

Archiv-Ex.:

**FZR-207**

Januar 1998

*Frank Brenscheidt*

**Modifizierung der tribologischen,  
mechanischen und korrosiven Eigenschaften  
von Siliziumnitrid-Keramik mittels  
Ionenimplantation**

Herausgeber:  
FORSCHUNGSZENTRUM ROSSENDORF  
Postfach 51 01 19  
D-01314 Dresden  
Telefon (03 51) 26 00  
Telefax (03 51) 2 69 04 61

Als Manuskript gedruckt  
Alle Rechte beim Herausgeber

**Modifizierung der tribologischen, mechanischen und  
korrosiven Eigenschaften von Siliziumnitrid-Keramik  
mittels Ionenimplantation**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Dresden

von

Diplom-Physiker Frank Brenscheidt

geboren am 6. September 1968 in Iserlohn

Gutachter: Prof. W. Möller  
Prof. G.-K. Wolf  
Priv.-Doz. W. Bolse

Tag der Verteidigung: 12.12.1997

# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	3
2. Grundlagen	5
2.1 Herstellung von Siliziumnitrid-Keramik	5
2.2 Tribologische Eigenschaften keramischer Materialien	9
2.3 Ionenimplantation in Keramik	14
2.3.1 Implantationseffekte in keramischen Materialien	14
2.3.2 Einfluß der Ionenimplantation auf mechanische, tribologische und Korrosionseigenschaften von Keramik	18
2.4 Zielstellung dieser Arbeit	20
3. Experimentelles	22
3.1 Probenmaterial	22
3.2 Implantationsexperimente, Temperung	22
3.3 Topographische und strukturelle Charakterisierung der implantierten Oberfläche	24
3.4 Verschleißuntersuchungen nach dem Kugel-auf-Scheibe Prinzip	25
3.5 Untersuchungen zum Verschleißmechanismus	27
3.6 Härtmessungen	28
3.7 Bruchzähigkeitsmessungen nach der ICL-(indentation crack length) Methode	32
4. Ergebnisse und Diskussion	34
4.1 Charakterisierung der Mikrostruktur des implantierten Bereichs	34
4.1.1 Oberflächentopographie	34
4.1.2 Strukturelle Veränderungen durch die Implantation	37
4.1.3 Diskussion der Ergebnisse	43

4.2 Einfluß der Implantation auf Härte und Verschleißverhalten	47
4.2.1 Härtemessungen	47
4.2.2 Verschleißuntersuchungen	50
4.2.3 Diskussion möglicher Verschleißmechanismen	
55	
4.3 Änderung der Phasenzusammensetzung der implantierten Schicht durch Temperaturbehandlung	65
4.3.1 Temperung bei 800 und 1000°C	66
4.3.2 Temperung bei 1200°C, Einfluß der Implantation auf das Korrosionsverhalten	69
4.3.3 Diskussion der Ergebnisse	73
4.4 Einfluß der Temperung auf Härte und Verschleißverhalten	76
4.4.1 Temperung bei 1000°C	76
4.4.2 Temperung bei 1200°C	79
4.4.3 Diskussion der Ergebnisse	81
5. Zusammenfassung	84
6. Literaturverzeichnis	87
7. Veröffentlichungen	94
Danksagungen	95
Versicherung	96

# 1. Einleitung

Keramische Materialien gewinnen zunehmende Bedeutung als Konstruktionswerkstoff. Gegenüber Metallen bzw. metallischen Legierungen haben sie Vorteile, die z. B. in der geringen Dichte, der hohen Festigkeit auch bei hohen Temperaturen und der generell höheren thermischen Beständigkeit liegen. So wurden besonders in den siebziger und achtziger Jahren große Anstrengungen unternommen, Gasturbinen aus Keramik zu bauen, um den Wirkungsgradvorteil durch die mögliche höhere Temperatur im Brennraum nutzen zu können. Auch wenn es bis heute nicht möglich ist, eine Turbine vollständig aus keramischen Materialien zu konstruieren, gibt es bereits viele Einsatzgebiete, in denen keramische Materialien Metalle zunehmend ersetzen. Ein Beispiel ist der Motorenbau wo z. B. Ventile und Turbolader aus Keramik zum Einsatz kommen [1,2].

Zu den wichtigsten keramischen Werkstoffen gehören Keramiken auf Siliziumnitridbasis, die die höchste Festigkeit aller bis heute bekannten keramischen Materialien bei hoher Temperatur aufweisen [3]. Probleme beim Einsatz dieser Materialien bestehen zum einen im aufwendigen Herstellungsprozeß, der Sprödigkeit des Materials und der Sensitivität der Materialeigenschaften bezüglich der Oberflächenbeschaffenheit. Gerade der letzte Punkt ist der Grund dafür, daß in den letzten Jahren Versuche gemacht wurden, mit einer Oberflächenmodifizierung die Materialeigenschaften der Keramik gezielt zu verbessern. Überblicke über verschiedene Möglichkeiten der Oberflächenbehandlung sind z.B. in [4], [5] und [6] zu finden. Eine interessante Möglichkeit der Oberflächenmodifikation bietet die Ionenimplantation, bei der Ionen mit einer definierten Energie in die Oberfläche eingebracht werden. Seit Anfang der achtziger Jahre gibt es entsprechende Untersuchungen für keramische Materialien. Neben der Untersuchung grundlegender Effekte durch die Ionenbestrahlung steht dabei bei Werkstoffen für strukturelle Anwendungen naturgemäß die Verbesserung der mechanischen und tribologischen Eigenschaften im Vordergrund.

Diesen Problemen ist auch die vorliegende Arbeit gewidmet, die wie folgt aufgebaut ist: Im Kapitel 2 (Grundlagen) werden zunächst die Herstellungsprozesse, die für moderne keramische Materialien zur Anwendung kommen, erläutert und Struktur und Eigenschaften von Keramik auf Siliziumnitridbasis beschrieben. Im weiteren werden die grundlegenden Aspekte der Tribologie, also des Reibungs- und Verschleißverhaltens von keramischen Materialien diskutiert. Die Grundlagen der Ionenimplantation werden in Kapitel 2.3 behandelt, wobei besonders auf die schon bestehenden Erkenntnisse über den Einfluß von Ionenimplantation auf die me-

chanischen und tribologischen Eigenschaften von keramischen Materialien eingegangen wird. Darauf aufbauend wird in Kapitel 2.4 die Zielstellung der vorliegenden Arbeit umrissen. Die verwendeten experimentellen Techniken sind in Kapitel 3 beschrieben. Die Darstellung der Ergebnisse gliedert sich in zwei Teile. Im ersten Teil werden die strukturellen Änderungen durch Implantation bei Raumtemperatur dargestellt und der Einfluß der Implantation auf die tribologischen Eigenschaften diskutiert. Breiten Raum nehmen dabei die Untersuchungen zur Aufklärung möglicher verschleißreduzierender Mechanismen ein. Im zweiten Teil wird die Phasenbildung und Rekristallisation der amorphen oberflächennahen Bereiche bei nachträglicher Temperung des implantierten Zustandes behandelt. Abschließend wird untersucht, inwieweit eine zusätzliche Temperung das Verschleißverhalten des Materials verändert. Die Untersuchungen über das Temperaturverhalten des implantierten Zustands stehen dabei unter zwei Aspekten: Zum einen ist im Hinblick auf die oben erwähnten Hochtemperaturanwendungen von Siliziumnitridkeramik von Interesse, wie sich die Rekristallisation und Phasenbildung während der Temperung auf die mechanischen Eigenschaften des Materials auswirkt und inwieweit die bei Raumtemperaturimplantation erzielbaren Verbesserungen auch noch bei hohen Temperaturen wirksam sind. Zum anderen wird untersucht, inwieweit sich das Korrosionsverhalten der Keramik durch die Implantation positiv beeinflussen läßt.

## 2. Grundlagen

### 2.1 Herstellung von Siliziumnitrid-Keramik

Kristallines Siliziumnitrid existiert in zwei Modifikationen,  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  und  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , die beide eine hexagonale Kristallstruktur besitzen. Strukturuntersuchungen zu diesen Modifikationen finden sich z.B. in [7], [8], [9] und [10]. Die entsprechenden Strukturdaten sind in Tabelle 2.1.1 aufgeführt. Das Si in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  liegt in einer  $\text{sp}^3$  hybridisierten Konfiguration vor, die zur Ausbildung von überwiegend kovalenten Bindungen zu je vier Stickstoffatomen führt, wobei die N-Atome eine tetraederförmige Anordnung ausbilden. Der vorwiegend kovalente Charakter der Si-N Bindungen ist wesentlich für die hohe Härte des Materials. Beide Modifikationen sind aus diesen  $\text{SiN}_4$ -Tetraedern aufgebaut. Die Tetraeder sind als dreidimensionales Netzwerk zusammengefügt, so daß sie sich an den Ecken berühren, d.h. jedes Stickstoffatom gehört zu je drei Tetraedern. Die Kristallstrukturen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase sind in Abbildung 2.1.1. dargestellt ( $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  oben,  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  unten).

Tabelle 2.1.1: Strukturdaten von Siliziumnitrid

Modifikation	Gitterparameter ( $10^{-10}\text{m}$ )	Raumgruppe
$\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$	a=7.753 c=5.618	P31c
$\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$	a=7.595 c=2.9023	P6 <sub>3</sub>

Beide Kristallstrukturen sind aus Silizium-Stickstoffebenen aufgebaut, wobei die  $\beta$ -Phase Ebenen in der Reihenfolge ABABAB... besitzt (in Richtung der c-Achse), während die  $\alpha$ -Phase die Ebenenreihenfolge ABCDABCD... zeigt. Die AB Ebenen der beiden Phasen sind identisch. Aus der Ebenenabfolge ergibt sich, daß beim  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  Kanäle in c-Richtung vorhanden sind, die beim  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  nicht auftreten.

Die  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  Phase kann als Niedertemperaturmodifikation angesehen werden. Oberhalb von ca.  $1500^\circ\text{C}$  findet der Phasenübergang zur  $\beta$ -Phase statt. Der umgekehrte Übergang wurde nicht beobachtet. Es muß jedoch beachtet werden, daß je nach Herstellungsprozeß auch bei Sin-

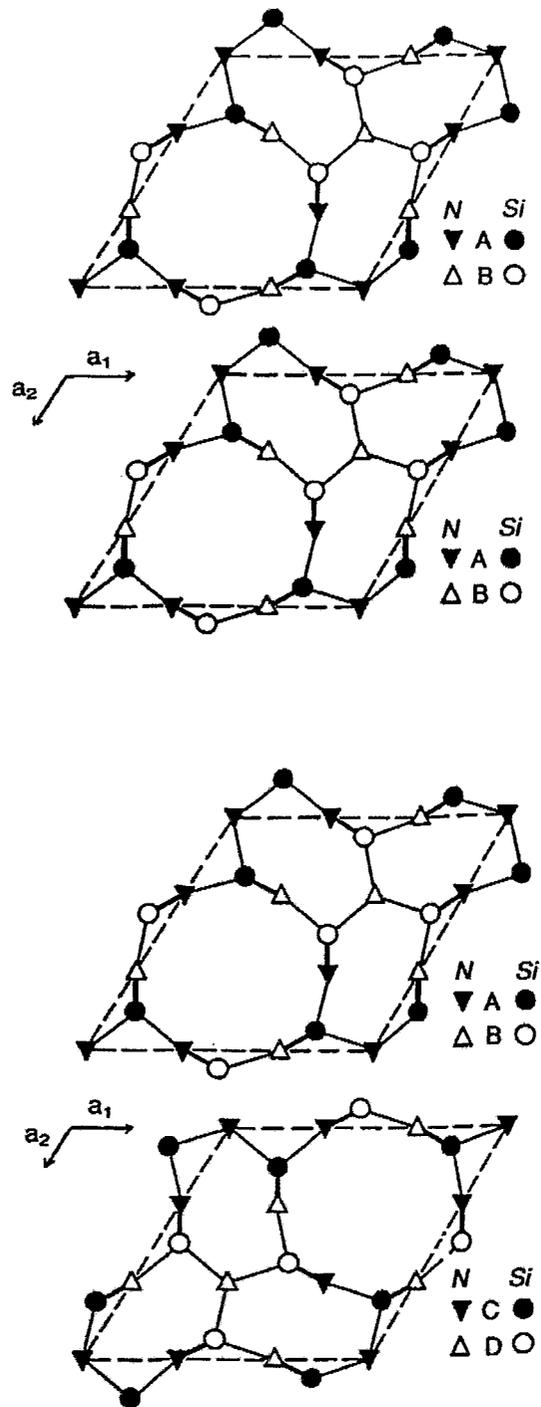


Abbildung 2.1.1: Die AB-Ebenen der  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  Struktur (oben) und die AB und CD Ebenen der  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  Struktur, aus Referenz [12]

tertemperaturen von mehr als 1500 °C ein Gemisch aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phase vorliegen kann. Dies liegt in der Kinetik des Phasenübergangs begründet: die Umwandlung in die  $\beta$ -Phase kann länger dauern, als der Sinterprozeß zur Verdichtung des Materials [11].

Um einen hochwertigeren keramischen Werkstoff herstellen zu können, muß der gesamte Herstellungsprozess genau beherrscht werden, da Fehler, wie z. B. Verunreinigungen oder Inhomogenitäten, die in einem frühen Herstellungsstadium entstehen, beim Endprodukt zu bruchauslösenden Gefügefehlern führen können. Solche Fehler sind bei keramischen Werkstoffen meist gravierender als bei Metallen, weil wegen der geringen Plastizität und Bruchzähigkeit des Materials bestehende Gefügefehler leicht zu Rissen führen können, und bestehende Risse sich leicht ausbreiten können. So kann keine allgemein gültige Festigkeitsgrenze angegeben werden, es sind nur statistische Aussagen möglich. Auch kommt es nicht, wie bei Metallen, zu Ermüdungserscheinungen mit einer graduellen Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften. Der Übergang vom sogenannten unterkritischen zum kritischen Rißwachstum kann spontan erfolgen und führt zum sofortigen Bruch des Bauteils.

Der Herstellungsprozeß der Keramik beginnt mit der Fabrikation des Keramikpulvers. Dieses Pulver muß entsprechend aufbereitet werden, um z.B. eine gleichmäßige Körnung zu gewährleisten und Fremdpartikel zu eliminieren. Verunreinigungen und unregelmäßige Korngröße und -form können im weiteren Herstellungsprozeß zu Inhomogenitäten des Materials führen, die die Festigkeit beeinträchtigen und daher möglichst vermieden werden sollten. Das Keramikpulver wird nach der Aufbereitung entsprechend geformt und in einem nachfolgenden Sinterschritt unter Einwirkung von Temperatur und Druck verdichtet. Die Formgebung erfolgt entweder durch Preßverfahren, wobei dem Pulver Bindemittel zugegeben werden, um eine gewisse Mindeststabilität des Preßlings zu gewährleisten. Eine andere Möglichkeit ist die Herstellung von Partikelsuspensionen mit geeigneten Dispergierhilfsmitteln, die dann durch Spritz- oder Gießverfahren in die gewünschte Form gebracht werden. Der sich an die Formgebung anschließende Sinterprozeß ist notwendig, um einen möglichst dichten Werkstoff zu erhalten. Nicht vollständig verdichtete Keramik enthält Poren, die wiederum die Festigkeit herabsetzen. Bei Siliziumnitrid-Keramik kann von Silizium oder Siliziumnitridpulver ausgegangen werden ([13] und [14]). Bei der ersten Möglichkeit wird Siliziumpulver entsprechend geformt und nachträglich nitriert. Dieses sogenannte reaktionsgebundene Siliziumnitrid (RBSN = reaction bonded silicon nitride) ist relativ porös und hat damit vergleichsweise schlechte mechanische Eigenschaften, es kann aber nachträglich durch einen Sinterschritt weiter verdichtet werden. Dies führt zum sogenannten SRBSN (sintered reaction bonded silicon nitride). Die zweite

Möglichkeit ist die Sinterung von Formteilen aus Siliziumnitridpulver. Dieses wird meist durch die Reaktion von Siliziumpulver mit Stickstoff hergestellt. Das Sintern des Siliziumnitridpulvers wird dadurch erschwert, daß die vorwiegend kovalenten Si-N Bindungen die Diffusion von Teilchen stark behindern. Die Mobilität der Teilchen wird erst genügend hoch bei Temperaturen ( $>1850^{\circ}\text{C}$ ), bei denen schon die Zersetzung des Siliziumnitrids beginnt [15]. Dieses Problem kann durch Zugabe von Sinteradditiven (z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ) umgangen werden. Diese Zusatzstoffe bilden beim Sintervorgang Schmelzphasen, die die Diffusion erleichtern. Sie verbleiben nach dem Sinterprozeß in den Korngrenzen als amorphe oder teilkristalline Binderphase, die die Materialeigenschaften besonders bei hohen Temperaturen maßgeblich beeinflusst. Es gibt mehrere Sinterverfahren, die sich im wesentlichen durch den apparativen Aufwand und damit in den Kosten unterscheiden. Der aufwendigste Prozeß ist das heißisostatische Pressen (HIP = hot isostatically pressing). Hier wird das Keramikteil in Glas oder Metall eingekapselt und dann unter hohem Gasdruck erwärmt. Die Ummantelung überträgt den Druck gleichmäßig auf das Material. Anschließend wird die Ummantelung entfernt (z.B. durch Sandstrahlen oder Ätzen). Einfache geometrische Formen können auch durch axiales Pressen (HP = hot pressing) in Graphitmatrizen hergestellt werden. Wesentlich kostengünstiger und deshalb auch industriell eingesetzt ist das Gasdrucksintern (GPS = gas pressure sintering). Hier wird das Keramikteil in einem geeigneten Pulverbett unter einem hohen Druck (typisch einige MPa) auf die Sinter-temperatur gebracht. Der hohe Gasdruck hat dabei zwei Aufgaben. Zum einen unterstützt er den Verdichtungsprozess, zum anderen verhindert er bei hohen Temperaturen die thermische Zersetzung des Siliziumnitrids, was höhere Sintertemperaturen erlaubt. Dadurch kann die Prozeßdauer bis zur vollständigen Verdichtung des Materials verkürzt werden. Die Sinterparameter ( $\text{N}_2$ -Druck, Temperatur, Anteil und Art der Additive) beeinflussen wesentlich das Gefüge des endgültigen Bauteils und damit seine mechanischen Eigenschaften. So ist z. B. für eine hohe Festigkeit des Materials eine feinkörnige Struktur mit stäbchenförmigen Körnern von Vorteil [16,17]. Ein weiterer Punkt, der beachtet werden muß, ist die Schwindung des Materials beim Sintern. Diese muß bei der Bauteildimensionierung möglichst gut einberechnet werden, da nach dem Sintern das Material nur sehr aufwendig und teuer nachbearbeitet werden kann. Außerdem ist zu beachten, daß durch die Nachbearbeitung (z.B. Schleifen, Polieren) Oberflächendefekte entstehen können, die die Bruchgefahr erhöhen (Risse, Kerben). Dies vermindert die Festigkeit der Keramik.

## 2.2 Tribologische Eigenschaften keramischer Materialien

Die tribologischen Eigenschaften eines Systems sind durch die Größen Reibung und Verschleiß charakterisiert. Reibung entsteht bei der Relativbewegung zweier sich berührender Körper. Meßgröße für die Reibung ist der Reibkoeffizient  $f$ , definiert als Quotient aus Reibkraft  $F_r$  und Normalkraft  $F_N$ . Verschleiß definiert sich gemäß DIN 50320 [18] als fortschreitender Materialverlust an der Oberfläche eines Festkörpers durch Kontakt mit einem festen, flüssigen oder gasförmigen Gegenkörper. Als tribologisches System ist in diesem Sinn der Festkörper selbst, der sich relativ dazu bewegende Gegenkörper, das Umgebungsmedium und eventuelle Kontaminationen (Adsorbate) an der Grenzfläche zwischen beiden Körpern anzusehen. Diese Definition ist insofern wesentlich, als es universell verschleißfeste Stoffe nicht gibt. Der Verschleiß bezieht sich immer auf die im gesamten System herrschenden Bedingungen. Das Ausmaß des Verschleißes läßt sich quantitativ durch den sogenannten volumetrischen Verschleißkoeffizienten  $V_K$  angeben. Mit dem Verschleißvolumen  $V$ , dem Gleitweg  $s$  und der Normalkraft  $F_N$  gilt:

$$V_K = \frac{V}{F_N \cdot s} \quad (2.2.1)$$

Wesentlich für den Verschleiß sind die Kräfte, die in der Grenzschicht zwischen Körper und Gegenkörper wirken. Dabei sind zwei verschiedene Mechanismen möglich, die in Abbildung 2.2.1 skizziert sind. Zum einen wirken Adhäsionskräfte zwischen beiden Oberflächen. Zum anderen ist zu beachten, daß Oberflächen nicht ideal glatt, sondern rauh sind, also Erhöhungen und Vertiefungen in der Oberfläche besitzen. Treffen nun beim Gleitvorgang zwei solche Erhöhungen aufeinander, kommt es zum Formschluß, der die Bewegung behindert.

Die beobachteten Verschleißerscheinungen können nach vier Grundmechanismen geordnet werden, siehe Abbildung 2.2.2. Man unterscheidet zwischen Abrasion, Oberflächenzerrüttung, Adhäsion und Ablation [19]. Adhäsion und Abrasion sind direkte Folgen der oben erwähnten Kraftübertragungsarten. Die Oberflächenzerrüttung oder -ermüdung beruht auf der Ribbildung durch die Materialermüdung bei wiederholter Beanspruchung. Diese Ribbildung führt schließlich zum Auslösen von Material aus der Oberfläche. Die Ablation wird durch thermische Effekte hervorgerufen, sie tritt zum Beispiel beim Kontakt einer Fläche mit schnell strömenden Gasen auf.

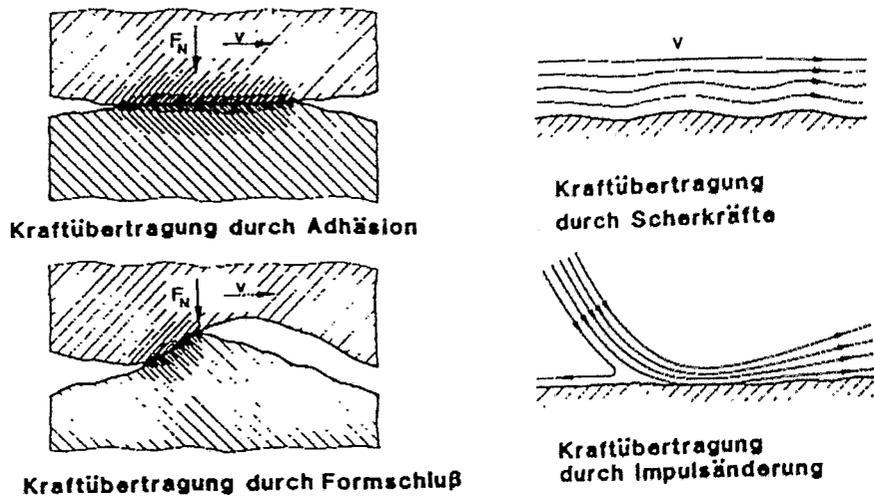


Abbildung 2.2.1: Mechanismen der Kraftübertragung bei der Relativbewegung zweier sich berührender Körper, aus [19]

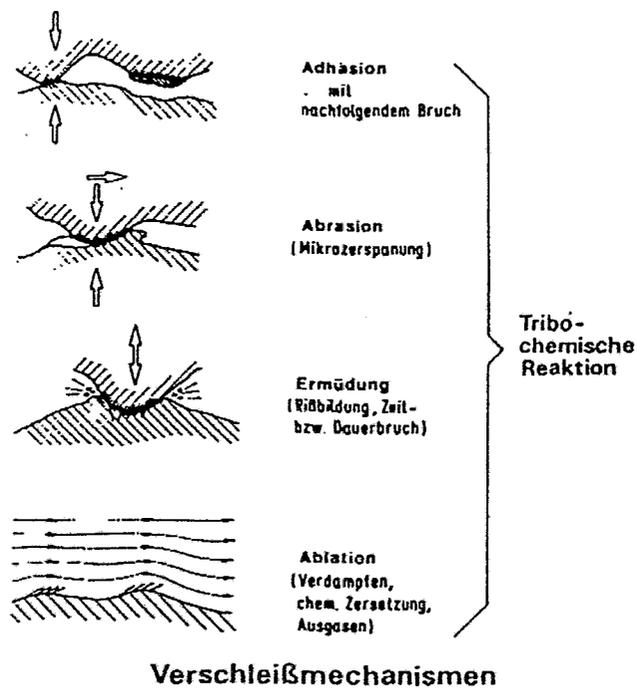


Abbildung 2.2.2:  
Schematische Dar-  
stellung der grund-  
legenden Verschleiß-  
mechanismen, aus  
[19].

Auch chemische Reaktionen, die durch den Reibvorgang induziert werden, können zum Verschleiß beitragen aber auch verschleißverringern, wenn die entstehenden Reaktionsprodukte eine schmierende Wirkung haben [20,21].

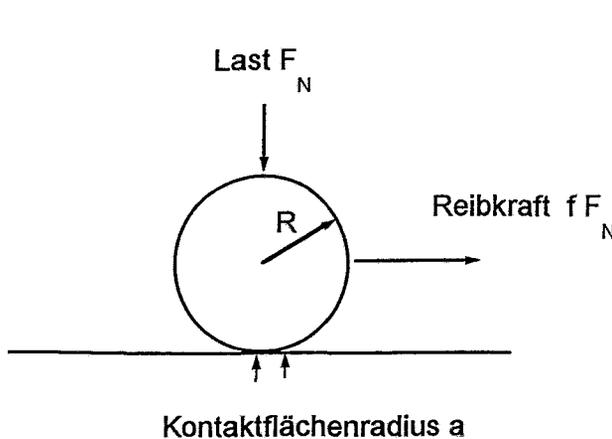


Abbildung 2.2.3: Wichtige Parameter bei einem Kugelauf-Scheibe Verschleißexperiment

Da keramische Werkstoffe spröde sind und deshalb zur Ribbildung neigen, sind die bei der tribologischen Beanspruchungen auftretenden Spannungen wesentlich für das Materialverhalten. In einem typischen Verschleißexperiment, schematisch in Abbildung 2.2.3 dargestellt, wird eine Kugel (Radius  $r$ , Elastizitätsmodul  $E_{\text{Kugel}}$ , Poissonzahl  $\nu_{\text{Kugel}}$ ) mit einer Normalkraft  $F_N$  gegen eine Scheibe des zu testenden Materials (Elastizitätsmodul  $E$ , Poissonzahl  $\nu$ ) gedrückt und hin- und herbewegt. Ruht die Kugel, so bildet sich unter dem Eindruck ein Spannungsfeld aus, das (unter der Voraussetzung eines idealen elastischen Kontakts) von den E-Moduli der beiden Materialien abhängt [22,23]. Es entsteht eine Kontaktfläche (die sogenannte Hertzische Kontaktfläche), deren Radius  $a$  wie folgt berechnet werden kann:

$$a = \left( \frac{4}{3} k \cdot F_N \cdot r / E \right) \quad (2.2.2)$$

mit

$$k = \frac{9}{16} \left[ \left( 1 - \nu^2 \right) + \left( 1 - \nu_{\text{Kugel}}^2 \right) \frac{E}{E_{\text{Kugel}}} \right] \quad (2.2.3)$$

Die Spannung unter der Kontaktfläche ist dabei nicht konstant. Unter dem inneren Bereich der Kontaktfläche bilden sich Druckspannungen, die zum Rand der Kontaktfläche hin abnehmen. Außerhalb der Kontaktfläche entstehen Zugspannungen, deren Maximum auf dem Rand der Kontaktfläche liegt (siehe Abbildung 2.2.1 für  $f=0$ ). Eine mittlere Kontaktspannung  $p_m$  läßt sich definieren als

$$p_m = \frac{F_N}{\pi \cdot a^2} \quad (2.2.4)$$

Mit typischen Werten für Siliziumnitrid (siehe [24]) ergeben sich für eine Siliziumnitridkugel (Radius 8mm), die mit 2 N gegen eine Siliziumnitridscheibe gedrückt wird, ein Kontaktflächenradius von 30  $\mu\text{m}$  und eine mittlere Kontaktspannung von  $p_m=0.7$  GPa.

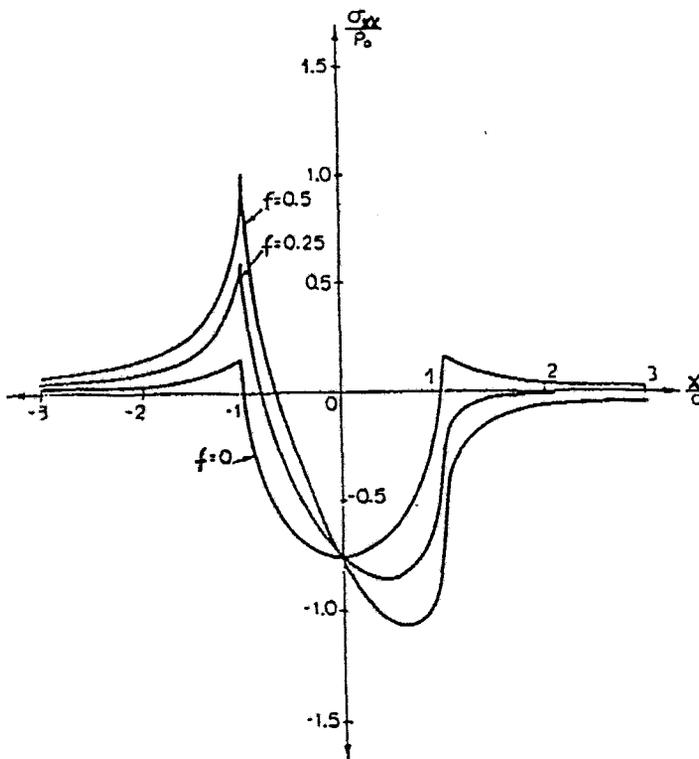


Abbildung 2.2.4: Schematische Darstellung der Spannungsverteilung an der Oberfläche von  $\text{Si}_3\text{N}_4$  für ein Kugel-Scheibe-Experiment bei verschiedenen Reibkoeffizienten (aus [27]). Dargestellt ist die Hauptspannungskomponente  $\sigma_{xx}$  normiert auf die maximale Kontaktspannung  $p_0$ .

Durch die Tangentialbewegung beim Reibvorgang wird dieses Spannungsfeld von den durch die Reibkraft entstehenden Spannungen überlagert. Dabei entstehen in Richtung der Kugelbewegung Druck-, hinter der Kugel Zugspannungen. Berechnungen der Spannungsfelder finden sich in den Referenzen [25] und [26]. Eine schematische Darstellung dieser Spannungen ist in

Abbildung 2.2.4 für verschiedene Reibkoeffizienten  $f$  gezeigt. Die maximale Zugspannung  $\sigma_{\max}$  ergibt sich nach [27] zu ( $\nu$ =Poissonzahl):

$$\sigma_{\max} = \pi \cdot (4 + \nu) f \cdot p_0 / 8 + (1 - 2\nu) p_0 / 3, \quad (2.2.5)$$

mit

$$p_0 = \frac{3 \cdot F_N}{2 \cdot \pi \cdot a^2} \quad (2.2.6)$$

$p_0$  bedeutet dabei die maximale Druckspannung unter der Kontaktfläche. Ohne Reibung bildet sich unter der Kontaktfläche ein symmetrisches Druckspannungsfeld aus. Dies entspricht dem oben beschriebenen Fall der statischen Belastung durch die Kugel ohne Tangentialbewegung. Wie schon gesagt treten auf dem Umfang der Kontaktfläche die größten Zugspannungen auf. Mit zunehmender Reibungszahl verschiebt sich das Maximum der Druckspannungen in Bewegungsrichtung, während sich hinter der Kugel höhere Zugspannungen im Vergleich zum Fall ohne Tangentialbewegung (bzw. ohne Reibung) aufbauen. Im oben gerechneten Beispiel ergibt sich mit einem für  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Paarungen typischen Reibkoeffizienten von  $f=0.5$  eine maximale Zugspannung in der Oberfläche von ca. 1 GPa. Dies liegt in der Größenordnung der Biegefestigkeit von Siliziumnitrid, gilt aber nur für ideal glatte Oberflächen. In der Realität ist die reale Kontaktfläche wesentlich kleiner als die Hertzsche Kontaktfläche. Da reale Flächen über eine nichtverschwindende Rauigkeit verfügen, tritt der reale Kontakt nicht über die ganze Kontaktfläche auf, sondern nur an den Rauigkeitserhebungen. Dadurch werden auch die wirkenden Spannungen deutlich größer. Damit zeigt sich, daß die beim Reibprozeß auftretenden Zugspannungen zum Wachstum vorhandener Oberflächenrisse ausreichen. Diese wachsen, bis sich Material aus der Oberfläche löst. Des weiteren können durch die Belastung neue Risse entstehen, die dann nach demselben Mechanismus wachsen, bis es zum Materialabtrag kommt.

