

Direkte Lasersynthese von
Funktionsschichten - Untersuchung
physikalischer Prozesse des Lasernitrierens
anhand des Modellsystems TiN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Daniel Höche
aus Nordhausen - Deutschland

Göttingen 2008

D 7

Referent: Prof. Dr. Peter Schaaf

Korreferent: Prof. Dr. Gert Lube

Tag der mündlichen Prüfung:

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis	VIII
Nomenklatur	X
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	4
2.1 Funktionsschichten	4
2.2 Modellsystem Titannitrid	4
2.2.1 Allgemeines zu den Materialien Ti und TiN	4
2.2.2 Phasendiagramm	6
2.2.3 Thermodynamische- und physikalische Eigenschaften	8
2.3 Laseroberflächenbehandlung	9
2.3.1 Einordnung des Verfahrens	9
2.3.2 Modifikation von Titan und Titanlegierungen	10
2.3.3 Beschichten in reaktiven Atmosphären	11
2.4 Prozessindizierung	12
2.4.1 Abschätzung physikalischer Effekte	13
2.4.2 Einflussgrößen und Parameterraum der Prozesssteuerung	14
2.4.3 Einordnung von Zeitregimes	15
3 Synthese und Analyse	16
3.1 Schichtherstellung	16
3.1.1 Experimenteller Aufbau	16
3.1.2 Laser: FEL und Nd:YAG	16
3.2 Schichtanalyse	19
3.2.1 Resonante-Kernreaktionsanalyse (RNRA)	19
3.2.2 Rutherford-Backscattering-Spektrometrie (RBS)	21
3.2.3 Röntgenstrukturanalyse (XRD)	23
3.2.4 Oberflächencharakterisierung mittels SEM und TEM	29
3.2.5 Mikrohärte	30
3.2.6 Profilometrie	32
4 Modellierung und Simulation	34
4.1 Wärmeleitung und Diffusionsprozesse	34
4.2 Freie Oberflächen	36
4.3 Inkompressible Strömung im Schmelzbad	39
4.4 Kompressible Strömung des Plasmas bzw. umgebenden Gases	40

4.4.1	Plasma- und Gasdynamik	41
4.4.2	Rand- und Anfangsbedingungen	44
4.4.3	Plasmakomposition	46
4.5	Probleme der Numerik	48
5	Ergebnisse der FEL - Synthese	49
5.1	Beschichten im cw - Modus	49
5.1.1	Oberflächen - und Schichtmorphologie	49
5.1.2	Mikrohärtemessungen	50
5.1.3	Stickstoffprofilierung	52
5.1.4	XRD - Untersuchungen	53
5.2	Prozesserklärung des cw - Nitrierens anhand von Simulationen	56
5.2.1	Schmelzbaddynamik	56
5.2.2	Stickstofftransport	62
5.3	Beschichten im gepulsten - Modus	63
5.3.1	Oberflächen - und Schichtmorphologie	63
5.3.2	Mikrohärtemessungen	66
5.3.3	Stickstoffprofilierung	67
5.3.4	XRD - Untersuchungen	69
5.4	Prozesserklärung des gepulsten Nitrierens anhand von Simulationen	72
5.4.1	Oberflächentemperatur, Schmelztiefe und Diffusion	72
5.4.2	Schmelzbaddynamik	75
5.4.3	Plasmadynamik	76
5.5	Erstarrung in den nitrierten Schichten	82
6	Ergebnisse der Nd:YAG - Synthese	85
6.1	Schichtcharakterisierung	85
6.1.1	Oberflächen - und Schichtmorphologie	85
6.1.2	Mikrohärtemessungen	87
6.1.3	Stickstoffprofilierung	90
6.1.4	XRD - Untersuchungen	92
6.2	Prozesserklärung durch den Vergleich mit Simulationen	102
6.2.1	Schmelz- und Verdampfungsverhalten	102
6.2.2	Stickstofftransport	104
7	Schlussfolgerungen für den Gesamtprozess	106
7.1	Parametrisierung der Lasersynthese	106
7.1.1	Overlap - Parameter	106
7.1.2	Makroskopische Eigenschaften	107
7.1.3	Mikroskopische Eigenschaften	108
7.2	Bevorzugte Gitterorientierung und Texturierung	110
7.3	Konkurrierende Prozessgrößen	112
7.4	Übertragbarkeit des Modellsystems auf beliebige Materialien	113
8	Zusammenfassung	115
	Literaturverzeichnis	118

Abbildungsverzeichnis

2.1	Ti-N Phasendiagramm (aus [1])	6
2.2	Gitterkonstante des TiN_x nach verschiedenen Autoren (von oben nach unten [2–8]).	7
2.3	Wärmeleitfähigkeit κ von α -Ti und TiN sowie deren spezifische Wärmekapazität c_p . Dazu wurden in c_p die Schmelzwärmen L_m und die Verdampfungswärmen L_{ev} integrierte, indem bei den entsprechenden Temperaturen starke Anstiege in c_p , in Form von Rechtecken dargestellt, gesetzt wurden. Alle Daten sind aus dem NIST Chemistry Webbook [9].	8
2.4	Reflektivität des Titans für verschiedene Wellenlängen nach Experimenten von Xie et.al [10, 11] und berechnet mittels dielektrischer Funktion (Daten aus [12]). Dazu sind die entsprechenden Werte für die benutzten Laser eingezeichnet.	9
2.5	Fallunterscheidung der ablaufenden Prozesse während des Lasernitrierens. α_i entspricht den jeweiligen Absorptionsraten und D den Diffusionskoeffizienten.	12
2.6	Schwellintensitäten zur Lasermaterialbearbeitung von Titan (α wird zu 0,5 angenommen). Dazu sind die hier durchgeführten Experimente eingeordnet.	14
3.1	Experimenteller Aufbau schematisch am a) FEL und b) Nd:YAG	16
3.2	Mäanderförmiges Scanschema zur Oberflächenbearbeitung mittels Laserbestrahlung mit D dem Fokussdurchmesser, L der Streckenlänge, δ dem lateralen Versatz und v der Scangeschwindigkeit.	17
3.3	Jefferson lab - Freie Elektronen Laser Setup und der Zeitstruktur der Laserstrahlung (aus [13]).	17
3.4	Prinzip der RNRA - Messung mit einfallendem Proton der Energie E_0 , der ablaufenden Reaktion im Target und der Detektor (NaI) - Position.	19
3.5	Stopping cross section des Protonenstrahls für das Ti-N System im Bereich 100-600 keV (links) und Tiefenauflösung im gleichen System bei der Resonanzenergie (rechts).	21
3.6	Prinzip des RBS - Experiments mit bekannter Detektorposition und einfallendem α - Teilchen der Energie E_0	22
3.7	Skizze zur Berechnung der Informationstiefe d bei Messungen mittels streifendem Einfall im Winkel α mit Hilfe des Beer ´schen Absorptionsgesetzes. I_0 und $I(x, \mu_{x-ray})$ sind hierbei die Strahlintensität zu Beginn und nach der Wegstrecke x mit dem Absorptionskoeffizienten μ_{x-ray}	24
3.8	Strahlengang auf dem Fokussierkreis und experimenteller Aufbau der XRD - Messungen im Modus: streifender Einfall (links) und in Bragg - Brentano Geometrie (rechts).	24

3.9	Strahlengang auf dem Fokussierkreis und experimenteller Aufbau der XRD - Messungen im Modus: Rockingkurve (links) und für die Texturbestimmung (rechts).	25
3.10	Bestimmung der makroskopischen Eigenspannung einer Beispielschicht aus einem Röntgendiffraktogramm (rechts) mittels $\sin^2 \Psi$ - Verfahren (links). . .	30
3.11	Prinzip der Härtemessungen mittels Nanoindentor am Beispiel des Modellsystems mit korrigierter und unkorrigierter Messung und den abzuleitenden Größen zur E-Modulbestimmung.	31
4.1	Geometrie, Randbedingungen und Vernetzung der Simulation.	38
4.2	Schematische Darstellung des Expansionsprozesses während der Laserbestrahlung und den benötigten bzw. zu berechnenden physikalischen Größen.	45
5.1	SEM - Aufnahmen einer erstarrten Spur in Draufsicht (links) und als Querschliff (rechts).	50
5.2	Messung der Martenshärte in verschiedenen Bereichen des Querschliffes (Dendriten, Zwischenräume, Substrat) der nitrierten cw - Beispielprobe mit Hilfe des Nanoindentors.	51
5.3	Bestimmung des Tiefenprofils der Härte anhand eines Linescans (entlang des roten Pfeils).	51
5.4	Stickstoff - Tiefenprofilierung mittel RNRA an cw - nitrierten Proben für verschiedene laterale Versätze δ von 0,4 bis 0,8 mm.	52
5.5	GI - Diffraktogramme der cw - nitrierten Proben.	54
5.6	Röntgendiffraktogramme gemessen in Bragg-Brentano Geometrie der cw - nitrierten Proben. η_t beschreibt den Texturparameter.	55
5.7	Polfiguren der 3 wichtigsten Reflexe des kubischen Gitters an der Probe hergestellt mit einem lateralen Versatz von $\delta = 0,4$ mm.	55
5.8	Williamson-Hall-Plot der cw - nitrierten Proben (links) sowie Korrelation der Korngrößen D und der Gitterdeformation ε in Abhängigkeit des lateralen Versatzes δ (rechts).	56
5.9	Schematische Darstellung des Prozesses und der Simulationsannahmen. . .	57
5.10	Zeitliche Entwicklung des Temperaturfeldes, der Konvektion und der Deformation des Schmelzbades während des cw - Nitrierens über einen Zeitraum von 18 ms.	58
5.11	Zeitlicher Verlauf der maximalen Geschwindigkeit u_{max} und der Reynolds-Zahl Re (links) sowie der Peclet-Zahl Pe (rechts) im Schmelzbad.	59
5.12	Zeitlicher Verlauf der Marangonzahl Ma (links) sowie der Weber- und Kapillar-Zahl We und Ca (rechts) im Schmelzbad.	60
5.13	Kräfte durch Oberflächenspannung, Marangoni-Konvektion und Rückstoßdruck an der Schmelzbadoberfläche (links) und Energiebilanz an der Titanoberfläche (rechts) mit: I_{abs} - absorbierte Laserenergie, Q_{vap} - Energieverlust durch Verdampfung, $Q_{em/conv}$ - Energieverlust durch Strahlung und Konvektion mit dem umgebenden Medium).	61
5.14	Verlauf der Stickstoffverteilung im Schmelzbad während der cw - Synthese (links). Es gilt eine Graustufenskala mit weiß = 0 at.% und schwarz = 50 at.% Stickstoff. Auf der rechten Seite ist ein Vergleich der Simulationen mit dem Experiment dargestellt.	62

5.15	Scanparameter der Proben sowie ein Beispiel der direkten Lasersynthese im gepulsten Modus.	64
5.16	Oberflächentopologie der vier Proben: Probe 1 (250 μs), Probe 2 (750 μs), Probe 3 und 4 (1000 μs (3 höheres Σ)) mit Schmelzperlen und Rissen (Skala ist für alle gleich).	64
5.17	Surface profiles showing the dependence of roughness, bending, rifts, droplets, and cracks on the laser pulse time structure.	65
5.18	Querschliffe des lasernitrierten Titans. Sie zeigen das dendritische Wachstum, die Prozessdynamik und die anisotrope Stickstoffverteilung (Skala ist allgemein gültig). Die roten Linien entsprechen berechneten Diffusionstiefen (Abschnitt 5.4).	66
5.19	Messung der Mikrohärtigkeit der Probenoberflächen und als Linescan im Querschliff der Probe 3 mit Hilfe des Nanoindentors.	67
5.20	Stickstofftieftiefenprofilierung der vier Beispielproben mittels RNRA - Messungen (links) und mittels normierten EDX - Messungen (rechts).	68
5.21	Detaillierte Querschliff - SEM - Aufnahmen des lasernitrierten Titans. Die Markierungen entsprechen Punkten an denen EDX gemessen wurde. Die Ergebnisse werden in Tabelle 5.7 dargestellt.	68
5.22	GI - Diffraktogramme der gepulst hergestellten Proben.	70
5.23	Röntgendiffraktogramme (links) gemessen in Bragg-Brentano Geometrie der gepulst - nitrierten Proben und deren Rocking - Kurven (rechts). η_t beschreibt den Texturparameter.	70
5.24	Polfigur der drei wichtigsten kubischen Reflexe der Probe 4.	71
5.25	Abhängigkeit der Mikrospannungen ε und der Korngrößen D vom Texturparameter η_t (links) und die zugehörigen WHP - Plots (rechts).	71
5.26	Darstellung der Oberflächentopologie (links) in Relation zu den berechneten Temperaturverläufen für die drei Makropulsdauern a), sowie Temperaturverlauf induziert durch Mikropulse oberhalb der Verdampfungstemperatur bei einem 1 ms-Makropuls b)	73
5.27	Simulierte Schmelztiefen für verschiedene Pulsdauern: a) 0.25 ms, b) 0.75 ms und c) 1 ms. Zusätzlich sind die berechneten N - Diffusionstiefen (absinken auf $\frac{1}{e^2}$) und Erstarrungsgeschwindigkeiten gezeigt.	74
5.28	Zeitliche Entwicklung des Temperaturfeldes, der Konvektion und der Deformation des Schmelzbades während des gepulsten - Nitrierens über einen Zeitraum von 1,3 ms.	76
5.29	Zeitstruktur der Mikropulse während des gepulsten Nitrierens (links), sowie Temperaturverlauf induziert durch Mikropulse oberhalb der Verdampfungstemperatur bei einem 1 ms - Makropuls (rechts).	78
5.30	Sättigungsdampfdruck $P_S(T_S)$ des Titans auf der Oberfläche während eines Mikropulses.	78
5.31	Expansionsgeschwindigkeit der Ti - Atome auf dem Rand während eines Mikropulses. Der stationäre Teil entspricht einer LSD - Welle von 10 km/s.	79
5.32	Materialabtrag (links), sowie dessen Geschwindigkeit (rechts) induziert durch einen Mikropuls.	79
5.33	Druckverteilung im Gas oberhalb des Titans nach verschiedenen Zeiten.	80
5.34	Temperaturverteilung im Gas oberhalb des Titans nach verschiedenen Zeiten.	81

5.35	Anzahldichte n_N des atomaren Stickstoffs oberhalb der Titanoberfläche zu verschiedenen Zeiten nach dem Mikropuls.	81
5.36	Komposition eines Titan - Stickstoffplasmas im thermischen Gleichgewicht im Temperaturbereich von 3560 K bis 20000 K.	82
5.37	Einordnung des Erstarrungsverhaltens von FEL - nitrierten Titan in die Theorie nach [14].	83
5.38	Erstarrungsmorphologie von cw - nitrierten Proben (links und Mitte), sowie von gepulst hergestellten Proben (rechts) mit dazugehöriger Isotherme des Schmelzpunktes des Titannitrids	83
6.1	Fünf typische Beispiele erfolgreich synthetisierter TiN - Schichten (links), sowie eine SEM - Aufnahme einer typischen Oberfläche (Mitte) und dessen Rauheitsprofil (rechts).	86
6.2	Querschliffe der Probe 2 in TEM - Aufnahme (links) und SEM - Aufnahme (rechts).	86
6.3	Einfluss der a) Scan - Geschwindigkeit v_S , b) des Fokusbereichs D_b , c) des lateralen Versatzes δ und d) der Anzahl der Scanwiederholungen n auf die gemessene Härte. In d) ist ein Beispiel für einen Fit nach der Gleichung 3.33 von Jönsson und Hogmark dargestellt. Für alle Graphen werden alle Scanparameter mittels folgender Notation dargestellt [D_b [mm]/ δ [mm]/ f [Hz]/ v_S [mm/s].	87
6.4	Abhängigkeit der Schichtdicke (a) und der Schichthärte (b) vom Overlap - Parameter. Die Schichtdicke ist begrenzt auf ca. $2\mu\text{m}$. Die optimale Schichthärte wird bei ca. $\Sigma = 30$ erreicht.	89
6.5	RBS - Spektren aller mittels Nd:YAG Laser hergestellten TiN - Schichten.	90
6.6	Stickstofftiefenprofile für ein/zwei Scans n (links) sowie für verschiedene Versätze δ (rechts) bei folgenden Parametern: $D = 1$ mm, $\delta = 0.1$ mm, $v = 30$ mm/s und $f = 100$ Hz. Zusätzlich ist ein Beispiel für einen erfc - Fit dargestellt (dicke Linie).	91
6.7	XRD - Diffraktogramm gemessen mit 3° streifendem Einfall für Probe 1. Die Peakflächen ergeben ein Verhältnis von 70% TiN zu 30% α -Ti.	92
6.8	XRD - Diffraktogramm gemessen in Bragg-Brentano Geometrie der Probe 2.	93
6.9	Details aus Abbildung 6.8 der Bereiche $34-45^\circ$ (links) und $60-80^\circ$ (rechts) mit den durchgeführten Pearson VII Multipeak-Fits.	94
6.10	WHP - Plot verschiedene Scangeschwindigkeiten v_S in mm/s.	95
6.11	Gitterdeformationen und Korngrößen als Funktion der Scangeschwindigkeit v_S	96
6.12	WHP - Plot für verschiedene Fokusbereichs D_b . Die Scanparameter sind in Tabelle 6.7 entnehmbar.	97
6.13	Mikrospannungen und Korngrößen der verschiedenen Fokusbereichs.	97
6.14	WHP - Plot für verschiedene laterale Versätze δ . Die Scanparameter sind in Tabelle 6.8 entnehmbar.	98
6.15	Mikrospannungen und Korngrößen für verschiedene laterale Versätze.	99
6.16	WHP - Plot für verschiedene Anzahlen von Scans n . Die Scanparameter sind in Tabelle 6.9 entnehmbar.	100
6.17	Korrelation der Korngrößen und der maximalen Gitterdeformationen (WHP - Analyse).	100

6.18	Korrelation der Korngröße und der mittleren Gitterdeformation (WA- Analyse).	101
6.19	Polfiguren der drei wichtigsten Orientierungen im kubischen Gitter der Beispielprobe 3.	101
6.20	Oberflächentemperatur a) und Schmelztiefe b) während der Bestrahlung eines 6 ns Laserpulses.	103
6.21	Sättigungsdampfdruck a) und Materialabtrag bzw. dessen Geschwindigkeit v_{ev} b) während der Bestrahlung eines 6 ns Laserpulses.	103
6.22	Diffusionstiefe (absinken der Konzentration auf $\frac{1}{e^2}$) für die Bestrahlung mit einem Nd:YAG Laserpuls a) sowie die Diffusionslänge L_n für die Bestrahlung mit n Pulsen b) nach dem Modell von [15]. D und t entsprechen den jeweiligen Diffusionskoeffizienten- und zeiten. $\Sigma_{min/max}$ beschreibt die in den Experimenten auftretenden Overlap - Parameter.	104
7.1	Korrelation von Texturparameter und Eigenspannungen beim FEL - cw - Nitrieren (links), sowie von Schichtdicke und Eigenspannungen beim gepulsten FEL - Nitrieren (rechts).	107
7.2	Korrelation von Korngröße D und den Mikrospannungen ε_{strain} (aus WHP - Analyse) beim FEL - cw - Nitrieren (links) und dem gepulsten FEL - Nitrieren (rechts).	108
7.3	Abhängigkeit der Korngröße D von Σ , gemessen mit WHP - Analyse (links) und WA - Analyse (rechts), für das Nitrieren mittels Nd:YAG Laser.	109
7.4	Abhängigkeit der Mikrospannungen ε_{strain} von Σ , gemessen mit WHP - Analyse (links) und WA - Analyse (rechts), für das Nitrieren mittels Nd:YAG Laser.	109
7.5	Deformationsenergie U_{hkl} der (200), (111) und (220) Gitterebene (XRD - Einzelpeak- Analyse) als Funktion des Texturparameters η_t (links) für alle Nd:YAG - Proben, sowie deren Gesamtenergie W_{hkl} der (200) und (111) Gitterebenen (rechts). Die resultierende Textur ist ebenfalls eingezeichnet.	111
7.6	TEM - Aufnahme der Probe 2 eines ausgerichteten TiN - Kristallits (links), sowie die Gesamtenergie W_{hkl} der (200) und (111) Gitterebenen (Einzelpeakanalyse) in Abhängigkeit des Overlap - Parameters Σ	111

Tabellenverzeichnis

2.1	Phasen von Ti und dessen Nitriden sowie deren Stabilitätsbereich und Gittermerkmalen (* Hochdruckphase, * metastabil)	7
2.2	Materialgrößen des reinen Titans und des kubischen Titannitrids.	10
3.1	FEL - Strahlparameter am Jefferson lab (Stand 2008).	18
3.2	Reaktionen von Protonen und Stickstoff im unteren Energiebereich (<500 keV) 19	
4.1	Dimensionslose Kennzahlen und deren physikalische Bedeutung.	41
4.2	Fit - Parameter zur Berechnung der Zustandssummen des Titan - Stickstoffsystems.	47
5.1	FEL - Laserstrahl - und Scanparameter für das Nitrieren im cw - mode.	49
5.2	Diffusionsdaten der cw - nitrierten Proben.	53
5.3	Eigenspannungen in den cw - nitrierten Proben.	54
5.4	FEL - Laserstrahl und Scanparameter zur Simulation der Schmelzbaddynamik - und Formation.	57
5.5	FEL - Laserstrahl - und Scanparameter für das Nitrieren im gepulsten Modus.	63
5.6	Diffusionsdaten der gepulst hergestellten Proben.	67
5.7	Stickstoffgehalt in [at.%] der mittels EDX untersuchten Proben. Die Messpunkte sind in Abbildung 5.21 indiziert.	69
5.8	Eigenspannungen in den gepulst - nitrierten Proben.	69
6.1	Nd:YAG - Laserstrahl - und Scanparameter für das Nitrieren.	85
6.2	Maximalwerte der gemessenen Härteparameter H_{C-max} der untersuchten Proben, sowie deren Overlap - Parameter Σ . Die Scanparameter werden wieder in der bekannten Notation $[D_b \text{ [mm]} / \delta \text{ [mm]} / f \text{ [Hz]} / v_S \text{ [mm/s]}$ dargestellt. Die Schichtdicke t wurde aus Querschliffen abgemessen und die Schichthärte H_F aus den Fits nach Gleichung (3.33) bestimmt.	88
6.3	Scanparameter der fünf Beispielproben. Bei allen wurde mit einer Pulsfrequenz von $f = 100 \text{ Hz}$, einem Fokus von $D_b = 1 \text{ mm}$ und einer Scangeschwindigkeit von $v_S = 30 \text{ mm/s}$ in reiner Stickstoffumgebung mit 3 bar gearbeitet.	90
6.4	Diffusionsdaten der Proben aus den Fits für den langreichweitigen Bereich (Fehler beträgt ca. 10%).	91
6.5	Ergebnis der Peak-Fits aus Abbildung 6.9 für alle (hkl) Reflexe des TiN der Probe 2.	94

6.6	Ergebnisse der XRD Analyse: Texturparameter η_t , Overlap Σ , Deformation ε und Korngröße D bestimmt mit WHP und WA - Analyse, sowie Schichtdicke t für die verschiedenen Geschwindigkeiten v_S . Es gilt zudem ($D_b = 1.00$ mm, $\delta = 0.1$ mm, $f = 100$ Hz).	95
6.7	Ergebnisse der XRD Analyse: Texturparameter η_t , Overlap Σ , Deformation ε und Korngröße D bestimmt mit WHP und WA - Analyse, sowie Schichtdicke t für die verschiedenen Fokusbereiche D_b . Es gilt zudem ($v_S = 30$ mm/s, $\delta = 0.1$ mm, $f = 100$ Hz).	96
6.8	Ergebnisse der XRD Analyse: Texturparameter η_t , Overlap Σ , Deformation ε und Korngröße D bestimmt mit WHP und WA - Analyse, sowie Schichtdicke t für die verschiedenen lateralen Versätze δ ($v_S = 30$ mm/s, $D_b = 1.00$ mm, $f = 100$ Hz).	98
6.9	Ergebnisse der XRD Analyse: Texturparameter η_t , Overlap Σ , Deformation ε und Korngröße D bestimmt mit WHP und WA - Analyse, sowie Schichtdicke t für verschiedene Anzahlen von Scans n ($v_S = 30$ mm/s, $D_b = 1.00$ mm, $\delta = 0.1$ mm, $f = 100$ Hz).	99
7.1	Überblick über die verschiedenen Scanparameter zur Parametrisierung der direkten Lasersynthese mittels FEL.	107
7.2	Vergleich der Syntheseergebnisse aus Nd:YAG - und FEL - Experimenten in Bezug auf Effizienz.	112

Nomenklatur

α	optischer Absorptionskoeffizient
$\alpha_{Ext.}$	externer Absorptionsparameter
α_p	Absorptionskoeffizient im Plasma
β	Integralbreite
β_C	Cauchyanteil der Integralbreite
β_G	Gaussanteil der Integralbreite
Φ	Impuls - Fluss
e	Energie - Fluss
\mathbf{j}_i	Massefluss der i-ten Komponente
\mathbf{n}	Normalenvektor
\mathbf{u}	Geschwindigkeitsvektor
χ	thermische Diffusivität
Δh	Abtragshöhe
δ	lateraler Spurversatz
δ_k	Kronecker delta
δ_{ls}	Level-Set - Deltafunktion
ϵ	Emissivität
η	Viskosität
η_t	Textur - Parameter
$\frac{\partial \gamma}{\partial T}$	Koeffizient der Oberflächenspannung
Γ	Resonanzbreite
γ_L	Reinitialisierungsparameter
κ	Wärmeleitfähigkeit
κ_S	Oberflächenkrümmung
λ	Wellenlänge des Lasers
λ_{eff}	effektive Wärmeleitfähigkeit (Gasmixtur)
λ_e	Wärmeleitfähigkeit (Elektronen)
λ_i	Wärmeleitfähigkeit (Komponente i)
μ_{eff}	effektive Viskosität
μ_{x-ray}	Röntgen - Absorptionskoeffizient
ν	Poisson - Zahl
$\Omega_{ik}^{(i,i)}$	Kollisions-Integral i-ter Ordnung
Ω	Raumwinkel
ω	XRD - Kippwinkel
ω_i	Energievarianz aufgrund i-ter Ursache
ϕ	Level-Set Funktion
Ψ	aus dem $\sin^2 \Psi$ - Verfahren
ρ_i	Massendichte der i-ten Komponente
σ_{ik}	Wirkungsquerschnitt von i zu k

Σ	Overlap - Parameter
σ_b	Stefan-Boltzmann - Konstante
τ	Pulsdauer (FWHM)
τ_i	Spannungstensor im i-ten Material
$\Theta(T, B)$	Heavyside - Funktion (Größe T, Breite B)
Θ	XRD - Beugungswinkel
θ	Streuwinkel
ε_{rad}	abgestrahlte Energie
ε_c	Abkühlrate
ε_{ls}	Grenzflächenbreite
\vec{q}	Wärmefluss
\vec{v}_{ev}	Abtragungsgeschwindigkeit
\vec{v}	Geschwindigkeitsfeld
<i>abzw.d</i>	Gitterkonstante
$A_{size}(L, s)$..	Korngrößenfunktion
$A_{strain}(L, s)$	Deformationsfunktion
B	Peakbreite
c	Konzentration
c_p	spezifische Wärmekapazität
d	Eindringtiefe
$D(T)$	Diffusionskoeffizient
D_b	Fokusbereich
D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient
E_i	Energie des i-ten Teilchens
E_i	Pulsenergie des i-ten Lasertyps
e_{hkl}	E-Modul einer Gitterebene
G	Betrag des Temperaturgradienten
G_{e-p}	Elektron - Phonon - Kopplungskonstante
H_{C-max}	maximale gemessene Härtewerte
H_F	Schichthärte
H_S	Substrathärte
h_t	Wärmetransport - Koeffizient
$H_{U/M}$	Universal/Martenshärte
I_0	Intensität des Lasers
j_0	mittl. Stickstofffluss
J_{ev}	Verdampfungsfluss
K	Scherrerfaktor
k	Indentorkonstante
k_B	Boltzmannkonstante
K_{kin}	kinematischer Faktor
L_i	Diffusionslänge im i-ten Bereich
L_{ev}	Verdampfungswärme
L_m	Schmelzwärme
M_t	atomare Masse von t
N_A	Avogadro - Zahl
P	Laserleistung
P_a, n_a, T_a ...	Hintergrunddruck,-Anzahldichte,-Temperatur

P_K, n_K, T_K	. Druck, Anzahldichte, Temperatur in der Knudschicht
P_{recoil} Rückstossdruck
P_S, n_S, T_S	.. Sättigungsdampfdruck, Anzahldichte, Temperatur im Substrat
P_V, n_V, T_V	. Druck, Anzahldichte, Temperatur im Plasma
Q_{int} Wärmequelle
Q_{loss} Energieverlust
Q_{rbs} Anzahl einfallender Ionen
R_i optische Reflektivität der i-ten Wellenlänge
R_a arithmetischer Mittenrauhwert
R_g Universelle Gaskonstante
s Streuvektor
S_m Absorptionsmassenfluss pro Flächenelement
t Schichtdicke
t_{ev} Verdampfungszeit
T_m Schmelztemperatur
t_0 Auftreffzeit eines Pulses
T_b Verdampfungstemperatur
t_i Diffusionszeit im i-ten Bereich
T_p Gittertemperatur
U innere Energie
v_S Scangeschwindigkeit
v_s Geschwindigkeit der Erstarrungsfront
W externe Energiequelle
W_p Schmelzbadbreite
Y_i Zählrate der i-ten Größe
Y_i, X_i Mol-, Massenbruch
Z_t Atomzahl
\mathbf{F}_g Gewichtskraft
\mathbf{F}_{sur} Obeflächenkraft
\mathbf{I} Einheitsmatrix
(hkl) Miller'sche Indizes
a Gitterkonstante
Ca Kapillar - Zahl
D Korngröße
E E-Modul
E_a Aktivierungsenergie
F_{max} Prüfkraft
Gr Grashoff - Zahl
h_m Netzgröße
l Messstrecke
Ma Marangoni - Zahl
Pe Peclet - Zahl
Pr Prandtl - Zahl
$Q_{em/conv}$... Energieverlust durch Strahlung und Konvektion
Q_{vap} Energieverlust durch Verdampfung
Re Reynolds - Zahl
S_{hkl} Oberflächenenergie des Gitters

Sc	Schmidt - Zahl
T	Temperatur
U_{hkl}	spannungsinduzierte Gitterenergie
W_{hkl}	Gitterenergie
We	Weber - Zahl

1 Einleitung

Oberflächenbehandlung von vielseitig beanspruchten Werkstoffen spielt in vielen Teilen der Forschung und der Industrie eine immer wichtigere Rolle. Dabei werden maßgeschneiderte Eigenschaften durch immer komplexere Verfahren erzeugt. So werden Schichten oder Strukturen hergestellt, die strömungsmechanisch optimierte Eigenschaften besitzen, optische Schichten hergestellt, die den immer höher werdenden Ansprüchen beispielsweise in der Lasertechnik genügen oder Hartstoffschichten, die extremen mechanischen oder thermischen Beanspruchungen genügen. Die Produktion solcher Schichten erfolgt mittels bekannter Verfahren wie dem reaktiven Sputtern aus dem Bereich der Physical Vapor Deposition (PVD) [16], der Chemical Vapor Deposition (CVD) [17], epitaktischen Verfahren wie der Molecular Beam Epitaxie (MBE) [18], der Pulsed Laser Deposition (PLD) [19] oder auch hybriden Verfahren. Eine weitere alternative Methode ist die direkte Laser Synthese. Dabei wird der zu behandelnde Werkstoff in einer reaktiven Gasumgebung platziert und mit Laserlicht bestrahlt. Aufgrund der auftretenden Wechselwirkungen entstehen Schichten, die besondere Eigenschaften besitzen. Carburisieren, Nitrocarburisieren bzw. Nitrieren sind die am meisten verbreiteten Methoden aus diesem Bereich. Die Technik des Nitrierens dient besonders zur Verbesserung tribologischer Eigenschaften von Oberflächen. So wird die Oberflächenhärte massiv erhöht, wobei der Verschleißschutz steigt. Zudem sind diese Schichten meist sehr reaktionsträge, was zu einem erhöhten Korrosionsschutz führt. Im Folgenden soll dieses Verfahren genauer untersucht werden und die dabei auftretenden Prozesse erklärt, quantifiziert oder auch modelliert werden. Als Untersuchungsmodell dient dazu das Titan-Stickstoff-System. Durch das Einbringen von Stickstoff in die Titanmatrix ist es möglich, Titanitridphasen auszubilden, die besondere mechanische oder auch elektrische Eigenschaften besitzen. TiN wird häufig zur Veredelung von Schneid- oder Bohrwerkzeugen genutzt. Zudem wird es sehr oft aufgrund seiner chemischen Eigenschaften bei Bioimplantaten verwendet. Klassische Herstellungsverfahren sind hier insbesondere das Plasma- oder Gasnitrieren. Dabei wird reines Titan sublimiert, wobei es mit dem vorrätigen Stickstoff reagiert. Außerdem besteht die Möglichkeit, TiN zu bilden, indem über einen längeren Zeitraum Stickstoffdiffusion induziert wird.

Der Prozess der direkten Lasersynthese kombiniert diese Vorgänge und verkürzt die Bearbeitungsdauer erheblich. Während in großen Sputteranlagen Stunden benötigt werden, um mikrometerdicke Schichten herzustellen, werden hier Zeiten von einigen Sekunden pro cm^2 bei Schichtdicken bis zu einigen hundert Mikrometern erreicht. Um eine globale Betrachtung des Prozesses zu erhalten, wurden Schichten bei verschiedensten Parametern sowie mit verschiedenen Lasertypen, also variierender Wellenlänge, Energiedichte oder auch in verschiedenen Modi (cw oder gepulst) hergestellt. Dabei wurde das Hauptaugenmerk auf den Nd:YAG Laser als kommerzielles Beispiel und den Freien Elektronen Laser (FEL) als Werkzeug zur Auslotung physikalischer Grenzen gelegt. Der FEL besitzt besondere zeitliche aber auch energetische Modulationsmöglichkeiten, die sich in Folge der Untersuchungen als besonders geeignet herausstellten.

Im Gegensatz zum einfachen experimentellen Aufbau der zur Synthese benötigt wird, sind die physikalischen und chemischen Mechanismen sehr komplex und dazu noch eng miteinander verknüpft. Um auch in anwendungstechnischer Hinsicht den Herstellungsprozess zu verstehen und letztendlich zu kontrollieren, werden die einzelnen Teilprozesse untersucht. Die folgende Liste zeigt die Wesentlichen:

Laserabsorption und lokales Aufheizen Zunächst wird der zu behandelnde Werkstoff bestrahlt, wobei durch Absorption eine starke Aufheizung erfolgt, welche im Wesentlichen von der Absorptivität bzw. den optischen Eigenschaften, der Wärmeleitfähigkeit und der spezifischen Wärme abhängt.

Schmelz- bzw. Verdampfungsprozess Nach dem Erreichen bzw. dem Überschreiten des Schmelzpunktes und dem Überwinden der Schmelzwärme liegt dann eine flüssige Phase vor, in welcher sich die Materialeigenschaften rapide ändern. Hier ist insbesondere das erhöhte Diffusionsvermögen zu beachten. Zudem treten Konvektionseffekte auf, die den Syntheseprozess hinsichtlich Schichtqualität signifikant beeinflussen. Bei weiterer Energieerhöhung wird die Verdampfungsschwelle überschritten, was letztendlich zur Ablation und Plasmabildung führt.

Plasmaexpansion in das Hintergrundgas Aufgrund des Druckes des umgebenden Gases erfolgt die Expansion gedämpft. Die Druckverhältnisse sorgen für einen Rückstoß, der das Schmelzbad stark beeinflussen kann.

Dissoziation bzw. Ionisation Durch die induzierte Schockwelle und den immens hohen Druck bzw. Temperaturanstieg oberhalb der Oberfläche werden Stickstoffmoleküle dissoziiert sowie die ablatierten bzw. Gas - Atome ionisiert. Zudem treten freie Elektronen auf, die das sogenannte "Plasma shielding" hervorrufen können, welches zur Absorption des Laserstrahls im Plasma und somit einer weiteren Erhitzung führen.

Gas Adsorption bzw. Absorption Da nun aktivierter Stickstoff oberhalb der Oberfläche vorrätig ist, kann dieser effektiver von der Oberfläche absorbiert werden. Dies erfolgt meistens nach Sievert's Gesetz, wobei hier Näherungen und Abweichungen auftreten.

Gasatomtransport (Diffusion, Konvektion) Jetzt befindet sich der Stickstoff innerhalb des Metalls (flüssig/fest), wobei er nun durch Diffusion oder Konvektion (ms Zeitskala) transportiert wird. Nach ausreichender Zeit entsteht so ein spezifisches Tiefenprofil und letztendlich nach Einbringung der Bildungsenthalpie die Titanitrid-Phase.

Nukleation und Erstarrung Dies wird gesteuert durch Nukleationsprozesse die später in einer bestimmten Erstarrungsmorphologie enden. Die nun vorliegenden Korngrößen und induzierten Spannungen bestimmen maßgeblich die makroskopischen Eigenschaften, also das Prozessergebnis.

Aus dem Vergleich der hergestellten Proben und einer Quantifizierung der genannten Prozesse mit Hilfe von Simulationen und Experimenten, wird eine parametrische Beschreibung des Verfahrens ermöglicht. Mittels bekannter Parametersätze lässt sich so in Folge der Untersuchungen eine definierte Schichtmorphologie erreichen. Die Simulation solcher Prozesse bietet dabei die Möglichkeit, Abläufe die experimentell schwer oder

gar nicht zugänglich sind, zu untersuchen. Dabei müssen numerische Verfahren verwendet werden, die es ermöglichen, die komplexen und nicht linearen Zusammenhänge geschlossen und effizient zu lösen. Durch geeignete Approximationen und geschickte Wahl von Lösungsstrategien soll und wird eine detaillierte Beschreibung, von Prozessen wie Wärmeleitung, Diffusion und Konvektion, erfolgen. Aus all diesen Untersuchungen wird letztendlich im Rückkehrschluss versucht werden, eine übergreifende Beschreibung mit dementsprechenden Kriterien, der direkten Lasersynthese zu entwickeln.

2 Grundlagen

2.1 Funktionsschichten

In vielen Teilen der Forschung und Industrie werden Beschichtungen genutzt, um spezifische Eigenschaften von Bauteilen oder Werkzeugen zu erreichen. In der DIN 8580 wird das Beschichten als Hauptgruppe der Fertigungsverfahren geführt und die einzelnen Techniken zugeordnet. Grob lässt sich eine Einteilung in vier Gruppen der Anwendungsfelder vornehmen. Zuerst sind hier die klassischen mechanischen Anwendungsfälle zu nennen. Dabei werden tribologische Eigenschaften verbessert und somit der Verschleiß- und Korrosionsschutz gestärkt. Dazu werden Hartstoffsysteme erzeugt, die meist auf Carbiden oder Nitriden basieren. Typische Beispiele sind TiC, TiAlN, TiN und CrN, die man bei Bohrern oder Schneiden verwendet, oder auch die besonders harten Systeme TiCN, TiBC, BCN oder cBN. Diese Systeme sind zudem hochtemperaturbeständig. Da die Palette geeigneter Verbindungen begrenzt ist, wurde in letzter Zeit probiert, neue Systeme zu entwickeln. Außerdem wurde und wird versucht, durch geeignete Mikrostrukturierung gezielte Eigenschaften herzustellen. Dabei werden Multilagensysteme aber auch Nanokompositschichten verwendet, die positive Eigenschaften ihrer Anteile kombinieren und somit Einsichtssysteme "überholen".

Als weitere Gruppe kann man Schichten definieren, die speziellen Anforderungen genügen müssen. So werden beispielsweise Anforderungen an die Benetzbarkeit gestellt, um sich so den Lotuseffekt zu Nutze zu machen, oder elektrische bzw. halbleitende Eigenschaften genutzt, die in hochtechnologischen Anwendungen benötigt werden. Zu dieser Gruppe zählt auch das große Feld der optischen Beschichtungen, die bei alltäglichen Brillen genutzt werden, aber auch innerhalb der Lasertechnik.

Die dritte Gruppe kann als Schichten für Sonderwerkstoffe interpretiert werden. So werden in der Biomedizin oder speziell im Implantatbereich, verträgliche Systeme genutzt, die die Kompatibilität und die Haltbarkeit verbessern. Zuletzt lässt sich die Gruppe des dekorativen Beschichtens nennen. Ob Türklinken, Regale oder Automobile, überall trifft man solche Beschichtungen.

2.2 Modellsystem Titannitrid

2.2.1 Allgemeines zu den Materialien Ti und TiN

Titan als Leichtmetall und dessen Legierungen sind weit verbreitet, insbesondere in den Hochtechnologien. Als Element der Übergangsmetalle hat es die Ordnungszahl 22. Es besitzt hervorragende physikalische Eigenschaften. Bei geringem Gewicht, also geringer

Dichte, wird trotzdem eine relativ hohe mechanische Festigkeit erzielt (Mohshärte 3-4). Außerdem ist der hohe Schmelzpunkt von 1940 K und der geringe thermische Ausdehnungskoeffizient ausschlaggebend. Reines Titan ist bei Raumtemperatur nicht sehr reaktiv (Biokompatibilität). Bei hohen Temperaturen oder in Plasmen wird es jedoch anders. Durch Reaktionen mit dem umgebenden Medium können sich Verbindungen wie TiH_2 , TiCl_4 , TiO_2 oder TiB_2 bilden, wobei sich die Fremdatome interstitiell auf dem Gitter verteilen. Eine Ausnahme bilden die Titan-Aluminide mit einer substitutionellen Besetzung. Um in Hinblick auf die Experimente und Untersuchungen Vergleiche durchführen zu können, ist es nötig, die Eigenschaften von reinem Titan und dessen wichtigsten Nitrid dem kubischen TiN gegenüber zu stellen. Es wird sich zeigen, dass die insbesondere veränderten thermodynamischen Eigenschaften signifikant den Syntheseprozess beeinflussen.

Titannitrid zählt zu den hochschmelzenden Hartstoffsystemen, welche meist Elemente aus den Nebengruppen 4a, 5a, 6a enthalten. Im stöchiometrischen Zustand besitzt es eine goldgelbe Farbe, wobei zu erwähnen ist, dass mit abnehmendem Stickstoffanteil die optischen Eigenschaften und letztendlich die Färbung korrelieren. Das System kristallisiert in der Kochsalzstruktur. Die Titanatome bilden dabei das flächenzentrierte kubische Gitter wobei sich die Stickstoffatome auf die Oktaederlücken setzen. Diese typischen Hartstoffeigenschaften resultieren weiterhin in einer hohen Reaktionsträgheit, was zu einer ausgeprägten chemischen Resistenz führt. Dies ist beispielsweise ein Grund für die Nutzung bei Implantaten oder ähnlichen biologischen Anwendungen. Die wichtigste technische Anwendung bleibt jedoch der Verschleiß- und Korrosionsschutz. Durch seine hohe Härte (ca. 20 GPa (HM)), gute Reibungseigenschaften und den hohen Schmelzpunkt T_m ist es prädestiniert für extreme mechanische und thermische Beanspruchungen. Ergänzend sei erwähnt, dass TiN ein metallisches Verhalten aufweist. Der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes ist positiv und ein schwacher Paramagnetismus ist messbar, welcher bei extrem tiefen Temperaturen (< 4.85 K) zu einem supraleitenden Zustand übergeht.

Die Herstellung von kommerziellen TiN - Schichten oder Pulvern kann man im Wesentlichen in drei Gruppen gliedern. Zum Einen erfolgt die direkte Nitrierung von reinem Titan bei hohen Temperaturen über 1470 K. Dabei wird folgende Reaktionsgleichung aufgestellt:



Typische Beispiele sind hier die klassischen Salzbadverfahren wie TIDUNIT und TIDURAN [20]. Des Weiteren ist es im gleichen Temperaturbereich möglich, eine Gasphasenammonolyse [21] von gebundenem Titan (meistens TiCl_4) durchzuführen. Hierbei wird in einer reaktiven Umgebung, beispielsweise Ammoniak, folgende Reaktion durchgeführt:



Als letzte hier genannte Möglichkeit ist die Nitrierung von metallischem Titan aus Atmosphären zu nennen. Dazu zählen auch reaktive Plasmen, andere Gasgemische und natürlich auch das hier untersuchte Verfahren. Diese Technik ist jedoch mit verschiedenen Problemen verbunden. Da Titan eine hohe Sauerstoffaffinität und Hydrolyseempfindlichkeit besitzt, muss darauf geachtet werden, in möglichst reinen Umgebungen zu

arbeiten. Ideal geeignet dafür sind natürlich Plasmen. Deshalb werden heutzutage die meisten Schichten mittels PVD und CVD Verfahren hergestellt, wobei das hier betrachtete Verfahren eine Alternative darstellt.

2.2.2 Phasendiagramm

Das Titan-Stickstoffsystem wurde ausgiebig untersucht. Sein binäres Phasendiagramm ist in Abbildung 2.1 [22] dargestellt. Reines Titan liegt im unteren Temperaturbereich (<1155 K) als hexagonale (hcp) alpha - Phase (α -Ti) vor. Darüber existiert die beta - Phase (β -Ti), welche in bcc -Struktur vorliegt. Zudem sind zwei weitere Phasen bekannt, welche jedoch nur unter Hochdruckbedingungen stabil sind und somit für die durchgeführten Untersuchungen nicht relevant sind. Die Löslichkeit von Stickstoff in den beiden stabilen Phasen beträgt 23 atm% im (α -Ti) bzw. 6 atm% im (β -Ti). Die drei wichtigsten Nitridphasen sind das Ti_2N , die metastabile δ' - Phase und das kubische δ - $\text{TiN}_{1\pm x}$, welches die klassische goldgelbe Farbe besitzt und über einen weiten Bereich von Stickstoffanteil stabil ist.

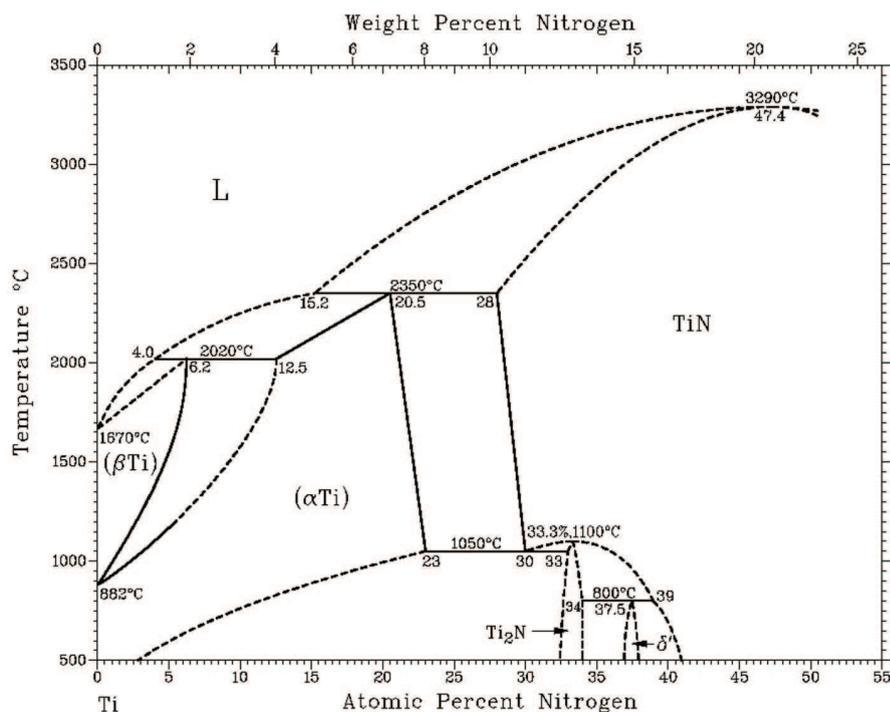


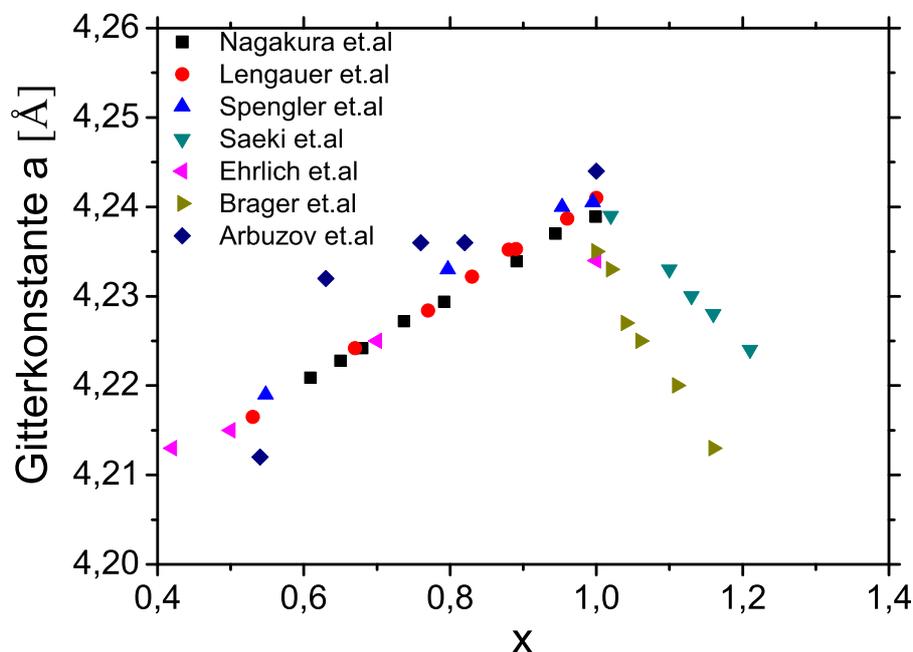
Abbildung 2.1: Ti-N Phasendiagramm (aus [1])

In anderen Experimenten konnten zusätzlich durch schnelles Abkühlen von Proben zwei stabile Hochtemperaturphasen im Bereich 1050 K hergestellt werden. So wurden η - $\text{Ti}_3\text{N}_{2-x}$ und ζ - $\text{Ti}_4\text{N}_{3-x}$ von Lengauer stabilisiert. In weiteren Experimenten konnten zudem zwei stickstoffreiche α - Phasen hergestellt werden, die jedoch ebenfalls metastabil vorliegen. Dies sind α - $\text{TiN}_{0.26}$ und α - $\text{TiN}_{0.30}$. Tabelle 2.1 zeigt eine kurze Zusammenfassung aller Phasen und deren kristallographischen Eigenschaften.

Tabelle 2.1: Phasen von Ti und dessen Nitriden sowie deren Stabilitätsbereich und Gittermerkmalen (* Hochdruckphase, * metastabil)

Phase	N [at. %]	Struktur	Raumgruppe	Gitterkonstanten [\AA]
α -Ti	0 - 23	hcp	$P6_3/mmc$	$a = 2.951$ $c = 4.684$
β -Ti	0 - 6	bcc	$Im\bar{3}m$	$a = 3.3111$
ω -Ti*	0	hex.	-	$a = 4.598$ $c = 2.822$
γ -Ti*	0	orthorhomb.	-	$a = 2.388$ $b = 4.484$ $c = 3.915$
ϵ -Ti ₂ N	~ 33	tetr.	$P4_2/mnm$	$a = 4.9452$ $c = 3.0342$
δ -TiN _{1±x}	28 - 58	fcc	$Fm\bar{3}m$	$a = 4.24$
δ' -Ti ₂ N*	~ 38	tetr.	$I4_1/amd$	$a = 4.1493$ $c = 8.7858$
η -Ti ₃ N _{2-x}	~ 30	rhomb.	$R\bar{3}m$	$a = 2.98$ $c = 21.66$
ζ -Ti ₄ N _{3-x}	~ 32	rhomb.	$R\bar{3}m$	$a = 2.978$ $c = 28.94$
α -TiN _{0.26}	-	hex.	-	$a = 2.956$ $c = 4.765$
α -TiN _{0.30}	-	hcp	$P6_3/mmc$	$a = 2.973$ $c = 4.791$

In Bezug auf die Untersuchungen stellt sich die δ -TiN_{1±x} - Phase als besonders wichtig heraus. Die Angaben zum stabilen Bereich variieren in der Literatur von $x = 0,38$ bis 1,02 oder 0,5 bis 1,21. Diese großen Stickstoffvariationen sind möglich, da das Gitter Unterbesetzungen im Teilgitter ausgleicht, was gleichzeitig eine Änderung der Gitterkonstanten hervorruft. Dies wird auch als Vegart's Gesetz bezeichnet. Im stöchiometrischen Fall führt dies automatisch zur größten Gitterkonstanten und somit den wenigsten Fehlbesetzungen. Unterschiedliche Messungen wurden zur Bestimmung der Abhängigkeit $a(x)$ durchgeführt. Sie sind in Abbildung 2.2 dargestellt:

**Abbildung 2.2:** Gitterkonstante des TiN_x nach verschiedenen Autoren (von oben nach unten [2-8]).

Es zeigen sich einige Abweichungen, die aber aufgrund der jeweiligen Messmethoden unter

Vorbehalt zu betrachten sind. Nagakura et.al [2] führte eine lineare Regression im Bereich $0,6 < x < 1$ durch, die zu folgender Gleichung führte:

$$a = (4.1925 + x \cdot 0.0467) \text{ \AA}. \quad (2.3)$$

Da diese Regression mit den meisten aktuellen Messungen korreliert, wird sie im Folgenden für weitere Untersuchungen genutzt werden um beispielsweise Vergleiche von Röntgenbeugungsexperimenten mit anderen Methoden durchzuführen.

2.2.3 Thermodynamische- und physikalische Eigenschaften

Die thermodynamischen Eigenschaften des Systems sind die Bestimmenden in Bezug auf den Bearbeitungsprozess. Die eingekoppelte Laserenergie und deren Verteilung, spatial wie temporal, sind letztendlich ausschlaggebend dafür, welche Stickstoffverteilung, welche Erstarrung und welche Schichteigenschaften vorliegen. Alle relevanten Größen korrelieren in irgendeiner Art mit der Temperatur. So ändern sich beispielsweise die Dichte ρ oder auch die Wärmekapazität c_p bzw. die Wärmeleitfähigkeit κ wie in Abbildung 2.3 dargestellt.

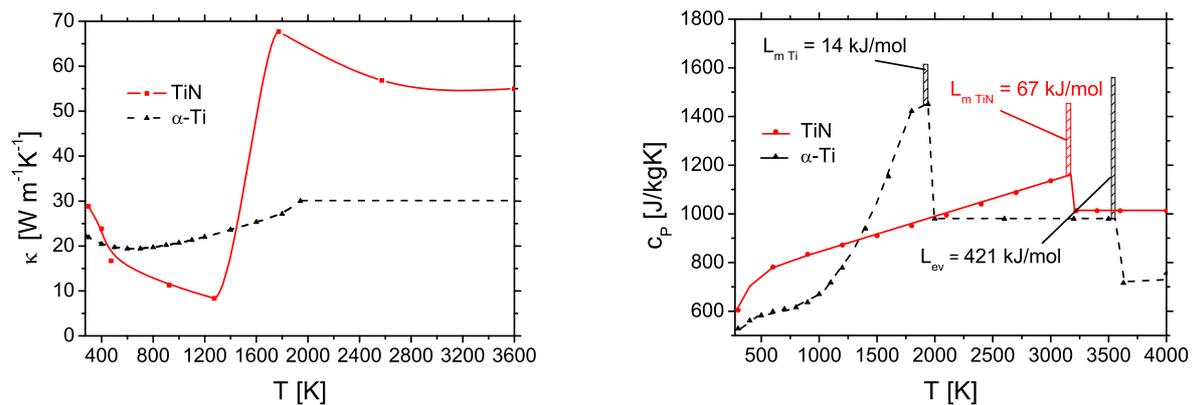


Abbildung 2.3: Wärmeleitfähigkeit κ von α -Ti und TiN sowie deren spezifische Wärmekapazität c_p . Dazu wurden in c_p die Schmelzwärmen L_m und die Verdampfungswärmen L_{ev} integrierte, indem bei den entsprechenden Temperaturen starke Anstiege in c_p , in Form von Rechtecken dargestellt, gesetzt wurden. Alle Daten sind aus dem NIST Chemistry Webbook [9].

Die optischen Eigenschaften sind wichtig, da sie für die Einkopplung der Laserenergie entscheidend sind. Da die Experimente mit verschiedenen Wellenlängen durchgeführt werden, ist es nötig, auch hinsichtlich der Modellierung des Prozesses, relativ genaue Werte zu haben. Die folgende Abbildung 2.4 zeigt die Reflektivitäten des Titans. Diese wird zum Einen aus Experimenten bestimmt, die von Xie et.al [10, 11] durchgeführt wurden und zum Anderen mittels dielektrischer Funktion (Werte aus [12]) bestimmt.

