sinnvoll sein, die Proben temperatur nach dem Bestrahlungsprozess bei vor-

gegebener Leistungsdichte (P , PP) in Abhängigkeit der Pulsanzahl aufzutragen. Dies wird für jeden Puls für ausgewählte Leistungsdichten getrennt durchgeführt (**Bild 4.11**). Bei der Temperatur unterscheidet man dabei zwischen der durchschnittlichen Proben­temperatur, die im wesentlichen von der durchschnittlichen Leistungsdichte und der Pulsanzahl abhängt, und der Temperaturerhöhung während eines Pulses, die hauptsächlich durch die Energie- und Leistungsdichten pro Puls bestimmt werden. Der Temperaturanstieg während eines Pulses ist dabei als steiler Peak dargestellt, der den durchschnittlichen Proben­temperaturen überlagert ist. Dabei soll die Peakhöhe hier lediglich das Einsetzen bzw. Nichteinsetzen von lokalen Aufschmelzungen andeuten. Für einen weitergehenden Vergleich sind auch Ergebnisse einer früheren Versuchsreihe dargestellt, die in Tomsk mit Pulslängen im ns-Bereich durchgeführt worden war (siehe oben) /Müll 98.

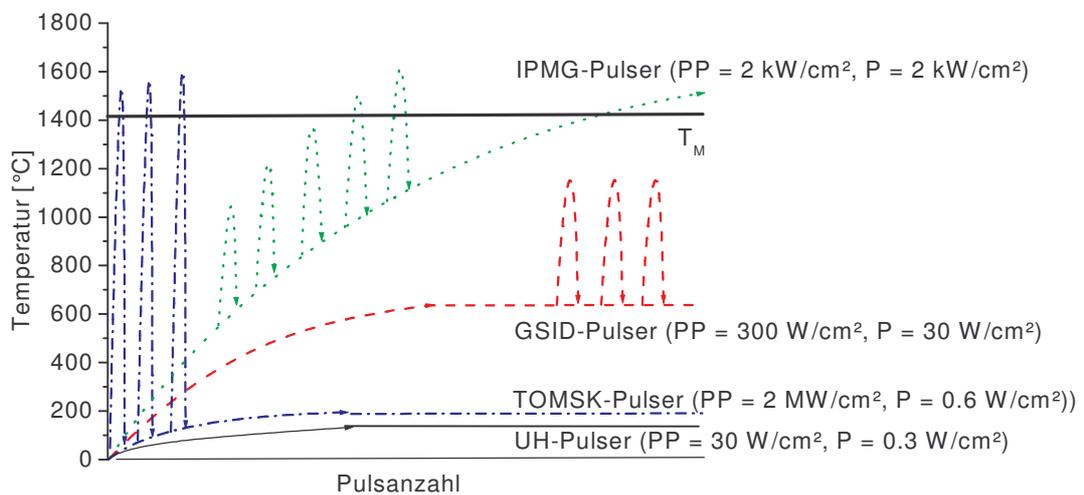


Bild 4.11: Die schematische Darstellung der Temperaturen während eines Pulses in Abhängigkeit der Pulsanzahl (Arbeitsgas: Stickstoff). Empirische Untersuchungen zeigen, dass es sowohl bei Verwendung des IPMG-Pulsers, als auch des Tomsk-Pulsers zu lokalen Aufschmelzungen kommen kann.

Zunächst wird nun der Verlauf der durchschnittlichen Proben­temperaturen diskutiert. Diese münden in einen Sättigungsbereich, bei dem es unabhängig von einer weiteren Erhöhung der Pulsanzahl zu keiner weiteren Temperaturzunahme kommt. Dies bringt zum Ausdruck, dass sich ab einer gewissen Pulsanzahl bei vorgegebenen Strahlbedingungen ein thermisches Gleichgewicht einstellt, bei dem genauso viel Wärme von der Probe an die Umgebung abgegeben wird, wie sie durch den Bestrahlungsprozess aufnimmt. Die Temperatur, bei der sich dieses thermische Gleichgewicht bzw. die maximale durchschnittliche Proben­temperatur einstellt, hängt entscheidend von der durchschnittlichen Leistungsdichte ab. Wie die mikroskopischen Untersuchungen zeigten, erreicht diese nur bei Verwendung des IPMG-Pulsers den Schmelzpunkt von Stahl, wenn man Leistungsdichten von

$P \geq 1500 \text{ W/cm}^2$ verwendet, da es nur dort zu totalen Aufschmelzungen der Proben kommt. Bei Verwendung der übrigen Pulser lagen die Sättigungstemperaturen hingegen immer unter dem Schmelzpunkt, was auf die deutlich niedrigeren Leistungsdichten zurückgeführt werden kann. Dies wird auch durch die Ergebnisse von Temperaturmessungen bei dem UH-Pulser und dem GSID-Pulser bestätigt, bei denen die Temperaturen an der Rückseite der Proben bei ca. $100\text{-}200^\circ\text{C}$, bzw. $300\text{-}600^\circ\text{C}$ lagen.

Auffällig ist die Situation beim TOMSK-Pulser. Bei ihm führen sehr geringe durchschnittliche Leistungsdichten von $P \leq 0.3 \text{ W/cm}^2$ zu den niedrigsten durchschnittlichen Temperaturen von allen Pulsern, die sogar noch unter denen liegen, die beim UH-Pulser erzielt worden sind. Gleichzeitig werden aber sehr hohe Leistungsdichten pro Puls von einigen Megawatt verwendet, die zu lokalen Aufschmelzungen führen können. Dies ist auf die sehr kurzen Pulslängen zurückzuführen, wodurch die Energie in einem äußerst kurzen Zeitintervall in die Randschicht eingebracht wird, was zu sehr hohen Aufheizraten während eines Pulses führt. Wie mikroskopische Aufnahmen zeigen, sind diese Aufschmelzungsstrukturen auf sehr kleine Bereich in der Größenordnung von einigen $10\text{-}50 \text{ nm}$ beschränkt, womit sie um ca. drei Größenordnungen unter denen liegen, die beim IPMG-Pulser erzeugt werden /Müll 98/. Dies könnte auf die kurzen Pulslängen zurückgeführt werden, die ein Ausdehnen der Schmelzkeime verhindert, da die Abkühlraten hoch sind.

Ionenpulse, die eine sehr kurze Pulslänge und sehr hohe Leistungsdichte haben, sind in der Literatur auch als *Intensed Pulsed Ion Beams* bekannt. Bei ihrer Verwendung werden häufig Aufschmelzungen bei Stahllegierungen festgestellt /Koro 98, Han 00, Shul 99/. Diese Technik ist allerdings nur bedingt mit den hier verwendeten Verfahren vergleichbar, da die Ionenpulse Energien von ca. $50\text{-}500 \text{ kV}$, Ionenstromdichten von $20\text{-}200 \text{ A/cm}^2$, Pulslängen von $40\text{-}400 \text{ ns}$ und Leistungsdichten von $PP=1\text{-}100 \text{ MW/cm}^2$ haben, was weit über den hier verwendeten Werten liegt. Daher kommt es auch zu anderen mikrostrukturellen Modifikationen der Randschicht, was insbesondere auf die hohen Aufheiz- und Abkühlraten, sowie eine starke Oberflächenablation und der Bildung von mechanischen Schockwellen zurückzuführen ist. Man beobachtet analog zu den Versuchen beim TOMSK-Pulser Aufschmelzungserscheinungen in Form von Kratern, die einen Durchmesser von bis zu einigen Mikrometern besitzen /Koro 98, Han 00/.

Die Situation bei Verwendung von Neon- und Argonionen ist in **Bild 4.12** dargestellt. Dort kam es bereits bei niedrigeren Leistungsdichten zu lokalen Aufschmelzungen, wobei jedoch trotz der sehr hohen Pulsanzahlen von bis zu 18000 keine Aufschmelzungen totaler Art festgestellt worden waren. Dies lässt auf eine etwas zu niedrige durchschnittliche Proben temperatur schließen, die mit ca. $T=300\text{-}600^\circ\text{C}$ in der gleichen Größenordnung wie bei Stickstoff lag.

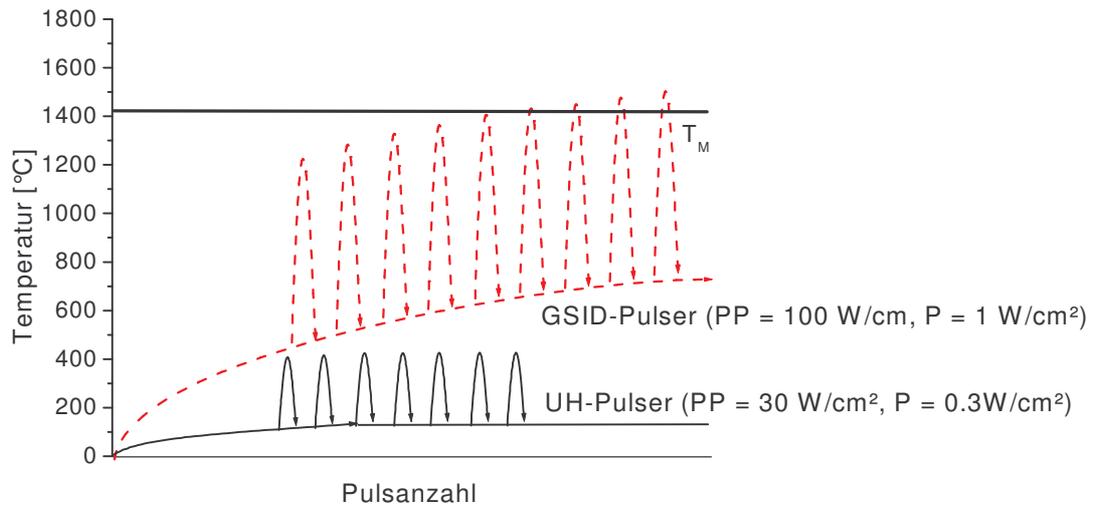


Bild 4.12: Schematische Darstellung der Temperaturen während eines Pulses in Abhängigkeit der Pulsanzahl für Argonimplantationen auf Grundlage der gemessenen Probengesamttemperaturen und der beobachteten lokalen Aufschmelzungen. Bei Verwendung des GSID-Pulsers kann es zu lokalen Aufschmelzungen kommen, was bei den nitrierten Proben nicht der Fall ist.

4.2.2 Tiefenverteilungen der implantierten Ionen

Die Tiefenprofile der nitrierten Proben wurden mit NRA und der edelgasimplantierten Proben mit RBS untersucht (siehe Kapitel 4.2). Beide Methoden wurden am *Physikalischen Institut der UFRGS* durchgeführt, wo ein Ionenbeschleuniger des Typs *Tandatron* der Firma *High Voltage Egeeneering Europa* benutzt wurde, der mit Beschleunigungsspannungen von 0.1-4MeV arbeitet.

Als Nachweisreaktion bei NRA verwendete man die $^{14}\text{N}(p,\gamma)^{15}\text{O}$ - und die $^{15}\text{N}(p,\alpha)^{12}\text{C}$ - Reaktion bei 278keV bzw. 429keV. Vor der Versuchsdurchführung wurde zunächst der Verstärker des Detektors auf die entsprechende Energieskala der zu detektierenden Teilchen optimal eingestellt, wofür eine radioaktive *Wismutquelle* verwendet wurde. Anschließend wurde der Detektor mit einem Präparat geeicht, dessen prozentualen Stickstoffanteil man kennt. Die Zählrate beim Plateau der Eichmessung wurde als Referenzwert verwendet. Aus ihm lassen sich die Konzentrationen aus den Zählraten der einzelnen Proben berechnen (**Bild 4.13, links**).

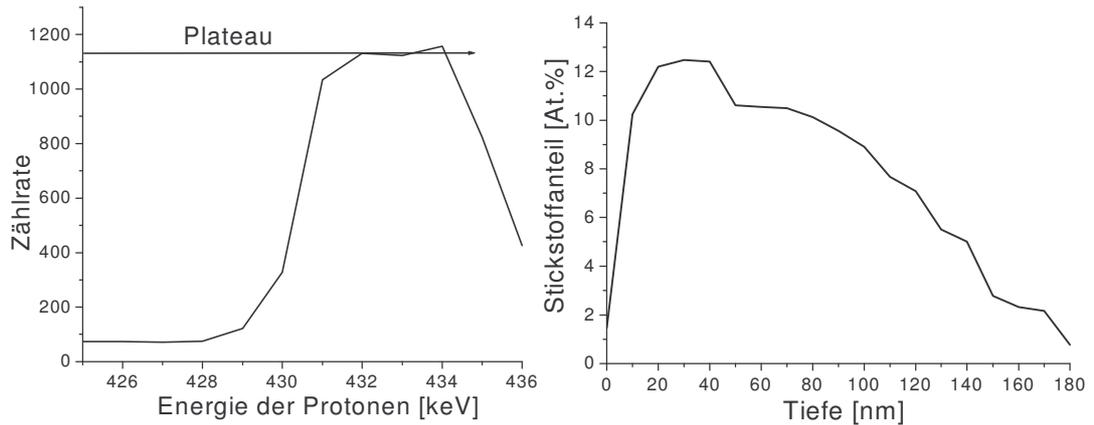


Bild 4.13: NRA-Spektren. **Linkes Bild:** Eichmessung mit Si_3N_4 -Präparat (57At% Stickstoff). Die Si_3N_4 -Schicht ist sehr dünn und wird bereits bei $E_p > 435 \text{ keV}$ durchstoßen. Die Totraten des Detektors bei $E_p < 429 \text{ keV}$ lagen bei ca. 80 Ereignissen. **Rechtes Bild:** Beispiel eines ausgewerteten NRA-Spektrums einer nitrierten Probe (HU-Pulser).

Bei der Berechnung der Konzentrationen in den jeweiligen Tiefen müssen noch die unterschiedliche Stopping-Power im Substrat und der Eichprobe, sowie die Totraten des Detektors berücksichtigt werden (**Gleichung 4.1**). Als Ergebnis erhält man dann die Stickstoffverteilung in Abhängigkeit der Substrattiefe (**Bild 4.13, rechts**). Der Fehler der Zählraten hängt von der Messzeit ab, die möglichst groß gewählt werden sollte. Weiterhin ist zu beachten, dass bei der Tiefenberechnung die Tiefenabhängigkeit der Stopping-Power vernachlässigt wird. Insgesamt lässt sich der Fehler hier auf ca. 1-2 At.% abschätzen.

$$c = \frac{Z_P S_R}{Z_R S_P} \cdot C_R \quad (4.1)$$

mit:	c	Stickstoffkonzentration [At.%]
	C_R	Bekannte Stickstoffkonzentration im Eichpräparat (hier: 57At.%) [At.%]
	Z_P	Gemessene Zählrate bei einer Probe, vermindert um Totrate
	Z_R	Referenzwert aus der Eichkurve (Zählrate beim Plateau vermindert um Totrate)
	S_R	Stopping-Power der Protonen im Eichpräparat [eV/nm]
	S_P	Stopping-Power der Protonen im Versuchswerkstoff [eV/nm]

Mit Ausnahme der total aufgeschmolzenen Proben, wurden von allen nitrierten Proben Stickstoffverteilungsprofile angefertigt und anschließend systematisch ausgewertet. Bei den total aufgeschmolzenen Proben war die Anwendung von NRA nicht möglich, da die Oberflächen zu uneben waren. Für die Auswertung wurden die Konzentrationsmaxima und ihre Lagen, sowie die maximalen Tiefen und Halbwertsbreiten der Stickstoffverteilungsprofile in Tabellen zusammengefasst. Dabei ist die maximale Tiefe als die Tiefe definiert, bei der die Stickstoffkonzentration unter die Nachweisgrenze von ca. 1 At.% sinkt. Weiterhin wurde die effektiv implantierte Dosis (retained dose, D_{ret}) bestimmt. Das Verhältnis der effektiv implantierten Dosis und der insgesamt eingestrahelten Dosis stellt die

relative Menge des effektiv implantierten Stickstoffs (R_{ret}) dar und ist ein Maß dafür, wie viele der eingestrahnten Ionen aus dem Material ausdiffundiert, abgesputtert oder reflektiert worden sind. Die vollständige Auswertung der NRA-Messungen ist in *Anhang C* zu finden.

Wie bei der Charakterisierung der Strahleffekte, stellt sich auch bei den Stickstoffverteilungsprofilen heraus, dass die Leistungsdichte die wichtigste Einflussgröße darstellt, weshalb die Einteilung und Besprechung der Proben anhand der verwendeten Leistungsdichten erfolgt. Dies liegt daran, dass die verwendete Leistungsdichte die Proben temperatur wesentlich beeinflusst (siehe Kapitel 4.2.1), und die Proben temperatur wiederum eine entscheidende Rolle für die thermischen Diffusionseffekte spielt (siehe Kapitel 2.2.3). Die Leistungsdichte hängt von den einzelnen Pulsen ab. Dabei wurden beim UH-Pulsler mit niedrigen Leistungsdichten ($P < 0.3 \text{ W/cm}^2$, $PP < 30 \text{ W/cm}^2$), beim GSID-Pulsler mit mittleren Leistungsdichten ($P = 0.7\text{-}30 \text{ W/cm}^2$, $PP = 14\text{-}300 \text{ W/cm}^2$) und beim IPMG-Pulsler mit hohen Leistungsdichten ($P > 100 \text{ W/cm}^2$, $PP > 1000 \text{ W/cm}^2$) gearbeitet.

4.2.2.1 Profile bei Verwendung von niedrigen Leistungsdichten

Die Stickstoffverteilungsprofile der Proben, die mit niedrigen Leistungsdichten bestrahlt worden sind ($P < 0.3 \text{ W/cm}^2$, $PP < 30 \text{ W/cm}^2$), wie bei Verwendung des UH-Pulsers, lassen sich meist relativ gut als Gaußkurven beschreiben. Diese Proben zeigen nach der Bestrahlung zum überwiegenden Teil kaum sichtbare Oberflächenmodifikationen in Form von Aufrauungen und Versetzungen. Insbesondere bei geringen Dosen $D < 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ stimmen ihre Form, ihre maximalen Tiefen (ca. 50-60nm) und die Konzentrationsmaxima, die sich bei ca. 20-30nm befinden (TRIM: 20-25nm bei $U = 7\text{-}15 \text{ kV}$) relativ gut mit den durch TRIM kalkulierten Werten überein (**Bild 4.14, links**).

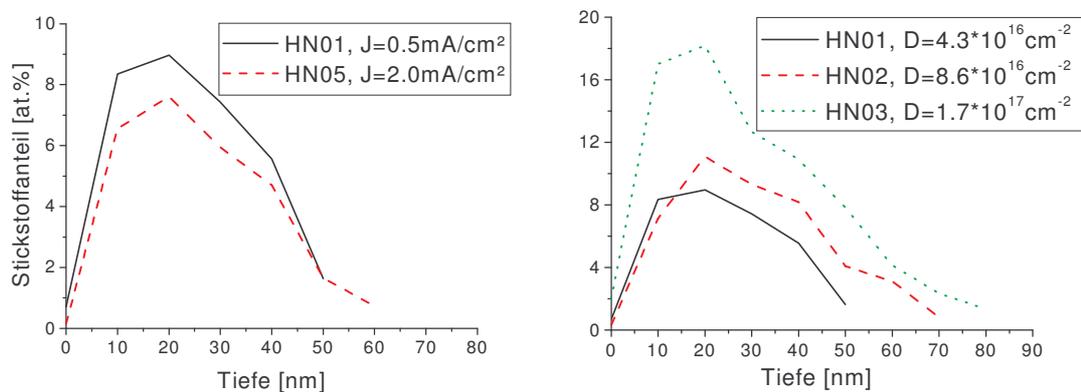


Bild 4.14: Stickstoffverteilungsprofile von Proben bei Verwendung von niedrigen Leistungsdichten (UH-Pulsers, $U = 10 \text{ kV}$). **Linkes Bild:** Profile zweier Proben, die mit niedrigen Dosen ($D = 4.3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$) bei unterschiedlichen Ionenstromdichten und sonst gleichen Strahlbedingungen hergestellt wurden. **Rechtes Bild:** Profile dreier Proben, die sich lediglich in ihrer Dosis unterscheiden ($J = 0.5 \text{ mA/cm}^2$).

Die Übereinstimmungen mit den TRIM-Kalkulationen deuten darauf hin, dass unter diesen Strahlbedingungen keine nennenswerten Diffusionseffekte auftreten. Dies ist auf niedrige durchschnittliche Proben Temperaturen zurückzuführen, die bei ca. 100-200°C liegen und bei denen im allgemeinen keine starken thermischen Diffusionseffekte auftreten. Auch die Ionenstrahlinduzierte Diffusion auf Grund von Fehlstellenbildung führt bei diesen niedrigen Strahlbedingungen zu keinen starken Diffusionseffekten. Mit einer Zunahme der Dosis beobachtet man allerdings eine deutliche Abweichung der Stickstoffverteilungsprofile von den TRIM-Kalkulationen (**Bild 4.14, rechts**). Der gleiche Effekt ergibt sich auch bei einer Zunahme der Ionenstromdichte und Frequenz bei sonst konstanten Strahlbedingungen (**Bild 4.15**).

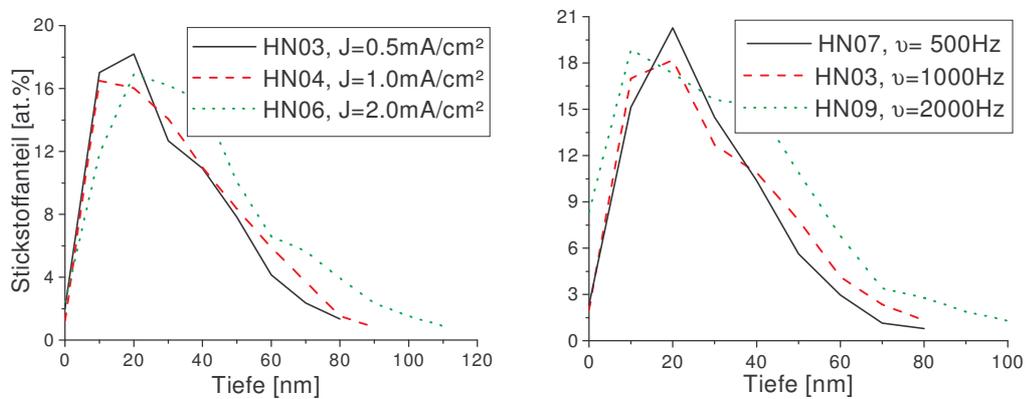


Bild 4.15: Abhängigkeit der Stickstoffverteilungsprofile von der Stromdichte und der Frequenz (UH-Pulser, $U=10\text{kV}$, $D=1.7 \cdot 10^{17}\text{cm}^{-2}$). **Linkes Bild:** Nur die Stromdichte variiert. **Rechtes Bild:** Nur die Frequenz variiert ($J=0.5\text{mA/cm}^2$).

Bei diesen Profilen stellt man mit Zunahme der Dosis, Stromdichte oder Frequenz eine deutlich erhöhte maximale Tiefe der Verteilungsprofile fest, die mit bis zu 110nm mehr als doppelt so hoch liegt, wie durch TRIM bei den verwendeten Ionenenergien von 10keV kalkuliert wird (siehe Kapitel 2.2.3). Dies kann sowohl auf thermische, als auch auf Ionenstrahlinduzierte Diffusion zurückgeführt werden. Die thermische Diffusion ergibt sich aus höheren Proben Temperaturen, die im Vergleich zu den Proben mit niedrigen maximalen Stickstoffverteilungstiefen um bis zu 100°C höher lagen und Werte von bis zu 200°C erreichten. Bei diesen Temperaturen treten bereits temperaturbedingte Diffusionseffekte von Stickstoff in Stahl auf, die im Zusammenhang mit längeren Bestrahlungszeiten zu merklichen Diffusionswegen führen können (siehe Kapitel 2.2.3, Bild 2.7). Für eine Annahme von temperaturbedingten Diffusionseffekten spricht auch ein Vergleich mit den berechneten Profilen auf Grundlage des 2.Fick'schen Gesetzes (siehe Kapitel 2.2.3, Bild 2.8), die bzgl. ihrer Form den beobachteten Profilkanten entsprechen (Bild 4.14, rechts und Bild 4.15). Neben der temperaturbedingten Diffusion kann auch Ionenstrahlinduzierte Diffusion

vorliegen, die sich aufgrund der höheren Dosen und der dadurch hervorgerufenen Defektbildung ergeben kann.