## 2.3 Ionenimplantation in Keramik

### 2.3.1. Implantationseffekte in keramischen Materialien

Die Ionenimplantation ist heute ein Standardverfahren zur Dotierung von Halbleitern [28]. In zunehmendem Maße wird das Verfahren aber auch zur Oberflächenmodifizierung von Metallen [29,30] eingesetzt, um z. B. die mechanischen Eigenschaften oder das Korrosionsverhalten zu verbessern. Der Beginn des Interesses für den Einfluß der Ionenimplantation auf Isolatoren entstammt aus der Fusionsforschung und der nuklearen Abfallentsorgung [31]. Während hier der Schwerpunkt der Untersuchungen darauf lag, inwieweit die Materialien unter Bestrahlung ihre Eigenschaften erhalten können, wird seit Mitte der achtziger Jahre versucht, die Materialeigenschaften gezielt zu verbessern. Ein Problem auf diesem Gebiet liegt darin, daß keramische Materialien ein sehr breites Eigenschaftsspektrum aufweisen. In vielen Fällen liegen mehratomige Materialien mit teilweise sehr komplizierter Struktur vor. Der Bindungscharakter reicht von fast vollständig ionisch (z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) bis zu einem vorwiegend kovalenten Anteil in der Bindung bei  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und  $\text{SiC}$ . So konzentrierte sich bis Anfang der 90er Jahre die Forschung im wesentlichen auf Einkristalle aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiC}$ . Einige Übersichtsartikel finden sich in [32,33,34]. Ab Mitte der achtziger Jahre wurde verstärkt auch polykristalline Keramik auf Siliziumnitridbasis untersucht. Es zeigte sich, daß die an Einkristallen gefundenen grundlegenden Effekte auch bei den polykristallinen Materialien auftreten. Da keramische Materialien als Strukturwerkstoffe Anwendung finden, ist neben den grundlegenden Effekten einer Ionenimplantation, z.B. Schadensprofile, chemische Veränderungen in der Oberfläche durch Einbau reaktiver Ionen usw., insbesondere der Einfluß der Implantation auf die mechanischen Eigenschaften von Interesse. In diesem Kapitel werden die Mechanismen, die beim Eindringen eines energetischen Ions in einen Festkörper wirken, erläutert. Im nächsten Abschnitt wird dann der Stand der Erkenntnisse über die Beeinflussung der mechanischen und tribologischen Eigenschaften von keramischen Materialien durch Ionenbestrahlung dargelegt.

Die Abbremsung eines energetischen Ions im Festkörper erfolgt durch inelastische Stöße mit den Elektronen (elektronischer Energieverlust) und durch elastische Stöße mit den Targetatomen (nuklearer Energieverlust). Im allgemeinen werden diese beiden Prozesse als nicht korreliert angesehen, so daß für den gesamten Energieverlust eines Ions pro Wegeinheit geschrieben werden kann:

$$-\frac{dE}{dx} = \left(-\frac{dE}{dx}\right)_n + \left(-\frac{dE}{dx}\right)_e \quad (2.3.1)$$

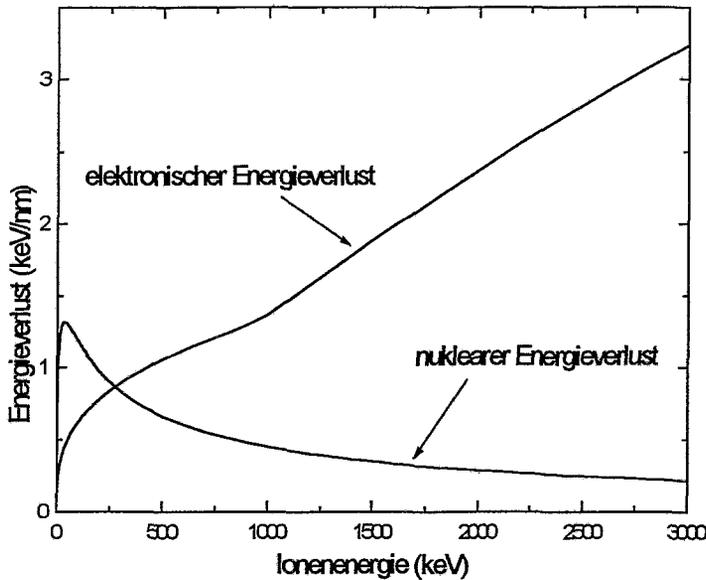


Abbildung 2.3.1.1: Energieabhängigkeit des nuklearen und elektronischen Energieverlustes für Chromionen in Siliziumnitrid, Werte aus TRIM 95 [35].

Nukleares und elektronisches Bremsvermögen hängen unter anderem von der Energie des Ions ab. Abbildung 2.3.1.1 zeigt den Verlauf von elektronischem und nuklearem Bremsvermögen in Abhängigkeit von der Ionenenergie für Chromionen in Siliziumnitrid.

Man sieht, daß bis ca. 250 keV der nukleare Energieverlust dominiert, bei höheren Energien überwiegt der elektronische Energieverlust. So wird bei 3 MeV fast eine Größenordnung mehr Energie an die Elektronen des bestrahlten Materials abgegeben, als in Kernstößen. Dies ist insofern bedeutsam, als hauptsächlich die durch die nuklearen Stöße erzeugten Strahlenschäden entscheidend für die Mikrostruktur des oberflächennahen Bereiches nach der Implantation sind. Strahlenschäden (im einfachsten Fall ein Zwischengitteratom und eine Leerstelle = ein sogenanntes Frenkelpaar) entstehen dadurch, daß das einfallende Ion durch einen Kernstoß auf ein Targetatom soviel Energie überträgt, daß es dauerhaft von seinem Gitterplatz verlagert wird. Die dazu notwendige Verlagerungsenergie, also die Energie, die auf das Targetatom übertragen werden muß, um ein stabiles Frenkelpaar zu bilden, beträgt beim Siliziumnitrid ca.  $E_d=60$  eV [36]. Das angestoßene Targetatom kann nun bei ausreichender Energie weitere Tar-

getatome verlagern, so daß es zur Ausbreitung einer Stoßkaskade kommt. Die Anzahl der in einer Stoßkaskade erzeugten Frenkelpaare läßt sich mit der modifizierten Kinchin-Pease Formel abschätzen [37,38]:

$$N_d = 0.4 \cdot \frac{E_{\text{nuklear}}}{E_d} \quad (2.3.2)$$

Hierbei ist  $N_d$  die Anzahl der erzeugten Frenkelpaare in der Kaskade und  $E_{\text{nuklear}}$  die nuklear deponierte Energie des Ions. Eine andere Möglichkeit, die Anzahl der erzeugten Frenkelpaare zu ermitteln, ist die Simulation der Stoßkaskade, z.B. mit dem Monte-Carlo Code TRIM [39,35], der im Rahmen dieser Arbeit zur Bestimmung der Schadensprofile benutzt wurde. Bei einigen keramischen Materialien findet man auch Verlagerungsprozesse durch elektronischen Energieverlust [31]. Untersuchungen, inwieweit dieser Effekt bei  $\text{Si}_3\text{N}_4$  eine Rolle spielt, liegen nicht vor. Einen Hinweis darauf, daß er nicht auftritt, könnte ein Kriterium von Hobbs et al. [31] liefern, nach dem die Bandlücke des Materials vergleichbar der Verlagerungsenergie sein muß, um diesen Prozeß zu erzeugen, was bei Siliziumnitrid nicht der Fall ist.

Die durch die Implantation erzeugte Mikrostruktur in der Keramikoberfläche hängt von verschiedenen Implantations- und Materialparametern ab. Wesentlich sind die Implantationsdosis, die implantierte Ionenart, die Substrattemperatur und der Charakter der chemischen Bindung des Substrats (vorwiegend kovalent oder vorwiegend ionisch), [40]. Dabei ist entscheidend, inwieweit Strahlenschäden, die durch die Implantation erzeugt werden, ausheilen oder überleben. Bei kleinen Dosen und niedriger Temperatur erhöht sich die Zahl der Strahlenschäden mit steigender Dosis. Dabei können sich die Strahlenschäden zu metastabilen Konfigurationen gruppieren. Steigt die Zahl der Strahlenschäden weiter an, so wird eine kritische Schadensdichte erreicht, bei dem Teile des oberflächennahen Bereiches amorphisiert werden [41]. Dabei werden im allgemeinen zuerst Bereiche unterhalb der Oberfläche amorph, da dort das Maximum der Schadensverteilung liegt. Bei noch höheren Dosen, also weiter steigender Schadensdichte, kann das Material bis zur Oberfläche amorphisiert werden. Der Wert der kritischen Amorphisierungsdosis hängt im wesentlichen von der Implantationstemperatur und der Ionizität der Bindung des Targetmaterials ab. Eine Erhöhung der Substrattemperatur erhöht die notwendige Dosis, da bei höherer Temperatur mehr Frenkelpaare rekombinieren und somit nicht mehr zur Kristallschädigung beitragen. So führt zum Beispiel die Implantation von  $2 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-2} \text{Cr}^+$  Ionen (260 keV Implantationsenergie) bei Raumtemperatur zur Amorphisierung

von SiC, während bei 750°C auch nach einer Dosis von  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  der oberflächennahe Bereich kristallin bleibt [42]. Amorphisierung ist einfacher zu erreichen bei vorwiegend kovalent gebundenen Kristallen wie SiC und  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Ionische Kristalle wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zeigen deutlich höhere Amorphisierungsdosen (bei sonst gleichen Bedingungen) [43], was daran liegt, daß ungerichtete ionische Bindungen leichter wiederhergestellt werden können, als gerichtete kovalente Bindungen. Schon in den siebziger Jahren fanden Naguib und Kelly [44], daß Materialien mit vorwiegend kovalenter Bindung (Ionizität  $\leq 0.49$ ) amorphisierbar waren, während stark ionische Kristalle nicht amorphisiert werden konnten. Später fanden Burnett und Page [41], daß ein monotoner Zusammenhang zwischen Ionizität der Bindung und der kritischen Schadensdichte für die Amorphisierung besteht. Je höher die Ionizität, desto größer die kritische Schadensdichte. Siliziumnitrid ist vorwiegend kovalent gebunden (Ionizität 0.3, [41]) und ist damit schon bei Raumtemperatur relativ leicht amorphisierbar. So fanden Peteves et al. amorphe Schichten in Siliziumnitridkeramik nach Implantation mit Argon, Nickel und Chrom bei Dosen von  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  [45]. Im Falle der Argonimplantation wird zusätzlich Blasenbildung des Argons beobachtet [46], [47]. Bhattacharya et al. [48] fanden ebenfalls amorphisierte Oberflächen nach Implantation von 1 MeV  $\text{Ni}^+$  (Dosis  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) bei Raumtemperatur, ebenso Fischer et al. [47] nach Implantation von Titan (Energie 200 keV, Dosis  $10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ) und Bolse et al. [49] nach Siliziumimplantation (Energie 500 keV, Dosis  $10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ).

Ein weiterer Aspekt der Oberflächeneigenschaften von Siliziumnitridkeramik nach der Implantation ist die Topographieveränderung der Oberfläche, die sich im wesentlichen in einer erhöhten Rauigkeit und dem Ausbilden einer Stufenhöhe zwischen benachbarten bestrahlten und unbestrahlten Oberflächenbereichen äußert [45], [46], [49]. Dieses Anschwellen kann mit dem größeren Volumen der amorphen Phase im Vergleich zum kristallinen Material erklärt werden [46], [49]. Die erhöhte Rauigkeit der implantierten Oberfläche konnte von Bolse et al. [49] mit einer Art viskosen Fließens der Binderphase der Keramik erklärt werden. Durch diesen Effekt tritt während der Bestrahlung Binderphase aus der Oberfläche heraus und erhöht so die Rauigkeit. Dieses Fließen führt auch zur Schließung von Oberflächenrissen. Ähnliche Effekte wurden von Volkert und Polman [50] sowie Snoeks et al. [51] bei der Bestrahlung von amorphen  $\text{SiO}_2$ -Filmen und von Volkert bei der Implantation von Xenon in Silizium [52] gefunden. Sie beobachteten, daß Spannungen, die bei der Implantation von Xenon in die Filme aufgebaut wurden, durch viskoses Fließens des Materials relaxierten. Sie fanden dabei eine um mehrere Größenordnungen kleinere Viskosität des Materials im Vergleich zur thermischen Viskosität bei Raumtemperatur.

### 2.3.2 Einfluß der Ionenimplantation auf mechanische, tribologische und Korrosionseigenschaften von Keramik

Der Einfluß der Implantation in keramische Werkstoffe auf die mechanischen Eigenschaften hängt wesentlich davon ab, ob es zu einer Amorphisierung der Oberfläche kommt oder nicht. Bei Dosen unterhalb der Amorphisierungsschwelle findet man eine erhöhte Härte und Bruchzähigkeit des Materials. Die maximalen Härte- bzw. Bruchzähigkeitssteigerungen liegen bei polykristalliner Siliziumnitridkeramik bei etwa 20-30%, bei Einkristallen, z.B. Saphir, werden etwas höhere Steigerungen (bis zu 50%) erzielt. Diese Verbesserung der mechanischen Eigenschaften in diesem Dosisbereich kann durch die Ansammlung der erzeugten Defekte erklärt werden [49,41]. Diese Defekte führen zu einer Aufweitung des Kristallgitters, wodurch hohe innere Spannungen im Material entstehen. Sind diese Spannungen kompressiver Natur, so wird dadurch die Rißausbreitung in der Oberfläche erschwert, die Bruchzähigkeit nimmt zu. Des weiteren wird durch die Defekte die Versetzungsbewegung behindert, dies führt zu größerer Härte. Die kompressiven Spannungen in der Oberfläche nehmen mit steigender Dosis zu, um dann beim Übergang zur amorphisierten Oberfläche wieder abzunehmen [53,41]. Härte und Bruchzähigkeit nehmen bei diesem Übergang wieder ab. Die Härte der Oberfläche im amorphen Zustand ist im Vergleich zum nicht implantierten Zustand geringer. Die Reduzierung der Härte bzw. Bruchzähigkeit liegt dabei in derselben Größenordnung, wie die unterhalb der Amorphisierungsschwelle erzielten Verbesserungen. Dieses Materialverhalten erklärt sich zum einen aus der geringeren Härte des amorphen Materials, zum anderen aus der Reduzierung der Oberflächenspannungen. Es zeigt sich [49], daß für eine Verschlechterung dieser Materialparameter eine Amorphisierung bis zur Oberfläche nicht entscheidend ist, auch vergrabene amorphe Schichten können zu einer Erweichung der Keramik führen.

Positive Effekte der Amorphisierung beobachtet man bei der Biegefestigkeit. Petevs et al. [45] fanden bei Argon und Xenonimplantationen zwar eine leicht reduzierte mittlere Biegefestigkeit, die Streuung der Festigkeitswerte konnte aber deutlich reduziert werden. Fischer et al. [47] hingegen beobachteten bei Argonimplantation eine höhere Biegefestigkeit bei allerdings größerer Streuung im Vergleich zum nicht implantierten Zustand. Bolse et al. [49] wiederum erhielten nach Siliziumimplantation sowohl eine Erhöhung der Biegefestigkeit als auch eine Reduzierung der Streuung der Meßwerte.

Die tribologischen Eigenschaften keramischer Materialien können ebenfalls durch Ionenimplantation beeinflußt werden. So fanden Hioki et al. [54] einen um ca. 20% reduzierten Reibkoeff-

fizienten nach Implantation von Argon (Dosis  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , Energie 800 keV) in Siliziumnitrid und Siliziumkarbid. Sie erklären diesen Effekt durch Ausbildung einer weichen, amorphen Schicht mit erniedrigter Scherzähigkeit auf einem harten Substrat. Die Amorphisierung der Oberfläche wird auch von McHargue [40] und Burnett und Page [55] als Ursache für tribologische Verbesserungen durch Ionenimplantation genannt. Fischer et al. [56] fanden ebenfalls eine Reduzierung des Reibkoeffizienten und verminderten Verschleiß von Siliziumnitrid nach Titanimplantation (Dosis  $10^{17} \text{ cm}^{-2}$ , Energie 200 keV), was sie auf den Einfluß schmierender Titanoxide bzw. -oxynitride zurückführten. Verbesserungen der tribologischen Eigenschaften von Siliziumnitrid durch Erzeugung schmierender Oxide erzielten ebenfalls Blanchard-Ardid et al. [57] und Wei et al. [58] durch Ionenstrahlmischen von aufgedampften Titan/Nickel Schichten mittels Argonimplantation. Eine Erhöhung des Reibkoeffizienten nach Titan- und Yttriumimplantation in Saphir beobachteten Bull und Page [59]. Sie führten dies auf die Beseitigung von schmierenden Oberflächenadsorbaten durch die Implantation zurück. Ebenfalls eine Erhöhung des Reibkoeffizienten nach Stickstoffimplantation in Aluminiumoxid beobachteten Nastasi et al. [60], während die Implantation in Siliziumkarbid, Titanborid und Borkarbid erniedrigte Reibkoeffizienten und reduzierten Verschleiß ergab. Aufbauend auf diesen grundlegenden Ergebnissen wurden in letzter Zeit auch anwendungsorientierte Verschleißmessungen an Siliziumnitridkugellagern [61] durchgeführt. Hier zeigt sich, daß Implantation der Kugeln mit Kohlenstoff (Dosis  $1.1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ , Energie 150 keV) in einer erhöhten Laufzeit der Kugellager resultiert. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß durch Ionenimplantation Verbesserungen der tribologischen Eigenschaften von keramischen Materialien zu erreichen sind, wobei zwei Effekte die Ursache sein können, zum einen die Amorphisierung der Oberfläche, zum anderen die Bildung von schmierenden Oxiden in der Oberfläche.

Ein wichtiger Aspekt bei der Ionenstrahlmodifizierung von Keramiken ist das Temperaturverhalten des implantierten Oberflächenzustandes. Da Siliziumnitrid ja gerade als Hochtemperaturmaterial attraktiv für Anwendungen ist, ist das Materialverhalten bei hohen Temperaturen wichtig. Da bei der Implantation metastabile Zustände entstehen, wird es bei hohen Temperaturen zu Effekten wie Rekombination von Defekten oder, beim Einbringen reaktiver Ionen in die Oberfläche, zur Ausbildung neuer Verbindungen kommen. Diese Prozesse haben natürlich direkten Einfluß auf die Oberflächeneigenschaften. Auf der anderen Seite erlaubt eine erhöhte Temperatur schon bei der Implantation z.B. die Vermeidung der Amorphisierung und deren negativer Auswirkungen z.B. auf die Härte des Materials. So konnte die Reduzierung der Härte von Siliziumnitrid infolge der Amorphisierung durch Titanimplantation bei Raumtemperaturbestrahlung durch Heizen des Substrates auf  $900^{\circ}\text{C}$  vermieden werden [62]. Auf der an-

deren Seite zeigten Bolse et al. [49], daß die Verbesserung von Härte und Bruchzähigkeit bei Siliziumimplantation nach Temperung bei 1300°C vollständig relaxierte.

Das Korrosionsverhalten von chromimplantierter Siliziumkarbidkeramik (Energie 280 keV, Dosis  $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) wurde von McHargue et al. [63] untersucht. Sie fanden, daß nach einstündiger Korrosion bei 1300°C bei der implantierten Keramik die entstandene Oxidschicht dicker war, als im nicht implantierten Fall, das Korrosionsverhalten wurde durch die Implantation verschlechtert. Sie führten dieses Verhalten auf die Amorphisierung der Oberfläche zurück. Einen positiven Einfluß auf das Korrosionsverhalten von chromimplantierter Siliziumnitridkeramik beobachteten Noda et al. [64] (Energie 200 keV, Dosis  $5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ ).

Sie erklärten dies mit der Bildung einer Chromoxidschicht an der Oberfläche, die die Korrosion der anderen Phasen verhindert. Dies funktioniert nur bis 1200°C, da bei dieser Temperatur die Chromoxidschicht abdampft und so die Korrosion nicht mehr hemmt.

## 2.4 Zielstellung dieser Arbeit

Die meisten bisherigen Untersuchungen des Einflusses der Implantation auf die tribologischen und mechanischen Eigenschaften von Siliziumnitrid beschränkten sich auf den Energiebereich bis 200 keV. Obwohl Ergebnisse von Implantationsenergien im MeV Bereich vorliegen, fehlt eine systematische Untersuchung des Einflusses der Implantationsenergie auf die obengenannten Materialeigenschaften. Bei höheren Energien vergrößert sich die Dicke des modifizierten Oberflächenbereichs. Dabei stellt sich die Frage, inwieweit sich bei größeren Modifizierungstiefen nur quantitative Verbesserungen ergeben, z.B. daß eine Verschleißreduzierung über längere Beanspruchungszeiten erzielt werden kann, oder ob sich auch qualitativ neue Phänomene ergeben. Daher wurde in dieser Arbeit der Einfluß der Implantation auf das tribologische Verhalten der Keramik in einem weiten Energiebereich von 150 keV bis 3 MeV untersucht. Da die Verbesserung der tribologischen Eigenschaften bei amorphisierten Oberflächen nach Titanimplantation gefunden wurde, wurden Dosen oberhalb der Amorphisierungsschwelle von Siliziumnitrid und Titan als Implantat gewählt. Im Hinblick auf die Hochtemperatureigenschaften des Materials (siehe unten) wurde Chrom als zweites Implantat verwendet. Als Grundlage zur gezielten Verbesserung der Verschleißfestigkeit wurden umfangreiche Untersuchungen zur Aufklärung der wirkenden Verschleißmechanismen durchgeführt. Insbesondere wurde die Frage

behandelt, inwieweit Festkörperschmierung durch Oxide in der Oberfläche oder die Amorphisierung das Verschleißverhalten beeinflusst.

Ein weiterer kaum untersuchter Aspekt ist die Rekristallisation der amorphen Oberflächenbereiche durch Temperaturbehandlung. Dies ist unter anderem wegen folgendem Aspekt interessant. Während die Verbesserung des Verschleißverhaltens eine Amorphisierung der Oberfläche erfordert, können andere Werkstoffkenngrößen wie z. B. die Härte durch Dosen verbessert werden bei denen keine Amorphisierung eintritt. Daher stellt sich die Frage, inwieweit sich durch die Rekristallisation amorpher Schichten Zustände erreichen lassen, die verbesserte tribologische Eigenschaften bei gleichzeitig nicht verschlechterter Härte zeigen. Ein weiterer Punkt ist die Frage, inwieweit sich das Korrosionsverhalten des Materials durch die Implantation verbessern läßt. Durch Chromimplantation mit 200 keV konnte eine positive Beeinflussung des Korrosionsverhalten von Noda et al. [64] erreicht werden (vergleiche Abschnitt 2.3). Darauf aufbauend wurde untersucht, ob eine Erhöhung der Implantationsenergie einen besseren Korrosionsschutz des Materials ermöglicht.

### 3. Experimentelles

#### 3.1 Probenmaterial

Die meisten Untersuchungen wurden mit einer gasdruckgesinterten Siliziumnitridvariante durchgeführt (im folgenden GPS-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> genannt). Die Sinterung erfolgte bei 5 MPa Stickstoffdruck unter 1850 °C für 1.5 Stunden [66]. Die Proben bestanden aus 3 mm dicken Tabletten mit 26 mm Durchmesser. Für einen Teil der Titanimplantationen wurde zum Vergleich ein heißgepresster Werkstoff untersucht (im folgenden HP-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> genannt), der in Form von Biegebruchstäben der Abmessungen 3.3×3×33 mm<sup>3</sup> vorlag. Einige Kenndaten zu den Werkstoffen befinden sich in Tabelle 3.1.1.

*Tabelle 3.1.1: Einige Kenndaten der verwendeten Werkstoffe*

Kenndaten	GPS-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	HP-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Zusätze	5% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>1</sup>	2.9% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 5.3% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>1</sup>
Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	3.32	3.22
Härte HV10 (GPa)	14,86	14,70
Biegefestigkeit (MPa)	870	676

<sup>1</sup> Angaben in Gewichtsprozent

Vor der Implantation wurden die Proben auf eine mittlere Rauigkeit von R<sub>a</sub>=0.01 µm (bestimmt mit einem Dektak 8000 Oberflächenprofilometer) poliert. Zur Entfernung von Verunreinigungen wurde das Material vor der Implantation im Ultraschallbad mit Ethanol gereinigt und 30 Minuten bei 120°C getrocknet.

#### 3.2 Implantationsexperimente, Temperung

Als zu implantierende Elemente wurden Chrom und Titan ausgewählt. Da tribologische Verbesserungen insbesondere bei amorphisierten Oberflächen zu erwarten sind, wurde in den meisten Fällen eine konstante Ionendosis von 10<sup>17</sup> Ionen/cm<sup>2</sup> benutzt, die deutlich oberhalb der Amorphisierungsschwelle liegt. Aus der Literatur läßt sich entnehmen, daß bei Implantation

bei Raumtemperatur schon Dosen von  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ Ni}^+$ , siehe Referenz [48], bzw.  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ Cr}^+$ , siehe Referenz. [45], zur Ausbildung einer oberflächennahen, amorphen Schicht führen. Die Implantationsenergie variierte zwischen 200 keV (für Chrom) bzw. 150 keV (für Titan) und 3 MeV. Für die niedrigen Implantationsenergien wurde ein Danfysik 1090 Implanter mit maximal 200 keV Beschleunigungsspannung verwendet. Implantationen bei 400 keV erfolgten mit doppelt geladenen Ionen. Der Strahlstrom wurde so begrenzt, daß bei der Bestrahlung die Proben temperatur unter  $200^\circ\text{C}$  lag. Unter dieser Randbedingung ließen sich (ohne Kühlung) Strahlstromdichten bis  $4.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  verwenden. Die MeV Implantationen wurden mit einem 3 MeV Tandem Beschleuniger von High Voltage durchgeführt. Die maximal erreichbare Strahlstromdichte lag bei ca.  $150 \text{ nA}/\text{cm}^2$  bei den Titanimplantationen und ca.  $120 \text{ nA}/\text{cm}^2$  bei den Chromimplantationen. Die Probe war während der Bestrahlungen auf einem gekühlten Probenhalter montiert. Temperaturmessungen während der Implantation zeigten Erhöhungen von weniger als 50 K.

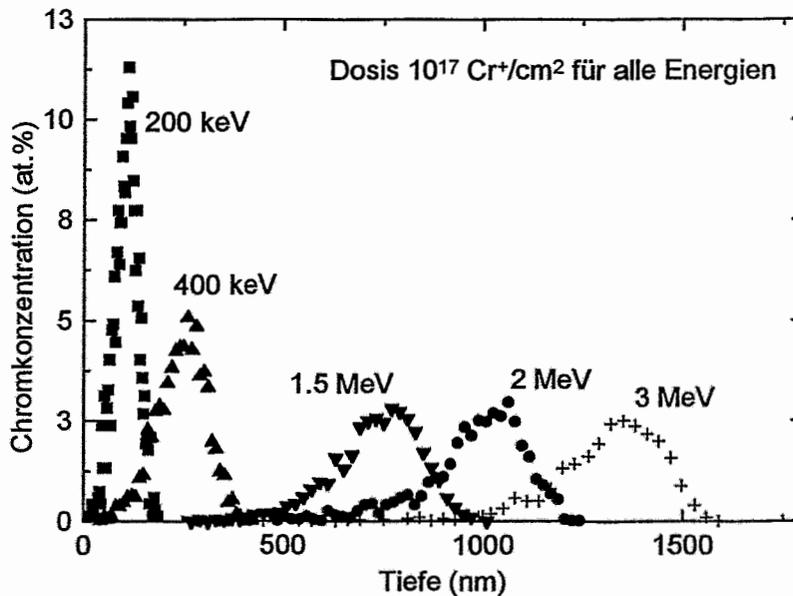


Abbildung 3.2.1: Chromimplantationsprofile in Siliziumnitrid gemäß TRIM 95 Simulationen

Abschätzungen der zu erwartenden Implantationsprofile wurden mit dem Computercode TRIM95 [35] vorgenommen. Figur 3.2.1 zeigt simulierte Implantationsprofile für 200, 400, 1000 und 200 keV Chromionen (Dosis konstant  $10^{17}$  Ionen/ $\text{cm}^2$ ). Wie man sieht ergibt sich in

Abhängigkeit von der Ionenenergie eine Implantationstiefe von 100 nm bis 1.5  $\mu\text{m}$ . Für Titan ergeben sich wegen der nur leicht geringeren Masse und Ordnungszahl ganz ähnliche Werte. An ausgewählten Proben wurden Messungen der Rutherford-Rückstreuung (RBS) vorgenommen, um die implantierten Profile mit der Simulation vergleichen zu können. Die Profile in Abbildung 3.2.1 sind statische Profile, d.h. daß das Abtragen der Oberfläche durch Zerstäubung nicht berücksichtigt ist.

Eine Abschätzung der Zerstäubungsausbeute im Rahmen der Sigmund-Theorie [78] ergibt eine Zerstäubungsausbeute von  $Y=2$  für 200 keV Implantationsenergie. Dies entspricht einem Materialabtrag von 20 nm bei einer Dosis von  $10^{17} \text{ Cr}^+/\text{cm}^2$ . Bei 400 keV und darüber wird dieser Wert deutlich kleiner, weil die Zerstäubungsausbeute proportional zum nuklearen Energieverlust ist, der aber (vgl. Abbildung 2.3.1.1) oberhalb von 250 keV mit zunehmender Ionenenergie abnimmt.

Entscheidend für die Struktur der Oberfläche nach der Implantation ist die Verteilung der Strahlenschäden in der Oberfläche. Dies wird in Abschnitt 4.1.3 diskutiert. An dieser Stelle sei nur darauf hingewiesen, daß analog zur Ionenverteilung die Schadenverteilung bei höheren Energien tiefer in der Oberfläche liegt, so daß bei MeV-Energien eine relativ wenig modifizierte Schicht direkt an der Oberfläche vorliegt.

Da Siliziumnitrid-Keramik besonders als Hochtemperaturwerkstoff interessant ist, wurde bei einigen Versuchsreihen das Ausheilverhalten des implantierten Zustands bei Temperung untersucht. Dabei sollte geklärt werden, inwieweit tribologische Verbesserungen auch nach Ausheilung der Amorphisierung zu erzielen sind. Dazu wurden ausgewählte Proben bei 1000°C bzw. 1200°C unter Argon bzw. Laborluft getempert. Die Temperungen unter Laborluft sollten Aufschluß über den Einfluß der Implantation auf das Korrosionsverhalten des Materials geben.

### **3.3 Topographische und strukturelle Charakterisierung der implantierten Oberfläche**

Die Rauigkeit der implantierten Oberflächen wurde mit einem Dektak 8000 Oberflächenprofilometer bestimmt. Die Volumenausdehnung durch die Amorphisierung wurde durch Ausmessen der Stufenhöhe zwischen benachbarten implantierten und nicht implantierten Bereichen abgeschätzt.

Die Phasenzusammensetzung des oberflächennahen Bereiches wurde mit Röntgendiffraktometrie mit einem Diffraktometer URD 65 (Freiberger Präzisionsmechanik) bestimmt. Um im wesentlichen die Signale aus den oberflächennahen Bereiche zu detektieren, wurde streifender Einfall mit einem Winkel von  $1^\circ$  zwischen einkommenden Cu-K $_{\alpha}$ -Strahl und der Probenoberfläche gewählt. Damit die Strahldivergenz bei dieser Anordnung kleiner als der Einfallswinkel bleibt, muß der Strahl mit einem Kollimator fokussiert werden. Bei dieser Geometrie ergibt sich eine Eindringtiefe der Röntgenstrahlen von ca.  $1.8 \mu\text{m}$ , d.h. in dieser Tiefe ist die Intensität des Röntgenstrahls auf  $1/e$  des Ausgangswertes abgefallen. Der Vergleich mit den TRIM Simulationen zeigt, daß die Dicke der implantierten Schicht bei der höchsten Energie ca.  $1.5 \mu\text{m}$  beträgt. Somit ist durch die Versuchsgeometrie sichergestellt, daß für jede Energie die gesamte modifizierte Schicht detektiert wird. Aufgenommen wurden die Spektren im Winkelbereich  $2\theta = 20 \dots 52^\circ$  mit einer Schrittweite von  $0.1^\circ$ . Es wurden keine Untergrundkorrekturen an den Originalspektren angebracht. Um quantitative Aussagen über die Schädigung des Kristallgitters durch die Implantation machen zu können, wurden die integralen Intensitäten der beobachteten Bragg Reflexe mit Hilfe des Computerprogramms PeakFit bestimmt. Mit diesem Programm werden Gauß-Kurven an die Reflexe angepaßt.

Das Gefüge der implantierten Bereiche wurde mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) mit einem Philips CM 300 Elektronenmikroskop untersucht, daß zusätzlich über die Möglichkeit zur energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) verfügt. Dazu wurden von ausgesuchten Proben Querschnitte hergestellt. Zuerst wurden mit einer Diamantsäge ca.  $2.7 \text{ mm}$  breite und  $1.3 \text{ mm}$  dicke Streifen aus dem Material herausgeschnitten. Diese wurden mit den Oberflächen gegeneinander geklebt und in Scheiben gesägt. Diese Scheiben wurden durch Schleifen und Polieren auf eine Dicke von ca.  $100 \mu\text{m}$  gebracht. Anschließend wurde mit einem Konkavschleifgerät die Mitte des Plättchens abgedünnt. Im letzten Schritt wurde die Probenmitte durch Ionenätzen soweit abgetragen, bis ein Loch in der Mitte entstand.

Mit EDX wurde die Elementverteilung in den Querschnitten untersucht. Dazu wurden für ausgewählte Elemente Mappings über die Querschnittsfläche aufgenommen.