Die experimentellen Werte variieren zudem für verschiedene Temperaturen bzw. Aggregatzustände, was bei den Untersuchungen beachtet werden sollte. Wang [23] untersuchte ausgiebig das thermodynamische Verhalten des Titan- Stickstoffsystems im Hochtemperaturbereich, basierend auf Messungen unterschiedlicher Autoren. Hermann et.al [24] zeigt

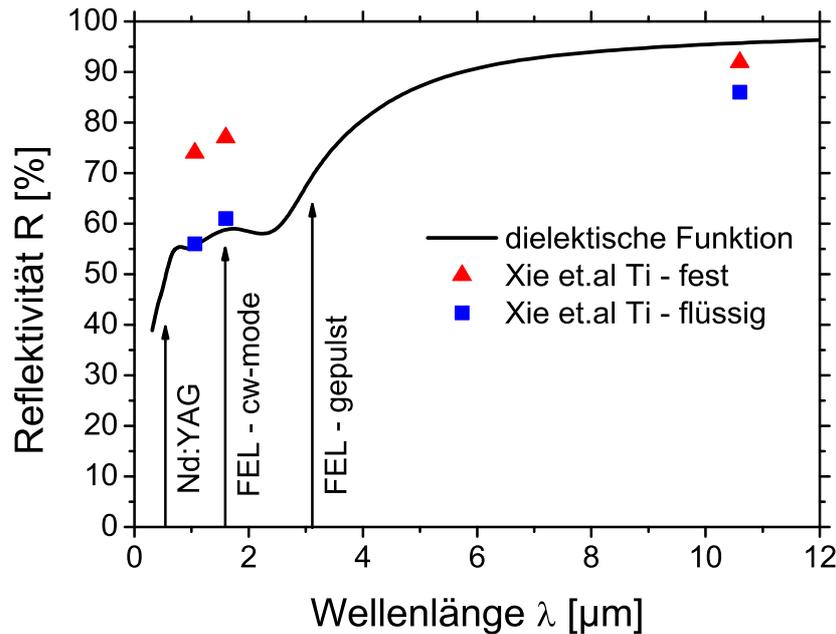


Abbildung 2.4: Reflektivität des Titans für verschiedene Wellenlängen nach Experimenten von Xie et.al [10, 11] und berechnet mittels dielektrischer Funktion (Daten aus [12]). Dazu sind die entsprechenden Werte für die benutzten Laser eingezeichnet.

in seiner Arbeit die Komposition eines mittels Laser induzierten Ti-N Plasmas. Er gibt Relationen an, die es erlauben, Stickstoffaktivierung, Dichte und Temperaturabhängigkeit zu berechnen.

Aufgrund des Aufschmelzens durch die Laserbestrahlung werden für die späteren Untersuchungen die Eigenschaften des verflüssigten Titans benötigt. Dazu wurden in [25] umfangreiche Messungen durchgeführt. Mittels Levitation werden Größen wie Viskosität, Oberflächenspannung bzw. deren Koeffizient aber auch einfach nur die Dichte bestimmt. Auch die Transportmechanismen des Stickstoffs im Titan, also dessen Diffusionseigenschaften, werden benötigt. In [26, 27] werden die Diffusionskoeffizienten ausführlich untersucht. Es zeigt sich insbesondere, dass im flüssigen Aggregatzustand dieser um Größenordnungen steigt. Die später in den Berechnungen genutzten Werte werden zum jeweiligen Zeitpunkt eingeführt. Abschließend werden alle relevanten Materialeigenschaften der beiden Systeme in Tabelle 2.2 dargestellt.

2.3 Laseroberflächenbehandlung

2.3.1 Einordnung des Verfahrens

Die Laser-Materialbearbeitung hat in vielen Teilen der Industrie Einzug gehalten und ist als kommerzielles Werkzeug kaum noch wegzudenken. In prozesstechnischer Hinsicht sind Härten, Legieren, Schweißen, Bohren und Schneiden zu etablierten Verfahren entwickelt worden [28, 31, 32]. Die ablaufenden Prozesse der Laser-Material-Wechselwirkungen und die daraus resultierende Phasen- und Strukturbildung sind weitgehend untersucht.

Tabelle 2.2: Materialgrößen des reinen Titans und des kubischen Titanitrids.

Größe	Symbol	Ti	Ref.	TiN	Ref.
Schmelztemperatur	T_L	1941 K	[12]	3220 K	[12]
Verdampfungstemperatur	T_b	3560 K	[12]	Zersetzung	-
Schmelzwärme	L_m	295.6 kJ/kg	[12]	1080 kJ/kg	[12]
Verdampfungswärme	L_{ev}	8.8 MJ/kg	[28]	-	-
Wärmetransport - Koeffizient	h_t	1590 W/m ² K	[29]	-	-
Emissivität	ϵ	0.297	[25]	-	-
Absorptionskoeffizient	α	$52 \cdot 10^6 m^{-1}$	[12]	-	-
Molar Masse	M_{Ti}	47.89 g	[12]	61,91 g	[12]
Dichte - fest	ρ_{Ti}	4520 kg/m ³	[12]	5220 kg/m ³	[28]
Dichte - flüssig	ρ_{Ti}	4110 kg/m ³	[25]	-	-
Viskosität $_{T=2000K}$	η_{Ti}	~ 3.2 mPas	[25]	-	-
Oberflächenspannung	γ	1.65 N/m	[25]	-	-
Koeff.- Obeflächensp.	$\frac{\partial \gamma}{\partial T}$	$-2.4 \cdot 10^{-4}$ N/mK	[25]	-	-
Thermaler Ausd.-Koeffizient	β_T	$1.169 \cdot 10^{-4}$ 1/K	[25]	-	-
Aktivierungsenergie Ti-N	E_a	243 kJ/mol	[30]	-	-

So lassen sich beispielsweise gezielte Schweißnahtigenschaften erreichen. Mittels hochenergetischer Lasersysteme werden Durchschweisstiefen von einigen Zentimetern erreicht [33, 34]. Durch Nutzung optischer Scanner ist es möglich, Lochmasken mit Bohrgeometrien in hoher Auflösung zu erstellen. Die Auflistung hier könnte beliebig lang fortgesetzt werden. In Bezug auf Oberflächenbehandlungen sind hier das Härten, das Legieren aber auch das Laserstrahlpolieren zu nennen.

Das hier untersuchte Verfahren kann zu den Gaslegierungsverfahren gezählt werden. Durch Einbringung der Energie in den Werkstoff wird eine Umgebung erzeugt, welche eine verbesserte Fremdatomaufnahme zur Folge hat. Der Diffusionskoeffizient erhöht sich um Größenordnungen und die Aktivität des Gases wird erhöht, was zu einer erhöhten Absorptionsrate führt. Wird die Energiedichte sehr hoch, dann treten zusätzlich Umschmelz- und Verdampfungseffekte auf. Durch die zusätzlichen Wechselwirkungen mit umgebenden reaktiven Atmosphären ergeben sich so weitere neue interessante Aspekte für die Laseroberflächenbearbeitung.

2.3.2 Modifikation von Titan und Titanlegierungen

Die Bearbeitung von Titan oder dessen Legierungen mittels Lasern wurde häufig untersucht. Zum Einen natürlich das Schweißen von Titan vor allem im Leichtmetallbau, aber natürlich auch das Beschichten. So wurde von Sun et.al [35] Ti6Al4V zum Beschichten benutzt. In einer Untersuchung von Yunlian et.al [36] wird Titan erfolgreich geschweißt. Das Verhalten des Titans unter Bestrahlung von hochenergetischen Laserpulsen wird von Basu et.al [37] untersucht. Hier wird gezeigt, dass bei diesen Energien Schmelzbadauswurf entsteht, welcher auf dem Piston - Effekt basiert [38]. Das Verdampfungsverhalten von Titan unter Laserbestrahlung wird in [39] genauestens untersucht. Es zeigt sich starkes Ablationsverhalten und eine starke Rückkopplung auf die Schmelze. He et. al [40] strukturiert Titanoberflächen mittels Lasern auf mikroskopischer Ebene. Es existieren viele weitere

Veröffentlichungen zu diesem Thema, sodass es unnötig ist detaillierte Ausführungen zu diesen zu geben. In Bezug auf das hier angewandte Verfahren der direkten Lasersynthese, können jedoch viele interessante Aspekte übernommen werden. Beispielsweise aus [41], wo viele Eigenschaften von Titanschmelzen in Bezug zu den Bearbeitungsparametern gesetzt werden. Das Laser - Gaslegieren fällt in die hier gezeigte Kategorie.

2.3.3 Beschichten in reaktiven Atmosphären

Das Beschichten in reaktiven Atmosphären mittels Laser wurde von Schaaf [42] ausführlich für verschiedene Systeme untersucht. So werden Eisen- und Siliziumcarbide in Methanumgebung synthetisiert, die die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Werkstoffe signifikant verändern. Interessante Experimente wurden an Silizium durchgeführt [43], bei denen sehr stabile SiC - Phasen erzeugt wurden. In [44] werden gezielt Eigenschaften von Stählen durch diese Methode verändert. Nitrieren zählt zu den am häufigsten verwendeten Methoden. So werden zum Beispiel die sehr interessanten Eisennitride in [45] erzeugt, welche eine enorme Steigerung der tribologischen Eigenschaften zur Folge haben. Dies wird auch für AlN in [46] beobachtet. Das wohl mit Abstand am meisten untersuchte System für diese Methode ist wohl TiN. Aus diesem Grund wurde es für die hier durchgeführten Untersuchungen gewählt, da so tiefe Einblicke in den Prozess sowie deren physikalischer Abläufe durch Vergleiche möglich sind. Im Folgenden soll ein Einblick in bereits durchgeführte Arbeiten gegeben werden.

Titan und Titanlegierungen Das Beschichten in reaktiven Atmosphären mittels Laserbestrahlung wurde bereits in den 80-iger Jahren durchgeführt [47–50]. Sie alle zeigen, dass eine enorme Verbesserung der Eigenschaften der Werkstoffe erreicht wird. So werden in [51] Eigenschaften von medizinischen Komponenten wie Implantaten verbessert. Mittels CO₂ Lasern [52, 53] wurden erste Schichten von einigen Mikrometern Dicke auf verschiedenen Proben realisiert, was zu einer enormen Härtesteigerung führte. Der experimentelle Aufbau ist relativ einfach und ähnelt sich in alle Publikationen. Die ablaufenden Prozesse jedoch sind sehr komplex. Nach wie vor existiert keine einheitliche quantifizierende Beschreibung. Fast alle Untersuchungen basieren auf post mortem Prinzipien, was zu Lücken im Verständnis führt. Die Arbeiten von Labudovic et.al [54] und Nwobu et.al [55] versuchen, den gesamten Prozess genauer zu analysieren. Labudovic gibt an, dass folgende Reaktionen während der Schichtsynthese auftreten:

1. Adsorption: $[\text{Ti}] + \text{N}_2 \rightarrow [\text{Ti}] + [\text{N}_2]$
2. Dissoziation: $[\text{N}_2] \rightarrow 2\text{N}$
3. Diffusion: $[\text{N}](\text{Oberfläche}) \rightarrow [\text{N}](\text{Schmelze})$
4. TiN - Formation: $[\text{Ti}(\text{N})] \rightarrow \text{TiN} + [\text{Ti}(\text{N})]'$
5. Erstarrung: $[\text{Ti}(\text{N})]' \rightarrow \text{TiN} + \alpha\text{-Ti}(\text{N})$

Eckige Klammern [] bedeuten in flüssiger Phase. Dies macht deutlich, welche komplexen Abläufe von statten gehen. Es zeigt sich, dass neben dem TiN auch Stickstoff gelöst im Titan vorkommt. Nwobu diskutiert das Problem ähnlich. Hier wird davon ausgegangen, dass der Stickstoff durch Konvektion in das flüssige Titan inkorporiert wird und mit der

Schmelze in einer exothermen Reaktion reagiert. Diverse andere Autoren [56–61] untersuchten bereits mit verschiedensten Lasern und Analysemethoden die Schichtsynthese. Eine exakte Beschreibung jedoch bleibt auch hier offen.

2.4 Prozessindizierung

Da der gesamte Prozess komplex ist und nicht einfach beschrieben werden kann, ist es notwendig, vorab die einzelnen physikalischen und chemischen Abläufe zu deklarieren und einzuordnen. Zu diesem Zweck wurde ein Flussdiagramm in Abbildung 2.5 aufgestellt, welches helfen soll, das Verständnis zu verbessern.

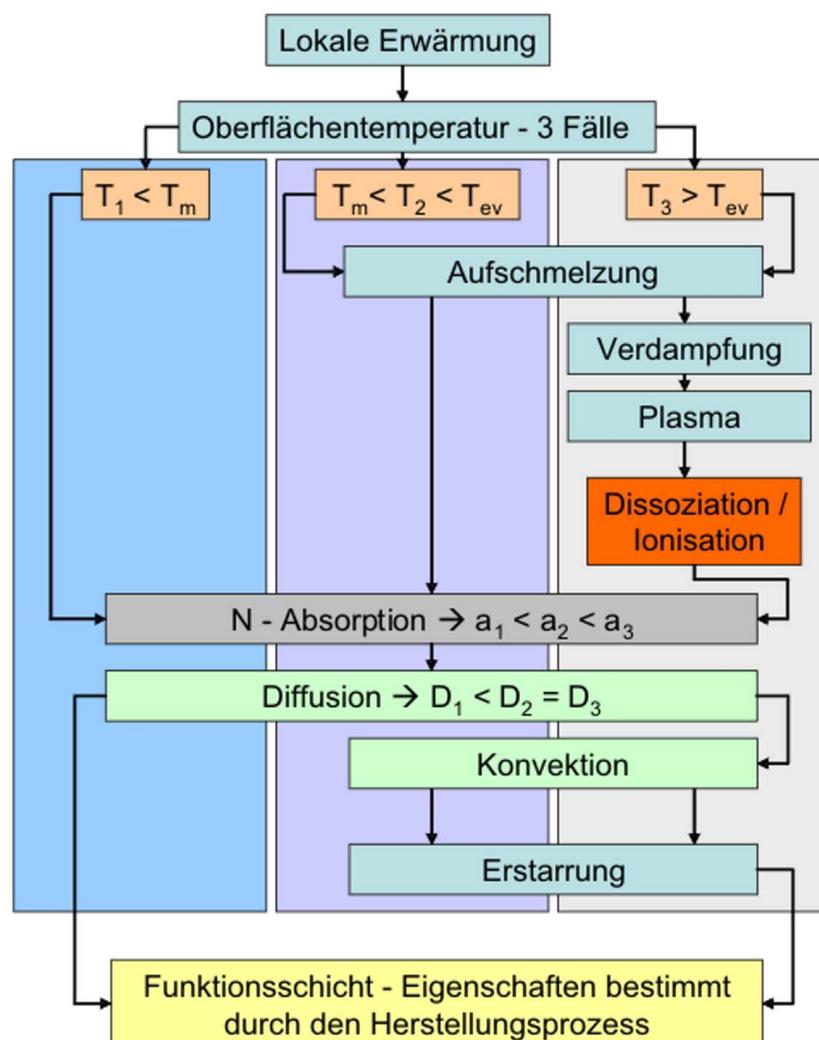


Abbildung 2.5: Fallunterscheidung der ablaufenden Prozesse während des Lasernitrierens. α_i entspricht den jeweiligen Absorptionsraten und D den Diffusionskoeffizienten.

Es zeigt die Prozesse und die zeitlichen Abläufe während der Bearbeitung. Bei den hier durchgeführten Experimenten kann immer von den Fällen 2 oder (meist) 3 ausgegangen werden. Wie man erkennen kann, stellt sich eine Prozesskette auf, wobei jedes Glied

Folgen für das Synthesergebnis hervorruft. Aus diesem Grund wird in der Arbeit versucht werden, diese Einflüsse zu klären und nötigenfalls zu quantifizieren. In Hinblick auf eine Gesamtbeschreibung der Synthese müssen Experiment und Simulation gekoppelt und die entsprechenden Schlussfolgerungen gezogen werden.

2.4.1 Abschätzung physikalischer Effekte

Bevor überhaupt erfolgreiche Experimente durchgeführt werden können, ist es nötig zu wissen, was bei verschiedenen Laserbestrahlungen oder genauer bei verschiedenen Energiedichten passiert. Aus den physikalischen Eigenschaften des Titans ist ersichtlich, dass effiziente Diffusion nur in der Schmelze vollzogen wird und somit die Bearbeitungsdauer rapide gesenkt werden kann. Für die Synthese wird also mindestens eine Laserintensität I_{th-m} benötigt, bei der das Titan aufgeschmolzen wird. In [28, 62] wird zur Berechnung dieser Intensität folgende Gleichung (2.4) angegeben:

$$I_{th-m} = \sqrt{\left(\frac{\pi\chi}{\tau_{beam}}\right) \frac{c_p\rho\Delta T}{2\alpha}} \quad (2.4)$$

Hierbei entspricht χ der thermischen Diffusivität (für Titan 0,048 cm²/s) [62] und τ_{beam} der Bestrahlungsdauer. Die anderen Variablen sind bereits eingeführt worden. ΔT entspricht der Temperaturdifferenz zwischen Anfangstemperatur und Schmelzpunkt. In Abbildung 2.6 ist I_{th-m} in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer dargestellt. Da davon ausgegangen werden kann, dass aufgrund von Stickstoffaktivierung ein Plasma benötigt wird, sollte während der Synthese auch der Verdampfungspunkt überschritten werden. Dafür wird ebenfalls eine bestimmte Intensität I_{th-ev} benötigt. Diese kann analog mit Gleichung 2.4 mit einem größeren ΔT berechnet werden und wird in Abbildung 2.6 ebenfalls dargestellt.

Die Einordnung der Experimente zeigt, dass alle Voraussetzungen für eine effiziente Synthese gegeben sind und immer von einem induzierten Plasma ausgegangen werden kann. Dieses führt jedoch auch zu sehr hohen Druckverhältnissen an der Oberfläche, welche sich insbesondere auf die Schichtqualität auswirken können.

Da neben der Diffusion bei Bearbeitungen im Kurzpulsbereich für längere Bestrahlungen (>ms) auch Konvektion zu erwarten ist, stellt sich die Frage, wie diese sich auf den Prozess auswirken kann. In [63–65] wird gezeigt, dass Stickstoff auch durch Konvektion (Marangoni) in einer Titanschmelze transportiert wird. Daraus lassen sich durchaus Vorteile für den Syntheseprozess erschließen, da die N - Atome effizient in tiefere Bereiche transportiert werden. Konvektion hat allerdings einen Nachteil: die Oberflächenqualität sinkt ab. Der Prozess scheint also einer ständigen Abwägung von Vor- und Nachteilen zu unterliegen. Es muss ein Prozessfenster gefunden werden, indem der Energieeintrag, gesteuert durch die Laserintensität und die Scanparameter, die benötigten Voraussetzungen wie ein Plasma erfüllt, es jedoch zu akzeptablen Ergebnissen hinsichtlich der Qualität der Schichten kommt. Die Energieeinkopplung ist der entscheidende Parameter, da er alle Prozesse wie Verdampfung, Plasmabildung, Konvektion und sogar die Erstarrung bestimmt.

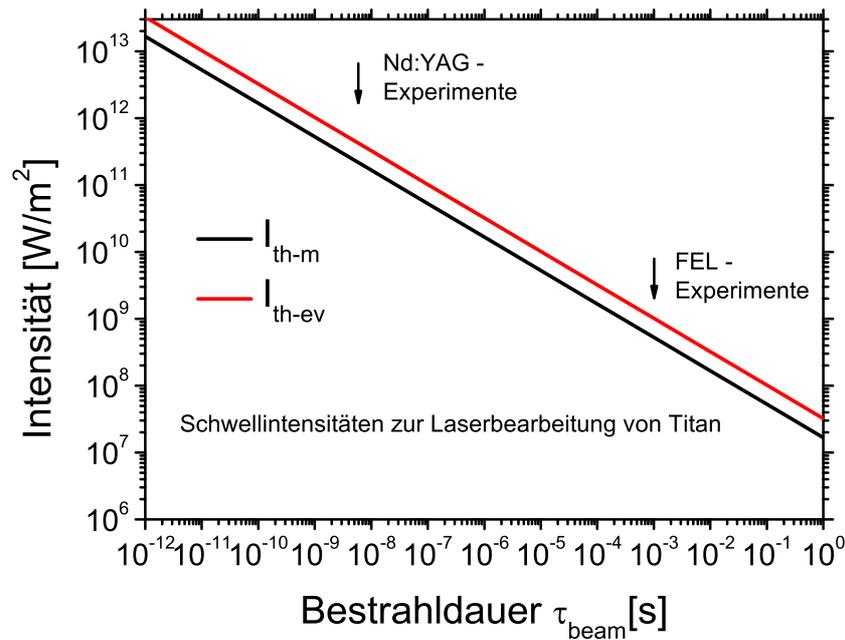


Abbildung 2.6: Schwellintensitäten zur Lasermaterialbearbeitung von Titan (α wird zu 0,5 angenommen). Dazu sind die hier durchgeführten Experimente eingeordnet.

2.4.2 Einflussgrößen und Parameterraum der Prozesssteuerung

Um Abhängigkeiten quantitativ beschreiben zu können, müssen zunächst alle Einflussgrößen genannt und definiert werden. Zum Einen natürlich alle Parameter die den Laser und dessen Strahl betreffen. Die wohl wichtige Größe hierbei ist die Energiedichte, wie eben bereits erklärt. Diese wird in den meisten Fällen durch Variationen des Fokusbereichs D_b erreicht. Das Weitere muss zwischen den Betriebsformen gepulst oder kontinuierlich (cw - mode) unterschieden werden. Sie bestimmen mit welcher temporären Verteilung die Energie eingekoppelt wird. Für den cw Modus ist die Scangeschwindigkeit bestimmend, während im gepulsten Modus die Pulsfrequenz bestimmender ist. Durch die Variation geometrischer Scanparameter, das heißt Spurversatz, Fokus, Geschwindigkeit und gegebenenfalls Pulsfrequenz lässt sich diese Einkopplung beliebig steuern und somit auch der Gesamtprozess. Es wird sich herausstellen, dass maßgeschneiderte Schichteigenschaften durch geschickte Kombination dieser Parameter erzielt werden können. Ein weiterer Parameter des Verfahrens ist der Gasdruck des Hintergrundgases Stickstoff. Er kann aufgrund des Versuchsaufbaus bis zu fünf bar betragen und beeinflusst letztendlich entscheidend den Prozess. Die wohl am meisten vernachlässigte Einflussgröße ist das Material selbst. Während der Synthese werden optische, thermodynamische und mechanische Eigenschaften verändert und zur Quantifizierung des Prozesses benötigt. Aufgrund von Aggregatzustandsänderungen verändern sich die Eigenschaften zusätzlich. Insbesondere zur Beschreibung der Konvektion werden Eigenschaften des flüssigen Metalls, wie die Viskosität, benötigt. Sie bestimmen letztendlich das Erstarrungsverhalten und die Qualität der Schichten mit. Auch die physikalischen Eigenschaften in der Gasphase sind wichtig. Durch sie lässt sich die Plasmakomposition und schließlich die Stickstoffaktivierung berechnen.

2.4.3 Einordnung von Zeitregimes

Die Einordnung der Zeitskalen ist deshalb so wichtig, da der Syntheseverlauf und dessen Prozesse der richtigen "Physik" zugeordnet werden muss. Für die hier durchgeführten Untersuchungen erstreckt sich der Bereich von einigen Femtosekunden, den Zeitdauern der kürzesten FEL - Laserpulse, bis hin zu Minuten oder Stunden im Fall von makroskopischen Bearbeitungsdauern. Dies entspricht immerhin ca. 18 Größenordnungen.

Für die Lasermaterialbearbeitung auf verschiedenen Zeitskalen existieren diverse Untersuchungen, Übersichtsartikel [66] oder Bücher [28, 34]. Im Fall von fs - Pulsen ist die Laser-Materie-Wechselwirkung nicht mehr thermisch. Aus diesem Grund wurde ein Zwei-Temperatur-Modell entwickelt [67], welches diesen Prozess beschreibt. Meist werden in diesem Energiebereich die Atome direkt ablatiert, was auch als Coulomb-Expansion bezeichnet wird. Es wird zu prüfen sein, ob die Modellierung des FEL - Nitrierens mit Hilfe dieses Modells durchgeführt werden muss.

Für die Bearbeitung mit den ns - Pulsen des Nd:YAG Lasers kann von klassischer thermischer Verdampfung ausgegangen werden. Diese Zeitskala weist jedoch schon auf sehr kurze Wechselwirkungszeiten hin und ist ein Indiz für geringe Schichtdicken. Ob dennoch adäquate Verbesserungen der Schichteigenschaften erreicht werden, bleibt zu prüfen. Zeiten im Bereich einer Mikrosekunde treten für das gepulste Nitrieren mittels FEL auf. Dort ist eine effiziente Schichtsynthese zu erwarten, konvektive Effekte können aber bereits Einfluss auf den Prozess und dessen Ergebnis ausüben. Beim cw - mode Nitrieren mittels FEL befindet sich die Prozessdauer für ein Oberflächenelement bei einigen 10 Millisekunden. Hier ist mit starken Beeinträchtigungen durch Konvektion zu rechnen, allerdings bei großen Schichtdicken. Die Oberflächenqualität wird vermutlich beeinträchtigt, sowie die Schichthomogenität.

Die Prozessgeschwindigkeit kann aufgrund der verwendeten Scanparameter abgeschätzt werden. Es werden Bearbeitungsdauern von einigen Sekunden bis hin zu wenigen Minuten pro cm^2 erwartet. Dies ist im Vergleich zu den klassischen PVD - Verfahren um Größenordnungen geringer.

3 Synthese und Analyse

3.1 Schichtherstellung

3.1.1 Experimenteller Aufbau

Zur Durchführung der Experimente wurde ein relativ einfacher Versuchsaufbau verwendet. Die unbehandelten 1 mm dicken Titanbleche (Reinheit 99.98%) wurden in $15 \times 15 \text{ mm}^2$ große Stücke geschnitten und in einer Kammer platziert, die auf der Oberseite ein Quarzglasfenster besitzt. Danach wurde die Kammer evakuiert und schließlich mit reinem Stickstoff (99.999%) auf den dementsprechenden Druck befüllt. Die Relativbewegung von Laserstrahl zu Werkstück ist durch zwei Methoden realisiert worden. Die FEL - Bearbeitung fand mittels eines X-Y Tisches statt, während bei den Nd:YAG Experimenten ein optischer Scanner zur Verfügung stand. Das Experiment ist schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt.

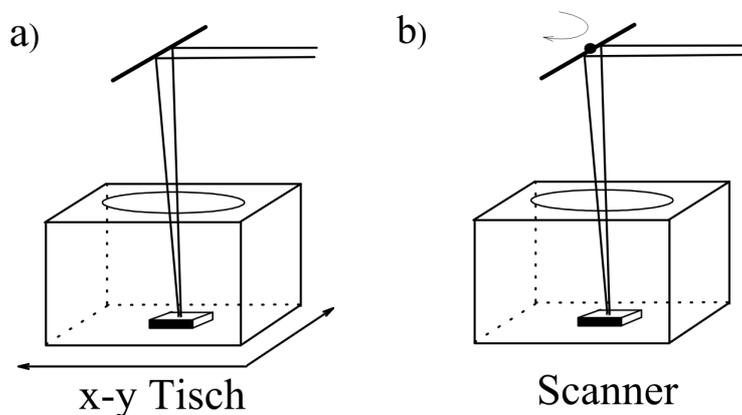


Abbildung 3.1: Experimenteller Aufbau schematisch am a) FEL und b) Nd:YAG

Da das Ziel des Projektes die Beschichtung von Flächen hat, wurden dazu die Proben mäanderförmig abgescannt. Durch Variation der Geometrien des Scans, also der Größen die in Abbildung 3.2 dargestellt sind, konnten in Folge die Energie- und Stickstoff- Inkorporation gesteuert werden.

3.1.2 Laser: FEL und Nd:YAG

Freie Elektronen Laser (FEL) Innerhalb der Beschleunigerphysik wurde in der letzten Zeit die Möglichkeit genutzt, Synchrotronstrahlung zur Erzeugung von kohärenten und

Tabelle 3.1: FEL - Strahlparameter am Jefferson lab (Stand 2008).

-	IR	UV
Wellenlängen (μm)	1 - 14	0.25 - 1
Bündellänge (FWHM ps)	0.2 - 2	0.2 - 2
Energie / Puls (μJ)	100 - 300	25
Laserpower (kW)	> 10	> 1
Pulsfrequenz (cw operation, MHz)	4.68 - 74.85	4.68 - 74.85

werden in einen supraleitenden Linearbeschleuniger (Linac) mit bis zu 10 MeV injiziert und dort auf eine Energie von ca. 150 MeV beschleunigt und ausgerichtet [69, 70]. In einer magnetischen Schikane erfolgt die Kompression der Elektronenbündel. Danach senden sie ein breitbandiges THz - Spektrum, welches zu Untersuchungszwecken genutzt werden kann. Die komprimierten Bündel werden dann in einen optischen Resonator gelenkt, der einen Undulator enthält. In diesem sind Dipolmagneten alternierend angebracht, was zu Oszillationen der Elektronen führt. Dabei werden die Ladungen beschleunigt, was zur Emission elektromagnetischer Strahlung führt. Diese Strahlung wird als der eigentliche Laserstrahl bezeichnet, welcher eine sehr hohe Brillanz aufweist. Zudem ist das Licht sehr kohärent und besitzt ein Polarisationsverhältnis von über 6000:1. Die Elektronen selbst werden nach dem Resonator gebremst, wobei die entstehende Energie in den Linac zurückgeführt wird. Aufgrund dieses Prinzips bleiben über 99% der Energie für den Betrieb erhalten. Man bezeichnet diese Art von Beschleunigern "Energy Recovery Linac (ERL)". Die hohe Strahlqualität resultiert letztendlich aus dieser Verfahrensweise, da jedes Elektron nur einmal den Kreislauf durchläuft und somit Wechselwirkungen mit anderen Bündeln vermieden werden können.

Aktuell ist die als "4th generation" bezeichnete Version des FEL's in Betrieb. Der Laser kann in zwei Betriebsarten genutzt werden, im cw (continuous wave) - mode oder gepulst. Im ersten Fall werden Pulszüge emittiert, die eine mittlere Leistung von über 10 kW bei einer Wellenlänge von 1-14 μm liefern und eine steuerbare Frequenz von 4.68 bis 74.85 MHz besitzen. Es ist jedoch zu beachten, dass dies nur in Schritten zu 2n möglich ist, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 8 darstellt [71]. Im gepulsten Betrieb werden die Elektronenbündel zu Pulsen von 0.1 bis 1 ms Dauer geformt (Makropulse), welcher mit einer Frequenz zwischen 10 und 60 Hz abgestrahlt werden können. Diese Zeitstruktur ist zusätzlich in Abbildung 3.3 dargestellt. Am Jefferson Lab existiert zusätzlich eine UV-Beamline, welche in den Experimenten aber nicht genutzt wurde. Die mittlere Leistung im UV - Betrieb ist wesentlich geringer. Abschließend werden in Tabelle 3.1 die aktuellen Laserparameter dargestellt.

Nd:YAG - Laser Festkörperlaser wie der Nd:YAG (Neodym dotiert: Yttrium-Aluminium-Granat: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) Laser sind in der Materialbearbeitung, speziell in der Mikrostrukturierung, sehr verbreitet. Er gehört zu den Vier-Niveau Lasern und besitzt seinen Laserübergang bei 1064 nm. Erzielt wird dieser durch die Dotierung von Nd^{3+} Ionen an den Yttrium-Kristallplätzen. Durch optisches Pumpen bei 804 bis 812 nm wird die Besetzungsinversion erreicht. Dazu werden heutzutage einfache Laserdioden genutzt. Durch Einbringung eines doppelt brechenden Kristalls in den Strahlengang ist es möglich, die Frequenz zu verdoppeln. Zudem werden solche Laser meist gepulst betrieben. Im vorlie-

genden Fall wurde diese durch eine Güteschaltung (Q-switched) erreicht. Weiterführende Informationen, auch zur Laserphysik, sind in der Literatur [32, 33] zu finden.

3.2 Schichtanalyse

3.2.1 Resonante-Kernreaktionsanalyse (RNRA)

Viele leichte Elemente ($Z < 30$) wie beispielsweise C, N, O, besitzen stabile Isotope, die Kernreaktionen unter Protonenbeschuss durchführen. Eine sehr geeignete Methode zur Tiefenprofilierung von diesen Isotopen, die in natürlicher Anzahl (0.3%) im Fall von Stickstoff 15 vorliegen, ist die *Resonant Nuclear Reaction Analysis* (RNRA). Für das hier vorliegende Titan-Stickstoff-System ist dafür besonders die Reaktion $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ bei $E_r = 429,6$ keV (hervorgehoben in Tabelle 3.2) geeignet. Sie besitzt einen großen Wirkungsquerschnitt σ_0 , bei einer relativ scharfen Resonanzbreite Γ .

Tabelle 3.2: Reaktionen von Protonen und Stickstoff im unteren Energiebereich (<500 keV)

Reaktion	Protonenenergie [keV]	Wirkungsquerschnitt [mb]	Breite [keV]	γ -Energie [MeV]
$^{14}\text{N}(p,\gamma)^{15}\text{O}$	278	-	1,06	6,82/6,14/1,47
$^{15}\text{N}(p,\gamma)^{16}\text{O}$	360	0,007	94	12,43/6,37
$^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$	360	0,03	94	4,43
$^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$	429,6	300	0,124	4,43
$^{15}\text{N}(p,\gamma)^{16}\text{O}$	429,6	0,001	0,124	6,46

Das Prinzip basiert auf Kernreaktionen ($p,\alpha\gamma;p,\gamma$) von Protonen der Energie E_0 mit den Isotopen, wobei als Produkt γ -Quanten entstehen, welche detektiert werden. In Abbildung 3.4 wird das Experiment schematisch dargestellt.

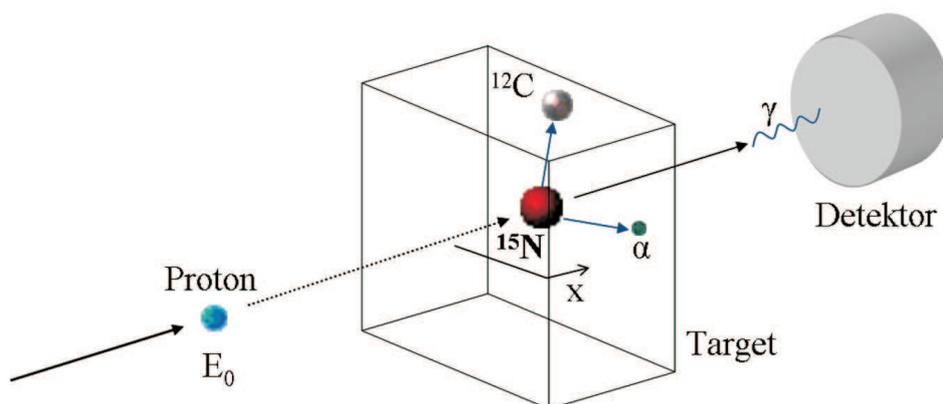


Abbildung 3.4: Prinzip der RNRA - Messung mit einfallendem Proton der Energie E_0 , der ablaufenden Reaktion im Target und der Detektor (NaI) - Position.

Da die Protonen mit ($E_0 > E_r$) im Target Energie verlieren, besitzen sie in einer bestimmten Tiefe x die Resonanzenergie und führen die Reaktion aus. Die Bestimmung von

Absolutwerten mit dieser Methode ist nicht möglich. Aufgrund dessen muss zuvor eine Eichprobe mit bekannter Stöcheometrie hergestellt und gemessen werden, was zu einer normierten Zählrate pro Coulomb Y_{nom} führt. In diesem Fall war dies eine mittels Sputtern hergestellte TiN - Schicht mit bekanntem 1:1 Verhältnis. Hat man nun eine Probe unbekannter Stöcheometrie A_fB_{1-f} und misst eine bestimmte Zählrate Y_{AB} , so lässt sich folgende Relation aufstellen:

$$\frac{f_{eich}}{Y_{nom}E_{St-eich}} = \frac{f}{Y_{AB}E_{St}} \quad (3.1)$$

Hier entspricht f_{eich} dem atomaren Anteil der Eichprobe (50%) und $E_{St-eich}$ dem Wirkungsquerschnitt zum Abbremsen (*Stopping cross section*) der Protonen. Mit Hilfe von Bragg's Regel [72]:

$$E_{St} = fE_{St-A} + (1 - f)E_{St-B} \quad (3.2)$$

kann letztendlich nach Einsetzen und Umstellen der Gleichungen in Abhängigkeit der Energie E und der Tiefe x folgende wichtige Gleichung zur Tiefenprofilierung angegeben werden:

$$f(E, x) = \frac{f_{eich}Y_{AB}(E)E_{St-B}(E_r)}{Y_{nom}(E_r) + f_{eich}Y_{AB}(E)[E_{St-B}(E_r) - E_{St-A}(E_r)]} \quad (3.3)$$

Da die Werte Y_{nom} und f_{eich} keine Funktion der Protonenenergie aufgrund der Eichprobenhomogenität sind, lässt sich das System der Energien in eine Tiefenskala von x umwandeln. Aufgrund der Teilchendichten bietet sich die Konvertierung von x in $[10^{15}at./cm^2]$ an. Es gilt folgende Gleichung:

$$x = \int_{E_r}^E \frac{dE_i}{f(E_i)[E_{St-A}(E_i) - E_{St-B}(E_i)] + E_{St-B}(E_i)} \quad (3.4)$$

Für die Messung werden bei diskreten Energien E_i definierte Zählraten von γ 's in definierten Intervallen bestimmt. Mit Hilfe des Programms WinRNRA [73] werden diese Gleichungen ausgewertet. Die für die Kalkulation benötigten *stopping cross sections* sind in Abbildung 3.5 für das TiN - System dargestellt. Letztendlich führt das Programm eine Konvertierung von x in nm durch simples Umstellen der Einheiten mit Hilfe der bekannten Atomdichten durch.

Wie jede physikalische Messung ist auch diese Methode mit Fehlern behaftet. In diesem Fall treten folgende vier Einflüsse auf:

1. Breite der Resonanz Γ (0.124 keV) [74]
2. Energievarianz des Protonenstrahls ω_{Strahl} (36 eV) [75]
3. Dopplerverbreiterung durch thermische Prozesse im Target ω_D (Details in [74])
4. Straggling oder auch Streuung, berechnet nach dem Lindhard-Sharff Model ω_{LS} [76]

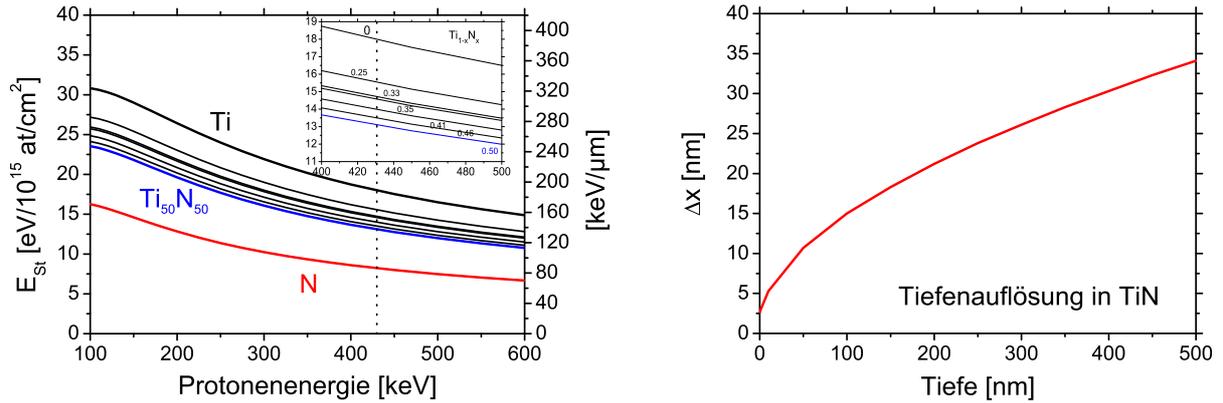


Abbildung 3.5: Stopping cross section des Protonenstrahls für das Ti-N System im Bereich 100-600 keV (links) und Tiefenauflösung im gleichen System bei der Resonanzenergie (rechts).

Durch einfache Fehlerrechnung lässt sich daraus die Totale Varianz der Energie ω_{tot} :

$$\omega_{tot} = \sqrt{\Gamma^2 + \omega_{Strahl}^2 + \omega_D^2 + \omega_{LS}^2} \quad (3.5)$$

berechnen und durch Umstellung die Tiefenauflösung Δx dargestellt für TiN in Abbildung 3.5 mit Hilfe von $\Delta x = \frac{\omega_{tot}}{E_{St}(E_r)N(f)}$ [15] bestimmen. Alle Messungen wurden am IONAS 500keV Beschleuniger in Göttingen durchgeführt.

3.2.2 Rutherford-Backscattering-Spektrometrie (RBS)

Die Rutherford backscattering Spektrometrie ist eine der effizientesten Methoden zur Bestimmung von elementaren Tiefenprofilen bzw. Schichtdicken. Mit dieser Methode lassen sich quantitative Aussagen über die chemische Zusammensetzung eines Materials treffen. Zudem erfolgt dies zerstörungsfrei bei sehr guten lateralen Auflösungen. Im Experiment werden He - Ionen mit Energien im Bereich 0.5 bis 4 MeV (hier 0.9 MeV) auf die zu untersuchenden Proben mittels eines Beschleunigers geschossen. Dabei treten die Ionen einige Mikrometer tief in das Material ein und verlieren dabei kontinuierlich ihre kinetische Energie E_i . Einige der Ionen treffen dabei auf die Atome des Targetmaterials, führen dabei eine Coulomb - Wechselwirkung aus und werden elastisch gestreut (bezeichnet als Rutherford scattering). Einige von ihnen werden sogar zurückgestreut und letztendlich detektiert. Die Energie dieser Ionen hängt letztendlich von der Masse der Stoßpartner M_t , also der chemischen Zusammensetzung, ab. Durch Auswertung der Energieverteilung der detektierten Ionen kann nun die Zusammensetzung der oberflächennahen Bereiche berechnet werden. Das Prinzip wird in folgender Abbildung 3.6 dargestellt:

Der Detektor wird nun in einem festen Winkel θ (hier 165°) positioniert und misst alle in diesem Winkel gestreuten Ionen. Das Verhältnis der gestreuten Ionenenergie E_s zu der des einfallenden Strahls E_0 kann nun mit Hilfe von Energie- und Impulserhaltung berechnet werden [74],

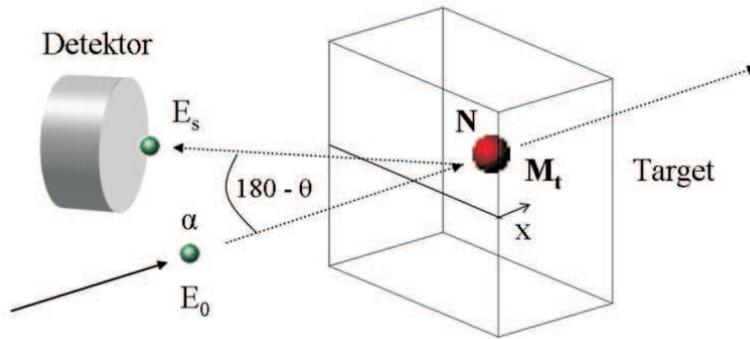


Abbildung 3.6: Prinzip des RBS - Experiments mit bekannter Detektorposition und einfallendem α - Teilchen der Energie E_0 .

$$K_{kin} = \frac{E_s}{E_0} = \frac{\sqrt{M_t^2 - M_\alpha^2 \sin^2 \theta} + M_\alpha \cos \theta}{M_\alpha + M_t} \quad (3.6)$$

wobei M_α und M_t die Masse der Ionen und der Targetatome sind. Effekte basierend auf Bindungsenergien und Temperaturen werden vernachlässigt, da sie in diesem energetischen Bereich negierbar sind. K_{kin} wird als kinematischer Faktor bezeichnet und ist die bestimmende Kenngröße der RBS - Methode. Für die Quantifizierung ist es nun nötig, exakte Angaben über den Streuprozess zu haben. Zunächst wird der Wirkungsquerschnitt σ benötigt, der die effektive Kollisionsfläche der Targetatome beschreibt. Er wird als bekannt vorausgesetzt. An dünnen Schichten der Dicke t kann nun die Zählrate Y_{tot} mit folgender Gleichung berechnet werden [74]:

$$Y_{tot} = \frac{Nt\sigma Q_{rbs}}{\cos \alpha} \quad (3.7)$$

Hierbei entspricht N der Anzahldichte der Targetatome, Q_{rbs} der Anzahl an einfallenden Ionen und α dem Einfallswinkel in Bezug auf die Oberflächennormale des Targets. Im konkreten Fall werden Ionen im gestreuten Winkel θ über einen bestimmten Raumwinkelbereich $d\Omega$ gemessen. Die Anzahl der in diesem Bereich gestreuten Ionen $Y(\theta)$ kann nun über den differentiellen Wirkungsquerschnitt $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ berechnet werden [74]:

$$Y(\theta) = Nt \frac{d\sigma}{d\Omega} \frac{\Delta\sigma Q}{\cos \alpha}. \quad (3.8)$$

Mit Hilfe der Rutherfordformel lässt sich dieser Wirkungsquerschnitt für den Fall der Coulombstreuung wie folgt angeben [74]:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_R = \left(\frac{Z_\alpha Z_t e^2}{4E}\right)^2 \times \frac{4 \cdot \left[\sqrt{M_t^2 - M_\alpha^2 \sin^2 \theta} + M_\alpha \cos \theta\right]^2}{M_t \sin^4 \theta \sqrt{M_t^2 - M_\alpha^2 \sin^2 \theta}} \quad (3.9)$$

Dabei sind Z_α , Z_t die Atomzahlen der jeweiligen Elemente. Durch Auswertung der Spektren mit Hilfe dieser Gleichung können nun Angaben zur Elementverteilung im Target gemacht werden. Wie man sieht, ist RBS besonders zur Detektion schwerer Elemente geeignet, da eine Z_t^2 Abhängigkeit vorliegt. Alle Messungen wurden am IONAS - Beschleuniger in Göttingen durchgeführt. Die Auswertung der Spektren erfolgte mittels der Software WinDF [77].

3.2.3 Röntgenstrukturanalyse (XRD)

3.2.3.1 Grundlagen

Die Untersuchung von Spannungen, Gittereigenschaften, Texturen oder auch die Phasenidentifizierung der Schichten erfolgt durch Röntgenstrahldiffraktometrie (XRD). Aufgrund der gleichen Größenordnung von Gitterkonstanten und den Wellenlängen der Strahlung ist sie ideal geeignet. Das Prinzip basiert auf der Reflexion und Interferenz von Röntgenstrahlen, mit denen die zu untersuchende Schicht bestrahlt wird. XRD zählt heutzutage zu den Standardmethoden der Physik und soll deshalb nur mit den wesentlichen für die Untersuchungen benötigten Details beschrieben werden. Die Reflexionsbedingung für konstruktive Interferenz in Kristallen wird durch die Bragg'sche Gleichung (3.10) beschrieben. Da die Gitterkonstanten und deren resultierende Netzebenen für die Struktur der Schicht charakteristisch sind, lassen sich ihnen bestimmte Phasen zuordnen.

$$n\lambda = 2d\sin\Theta \quad (3.10)$$

Dabei ist λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, d der Gitterabstand der Netzebenen, Θ der Beugungswinkel und n die Ordnung des Reflexes. Bei der hier genutzten Maschine handelt es sich um ein Bruker AXS D8 Advance, welches mit einer Euler- Wiege, einem Monochromator und einem Göbelspiegel ausgestattet ist. Es arbeitet mit CuK_α Strahlung der Wellenlänge 0,15406 nm. Die Aufnahme der Diffraktogramme erfolgt mittels eines Yttrium Aluminium Phosphor (YAP) Detektors und der dazugehörigen Hard- und Software. Da nicht jedes Diffraktogramm alle benötigten Informationen enthält, sind verschiedene Geometrien nötig, welche mittels Euler- Wiege realisiert werden.

3.2.3.2 Scangeometrien

Die wohl wichtigsten Geometrien in der Röntgendiffraktometrie sind die des streifenden Einfalls (GI) und der $\Theta - 2\Theta$ Scan (Bragg- Brentano), dargestellt in Abbildung 3.8. Im Modus streifender Einfall wird der Röntgenstrahl auf einen festen Einfallswinkel α gesetzt. Auch die Probe rotiert nicht. Der Detektor wird nun entlang des Fokuskreises im zu messenden 2Θ - Bereich gedreht. Wenn nun die einzelnen Netzebenen der zu untersuchenden Probe der Beugungsbedingung entsprechen, werden sie als Reflexe detektiert. Da die gewählten Einfallswinkel meist sehr klein sind, kann vermieden werden, dass Substrateinflüsse die Diffraktogramme überlagern. Mittels GI- Messungen lassen sich sowohl makroskopische Eigenspannungen als auch die Schichtzusammensetzung bestimmen. Dies geschieht durch die Anwendung von Vegard's Gesetz, welches die Flächen unterhalb der

Peaks mit deren Phasenanteilen linear korrelieren lässt. Je nach Wahl des Einfallswinkels sind so verschiedene Informationstiefen möglich. Abbildung 3.7 zeigt wie man diese berechnet:

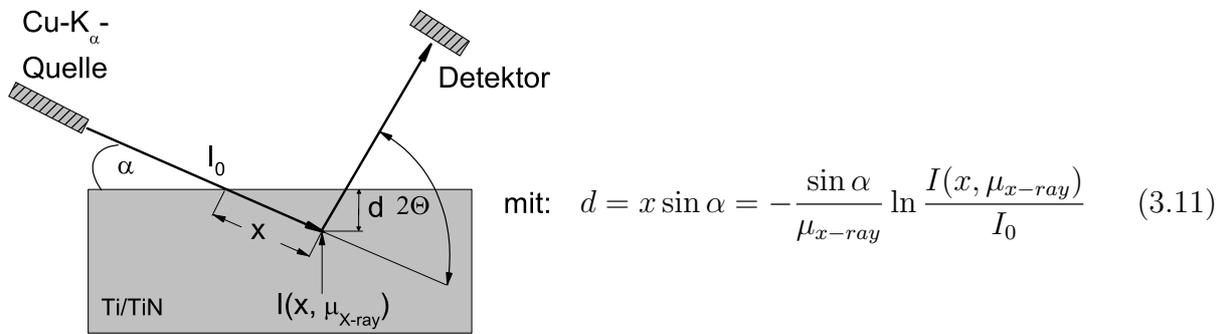


Abbildung 3.7: Skizze zur Berechnung der Informationstiefe d bei Messungen mittels streifenförmigem Einfall im Winkel α mit Hilfe des Beer'schen Absorptionsgesetzes. I_0 und $I(x, \mu_{x-ray})$ sind hierbei die Strahlintensität zu Beginn und nach der Wegstrecke x mit dem Absorptionskoeffizienten μ_{x-ray} .

In Bragg- Brentano Geometrie sind ein- und ausfallender Strahl, das heißt Proben- und Detektorbewegung gekoppelt. Das bedeutet, dass immer dem Verhältnis $\Theta - 2\Theta$ entsprochen wird. Aufgrund dieser Anordnung werden ausschließlich Netzebenen parallel zur Oberfläche detektiert. Zudem werden Effekte der Defokussierung und der Oberflächenbeschaffenheit minimiert.

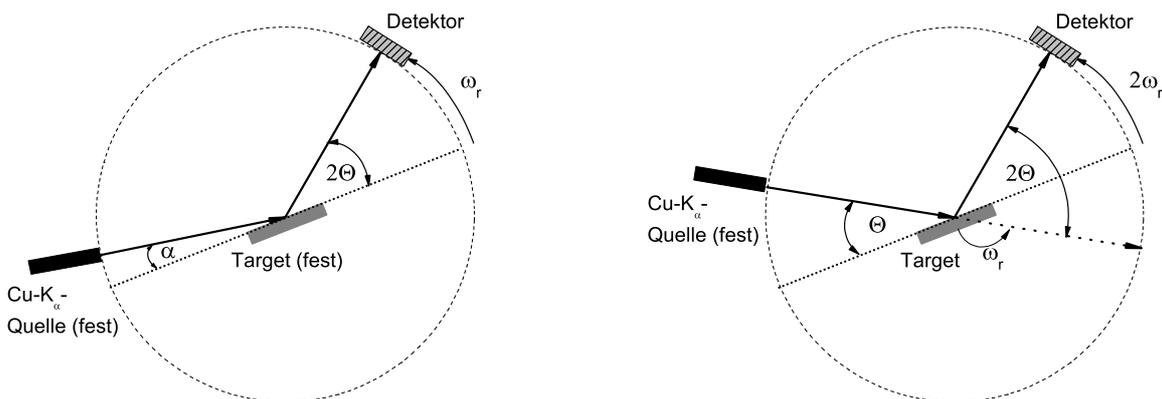


Abbildung 3.8: Strahlengang auf dem Fokussierkreis und experimenteller Aufbau der XRD - Messungen im Modus: streifenförmiger Einfall (links) und in Bragg - Brentano Geometrie (rechts).

Während des Bragg - Brentano Scans sind die Relativbewegungen zwischen Detektor und Probe gekoppelt. Wenn man diese nun ausschaltet, wird dieses als asymmetrische Beugungsuntersuchung deklariert. Ein typisches Beispiel hierfür ist der Rocking - Kurven Scan. Dabei wird der Detektor auf die Position des doppelten Braggwinkels (2Θ)

einer Netzebene, in diesem Fall der (200) des TiN, fixiert und die Probe ausgehend vom einfachen Braggwinkel um ein Intervall $\Delta\Theta$ in beide Richtungen bewegt (Abbildung 3.9 links). Die Intensität und Halbwertsbreite der gemessenen Kurve ist ein Maß für die Gleichmäßigkeit der Netzebenenorientierung senkrecht zur Probenoberfläche und ist somit ein Maß für die kristalline Qualität des untersuchten Materials. Rockingkurven dienen meist zur Bestimmung der Einkristallperfektion oder des Texturgrades. Zudem ist es möglich, Fehlorientierungen oder Versetzungen der Netzebenen in Bezug zur Oberfläche anhand der Peakposition und dessen Form bzw. Breite zu ermitteln. Diese Versetzungen verbreitern die Rockingkurven. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass je stärker und schmaler eine Rockingkurve ausgeprägt ist, um so "Ein" - kristalliner ist die Probe. Die Ausrichtung der einzelnen Netzebenen in den synthetisierten Schichten kann mittels einer Texturmessung bestimmt werden. Dazu wird der Beugungswinkel Θ und 2Θ einer Beugungsordnung, analog der Bragg - Brentano Geometrie, während der Messung konstant gelassen. Zunächst ist es also notwendig, die Peakpositionen mittels $\Theta - 2\Theta$ Scan zu bestimmen. Um nun die Orientierung dieser Netzebenen zu messen, wird die Probe gekippt und rotiert, wie Abbildung 3.9 rechts demonstriert. Dadurch wird erreicht, dass man die Ebenen erfasst, die nicht parallel zur Oberfläche sind, sondern gegenüber der Oberfläche um den Kippwinkel geneigt sind und somit in dieser Geometrie der Bragg - Bedingung entsprechen. Wenn man nun die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung in allen gedrehten Winkeln φ ($0-360^\circ$) und allen gekippten Winkeln χ ($0-85^\circ$) aufgenommen hat, so erhält man nun Aussagen über die Orientierung der Kristallite der Schicht in Bezug auf die untersuchte Netzebene. Das gemessene Abbild in Polarkoordinaten wird nun als Polfigur bezeichnet.

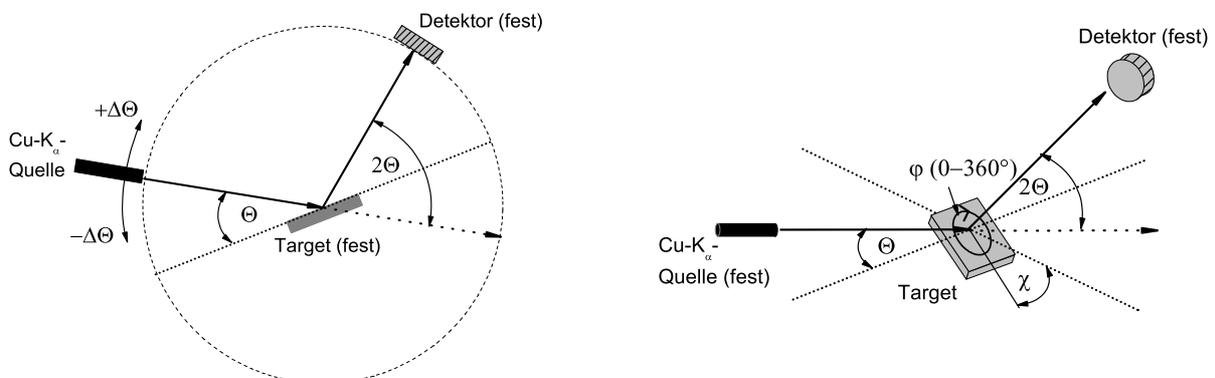


Abbildung 3.9: Strahlengang auf dem Fokussierkreis und experimenteller Aufbau der XRD - Messungen im Modus: Rockingkurve (links) und für die Texturbestimmung (rechts).