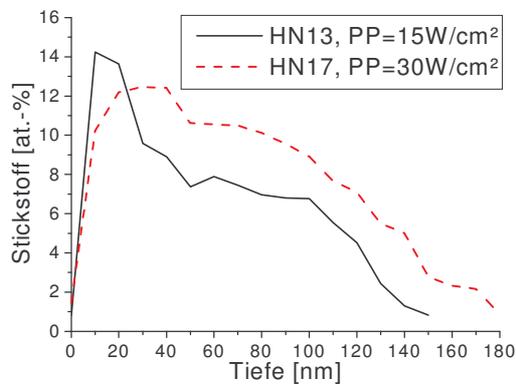
Die gesetzmäßige Abhängigkeit der Schichtdicke bzw. der maximalen Tiefe der Stickstoffverteilung von der Bestrahlungszeit und den Diffusionskonstanten, wie er im Rahmen des 2. Fick'schen Gesetzes hergeleitet werden kann (siehe Kapitel 2.2.3, Gleichung 2.13), ist hier nicht zu erwarten. Dies liegt an der inhomogenen Randschichttemperatur in zeitlicher und räumlicher Hinsicht aufgrund der Pulsbestrahlung. Bei den Proben beobachtet man in der Regel auch keine Zunahme der Schichtdicke mit längerer Bestrahlungszeit bei sonst gleicher Dosis, Ionenenergie und Stromdichte. So liegt z.B. die Bestrahlungszeit der Probe HN09 mit 45 Minuten um das 4-fache unter der Bestrahlungszeit der Probe HN07, obwohl die Probe HN09 ein breiteres Verteilungsprofil hat (Bild 4.15, oben). Dies ist auf einen höheren Diffusionskoeffizienten im Falle der Probe HN09 zurückzuführen, die aufgrund der höheren Leistungsdichte eine größere Randschichttemperatur besitzt als die Probe HN07.

Verglichen mit den Proben, die am GSID- und IPMG-Pulser hergestellt worden sind, erkennt man, dass die R_{ret} der Proben des UH-Pulsers mit 50-80% relativ hoch liegen. Dies deutet zum einen auf eine relativ geringe Stickstoffdiffusion in Richtung der Materialoberfläche hin, wodurch es zu einer geringen Ausdiffusion des Stickstoffs kommt. Zum anderen beträgt der Sputterabtrag bei den hier verwendeten Dosen und Energiedichten von maximal $D=1.7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, bzw. $U=10-15 \text{ kV}$ nur einige Nanometer, so dass nur wenig implantierter Stickstoff, dessen Hauptanteil sich in Tiefen von $>10 \text{ nm}$ befindet, abgesputtert wird.

Die Proben mit den höchsten D_{ret} erhält man bei hohen Dosen und hohen Leistungsdichten (**Tabelle 4.14**). Diese Proben wurden bereits bei Behandlung der Oberflächentopographie erwähnt, wo sie sich innerhalb der Proben, die am UH-Pulser hergestellt wurden, durch relativ hohe Strahleffekte in Form von Aufrauungen auszeichneten (siehe Kapitel 4.2.1.1). Dabei besitzen die Proben, die mit den höchsten Leistungsdichten bei hoher Dosis bestrahlt worden sind ($D=1.7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, $P=0.3 \text{ W/cm}^2$, $PP=15-30 \text{ W/cm}^2$), mit $D_{\text{ret}} > 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ die höchsten Werte (HN13, HN17). Die Erklärung für die hohen D_{ret} Werte dieser beiden Proben liegt wohl in den relativ großen Leistungsdichten, die zu höheren Probengesamttemperaturen führen und offensichtlich Diffusionseffekte ins Materialinnere auslösen, so dass weniger Ionen durch den Sputtereffekt abgetragen werden können. Dies lässt sich an den deutlich flacheren und tieferen Stickstoffverteilungsprofilen erkennen, bei denen man mit 150-180nm die höchsten maximalen Stickstoffverteilungstiefen aller Proben erhält, die mit dem UH-Pulser hergestellt worden sind (**Bild 4.16**). Ihre maximalen Stickstoffkonzentrationen gehören dagegen mit 12-14At.% nicht zu den höchsten beobachteten Konzentrationen, die bei einigen Proben mit geringeren Diffusionseffekten Werte von bis zu über 20At.% erreichen.

Probe	U [kV]	D [cm ⁻²]	t [ms]	P [W/cm ²]	PP [W/cm ²]	EP [J/cm ²]	D _{ret} [cm ⁻²]	R _{ret} [%]	y-Max [at.%]	Tiefe [nm]
HN06	10	1.7*10 ¹⁷	10	0.20	20	20*10 ⁻⁵	7.9*10 ¹⁶	46	16.9	110
HN09	10	1.7*10 ¹⁷	10	0.10	5	5*10 ⁻⁵	8.4*10 ¹⁶	50	18.9	100
HN12	15	1.7*10 ¹⁷	10	0.15	15	15*10 ⁻⁵	8.9*10 ¹⁶	53	14.2	110
HN14	15	1.7*10 ¹⁷	10	0.08	15	15*10 ⁻⁵	7.6*10 ¹⁶	45	16.5	90
HN15	15	1.7*10 ¹⁷	10	0.08	7.5	8*10 ⁻⁵	7.7*10 ¹⁶	46	15.5	85
HN13	15	1.7*10 ¹⁷	10	0.30	15	15*10 ⁻⁵	1.2*10 ¹⁷	71	14.1	150
HN17	15	1.7*10 ¹⁷	10	0.30	30	30*10 ⁻⁵	1.3*10 ¹⁷	76	12.7	180

Tabelle 4.14: Proben mit den höchsten D_{ret} und ihren wichtigsten Strahlbedingungen (UH-Pulser). Man erkennt, dass bei den höchsten Dosen im Zusammenhang mit den höchsten Energie- und Leistungsdichten die D_{ret} am größten ist.



1

Bild 4.16: Proben, die am UH-Pulser hergestellt worden sind und die höchsten maximalen Tiefen aufweisen (U=10kV, D=1.7*10¹⁷cm⁻², P=0.3W/cm²). Ihre Stickstoffverteilungsprofile weichen deutlich von der Gaußform ab. Das flachere Profil der Probe HN17 könnte auf die doppelten so großen Energie- und Leistungsdichten pro Puls als bei HN13 zurückzuführen sein.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei Verwendung von niedrigen Energie- und Leistungsdichte (UH-Pulser) in der Regel nur geringe Diffusionseffekte auftreten, die zu relativ schmalen Stickstoffverteilungsprofilen führen. Ihre Halbwertsbreiten liegen typischerweise bei ca. 40-60nm und ihre maximalen Tiefen gehen in der Regel nicht über 100nm hinaus. Die R_{ret}-Werte mit 50-80% und die maximalen Stickstoffkonzentrationen von bis zu 22At.% sind dagegen relativ hoch. Vergleichbare Stickstoffverteilungsprofile werden auch bei kontinuierlicher Bestrahlung bei Proben temperaturen von ca. 200-350°C bei Nitrierung eines ähnlichen Stahls (X10CrNiTi 18-9) beobachtet, wobei wesentlich höhere Ionenenergien von bis 100keV für eine Verlagerung der Stickstoffverteilungsprofile in entsprechend größere Tiefen von bis zu 100nm sorgen [Leut 89]. Auch die maximalen Stickstoffkonzentrationen liegen dabei mit 10-25At.% in der gleichen Größenordnung.

2 Weiterhin wurde oben festgestellt, dass höhere Dosen, Frequenzen und Stromdichten tendenziell zu flacheren und tieferen Stickstoffverteilungsprofilen führen, was auf temperaturbedingte Diffusionseffekte zurückgeführt werden kann. Daneben kom-

men insbesondere bei den Proben mit höheren Dosen und Ionenenergien auch ionenstrahlinduzierte Diffusionseffekte aufgrund einer höheren Defektbildung in Betracht (siehe Abb. 4.15). Für breitere Stickstoffverteilungsprofile sind also offensichtlich höhere Dosen und Leistungsdichten notwendig, was sich auch im nachfolgenden Kapitel 4.2.2.2. bestätigt. Insbesondere bei zwei Proben, die mit den höchsten Dosen und Leistungsdichten bestrahlt worden sind (HN13, HN17) ergeben sich die größten Diffusionseffekte, was zu einem konkaven Stickstoffverteilungsprofil mit einem Plateau führt. Bei diesen Profilen werden maximale Tiefen von bis zu ca. 200nm festgestellt. Ähnliche Beobachtungen können auch bei Temperaturen von 350°C gemacht werden, bei denen die Eindringtiefen mit bis zu 300nm etwas höher sind, während die Stickstoffkonzentrationen mit ca. 12-14At.% beim Plateau ziemlich genau mit den hier festgestellten Werten übereinstimmen /Leut 89/ (siehe Bild 4.16). Dort wird die Ausbildung eines Plateaus auf Diffusion durch Ioneneinfang zurückgeführt, der durch die Bildung von Chromnitrid ausgelöst wird. Auch bei den hier untersuchten Proben mit Plateaubildung (HN13, HN17) kommt diese Diffusionsart in Betracht, wie sich bei der Phasenanalyse herausgestellt hat (siehe Kapitel 4.2.3). Statt Chromnitrid bildet sich bei diesen Proben ein beträchtlichen Anteil an γ_{N_2} -Austenit, was als Ionenfalle wirken kann.

4.2.2.2 Profile bei Verwendung von mittleren Leistungsdichten

Bei den Proben, die mit mittleren Leistungsdichten ($P=0.7-30W/cm^2$, $PP=14-300W/cm^2$, $EP=0.1-7.5J/cm^2$) bestrahlt worden sind (GSID-Pulser), wurden durchschnittlich deutlich höhere Dosen verwendet, als es bei Verwendung des UH-Pulsers der Fall war. Die topographischen und morphologischen Untersuchungen aus Kapitel 4.2.1 zeigten, dass alle Proben Oberflächenmodifikationen in Form von Aufrauungen oder Versetzungen aufweisen.

Die Stickstoffverteilungsprofile dieser Proben unterscheiden sich erheblich von den Profilen, die bei Anwendung von niedrigen Energie- und Leistungsdichten erzielt werden. Man stellt bei ihnen häufig deutlichere Abweichungen von der Gaußform fest. Auch ein Zusammenhang zwischen den Ionenenergien und der Tiefe der Konzentrationsmaxima, wie es nach den TRIM-Kalkulationen zu erwarten ist, kann experimentell nicht mehr festgestellt werden. Vielmehr sind die Profile flacher und ihre maximalen Tiefen teilweise um ein Vielfaches größer, als durch TRIM kalkuliert wird.

Die Abweichungen nehmen tendenziell mit größeren Dosen und Stromdichten, höheren Frequenzen, sowie längeren Pulsen zu, wie man auch bei den Profilen im vorangegangenen Kapitel gesehen hat (**Bild 4.17**). Diese Effekte weisen auf stärkere temperaturbedingte und ionenstrahlinduzierte Diffusionseffekte hin, die auf die höheren Energie- und Leistungsdichten, sowie eingestrahlten Dosen zurückgeführt werden können. Aus Messungen der durchschnittlichen Proben temperatur an der Rückseite der Proben ergibt sich, dass

die Randschichttemperaturen bei diesen Strahlbedingungen Werte von 300-600°C erreichen können, wo hohe temperaturbedingte Stickstoffdiffusionen einsetzen /Wie 96, Leut 89, Will 98/ (Bild 2.7, Kapitel 2.2.3).

Auffällig ist bei einer genaueren Betrachtung der Stickstoffverteilungsprofile, dass bei den Proben DN01 (**Bild 4.17, links**) und DN05 (**Bild 4.17, rechts**) die Kanten der Profile keine konvexe Form mehr haben, wie es bei der thermischen Diffusion erwartet wird (2.2.3), sondern eine konkave Form besitzen. Dies deutet daraufhin, dass bei diesen Proben Trapping stattgefunden hat, was gemäß der zugrundegelegten Theorie (siehe Kapitel 2.2.3) zu einer konkaven Form der Stickstoffverteilungsprofile führt. Diese Trappingeffekte können zum Beispiel durch einen Einfang der diffundierenden Spezies durch Chrom- oder Eisenatome und Defekte herrühren. Dies wird im Rahmen der Phasenanalyse im Kapitel 4.2.3 eingehender behandelt.

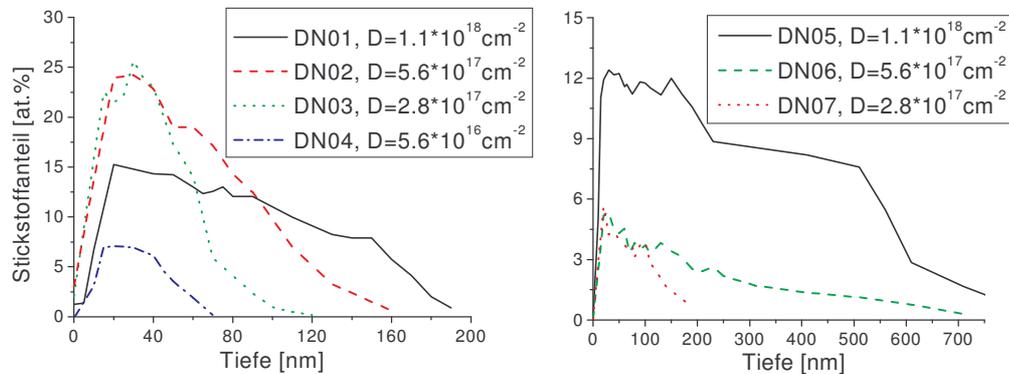


Bild 4.17: Abhängigkeit der Stickstoffverteilungsprofile von der Dosis (GSID-Pulser, $U=25\text{kV}$, $J=12\text{mA/cm}^2$). **Linkes Bild:** Pulslänge=1ms, $P=6\text{W/cm}^2$, $PP=300\text{W/cm}^2$. Die R_{ret} sinkt von 45% bei DN04 auf 14% bei DN01. **Rechtes Bild:** Pulslänge=10ms, $P=15\text{W/cm}^2$, $PP=300\text{W/cm}^2$. R_{ret} steigt von 16% bei DN07 auf 45% bei DN05.

Bei einer Betrachtung der R_{ret} -Werte erkennt man weiterhin, dass bei niedrigen Pulslängen ($t=1\text{ms}$) ein Anstieg der eingestrahlten Dosis zu einer Abnahme der R_{ret} führt (**Bild 4.17, links**). Wenn man hingegen die Pulslänge erhöht und die übrigen Strahlbedingungen beibehält, was zu einer Erhöhung der durchschnittlichen Leistungsdichte führt, kann man das genau umgekehrte Verhalten sehen (**Bild 4.17, rechts**). Den unterproportionalen Zuwachs der D_{ret} mit steigender eingestrahlter Dosis (Bild 4.17, links) kann man mit einem höheren Sputterabtrag erklären, der proportional zur Dosis ist. Dieser nimmt bei Dosen von $D=1.1 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-2}$ und Ionenenergien von 10kV bereits Werte von ca. 10-15nm an (siehe Kapitel 2.2.5), wobei zu beachten ist, dass erhöhte Randschichttemperaturen von einigen hundert Grad den Sputterkoeffizienten noch stärker erhöhen können. Falls nur geringe Diffusion vorliegt, verbleibt bei den hier verwendeten Ionenenergien ein großer Teil der implantierten Ionen in dem Randschichtbereich, der

durch den Sputtereffekt abgetragen wird. Dies ist offensichtlich bei Verwendung von Pulslängen von $t=1\text{ms}$ der Fall, wo die Leistungsdichten nicht zu einer genügend großen Temperaturerhöhung der Randschicht für eine signifikante Stickstoffdiffusion führen. Bei Verwendung von größeren Pulslängen sind dagegen die Randschichttemperaturen groß genug, und man erhält Profile mit hohen maximalen Tiefen (Bild 4.17, rechts). Besonders deutlich zeigt sich dieser Effekt bei den Proben DN05 und DN06, deren maximale Eindringtiefen mit 700nm um das 10-fache über dem Wert liegen, den man aus den TRIM-Kalkulationen erhält.

Bei der Untersuchung der Abhängigkeit der Verteilungsprofile von der Pulslänge stellt man fest, dass eine größere Pulslänge erst bei einer genügend hohen Leistungsdichte zu einem signifikant flacheren Verteilungsprofil führt (**Bild 4.18**). Dies erkennt man daran, dass man bei niedrigeren Leistungsdichten erst bei einer deutlichen Zunahme der Pulslänge auf $t=25\text{ms}$ ein flaches Verteilungsprofil erhält (**Bild 4.18, links**), während man bei höheren Leistungsdichten bereits bei $t=10\text{ms}$ eine deutliche Verflachung beobachtet (**Bild 4.18, rechts**). Die flachen Verteilungsprofile haben wie oben eine konkave Profilkante, was wiederum mit Trappingeffekten zusammenhängt.

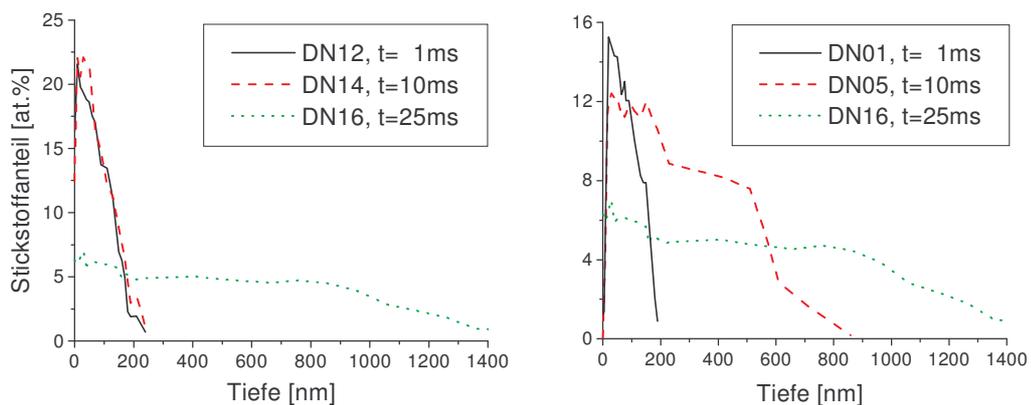


Bild 4.18: Abhängigkeit der Stickstoffverteilungsprofile von der Pulslänge (GSID-Pulser, $U=25\text{kV}$, $D=1.1 \cdot 10^{18}\text{ cm}^{-2}$). **Linkes Bild:** Niedrige Stromdichte ($J=4\text{mA/cm}^2$). Erst bei sehr hohen Pulslängen von $t=25\text{ms}$ erhält man ein diffusionsbedingtes Stickstoffverteilungsprofil. **Rechtes Bild:** Hohe Stromdichte ($J=12\text{mA/cm}^2$). Schon bei Pulslängen von $t=10\text{ms}$ setzen Diffusionseffekte ein.

Bei Betrachtung der R_{ret} -Werte (**Tabelle 4.15**) stellt man fest, dass, wie bei den Proben, die mit dem UH-Pulser hergestellt worden sind (siehe Kapitel 4.2.2.1), flache und breite Stickstoffverteilungsprofile (hier: Maximale Tiefen von ca. $700\text{-}900\text{nm}$), mit hohen R_{ret} -Werten von $35\text{-}45\%$ verbunden sind (DN05, DN06, DN22). Sie treten bei den Proben mit den höchsten Leistungsdichten auf. Die ebenfalls hohen R_{ret} -Werte bei den Proben DN03 und DN17 von $41\text{-}42\%$, trotz relativ geringer maximaler Tiefen von $<200\text{nm}$, können durch niedrigere Sputterraten aufgrund der geringeren Dosen bedingt sein. Bei einem

Vergleich der R_{ret} -Werte mit denen, die man bei Verwendung des UH-Pulsers erhält, stellt man fest, dass diese mit 11-45% bei Verwendung des GSID-Pulsers deutlich niedriger liegen. Dies kann mit einem insgesamt höheren Sputterabtrag aufgrund der durchschnittlich wesentlich größeren eingestrahelten Dosen erklärt werden. Dies führt im Zusammenhang mit einer stärkeren Diffusion in Richtung der Materialoberfläche bei den Proben, die am GSID-Pulser hergestellt worden sind, zu einem hohen Verlust der effektiven implantierten Dosis.

Probe	U [kV]	D [cm^{-2}]	t [ms]	P [W/cm^2]	PP [W/cm^2]	EP [J/cm^2]	D_{ret} [cm^{-2}]	R_{ret} [%]	y-Max [At.%]	Tiefe [nm]
DN01	25	$1.1 \cdot 10^{18}$	1	6	300	0.3	$1.5 \cdot 10^{17}$	14	15.3	190
DN02	25	$5.6 \cdot 10^{17}$	1	6	300	0.3	$1.6 \cdot 10^{17}$	30	24.2	160
DN03	25	$2.8 \cdot 10^{17}$	1	6	300	0.3	$1.1 \cdot 10^{17}$	41	25.7	120
DN05	25	$1.1 \cdot 10^{18}$	10	15	300	3	$4.9 \cdot 10^{17}$	45	12.2	870
DN06	25	$5.6 \cdot 10^{17}$	10	15	300	3	$1.9 \cdot 10^{17}$	35	5.4	700
DN12	25	$1.1 \cdot 10^{18}$	1	2	100	0.1	$2.2 \cdot 10^{17}$	20	21.6	240
DN14	25	$1.1 \cdot 10^{18}$	10	5	100	1	$2.4 \cdot 10^{17}$	22	22.1	250
DN15	25	$2.8 \cdot 10^{17}$	10	5	100	1	$8.9 \cdot 10^{16}$	32	10.9	150
DN17	25	$2.8 \cdot 10^{17}$	25	5	100	2.5	$1.1 \cdot 10^{17}$	42	11.9	190
DN20	15	$1.1 \cdot 10^{18}$	25	3	60	1.5	$1.1 \cdot 10^{17}$	11	11.3	195
DN22	25	$5.6 \cdot 10^{17}$	1	30	300	0.3	$2.5 \cdot 10^{17}$	45	7.3	810
DN24	25	$5.6 \cdot 10^{17}$	25	7.5	300	7.5	$8.8 \cdot 10^{16}$	15	9.6	250

Tabelle 4.15: Proben mit hohen Diffusionseffekten, sowie ihre wichtigsten Strahlbedingungen (GSID-Pulser). D_{ret} liegt bei diesen Proben in der Regel bei $D_{\text{ret}} > 1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2}$. Die maximalen Tiefen liegen bei bis zu ca. 900nm und treten bei den Proben mit den höchsten Leistungsdichten auf.