### **3.4 Verschleißuntersuchungen nach dem Kugel-auf-Scheibe Prinzip**

Die tribologischen Untersuchungen wurden nach dem oszillierenden Kugel-auf-Scheibe Prinzip durchgeführt. Bei diesem Versuch reibt eine fest eingespannte Kugel, die mit einer Kraft  $F$

angepreßt wird, auf dem zu testenden Material. Der gemessene Verschleiß hängt dabei im allgemeinen nicht nur von dem Material der reibenden Partner ab, sondern auch von Reibgeschwindigkeit, Umgebungstemperatur und -luftfeuchte. Daher wurden diese Parameter bei allen Versuchen konstant gehalten. Typische Versuchsparameter sind in Tabelle 3.4.1 zusammengestellt. In weiteren Versuchsreihen wurde für ausgewählte Proben der Einfluß höherer Lasten (bis 5N) und der Einfluß der Versuchsdauer (bis zu 50000 Zyklen) untersucht.

Kugel	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , Durchmesser 8 mm
Oszillationsfrequenz	3 Hz
Reibweg	40 m
Zahl der Oszillationen	10000
Hub	±1mm
Lufttemperatur	20 °C
Luftfeuchte	60-65%
Last	2 N

*Tabelle 3.4.1: Typische Versuchsparameter bei den Verschleißtests*

Da bei der im Institut vorhanden Apparatur eine Bestimmung des Reibkoeffizienten nicht möglich war, wurden parallele Versuche am Tribometer der MAT GmbH, Dresden durchgeführt, das nach demselben Prinzip arbeitet, aber über die Messung der Horizontalkraft zusätzlich die Bestimmung der auf die Probe wirkenden Reibkraft  $F_R$  gestattet. Bei bekannter Last  $F_N$  ist so die Bestimmung des Reibkoeffizienten  $f$  gemäß der Gleichung

$$f = \frac{F_R}{F_N} \quad (3.4.1)$$

möglich. Außerdem lieferten Vergleiche zwischen diesen Messungen Aussagen über die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Das Verschleißvolumen der Scheibe wurde durch Ausmessen der Verschleißspur mit einem Dektak 8000 Oberflächenprofilometer bestimmt.

Der Abrieb der Kugel  $V_{\text{kugel}}$  wurde durch Ausmessen des Durchmessers der Abriebkalotte unter einem Lichtmikroskop nach ( $R$  = Kugelradius,  $r$  = Radius der Abriebkalotte)

$$V_{\text{Kugel}} = \pi \cdot h^2 \cdot (3R - h) / 3 \quad (3.4.2)$$

mit

$$h = R - (R^2 - r^2)^{1/2} \quad (3.4.3)$$

bestimmt.

### 3.5 Untersuchungen zum Verschleißmechanismus

Um Informationen über wirkende Verschleißmechanismen zu gewinnen, wurden die Verschleißspuren mit einem Zeiss DSM 962 Rasterelektronenmikroskop (REM) mit der Möglichkeit der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) untersucht, um Aussagen über Topographie und Elementzusammensetzung der Spuren machen zu können. So deuten zum Beispiel Aufschweißungen auf der Verschleißspur auf einen adhäsiven Verschleißmechanismus hin.

Die chemische Zusammensetzung der Verschleißspuren kann ebenfalls Aufschluß über den wirkenden Verschleißmechanismus geben, wenn z.B. durch die erhöhte Temperatur beim Reibprozeß Verbindungen gebildet werden, die eine schmierende Wirkung haben. Daher wurde die Verbindungsbildung in ausgewählten Spuren zusätzlich mit röntgenstrahlangererger Photoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht, die detailliertere Aussagen als EDX ermöglicht. Bei diesem Verfahren werden durch Röntgenstrahlung über den Photoeffekt (oder indirekt über den Auger-Prozeß) Elektronen aus dem Festkörper herausgelöst, deren Anzahl und kinetische Energie analysiert werden. Somit besteht ein XPS-Spektrum aus der Anzahl der pro Energieintervall emittierten Elektronen als Funktion ihrer kinetischen Energie. Aus der Energie der anregenden Photonen und der gemessenen kinetischen Energie der Elektronen läßt sich die Bindungsenergie des Elektrons im Festkörper bestimmen. Auf diese Weise sind Aussagen über die chemischen Bindungen im Festkörper möglich. Eine ausführliche Beschreibung des Meßverfahrens findet man z.B. in [67]. Die Messungen erfolgten mit einem Physical Electronics

PHI 5600 CI Spektrometer<sup>1</sup>. Die Röntgenanregung erfolgte mit 400 W Mg-K $\alpha$  Strahlung ohne Monochromator. Der Elektronennachweis erfolgte mit einer Schwellenergie von 94 eV bei Übersichtsmessungen und 29 eV bei Tiefenprofilen. Dies ermöglicht bei den Tiefenprofilen eine höhere Energieauflösung, erhöht allerdings die Meßzeit.

Die Spektren wurden in folgender Weise normiert: Für ein Element ist die höchste gemessene Intensität aller Spektren gleich eins gesetzt, auf diesen Wert wurden alle anderen Meßwerte normiert. Für die Interpretation der Spektren muß die Aufladung der Probe während des Meßvorgangs beachtet werden. Die ausgelösten Photoelektronen verursachen eine positive Aufladung der Oberfläche der Probe, die wegen der niedrigen Leitfähigkeit der Probe nicht ausgeglichen wird. Daher wurden für die Auswertung die Energiedifferenzen zwischen den einzelnen Linien herangezogen.

Tiefenprofile wurden durch sukzessiven Zerstäubungsabtrag mit Argonionen aufgezeichnet, typische Abtragflächen waren 2×2 mm<sup>2</sup>. Die Bestimmung der Zerstäubungsrate der Argonionen durch Ausmessen des Zerstäubungskraters erwies sich wegen der Aufladung der isolierenden Probe als problematisch. Durch die Aufladung verbreiterte sich der Argonstrahl, was zu einem sehr unscharfen, breiten Krater führte, der nur sehr ungenau auszumessen war. Daher wurde zur Bestimmung der Zerstäubungsrate ein anderes Verfahren gewählt. Auf der nicht zerstörten Oberfläche neben der Spur einer mit Chrom implantierten Probe wurde ein Chromtiefenprofil aufgenommen. Mit Hilfe einer RBS-Vergleichsmessung wurde die Tiefe des Maximums der Chromverteilung bestimmt. Damit wurde dann die Zerstäubungszeit in Tiefe umgerechnet. Aus dem Vergleich ergab sich eine Zerstäubungsrate von 3 nm/min.

### 3.6 Härtemessungen

Für die mechanische Charakterisierung von Oberflächen spielen Indentermethoden, d.h. Methoden, bei denen ein runder oder spitzer Prüfkörper in die Oberfläche eindringt, eine große Rolle. Entsprechend den Meßparametern erhält man Informationen über plastische, elastische und Brucheigenschaften des untersuchten Materials. Eine Übersicht über gebräuchliche Verfahren findet man in den Referenzen [68] und [69]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die in diesem Kapitel beschriebene dynamische Härtemessung und (im nächsten Kapitel erläutert) die Bruchzähigkeitsbestimmung über Rißlängenermittlung bei Indentereindrücken verwendet.

---

<sup>1</sup> Diese Untersuchungen wurden von Dr. S. Oswald am IFW Dresden durchgeführt.

Drückt ein spitzer Indenter, z. B. eine Vickerspyramide (= Pyramide mit quadratischer Grundfläche mit einem Winkel von  $136^\circ$  zwischen den Flächen, alle Betrachtungen in diesem Kapitel beziehen sich auf diesen Prüfkörper) auf ein zu prüfendes Material, so kommt es erst zu einer elastischen Verformung beider Körper, die bei genügend hohen Spannungen in plastische Verformung übergehen kann. Dynamische Härtemessungen bestehen nun darin, die Eindringtiefe des Indenters bei Erhöhung der Last  $F$  bis zu einer Maximallast  $F_{\max}$  aufzuzeichnen.

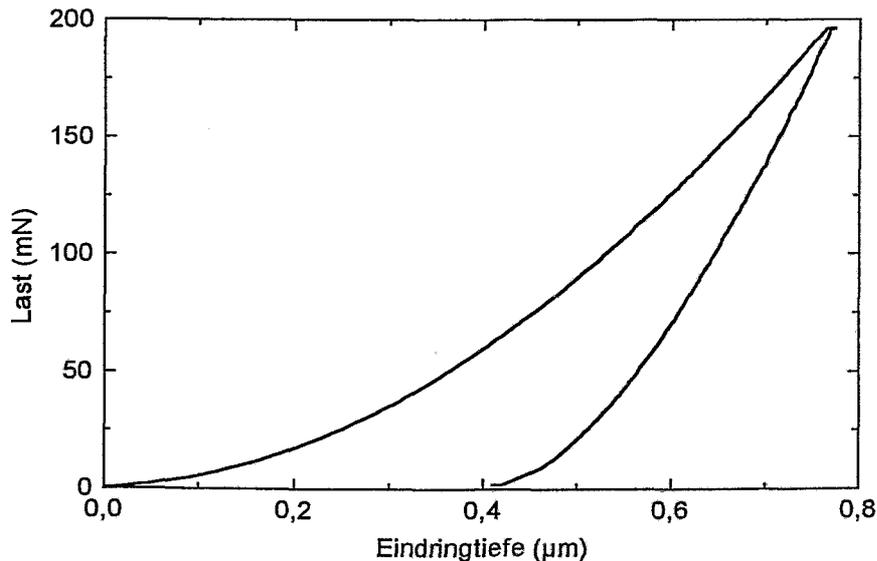


Abbildung 3.6.1: Typische Last-Eindringtiefen-Kurve einer dynamischen Mikrohärtmessung an Siliziumnitrid

Ein typisches Beispiel für eine solche Last-Eindringtiefen-Kurve zeigt Abbildung 3.6.1 für nicht implantierte Siliziumnitrid Keramik bei einer Maximallast von 200 mN. Bei noch angelegter Last mißt man für den Indenter eine Eindringtiefe  $h$ , die sich zusammensetzt aus der Tiefe unterhalb und der Oberflächendeformation außerhalb der Kontaktfläche. Aus der gesamten Eindringtiefe  $h$  und der maximalen Last  $F_{\max}$  ergibt sich dann die dynamische Härte  $H_{\text{dyn}}$  (bei Vickersindentern) zu:

$$H_{\text{dyn}} = 37.838 \cdot \frac{F_{\max}}{h^2} \quad (3.6.1)$$

Die dynamische Härte wird also aus der Summe von plastischer und elastischer Verformung bestimmt.

Bei rein elastischer Verformung ist nach Entlastung des Indenters die verbleibende Eindringtiefe Null. Tritt plastisches Fließen auf, so verbleibt ein Eindruck. Bei den sogenannten statischen Härtemeßverfahren wird nun die Mantelfläche  $A$  dieses Eindrucks zur Ermittlung der Härte herangezogen, während bei den sogenannten dynamischen Verfahren die Eindringtiefe unter Last gemessen wird. Bei statischen Messungen ergibt sich die Härte  $H$  zu:

$$H = \frac{F_{\max}}{A}, \quad (3.6.2)$$

die nun nur von der plastischen Verformung abhängt. Ist der elastische Anteil an der Verformung nicht vernachlässigbar, ergeben beide Verfahren unterschiedliche Härtewerte. Genauso ist es möglich, daß Materialien, die bei statischer Messung gleiche Härte besitzen, bei dynamischer Messung unterschiedliche Härten aufweisen, wenn nämlich ihre elastischen Eigenschaften unterschiedlich sind. Unter der Voraussetzung, daß beim Rückfedern der Oberfläche die Kontaktfläche ohne Last dieselbe bleibt, wie die Eindruckfläche mit Last, läßt sich die gesamte Eindringtiefe in einen plastischen und einen elastischen Anteil zerlegen. Damit ist es möglich, aus der dynamischen Härte eine korrigierte Härte  $H_{\text{kor}}$  zu berechnen, die der Härte entspricht, die bei statischen Meßverfahren ermittelt wird. Dies sei im folgenden kurz skizziert.

Ist die Verformung vollständig elastisch, so gilt für einen Vickersindenter folgende Beziehung zwischen Last  $F_{\max}$  und Eindringtiefe  $h$  [70] :

$$F_{\max} = \frac{2}{\pi} E_R \frac{h^2}{\tan \alpha} \quad (3.6.3)$$

( $\alpha=22^\circ$ , Winkel zwischen Oberfläche und Indenterwand) wobei der reduzierte Elastizitätsmodul  $E_R$  gegeben ist durch:

$$E_R = \frac{1 - \nu_{\text{ind}}^2}{E_{\text{ind}}} + \frac{1 - \nu_{\text{pro}}^2}{E_{\text{pro}}} \quad (3.6.4)$$

Hierbei ist  $E_{\text{ind}}$  bzw.  $E_{\text{pro}}$  der Elastizitätsmodul von Indenter bzw. Probe und  $\nu_{\text{ind}}$ ,  $\nu_{\text{pro}}$  sind die entsprechenden Poissonzahlen. Definiert man nun die erste Ableitung der Last-Eindringkurve

bei rein elastischer Verformung als Steifigkeit  $S$  (diese entspricht der Steigung der Entlastungskurve bei elastoplastischer Verformung am Punkt der maximalen Last), so läßt sich nach dem Modell von Doerner und Nix [71], welches von Oliver und Pharr [72] verfeinert wurde, der Zusammenhang

$$H_{korrr} = \frac{F_{max}}{K(h - \varepsilon \cdot \frac{F_{max}}{S})} \quad (3.6.5)$$

zwischen der korrigierten Härte  $H_{korrr}$ , der Maximallast  $F_{max}$ , der Gesamteindringtiefe  $h$  und der Steifigkeit angeben.  $K$  und  $\varepsilon$  sind von der Indentergeometrie abhängige Konstanten und betragen für Vickersindenter 26.42 und 0.7434. Kennt man nun die Steifigkeit als Funktion der Eindringtiefe, so läßt sich aus einer Last-Eindringkurve eine tiefenabhängige Härte angeben. Dazu sind Messungen bei verschiedenen Lasten notwendig. Bestimmt man aus den verschiedenen Steifigkeitswerten dieser Messungen durch einen Fit an die Meßwerte eine Steifigkeits-Tiefenfunktion, so kann man mit Kenntnis dieser Funktion aus einer Last-Eindringtiefen-Kurve eine Härte-Eindringtiefen-Kurve berechnen. Die Möglichkeit einer solchen Meßdatenauswertung eröffnet das im Forschungszentrum Rossendorf von T. Chudoba entwickelte Programm HAERTE [73], daß zur Auswertung der in dieser Arbeit vorgestellten Härtemessungen verwendet wurde. Dieses Programm erlaubt zusätzlich eine Nadelformkorrektur. Wie z.B. in [74] und [75] gezeigt wurde, werden bei einer Abweichung der Nadelgeometrie von der Idealform verfälschte Härtewerte gemessen. Diese Abweichungen sind besonders bei kleinen Eindringtiefen signifikant. Da nun die implantierten Schichten relativ dünn sind, ist es notwendig, relativ kleine Prüfkräfte ( $<1N$ ) zu benutzen, um Veränderung der Härte im Vergleich zum Ausgangsmaterial messen zu können. Daher ist eine solche Nadelformkorrektur bei den hier vorgestellten Messungen sinnvoll. Darüber hinaus ist eine Korrektur unerlässlich, wenn mit verschiedenen Nadeln gemessen wird, was bei fortschreitendem Nadelverschleiß über einen längeren Zeitraum unvermeidlich ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden jeweils Messungen bei mindestens fünf verschiedenen Lasten ausgewertet. Bei jeder Last wurden zehn Last-Eindringtiefen-Kurven aufgenommen und gemittelt. Um die Ermittlung der Steifigkeit zu ermöglichen, wurde sowohl die Be- als auch die Entlastungskurve aufgenommen. Zwischen Be- und Entlastung wurde die Last eine gewisse Zeit gehalten, damit ein Nachfließen des Materials die Entlastungskurve nicht verfälscht. Typische Versuchsparameter sind in Tabelle 3.6.1 aufgeführt.

Lastbereich (mN)	0.1-2000
Belastungsgeschwindigkeit bei Lasten (mN/s)	
≤ 2 mN	0.028
> 2 mN - 20 mN	0.284
> 20 mN - 200 mN	2.648
> 200 mN	11.18
Haltezeit nach der Belastung (s)	10

*Tabelle 3.6.1: Typische Meßparameter bei den Härtemessungen*

Da schon das Ausgangsmaterial eine Abhängigkeit der gemessenen Härte von der Eindringtiefe des Indenters aufweist, wurden die Härte-Tiefen-Profile der implantierten Proben auf das Härte-Tiefen-Profil des nicht implantierten Zustands normiert, um den Effekt der Implantation direkt messen zu können. Das im Ergebnisteil angegebene Härteverhältnis stellt somit die Härte des implantierten Zustand dividiert durch die Härte des unbehandelten Zustands dar. Die Tiefe bezeichnet die Eindringtiefe des Indenters. Zur Ermittlung der Oberflächenhärte wurde der Lastbereich auf Lasten  $\leq 50$  mN beschränkt, da in diesem Bereich noch keine Rißbildung am Indentereindruck auftritt, siehe [76]. Höhere Lasten wurden zur Bruchzähigkeitsmessung verwandt, die im nächsten Abschnitt erläutert wird. Es sei noch darauf hingewiesen, daß sich aus der elastischen Eindringtiefe des Indenters, die bei berechneter plastischer Eindringtiefe und gemessener Gesamteindringtiefe sofort zugänglich ist, mit den Formeln 3.6.3 und 3.6.4 der Elastizitätsmodul der Probe bestimmen läßt.

### **3.7 Bruchzähigkeitsmessungen mit der ICL (indentation crack length) - Methode**

Bei Härtemessungen unter hohen Lasten entstehen durch die großen Spannungsfelder unter den Eindrücken Risse, die von den Enden der Eindrücke ausgehen. Aus der Länge dieser Risse kann nach [77] mit

$$K_{IC} = \zeta \cdot \left(\frac{E}{H}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{F_{\max}}{c^{3/2}}\right) \quad (3.7.1)$$

wobei  $\xi = 0.016$ , E der Elastizitätsmodul der Probe, H die bei der Last  $F_{\max}$  gemessene Vickershärte und c die halbe Rißlänge bedeutet, die Bruchzähigkeit  $K_{IC}$  des Materials bestimmt werden. Da das Verfahren auf dem Ausmessen von durch einen Indenter erzeugten Rissen beruht, wird es ICL (= indentation crack length) Methode genannt. Diese Methode hat gegenüber den sonst üblichen Biegebruchmethoden mit gekerbten Proben den Vorteil, das an einer einzelnen Probe mehrere Messungen durchgeführt werden können, während bei den Bruchmethoden mehrere Biegestäbe für eine Messung benötigt werden. Dies ist besonders bei den hohen Implantationsenergien, bei denen die Implantation einer Probe wegen der relativ kleinen Strahlströme einige Tage dauert, nicht günstig.

Zur Bruchzähigkeitsbestimmung wurden mit dem Shimadzu Härtetester Eindrücke mit 2 N Last in das Material eingebracht. Die Bestimmung des Elastizitätsmoduls erfolgte nach dem im letzten Kapitel beschriebenen Verfahren. Die Rißlängen wurden nach Einbringen der Eindrücke mit einem Rasterelektronenmikroskop vermessen.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Charakterisierung der Mikrostruktur des implantierten Bereichs

#### 4.1.1 Oberflächentopographie

Die Hochdosisimplantation in Siliziumnitrid-Keramik ist mit einem Volumenzuwachs in der Oberfläche verbunden, der sich in einer Stufe zwischen benachbarten bestrahlten und nicht bestrahlten Bereichen des Materials äußert. In Abbildung 4.1.1.1 ist die Höhe dieser Oberflächenstufe und die mittlere Rauigkeit der Oberfläche in Abhängigkeit der Implantationsenergie für chromimplantierte Proben dargestellt. Die Fehlerbalken für die Stufenhöhe ergeben sich als Schwankungen aus Messungen an mehreren Stellen auf den Proben. Die Rauigkeit der bestrahlten Proben ist deutlich größer als die der nicht bestrahlten Probe. Dieser Effekt erhöht sich mit steigender Ionenenergie, bei 3 MeV ist die Rauigkeit fast eine Größenordnung höher als bei der nicht bestrahlten Probe. Die Stufenhöhe zwischen bestrahlten und nicht implantierten Bereichen nimmt ebenfalls mit steigender Implantationsenergie zu, es lassen sich hier aber zwei Bereiche unterscheiden. Bis 1 MeV ist ein deutlich stärkerer Anstieg der Stufenhöhe zu beobachten als bei höheren Energien.

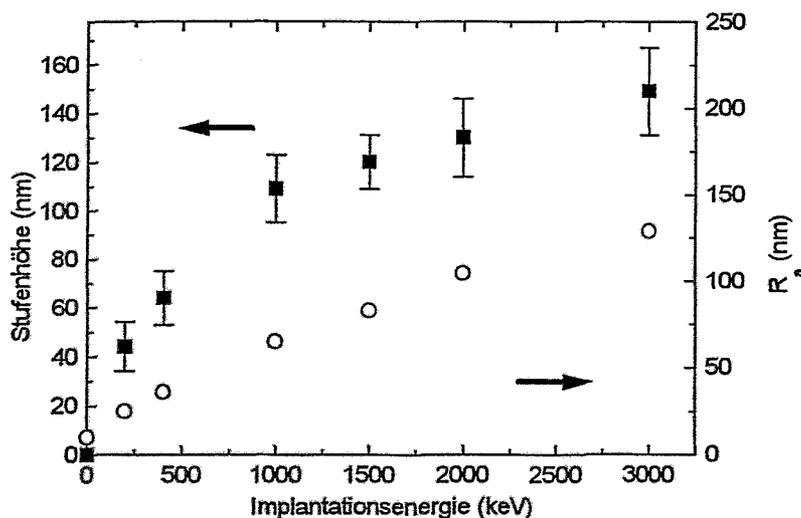


Abbildung 4.1.1.1: Stufenhöhe zwischen implantierten und nicht implantierten Bereichen von mit  $\text{Cr}^+$  bestrahlten Proben (linke Achse) und mittlere Rauigkeit in Abhängigkeit von der Implantationsenergie.

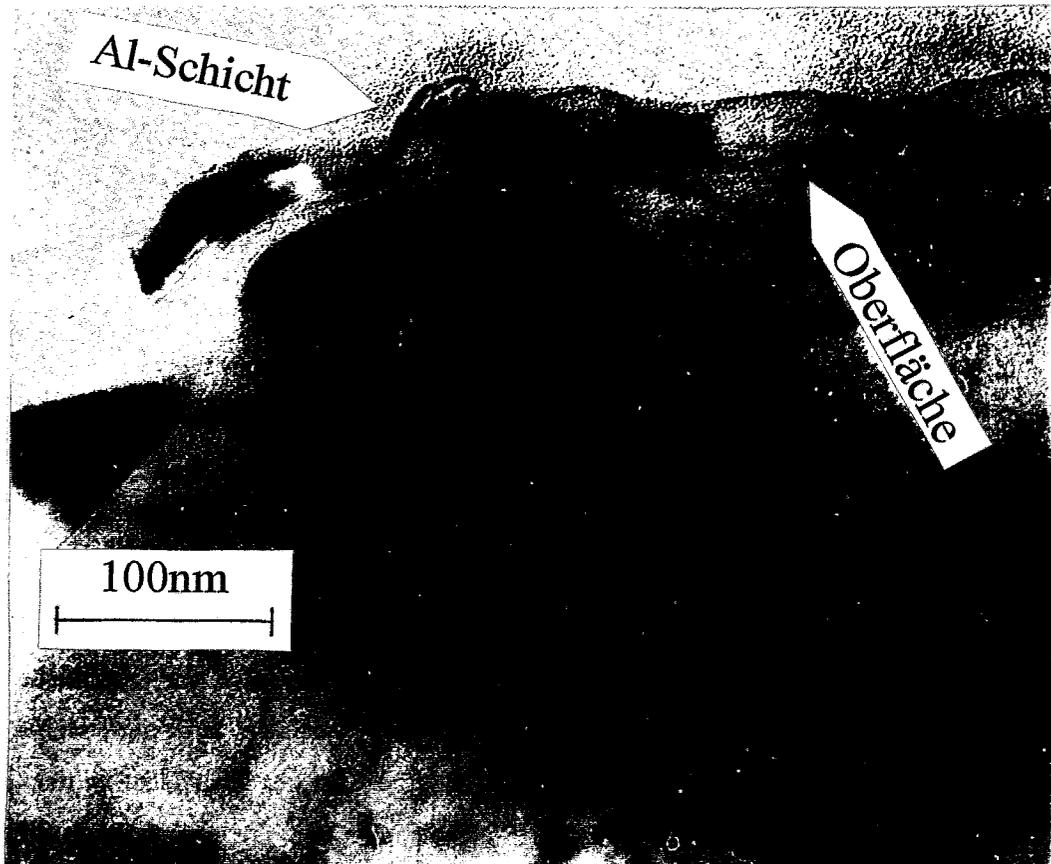
Im Rahmen der Meßgenauigkeit ergeben sich für die Titanimplantation in das GPS- und das HP-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> etwas kleinere Werte für beide Größen.

Die Energieabhängigkeit der Stufenhöhe wird in Abschnitt 4.1.3 zusammen mit den Ergebnissen der TEM Untersuchungen diskutiert. Die erhöhte Oberflächenrauigkeit könnte mit selektiver Zerstäubung in der Oberfläche zusammenhängen. Allerdings widerspricht dieser Vorstellung, daß die Rauigkeit bei 2 MeV Implantationsenergie deutlich höher ist, als bei 200 keV, auf der anderen Seite aber die Zerstäubungsausbeuten eine umgekehrte Energieabhängigkeit zeigen. Nach der Sigmund-Theorie [78] ist die Zerstäubungsausbeute proportional zum nuklearen Energieverlust, dieser ist bei 200 keV höher als bei 2 MeV (vgl. Abbildung 2.3.1). Bolse et al. [49] erklären die erhöhte Rauigkeit der Keramik nach Siliziumimplantation mit dem Austreten der Binderphase aus der Oberfläche während der Bestrahlung (siehe Abschnitt 2.3.1). Daher wurde zur Klärung des Rauigkeitseffekts der Bereich direkt an der Probenoberfläche transmissionselektronenmikroskopisch untersucht.

In Abbildung 4.1.1.2 ist die Oberfläche einer mit 2 MeV Cr<sup>+</sup> implantierten GPS-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Keramik dargestellt. Wie in Abschnitt 4.1.2 erläutert, ist bei dieser hohen Energie die amorphe Schicht vergraben, direkt an der Oberfläche ist die Keramik noch kristallin. Die Deckschicht auf der Oberfläche ist eine zusätzlich aufgedampfte Aluminiumschicht. Da bei einigen Proben bei der Präparation der TEM-Querschnitte das Problem auftrat, daß ein Teil der kristallinen Schicht über dem amorphen Bereich abplatzte, wurde diese zusätzliche Schicht als Markierung benutzt, um sicher zu sein, daß die Oberfläche des Querschnitts tatsächlich der Oberfläche der Probe entsprach. Man sieht einen dunklen Bereich aus der Oberfläche austreten, wobei die Stufenhöhe des herausgetretenen Bereichs im Vergleich zum Rest der Oberfläche in der Größenordnung der gemessenen Rauigkeit ist. Ein EDX mapping des Yttriumgehalts in diesem Bereich zeigt eine deutliche Yttriumkonzentration. Da sich das Yttrium fast ausschließlich im Bereich der Binderphase befindet, zeigt dies, daß es sich in der Tat um einen Teil der Binderphase handelt, der aus der Oberfläche ausgetreten ist.

Bei niedrigeren Energien wird dieser Effekt ebenfalls beobachtet, ist aber nicht so ausgeprägt. In Abbildung 4.1.1.3 ist der direkt an der Oberfläche liegende Bereich einer mit 200 keV Cr<sup>+</sup> implantierten GPS-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Keramik abgebildet. An der Oberfläche ist ein ca. 200 nm schmales Band zu erkennen. Elektronendiffraktion (siehe Abschnitt 4.1.2) zeigt, daß dieser Bereich amorph ist. Wieder sieht man einen dunklen Bereich aus der Oberfläche austreten, diesmal mit einer Stufenhöhe von ca. 30 nm, der sich im EDX als yttriumhaltig herausstellt und somit der Binderphase zuzuordnen ist. Die Höhe der ausgetreten Binderphasenbereiche ist wiederum in der Größenordnung der gemessenen Rauigkeitshügel.

Damit zeigt sich, daß die Rauigkeit der implantierten Proben tatsächlich mit dem Fließen der Binderphase erklärt werden kann, wobei auch die Energieabhängigkeit des Rauigkeitsanstiegs korrekt wiedergegeben wird.



*Abbildung 4.1.1.2: Oberflächennaher Bereich einer mit 2 MeV Cr<sup>+</sup> implantierten GPS-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Keramik, die amorphe Schicht ist bei dieser Energie vergraben und taucht deshalb im Bild nicht auf (siehe Abschnitt 4.1.2).*

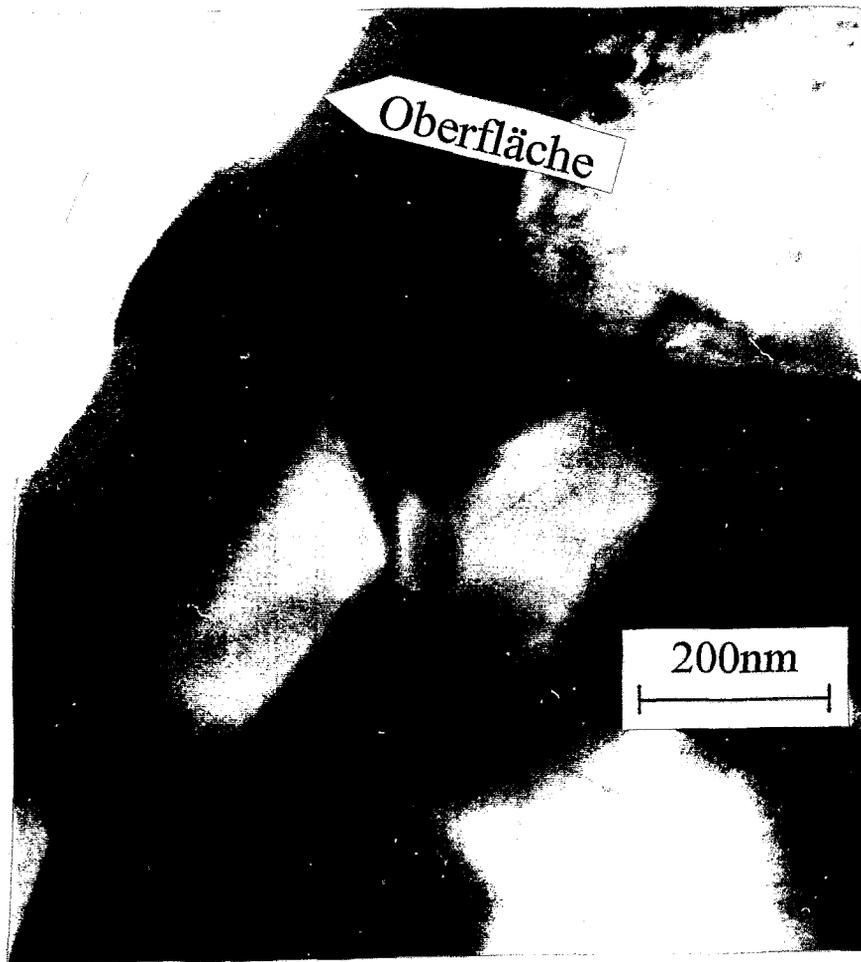


Abbildung 4.1.1.3: Austreten der Binderphase (dunkel) aus der Oberfläche bei einer bis zu einer Tiefe von ca. 200 nm amorphisierten GPS-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Keramik (Cr<sup>+</sup>-Implantationsenergie 200 keV)

#### 4.1.2 Strukturelle Veränderungen durch die Implantation

Um Aufschluß über die Struktur der implantierten oberflächennahen Bereiche zu erhalten, wurden zunächst Röntgenbeugungsuntersuchungen durchgeführt. In Abbildung 4.1.2.1 sind Beugungsdiagramme des nicht implantierten Materials und einer mit 2 MeV Cr<sup>+</sup> implantierten GPS Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Keramik dargestellt. Alle deutlichen Bragg Reflexe können der  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Phase zugeordnet werden (entsprechend der Indizierung in der Abbildung). Nach der Implantation wer-

den keine neuen Reflexe beobachtet. Haupteffekt der Implantation in Abbildung 4.1.2.1 ist die deutlich reduzierte Intensität der Bragg-Reflexe der implantierten Probe im Vergleich zum Ausgangsmaterial.