3.2.3.3 Spannungs- und Korngrößenanalyse

Die gemessenen XRD Reflexe $f_{\text{peak}}(x)$ sind eine Summe der physikalischen und instrumentalen Einflüsse, welche als Faltung (Gleichung (3.12)) berechnet werden. Peakverbreiterungen in der Röntgen-Strukturanalyse basieren hauptsächlich auf drei Faktoren: dem maschinellen Einfluss, der Deformationsverbreiterung und der Verbreiterung basierend auf finiten Korngrößen.

$$\begin{aligned} f_{\text{peak}}(x) &= g_{\text{instr}}(x) \otimes h_{\text{phys}}(x) + b_{\text{bg}}(x) \\ h_{\text{phys}}(x) &= h_{\text{strain}}(x) \otimes h_{\text{size}}(x) \end{aligned} \quad (3.12)$$

Instrumentale Effekte $g_{\text{instr}}(x)$ beinhalten schlechte Fokussierung, begrenzte Strahlbreite und das $K_{\alpha_1}, K_{\alpha_2}$ Problem. Diese Effekte können mittels Stokes Korrektur [78] behoben werden, welche auf Fourier Analyse basiert. Um die Maschinenverbreiterung zu beachten, wurde ein Einzelkristall (MgO) gemessen, und dieser als ideal angenommen. Die physikalisch bedingte Verbreiterung der Peaks $h_{\text{phys}}(x)$ entsteht durch die Gitterverzerrungen $h_{\text{strain}}(x)$ und die finite Korngröße $h_{\text{size}}(x)$. Sie kann aber auch durch Variation der Gitterkonstanten oder durch Randeffekte an den Kristalliten entstehen.

Die Auswertung der Röntgenspektren wurde mit dem Programm WinFit [79] durchgeführt. Alle Peaks wurden mit einer asymmetrischen Pearson VII Funktion gemäß [80] gefittet. Diese kombiniert die Gauss- und die Lorentz (Cauchy)- Funktion. Für die Peakverbreiterung B_{peak} nach der maschinellen Korrektur gilt folgende Relation (3.13):

$$\begin{aligned} B_{\text{peak,C}} &= B_{\text{strain,C}} + B_{\text{size,C}} && \text{(Cauchy profile)} \\ B_{\text{peak,G}}^2 &= B_{\text{strain,G}}^2 + B_{\text{size,G}}^2 && \text{(Gaussian profile)} \end{aligned} \quad (3.13)$$

Als Ergebnis des Peakfittings wird das Verhältnis von Gauss und Lorentzanteil bestimmt, welche dann zur Berechnung von Deformation und Korngröße genutzt werden können. Die zwei wichtigsten Methoden dafür sind der Williamson-Hall Plot (WHP), basierend auf den Arbeiten von Scherrer und Wilson und die Warren-Averbach Analyse (WA).

Williamson-Hall Plot (WHP) Scherrer gab als erster eine Funktion an, mit deren Hilfe die Korngröße, in erster Näherung aus Röntgendiffraktogrammen, bestimmt werden konnte. Sie ist in folgender Gleichung angegeben, die auch als die Debye-Scherrer-Formel bekannt ist und am häufigsten benutzt wird:

$$D_B = \frac{K\lambda}{B \cos \Theta} \quad (3.14)$$

K ist der Scherrer Faktor (ungefähr eins), λ ist die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, B ist die Peakbreite (FWHM) und Θ ist der Braggwinkel des Reflexes der jeweiligen (hkl)-Ebene. Später modifizierte Wilson [81] diese Beziehung mittels einer Volumen-gewichteten Größe (3.15):

$$D_\beta = \frac{K\lambda}{\beta \cos \Theta}, \quad (3.15)$$

wobei β als Integralbreite definiert wurde, die das Verhältnis von Peakfläche A und Peakintensität I der (hkl) Reflexe angibt: $\beta = A_{\text{hkl}}/I_{\text{hkl}}$. β gilt dabei nur als abhängig von

der begrenzten Korngröße. Für die Verbreiterung für die das gilt, gibt Wilson [82] eine Beziehung für die scheinbare Deformation η und die Integralbreite β an.

$$\eta = \beta_{\text{hkl}} \cot \Theta = 4 \cdot \varepsilon = 4 \cdot \frac{a - a_0}{a_0}, \quad (3.16)$$

$$\varepsilon_{\text{hkl}} = \frac{\eta_{\text{hkl}}}{4} = \frac{(\beta_{\text{G}})_{\text{hkl}}}{4 \tan \Theta_{\text{hkl}}} = \frac{a_{\text{hkl}} - a_0}{a_0} \quad (3.17)$$

Dabei ist ε die maximale Deformation der Gitterebenen parallel zu den Reflektionsebenen. Des Weiteren ist a die Gitterkonstante die durch andere Verfahren bestimmt werden muss.

Um nun die Effekte auf die Verbreiterung von Deformationen und Korngröße zu separieren, entwickelten Williamson und Hall [83] eine Methode bekannt als Williamson Hall Plot (WHP):

$$\beta = \left\{ \frac{K\lambda}{D_B \cos \Theta} \right\} + 4 \cdot \varepsilon \tan \Theta. \quad (3.18)$$

Durch Auftragen von $\frac{\beta \cos \Theta}{\lambda}$ gegen $\frac{\sin \Theta}{\lambda}$ kann eine lineare Regression durchgeführt werden, wobei η den Anstieg und K/D_B den Achsenabschnitt beschreibt. Zudem ist noch zu beachten, dass die Beziehung eigentlich nur für Cauchy-Peaks gültig ist. Als erste Näherung ist sie jedoch mehr als ausreichend. Ein großer Nachteil dieser Methode ist, dass nur die maximalen Verzerrungen bestimmt werden können.

Warren und Averbach (WA) Eine sehr genaue Methode wurde von Warren und Averbach [84] entwickelt. Sie postulieren, dass die Peakverbreiterung das Produkt der Fourier - Koeffizienten der Korngrößenfunktion $A_{\text{size}}(L, s)$ und der Deformationsfunktion $A_{\text{strain}}(L, s)$ sind:

$$A(L, s) = A_{\text{size}}(L) \cdot A_{\text{strain}}(L, s), \quad (3.19)$$

wobei s der Streuvektor ist und A_{size} unabhängig der Reflektionsordnung ist (im Allgemeinen unabhängig von s). L wird durch die Gleichungen (3.20) angegeben und ist der Abstand senkrecht zu den (hkl) Gitterebenen mit d_{WA} als den Ebenenabstand und n einer ganzen Zahl:

$$L = \frac{n\lambda}{2(\sin \Theta_2 - \sin \Theta_1)} = n \cdot d_{WA}. \quad (3.20)$$

$\Theta_{1,2}$ begrenzt den Messbereich des entsprechenden Peaks. Weiterhin wurde in den Arbeiten [85] und [86] gezeigt, dass folgende Relationen gelten (3.21):

$$\ln A(L, s) = \ln A_{\text{size}}(L) - 2\pi^2 s^2 L^2 \langle \varepsilon^2(L) \rangle. \quad (3.21)$$

Es ist wichtig, dass diese Relationen unabhängig von der Reflexionsordnung ist. Das mittlere Quadrat der Deformation $\langle \varepsilon^2(L) \rangle$ wird in s -Richtung bestimmt. Aus diesem Grund

werden auch Informationen über die Deformation des Gitters, die nicht parallel zur Probenoberfläche sind, messbar. In kubischen Strukturen wie TiN kann der Streuvektor s geschrieben werden als:

$$s = \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{a}. \quad (3.22)$$

Aus Gleichung (3.22) sieht man, dass $\ln A(L, s)$ gegenüber $s^2 a^2$ aufgetragen werden kann für verschiedene Werte von L . Der Achsenabschnitt des Plots ergibt $\ln A_{\text{size}}(L)$ (Korngrößeneinfluss) und der Anstieg gibt das mittlere Quadrat der Deformationen $\langle \varepsilon^2(L) \rangle$ an.

Letztendlich zeigten Warren und Averbach [84], dass der Achsenabschnitt des anfänglichen Anstiegs der Plots den mittleren Bereich von L angibt und zusammen mit Gleichung (3.23) die oberflächengewichtete Korngrößenverteilung $f_{\text{dis}}(L)$ beschrieben wird.

$$\left(\frac{dA_{\text{size}}(L)}{dL} \right)_{L \rightarrow 0} = - \frac{1}{D_{\text{size}}} \quad (3.23)$$

In einer Arbeit von Wagner [86] wurden verschiedene Materialien wie Wolfram oder Aluminium mittels dieses Verfahrens untersucht. Es zeigten sich sehr gute Übereinstimmungen mit anderen Methoden. Im Allgemeinen zeigte sich folgender Zusammenhang:

$$f_{\text{dis}}(L) \propto \frac{d^2 A_{\text{size}}(L)}{dL^2} \quad (3.24)$$

Diese Methode ist im Programm Winfit [79] implementiert. Detailliertere Informationen zur Theorie dieser Methode sind in folgenden Arbeiten zu finden: [84, 85, 87].

Einzelpeakanalyse und bevorzugte Gitterorientierung Mitunter ist es notwendig, die Deformation in nur einer Gitterebene zu kennen. Dazu eignen sich die Singlepeak- [88] oder die Doppel-Voigt [89] Methode. Dabei wird eine unsymmetrische Voigtfunktion auf die Reflexe gefittet. Dies wurde mit Hilfe des Programms Fityk [90] realisiert. Aus den Verhältnissen von Gauss- und Lorentzanteilen der Integralbreiten der Kurven können dann wesentliche Informationen über die Gitterverzerrungen ε_{hkl} erhalten werden. Im Wesentlichen gilt:

$$D_{\text{Korn}} = \frac{\lambda}{\beta_C \cos \Theta} \quad \text{Korngröße} \quad (3.25)$$

$$\varepsilon_{hkl} = \frac{\beta_G}{4 \tan \Theta} \quad \text{Verzerrung} \quad (3.26)$$

Die Orientierung der Kristallite hängt im Wesentlichen von der freien Energie (Gibbsenergie) der einzelnen Gitterebenen ab. Theoretische Untersuchungen von McKenzie et al. [91] haben gezeigt, dass die bevorzugte Orientierung auf einer Minimierung der gesamten Energien des Gitters beruht. Diese Energie W_{hkl} ist die Summe der Oberflächenenergien S_{hkl} ,

der spannungsinduzierten Energie U_{hkl} und der Energien durch externe Einflüsse. S_{hkl} hängt ab von der Sublimationsenergie und der Anzahl gebrochener atomarer Bindungen [92]. Abhängig davon welcher Betrag größer ist, werden diese Energien bestimmend für die Gitterstrukturierung, was an den hergestellten Schichten untersucht werden soll.

Spannungsanalyse ($\sin^2 \Psi$ - Verfahren) Makroskopische Spannungen entstehen, wenn durch äußere Einflüsse wie beispielsweise Wärmeeintrag oder mechanische Belastungen Gitterdeformationen induziert werden. Man unterscheidet dabei in Druck- oder Zugspannungen. Mittels Röntgendiffraktogrammen, gemessen bei streifendem Einfall, ist es möglich, die Gitterkonstante a des kubischen Systems und letztendlich die Eigenspannungen zu messen. Zu diesem Zweck ist es nötig, die Peakpositionen an die experimentellen Daten anzufitten. Die Eigenspannung und die Gitterkonstante können mittels folgender Gleichungen (3.27) und (3.10) [93] berechnet werden:

$$\frac{\Delta d}{d_0} = \frac{\sigma}{E} [(1 + \nu) \sin^2 \Psi - 2\nu] \quad \text{with} \quad \Psi = \Theta - \omega \quad (3.27)$$

Δd ist der Änderung der Gitterkonstanten im Vergleich zum unbelasteten Zustand d_0 , σ ist die Spannung, ω ist der Kippwinkel, E entspricht dem im E-Modul, ν_P ist die Poisson-Zahl und Ψ ist der Winkel zwischen der Oberflächennormalen und dem Streuvektor. Zusammen mit der Bragg - Gleichung resultiert (3.27) in Gleichung (3.28) (für ein kubisches System):

$$\sin \Theta_0 = \sin \left(\Theta + \frac{\sigma}{E} \tan \Theta [(1 + \nu) \sin^2 \Psi - 2\nu] \right) = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{h^2 + k^2 + l^2}{d_0^2}} \quad (3.28)$$

Durch totale Differentiation der Bragg Gleichung erhält man nun folgenden Zusammenhang:

$$d\Theta = (\Theta - \Theta_0) = -\frac{\Delta d}{d_0} \tan \Theta_0 \quad (3.29)$$

welcher durch Umstellen letztendlich zur gesuchten Relation führt:

$$\frac{\Delta d}{d_0} = -\frac{1}{2} \cot \Theta_0 (2\Theta - 2\Theta_0) \quad (3.30)$$

Da nun alle benötigten Größen aus den Diffraktogrammen bestimmt wurden, wird nun eine lineare Auftragung von $\Delta d/d_0$ über $\sin^2 \Psi$ durchgeführt. Mittels linearer Regression können nun die Beträge der Eigenspannungen im Verhältnis zum E-Modul ermittelt werden. Die folgende Abbildung 3.10 zeigt ein typisches Beispiel der untersuchten Proben:

3.2.4 Oberflächencharakterisierung mittels SEM und TEM

Zur Erstellung von Bildern, Querschliffabbildungen und der gleichen wurden neben den klassischen optischen Verfahren Rasterelektronenmikroskopie (SEM) oder Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) benutzt. Zur Präparation der Proben für das SEM wurden

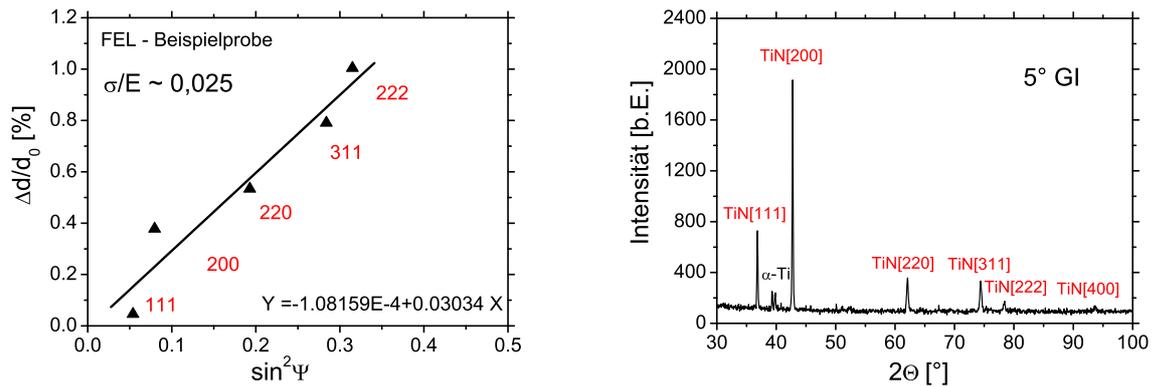


Abbildung 3.10: Bestimmung der makroskopischen Eigenspannung einer Beispielschicht aus einem Röntgendiffraktogramm (rechts) mittels $\sin^2\Psi$ -Verfahren (links).

die Proben poliert und teilweise angeätzt. Bei dem hier benutzten SEM handelt es sich um das LEO Supra 35 der Carl Zeiss SMT AG mit einer Gemini Säule, in der eine spezielle Anordnung der Feldemissionskanone mit entsprechenden Linsen ist. Es ermöglicht eine stufenlose Wahl der Beschleunigungsspannung zwischen 0,1-30 kV und erlaubt Vergrößerungen zwischen 12fach - 900000fach. Zur Messung stehen drei verschiedene Elektronendetektoren zur Verfügung. In der Gemini Säule werden die Elektronen nicht nur erzeugt und fokussiert, sondern auch mit Hilfe eines In-Lens-Detektors nachgewiesen. Für die durchgeführten Untersuchungen ist es wichtig, dass zwei zusätzliche Detektoren zur Verfügung stehen: ein Everhart - Thornley Sekundärelektronendetektor und ein Quadrant Rückstreudetektor (QBSD). Letzterer eignet sich besonders um TiN kontrastreich abzubilden. Es ist möglich, ein Bild mit den Signalen aus zwei Detektoren zu erstellen. Dabei kann man das Verhältnis festlegen, aus denen das Bild erstellt wird. Dadurch kann man die Daten mit der bestmöglichen Auflösung vom In-Lensdetektor mit den Daten des Sekundärelektronendetektors, die eine bessere Tiefenauflösung bieten, kombinieren. Das Gerät ist zusätzlich mit einer energiedispersiven Röntgenspektroskopie - Eineit (EDX) ausgestattet. Die Probe wird hierbei von einem Elektronenstrahl abgescannt und durch Anregung kernnaher Atome ein charakteristisches Röntgenstrahlungsfeld erzeugt. Dieses Feld ist elementspezifisch und wird als Spektrum aufgenommen.

Das Philips CM 200-UT wurde für die TEM Analyse genutzt. Es benutzt eine Feldemissionsquelle bei 200 kV welche mit einem hochauflösenden Objektiv gekoppelt wird und dabei eine Punktauflösung von 0,187 nm erreicht. Dies entspricht einer Informationsdetektion von 0,11 nm. Zur Präparation der Messungen wurden hier mit einem fokussierten Ionenstrahl (FIB) aus Galliumionen Lamellen der Größe $8 \times 12 \mu\text{m}$ aus den Proben gesputtert. Das verwendete Gerät heißt FEI Nova Nanolab 600 und ist zusätzlich mit einem SEM ausgestattet. Es wird mit Spannungen von 0,5 - 30 kV für die Ionen und 350 - 30 kV für die Elektronen betrieben.

3.2.5 Mikrohärte

Die Härte eines Materials bzw. Körpers wird als Eindringwiderstand gegenüber einem härteren Prüfkörper (meist Diamant) definiert. Dieser Prüfkörper oder auch Indentor bekannter Geometrie, in diesem Fall einer vierseitigen Pyramide, wird mit einer definierten

Kraft F in das Material gedrückt und die Eindringtiefe h als Funktion von F gemessen. Als Mikrohärtete bezeichnet man nun Härten, die mit einer Kraft zwischen 0,01 und 2 N bestimmt wurden. Zusätzlich dazu existiert noch die Makrohärte, die Kleinlasthärtete und die Ultramikrohärte. Eine typische Messkurve am Modellsystem TiN ist nun in der folgenden Abbildung dargestellt:

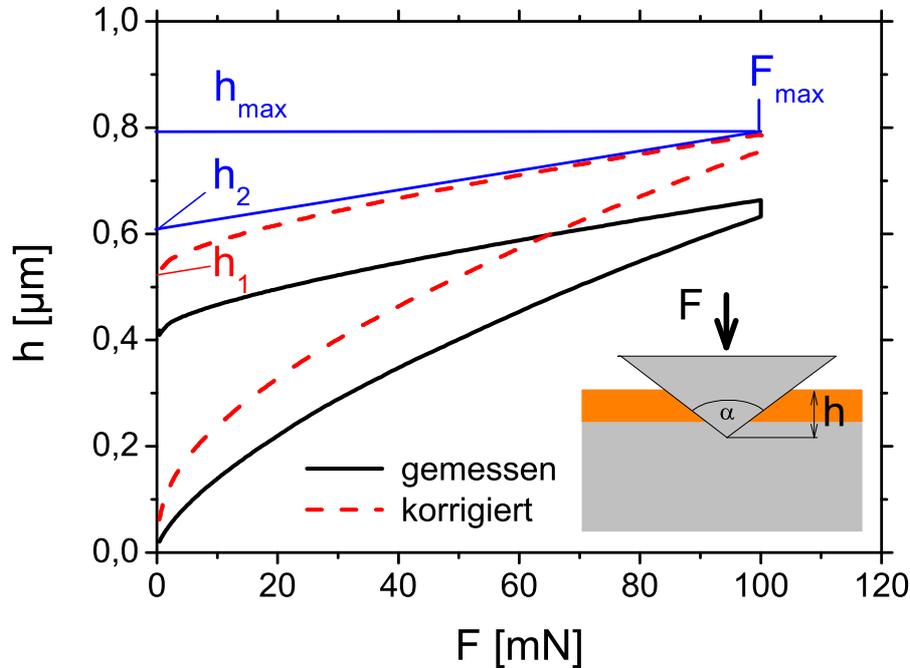


Abbildung 3.11: Prinzip der Härtemessungen mittels Nanoindenter am Beispiel des Modellsystems mit korrigierter und unkorrigierter Messung und den abzuleitenden Größen zur E-Modulbestimmung.

Als Härte an sich wird nun das Verhältnis von Prüfkraft F zur Eindruckoberfläche $A(h)$ definiert. Sie wird auch als Universalhärtete H_U bezeichnet und in Pascal angegeben. Alternativ wird seit 2003 die Universalhärtete auch als Martenshärtete H_M angegeben. Für den Fall des hier verwendeten Vickersdiamanten mit einem Öffnungswinkel α von 136° ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$H_U = \frac{F}{A(h)} = \frac{F}{4h^2 \frac{\sin(\alpha/2)}{\cos(\alpha/2)}} = \frac{F}{26,43h^2} \quad \text{mit} \quad \alpha = 136^\circ \quad (3.31)$$

Da dieses Gleichungssystem von einer idealen Geometrie ausgeht, diese jedoch in der Realität nie verwirklicht werden kann, ist es nötig, eine Korrektur vorzunehmen. Dies geschieht mittels Messung eines Substrates bekannter Härte (Silizium). Eine solche korrigierte Messung ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Detaillierte Untersuchungen zu diesem Thema werden in [94] gemacht.

Zusätzlich zur Härte lassen sich viele andere Materialkenngrößen bestimmen. Aus den Flächen unterhalb der Messkurven lassen sich beispielsweise die plastischen und elastischen Anteile der Verformungsarbeit bestimmen. Die wohl wichtigste Größe ist das E-Modul, welches sich nach folgender Relation berechnen lässt [95]:

$$\frac{E}{(1 - \nu_P^2)} = \frac{\sqrt{\pi} F_{\max}}{4 \tan(\alpha/2) h_2 (h_{\max} - h_1)} \quad (3.32)$$

Die verschiedenen Werte für h werden direkt aus der korrigierten Messung genommen, wie auch die maximale Prüfkraft F_{\max} . Die Poissonzahl ν_P muss jedoch bekannt sein, um E exakt bestimmen zu können. Für Messungen an Schichten ist zu beachten, dass die Eindringtiefe wesentlich kleiner ist als die Schichtdicke, um physikalisch richtige Werte zu erhalten. Alternativ ist es möglich, bei größeren Eindringtiefen das Problem theoretisch zu untersuchen. Jönsson und Hogmark [96] entwickelten ein Modell welches Härtemessungen von harten Schichten auf weicheren Substraten beschreibt:

$$H_C = H_S + \left(2k \frac{t}{d} - \left(k \frac{t}{d} \right)^2 \right) (H_F - H_S) \quad (3.33)$$

Die gemessene Härte H_C ist eine Funktion der Substrathärte H_S , der Schichtdicke t , der Eindringtiefe d , der Schichthärte H_F und einer empirischen Konstanten k . Für die hier benutzte Geometrie wird k mit 0,14 angegeben. In einer Arbeit von Chicot et al. [97] wird beispielsweise gezeigt, dass k Werte von 0,5 oder 1 annehmen kann, im Fall von spröden oder duktilen Proben. Somit wird klar, dass k für jedes System überprüft werden muss, beispielsweise durch Vergleich mit TEM - Aufnahmen.

Die in dieser Arbeit ausgeführten Härtemessungen wurden mit dem Härteprüfgerät Fischerscope H100 durchgeführt. Dieses besitzt eine Steuereinheit und einen Controller der mit der zugehörigen Software arbeitet. Die Datenaufnahme erfolgt somit direkt computergesteuert. Die maximale Prüfkraft des Systems beträgt 1000 mN, bei einer Tiefenauflösung von 2 nm und circa 20 nN in der Kraftsteuerung. Aufgrund der Schwankungen und Inhomogenitäten wurden für jeden Messwert Arrays von 12 oder 16 Messpunkten gemittelt.

3.2.6 Profilometrie

Die Oberflächenrauheit der synthetisierten Schichten wurde mit einem Profilometer (Dektak3 der Firma Veeco) gemessen. Dazu wird eine feine Nadel mit Diamantspitze (Radius ca. 2.5 μm) über eine definierte Strecke l mit einer definierten Kraft gefahren. Die vertikale Auslenkung $h(x)$ wird über ein elektromechanisches System aufgenommen und in ein digitales Signal umgewandelt. Mittels einer Software wird nun ein Datensatz aufgezeichnet und ausgewertet. Die erreichbare Auflösung der gemessenen Profile liegt bei ca. 5 nm. Die Messungen wurden dreimal wiederholt, um eine bessere Statistik zu erreichen. Als wichtigster und weit verbreitetster Messwert gilt der arithmetische Mittenrauwert R_a . Er wird nach folgender Gleichung über die Messstrecke l berechnet:

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |h(x)| dx \quad (3.34)$$

Alle Messungen wurden nach Vorgaben der DIN Normen EN ISO 4287 bzw. ASME B46.1 [98] für Rauheitsmessungen durchgeführt. Das heißt, alle vorgegebenen Messstreckenlängen und Ortswellenlängenfilter wurden benutzt. Weiterhin ist es möglich, Messungen von Schichtdicken durchzuführen. Dazu wird jedoch eine scharfe Abgrenzung von Beschichtung und Substrat benötigt. Für das hier untersuchte Verfahren ist dies jedoch nicht realisierbar.

4 Modellierung und Simulation

Um einen umfassenden Einblick in die Dynamik des Lasernitrierens zu bekommen, wurde versucht, Prozesse die experimentell nur schwer zugänglich sind, durch Simulationen zu beschreiben und zu quantifizieren. Da fast alle zu simulierenden Problemstellungen wie Wärme-, Gas- und Schmelztransport durch partielle und meist auch nichtlineare Differentialgleichungssysteme (DGL) beschrieben werden, ist es nötig, numerische Verfahren zu verwenden. Mittels der vielfach bewährten Finite Elemente Methode und der kommerziellen Software COMSOL [99], konnten alle Probleme mit ihren jeweiligen Modellansätzen gelöst werden.

4.1 Wärmeleitung und Diffusionsprozesse

Wärmeleitung Zur Berechnung der Wärmeleitung und Verteilung im Material wird die klassische Wärmeleitungsgleichung (4.1) genutzt. Mit ihrer Hilfe wird das Schmelzverhalten, die Schmelzbadform, die Oberflächentemperatur und die gesamten Verlustanteile Q_{loss} berechnet. Die Wärmequelle Q_{int} wird über die Intensitätsverteilung $I(\vec{r}, t)$ des Laserstrahls modelliert. Da das Licht nicht nur an der Oberfläche, sondern über einen gewissen Tiefenbereich gemäß Beer's Gesetz, beschrieben durch den Absorptionskoeffizienten $\alpha(\lambda, T)$, absorbiert wird [28], lässt sich die Gleichung wie folgt formulieren:

$$\rho(T)c_p(T)\frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\kappa(T)\nabla T) + Q_{int} - \vec{u}\rho(T)c_p(T)\nabla T$$

mit: $Q_{int} = [\alpha_{ext}(1 - R_o(T))\alpha(\lambda, T)I(\vec{r}, t)e^{-\alpha z}$

$$\underbrace{-h_t(T - T_0) - \sigma_b\epsilon(T^4 - T_0^4) - L_{ev}J_{ev}}_{Q_{loss}}$$
(4.1)

Der rechte Term der Gleichung, gekennzeichnet durch \vec{u} , beschreibt den Wärmetransport durch Konvektion im Schmelzbad. Er wird nur wichtig für die Schichtsynthese im hochenergetischen und lang anhaltenden (ms) Bereich. Zu den Verlusten gehören der durch konvektiven Wärmetransport mit dem umgebenden Medium, also Stickstoff, beschrieben durch den Wärmetransport - Koeffizienten h_t , der Verlust durch Strahlung (Stefan/Boltzmann) und der Verlust von Energie durch Verdampfung, beschrieben durch die Verdampfungsenthalpie L_{ev} und dem Fluss J_{ev} . Zusätzlich zur Berechnung werden die spezifische Wärmekapazität $c_p(T)$ und die Wärmeleitfähigkeit $\kappa(T)$ benötigt. Sie sind im Abschnitt 2.2.3 dargestellt und wurden mittels Polynomen, basierend auf den Daten des

NIST-chemistry webbooks [9] temperaturabhängig modelliert. Zusätzlich wurden Phasenübergänge (fest-flüssig, flüssig-gasförmig) in die Berechnungen integriert, indem im Bereich der Schmelz- bzw. Verdampfungstemperatur ein starker Anstieg der Wärmekapazität modelliert wurde. Die Fläche unterhalb dieser Anstiege (rechteckig) entspricht der jeweiligen Schmelz- bzw. Verdampfungswärme. Das eben genannte Problem ist ein allseits bekanntes und wird als Stefanproblem bezeichnet. Die genutzte Art der Simulation bietet eine Alternative zur Enthalpieformulierung. Um Sprünge in Funktionen zu vermeiden und somit Konvergenzprobleme während der Simulation zu vermeiden, wurde eine geglättete, stetig differenzierbare Heavysidefunktion $\Theta(T, B)$ genutzt. B ist dabei die Breite eines Temperaturbereiches, in dem der Wert dieser Funktion von Null auf Eins wechselt. Aus Konvergenzgründen wurde dieser Bereich mit circa 5 K bemessen. $f(T)$ entspricht hierbei der entsprechenden physikalischen Größe:

$$f(T) = f_{sol,liq} - (f_{sol,liq} + f_{liq,gas}) \cdot \Theta(T, B) \quad (4.2)$$

Auch die Größen, Dichte $\rho(T)$ und Reflektivität $R_o(T)$ aus der Wärmeleitungsgleichung wurden soweit wie möglich temperaturabhängig betrachtet. Für die Reflektivität der festen und flüssigen Phase des Titans wurden Werte gewählt, die auf Laserexperimenten von Xie [10] basieren. Die Werte des Wärmeübertragungskoeffizienten h_t und das Emissionsvermögen ϵ wurden bereits in Abschnitt 2.2.3 angegeben. Zusätzlich wurde ein externer Absorptionsparameter $\alpha_{Ext.}$ definiert, um den Energieverlust zu berücksichtigen, welcher durch die Optiken und die Verschmutzung der Kammer auftritt. Er variiert zwischen 0,3 und 1 und wird bei den jeweiligen Ergebnissen angegeben.

Diffusion Da die Schichtsynthese im Wesentlichen auf der Einbringung der N - Atome in die Matrix des Systems beruht, ist es wichtig, genaue Kenntnisse über diese Mechanismen zu erhalten. Der hierfür wohl wichtigste Prozess ist die Diffusion, welche mittels folgender Gleichung beschrieben wird:

$$\frac{\partial c(\vec{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot (D(T) \nabla c(\vec{r}, t)) = J_N - \mathbf{u} \cdot \nabla c(\vec{r}, t) \quad (4.3)$$

Der homogene Teil der Gleichung beschreibt die ursprüngliche Diffusionsgleichung, welche analytisch lösbar ist. Danach entsprechen die Lösungen in einer Dimension einer Fehlerfunktion beschrieben durch:

$$c(z, t) = c_0 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{z}{\sqrt{4D(T)t}} \right) \right] \quad (4.4)$$

Dabei entsprechen c_0 der Konzentration an der Oberfläche, $D(T)$ dem Diffusionskoeffizienten und t der Zeit. Wood und Paasche [27] geben in ihren Arbeiten eine Formulierung für die $D(T)$ in Abhängigkeit der Temperatur für die Stickstoffdiffusion während der Laser-Bestrahlung von Titan an:

$$D(T) \approx 0.12 \cdot \exp \left[\frac{-45200}{1.98 \cdot T} \right] \quad [\text{cm}^2/\text{s}] \quad (4.5)$$

Sie stellt ein typisches Arrhenius Verhalten dar und wird in Folge bei den Untersuchungen Anwendung finden. (Werte sind in cm^2/s). Ähnliche Experimente und Simulationen von anderen Autoren [100–102] verifizieren die Gleichung.

Für Prozesse bei denen keine konstante Stickstoffkonzentration an der Oberfläche angenommen werden kann, ist es geboten, einen Massefluss J_N in Abhängigkeit der Zeit zu definieren, welcher auf der rechten Seite der Diffusionsgleichung als Quellterm auftritt:

$$J_N = \frac{d\left(\frac{\Delta m}{S_m}\right)}{dt} = j_0 e^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (4.6)$$

Hierbei entspricht Δm dem Stickstoffabsorptions - Massenfluss pro Oberflächenelement S_m . Dieser wurde mittels Vergleichen mit Experimenten berechnet. Die Gleichung (4.6) wurde von Ponticaud et.al [30], der ähnliche Untersuchungen durchführte, übernommen und geändert. Zur Vereinfachung wurde ein mittlerer Fluss j_0 pro Oberflächenelement berechnet. Die Temperaturabhängigkeit wurde über die Aktivierungsenergie E_a des Stickstoffes im Titan berücksichtigt.

4.2 Freie Oberflächen

Auf Grund der starken Beeinflussung durch Advektion und Konvektion sowie den starken Wärmeleitungseffekten während der hochenergetischen Laserbehandlung, ist es erforderlich, Oberflächen deformationen während des Prozesses zu beachten. Um dies zu simulieren, wurde die Levelset - Methode [103] benutzt. Alternative Methoden zur Beschreibung von gas-flüssig-Grenzflächen sind die Volume of Fluid (VoF) [104] oder auch der Ansatz nach Lagrangian/ Euler (ALE) [105] auf bewegten Netzen. Sie wurden beispielsweise zur Beschreibung von Tiefschweißen von Eisen [106] benutzt aber auch beim Beschichten [107] und bei Erstarrungsvorgängen [108] angewendet. Die hier verwendete Levelset - Methode nutzt folgenden Ansatz: eine Funktion $\phi(x, y, t)$ wird auf einem gesamten Gebiet definiert und beschreibt dabei die Grenzfläche. Die physikalische Bedeutung der Levelsetfunktion wird in folgender Gleichung (4.7) dargestellt:

$$\phi(x, y, t) = \begin{cases} > 0.5 & \text{Stickstoff} \\ = 0.5 & \text{Grenzfläche} \\ < 0.5 & \text{Titan} \end{cases} \quad (4.7)$$

Die Bewegung der Grenzfläche, also von ϕ , wird durch eine einfache partielle Differentialgleichung beschrieben, welche simultan zur Wärmeleitungsgleichung, zur Navier-Stokes und zur Diffusionsgleichung numerisch gelöst wird. Olson [109] und [110] zeigte in zwei Arbeiten, welche aufeinander aufbauen, dass folgende Gleichung (4.8) gilt:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \phi = \gamma_L \nabla \cdot \left(\varepsilon_{ls} ((\nabla \phi \cdot \mathbf{n}) \mathbf{n}) - \phi (\mathbf{1} - \phi) \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|} \right) \quad (4.8)$$

Hier beschreibt der Vektor \mathbf{u} die Geschwindigkeit der Oberflächendeformation. Sie resultiert zum Einen aus der Navier-Stokes Gleichung und zum Anderen aus den Normalenvektoren \mathbf{n} auf der Grenzfläche. Die Terme auf der rechten Seite der Gleichung beschreiben die Grenzflächendicke ε_{ls} , welche größer als $2h_m$ gewählt wurde, entsprechend den Voruntersuchungen einiger Autoren [103, 111, 112]. h_m ist dabei die Netzgröße des triangularen Gitters der FEM-Simulation und γ_L entspricht einem Stabilisationsparameter, welcher die Anzahl der Reinitialisierung während jedem Zeitschritt steuert. Der Wert kann einem Betrag zwischen Null und Eins entsprechen. Im angewandten Fall wurde er auf Eins gesetzt, da dies im physikalischen Sinne Masseverlust während der Berechnung verhindert und gleichzeitig mathematisch betrachtet die Grenzflächendicke konstant hält. Der Normalenvektor der Grenzfläche wird mittels folgender Gleichung berechnet:

$$\mathbf{n} = \frac{\nabla\phi}{|\nabla\phi|} \Big|_{\phi=0.5} \quad (4.9)$$

Er ist besonders wichtig um die Oberflächenkrümmung κ_S , beschrieben durch Gleichung (4.10), zu berechnen:

$$\kappa_S = -\nabla\mathbf{n} \Big|_{\phi=0.5} \quad (4.10)$$

und somit die Oberflächenspannung und deren induzierte Kräfte zu implementieren. Zudem wird eine geglättete stetig differenzierbare Deltafunktion δ_{ls} definiert, um die Randbedingungen auf der Grenzfläche zu beschreiben:

$$\delta_{ls} = 6 |\nabla\phi| |\phi(1-\phi)| \quad (4.11)$$

In diesem Zusammenhang ist es wichtig zu verstehen, dass bei der Levelsetmethode Randkräfte zu volumetrischen Kräften transformiert werden. Somit werden oberflächeninduzierte Kraft, Marangoni- und Druckkraft volumetrisch simuliert. Da der Grenzflächenübergang zwischen den zwei Phasen fließend ist, müssen materialspezifische Eigenschaften f (4.12) mathematisch beschrieben werden:

$$f = f_{Ti} + (f_N - f_{Ti})\phi \quad (4.12)$$

Dies sorgt für physikalische Richtigkeit und wurde für die Dichte ρ und die Viskosität η für Titan und Stickstoff angewendet. Abschließend muss noch die anfängliche Funktion ϕ_0 definiert werden. Sie wurde gemäß der Geometrie zu $y=0,001$ gesetzt.

Kopplung des Modells mit Navier- Stokes, Wärmeleitungs- und Diffusionsgleichung

Da alle Systeme parallel berechnet werden, ist es nötig, die Eigenschaften des Level-set Verfahrens auf die anderen Systeme anzupassen. Mathematisch bedeutet dies, Terme die an der "verschmierten" fest-flüssig-Grenzfläche ihren Wert ändern, richtig anzupassen. In diesem Fall ist das nichts weiter als die Gleichung (4.12) für alle Materialkenngrößen wie

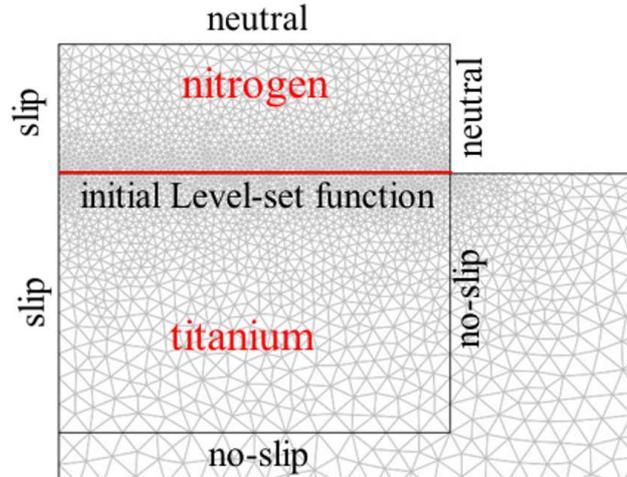


Abbildung 4.1: Geometrie, Randbedingungen und Vernetzung der Simulation.

beispielsweise $c_p(T)$ zu nutzen. Ähnlich wird bei den physikalischen Randbedingungen gehandelt. Dazu werden diese mit Hilfe von Gleichung (4.13) zu volumetrischen Quelltermen transformiert [113].

$$\int_{\Delta A} F_{Rand} dA = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_V F_{Vol} d^3r \quad (4.13)$$

Um zu gewährleisten, dass sie nur auf der Grenzfläche wirken, werden sie einfach mit der δ_{ls} - Funktion aus (4.11) multipliziert [103]. Somit ergeben sich folgende Terme in den jeweiligen Gleichungssystemen:

System	Quellterm
Wärmeleitung	$Q_{int} \delta_{ls}$
Diffusion	$J_N \delta_{ls}$
Navier Stokes	$\mathbf{F}_{sur} \delta_{ls}$

Wie man sieht, ergibt sich eine volumetrische Wärme-, Masse- und Kraftquelle, deren Beträge den ursprünglichen Werten entsprechen.

Geometrie Das Modellieren solcher Prozesse benötigt im Allgemeinen Vereinfachungen und Annahmen. Die Erste ist, die Radialsymmetrie des Schmelzbades zu verwenden und nur eine Seite zu berechnen. Ein Vorteil der Level-set Methode ist die Formulierung von volumetrischen Randbedingungen. Infolgedessen müssen nur die äußeren Randbedingungen in der Simulation mit der entsprechenden mathematischen Formulierung gesetzt werden. Die Symmetrieachse wurde mittels slip - Bedingung $\vec{u}\vec{n} = 0$ beschrieben, was dazu führt, dass keinerlei Transport in Normalenrichtung stattfindet. An den Grenzen des Festkörpers des Modells wurde die no-slip Bedingung verwendet $\vec{u} = 0$. Diese Bedingung wird ebenfalls für die fest-flüssig-Grenzfläche im Schmelzbad benötigt. Sie wurde mittels eines Viskositätsprungs um mehrere Größenordnungen bei Unterschreiten der Schmelztemperatur T_m erzielt. Auf der gasförmigen Seite der Simulation wurden neutrale

Randbedingungen gewählt. Sie sorgen dafür, dass dort keine Probleme von Konvergenz entstehen. Abbildung. 4.1 zeigt das benutzte trianguläre Gitter in der Geometrie. Der innere Rand, welcher der anfänglichen Level-set Funktion entspricht, der verwendeten Geometrie wurde so mathematisch beschrieben, dass für Wärme- und Diffusionsprozesse Kontinuität vorliegt. Letztendlich sind die Freiheitsgrade (DOF) des kompletten Gleichungssystems auf ungefähr 40000 zu beziffern. Dieses führt zu Berechnungszeiten von einigen Stunden.

4.3 Inkompressible Strömung im Schmelzbad

Bevor das Schmelzbadverhalten berechnet wurde, wurde die maximale konvektive Geschwindigkeit der Titanschmelze basierend auf empirischen Daten abgeschätzt. Dazu wurde von Debroy [38] folgende Näherungsgleichung angegeben:

$$v_{\max} \approx \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \frac{dT}{dy} \frac{W_p^{0.5}}{0.664 \rho^{0.5} \mu_{eff}^{0.5}} \right)^{2/3} \quad (4.14)$$

Sie hilft im Voraus, bei bekannter Schmelzbadbreite W_p und physikalischen Kenngrößen (Viskosität, Temperaturgradient etc.), das Strömungsverhalten und die eventuell zu erwartenden Oberflächendeformationen zu modellieren. Mit Hilfe dieser maximalen Geschwindigkeit v_{\max} und der daraus abschätzbaren Reynoldszahl Re kann entschieden werden, ob laminare oder turbulente Strömung vorherrschend ist. Mit einem Wert im Bereich ein Meter pro Sekunde (Re ca. 100) weist die Abschätzung auf Strömungen im Übergangsbereich hin. Die Modellierung von turbulentem Verhalten in Schmelzbädern wurde von verschiedenen Autoren durchgeführt und zeigte variierende Ergebnisse. Typische Verfahren sind das k-epsilon oder das k-omega Verfahren, wobei extra Differentialgleichungen berechnet werden müssen, die die dissipative Energie und die turbulente kinetische Energie beschreiben. Alternativ existieren auch Ein-Gleichungsverfahren. Alle basieren auf ein und dem selben Prinzip, der Einführung einer turbulenten Viskosität. In den meisten Fällen reichte es, die klassische Navier-Stokes Gleichung für inkompressible Strömungen zu nutzen:

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \nabla \mathbf{u} \right) = \nabla \cdot \left(-P \mathbf{I} + \eta \left(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T \right) \right) + \mathbf{F}_{\text{sur}} + \mathbf{F}_{\mathbf{g}} \quad (4.15)$$

$$\text{mit: } \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (4.16)$$

Durch die Divergenzfreiheit des Geschwindigkeitsfeldes wird dieses, beruhend auf den Erhaltungsgleichungen erzielt. Der letzte Term auf der rechten Seite des Gleichungssystems beschreibt die Auftriebskraft, welche in der Boussinesq- Approximation mit Hilfe von folgender Gleichung (4.17) berechnet wird:

$$\mathbf{F}_{\mathbf{g}} = \rho \mathbf{g} \beta_T (T - T_m) \quad (4.17)$$

g entspricht hierbei der Erdbeschleunigung, β_T dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten und T_m der Schmelztemperatur. Der Term \mathbf{F}_{sur} beschreibt die Kräfte an der Oberfläche und wird durch Superposition von Oberflächenspannung, Marangoni- und Druckkraft berechnet:

$$\mathbf{F}_{sur} = \left[2\sigma\kappa_S\mathbf{n} - \frac{\partial\gamma}{\partial T}(\mathbf{I} - \mathbf{nn}) \cdot \nabla T + \mathbf{n} \cdot P_{recoil} \right] \delta \quad (4.18)$$

Zudem werden alle Terme mit der Deltafunktion δ_{ls} multipliziert um zu gewährleisten, dass sie nur an der Grenzfläche wirken (Siehe 4.2). σ entspricht der Oberflächenspannung von flüssigem Titan, κ_S ist die Oberflächenkrümmung, \mathbf{n} ist der Normalenvektor der Grenzfläche, $\frac{\partial\gamma}{\partial T}$ beschreibt den Oberflächenspannungskoeffizienten, \mathbf{I} ist die Einheitsmatrix und P_{recoil} entspricht dem Rückstossdruck, welcher mittels folgender Relation [114] berechnet wird:

$$P_{recoil} = 0.55 P_S(T_S) \quad (4.19)$$

$P_S(T_S)$ entspricht dem Sättigungsdampfdruck, welcher durch die integrierte Clausius-Clapyron Gleichung berechnet (4.20) wird:

$$P_S(T_S) = P_0 \exp\left(\frac{L_{ev}(T_S - T_b)}{R_g T_S T_b}\right) \quad (4.20)$$

mit L_{ev} als Verdampfungsenthalpie, P_0 dem Referenzdruck (1 bar) bei der Verdampfungstemperatur T_b und R_G der universellen Gaskonstanten.

Kennzahlen Dimensionslose Kennzahlen werden in der Fluidodynamik verwendet, um vergleichbare Probleme zu beschreiben, zu berechnen und spezifische Informationen wie Fließverhalten und deren verantwortliche Kräfte darzustellen. Dieser Ansatz stammt aus der Ähnlichkeitstheorie und wird durch das Buckingham-Theorem [115] begründet. Die Tabelle 4.1 fasst alle dimensionslosen Zahlen zusammen, die in diesen Untersuchungen, einschließlich ihrem physikalischen Hintergrund, verwendet wurden. Dadurch ist es notwendig, die charakteristische Länge L zu definieren, die im Allgemeinen so gewählt wird, dass sie der halben Breite des Schmelzbades entspricht [116].

4.4 Kompressible Strömung des Plasmas bzw. umgebenden Gases

Da der Syntheseprozess stark von der Stickstoffkonzentration und dem Dissoziationsgrad oberhalb der Oberfläche abhängt, ist es erforderlich, das Verhalten des ablatierten Substratmaterials und dessen Einfluss auf den gesamten Vorgang zu kennen. In Abschnitt 2.4.1 wurden einige auftretende Größen näherungsweise berechnet. Sie geben jedoch keine

Tabelle 4.1: Dimensionslose Kennzahlen und deren physikalische Bedeutung.

Reynolds Re	$\frac{\rho u_{max} L}{\eta}$	Trägheit/viskoser - Kraft
Marangoni Ma	$\frac{\partial \gamma}{\partial T} \frac{\rho c_P (T - T_L) L}{\eta \kappa}$	Stärke der Marangoni Kraft
Peclet Pe	$\frac{ \mathbf{u} \rho c_P L}{\kappa}$	konvektiver/konduktiver - Wärmetransport
Kapillar Ca	$\left \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right \frac{(T - T_L)}{\sigma}$	Marangoni/Oberflächenspannungs - Kraft
Prandtl Pr	$\frac{\eta c_P}{\kappa}$	Materialgröße
Weber We	$\frac{\rho L \mathbf{u} ^2}{\sigma}$	Trägheit/Oberflächenspannungs - Kraft
Grashoff Gr	$\frac{g \beta (T - T_L) \rho^2 \left(\frac{L}{8}\right)^3}{\eta^2}$	Auftrieb/viskoser - Kraft
Schmidt Sc	$\frac{\eta}{D \rho}$	konvektiver/diffusiver - Massetransport

Aussagen über den zeitlichen Verlauf des Prozesses. Dies kann nur durch exakte Berechnung des gekoppelten Systems von Differentialgleichungen geschehen. Durch die Expansion des verdampften Titans wird eine Schockwelle im umgebenden Medium, also dem reinen Stickstoff, erzeugt. Diese breitet sich je nach Hintergrunddruck unterschiedlich aus und erzeugt eine starke Kompression des Stickstoffes, was zur Plasmabildung, also auch zur Dissoziation bzw. Ionisation, führt. Dieser Prozess wiederum steht in Wechselwirkung zu dem einfallenden Laserstrahl, sodass ein stark gekoppeltes Problem auftritt. Zudem kann durch die Prozesskenntnis der entstehende Rückstoß, aber auch die Rekondensationseffekte und letztendlich deren Einfluss auf die Schichtsynthese, erklärt werden.

4.4.1 Plasma- und Gasdynamik

Der Transport und die Dynamik in einer Gasatmosphäre können mathematisch durch die kompressiblen Euler- Gleichungen [117] beschrieben werden. Dieser Satz hydrodynamischer Gleichungen enthält die essentiellen Grundregeln von Massenerhaltung 4.21, dem Erhalt des Impulses 4.23 und der Energie 4.25. Bezüglich der Expansion des Titans in den Stickstoff, also eines zunächst zweikomponentigen Systems, muss des Weiteren eine zusätzliche Gleichung 4.22 zur Berechnung der i -ten Komponente, in diesem Fall dem Titan, aufgestellt werden. Daraus resultieren die folgenden vier Gleichungen:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -(\nabla \cdot \rho \mathbf{v}) \quad (4.21)$$

$$\frac{\partial \rho_{Ti}}{\partial t} = -(\nabla \cdot \rho_{Ti} \mathbf{v}) - (\nabla \cdot \mathbf{j}_{Ti}) \quad \text{mit: } \mathbf{j}_{Ti} = -\rho D_{eff} \nabla \left(\frac{\rho_{Ti}}{\rho} \right) \quad (4.22)$$

$$\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} = -(\nabla \cdot \Phi) \quad \text{mit: } \Phi = \rho \mathbf{v}^2 + P \delta_{\mathbf{k}} + \tau \quad (4.23)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho \left(U + \frac{1}{2} \mathbf{v}^2 \right) = -(\nabla \cdot \mathbf{e}) + W \quad (4.24)$$

$$\text{mit: } W = \alpha_P I - \varepsilon_{rad} \quad \text{und} \quad \mathbf{e} = \rho \left(U + \frac{1}{2} \mathbf{v}^2 \right) \cdot \mathbf{v} + \mathbf{q} + P \mathbf{v} + \tau \cdot \mathbf{v}$$

Der Vektor \mathbf{v} entspricht dem Geschwindigkeitsfeld der Gasmischung, ρ ist die totale Massendichte, welche die Summe der Dichten der einzelnen i -ten Komponenten (molekular, atomar, ionisiert und Elektronen) ist. $\rho = \rho_{Ti} + \rho_{N_i}$, \mathbf{j}_{Ti} entspricht dem Massefluss, D_{eff} ist die binäre Diffusionskonstante von Titan in Stickstoff, P_v ist der Druck der Gasmischung, τ ist die Flusskomponente des Impulses des Systems, U entspricht der inneren Energie des Systems, \mathbf{e} ist der Energiefluß, \mathbf{q} beschreibt die Wärmeübertragung im Plasma und W ist die extern zugeführte oder abgestrahlte Energie ε_{rad} [117]. In [118] wurden ausgiebige Untersuchungen an solchen Problemstellungen durchgeführt. Alle basieren jedoch auf diesem einen Modellansatz und letztendlich auf der klassischen Thermodynamik und Gastheorie. Demnach berechnet sich die innere Energie eines solchen Gassystems nach folgender Relation mit den Anzahlichten n :

$$\rho U = \left[\frac{5}{2} n_{N_2} + \frac{3}{2} \sum_i n_i \right] k_B T + \sum_i n_i \Delta_{diss/ion_i} \quad (4.25)$$

Sie beinhaltet die Summe aus der Energie des molekularen Stickstoffs, den i -ten Komponenten des Plasmas bzw. der Gasmischung (Ti, Ti⁺, Ti²⁺, N, N⁺, N²⁺, e⁻) sowie die einzelnen Dissoziations- bzw. Ionisationsenergien Δ_{diss/ion_i} . Der innere Druck wird klassisch nach der kinetischen Gastheorie berechnet:

$$P = \sum_i n_i k_B T \quad (4.26)$$

Der Flussterm in der Impulserhaltungsgleichung setzt sich aus der effektiven Viskosität der Gasmischung bzw. des Plasmas, der Dilatationsviskosität κ_d sowie dem Geschwindigkeitsfeld \mathbf{v} zusammen. κ_d kann im allgemeinen vernachlässigt werden. $\delta_{\mathbf{k}}$ entspricht dem Kronecker - Symbol, sodass folgende Relation sich darstellt:

$$\tau = -\mu_{eff} [\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^\dagger] + \frac{2}{3} (\mu_{eff} - \kappa_d) \nabla \mathbf{v} \cdot \delta \quad (4.27)$$

Eine sehr wichtige Größe in der Modellierung ist der effektive Diffusionskoeffizient D_{eff} . Ihn zu berechnen ist sehr komplex und geschieht mittels folgender Gleichung:

$$D_{eff} = \frac{1 - Y_i}{\sum_{k \neq i} \frac{X_k}{D_{ik}}} \quad (4.28)$$

Mit den einzelnen Mol - und Masseverhältnissen $X_k = \frac{n_k}{n}$ und $Y_i = \frac{m_i}{m}$, sowie den jeweiligen binären Diffusionskoeffizienten D_{ik} vom i -ten in das k -te Element. Diese werden folgendermaßen berechnet:

$$D_{ik} = \frac{3}{8} \frac{\sqrt{\pi N_A k_B^3 T^3 / M_{ik}}}{P \pi \sigma_{ik}^2 \Omega_{ik}^{(1,1)*}} \quad (4.29)$$

Die Beziehungen stammen aus der Chapman-Enskog-Theorie [117] und enthalten neben den Naturkonstanten k_B und N_A die reduzierte Masse $M_{ik} = 2M_i M_k / (M_i + M_k)$, den effektiven Wirkungsquerschnitt σ_{ik} der Teilchen miteinander und das reduzierte Stoßintegral $\Omega_{ik}^{(1,1)*}$ der entsprechenden Ordnung. Die Berechnung dieser Größen ist sehr kompliziert und hängt von den jeweiligen Wechselwirkungspotentialen zusammen. Umfangreiche Darstellungen des Problems sind in [119] oder [120] gegeben. Analog verhält sich die Berechnung der effektiven Viskosität μ_{eff} :

$$\mu_{eff} = \sum_{i=1}^{N_G} \frac{\mu_i}{1 + \frac{1}{X_i} \sum_{k \neq i}^{N_G} X_k \Phi_{ik}} \quad (4.30)$$

$$\mu_i = \frac{5}{16} \frac{\sqrt{M_i k_B T / \pi N_A}}{\sigma_{ii}^2 \Omega_{ii}^{(2,2)*}} \quad (4.31)$$

Des Weiteren benötigt man die Wärmeleitfähigkeit λ_{eff} des Plasmas bzw. Gases:

$$\lambda_{eff} = \sum_{i=1}^{N_G} \frac{\lambda_i}{1 + 1.065 \sum_{k \neq i}^{N_G} X_k \Phi_{ik}} \quad \text{mit: } \lambda_i = \frac{5}{2} \frac{\mu_i}{M_i} C_V \quad (4.32)$$

Zur Berechnung werden der Adiabatenkoeffizient C_V , sowie die Größe Φ_{ik} beschrieben durch:

$$\Phi_{ik} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(1 + \frac{M_i}{M_k}\right)^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_k}\right)^{1/2} \left(\frac{M_i}{M_k}\right)^{1/4}\right]^2 \quad (4.33)$$

benötigt. Ein weiterer Term der berechnet wird, ist die Wärmeleitung durch Elektronen. Dazu wird dessen Koeffizient λ_e nach folgender Gleichung berechnet:

$$\lambda_e = \frac{4.42 \cdot 10^{-10} T^{5/2}}{\ln(8.77 \cdot 10^3 T^{3/2} / \sqrt{n_e})} \quad (4.34)$$

Letztendlich kann aus all diesen Relationen der Wärmeübertrag \mathbf{q} berechnet werden:

$$\mathbf{q} = -(\lambda + \lambda_e) \nabla T + F_{ik} \quad (4.35)$$

F_{ik} ist hierbei eine sehr umfangreiche Größe, die aus molaren Enthalpien besteht, hier aber vernachlässigt wurde. Zuletzt wird noch der Absorptionskoeffizient α_P des Plasmas für die Laserwellenlänge benötigt. Hierbei treten zwei Mechanismen auf, zum Einen die Photoionisation (welche aber nur im UV - Bereich relevant wird) und die Effekte durch inverse Bremsstrahlung. Diese Absorption lässt sich durch folgende Gleichungen beschreiben:

$$\alpha_{IB} = \sigma_{IB} n_e = (\sigma_{IB,n} + \sigma_{IB,ion}) n_e \quad (4.36)$$

$$\sigma_{IB,ion} \approx 1.27 \times 10^{-46} Z^2 \lambda_{Laser} T^{-0.5} \times n_i \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_{FEL}}{k_B T}\right) \right] \quad (4.37)$$

$$\sigma_{IB,n} \approx 2.2 \times 10^{-32} \sigma_{coll} \lambda_{Laser}^2 T^{0.5} n_n \quad (4.38)$$

Darin sind die Wirkungen von Elektron - neutral und Elektron - Ion enthalten. Da nun alle benötigten Größen bestimmt sind, ist es erforderlich, die Übergangsbedingungen zu formulieren.