Die Einflüsse der Pulsfrequenzen und der Ionenstromdichten auf die Stickstoffverteilungsprofile verhalten sich analog zu denen der Pulslänge, d.h. mit Zunahme der Pulsfrequenzen und Stromdichten bei sonst gleichen Strahlungsbedingungen erhält man flachere und breitere Profile, die Trappingeffekte anzeigen und zu einem Anstieg der R_{ret} - und D_{ret} -Werte führen (**Bild 4.19, links**). Auffällig sind dabei die Stickstoffverteilungsprofile bei den Proben DN09 und DN16 (**Bild 4.19, rechts**). Dort erhält man maximale Tiefen von ca. 1.5-2 μm . Bei fünf weiteren Proben erreicht man sogar Tiefen von ca. 2.5-2.8 μm (**Tabelle 4.16**). Eine exakte Bestimmung der Endpunkte der Stickstoffverteilungsprofile war hier nicht möglich, da man bei NRA, wie sie hier angewendet wurde, Stickstoffatome nur bis in Tiefen von ca. 2 μm nachweisen kann. Daher mussten diese Profile durch Extrapolation ermittelt werden. Die hohen maximalen Tiefen bei diesen Proben lassen sich auf die Strahlbedingungen zurückführen, die bei diesen Proben durch relativ hohe Leistungsdichten bei gleichzeitig hoher Dosis ($D=1 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-2}$ - $6 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-2}$), sowie hohen Pulslängen ($t=25\text{ms}$) charakterisiert waren. Während die großen Leistungsdichten zu hohen Randschichtschichttemperaturen und einer starken thermischen Diffusion führen, bewirken die hohen Dosen auch eine stärkere ionenstrahlinduzierte Diffusion. Weiterhin sind aufgrund

der hohen Pulslängen bei diesen Proben die Zeiten relativ lang, in denen der Stickstoff während eines Pulses, wenn die Randschichttemperatur besonders hoch ist, diffundieren kann.

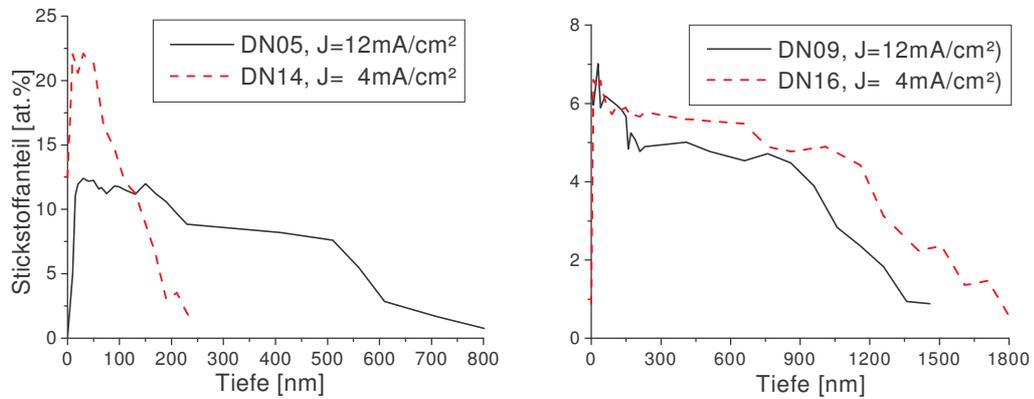


Bild 4.19: Abhängigkeit der Stickstoffverteilungsprofile von der Stromdichte (GSID-Pulser, $U=25\text{kV}$, $D=1.1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$). **Linkes Bild:** Mittlere Pulslänge ($t=10\text{ms}$). Der Einfluss der Stromdichte auf das Verteilungsprofil ist sehr groß. **Rechtes Bild:** Hohe Pulslänge ($t=25\text{ms}$) bei sonst gleichen Strahlbedingungen. Der Einfluss der Stromdichte auf das Verteilungsprofil ist gering. Die Probe DN09 hat mit $R_{\text{ret}} = 60\%$ die höchsten Werte.

Probe	U [kV]	D [cm^{-2}]	t [ms]	P [W/cm^2]	PP [W/cm^2]	EP [J/cm^2]	D_{ret} [cm^{-2}]	R_{ret} [%]	y-Max [At.%]	Tiefe [nm]
DN09	25	$1.1 \cdot 10^{18}$	25	7.5	300	7.5	$4.7 \cdot 10^{17}$	43	7.1	1750
DN16	25	$1.1 \cdot 10^{18}$	25	5	100	2.5	$4.1 \cdot 10^{17}$	37	6.8	1550
DN37	25	$4.4 \cdot 10^{18}$	25	10	200	5	$1.2 \cdot 10^{18}$	26	9	2800
DN38	15	$4.4 \cdot 10^{18}$	25	6	120	3	$1.1 \cdot 10^{18}$	24	10.8	2500
DN41	25	$3.0 \cdot 10^{18}$	25	12.5	250	6.25	$5.1 \cdot 10^{17}$	17	11.8	1380
DN42	25	$3.5 \cdot 10^{18}$	25	12.5	250	6.25	$6.2 \cdot 10^{17}$	17	10.3	1510
DN43	25	$4.0 \cdot 10^{18}$	25	12.5	250	6.25	$1.0 \cdot 10^{18}$	25	9.9	2500
DN44	25	$4.5 \cdot 10^{18}$	25	12.5	250	6.25	$1.1 \cdot 10^{18}$	24	8.5	2800
DN45	25	$6.0 \cdot 10^{18}$	25	12.5	250	6.25	$1.1 \cdot 10^{18}$	18	7.6	2800

Tabelle 4.16: Proben mit hohen temperaturbedingten Diffusionseffekten, sowie ihre wichtigsten Strahlbedingungen (GSID-Pulser). D_{ret} liegt bei diesen Proben in der Regel bei $D_{\text{ret}} > 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, die maximalen Tiefen erreichen Werte bis zu $3\mu\text{m}$. Ihre maximalen Stickstoffkonzentrationen sind mit $< 10 \text{ At.}\%$ relativ niedrig. Außerdem nimmt die R_{ret} mit zunehmender eingestrahelter Dosis stark ab.

Man erhält bei diesen Proben hohe D_{ret} -Werte von $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2} - 1.2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, wobei sich im Bereich von $D_{\text{ret}} = 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ ein Sättigungsbereich abzeichnet, über den hinaus es nicht möglich ist, auch bei einer Erhöhung der eingestrahelten Dosis weiteren Stickstoff zu implantieren. Daher kommt es auch trotz der hohen Leistungsdichten zu einem Absinken der R_{ret} -Werte. Es stellt sich bei ihnen ein Plateau ein, dass mit ca. 7-10 At.% Stickstoff eine relativ geringe maximale Stickstoffkonzentration besitzt. Es fällt

weiterhin auf, dass alle diese Proben bei den mikroskopischen Untersuchungen starke Aufrauungen und die Bildung von Versetzungen zeigen (siehe Anhang B). Dies kann man an dieser Stelle gut mit großen Mengen an implantiertem Stickstoff korrelieren.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei den Proben, die mit mittleren Leistungsdichten bestrahlt worden sind (GSID-Pulser), hohe Diffusionseffekte zu Verteilungsprofilen führen, die vom gaußförmigen Profil hinsichtlich ihrer Breiten und maximalen Tiefen stark abweichen. Die Abweichungen können auf temperaturbedingte Diffusion und Trappingeffekte zurückgeführt werden. Bei sieben Proben erreicht man sogar Tiefen, die zwischen 1.5-2.8 μm liegen, und bei denen die D_{ret} -Werte mit $D_{\text{ret}} > 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ sehr hoch liegen. Eindringtiefen in der gleichen Größenordnung werden auch bei kontinuierlicher Bestrahlung in dem gleichen Versuchswerkstoff beobachtet ($E=25\text{-}50\text{keV}$, $J=100\text{-}500\mu\text{A/cm}^2$, $T=30\text{-}60\text{Minuten}$), wenn das Substrat mit ca. 400°C geheizt wird /Wei 96/. Der Vorteil der gepulsten Bestrahlung bei hohen Energie- und Leistungsdichten liegt also darin, dass eine separate Substratheizung nicht notwendig ist, um breite Stickstoffverteilungsprofile zu erzielen. Wichtig sind allerdings hohe Stromdichten und Pulse im ms-Bereich, wie Versuche im Rahmen von *Plasma Ion Immersion Implantation* mit Pulsen von niedrigeren Stromdichten und Pulsen ($I=100\text{-}150\text{mA}$, $t=100\text{-}150\mu\text{s}$) zeigen /Wie 96/. Dort werden nur maximale Tiefen von bis zu ca. 1 μm erreicht.

Insgesamt kann man sagen, dass die Stickstoffverteilungsprofile bei Verwendung des GSID-Pulsers einer breiten, rechteckförmigen Verteilung erheblich näher kommen, als dies bei Verwendung von niedrigen Leistungsdichten der Fall ist (siehe Kapitel 4.2.2.1). Dadurch wird eine breitere Randschicht homogener modifiziert. Bei einem Vergleich mit den Ergebnissen bei der Plasmanitrierung des gleichen Versuchswerkstoffs /Ment 99b, Sche 98, Camp 98/ stellt man allerdings fest, dass die dort erzielbaren Eindringtiefen von ca. 20-30 μm knapp eine Größenordnung über den hier erzielbaren Eindringtiefen liegen. Allerdings müssen dabei die Proben auf 400-450°C geheizt und in der Regel bis zu einigen Stunden nitriert werden.

4.2.2.3 Profile bei Verwendung von hohen Leistungsdichten

Bei den Proben, die mit hohen Leistungsdichten bestrahlt wurden ($P > 100\text{W/cm}^2$, $PP > 1000\text{W/cm}^2$), wie es bei Verwendung des IPMG-Pulsers der Fall ist, ergibt sich ein etwas anderes Bild. Man stellt fest, dass man bei diesen Proben trotz der wesentlich höheren Leistungsdichten keine Zunahme der maximalen Eindringtiefen mehr erhält, wie man es aus den Ergebnissen der bisher diskutierten Stickstoffverteilungsprofile erwartet hätte. Weiterhin weisen die Proben durchschnittlich deutlich niedrigere R_{ret} - und D_{ret} -Werte als die bisher analysierten Proben auf. Falls die Leistungsdichten eine gewisse Obergrenze überschreiten, die mit $P=4000\text{W/cm}^2$ und $PP=2000\text{W/cm}^2$ ungefähr beim Einsetzen von lokalen Aufschmelzungen liegt (siehe auch Kapitel 4.2.1.2), nehmen die R_{ret} - und D_{ret} -

Werte bei den meisten Proben so stark ab, dass sich häufig kein Stickstoff mehr nachweisen lässt. Von den 14 Proben mit Aufschmelzungserscheinungen kann man bei nur drei Proben (Aufschmelzungen lokaler Art) geringe Mengen an implantiertem Stickstoff von $D_{\text{ret}} = 5 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-2} - 2 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2}$ nachweisen.

Zum einen könnten diese Befunde auf starke Diffusionseffekte zurückgeführt werden, die für eine gleichmäßige Verteilung des Stickstoffs in einem sehr breiten Bereich sorgen, so dass die Konzentrationen auf Werte unter die Nachweisgrenze von 1 At.% sinken und daher nicht mehr nachgewiesen werden können. Dies kann insbesondere bei den total aufgeschmolzenen Proben der Fall sein, wo der aufgeschmolzenen Bereich bis in Tiefen von ca. 200µm reicht und mit $T > 1400^\circ\text{C}$ einer sehr schnellen Diffusion zugänglich ist. Für diese Interpretation spricht, dass sich bei den nicht aufgeschmolzenen Proben mit einer Zunahme der Energie- und Leistungsdichten tendenziell breitere und flachere Profile einstellen. Ein anderer Grund für die nicht mehr nachweisbaren Mengen an Stickstoff kann in einem hohen Sputterabtrag im Zusammenhang mit einer starken Diffusion aus der Materialoberfläche liegen, was an einem Abbau der an der Oberfläche befindlichen ca. 10nm dicken Oxidschicht liegen könnte. Solange diese intakt ist, stellt sie nämlich eine Barriere für die Diffusion aus der Oberfläche des Materials dar.

4.2.2.4 Tiefenverteilung der implantierten Edelgasatome

Die Verteilungsprofile der Edelgasatome wurden mit RBS ermittelt (siehe Kapitel 3.2.1). Bei der Versuchsdurchführung wurde zunächst eine Eichung mit einer Goldfolie vorgenommen. Danach wurden die Proben mit einer Ionenstromdichte von $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (α -Teilchen) bestrahlt, wobei mit einem Integrator die Gesamtdosis gemessen wurde. Die qualitative Bestimmung der Elemente aus den aufgenommenen Spektren erfolgt über die Bestimmung der *K-Faktoren* (Kinematic-Factor) der detektierten Peaks (**Gleichung 4.2**). Der *K-Faktor* berechnet sich aus dem Verhältnis der Projektilenergien nach und vor der Reflexion mit den Targetatomen und ist daher eine von der Einfallenergie unabhängige Größe.

$$K = \frac{E'}{E_0} \quad (K: K\text{-Faktor}) \quad (4.2)$$

Für seine experimentelle Bestimmung sind nur die Projektilenergien der einzelnen identifizierbaren Peaks in den aufgenommenen Spektren zu bestimmen (**Bild 4.20**). Diese werden im Anschluss mit Literaturwerten für die charakteristischen K-Faktoren der einzelnen Elemente verglichen (**Tabelle 4.17**).

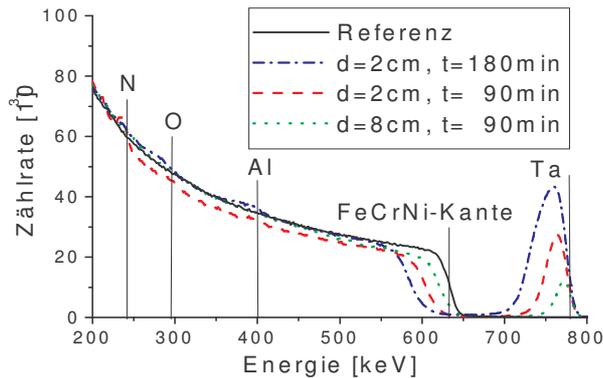


Bild 4.20: RBS-Spektren von nitrierten Proben (UH-Pulser). Die K-Faktoren werden aus den Energien bei den identifizierten Peaks bestimmt und mit Literaturwerten verglichen (siehe Tabelle 4.1). Al, O und Ta stellen dabei Verunreinigungen der Randschicht dar. Man erkennt weiterhin eine Verschiebung der Substratkante in Abhängigkeit der Entfernung der Extraktion (d) und der Bestrahlungszeit (t)

Material	C	O	N	Al	CrNi18-9	Au	Ta
Istopenmasse	12.011	15.999	14.007	26.982	56.662	196.967	179.948
K-Faktor (exp.)	0.2559	0.3659	0.3147	0.5556	0.7571	0.9232	0.9162
K-Faktor (Theor.)	0.2503	0.3675	0.3176	0.5553	0.7612	0.9256	0.9154

Tabelle 4.17: Übersicht über die Isotopenmassen und K-Faktoren für die nachgewiesenen Elemente für einen Beschuss mit α -Teilchen und einem $\theta = 175^\circ$.

Neben den Peaks kann auch die Substratkante zu qualitativen Aussagen der Randschichtzusammensetzung hinsichtlich der Menge an implantierten Fremdatomen und ihrer Tiefenverteilung herangezogen werden. Dafür muss sie mit der Referenzprobe verglichen werden, was allerdings nur bei Verwendung der gleichen Gesamtdosis an Analysepartikeln (hier: α -Teilchen) sinnvoll ist.

Bei dem Vergleich der behandelten Proben mit der Referenz kann man einerseits feststellen, dass sich die Substratkanten zu niedrigeren Energien verschieben, falls sich eine Schicht eines anderen Materials auf der Substratoberfläche befindet. Dieser Effekt kann z.B. bei Proben auftreten, die mit dem UH-Pulser hergestellt werden (siehe Bild 4.20, oben). Bei diesen Proben kann es nämlich passieren, dass Tantal von den Filamenten auf die Probenoberfläche abgelagert wird. Die Dicke dieser Tantalschicht nimmt mit größeren Entfernungen der bestrahlten Proben von der Extraktion und mit kürzeren Bestrahlungszeiten ab, wie man aus der Verringerung der Verschiebung der Substratkante entnehmen kann.

Andererseits zeigt ein Vergleich der bestrahlten Proben mit der Referenz, dass sich die Intensität der Substratkante verringert, wenn Fremdatome in das Substrat eingelagert werden und sich dadurch in der Randschicht eine neue Elementzusammensetzung bil-

det. Die Intensitätsverringerung ist dabei auf die Verdrängung der Substratome durch die implantierten Fremdatome zurückzuführen. Eine solche Intensitätsverminderung ist ebenfalls in dem Bild 4.20 zu beobachten, wo z.B. bei der Probe mit $d=2\text{cm}$ und $t=90\text{min}$ eine deutliche Intensitätsverminderung bis zu Energien von 250keV zu erkennen ist. Diese kann auf implantierten Stickstoff zurückgeführt werden. Aus der Kenntnis der Stopping-Power für die Analysepartikeln kann man die maximale Tiefe der Fremdatome in dem Substrat bestimmen, die ca. 100nm beträgt. Diese Methode wurde bei der Analyse der Edelgasimplantationen durchgeführt. Eine Bestimmung der Menge und damit eines Verteilungsprofils, wie es bei NRA durchgeführt worden war, ist mit dieser Methode allerdings aufgrund der hohen Nachweisgrenze, die bei $\geq 10\text{-}15\text{At.}\%$ liegt, kaum möglich.

Bei den Edelgasimplantationen stellt man dabei fest, dass vorwiegend die Proben mit hohen Dosen von $D > 1.1 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-2}$, sowie hohen Energie- und Leistungsdichten, bzw. lokalen Aufschmelzungen, nachweisbare Mengen an implantierten Edelgasatomen enthalten (**Tabelle 4.18**). Lediglich bei zwei Proben, die lokale Aufschmelzungen zeigten, konnten keine implantierten Edelgasatome nachgewiesen werden (DAR02, DAR12), was an den nicht sehr sensitiven RBS-Messungen liegen könnte.

Probe	U [kV]	D [cm^{-2}]	J [mA/cm^2]	t [ms]	P [W/cm^2]	PP [W/cm^2]	EP [J/cm^2]	Aufschmelzung	Tiefe [nm]
DNe01	25	$1.1 \cdot 10^{18}$	4	10	5	100	1.0	Nein	80
DNe02	25	$5.6 \cdot 10^{17}$	4	30	6	100	3.0	Nein	80
DNe03	15	$1.1 \cdot 10^{18}$	4	10	3	60	0.6	Ja	40
DNe12	10	$2.2 \cdot 10^{18}$	4	10	2	40	0.4	Nein	40
DNe16	10	$2.2 \cdot 10^{18}$	4	25	2	40	1.0	Nein	50
DNe17	25	$4.4 \cdot 10^{18}$	4	25	5	100	2.5	Ja	100
DAR01	25	$1.1 \cdot 10^{18}$	4	10	5	100	1.0	Ja	20
DAR03	15	$1.1 \cdot 10^{18}$	4	10	3	60	0.6	Ja	30
DAR05	10	$1.1 \cdot 10^{18}$	4	10	1	20	0.2	Nein	70
DAR07	25	$7.2 \cdot 10^{17}$	4	30	12	100	3.0	Ja	40
DAR13	10	$2.2 \cdot 10^{18}$	4	5	1	40	0.2	Ja	50
DAR16	10	$2.2 \cdot 10^{18}$	4	25	2	40	1.0	Ja	50
DAR17	25	$4.4 \cdot 10^{18}$	4	25	5	100	2.5	Ja	85

Tabelle 4.18: Proben mit nachweisbaren Mengen an implantierten Edelgasionen, sowie ihre wichtigsten Strahlbedingungen. Die maximalen Tiefen (rechte Spalte) liegen zwischen 20-100nm, wobei sie bei den Neonimplantationen aufgrund der geringen Masse etwas höher sind.

Bei den Neonatomen liegen die Tiefen der nachweisbaren implantierten Atome zwischen ca. $40\text{-}100\text{nm}$ (**Bild 4.21, links**), d.h. bis in diese Tiefen hat man Konzentrationen von $\geq 10\text{-}15\text{At.}\%$. Diese Tiefen liegen in der gleichen Größenordnung, wie bei den Stickstoffverteilungsprofilen, bis zu denen man noch mehr als $10\text{-}15 \text{At.}\%$ an Stickstoff beobachten kann. Bei den Argonimplantationen liegen die Tiefen mit $20\text{-}85\text{nm}$ leicht unter denen bei den Neonimplantationen (**Bild 4.21, rechts**). Dies kann mit der größeren Atom-

masse der Argonionen erklärt werden, die eine geringere Eindringtiefe und einen größeren Sputterkoeffizienten bedingt. Der Sputterabtrag bei den hier verwendeten Dosen von $>1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ liegt für Argonionen bei größer als 40nm (siehe Kapitel 2.2.3).

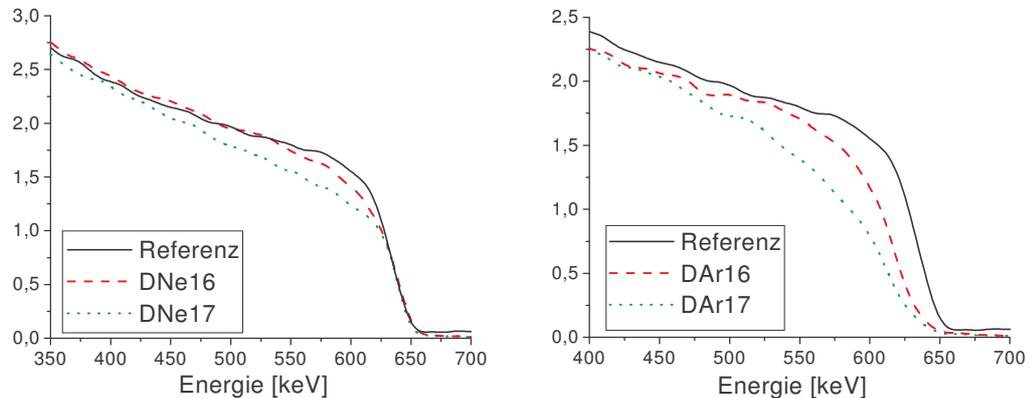


Bild 4.21: RBS-Spektren Proben, die mit Edelgasionen bestrahlt worden sind im Vergleich mit dem Referenzspektrum. **Linkes Bild:** Spektren von zwei Proben mit implantierten Neonionen. Bei Probe DNe16 kann man den implantierten Neon nur bis ca. 50nm (550keV) nachweisen und bei der Probe DN17 bis ca. 100nm (400keV). **Rechtes Bild:** Spektren von zwei Proben, die mit Argonionen bestrahlt worden sind. Die maximale Eindringtiefe liegt dort mit ca. 85nm etwas unter der Eindringtiefe, die bei Neonimplantationen beobachtet werden konnten.

Bei einem Vergleich mit den nitrierten Proben mit lokalen Aufschmelzungen fällt auf, dass dort in den meisten Fällen kein Stickstoff, bzw. nur sehr geringe Mengen nachweisbar waren (siehe Kapitel 4.2.2.3). Eine Erklärungsmöglichkeit für dieses Verhalten wurde in dem Abbau der Oxidschicht gesehen, die eine starke Diffusion der Ionen aus dem Substrat zur Folge haben kann. Dies wird bei den Edelgasimplantationen nicht beobachtet, was mit einer möglichen Clusterbildung der implantierten Edelgase im Substrat zusammenhängen könnte, wodurch die Diffusion aus der Materialoberfläche deutlich verringert wird.

4.2.3 Phasenanalyse

Die Phasenanalyse aller hergestellten Proben wurde mit der GXR- und Mößbauerspektroskopie (CEMS) am *Physikalischen Institut der UFRGS in Porto Alegre (Brasilien)* durchgeführt.

Für die Aufnahmen der Mößbauerspektren wurden in dieser Arbeit ein *Proportionalzähler* verwendet, der sich in einer Helium-Methan-Atmosphäre befindet, wodurch energieärmere Elektronen aus tieferen Randschichtbereichen der Proben zurückgehalten werden. Dies führt zu einer höheren Messgenauigkeit für dünne Schichten, da ein Teil der Konversionselektronen aus den d- und p-Schalen, die aus Substrattiefen von bis zu $1.5\mu\text{m}$ stammen, unterdrückt werden können. Es wurden Versuche mit drei verschiedenen Geschwindigkeiten durchgeführt ($v_{\text{max}}=6.95, 4.28, 2.95\text{mm/s}$), wobei man bei Verwendung von niedrigen Geschwindigkeiten zu erheblich besseren Auflösungen kommen kann. Die Spektren werden im Anschluss mittels der Software *Btallwin* ausgewertet. Die Auswertung beruht auf dem *Marquard-Levenberg-Fitt*. Die Flächen der Teilspektren entsprechen dabei den prozentualen Anteilen am Gesamtspektrum. Eine genaue Beschreibung dieser Fitt-technik kann man bei /Groß 92/ nachlesen.