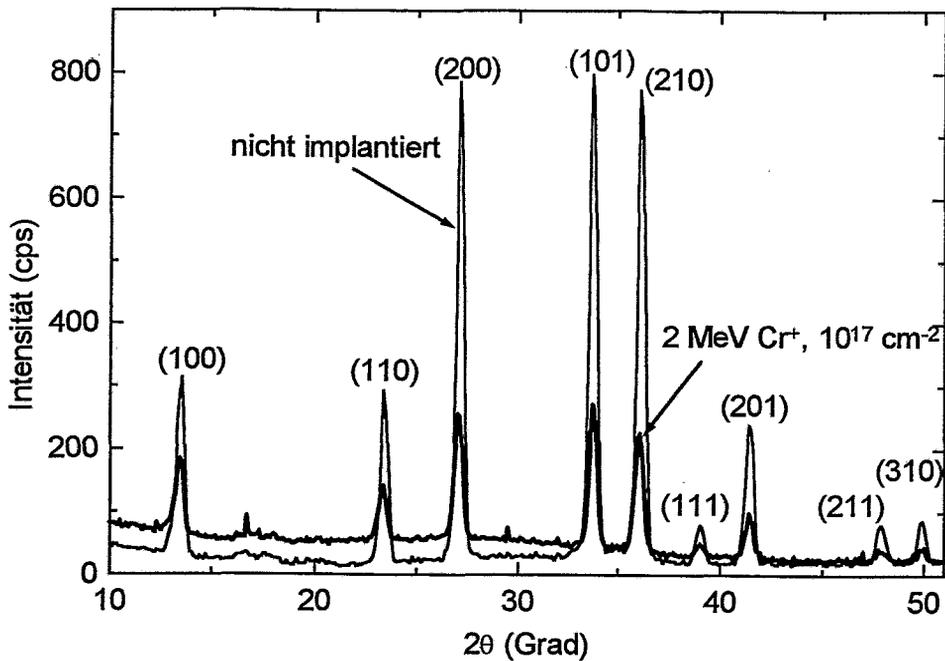


Abbildung 4.1.2.1: Röntgenspektren des nicht implantierten GPS-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und einer mit 2 MeV Cr<sup>+</sup> bestrahlten Probe

Diese Intensitätsreduktion ist von der Implantationsenergie abhängig, wie die Bestimmung der Reflexintensitäten zeigt. In Abbildung 4.1.2.2a ist für verschiedene Chromimplantationsenergien die integrale Intensität der Bragg Reflexe dargestellt. Man sieht, daß mit steigender Implantationsenergie die Intensitäten monoton abnehmen (dieser Effekt ist bei den Reflexen mit kleinen Intensitäten aufgrund des Maßstabs nicht so deutlich zu sehen).

Zusätzlich beobachtet man bei der implantierten Probe einen leicht erhöhten Untergrund im Bereich kleinerer Streuwinkel. Es zeigt sich beim Vergleich verschiedener Proben, daß diese Untergrundvariationen statistisch zu unsicher sind (in der Größenordnung des Untergrundes), um verlässliche Aussagen z.B. über den Verlauf der Höhe dieses Untergrunds in Abhängigkeit von der Implantationsenergie oder der Dosis zu machen.

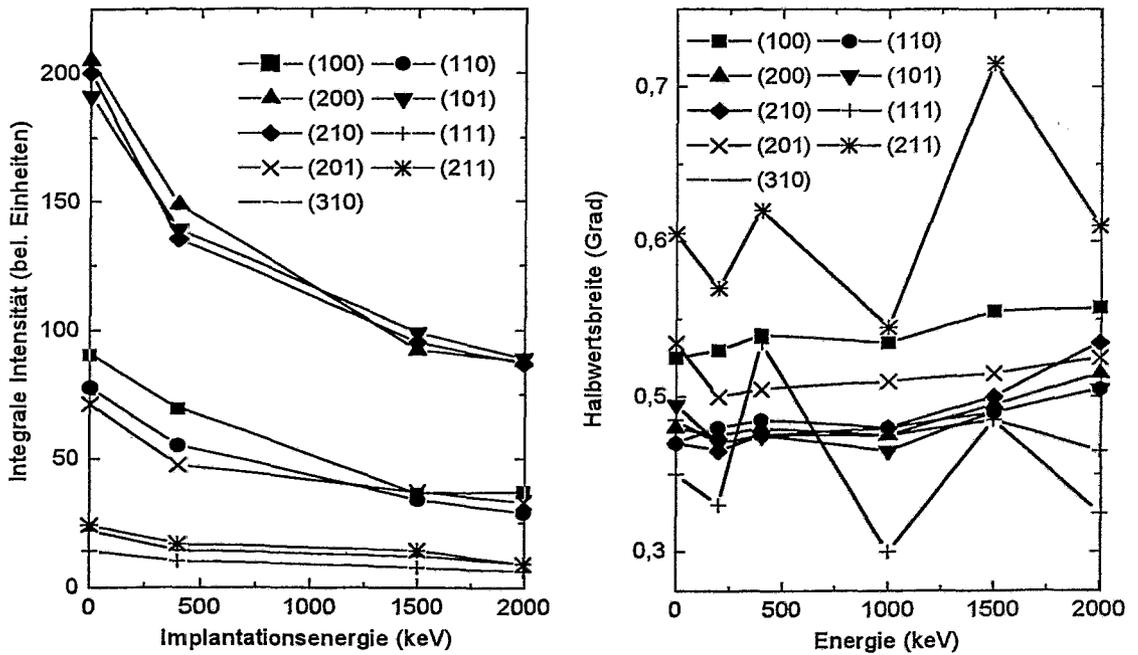


Abbildung 4.1.2.2a/b: Integrale Intensitäten und Halbwertsbreite der Bragg Reflexe in Abhängigkeit der Implantationsenergie

Um Aussagen über eventuelle Veränderungen der Siliziumnitridkristallite durch die Implantation zu erhalten, wurden zusätzlich die Halbwertsbreiten der Bragg Reflexe bestimmt. Die Halbwertsbreite  $b$  der Bragg-Reflexe ist über die Scherrer Formel mit der Kristallitgröße  $d$ , die bei regelmäßig geformten Kristalliten der 3. Wurzel des Kristallitvolumens entspricht, verknüpft, siehe z. B. [79]:

$$b = \frac{0.89 \cdot \lambda}{d \cdot \cos\theta} \quad (4.1.2.1),$$

wobei  $\theta$  der Streuwinkel und  $\lambda$  die verwendete Wellenlänge der Röntgenstrahlung ist. In Abbildung 4.1.2.2b sind die Halbwertsbreiten der Bragg Reflexe in Abhängigkeit der Implantationsenergie dargestellt. Mit Ausnahme der stark oszillierenden Kurven (211) und (111) zeigen

die anderen einen schwachen monotonen Anstieg. Dies zeigt, daß Effekte der Kristallitverkleinerung infolge der Implantation nur eine geringe Rolle spielen.

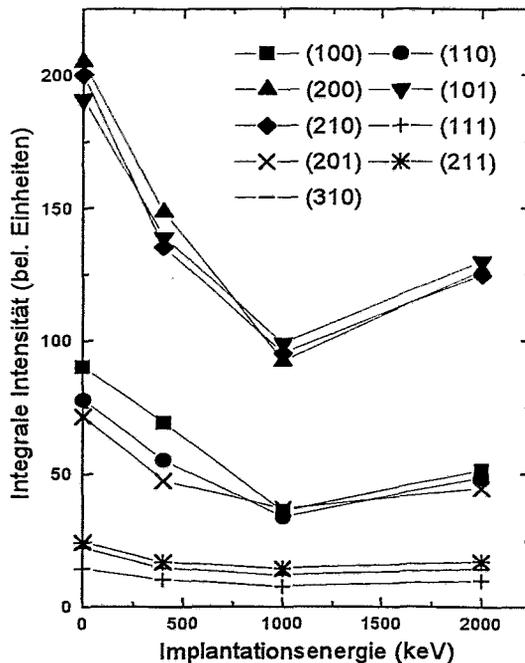
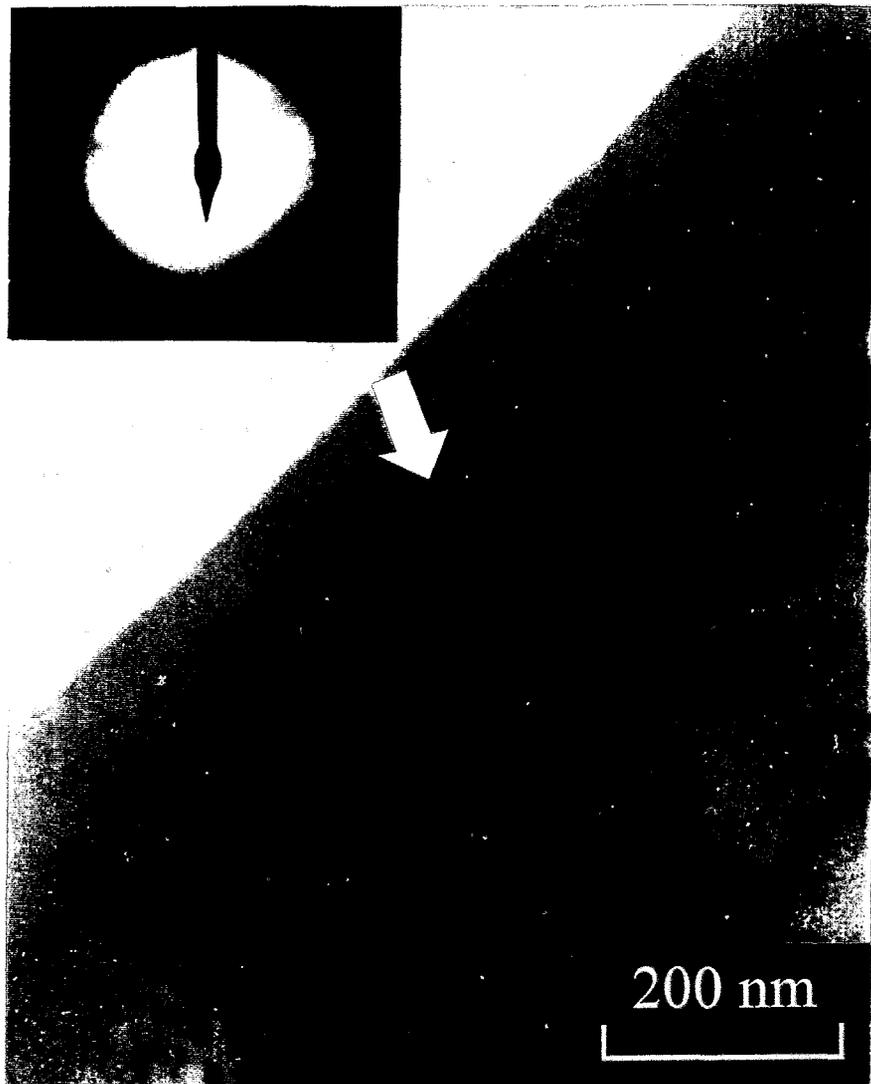


Abbildung 4.1.2.3: Integrale Intensitäten der Bragg Reflexe in Abhängigkeit von der Implantationsenergie bei Titanimplantation in GPS-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Vergleichsmessungen an mit Titan implantierten Proben zeigen ein analoges Bild. Es werden keine neuen Reflexe gefunden, der wesentliche Effekt liegt in der Intensitätsreduktion der  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Reflexe. Entsprechende integrale Intensitäten sind in Abbildung 4.1.2.3 dargestellt. Es zeigt sich, daß im Gegensatz zur Chromimplantation die Intensität bei 2 MeV wieder ansteigt. Dieser Effekt kann auf Ausheilprozessen beruhen, die durch die höhere Temperatur der Probe bei der Titanimplantation aufgrund des höheren erreichbaren maximalen Strahlstroms bedingt sind. Eine andere Möglichkeit ist, daß dieser Anstieg auf der Absorption des Röntgenstrahls im Material beruht, wodurch tieferliegende Probenbereiche mit einem geringeren Gewicht zur Gesamtstreuung beitragen. Da aber bei der Chromimplantation bei 2 MeV Implantationsenergie noch ein deutlicher Intensitätsabfall gegenüber 1 MeV gefunden wird und das Maximum der Schadensverteilung bei beiden Ionensorten in vergleichbarer Tiefe liegt, reicht dieser Effekt nicht aus, um den Intensitätsanstieg bei 2 MeV zu erklären.

Eine analoge Serie mit titanimplantiertem HP-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> zeigt dieselben Effekte, es liegt also kein Einfluß des Herstellungsverfahrens oder der Additivzusammensetzung bezüglich der Röntge-

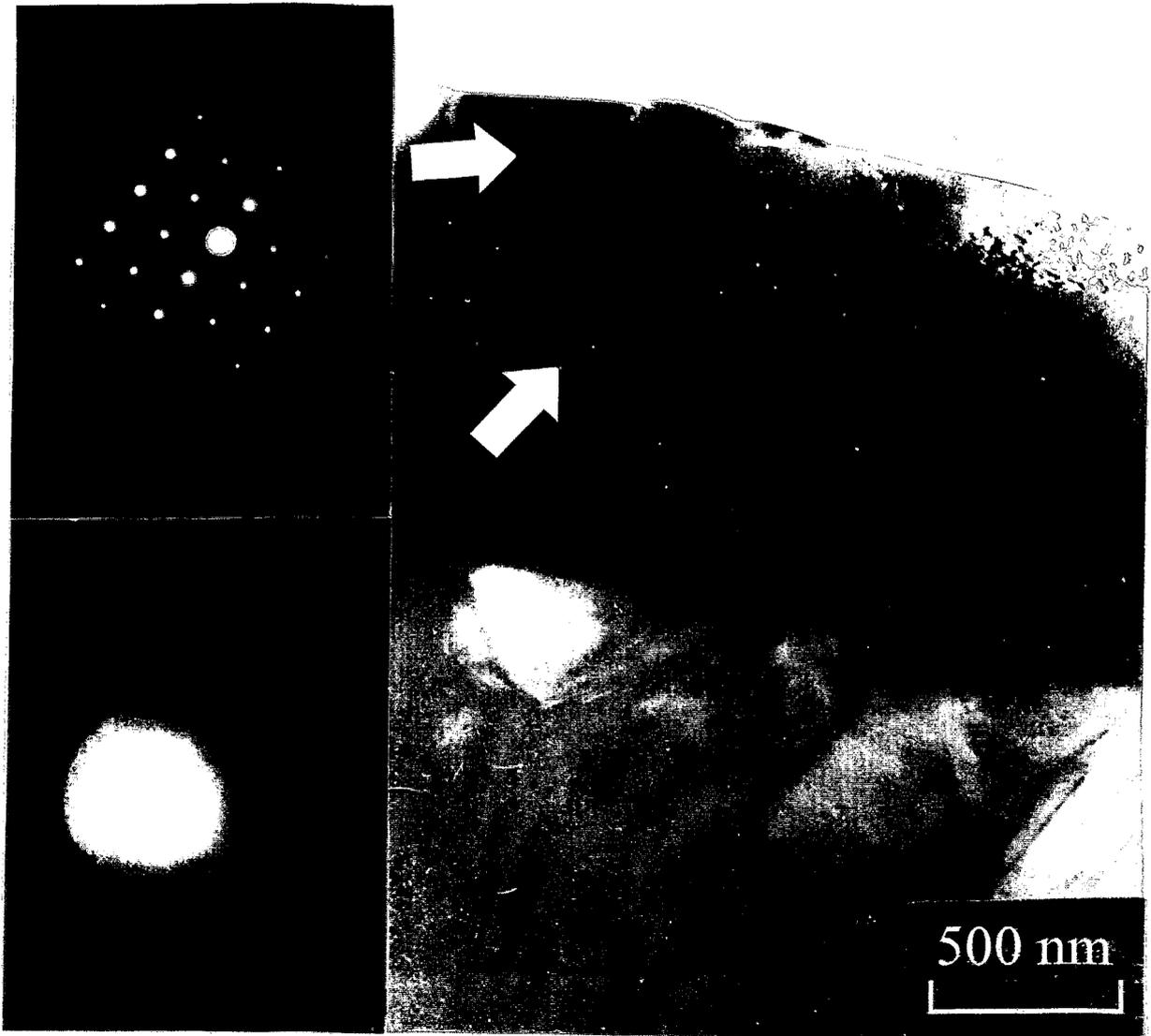
nergebnisse vor. Die wichtigsten Befunde sind in allen untersuchten Fällen: Es werden keine neuen Phasen nach der Implantation detektiert und die Intensität der Bragg-Reflexe nimmt deutlich ab, diese Intensitätsabnahme ist mit oben beschriebener Ausnahme bei höheren Energien ausgeprägter als bei niedrigeren Energien.



*Abbildung 4.1.2.4: TEM Aufnahme einer mit 200 keV  $\text{Cr}^+$  implantierten GPS- $\text{Si}_3\text{N}_4$  Keramik. Das Beugungsbild wurde an der mit dem Pfeil gekennzeichneten Stelle aufgenommen.*

Um Informationen über die Gefügestruktur der implantierten Bereiche zu erhalten, wurden TEM Untersuchungen durchgeführt. Abbildung 4.1.2.4 zeigt einen Querschnitt einer mit 200

keV  $\text{Cr}^+$  implantierten GPS- $\text{Si}_3\text{N}_4$  Keramik. Direkt an der Oberfläche sieht man ein ca. 200 nm breites, graues, strukturloses Band. Ein Beugungsdiagramm, das in diesem Bereich aufgenommen wurde, zeigt breite, diffuse Ringe. Dies deutet auf eine amorphe Struktur dieses Bereiches hin. In größerer Tiefe findet man das ungestörte Gefüge des Ausgangsmaterials. Bei höheren Energien wird die amorphe Schicht breiter, reicht aber bis 1 MeV Ionenenergie (bei Chrom) bis zur Oberfläche.



*Abbildung 4.1.2.5: TEM Aufnahme einer implantierten Keramik mit vergrabener amorpher Schicht (Chromimplantationsenergie 1.5 MeV). Das obere Beugungsbild wurde in der kristallinen Deckschicht aufgenommen, das untere in der vergrabenen amorphen Schicht.*

Geht man zu noch höheren Energien, findet man eine vergrabene amorphe Schicht, zu sehen in Abb. 4.1.2.5 für GPS-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, das mit 1.5 MeV Cr<sup>+</sup> implantiert wurde. An der Oberfläche ist eine ca. 250 nm dicke Schicht zu erkennen, die Strahlenschäden aufweist, aber noch kristallin ist, wie das Beugungsbild des dunklen Kornes zeigt (oben links in Abbildung 4.1.2.5). Es werden deutliche Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Reflexe gefunden. Tiefer in der Probe ist eine amorphe Schicht zu sehen, wie die diffusen Ringe im Beugungsbild aus diesem Bereich (unten links in Abbildung 4.1.2.5) beweisen. Die dunklen Stellen in dieser Region deuten auf ursprüngliche Korngrenzen hin, die mit Yttrium angereichert sind. EDX mappings von Querschnitten implantierter Proben zeigen, daß das Yttrium auch nach der Implantation im wesentlichen in den Bereichen der ehemaligen Korngrenzen verbleibt.

### 4.1.3 Diskussion der Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Topographieuntersuchungen und die Röntgenbefunde anhand der Mikrostruktur, die die elektronenmikroskopischen Untersuchungen ergaben, interpretiert. Anschließend werden die Strukturdaten mit TRIM Simulationen verglichen. Soweit nicht ausdrücklich auf Titan verwiesen wird, bezieht sich dieser Abschnitt auf Chromimplantationen.

Der Haupteffekt der Implantation ist die Amorphisierung von oberflächennahen Bereichen des Materials, die mit den TEM Untersuchungen nachgewiesen wurde. Die nicht mehr vorhandene Fernordnung im amorphen Material führt dazu, daß die Streuung aus diesen Bereichen nicht mehr zu scharfen Reflexen führt, sondern einen breiten Untergrund liefert. Dies erklärt den Intensitätsabfall der Bragg-Reflexe und den beobachteten erhöhten Untergrund in den Röntgenspektren. Die Tatsache, daß dieser diffuse Untergrund auch bei dem nicht implantierten Material nicht völlig verschwindet, liegt darin begründet, daß die Korngrenzphasen teilweise aus amorphen Bereichen bestehen, insbesondere in den Zwickeln an Korngrenzen zwischen drei Körnern. Die Abhängigkeit der Intensität der Bragg Reflexe von der Implantationsenergie korreliert mit der Verbreiterung der amorphen Schicht bei höheren Implantationsenergien. Die schwache Abhängigkeit der Breite der Bragg Reflexe, die anzeigt, daß eine Verkleinerung der Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Kristallite während der Implantation keine vorherrschende Rolle spielt, kann zum einen dadurch erklärt werden, daß Material, das von der Implantation nicht beeinflusst wird, zur Streuung beiträgt. Zum anderen könnte dies ein Hinweis darauf sein, daß tatsächlich erst bei

einer kritischen Schadensdichte die Amorphisierung eines Kornes vollständig erfolgt und es nicht erst zur Amorphisierung kleiner Bereiche kommt, die dann bei weiterer Bestrahlung überlappen.

Mit den im letzten Abschnitt gewonnenen Daten über die Dicke und Tiefe der amorphisierten Schicht läßt sich auch die Stufenhöhe zwischen benachbarten bestrahlten und unbestrahlten Bereichen der Probenoberfläche (siehe 4.1.1) erklären. Die amorphe Phase besitzt eine geringere Dichte als das kristalline Material. Diese Volumenausdehnung kann nun leichter senkrecht zur Oberfläche erfolgen. Parallel zur Oberfläche verhindert das noch kristalline Material über dem amorphen Bereich eine zu starke Ausdehnung. Aufgrund dieser Überlegung läßt sich aus den beobachteten Stufenhöhen und den gemessenen Dicken der amorphen Schichten die Dichte des amorphen Siliziumnitrids bestimmen. Der amorphe Bereich mit der Dicke  $d_{\text{amorph}}$  hatte im kristallinen Zustand gerade die um die beobachtete Stufenhöhe  $s$  reduzierte Dicke  $d_{\text{kristallin}} = d_{\text{amorph}} - s$ . Unter der Voraussetzung, daß die Ausdehnung des Materials ausschließlich senkrecht zur Probenoberfläche erfolgt und die beobachtete Stufenhöhe ausschließlich auf die geringere Dichte des amorphen Materials zurückzuführen ist, gilt für die Dichte  $\rho_{\text{amorph}}$  des amorphen Siliziumnitrids:

$$\rho_{\text{amorph}} = \rho_{\text{kristallin}} \cdot \frac{d_{\text{amorph}} - s}{d_{\text{amorph}}} \quad (4.1.3.1).$$

In Tabelle 4.1.3.1 sind für vier verschiedene Implantationsenergien jeweils die Stufenhöhe aus Abbildung 4.1.1.1, die Dicke der amorphen Schicht und das Verhältnis  $d_{\text{amorph}} - s / d_{\text{amorph}}$  angegeben. Wenn die gemachten Annahmen zutreffen, muß dieses Verhältnis für verschiedene Ionenenergien konstant sein. Dies ist in der Tat der Fall, es ergibt sich ein nahezu konstanter Wert von ca. 0.8. Mit der Dichte des Ausgangsmaterials von  $3.3 \text{ g/cm}^3$  folgt für das amorphe Siliziumnitrid eine Dichte von  $2.64 \text{ g/cm}^3$ . Ein Vergleich mit Literaturwerten der Dichte von amorphen Siliziumnitrid-Filmen ( $\rho = 2.4 \text{ g/cm}^3$  aus [80] bzw.  $\rho = 2.8 \text{ g/cm}^3$  aus [81]) zeigt eine gute Übereinstimmung. Zusätzlich ist in Tabelle 4.1.3.1 die Größe  $t_{\text{amorph}}$  angegeben. Dies ist die Tiefe, in der die Amorphisierung beginnt. Bis 1 MeV ist  $t_{\text{amorph}} = 0$ , d.h. die Amorphisierung reicht bis zur Oberfläche. Bei höheren Energien ist die amorphe Schicht vergraben (vergleiche Abschnitt 4.1.2).

Die Amorphisierung des Materials beruht auf dem Überschreiten einer kritischen Schadensdichte im Kristall durch die Akkumulierung der durch die nuklearen Stöße der Ionen verur-

sachten Strahlenschäden (Abschnitt 2.3.1). Da bei der hier vorliegenden polykristallinen Keramik viele Meßmethoden zur Bestimmung von Schadenskonzentrationen, wie z.B. die Ionengitterführung, nicht anwendbar sind, wurden die Schadensprofile mit dem Computercode TRIM [39] simuliert. Als Verlagerungsenergie zur Erzeugung eines stabilen Frenkel-paares wurden 60 eV angenommen (vergleiche Referenz [36]). Um zu überprüfen, ob die Simulation realistische Ergebnisse liefert, wurden bei ausgesuchten Proben RBS Messungen der Implantationsprofile durchgeführt, um die gemessenen mittleren Ionenreichweiten  $\bar{R}_P$  mit den simulierten Werten zu vergleichen. Die Ergebnisse sind für Chromimplantation in Tabelle 4.1.3.2 aufgeführt.

Implantationsenergie (keV)	$t_{\text{amorph}}$ (nm)	s (nm)	$d_{\text{amorph}}$ (nm)	$d_{\text{amorph}}/s$
200	0	44	200	0.78
1000	0	109	600	0.81
1500	250	120	650	0.82
2000	400	130	700	0.81

*Tabelle 4.1.3.1: Tiefe und Dicke der durch die Implantation erzeugten amorphen Schicht in Abhängigkeit von der Implantationsenergie. Zur Definition von  $t_{\text{amorph}}$  siehe Text.*

Implantationsenergie (keV)	gemessene $\bar{R}_P$ (nm)	simulierte $\bar{R}_P$ (nm)
200	95	102
400	215	240
1000	560	570
2000	960	970

*Tabelle 4.1.3.2: Vergleich der gemessenen mittleren Ionenreichweiten mit den simulierten Werten*

Die Abweichung zwischen Messung und Simulation liegt unter 15%. Dies deutet darauf hin, daß die Simulation für das hier betrachtete System vernünftige Abschätzungen liefert. Die Tatsache, daß die gemessenen mittleren Reichweiten kleiner als die simulierten sind, erklärt sich mit der Zerstäubung während der Implantation. Dieser Effekt ist allerdings, wie schon in Abschnitt 3.2 ausgeführt, relativ klein.

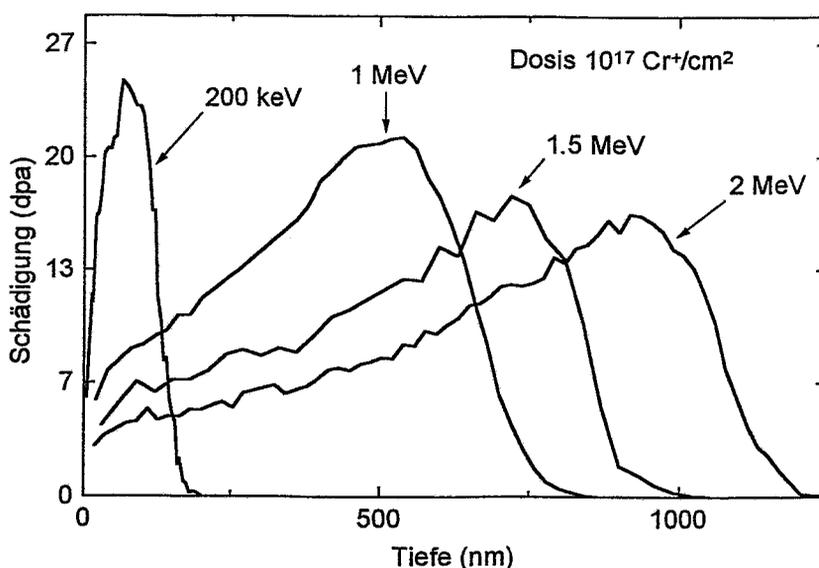


Abbildung 4.1.3.1: Mit TRIM [39] simulierte Schadensprofile für Chromimplantation bei verschiedenen Ionenenergien (dpa=displacements per atom)

Die simulierten Schadensprofile sind in Abbildung 4.1.3.1 dargestellt. Aufgetragen ist für eine konstante Dosis von  $10^{17} \text{ Cr}^+/\text{cm}^2$  die Schädigungsrate des Kristallgitters in Anzahl der Verlagerungen pro Targetatom (dpa=displacements per atom). Man sieht für die kleinste Ionenenergie eine relativ schmale Schadensverteilung. Mit zunehmender Ionenenergie wird die Verteilung breiter und wandert tiefer in das Material. Dies liegt an der Energieabhängigkeit des nuklearen Energieverlustes. Wie in Abbildung 2.3.1.1 gezeigt wurde, ist der nukleare Energieverlust bei ca. 50 keV maximal und fällt bei höheren Energien wieder ab. Der elektronische Energieverlust erhöht sich monoton mit der Implantationsenergie und übersteigt bei Energien oberhalb von 250 keV den nuklearen Energieverlust. Deshalb verliert das Ion bei höheren Energien beim Eintritt in die Oberfläche überwiegend Energie an die Elektronen im Festkörper. Erst wenn es soweit abgebremst ist, daß der nukleare Energieverlust spürbar wird, werden

Verlagerungen in größerem Ausmaß erzeugt. Dieser Sachverhalt spiegelt sich in der Fläche unter den Profilen wieder, die proportional der Gesamtzahl der Targetverlagerungen ist. Während sie sich von 200 keV auf 1 MeV mehr als verdoppelt, ist sie von 1.5 MeV auf 2 MeV nahezu konstant. Die Erhöhung der Ionenenergie führt, wie Abbildung 2.3.1.1 zeigt, fast ausschließlich zu höherer elektronischer Abbremsung.

Der Vergleich mit den Daten aus Tabelle 4.1.3.1 zeigt, daß das Material bei einer Schädigungsrate von ca. 8 dpa amorph wird. Aufgrund des oben beschriebenen Effektes bildet sich bei 1.5 und 2 MeV eine vergrabene amorphe Schicht aus, die Schädigungsrate an der Oberfläche ist zu gering, um Amorphisierung zu erzeugen. Absolut gesehen ist eine relativ hohe Schädigung des Kristallgitters notwendig, um Amorphisierung zu induzieren. Burnett und Page [41] geben eine kritische (in Kernstößen deponierte) Energiedichte von 0.045 keV/Atom an, die benötigt wird, um Siliziumnitrid zu amorphisieren. Dies entspricht ca. 0.8 dpa, liegt also eine Größenordnung unter dem hier gefundenen Wert. Ein Grund für diese Diskrepanz ist, daß bei Raumtemperatur implantiert wurde. Eine höhere Implantationstemperatur begünstigt das Ausheilen von Strahlenschäden und erhöht so die zur Amorphisierung notwendige Schädigungsrate. So fanden McHargue et al. [63] Amorphisierung von Siliziumnitrid bei Raumtemperaturimplantation erst bei ca. 6 dpa. Zum anderen wiesen Peteves et al. [45] darauf hin, daß die amorphen Bereiche der Binderphase einen Teil der Strahlenschäden absorbieren könnten. Damit erklärten sie auch die im Vergleich zu Keramik ohne Binderphase geringeren Veränderungen der mechanischen Eigenschaften durch die Implantation.

## **4.2 Einfluß der Implantation auf Härte und Verschleißverhalten**

In diesem Abschnitt wird der Einfluß der Implantation auf Härte und Verschleißverhalten des Materials untersucht. Dabei steht der Einfluß der Ionenenergie auf die Materialeigenschaften im Vordergrund. Anhand der in Abschnitt 4.1 gewonnenen Erkenntnisse über die Mikrostruktur des implantierten Bereichs wird versucht, eine Korrelation zwischen den makroskopischen Eigenschaften wie Härte und dieser Mikrostruktur herzustellen.

### **4.2.1 Härtmessungen**

Abbildung 4.2.1.1 zeigt die tiefenabhängige Härte chromimplantierter GPS-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Keramik. Wie in Abschnitt 3.6 erläutert wurde, ist das auf der Ordinate aufgetragene Härteverhältnis die korrigierte (bzgl. des elastischen Anteils des Eindrucks und der Abweichung des Indenters von der Idealgeometrie) Härte der implantierten Proben dividiert durch die korrigierte Härte des nichtimplantierten Zustandes. Es sei noch einmal darauf hingewiesen, daß die Abszisse in Abbildung 4.2.1.1 die Eindringtiefe des Vickersindenter zeigt. Dies bedeutet nicht, daß das Material in dieser Tiefe die in 4.2.1.1 angegebene Härte besitzt.