4.4.2 Rand- und Anfangsbedingungen

Zuerst wird angenommen, dass das ganze System sich auf Raumtemperatur befindet. Somit gilt zunächst die folgende Annahme:

$$T_{sol}(t = 0) = T_{sol}(x, -z \rightarrow \infty) = 293K \quad (4.39)$$

Weiterhin wird der Druck des Hintergrundgases als Anfangsbedingung und Randbedingung verwendet:

$$P_a(t = 0) = 10^5 Pa \quad (4.40)$$

$$P_a(z \rightarrow \infty) = 10^5 Pa \quad (4.41)$$

Die Abbildung 4.2 zeigt die verschiedenen zu betrachtenden Gebiete (Titan, Schmelzbad, Knudsen - Schicht, Dampf und umgebender Stickstoff) und die jeweiligen Grenzen. Die Kopplung des Schmelzbades mit dem Prozess der Expansion in den Hintergrund ist die wohl wichtigste Formulierung zur Beschreibung des Problems und erfolgt mit Hilfe des Modells der Knudsen - Schicht. Das ist eine einige Nanometer dicke Schicht, die dadurch gekennzeichnet ist, dass dort der Übergang in die Dampfphase geschieht. Ausführliche Informationen werden in [121] aufgezeigt. Der Temperaturverlauf in den dünnen Titanplatten (15x15x1 Millimeter) wird mit Hilfe der Wärmeleitungsgleichung 4.1 berechnet. Oberhalb des Titans wird eine Stickstoffatmosphäre mit dem Druck P_a angenommen.

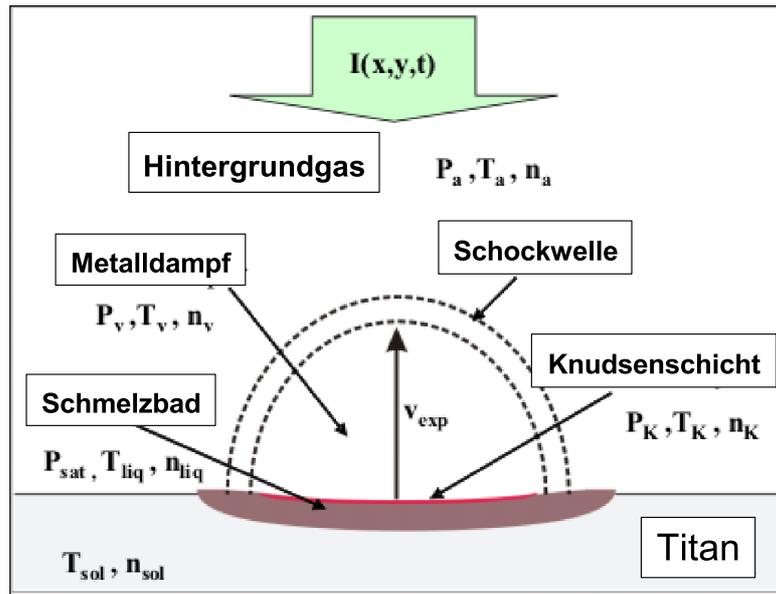


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des Expansionsprozesses während der Laserbestrahlung und den benötigten bzw. zu berechnenden physikalischen Größen.

In einer Pionierarbeit von Knight et.al [122], wurden die Relationen zwischen der Oberflächen- und der Dampftemperatur, sowie den unterschiedlichen Drücken über die Knudsen Schicht berechnet.

$$\left(\frac{T_K}{T_S}\right) = \left(\left(1 + \frac{\pi s^2}{64}\right)^{0.5} - \frac{\pi^{0.5}}{8} s \right)^2 \approx (1 - 0.33\Pi) \quad (4.42)$$

$$\left(\frac{P_K}{P_S}\right) = \left(\frac{T_K}{T_S}\right)^{0.5} \left[\left(s^2 + \frac{1}{2}\right) \operatorname{erfc}(s) \exp(s^2) - \frac{s}{\pi^{0.5}} \right] \quad (4.43)$$

$$+ \frac{1}{2} \left[1 - \pi^{0.5} s \cdot \operatorname{erfc}(s) \exp(s^2) \right] \approx \frac{1-0.33\Pi}{1+2.2\Pi} \quad \text{mit: } s = v_K \sqrt{\frac{mT_i}{2k_B T_K}}$$

Π ist die Machzahl in der Knudsen Schicht. Falls die Geschwindigkeit des Dampfes den Chapman-Jouguet Punkt erreicht, bleibt die Machzahl während der Berechnungen auf dem Wert eins. Dieser Punkt ist erreicht, wenn die Expansionsgeschwindigkeit in der Knudsen - Schicht gleich der Schallgeschwindigkeit ist. Bei hochenergetischen Bearbeitungen ist dies fast immer der Fall.

Zudem benötigt man den Sättigungsdruck $P_S(T_S)$. Dieser wurde durch die integrierte Clausius-Clapyron Gleichung analog 4.20 berechnet. Als nächstes ist es angebracht, die Geschwindigkeit in der Knudsen - Schicht zu kennen. Diese erhält man durch Nutzung der Energieerhaltung auf dem Rand also der Knudsen - Schicht. Es ergibt sich folgender Zusammenhang:

$$\begin{aligned} & \mathbf{v}_K(n_K L_{ev} + \rho U + \frac{1}{2} \rho \mathbf{v}_K^2 + P_K) - \kappa_{Ti} \nabla T(t, 0) \\ & = (1 - R_o) I(t, 0) \quad \text{bei } z = 0 \end{aligned} \quad (4.44)$$

Zudem kann man durch Anwendung des einfachen Dreisatzes und der Massenerhaltung die Anzahldichten n_K bestimmen:

$$n_{liq} \mathbf{v}_r = n_K \mathbf{v}_K \quad \text{bei } z = 0 \quad (4.45)$$

Hierbei entspricht n_{liq} der Anzahldichte des flüssigen Titans und \mathbf{v}_r der Abtragungsgeschwindigkeit. Eine zusätzlich mathematisch nötige Bedingung ist, dass der Gasfluss in die Knudsen Schicht Null ist:

$$j_{Nitrogen}(z = 0) = n_N v_K = 0 \quad (4.46)$$

Mit Hilfe dieses Satzes von Gleichungen wird nun realisiert, das Wärmeleitungs- und Expansionsprozess ein direkt gekoppeltes mathematisches Differentialgleichungssystem bilden.

4.4.3 Plasmakomposition

Die Änderung der Zusammensetzung des Plasmas ist nicht in den hydrodynamischen Gleichungen enthalten. Dies geschieht mittels Saha-Eggert Gleichung. Sie beschreibt das Verhältnis der Moleküle, der Atome und der Ionen im Plasma im lokalen thermischen Gleichgewicht (LTE), welches in Laserplasmen fast immer angenommen werden kann. In [24] wird das Problem exakt geschildert. Im Fall des molekularen Stickstoffs resultiert folgende Gleichung für das Verhältnis des zweiatomigen und atomaren Stickstoffes:

$$\frac{n_N n_N}{n_{N_2}} = \frac{(2\pi \mu_i kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot \frac{Q_N Q_N}{Q_{N_2}} \cdot \exp\left(\frac{-E_{diss}}{kT}\right) \quad (4.47)$$

Q_i ist die jeweilige interne Zustandssumme der i -ten Komponente, E_{diss} ist die Dissoziationsenergie des Stickstoffes (9.76 eV), $\mu_i = \frac{m_A m_B}{(m_A + m_B)}$ ist die reduzierte Masse und n_i ist die Anzahldichte der i -ten Teilchen. Die Zustandssummen wurden mittels folgender Gleichung berechnet [24]:

$$\begin{aligned} Q_a &= \sum_n (2 - \delta_\Lambda) (2S + 1) \exp\left(\frac{-E(n)}{k_B T}\right) \\ &\times \sum_{v=0}^{v_{\max}} \exp\left(\frac{-G(v)}{k_B T}\right) \sum_{J=0}^{J_{\max}} g_N (2J + 1) \exp\left(\frac{-F(J)}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (4.48)$$

Sie enthält diverse Quantenzahlen, sowie statistische Wichtungen und interne Rotations- bzw. Vibrationsenergien. Wie man sieht, kann diese Gleichung durch folgende Form ausgedrückt werden:

$$Q_a = b * \exp(T/c) + d \quad (4.49)$$

Durch anfitten der Ergebnisse in [24] konnte so ein Datensatz zur Berechnung der Zustandssummen erstellt werden.

Tabelle 4.2: Fit - Parameter zur Berechnung der Zustandssummen des Titan - Stickstoffsystems.

a	b	c	d	Gewicht
N	0,00273	1787	4	14,0067u
N ₂	1906,5	6666,2	-2129,5	2*N
N ⁺	-2,483	-7613,2	10,12	N-m _e
N ²⁺	-1,315	-2008,4	5,91	N-2*m _e
N ₂ ⁺	15592,8	8633,3	-23885,6	2N-m _e
Ti	6,813	4210,5	7,01	47,89u
Ti ⁺	-162,03	-19410	180,58	Ti -m _e
Ti ²⁺	-18,45	-10508	32,06	Ti-2*m _e

Für Ionisationsprozesse benötigt man Q_{e^-} der Elektronen. Diese wird im allgemeinen mit 2 angegeben. Somit folgt für die Beschreibung des Ti - N Systems bis hin zum zweiten Ionisationsgrad folgendes Gleichungssystem indem bereits die einzelnen Ionisationsenergien eingesetzt sind:

$$\frac{n_{e1}n_{N_2^+}}{n_{N_2}} = \frac{(2\pi m_e kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot \frac{2 \cdot Q_{N_2^+}}{Q_{N_2}} \cdot \exp\left(\frac{-15.58eV}{kT}\right) \quad (4.50)$$

$$\frac{n_{e2}n_{N^+}}{n_N} = \frac{(2\pi m_e kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot \frac{2 \cdot Q_{N^+}}{Q_N} \cdot \exp\left(\frac{-14.534eV}{kT}\right) \quad (4.51)$$

$$\frac{n_{e3}n_{N^{2+}}}{n_{N^+}} = \frac{(2\pi m_e kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot \frac{2 \cdot Q_{N^{2+}}}{Q_{N^+}} \cdot \exp\left(\frac{-29.602eV}{kT}\right) \quad (4.52)$$

$$\frac{n_{e4}n_{Ti^+}}{n_{Ti}} = \frac{(2\pi m_e kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot \frac{2 \cdot Q_{Ti^+}}{Q_{Ti}} \cdot \exp\left(\frac{-6.82eV}{kT}\right) \quad (4.53)$$

$$\frac{n_{e5}n_{Ti^{2+}}}{n_{Ti^+}} = \frac{(2\pi m_e kT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \cdot \frac{2 \cdot Q_{Ti^{2+}}}{Q_{Ti^+}} \cdot \exp\left(\frac{-13.58eV}{kT}\right) \quad (4.54)$$

Zusätzlich erhält man weitere Bedingungen für die Anzahldichten aufgrund der Masseerhaltungen:

$$n_{N_2} + 2 \cdot n_N + n_{N^+} + n_{N^{2+}} = \textit{konstant} \quad (4.55)$$

$$n_{Ti} + n_{Ti^+} + n_{Ti^{2+}} = \textit{konstant} \quad (4.56)$$

$$\begin{aligned} n_e &= n_{e1} + n_{e2} + 2 \cdot n_{e3} + n_{e4} + 2 \cdot n_{e5} = \\ &n_{Ti^+} + 2 \cdot n_{Ti^{2+}} + n_{N^+} + 2 \cdot n_{N^{2+}} + n_{N_2^+} \end{aligned} \tag{4.57}$$

Nachdem das System nun vervollständigt ist, ist es möglich, den Dissoziationsgrad, die Ionisierung und die Elektronendichte im Plasma zu berechnen und somit Rückschlüsse auf den gesamten Nitrierprozess zu nehmen.

4.5 Probleme der Numerik

Betrachtet man sich die auftretenden mathematischen Problemstellungen, so ergeben sich Fragen hinsichtlich der numerischen Lösung der Gleichungssysteme. Das Gerüst der Gleichungen ist in der Comsol - Software [99] enthalten, allerdings müssen die Terme von Hand den jeweiligen Ansätzen angepasst werden. Alle Anfangs- und Nebenbedingungen müssen eindeutig formuliert und gesetzt werden. Als Löser werden die Direkten wie PARDISO (parallel direct solver) [123] oder UMFPACK [124] gewählt, da diese sehr schnell arbeiten und zudem sehr gute Konvergenz in den Anfangswerten erreichen. Die Zeitschritte werden so angepasst, dass die Berechnungszeiten moderat bleiben, aber eine hinreichende Genauigkeit erzielt wird. Zunächst sollte jedoch dem Löser eine freie Zeitschrittwahl ermöglicht werden. Wirbelbildung und Nichtlinearität entsteht häufig bei fluiddynamischen Berechnungen mit großen Reynoldszahlen Re wie der Schmelzbadbewegung. Roos et.al [125] zeigt Möglichkeiten auf, wie diese vermieden werden können. So wird den Gleichungen künstliche Diffusion wie die Anisotrope zugefügt. Aber auch Stabilisierungsmethoden nach Petrov - Galerkin [126] finden in der Software Verwendung. Dies wird insbesondere bei der Level-Set Methode nötig, da durch die großen Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften wie Dichte und Viskosität der Systeme Stickstoff und Titan, schnell Wirbel entstehen. Durch geschicktes Abstimmen der einzelnen eben genannten Simulationsgrößen, ist es aber möglich, die Probleme effektiv zu lösen. Das Problem der freien Oberfläche wurde auch auf bewegten Netzen (ALE) formuliert. In der Software muss dazu jedoch das Gleichungssystem in der schwachen Form [127] formuliert werden. Dies führt jedoch zu einigen Problemen hinsichtlich der richtigen physikalischen Beschreibung des Problems, sodass davon Abstand genommen wird.

5 Ergebnisse der FEL - Synthese

5.1 Beschichten im cw - Modus

Vor den eigentlichen Experimenten mussten Blindversuche durchgeführt werden, um ein adäquates Prozessfenster zu erhalten. Der rohe Lichtstrahl von ungefähr 6 cm Durchmesser wurde zu verschiedenen Fokusgrößen gebündelt und mit verschiedenen Geschwindigkeiten über die Substrate geführt. Nach einigen Vorversuchen wurden letztendlich folgende Parameter zur direkten Lasersynthese entsprechend Abschnitt 3.1.1 gewählt:

Tabelle 5.1: FEL - Laserstrahl - und Scanparameter für das Nitrieren im cw - mode.

Parameter	Symbol	Wert
Laser - Wellenlänge	λ	$1.64\mu m$
mittlere Intensität	I_{0-cw}	$3 \cdot 10^9 W/m^2$
mittlere Leistung	P_{cw}	$650 W$
Pulsenergie	E_{mik}	$125 \mu J$
Pulsfrequenz	f_{cw}	$4.68 MHz$
Fokusbereich	D_b	$600 \mu m$
Pulsdauer Mikropulse (Gauss)	τ_{mik}	$200 - 400 fs$
Scangeschwindigkeit	v_S	$2.4 cm/s$
lateraler Versatz	δ	$2 - 0,4 mm$

5.1.1 Oberflächen - und Schichtmorphologie

Nach der Bestrahlung des Titans im Stickstoff bei 1,15 bar entstanden goldfarbene, jedoch inhomogene Spuren entlang der Scanachse. Während der Synthese war eine starke Reaktion des Stickstoffs mit dem flüssigen Titan zu erkennen. Die Titannitrid - Phase bildete sich fast ausschließlich im aufgeschmolzenen Bereich, was auf einen starken Unterschied der Diffusionskoeffizienten der N - Atome in die unterschiedlichen Zustände des Titans hinweist. In [128] oder auch [26, 27] variieren diese zwischen den beiden Phasen um fast vier Größenordnungen. Die Draufsicht auf die erstarrten Spuren ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Sie weisen eine höhere Rauheit gegenüber dem unbehandelten Titan auf. Die Abnahme dieser Oberflächenqualität ist ein Resultat der verschiedenen Kräfte auf das Schmelzbad während der Synthese. Da sind die Marangoni Konvektion- und auch die Druckkräfte zu nennen. Sie führen zu starken Schmelzbadbewegungen und sollen später genauer untersucht werden.

“Humps“ und Schmelzausstoß aus den Spuren wurde nicht beobachtet, jedoch ist eine periodische Struktur zu erkennen, welche ein Resultat des Schmelzbadverhaltens und der

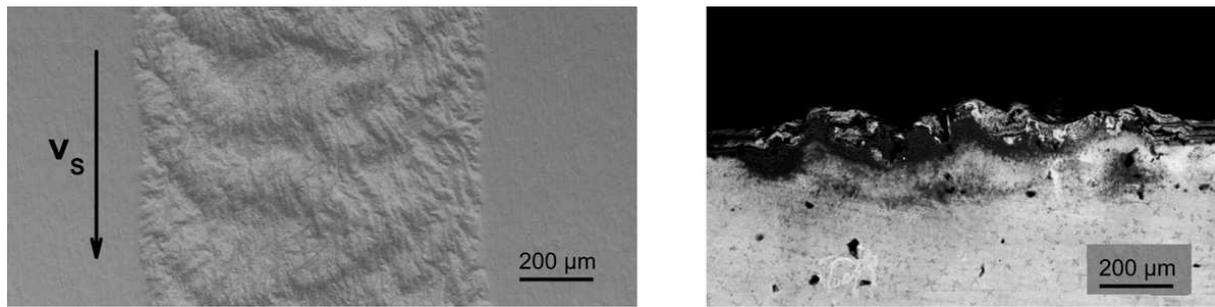


Abbildung 5.1: SEM - Aufnahmen einer erstarrten Spur in Draufsicht (links) und als Querschliff (rechts).

gegenwirkenden Oberflächenkräfte (Oberflächenspannungen) ist. Kurzwellige Strukturen konnten ebenfalls beobachtet werden. Aufgrund von Schockwellen entstehen Oszillationen auf der Schmelze, welche auch als Rayleigh-Taylor Instabilitäten bekannt sind. Auf der rechten Seite in Abbildung 5.1 ist ein Querschliff mit Hilfe eines SEM dargestellt. Die Aufnahme wurde mit einem Rückstreudetektor gemacht, sodass schwarze Bereiche in den Spuren stickstoffreichen Gebieten entspricht. Zudem wird ein weiteres Problem erkennbar, die Inhomogenität. Es wird deutlich, dass die Inkorporierung der N - Atome in die Matrix sehr ungeordnet abläuft. Der Grund dafür sind die starke Konkurrenz zwischen konvektiven und diffusen Materialtransport. Des Weiteren erkennt man im unteren Bereich des Schmelzbades einen stickstoffarmen Bereich. Hier sind unterstöcheometrische Phasen oder auch nur einfach gelöster Stickstoff, aufgrund der hohen Löslichkeit von 23 at.%, zu vermuten. Um exaktere Informationen über die Spuren und später auch Schichten zu erhalten, wurden in Folge diverse Methoden zur Charakterisierung angewandt.

5.1.2 Mikrohärtemessungen

Um die Veränderungen der mechanischen Eigenschaften des Systems zu quantifizieren, wurden Mikrohärten an einer Beispielprobe gemessen. Da die Oberflächenbeschaffenheit der nitrierten Proben eher schlecht ist und somit die Messungen stark beeinflusst werden, wurde im Querschliff gemessen. Dazu wurde die Probe poliert und am Messsystem justiert. Abbildung 5.2 zeigt gemessene Martenshärten im äusseren Bereich des erstarrten Schmelzbades, direkt unterhalb der Oberfläche.

Es zeigt sich, dass man unterschiedliche Bereiche der Probe betrachten muss. Auf der einen Seite existieren TiN - Dendriten, welche die stöchiometrische TiN - Phase bilden. Ihre Härte kann über 7 GPa betragen, was bedeutet, dass die Härte gegenüber vorher ca. um einen Faktor Fünf erhöht wurde. Zwischen den Dendriten existieren stickstoffärmere Bereiche, in denen N - Atome gelöst oder in unterstöchiometrischen Phasen vorliegen. Hier wurden Härten von ca. 4 GPa gemessen. Um Informationen über das Tiefenprofil zu erhalten wurde ein Linescan in Abbildung 5.3 von der Oberfläche in Richtung Substrat durchgeführt.

Wie man sieht ähnelt der Kurvenverlauf einem Diffusionsprofil. Nahe der Oberfläche ist die Martenshärte sehr hoch (7 GPa), sinkt jedoch in den Gebieten mit weniger Stickstoff (Schmelzbadboden) ab, bis sie der Härte des reinen α - Titans (ca. 1,5 GPa) entspricht.

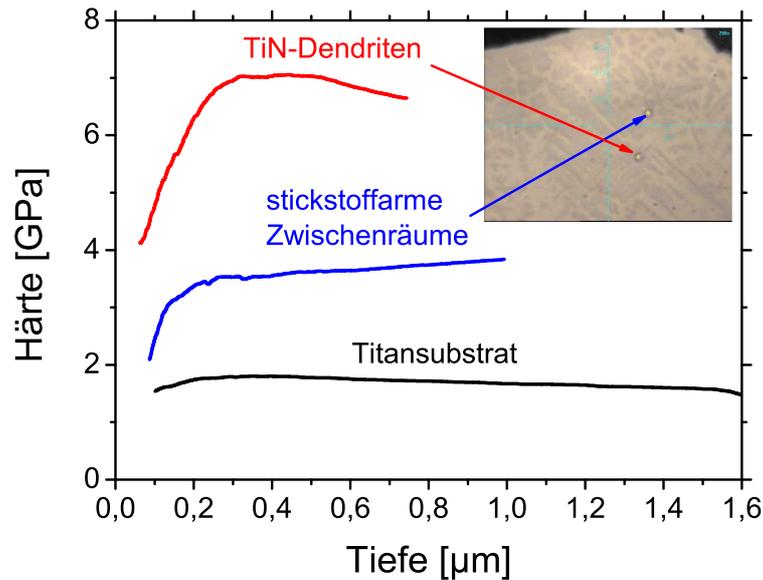


Abbildung 5.2: Messung der Martenshärte in verschiedenen Bereichen des Querschliffes (Dendriten, Zwischenräume, Substrat) der nitrierten cw - Beispielprobe mit Hilfe des Nanoindentors.

Das Ganze verläuft über einen Tiefenbereich von ca. $250\ \mu\text{m}$, was in etwa der Aufschmelztiefe entspricht. Es ist also keine genaue Abgrenzung zwischen Schicht und Substrat vorhanden, so dass es schwierig ist, exakte Schichtdicken anzugeben. Am sinnvollsten ist es, als Schicht nur den Bereich zu definieren, indem kubisches TiN vorliegt und wo signifikant Änderungen der mechanischen Eigenschaften erzielt werden. Bei dem hier konkret untersuchten Beispiel, wäre das eine Tiefe von ca. $150\ \mu\text{m}$. Eine solche Schichtdicke ist im Vergleich zu anderen Herstellungsverfahren enorm. Diese Werte werden jedoch mit Inhomogenitäten und Rauheit erkauft.

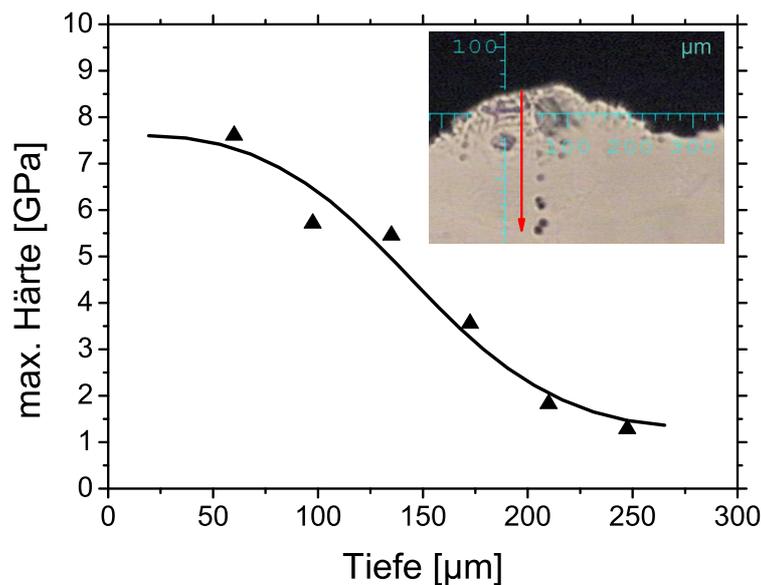


Abbildung 5.3: Bestimmung des Tiefenprofils der Härte anhand eines Linescans (entlang des roten Pfeils).

5.1.3 Stickstoffprofilierung

Für die drei Proben mit lateralen Versätzen δ von 0,4; 0,6 und 0,8 mm wurden Stickstofftiefenprofilierungen mittels RNRA durchgeführt. Der Protonenstrahldurchmesser betrug dabei ca. 3 mm, sodass keine Einzelspuren vermessen werden konnten. Die folgende Abbildung 5.4 zeigt den N - Gehalt der Proben im oberflächennahen Bereich (<600nm).

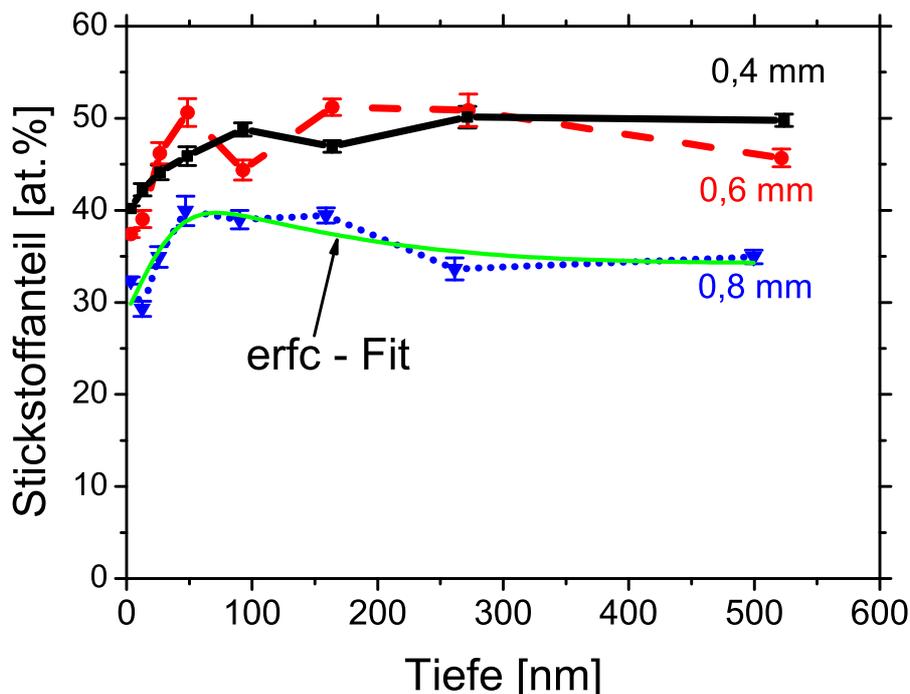


Abbildung 5.4: Stickstoff - Tiefenprofilierung mittel RNRA an cw - nitrierten Proben für verschiedene laterale Versätze δ von 0,4 bis 0,8 mm.

Es wird deutlich, dass für die beiden Proben wo δ kleiner dem Fokusdurchmesser D_b war ($\delta < D_b$), stöchiometrisches Titannitrid vorliegt. Bei der 0,8 mm Probe resultiert der Abfall der Konzentration aus den nicht aufgeschmolzenen Bereichen zwischen den einzelnen Spuren. Wie man sieht, ist der Stickstoffgehalt direkt an der Oberfläche geringer und steigt erst während der ersten 100 nm auf den Maximalwert an. Um einen genaueren Einblick in den Prozess zu erhalten, wurde versucht, den Transport des Stickstoffs zu quantifizieren. Eine mathematische Beschreibung dieser Tiefenprofile kann durch eine Superposition von zwei Profilen der komplementären Fehlerfunktion (Lösungen der Diffusionsgleichung) gegeben werden [129]. Die Lösung, wie in Gleichung (5.1) gezeigt, enthält zwei Diffusionslängen, eine langreichweitige (Index l) und eine im Kurzbereich (Index s). Als Bedingung wird angenommen, dass es drei Konzentrationen c_0 , c_l und c_s gibt, die die jeweiligen Bereiche begrenzen. Die Diffusion der langen Strecke beschreibt hauptsächlich die makroskopische Stickstoffdiffusion sowie die Schichtdicke und weist auf die makroskopischen Eigenschaften hin. Im Gegensatz dazu beschreibt die Kurzstreckendiffusion die oberflächennahen Effekte, welche die Stickstoffaufnahme - bzw. Inkorporation und sogar Oxidations - und Verschmutzungseffekte beschreibt.

$$c = c_0 + c_1 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{4Dt_l}} \right) \right] + (c_s - c_0) \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{4Dt_s}} \right) \right] \quad (5.1)$$

Die Größen welche nun den eigentlichen Prozess beschreiben und somit die Eigenschaften der Schichten bestimmen sind die Diffusionslängen $L_{l,s}$. Benutzt man nun die bekannten Relationen der Diffusionsprozesse $L_{l,s} = \sqrt{4Dt_{l,s}}$ so ist es möglich, Informationen über die Diffusionszeiten $t_{l,s}$ zu erhalten.

Tabelle 5.2: Diffusionsdaten der cw - nitrierten Proben.

Probe	Versatz δ [mm]	L_l [nm]	t_l [ms]	L_s [nm]	t_s [ns]
1	0,4	>4000	>0,2	49	30
2	0,6	>3500	>0,13	33	14
3	0,8	>3000	>0,1	41	21

Da die Informationstiefe der Methode leider auf ca. 500 nm beschränkt ist, können nur qualitative Aussagen über den langreichweitigen Bereich getroffen werden. Wie man sieht ist die Diffusionslänge weit größer als diese 500 nm, was mit den anderen Beobachtungen korreliert. Mit Hilfe eines mittleren Diffusionskoeffizienten D im Titanschmelzbad von ca. $2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ [130] ergeben sich daraus Diffusionszeiten von einigen hundert Mikrosekunden, was kleiner als die Größenordnung der Aufschmelzdauer ist. Da die Profile keine Information aus tieferen Bereichen liefern, können keine genaueren Aussagen getroffen werden. Die Untersuchungen der Profile nahe der Oberfläche zeigt einen Stickstoffanstieg mit Diffusionslängen von ca. 40 nm. Dies beschreibt insbesondere Verschmutzungseffekte und deren Wirkung.

5.1.4 XRD - Untersuchungen

Phasenanalyse und Eigenspannungen Um Einblick in die Zusammensetzung der synthetisierten Schichten zu erhalten, sind XRD - Experimente durchgeführt worden. Zunächst konnten die sich bildenden Phasen identifiziert werden. Hierzu wurden Untersuchungen unter streifendem Einfall von 5° über einen Messbereich von 2Θ von $30-100^\circ$ durchgeführt. Abbildung 5.5 zeigt die gemessenen Diffraktogramme.

Alle Messungen zeigen ausschließlich δ -TiN, wobei alle entsprechenden Reflexe in Abbildung 5.5 indiziert sind. Die anderen Reflexe entsprechen ausschließlich dem Substratmaterial, also dem hexagonalen α - Titan. Aus GI - Messungen lassen sich zudem Informationen über das Verhältnis der Phasen zueinander, mit Hilfe von Vegard's Gesetz, ableiten. Die Flächen unterhalb der Röntgenreflexe korrelieren linear mit der chemischen Zusammensetzung der Schicht im Bereich der Informationstiefe der Messung. Diese beträgt nach Gleichung 3.11 mit einem Röntgenabsorptionskoeffizienten $\mu_{x\text{-ray}}$ von $8,26 \cdot 10^4 \text{ m}^{-1}$ bei 5° streifendem Einfall ca. $2 \mu\text{m}$. Für die beiden Proben mit lateralem Versatz δ von 0,4 und 0,6 mm beträgt der Anteil von TiN über 95 %. Bei der Probe mit größerem δ von 0,8 mm war wieder wichtig, dass der Versatz größer als der Fokusbereich war. Hier erhält man einen Anteil von ca. 60 % an TiN. GI - Messungen bieten des Weiteren die Möglichkeit makroskopische Spannungen zu messen. Mittels des $\sin^2 \Psi$ - Verfahrens wurden die Eigenspannungen in den Schichten bestimmt.

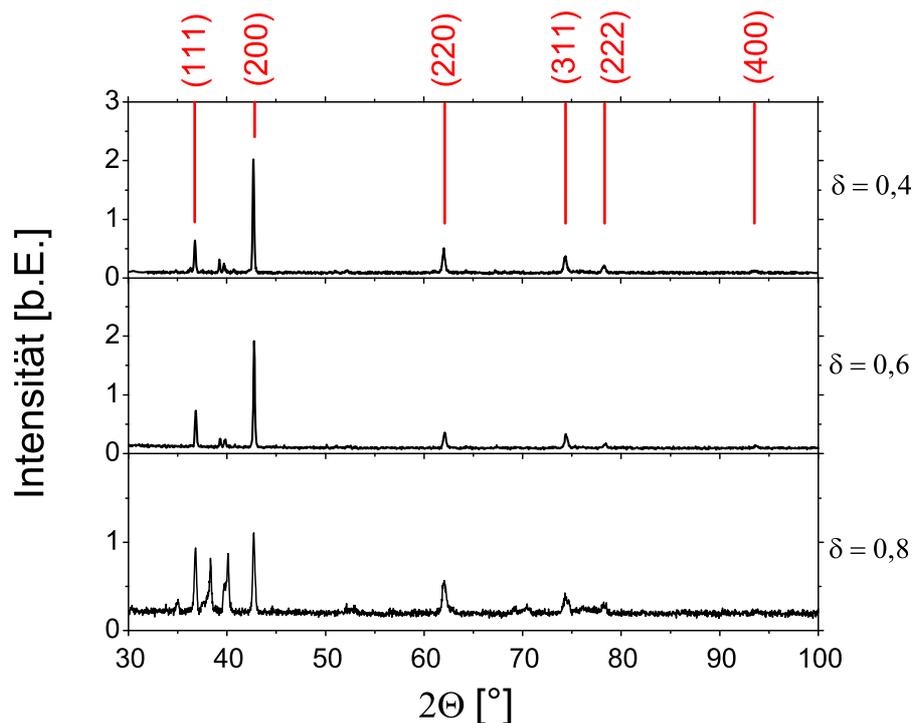


Abbildung 5.5: GI - Diffraktogramme der cw - nitrierten Proben.

Wie in Tabelle 5.3 dargestellt, entsprechen die Spannungen im System ca. 3 % des E - Moduls. Es handelt sich dabei um Zugspannungen. Die Angabe von Absolutwerten erweist sich als sehr schwierig, da das E - Modul sehr stark vom Stickstoffgehalt in der Phase abhängt. Die Größe der Zugspannungen weist auf eine sehr hohe Beanspruchung während der thermischen Bearbeitung hin. Man sieht mit bloßem Auge die Biegung der Substrate.

Textureigenschaften Zur Bestimmung der Gittereigenschaften ist es nötig, Diffraktogramme in Bragg-Brentano Geometrie zu messen. Daraus erhält man Informationen über die Körngrößen D und die Gitterdeformation *strain* ε in der TiN - Schicht. Des Weiteren können Aussagen zur Orientierung des Gitters getroffen werden. Dazu wurde ein Texturparameter η_t definiert, der das Verhältnis der Maximalintensitäten von (111) zu (200) Reflex angibt. Es gilt also $\eta_t = I(111)/I(200)$. η_t verringert sich mit steigender Intensität des (200) - Reflexes, sodass sich folgender physikalischer Sinn ergibt: für $\eta_t = 0$ hat man eine perfekte (200) Textur des Gitters, während für $\eta_t = 0,72$ ein idealer Polykristall vorliegt. In der folgenden Abbildung 5.6 sind die $\Theta - 2\Theta$ - Diffraktogramme dargestellt.

Man sieht, dass mit steigendem Energieeintrag, also mit geringerem δ das Titanitrid sich

Tabelle 5.3: Eigenspannungen in den cw - nitrierten Proben.

Probe	Versatz δ [mm]	$\frac{\sigma}{E}$ [%]
1	0,4	4,2
2	0,6	2,5
3	0,8	3,4

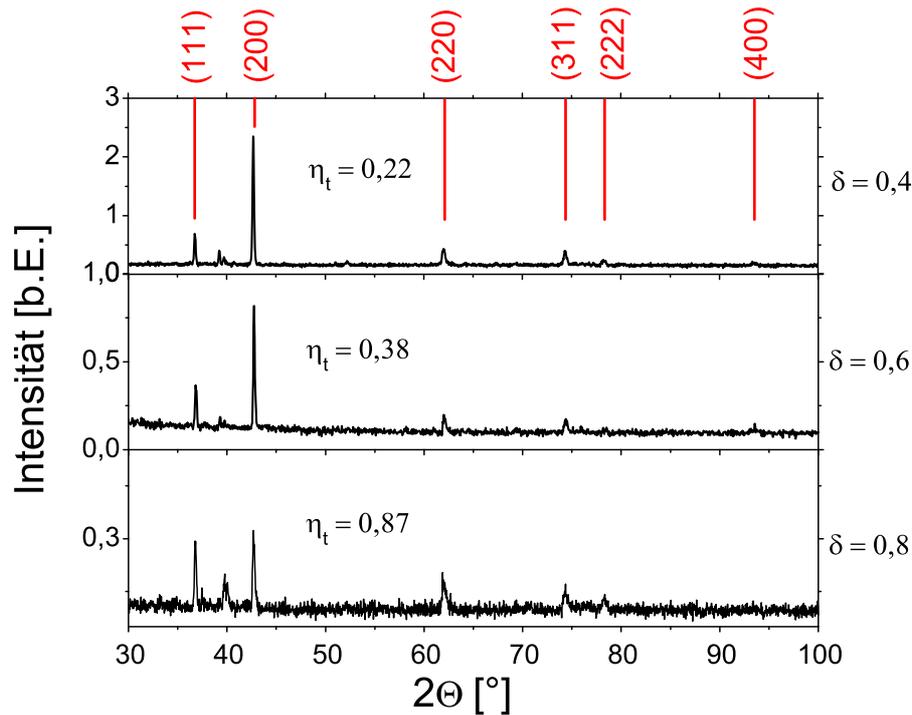


Abbildung 5.6: Röntgendiffraktogramme gemessen in Bragg-Brentano Geometrie der cw - ni-trierten Proben. η_t beschreibt den Texturparameter.

immer stärker in (200) Richtung formiert. Für die am stärksten texturierte Probe wurde deshalb zusätzlich eine Polfigur 5.7 gemessen. Sie verifiziert die Ausrichtung der (200) Gitterebene und die Entstehung einer Fasertextur.

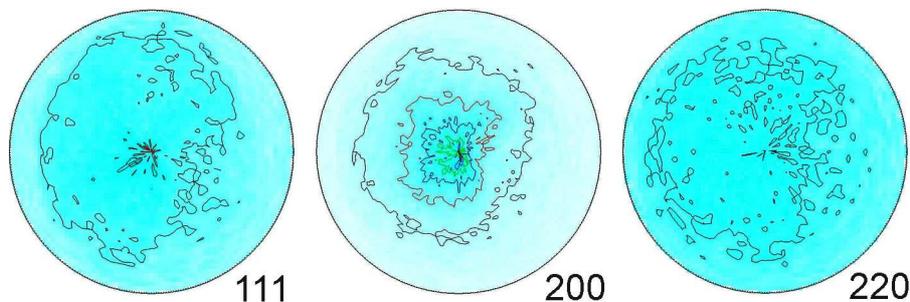


Abbildung 5.7: Polfiguren der 3 wichtigsten Reflexe des kubischen Gitters an der Probe hergestellt mit einem lateralen Versatz von $\delta = 0,4$ mm.

Die Messung der Korngrößen wurde mit den gezeigten Verfahren Williamson- Hall-Plot (WHP) und dem nach Warren-Averbach (WA) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.8 dargestellt. Es zeigt sich, dass bei steigendem Energieeintrag die Korngröße ebenfalls steigt und im Gegensatz dazu die Gitterverzerrungen sinken. Dies beruht auf der höheren thermischen Energie im TiN, weshalb die Zeit zur Kristallisation steigt und sich somit größere Körner bilden. Dies und die steigende Texturierung hat zur Folge, dass an den Schergrenzen zwischen den Kristalliten die Verzerrungen und letztendlich die Gitterdeformationen ε sinken.

Die unterschiedlichen Absolutwerte zwischen den beiden Verfahren WHP und WA beruhen

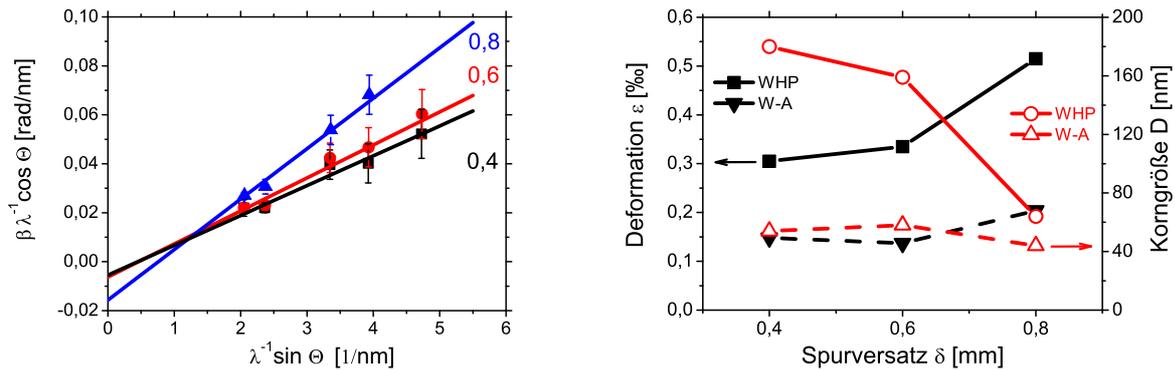


Abbildung 5.8: Williamson-Hall-Plot der cw - nitrierten Proben (links) sowie Korrelation der Korngrößen D und der Gitterdeformation ε in Abhängigkeit des lateralen Versatzes δ (rechts).

auf der dahinter steckenden Theorie. Während der WHP die Maximalwerte angibt, lässt sich aus der WA - Analyse das gewichtete Mittel bestimmen (Siehe 3.2.3).

5.2 Prozessklärung des cw - Nitrierens anhand von Simulationen

Wie die Experimente gezeigt haben, ist das cw - Nitrieren sehr durch die Bewegung des Schmelzbades und der dort wirkenden Kräfte bestimmt. Nicht nur die Oberflächenqualität wird dadurch maßgeblich geprägt, sondern auch die Stickstoffverteilung und letztendlich die Transportmechanismen. Um ein genaues Prozessverständnis zu erhalten wurden deshalb FEM - Simulation der Schmelzbadbewegung und des Stickstofftransportes mit der Annahme einer freien Oberfläche durchgeführt (Siehe 4). Der Einfluss des Plasmas soll hier nicht detailliert untersucht werden, da die Zeitskala der Prozessdauer sehr groß ist (einige ms) und somit annähernd konstante Bedingungen oberhalb des Schmelzbades zu erwarten sind.

5.2.1 Schmelzbadynamik

Die Simulation wurde nach den Gleichungen des Kapitels 4 in 2D durchgeführt und zeigt die Schmelzbadformation einer Hälfte (Ausnutzung von Symmetrien) am Ort $y=0$ in Abbildung 5.9 senkrecht zur Laserstrahlbewegung. Normalerweise ist es nötig, solche Prozesse 3D zu simulieren um eine physikalisch richtige Beschreibung, aufgrund unterschiedliche Kraftbeträge in x und y - Richtung, zu erhalten. Da jedoch die Scangeschwindigkeit v_S wesentlich kleiner ist als die zu erwartende Konvektion, kann in guter Näherung auf zwei Dimensionen approximiert werden.

Bevor die eigentliche Simulation durchgeführt werden kann, ist es nötig, den FEL - Laserstrahl als Wärmequelle $I_{mak}(x, t)$ zu modellieren. Wegen des Millisekundenzeitregimes des Gesamtprozesses wurde die Laser-Energie in den subpikosekunden Pulsen als kontinuierlicher Laserstrahl betrachtet. Infolgedessen wurde eine mittlere Intensität I_0 berechnet,

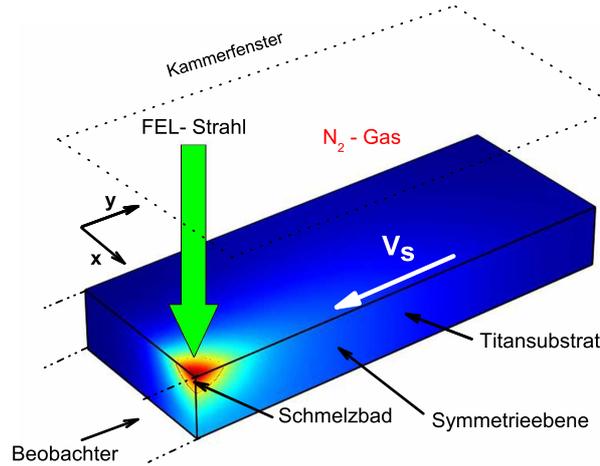


Abbildung 5.9: Schematische Darstellung des Prozesses und der Simulationsannahmen.

die dann in die Simulation integriert wurde. Die mittlere Laserenergie wurde mit Hilfe eines handelsüblichen Kalorimeters gemessen und an das Modell angepasst. Um die Zeitabhängigkeit an einem örtlich festgelegten Beobachtungspunkt ($y=0$) zu erhalten, wurde die Laserstrahlintensität I_{mak} durch folgende Gleichung (5.2) beschrieben:

$$I_{mak}(x, t) = I_0 \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma_d}\right) \sin\left(\frac{\pi t}{v_s}\right) \quad (5.2)$$

$$\text{mit: } \sigma_{D_b} = \frac{D_b}{2.35} = 255 \mu m$$

Es enthält die räumliche Gaussverteilung und die senkrechte Bewegung des Laserstrahls mit der verwendeten Scan-Geschwindigkeit. Diese wird sehr einfach mit einer Sinusfunktion modelliert (rechter Term in Gleichung (5.2)). In der folgenden Tabelle 5.4 sind alle verwendeten Simulationsgrößen dargestellt.

Tabelle 5.4: FEL - Laserstrahl und Scanparameter zur Simulation der Schmelzbaddynamik - und Formation.

Parameter	Symbol	Wert
Mittlere Intensität	I_0	$3 \cdot 10^9 \text{ W/m}^2$
Mittlere Leistung	P	650 W
Fokusbereich FWHM	D_b	$600 \mu m$
Scangeschwindigkeit	v_s	2.4 cm/s

Mit Hilfe der FEM - Berechnungen konnten viele Details des Syntheseprozesses beschrieben und erklärt werden. Das Verhalten der Titanschmelze, die lokale Erwärmung also das Temperaturfeld und auch der N - Massentransport wurden quantifiziert und brachten Informationen über die ablaufenden physikalischen Prozesse während der Laserbehandlungen. Die zeitliche Entwicklung einer aufgeschmolzenen Spur direkt während der Bestrahlung wird in Abbildung 5.10 veranschaulicht. Sie zeigt die Temperaturverteilung

(Farbskala), das Strömungsverhalten der Schmelze (beschrieben durch Pfeile) und die Schmelzbadverformung (schwarze Linie) in der Querschnittsansicht. Die Zeitskala wurde so gewählt, dass $t=0$ dem Moment entsprach, als die Temperatur der des Schmelzpunktes des Titans entsprach und somit eine flüssige Phase in der Mitte der Spuren erzeugt wurde. Die Gesamtzeit in der flüssiges Titan vorliegt wurde mit 18 ms berechnet.

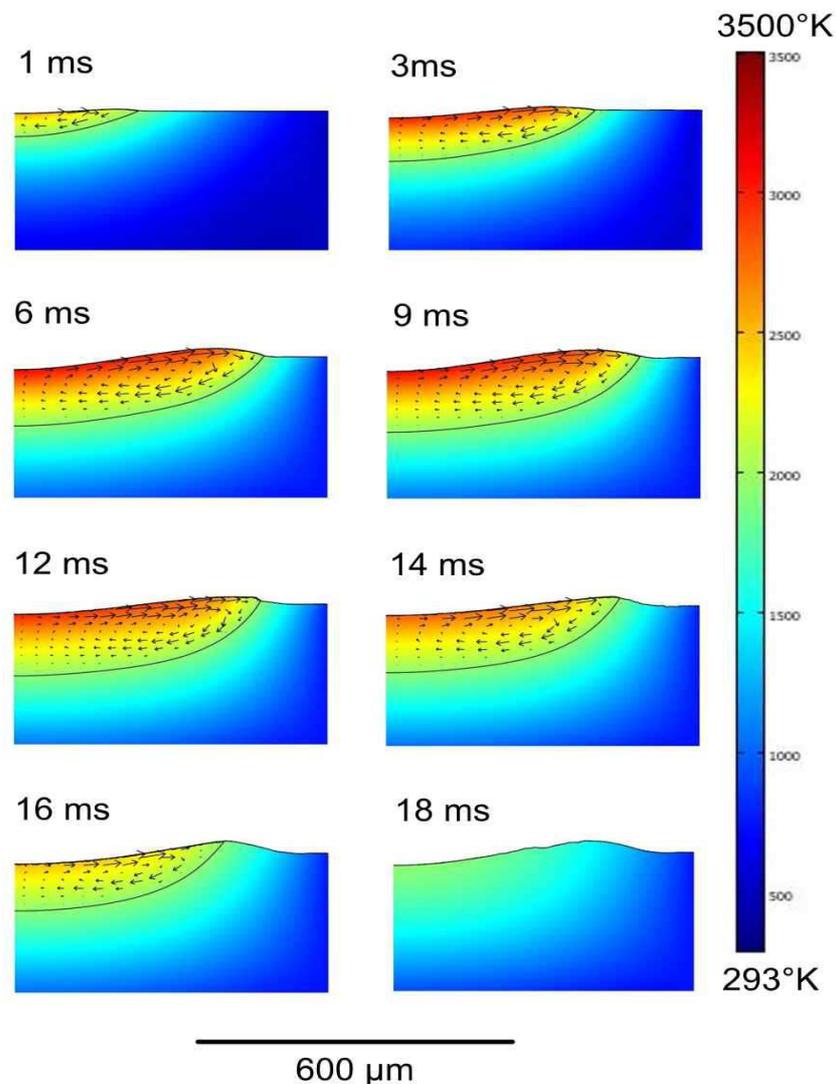


Abbildung 5.10: Zeitliche Entwicklung des Temperaturfeldes, der Konvektion und der Deformation des Schmelzbades während des cw - Nitrierens über einen Zeitraum von 18 ms.

Die Prandtl Zahl (Pr) für das vorliegende System ist 0,11. Sie ist ein Indikator für das Strömungsverhalten und ist nach [116] für Titan als intensiv zu betrachten. Wie erwartet, wurde ein starker konvektiver Fluss, aufgrund der Marangoni - Kraft und auch eine große Oberflächendeformation beobachtet. Aufgrund der starken konvektiven Wärmeübertragung ist das Aspektverhältnis des Schmelzbades sehr niedrig. Für die verwendeten Parameter wurde keine Temperatur oberhalb des Verdampfungspunktes T_b berechnet. Als Konsequenz für das Experiment konnte somit eine “key hole“ - Bildung vermieden werden. Dies ist eine Hauptanforderung für die direkte Lasersynthese oder all-

gemeiner für das Legieren mit Lasern. Dennoch wurde ein starkes Plasma beobachtet, was letztendlich, aufgrund der Stickstoffaktivierung, essentiell für den Prozess ist. Das im Gegensatz zur Simulation trotzdem ein Plasma, also Verdampfung erreicht ist, liegt daran, dass auf mikroskopischer Ebene Ablation, hervorgerufen durch die subpikosekunden Mikropulse, induziert wird. Da diese so hochenergetisch sind und mit diesen hohen Frequenzen einstrahlen, kann von einem annähernd homogenen Plasma ausgegangen werden.

Die simulierte maximale Geschwindigkeit des flüssigen Titans an der Schmelzbadoberfläche wird in Abbildung 5.11 dargestellt. Sie resultiert aus dem starken Temperaturanstieg also dem großen Temperaturgradienten in den ersten Millisekunden und erreicht hier einen Maximalwert von ungefähr 1 m/s. Die folgende kontinuierliche Abnahme hängt vom Schmelzbadvolumen und den wirkenden Kräften ab. Die Genauigkeit dieses berechneten Geschwindigkeitsbetrages ist nicht sehr genau, da Viskositätsänderungen, aufgrund von Stickstoff und TiN - Phasenbildung, nicht beachtet wurden und die verantwortlichen Kräfte und deren Implementierung in das Modell durch Volumenkräfte geschieht. Dennoch bietet das Ergebnis einen guten Einblick in die vorliegende Problematik und deren Größenordnungen.

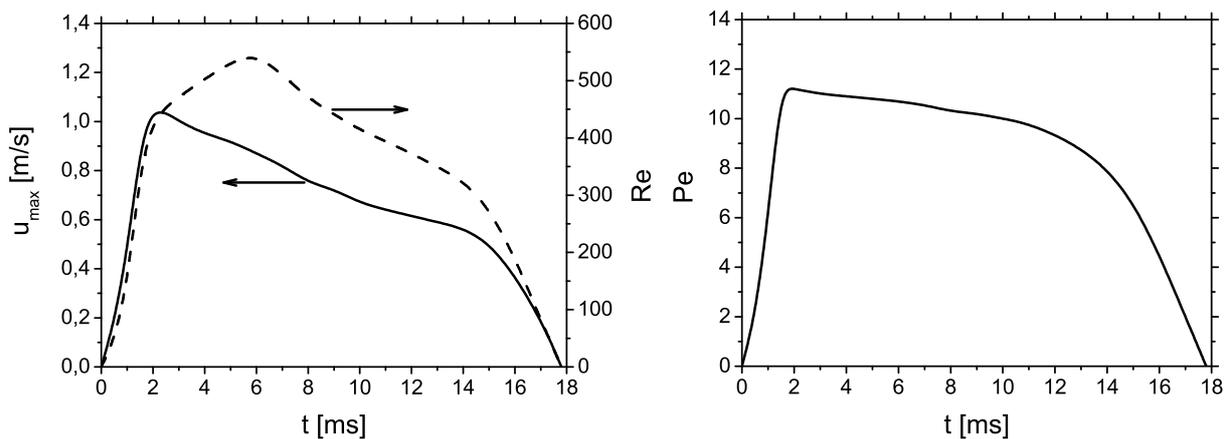


Abbildung 5.11: Zeitlicher Verlauf der maximalen Geschwindigkeit u_{max} und der Reynolds-Zahl Re (links) sowie der Peclet-Zahl Pe (rechts) im Schmelzbad.