Bei den Aufnahmen der GXR- Spektren wurde ein Gerät des Typs *Kristalloflex 810* der Firma *Siemens* verwendet. Die verwendete Röntgenröhre bestand aus einem wassergekühlten Kupferblock (Anode) und wurde mit einer Spannung von 35keV und einem Strom von ca. 20mA betrieben. Für die Messungen wurde $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung mit Wellenlängen von $\text{Cu-K}\alpha_1=0.1789\text{nm}$ und $\text{Cu-K}\alpha_2=0.1793\text{nm}$ verwendet, mit deren Reflexionswinkeln die Peaks bei den aufgenommenen Spektren identifiziert werden können (**Tabelle 4.19**). Die verwendete Standardeinstellung bei den Messungen betrug $\Delta(2\theta) = 0.05^\circ$ für den Abstand der Messpunkte, $t=1\text{s}$ für die Messzeit pro Messpunkt und $\alpha=1^\circ$ für den Einfallswinkel.

Wie bereits bei Besprechung der Probenpräparation (siehe Kapitel 4.1.1) erwähnt wurde, bildet sich zu Beginn der Probenvorbehandlung Verformungsmartensit, der durch einen Temperungsprozess wieder abgebaut werden muss. Dies kann sowohl im Mößbauerspektrum beobachtet werden, als auch im GXR- Spektrum (siehe Bild 4.23, oben). Dort erkennt man bei Messungen während der einzelnen Stufen der Probenvorbehandlung, dass sich der α' -Verformungsmartensit insbesondere während des Schneidens der Proben in einzelne Scheiben bildet, während er durch den Poliervorgang bereits abgebaut wird (**Bild 4.22, links**). Allerdings ist wie im Mößbauerspektrum auch im GXR- Spektrum erst nach dem Temperungsprozess der Anteil an Verformungsmartensit völlig verschwunden. Bei der Untersuchung der Tiefenverteilung des Verformungsmartensits vor der Temperung erkennt man mit steigendem Einfallswinkel α , was einer dickeren untersuchten Randschicht entspricht, eine Abnahme des Anteils an Verformungsmartensit (**Bild 4.22, rechts**).

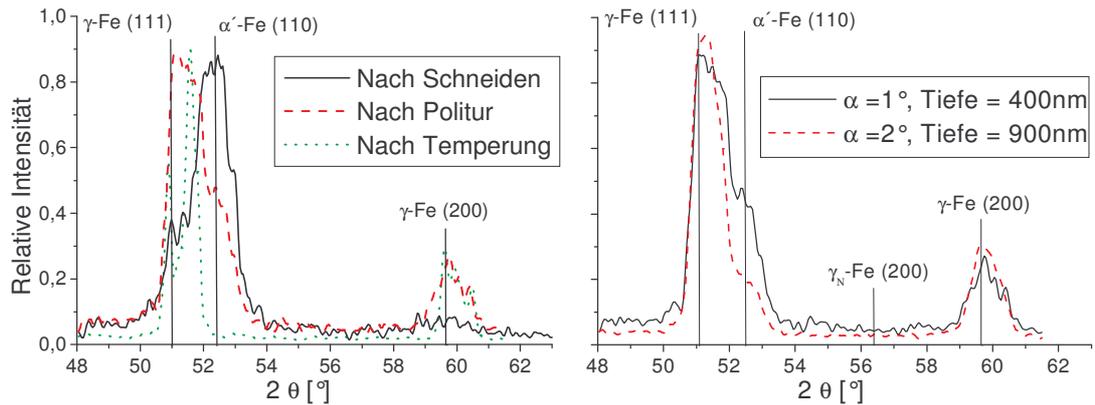


Bild 4.22: GXR D-Spektren der unbestrahlten Proben. **Linkes Bild:** Messungen nach den einzelnen Etappen der Probenpräparation bei Standardeinstellung. **Rechtes Bild:** Messungen nach der Politur bei $\alpha=1^\circ$ und $\alpha=2^\circ$.

Phase	Netzebene	Abstand [Å]	Intensität [%]	2θ [°]
γ -Fe kfz	(111)	2.08	100	50,97
	(200)	1.80	80	59,63
	(220)	1.27	50	89,58
	(311)	1.08	80	111,41
α' -Fe krz	(111)	2.03	100	52,41
	(200)	1.43	20	77,21
	(211)	1.17	30	99,66
	(220)	1.01	10	124,02
$\text{Fe}_{2,3}\text{N}$ Hex	(100)	2.34	100	44,78
	(002)	2.19	100	48,11
	(101)	2.06	100	51,45
	(102)	1.59	100	68,16
CrN Kfz	(110)	2.39	80	43,83
	(200)	2.07	100	51,21
	(220)	1.46	80	75,33
	(311)	1.25	60	91,41
Cr_2N Hex	(110)	2.38	15	43,72
	(002)	2.22	21	47,04
	(111)	2.10	100	49,90
	(112)	1.63	19	66,07

Tabelle 4.19: Zusammenstellung der relevanten röntgenspektroskopischen Daten aus dem ASTM-Index in Anlehnung an /Ment 99a/. Die γ_{N} -Reflexe sind nicht im ASTM-Index verzeichnet, sie liegen gemäß den Literaturwerten ca. $3^\circ 2\theta$ niedriger als die γ -Reflexe.

Bei der Untersuchung der nitrierten Proben interessierte man sich insbesondere dafür, ob der Stickstoff auf Zwischengitterplätzen eingebaut wird oder neue Verbindungen mit dem Substratmaterial bildet. Insgesamt war es mittels CEMS möglich, fünf verschiedene Phasen bei der Ionennitrierung zu identifizieren, deren Entstehung und Vorkommen in den folgenden Kapitel 4.2.3.1-4.2.3.2 diskutiert werden (**Tabelle 4.20**). Man stellt fest, dass das Auftreten der einzelnen Phasen stark von dem verwendeten Pulser abhängt. Während bei den Proben, die mit dem GSID-Pulser hergestellt wurden, alle fünf Phasen beobachtet werden können, lassen sich bei den übrigen Proben neben dem ursprünglichen γ -

Austenit lediglich noch der γ_{N_2} -Austenit (klein) und der γ_{N_2} -Austenit (groß) bei Verwendung des UH-Pulsers, bzw. γ_{N_2} -Austenit (groß) und γ_{N_1} -Austenit beim IPMG-Pulser nachweisen. Bei den Edelgasimplantationen konnte eine neue Phase identifiziert werden (α' -Martensit, siehe Tabelle 4.20), die bei den nitrierten Proben nicht nachgewiesen werden konnte und auf die im Kapitel 4.2.3.3 eingegangen wird. Die vollständigen Ergebnisse der Mößbauermessungen befinden sich in Anhang D.

Phase	IS [mm/s]	QA [mm/s]	HF [Gauß]	Referenzen	Pulser
γ -Austenit	-0.11 -0.094	0	0	/Wei 91/	UH, GSID, IPMG
γ_{N_2} (klein)	-0.04-0.12 0.12	0.02-0.14 0.19	0	/Brig 96/	UH, GSID, IPMG
γ_{N_2} (groß)	0.17-0.18 0.16-0.18	0.28-0.47 0.37-0.53	0	/Wei 96, Will 91, Sche 98/	UH, GSID
γ_{N_1}	0.34-0.38 0.34	(-0.03) – (-0.06) -0.04	95-157 148	/Wei 96, Sche 98/	GSID, IPMG
Fe ₂ N	0.34-0.36 0.37	0.22-0.23 0.24	0	/Wei 91/	GSID
α -(Fe,Ni)	0.05-0.06 0.06	0.02-0.03 0.02	330-340 330	/Wei 96/	GSID
α' -Martensit	0.12-0.15 0.13	-0.86 - -0.12 -0.093	300-310 308	/Sche 98/	GSID, Edelgase

Tabelle 4.20: Tabelle mit den Fittparametern aus den Mößbauerspektren der identifizierbaren Phasen mit IS: Isomerieverschiebung, QA: Quadrupolaufspaltung, HF: Hyperfeinfeld. Die kursiven Werte geben Literaturwerte an, die den aufgeführten Referenzen entnommen sind. Die Diskontinuität der IS- und QA- Werte beim γ_{N_2} -Austenit macht eine Unterteilung sinnvoll.

4.2.3.1 Phasenbildung bei Ionennitrierung mit dem UH-Pulser

Bei Verwendung des UH-Pulsers tritt neben dem ursprünglichen γ -Austenit noch der γ_{N_2} -Austenit auf. Er bildet sich am häufigsten von allen Phasen und entsteht bei Verwendung aller Pulser. Er ist paramagnetisch und besteht aus dem ursprünglichen Austenitgitter, in das Stickstoffatome auf Zwischengitterplätzen eingelagert sind. Dadurch kommt es zu Spannungen und Verzerrungen, die von der Menge der eingelagerten Stickstoffatome abhängen. Dies dürfte der Grund dafür sein, dass man in Abhängigkeit der Menge bzw. der Stickstoffkonzentration eine starke Variation des γ_{N_2} -Austenits bezüglich seiner Fittparameter aus den Mößbauerspektren feststellt. Tendenziell gilt, dass die Isomerieverschiebung (IS) und die Quadrupolaufspaltung (QA) mit einer Zunahme des implantierten Stickstoffanteils größer werden. Eine solche Variation ist auch bei anderen Autoren festgestellt worden /Brig 96/ und kann auf die zunehmenden Spannungen innerhalb des Austenitgitters zurückgeführt werden. Dabei verläuft die Änderung der Isomerieverschiebung und der Quadrupolaufspaltung nicht kontinuierlich. Die IS liegt hier entweder bei -0.04 - 0.12 mm/s

oder bei 0.17-0.18mm/s und die QA liegt entweder bei 0.02-0.12mm/s oder bei 0.28-0.47mm/s (siehe Tabelle 4.2.2). Dies legt es nahe, den γ_{N_2} -Austenit in eine γ_{N_2} (klein)- und γ_{N_2} (groß)-Phase zu unterteilen, mit $IS < 0.12$ mm/s und $QA < 0.14$ mm/s, bzw. $IS > 0.17$ mm/s und $QA > 0.28$.

Im Hinblick auf die eingangs angesprochene Diskussion (siehe Kapitel 2.2.6), ob man beim γ_N -Austenit von einer eigenständigen Phase oder einem aufgeweiteten Austenitgitter ausgehen sollte, ist es besser, beim γ_{N_2} (klein)-Austenit eher nicht von einer Phasenbildung zu sprechen. Das kontinuierliche Anwachsen der Fittparameter und die geringen Abweichungen von denen des ursprünglichen γ -Austenits zeigen eher eine feste Lösung unter Gitteraufweitung an. Außerdem ist die γ_{N_2} (klein)-Phase im Mößbauerspektrum nur schwer zu erkennen und für ihre Identifizierung sind häufig kleine Maximalgeschwindigkeiten von $v_{MAX} < 7$ mm/s notwendig (**Bild 4.23**).

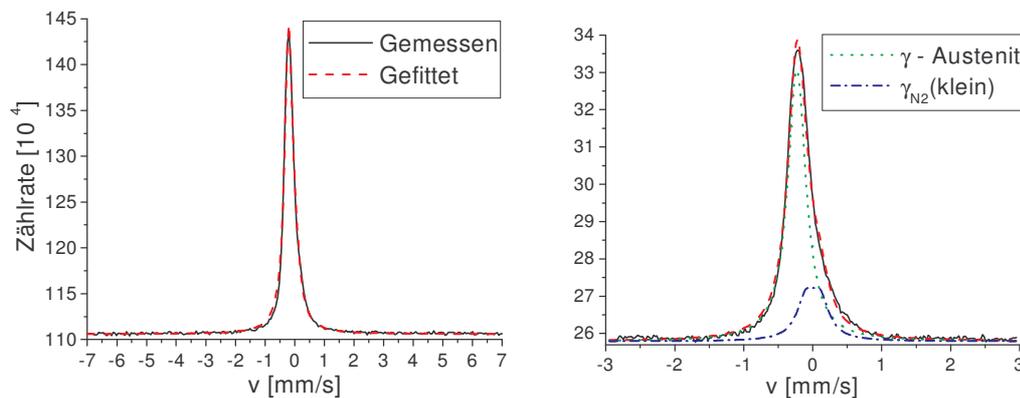


Bild 4.23: Mößbauerspektren von einer Probe (HN15) mit einem Anteil an γ_{N_2} (klein)-Austenit von ca. 25% ($IS=0.02$ mm/s, $QA=0.06$ mm/s). **Linkes Bild:** Aufnahme des Spektrums mit $v_{MAX}=7$ mm/s. Nur die gemessene Kurve und der Gesamtfitt sind eingezeichnet. **Rechtes Bild:** Spektrum der gleichen Probe mit $v_{MAX} = 3$ mm/s.

Auch die Ergebnisse aus den GXR-D-Spektren sprechen dafür, dass man beim γ_{N_2} (klein) eher von einer reinen Gitteraufweitung sprechen sollte (**Bild 4.24**). Dort erkennt man nämlich bei den Proben mit Anteilen an γ_{N_2} (klein) lediglich einen breiteren Bereich, der sich direkt am γ -Austenit zu kleineren Winkeln hin anfügt. Bei einigen Proben ist er sogar überhaupt nicht vom γ_N -Austenit zu unterscheiden, was auch bei früheren Experimenten festgestellt worden war /Wei 96/. Bei einer Phasenbildung würde man hingegen im GXR-D-Spektrum einen ausgeprägteren Peak erwarten, der sich deutlicher vom γ -Austenit absetzt.

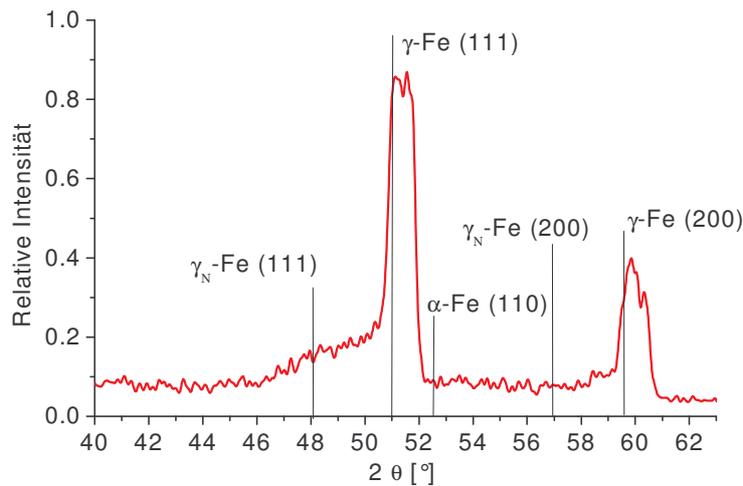


Bild 4.24: GXRDSpektrum der gleichen Probe wie oben. Es ist kein ausgeprägter Peak zu sehen, wie es bei einer Phasenbildung der Fall wäre. Neben dem Peak des γ -Austenits ist ein breiter Bereich zu erkennen, der sich direkt am Austenit zu kleineren Winkeln anfügt.

Den γ_{N_2} (klein)-Austenit kann man bei Verwendung des UH-Pulsers bereits ab relativ geringen D_{ret} von ca. $7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ und Stickstoffkonzentrationen ab 14% detektieren (**Tabelle 4.21**). Er tritt dabei mit prozentualen Anteilen zwischen 15-37% auf, was der Größenordnung von früheren Experimenten bei der Ionenstrahl nitrierung entspricht. Bei der Probe mit dem höchsten D_{ret} -Wert ist er mit 37% am größten (HN 12), was auf das breite Stickstoffverteilungsprofil bis 110nm zurückgeführt werden kann. Auffällig ist, dass bei hohen D_{ret} von über $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ der γ_{N_2} (klein) gar nicht mehr zu beobachten ist und an seine Stelle der γ_{N_2} (groß)-Austenit tritt.

Probe	U [kV]	D_{ret} [cm^{-2}]	max.Tiefe [nm]	y-Max [At. %]	γ [%]	γ_{N_2} (klein) [%]	γ_{N_2} (groß) [%]
HN06	10	$7.9 \cdot 10^{16}$	105	16.9	83	17	0
HN09	10	$8.4 \cdot 10^{16}$	105	18.9	85	15	0
HN12	15	$8.9 \cdot 10^{16}$	110	14.2	63	37	0
HN14	15	$7.6 \cdot 10^{16}$	90	16.5	86	14	0
HN15	15	$7.7 \cdot 10^{16}$	85	15.5	75	25	0
HN22	7	$7.6 \cdot 10^{16}$	80	19.4	81	19	0
HN13	15	$1.2 \cdot 10^{17}$	150	12.5	68	0	32
HN17	15	$1.3 \cdot 10^{17}$	180	14.1	74	0	26

Tabelle 4.21: Proben (UH-Pulsler), die über Anteile an γ_{N_2} -Austenit verfügen. Der γ_{N_2} (klein)-Austenit kann ab einer D_{ret} von ca $7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ bei Stickstoffkonzentrationen zwischen ab ca. 14% im Mößbauerspektrum beobachtet werden. Der γ_{N_2} (groß) wird bei D_{ret} von über $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ nachgewiesen.

Beim γ_{N_2} (groß) wird angenommen, dass es sich um eine eigenständige Phase handelt. Dies geht z.B. aus dem plötzlichen Sprung der Mößbauer-Fittparameter zu deutlich

höheren Werten hervor. Die hohe QA und IS grenzen diese Phase deutlich vom γ -Austenit ab (**Bild 4.25**), was auch bei vergleichbaren Experimenten mit kontinuierlicher Bestrahlung festgestellt werden kann /Sche 98/. Weiterhin beobachtet man in den GXRDSpektren einen Peak, der sich vom ursprünglichen γ_N -Austenits deutlich abhebt, was bei den Proben mit γ_{N_2} (klein) in dieser Form nicht zu sehen ist (**Bild 4.26**). Die relativ großen Halbwertsbreiten im GXRDSpektrum, die teilweise mit bis zu 100% über den Halbwertsbreiten des γ -Austenit liegen, deuten dabei auf eine statistische Verteilung der Stickstoffatome im γ_{N_2} (groß) hin, d.h. diese Phase ist offenbar hinsichtlich ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung nicht scharf definiert und besitzt daher eine breitere Phasengrenze.

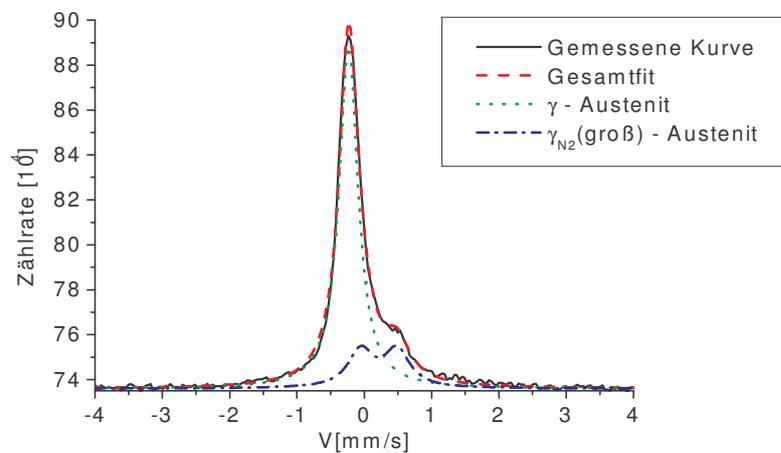


Bild 4.25: Mössbauerspektrum einer Probe (HN17) mit einem Anteil von 26% an γ_{N_2} (groß). Diese Probe fiel bereits bei der Analyse der NRA-Spektren durch ein relativ flaches und tiefes Stickstoffverteilungsprofil, sowie einer sehr hohen D_{ret} auf (siehe Kapitel 4.2.2.2).

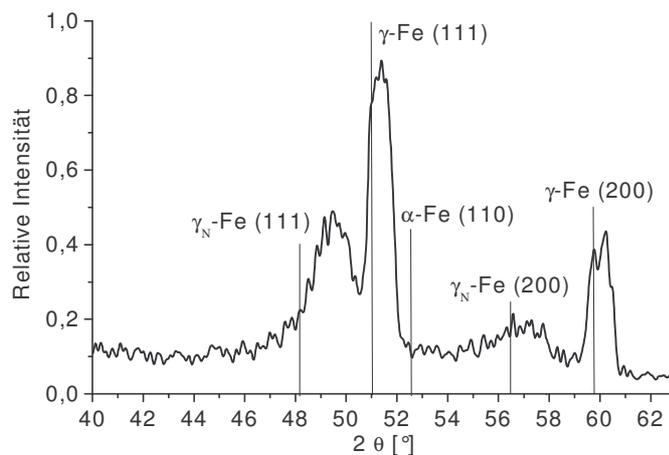


Bild 4.26: GXRDSpektrum der gleichen Probe wie oben. Es ist ein klarer Peak zu sehen, der auf den γ_{N_2} (groß)-Austenit zurückgeführt werden kann. Er hebt sich deutlich vom ursprünglichen γ -Austenit ab und ist im Vergleich zum Peak des γ -Austenits stark aufgeweitet.

Der Nachweis von $\gamma_{N_2}(\text{gro\ss})$ im Mößbauerspektrum gelingt offensichtlich erst ab einer gewissen effektiv implantierten Mindestdosis von ca. $D_{\text{ret}} \approx 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ bei einer gleichzeitigen Mindestkonzentration an Stickstoff von ca. 12At.%, was auch bei den Proben festgestellt wird, die mit dem GSID-Pulser hergestellt worden sind (siehe Tabelle 4.23, oben und Kapitel 4.2.3.2). Weiterhin erkennt man auch dort, dass der $\gamma_{N_2}(\text{gro\ss})$ -Austenit und der $\gamma_{N_2}(\text{klein})$ -Austenit nie gemeinsam auftreten, was auf einen Umwandlungsprozess von $\gamma_{N_2}(\text{klein})$ -Austenit in den $\gamma_{N_2}(\text{gro\ss})$ -Austenit bei höheren Stickstoffkonzentrationen hindeutet. Voraussetzungen für diesen Umwandlungsprozess sind offensichtlich die oben aufgeführten Schwellenwerte für die D_{ret} und die Stickstoffkonzentration. Weiterhin könnte die Bildung von $\gamma_{N_2}(\text{gro\ss})$ -Austenit mit höheren Randschichttemperaturen zusammenhängen, die gerade bei den beiden Proben mit Anteilen an $\gamma_{N_2}(\text{gro\ss})$ -Austenit (HN13 und HN17) aufgrund der hohen Energie- und Leistungsdichten am größten waren. Höhere Randschichttemperaturen führen zu einer anderen Durchmischung und Einlagerung des Stickstoffs im Austenitgitter, was sich bei den Proben HN13 und HN17 in stärkeren Diffusionsprozessen und höheren D_{ret} -Werten äußert (Kapitel 4.2.2.1).

4.2.3.2 Phasenbildung bei Ionennitrierung mit dem GSID- und dem IPMG-Pulser

Bei Verwendung des GSID- und IPMG-Pulsers treten im Vergleich zu der Phasenbildung bei Verwendung des UH-Pulsers neben dem γ_{N_2} -Austenit noch zusätzlich drei weitere Phasen in Erscheinung, nämlich der ferromagnetische γ_{N_1} -Austenit, Fe_2N und der α -(Fe,Ni)-Austenit auf. Die Bildung dieser drei Phasen werden in den folgenden Kapiteln jeweils getrennt besprochen (Kapitel 4.2.3.1.1 – 4.2.3.2.3).