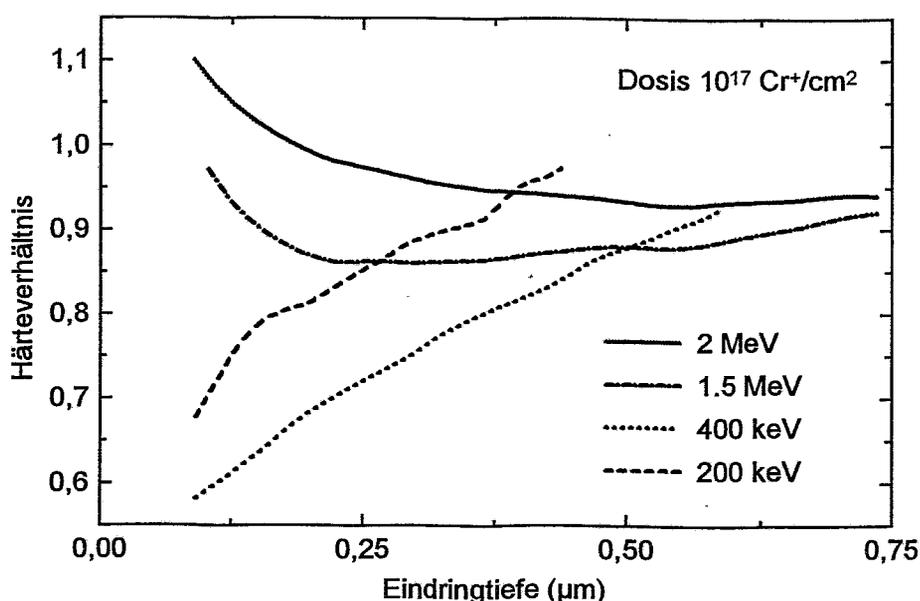


Abbildung 4.2.1.1: Härte-Tiefenprofile von chromimplantiertem GPS-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bei verschiedenen Implantationsenergien (zu der Definition des Härteverhältnisses siehe Abschnitt 3.6)

Bei kleinen Implantationsenergien zeigt sich eine deutliche Härteminderung, die bei 400 keV stärker ausgeprägt ist als bei 200 keV. Zu größeren Tiefen nähert sich die Härte wieder der des nicht implantierten Zustandes an, der Einfluß des Substrates wird deutlicher. Der Härteabfall wird erklärt durch die geringere Härte des amorphen Siliziumnitrids im Vergleich zum kristallinen Material. Die Härteminderung ist bei 400 keV ausgeprägter, weil die amorphe Schicht breiter ist als bei 200 keV. Bei noch höheren Energien, bei denen die amorphe Schicht vergraben ist, ist die Härteabnahme geringer. So ist bei 1.5 MeV die implantierte Oberfläche nur noch ca. 10-15% weicher als das Ausgangsmaterial. Außerdem ist eine Veränderung der Form des

Härteverlaufs zu beobachten. Direkt an der Oberfläche wird eine höhere Härte als tiefer im Material gemessen. Dann fällt die Härte bis zu einer Tiefe von ca. 250 nm ab (auf ca. 85% der Härte des Ausgangszustands) und steigt dann wieder an. Dasselbe Verhalten findet man bei 2 MeV, wobei die minimale Härte bei 500 nm Tiefe erreicht wird. Die Härteminderung ist hier noch kleiner als bei 1.5 MeV. Direkt an der Oberfläche wird sogar eine leichte Härtesteigerung gemessen. Dies kann durch Spannungen in der zwar geschädigten aber kristallinen Deckschicht erklärt werden. Die Härtesteigerung von Keramiken unterhalb der Amorphisierungsgrenze beruht ja gerade auf der Defektstruktur, die durch die Implantation erzeugt wird. Die Härtesteigerung an der Oberfläche ist geringer, als die in der Literatur angegebenen Steigerungen der Härte durch Defekthärtung (siehe 2.3.2). Allerdings muß beachtet werden, daß Härte als Volumeneigenschaft des Materials nicht einer bestimmten Tiefe direkt zugeordnet werden kann, sondern einen Mittelwert über eine endliche Tiefe des Materials darstellt. Dies ist auch ein Grund dafür, das bei vergrabenen amorphen Schichten kein so starker Härteabfall beobachtet wird, wie bei amorphisierten Schichten, die bis zur Oberfläche reichen. Der Tiefenbereich, über den gemittelt wird, nimmt mit zunehmender Eindringtiefe des Indenters zu.

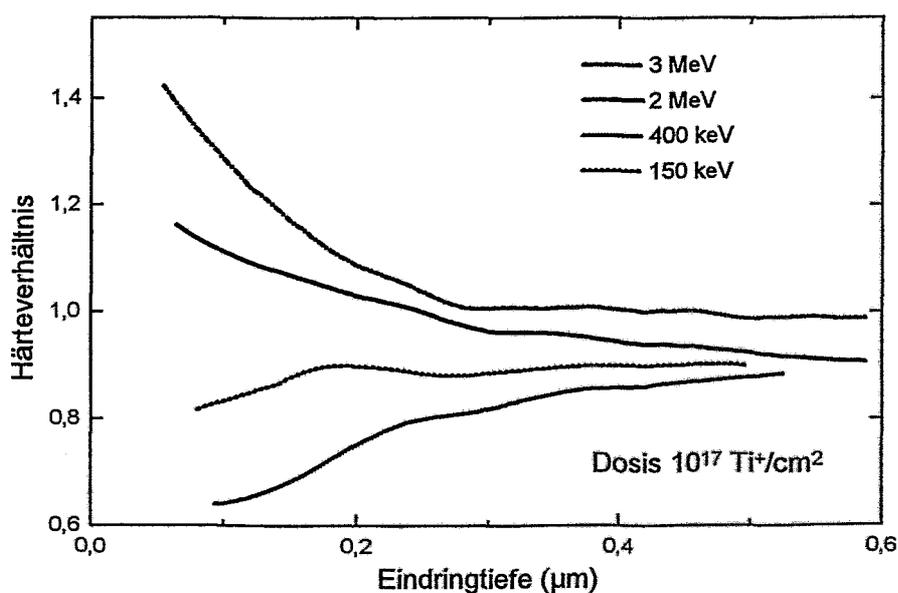


Abbildung 4.2.1.2: Härte-Tiefenprofile titanimplantierter GPS-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Keramik bei verschiedenen Implantationsenergien

Schließlich muß allerdings auch beachtet werden, daß durch die Abfolge defektreiche, kristalline Oberflächenschicht weiche amorphe Schicht hartes, ungeschädigtes Substrat komplexe Spannungen in der Oberfläche entstehen können, die ebenfalls die gemessenen Härtewerte beeinflussen. Das oben schon einmal erwähnte Abplatzen der Oberflächenschicht bei der Präparation der TEM Querschnitte zeigt, daß in der Tat große Spannungen in der Oberfläche vorliegen.

Einen analogen Verlauf der Härte in Abhängigkeit von der Implantationsenergie findet man für die Titanimplantationen. In Abbildung 4.2.1.2 sind Härte-Tiefenprofile titanimplantierter GPS-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Keramik bei verschiedenen Ionenenergien abgebildet. Bei niedrigen Implantationsenergien wird das Material weicher, die Härte nimmt mit zunehmender Tiefe zu. Bei MeV Energien ist die Keramik an der Oberfläche härter, als im nicht implantierten Fall, zu größeren Tiefen nimmt die Härte ab.

#### 4.2.2 Verschleißuntersuchungen

In diesem Abschnitt wird der Einfluß der Implantation auf die Tribologie, also Verschleiß und Reibung des Materials untersucht. Im nächsten Abschnitt werden dann detailliertere weitergehende Untersuchungen vorgestellt, um Aussagen über mögliche Verschleißmechanismen machen zu können.

Abbildung 4.2.2.1 zeigt typische Querschnitte von Verschleißspuren nach Implantation mit Chrom bei verschiedenen Implantationsenergien im Vergleich zum nicht implantierten Material (GPS-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) bei einer Last von 2 N. Ein charakteristischer Unterschied zwischen nicht implantierten Probe und der Probe mit 400 keV Cr<sup>+</sup> wird beobachtet. Während im nicht implantierten Fall eine ca. 3 µm Tiefe Verschleißspur in das Material eingegraben wird, wird die Oberfläche der implantierten Probe nicht abgetragen. Anstelle eines Grabens sieht man, daß Material auf der Oberfläche aufgetragen ist, das offensichtlich von der Kugel abgerieben wurde. Dieses Verhalten findet man für alle Implantationsenergien bis zu 1.5 MeV. Erst bei 2 MeV und noch höheren Energien bildet sich ein Graben aus, der aber deutlich flacher ist als im nicht implantierten Fall.

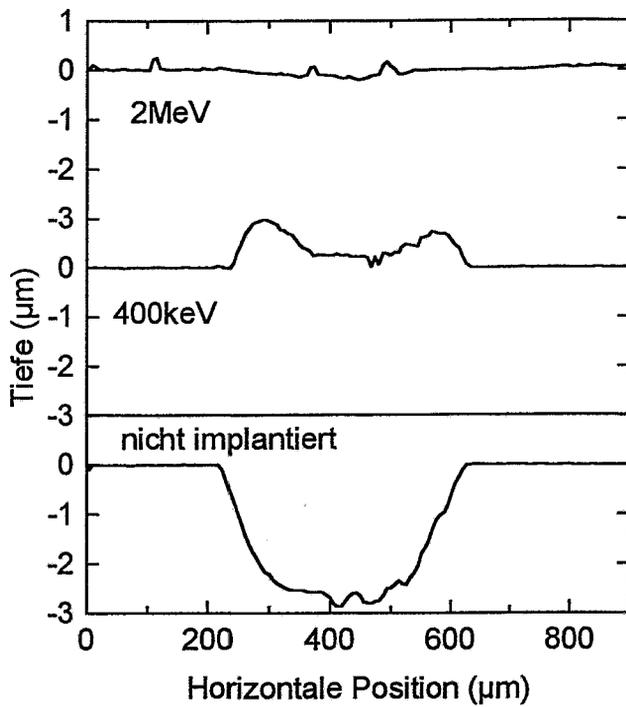


Abbildung 4.2.2.1:  
Typische Verschleiß-  
spuren chromimplan-  
tierter GPS-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-  
Keramik

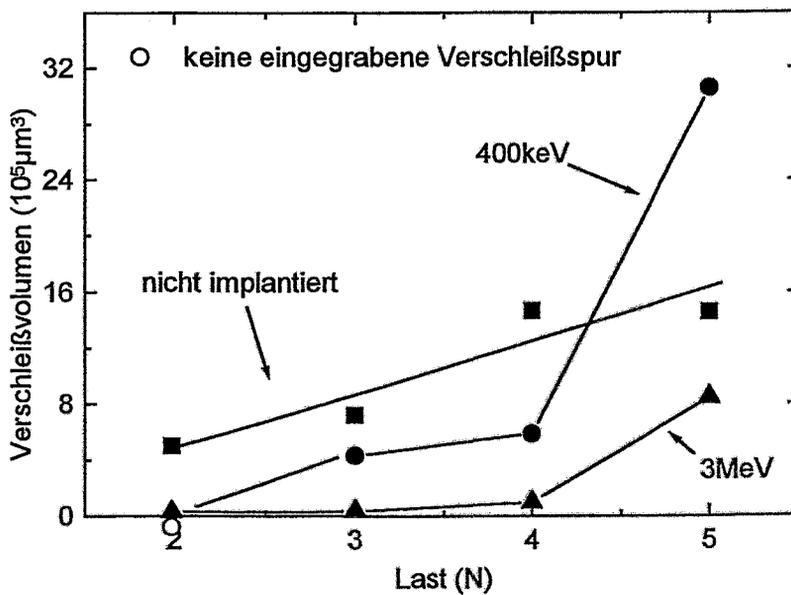


Abbildung 4.2.2.2: Abhängigkeit des Verschleißvolumens der Scheibe von der Last für ver-  
schiedene Implantationszustände (Chromimplantation).

Um weitere Informationen über das Verschleißverhalten zu gewinnen, wurden bei der Probenreihe der mit  $\text{Cr}^+$  implantierten GPS- $\text{Si}_3\text{N}_4$  Proben zusätzliche Versuche mit a) höheren Lasten bzw. b) mit längerer Versuchsdauer, also längerem Reibweg, durchgeführt. Bei höheren Lasten findet man das bei einer Last von 2 N charakteristische Aufwachsen von Material nicht mehr, in allen Fällen wird eine eingegrabene Verschleißspur beobachtet. In Abbildung 4.2.2.2 ist das Verschleißvolumen der Scheibe in Abhängigkeit von der Last für das nicht implantierte Material und für 400 keV und 2 MeV Implantationsenergie dargestellt. Das offene Kreissymbol für 400 keV bei 2 N Last deutet an, daß in diesem Fall kein Graben auftritt (siehe Abbildung 4.2.2.1). Man sieht, daß für das nicht implantierte Material der Verschleiß mit zunehmender Last in etwa linear ansteigt. Bei 400 keV tritt erst oberhalb von 2 N ein Abtrag auf, der bis 4 N leicht reduziert im Vergleich zum nicht implantierten Material ist, während bei 5 N der Verschleiß über dem der nicht implantierten Probe liegt. Bei 3 MeV findet man bei allen untersuchten Lasten eine Verschleißspur, das Verschleißvolumen ist aber deutlich geringer als beim nicht implantierten Material.

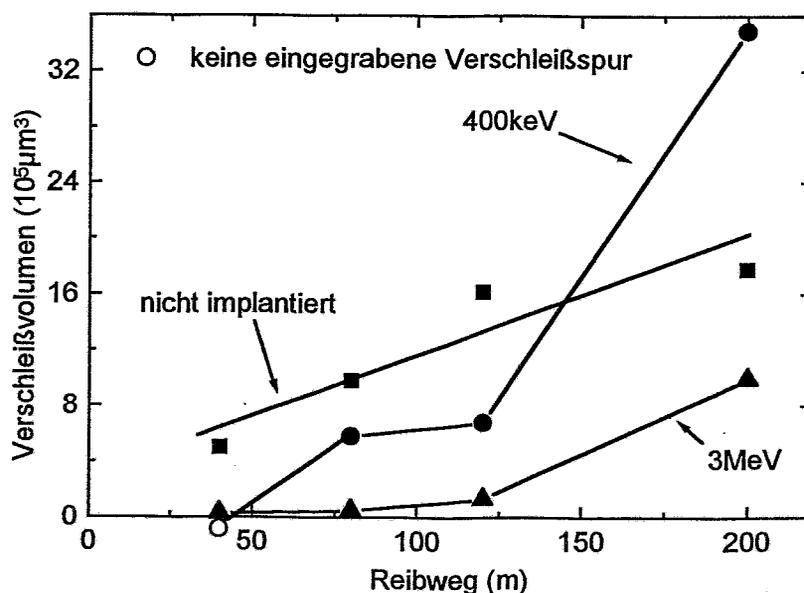


Abbildung 4.2.2.3: Abhängigkeit des Verschleißvolumens der Scheibe von der Versuchsdauer für verschiedene Implantationszustände (Chromimplantation).

Eine ähnliche Abhängigkeit zeigt sich bei längerer Versuchsdauer. Abbildung 4.2.2.3 zeigt analog zu 4.2.2.2 das Verschleißvolumen der Scheibe in Abhängigkeit des Reibwegs bei einer

Last von 2 N. Beim Ausgangsmaterial wird wieder ein fast linearer Anstieg beobachtet. Bei 400 keV ist ab 80 m Reibweg eine Reibspur zu erkennen, das Verschleißvolumen ist aber geringer als beim nicht implantierten Material. Nach 200 m Reibweg ist der Verschleiß der implantierten Probe größer als beim nicht implantierten Material. Bei 3 MeV findet man in allen Fällen eine Verschleißspur, das Verschleißvolumen ist aber auch nach 200m Reibweg deutlich geringer als bei der nicht implantierten Probe. Zusammenfassend ist zu sagen, daß bei einer Last von 2 N ein weitgehender Verschleißschutz der implantierten Oberfläche unabhängig von der Implantationsenergie gefunden wird. Ein deutlicher Einfluß der Implantationsenergie wird bei härteren Versuchsbedingungen (längere oder höhere Krafteinwirkung auf die Oberfläche) beobachtet. Hierbei erweisen sich dann höhere Implantationsenergien günstiger als niedrige.

Die Verschleißergebnisse bei Titanimplantation für sowohl GPS-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> als auch HP-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> zeigen dasselbe Verhalten wie bei Chromimplantation. Während sich bei den nicht implantierten Proben eine deutliche Verschleißspur ausbildet, die beim HP-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> deutlich flacher ist, als beim GPS-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, beobachtet man bei den implantierten Proben dasselbe Aufwachsen von Material, wie in Abbildung 4.2.2.1. Erst bei 2 MeV Implantationsenergie bildet sich wieder eine sehr flache Verschleißspur aus. Die Implantation von Titan führt also ebenfalls zu verbessertem Verschleißverhalten der Keramik. Untersuchungen über die Abhängigkeit des Verschleißes von der Last und der Versuchsdauer wurden für die Titanimplantationen nicht durchgeführt.

Auch die Reibeigenschaften der Keramik verändern sich durch die Implantation. In Abbildung 4.2.2.4 ist der Reibkoeffizient der mit 2 MeV Cr<sup>+</sup> implantierten Probe im Vergleich zum nicht implantierten Fall über der Versuchsdauer aufgetragen. Nach einer kurzen Einlaufphase steigt bei beiden Proben der Reibkoeffizient steil an, beim nicht implantierten Material auf 0.5, im implantierten Fall auf 0.6. Dieses Verhalten zeigen alle implantierten Proben. Eine Abhängigkeit des Reibkoeffizienten von der Implantationsenergie und der implantierten Ionensorte wird nicht beobachtet. Das HP-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> unterscheidet sich vom GPS-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> im nicht-implantierten Fall durch einen etwas geringeren Reibwert von 0.4, der aber nach der Implantation ebenfalls auf etwa 0.6 ansteigt. Auch hier findet man keine Abhängigkeit des Reibkoeffizienten von der Implantationsenergie

Den Einfluß der Implantation auf den Verschleiß der Kugel zeigt Abbildung 4.2.2.5. Dort ist der Abrieb der Kugel ebenfalls in Abhängigkeit von der Implantationsenergie aufgetragen. Auch hier beobachtet man analog zum Reibkoeffizienten eine leichte Erhöhung des Abriebs bei den implantierten Proben (ca. 10%). Eine klare Abhängigkeit von der Implantationsenergie ist

nicht erkennbar, allerdings ist die Meßgenauigkeit auch relativ hoch. Analog findet sich auch für die Titanimplantation in beiden Materialien ein leichter Anstieg des Kugelabriebs.

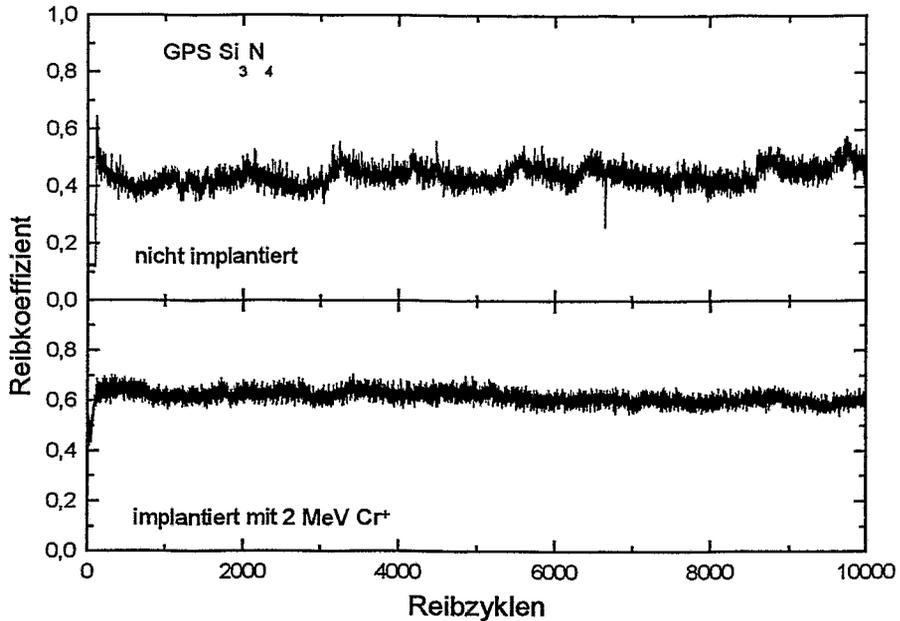


Abbildung 4.2.2.4: Typischer Verlauf des Reibkoeffizienten in Abhängigkeit von der Versuchsdauer für nicht implantiertes GPS-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> und einer mit 2 MeV Cr<sup>+</sup> implantierten Probe

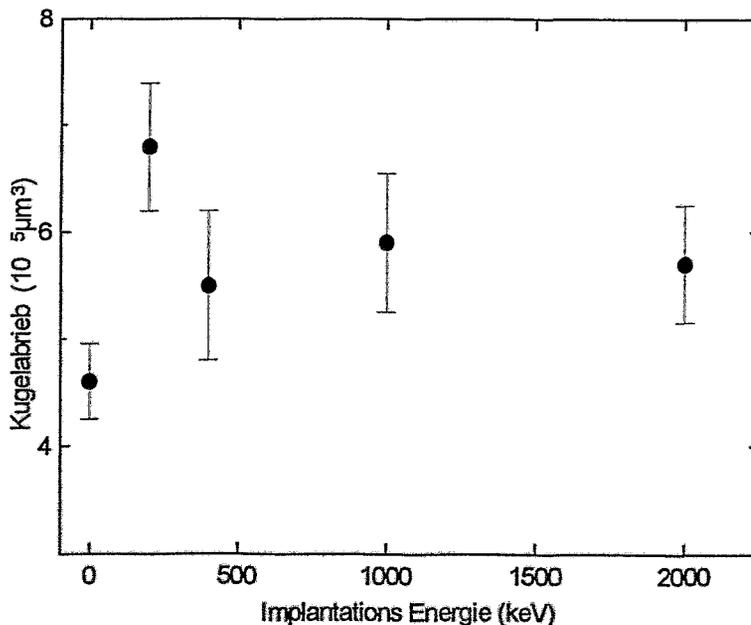


Abbildung 4.2.2.5: Kugelabrieb in Abhängigkeit der Implantationsenergie (Cr<sup>+</sup> implantiert in GPS-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)

Zusammenfassend ergeben sich folgende Erkenntnisse über den Einfluß der Implantation auf das tribologische Verhalten der Keramik:

Bei kleinen Lasten verschleißt die Oberfläche nicht, sondern Material von der Kugel lagert sich auf der Oberfläche an. Nur bei hohen Implantationsenergien bildet sich eine Verschleißspur aus, die jedoch viel flacher ist, als im nicht implantierten Fall. Bei höheren Lasten entsteht sowohl bei implantierten wie nicht implantierten Proben eine eingegrabene Verschleißspur, wobei für hohe Implantationsenergien eine deutliche Verschleißminderung im Vergleich zum nicht implantierten Fall beobachtet wird. Der Reibkoeffizient und der Kugelabrieb wird durch die Implantation leicht erhöht. Dies ist unabhängig von der implantierten Ionensorte, der Implantationsenergie und dem Herstellungsverfahren der Keramik.

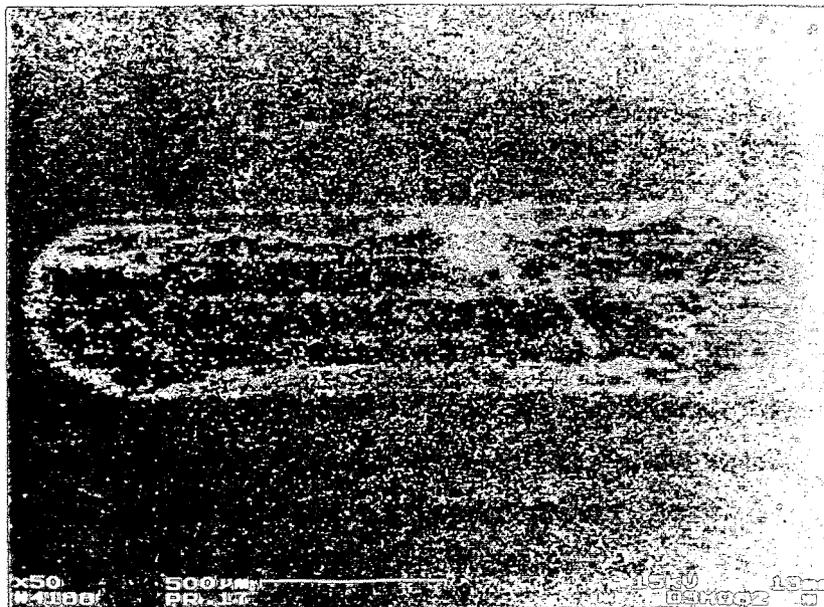
#### 4.2.3 Diskussion möglicher Verschleißmechanismen

Für die Verschleißreduzierung von keramischen Materialien durch Ionenimplantation werden im wesentlichen zwei Phänomene verantwortlich gemacht, zum einen die schmierende Wirkung von Metalloxiden in der Oberfläche [57,58], zum anderen die Amorphisierung der Oberfläche [32]. Der Effekt der Festkörperschmierung beruht auf der Bildung von Verbindungen in der Oberfläche, die eine schmierende Wirkung besitzen. Typische Festschmierstoffe sind z.B.  $B_2O_3$  und  $MoS_2$ , siehe Referenzen [82,84]. Bei Siliziumnitrid-Keramik konnten nach Titanimplantation Titanoxide in der Oberfläche nachgewiesen werden [83], die zur Ausbildung einer reibwertmindernden Oxidschicht führten. Ein weiterer verschleißreduzierender Effekt könnte darin bestehen, daß der Abrieb in der Spur eine schmierende Wirkung besitzt.

Durch die Amorphisierung der Oberfläche können bestehende Oberflächenrisse, die immer im Material vorhanden sind, siehe Abschnitt 2.1, ausgeheilt werden, dadurch wird die Wahrscheinlichkeit herabgesetzt, daß durch den Reibprozeß Material aus der Oberfläche abgelöst wird. Des weiteren können Druckspannungen in der Oberfläche das Rißwachstum erschweren, indem die zur Rißausbreitung notwendigen Zugspannungen vermindert werden. Allerdings ist zu beachten, daß die höchsten Spannungen in der Oberfläche im Dosisbereich unter der Amorphisierungsschwelle entstehen.

Im folgenden werden weitergehende Untersuchungen vorgestellt, die aufklären sollen, welcher Mechanismus im vorliegenden Fall wirksam ist. In einer zusätzlichen Meßreihe wurde untersucht inwiefern loser (also nicht an der Oberfläche der Probe haftender) Abrieb den Verschleiß

beeinflusst. Dazu wurde nach jeweils 2500 Reibzyklen die Oberfläche gereinigt, um den Abrieb zu beseitigen. Eine Änderung des Verschleißverhaltens wurde nicht beobachtet, so daß das Schmierung durch Abrieb als Ursache für die Verschleißminderung durch die Implantation ausgeschlossen werden kann und im weiteren nicht mehr in Betracht gezogen wird. Eine typische Rasterelektronenmikroskopaufnahme der Verschleißspur einer implantierten Probe (hier GPS-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> implantiert mit 1.5 MeV Cr<sup>+</sup>), bei der Material auf der Oberfläche aufgetragen wird, zeigt Bild 4.2.3.1 (Sekundärelektronenmodus). Man sieht, daß das aufgewachsene Material in einer relativ lockeren porösen Struktur vorliegt. Bei titanimplantierten Proben, bei denen Materialauftrag stattfindet, findet man ein ähnliches Verschleißbild.



*Abbildung 4.2.3.1:  
REM Bild  
(Sekundärelektronen-  
modus) einer typi-  
schen Verschleißspur  
einer chromimplan-  
tierten GPS-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>  
Keramik  
(Implantationsenergie  
1.5 MeV)*

EDX Untersuchungen in den Verschleißspuren zeigen, daß in der Spur ein relativ hoher Anteil an Sauerstoff zu finden ist. Auch dieser Befund gilt sowohl für Chrom- als auch Titanimplantationen. In Abbildung 4.2.3.2 sind EDX Spektren von einer nicht implantierten Probe in der Spur und von einer mit 1 MeV Ti<sup>+</sup> implantierten Probe innerhalb und außerhalb der Verschleißspur gezeigt. Man sieht, daß in der Verschleißspur der implantierten Probe der Sauerstoffgehalt deutlich höher ist als außerhalb der Spur und als in der Verschleißspur der nicht implantierten Probe. Dies deutet auf Oxidbildung in der Verschleißspur hin und ist somit ein Hinweis auf mögliche Festkörperschmierung.

Sieht man sich allerdings den Ausschnitt von Abbildung 4.2.3.1 im Rückstreumodus, bei dem nicht die vom Elektronenstrahl ausgelösten Sekundärelektronen, sondern die von der Probe zurückgestreuten Elektronen zur Bildentstehung detektiert werden, in Abbildung 4.2.3.3 an, so

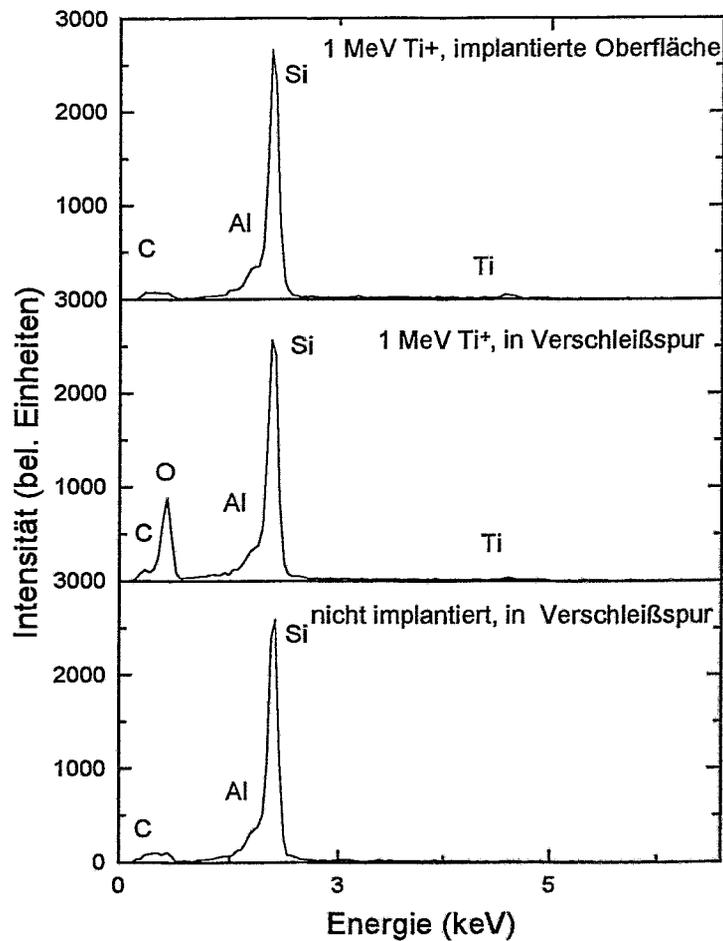
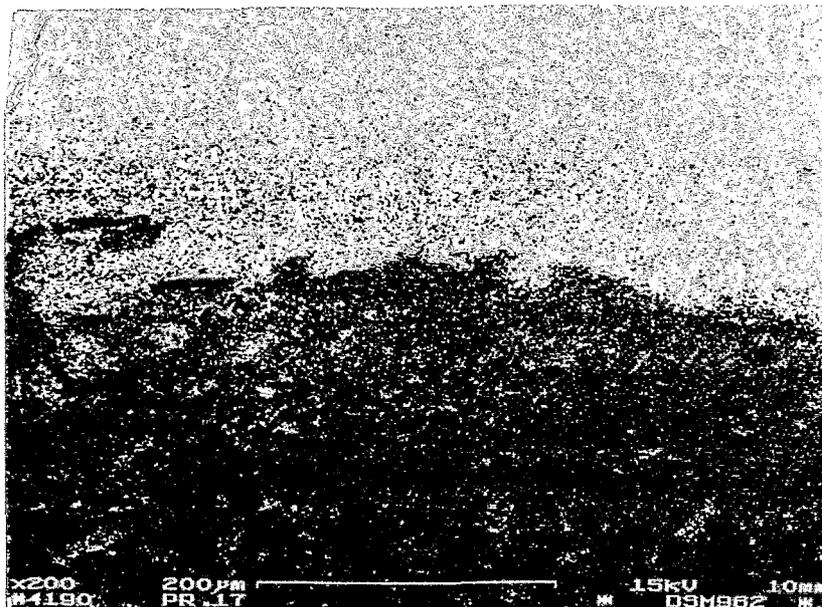


Abbildung 4.2.3.2: EDX-Spektren in der Verschleißspur einer nicht implantierten Probe (unten) und in der Verschleißspur bzw. der implantierten Oberfläche außerhalb der Spur (Mitte bzw. oben) einer mit 1 MeV  $Ti^+$  implantierten Probe ( $HP-Si_3N_4$ ). Der Kohlenstoff stammt von einer aufgedampften C-Schicht, um Aufladungen zu vermeiden



*Abbildung 4.2.3.3: REM Bild eines Ausschnitts aus Abbildung 4.2.3.1 im rückgestreuten Elektronenmodus*

sieht man, daß die porösen Platten in der Spur deutlich dunkler sind, als die Umgebung außerhalb der Spur. Da im Rückstreumodus die Anzahl der rückgestreuten Elektronen mit zunehmender Ordnungszahl der im abgebildeten Bereich vorhandenen Elemente ansteigt (siehe Referenz [85]), müßte bei Vorhandensein von Titanoxiden/-oxynitriden dieser Bereich heller als die Umgebung sein, die im wesentlichen aus Stickstoff und Silizium besteht, die bedeutend niedrigere Ordnungszahlen als Chrom oder Titan besitzen. Dies ist offensichtlich nicht der Fall.

Weitere Widersprüche zur Modellvorstellung der Festkörperschmierung ergeben sich aus folgenden Überlegungen:

1. Bei Vorhandensein eines schmierenden Films zwischen Kugel und Probenoberfläche sollte auch der Abrieb der Kugel verringert werden. Man findet (siehe 4.2.2) gerade das Gegenteil.
2. Ein schmierender Film sollte auch den Reibkoeffizienten positiv beeinflussen, der umgekehrte Effekt wird beobachtet.
3. Man würde erwarten, daß der positive Verschleißeffekt bei einer hohen Chrom- oder Titankonzentration nahe der Oberfläche am deutlichsten hervortritt, da in diesem Fall am wirksamsten Oxide gebildet werden können. Daher sollte man bei kleinen Implantationsenergien (damit entsprechend oberflächennahes Profil) ein besseres Verschleißverhalten erwarten, als bei

Energien im MeV-Bereich. Die beobachtete Energieabhängigkeit des Verschleißes ist bei kleinen Lasten aber nur gering. Bei höheren Lasten führen MeV Implantationen zu einer effektiveren Verschleißreduzierung.

4. Bei längerer Versuchsdauer müßte ebenfalls eine niedrige Implantationsenergie sich stärker verschleißmindernd auswirken. Man findet aber ein besseres Verschleißverhalten bei hohen Implantationsenergien.