Um die FEL - Synthese mit anderen Methoden vergleichen zu können, wurde der Prozess durch dimensionslose Kennzahlen beschrieben, die in Tabelle 4.1 eingeführt wurden. Die Entwicklung der Reynolds-Zahl der Schmelze wird in Abbildung 5.11 für den ablaufenden Prozess dargestellt und übersteigt einen Wert von über 500. Aufbauend auf diesen Daten ist es möglich, Informationen über das Flussregime zu erhalten. Es existiert keine Relation die kritische Reynolds-Zahlen in Schmelzbädern, zwecks der Einteilung in laminare oder turbulente Strömung, berechnen lässt. Es wurden aber einige Untersuchungen durchgeführt die dieses Problem untersuchen. Atthey et.al [131] schlägt vor, dass vollständige turbulente Strömungen bei Re über 600 vorliegen. Andere Untersuchungen wurden von Chakraborty et.al [132, 133] für ähnliche Laserbehandlungsverfahren durchgeführt. Der Vergleich mit ihren Daten sagt, dass turbulente Strömungen für die durchgeführte Synthese vorliegen. Aufgrund der Komplexität wurde jedoch darauf verzichtet eine turbulente Modellierung durchzuführen. Die vorliegenden Rechnungen geben

jedoch in guter Näherung einen Einblick in den Prozess. Eine sehr wichtige charakteristische Zahl ist die Peclet Zahl (PE). Sie liefert Informationen über den Mechanismus des Wärmetransportes. Große Werte ($\gg 1$) stehen für dominierenden konvektiven Transport. Die Ergebnisse der Pe - Berechnung sind in Abbildung 5.11 dargestellt. Sie wurde als mittlerer Wert des Wärmetransportes im vollständig verflüssigten Titan berechnet. Wie die Simulation zeigt, ist der konvektive Transport ungefähr zehn mal stärker als die konduktive Wärmeleitung und kann an der Oberfläche sogar den Wert 60 übersteigen. Dies ist der wesentliche Grund für das niedrige Aspektverhältnis und die niedrige Schmelztiefe von ungefähr $200 \mu\text{m}$. Die Intensität der Marangoni-Konvektion wird durch die Marangoni Zahl (Ma) charakterisiert und wird in Abbildung 5.12 dargestellt. Sie erreicht einen Wert von ungefähr 5000 für das angenommene laminare Flussregime, was der typischen Größenordnung von Laserschweißen und ähnlichen Methoden entspricht.

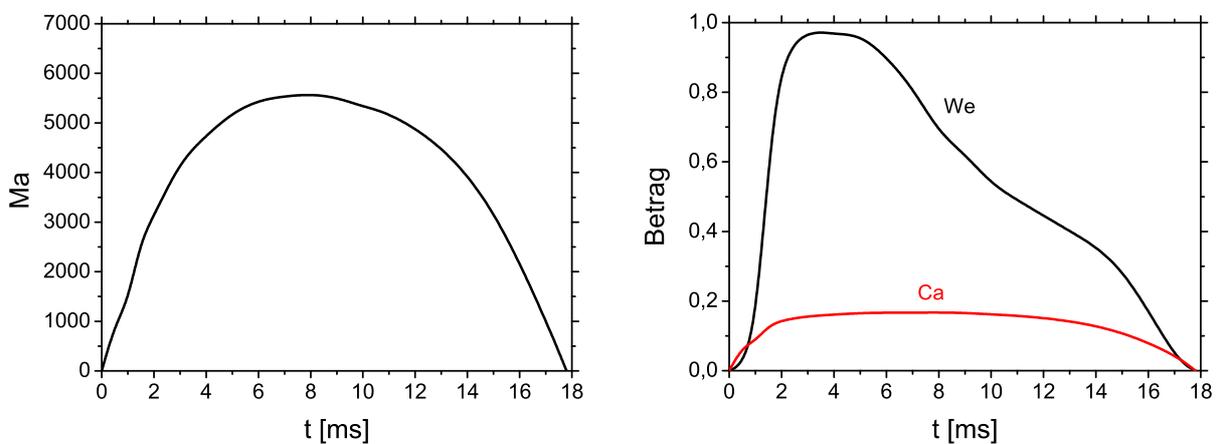


Abbildung 5.12: Zeitlicher Verlauf der Marangonizahl Ma (links) sowie der Weber- und Kapillarzahl We und Ca (rechts) im Schmelzbad.

Als Folge der Konvektion wurden Oberflächendeformationen beobachtet. Um ein exaktes Verständnis über dessen Ursachen zu bekommen, ist es nötig quantitative Daten über die verantwortlichen Kräfte und deren Verhältnisse zu erhalten. Die Weber- (We) und die Kapillar-Zahl (Ca), die in Abbildung 5.12 gezeigt werden, beschreiben das Verhältnis von Trägheits- zu den viskosen Kräften beziehungsweise der des Marangoni-Effektes zu den Kräften der Oberflächenspannung. Die Weber Zahl nahe eins ist ein weiterer Indikator für starken konvektiven Fluss. Sie zeigt, dass die wirkenden Trägheitskräfte ähnlich stark sind wie die der Oberflächenspannung. In Bezug auf Oberflächendeformationen ist Ca die bestimmende Kennzahl. Für kleine Werte in der Nähe von Null ($\ll 1$) kann von einer flach bleibenden Oberfläche ausgegangen werden. Wenn aber Ca steigt, dann erhöht sich die Deformation, was dazu führt, dass sie in der Modellierung nicht mehr vernachlässigt werden kann. Betrachtet man die hergestellten Proben bzw. deren Profile und vergleicht dies mit der Simulation, so scheint ein Wert von ungefähr 0.1 in der richtigen Größenordnung des hier durchgeführten Lasernitrierens zu liegen. Wenn Ca ungefähr eins wird oder sogar noch größer, dann treten Effekte wie der Piston-Effekt oder einfach Tropfenauswurf auf, was natürlich vermieden werden sollte.

Abbildung 5.13 zeigt den Verlauf der wirkenden Kräfte an der Schmelzbadoberfläche. Die Kraftbeträge wurden als Mittelwert über die flüssige Titanoberfläche berechnet. Es fällt auf, dass die Oberflächenspannung immer stärker ist als die anderen Kräfte. Das ist

der wesentliche Grund dafür, dass kein Ausstoß von Schmelze oder Tröpfchen beobachtet wurde, was für die Qualität der nitrierten Proben von entscheidender Bedeutung ist. Es ist also sehr wichtig für die direkte Lasersynthese, dass die durch Druck und Marangoni-Effekt induzierten Kräfte niedriger als die der Oberflächenspannung sind. Würde dies passieren würde man in den Bereich des Laserschweißens oder auch Bohrens kommen, wo man ein "key hole" beobachtet. Dieses sollte auf jeden Fall vermieden werden, um wirklich flache und nicht zu raue TiN - Schichten zu erhalten. Die Kontrolle dieses Prozesses ist möglich, indem man die Oberflächentemperatur nahe des Verdampfungspunktes hält, indem eine dosierte Laser-Intensität gewählt wird. Es ergibt sich jedoch ein Nachteil für die Nitridsynthese, da Verdampfung auch mit der Plasmabildung und letztendlich mit der Stickstoffaktivierung oberhalb des Schmelzbades einhergeht. Dieser Prozess erhöht beträchtlich die Diffusion und die Absorption der N - Atome [134], also die Effizienz der Methode. Hinsichtlich der Auftriebskraft liefern die Simulationen einen unwesentlichen Einfluss auf das Flussregime und die Schmelzbadform. Der beschreibende Parameter ist die Grashoff Zahl Gr . Sie wird mit ca. 0.05 beziffert, was fünf Größenordnungen niedriger als Ma ist und somit vernachlässigt werden kann.

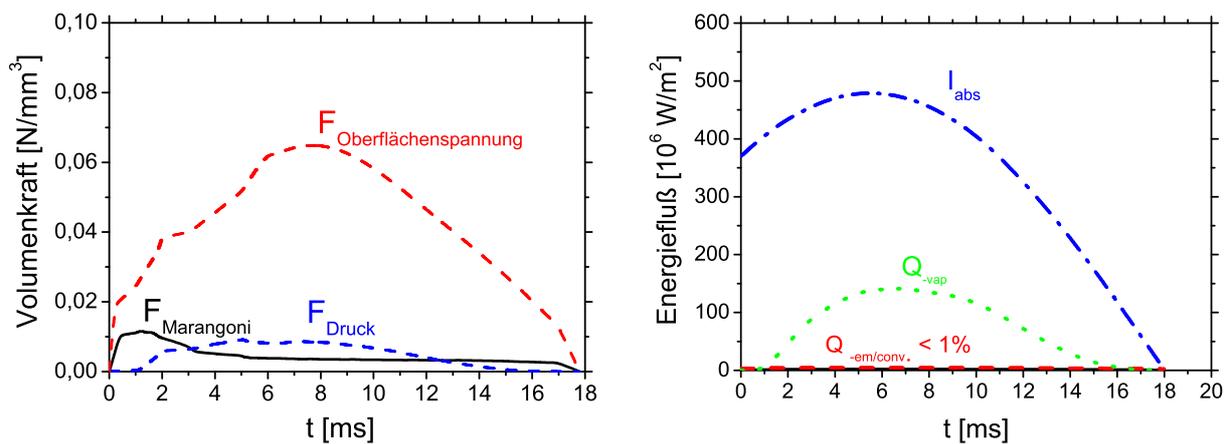


Abbildung 5.13: Kräfte durch Oberflächenspannung, Marangoni-Konvektion und Rückstoßdruck an der Schmelzbadoberfläche (links) und Energiebilanz an der Titanoberfläche (rechts) mit: I_{abs} - absorbierte Laserenergie, Q_{vap} - Energieverlust durch Verdampfung, $Q_{\text{em/conv}}$ - Energieverlust durch Strahlung und Konvektion mit dem umgebenden Medium).

Die Energiebalance an der Oberfläche wird in Abbildung 5.13 dargestellt. In den ersten Millisekunden nach Überschreitung der Schmelztemperatur T_m ist der Energieverlust sehr klein wird dann aber signifikant wenn die Temperatur in die Nähe der Verdampfungstemperatur kommt. Dort wird der Verdampfungsprozess und dessen Energiebedarf Q_{vap} , berechnet mittels Langmuir's Gleichung, wirksam. Für noch höhere Temperaturen wird er zum dominierende Effekt. Die Strahlungseffekte, welche nach dem Stefan-Boltzmann Gesetz berechnet wurden, können vernachlässigt werden. Außerdem wurde die Wärmeübertragung aufgrund der Gasbewegung oberhalb der Oberfläche bestimmt. Die Simulation zeigt einen ebenfalls schwachen zu vernachlässigenden Einfluss.

5.2.2 Stickstofftransport

Zur Bestimmung weiterer Einzelheiten des Stickstofftransports im Schmelzbad, wurde die Transportgleichung (4.3) (Diffusionsgleichung mit Konvektion) mit dem Gleichungssystem gekoppelt. Aufgrund der massiven Schmelzbadbewegung ist der Stickstofftransport als Kombination von Diffusion und Konvektion zu betrachten. Die Stickstoffabsorption an der Flüssigkeits - Gas Grenzfläche wird normalerweise durch Sievert´s Gesetz beschrieben. Da jedoch keine eindeutigen Daten für das Modellsystem vorliegen, wurde der Absorptionsfluss als ein durchschnittlicher Fluss in die vollständig verflüssigte Oberfläche mittels eines Vergleiches mit den experimentellen Ergebnissen und der entsprechenden Aktivierungsenergie E_a des Stickstoffes im Titan, temperaturabhängig berechnet. Infolgedessen wurde ein durchschnittlicher Fluss j_0 (Gleichung (4.6)) bestimmt. Es ergibt sich ein Wert von $11,2 \cdot 10^6 \text{ mol/m}^2\text{s}$. Das Verhältnis von konvektiven zu diffusen Massentransport wird durch die Schmidt-Zahl (Sc) beschrieben. Sie wurde zu ungefähr 200 an der Oberfläche bestimmt, was einem praktisch rein konvektiven Transport entspricht. Aufgrund der Modellierung und dessen mathematischer Umsetzung (kontinuierliche - "ausgeschmierte" Grenzfläche) konnte das Diffusionsverhalten nicht berechnet werden, da die Netzgröße im FEM -Modell größer ist als die zu erwartende Diffusionslänge.

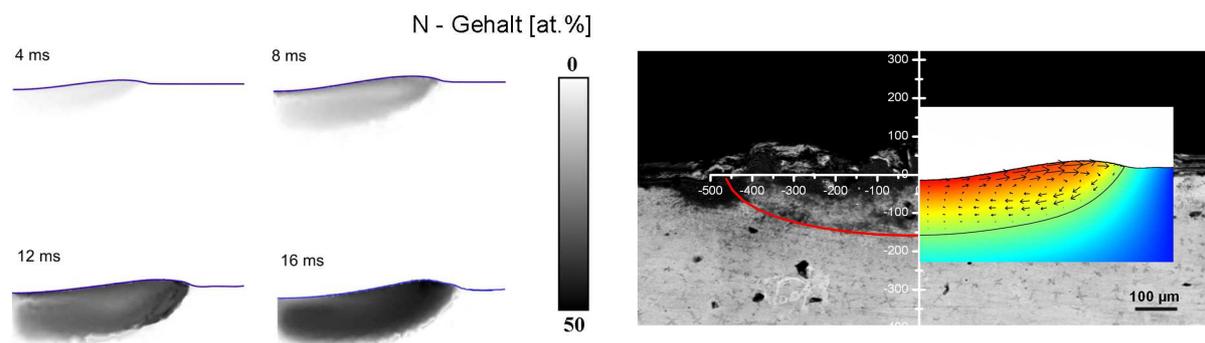


Abbildung 5.14: Verlauf der Stickstoffverteilung im Schmelzbad während der cw - Synthese (links). Es gilt eine Graustufenskala mit weiß = 0 at.% und schwarz = 50 at.% Stickstoff. Auf der rechten Seite ist ein Vergleich der Simulationen mit dem Experiment dargestellt.

Abbildung 5.14 stellt die berechnete Stickstoffverteilung in der Schmelze zu verschiedenen Zeitpunkten dar. Die Resultate zeigen eine relativ homogene Verteilung, die in der laminaren Strömung und den Annahmen von unveränderten physikalischen Eigenschaften des flüssigen Titans mit gelöstem Stickstoff begründet liegt. Durch den Vergleich mit einem Querschliff in Abbildung 5.14 und ähnlichen Untersuchungen aus der Literatur [63, 64] werden einige Diskrepanzen sichtbar. Sie beruhen auf den Diffusionszeiten und dem steigenden Stickstoffgehalt im Schmelzbad. So treten dendritische Erstarrungen an den äußeren Rändern der Spuren auf. Da der Schmelzpunkt des TiN bei 3220 K liegt, wird das System beim Absinken unter diese Temperatur gestört, was auch zur Folge hat, dass weniger Stickstoff die tieferen Regionen des Schmelzbades erreicht. Der vollständige Prozess wird durch diese Mischung von TiN - Kristallen im flüssigen Titan sehr komplex und turbulent.

5.3 Beschichten im gepulsten - Modus

Wie auch bei den cw - Versuchen wurde hier vorher das Prozessfenster abgesteckt. Als die Experimente durchgeführt wurden, sind folgende in der Tabelle 5.5 angegebene Parameter genutzt worden.

Tabelle 5.5: FEL - Laserstrahl - und Scanparameter für das Nitrieren im gepulsten Modus.

Parameter	Symbol	Wert
Laser - Wellenlänge	λ	3.13 μm
mittlere Intensität	I_{0-pm}	$3.37 \cdot 10^9 W/m^2$
mittlere Leistung	P_{pm}	160 – 750 W
Intensität der Mikropulse	I_{0mik}	$4.8 \cdot 10^{14} W/m^2$
Pulsenergie (mikro)	E_{mik}	20 μJ
Pulsenergie (makro)	E_{mak}	0.2 – 0.75 J
Pulsfrequenz (mikro)	f_{pmmik}	37.4 MHz
Pulsfrequenz (makro)	f_{pmmak}	10 – 60 Hz
Pulsdauer (mikro) (Gauss)	τ_{mik}	500 fs
Pulsdauer (mikro)	τ_{mak}	250 – 1000 μs
Fokusedurchmesser	D_b	440 μm
Scangeschwindigkeit	v_S	0.5 mm/s
lateraler Versatz	δ	100 - 200 μm

Zur vereinfachten Korrelation der Ergebnisse ist ein dimensionsloser Parameter Σ (Gleichung (5.3)) oder auch Overlap - Parameter definiert worden:

$$\Sigma = n \frac{D_b^2 \cdot f_{pmmak}}{v_S \cdot \delta} \quad (5.3)$$

Er beschreibt quantitativ wie oft jedes Oberflächenelement bestrahlt wird [134, 135] und enthält neben den bereits definierten Größen, die Zahl n , welche der Anzahl von Scans entspricht. Er wird später sehr wichtig werden, da er eine Parametrisierung der Methode, auch in Bezug auf andere Laser, erlaubt.

5.3.1 Oberflächen - und Schichtmorphologie

Zur genaueren Analyse der Effizienz der Methode wurden vier typische Beispielproben gewählt. Sie zeigen besonders gut, welche Prozesse auftreten und wie sie in Bezug auf Schicht- und Oberflächenqualität wirken. In Abbildung 5.15 sind die entsprechenden Scanparameter und ein typisches Resultat der Synthese, dargestellt. Die nitrierten Flächen entsprechen ca. einem Quadratzentimeter. Diese Größe reicht aus, um die Analysemethoden anwenden zu können.

Oberfläche Abbildung 5.16 zeigt die Oberfläche der nitrierten Proben. Probe 1 weist eine sehr raue Oberfläche auf, die im Wesentlichen durch erstarrte Schmelzperlen geprägt

Probe	τ_{mak} [μ s]	$f_{pm_{mak}}$ [Hz]	δ [μ m]	Σ
-				-
1	250	60	100	232
2	750	30	100	116
3	1000	30	100	116
4	1000	10	200	19

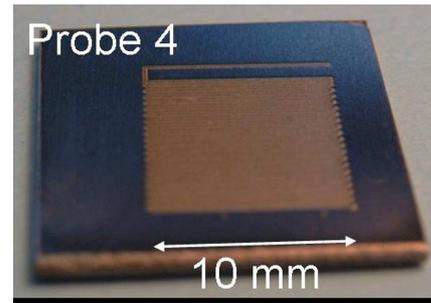


Abbildung 5.15: Scanparameter der Proben sowie ein Beispiel der direkten Lasersynthese im gepulsten Modus.

ist. Außerdem existieren viele Risse und sie ist zudem sehr spröde. Dies ist ein Zeichen für starke Eigenspannungen in der TiN - Schicht. Hinsichtlich technischer Anwendungen sind solche Oberflächen ungeeignet. Weniger Schmelzperlen sind auf der zweiten Probe vorhanden, was ein Resultat der verlängerten Makropulsdauer τ_{mak} und der niedrigeren Pulsfrequenz $f_{pm_{mak}}$ ist. Jedoch existieren weiterhin Risse, die die Schichten sehr brüchig machen. Im nächsten Schritt wurde die Makropulsdauer auf 1000 μ s erhöht, was zur Folge hatte, dass Schmelzperlen vermieden wurden. Dieses Verhalten beruht darauf, dass die Oberflächentemperatur ausreichend überschritten wurde (nach ca. 700 μ s) und somit exzessive Verdampfung eintrat. Während des letzten Viertels der Pulsdauer verdampfte die oberste Schicht und die Oberfläche wurde von Schmelzperlen und anderen Effekten befreit. Weiterhin ist jedoch ein großes Netzwerk von Rissen zu erkennen. Es ist zu beobachten, dass das Rissproblem bei allen drei Proben vorliegt. Diese hohen intrinsischen Spannungen lassen eine mechanische Anwendung dieser Schichten nicht zu. Deshalb wurden die Scanparameter weiter variiert.

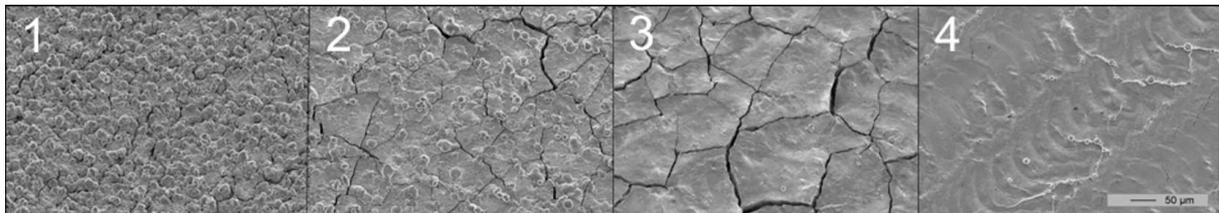


Abbildung 5.16: Oberflächentopologie der vier Proben: Probe 1 (250 μ s), Probe 2 (750 μ s), Probe 3 und 4 (1000 μ s (3 höheres Σ)) mit Schmelzperlen und Rissen (Skala ist für alle gleich).

Schließlich wurde die Makropulsfrequenz $f_{pm_{mak}}$ auf 10 Hz verringert und der laterale Versatz δ erhöht, um den Energieeintrag zu verringern. Resultierend daraus konnte eine TiN - Schicht ohne ausgeprägte Risse und Schmelzperlen hergestellt werden. Diese vierte Probe besitzt eine akzeptable Qualität und wäre für technische Anwendungen brauchbar. Sie zeigt das Potenzial welches in diesem Verfahren steckt.

Die dargestellte Abbildung 5.17 zeigt die Oberflächenprofile und ihren durchschnittlichen arithmetischen Mittenrauwert R_a . Wie zu sehen ist, ist R_a von Probe 1 dreimal so hoch wie der von Probe 4. Als Ursache kann der Effekt der Vermeidung von Schmelzperlen und Rissen genannt werden, welcher auftritt, wenn man die Verdampfungstemperatur an der Probenoberfläche überschreitet und eine moderate Temperaturverteilung induziert. Um dieses Ziel zu erreichen ist es nötig, die optimale Relation zwischen Overlap - Pa-

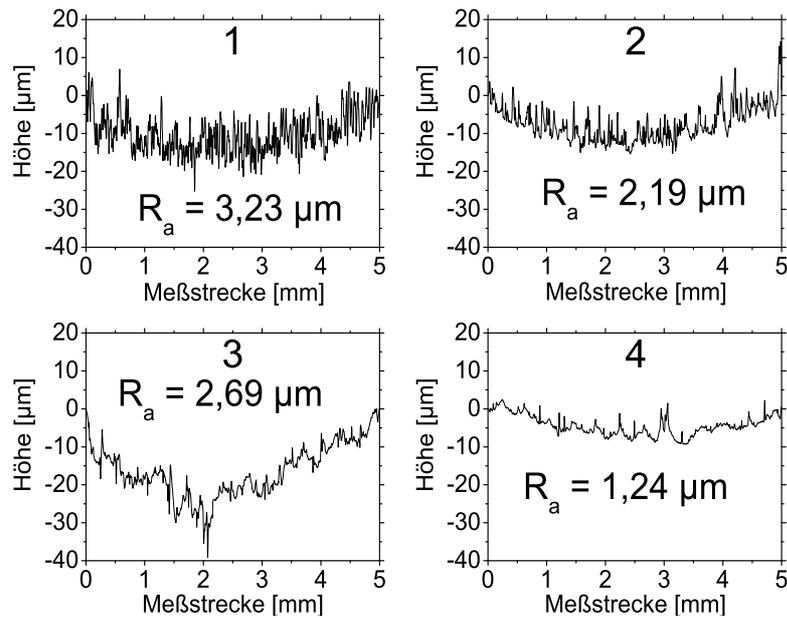


Abbildung 5.17: Surface profiles showing the dependence of roughness, bending, rifts, droplets, and cracks on the laser pulse time structure.

rometer, Pulseigenschaften und dem Verdampfungsprozess zu finden. Es fällt weiterhin auf, dass die Proben konvex verbogen sind, was vermutlich in den thermisch induzierten Eigenspannungen begründet liegt. Diese Spannungen werden bei solchen Verfahren leider nie vermieden werden können. Es ist aber möglich, durch ein optimiertes Parameterfeld (Energie pro Zeit und Fläche), Spannungen zu minimieren. Diese Annahmen und Beobachtungen korrelieren alle mit denen in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten. Sobald Verdampfung eintrat, verbesserte sich die Oberflächenqualität erheblich, jedoch musste der Energieeintrag immer moderat bleiben.

Querschliff und Wärmeeinflußzone Querschliffe wurden präpariert und mittels SEM untersucht. In Abbildung 5.18 sind diese für die vier Proben dargestellt. Es werden Schmelztiefen von $20 \mu\text{m}$ bis $80 \mu\text{m}$ für die verschiedenen Proben erreicht. Alle Proben können in drei Bereiche unterteilt werden, in den Nitrierten also das TiN, in den Aufgeschmolzenen und den des Wärmeeinflusses. Alle hängen stark von den Synthese - Parametern ab. Die schlechten Schichteigenschaften aus den Oberflächenuntersuchungen werden für Probe 1 auch hier deutlich. Schmelzeffekte und Risse bestimmen das Bild der Struktur. Die erstarrten Strukturen sind relativ ungerichtet und es sind auch nur wenig TiN - Kristallite zu erkennen. Dies hängt eindeutig von der Diffusionstiefe ab. Außerdem ist die Schichtdicke in der Größenordnung der Rauheit. Folglich ist die Schicht auch nicht homogen. Dendritische Strukturen des TiN werden in der Probe 2 beobachtet. Deren Wachstumsrichtung ist meist senkrecht zur Oberfläche. Die Anordnungen der Dendriten, würde einer (200) Ausrichtung des kubischen TiN - Gitters entsprechen. Zwischen den nitrierten Bereichen existieren Regionen mit niedrigeren Stickstoffgehalt, was auf gelöste N - Atome in einer α - Titanumgebung hinweist. Die Risse sind ausnahmslos in den nitrierten Bereichen ansässig. Die am energiereichsten bestrahlte Probe 3 besitzt besonders ausgeprägte Risse, was auf den starken Eigenspannungen, induziert durch eben diese

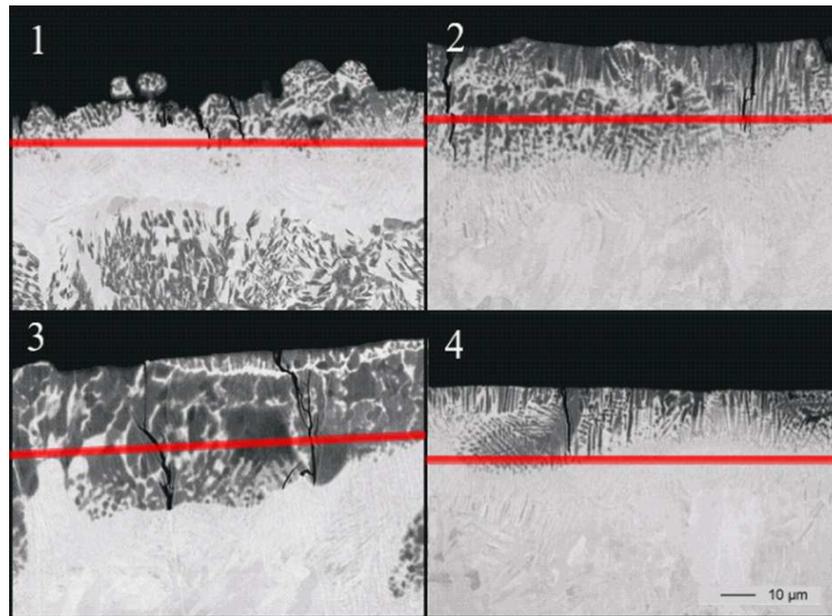


Abbildung 5.18: Querschnitte des lasernitrierten Titans. Sie zeigen das dendritische Wachstum, die Prozessdynamik und die anisotrope Stickstoffverteilung (Skala ist allgemein gültig). Die roten Linien entsprechen berechneten Diffusionstiefen (Abschnitt 5.4).

Energie, basiert. Wie sich rausstellen wird, liegt auch hier eine starke (200) Texturierung vor, obwohl eher wenige ausgerichtete Dendriten vorhanden sind. Dies liegt daran, dass die Schicht viele Male umgeschmolzen wurde, was wiederum einem zu hohen Energieeintrag entspricht. Die Inhomogenität der Schicht lässt sich so ebenfalls erklären, da starke konvektive Kräfte induziert wurden. Zuletzt zeigt Probe 4 akzeptable Eigenschaften. Es liegen nur kleinere Risse vor und es werden nur schwache Schmelzeffekte beobachtet die gleichzeitig die geringe Rauheit verursachen. Die Wachstumsrichtung der Dendriten ist wieder senkrecht zur Oberfläche in Richtung Schmelze. Zwischen den TiN - Phasen existieren jedoch weiterhin stickstoffarme Gebiete. All diese Beobachtungen weisen wieder darauf hin, dass für ein optimales Synthesergebnis die Laserstrahl- und Scanparameter angepasst sein müssen.

5.3.2 Mikrohärtemessungen

Die Härte ist eine Materialeigenschaft, die für technische Anwendungen mit mechanischer Beanspruchung wie Verschleiß wichtig ist. Um einen Einblick in die Verschleißfestigkeit und die tribologischen Eigenschaften der gepulst hergestellten Proben zu erhalten, sind Mikrohärtemessungen durchgeführt worden. Abbildung 5.19 stellt die Härtetiefenprofile der Proben dar und es wird offensichtlich, dass nur Probe 4 den zu erwartenden Anstieg durch das Titanitrid auf einen Wert von ca. 8 GPa erreicht. Die anderen Messungen sind zu sehr durch die schlechten Oberflächeneigenschaften, die bereits vorher erwähnt wurden, geprägt. Die Rauheit entspricht dort ungefähr der Eindringtiefe des Nanoindentors. Während der Messung konnte kein homogenes Eindringen des Prüfkörpers in die Oberfläche, aufgrund der Risse und Schmelzperlen realisiert werden. Damit werden die beobachteten Tiefenprofile nicht aussagekräftig.

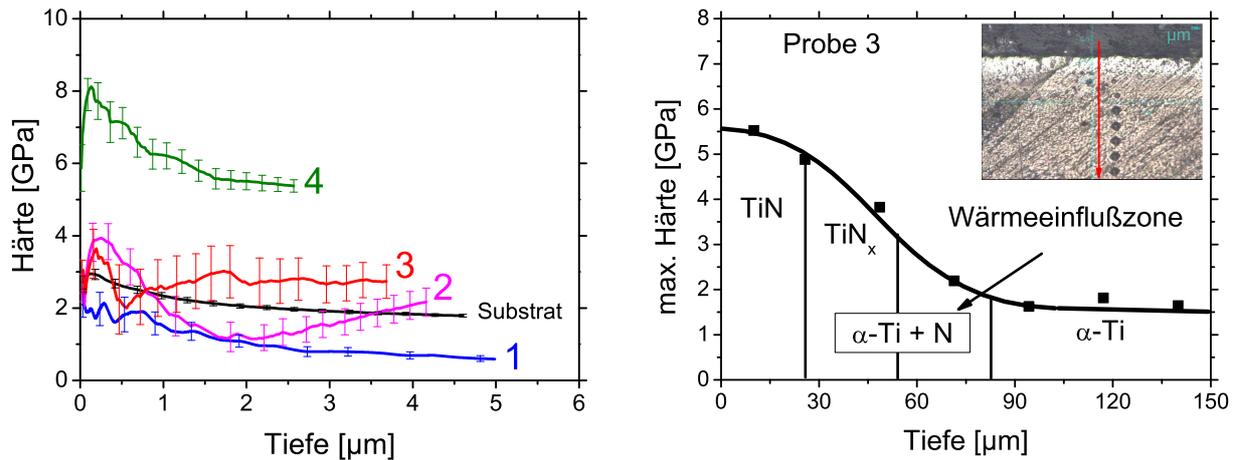


Abbildung 5.19: Messung der Mikrohärtigkeit der Probenoberflächen und als Linescan im Querschliff der Probe 3 mit Hilfe des Nanoindentors.

An der Probe 3 mit der massivsten Schicht wurde zusätzlich ein Linescan der Härte im Querschliff durchgeführt. Auf der rechten Seite in Abbildung 5.19 kann man sehr gut die Erhöhung der Härte zur Oberfläche hin beobachten. Dies wird ebenfalls an den Eindrücken des Prüfkörpers verifiziert. Das Profil ähnelt sehr einem Diffusionsprofil und korreliert direkt mit dem Stickstoffgehalt. Die hohen Werte nahe der Oberfläche durch das kubische TiN sinken langsam in den Bereichen ab, wo unterstöchiometrisches TiN oder Stickstoff gelöst im Titan vorliegt, bis es letztendlich durch die Wärmeinflusszone bis auf die Substrathärte absinkt.

5.3.3 Stickstoffprofilierung

Mittels RNRA wurden auch hier Stickstoffkonzentrationen in den Schichten gemessen. Es zeigte sich bei allen vier Proben, dass nahe der Oberfläche 50 at.% Stickstoff vorliegt. Wie man sieht, sind die Oberflächeneffekte hier wesentlich geringer als bei den cw - nitrierten Proben, was hauptsächlich darauf beruht, dass die Proben im Vergleich homogener sind. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 5.20 dargestellt.

Um auch hier Informationen über das Diffusionsverhalten zu bekommen, wurde Gleichung (5.1) verwendet. Dabei wurde jedoch nur der langreichweitige Bereich betrachtet. Die Ergebnisse der Fits zeigt Tabelle 5.6:

Tabelle 5.6: Diffusionsdaten der gepulst hergestellten Proben.

Probe	L_l [nm]	t_l [ms]
1	>1500	>0,02
2	>2500	>0,08
3	>4000	>0,2
4	>2000	>0,05

Wendet man erneut die bekannten Relationen der Diffusionsprozesse $L_l = \sqrt{4Dt_l}$ an, so erhält man Informationen über die Diffusionszeiten t_l des gepulsten FEL - Nitrierens. Mit

dem bekannten mittleren Diffusionskoeffizienten D von ca. $2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ [130] wurden Diffusionszeiten im Größenbereich von hundert Mikrosekunden gemessen, was in etwa den Pulsauern entspricht. Nimmt man für L_l die Schichtdicke an, so erhält man ein sehr interessantes Ergebnis. Bei $20 \mu\text{m}$ ergibt sich eine Diffusionszeit von 5 ms. Dieser Wert entspricht in etwa den Aufschmelzzeiten.

Für die N - Konzentrationsbestimmung in tieferen Bereichen wurden zusätzlich in den Querschnitten EDX - Messungen durchgeführt. In Abbildung 5.21 sind die Punkte mar-

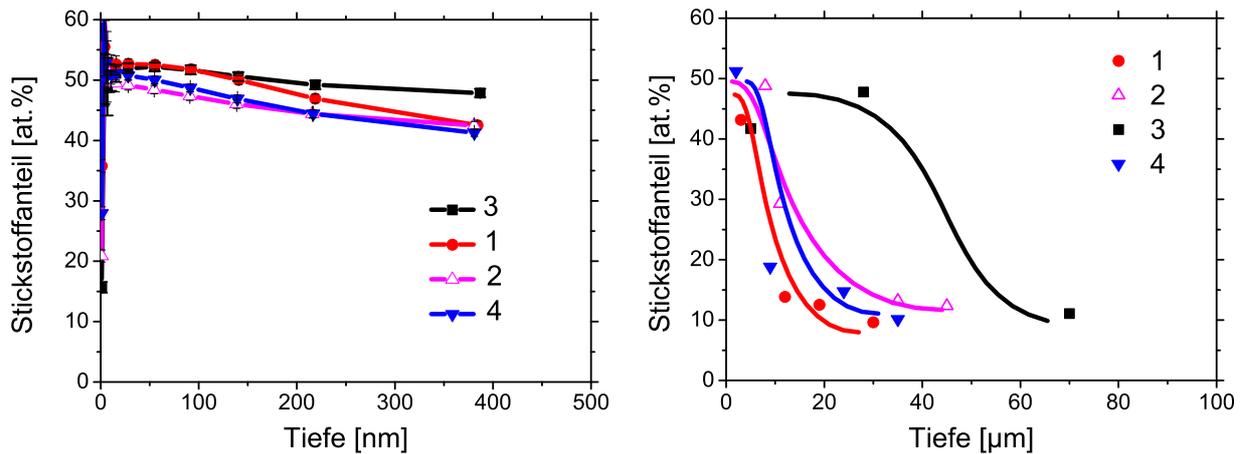


Abbildung 5.20: Stickstofftiefenprofilierung der vier Beispielproben mittels RNRA - Messungen (links) und mittels normierten EDX - Messungen (rechts).

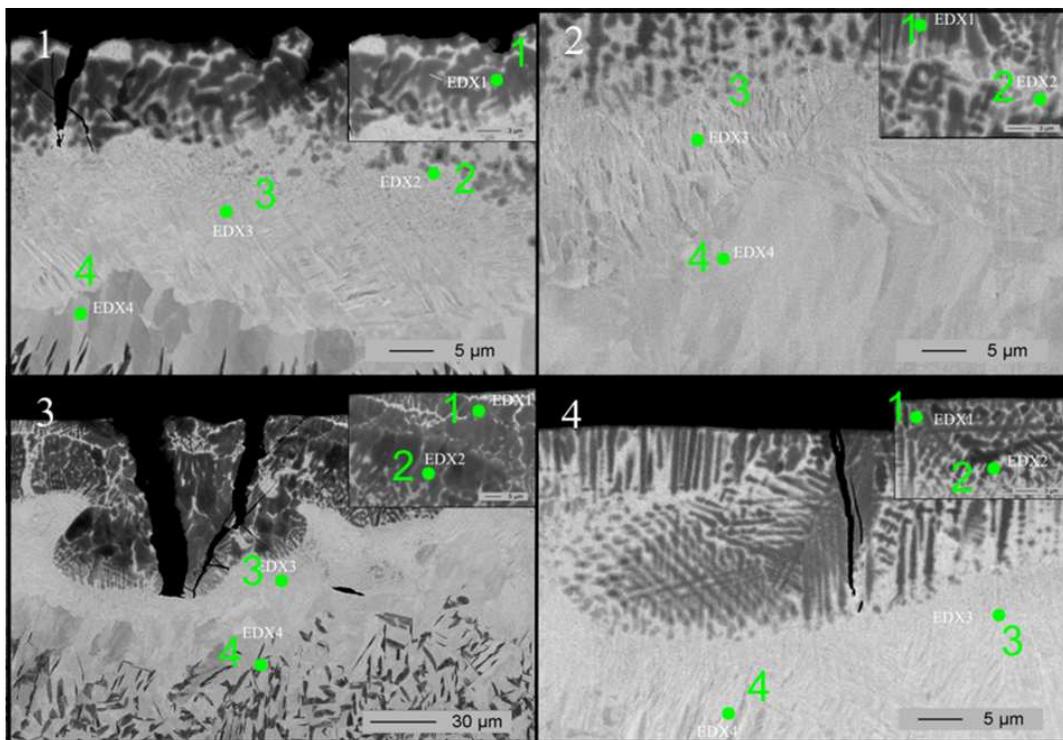


Abbildung 5.21: Detaillierte Querschliff - SEM - Aufnahmen des lasernitrierten Titans. Die Markierungen entsprechen Punkten an denen EDX gemessen wurde. Die Ergebnisse werden in Tabelle 5.7 dargestellt.

kiert, an denen gemessen wurde. Da die Spektrallinie Titan - L und die K - Linie des Stickstoffes sich überdecken, können die Resultate nur einen qualitativen Einblick geben. Mit Hilfe der RNRA - Messungen wurden die Absolutwerte jedoch normiert, sodass eine relativ gute Darstellung der Stickstoffverteilung in tieferen Bereichen (Abbildung 5.20 rechts) erfolgen konnte. Es wurde direkt in der Schicht, in den Zwischenräumen, unterhalb der Nitridschicht und in der Wärmeeinflußzone gemessen. Alle Messungen zeigen die zu erwartende Stickstoffverteilung.

Tabelle 5.7: Stickstoffgehalt in [at.-%] der mittels EDX untersuchten Proben. Die Messpunkte sind in Abbildung 5.21 indiziert.

Sample	EDX1	EDX2	EDX3	EDX4
1	23.75	7.61	6.89	5.30
2	26.84	16.09	7.26	6.77
3	22.95	26.27	6.09	5.41
4	28.17	10.36	8.11	5.57

Innerhalb der Schichten gibt es Bereiche mit dichten und großen δ -TiN_x Kristalliten, die über stickstoffarme Gebiete, in den unterstöchiometrisches TiN oder nur N gelöst in α -Ti, vorliegt. Dieses resultiert aus der Löslichkeit des Stickstoffes in α -Ti von bis zu 23 at.%. Es konnte des weiteren kein Stickstoff im Titan unterhalb des Wärmeeinflussbereichs beobachtet werden.

5.3.4 XRD - Untersuchungen

Phasenanalyse und Eigenspannungen Die Zusammensetzung der synthetisierten Schichten wurden auch hier mittels XRD - Experimenten bestimmt. Hierzu wurden Untersuchungen unter streifendem Einfall von 5° über einen Messbereich von 2Θ von $30 - 100^\circ$ durchgeführt. Es zeigte sich, dass wieder ausschließlich δ -TiN_x in den Schichten gebildet wurde. Abbildung 5.22 zeigt die gemessenen Diffraktogramme.

Aufgrund der Strahlgeometrie während der Experimente, dessen Maße größer waren als die nitrierten Flächen und somit unbehandeltes Titan in den Diffraktogrammen auftaucht, ist es nicht möglich Angaben über den Stickstoffgehalt im Bereich der Informationstiefe von zwei Mikrometern mit Hilfe von Vegart's Gesetz zu machen. Mittels des $\sin^2 \Psi$ - Verfahrens konnten aber die Eigenspannungen bestimmt und somit die Schichteigenschaften und Rissbildungen aus den vorherigen Beobachtungen erklärt werden.

Tabelle 5.8: Eigenspannungen in den gepulst - nitrierten Proben.

Probe	Overlap Σ	$\frac{\sigma}{E}$ [%]
1	232	4,2
2	116	3,8
3	116	4,0
4	19	1,6

Es wird deutlich, dass mit steigendem Energieeintrag die Eigenspannungen drastisch steigen. Es handelt sich dabei um Zugspannungen, die letztendlich die Ursache der Risse

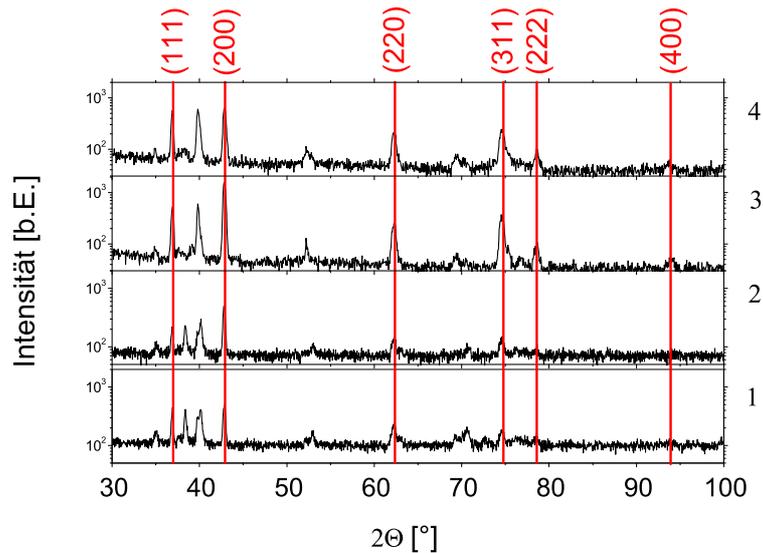


Abbildung 5.22: GI - Diffraktogramme der gepulst hergestellten Proben.

bilden. In Probe 4 wurden fast keine Risse beobachtet, was bedeutet, dass 1,6% des E-Moduls an Spannungen nicht ausreicht die Schicht zu zerreißen. Bei den anderen Proben liegen deutlich höhere Spannungen von über 4% des E-Moduls vor. Dort ist auch ein großes Netzwerk an Rissen vorhanden. Im Umkehrschluss lässt sich also sagen, dass bei ungefähr 3 % die Grenze der mechanischen Belastbarkeit, was ca. 15 GPa entspricht, zu suchen ist.

Textureigenschaften Abbildung 5.23 zeigt das Θ - 2Θ Diffraktogramm der Proben. Man sieht, dass die Intensität des (200) Reflex mit längeren Makropulsdauern ansteigt und dominant wird. Dieses Verhalten weist auf die Entstehung einer (200)- Textur im δ -TiN_x hin. Aus diesem Grund wurden Rocking - Kurven auf dem (200) - Reflex gemessen. In Abbildung 5.23 wird die Ausrichtung des TiN - Gitters sehr gut deutlich.

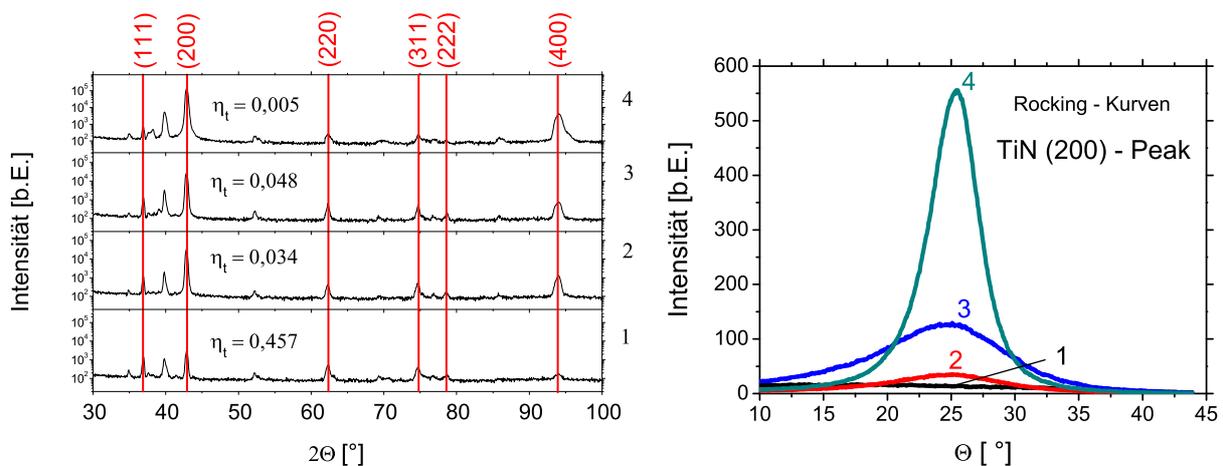


Abbildung 5.23: Röntgendiffraktogramme (links) gemessen in Bragg-Brentano Geometrie der gepulst - nitrierten Proben und deren Rocking - Kurven (rechts). η_t beschreibt den Texturparameter.

Diese Fasertextur wird auch in den Polfiguren der Abbildung 5.24 gezeigt. Die Anisotropie steigt und die Kristallite sind größten Teils senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet. Der Vergleich mit den anderen Untersuchungen bestätigt die Ergebnisse, wie zum Beispiel die Erstarrungsrichtung der Dendriten. Wie bei den cw - Untersuchungen auch, wird hier der Texturparameter η_t verwendet. Die Texturierung ist jedoch wesentlich stärker als zuvor. Was dies für die Schichteigenschaften bedeutet zeigt Abbildung 5.25. Mit steigender Textur steigt auch die Gitterdeformation also die Mikrospannung, was durch beide Verfahren WA und WHP bestätigt wird. Die Korngrößen zeigen ein ähnliches Verhalten, korrelieren aber nicht so gut. Sie steigen auf Werte über 500 nm (nach WHP) für die sehr energiereich behandelte Probe 3.

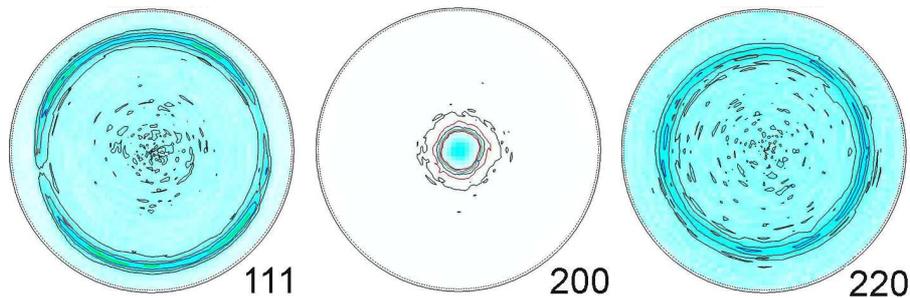


Abbildung 5.24: Polfigur der drei wichtigsten kubischen Reflexe der Probe 4.

Wie man sieht, ist eine stärkere Texturierung des Gitters auch mit größeren Mikrospannungen und Korngrößen verbunden. Im Umkehrschluss kann davon ausgegangen werden, dass diese mikroskopischen Größen die Ursache für die Orientierung des Gitters bilden. Zur genaueren Vertiefung müssen jedoch theoretische Ansätze genutzt werden. Studien des Wachstums von TiN sind von einigen Autoren [91, 136, 137] bereits durchgeführt worden. Sie beruhen auf Energiebetrachtungen des Gitters. In Abschnitt 7.2 und nicht hier, wird eine detaillierte Untersuchung der vorgehenden Prozesse erfolgen, da sie prozessübergreifend gültig und somit auf alle Experimente anwendbar sind.

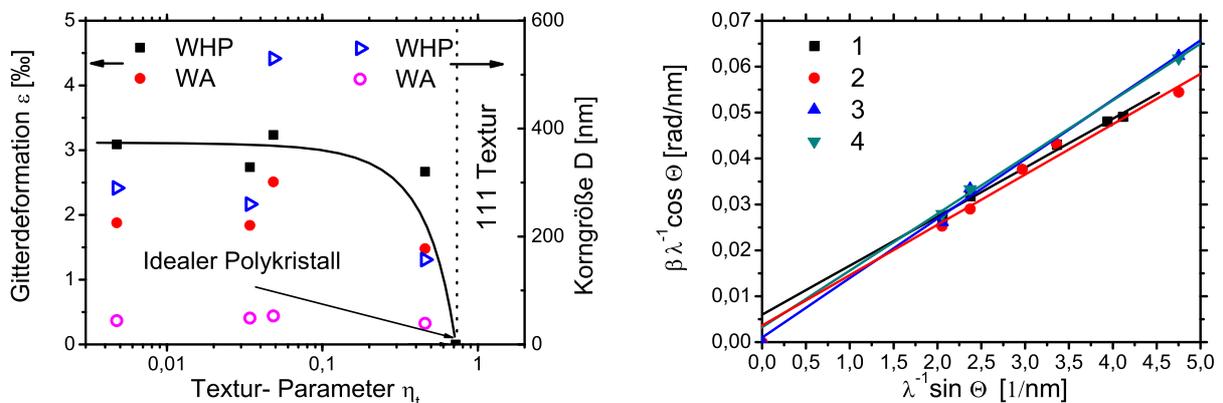


Abbildung 5.25: Abhängigkeit der Mikrospannungen ε und der Korngrößen D vom Texturparameter η_t (links) und die zugehörigen WHP - Plots (rechts).

5.4 Prozesserklärung des gepulsten Nitrierens anhand von Simulationen

Die experimentellen Ergebnisse des gepulsten Nitrierens lassen sehr viele Fragen offen. So ist ungeklärt, warum die Oberflächenqualität so stark variiert oder wie sich die Schmelze und ihre Dynamik darauf auswirkt bzw. wie der Stickstoff transportiert wird und was daraus für Schichteigenschaften resultieren. Des Weiteren wurde noch nicht darauf eingegangen, wie das Plasma, welches beobachtet wurde, wirkt und welche Eigenschaften es hat. Aus diesem Grund wurden auch hier FEM - Simulation durchgeführt. Die Modellierung entspricht den bereits erklärten Ansätzen.

5.4.1 Oberflächentemperatur, Schmelztiefe und Diffusion

Oberflächentemperatur Zum Verständnis des Prozesses und den daraus resultierenden Oberflächentopologien, ist es wichtig, die Temperaturverteilung (temporal und spatial) während der Bestrahlung mit Makropulsen zu kennen. Durch die Berechnungen ergeben sich Informationen über Schmelz- und Verdampfungsverhalten, die dann den Vergleich mit Experimenten erlauben. Die Modellierung erfolgte mittels einer abgespeckten Version der Wärmeleitungsgleichung (4.1). Hier wird die Konvektion sowie externe Verluste vernachlässigt, sodass sich folgende Gleichung ergibt:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\kappa \nabla T) + \alpha e^{-\alpha z} (1 - R_{\lambda=3.13\mu m}) I_{0-pm}(\vec{r}, t) \quad (5.4)$$

Als Quellterm wird wieder ein gaussförmiger Strahl ($D_b=440 \mu m$) mit einer mittleren Intensität I_{0-pm} angenommen, der als zeitlich konstant über die Dauer des Makropulses angenommen wird. In den Berechnungen sind auch wieder die Phasenübergänge vom Titan und Titanitrid enthalten. Dies wird durch die bereits erklärte Methode, der Erhöhung der spezifischen Wärmekapazität c_p and den jeweiligen Temperaturen erreicht (Abschnitt 2.2.3). Alle Materialkenngrößen wurden bereits eingeführt. Es sei noch erwähnt, dass die Reflektivität $R_{\lambda=3.13\mu m}$ des Titans bei der genutzten Wellenlänge ca. 70% entspricht. In der folgenden Abbildung 5.26 sind die verschiedenen Temperaturverläufe dargestellt.

Auf der SEM - Aufnahme der Probe 1, hergestellt mit einer Makropulsdauer von 250 μs , sieht man viele Schmelzperlen. Ein Vergleich mit dem Temperaturprofil zeigt, dass hier nur kurz der Schmelzpunkt überschritten wurde. Dies führte zu einem kurzen anschmelzen der Oberfläche welche, aus energetischen Gründen, diese Schmelzperlen bildet. Probe 2 zeigt weniger dieser Perlen. Betrachtet man den Temperaturverlauf so zeigt sich ein kurzer Anstieg über den Verdampfungspunkt. Infolgedessen können nicht alle Schmelzartefakte verdampft werden, was die experimentellen Ergebnisse bestätigen. Bei den Proben 3 und 4 hergestellt mit 1 ms - Makropulsen sind keine Schmelzperlen mehr vorhanden. Sie wurden während der Zeit oberhalb der Verdampfungstemperatur (ab 0,7 ms) verdampft. Für den Syntheseprozess bedeutet das eine erhebliche Steigerung der Qualität. Ein ausreichend langer Zeitraum oberhalb des Verdampfungspunktes (0,3 ms) scheint Voraussetzung für das optimierte Nitrieren zu sein. Das Probe 3 entgegen zu Probe 4 Risse besitzt liegt ausschließlich am höheren Energieeintrag und hat nichts mit der Pulsdauer zu tun.

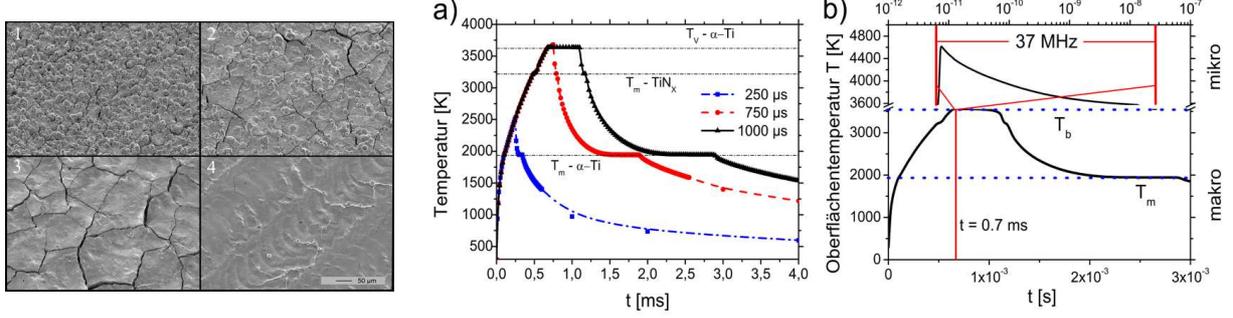


Abbildung 5.26: Darstellung der Oberflächentopologie (links) in Relation zu den berechneten Temperaturverläufen für die drei Makropulsdauern a), sowie Temperaturverlauf induziert durch Mikropulse oberhalb der Verdampfungstemperatur bei einem 1 ms-Makropuls b) .