Zu Beginn soll jedoch auch auf die Bildung von $\gamma_{N_2}(\text{klein})$ -Austenit bei Verwendung des GSID- und IPMG-Pulsers eingegangen werden. Er bildet sich dort unter ganz ähnlichen Bedingungen wie beim UH-Pulser, wo er ab einer D_{ret} von ca. $7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ auftrat (**Tabelle 4.22, 4.23**). Die maximalen Stickstoffkonzentrationen bei diesen Proben liegen mit 5.4-13At.% durchschnittlich etwas niedriger, als bei den Proben, die mit dem UH-Pulser hergestellt worden sind, was aber keinen Einfluss auf die Gesamtmenge an gebildetem $\gamma_{N_2}(\text{klein})$ -Austenit hat. Diese liegt vielmehr durchschnittlich etwas höher, als bei Verwendung des UH-Pulsers, was mit den durchschnittlich breiteren Stickstoffverteilungsprofilen und den höheren D_{ret} -Werten erklärt werden kann. Bei den Proben mit den höchsten D_{ret} -Werten sind die Anteile mit 47-48% am größten (MN22, MN25). Man muss bei dieser Argumentation allerdings berücksichtigen, dass bei einigen Proben die maximalen Tiefen der Stickstoffverteilungen deutlich über 300nm liegen und daher zum Teil nicht mehr bei den Mößbaueruntersuchungen erfasst werden.

Probe	U [kV]	D_{ret} [cm^{-2}]	max.Tiefe [nm]	y-Max [at. %]	γ [%]	$\gamma_{\text{N}_2(\text{klein})}$ [%]	γ_{N_1} [%]	$\alpha(\text{Fe,Ni})$ [%]
DN06	25	$9.1 \cdot 10^{16}$	540	5.4	78	22	0	0
DN15	25	$8.9 \cdot 10^{16}$	150	10.9	63	37	0	0
DN24	25	$8.8 \cdot 10^{16}$	250	9.6	55	45	0	0
DN17	25	$1.1 \cdot 10^{17}$	190	11.9	35	45	20	0
DN20	15	$1.1 \cdot 10^{17}$	195	11.3	55	35	10	0
DN09	25	$4.7 \cdot 10^{17}$	1750	7.1	38	40	0	22
DN16	25	$4.1 \cdot 10^{17}$	1550	6.8	48	42	0	10
DN41	25	$5.1 \cdot 10^{17}$	1380	11.8	56	34	0	10
DN42	25	$6.2 \cdot 10^{17}$	1510	10.3	44	41	0	15

Tabelle 4.22: Proben (GSID- Pulser), die einen Anteil an $\gamma_{\text{N}_2(\text{klein})}$ verfügen. Die $\gamma_{\text{N}_2(\text{klein})}$ -Phase kann auch in Verbindung mit dem ferromagnetischen γ_{N_1} -Austenit und $\alpha(\text{Fe,Ni})$ auftreten.

Probe	U [kV]	D_{ret} [cm^{-2}]	max.Tiefe [nm]	y-Max [at. %]	γ [%]	$\gamma_{\text{N}_2(\text{klein})}$ [%]	γ_{N_1} [%]
MN22	50	$1.8 \cdot 10^{17}$	460	8.4	53	47	0
MN25	50	$2.1 \cdot 10^{17}$	430	6.9	52	48	0
MN09	50	$6.6 \cdot 10^{16}$	125	8.5	68	32	0
MN26	50	$7.5 \cdot 10^{16}$	170	7.1	70	30	0
MN29	50	$8.1 \cdot 10^{16}$	110	9.3	67	33	0
MN21	50	$8.6 \cdot 10^{16}$	310	12.3	59	16	26
MN23	50	$9.1 \cdot 10^{16}$	170	11.3	64	26	10
MN27	50	$9.8 \cdot 10^{16}$	260	12.9	43	22	35
MN43	50	$8.5 \cdot 10^{16}$	250	13.1	48	23	34

Tabelle 4.23: Proben (IPMG- Pulser), die einen Anteil an $\gamma_{\text{N}_2(\text{klein})}$ verfügen. Er ist wie beim UH- und GSID-Pulser bereits ab $D_{\text{ret}} \approx 7 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-2}$ im Mößbauerspektrum zu sehen.

4.2.3.2.1 Die Fe_2N -Phase

Bei Fe_2N handelt es sich um ein paramagnetisches Eisenitrid, d.h. es bildet sich aus der austenitischen Phase. Fe_2N zeichnet sich im Mößbauerspektrum durch eine relativ große Isomerieverschiebung (0.34-0.36mm/s) bei einem gleichzeitig großen Quadrupolmoment (0.22-0.23mm/s) aus. Daher ist es gut möglich, sie vom $\gamma_{\text{N}_2(\text{groß})}$ zu unterscheiden (**Bild 4.27**). Im GXR-D-Spektrum überlagern sich die Peaks für das Fe_2N allerdings meistens mit den Peaks von γ_{N} -Austenit, bzw. γ -Austenit, so dass der getrennte Nachweis dieser Phasen dort schwierig ist. Man kann sie allerdings manchmal am (100)-Peak erkennen, wo keine Überlagerung mit anderen Phasen stattfindet (**Bild 4.28**).

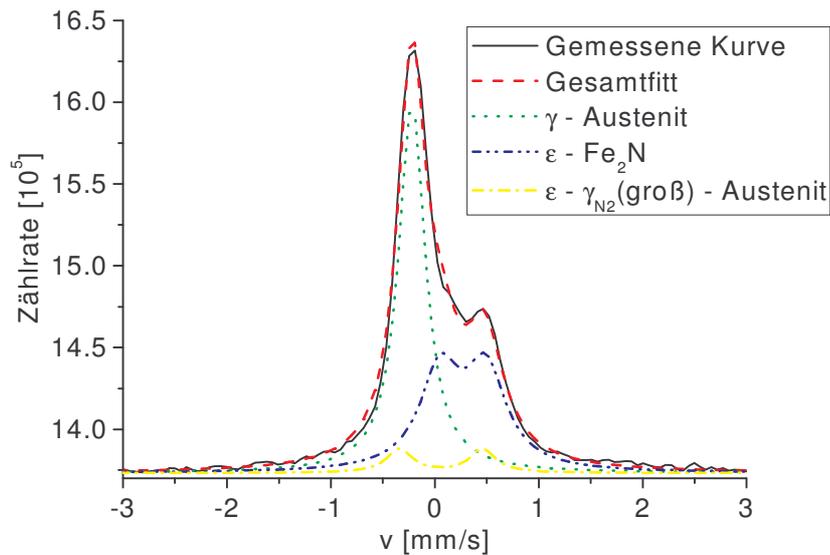


Bild 4.27: Mössbauerspektren einer Probe (DN01) mit einem Anteil von Fe_2N von 40% und $\gamma_{\text{N}_2(\text{gro\ss})}$ -Austenit von 10%. Man erkennt, dass der Fe_2N aufgrund der größeren Isomerieverschiebung (0.34-0.36mm/s) und dem größeren Quadrupolmoment (0.22-0.23mm/s) weiter rechts im Spektrum zu finden ist, als der $\gamma_{\text{N}_2(\text{gro\ss})}$ -Austenit.

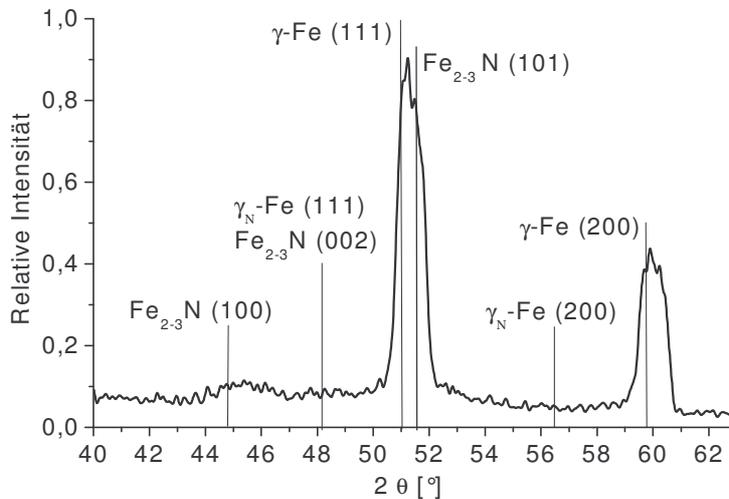


Bild 4.28: GXRDSpektrum der gleichen Probe wie oben. Nur der Peak bei (100) eignet sich gut, um diese Phase im GXRDSpektrum aufzulösen.

Die Fe_2N -Phase entsteht bevorzugt bei relativ hohen maximalen Stickstoffkonzentrationen, die bei den meisten Proben bei ca. 20At.% liegt (**Tabelle 4.24**). Die prozentualen Anteile korrelieren weitgehend mit der D_{ret} und liegen mit 36-45% bei den Proben mit $D_{\text{ret}} > 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ am höchsten. Ausnahme bildet die Probe DN05, bei der die D_{ret} mit $4,9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ am höchsten liegt und die Konzentration an Fe_2N mit 27% relativ gering ist.

Allerdings ist dort die hohe D_{ret} auf eine sehr breite Schicht von bis zu 800nm verteilt, die durch die Mößbaueruntersuchungen nicht voll erfasst wird. Relevant sind vielmehr nur Tiefen bis ca. 300nm, in der sich ca. ein Drittel der gesamten D_{ret} der Probe DN05 befindet.

Weiterhin erkennt man aus Tabelle 4.24, dass die Fe_2N -Phase nur im Zusammenhang mit dem $\gamma_{\text{N}_2(\text{gro\ss})}$ -Austenit gebildet wird, den man wie bei Verwendung des UH-Pulsers erst ab D_{ret} -Werten von ca. $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ und Stickstoffkonzentrationen von $>12 \text{ At.}\%$ nachweisen kann. Bei D_{ret} -Werten ab ca. $1.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ entsteht zusätzlich noch der γ_{N_1} -Austenit, auf den im nachfolgenden Kapitel näher eingegangen wird.

Probe	U [kV]	D_{ret} [cm^{-2}]	max.Tiefe [nm]	y-Max [at.%]	γ [%]	$\gamma_{\text{N}_2(\text{gro\ss})}$ [%]	γ_{N_1} [%]	Fe_2N [%]
DN01	25	$1.5 \cdot 10^{17}$	190	15.3	50	10	0	40
DN13	25	$9.1 \cdot 10^{16}$	120	23.5	57	7	0	36
DN21	15	$9.7 \cdot 10^{16}$	140	18.9	75	8	0	17
DN29	25	$9.1 \cdot 10^{16}$	130	21.8	65	5	0	30
DN02	25	$1.6 \cdot 10^{17}$	160	24.2	26	15	23	36
DN05	25	$4.9 \cdot 10^{17}$	870	12.2	20	15	38	27
DN12	25	$2.2 \cdot 10^{17}$	240	21.6	22	10	23	45
DN14	25	$2.4 \cdot 10^{17}$	250	22.1	30	10	21	39

Tabelle 4.24: Liste aller Proben mit Anteilen an Fe_2N . Alle Proben weisen eine relativ hohe maximale Stickstoffkonzentration von mindestens ca. 20At.% auf (Ausnahme: DN01, DN05). Bei den Proben mit $D_{\text{ret}} > 1.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ tritt neben dem Fe_2N und $\gamma_{\text{N}_2(\text{gro\ss})}$ auch noch der γ_{N_1} -Austenit auf.

Da sich die Fe_2N -Phase nur zusammen mit dem $\gamma_{\text{N}_2(\text{gro\ss})}$ -Austenit bildet, kann man vermuten, dass sich die Fe_2N -Phase aus dem $\gamma_{\text{N}_2(\text{gro\ss})}$ -Austenit herausbildet. Dafür sprechen zum einen die relativ kleinen Anteile an $\gamma_{\text{N}_2(\text{gro\ss})}$ -Austenit, die mit 10-15% deutlich unter den Werten von ca. 30% liegen, die bei Proben ohne Fe_2N bei Verwendung des UH-Pulsers gefunden worden waren (HN13, HN17, siehe Tabelle 4.23). Zum anderen sieht man anhand der Werte aus den Mößbauerfitts, dass sich beide Phasen hinsichtlich ihrer Gitterstruktur sehr ähnlich sind. Der Grund für die Umwandlung könnte dabei in den höheren Mengen an implantiertem Stickstoff liegen. Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen auch Briglia et al. /Brig 96/, die den gleichen Stahl bei kontinuierlicher Stickstoffbestrahlung mit verschiedenen Dosen zwischen $D = 1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2} - 5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ untersuchten. Sie stellten dabei fest, dass bei niedrigen Dosen der Stickstoff bevorzugt interstitiell einlagert wurde und so der γ_{N} -Austenit gebildet wurde, während sich bei höheren Dosen von ca. $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ bevorzugt $\epsilon\text{-Fe}_{2+x}\text{N}$, bzw. der Fe_2N entstand

4.2.3.2.2 Die ferromagnetische γ_{N1} -Phase

Beim γ_{N1} -Austenit handelt es sich um eine ferromagnetische Phase, die im Mößbauerspektrum in der Regel gut zu identifizieren ist (**Bild 4.29**). Im GXRDSpektrum hingegen konnte er meistens nicht vom paramagnetischen γ_{N2} -Austenit getrennt aufgelöst werden, mit dem er immer gemeinsam auftritt (**Bild 4.30**). Dies kommt in dem sehr breiten Peak beim γ_N -Austenit im GXRDSpektrum zum Ausdruck, der im allgemeinen eine größere Halbwertsbreite aufweist, als es beim Vorliegen von reinem γ_{N2} -Austenit der Fall ist.

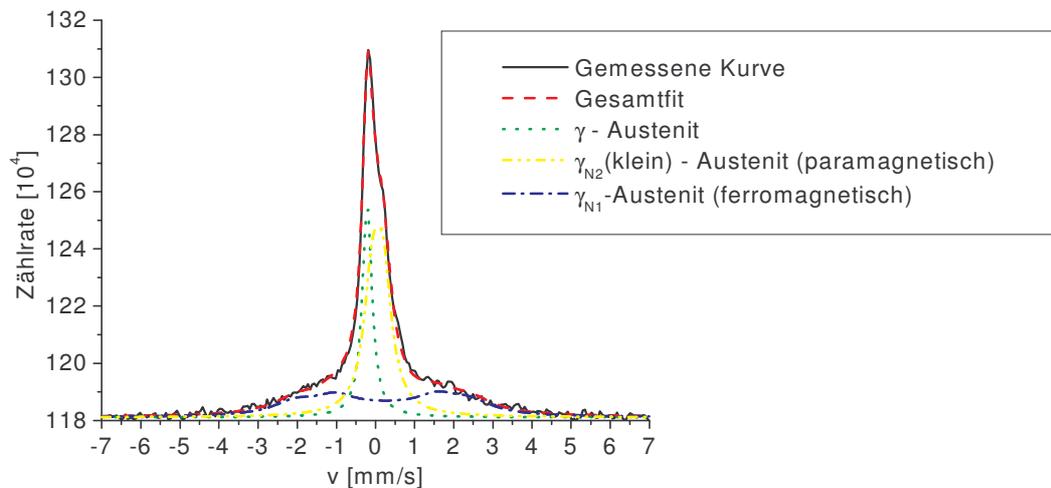


Bild 4.29: Mößbauerspektrum einer Probe (DN17) mit einem Anteil von ca. 20 At.% an ferromagnetischem γ_{N1} -Austenit. Neben dem ursprünglichen γ -Austenit hat sich bei dieser Probe auch der γ_{N2} (klein)-Austenit mit ca. 45% gebildet.

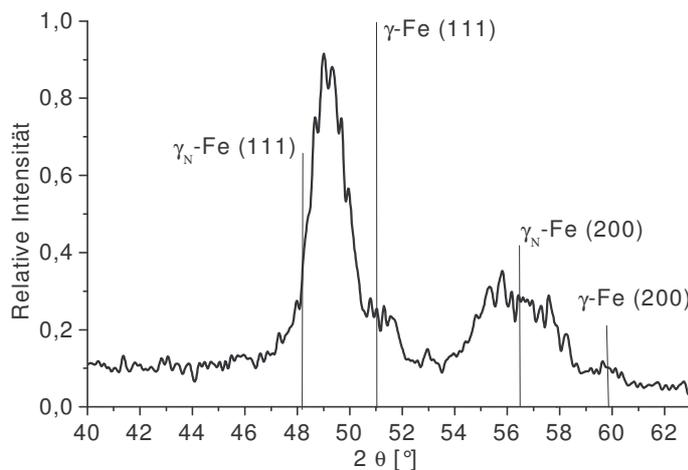


Bild 4.30: GXRDSpektrum der gleichen Probe wie oben. Der γ_{N1} -Austenit läßt sich im GXRDSpektrum nicht vom γ_{N2} -Austenit trennen. An den relativ kleinen Peaks beim γ -Austenits erkennt man weiterhin, dass dieser mit ca. 35% nur noch zu einem Drittel vorhanden ist.

Das Auftreten der γ_{N1} -Phase wurde zuerst von Ichii et al. /Ichi 86/ entdeckt und später in vielen anderen Versuchen bestätigt /Will 94, Will 98, Sche 98/. Es zeigte sich bei diesen Experimenten, dass die ferromagnetische γ_{N1} -Phase nur zusammen mit der Bildung von paramagnetischen γ_{N2} -Austenit auftritt, was auch hier beobachtet wird (**Tabelle 4.25**). Sie wird wie die γ_{N2} -Phase auf eine Einlagerung der Stickstoffionen in Zwischengitterplätzen und eine Gitteraufweitung zurückgeführt, die stärker ausfällt, als es bei der γ_{N2} -Phase der Fall ist. Daher wird diese Phase im allgemeinen erst bei Stickstoffkonzentrationen von ca. $\geq 20\text{At.}\%$ gefunden, was sich bei den hier durchgeführten Experimenten bei drei Proben (DN02, DN12, DN14) bestätigt. Der hohe γ_{N1} -Anteil bei der Probe DN05 von 38% könnte mit dem sehr hohen Anteil an Gesamtstickstoff zusammenhängen, der sich bis weit über die relevante Randschicht von 300nm hinaus verteilt, wohingegen die Profile der anderen Proben bereits bei ca. 180-240nm auf Stickstoffkonzentrationen von unter 1At% abgesunken sind. Bei den übrigen beiden Proben mit maximalen Stickstoffkonzentrationen von deutlich unter 20At.% (DN17, DN20) fällt auf, dass der γ_{N1} -Austenit dort mit niedrigeren Anteilen von 10-20% auftritt.

Probe	U [kV]	D_{ret} [cm^{-2}]	Max.Tiefe [nm]	y-Max [at. %]	γ [%]	γ_{N2} klein	γ_{N2} groß	γ_{N1} [%]	Fe_2N [%]
DN02	25	$1.6 \cdot 10^{17}$	160	24.2	26	0	15	23	36
DN12	25	$2.2 \cdot 10^{17}$	240	21.6	22	0	10	23	45
DN14	25	$2.4 \cdot 10^{17}$	250	22.1	30	0	10	21	39
DN05	25	$4.9 \cdot 10^{17}$	870	12.2	20	0	15	38	27
DN17	25	$1.1 \cdot 10^{17}$	190	12.0	35	45	0	20	0
DN20	15	$1.1 \cdot 10^{17}$	195	11.3	55	35	0	10	0
MN21	50	$8.6 \cdot 10^{16}$	310	12.3	59	16	0	26	0
MN23	50	$9.1 \cdot 10^{16}$	170	11.3	64	26	0	10	0
MN27	50	$9.8 \cdot 10^{16}$	260	12.9	43	22	0	35	0
MN43	50	$8.5 \cdot 10^{16}$	250	13.1	48	23	0	34	0

Tabelle 4.25: Liste aller Proben mit Anteilen von γ_{N1} -Austenit, mit $D_{\text{ret}} > 1 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2}$ und einer maximale Konzentration von ca. $> 10\text{At.}\%$. Bei den oberen drei Proben liegt die Stickstoffkonzentration bei über 20At.% und bei den unteren sechs Proben bei 11-13%.

Weiterhin sieht man, dass sich die γ_{N1} -Phase entweder zusammen mit der γ_{N2} (groß)- und Fe_2N -Phase bildet (die ersten vier Proben in Tabelle 4.25), oder neben der γ_{N2} (klein)-Phase alleine auftritt (die unteren Proben in Tabelle 4.25). Ihre Bildung hängt also offensichtlich von der Entstehung der γ_{N2} -Phase ab. Daher ist es hier fraglich, warum sie sich nicht bei den Proben mit hohen Stickstoffkonzentrationen bildet, die mit dem UH-Pulsers hergestellt worden sind und bei denen man teilweise hohe Stickstoffkonzentrationen und Anteile an γ_{N2} -Austenit feststellen kann. Der Grund dafür kann in der unterschiedlichen Randschichttemperatur zu finden sein. So stellte Samandi et al. /Sama 93/ bei Untersuchungen eines vergleichbaren Stahls (AISI 316) fest, dass sich die γ_{N2} -Phase bevor-

zugt bei Temperaturen bis 350°C bildet, während die γ_{Ni} -Phase bevorzugt bei höheren Temperaturen von ca. 400-500°C auftritt. Dies korreliert mit den hier vorliegenden Versuchsbedingungen, bei denen die durchschnittlichen Proben temperaturen bei Verwendung des UH-Pulsers ca. 100-200°C betragen, bzw. bei Verwendung des GSID-Pulsers und IMPG-Pulsers deutlich über 400°C lagen.

4.2.3.2.3 Die martensitische α -(Fe,Ni)-Phase

Die dritte Phase, die bei Verwendung des GSID-Pulsers außer der γ_{N2} -Phase neben dem ursprünglichen γ -Austenit auftritt, ist der α -(Fe,Ni)-Martensit. Es handelt sich um eine ferromagnetische Phase, die sich im Mößbauerspektrum durch ein sehr großes Hyperfeinfeld von ca. 330 Gauß auszeichnet daher relativ leicht zu identifizieren ist (**Bild 4.31**). Wie sich bei GXRDAufnahmen zeigt, kann die Entstehung dieser Phase auf die Bildung von Chromnitriden zurückgeführt werden (**Bild 4.32**). Bei GXRDSpektren können nämlich im Gegensatz zu den Mößbauerspektren auch die Nichteisenphasen detektiert werden (siehe Kapitel 3.3.2).

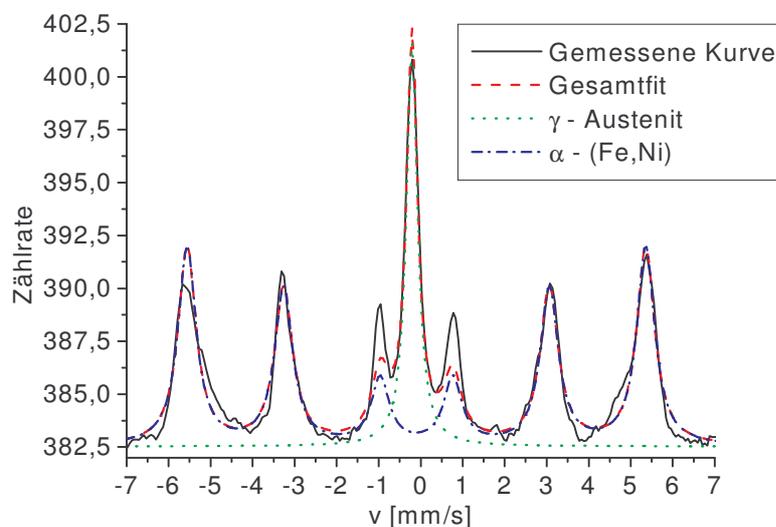


Bild 4.31: Mößbauerspektren einer Probe (DN37) mit einem Anteil von 78% α -(Fe,Ni)-Martensit. Diese Phase zeichnet sich durch ein sehr großes Hyperfeinfeld von ca. 330 Gauß aus.