Bei den titanimplantierten GPS Proben wurde versucht, durch zusätzliche Behandlungen die Oxidbildung zu fördern und eine Senkung des Reibwertes zu erzielen. Zum einen wurde zusätzlich Sauerstoff implantiert, da im Material selbst nur 3 at.% vorhanden sind. Bei einer anderen Probenserie wurde nach der Implantation eine 6-stündige Wärmebehandlung bei 600°C durchgeführt, ebenfalls um die Oxidbildung zu unterstützen. Beide Maßnahmen ergaben keinen Einfluß auf den Reibkoeffizienten.

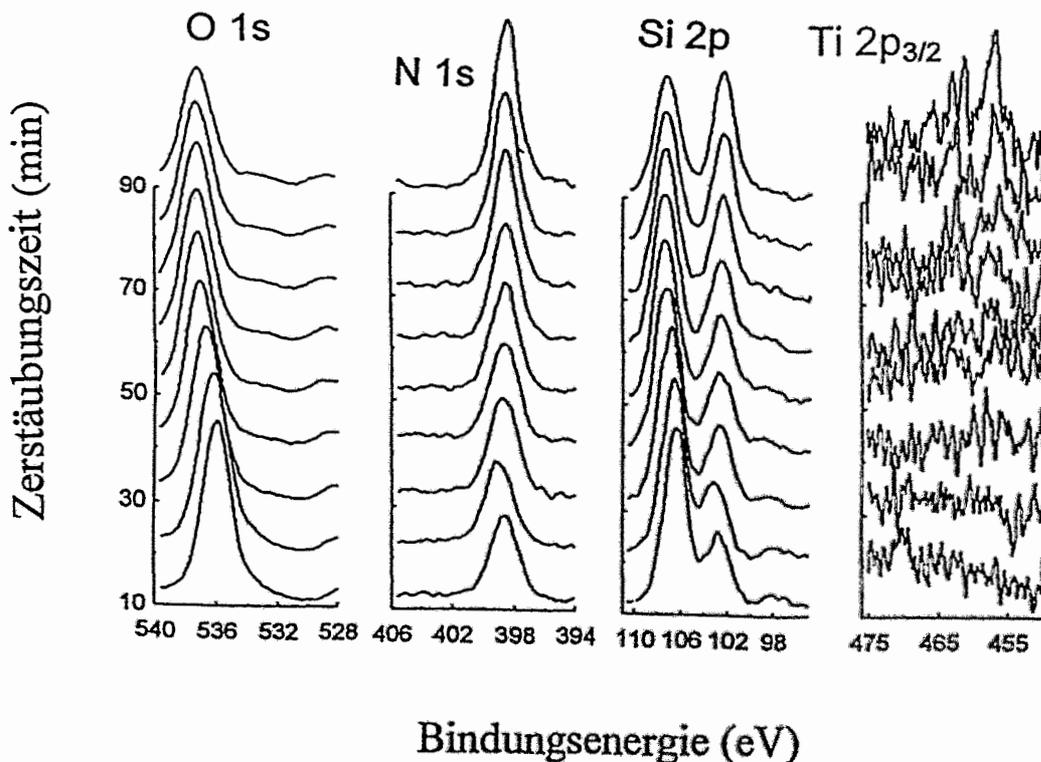


Abbildung 4.2.3.4: XPS-Spektren in der Verschleißspur einer mit 1 MeV Ti<sup>+</sup> implantierten GPS-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Probe nach verschiedenen Zerstäubungszeiten

Um den Widerspruch zwischen dem mittels EDX beobachteten erhöhten Sauerstoffgehalt in den Verschleißspuren und den angeführten Argumenten, die gegen Festkörperschmierung als Ursache der beobachteten Verschleißreduzierung sprechen, zu klären, wurden ex-situ röntgenangeregte Photoelektronenspektroskopiemessungen in den Verschleißspuren der titanimplantierten Proben vorgenommen. In Abbildung 4.2.3.4 sind XPS Spektren der O 1s, N 1s, Si 2p und Ti 2p<sub>3/2</sub> Elektronenbindungs Zustände dargestellt, die in der Verschleißspur einer mit 1 MeV Ti<sup>+</sup> implantierten Probe nach verschiedenen Zerstäubungszeiten aufgenommen wurden. Die längste Zerstäubungszeit entspricht einer Tiefe von ca. 270 nm.

Die Si 2p Linie hat zwei Komponenten, die an der Oberfläche bei 107 eV und 103 eV liegen. Die Energiedifferenz zwischen der höherenergetischen Komponente der Si 2p Linie und der O 1s Linie beträgt 429 eV. In Photoemissionsmessungen an Siliziumoxidfilmen wurde von Bell und Ley [86] dieselbe Energiedifferenz für stöchiometrisches SiO<sub>2</sub> gemessen. Vergleicht man die absoluten Bindungsenergien der Si 2p und O 1s Bindungszustände mit den Literaturwerten, so stellt man eine Verschiebung von 3 eV fest. Die Energiedifferenz zwischen dem niederenergetischen Teil der Si 2p Linie und der N 1s Linie beträgt 296 eV. Dieser Wert entspricht den Messungen von Kärcher et al. [80] an amorphen Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Filmen. Die Absolutwerte der Bindungsenergien von Si 2p und N 1s differieren um 0.5 eV von denen in Referenz [80]. Anhand dieser Energiedifferenzen kann die hochenergetische Komponente der Si 2p Linie stöchiometrischem SiO<sub>2</sub> zugeordnet werden, der niederenergetische Anteil entspricht Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Die Abweichungen in den absoluten Bindungsenergien sind durch Aufladungseffekte zu erklären. Die höhere Energieverschiebung des Oxids im Vergleich zum Nitrid erklärt sich durch die größere Bandlücke des Oxids (9.5 eV für das Oxid gegenüber 5 eV für das Nitrid [87]). Zusätzlich ist zu beachten, daß das Nitrid in einer relativ homogenen, amorphen Schicht vorliegt, während das Oxid einen porösen Film bildet. Dies beeinflusst ebenfalls den Potentialabfall über der Probe. Zu größeren Tiefen hin steigt die Intensität des niederenergetischen Anteils der Si 2p Linie an, während die hochenergetische Komponente abnimmt. In gleicher Weise steigt die Intensität der N 1s Linie an, während die der O 1s Linie kleiner wird. Titan ist an der Oberfläche nur in geringer Menge vorhanden und nimmt erst langsam mit zunehmender Tiefe zu.

Damit ergibt sich folgendes Bild: An der Oberfläche liegt vorwiegend stöchiometrisches SiO<sub>2</sub> vor, dessen Anteil mit zunehmender Tiefe abnimmt. Der Anteil von Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> an der Oberfläche ist relativ gering, nimmt aber mit zunehmender Tiefe zu. Dieses Verhalten ist typisch für den Bereich in der Verschleißspur, außerhalb der Spur dominiert Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, wie Abbildung 4.2.3.5 zeigt. Hier wurden Spektren an mehreren Stellen entlang einer Linie senkrecht zur Verschleißspur aufgenommen und daraus die Elementzusammensetzung an diesen Stellen bestimmt. Die Ver-

schleißspur befindet sich in der Mitte des Diagramms. Die Spektren wurden nach einer Zerstäubungszeit von 90 Minuten aufgenommen, das entspricht einem Materialabtrag von ca. 270 nm. Der Stickstoffgehalt im Bereich der Verschleißspur ist deutlich geringer als außerhalb, während der Sauerstoffgehalt stark ansteigt. An allen Stellen wird nur sehr wenig Titan nachgewiesen. Der Sauerstoff außerhalb der Verschleißspur stammt aus der Binderphase. Damit ist das  $\text{SiO}_2$  in der Spur offensichtlich ein Reaktionsprodukt des Verschleißprozesses.

Analoge Resultate erhält man für niedrigere Implantationsenergien. Abbildung 4.2.3.6 zeigt XPS Spektren einer mit 150 keV  $\text{Ti}^+$  implantierten GPS- $\text{Si}_3\text{N}_4$  Keramik, die an mehreren Stellen entlang einer Linie senkrecht zur Verschleißspur aufgenommen wurden. Die Spektren wurden nach 10 Minuten Zerstäubungszeit aufgenommen, dies entspricht einer Tiefe von ca. 30 nm. Die Energiedifferenz zwischen den O 1s und Si 2p Linien entspricht der die dem  $\text{SiO}_2$  zugeordneten Linien in Abbildung 4.2.3.4. Das Konzentrationsverhältnis zwischen Sauerstoff und Silizium deutet ebenfalls auf stoichiometrisches  $\text{SiO}_2$  hin. Auf der anderen Seite ist sowohl der Stickstoff als auch der Titananteil im Bereich der Verschleißspur deutlich geringer im Vergleich zu Bereichen außerhalb der Reibspur.

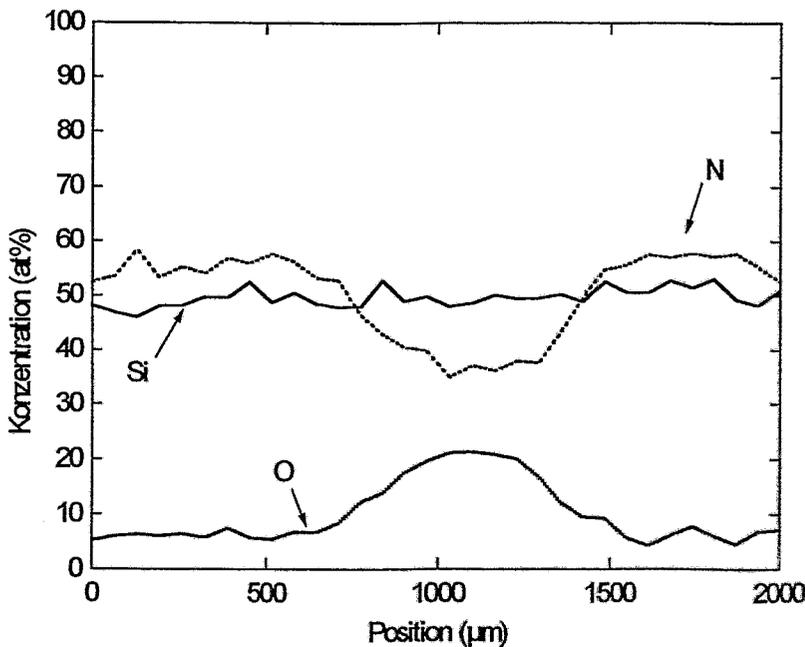


Abbildung 4.2.3.5:  
Element-  
zusammensetzung  
entlang einer Linie  
senkrecht zu der Ver-  
schleißspur

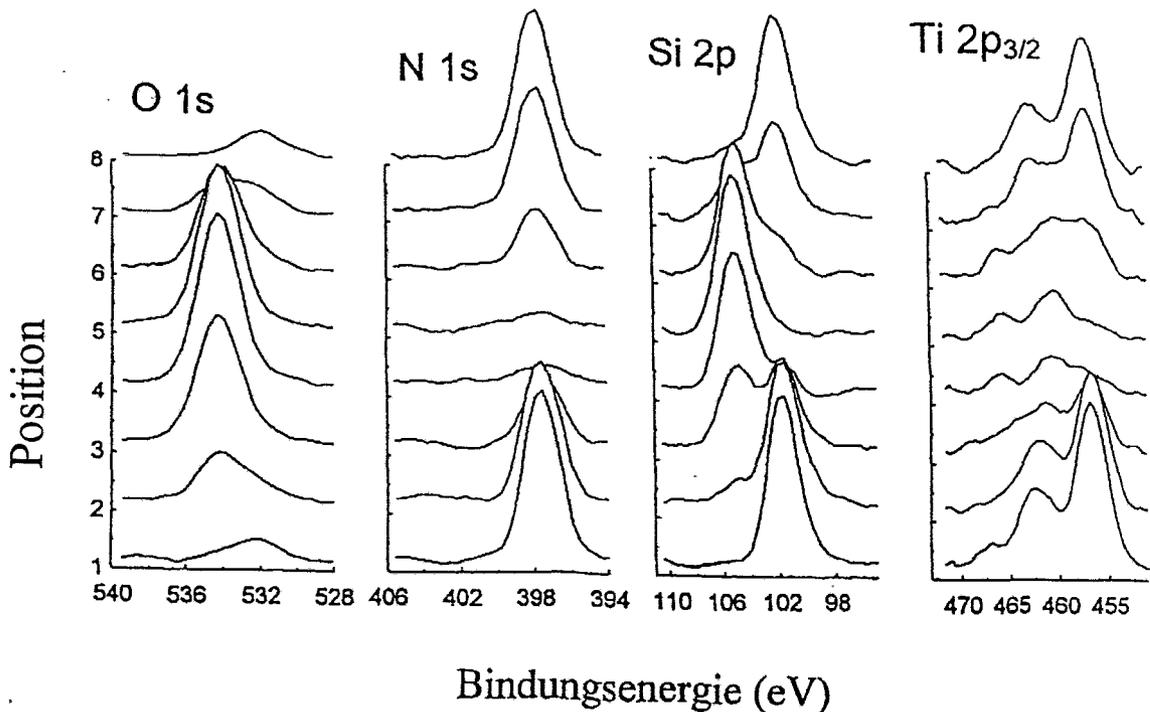


Abbildung 4.2.3.6: XPS Spektren an verschiedenen Punkten entlang einer Linie senkrecht zur Verschleißspur auf einer mit 150 keV  $Ti^+$  implantierten GPS- $Si_3N_4$  Keramik

Aus den Resultaten der XPS Untersuchungen läßt sich folgende Modellvorstellung für den Verschleißvorgang ableiten: In der Anfangsphase des Tests wird Material von der Kugel abgetragen und haftet auf der Oberfläche. Diese bei der nicht implantierten Probe nicht auftretende Haftung kann zum einen auf durch die Implantation aus dem Material ausgetretene Binderphase (siehe Abschnitt 4.1.1) zurückgeführt werden. Andererseits können auch andere ionenstrahlinduzierte Effekte die Adhäsion zwischen Kugel und Probenoberfläche erhöhen. So fanden Bull und Page [59] eine erhöhte Adhäsion bei ionenimplantiertem Saphir, die zu einer deutlichen Erhöhung des Reibkoeffizienten führte. Sie erklärten diesen Effekt mit dem Entfernen von schmierenden Oberflächenadsorbaten durch die Ionenimplantation. Das auf der Probenoberfläche haftende Material wird durch die erhöhte Temperatur beim Reibprozeß oxidiert, deshalb findet man im XPS einen überwiegenden Anteil an Siliziumoxid im Vergleich zu Siliziumnitrid. Daß es während des Reibprozesses tatsächlich zur Korrosion kommt, zeigt die EDX Analyse des Abriebs. Es wird im wesentlichen Siliziumoxid gefunden, dies gilt sowohl für die implantierte wie für die nicht implantierte Scheibe. Da schmierend wirkende Titan- oder Chromoxide zwar vorhanden sind, sich aber unter dieser Schicht befinden, somit überhaupt nicht am direkten Interface Kugel/Probenoberfläche wirken können, haben sie keinen positiven

Einfluß auf den Reibkoeffizienten. Die Verschleißreduktion kann also mit Festkörperschmierung nicht erklärt werden. Auf der anderen Seite kann die aufgewachsene Siliziumoxidschicht einen gewissen Schutz der Oberfläche darstellen, im Sinne einer sich ständig reproduzierenden Opferschicht.

Der entscheidende Effekt für die Verschleißreduktion ist die Amorphisierung der oberflächennahen Bereiche und das damit zusammenhängende Fließen der Binderphase. Beide Effekte können zu einem regelrechten Ausheilen von Oberflächenrissen führen (siehe Abschnitt 2.3.1). Die beobachtete Energieabhängigkeit des Verschleißes bei stärkerer Beanspruchung des Materials beim Verschleißtest kann so erklärt werden: Die Haftung der Siliziumoxidschicht ist relativ klein, so daß bei höher werdenden Tangentialkräften durch höhere Last die Schicht nicht mehr auf dem Substrat hält, es tritt wieder Verschleiß der Oberfläche auf. Hier zeigen dann höhere Ionenenergien und damit größere modifizierte Schichtdicken Vorteile, weil tiefere und größere Oberflächenrisse beeinflusst werden können. Bei höheren Lasten wirkt sich auch die erhöhte Oberflächenhärte (siehe 4.2.1) positiv aus. Die Erhöhung des Verschleißes bei niedrigen Implantationsenergien (nicht vergrabene, amorphe Schichten) könnte damit erklärt werden, daß bei höheren Lasten ein neuer Verschleißmechanismus wirkt, der darin besteht, daß die durch die Strahlenschäden vorgeschädigten Siliziumnitrid-Körner abgebaut werden. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß nach Temperversuchen (Abschnitt 4.4) bei niedrigen Implantationsenergien ebenfalls erhöhter Verschleiß (im Vergleich zum nicht modifizierten Material) auftritt.

Bedeutsam für das Verschleißverhalten ist der Spannungszustand der Oberfläche. So können Druckspannungen in der Oberfläche zur Entschärfung von Rissen beitragen, da die Zugspannungen, die für das Rißwachstum verantwortlich sind, geschwächt werden. Um Aufschluß über den Spannungszustand der Keramikoberfläche zu erhalten, wurde versucht, die Spannungen in der Oberfläche röntgenographisch mit dem sogenannten  $\sin^2\psi$ -Verfahren zu bestimmen. Dieses Verfahren ist in Referenz [88] beschrieben. Dabei wurde bei der nicht implantierten Keramik eine Druckspannung von 80 MPa in der Oberfläche festgestellt. Spannungen dieser Größenordnung sind typisch für Siliziumnitrid-Keramik und entstehen durch die Oberflächenbearbeitung des Materials nach dem Sintern. Bei den implantierten Proben ergaben die Röntgenuntersuchungen aber keinen definitiven Aufschluß über eventuelle Spannungen. Daher wurden Bruchzähigkeitsuntersuchungen durchgeführt, um Aussagen über den Spannungszustand in der Oberfläche zu erhalten.

Gleichung 3.7.1 zur Bestimmung der Bruchzähigkeit aus den Rißlängen an den Ecken eines Indentereindrucks gilt für spannungsfreie Oberflächen. Sind kompressive Spannungen in der Oberfläche vorhanden, wird eine größere Bruchzähigkeit gemessen, da die Rißausbreitung durch die Spannungen gehemmt wird. Marshall und Lawn [77] geben folgende Zusammenhänge zwischen Oberflächenspannung  $\sigma$ , der Bruchzähigkeit des spannungsfreien Materials  $K_{IC}$  und der durch die Spannung erhöhte Bruchzähigkeit  $K'_{IC}$  an:

$$K'_{IC} = K_{IC} + \psi \cdot \sigma \cdot c^{1/2} \quad (4.2.3.1)$$

bzw.

$$K'_{IC} = K_{IC} + 2 \cdot \Psi \cdot \sigma \cdot d^{1/2} \quad (4.2.3.2),$$

mit  $\psi=2/\pi^{1/2}$  (für Vickersindenter). Dabei bedeutet  $c$  die gemessene Rißlänge und  $d$  die Dicke des mit Spannungen behafteten Oberflächenbereichs. Gleichung 4.2.3.1 gilt für den Fall, daß die Spannungen über den verspannten Tiefenbereich gleichmäßig verteilt sind, Gleichung 4.2.3.2 ist anwendbar für  $c \gg d$ .

In Abbildung 4.2.3.7 ist die Bruchzähigkeit des chromimplantierten GPS-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in Abhängigkeit von der Implantationsenergie dargestellt. Man sieht, daß die Bruchzähigkeit der implantierten Proben kleiner ist, als im nicht implantierten Fall. Beim Vergleich von nicht implantiertem und implantiertem Material muß allerdings beachtet werden, daß beim nicht implantierten Material die Risse entlang der Korngrenzen verlaufen, während bei der implantierten Keramik, wo in diesem Sinne keine Korngrenzen existieren, geradlinige Risse auftreten [49]. Da in beiden Fällen die 'projizierte Rißlänge' gemessen wird, die im nicht implantierten Fall kleiner als die wahre Rißlänge ist, wird für das nicht implantierte Material eine scheinbar höhere Bruchzähigkeit gemessen. Auf der anderen Seite ist davon auszugehen, daß die Bruchzähigkeiten von kristallinem und amorphem Siliziumnitrid ohne Spannungen nicht gleich sind. Damit sind absolute Angaben über den Spannungszustand der implantierten Proben schwierig. Die Abhängigkeit der Bruchzähigkeit von der Implantationsenergie läßt sich wie folgt erklären: Von 400 keV auf 1 MeV nimmt die Bruchzähigkeit weiter ab. Dies kann dadurch erklärt werden, daß die Dicke der amorphen Schicht zunimmt. Der leichte Anstieg der Bruchzähigkeit bei 2 MeV Implantationsenergie läßt sich dann in diesem Bild dadurch erklären, daß der Spannungsabbau, der durch das Anschwellen der Oberfläche beim Übergang zur Amorphisierung entsteht, bei vergrabenen

amorphen Schichten durch die kristalline Deckschicht behindert wird und so die Spannungen nicht vollständig relaxieren können. Diese im Vergleich zu niedrigeren Implantationsenergien höheren Spannungen könnten eine weitere Erklärung für das bessere Verschleißverhalten bei höheren Lasten sein.

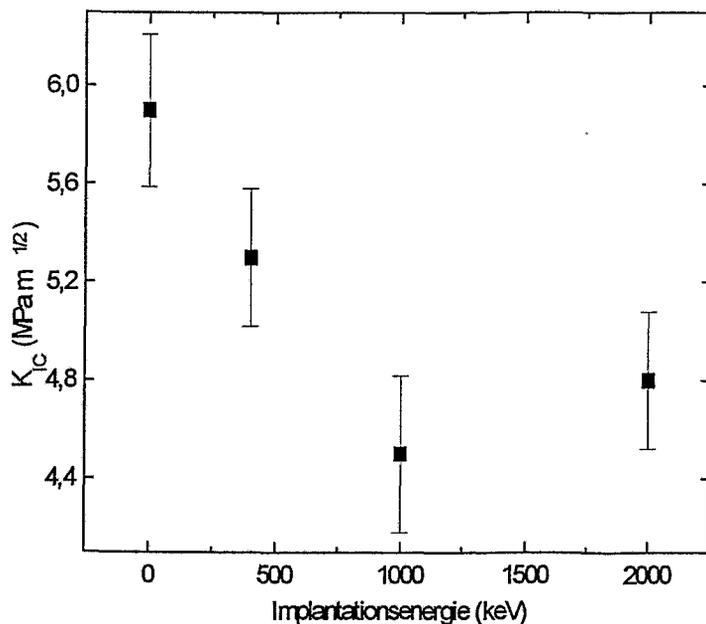


Abbildung 4.2.3.7:  
Bruchzähigkeit in Abhängigkeit von der Implantationsenergie für chromimplantiertes GPS- $Si_3N_4$

### 4.3 Änderung der Phasenzusammensetzung der implantierten Schicht durch Temperaturbehandlung

Die Struktur der implantierten Bereiche ist metastabil. Durch entsprechende Wärmebehandlung können Strahlenschäden ausheilen und amorphe Schichten rekristallisieren. Des Weiteren kann es zur Bildung neuer Phasen auch unter Einbeziehung der implantierten Ionen kommen. Da  $Si_3N_4$ -Keramik gerade als Hochtemperaturwerkstoff interessant ist, ist die Frage wichtig, inwieweit die bei Raumtemperatur erzielten Verbesserungen der mechanischen und tribologischen Eigenschaften auch nach einer Wärmebehandlung bei Temperaturen, die im interessanten Einsatzgebiet der Keramik liegt, erhalten bleiben bzw. ob durch eine geeignete Rekristallisation der amorphen Oberflächenbereiche noch bessere Eigenschaften erzielt werden können. Des Weiteren wurde die Frage untersucht, inwieweit das Hochtemperaturkorrosionsverhalten durch

die Implantation beeinflusst wird. Dies ist ebenfalls für Hochtemperaturanwendungen relevant, weil die Korrosion der Keramik die Materialeigenschaften verschlechtern kann.

Das Temperaturverhalten der implantierten Proben wurde unter Argonatmosphäre und für ausgewählte Proben auch unter Luft untersucht. Die vorgestellten Ergebnisse beziehen sich auf GPS-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Bei einer chromimplantierten Probe wurde zuerst eine Temperung bei 800°C durchgeführt, um zu sehen, in welchem Temperaturbereich die Rekristallisation der amorphen Oberflächenbereiche einsetzt. Bei 1000°C wurden zwei Probenserien untersucht. Es wurde je eine Versuchsreihe mit Titan- und Chromimplantationen betrachtet, um Unterschiede durch die implantierte Ionensorte zu untersuchen. Für chromimplantierte Keramik wurde eine weitere Serie bei 1200°C getempert, um insbesondere Korrosionseffekte zu studieren.

### 4.3.1 Temperung bei 800 und 1000°C

Abbildung 4.3.1.1 zeigt Röntgenbeugungsdiagramme einer GPS-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Keramik, die mit 1 MeV Cr<sup>+</sup> implantiert wurde, nach verschiedenen Temperaturbehandlungen. Im Diagramm der Probe ohne Temperung lassen sich alle Bragg-Reflexe der  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Phase zuordnen. Ein deutlicher breiter Untergrund von a) amorphen Teilen der Binderphase und b) von durch die Implantation amorphisierten Bereichen ist zu erkennen.

Nach dem ersten Tempersschritt von 800°C für 6h ist kaum ein Unterschied festzustellen. Nach Temperung bei 1000°C für 6 Stunden zeigen sich zusätzliche Reflexe und Schultern an schon vorhandenen Reflexen, die in Abbildung 4.3.1.1 mit  $\alpha$  gekennzeichnet sind. Eine Indizierung dieser Reflexe ist mit der  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Phase möglich. Allerdings zeigen die mit PeakFit bestimmten Intensitäten der zusätzlichen Reflexe deutliche Abweichungen von den theoretischen Werten für die Intensitätsverhältnisse bei polykristallinem  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Dies deutet auf eine Textur infolge der Rekristallisation hin. Es sei darauf hingewiesen, daß es mehrere andere Phasen im System Y-Al-Si-O-N gibt, die ähnliche Reflexlagen wie  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> haben. Ohne die Annahme von Texturen ist aber auch mit diesen Phasen keine befriedigende Interpretation möglich, außerdem werden in diesem Fall immer mehrere dieser Phasen für eine möglichst vollständige Interpretation der Röntgenspektren benötigt. Somit erscheint die Indizierung mit  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> als sinnvollste Erklärung, für die zusätzlich spricht, daß die  $\alpha$ -Phase unter ca. 1500 °C (siehe 2.1) die thermodynamisch stabile Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Phase ist, die sich demzufolge bei der Rekristallisation der

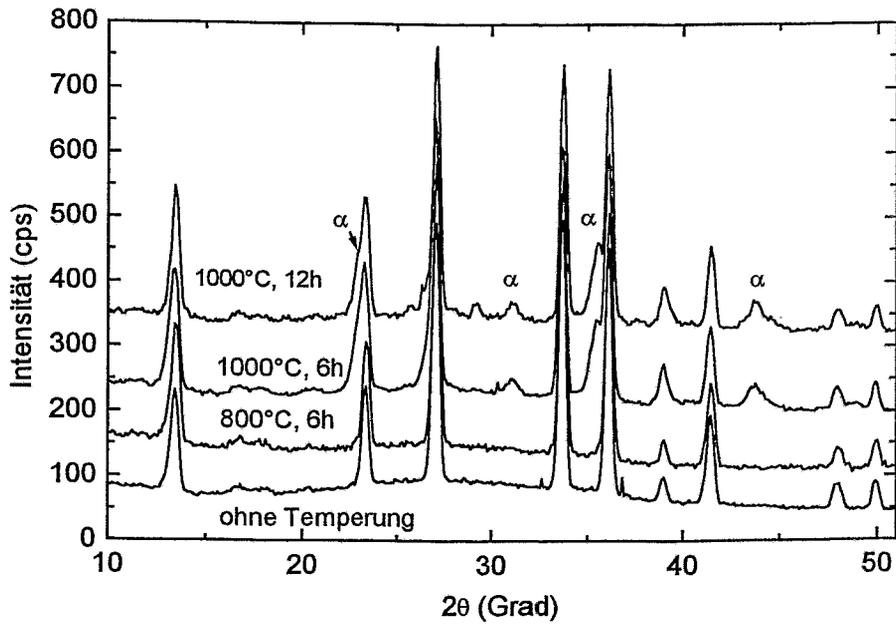


Abbildung 4.3.1.1: Röntgenbeugungsdiagramme einer mit 1 MeV  $\text{Cr}^+$  implantierten GPS- $\text{Si}_3\text{N}_4$  Keramik nach verschiedenen Tempereschritten ( $\alpha = \alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ )

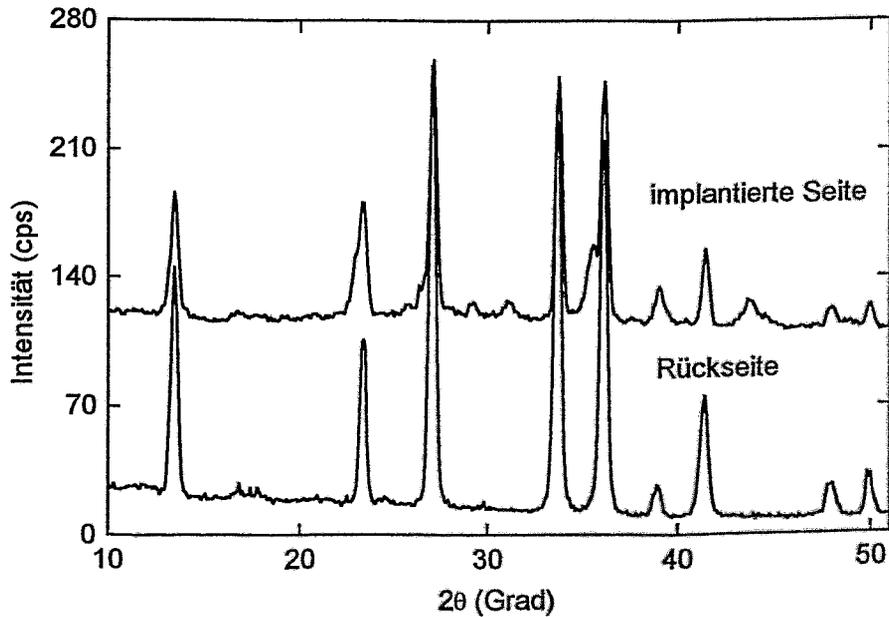


Abbildung 4.3.1.2: Beugungsdiagramme von Vor- und Rückseite der implantierten Probe aus Abbildung 4.3.1.1 nach 12 h Temperung bei 1000°C

amorphen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Körner bei den hier betrachteten Temperaturen bilden sollte. Des weiteren zeigt der Vergleich der Diagramme von Vor- und Rückseite der Probe (siehe Abbildung 4.3.1.2), daß die zusätzlichen deutlichen Reflexe nur auf der implantierten Seite entstehen. In Andeutungen sind auf der Rückseite Reflexe zu erkennen, die auf  $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  und Kristobalit ( $\text{SiO}_2$ ) hindeuten (vergleiche Abbildung 4.3.1.3). Phasenbildung durch Rekristallisation oder andere Reaktionen der amorphen Binderphase spielt also eine relativ geringe Rolle und kann zur Erklärung der mit  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  indizierten Reflexe ausgeschlossen werden. Nach der Erhöhung der Temperzeit bei  $1000^\circ\text{C}$  auf 12 Stunden erkennt man eine etwas bessere Trennung der  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  Reflexe vom  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Dies ist mit dem Wachsen der  $\alpha$ -Kristallite bei weiterer Temperung zu erklären. Der zusätzlich auftretende Reflex bei  $28.6^\circ$  deutet wiederum auf einen geringen Anteil von  $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  hin. Bei anderen Implantationsenergien ändern sich die Spektren nicht grundlegend, lediglich der Anteil der  $\alpha$ -Phase nimmt mit höherer Implantationsenergie zu. Dies ist nicht verwunderlich, da ja bei höherer Energie größere Bereiche der Proben amorphisiert werden (vgl. Abschnitt 4.1.2).

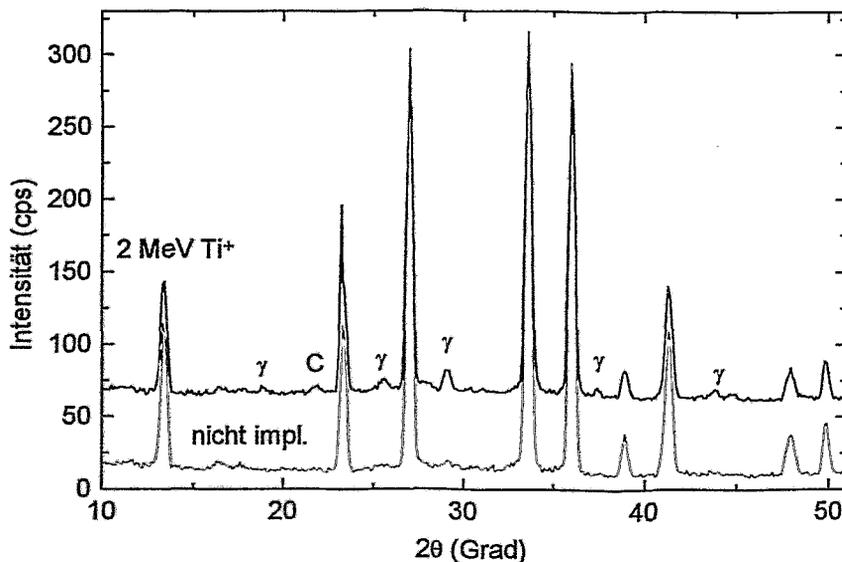


Abbildung 4.3.1.3: Beugungsdiagramme nach Temperung bei  $1000^\circ\text{C}$  (12h) für eine titanimplantierte (2 MeV) GPS- $\text{Si}_3\text{N}_4$  Keramik und das nicht implantierte Material

Im Vergleich zur Chromimplantation zeigt Abbildung 4.3.1.3 Beugungsdiagramme von titanimplantiertem GPS- $\text{Si}_3\text{N}_4$  (Energie 2 MeV) sowie von dem nicht implantierten Material

(unten) nach Temperung bei 1000°C für 12 Stunden, ebenfalls unter Argonatmosphäre. Es werden etwas andere Zusatzreflexe als im Fall der Chromimplantation gemessen. Die sinnvollste Indizierung erfolgt mit  $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ( $\gamma$  in Abbildung 4.3.1.3) und Cristobalit ( $\text{SiO}_2$ , C in der Abbildung). Andeutungen der Reflexe dieser Phase sind auch beim nicht implantierten Material zu erkennen, daher wurden Titanverbindungen bei der Interpretation der Diagramme nicht berücksichtigt. Die Bildung der  $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -Phase zeigt eine schwache Abhängigkeit von der Implantationsenergie. Die Anteile der Fremdphasen variieren um nicht mehr als 15% von 150 keV bis zu 2 MeV Implantationsenergie. Die Bildung von  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  wird nicht beobachtet.