Schmelztiefe und Diffusion Aus diesem einfachen Modell kann man recht gut die Aufschmelztiefen berechnen und gleichzeitig, mittels Kopplung der Differentialgleichungen, die Diffusionsprofile des Stickstoffs in das flüssige Titan bestimmen. Zudem wurden hier die veränderten physikalischen Eigenschaften aufgrund der TiN - Synthese integriert. Die Realisierung erfolgt durch Kopplung der physikalischen Größen Massendichte ρ , Wärmeleitfähigkeit κ und der spezifische Wärme c_p mit der Stickstoffkonzentration c in folgender Weise (Beispiel für ρ):

$$\rho(c) = \begin{cases} \rho_{\text{Ti}} + (\rho_{\text{TiN}} - \rho_{\text{Ti}}) \cdot \frac{c}{c_\alpha} & \text{für : } c < c_\alpha \\ \rho_{\text{TiN}} & \text{für : } c \geq c_\alpha \end{cases}, \quad (5.5)$$

wobei $c_\alpha = 0,23$ der Löslichkeitsgrenze des Stickstoffes im $\alpha\text{-Ti}$ [1] entspricht. Der klassische Diffusionsprozess, beschrieben durch Fick's zweites Gesetz 5.6, wurde genutzt um die Stickstofftiefenprofile zu berechnen:

$$\frac{\partial c(z, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D(T) \frac{\partial c(z, t)}{\partial z} \right) \quad (5.6)$$

Als Randbedingung wurde $c(z = 0) = 0,5$ und $c(\infty) = 0$, entsprechend vorherigen Untersuchungen [138] als Stickstoffkonzentration gesetzt. Für die Diffusionskonstante der N - Atome in das flüssige Titan $D(T)$ wurden Daten von [100], aufbauend auf einer vorangegangenen Studie von Wood und Paasche [27] gewählt. $D(T)$ stellt ein typisches Arrhenius Verhalten dar (D in cm^2/s und T in K):

$$D(T) \approx 0.12 \cdot \exp \left[\frac{-45200}{1.98 \cdot T} \right] \quad (5.7)$$

Als Ergebnis der Kalkulationen wurden die in Abbildung 5.27 dargestellten Tiefenprofile errechnet. Sie zeigen die Schmelztiefe des Titans und des TiN's während und nach den Makropulsen. Außerdem sieht man sehr gut, wie sich die Diffusion vollzieht.

Wie aus den vorherigen numerischen Simulationen bekannt, erreicht die Temperatur den Verdampfungspunkt nach ca. 730-750 μs und es tritt dann Materialabtrag auf. Dieser wird

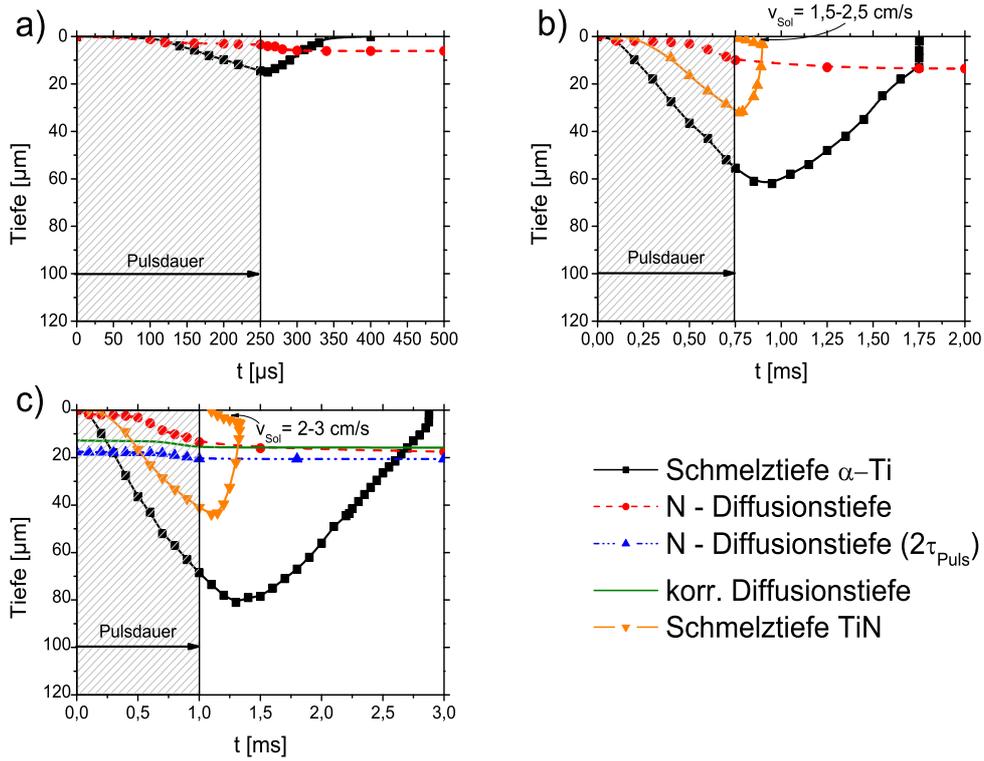


Abbildung 5.27: Simulierte Schmelztiefen für verschiedene Pulsdauern: a) 0,25 ms, b) 0,75 ms und c) 1 ms. Zusätzlich sind die berechneten N - Diffusionstiefen (absinken auf $\frac{1}{e^2}$) und Erstarungsgeschwindigkeiten gezeigt.

ebenfalls in die Betrachtung aufgenommen. Eine Abschätzung des Abtrags kann unter Anwendung der bereits bekannten Clausius-Clapeyron Gleichung getätigt werden:

$$p_S(T) = p_0 \cdot \exp \left[\frac{L_{ev}}{N_A k_B} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (5.8)$$

Damit ist es möglich, die Abtragungsgeschwindigkeit $v_{ev}(T)$ wie folgt zu berechnen:

$$v_{ev}(T) = \frac{p_S(T)}{\rho \sqrt{2\pi N_A k_B T / M}} \quad (5.9)$$

Alle Größen in dieser Gleichung sind bekannt, sodass letztendlich durch folgende Approximation:

$$\Delta h = \int_0^\infty v(t) dt \approx v_{ev}(T_{ev}) \cdot t_{ev} \quad (5.10)$$

die Höhe des Materialabtrages berechnet werden kann. Die Dauer der Verdampfung t_{ev} kann von den Simulationen abgelesen werden. Es ist die Zeit, in der das Titan eine Temperatur über dem Verdampfungspunkt hat (was hier einem Wert von ca. 300 μ s entspricht). Der Umgebungsdruck p_0 entspricht den angegebenen 10^5 Pa. Da jetzt alle Parameter bekannt sind ergibt sich eine Abtragshöhe von ca. 6 – 8 μ m während einer Makropulsdauer

von 1 ms. Zusätzlich wurde untersucht, was passiert, wenn ein Puls die bereits bearbeitete Oberfläche trifft. Dies ist immer aufgrund des Überlappes gegeben.

Nun zum Vergleich der Simulationen mit den Experimenten. Probe 1 weist eine Schmelztiefe von ca. $15 \mu\text{m}$ auf, wobei jedoch zu beachten ist, dass die Schmelztemperatur des TiN nicht erreicht wurde. Die Diffusionstiefe beträgt ca. $5 \mu\text{m}$ und entspricht ungefähr den beobachteten Schichtdicken. Für Probe 2 also für $750 \mu\text{s}$ Pulse erreicht man Schmelztiefen von $60 \mu\text{m}$ für das Titan und $30 \mu\text{m}$ für das Titanitrid, während die Diffusionstiefe ca. $15 \mu\text{m}$ entspricht. Das ist etwas geringer als die gemessene Schichtdicke. Hier zeigt sich der Einfluß des Überlappes, der die Diffusion in tieferen Bereichen fördert. An der Probe 3 sieht man dieses Verhalten noch stärker. Hier sind Schmelztiefen von 80 bzw. $40 \mu\text{m}$ für das Ti bzw. TiN berechnet worden und der Stickstoff erreicht Tiefen von ca. $20 \mu\text{m}$. Es zeigt sich, dass bei zwei Makropulsen die Diffusionstiefe nochmal um $5 \mu\text{m}$ steigt. Der Materialabtrag wurde zusätzlich in Abbildung 5.27 integriert und zeigt die korrigierte Tiefe (grüne Linie). Der Materialabtrag für den zweiten Puls ist vernachlässigbar, da hier bereits eine nitrierte Schicht vorliegt und somit keine starke Ablation mehr statt findet. Abschließend muss noch festgehalten werden, dass aus den Kurven das Erstarrungsverhalten des TiN's erklärt werden kann. Dazu im Abschnitt 5.5 mehr.

5.4.2 Schmelzbaddynamik

Wie die Experimente gezeigt haben, ist auch hier die Schmelzbaddynamik eine wichtige Einflussgröße. Aus diesem Grund wurden ebenfalls Simulationen mit freier Oberfläche durchgeführt. Die Modellierung erfolgte auf die gleiche Weise wie beim cw - Nitrieren. Nur der Quellterm wurden auf die entsprechenden experimentellen Daten umgeändert, sodass sich $I(\vec{r}, t) = I_{0-pm}(\vec{r}, t) \cdot (t < 1\text{ms})$ ergibt. Aus den Berechnungen ergab sich folgende Lösung in Abbildung 5.28.

Die Simulation zeigt einen durchaus zu beachtenden konvektiven Fluss, der in einer Oberflächendeformation mündet. Die Reynolds-Zahl Re des Systems wurde zu ca. 200 berechnet, sodass von laminaren Strömungen ausgegangen werden kann. Daraus resultiert eine mittlere Peclet-Zahl im Schmelzbad von ungefähr vier. Der konvektive Wärmetransport ist also immer noch dominierend. Die Marangoni-Zahl des Systems beträgt ca. 4000, was bedeutet dass die Marangoni Konvektion auch hier sehr stark wirkt. Die Kapillar-Zahl Ca und die Weber-Zahl We sind als 0,2 und 0,5 berechnet worden. Dies zeigt, dass die wirkenden Kräfte in die Größenordnung der Oberflächenspannungskräfte steigen und die Deformationen erklären. Da die Lebensdauer des Schmelzbades nur eine halbe Millisekunde beträgt, wird ca. nur ein Rotationszyklus in der Schmelze vollzogen. Da dennoch diese relativ starke Deformation beobachtet wird, kann von einem starken Einfluss des Rückstoßdruckes ausgegangen werden. Er resultiert aus der hohen Oberflächentemperatur, welche bereits gezeigt wurde. Hinsichtlich des Stickstofftransportes ist von einem schwachen konvektiven Einfluss auszugehen, da die Strömungsdauer einfach zu gering ist. Somit kann für das gepulste Nitrieren von einem Prozess, dominiert durch Diffusion, gesprochen werden. Die Dynamik der Schmelze ist somit ein Prozessparameter, welcher hauptsächlich die Qualität der Oberfläche bestimmt.

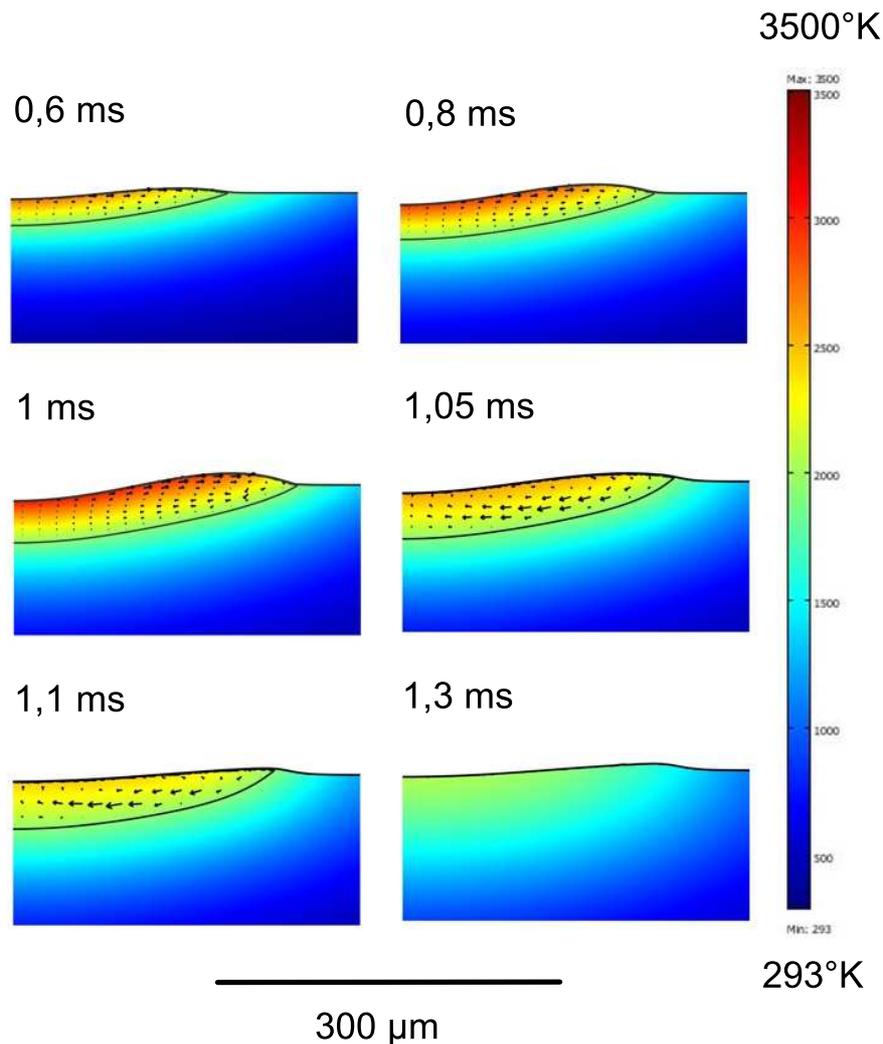


Abbildung 5.28: Zeitliche Entwicklung des Temperaturfeldes, der Konvektion und der Deformation des Schmelzbades während des gepulsten - Nitrierens über einen Zeitraum von 1,3 ms.

5.4.3 Plasmadynamik

Die Berechnung der Plasmaeigenschaften gibt Einblicke in den Prozessablauf und lässt Rückschlüsse auf die Schichtsynthese zu [139]. So lassen sich Druckverhältnisse sowie Schockwellen zeigen, sowie deren Wechselwirkung mit dem Stickstoff. Daraus ergeben sich Informationen zum Dissoziations- und Ionisationsgrad oberhalb der Oberfläche, woraus Angaben zur Effizienz der Schichtsynthese abgeleitet werden können, die durch die Stickstoffverteilung geprägt wird. Zur Modellierung wurden die Gleichungen von kompressiblen Strömungen, wie im Abschnitt 4.4.1 dargestellt, genutzt. Dazu wurde von einem Mikropuls ausgegangen, welcher die Oberfläche trifft, während sie bereits nahe der Verdampfungstemperatur ist. Dies ist in Abbildung 5.29 dargestellt. Zunächst ist es wichtig zu klären, ob überhaupt thermisch gerechnet werden darf wie in ähnlichen Untersuchungen [140]. Bei einer Pulsdauer von 0,5 ps befindet man sich genau im Zwischenbereich von thermischen Prozessen und Coulomb - Explosion. Für die letztere ist es nötig im Zwei - Temperaturmodell zu rechnen. Das bedeutet, dass im System die verschiedenen Tempera-

turen von Elektronen T_e und dem Gitter T_p vorliegen. In den meisten Metallen gilt $T_e = T_p$ nach wenigen Pikosekunden. Für das benutzte Modellsystem kann jedoch schon bei 0,5 ps thermisch gerechnet werden, da Titan eine der höchsten Elektron - Phonon Wechselwirkungskonstanten G_{e-p} besitzt [141]. Sie beträgt ca. $1 \cdot 10^{-19} [W/m^3 K]$ [142] was der Größenordnung des Eisens $7 \cdot 10^{-18} [W/m^3 K]$ [142] entspricht, welches nach ungefähr 0,5 ps [34, 143] im thermischen Gleichgewicht ist.

Oberflächenerwärmung Wie bereits erwähnt sind die Mikropulse entscheidend für die Plasmaentstehung. Hier wird von einem Mikropuls ausgegangen, der die Oberfläche des Titans nach 0,7 ms eines Makropulses (entspricht ca. 25900 Mikropulsen) trifft, also bei einer Oberflächentemperatur in der Nähe des Verdampfungspunktes. Durch die Überhitzung der Oberfläche ablatiert das Titan in das Hintergrundgas und wechselwirkt. Die Erwärmung wurde wieder mittels Wärmeleitungsgleichung 4.1 für einen Puls bei $t_0 = 7$ ps berechnet, mit folgendem Quellterm:

$$I(\vec{r}, t) = I_{0_{mik}} \exp \left[\frac{-(x^2)}{2\sigma_{D_b}^2} \right] \cdot \exp \left[\frac{-(t - t_0)^2}{2\sigma_t^2} \right] \quad (5.11)$$

$$\text{mit: spatial: } \sigma_{D_b} = \frac{D_b}{2.35} = 185 \mu m \quad \text{temporal: } \sigma_t = \frac{\tau_{Puls}}{2.35} = 213 fs$$

Wie die Rechnung in Abbildung 5.29 zeigt, steigt die Oberflächentemperatur rapide innerhalb weniger Pikosekunden von 3560 K auf einen Wert von ca. 4600 K an. Danach kühlt sie innerhalb einiger Nanosekunden (ca. 30) wieder auf ihre ursprünglichen 3560 K ab, bis der darauf folgende Mikropuls die Oberfläche trifft. Abbildung 5.29 zeigt eine weitere interessante Tatsache und zwar sieht man, dass die Dauer des Abkühlens der Oberfläche in etwa der Zeit zwischen zwei Pulsen entspricht. Das bedeutet für die gesamte Synthese, dass von einem kontinuierlich vorliegendem Verdampfungsprozess ausgegangen werden kann.

In Bezug auf den Nitrierprozess ist es wichtig, dass dies ununterbrochen passiert, da so von erhöhter Stickstoffaktivierung ausgegangen werden kann, denn ein hoher Dissoziationsgrad verstärkt die Stickstoffdiffusion in die Titanschmelze. Zuletzt beeinflusst dieses schließlich die Schichteigenschaften entscheidend. Nun etwas genauer zur Physik des Prozesses. Während der Verdampfung tritt ein Sättigungsdampfdruck auf welcher mittels integrierter Clausius-Clapyron Gleichung (4.20) berechnet wurde und in Abbildung 5.30 dargestellt ist.

Auf der Oberfläche entsteht für kurze Zeit ein Sättigungsdampfdruck $P_S(T_S)$ von 40 bar. Dieser wirkt wie im Modell beschrieben und wird zur Berechnung der Randbedingungen der kompressiblen Strömungen über die Knudsen - Schicht genutzt. Es ist wichtig zu wissen, dass über $P_S(T_S)$ die Wärmeleitungsgleichung 4.1 und die hydrodynamischen Gleichungen nach Euler 4.4.1 gekoppelt werden. Da nun der Sättigungsdampfdruck, die Oberflächentemperatur und die Dichte des flüssigen Titans bekannt sind, kann das komplette physikalische System hydrodynamisch berechnet werden. Parallel sind die Gleichungen, die die Knudsen - Schicht 4.4.2 beschreiben, zu lösen, da sie die Randbedingungen für die Expansion bilden.

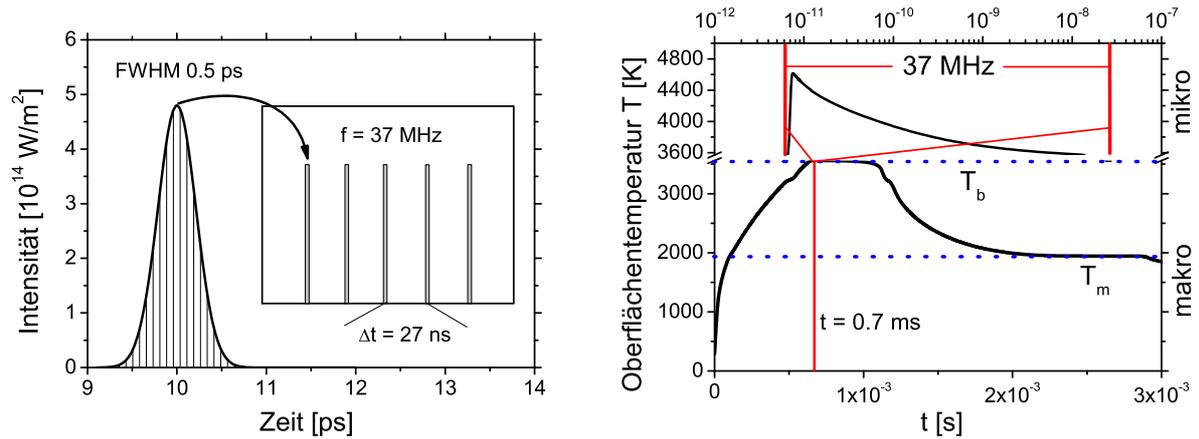


Abbildung 5.29: Zeitstruktur der Mikropulse während des gepulsten Nitrierens (links), sowie Temperaturverlauf induziert durch Mikropulse oberhalb der Verdampfungstemperatur bei einem 1 ms - Makropuls (rechts).

Plasmadynamik Wie die Einführung in die Theorie zeigt, sind die involvierten physikalischen Prozesse hoch komplex. Da eine Implementierung in die FEM - Software nicht trivial ist und eine Näherung den Prozess gut approximiert, wurde zur Vereinfachung der Simulationen nur mit einem Zwei-Komponentensystem (Ti , N_2) gerechnet. Ionisation und Dissoziation wurden vernachlässigt, obwohl dies natürlich physikalisch falsch ist. Die mathematische Lösung des Systems wird dennoch einen guten Einblick in die Physik des Prozesses geben. Des Weiteren werden der Diffusionskoeffizient D_{eff} und die Viskosität μ_{eff} als konstant angenommen ($D_{eff} = 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ und $\mu_{eff} = 10^{-4} \text{ kg/m/s}$). Die Werte wurden aus ähnlichen Untersuchungen [144] genommen, die sich mit Metalldampfausbreitung in ein Gas befassen. Zuletzt wurden W (externer Wärmeaustausch) und \mathbf{q} (Wärmetransport im Plasma) auf Null gesetzt.

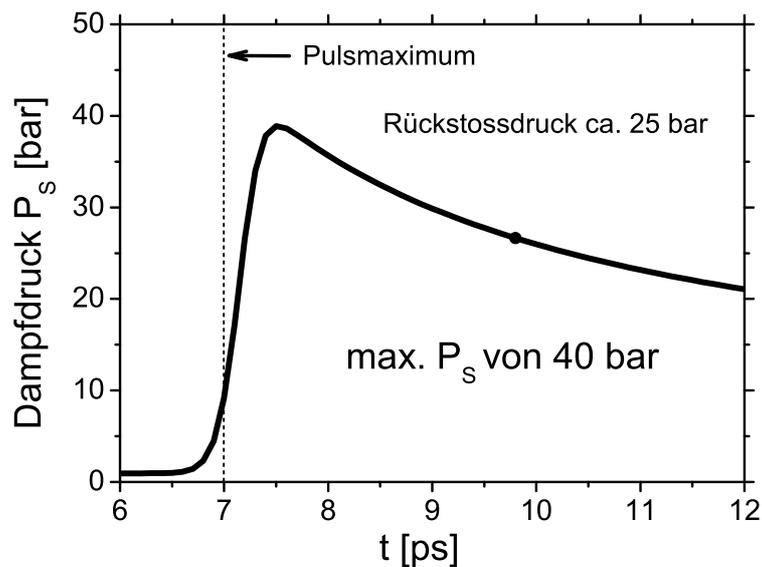


Abbildung 5.30: Sättigungsdampfdruck $P_S(T_S)$ des Titans auf der Oberfläche während eines Mikropulses.

Die Rechnungen zur Energie - und Massenerhaltung auf der Oberfläche zeigen nun den folgenden zeitlichen Verlauf der resultierenden Expansionsgeschwindigkeit des Titans in Abbildung 5.31.

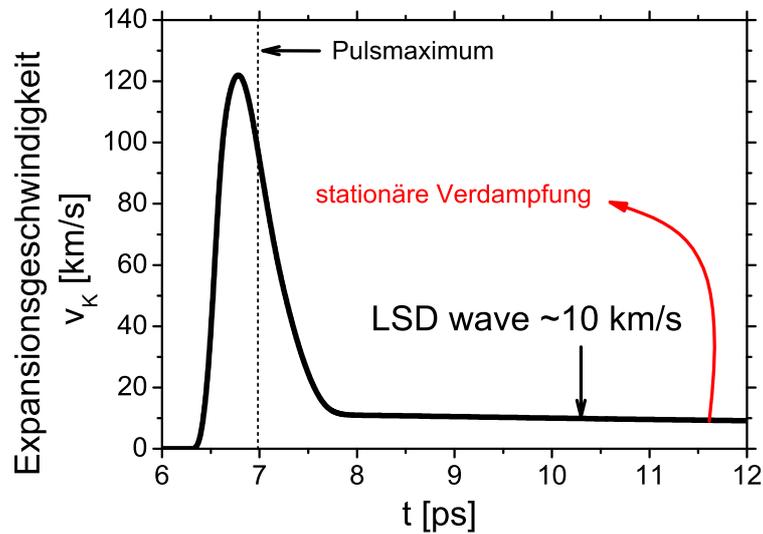


Abbildung 5.31: Expansionsgeschwindigkeit der Ti - Atome auf dem Rand während eines Mikropulses. Der stationäre Teil entspricht einer LSD - Welle von 10 km/s.

Während der Berechnung wurden die folgenden Einflüsse betrachtet: absorbierte Laser-Energie, Wärmeleitung, Druckbalance, kinetische bzw. innere Energie und die Verdampfungswärme. In den ersten Pikosekunden steigt die Geschwindigkeit auf über 100 km/s an, fällt dann aber während des Abkühlens und einem Gleichgewicht zwischen dem Wärmeübertrag und der Verdampfung ab. Eine stationäre Expansionsgeschwindigkeit von 10 km/s wird hier berechnet. Sie entspricht der Geschwindigkeit der Schockwelle im Plasma (LSDW).

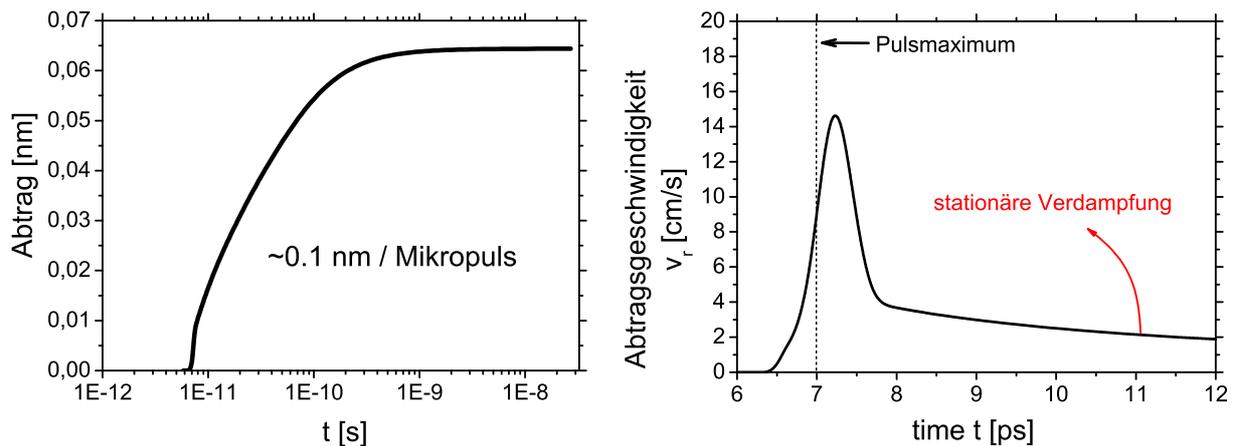


Abbildung 5.32: Materialabtrag (links), sowie dessen Geschwindigkeit (rechts) induziert durch einen Mikropuls.

Mit Hilfe der Massenerhaltung auf dem Rand, beschrieben durch Gleichung (4.45), wurden der Materialabtrag und dessen Geschwindigkeit berechnet. Diese liegt bei 15 cm/s im Maximum bzw. 2-4 cm/s im stationären Fall. In Abbildung 5.32 wird der zeitliche

Verlauf des Abtrags dargestellt. Die Werte scheinen sehr hoch zu sein, sind bezogen auf die kurze Zeit aber nicht sehr viel. Für einen Mikropuls ergibt sich eine Abtragshöhe von ca. 0,1 Nanometer, nach Integration der Geschwindigkeitskurve. Für einen Makropuls von einer Millisekunde Dauer, der aus 37000 Mikropulsen besteht, ist der Materialabtrag mit ungefähr drei Mikrometern zu beziffern. Die Druckverteilung oberhalb des Titans wird in Abbildung 5.33 zu verschiedenen Zeiten nach dem Einfall des Mikropulses gezeigt. Als Maximum wird ein Wert von ungefähr 200 bar erreicht. Er fällt jedoch in einigen Nanosekunden auf die Größenordnung des Umgebungsdrucks ab. Der Abstand zur Titanoberfläche, in der dies alles passiert beträgt ca. 20 Mikrometer und hängt stark vom Hintergrunddruck ab. Diese Tatsache ist für den Syntheseprozess sehr wichtig, da von großem Interesse ist, wo sich der aktivierte Stickstoff befindet.

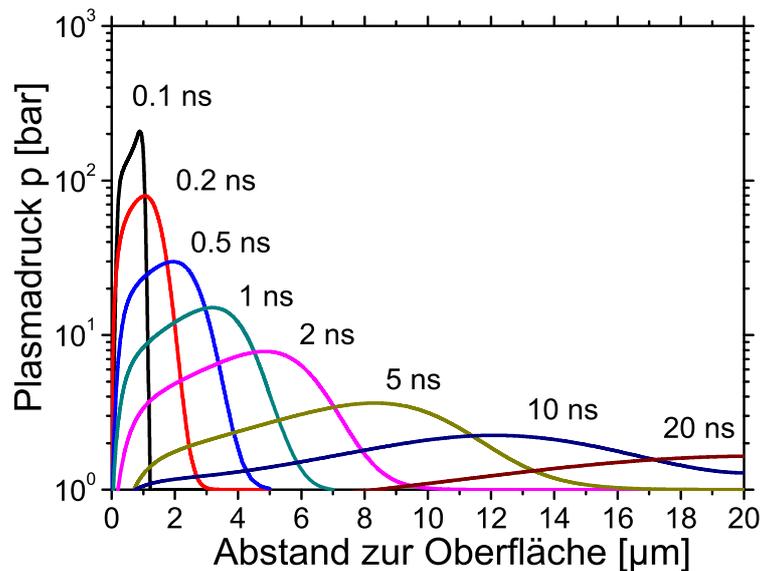


Abbildung 5.33: Druckverteilung im Gas oberhalb des Titans nach verschiedenen Zeiten.

Zusätzlich wird die Temperatur im Gas in Abbildung 5.34 dargestellt. Sie wurde mit der bekannten Gasgleichung berechnet. Es zeigt sich, dass kurz nach dem Mikropuls Temperaturen von 10^5 K möglich sind. Sie verringert sich dann ebenso wie der Druck über einige Mikrometer auf die Umgebungstemperatur. Am Wichtigsten ist aber, dass mittels der Temperaturverteilung es möglich ist, den Dissoziationsgrad respektive die Anzahldichte des atomaren Stickstoffs n_N im Gas/Plasma zu berechnen.

Plasmakomposition Ausgehend von der Annahme eines lokalen thermischen Gleichgewichts (LTE) im Plasma, wurde die Zusammensetzung des Plasmas mit der Saha - Eggert Gleichung (4.47) berechnet. Abbildung 5.35 zeigt die Anzahldichte n_N des atomaren Stickstoffes zu verschiedenen Zeiten nach dem Mikropuls. Man sieht, dass für ca. einer Nanosekunde totale Dissoziation oberhalb der Oberfläche erreicht wird. Bereits einige Nanosekunden später fällt die Anzahldichte auf einen zu vernachlässigenden Wert ab. In Bezug auf die Stickstoffdiffusion in das Titan, bedeutet das, dass die bestmöglichen Bedingungen zur effektiven Synthese in dieser ersten Nanosekunden vorliegen.

Mit den Daten aus Abschnitt 4.4.3 ist es möglich, die Komposition des Plasmas bis hin zum zweiten Ionisationsgrad in Abhängigkeit der Temperatur zu berechnen. Dazu muss

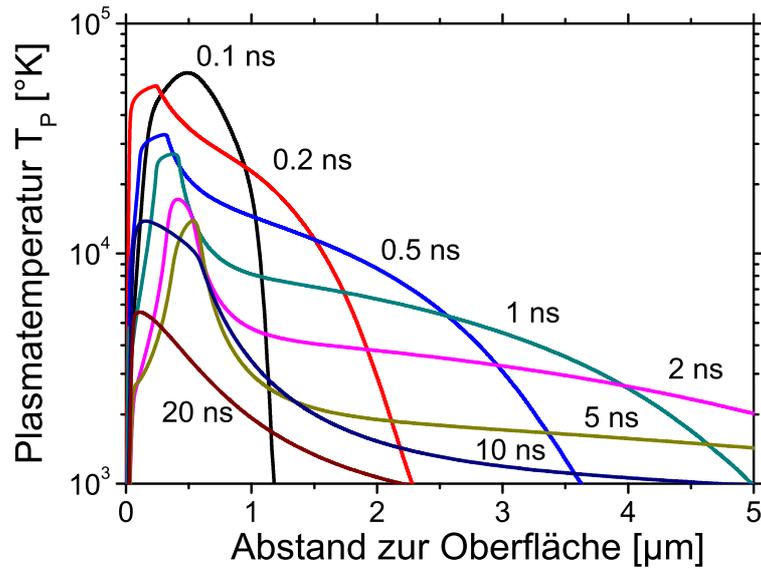


Abbildung 5.34: Temperaturverteilung im Gas oberhalb des Titans nach verschiedenen Zeiten.

das dargestellte Gleichungssystem von sieben Gleichungen mit sieben Unbekannten gelöst werden. Die resultierende Verteilung eines Ti - N₂ Systems ist in der folgenden Abbildung 5.36 für ein Plasma im thermischen Gleichgewicht (LTE) dargestellt.

In der Rechnung wurde von einer anfänglichen Anzahldichte n_{N_2} von 10^{25} m^{-3} bzw. n_{Ti} von $5 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$ ausgegangen, was in etwa den Größenordnungen des Prozesses entspricht. Die ausgerechnete Zusammensetzung des Plasmas zeigt, dass bei einer Temperatur um die 10000 K von vollständiger Dissoziation ausgegangen werden kann. Es wird sehr gut deutlich, wie die Anzahl an freien Elektronen n_{e^-} zu hohen Temperaturen hin stark ansteigt, was zu einer großen optischen Dichte hinsichtlich Plasma-Shielding führt. Da diese

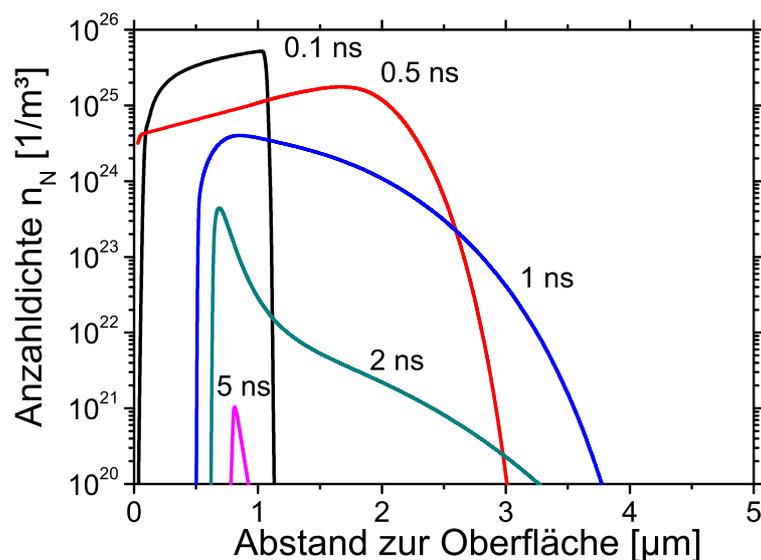


Abbildung 5.35: Anzahldichte n_N des atomaren Stickstoffs oberhalb der Titanoberfläche zu verschiedenen Zeiten nach dem Mikropuls.

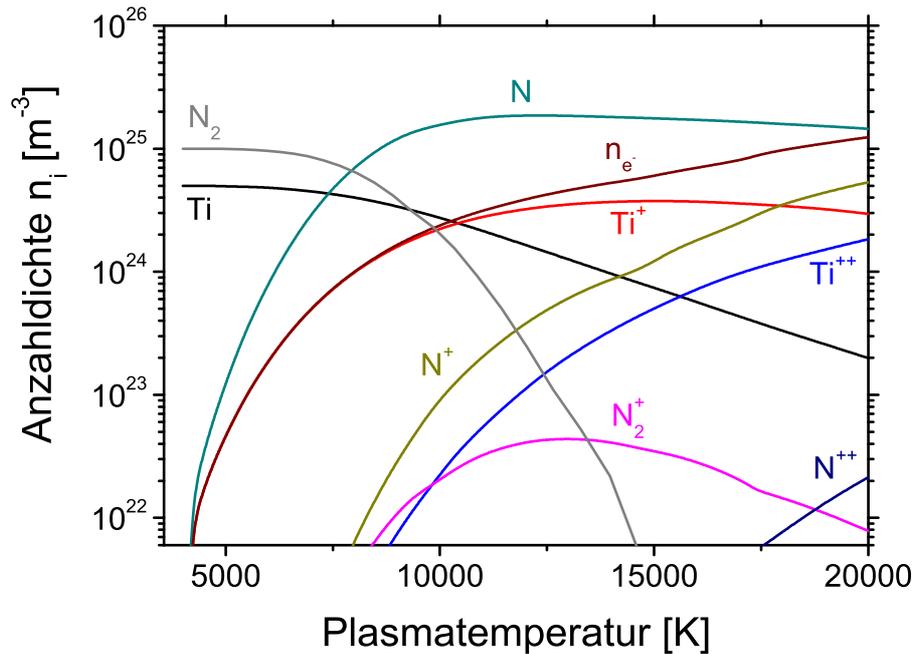


Abbildung 5.36: Komposition eines Titan - Stickstoffplasmas im thermischen Gleichgewicht im Temperaturbereich von 3560 K bis 20000 K.

allerdings nur in den ersten Nanosekunden nach dem Mikropuls vorliegt und der nächste Puls nach 27 ns eintrifft, spielt dieser Effekt keine Rolle. Die Bildung von TiN im Plasma kann vernachlässigt werden [24].

5.5 Erstarrung in den nitrierten Schichten

Betrachtet man den gesamten Syntheseprozess, so wird deutlich, dass eine der wichtigsten Vorgänge die Erstarrung ist. Sie bestimmt letztendlich die Schichteigenschaften bzw. die Morphologie. In der Bibel der Erstarrungsphysik [14] sind die Grundlagen der ablaufenden Phänomene dargestellt. Einige Experimente und Untersuchungen befassen sich auch mit dem Erstarrungsverhalten in Schmelzbädern [104, 145]. Alle zeigen, dass die hohen Abkühlraten die Eigenschaften der Schichten, sprich der Phasenbildung, deren Verteilung und Größe, sowie deren Morphologie bestimmen. Im Prinzip kann der Erstarrungsprozess durch drei Größen beschrieben werden:

1. die Abkühlrate ε_c beschrieben durch $\varepsilon_c = \frac{dT}{dt}$
2. die Geschwindigkeit der Erstarrungsfront v_s in Normalenrichtung der fest-flüssig - Grenzfläche
3. den Temperaturgradienten G in Normalenrichtung beschrieben durch $G = \vec{n} \cdot \nabla T$

Diese Größen wurden aus den Berechnungen innerhalb der Simulationen genommen. Nach diesen wurden Geschwindigkeiten der Erstarrungsfront v_s von ungefähr 3 cm/s beim gepulsten und 6 cm/s beim cw - Nitrieren erreicht. Die Temperaturgradienten G wurden zu ungefähr 10^7 K/m in beiden Systemen bestimmt. Es ist klar, dass die Werte stark

variieren und abhängig von der Position im Schmelzbad sind. Die Abkühlraten sind mit ungefähr $2 \cdot 10^5$ K/s zu beziffern. Es gilt nun der folgende Zusammenhang: $\varepsilon_c = Gv_s$. In [34, 146] wird gezeigt, dass je kleiner dieses Produkt ist, desto größer sind die Strukturen der erstarrten Phase. Die Erstarrungsmorphologie entgegen hängt jedoch vom Verhältnis $\frac{G}{v_s}$ ab.

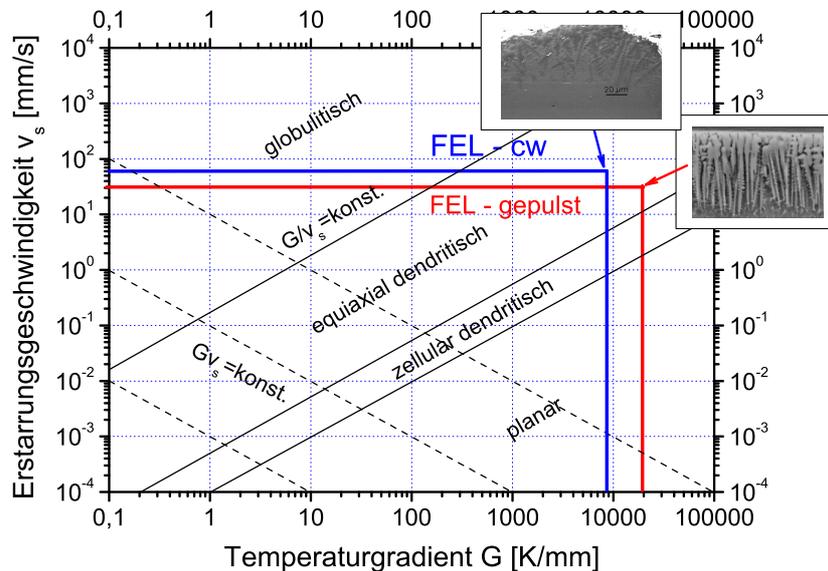


Abbildung 5.37: Einordnung des Erstarrungsverhaltens von FEL - nitrierten Titan in die Theorie nach [14].

Mit Hilfe dieser Daten lässt sich das FEL - Nitrieren sehr gut in das allgemein gültige System von Wachstumsprozessen einbringen, was in Abbildung 5.37 eindrucksvoll bestätigt wird. Wie man sieht, stimmen die Experimente mit der Theorie sehr gut überein. Die erwartete gerichtete dendritische Erstarrung in sehr feinen Strukturen wurde beobachtet. Überraschenderweise ist sie von der Oberfläche aus nach unten ausgerichtet, was in den meisten anderen metallurgischen Untersuchungen nicht beobachtet wird, da dies immer in Richtung der flüssigen Phase geschieht.

Eine Erklärung liefert Abbildung 5.38. Aufgrund der großen Unterschiede der thermischen Eigenschaften von α - Titan und TiN beginnt die Erstarrung von oben, wie die

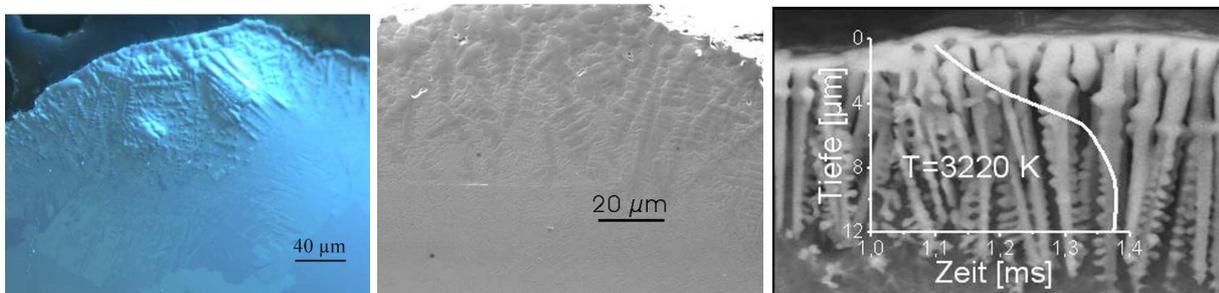


Abbildung 5.38: Erstarrungsmorphologie von cw - nitrierten Proben (links und Mitte), sowie von gepulst hergestellten Proben (rechts) mit dazugehöriger Isotherme des Schmelzpunktes des Titannitrids .

Isotherme des Schmelzpunktes von TiN zeigt. Aus den erstarrten Gefügen ist es möglich, genauere Aussagen über den Prozess zu erhalten. Mit Hilfe der primären und sekundären Dendritenarmabstände besteht die Möglichkeit, einen thermodynamischen Einblick in die Gefügebildung zu erhalten [147]. Aufgrund der Komplexität des Prozesses und auch dessen Modellierung (Phasenfeld - Modell) wäre eine exakte Studie für das TiN - System in Zukunft wünschenswert.

6 Ergebnisse der Nd:YAG - Synthese

Die Nd:YAG Laser - Synthese wurde durchgeführt, um auch einen kommerziellen Lasertypen als Gegensatz zum exklusiven FEL zu benutzen. Zudem ermöglicht dies, im Kontext des Gesamtprozesses, laser-übergreifend die ablaufenden Prozesse einzuordnen und zu einer globalen Charakterisierung der Synthese zu kommen. Vor den erfolgreichen Experimenten wurden wieder diverse Blindversuche durchgeführt, um das Prozessfenster abzustecken. Verschiedene Laser wurden getestet, bis erste annehmbare Ergebnisse erzielt wurden. Der in diesem Fall benutzte Nd:YAG Laser wurde in der ersten Harmonischen betrieben und ist mit einem optischen Scanner ausgestattet, sodass verschiedenste Relativbewegungen möglich waren [130, 148]. Die Scans wurden wie zuvor mäanderartig durchgeführt. Nach diesen Vorversuchen wurden letztendlich folgende Parameter zur direkten Lasersynthese entsprechend Abschnitt 3.1.1 gewählt:

Tabelle 6.1: Nd:YAG - Laserstrahl - und Scanparameter für das Nitrieren.

Parameter	Symbol	Wert
Laser - Wellenlänge	λ	532 nm
Intensität	$I_{0-Nd:YAG}$	$8,8 \cdot 10^{12} W/m^2$
mittlere/Puls - Leistung	$P_{Nd:YAG_{m/p}}$	40 W/70 MW
Pulsenergie	$E_{Nd:YAG}$	40 mJ
Pulsfrequenz	$f_{Nd:YAG}$	100 Hz
Fokusbereich	D_b	700 – 1150 μm
Pulsdauer (Gauss)	$\tau_{Nd:YAG}$	6 ns
Scangeschwindigkeit	v_S	1 – 5 cm/s
lateraler Versatz	δ	0,05-0,2 mm

Der gewählte Hintergründdruck P_a wurde während aller Experimente zu 3 bar gewählt, da hier die stabilsten Synthesebedingungen beobachtet wurden. Mit Hilfe des Scanners wurden die verschiedenen Scanparameter variiert und optimiert. Eine Einschränkung lag jedoch vor, die Pulsfrequenz $f_{Nd:YAG}$ musste konstant bei 100 Hz bleiben.

6.1 Schichtcharakterisierung

6.1.1 Oberflächen - und Schichtmorphologie

Wie die ersten Untersuchungen zeigen, wurden erfolgreich TiN - Schichten synthetisiert. In Abbildung 6.1 sind fünf Beispielproben dargestellt. Es fällt auf, dass sie eine starke Variation der Färbung, also der optischen Eigenschaften, haben. Anhand dieser ist es

bereits möglich, Angaben über den Stickstoffgehalt und die Schichtzusammensetzung zu machen [149, 150]. Je dunkler und goldfarbener eine Schicht ist, umso größer ist deren Stickstoffgehalt. Dies basiert auf der veränderten Anzahl freier Elektronen in der Matrix und der resultierenden dielektrischen Funktion.

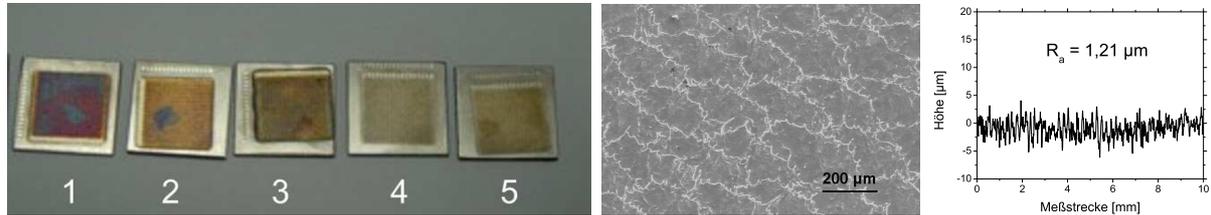


Abbildung 6.1: Fünf typische Beispiele erfolgreich synthetisierter TiN - Schichten (links), sowie eine SEM - Aufnahme einer typischen Oberfläche (Mitte) und dessen Rauheitsprofil (rechts).

Wenn man sich die Oberfläche einer Beispielprobe wie in der SEM - Aufnahme in Abbildung 6.1 genauer anschaut, so sieht man, dass die Struktur stark durch die Überlappung der einzelnen Laserpulse geprägt ist. Es ist leichter Schmelzauswurf an den Rändern der Wechselwirkungszonen zu erkennen, was auf den sogenannten Piston-Effekt hinweist, welcher aufgrund von hohen Rückstoßdrücken "*recoil pressure*" entsteht. Konvektive Einflüsse spielen für die Schicht- bzw. Oberflächenqualität keine Rolle, da die Wechselwirkungszeit von einigen Nanosekunden viel zu gering dafür ist. Aus den verschiedenen Prozessen resultieren mittlere arithmetische Rauheiten von ca. einem Mikrometer, was einer im makroskopischen Sinne durchaus brauchbaren Größenordnung entspricht.

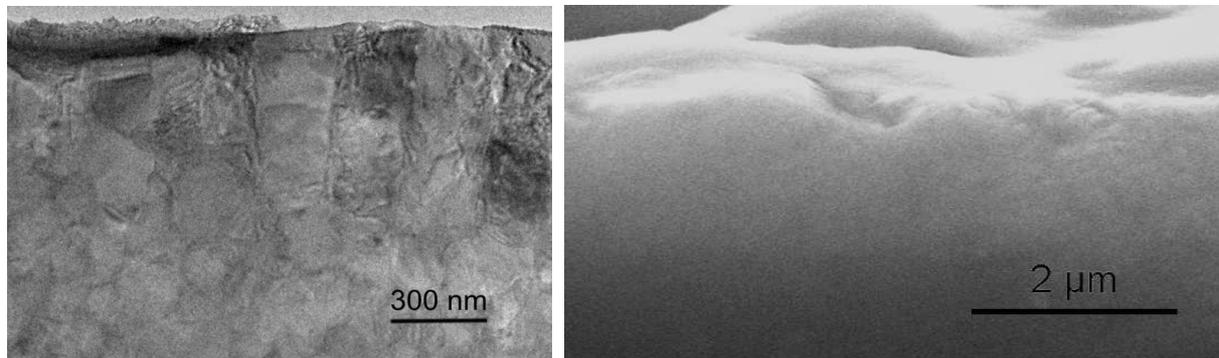


Abbildung 6.2: Querschliffe der Probe 2 in TEM - Aufnahme (links) und SEM - Aufnahme (rechts).

Um mehr Informationen über die Mikrostruktur der Schichten an sich zu erhalten, wurden SEM und TEM - Aufnahmen im Querschliff aufgenommen. Abbildung 6.2 zeigt die verschiedenen Querschliffe von Probe 2. Die TiN - Schicht ist ca. einen Mikrometer dick und ist geprägt durch den Wärmefluss und die Schmelzbewegung aufgrund des Druckes. Die detailliertere TEM - Aufnahme links zeigt eine körnige Zusammensetzung der Schicht mit Korngrößen im Bereich von 200 nm nahe der Oberfläche. Es zeigt sich weiterhin, dass diese Größe in tieferen Regionen absinkt, was auf einen sinkenden Stickstoffgehalt in diesem Bereich hinweist. Die Wachstumsrichtung der Kristallite ist senkrecht zur Oberfläche. Somit ist wie bei den FEL - nitrierten Proben von einer Texturierung auszugehen.

6.1.2 Mikrohärtemessungen

In Bezug auf die mechanischen Eigenschaften der Schichten und deren technischer bzw. industrieller Anwendbarkeit, wurden Mikrohärtemessungen mittels Nanoindentor durchgeführt. Die Härtetiefenprofile der synthetisierten Schichten wurden wieder mit Hilfe des Nanoindentors bestimmt und geben einen Einblick, wie sich die verschiedenen Scanparameter auswirken. Sie liefern nicht nur Informationen über die Härte (hier Martenshärte) der Schichten sondern auch über deren Dicke t , da die Eindringtiefe d des Prüfkörpers größer ist als diese. Die gemessenen Härtetiefenprofile werden in Abbildung 6.3 dargestellt. Alle Tiefenprofile weisen einen steilen Anstieg der Härte innerhalb der ersten hundert Nanometer unterhalb der Oberfläche auf. Dann erreichen sie ihren Maximalwert und sinken schließlich langsam auf den Härtewert des Substrates, also des reinen Titans, ab. Der Effekt der niedrigen Härte in der Nähe der Oberfläche resultiert aus der Rauheit der Proben, welche ebenfalls im Mikrometerbereich liegt und ist für Nanoindentor - Messungen hinreichend bekannt [130]. Oxidationseffekte könnten das Härteprofil an der Oberfläche ebenfalls beeinflussen, werden hier aber vernachlässigt, da sie nur einen kleinen Einfluss bzw. eine geringe Eindringtiefe besitzen [151].

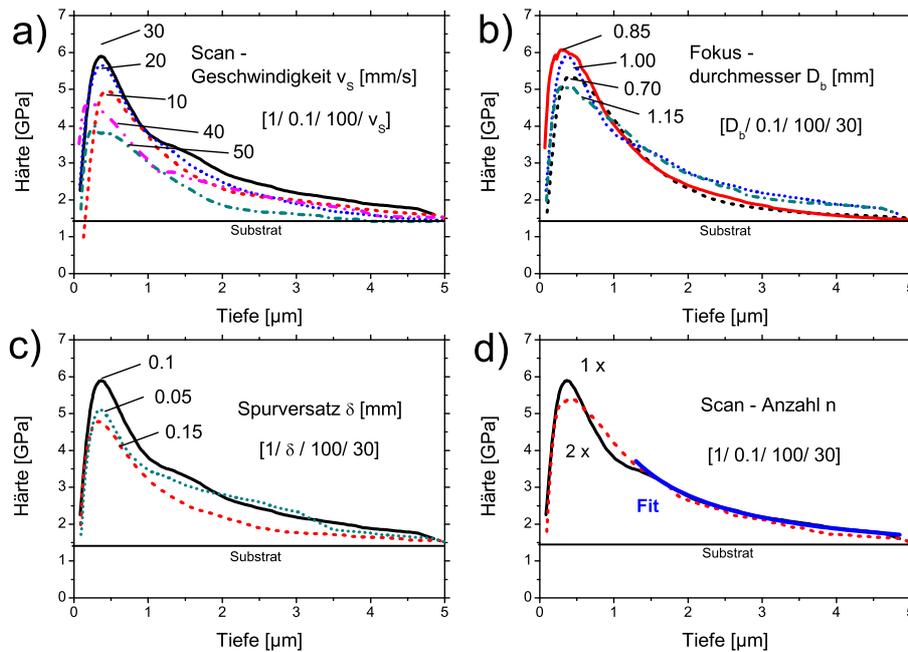


Abbildung 6.3: Einfluss der a) Scan - Geschwindigkeit v_S , b) des Fokussdurchmessers D_b , c) des lateralen Versatzes δ and d) der Anzahl der Scanwiederholungen n auf die gemessene Härte. In d) ist eine Beispiel für einen Fit nach der Gleichung 3.33 von Jönsson und Hogmark dargestellt. Für alle Graphen werden alle Scanparameter mittels folgender Notation dargestellt $[D_b \text{ [mm]}/ \delta \text{ [mm]}/ f \text{ [Hz]}/ v_S \text{ [mm/s]}]$.

Die Maximalwerte der gemessenen Härteprofile H_{C-max} werden in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Für alle Proben befindet sich die maximale Härte in einer Prüftiefe von ungefähr 300 nm und steigt nicht über einen Wert von 6,5 GPa hinaus. Dieses Ergebnis weist auf eine Prozessgrenze der direkten Synthese mittels Nd:YAG - Lasern hin. Wie bei den FEL - Untersuchungen wird auch hier wieder der Overlap - Parameter Σ nach Gleichung 5.3 genutzt, um den Prozess zu parametrisieren und dessen Kontrolle zu ermöglichen.