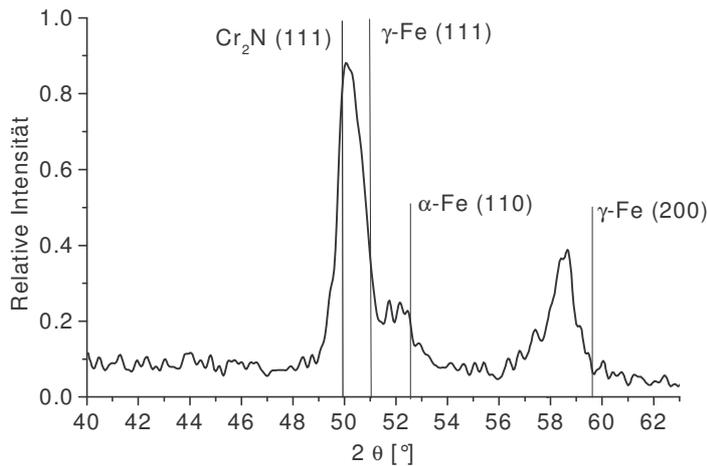


Bild 4.32: GXRDSpektrum der gleichen Probe wie oben. Fast der gesamte γ -Austenit ist in dieser Probe umgewandelt worden, was an dem kleinen Peak bei (111) zu sehen ist. Weiterhin zeigt sich ein deutlich sichtbarer Peak beim α -Martensit, was auf die Bildung von $\alpha(\text{Fe,Ni})$ -Martensit zurückzuführen ist.

Es fällt dabei auf, dass Cr_2N genau bei den Proben entsteht, die bei der Elementanalyse durch hohe maximale Tiefen von über 1500nm und entsprechend hohen $D_{\text{ret}} > 5 \cdot 10^{17} \text{cm}^{-2}$ aufgefallen sind (**Tabelle 4.26**). Diese Stickstoffverteilungsprofile ließen sich auf stärkere Diffusionseffekte zurückführen, die offensichtlich mit den hohen Pulsanzahlen und Leistungsdichten im Zusammenhang stehen (siehe Kapitel 4.2.2.2). Hohe Pulsanzahlen und Leistungsdichten verursachen hohe durchschnittliche Proben temperaturen, die bei diesen Proben im Randschichtbereich bei ca. 500°-600°C lagen, wie Temperaturmessungen zeigten. Neben der thermischen Diffusion zeigen sich bei diesen Proben aufgrund der Formen der Stickstoffverteilungsprofile auch Trappingprozesse. Diese können hier durch die Bildung von Chromnitrid hervorgerufen werden.

Probe	P [W/cm ²]	PP [W/cm ²]	D [cm ⁻²]	D _{ret} [cm ⁻²]	max.Tiefe [nm]	y-Max [at.%]	γ [%]	γ_{N_2} klein	α - (Fe,Ni)
DN09	7.5	300	$1.1 \cdot 10^{18}$	$4.7 \cdot 10^{17}$	1750	7.1	38	40	22
DN16	5	100	$1.1 \cdot 10^{18}$	$4.1 \cdot 10^{17}$	1550	6.8	48	42	10
DN41	12.5	250	$3.0 \cdot 10^{18}$	$5.1 \cdot 10^{17}$	1380	11.8	56	34	10
DN42	12.5	250	$3.5 \cdot 10^{18}$	$6.2 \cdot 10^{17}$	1510	10.3	44	41	15
DN37	10	200	$4.4 \cdot 10^{18}$	$1.2 \cdot 10^{18}$	2800	9	22	0	78
DN38	6	120	$4.4 \cdot 10^{18}$	$1.1 \cdot 10^{18}$	2500	10.8	34	0	66
DN43	12.5	250	$4.0 \cdot 10^{18}$	$1.0 \cdot 10^{18}$	2500	9.9	32	0	68
DN44	12.5	250	$4.5 \cdot 10^{18}$	$1.1 \cdot 10^{18}$	2800	8.5	27	0	73
DN45	12.5	250	$6.0 \cdot 10^{18}$	$1.1 \cdot 10^{18}$	2800	7.6	21	0	79

Tabelle 4.26: Liste aller Proben mit Anteilen von α -(Fe,Ni). Es sind ebenfalls die eingestrahlten Dosen, sowie die verwendeten Leistungsdichten aufgeführt, die für die hohen Behandlungstemperaturen und die damit im Zusammenhang stehende Chromsegregation verantwortlich sind.

Die Entstehung von Chromnitrid muss auf die hohen Behandlungstemperaturen bei diesen Proben zurückgeführt werden. Bei Temperaturen von ca. 350°C steigt die Tendenz zur Chromnitridbildung stark an, was zu Cr₂N -Ausfällungen führt, wie auch bei früheren Experimenten nachgewiesen werden konnte /Leut 88, Wie 96, Will 94/. Darin dürfte auch der Grund liegen, dass bei Verwendung des UH-Pulsers die Bildung von Chromnitrid nicht beobachtet wird. Durch die Bildung von Chromnitrid wird Chrom aus der (Fe, Ni, Cr)-Matrix aussegregiert, wodurch der Austenit instabil wird und in die martensitische Phase von α -(Fe,Ni) übergeht (siehe Kapitel 2.1.2).

Man erkennt weiterhin, dass sich die Proben in zwei Serien einteilen lassen. Bei der ersten Serie kommt es zu einer moderaten Chromsegregation, wodurch Anteile an α -(Fe,Ni)-Martensit von bis zu maximal ca. 20% entstehen (DN09, DN16, DN41, DN42). Dies dürfte auf die niedrigeren Dosen bei Proben des ersten Typs zurückzuführen sein, die höchsten $3.5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ mit $D_{\text{ret}} < 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ betragen. Bei einem Vergleich mit Experimenten bei kontinuierlicher Bestrahlung stellt man fest, dass die dort gefundenen Anteile an α -(Fe,Ni)-Martensit mit ca. 10% in der gleichen Größenordnung liegen /Sche 98/.

Weiterhin sieht man bei den Proben der ersten Serie, dass neben der α -(Fe,Ni)-Phase noch hohe Anteile an γ_{N_2} (klein) gefunden werden (34-42%), was auf die sehr breite Stickstoffverteilung zurückzuführen ist. Der Grund, dass sich kein γ_{N_2} (groß) bildet, könnten die relativ niedrigen Stickstoffkonzentrationen sein, die bei den meisten Proben mit <10At.% niedriger sind, als bei den Proben mit Anteilen an γ_{N_2} (groß) (>12At.%, siehe Tabellen 4.21, 4.22). Es ist auch keine Bildung von Fe₂N zu messen, was damit erklärt werden kann, dass die Tendenz von Chrom zur Nitridbildung bei hohen Temperaturen über der Tendenz zur Eisennitridbildung liegt, d.h. der Stickstoff wird von Chrom eingefangen und steht einer Eisennitridbildung nicht mehr zur Verfügung. Ebenso wenig ist die Bildung von γ_{Ni} -Austenit zu beobachten, was mit der Ausfällung von Chrom aus der ursprünglichen (Fe,Ni,Cr)-Phase und der dadurch gebildeten (Fe,Ni)-Matrix zusammenhängt.

Bei den Proben der zweiten Serie mit einem Anteil an Cr₂N liegen die Dosen über $4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$, was einen Schwellenwert bei den hier verwendeten Strahlbedingungen für eine vollständige Abbindung des Chroms durch Stickstoff darstellen könnte. Es kommt bei diesen hohen Dosen zu einer sehr starken Chromsegregation, die sich bis in größere Tiefen von einigen Mikrometern ausbreiten kann, wie auch Korrosionsuntersuchungen zeigen (siehe Kapitel 4.2.4.3). Bei der vollständigen Abbindung des Chroms wird fast das gesamte Substrat in dem relevanten Randschichtbereich in den α -(Fe,Ni)-Martensit umgewandelt, der mit 66-79% entsteht.

4.2.3.3 Phasenbildung bei Edलगasimplantationen: α' -Martensit

Der α' -Martensit kann durch Eigenspannungen entstehen und wird daher auch Verformungsmartensit genannt (siehe Kapitel 2.1.2, 2.2.6). Er bildete sich auch bei der

Probenvorbehandlung durch Schneiden der Proben in dünne Scheiben, weswegen ein Temperungsprozess notwendig war (4.1.2). Die Phase zeichnet sich im Mößbauerspektrum durch eine relativ große Hyperfeinfeldaufspaltung aus (**Bild 4.33**). Im GXRD-Spektrum ist ihre Identifizierung aufgrund der geringen Phasenanteile von maximal 20% jedoch schwierig (**Bild 4.34**).

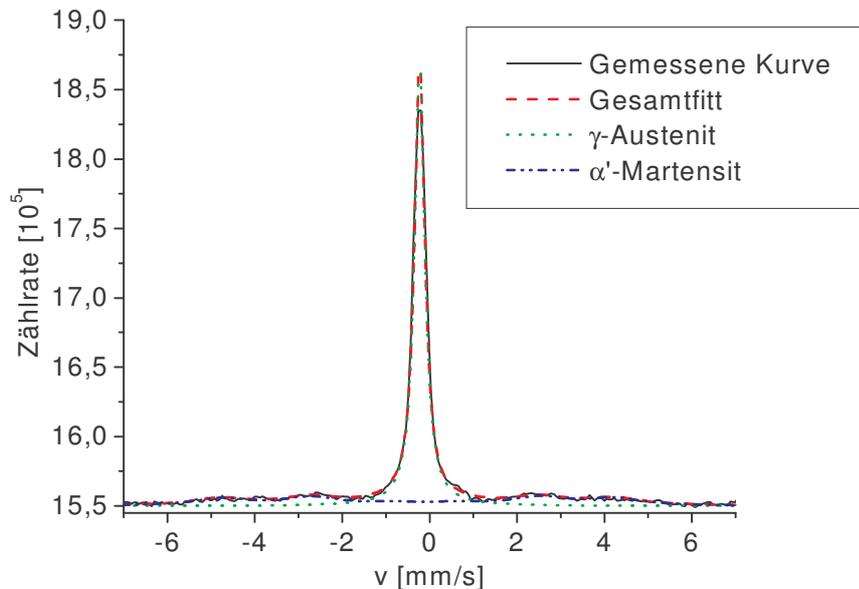


Bild 4.33: Mößbauerspektrum der Probe DNe17 mit einem Anteil von ca. 20% an α' -Martensit. Er zeichnet sich durch eine relativ große Hyperfeinfeldaufspaltung von ca. 280-300 Gauß aus.

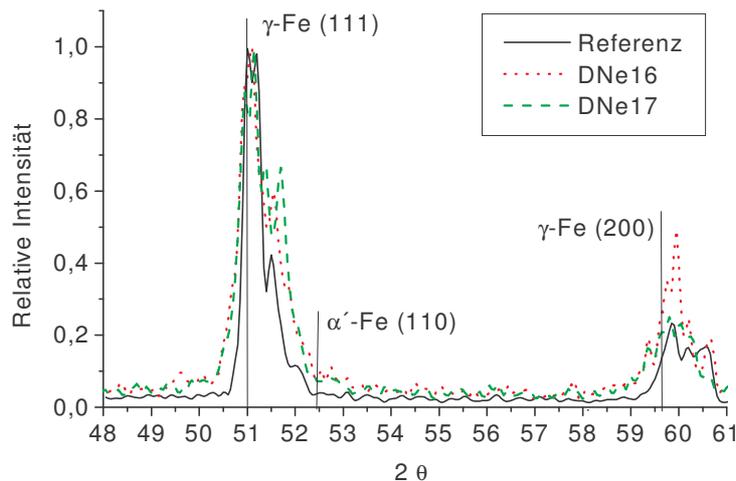


Bild 4.34: GXRD-Spektrum der Proben DNe16 und DNe17 mit Anteilen zwischen 15-20% an α' -Martensit. Aufgrund des geringen Anteils ist er im GXRD-Spektrum kaum zu erkennen und zeichnet sich im Vergleich mit der Referenz lediglich durch eine kleine Erhebung rechts vom γ -Austenit Peak aus.

Auch bei den Edelgasimplantationen kann die Bildung von α' -Martensit auf Stress, bzw. Eigenspannungen durch implantierte Ionen zurückgeführt werden. Es zeigt sich, dass die Proben nachweisbare Mengen an Verformungsmartensit aufweisen, bei denen relativ hohe Konzentrationen an implantierten Edelgasionen festgestellt worden sind (**Tabelle 4.27**). Insbesondere bei den Proben DNe17 und DAr17 wurden mit 15-20% die größten Anteile dieser Phase beobachtet. Dies korreliert mit den größeren Tiefen von 85-100nm, in denen bei diesen Proben noch implantierte Edelgasionen nachgewiesen werden konnten, was auf die höchsten D_{ret} -Werte bei diesen schließen lässt.

Probe	U [kV]	D [cm^{-2}]	J [mA/cm^2]	t [ms]	Aufschmelzung	Tiefe [nm]	α' -Martensit
DNe01	25	$1.1 \cdot 10^{18}$	4	10	Nein	80	10
DNe02	25	$5.6 \cdot 10^{17}$	4	30	Nein	80	10
DNe16	10	$2.2 \cdot 10^{18}$	4	25	Nein	50	15
DNe17	25	$4.4 \cdot 10^{18}$	4	25	Ja	100	20
DAr13	10	$2.2 \cdot 10^{18}$	4	5	Ja	50	10
DAr16	10	$2.2 \cdot 10^{18}$	4	25	Ja	50	10
DAr05	10	$1.1 \cdot 10^{18}$	4	10	Nein	70	10
DAr17	25	$4.4 \cdot 10^{18}$	4	25	Ja	85	15

Tabelle 4.27: Proben mit Anteilen an α' -Martensit nach der Edelgasimplantation und ihre wichtigsten Strahlbedingungen. Zusätzlich ist noch die maximale Tiefen der implantierten nachweisbaren Ionen angegeben, die sich aus den RBS-Untersuchungen ergeben hatten, sowie die Existenz von lokalen Aufschmelzungen.

Fraglich ist, warum diese Phase nicht bei den nitrierten Proben festgestellt werden konnte. Auch bei früheren Experimenten, wo rein austenitische Stähle ohne Anteile an Verformungsmartensit ionenstrahl nitriert wurden, konnte keine signifikante Bildung von α' -Martensit festgestellt werden /Brig 96, Will 98/. Eine Erklärung für dieses Verhalten dürfte darin liegen, dass Edelgase nur interstitiell eingelagert werden und es zu einer Clusterbildung kommen kann, was zu einer Erhöhung der Eigenspannung führt, während es bei Stickstoffimplantationen häufig zur Eisennitridbildung kommt, was mit einer geringeren Eigenspannung als bei interstitieller Einlagerung und Clusterbildung verbunden ist. Dadurch kann bei der Nitrierung die Bildung von α' -Martensit verhindert werden. Allerdings muss angemerkt werden, dass bei der Ionenstrahl nitrierung von Edelmetallen, die bereits Anteile an Verformungsmartensit vor der Bestrahlung aufweisen, eine Umwandlung vom γ -Austenit in den α' -Martensit teilweise beobachtet wird /Leut 89, Sche 98/. Ein Anteil an Verformungsmartensit vor der Bestrahlung kann somit wohl als eine Keimzelle für die Bildung von weiteren Anteilen fungieren.

4.2.3.4 Zusammenfassung

Im folgenden werden die Ergebnisse der Phasenanalyse noch einmal zusammengefasst, wobei im wesentlichen auf die Nitrierung eingegangen wird. Dort stellte man fest, dass das Auftreten der einzelnen Phasen von der Behandlungstemperatur und der Stickstoffkonzentration abhängen. Die hier gefundenen Zusammenhänge sind schematisch im **Bild 4.35** zusammengefasst. Allerdings muss bei dieser Darstellung beachtet werden, dass die Temperatur und die Stickstoffkonzentrationen wegen der Diffusionseffekte nicht unabhängig voneinander sind, wie in Kapitel 4.2.2 festgestellt worden war. Weiterhin zeigte sich, dass die Parameter, wie z.B. die D_{ret} , Pulsdauer und Pulsanzahl, welche die Behandlungstemperatur und die Stickstoffkonzentrationen beeinflussen, eine wichtige Rolle spielen. Daher kann es zu Abweichungen von diesem Schema kommen, wie bereits bei der Besprechung der einzelnen Phasen diskutiert worden war.

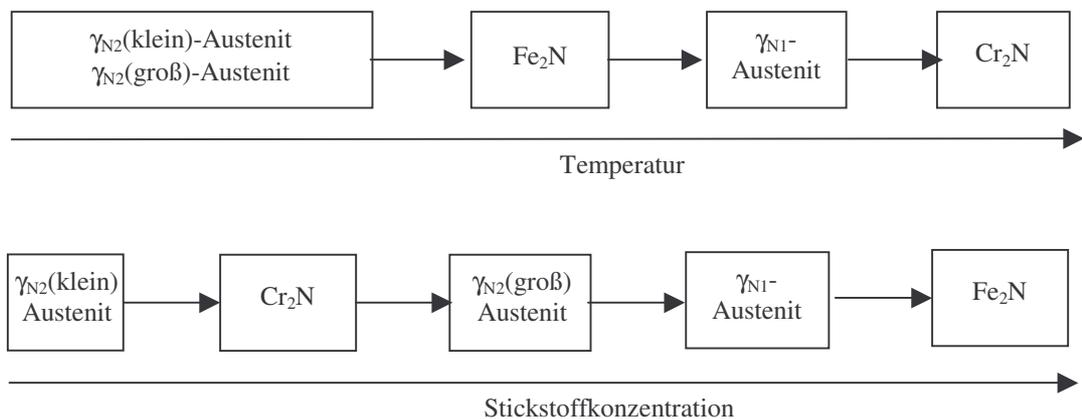


Bild 4.35: Schematische Abhängigkeit der Phasenbildung von der Temperatur und der Stickstoffkonzentration. Aufgrund von weiteren Einflussgrößen kommt es teilweise zu Abweichungen von diesem Schema.

Es wurde festgestellt, dass der $\gamma_{\text{N}_2(\text{klein})}$ -Austenit bei der Bestrahlung mit Stickstoff am leichtesten entsteht. Er tritt bereits bei D_{ret} -Werten ab ca. $7 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ und Stickstoffkonzentrationen ab ca. 5% auf. Falls diese Werte unterschritten werden, kann man im Mößbauerspektrum neben dem ursprünglichen Austenit keine weiteren Phasen feststellen. Ab einer D_{ret} von ca. $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ kann man neben dem $\gamma_{\text{N}_2(\text{klein})}$ -Austenit die Bildung von $\gamma_{\text{N}_2(\text{groß})}$ - und γ_{N_1} -Austenit, die Fe_2N -Phase, sowie die Bildung von Cr_2N beobachten, wobei die Entstehung der letzteren Phase zu einer Phasenumwandlung der Grundstruktur in die martensitischen $\alpha(\text{Fe},\text{Ni})$ -Phase führt.

Der $\gamma_{\text{N}_2(\text{groß})}$ -Austenit tritt dabei ab Stickstoffkonzentrationen von ca. 12% auf, wobei sich aus dieser Phase heraus das Fe_2N bilden kann, was insbesondere bei sehr hohen

Stickstoffkonzentrationen von ca. 20At.% beobachtet wird. Die Bildung von γ_{N1} -Austenit lässt sich bei ähnlichen Werten beobachten, wie beim γ_{N2} (groß)-Austenit, wobei jedoch die Stickstoffkonzentrationen meist höher liegen, was auch bei früheren Experimenten festgestellt worden war. Weiterhin bildet sich der γ_{N1} -Austenit nicht beim UH-Pulser, was darauf schließen lässt, dass er bevorzugt bei höheren Temperaturen auftritt, was ebenfalls bei anderen Experimenten beobachtet werden konnte. Die Cr_2N -Phase bildet sich bei Temperaturen, die über denen der γ_{N1} -Austenit-Bildung liegen, allerdings sind dafür schon geringere Stickstoffkonzentrationen von ca. 7-10% ausreichend.

Im Zusammenhang mit diesen Resultaten soll noch einmal auf das bereits oben angesprochene Problem aufmerksam gemacht werden, dass durch die Mößbauerspektroskopie nur Phasen erfasst werden können, die sich in den oberen ca.300nm der Randschicht befinden. Daher kann es insbesondere bei Proben mit stärkeren Tiefendiffusionen des Stickstoffs bis in Bereiche von mehreren hundert Nanometern bis einigen Mikrometern zu Verfälschungen bei den Ergebnissen der Mößbauerspektroskopie kommen. Phasen, die sich näher an der Probenoberfläche befinden, werden bei den Mößbauermessungen stärker berücksichtigt, als Phasen, deren maximale Konzentrationen sich tiefer im Substrat befinden. Tiefenselektive Messungen zeigten, dass dies zum Beispiel beim γ_{N2} -Austenit und Fe_2N der Fall ist, der sich verstärkt in größeren Tiefen bildet, als zum Beispiel der γ_{N1} -Austenit, der bevorzugt direkt an der Probenoberfläche auftritt /Müll 2002/.

4.2.4 Mechanische und chemische Eigenschaften

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen der mechanischen und chemischen Eigenschaften der Proben, bzw. von den oberflächennahen Bereichen vorgestellt und diskutiert. Dies geschieht auf Grundlage der bereits gewonnenen Resultate aus den vorangegangenen Kapiteln. Zunächst werden dabei die Härte- und das Reibungsverhalten besprochen (Kapitel 4.2.4.1, 4.2.4.2) und im Anschluss das Korrosionsverhalten diskutiert (Kapitel 4.2.4.3).

4.2.4.1 Mikrohärtemessungen

Die Mikrohärtemessungen wurden mit einem Fischerscope H100V der Firma Fischer (Sindelfingen) /Weil 89/ bei der der *GSI Darmstadt* durchgeführt. Es arbeitet mit einem dynamischen Härtemessverfahren (siehe Kapitel 3.4.1), bei dem ein Lastbereich von 4-1000mN eingestellt werden kann. Um eine gute Auflösung bzw. Statistik zu erhalten, wurde jede Probe mit drei verschiedenen maximalen Eindringkräften (10mN, 100mN, 500mN) an je-

weils sieben unterschiedlichen Stellen vermessen. Lediglich die Proben mit lokalen und globalen Aufschmelzungen konnten nicht vermessen werden, da die Voraussetzung einer glatten Oberfläche bei diesen Proben nicht mehr gegeben war. Die Darstellung der Ergebnisse aller Härtemessungen ist in *Anhang E* zu finden.

Bei der Untersuchung der Referenzprobe ergab sich nach der Temperung eine Härte von ca. 2400N/mm² in 50nm und ca. 1700N/mm² in 1µm Tiefe. Die Härten sind im oberflächennahen Bereich aufgrund der Oxidschicht und Verunreinigungen im allgemeinen etwas erhöht (Bild 4.36). Weiterhin ist deutlich der Effekt der Temperung zu sehen, der aufgrund der Phasenumwandlungen des härteren Verformungsmartensits zum weicherem Austenit zu einer drastischen Verringerung der Mikrohärtigkeit führt. Dieser Effekt zeigt sich bis in Tiefen von einigen Mikrometern, was auf eine Schichtdicke des Verformungsmartensits in der gleichen Größenordnung schließen lässt.