### 4.3.2 Temperung bei 1200°C, Einfluß der Implantation auf das Korrosionsverhalten

Die Wahl der Ausheiltemperaturen 800 und 1000 °C beruhte auf der Tatsache, daß in diesem Temperaturbereich nur relativ geringe Korrosion des nicht implantierten Materials auftritt, siehe [89]. In Abschnitt 4.3.1 zeigten erwartungsgemäß die nicht implantierten und die chromimplantierten Proben nur Ansätze zur Oxidbildung. Im Gegensatz dazu wiesen die titanimplantierten Proben nach Temperung bei 1000°C über 12 Stunden eine relativ deutliche Oxidbildung auf. Daher werden in diesem Abschnitt nur Chromimplantationen bezüglich einer Verbesserung des Korrosionsverhaltens betrachtet. Die Temperaturbehandlung erfolgte zunächst unter Argon. Eine Korrosion des Materials ist auch unter Argonatmosphäre möglich a) wegen Verunreinigung des Schutzgases und b) dem Sauerstoffgehalt der Binderphase. Zusätzliche Proben wurden zum Vergleich auch unter Luft getempert.

Abbildung 4.3.2.1 zeigt Röntgendiffraktogramme von chromimplantiertem GPS- $\text{Si}_3\text{N}_4$  mit den angegebenen Implantationsenergien nach 3-stündiger Temperung bei 1200°C unter Argonatmosphäre. Es zeigen sich in Abhängigkeit von der Implantationsenergie unterschiedliche neue Reflexe. Im nicht implantierten Fall lassen sich die zusätzlichen Reflexe am besten mit Cristobalit (indiziert als C) und Keiviit (eine weitere  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  Modifikation, indiziert als K) interpretieren. Ein Anteil von  $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  kann nicht ausgeschlossen werden, da diese Verbindung ähnliche Reflexlagen wie Keiviit aufweist. Bei 200 und 400 keV Implantationsenergie reduziert sich der Anteil von Cristobalit. Keiviit scheint mit einer anderen Textur vorzuliegen. Bei 1 und 2 MeV werden nur noch Reste von Cristobalit und Keiviit gefunden, als deutlichste neue Phase findet man  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ .

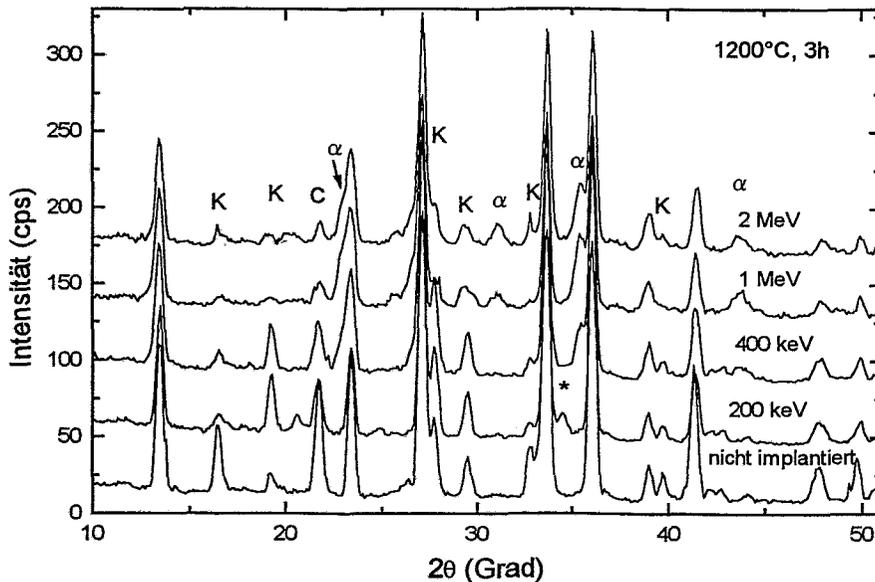


Abbildung 4.3.2.1: Röntgenspektren von chromimplantiertem GPS- $\text{Si}_3\text{N}_4$  nach Temperung bei  $1200^\circ\text{C}$  für 3 h ( $K = \text{Keiviit}$ ,  $C = \text{Cristobalit}$ ,  $\alpha = \alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ )

Die Unterdrückung der Bildung von Keiviit kann zusätzlich durch Rasterelektronenmikroskopaufnahmen belegt werden. In Abbildung 4.3.2.2 ist die Oberfläche der nicht implantierten Probe nach der Temperung dargestellt. Auffälligstes Merkmal sind die nadelförmigen, hellen Körner in der Oberfläche, die in eine deutlich dunklere Matrix eingebettet sind. Die EDX Untersuchung der Elementzusammensetzung zeigt, daß Sauerstoff in der gesamten Oberfläche vorliegt. Die hellen Körner zeigen einen deutlich höheren Yttriumanteil als die Umgebung. Dieser relativ hohe Yttriumgehalt deutet darauf hin, daß diese Körner dem Keiviit zuzuordnen sind. Die Oberfläche der mit 2 MeV implantierten Probe zeigt ein völlig anderes Bild (Abbildung 4.3.2.3). Es sind keine Nadeln vorhanden. Die Oberfläche besteht aus hellen und dunklen Bereichen, wobei sich zeigt, daß die dunklen Bereiche keinen Sauerstoff enthalten. Dies rechtfertigt zusätzlich die Zuordnung der in Abbildung 4.3.2.1 mit  $\alpha$  bezeichneten Reflexe zur  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  Phase, da andere mögliche Verbindungen zur Deutung dieser Reflexe Sauerstoff enthalten. Die hellen Bereiche sind sauerstoffhaltig, allerdings in geringerem Maß als die Oberfläche der nicht implantierten Probe.

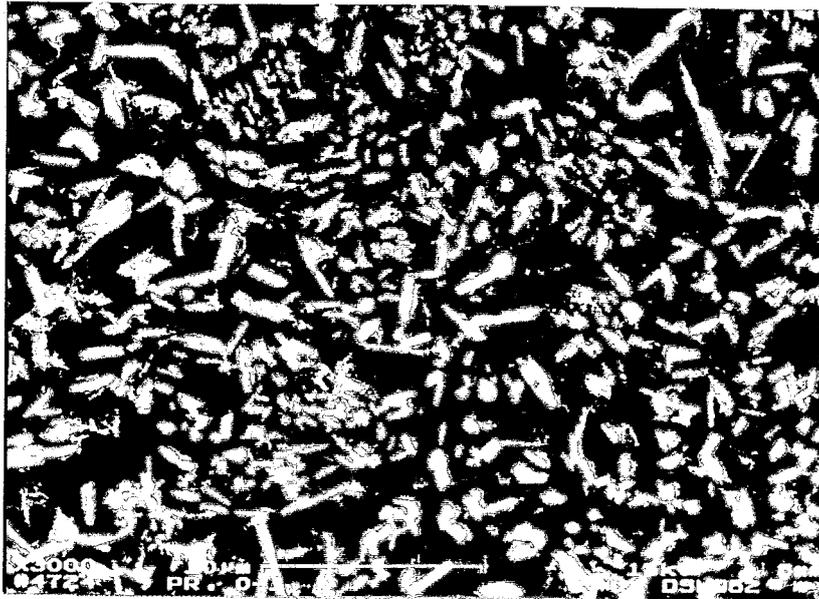


Abbildung 4.3.2.2: Oberfläche des nicht implantierten GPS-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nach Temperung bei 1200°C

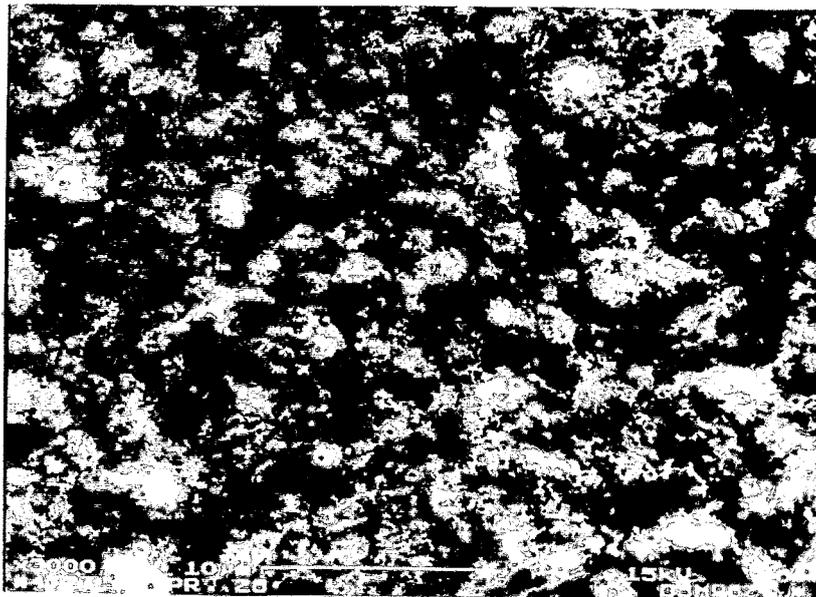


Abbildung 4.3.2.3: Oberfläche der mit 2 MeV Cr<sup>+</sup> implantierten Keramik nach Temperung bei 1200°C

Zusätzlich wurde geprüft, inwieweit Chromverbindungen auftreten. Ein großes Problem besteht dabei darin, daß mögliche Chromphasen wie z.B.  $\text{CrSi}_2$  ähnliche Reflexlagen wie  $\text{Si}_3\text{N}_4$  besitzen. So werden die charakteristischen Reflexe dieser Phasen von dem dominant vorhandenen  $\text{Si}_3\text{N}_4$  verdeckt, so daß keine definitive Aussage zu Chromverbindungen gemacht werden kann. Eine Ausnahme bildet der zusätzliche Reflex bei  $34.6^\circ$  (mit \* in der Abbildung gekennzeichnet) im Beugungsdiagramm für 200 keV Implantationsenergie in Abbildung 4.3.2.1. Dieser könnte  $\text{YCrO}_3$  zugeordnet werden. Diese Phase hat nur wenige Bragg-Reflexe und die Hauptreflexe entsprechen den schwachen Satelliten rechts und links vom  $34^\circ$  Reflex des  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Diese Interpretation wird durch RBS Messungen unterstützt. In Abbildung 4.3.2.4 und 4.3.2.5 sind RBS Spektren der mit 200 keV implantierten Probe vor und nach der Temperung zu sehen. Der ungetemperte Zustand zeigt das erwartete vergrabene Chromprofil. Nach der Temperung zeigt sich eine deutliche Anreicherung von Chrom und Yttrium an der Oberfläche. Derselbe Effekt wurde ebenfalls von Noda et al. [64] beobachtet.

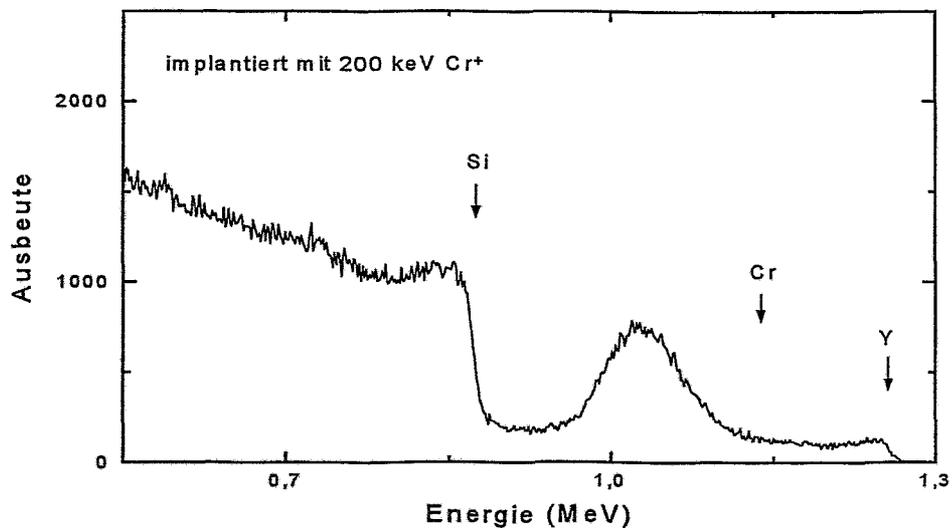


Abbildung 4.3.2.4: RBS Spektrum einer mit 200 keV  $\text{Cr}^+$  implantierten Keramik

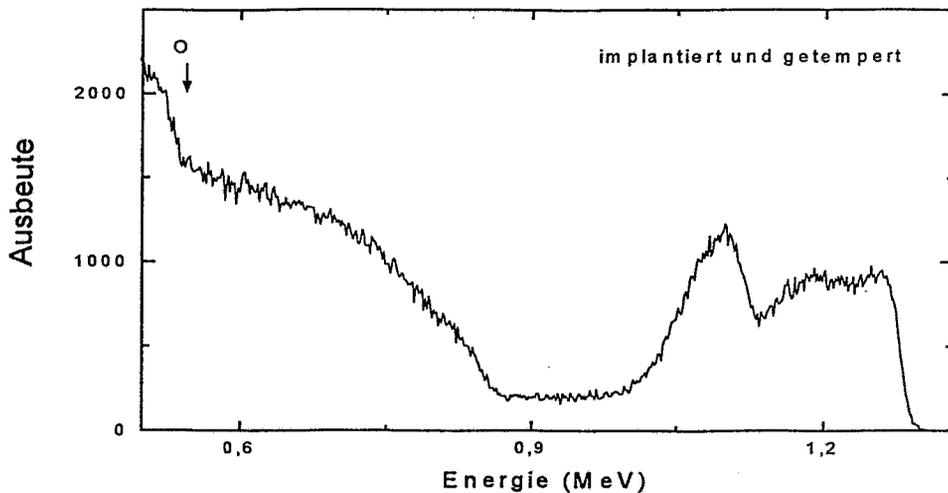


Abbildung 4.3.2.5: RBS Spektrum der Keramik aus Abbildung 4.3.2.2 nach Temperung bei 1200°C für drei Stunden

Keiviit und Cristobalit sind typische Korrosionsprodukte von Siliziumnitridkeramik mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3$  als Zusätzen [89,90]. Die verminderte Intensität der diesen Phasen zugeordneten Reflexe durch Cr-Implantation mit MeV Energien deutet auf eine Hemmung der Korrosion des Materials durch die Implantation hin. Um zu überprüfen, inwieweit dieser Korrosionsschutz auch bei einer Temperaturbehandlung unter Luft gegeben ist, wurden sowohl eine nicht implantierte und eine mit 2 MeV  $\text{Cr}^+$  implantierte Probe 3 Stunden bei 1200°C in Laborluft getempert. Hierbei ergab sich, daß dieselbe Phasenbildung wie unter Argon zu beobachten ist. Die nicht implantierte Probe zeigt deutliche Anteile von Cristobalit und Keiviit. Bei der implantierten Probe wird die Bildung von Cristobalit relativ stark unterdrückt, während der Anteil von Keiviit leicht reduziert ist.

### 4.3.3 Diskussion der Ergebnisse

In diesem Abschnitt wird zunächst das Rekristallisationsverhalten der amorphen Bereiche, also einmal der amorphen Bereiche der Binderphase und der durch die Implantation amorphisierten Oberflächenbereiche, diskutiert. Anschließend wird versucht, Erklärungen für das unterschiedliche Korrosionsverhalten der Proben zu geben.

Die Rekristallisation der amorphen Bereiche ist bei 1000°C noch sehr langsam. Es wird nur eine geringe Rekristallisation der amorphen Teile der Binderphase beobachtet. Das Beugungsdiagramm der nicht implantierten Probenrückseite in Abbildung 4.3.1.2 zeigt nur kleine Andeutungen von neugebildeten Korngrenzphasen. Dies ist konsistent mit Kristallisationsuntersuchungen an Y-Si-Al-O-N Gläsern, die Kristallisationstemperaturen über 1000°C aufweisen [91]. Die nach dem Sinterprozeß in der hier untersuchten Keramik verbleibenden amorphen Bereiche der Binderphase können als so eine glasartige Verbindung betrachtet werden. Ebenso wird bei den titanimplantierten Proben keine Rekristallisation der durch die Implantation amorphisierten Bereiche bei 1000°C beobachtet. Da in dieser Schicht vorwiegend amorphes Siliziumnitrid vorliegt, daß erst bei 1400°C kristallisiert [92], überrascht dieses Verhalten nicht. Im Vergleich dazu findet bei den chromimplantierten Proben schon bei 1000°C Rekristallisation zu  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> statt. Dieser Effekt könnte mit einer katalytischen Wirkung des Chroms bei der Kristallisation zusammenhängen. Eine Hinweis darauf liefern die Untersuchungen von Cofer und Lewis [93]. Sie beobachteten, daß die Nitrierung von Silizium zu Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, durch Beimischung von Chrom beschleunigt wird. Somit könnte Chrom die Nukleation von Siliziumnitridkeimen fördern und so die Rekristallisation beschleunigen.

Für das Korrosionsverhalten des Materials sind Oxidationsprozesse maßgebend. Die Oxidation von Siliziumnitrid-Keramik verläuft folgendermaßen [94]: Zuerst reagieren die Siliziumnitridkörner an der Oberfläche mit Sauerstoff zu SiO<sub>2</sub>. Dieses reagiert mit der Binderphase zu Yttriumsilikaten, die als nadelförmige Körner vorliegen. Dadurch ändert sich die Morphologie und der Spannungszustand in der Oberfläche. Im frühen Stadium der Oxidation wird nicht genügend SiO<sub>2</sub> gebildet, um eine vollständige Bedeckung der Oberfläche zu gewährleisten. Nach längerer Oxidationszeit bildet sich eine geschlossene SiO<sub>2</sub>-Schicht aus, die die weitere Oxidation hemmt. Eine Verbesserung des Korrosionsverhaltens von Siliziumnitrid-Keramik bis 1000°C durch Chromimplantation wurde von Noda et al. [64] beobachtet. Sie erklärten dies mit der Bildung von Chromoxid (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) an der Oberfläche, welches die Bildung von Siliziumoxid hemmt. Sie wiesen aber darauf hin, daß dieser Schutz bei 1200°C nicht mehr gegeben ist, weil Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu CrO<sub>3</sub> weiter oxidiert wird und schließlich verdampft. Damit ist diese Erklärung nicht ausreichend, um das Verhalten des hier untersuchten Materials zu erklären. Des weiteren müßte sich, wenn die Bildung von Chromoxid eine Oxidationshemmung des Siliziumnitrids bewirkt, eine geringere Implantationsenergie (bei gleicher Dosis) positiver auswirken, da in diesem Fall die Chromkonzentration an der Oberfläche höher ist. Der umgekehrte Effekt wird beobachtet. Ausserdem arbeiteten Noda et al. mit deutlich höheren Dosen als im

vorliegenden Fall ( bis zu  $5 \cdot 10^{17} \text{ Cr}^+/\text{cm}^2$ ). Zur Erklärung der in dieser Arbeit beobachteten Effekte wird daher davon ausgegangen, daß die Amorphisierung des Kristallgitters einen stärkeren Einfluß auf das Korrosionsverhalten hat als die chemischen Veränderungen in der Oberfläche durch den Einbau des Chroms. Durch die Temperaturbehandlung werden im amorphisierten oberflächennahen Bereich zwei konkurrierende Prozesse ausgelöst: die Oxidation in der oben beschriebenen Reihenfolge und die Rekristallisation von amorphem Siliziumnitrid zu  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ . McHargue et al. [63] fanden bei der Temperung von chromimplantiertem Siliziumkarbid bei Dosen, die zur Amorphisierung der Oberfläche führten, eine deutliche Erhöhung der Oxidation des Materials. In diesem Bild ist das beobachtete Oxidationsverhalten bei  $1200^\circ\text{C}$  folgendermaßen zu erklären: Das amorphe Siliziumnitrid oxidiert leichter als das kristalline. Bei kleinen Energien ist die amorphe Schicht sehr dünn und liegt an der Oberfläche. Sie wird oxidiert, bevor sie rekristallisiert. Bei höheren Energien ist die amorphe Schicht dicker oder sogar vergraben, so ist eine merkliche Rekristallisation möglich, bevor das Material oxidiert wird. Damit läßt sich die stärkere Oxidation nach Implantation mit Energien bis zu 400 keV im Vergleich zu Implantationen mit MeV Energien erklären.

Um zu verstehen, warum die rekristallisierte Schicht, die bei der Temperung nach Hochenergieimplantation entsteht, weniger oxidiert wird, als die nicht implantierte Vergleichsprobe, müssen weitere Effekte beachtet werden. Ein Aspekt ist das veränderte Gefüge der rekristallisierten Schichten im Vergleich zum Ausgangsmaterial. Da der Verlauf der Oxidation nach der Bildung von  $\text{SiO}_2$  an der Oberfläche von der Diffusion der Yttriumatome an die Oberfläche abhängt, könnte das rekristallisierte Gefüge diese Diffusion behindern. Sehr wahrscheinlich hemmt der Einbau von Chrom in die Binderphase die weitere Oxidation. Zu beachten ist auch, daß bei der Rekristallisation  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  entsteht, das als thermodynamisch stabilere Phase bei  $1200^\circ\text{C}$  im Vergleich zur  $\beta$ -Phase schwerer zu oxidieren sein sollte. Allerdings zeigen Berechnungen der Bildungsenthalpie beider Modifikationen [9] nur geringe Unterschiede zwischen beiden Phasen.

Die verschlechterten Korrosionseigenschaften nach Titanimplantation (hier wird ja schon bei  $1000^\circ\text{C}$  deutliche Oxidbildung gefunden) sind ebenfalls mit der Amorphisierung zu erklären. Bei  $1000^\circ\text{C}$  rekristallisiert das Material nicht, da das Titan im Gegensatz zum Chrom die Rekristallisation nicht fördert. Da das amorphe Material leichter zu oxidieren ist, als das kristalline, wirkt sich hier die Implantation negativ auf das Korrosionsverhalten aus.

## 4.4 Einfluß der Temperung auf Härte und Verschleißverhalten

In diesem Abschnitt wird untersucht, inwieweit durch die zusätzliche Temperung die Härte und das Verschleißverhalten der Keramik verändert wird. Es werden Korrelationen zwischen diesen Veränderungen und den in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen Änderungen der Phasenzusammensetzung in der Oberfläche durch die Temperung diskutiert. Bei den Härte-Eindringtiefe Profilen ist das angegebene Härteverhältnis in allen folgenden Abbildungen die Härte des Materials in dem angegebenen Implantations- und Temperzustand dividiert durch die entsprechende Härte des Ausgangsmaterials vor der Temperung und ohne Implantation.

### 4.4.1 Temperung bei 1000°C

Die Temperaturbehandlung bei 1000°C reduziert die Härte des nicht implantierten Materials. Wie Abbildung 4.4.1.1 zeigt, sinkt die Härte nach der Temperung auf ca. 80% der Härte des Ausgangsmaterials. Das Verschleißverhalten und der Reibkoeffizient zeigen keine signifikanten Änderungen.

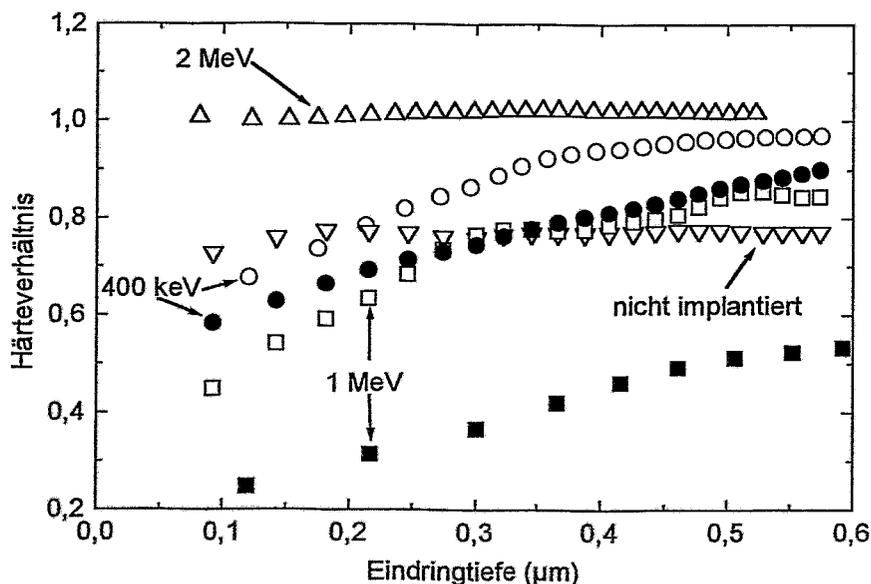
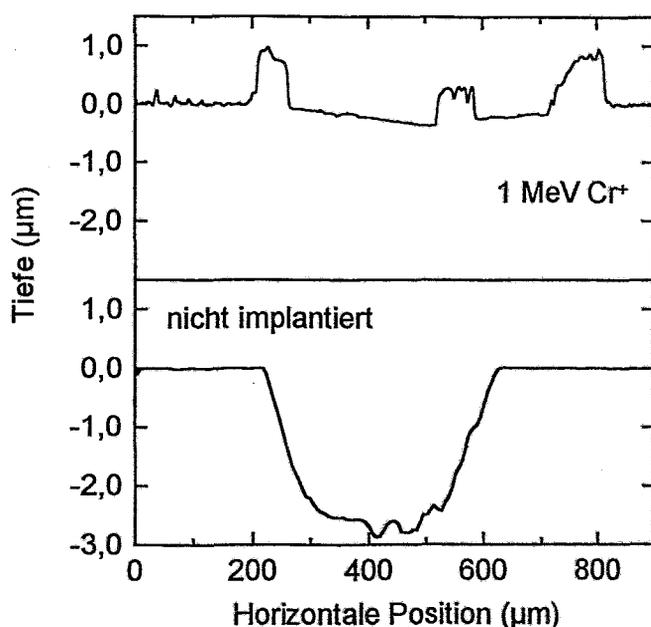


Abbildung 4.4.1.1: Härte-Tiefenprofile für chromimplantiertes GPS-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nach 12 Stunden Temperaturbehandlung bei 1000°C. Geschlossene Symbole kennzeichnen die Kurven vor der Temperung, offene die entsprechenden nach der Wärmebehandlung

Die zusätzliche Temperung beim chromimplantierten GPS-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> hat bei Implantationsenergien bis 1 MeV einen positiven Einfluß auf die Härte der implantierten Proben. In Abbildung 4.4.1.1 sind Härte-Tiefenprofile der implantierten und getemperten GPS Proben gezeigt. Die mit 400 keV implantierte Probe zeigt eine tendenzmäßige Härtesteigerung durch die Temperung. Dieser Effekt ist aber sehr klein und liegt im Rahmen der Meßungenauigkeit. Bei 1 MeV ist eine Härtesteigerung durch die Temperaturbehandlung zu beobachten. In 0.1 µm Tiefe steigt die Härte auf 40% des Ausgangszustands. Bei 2 MeV wird die nach der Implantation beobachtete Härtesteigerung an der Oberfläche durch die Temperung rückgängig gemacht. Der Härteverlauf entspricht fast exakt dem des nicht implantierten, ungetemperten Materials.

Das Verschleißverhalten nach Chromimplantation wird relativ gering durch die Temperaturbehandlung beeinflusst. Abbildung 4.4.1.2 zeigt typische Verschleißspuren des mit Chrom implantierten GPS-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nach Temperung bei 1000°C in Argon-Atmosphäre im Vergleich zum nicht implantierten Material (Last 2N, Reibweg 40m). Man beobachtet ein ähnliches Aufwachsen von Material auf der Oberfläche, wie im ungetemperten Fall, und es wird nur eine sehr flache eingegrabene Spur beobachtet. Der Reibwert erhöht sich im Vergleich zum ungetemperten, nicht implantierten Fall auf 0.6, der Kugelabrieb steigt um ca. 20%. Es findet sich bei der hier betrachteten Last so wie vor der Temperaturbehandlung keine signifikante Abhängigkeit dieses Verhaltens von der Implantationsenergie.



*Abbildung 4.4.1.2: Typische Verschleißspuren von Cr-implantiertem GPS-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nach 12h Temperung bei 1000° unter Argon im Vergleich zum nicht behandelten Material (ohne Implantation und ohne Temperung)*

Die Temperaturbehandlung des titanimplantierten GPS-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> zeigt etwas andere Auswirkungen auf die Härte und das Verschleißverhalten. In Abbildung 4.4.1.3 sind die entsprechenden Härte-Tiefenprofile nach der Temperung für 2 MeV und 400 keV Implantationsenergie dargestellt. Bei kleineren Implantationsenergien ist eine weitere Reduzierung der Härte im Vergleich zum Zustand nach der Implantation zu beobachten (auf 50% der Ausgangshärte bei 400 keV). Bei 2 MeV findet man analog zur Chromimplantation, daß die erhöhte Oberflächenhärte nach der Implantation nicht mehr vorhanden ist. Hier sinkt die Härte direkt an der Oberfläche sogar leicht unter den Wert für das unbehandelte Material.

Im Gegensatz zur Chromimplantation findet man nach der Temperaturbehandlung der titanimplantierten Proben bei jeder Implantationsenergie eine eingegrabene Verschleißspur. Die entsprechenden Verschleißvolumina der Scheibe in Abhängigkeit der Implantationsenergie sind in Abbildung 4.4.1.4 dargestellt. Im Vergleich mit dem ungetemperten, nicht implantierten Zustand sind die Verschleißvolumina der implantierten und getemperten Proben um einen Faktor 3 höher. Bei allen getemperten Proben (auch der nicht implantierten) findet man einen leicht erhöhten Reibkoeffizienten von ca. 0.6 und einen ca. 20% höheren Kugelabrieb.

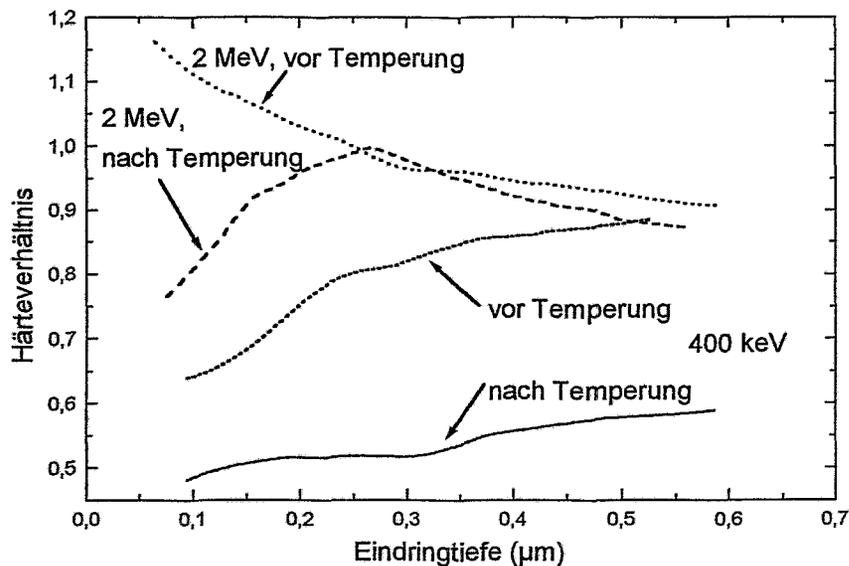


Abbildung 4.4.1.3: Härte-Tiefenprofile für titanimplantiertes GPS-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nach 12 Stunden Temperaturbehandlung bei 1000°C.