Tabelle 6.2: Maximalwerte der gemessenen Härteparameter H_{C-max} der untersuchten Proben, sowie deren Overlap - Parameter Σ . Die Scanparameter werden wieder in der bekannten Notation [D_b [mm] / δ [mm] / f [Hz] / v_S [mm/s]] dargestellt. Die Schichtdicke t wurde aus Querschliffen abgemessen und die Schichthärte H_F aus den Fits nach Gleichung (3.33) bestimmt.

Parameter	Σ	Variation	H_{C-max} [GPa]	H_F [GPa]	t [μm]
[1.00/0.10/100/ v]	100	10 mm/s	4.98	8.05±0.1	1.4±0.1
	50	20 mm/s	5.66	10.98±0.1	1.3±0.1
	33.3	30 mm/s	5.87	11.82±0.1	1.2±0.1
	25	40 mm/s	4.62	9.78±0.1	1.0±0.1
	20	50 mm/s	3.93	8.92±0.1	0.8±0.1
[D_{spot} /0.10/100/30]	16.3	0.70 mm	5.35	9.33±0.1	1.4±0.1
	24.1	0.85 mm	6.08	10.51±0.1	1.3±0.1
	33.3	1.00 mm	5.87	11.82±0.1	1.2±0.1
	44.1	1.15 mm	5.09	9.64±0.1	1.2±0.1
[1.00/ δ /100/30]	66.7	0.05 mm	5.08	8.77±0.1	1.3±0.1
	33.3	0.10 mm	5.87	11.82±0.1	1.2±0.1
	22.3	0.15 mm	4.78	7.93±0.1	1.2±0.1
n [1.00/0.10/100/30]	33.3	1	5.87	11.82±0.1	1.2±0.1
	66.7	2	5.35	9.56±0.1	1.7±0.1

Wie bereits in der Theorie eingeführt, wird nun das Modell nach Jönsson und Hogmark [96] genutzt, um die Härte eines Systems von harten Schichten auf weicheren Substraten zu beschreiben. Die bereits genannte Gleichung 3.33:

$$H_C = H_S + \left[2k \frac{t}{d} - \left(k \frac{t}{d} \right)^2 \right] (H_F - H_S) \quad (6.1)$$

wird genutzt und an die gemessenen Profile angefitet. Dabei ist die gemessene Härte H_C eine Funktion der Substrathärte H_S , der Schichtdicke t , der Eindringtiefe d , der Schichthärte H_F und einer Konstanten k . Für den genutzten HV100 Indentor wird k abhängig vom Prüfkörper zwischen 0,07 und 0,14 angenommen. Vergleicht man den Vickersdiamanten des Nanoindentors mit denen in [96], so muss k zu 0,14 gewählt werden. Wie bereits erwähnt, wurde die Schichtdicke mit Hilfe von Querschliffaufnahmen und einem Vergleich mit den Fits bestimmt. Da die Schichten nicht sehr homogen sind, wurden hier Mittelwerte gewählt, also Werte, die mit einem relativ großen Fehler behaftet sind. Das Modell nach Jönsson und Hogmark [96] ist nur gültig, wenn für die Eindringtiefe folgendes gilt: $d > t$ [152], also nur bei Prüftiefen die größer sind als die Schichtdicke. Aus diesem Grund wurden die Fits auch nur an Messwerten gemacht, die dem entsprechen. Ein Beispiel für solch einen Fit ist in Abbildung. 6.3 d) dargestellt. Tabelle 6.2 fasst alle Ergebnisse der hier durchgeführten Untersuchungen zusammen.

Zuerst wird der Einfluss der Scangeschwindigkeit untersucht und es zeigt sich, dass ein Optimum existiert, welches bei ca. 30 mm/s liegt (Abbildung 6.3 a)). Dieses resultiert aus einer ausgewogenen Balance zwischen dem Aufschmelzen, dem Stickstoffeintrag und dem Energieeintrag. Bei zu hohen Geschwindigkeiten ist die Wechselwirkungszeit des Lasers mit einem Flächenelement zu kurz, um effektiv und tief aufzuschmelzen, was letztendlich

zu geringeren Schichtdicken führt. Im Gegensatz dazu treten bei zu langsamen Scans Umschmelzeffekte und leichte konvektive Effekte auf, welche Risse induzieren und die Schichtwie Oberflächenmorphologie lindern. Änderungen des Fokusbereichs bedeuten nichts weiter, als Änderungen der Intensität bzw. Energiedichte. Es kann davon ausgegangen werden, dass bei allen benutzten Größen die Verdampfungsschwelle überschritten wurde und deshalb von ähnlichen Nitrierbedingungen oberhalb der Schmelze auszugehen ist. Dies resultiert aus der sehr hohen Pulsenergie des Lasers, was schließlich dazu führt, dass nur geringe Schwankungen in den Ergebnissen der Härtemessungen vorliegen.

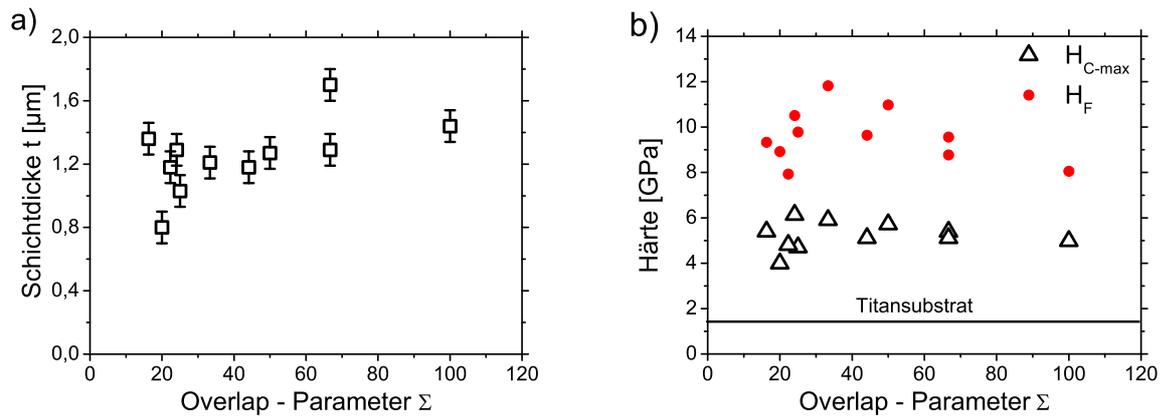


Abbildung 6.4: Abhängigkeit der Schichtdicke (a) und der Schichthärte (b) vom Overlap - Parameter. Die Schichtdicke ist begrenzt auf ca. $2\mu\text{m}$. Die optimale Schichthärte wird bei ca. $\Sigma = 30$ erreicht.

Den Einfluss des lateralen Versatzes δ kann man ähnlich dem der Scangeschwindigkeit betrachten. Die maximale Härte wird für einen lateralen Versatz von $0,1\text{ mm}$ beobachtet. Auch hier gilt wieder das Prinzip von der Balance und einem moderaten Energieeintrag. Abbildung 6.3 d) zeigt die gemessenen Härteprofile zweier Proben, welche mit den gleichen Parametern bearbeitet wurden, jedoch die Anzahl der Scans n verändert wurde. Zudem ist ein Beispielfit nach Hogmark gezeigt. Wie sich zeigt, werden für $n=2$, also eine Wiederholung der Bearbeitung, keine signifikanten Änderungen beobachtet. Das zeigt, dass es unnötig ist, mehrere Scans auf einer Probe durchzuführen, da die Stickstoffaufnahme bereits gesättigt ist. Es wird nur eine Veränderung des Stickstoffprofils in tieferen Bereichen beobachtet, was aus dem erneuten Aufschmelzeintrag und Energieeintrag resultiert. Abbildung 6.4 zeigt die Abhängigkeit der Schichtdicke t und der Schichthärten vom Overlap - Parameter, welche mittels der bekannten Annahmen und Fits bestimmt wurden. Im benutzten Modell ist die Schichthärte H_F immer größer als die gemessene maximale Härte H_{C-max} , welche sich immer in einem Tiefenbereich nahe $d = kt$ befindet. Sie erreicht Werte von bis zu 12 GPa , was in technischer Hinsicht hervorragend ist, jedoch immer noch kleiner als bei alternativen Verfahren wie PVD. Die Dicke der Schichten scheint mit dem genutzten experimentellen Aufbau auf $2\mu\text{m}$ beschränkt zu sein. Hinsichtlich der Parametrisierung zeigt sich, dass bei einem Overlap - Parameter Σ von ca. 30 die bestmöglichen Schichten synthetisiert werden.

6.1.3 Stickstoffprofilierung

Zunächst wurde versucht mittels RBS Informationen über die Schichten zu bekommen. In Abbildung 6.5 sind die Rohspektren dargestellt. Da diese Methode keine gute Auflösung für leichte Elemente wie Stickstoff liefert, sind Aussagen über Schichtdicken und deren Zusammensetzung nur eingeschränkt möglich. Qualitativ zeigt sich aber eine effektive Nitrierung der Proben.

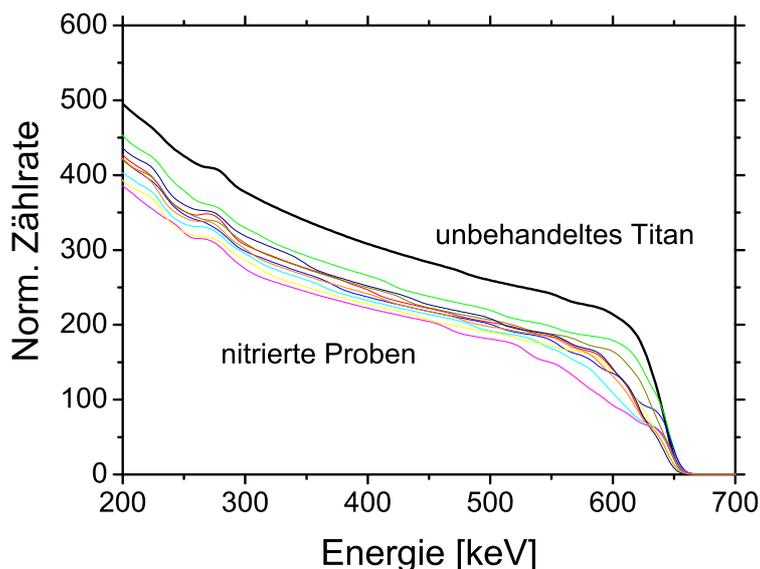


Abbildung 6.5: RBS - Spektren aller mittels Nd:YAG Laser hergestellten TiN - Schichten.

An den fünf gewählten Beispielproben wurden nun mittels RNRA die Stickstoffkonzentrationen in den Schichten bestimmt. Sie sollen zeigen, wie dessen Tiefenprofile mit den Scanparametern korrelieren. Zunächst zeigt die folgende Tabelle 6.3 noch einmal mit welchen Parametern diese Proben hergestellt wurden.

Tabelle 6.3: Scanparameter der fünf Beispielproben. Bei allen wurde mit einer Pulsfrequenz von $f = 100$ Hz, einem Fokus von $D_b = 1$ mm und einer Scangeschwindigkeit von $v_S = 30$ mm/s in reiner Stickstoffumgebung mit 3 bar gearbeitet.

Probe	n	δ [mm]	Σ
1	2	0.10	66.7
2	1	0.10	33.3
3	1	0.05	66.7
4	1	0.20	16.7
5	1	0.15	22.3

Die Messungen in Abbildung 6.6 zeigen diffusionsartige Tiefenprofile, welche aufgrund der begrenzten Informationstiefe auf ca. 500 nm beschränkt sind. Somit erhält man leider nicht den vollständigen Stickstoffverlauf in der Schicht. Was jedoch sofort auffällt ist, dass ca. 50 at.% Stickstoff nahe der Oberfläche vorliegt und somit von stöchiometrischen TiN ausgegangen werden kann. Ein ähnliches Ergebnis wurde in einer Studie von György

et.al [56] beobachtet. Die mathematische Beschreibung dieser Profile wird wie im Abschnitt 5.1.3 durch eine Superposition von zwei Profilen der komplementären Fehlerfunktion (Lösungen der Diffusionsgleichung) gegeben. Diese Lösung, wie in Gleichung (6.2) gezeigt, enthält die bereits bekannten zwei Diffusionslängen, eine langreichweitige (Index l) und eine kurzreichweitige (Index s) Diffusion.

$$c = c_0 + c_1 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{4Dt_l}} \right) \right] + (c_s - c_0) \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{4Dt_s}} \right) \right] \quad (6.2)$$

Von Hauptinteresse ist die langreichweitige Diffusion, da sie die makroskopischen Eigenschaften wie Schichtdicke und Härte bestimmt. Die andere beschreibt hingegen nur Oberflächeneffekte, welche hier nicht weiter diskutiert werden sollen. Aus den Fits werden nun die Diffusionslängen L_l bestimmt. Unter Verwendung der bekannten Relation $L_l = \sqrt{4Dt_l}$ ist es möglich, Informationen über die Diffusionszeiten t_l zu erhalten und somit Aussagen über den Ablauf des Prozesses zu treffen.

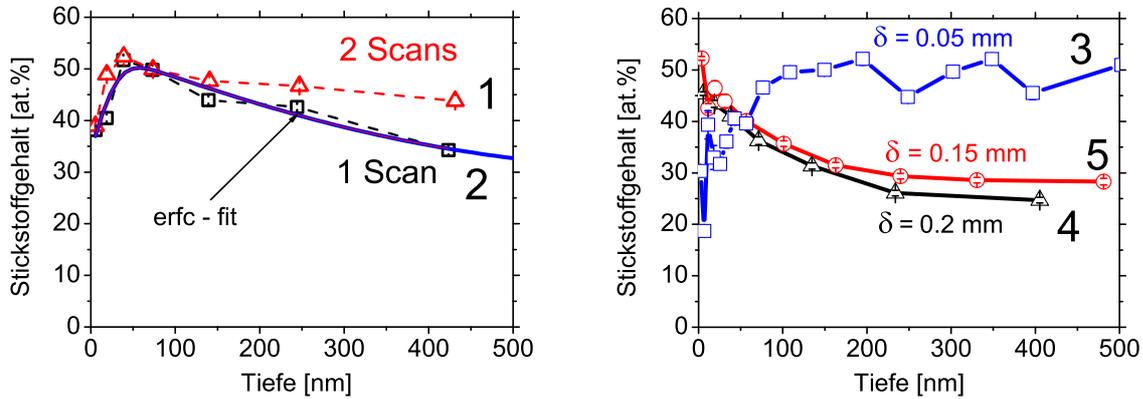


Abbildung 6.6: Stickstofftiefenprofile für ein/zwei Scans n (links) sowie für verschiedene Versätze δ (rechts) bei folgenden Parametern: $D = 1$ mm, $\delta = 0.1$ mm, $v = 30$ mm/s und $f = 100$ Hz. Zusätzlich ist ein Beispiel für einen erfc - Fit dargestellt (dicke Linie).

Wie zuvor wird der Diffusionskoeffizient $D(T)$ benötigt. Dazu wurde wieder ein mittlerer Wert angenommen, der $2 \cdot 10^{-4}$ cm²/s beträgt. Er bezieht sich auf bereits durchgeführte Untersuchungen [130, 153] bei Temperaturen der Schmelze nahe des Siedepunktes. Untersuchungen von Labudovic et.al [54] zum Gasnitrieren von Ti6Al4V ergaben einen ähnlichen Wert von $4,4 \cdot 10^{-4}$ cm²/s.

Tabelle 6.4: Diffusionsdaten der Proben aus den Fits für den langreichweitigen Bereich (Fehler beträgt ca. 10%).

Probe	Σ	Diffusionslänge L_l [μm]	Diffusionszeit t_l [μs]
1	66.7	0.53	3.51
2	33.3	0.50	3.13
3	66.7	0.79	7.80
4	16.7	0.17	0.36
5	22.3	0.19	0.45

Aus den Ergebnissen in Tabelle 6.4 können einige interessante Ergebnisse geholt werden. Für die dünnen Schichten der Proben vier und fünf ist der Diffusionsprozess ungefähr drei mal kürzer als bei den anderen Proben, was mit dem Overlap Σ korreliert. Zusätzlich ist die Diffusionsrate wesentlich geringer. Die Diffusionszeiten sind etwa drei Größenordnungen höher als die der Laserpulsdauer, was auf Aufschmelzzeiten in dieser Größenordnung hinweist. Man sieht auch, dass die Diffusionslänge in etwa der Größenordnung der Schichtdicke entspricht. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die direkte Lasersynthese mit dem gepulsten Nd:YAG Laser einen diffusionsdominierten Prozess darstellt. Des Weiteren wird die Aussage bestätigt, dass keine signifikante Verbesserung der Schichteigenschaften erzielt wird, indem man die Behandlung wiederholt, obwohl der Stickstoffgehalt in den tieferen Bereichen etwas höher ist. Es treten, wie bereits erwähnt, nur Umschmelzen und ein schwacher mischender Effekt auf, der die Oberflächenbeschaffenheit nicht verbessert, was in den Härtemessungen bereits nachgewiesen wurde.

6.1.4 XRD - Untersuchungen

Wie auch bei den FEL - Untersuchungen wurden hier umfangreiche XRD - Messungen durchgeführt. Sie geben einen tiefen Einblick in den Prozess und liefern Daten zu den mikroskopischen wie makroskopischen Eigenschaften der Schichten.

Phasenanalyse und Eigenspannungen Aufgrund der Vielzahl der Proben soll hier nur ein typisches GI - XRD Diffraktogramm dargestellt werden (Abbildung 6.7). Es zeigt, dass ausschließlich kubisches Titanitrid [154] neben dem α - Ti gebildet wurde. Vergleichbare Resultate für Nitrieren mittels Nd:YAG Lasern wurden in [61] erzielt. Für die 3° streifenenden Einfall, die bei den Messungen verwendet wurden, erreicht man eine Informationstiefe von ca. einem Mikrometer.

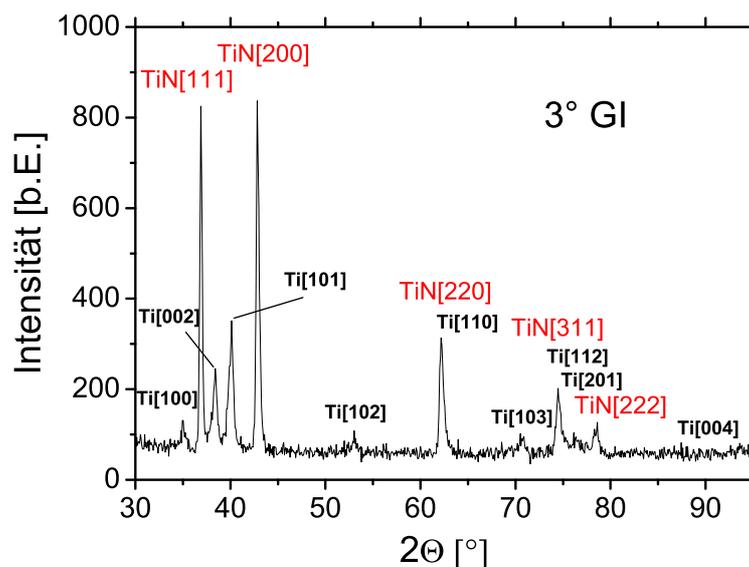


Abbildung 6.7: XRD - Diffraktogramm gemessen mit 3° streifendem Einfall für Probe 1. Die Peakflächen ergeben ein Verhältnis von 70% TiN zu 30% α -Ti.

Vergleicht man die Flächen unter den Reflexen, so kann man mit Hilfe von Vegart's Gesetz die Komposition im Informationstiefenbereich bestimmen. Der TiN - Gehalt der Probe 1 beträgt beispielsweise ungefähr 70% innerhalb eines Mikrometers unterhalb der Oberfläche. Betrachtet man mit bloßem Auge die Proben, so erkennt man bereits eine leichte konvexe Krümmung, was ein Zeichen für Zugspannungen in den Schichten ist. Mit Hilfe des $\sin^2 \Psi$ - Verfahrens, wurde an der typischen Beispielprobe die Eigenspannung und die Gitterkonstante a bestimmt. Dazu wurden die Reflexdaten an die Gleichung 3.28 angefügt. Mit den Daten nach [155] für das E-Modul des $\text{TiN}_{0.67}$ von 280 GPa und dem Poisson-Verhältnis $\nu = 0.25$ [156] lässt sich ein exakter Wert für die Eigenspannungen von $\sigma = 1.1$ GPa bestimmen. Dieser Wert ist nicht sehr groß, was für die makroskopischen Eigenschaften sehr gut ist. Es korreliert auch mit den Oberflächen, die keine Risse oder ähnliches aufweisen. Die Gitterkonstante wird zu $a = 4.224 \text{ \AA}$ bestimmt. Zusätzlich können nun auch Informationen über den Stickstoffgehalt der Schicht, mit Hilfe von Vegart's Gesetz, eingeholt werden [157], welches durch Gleichung 2.3 nach [2] beschrieben wird. Es gilt nun für das unterstöchiometrische TiN_x , dass x ca. 0,67 entspricht. Zum Vergleich ist eine Messung nach Lee et.al. [155] interessant. Er maß einen Wert von 4.2256 \AA für $\text{TiN}_{0.67}$ auf einem MgO-Substrat, was in sehr guter Übereinstimmung mit den hier erzielten Resultaten ist.

Korngrößen und Gitterdeformationen Zur Bestimmung der mikroskopischen Eigenschaften wurden umfangreiche XRD - Untersuchungen durchgeführt. Dazu wurden alle Proben in Bragg-Brentano Geometrie gemessen. Abbildung 6.8 stellt ein typisches Diffraktogramm eines $\Theta - 2\Theta$ Scans einer Nd:YAG Laser nitrierten Probe dar.

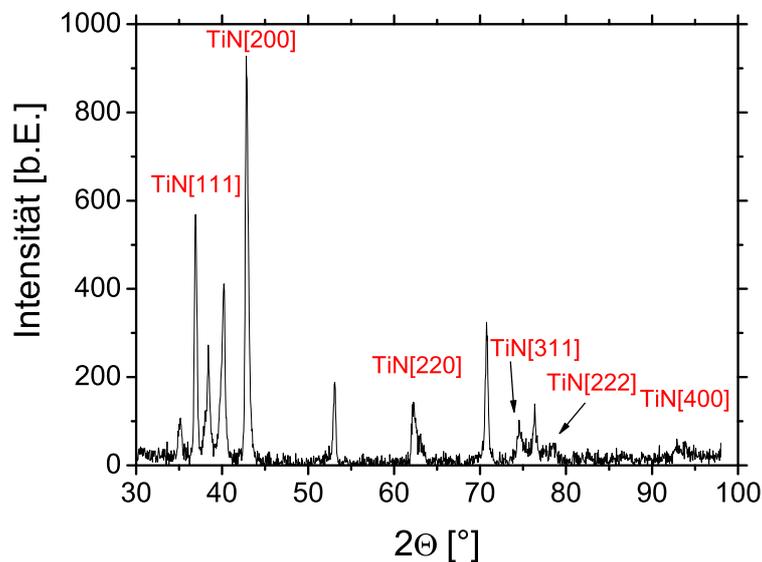


Abbildung 6.8: XRD - Diffraktogramm gemessen in Bragg-Brentano Geometrie der Probe 2.

Mit Hilfe der bereits bekannten Methoden WHP und WA können in Folge alle relevanten Gittereigenschaften bestimmt werden. Des Weiteren wird die Gitterorientierung in Abhängigkeit der Scanparameter betrachtet. Wie zuvor wird der Texturparameter η_t , der das Verhältnis von (111) zu (200) Reflexintensität darstellt ($\eta_t = I(111)/I(200)$), genutzt, um das Orientierungsverhalten zu beschreiben. Zur Erinnerung, es gilt: $\eta_t = 0$ entspricht

einer perfekten (200) Textur, während $\eta_t = 0,72$ einem perfekten Polykristall ohne Texturierung entspricht [138]. Da für die Auswertung der Diffraktogramme die exakten Peakigenschaften benötigt werden, wurden Multipeak - Fits, wie in Abbildung 6.9 dargestellt, durchgeführt. Die Ergebnisse der Analyse sind in Tabelle 6.5 für alle gemessenen (hkl) Reflexe des Titanitrids zusammengefasst.

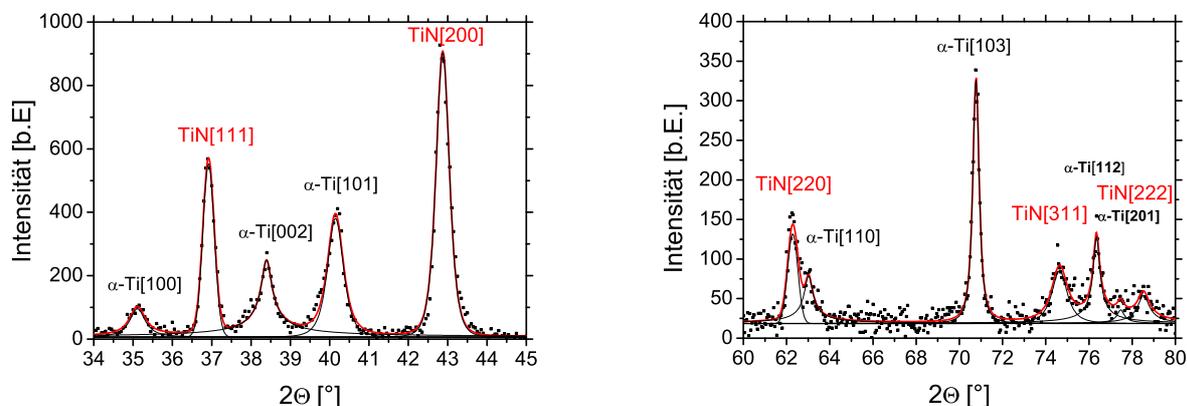


Abbildung 6.9: Details aus Abbildung 6.8 der Bereiche 34-45° (links) und 60-80° (rechts) mit den durchgeführten Pearson VII Multipeak-Fits.

Neben den klassischen Fits, aus denen die Peakposition 2Θ , die Peakbreite B und die Integralbreite β bestimmt wurden, sind Einzelpeakanalysen durchgeführt worden, wie in Abschnitt 3.2.3.3 erklärt. Daraus wird der Gaussanteil der Integralbreite β_G bestimmt, der es ermöglicht, Gitterdeformationen in den einzelnen (hkl) - Gitterebenen nach Gleichung 3.25 zu bestimmen. Später werden diese Untersuchungen sehr interessante Einblicke in die Texturentstehung und die Orientierung liefern.

Tabelle 6.5: Ergebnis der Peak-Fits aus Abbildung 6.9 für alle (hkl) Reflexe des TiN der Probe 2.

Reflex	2Θ [deg.]	B [deg.]	β [deg.]	β_G [deg.]
111	36.893	0.331	0.362	0.054
200	42.824	0.396	0.477	0.038
220	62.164	0.564	0.770	0.064
311	74.495	0.711	1.155	> 0.1

Aufbauend auf den Untersuchungen, wie in Tabelle 6.5 gezeigt, wird in Folge die Korngröße D und die Gitterverzerrung "strain" ε nach den bereits eingeführten Methoden WHP und WA, in jeder einzelnen Probe untersucht und auf eine Korrelation mit den Scanparametern überprüft.

Einfluss der Scangeschwindigkeit Als Erstes soll untersucht werden, wie sich die Geschwindigkeit der Scans auf die Schichteigenschaften auswirkt. Zunächst wird der WHP - Plot der dazugehörigen Proben in Abbildung 6.10 für verschiedene Scan-Geschwindigkeiten dargestellt. Die linearen Regressionsgraden sind ebenfalls eingezeichnet. Die Ergebnisse werden in Tabelle 6.6 zusammengefasst.

Es wird beobachtet, dass η_t mit der Scan-Geschwindigkeit steigt, was bedeutet, dass die Textur bzw. Orientierung von (200) in Richtung (111) wechselt. Die Schichtdicke t sinkt

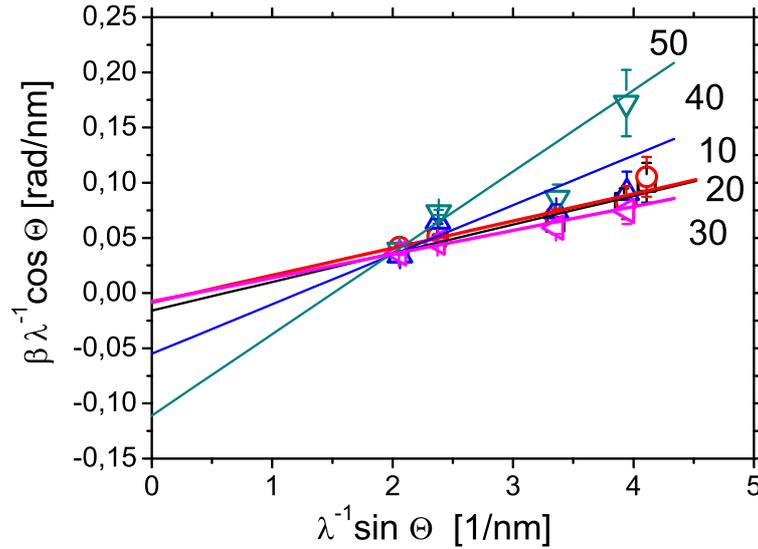


Abbildung 6.10: WHP - Plot verschiedene Scangeschwindigkeiten v_S in mm/s.

bei Zunahme der Scan-Geschwindigkeit, was zu erwarten war. Die Scangeschwindigkeit ist einer der wichtigsten Parameter für den Prozess. Für hohe Scangeschwindigkeiten erhöht sich die Deformation und die Korngröße verringert sich. Der Grund dafür ist die kürzere Interaktionszeit bei hohen Geschwindigkeiten, was dazu führt, dass die Zeit und die Energie zu klein sind um tief aufzuschmelzen.

Tabelle 6.6: Ergebnisse der XRD Analyse: Texturparameter η_t , Overlap Σ , Deformation ε und Korngröße D bestimmt mit WHP und WA - Analyse, sowie Schichtdicke t für die verschiedenen Geschwindigkeiten v_S . Es gilt zudem ($D_b = 1.00$ mm, $\delta = 0.1$ mm, $f = 100$ Hz).

v_S [mm/s]	η_t	Σ	ε_{whp} [%]	D_{whp} [nm]	ε_{wa} [%]	D_{wa} [nm]	t [μ m]
10	0.424	100.0	0.650	62.9	0.221	27.6	1.4
20	0.707	50.0	0.615	118.3	0.181	35.1	1.3
30	0.732	33.3	0.535	126.4	0.201	53.8	1.2
40	0.753	25.0	1.122	18.4	0.219	44.9	1.0
50	0.754	20.0	1.842	9.0	0.323	29.5	0.8

Zusätzlich senkt weniger Energieeintrag die Temperatur, was bisweilen dazu führt, dass keine Verdampfung mehr erreicht wird und es infolgedessen kein Plasma mit aktiviertem Stickstoff gibt. Für eine effiziente Diffusion in die Schmelze ist das essentiell. Im Gegensatz dazu treten bei niedrigen Geschwindigkeiten andere Effekte auf, die die Schichteigenschaften prägen. Ein zu hoher Energieeintrag führt zu Umschmelzeffekten und starker Verdampfung, sodass starke Kräfte auf die Schmelze, respektive Schicht wirken. Dies führt zu mehr Mikrospannungen, Rissen und einer schlechteren Qualität bzw. Homogenität.

Es gibt eine optimale Scangeschwindigkeit von ca. 20 bis 30 mm/s (siehe Abbildung 6.11). Die lokale Energieaufnahme ist dort hoch genug um tief aufzuschmelzen und den Stickstoff zu aktivieren, jedoch führen Konvektion und die Plasmaeffekte keine Qualitätsminderung aus. Außerdem erhöht sich die durchschnittliche Korngröße (WA Analyse) auf ein Maximum von ungefähr 50 nm und die Mikrospannungen ε erreichen ein Minimum von

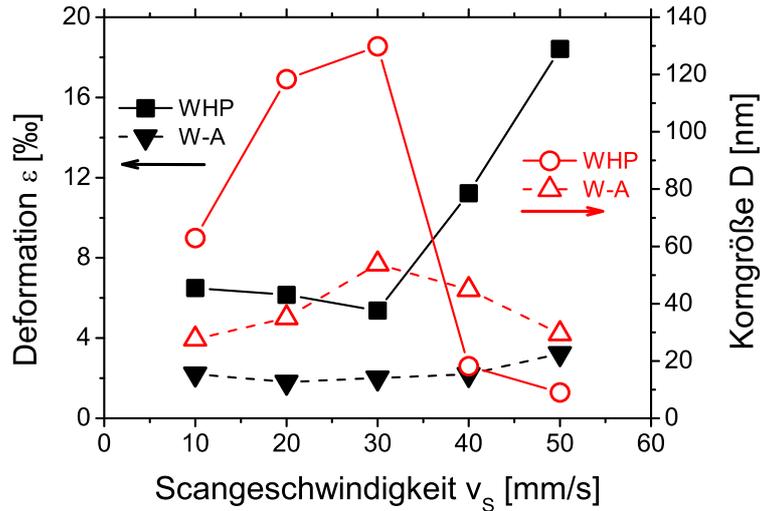


Abbildung 6.11: Gitterdeformationen und Korngrößen als Funktion der Scangeschwindigkeit v_S

ungefähr $2 \cdot 10^{-3}$. Berechnet man daraus die Gitterkonstante a und schließt daraus auf x zurück (Vegart), so ergibt sich ein Wert zwischen 0,72 und 0,88.

Einfluss des Fokusbereichs Der nächste Parameter der untersucht wurde, ist der Fokusbereich D_b . Eine Änderung von D_b bedeutet physikalisch nichts weiter, als die Änderung der Energiedichte bzw. -intensität. Tabelle 6.7 zeigt die Schichteigenschaften, die aufgrund verschiedener Fokusbereichs resultieren. Es treten ähnliche Effekte wie bei den veränderten Scangeschwindigkeiten auf. Durch Variation des Energieeintrags verändern sich die Schichteigenschaften hinsichtlich Mikrospannungen, Korngrößen und Schichtdicke.

Tabelle 6.7: Ergebnisse der XRD Analyse: Texturparameter η_t , Overlap Σ , Deformation ε und Korngröße D bestimmt mit WHP und WA - Analyse, sowie Schichtdicke t für die verschiedenen Fokusbereichs D_b . Es gilt zudem ($v_S = 30$ mm/s, $\delta = 0.1$ mm, $f = 100$ Hz).

D_b [mm]	η_t	Σ	ε_{whp} [%]	D_{whp} [nm]	ε_{wa} [%]	D_{wa} [nm]	t [μ m]
0.7	0.615	16.3	0.690	82.2	0.224	35.3	1.4
0.85	0.695	24.1	0.740	77.1	0.244	40.8	1.3
1	0.732	33.3	0.535	126.4	0.201	53.8	1.2
1.15	0.841	44.1	1.015	36.3	0.248	30.6	1.2

Die optimalen Schichteigenschaften liegen für einen Fokus von ca. 1 mm vor. Man kann auch hier wieder aus den Gittereigenschaften den Stickstoffgehalt bestimmen. Es ergibt sich das x zu 0,84. Der WHP - Plot, der in Abbildung 6.12 dargestellt ist, zeigt eine starke Abhängigkeit der Mikrospannungen und der Korngrößen von D_b . Große Änderungen der Schichteigenschaften treten zwischen einem Fokusbereich von 0,85 und 1 mm auf, wie in Abbildung 6.13 zu sehen. Dort scheint eine Schwelle innerhalb des Prozesses zu liegen. Die Laserintensität erreicht dort einen Wert, wo Verdampfung, Stickstoffaktivierung und Phasenformation einen kritischen Wert erreichen. Es ist schwer zu sagen,

was genau passiert, da detaillierte Informationen fehlen. Man kann jedoch vermuten, dass die Energiedichte zu gering wird (proportional zu $(D_b)^2$) und ein starker Einbruch der Stickstoffaufnahme zu verzeichnen ist.

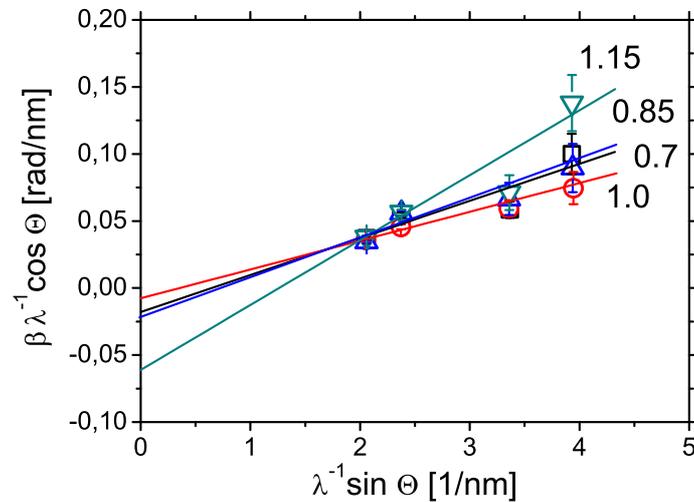


Abbildung 6.12: WHP - Plot für verschiedene Fokusbereiche D_b . Die Scanparameter sind in Tabelle 6.7 entnehmbar.

Zudem beeinflusst der Fokus maßgeblich die Oberflächenbeschaffenheit also die Qualität. Wegen des Rückstoßdruckes und den resultierenden konvektiven Effekten bei zu hohen Energiedichten, sinkt die Oberflächenqualität, indem Schmelztröpfchen und Risse entstehen können. Des Weiteren ist für kleine D_b von einer Erhöhung der Verdampfungszeit pro Puls auszugehen, was letztendlich mit Materialabtrag verbunden ist. Dieser Prozess sollte jedoch minimiert werden, um die Schichtdicke nicht zu verringern.

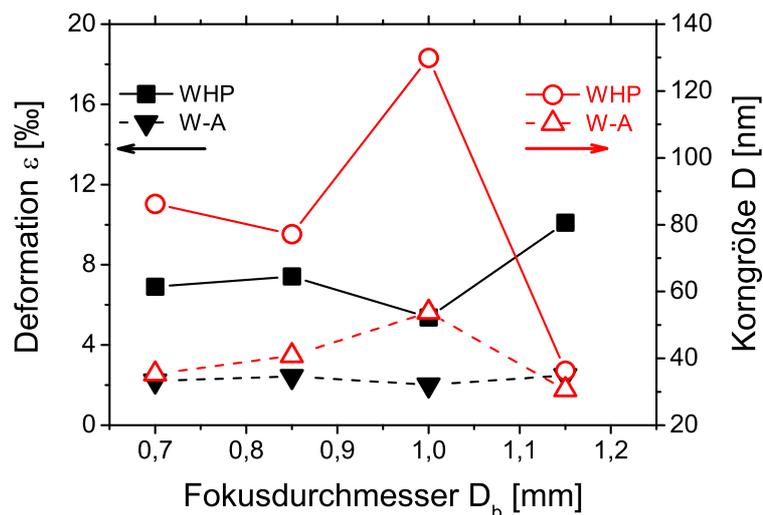


Abbildung 6.13: Mikrospannungen und Korngrößen der verschiedenen Fokusbereiche.

Einfluss des lateralen Versatzes und der Scanwiederholungen Während des Abrastens der Proben beeinflussen natürlich auch die lateralen Versätze δ die Bearbeitungszeit,

den Energieeintrag und letztendlich die Schichteigenschaften. Für kleine Versätze verringert sich die Oberflächenqualität, resultierend aus einem zu starken Energieeintrag und den bekannten Umschmelzeffekten. Dies führt zu Inhomogenitäten und größeren Rauheiten. In Tabelle 6.8 sind die Ergebnisse der Untersuchungen dargestellt und es zeigt sich, dass es nur einen optimalen Wert von δ für die erfolgreiche Synthese gibt. In diesem Fall ist dies 0,1 mm, was in etwa 12% des Fokusbereichs entspricht.

Tabelle 6.8: Ergebnisse der XRD Analyse: Texturparameter η_t , Overlap Σ , Deformation ε und Korngröße D bestimmt mit WHP und WA - Analyse, sowie Schichtdicke t für die verschiedenen lateralen Versätze δ ($v_S = 30$ mm/s, $D_b = 1.00$ mm, $f = 100$ Hz).

δ [mm]	η_t	Σ	ε_{whp} [%]	D_{whp} [nm]	ε_{wa} [%]	D_{wa} [nm]	t [μm]
0.2	0.952	16.7	1.760	9.8	0.523	10.4	0.5
0.15	0.763	22.2	1.145	17.7	0.298	25.2	1.2
0.1	0.732	33.3	0.535	126.4	0.201	53.8	1.2
0.05	0.662	66.7	0.675	56.5	0.224	33.6	1.3

Der Vergleich der erzielten Ergebnisse zeigt, dass bei $\delta = 0.1$ mm ein optimales Verhältnis zwischen dem Um- bzw. Aufschmelzen und der Stickstoffaufnahme bzw. Diffusion existiert. Man kann in diesem Fall davon ausgehen, dass bei diesem lateralen Versatz jedes Oberflächenelement des Titans den Verdampfungspunkt mindestens einmal überschritten hat. Dies führt dazu, dass Schmelzartefakte beseitigt werden und die Oberflächenqualität steigt.

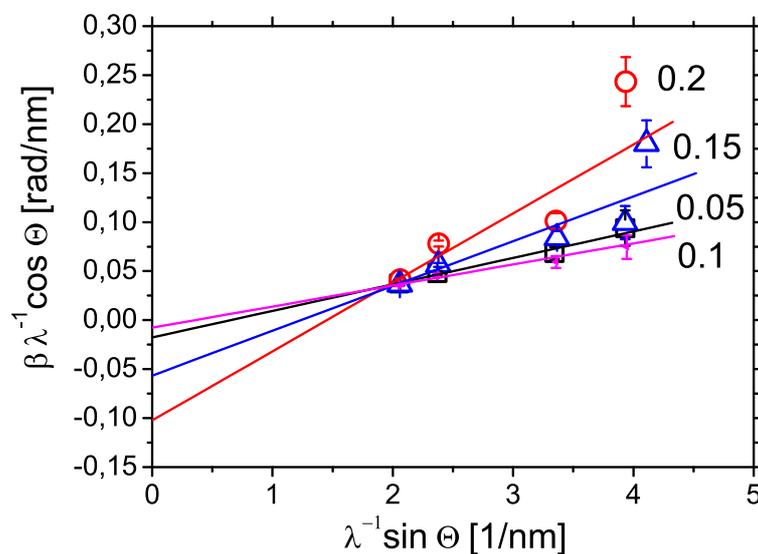


Abbildung 6.14: WHP - Plot für verschiedene laterale Versätze δ . Die Scanparameter sind in Tabelle 6.8 entnehmbar.

Für zu hohe Werte des lateralen Versatzes sinkt die Oberflächenbeschaffenheit sehr schnell. Aufgrund des relativ großen Abstandes zwischen den einzelnen Laserspuren, ist nicht jedes Oberflächenelement des Titans gleichermaßen modifiziert worden. Die Schmelzeffekte verstärken sich gegenseitig. Infolgedessen ist die resultierende Stickstoffverteilung auf der

Oberfläche nicht homogen und es bilden sich Rippen. Wie in den Abbildungen 6.14 und 6.15 zu sehen, ist dieser Einfluss von δ ziemlich stark.

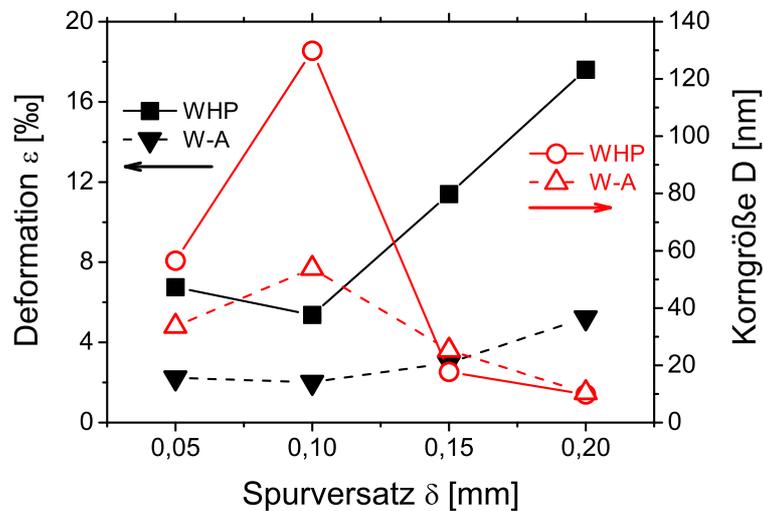


Abbildung 6.15: Mikrospannungen und Korngrößen für verschiedene laterale Versätze.

Bezüglich des Verfahrens ist es sehr wichtig, das richtige Verhältnis zwischen dem Fokussdurchmesser und dem lateralen Versatz zu wählen. Um genauere Information darüber zu bekommen, ist es notwendig δ in kleineren Schritten zu variieren, was jedoch nicht durchgeführt werden konnte. Zuletzt wurde untersucht, wie sich die Wiederholung von Scans auswirkt. In Tabelle 6.9 werden die Änderungen der Schichteigenschaften dargestellt, die sich ergeben, wenn man den Scan einmal wiederholt.

Tabelle 6.9: Ergebnisse der XRD Analyse: Texturparameter η_t , Overlap Σ , Deformation ϵ und Korngröße D bestimmt mit WHP und WA - Analyse, sowie Schichtdicke t für verschiedene Anzahlen von Scans n ($v_S = 30$ mm/s, $D_b = 1.00$ mm, $\delta = 0.1$ mm, $f = 100$ Hz).

Scans n	η_t	Σ	ϵ_{whp} [%]	D_{whp} [nm]	ϵ_{wa} [%]	D_{wa} [nm]	t [μ m]
1	0.732	33.3	0.538	126.4	0.201	53.8	1.2
2	0.755	66.7	0.478	227.0	0.185	55.1	1.7

Es zeigen sich keine außerordentlich großen Änderungen der Schichtqualität, was man auch in Abbildung 6.16 erkennt. Nur die Korngröße erhöht sich etwas. Der Grund dafür ist, dass bei einem zweiten Scan Titanitrid bestrahlt wird und nicht Titan wie vorher. Ein Vergleich der physikalischen Eigenschaften wie Schmelz- und Verdampfungspunkt erklärt, warum nichts geschieht. Das TiN als Hochtemperaturwerkstoff reagiert quasi nicht mehr. Außerdem ist die Löslichkeit des Stickstoffes in den Phasen begrenzt, sodass einfach keine N - Atome mehr aufgenommen werden können. Zusätzlich dazu ist der Diffusionskoeffizient des Stickstoffes im Titanitrid viel niedriger als im reinen Titan.

Folglich verbessern Scanwiederholungen die Qualität der Schichten nicht signifikant und erhöhen nur die Bearbeitungszeit.

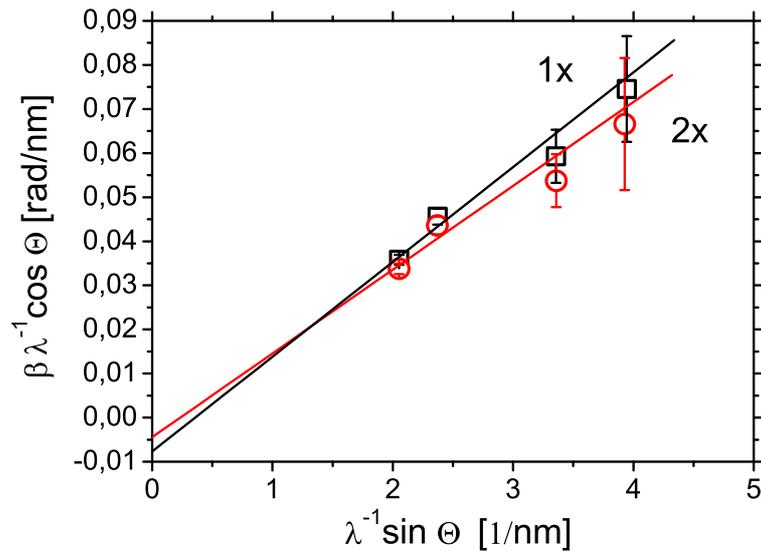


Abbildung 6.16: WHP - Plot für verschiedene Anzahlen von Scans n . Die Scanparameter sind in Tabelle 6.9 entnehmbar.

Korrelationen Fasst man die hier durchgeführten Untersuchungen zusammen, so lassen sich einige interessante Beobachtungen machen. Die Abbildungen 6.17 und 6.18 zeigen, wie die Mikrospannungen und die Korngrößen korrelieren. Es scheint ein unteres Limit für die mittleren Gitterdeformationen von ca. 0,1% und für die maximalen Gitterdeformationen von ca. 0,5% zu geben. Zudem scheint die Korngröße auf Werte von 250 nm (WHP) und 60 nm (WA) beschränkt zu sein.

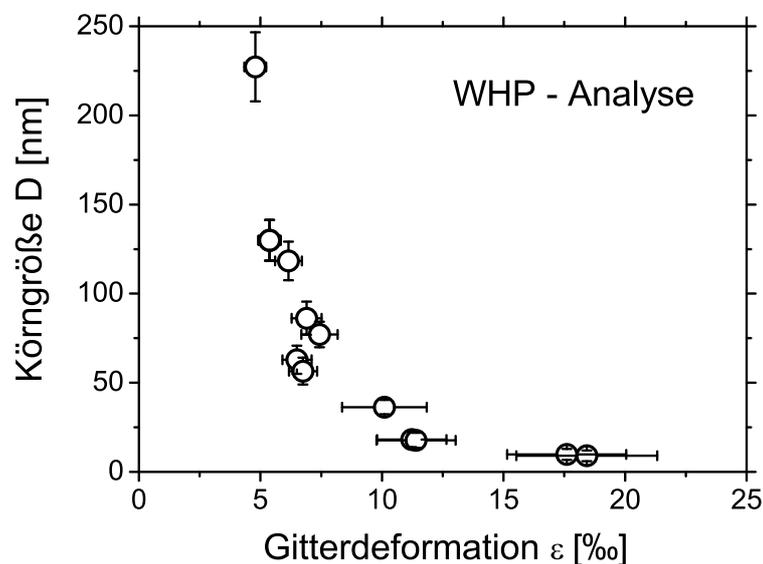


Abbildung 6.17: Korrelation der Korngrößen und der maximalen Gitterdeformationen (WHP - Analyse).

Die begrenzenden physikalischen Faktoren sind zum Einen die inhomogene Energieverteilung bzw. Inkorporation in die Schicht sowie der variierende Stickstoffgehalt in den einzelnen Tiefenbereichen. Es kann davon ausgegangen werden, dass nur in Bereichen der

Größenordnung 50 nm ähnliche Synthesebedingungen herrschen. Dies scheint eine Prozessgrenze für das untersuchte Verfahren mittels gepulster Nd:YAG Laser darzustellen.

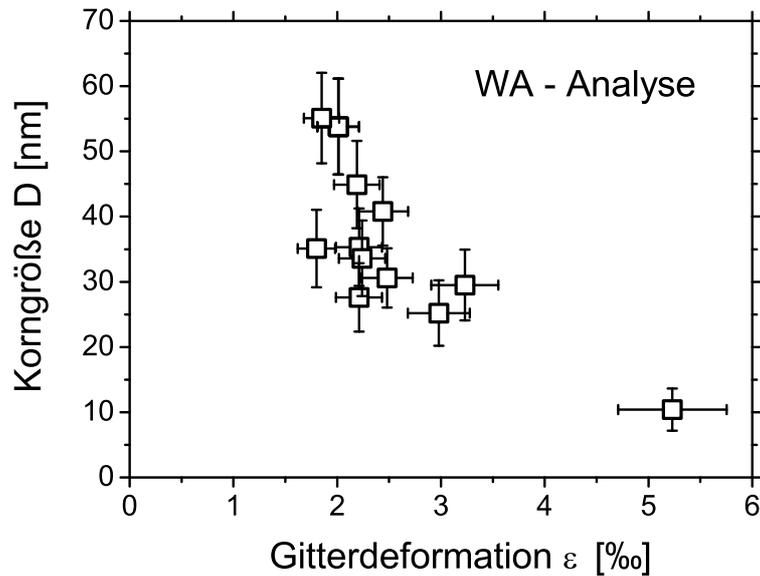


Abbildung 6.18: Korrelation der Korngröße und der mittleren Gitterdeformation (WA- Analyse).

Es stellt sich abschließend die Frage, warum die Ergebnisse von WHP und WA - Analyse so stark variieren. Dies liegt an den völlig unterschiedlichen Modellansätzen der XRD - Analyseverfahren. Die WHP - Analyse liefert nur Ergebnisse zur Morphologie parallel zur Oberfläche und zudem nur die Maximalwerte. Ähnliche Abweichungen wie hier wurden auch von anderen Autoren beobachtet. In der Arbeit von Savaloni et.al [87] zeigt sich dieses Verhalten auch. Dort wurden die genauesten Werte mittels WA - Analyse bestimmt.

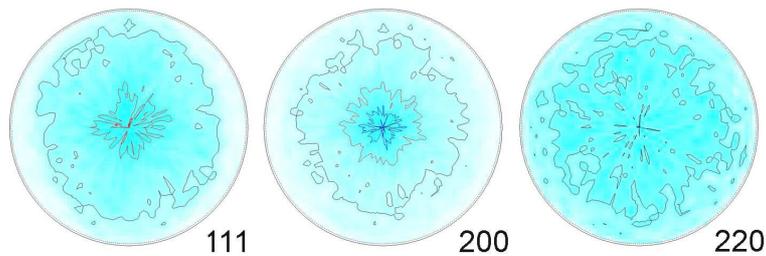


Abbildung 6.19: Polfiguren der drei wichtigsten Orientierungen im kubischen Gitter der Beispielprobe 3.

Zum Abschluss der XRD - Analyse wurde an Probe 3 eine Polfigur gemessen. Diese Probe wurde mit einem sehr hohen Energieeintrag ($\delta = 0.05$ mm) hergestellt und sollte daher, ähnlich wie die FEL - Proben, eine (200) - Texturierung aufweisen. Die Polfigur in Abbildung 6.19 zeigt jedoch ein sehr schwaches Ausrichten des Gitters in diese Richtung. Der Texturparameter η_t von 0,675 bestätigt dieses Ergebnis. Jetzt stellt sich natürlich die Frage, wie es sich mit den anderen Proben verhält und ob irgendeine Korrelation vorliegt bzw. ob eine Prozesskontrolle möglich ist. Da dies kein Nd:YAG Laser - Synthese - spezifisches Problem darstellt, wird im folgenden Kapitel eine übergreifende Untersuchung stattfinden. Dort wird schließlich auch die Single - Peak Analyse Anwendung finden.

6.2 Prozesserklärung durch den Vergleich mit Simulationen

Wie bei den FEL - Untersuchungen auch, soll hier der Prozess von der theoretischen Seite näher betrachtet werden und Prozessgrößen, die experimentell schwer zugänglich sind, mittels Simulationen bestimmt werden. Die Wichtigsten sind natürlich wieder die Oberflächentemperatur, sowie die Schmelz - und Diffusionstiefe. Schmelzkonvektion muss hier nicht näher betrachtet oder gar berechnet werden, da die Größenordnung der Zeit von einigen zehn Nanosekunden viel zu gering ist. Interessant stellt sich zudem dar, wie sich der Druckverlauf aufgrund der Ablation an der Oberfläche auswirkt.

6.2.1 Schmelz- und Verdampfungsverhalten

Für das bessere Prozessverständnis hinsichtlich Schmelztiefen und Phasenformation, ist es wichtig, die Temperaturverteilung im Substrat während der Bestrahlung mit den ns - Pulsen zu kennen. Daraus lassen sich Rückschlüsse auf die Schichteigenschaften ziehen und es können Vergleiche mit dem Experiment vollzogen werden. Die Modellierung erfolgte mit Hilfe der Wärmeleitungsgleichung (4.1), jedoch unter Vernachlässigung von konvektiven Effekten und externen Energieverlusten, aber mit Einbeziehung der Verdampfungsprozesse durch einen Verlustterm auf dem Rand ($\rho L_{ev} v_{ev} = \kappa \nabla T$) [158]. v_{ev} ist die Abtragsgeschwindigkeit und wird nach Gleichung 5.9 berechnet. Somit ergibt sich die folgende Gleichung:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\kappa \nabla T) + \alpha e^{-\alpha z} (1 - R_{\lambda=532nm}) I_{Nd:YAG}(\vec{r}, t) \quad (6.3)$$

$$I_{Nd:YAG}(\vec{r}, t) = I_{0-Nd:YAG} \exp\left[\frac{-(x^2)}{2\sigma_{D_b}^2}\right] \cdot \exp\left[\frac{-(t-t_0)^2}{2\sigma_t^2}\right] \quad \text{mit:}$$

$$\text{spatial: } \sigma_{D_b} = \frac{D_b}{2.35} \quad \text{temporal: } \sigma_t = \frac{\tau_{Puls}}{2.35} = 2.55 \text{ ns}$$

Der Nd:YAG Laser kann als eine gaussförmige Strahlquelle mit dementsprechenden (D_b) und einer Intensität $I_{0-Nd:YAG}$ angenommen werden, der zeitlich ebenfalls mittels Gausverteilung beschrieben wird (FWHM ca. 6 ns). In den Berechnungen sind zudem wieder die Phasenübergänge vom Titan enthalten. Dies wird durch die bereits eingeführte Methode, der Erhöhung der spezifischen Wärmekapazität c_p und den jeweiligen Temperaturen erreicht (Abschnitt 2.2.3). Alle Materialkenngrößen wurden bereits eingeführt. Die Reflektivität $R_{\lambda=532nm}$ des Titans bei der genutzten Wellenlänge beträgt ca. 50%. In der folgenden Abbildung 6.20 sind die verschiedenen Ergebnisse der Berechnungen dargestellt. Während der ersten Nanosekunden wird das Titan sehr schnell überhitzt. Es werden sofort Ablationsbedingungen erreicht und die Oberflächentemperatur steigt über 5000 K. Dies führt zu einem starken Plasma und letztendlich zur Effizienzsteigerung der Synthese durch die Stickstoffaktivierung. Die Aufschmelzzeit des Titans beträgt einige zehn Nanosekunden.