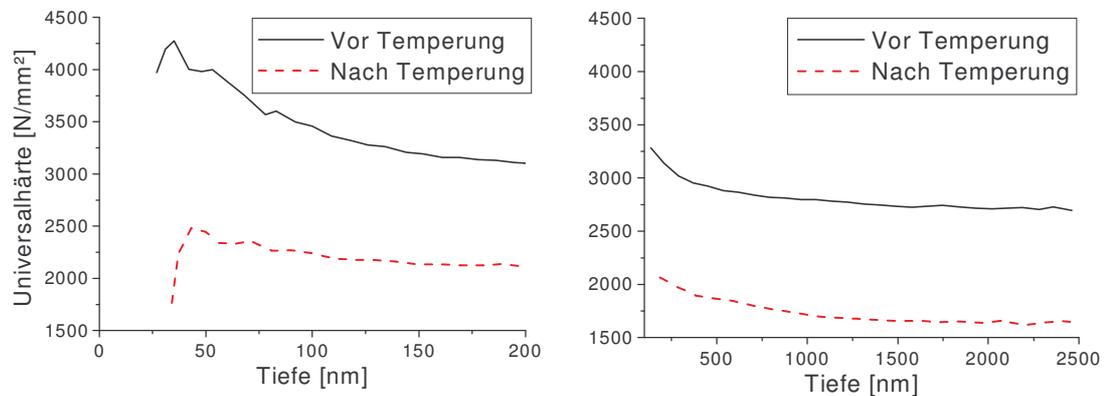


Bild 4.36: Universalhärten der unbestrahlten Proben vor und nach der Temperung. **Linkes Bild:** $F_{\max} = 10\text{mN}$. **Rechtes Bild:** $F_{\max} = 500\text{mN}$. Die Härte ist vor der Temperung bis in einige µm deutlich erhöht (2750N/mm² in 2µm), was auf den härteren Verformungsmartensit zurückzuführen ist.

Bei der Untersuchung der Mikrohärtigkeiten der nitrierten Proben erkennt man, dass eine Zunahme der D_{ret} tendenziell zu einer höheren Mikrohärtigkeit führt (**Bild 4.37**). Da bei Härtemessungen Schichtinformationen aus der ca. 10fachen Eindringtiefe des Indentors mit eingehen, und ein Großteil des Stickstoffs bei vielen Proben in den oberen ersten 100nm lokalisiert ist, wurden bei der Untersuchung des Einflusses der D_{ret} die Härtewerte aus relativ geringen Tiefe von nur 50nm zu Grunde gelegt. Geringere Tiefen sind aufgrund der verfälschenden Oberflächeneffekte nicht sinnvoll. Bei der Untersuchung des Einflusses der maximalen Tiefen der Stickstoffverteilung wird hingegen die Härtezunahme in einer größeren Tiefe zu Grunde gelegt, um dadurch die Auswirkung einer zunehmenden Schichtdicke zeigen zu können (s.u.).

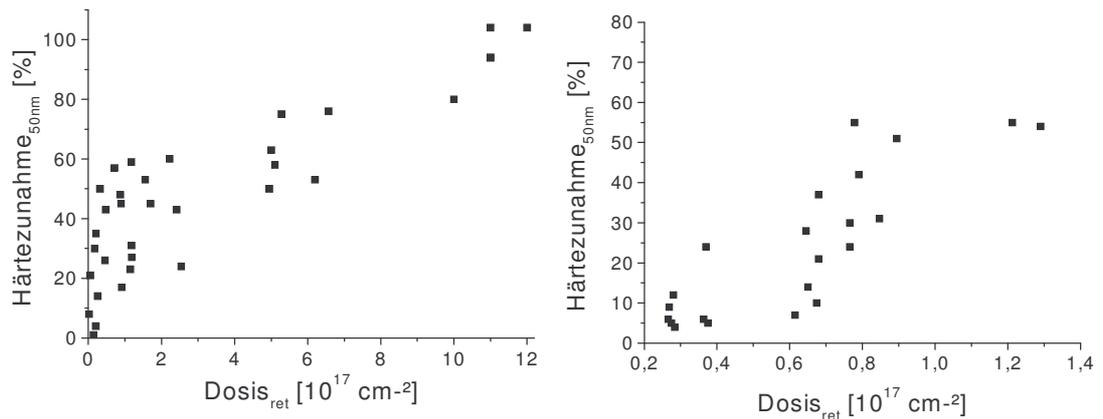


Bild 4.37: Härtezunahme in 50nm Tiefe der Proben, die am UH-Pulsler (**rechtes Bild**) und GSID-Pulsler (**Linkes Bild**) hergestellt worden sind in Abhängigkeit der Dret. Die Härtezunahmen sind in Prozent relativ zu der Referenz angegeben.

Man erkennt in Bild 4.37, dass die Härtezunahmen bei den Proben, die mit dem GSID-Pulsler hergestellt worden sind, in Korrelation zu den höheren D_{ret} -Werten durchschnittlich höher ausfallen, als bei den Proben, die mit dem UH-Pulsler hergestellt worden sind. Sie erreichen bei Verwendung des GSID-Pulsers Werte von über 100%, während bei Verwendung des UH-Pulsers die Härtezunahme maximal 70% beträgt. Die Werte der Proben, die mit dem IPMG-Pulsler hergestellt worden sind, erreichen teilweise ähnlich hohe Härtezunahmen wie bei Verwendung des GSID-Pulsers (siehe unten, sowie Anhang E). Diese Härtezunahmen liegen in der gleichen Größenordnung, wie sie auch bei anderen Nitrierungsexperimenten des X2CrNi18-9 Stahls festgestellt worden sind /Sche 98, Ment 99a/. Dort konnten allerdings Härtezunahmen in größeren Tiefen von einigen Mikrometern beobachtet werden, was mit einer wesentlich größeren modifizierten Schicht korrespondiert. Bei der Plasmanitrierung von molybdänhaltigen rostfreien Stählen sind teilweise sogar Härtezunahmen von dem bis zu 7-fachen des reinen Substrats möglich /Berg 2000, Rich 2000/.

Die hier beobachteten Härtezunahmen in Abhängigkeit der D_{ret} -Werte sind größtenteils auf die Bildung von Nitriden und der γ_N -Phase zurückzuführen, deren Bildung von den Bestrahlungsbedingungen und den dadurch entstehenden Stickstoffverteilungsprofilen abhängt. Dies zeigt eine Zusammenstellung der Proben mit Anteilen an Eisennitriden, γ_N -Austenit und Chromnitrid bei Ionennitrierung mit den jeweiligen Pulsern (**Tabelle 4.28, 4.29, 4.30**).

Probe	D_{ret} [cm ²]	max.Tiefe [nm]	Nitride [%]	γ_N [%]	H_{50} [N/mm ²]	D_{50} [%]	H_{100} [N/mm ²]	D_{100} [%]	UH_{1000} [N/mm ²]	D_{1000} [%]
Ref-pg	-	-	-	-	2450	-	2240	-	1670	-
DN01	$1,5 \cdot 10^{17}$	190	40	10	3740	53	2830	26	1780	7
DN02	$1,6 \cdot 10^{17}$	160	36	38	3560	45	2510	12	1805	8
DN05	$4,9 \cdot 10^{17}$	870	27	53	3680	50	3060	37	1790	7
DN12	$2,2 \cdot 10^{17}$	240	45	33	3930	60	2540	13	1770	6
DN13	$9,1 \cdot 10^{16}$	120	36	7	2875	17	2425	8	1760	5
DN14	$2,4 \cdot 10^{17}$	250	39	31	3510	43	2860	28	1800	8
DN21	$4,7 \cdot 10^{16}$	140	17	8	3495	43	2660	17	1815	9
DN29	$7,1 \cdot 10^{16}$	130	30	5	3835	57	2570	15	1955	17
MN21	$8,6 \cdot 10^{16}$	310	26	16	3245	33	2740	22	1803	2
MN23	$9,1 \cdot 10^{16}$	190	10	26	2905	19	2385	6	1900	2
MN27	$5,8 \cdot 10^{16}$	170	35	22	2935	20	2455	10	1885	1
MN43	$8,5 \cdot 10^{16}$	250	34	23	3585	46	2725	22	1795	7

Tabelle 4.28: Liste aller Proben mit Anteilen an Eisennitriden bei Verwendung der jeweiligen Pulser mit Angabe der Dret und maximalen Tiefe der Stickstoffverteilung. Hx: Absolute Härte in der Tiefe x (in nm), Dx: Härtezunahme in Prozent relativ zur Referenz in der Tiefe x (nm), wobei negative Werte eine Abnahme der Härte anzeigen.

Bei Betrachtung der Proben mit Anteilen an Eisennitriden (**Tabelle 4.28**) erkennt man, dass ihre Härtezunahmen in geringen Tiefen von 50nm häufig relativ hohe Werte zwischen 40-60% erreichen. Die Härtezunahme kommt durch die größere Härte von $Fe_{x=2-4}N$ zustande, die bei ca. 6600-8000N/mm² liegt /Webe 95/, wobei für kleine x die Härtewerte größer sind als für große x. Dies kann auch ein Grund dafür sein, dass die Härtezunahmen bei den Proben, die mit dem IPMG-Pulsers hergestellt worden sind, im allgemeinen etwas niedrigere Werte aufweisen, da bei diesen Proben γ_N -Austenit gebildet wurde, während bei Verwendung des GSID-Pulsers Fe_2N entstand (siehe Kapitel 4.2.3.2). Ein weiterer Grund für die höheren Werte bei Verwendung des GSID-Pulsers könnte in den größeren Mengen an Eisennitriden und höheren D_{ret} -Werten zu finden sein (siehe Tabelle 4.28, oben).

Bei Betrachtung der Härten in größeren Tiefen stellt man fest, dass die meisten Proben mit hohen maximalen Tiefen der Stickstoffverteilungsprofile erwartungsgemäß noch beträchtliche Härtezunahmen von über 20% in 100nm aufweisen (Proben DN01, DN05, DN14, MN21, MN43). Insbesondere die Probe DN05 mit der größten maximalen Tiefe von 870nm hat in 100nm noch eine Härtezunahme von fast 40%. (siehe Tabelle 4.28, oben). In noch größeren Tiefen von 1000nm verschwinden diese Unterschiede dann wieder und die Proben weisen in der Regel nur noch geringe Abweichungen von der Referenzprobe von ca. 1-10% auf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass in diesen großen Tiefen hauptsächlich das Bulkmaterial die Härtewerte beeinflusst und die nitrierten Schichten nur noch zu geringen Anteilen eingehen.

Neben Eisennitrid haben alle diese Proben auch Anteile an γ_N -Austenit, der ebenfalls eine Härtezunahme verursachen kann. Dies ergibt sich aus der Betrachtung der Pro-

ben mit hohen γ_N -Anteilen, wobei man bei diesen Proben mit großen maximalen Tiefen der Stickstoffverteilung (Proben DN05, DN14, MN21) die größten Härtezunahmen in 100nm findet, während man bei kleinen maximalen Tiefen sehr große Zunahmen in 50nm erkennt (DN02, DN12, MN43). Der Einfluss des γ_N -Austenit zeigt sich noch deutlicher bei den Proben, die keine weitere Phasenbildung aufweisen (**Tabelle 4.29**). Dort erkennt man, dass hohe Anteile von γ_N -Austenit in der Regel zu einer höheren Härtezunahme in 50nm führen, die bei fast allen Proben über 30% beträgt und häufig sogar Werte zwischen 40-60% erreicht. Bei drei Proben werden sogar Werte von über 70% erzielt (DN24, MN22, MN25). Alle drei Proben zeichnen sich durch einen relativ hohen Anteil an γ_N -Austenit aus und besitzen mit ca. 250-500nm relativ hohe maximale Tiefen. Wie oben (siehe Tabelle 4.28) stellt man auch bei diesen Proben fest, dass relativ hohe maximale Tiefen von deutlich über 100nm zu signifikanten Härtezunahmen in größeren Tiefen als 50nm führen können, die zum Teil mehr als 30% betragen (Proben HN13, HN17, DN06, DN20, DN24, MN22, MN25, MN26). Insgesamt betrachtet lassen diese Ergebnisse darauf schließen, dass der Einfluss der γ_N -Phase auf die Härtezunahme in der gleichen Größenordnung liegt, wie der Einfluss der Nitride.

Probe	D_{ret} [cm^2]	Max .Tiefe [nm]	Nitride [%]	γ_N [%]	H_{50} [N/mm ²]	D_{50} [%]	H_{100} [N/mm ²]	D_{100} [%]	UH_{1000} [N/mm ²]	D_{1000} [%]
Ref-pg	-	-	-	-	2450	-	2240	-	1670	-
HN06	$7,9 \cdot 10^{16}$	110	0	17	3505	42	2768	24	1875	12
HN09	$8,4 \cdot 10^{16}$	80	0	15	3210	31	2670	19	1845	10
HN12	$8,9 \cdot 10^{16}$	110	0	37	3705	51	2795	25	1790	7
HN13	$1,2 \cdot 10^{17}$	150	0	32	3805	55	2910	30	1880	13
HN14	$7,6 \cdot 10^{16}$	90	0	14	3045	24	2555	14	1765	6
HN15	$7,7 \cdot 10^{16}$	85	0	25	3810	55	2540	13	1880	13
HN17	$1,3 \cdot 10^{16}$	180	0	26	3765	54	3005	34	1800	8
HN22	$7,6 \cdot 10^{16}$	80	0	19	3195	30	2435	9	1680	1
DN03	$1,1 \cdot 10^{17}$	120	0	56	3010	23	2490	11	1905	14
DN06	$1,1 \cdot 10^{17}$	700	0	22	3100	27	2865	28	1785	7
DN15	$8,9 \cdot 10^{16}$	150	0	37	3550	45	2690	20	1895	13
DN17	$1,1 \cdot 10^{17}$	190	0	65	3200	31	2665	19	1845	10
DN20	$1,1 \cdot 10^{17}$	195	0	45	3900	59	3105	39	1935	16
DN24	$8,8 \cdot 10^{16}$	250	0	47	4280	75	3425	53	1810	8
MN09	$6,6 \cdot 10^{16}$	125	0	32	3185	30	2465	10	1950	-1
MN22	$1,8 \cdot 10^{17}$	510	0	47	4200	72	3250	42	2020	9
MN24	$2,8 \cdot 10^{16}$	90	0	20	3300	34	2485	11	1995	7
MN25	$2,1 \cdot 10^{17}$	520	0	48	4365	78	3310	48	2010	2
MN26	$7,5 \cdot 10^{16}$	170	0	30	3810	56	2870	28	1935	-2
MN29	$8,1 \cdot 10^{16}$	110	0	33	3415	39	2660	19	1760	5

Tabelle 4.29: Liste aller Proben mit Anteilen an γ_N -Austenit bei Verwendung der jeweiligen Pulser mit Angabe der Dret und maximalen Tiefe der Stickstoffverteilung. Hx: Absolute Härte in der Tiefe x (in nm), Dx: Härtezunahme in Prozent relativ zur Referenz in der Tiefe x (nm).

Die höchsten Härtezunahmen treten bei den Proben mit großen Anteilen an α -(Fe,Ni) auf (**Tabelle 4.30**). Die Bildung von α -(Fe,Ni) geht auf die Chromsegregation zurück, die durch die Bildung von Chromnitriden verursacht wird (siehe Kapitel 4.2.3.2.3). Bei den Proben mit hohen Anteilen von α -(Fe,Ni) von über 65% (DN37, DN38, DN43, DNM44, DN45) konnte eine Martensitumwandlung festgestellt werden, bei der das meiste austenitische Substratmaterial in den martensitischen Zustand übergeht. Die hohen Härtezunahmen von 80-104% in 50nm gehen dabei zum einen auf die Bildung des wesentlich härteren Chromnitrids zurück (Härte von Chromnitrid ca. 20000 N/mm² /Sche 98/), und zum anderen auf die Martensitbildung des Bulkmaterials, da der martensitische Zustand eine höhere Härte als der austenitische Zustand aufweist. Diese Proben haben eine sehr hohe maximale Tiefe der Stickstoffverteilung von deutlich über 1000nm, was sich deutlich auf Härtezunahmen in 1000nm Tiefe von 20-30% auswirkt. Die Proben mit geringeren Anteilen an α -(Fe,Ni) von 10-20% zeigen ebenfalls eine deutliche Härtezunahme von ca. 50-60% auf. Bei diesen Proben wirkt sich allerdings auch der relativ große Anteil an γ_N -Austenit positiv auf die Härtezunahme aus, der bei allen Proben bei ca. 30-40% liegt (DN09, DN16, DN41, DN42).

Probe	D_{ret} [cm ⁻²]	max. Tiefe [nm]	α [Fe,Ni]	γ_N [%]	H_{50} [N/mm ²]	D_{50} [%]	H_{100} [N/mm ²]	D_{100} [%]	UH_{1000} [N/mm ²]	D_{1000} [%]
Ref-pg	-	-	-	-	2450	-	2240	-	1670	-
DN09	$6,5 \cdot 10^{17}$	1750	22	40	3970	62	3575	60	2025	21
DN16	$5,0 \cdot 10^{17}$	1550	10	42	3985	63	3210	43	2090	25
DN41	$5,1 \cdot 10^{17}$	1380	10	34	3840	58	2815	26	2005	20
DN42	$6,2 \cdot 10^{17}$	1510	15	41	3735	53	3320	44	1985	18
DN37	$1,2 \cdot 10^{18}$	2800	78	0	5000	104	3695	65	2170	30
DN38	$1,1 \cdot 10^{18}$	2500	66	0	4745	94	3615	61	2160	29
DN43	$1,0 \cdot 10^{18}$	2500	68	0	4380	80	3380	46	1960	16
DN44	$1,1 \cdot 10^{18}$	2800	73	0	5000	104	3695	65	2170	30
DN45	$1,1 \cdot 10^{18}$	2800	79	0	4745	94	3615	61	2160	29

Tabelle 4.30: Liste aller Proben mit Anteilen an α (Fe,Ni) mit Angabe der Dret und maximalen Tiefe der Stickstoffverteilung. Hx: Absolute Härte in der Tiefe x (in nm), Dx: Härtezunahme in Prozent relativ zur Referenz in der Tiefe x (nm). Die oberen vier Proben haben nur geringe Anteile an α (Fe,Ni), während die unteren vier Proben sehr hohe Anteile an α (Fe,Ni) haben.

Es fällt auf, dass auch bei Proben ohne Phasenumwandlungen und Verbindungsbildungen, sowie mit sehr geringen D_{ret} -Werten, bzw. geringen maximalen Eindringtiefen der effektiv implantierten Ionen von bis zu 100nm, häufig eine Härtezunahme von etwa 10-15% in 50nm Tiefe beobachtet werden kann (**Tabelle 4.31**). Diese Härtezunahmen können nicht auf eine Phasenumwandlung zurückgeführt werden, sondern hängen entweder mit den geringen Mengen an implantiertem Stickstoff oder der Defektbildung zusammen.

Probe	D _{ret} [cm ²]	FWHM [nm]	Nitride [%]	γ _N [%]	H ₅₀ [N/mm ²]	D ₅₀ [%]	H ₁₀₀ [N/mm ²]	D ₁₀₀ [%]	UH ₁₀₀₀ [N/mm ²]	D ₁₀₀₀ [%]
Ref-pg	-	-	-	-	2450	-	2240	-	1670	-
HN01	2,8*10 ¹⁶	40	0	0	2610	7	2385	6	1755	5
HN02	3,7*10 ¹⁶	40	0	0	2570	5	2330	4	1675	0
HN03	6,5*10 ¹⁶	40	0	0	2785	14	2295	2	1710	2
HN05	2,6*10 ¹⁶	40	0	0	2585	6	2380	6	1715	3
HN07	6,1*10 ¹⁶	40	0	0	2745	12	2345	5	1700	2
HN08	2,6*10 ¹⁶	30	0	0	2665	9	2415	8	1760	5
HN20	2,8*10 ¹⁶	30	0	0	2540	4	2300	3	1670	0
DN04	2,5*10 ¹⁶	45	0	0	2800	14	2350	5	1835	10
DN18	2,0*10 ¹⁶	30	0	0	2955	21	2665	19	1855	11
DN26	5,3*10 ¹⁵	30	0	0	2545	5	2630	17	1825	9
DN34	1,7*10 ¹⁵	20	0	0	2655	8	2415	8	1725	3

Tabelle 4.31: Härtezunahmen von einigen Proben ohne Phasenumwandlungen und Verbindungsbildungen, sowie mit geringen D_{ret}-Werten und niedrigen maximalen Tiefen der Stickstoffverteilungsprofile. Die Härtezunahmen liegen bei 5-21% und sind wahrscheinlich auf die Defektbildung zurückzuführen.

Für einen Zusammenhang mit der Defektbildung sprechen die Untersuchung der Proben, die mit Edelgasionen bestrahlt worden sind und bei denen es zu keiner Phasenumwandlung gekommen ist. Man erkennt auch dort Härtezunahmen, die in 50nm Tiefe häufig über 20% betragen und damit etwas über denen liegen, die bei Nitrierung ohne Phasenbildung erzielt werden können (**Tabelle 4.32**). Dies könnte an der höheren Defektkonzentration liegen, die im wesentlichen von der Ionenmasse abhängt (siehe Kapitel 2.2.4).

Probe	D [cm ²]	E [keV]	H ₅₀ [N/mm ²]	D ₅₀ [%]	H ₁₀₀ [N/mm ²]	D ₁₀₀ [%]	UH ₁₀₀₀ [N/mm ²]	D ₁₀₀₀ [%]
Ref-pg	-	-	2450	-	2240	-	1670	-
DNe01	1.1 * 10 ¹⁸	25	3005	23	2745	23	1590	3
DNe04	1.1 * 10 ¹⁷	25	2985	22	2451	9	1630	5
DNe12	2.2 * 10 ¹⁸	10	3010	23	2680	20	1700	10
DNe14	1.1 * 10 ¹⁸	10	2985	22	2551	14	1660	8
DNe15	1.1 * 10 ¹⁸	7	3250	33	2659	19	1450	-6
DAr11	1.1 * 10 ¹⁸	10	3115	25	2600	16	1525	-1
DAr14	1.1 * 10 ¹⁸	10	3025	24	2610	17	1655	7
DAr15	1.1 * 10 ¹⁸	7	2990	22	2590	16	1710	11

Tabelle 4.32: Liste der Proben, die mit Edelgasionen behandelt worden sind und die die größten Härtezunahmen aufweisen (ca. 20-30%). Alle Proben zeichnen sich entweder durch hohe Dosen von D>1*10¹⁸cm⁻² aus.

Die Defektkonzentration hängt neben der Ionenmasse auch von der Ionendosis ab und steigt proportional mit ihr an. Das wird dadurch belegt, dass alle Proben mit hohen Härtezunahmen zwischen 20-30% mit hohen Dosen von D>1*10¹⁸cm⁻² bestrahlt worden sind. Weiterhin erkennt man, dass in größeren Tiefen von ca. 1000nm die Härtewerte im wesentlichen wieder bei den Referenzwerten liegen. Bei einem Vergleich der Härtezunah-

men bei den Argonimplantationen und den Neonimplantationen kann man hingegen keine signifikanten Unterschiede erkennen, obwohl die Argonionen im Vergleich zu den Neonionen eine größere Masse besitzen und somit im Randschichtbereich eine größere Fehlstellendichte erwartet werden kann. Allerdings könnte dies durch einen erhöhten Substratabtrag im Zusammenhang mit der geringeren Eindringtiefe der Argonionen kompensiert werden, da dies eine Verminderung der Dicke der modifizierten Schicht, sowie der Defekte verursacht.

Die höchsten Härtezunahmen bei den Edelgasimplantationen erhält man erwartungsgemäß bei den Proben mit Martensitbildung (**Tabelle 4.33**). Bei allen diesen Proben erzielt man Werte von größer als 40%. Allerdings hat man es auch hier wie bei den Phasenbildungen bei den nitrierten Proben mit einer Überschneidung von Effekten zu tun, da auch die Defektbildung bei diesen Proben aufgrund der hohen Dosen von $D > 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ und mittleren Energien von 15keV relativ groß ist.