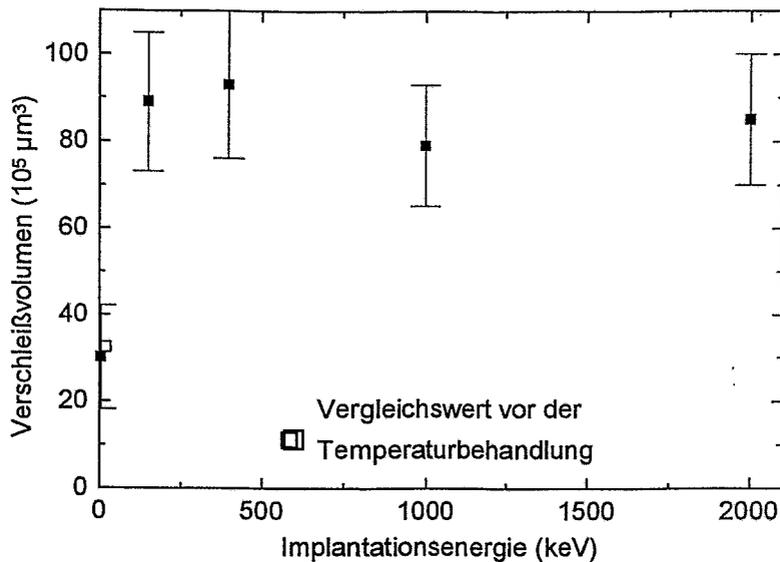


Abbildung 4.4.1.4: Verschleißvolumina der mit Titan implantierten GPS-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Proben nach 12h Temperung bei 1000° unter Argon

#### 4.4.2 Temperung bei 1200°C

Abbildung 4.4.2.1 zeigt Härte-Tiefenprofile von Proben in verschiedenen Chromimplantations- und Temperzuständen für GPS-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben, wird die Oberfläche durch die Implantation weicher, solange keine vergrabene amorphe Schicht erzeugt wird. Dieser Effekt wächst mit der Dicke der im Vergleich zum kristallinen Material weicheren amorphen Schicht, dies zeigen die Kurven für 200 keV und 1 MeV Implantationsenergie der ungetemperten Proben.

Nach Temperung der implantierten Proben bei 1200°C zeigt sich, daß die Härte der mit 200 keV implantierten Probe durch die Temperung weiter abnimmt, die Härte reduziert sich bis auf 10% der Härte der nicht getemperten, nicht implantierten Probe in 0.1μm Tiefe. Bei 1 MeV Implantationsenergie ist ein leichter Härteanstieg durch die Temperung zu beobachten, die Härte in 0.1μm Tiefe beträgt 40% der des Ausgangszustands. In allen Fällen wird die geringste Härte direkt an der Oberfläche gemessen, bei größeren Eindringtiefen nimmt die Härte wieder zu. Die Härte der mit 2 MeV implantierten Probe unterscheidet sich vor und nach der Temperung nicht signifikant. Analog zur Temperaturbehandlung bei 1000°C wird jedoch die geringe

Härtesteigerung an der Oberfläche nicht mehr beobachtet. Diese Kurven sind wegen der Übersichtlichkeit in Abbildung 4.4.2.1 nicht enthalten.

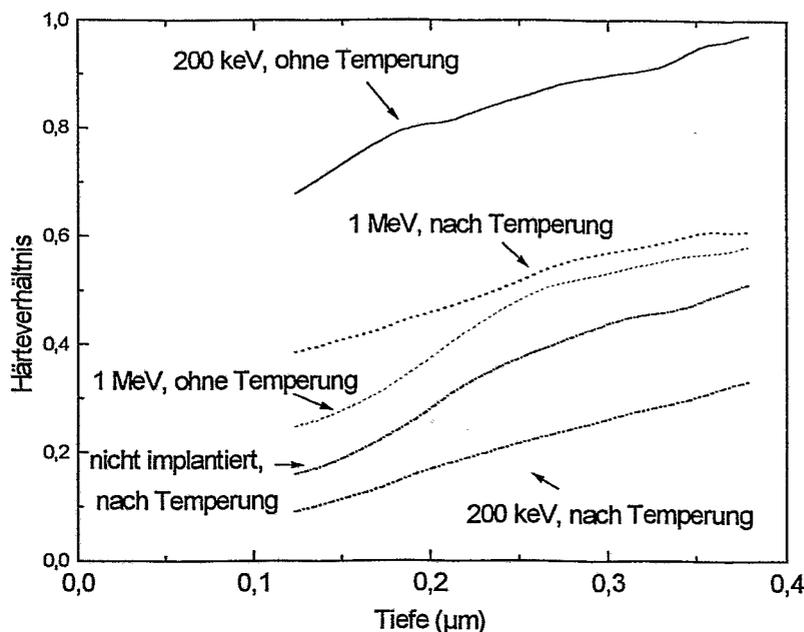


Abbildung 4.4.2.1:  
Härte-Tiefenprofile von  
chromimplantiertem  
GPS- $\text{Si}_3\text{N}_4$  nach Tempe-  
rung bei  $1200^\circ\text{C}$

Die Temperung des nicht implantierten Zustandes führt ebenfalls zu einer Erweichung der Oberfläche, die ausgeprägter ist, als die durch die Implantation. Die Härte ist direkt an der Oberfläche um ca. 80% reduziert. Vergleicht man die Härte des getemperten, nicht implantierten Materials mit den implantierten und getemperten Proben, so zeigt sich, daß bei 200 keV Implantationsenergie die Oberfläche noch etwas weicher wird, als im nur getemperten Fall. Bei 1 MeV Implantationsenergie findet man nach der Temperung eine höhere Härte.

Die Verschleißmessungen zeigen, daß nach der Temperung bei allen Proben eine eingegrabene Verschleißspur entsteht. Die Verschleißvolumina in Abhängigkeit von der Implantationsenergie ist für eine Last von 2 N in Abbildung 4.4.2.2 gezeigt. Das Verschleißvolumen des nicht implantierten, nicht getemperten Probe ist mit einem offenen Symbol eingezeichnet. Es wird wie bei der Temperaturbehandlung bei  $1000^\circ\text{C}$  kein signifikanter Einfluß der Temperung auf das Verschleißverhalten beobachtet. Bei kombinierter Implantation und Temperung ergibt sich folgendes Bild: Bei kleinen Ionenenergien (bis 400 keV) wird ein deutlicher Anstieg des Verschleißvolumens im Vergleich zu den nicht implantierten Proben beobachtet, während bei Energien im MeV-Bereich ein geringerer Verschleiß gemessen wird. Bei allen implantierten

Proben stellt man eine Erhöhung des Reibwertes von 0.5 auf 0.6 und eine Erhöhung des Kugelabriebs um ca. 20% unabhängig von der Implantationsenergie fest.

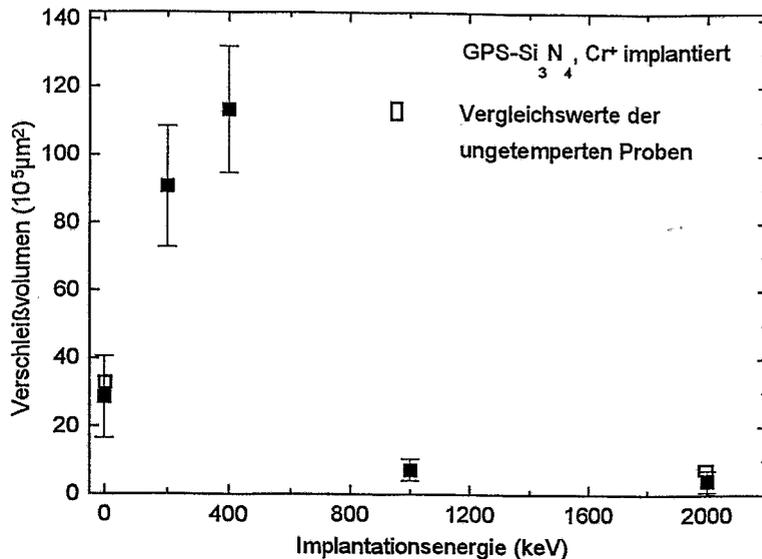


Abbildung 4.4.2.2:  
Verschleißvolumina  
der bei 1200°C ge-  
temperten Proben

#### 4.4.3 Diskussion der Ergebnisse

Einen entscheidenden Einfluß auf die Veränderung der mechanischen und tribologischen Eigenschaften durch die Temperung hat die in Abschnitt 4.3.3 beschriebene Oxidbildung und die Rekristallisation der amorphen Bereiche der Oberfläche. Durch die Oxidbildung können Risse in der Oberfläche entstehen [89], die zum einen die Oxidation weiter fördern und zum anderen die mechanische Stabilität herabsetzen. So fanden Chuan He et al. [95], daß die Raumtemperaturfestigkeit von Siliziumnitrid, die im wesentlichen von der Oberflächenbeschaffenheit abhängt, durch Oxidation um ca. 30% vermindert wurde. Die Härtemessungen nach den Temperaturbehandlungen im Rahmen dieser Arbeit zeigen eine analoge Tendenz. Die Proben, die eine deutliche Oxidbildung aufweisen, zeigen einen deutlichen Härteabfall nach der Temperaturbehandlung. Dies gilt sowohl für das nicht implantierte Material als auch für die implantierten Proben, deren Härte noch unter den Wert nach der Implantation sinkt. Dabei ist der Härteabfall bei stärkerer Oxidbildung (Cr<sup>+</sup>-Implantation nach 1200°C Temperung bei 200 und 400 keV) höher, als bei der Bildung einer geringeren Oxidmenge (Ti<sup>+</sup>-Implantation nach

1000°C Temperung). Die Proben, bei denen die Rekristallisation der amorphen Schichten vorherrscht, zeigen im Vergleich zum ungetemperten Zustand eine erhöhte Härte, erreichen aber nicht die Härte des unbehandelten Ausgangsmaterials. Ein Grund dafür könnte die veränderte Kornstruktur des rekristallisierten Bereichs sein. Das bei 2 MeV Chromimplantationenergie nach Temperung bei 1000°C die Härte direkt an der Oberfläche nicht mehr höher ist, als im nicht implantierten Zustand, liegt an der Ausheilung von Defekten in der noch kristallinen Deckschicht, die zum Abbau von Spannungen führen, die für die Härtesteigerung an der Oberfläche durch die Implantation verantwortlich sind.

Das tribologische Verhalten der nicht implantierten Proben wird durch die Temperaturbehandlung nicht signifikant beeinflusst. Die gebildeten Oxide können als Feststoffschmierfilm wirken, der wie von Fischer und Tomizawa [20] gezeigt wurde, den Verschleiß reduziert. Allerdings ist dabei ähnlich wie in Abschnitt 3.5 zum Verschleißmechanismus nach der reinen Implantation zu fragen, warum der Reibkoeffizient nicht durch den schmierenden Oxidfilm verbessert wird. Allerdings ist zu beachten, daß die starke Oxidbildung in der Oberfläche mit einer starken Rauigkeitserhöhung einhergeht [96], die sich negativ auf den Reibkoeffizienten auswirkt. Beim Verschleißverhalten den implantierten und getemperten Proben zeigt sich ein zu den Härtemessungen analoges Bild. Proben, die eine deutliche Oxidbildung aufweisen, zeigen ein schlechteres Verschleißverhalten, als Proben, bei denen Rekristallisation der dominierende Effekt ist. Ein Grund dafür könnte darin liegen, daß ähnlich wie bei den Versuchen bei höheren Lasten und längerer Versuchsdauer der Abbau der durch Implantation und Oxidation vorgeschädigten Siliziumnitrid-Körner als neuer Verschleißmechanismus wirkt. Dies tritt bei Titanimplantation schon bei Temperung bei 1000°C auf. Die chromimplantierten Proben zeigen nach Temperung bei 1000°C teilweise noch das typische Aufwachsen von Material wie nach der Implantation ohne Temperung. Da bei 1000°C im wesentlichen noch keine Oxidation auftritt, ist die ausgetretene Binderphase (vergleiche Abschnitt 4.1.1) noch vorhanden und kann eine erhöhte Adhäsion von beim Verschleißvorgang von der Kugel abgetragenem Material bewirken. Nach Temperung bei 1200°C wird auch bei allen mit Chrom implantierten Proben die Ausbildung einer Verschleißspur beobachtet. Bei 1200°C ist die Oxidation relativ stark, auch bei 1 und 2 MeV wird sie nicht vollständig unterdrückt. Da die ausgetretene Binderphase direkt an der Oberfläche liegt, wird sie auch zuerst oxidiert, dadurch wird die Adhäsion vermindert. Bei MeV Energien findet man trotzdem noch eine deutliche Verschleißreduzierung im Vergleich zum Ausgangsmaterial. Dieser Befund korreliert mit der in diesen Fällen stark reduzierten Oxidation. Dies deutet darauf hin, daß der positive Effekt der Reißschärfung bzw. -ausheilung durch die Rekristallisation nicht beeinträchtigt wird. Zusätzlich kann die neu gebil-

dete Kornstruktur der rekristallisierten Bereiche ebenfalls zur Entschärfung von Rissen beitragen.

## 5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluß der Ionenimplantation auf die tribologischen, mechanischen und korrosiven Eigenschaften von Siliziumnitrid-Keramik untersucht. Das untersuchte Material war gasdruckgesintertes Siliziumnitrid mit Aluminium- und Yttriumoxid als Sinteradditive. Hauptbestandteil der Keramik ist  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Es wurden Chrom und Titan mit Energien von 150 keV (bei Titan) bzw. 200 keV (bei Chrom) bis 3 MeV bei einer konstanten Dosis von  $10^{17}$  Ionen/cm<sup>2</sup> implantiert. Folgende wesentlichen Ergebnisse wurden gewonnen:

Die Implantation führt zu einer erhöhten Rauigkeit des Materials, die mit steigender Ionenenergie zunimmt. Der Grund dafür ist ein viskoses Fließen der Binderphase der Keramik aus der Oberfläche. Durch die Implantation wird der oberflächennahe Bereich der Keramik amorphisiert. Dabei reicht bei Ionenenergien bis 1 MeV die amorphisierte Schicht bis zur Oberfläche. Mit steigender Ionenenergie wächst die Breite der amorphen Schicht. Dies korreliert mit einem Anschwellen der implantierten Oberfläche, das sich in einer Stufenhöhe zwischen angrenzenden implantierten und nicht implantierten Oberflächenbereichen äußert. Bei 1.5 MeV und noch höheren Energien wird eine vergrabene amorphe Schicht vorgefunden. Dies liegt daran, daß mit steigender Ionenenergie die Strahlenschädenverteilung sich zu größeren Tiefen verschiebt. Der Vergleich der Lage der amorphisierten Probenbereiche mit simulierten Schadensprofilen zeigt, daß das Material bei einer Schädigungsrate von 8 dpa (displacements per atom) amorph wird.

Bei Ionenenergien bis 1 MeV reduziert die Implantation die Härte der oberflächennahen Bereiche der Keramik, weil amorphes Siliziumnitrid weicher ist als kristallines. Diese Härtereduzierung ist bei 1 MeV größer als bei 200 keV, weil die Breite der amorphisierten Schicht mit steigender Implantationsenergie zunimmt. Bei vergrabenen amorphen Schichten ist die Härte an der Oberfläche höher als im nicht implantierten Fall und nimmt mit größerer Tiefe ab, bevor sie wieder in die Härte des Substrats übergeht.

Die tribologischen Tests nach dem Kugel-auf-Scheibe Prinzip bei 2 N Last und 40 m Reibweg ergaben, daß beim nicht implantierten Material eine tiefe eingegrabene Verschleißspur auftritt, während bei den implantierten Proben bis 1 MeV Abrieb von der Kugel auf die Oberfläche, die selbst nicht verschleißt, aufgetragen wird. Erst bei 2 MeV Implantationsenergie tritt wieder eine im Vergleich zum nicht implantierten Fall jedoch sehr flache Verschleißspur auf. Bei allen implantierten Proben wird eine Erhöhung des Reibkoeffizienten von 0.5 auf 0.6 und ein um 20% größerer Kugelverschleiß gemessen. Die Abhängigkeit des Verschleißverhaltens von der

Implantationsenergie ist bei 2N Last und 40m Reibweg gering. Bei Erhöhung der Last bzw. des Reibwegs wird bei allen Proben eine eingegrabene Verschleißspur beobachtet. Dabei zeigen die implantierten Proben bis 400 keV einen höheren Verschleiß, als das nicht implantierte Material, bei Energien im MeV Bereich wird eine deutliche Verschleißreduktion beobachtet.

Als Mechanismus für die Verschleißreduzierung ist die Amorphisierung der Oberfläche und das damit verbundene Fließen der Binderphase der Keramik anzusehen. Durch diese Effekte werden Oberflächenrisse und -defekte entschärft oder sogar ausgeheilt. Die besseren Verschleißergebnisse bei höheren Lasten und Reibwegen durch höhere Implantationsenergien erklärt die größere Dicke der amorphen Schicht bei diesen Energien. Dadurch können größere Risse beeinflusst werden. Bei vergrabenen amorphen Schichten wirkt sich zusätzlich die höhere Oberflächenhärte positiv aus.

Temperaturbehandlungen der implantierten Proben wurden durchgeführt, um das Rekrystallisations- und Oxidationsverhalten des Materials zu untersuchen. Temperung der chromimplantierten Proben bei 1000°C führt zur Bildung der  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  Phase. Chrom fördert die sonst bei dieser Temperatur nicht auftretende Rekrystallisation des amorphen Siliziumnitrids. Bei Titanimplantation führt die 1000°C Temperaturbehandlung zur Bildung von  $\gamma$ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  und  $\text{SiO}_2$ . Diese Oxidbildung tritt auf, weil das amorphe Siliziumnitrid leichter zu oxidieren ist, als kristallines.

Temperung der chromimplantierten Proben bei 1200°C führt zur Bildung von  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  und  $\text{SiO}_2$  bis 400 keV Implantationsenergie und zur Bildung von  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  bei MeV Energien. Diese Korrosionshemmung bei MeV Energien kann durch eine höhere Stabilität von  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  gegenüber  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , durch das geänderte Gefüge der rekristallisierten Bereiche sowie durch die Wechselwirkung des Chroms mit der Binderphase erklärt werden.

Implantierte und getemperte Proben zeigen bei deutlicher Oxidbildung eine geringere Härte und einen höheren Verschleiß als Proben, bei denen die Rekrystallisation vorherrscht. Bei diesen Proben wird ein im Vergleich zum getemperten, nicht implantierten Material ein beträchtlich geringerer Verschleiß beobachtet.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß es möglich ist, mit MeV Implantationen von Chrom sowohl die Härte zu erhöhen und den Verschleiß des Materials zu verringern als auch die Hochtemperaturkorrosionseigenschaften zu verbessern. Ein Problem für bestimmte technische Anwendungen kann allerdings in den zu hohen Reibkoeffizienten sowohl des unbehandelten als auch des implantierten Materials bestehen. Des weiteren ist für die Anwendung der hohe technische Aufwand und die damit verbundenen Kosten für die Implantation, insbesonde-

re mit hohen Energien, zu beachten. In dieser Hinsicht erscheint die Implantation für alle Anwendungen, die eine großflächige Materialbehandlung erfordern, zur Zeit aus Kostengründen nicht sinnvoll. Anwendungsbereiche, bei denen nur ein kleiner Bereich des Bauteils wirklich beansprucht wird, z.B. Schneidwerkzeuge, sind unter diesem Aspekt mehr erfolgversprechend, da nur ein kleiner Bereich der Oberfläche modifiziert werden muß. Ein weiteres Problem kann sich bei tribologisch beanspruchten Bauteilen durch das Haften des Abriebs auf der Materialoberfläche ergeben. Applikationsversuche bei Keramikkugellagern haben gezeigt, daß durch das haftende Material die Laufruhe des Lagers deutlich verschlechtert wird [97].

## 6. Literaturverzeichnis

- [1] M. Woydt, K.-H. Habig, Forschungsbericht 133, Bundesanstalt für Materialforschung und Prüfung, Berlin (1987)
- [2] J. Heinrich, H. Krüner in: Tailoring of mechanical properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics, Hrsg. M.J. Hoffmann und G. Petzow, NATO ASI Series E Vol. 276, Kluwer (1994)
- [3] Pressedokumentation 'Neue Materialien für Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts-MaTech', Pressedokumentation des BMFT 14/1994
- [4] R.R. Reeber, J. Am. Cer. Soc. 76 (1993) 261
- [5] G.K. Wolf in: Grundwerk keramische Werkstoffe, Hrsg. J. Kriegesmann, Verlagsgruppe Deutscher Wirtschaftsdienst (1990) 1
- [6] G.K. Wolf, Ingenieur-Werkstoffe 3 (1991) 50
- [7] D. Hardie und K.-H. Jack, Nature 180 (1957) 332
- [8] S.N. Ruddlesden und P. Popper, Acta Cryst. B 25 (1969) 2157
- [9] R. Grün, Acta Cryst. B 35 (1979) 800
- [10] I. Kohatsu und J.W. McCauley, Mat. Res. Bull. 9 (1974) 917
- [11] F.F. Lange, Int. Met. Rev. 247 (1980) 1
- [12] S. Hampshire in: Materials Science and Technology: A comprehensive Treatment, eds. R.W. Cation et al, 11, Kap. 3, VCH Weinheim (1993)
- [13] H. Lange, G. Wötting, G. Winter, Angew. Chem. 103 (1991) 1606

- [14] U. Täffner, V. Carle, U. Schäfer, F. Predel und G. Petzow, *Prakt. Met.* 28 (1991) 593
- [15] B.G. Hyde et al in: *Materials Science and Technology Vol. 11*, eds. R.W. Cahn et al, VCH Weinheim (1994) 133
- [16] W.E. Lee, W.M. Rainforth, *Ceramic microstructures*, Chapman and Hall, London (1994)
- [17] G. Wötting, B. Kanka, G. Ziegler in: *Non-oxide technical and engineering ceramics*, Hrsg. S. Hampshire, Elsevier Applied Science, London/New York (1986) 83
- [18] DIN 50320, Beuth-Verlag GmbH, Berlin (1979) 8
- [19] J. Föhl in: *Reibung und Verschleiß bei metallischen und nichtmetallischen Werkstoffen*, Hrsg. K.-H. Zum Gahr, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e.V. (1986)
- [20] T.E. Fischer, H. Tomizawa, *Wear* 105 (1985) 29
- [21] T.E. Fischer, W.M. Mullins in: *Friction and wear of ceramics*, Hrsg. Said Jahanmir, Marcel Dekker, New York (1994)
- [22] H. Hertz, *Gesammelte Werke, Band I*, Leipzig (1895)
- [23] F.C. Frank, F.R.S. und B.R. Lawn, *Proc. Roy. Soc. A* 299 (1967) 291
- [24] W.J. Lackey, D.P. Stinton, G.A. Cerny, A.C. Schaffhauser und L.L. Fehrenbacher, *Adv. Cer. Mat.* 2 (1987) 24
- [25] G.M. Hamilton und L.E. Goodman, *J. Appl. Mech.* 33 (1966) 371
- [26] J.O. Smith, K.L. Chang, *J. Appl. Mech.* 20 (1953) 157
- [27] J.F. Braza, H.S. Cheng, M.E. Fine, A.K. Gangopadhyay, L.M. Keer und R.E. Worden, *Trib. Trans.* 32 (1989) 1

- [28] H. Ryssel, I. Ruge, Ionenimplantation, B.G. Teubner, Stuttgart (1978)
- [29] G. Dearnaley, Nucl. Instr. Meth. B 50 (1990) 358
- [30] C.A. Straede, Nucl. Instr. Meth. B 68 (1992) 380
- [31] L.W. Hobbs, F.W. Clinard Jr., S.J. Zinkle, R.C. Ewing, J. Nucl. Mat. 216 (1994) 291
- [32] C.J. McHargue, Def. Diff. Forum 57-58 (1988) 359
- [33] T. Hioki, A. Itoh, S. Noda, H. Doi, J. Kawamoto, Nucl. Instr. Meth. B 39 (1989) 657
- [34] C.W. White, C.J. McHargue, P.S. Sklad, L.A. Boatner, G.C. Farlow, Mat. Sci. Rep. 4 (1989) 41
- [35] J. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, The Stopping and Range of Ions in Solids, (Pergamon, New York, 1985)
- [36] G.F. Dell und A.N. Goland, J. Nucl. Mat. 102 (1981) 246
- [37] M.J. Norgett und I.M. Torrens, Nucl. Eng. Des. 33 (1975) 50
- [38] G.H. Kinchin und R.S. Pease, Rep. Progr. Phys. 18 (1955) 1
- [39] J.P. Biersack und L.G. Haggmark, Nucl. Instr. Meth. 174 (1980) 257
- [40] C.J. McHargue, Nucl. Instr. Meth. B 19/20 (1987) 797
- [41] P.J. Burnett, T.F. Page, Rad. Eff. 97 (1986) 283
- [42] C.J. McHargue, P.S. Sklad, C.W. White, Nucl. Instr. Meth. B 46 (1990) 79
- [43] C.J. McHargue, R. Kossowsky, W.O. Hofer (eds.): Structure-Property Relationships in Surface Modified Ceramics, NATO ASI Series E, Vol. 170, Kluwer, Dordrecht (1989)

- [44] H.M. Naguib und R. Kelly, *Rad. Eff.* 25 (1975) 1
- [45] S.D. Peteves, H. Jensen, G. Sorensen und A. Vredenberg, *Mat. Sci. Monographs* 67 (1991) 553
- [46] D.W. Oblas, V.K. Sarin und K. Ostreicher, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 2579
- [47] W. Fischer, G.K. Wolf, H. Ruoff, K.-H. Katerbau, *Nucl. Instr. Meth. B* 80/81 (1993) 1091
- [48] R.S. Bhattacharya, A.K. Rai, P.P. Pronko, *J. Appl. Phys.* 61 (1987) 4791
- [49] W. Bolse, S.D. Peteves, F.W. Saris, *Appl. Phys. A* 58 (1994) 493
- [50] C.A. Volkert und A. Polman, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 125 (1992) 3
- [51] E. Snoeks, A. Polman und C.A. Volkert, *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 2487
- [52] C.A. Volkert, *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 3521
- [53] T. Hioki, A. Itoh, M. Ohkubo, S. Noda, H. Doi, J. Kawamoto und O. Kamigaito, *Proc. 9th Symp. on Ion Sources and Ion Assisted Technol., Tokyo* (1985) 489
- [54] T. Hioki, A. Itoh, S. Hibi und J. Kawamoto in: *Structure-Property Relationships in Surface-Modified Ceramics*, Hrsg. C.J. McHargue et al., Kluwer, Dordrecht (1989)
- [55] P.J. Burnett und T.F. Page, *Proc. Brit. Cer. Soc.* 34 (1984) 65
- [56] W. Fischer, H. Wituschek, G.K. Wolf, H. Ferber, R. Heinze, M. Woydt, *Surf. Coat. Technol.* 59 (1993) 249
- [57] C.R. Blanchard-Ardid, J. Lankford und R.A. Page, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 140 (1989) 345

- [58] W. Wei, J. Lankford und R. Kossowsky, *Mat. Sci. Eng.* 90 (1987) 307
- [59] S.J. Bull and T.F. Page, *Nucl. Instr. Meth. B* 32 (1988) 91
- [60] M. Nastasi, R. Kossowsky, J.-P. Hirvonen und N. Elliott, *J. Mater. Res.* 3 (1988) 1127
- [61] J.M. Williams und J.R. Miner, *Nucl. Instr. Meth. B* 127/128 (1997) 981
- [62] I.L. Singer, *Surf. Coat. Technol.* 33 (1987) 487
- [63] C.J. McHargue, M.B. Lewis, J.M. Williams und B.R. Appleton, *Mater. Sci. Eng.* 69 (1985) 991
- [64] S. Noda, H. Doi, T. Hioki, J. Kawamoto und O. Kamigaito, *J. Jap. Soc. Pow. Metall.* 35 (1988) 12
- [65] A. Skopp, Dissertation TU Berlin (1993)
- [66] Angaben des Fraunhofer-Instituts für Keramische Technologien und Sinterwerkstoffe, Dresden
- [67] M. Cardona und L. Ley (Hrsg.) in: 'Photoemission of Solids', *Topics in Applied Physics* 26/27, Springer Verlag, Berlin (1978)
- [68] P.J. Blau und B.R. Lawn (Hrsg.), 'Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering', ASTM STP 889, Philadelphia (1986)
- [69] M. Dietz, Dissertation (B), Ing. Hochschule Zwickau (1988)
- [70] I.N. Sneddon, *Int. J. Engin. Sci.* 3 (1965) 47
- [71] M.F. Doerner, W.D. Nix, *J. Mater. Res.* 1 (1986) 601

- [72] W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 6
- [73] T. Chudoba, Dissertation TU Dresden (1996)
- [74] J.M. Olaf und B. Ritter, *Materialprüfung* 34 (1992) 143
- [75] D. Dengel, *Materialprüfung* 31 (1989) 227
- [76] W. Bolse und S.D. Peteves, *Journ. Test. Evaluation* 23 (1995) 27
- [77] D.B. Marshall und B.R. Lawn, 'Indentation of Brittle Materials' in: *Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering*, ASTM STP 889, Hrsg. P.J. Blau und B.R. Lawn, American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1986)
- [78] P. Sigmund, *Phys. Rev.* 184 (1969) 383
- [79] H. Neff, 'Grundlagen und Anwendung der Röntgen-Feinstruktur-Analyse', R. Oldenbourg, München (1959)
- [80] R. Kärcher, L. Ley und R.L. Johnson, *Phys. Rev. B* 30 (1984) 1896
- [81] A.K. Sinha, H.J. Levenstein, T.E. Smith, G. Quintana, S.E. Haszko, *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) 601
- [82] I-L. Singer, 'Solid lubrication processes' in: *Fundamentals of friction: macroscopic and microscopic processes*, Hrsg. I.L. Singer und H.M. Pollock, Kluwer, Dordrecht (1992)
- [83] W. Fischer, Dissertation, Universität Heidelberg (1994)
- [84] H.E. Sliney, 'Solid lubricants' in: *ASM Handbook Vol. 18*, ASM International (1991) 113
- [85] P.J. Goodhew und F.J. Humphreys, *Electron microscopy and analysis*, Taylor & Francis, London (1988)

- [86] F.G. Bell und L. Ley, Phys. Rev. B 37 (1988) 8383
- [87] W.H. Strehlow und E.L. Cook, J. Phys. Chem. 263 (1973)
- [88] J. Brechbühl, Dissertation, Pädagogische Hochschule Dresden (1991)
- [89] Y.G. Gogotsi, G. Grathwohl, F. Thümmeler, V.P. Yaroshenko, M. Herrmann und C. Taut, Journ. Europ. Ceram. Soc. 11 (1993) 375
- [90] A. Bellosi, G.N. Babini, H. Li-Ping und F. Xi-Ren, Mat. Chem. Phys. 26 (1990) 21
- [91] S. Hampshire in: Tailoring of Mechanical Properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics, Hrsg. M.J. Hoffmann und G. Petzow, NATO ASI Series E Vol. 276, Kluwer, Dordrecht (1994)
- [92] K. Kijima in: Ceramic Components for Engines, Elsevier Applied Science, London und New York (1986) 257-268
- [93] C.G. Cofer und J.A. Lewis, J. Mater. Sci. 29 (1994) 5880
- [94] L. Wang, C. He und J. Wu, Mater. Sci. Eng. A 157 (1992) 125
- [95] C. He, L. Wang und J. Wu, J. Mater. Sci. 28 (1993) 4829
- [96] M. Maeda, K. Nakamura, T. Ohkubo, M. Ito und E. Ishii, Ceram. Int. 15 (1989) 247
- [97] Dr. W. Fischer, vormals MAT GmbH, Dresden, persönliche Mitteilung

## 7. Veröffentlichungen

Teile der vorliegenden Arbeit sind in folgenden Publikationen veröffentlicht worden:

1. F. Brenscheidt, W. Fischer, W. Matz und E. Wieser, The influence of ion energy on the wear behaviour of titanium-implanted silicon nitride ceramics, Surf. Coat. Technol. 83 (1996) 317
2. F. Brenscheidt, W. Matz, E. Wieser und W. Möller, Annealing studies of chromium-implanted silicon nitride ceramics, Nucl. Instr. Meth. B 127/128 (1997) 677
3. F. Brenscheidt, S. Mändl, R. Günzel, E. Wieser, W. Möller, W. Fischer und M. Herrmann, Tribological properties of silicon nitride ceramics modified by titanium and subsequent oxygen implantation, Surf. Coat. Technol. 97 (1997) 675
4. F. Brenscheidt, E. Wieser, W. Matz, A. Mücklich und W. Möller, Tribological properties of chromium implanted silicon nitride ceramics correlated with microstructure, Appl. Phys. A 65 (1997) 281
5. F. Brenscheidt, E. Wieser, A. Mücklich und W. Möller, Der Einfluß von Ionenimplantation auf die tribologischen Eigenschaften von Siliziumnitridkeramik, Verhandlungen der DPG (VI) Band 32 (1997) 626
6. F. Brenscheidt, S. Oswald, A. Mücklich, E. Wieser und W. Möller, Wear mechanisms in titanium implanted silicon nitride ceramics, Nucl. Instr. Meth. B 129 (1997) 483

## **Danksagungen**

Ich möchte an dieser Stelle allen Mitarbeitern im Institut und anderer Einrichtungen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, insbesondere

- Prof. W. Möller für die Möglichkeit, diese Arbeit im Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung des Forschungszentrum Rossendorf (FWI) durchführen zu können
- Prof. E. Wieser für die hervorragende Betreuung und die stete Diskussionsbereitschaft
- Dr. W. Fischer (vormals MAT GmbH Dresden) für die gute Zusammenarbeit
- Dr. M. Herrmann (Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Sinterwerkstoffe Dresden) für Rat und Tat bei Keramikproblemen
- Dr. S. Oswald (Institut für Festkörperphysik und Werkstoffwissenschaften Dresden) für die Photoemissionsuntersuchungen
- Dr. R. Müller und Frau E. Christalle (Zentralabteilung Analytik des FZR) für die REM-Untersuchungen
- allen Mitgliedern der Abteilung Ionenimplantation des FWI für die gute Arbeitsatmosphäre

## Versicherung

Hiermit versichere ich, daß ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich habe diese Arbeit von Juli 1994 bis August 1997 im Institut für Ionenstrahlphysik und Materialforschung des Forschungszentrums Rossendorf bei Prof. W. Möller durchgeführt.



(Frank Brenscheidt)