Probe	D [cm ²]	E [keV]	α'-Fe [%]	H ₅₀ [N/mm ²]	D ₅₀ [%]	H ₁₀₀ [N/mm ²]	D ₁₀₀ [%]	UH ₁₀₀₀ [N/mm ²]	D ₁₀₀₀ [%]
<i>Ref-pg</i>	-	-	-	2450	-	2240	-	1670	-
DNe05	$1.1 \cdot 10^{18}$	15	15-20	3715	52	2513	12	1823	9
DNe13	$2.2 \cdot 10^{18}$	15	10-15	3495	43	2879	29	1827	9
DNe16	$2.2 \cdot 10^{18}$	15	10-15	3705	51	2898	29	1825	9
DAr05	$1.1 \cdot 10^{18}$	15	10-15	3715	52	2715	21	1825	9

Tabelle 4.33: Proben mit Edelgasimplantationen und Anteilen an α'-Fe. Es sind die Proben mit den größten Härtezunahmen, die bei allen Proben über 40% liegen und damit deutlich größer sind, als bei den Proben ohne Martensitbildung (siehe Tabelle 4.34).

4.2.4.2 Das Reibungsverhalten

Das Reibungsverhalten wurde beispielhaft an einigen Proben mit einer Anlage vom Typ *Te 79 Multi-Axis Tribology Machine* der Firma *PLINT* (Deutschland) an der Partneruniversität *UFRGS in Porto Alegre (Brasilien)* durchgeführt. Die Anlage kann mit Winkelgeschwindigkeiten von 10-120 Runden/Minute und Normalkräften von 0.1-20N betrieben werden. Als Prüfkörper wurde eine Kugel aus Werkzeugstahl (100Cr6) verwendet. Es wurde mit relativ niedrigen Normalkräften und Reibungsgeschwindigkeiten gearbeitet, um eine hohe Auflösung im oberflächennahen Bereich zu erhalten (**Tabelle 4.34**).

Normalkraft [N]	Geschw. [360°/min]	Messzeit [s]	Radius [mm]	Temperatur [°C]	Luftfeuchte [%]
1-2 N	20 – 40	1800-4800	6-8	24 ± 2	60-70

Tabelle 4.34: Versuchsparameter bei den Messungen des Reibungskoeffizienten.

Bei diesen Messbedingungen mit sehr kleinen Normalkräften ist allerdings zu beachten, dass bereits feine Verunreinigungen der Oberfläche, z.B. durch Kohlenstoffabscheidungen oder Fettrückstände, die Messwerte stark verfälschen können. Dies erkennt man z.B. an den Messergebnissen der Referenzprobe, wo sich bei Messungen mit einer Normalkraft von $F_{\max} = 1\text{N}$ Reibungskoeffizienten ergeben, die um ca. 30% niedriger liegen, als bei Verwendung einer doppelt so großen Normalkraft von $F_{\max} = 2\text{N}$ (**Bild 4.38**). Weiterhin sind bei den Referenzproben sehr deutlich die Auswirkungen der Wärmebehandlung der Proben vor der Bestrahlung zu beobachten, die zu einer Phasenumwandlung des härteren und verschleißfesteren Verformungsmartensit in den weichereren Austenit führt.

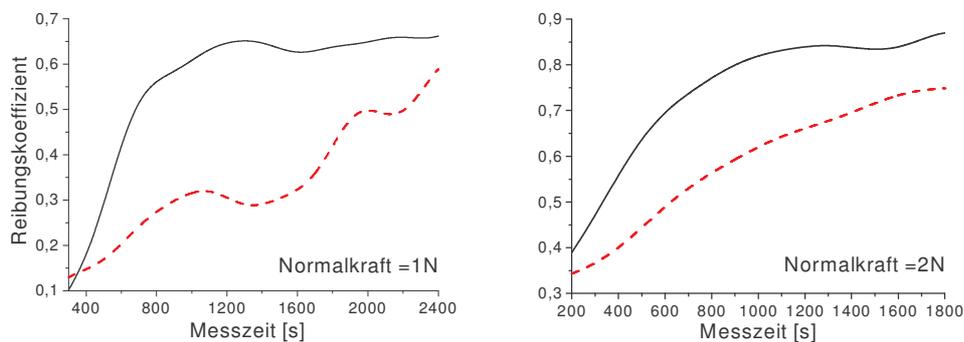


Bild 4.38: Messungen des Reibungskoeffizienten der unbestrahlten Proben vor der Temperung (gestrichelte Kurve) und nachher (durchgezogene Kurven). **Linkes Bild:** $F_{\max} = 1\text{N}$. **Rechtes Bild:** $F_{\max} = 2\text{N}$. Die Reibungskoeffizienten sind vor der Temperung im oberflächennahen Bereich aufgrund des härteren Verformungsmartensits niedriger. Die niedrigeren Werte bei $F_{\max} = 1\text{N}$ sind aufgrund von höheren Gleiteffekten deutlich niedriger.

Die hohen Fehler bei der Bestimmung bei Normalkräfte von $F=1\text{N}$ führten dazu, dass nur die Messwerte bei $F=2\text{N}$ verwertet werden konnten. Bei diesen Messungen fiel allerdings auf, dass lediglich bei Proben mit deutlich erhöhten Härtewerten bis in höhere Tiefen von über $1\mu\text{m}$ signifikante Verringerungen der Reibungskoeffizienten zu beobachten waren (**Bild 4.39, links**). Dies traf insbesondere auf die Proben mit fast vollständiger Martensitumwandlung und der Bildung von Cr_2N zu (siehe Kapitel 4.2.4.1). Bei den übrigen Proben mit deutlichen Härtezunahmen im 50nm Bereich aufgrund von Eisennitridbildung und der Entstehung von $\gamma\text{-N}$ -Austenit kann dagegen häufig nur eine unerwartet kleine Abnahme des Reibungskoeffizienten in den ersten 100-500 Sekunden beobachtet werden (**Bild 4.39, rechts**).

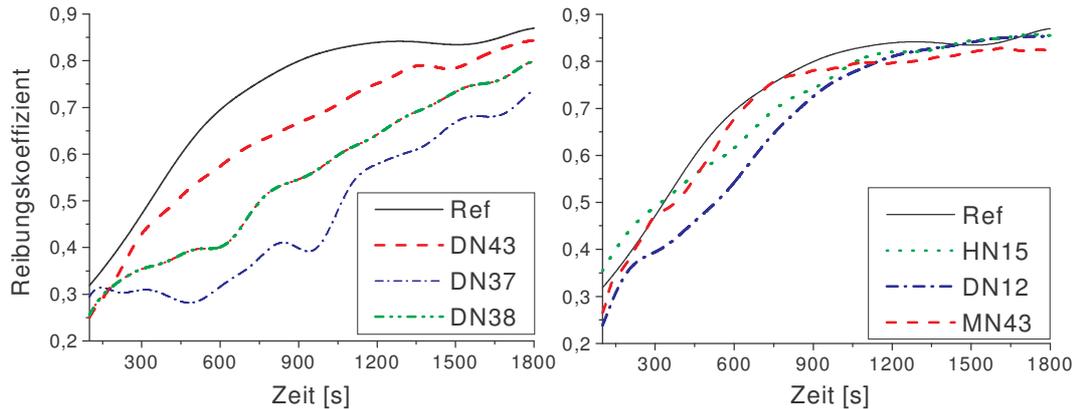


Bild 4.39: Messungen des Reibungskoeffizienten von nitrierten Proben ($F_{\max}=2N$). **Linkes Bild:** Proben mit hohen Härtezunahmen (80-104%) bis in Tiefen von über $1\mu\text{m}$. Man erkennt bei ihnen eine deutliche Verringerung der Reibungskoeffizienten. **Rechtes Bild:** Proben mit niedrigeren Härtezunahmen zwischen 40-60% in Tiefen von deutlich kleiner als $1\mu\text{m}$. Es ist keine signifikante Zunahme des Reibungskoeffizienten zu beobachten.

Die nur geringe Veränderung der Reibungskoeffizienten bei Proben mit hohen Härtezunahmen im 50nm Bereich könnte auf das schnelle Durchreiben der modifizierten Schicht und der dadurch schwierigen Auflösbarkeit zurückzuführen sein. Dieses Problem nimmt mit größeren verwendeten Normalkräften zu.

Bei Proben mit Härtezunahmen aufgrund von Fehlstellenbildung kann keine Verbesserung des Reibungsverhaltens nachgewiesen werden, was mit den geringen Härtezunahmen von maximal 20% in geringen Tiefen von 50nm zusammenhängt.

4.2.4.3 Das Korrosionsverhalten

Das Korrosionsverhalten wurde am *Chemisch-Physikalischen-Institut der Universität Heidelberg* untersucht. Dabei wurde eine Korrosionsmesszelle (siehe Kapitel 3.4.3) verwendet, die an einem Potentiostaten des Typs *LB75* der Firma *Bank Electronics* angeschlossen wurde. Als Elektrolyt wurde eine 5N H_2SO_4 -Lösung eingesetzt. Die Auswertung erfolgte über ein rechnergestütztes System, bei dem der Strom automatisch auf die geometrische Probenoberfläche normiert und in Abhängigkeit der angelegten Spannung aufgetragen wird. Es wurden dabei mindestens 250 Zyklen pro Probe aufgenommen. Nach dieser Zyklenanzahl ist in der Regel ein Großteil der oberflächennahen Schicht aufgelöst (**Abb. 4.40**).

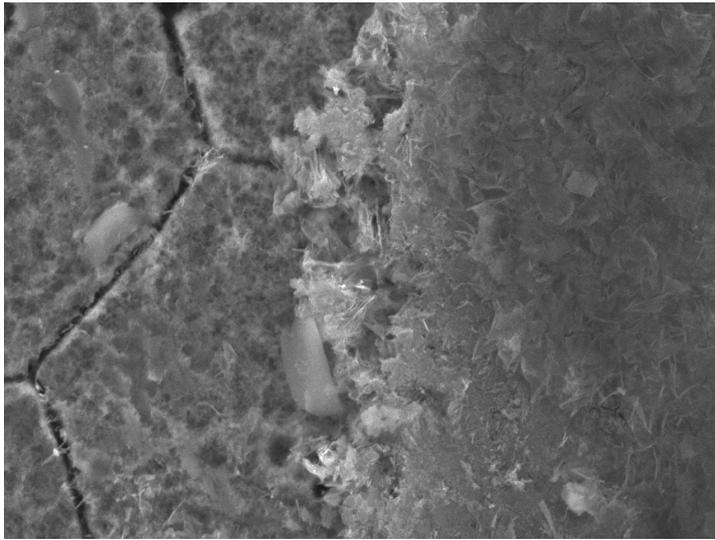


Abb. 4.40: SEM-Aufnahme (4000-fache Vergrößerung, Gesamtgröße des Bildes: $33\mu\text{m}$) einer Schnittstelle zwischen einem nicht korrodierten Bereich (linke Bildhälfte) und einem stark korrodierten Bereich (rechte Bildhälfte) einer Probe nach 250 Zyklen. Die korrodierte Schicht zeichnet sich durch eine große Rauigkeit aus und die Korngrenzen sind nicht mehr erkennbar.

Bei der Auswertung kann man sowohl die einzelnen Zyklen miteinander vergleichen oder der Übersichtlichkeit halber die kritische Stromdichte (Passivierungsstromdichte, siehe Kapitel 3.4.3) in Abhängigkeit der Zyklenanzahl auftragen. Dabei gilt, dass das Korrosionsverhalten mit kleineren kritischen Stromdichten besser wird. Bei einem Vergleich der Zyklen der unbestrahlten Proben vor und nach dem Temperungsprozess erkennt man, dass die kritischen Stromdichten nach dem Temperungsprozess bei den einzelnen Zyklen deutlich niedriger liegen (**Bild 4.41**).

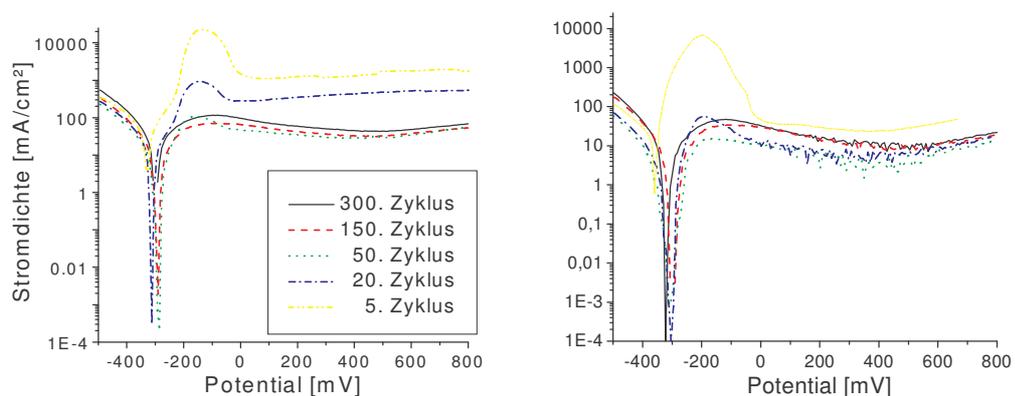


Bild 4.41: Darstellung mehrerer Zyklen der unbestrahlten Proben in $5N H_2SO_4$ -Lösung. **Linkes Bild:** Probe vor der Temperung. **Rechtes Bild:** Probe nach der Temperung. Nach der Temperung sind die kritischen Stromdichten, bzw. die Passivströme deutlich niedriger.

Der Einfluss des Temperungsprozesses auf das Korrosionsverhalten ist auf das schlechtere Korrosionsverhalten des Verformungsmartensits zurückzuführen, der vor dem Temperungsprozess zu ca. 40% in der Randschicht vorhanden ist (siehe Kapitel 4.1.2). Das Ruhepotential liegt bei beiden Proben bei ca. -300mV gegenüber der verwendeten Bezugsselektrode aus Platin, wo die Eisenauflösung beginnt. Dies ist typisch für diesen Werkstoff, wie bereits durchgeführte Versuche zeigten /Idir 99, Sche 98/. Ab ca. -200mV beginnt dann beim Passivierungspotential die Bildung einer Passivierungsschicht in Form von Fe_xO_y und Cr_2O_3 , was zu einem starken Abfall der Eisenauflösung und zu einem deutlichen Rückgang der Stromdichte führt. Daran schließt sich der Passivbereich an, bei dem zu höheren Potentialen hin wieder ein leichter Anstieg der Stromdichte zu erkennen ist, was auf die langsam einsetzende Auflösung der Passivschicht selbst hindeutet.

Den Einfluss des Verformungsmartensits auf das Korrosionsverhalten erkennt man besser, wenn man die kritische Stromdichte gegen die Zyklanzahl aufträgt (**Bild 4.42**). Die Stromdichten bei der Probe vor dem Temperungsprozess liegen bis zu hohen Zyklen deutlich über der Probe nach dem Temperungsprozess, was auf die Bildung von Verformungsmartensit bis in relativ hohe Tiefen schließen lässt. Sie erreicht bei der ungetemperten Probe nach ca. 80 Zyklen mit ca. 80mA/cm^2 ein Minimum, und steigt anschließend wieder auf Werte etwas über 100mA/cm^2 an, was auf die größere Probenoberfläche durch Aufrauung zurückzuführen ist. Bei der getemperten Probe hingegen liegt das Minimum bei ca. 50 Zyklen mit ca. 20mA/cm^2 um das ca. 5-fache unter dem Wert der ungetemperten Probe. Der Verlauf der Stromdichte bei der ungetemperten Probe wurde in sehr ähnlicher Form auch bei anderen Experimenten gefunden, bei denen das Korrosionsverhalten des gleichen Stahls mit einem hohen Anteil von Verformungsmartensit untersucht wurde /Sche 98, Ment 99/.

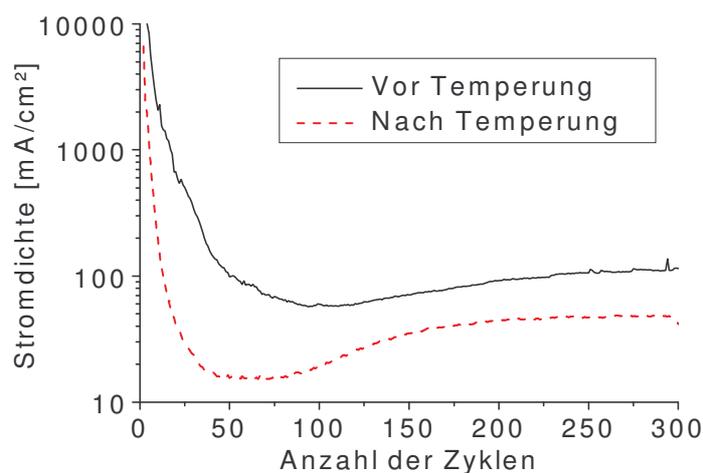


Bild 4.42: Auswirkung der Temperung auf das Korrosionsverhalten, wobei die Abhängigkeit der kritischen Stromdichte von der Anzahl der Zyklen dargestellt ist (Elektrolyt: $5\text{N H}_2\text{SO}_4$ -Lösung). Man erkennt, dass die getemperte Probe bis zu hohen Zyklen hin ein deutlich besseres Korrosionsverhalten zeigt.

Bei der Untersuchung des Korrosionsverhalten der bestrahlten Proben stellt man fest, dass eine Verschlechterung, bzw. Verbesserung offensichtlich von der Phasenbildung abhängt. Bei einem Vergleich mit der Referenz kann man bei den nitrierten Proben mit einem Anteil an austenitischen γ_{N2} -Austenit im allgemeinen bis zu hohen Zyklen von 250 eine signifikante Verbesserung des Korrosionsverhaltens feststellen (Bild 4.43).

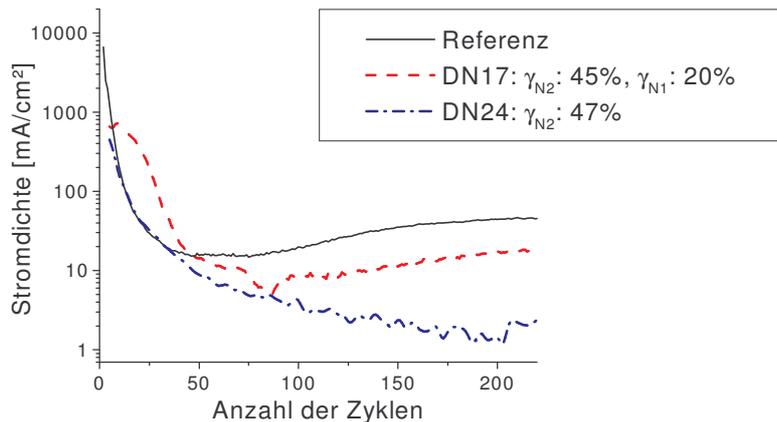


Bild 4.43: Korrosionsverhalten von Proben mit Anteilen an γ_{N2} -Austenit in 5N H_2SO_4 -Lösung. Die Proben zeigen zwischen Zyklus 50 und Zyklus 250 ein deutlich besseres Korrosionsverhalten als die Referenzprobe. Das etwas schlechtere Verhalten der Probe DN17 bis zum Zyklus 50 könnte an dem Anteil an γ_{N1} -Austenit liegen.

Ein besseres Korrosionsverhalten von Proben mit einem hohen Anteil an γ_{N2} -Austenit zeigten auch Versuche von Samandi et al. /Sama 93/. Außerdem stellte sich dort heraus, dass steigende Anteile an γ_{N1} -Austenit eher ein schlechteres Korrosionsverhalten verursachen. Dies könnte auch der Grund dafür sein, dass die Probe DN17 mit einem Anteil von 20% an γ_{N1} -Austenit in den ersten 50 Zyklen ein weniger gutes Korrosionsverhalten zeigt, als die Probe DN24, obwohl beide Proben einen fast gleich hohen Anteil an γ_{N2} -Austenit besitzen (siehe Bild 4.43). Dies korrespondiert auch mit der Feststellung, dass der γ_{N1} -Austenit näher an der Probenoberfläche lokalisiert ist, als der γ_{N2} -Austenit /Müll 02/. Demnach könnte das Korrosionsverhalten der Probe DN17 damit erklärt werden, dass sich in den ersten Zyklen zunächst der leichter korrodierende γ_{N1} -Austenit auflöst und zu einer Erhöhung der kritischen Stromdichte beiträgt, bevor der γ_{N2} -Austenit an die Oberfläche gelangt und aufgrund seines guten Korrosionsverhaltens eine deutliche Abnahme der kritischen Stromdichte verursacht. Ein ähnlicher Mechanismus konnte auch bei anderen Experimenten mit nitrierten Edelstahlproben gefunden werden /Sche 98/.

Neben dem γ_{N1} -Austenit zeigen erwartungsgemäß auch die Eisennitride und die $\alpha(Fe, Ni)$ -Phase ein schlechteres Korrosionsverhalten (**Bild 4.44**). Bei hohen Anteilen von Fe_2N kann es z.B. zu einem deutlich schlechteren Korrosionsverhalten bis in hohe Zyklen kommen (siehe Proben DN01, DN12). Der eigenartige Verlauf der Probe DN12 im Ver-

gleich zur Probe DN01 bis zu ca. 70 Zyklen könnte wiederum durch den in Oberflächen-nähe sitzenden γ_{N1} -Austenit hervorgerufen werden (s.o).

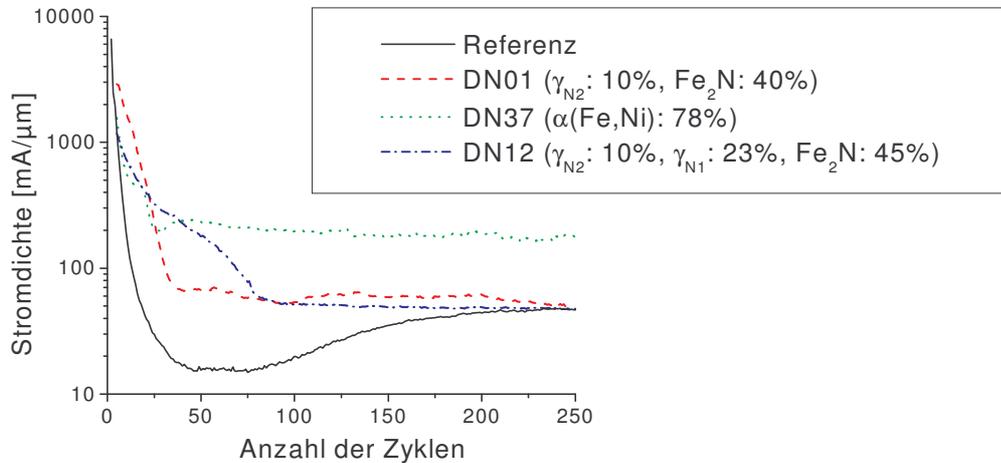


Bild 4.44: Proben mit einem schlechteren Korrosionsverhalten als die getemperte Referenzprobe. Man erkennt, dass die Bildung von γ_{N1} -Austenit, Fe_2N und $\alpha(Fe,Ni)$ für das schlechtere Korrosionsverhalten verantwortlich sind.

Das schlechteste Korrosionsverhalten tritt erwartungsgemäß bei der starken Bildung von $\alpha(Fe, Ni)$ -Phase auf, wie der Stromdichteverlauf der Probe DN37 deutlich zeigt. Die Bildung der $\alpha(Fe, Ni)$ -Phase lässt sich auf die Segregation von Chromnitrid zurückführen (siehe Kapitel 4.2.3.2.3), wodurch die schützende Passivschicht abgebaut wird und was daher zu einem deutlich schlechteren Korrosionsverhalten führt. Es fällt weiterhin auf, dass die kritische Stromdichte anders als bei den Proben mit Eisennitriden noch bis zu hohen Zyklen von über 250 bei ca. 120mA/cm² liegt und damit deutlich größer ist, als die Passivstromdichte der Referenz. Dies korreliert mit den gemessenen Stickstoffverteilungsprofilen, die auf eine Schichttiefe des Chromnitrids bis in Tiefen von 2-3μm hindeuten.

Die Proben, die mit Edelgasen bestrahlt worden sind, zeigen im wesentlichen das gleiche Korrosionsverhalten, wie die Referenzproben. Das gilt auch für die Proben mit lokalen Aufschmelzungen. Ihr etwas schlechteres Korrosionsverhalten kann auf die Aufrauungen dieser Proben zurückgeführt werden, was zu einer größeren Oberfläche und daher einer höheren Stromdichte führt.