Während dieser Zeit wird der meiste Stickstoff vom Titan absorbiert und transportiert. Die Schmelztiefe für einen solchen 6 ns - Laserpuls liegt bei ca. 500 nm und ist etwas

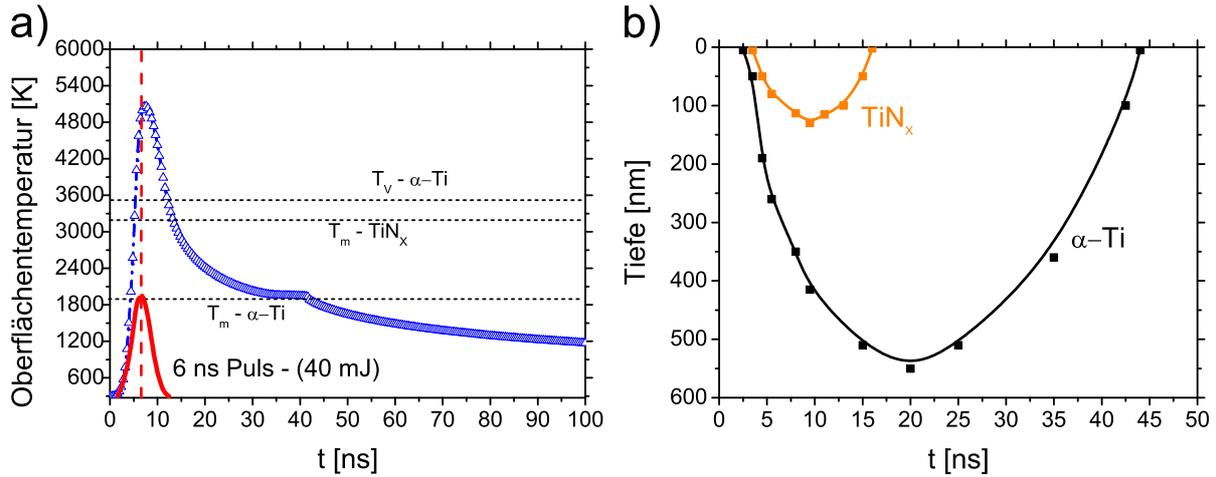


Abbildung 6.20: Oberflächentemperatur a) und Schmelztiefe b) während der Bestrahlung eines 6 ns Laserpulses.

geringer als die in den Experimenten gemessenen Schichtdicken. Da durch den Überlapp aber mehrmals aufgeschmolzen wird, kann von einer effektiven Schmelztiefe von einem Mikrometer ausgegangen werden. Für TiN fällt dieser Wert geringer aus. Er beträgt etwas über 100 nm, ist jedoch für die Synthese an sich eher uninteressant.

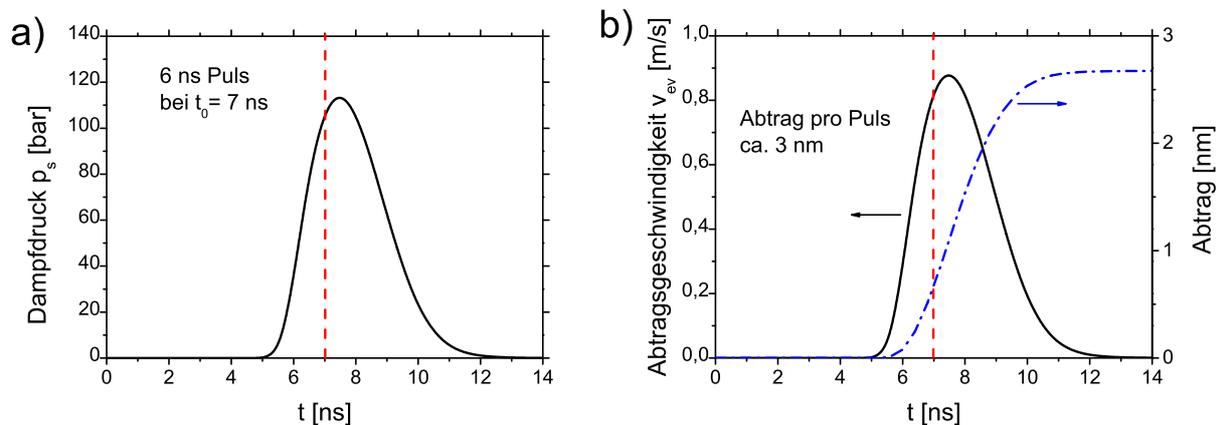


Abbildung 6.21: Sättigungsdampfdruck a) und Materialabtrag bzw. dessen Geschwindigkeit v_{ev} b) während der Bestrahlung eines 6 ns Laserpulses.

Wie in Abbildung 6.21 a) dargestellt, wird das Titan stark durch einen Druck belastet. Aufgrund der hohen Temperaturen wird ein hoher Sättigungsdampfdruck von über 100 bar oberhalb der Oberfläche erzeugt. Der resultierende Rückstoß ist enorm und induziert eine Schockwelle im Substrat. Zudem wird das geschmolzene Titan durch den sogenannten "Piston - Effekt" beeinflusst. Dieses Herausdrücken führt zur Verminderung der Oberflächenqualität. Die Berechnungen zeigen weiterhin (Abbildung 6.21 b)), dass der Materialabtrag mit einer Geschwindigkeit von ca. 1 m/s abläuft. Pro Puls werden etwa drei Nanometer abgetragen, was vernachlässigbar klingt. Betrachtet man jedoch das Syntheseverfahren und geht von den Überlappungen aus, die durch Σ beschrieben werden, so kann sich dieser schnell auf einige hundert Nanometer summieren.

6.2.2 Stickstofftransport

Es ist klar, dass aufgrund der Größenordnung der Zeit, die Schichtenstehung rein diffusionsdominiert ist. Aus diesem Grund wurden die Diffusionstiefen mittels zweiten Fick'schen Gesetz (5.6) berechnet. Sie erlauben einen Einblick in den Transportmechanismus der N - Atome und zeigen, wie die Schichten entstehen. Die folgende Abbildung 6.22 zeigt die berechneten Diffusionstiefen.

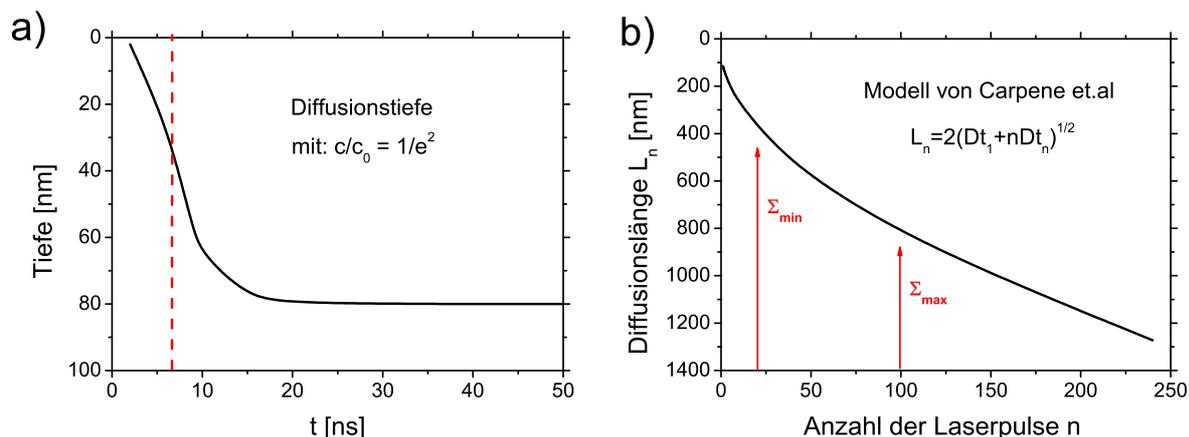


Abbildung 6.22: Diffusionstiefe (absinken der Konzentration auf $\frac{1}{e^2}$) für die Bestrahlung mit einem Nd:YAG Laserpuls a) sowie die Diffusionslänge L_n für die Bestrahlung mit n Pulsen b) nach dem Modell von [15]. D und t entsprechen den jeweiligen Diffusionskoeffizienten- und -zeiten. $\Sigma_{min/max}$ beschreibt die in den Experimenten auftretenden Overlap - Parameter.

Als Diffusionskoeffizient $D(T)$ wurde wieder die von Wood et.al [27] bestimmte Relation (Abschnitt 5.4.1) genutzt. Die Diffusionstiefen werden wieder definiert als Konzentrationswerte, die auf einen Betrag von $\frac{1}{e^2}$ gegenüber dem Maximum abfallen. Für einen Puls (Abbildung 6.22 a)) zeigt sich, dass nur eine Tiefe von ca. 100 nm erreicht wird. Das ist natürlich viel geringer als die beobachteten Schichtdicken. Da durch den Überlapp der Laserspuren jedes Flächenelement mehrmals bestrahlt wird, sind die realen Diffusionstiefen viel größer. Um dieses quantitativ zu beschreiben, ist es nötig ein Modell zu nutzen, was dies adäquat beschreibt. In den Arbeiten von Carpene et.al [15, 159] wird ein Modell eingeführt, welches die Diffusionslänge L_n für Multipulsbestrahlungen von Eisen berechnet:

$$L_n = \sqrt{4(Dt_1 + Dt_n)} \quad (6.4)$$

Dabei entspricht D dem Diffusionskoeffizienten, n - der Pulszahl und t den Diffusionszeiten. D wurde vereinfachend zur Berechnung konstant zu $2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$, entsprechend den RNRA - Untersuchungen, angenommen. Der Wert Dt_1 , der das Diffusionsverhalten während des ersten Pulses beschreibt, kann aus den Simulationen und deren Ergebnis (Abbildung 6.22 a)) übernommen werden (ca. $1.6 \cdot 10^{-15}$). t_n entspricht den Diffusionszeiten während der Multipulsbestrahlung. Sie entspricht in etwa der Aufschmelzzeit [15] des Titans von 35 ns und wurde aus den Simulationen entnommen. Abbildung 6.22 b) zeigt sehr gut, welchen Einfluss die Bestrahlung mit mehreren Pulsen für die Schichtdicken hat. Die berechneten Tiefen entsprechen ungefähr den gemessenen Schichtdicken.

Rechnet man mit den genutzten Scanparametern und dem Overlap - Parameter Σ auf die Pulszahl n zurück, so ergeben sich Werte zwischen 20 und 100. Die entsprechenden Σ sind in Abbildung 6.22 dargestellt.

7 Schlussfolgerungen für den Gesamtprozess

Aus den erzielten Ergebnissen der direkten Lasersynthese lassen sich interessante Schlussfolgerungen ziehen. Sie erlauben eine Parametrisierung der Bearbeitung sowie die Erstellung eines Prozessfensters. Durch gezielte Wahl der bekannten Prozessparameter, insbesondere den geometrischen, lassen sich maßgeschneiderte Schichteigenschaften erzielen. Als erstes ist natürlich die Schichtdicke zu nennen und die anderen makroskopischen Eigenschaften wie Härte und Rauheit, aber auch auf mikroskopischer Skala können die Eigenschaften des Gitters kontrolliert werden. Es wird deutlich, dass unter verschiedenen Synthesebedingungen (Wechselwirkungszeiten etc.) verschiedene Vor- und Nachteile auftreten. Die beiden genutzten Laser FEL und Nd:YAG erlauben sehr gut eine Gegenüberstellung hinsichtlich einer Prozessoptimierung. Das genutzte Modellsystem erlaubt zudem, die elementaren physikalischen Prozesse bei der direkten Lasersynthese zu erkennen und vom Material unabhängig einige Bedingungen für die erfolgreiche Schichtherstellung aufzustellen.

7.1 Parametrisierung der Lasersynthese

7.1.1 Overlap - Parameter

Überlappende Laserspuren wurden beim Nitrieren bereits in [160] untersucht, allerdings nicht quantifiziert. Wie die Experimente gezeigt haben, bietet es sich an, die verschiedenen geometrischen Scanparameter zusammenzufassen. Dazu wurde der Overlap - Parameter Σ definiert, da er die verschiedenen Parameter des Nitrierens zusammenfasst und vereinfacht. Dazu wurde bereits Gleichung 5.3 definiert:

$$\Sigma = n \frac{D_b^2 \cdot f_{Puls}}{v_S \cdot \delta} \quad (7.1)$$

Dieser Parameter ist dimensionslos und beschreibt wie oft jedes Flächenelement vom Laser bestrahlt wurde. Ein Nachteil von Σ ist, dass er rein geometrisch ist, also weder Informationen über zeitliche Abhängigkeiten noch über die Energieeinkopplung enthält. Wenn bei einem Experiment jedoch die gleichen Strahlparameter genutzt werden, lassen sich sehr gute Korrelationen feststellen. Multipliziert man Σ mit den jeweiligen Pulsenergien, so erhält man eine Größe, die beschreibt, wie viel Energie pro Flächenelement eingebracht wurde. Zur Bestimmung dieser Größe für die FEL - Bearbeitung, sind in der folgende Tabelle noch einmal alle relevanten Scanparameter aufgelistet.

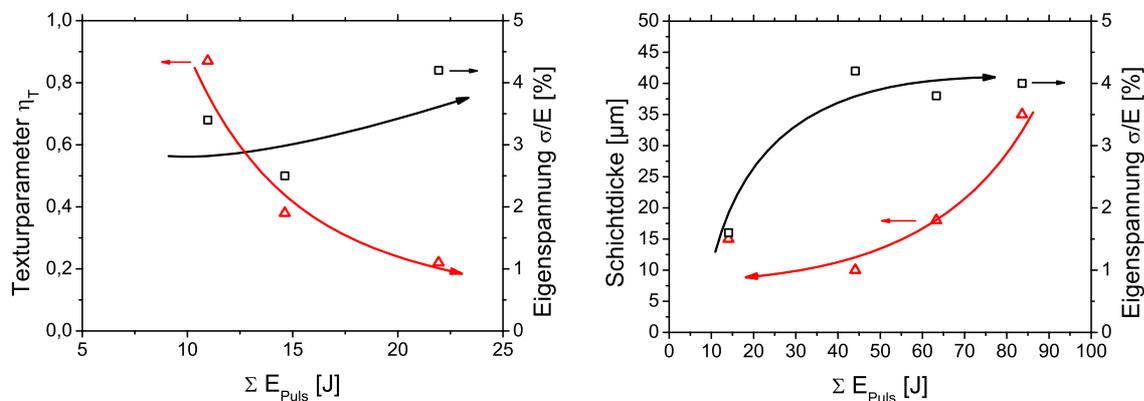
Tabelle 7.1: Überblick über die verschiedenen Scanparameter zur Parametrisierung der direkten Lasersynthese mittels FEL.

Experiment	Probe	Overlap Σ	Pulsenergie E_{Puls} [J]	$E_{Puls} \cdot \Sigma$ [J]
FEL - gepulst	1	232	0,19	44,1
	2	116	0,56	63,3
	3	116	0,74	83,6
	4	19	0,74	14,1
FEL - cw	1	175500	$125 \cdot 10^{-6}$	22
	2	117000	$125 \cdot 10^{-6}$	15
	3	87750	$125 \cdot 10^{-6}$	11

Im Folgenden wird gezeigt, welche Korrelationen für die physikalischen Eigenschaften auftreten. Für den Fall der Nd:YAG Experimente reicht zur Parametrisierung nur der Overlap - Parameter, da Zeit - und Pulseigenschaften als konstant zu betrachten sind.

7.1.2 Makroskopische Eigenschaften

Über Korrelationen beim Nitrieren mittels Nd:YAG - Laser wurde bereits in Abschnitt 6.1.2 eingegangen. Es wurde gezeigt, wie Schichtdicke und Härte durch geeignete Wahl der Parameter zu erreichen sind. In Abbildung 7.1 wird gezeigt, dass auch beim Nitrieren mittels FEL diese Prozesskontrolle möglich ist.

**Abbildung 7.1:** Korrelation von Texturparameter und Eigenspannungen beim FEL - cw - Nitrieren (links), sowie von Schichtdicke und Eigenspannungen beim gepulsten FEL - Nitrieren (rechts).

Es zeigt sich, dass funktionale Abhängigkeiten von den Scanparametern auftreten, jedoch treten dabei große Schwankungen auf. Diese beruhen auf der Vielzahl von Wechselwirkungen, die während der Bearbeitung ablaufen und meist nicht linear gekoppelt sind. Für beide Experimente wird ein Anstieg der Eigenspannungen beobachtet, wenn der Energieeintrag steigt. Es ist klar, dass bei steigenden thermischen Belastungen diese im Material induziert werden. Dass die Schichtdicken sich erhöhen, wenn eine intensivere Oberflächenbehandlung erfolgt, resultiert natürlich aus den steigenden Schmelztiefen sowie dem effizienteren Stickstofftransport. Für das cw - Nitrieren wird gezeigt, wie sich der

Texturparameter η_t entwickelt. Man erkennt sofort die Veränderung der Gittereigenschaften, was sowohl makroskopische, aber auch die mikroskopischen Eigenschaften beeinflusst.

7.1.3 Mikroskopische Eigenschaften

Da Korrelationen der makroskopischen Eigenschaften mit dem Overlap - Parameter Σ beobachtet wurden, kann natürlich davon ausgegangen werden, dass dies im Mikroskopischen ebenfalls vorliegt. Die beiden wichtigsten Eigenschaften in dieser Hinsicht sind die Korngröße D und die Mikrospannungen ε_{strain} , die auf Verzerrungen im Atomgitter basieren.

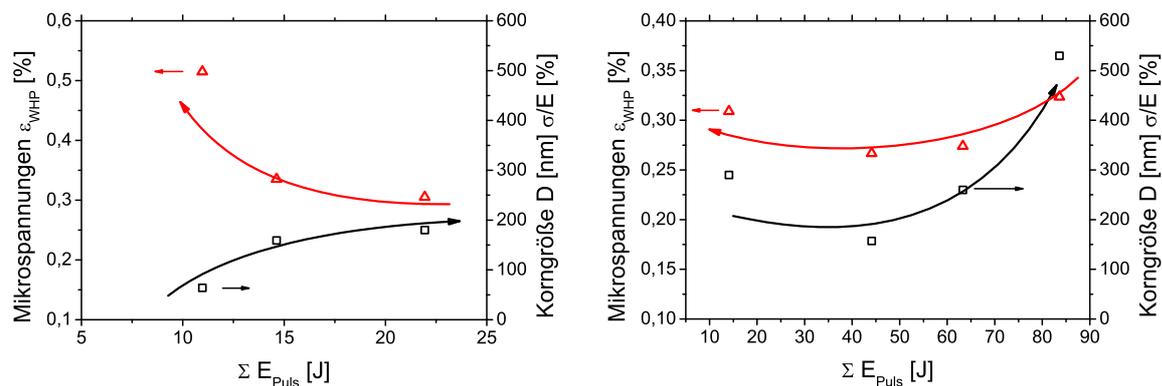


Abbildung 7.2: Korrelation von Korngröße D und den Mikrospannungen ε_{strain} (aus WHP - Analyse) beim FEL - cw - Nitrieren (links) und dem gepulsten FEL - Nitrieren (rechts).

Betrachtet man zunächst die Korngröße, so ist das vermutete Verhalten zu erkennen, nämlich der Anstieg von D hin zu größeren Energieeinträgen. Aufgrund längeren und intensiveren Aufschmelzens steigt die Wachstumszeit der Kristallite. Zudem liegt in diesem Fall mehr Stickstoff vor, sodass auch hier Unterstützung auftritt. Im Gegensatz dazu wird bei den Mikrospannungen ein anderes Verhalten beobachtet. Ein Blick auf beide Graphen in Abbildung 7.2 zeigt ein widersprüchliches Verhalten. Eine genauere Betrachtung jedoch liefert eine Erklärung. Es scheint ein Optimum für den Energieeintrag zu existieren, welches bei ca. $E_{Puls} \cdot \Sigma = 40$ liegt. Für größere Werte ist zu vermuten, dass durch die hohe Energie starke thermische Spannungen induziert werden, was bei den makroskopischen Untersuchungen bereits festgestellt wurde. Außerdem treten in diesem Bereich Umschmelz- und Konvektionseffekte auf, die nicht zu vernachlässigen sind. Im Fall niedrigerer Energieeinträge ist davon auszugehen, dass aufgrund des Umwandlungsprozesses im Material und dem erst beginnenden TiN - Wachstum Mikrospannungen vorliegen. In der Nähe des Optimums scheint dieser Vorgang abgeschlossen.

Für die Nd:YAG - Experimente lassen sich ebenfalls sehr gute Korrelationen nachweisen. Hier genügt der Overlap - Parameter, da alle anderen Scanparameter unverändert bleiben. Abbildung 7.3 zeigt, dass es einen optimalen Wert für die Korngröße D bei ungefähr $\Sigma = 30$ gibt, dort wo auch das Maximum bei den Härtemessungen erreicht wurde. Das wieder ein Maximum vorliegt, kann dadurch beschrieben werden, dass links und rechts auf der Parameterskala wieder unterschiedliche Prozesse auftreten.

Bei zu geringem Σ liegen zu kurze Wechselwirkungszeiten zwischen dem Laserstrahl und dem Titan vor, wodurch das Schichtwachstum erheblich beeinträchtigt wird. Keine der

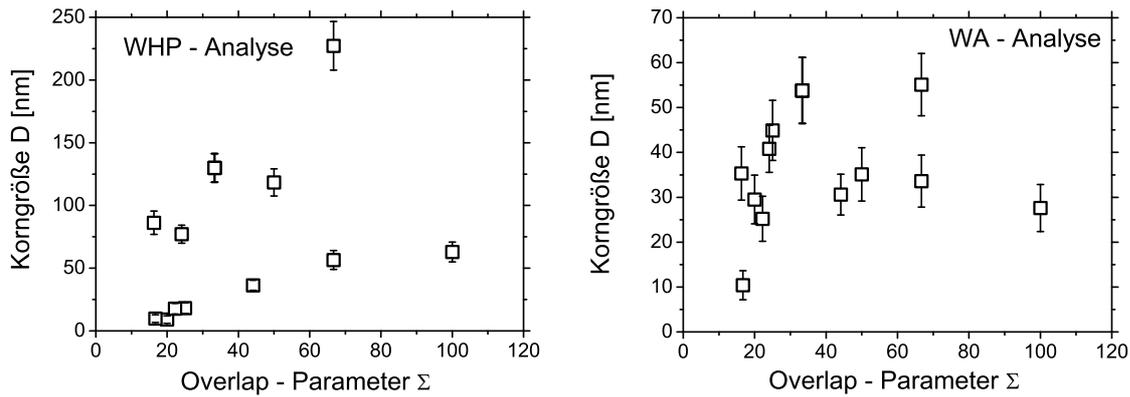


Abbildung 7.3: Abhängigkeit der Korngröße D von Σ , gemessen mit WHP - Analyse (links) und WA - Analyse (rechts), für das Nitrieren mittels Nd:YAG Laser.

wichtigen Effekte wie Plasmabildung und das tiefe Aufschmelzen treten auf. Kurz gesagt werden die Synthesebedingungen nicht erfüllt und die Qualität dieser Schichten ist sehr schlecht. Auf der anderen Seite: für zu hohe Energieeinträge, d.h. große Σ , verringert sich die Qualität auch. Dies wird dem Umschmelzen und den Konvektionseffekten zugeschrieben. Abbildung 7.4 zeigt ein Minimum der Mikrospannungen für ähnliche Overlap - Parameter wie eben. Für kleine Σ bis zu einem Wert von 30, verringern sich die Mikrospannungen schnell auf einen Wert von ca. $2 \cdot 10^{-3}$. Der Grund dafür ist in der Gitterorientierung zu suchen. Im Bereich kleiner Σ sind Gitterdeformationen in der (100) Richtung dominierend (nächster Abschnitt).

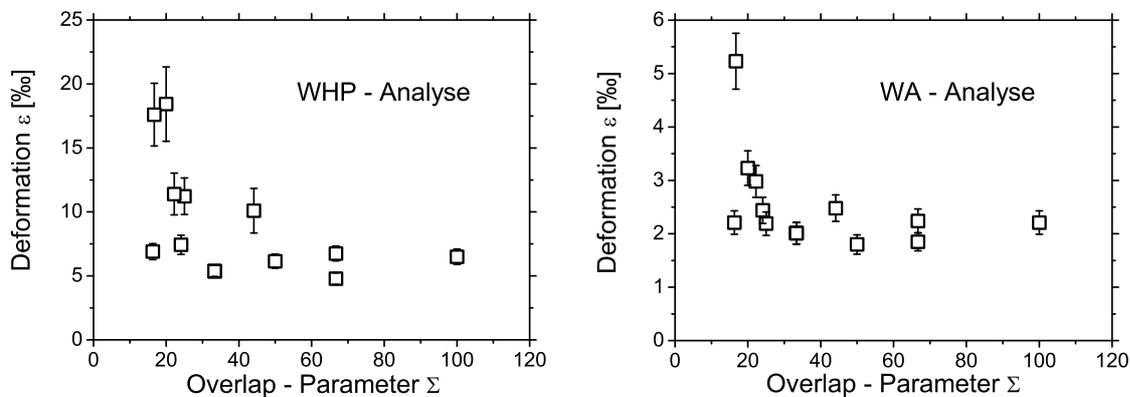


Abbildung 7.4: Abhängigkeit der Mikrospannungen ε_{strain} von Σ , gemessen mit WHP - Analyse (links) und WA - Analyse (rechts), für das Nitrieren mittels Nd:YAG Laser.

Nach der Erhöhung des Overlaps auf Werte über 30 wachsen die Mikrospannungen jedoch wieder leicht an. Dort wird die Deformation der (111) Gitterebene wichtig, da sich eine (200) Textur durchsetzt. Insgesamt kann man sagen, dass im Fall der direkten Lasersynthese mit einem Nd:YAG Laser, ein Overlap - Parameter Σ zwischen 30 und 35 das optimale Schichtergebnis erzielt. In diesem Bereich wurden die bestmöglichen Schichten synthetisiert. Die enthaltenen Mikrospannungen resultieren hauptsächlich aus einem Gleichgewicht der Gitterdeformationen von den (100) und (111) Gitterebenen. Unter diesen Synthesebedingungen ist neben den optimalen Kristallitgrößen auch mit einer annehmbaren Qualität der Titanitrid - Schichten zu rechnen. Außerdem erhöht sich der

Stickstoffgehalt in den Schichten, resultierend aus optimalen Diffusionsbedingungen.

7.2 Bevorzugte Gitterorientierung und Texturierung

Wie die Experimente, aber auch deren Auswertung, gezeigt haben, spielt die Texturierung, also die Ausrichtung des Atomgitters in eine (hkl) - Richtung eine wichtige Rolle für den Syntheseprozess und dessen Ergebnis. Anhand der Nd:YAG - Experimente lässt sich sehr gut die Entstehung einer solchen Textur erklären, die auch bei den FEL - Untersuchungen sehr stark auffiel. Die bevorzugte Gitterorientierung, die bei der direkten Laser-Synthese beobachtet wurde, kann mit Hilfe des Overlap - Parameters vorausgesagt bzw. gesteuert werden. Der physikalische Grund für die Orientierung beruht auch auf der Tatsache, dass die freie Energie des Gitters minimiert wird. Für die theoretische Beschreibung der Texturierung wird das Modell von Zhao [92] verwendet. Danach resultiert die Orientierung aus der Konkurrenz zwischen der Oberflächenenergie S_{hkl} , der Deformationsenergie $U_{surface(hkl)}$ jeder Gitterebene und der induzierten Energie E_{hkl} die durch externen Kräfte entsteht. Die Summe dieser drei Ausdrücke in Gleichung (7.2) wird als die Gesamtenergie W_{hkl} der jeweiligen Gitterebene bezeichnet. Die Orientierung eines Kristallites entwickelt sich so, dass diese Gesamtenergie minimiert wird.

$$\begin{aligned} W_{hkl} &= S_{hkl} + U_{surface(hkl)} + E_{hkl} \\ U_{hkl} &= \varepsilon_{hkl}^2 e_{hkl} (1 - \nu_{hkl}) \\ U_{surface(hkl)} &= U_{hkl} \cdot t \end{aligned} \quad (7.2)$$

In Bezug zu den Schichten und den Experimenten die hier durchgeführt worden, kann der Ausdruck E_{hkl} vernachlässigt werden. Die anderen beiden Terme sind jedoch ausschlaggebend. Die Oberflächenenergie S_{hkl} für jede Gitterebene wurde wie in der Arbeit von Zhao [92] berechnet. Im Falle des kubischen Titanitrids ergeben sich die Werte: $S_{200} = 4.94 \text{ J/cm}^2$, $S_{220} = 6.99 \text{ J/cm}^2$ und $S_{111} = 8.53 \text{ J/cm}^2$. Das Verhältnis der verschiedenen Gitterebenen und deren Energie ist demnach 1 : 1,41 : 1,73, woraus resultiert, dass im Falle geringer oder gar keiner Mikrospannungen die (200) Textur bevorzugt wird.

Die Deformationsenergie U_{hkl} für jede Gitterebene wird in Abbildung 7.5 gezeigt und wie in Gleichung (7.2) berechnet. Dafür wurde die Gitterdeformation ε_{hkl} durch die Einzelpeakanalyse (Voigt Methode) bestimmt. Das benötigte E-Modul der Gitterebenen e_{hkl} wurde aus der Arbeit von Meng et.al [161] genommen. Dort gibt er Werte für die (200) und die (111) Gitterebenen zu $e_{200} = 476.5 \text{ GPa}$ und $e_{111} = 396.4 \text{ GPa}$ für kubisches TiN an. Weiterhin werden dort die Werte des Poisson-Verhältnisses zu $\nu_{200} = 0,159$ und $\nu_{111} = 0,216$ angegeben. Da in der Literatur keine Werte für die (220) - Ebene vorhanden sind, wurden sie durch bekannte Relationen berechnet, die in der Arbeit von Zhao gezeigt wurden. Es ergibt sich ein Wert für das E-Modul von 438 GPa und die entsprechende Poisson-Zahl ν_{220} wird mit 0,2 angegeben. Dieser Wert wurde auch in den Publikationen von Valvoda [162] und Pelleg [163] verwendet. Abbildung 7.5 zeigt, dass U_{220} viel größer als die beiden anderen ist. Aus diesem Grund wurden ausnahmslos nur (111) oder (200) Orientierungen beobachtet. Wie bereits erwähnt, ist der entscheidende Faktor für die Texturorientierung

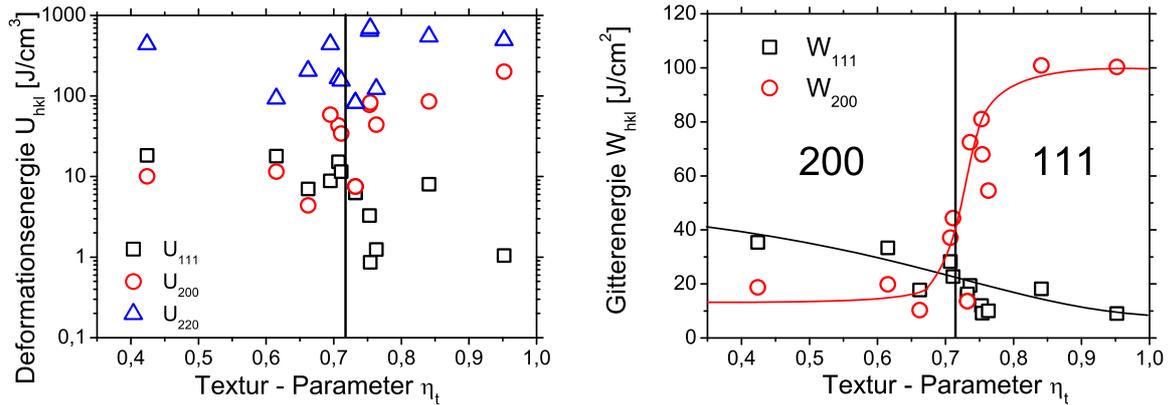


Abbildung 7.5: Deformationsenergie U_{hkl} der (200), (111) und (220) Gitterebene (XRD - Einzelpeak- Analyse) als Funktion des Texturparameters η_t (links) für alle Nd:YAG - Proben, sowie deren Gesamtenergie W_{hkl} der (200) und (111) Gitterebenen (rechts). Die resultierende Textur ist ebenfalls eingezeichnet.

die Konkurrenz der verschiedenen Gesamtenergien W_{hkl} . Abbildung 7.5 rechts stellt die berechneten Werte für die Nd:YAG nitrierten Proben dar. Die Deformationsenergie jeder Fläche $U_{(hkl)}$ wurde wie in Gleichung (7.2) mittels der Schichtdicken t , die im Abschnitt 6.1.2 gezeigt wurden, berechnet. Theoretisch besteht ein Gleichgewicht der Gitterspannungen bei einem Texturparameter η_t von 0,72. Bezogen auf die hier durchgeführten Experimente konnten ähnliche Ergebnisse beobachtet werden. Die großen Schwankungen in den gemessenen Ergebnissen resultieren aus statistischen Einflüssen (Messdauer XRD) und den experimentellen/systematischen Fehlern. Aber auch das Modell der Voigt - Einzelpeakanalyse ist nicht fehlerfrei, da einige Annahmen gemacht werden.

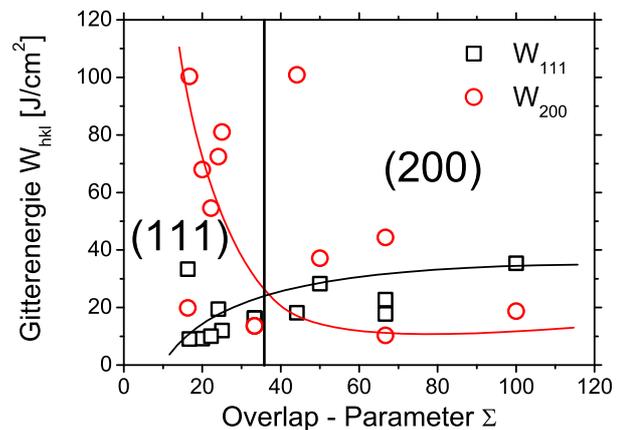
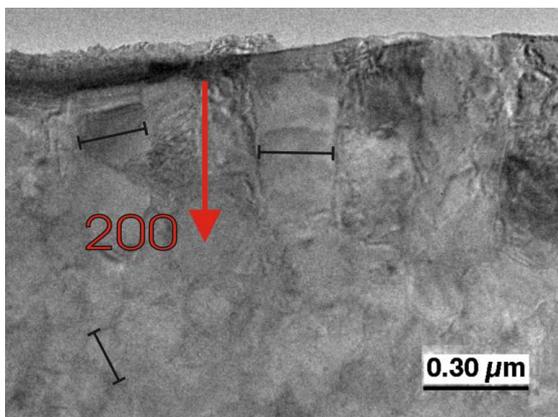


Abbildung 7.6: TEM - Aufnahme der Probe 2 eines ausgerichteten TiN - Kristallits (links), sowie die Gesamtenergie W_{hkl} der (200) und (111) Gitterebenen (Einzelpeakanalyse) in Abhängigkeit des Overlap - Parameters Σ .

Der Vergleich der XRD - Untersuchungen mit den Ergebnissen der TEM - Untersuchungen, wie in Abbildung 7.6, zeigt eine eindeutige Übereinstimmung. Im Fall der hier gezeigten Probe 2 wird die vermutete leichte (200) - Textur beobachtet. Die Abhängigkeit der Ausrichtung als Funktion des Overlap - Parameters wird in Abbildung 7.6 rechts dargestellt. Für einen Wert von Σ von ungefähr 30-35 findet eine Richtungsänderung im

Kristallwachstum statt. Insgesamt ist zu sagen, dass die Deformationsenergie der wichtigste Faktor zur Texturbestimmung ist. Am Beispiel der Probe 1 erreicht der Betrag von $U_{(111)}$ einen Wert von über 40 J/cm^2 . Das ist fünf mal höher als die entsprechende Oberflächenenergie $S_{111} = 8.53 \text{ J/cm}^2$. Wie sich gezeigt hat, lässt sich die Gitterorientierung während der direkten Lasersynthese mit Hilfe des Overlap-Parameters kontrollieren. Dies ist ein weiterer Schritt hin zur Parametrisierung und Kontrolle des Prozesses.

7.3 Konkurrierende Prozessgrößen

Betrachtet man die gesamten Experimente, Simulationen und Analysen, so fällt auf, dass das Synthesergebnis, sprich die TiN - Schichten nie ein Optimum ihrer Eigenschaften an einem festen Satz von Parametern erreichen. Es existiert immer ein Bereich dieser Parameter, in dem akzeptable Ergebnisse erzielt werden. Weicht man jedoch in die eine oder andere Richtung ab, so vermindert sich die Schichtqualität gravierend. Diese Abweichungen basieren immer auf einem zu hohen oder zu niedrigen Energieeintrag. Bezieht man diese Erkenntnis auf die benutzten Laser, so lassen sich pro und contra für die Benutzung des jeweiligen Experimentes aufstellen. Die folgende Tabelle 7.2 zeigt, welche die wohl wichtigsten Unterschiede sind und welche Art von Laser zu wählen ist, falls ein bestimmtes Ergebnis erreicht werden soll.

Tabelle 7.2: Vergleich der Synthesergebnisse aus Nd:YAG - und FEL - Experimenten in Bezug auf Effizienz.

-	FEL	Nd:YAG
PRO	Schichtdicke (Schmelztiefe) Härte Bearbeitungsdauer Konvektiver Transport	Verfügbarkeit Prozesssteuerung Oberflächenqualität
CONTRA	Rauheit Prozesskontrolle Inhomogenitäten	Prozessdauer Plasmaeigenschaften Schichtdicke Diffusiver Transport

Es ist wie immer in der Physik: eine Verbesserung einer Eigenschaft geschieht immer auf Kosten einer anderen. Das einfachste Beispiel hier ist wohl die Schichtdicke. Um diese zu erhöhen muss mehr Energie eingebracht werden, um Schmelztiefe, Stickstofftransport etc. zu erhöhen. Gleichzeitig führt das aber wieder zu höheren Eigenspannungen und zu einer schlechteren Oberflächentopologie aufgrund der bekannten Effekte. Ein physikalischer Prozess der in sich einen Widerspruch birgt, ist die Konvektion. Auf der einen Seite unterstützt diese den Stickstofftransport in tiefere Regionen des Materials, auf der anderen Seite führt dieser Schmelzfluss zu Deformationen der Oberfläche. Es kann sogar soweit kommen, dass turbulente und chaotische Prozesse auftreten und somit die Schichteigenschaften, wie deren Homogenität, unkontrollierbar werden. Von der industriellen, also von der Anwenderseite her, sind zwei wichtige Punkte zu nennen. Natürlich ist da die Verfügbarkeit, denn einen FEL kann man nicht kommerziell erwerben. Aus diesem

Grund sollten die Nd:YAG - Experimente von größerem Interesse sein. Ein weiterer Gesichtspunkt ist die Bearbeitungsdauer. Sie beträgt einige zehn Sekunden für das gepulste Nitrieren für einen Quadratzentimeter. Mit Hilfe des hochenergetischen FEL - cw - Nitrierens kann diese Zeit aber auf einige Sekunden reduziert werden. Aufgrund von Problemen am FEL während der zur Verfügung stehenden Strahlzeit, konnte dieses Hochgeschwindigkeitsbeschichten jedoch nicht experimentell verifiziert werden. Insgesamt muss also vieles beachtet und abgewägt werden. Bevor die direkte Lasersynthese zur Anwendung kommt, muss also klar sein, welches Ergebnis erzielt werden soll.

7.4 Übertragbarkeit des Modellsystems auf beliebige Materialien

Aus den Untersuchungen der direkten Lasersynthese in reaktiven Atmosphären am Modellsystem TiN, lassen sich viele Schlussfolgerungen ziehen, die vom Material unabhängig ihre Gültigkeit zu scheinen haben. Aus ihnen lassen sich Aussagen darüber treffen, wie ein Experiment aufgebaut sein muss und welche Bearbeitungsparameter gewählt werden müssen, um effizient Funktionsschichten zu synthetisieren. Die folgende Auflistung zeigt, was im Wesentlichen zu beachten ist:

Verdampfungstemperatur Die Laserintensität sollte so gewählt werden, dass die Verdampfungstemperatur überschritten wird. Sie sollte aber nicht zu hoch sein, um die Entstehung eines "key-holes" zu vermeiden oder sogar in den Bereich des Laserbohrens zu kommen. Falls diese Bedingung erfüllt ist, wird ein Plasma induziert, welches schließlich expandiert und aufgrund der Schockwelle, Dissoziation im umgebenden Hintergrundgas (hier Stickstoff) ausübt. Der resultierende atomare Stickstoff hat ein viel höheres Adsorptionsvermögen als die Moleküle (Partialdruck / Sievert's Gesetz), sodass viel effizienter Gasatome an das Substrat gebunden werden.

Diffusion Es sollte versucht werden, möglichst effizient und tief aufzuschmelzen. Wie die Experimente und auch andere Untersuchungen gezeigt haben, ist der Diffusionskoeffizient, insbesondere für das reaktive Gas, in den Schmelzen um Größenordnungen höher. Daraus resultiert auch, dass die Schmelztiefe im Wesentlichen die Schichtdicke bestimmt.

Konvektion Die Schmelzbaddynamik beeinflusst maßgeblich das Synthesergebnis. Diese konvektiven Effekte, wie Marangoni - Konvektion oder auch der Schmelzbadauswurf "Piston - Effekt", vermindern rapide die Oberflächenqualität und führen zu großen Schichtinhomogenitäten. Mit Hilfe der Prandtl - Zahl Pr kann im Vorhinein überprüft werden, wie stark das konvektive Verhalten auftreten wird. Als Beispiel soll hier ein Vergleich zwischen Aluminium und Titan gezeigt werden. Für Al gilt $Pr = 0,012$ [116] während bei Titan Pr zu 0,11 angegeben wird. Daraus kann man schließen, dass die konvektiven Effekte beim Bearbeiten von Aluminium viel schwächer ausfallen. Die Konvektion hat jedoch nicht nur Nachteile, sondern bietet sogar noch einen großen Vorteil. Sie unterstützt den Diffusionsprozess und übertrifft ihn sogar, so dass viel effizienter Fremdatome (hier Stickstoff) in tiefere Regionen des zu bearbeitenden Materials transportiert werden. Schmidt - Zahlen Sc von über zehn, welche sich in den Simulationen ergaben, beweisen dies eindrucksvoll.

Tiefenprofil der Gasatome Wie insbesondere die Simulationen gezeigt haben, bestimmt das Stickstoffprofil die Erstarrungsrichtung. Falls nahe der Oberfläche genügend von den absorbierten Atomen vorliegen, kann sich die Schichtphase ausbilden. Dies führt natürlich zu einer drastischen Änderung der physikalischen Eigenschaften, insbesondere den thermodynamischen. Aus diesem Grund beginnt die Erstarrung von der Oberfläche aus in die Tiefe, wie es bei dem dendritischen Wachstum der FEL-nitrierten Proben beobachtet wurde. Dies stellt einen Gegensatz zu den klassischen metallurgischen Prozessen und Beobachtungen dar.

Erstarrung Die Art der Erstarrungsmorphologie wird im Wesentlichen durch den lateralen bzw. longitudinalen Temperaturgradienten bestimmt. Sind dazu noch Informationen über die Geschwindigkeit der Erstarrungsfront verfügbar, so lässt sich gezielt ein bestimmtes Gefüge erreichen. Dies kann genutzt werden, um Spannungen zu minimieren, Risse zu vermeiden oder auch die Härte zu maximieren.

Bei einem Rückblick auf die durchgeführten Untersuchungen wird klar, dass der Freie Elektronen Laser, aufgrund seiner vielen kurzen intensiven Pulse, ein ideales Werkzeug für die Schichtsynthese darstellt. Es werden die meisten der Synthesebedingungen erfüllt. Die Pulszüge sorgen für homogene Plasmabedingungen oberhalb der Substratoberfläche, was zu einer sehr effizienten Schichtbildung führt. Selbstverständlich muss bei der Wahl anderer Materialien auf andere mögliche Effekte geachtet werden, jedoch sind die dargestellten Prozesse wohl überwiegend gültig.

8 Zusammenfassung

Die durchgeführten Experimente, Analysen und Modellierungen haben gezeigt, welche Prozesse während der direkten Lasersynthese von Funktionsschichten in reaktiven Atmosphären beim Modellsystem Titan - Stickstoff auftreten. Das Verfahren bietet eine Alternative zu den herkömmlichen Beschichtungsverfahren und sticht besonders durch seine Effizienz und die Verringerung der Prozessdauer bei moderaten Flächen hervor. Zur Untersuchung des Verfahrens wurden Experimente an einem Freie Elektronen Laser und an einem Nd:YAG Laser durchgeführt. Der FEL befindet sich am Jefferson lab in Virginia und bietet durch seine einzigartige Zeitstruktur die Möglichkeit, Prozessgrenzen zu erweitern und das Verfahren detailliert zu untersuchen. Die Experimente mit dem Nd:YAG Laser wurden durchgeführt, um erstens einen Vergleich zu haben, aber auch um das Verfahren für kommerziell nutzbare Systeme zu untersuchen. Wie sich herausstellte, sind die ablaufenden physikalischen Prozesse sehr komplex und eng miteinander verknüpft, was bei Betrachtung des einfachen experimentellen Aufbaus nicht zu vermuten war. Zunächst ist es wichtig zu wissen, welche Oberflächentemperatur erreicht wird, da so unterschiedliche Prozessketten ablaufen. Durch Abschätzung und geeignete Wahl von Laserintensitäten kann so schließlich im vorhinein der Prozess spezifiziert werden. Bei den hier durchgeführten Experimenten, wurde so gut wie immer der Verdampfungspunkt überschritten. In diesem Fall ist die Prozesskette am komplexesten. So ist die Laser - Materie Wechselwirkung und die Energieeinkopplung der erste wichtige Punkt, gefolgt durch lokale Erwärmung und schließlich dem Schmelzen und Verdampfen. Dabei spielt die Thermodynamik des gesamten Systems eine entscheidende Rolle, da Materialabtrag und Plasmabildung beginnen. Dieser Prozess resultiert in der Expansion der ablatierten Substratatome in das Hintergrundgas, wobei dieses dissoziiert bzw. ionisiert wird. Diese Aktivierung wiederum fördert die Aufnahme in das zu bearbeitende Material, also die Syntheseeffizienz. Ist das Gas (hier Stickstoff) im Material, so treten Transportprozesse auf. Zum Einen natürlich klassische Diffusion, aber auch konvektiver Massetransport ist unter bestimmten Voraussetzungen möglich. Letztendlich erfolgt die Erstarrung, welche die Schichteigenschaften insbesondere die Mechanischen bestimmt.

Bei den Experimenten mit dem FEL wurden im gepulsten und im cw - mode erfolgreich Schichten synthetisiert. Es wurden Schichtdicken von einigen zehn Mikrometern hergestellt, die eine Martenshärte von bis zu 8 GPa erreichen. Die Mittenrauhwerte dieser Proben liegen bei einem Mikrometer. XRD - Messungen haben gezeigt, dass eine Texturierung in (200) - Richtung vorliegt. Das Erstarrungsverhalten ist dendritisch und von der Oberfläche weg ausgerichtet. Diese Erstarrungsmorphologie resultiert aus den Beträgen der Temperaturgradienten und den Erstarrungsgeschwindigkeiten. Die Eigenspannungen der Schichten liegen im Bereich von 1,5 - 5 % des E-Moduls. Bei zu hohen Spannungen wurden Risse in den Schichten beobachtet. Es stellte sich heraus, dass abhängig von der erreichten Oberflächentemperatur unterschiedliche Topologien entstanden. Schmelzperlen, Rayleigh - Tayler Strukturen und Schmelzbadauswurf wurden beobachtet. Es fiel

weiterhin eine starke Abhängigkeit von konvektiven Effekten auf. Inhomogenitäten und Oberflächendeformationen prägen das Bild. Um einen exakten Einblick in den Prozess zu bekommen, wurden Simulationen durchgeführt.

Die FEM - Simulationen zeigen die physikalischen Abläufe während des Lasernitrierens von Titan in einer umgebenden Stickstoffatmosphäre. So konnte gezeigt werden, wie die Oberflächentemperatur bei verschiedenen Makropulsdauern verläuft und wie sich diese auf den Verdampfungsprozess und die Oberflächentopologie auswirkt. Parallel konnten Diffusionstiefen berechnet werden, welche in etwa den ermittelten Schichtdicken entsprechen. Durch Kopplung verschiedenen Differentialgleichungen war es möglich, die Expansion der Atome in das Hintergrundgas während eines Mikropulses zu beschreiben. Dabei wird ein Sättigungsdampfdruck von einigen zehn bar erreicht, welche in hohen Rückstossdrücken resultieren. Die Expansionsgeschwindigkeit der Schockwelle steigt auf ein Maximum von ca. 100 km/s und erreicht dann im stationären Fall einer Geschwindigkeit von 10 km/s. Während dieser Pulse wird ca. eine Monolage abgetragen. Infolge der Ablation erhöht sich die Temperatur oberhalb der Oberfläche auf einige Tausenden Kelvin, was zur Dissoziation des Stickstoffs führt. Die Zeit in der vollständig dissoziierter Stickstoff vorliegt, beträgt einige Nanosekunden. In dieser Zeit herrschen optimale Synthesebedingungen. In Bezug auf das Nitrieren mittels FEL fällt auf, dass dieser ideale Voraussetzungen bietet, da diese Mikropulse im MHz - Bereich auftreten und somit auf der Oberfläche sehr konstante und gute Synthesebedingungen vorliegen.

Beim gepulsten - aber besonders beim cw - mode Nitrieren konnte der Einfluss von Konvektion auf den Prozess gezeigt werden. Die beobachteten Oberflächendeformationen wurden durch die Level-Set Methode berechnet, welche mit dem Wärmeleitungs- und Strömungsproblem gekoppelt wurde. Die Rechnungen haben gezeigt, dass der Marangoni - Effekt Geschwindigkeiten im Schmelzbad verursacht, die Reynolds - Zahlen von einigen hundert entspricht. Peclet - Zahlen von über zehn zeigen einen bestimmenden Einfluss des konvektiven Wärmetransportes, welcher letztendlich das Aspektverhältnis der Laserspuren bedingen. Kapillar - Zahlen signifikant größer Null zeigen, dass Oberflächendeformationen zu beachten sind. Zudem zeigen die Simulationen, dass Stickstoff auch konvektiv transportiert wird und somit die Diffusion unterstützt oder gar überholt. Bei der Lösung der numerischen Problemstellungen wurden mit Hilfe von Stabilisierungstechniken wie anisotroper Diffusion und effizienten Modellierungen wie dem Level-Set Ansatz, also einer "verschmierten Grenzfläche", hochgradig komplexe nicht lineare Probleme effizient berechnet. Durch geschickte Wahl der Zeitschritte des direkten Löser und einer adäquaten Netzgröße, konnte relativ schnell Konvergenz erreicht werden. Es wurde gezeigt, wie das Problem freier Oberflächen mit den Wärmeleitungsproblem und der Diffusion gekoppelt werden kann. Daraus ergab sich ein tiefer Einblick in die physikalischen Abläufe des Prozesses.

Die Nd:YAG Laserbestrahlung des Titans in der reaktiven Stickstoffatmosphäre resultierte in dünne Schichten δ -TiN_x mit Dicken von ungefähr ein bis zwei Mikrometern. Abhängig von den Scanparametern konnte eine Oberflächenhärte von ca. 6 GPa erreicht werden, was einer reinen Schichthärte von ca. 11 GPa entspricht. Die Rauheit der hergestellten Proben ist ca. ein Mikrometer. Zusätzliche wurden Untersuchungen der Stickstofftiefenprofile mittels RNRA durchgeführt, die Informationen über den Diffusionsprozess liefern. Diffusionszeiten von einigen Mikrosekunden konnten ermittelt werden. XRD - Messungen im streifenden Einfall zeigen einen Gehalt von TiN von ca. 70% für eine Tiefenbereich von ungefähr einem Mikrometer. Zusätzlich wurde eine Gitterkonstante von 4,224 Å für

eine typische Probe gemessen. Die induzierten Eigenspannungen in den Schichten sind über 1 GPa. Es ist wichtig diese zu minimieren um Risse zu vermeiden. Die limitierende Größe für die Schichten ist die Schmelztiefe, welche durch die Laser-Energie und den Overlap - Parameter gesteuert wird. Um Schichten mit optimal möglichen Eigenschaften herzustellen, muss ein Overlap von ungefähr $\Sigma = 30$ genutzt werden. Für diesen Wert entstanden Schichten mit ausreichender Dicke, ohne spröde zu sein oder Risse zu haben. Eine ausführliche Analyse mittels XRD - Experimenten konnte zeigen, wie Mikrospannungen, Korngrößen und Texturierung in den hergestellten Schichten entstehen. Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen, wie diese physikalischen Eigenschaften mit den Scanparametern korrelieren. Für optimale Parameter konnten die Mikrospannungen auf einem Wert von 0,002 verringert werden, wobei Korngrößen von einigen hundert Nanometern erreicht wurden. Die Korngröße scheint begrenzt zu sein. Konvektion, Diffusion und Wärmeübertrag limitieren den Wachstumsprozess. Die optimalen Schichteigenschaften wurden mit einem Overlap - Parameter von $\Sigma = 33,3$ erzielt. Die bevorzugte Gitterorientierung in den Schichten wurde ebenfalls bestimmt. So liegt eine (200) Textur vor, wenn viel Energie in das Substrat eingebracht wird.

Die Auswertung aller Ergebnisse weist darauf hin, dass es möglich ist die direkte Lasersynthese zu parametrisieren. Mittels Overlap - Parameter Σ und mit Hilfe der Pulseenergie ist es möglich, eine Größe zu definieren, die den Energieeintrag pro Flächenelement beschreibt. Es konnten so Korrelationen von makroskopischen- und mikroskopischen Eigenschaften aufgezeigt werden. Somit ist es, hinsichtlich industrieller und technischer Anwendbarkeit, möglich, maßgeschneiderte Schichten zu synthetisieren. Anhand der Nd:YAG - Experimente wurde erklärt, wie sich das Atomgitter ausrichtet und warum bei hochenergetisch bearbeiteten Proben eine Texturierung in (200) - Richtung vorliegt. Durch Gegenüberstellung der beiden genutzten Laser und der erzielten Ergebnisse ist gezeigt worden, welche Vor- und Nachteile die jeweiligen Systeme bieten. Der FEL als einzigartiges Strahlwerkzeug bietet viele Vorteile und ist aufgrund seiner Verfügbarkeit als Instrument zur Grundlagenforschung zu betrachten. Der Nd:YAG Laser bietet wegen seiner Nutzbarkeit die Möglichkeit, das Verfahren vom kommerziellen Gesichtspunkt her zu nutzen. Hier wurden akzeptable Ergebnisse erzielt. Man kann zudem aus den Untersuchungen Rückschlüsse auf andere Materialkombinationen ziehen. Dies ermöglicht generelle Bedingungen für die direkte Lasersynthese aufzustellen. So sollte möglichst der Verdampfungspunkt überschritten werden, um die Effizienz zu steigern oder auch Schmelzen erreicht werden, um die Diffusion, aufgrund des steigenden Diffusionskoeffizienten, effizienter zu machen. Konvektive Effekte können bereits vor einem Experiment abgeschätzt werden, indem man die Prandtl - Zahl des Systems ermittelt. Erstarrungsmorphologien werden durch Temperaturgradienten und Erstarrungsgeschwindigkeiten bestimmt. Somit kann durch Voruntersuchungen abgeschätzt werden, welches Gefüge entsteht.

Rückblickend lassen sich einige Schlussfolgerungen ziehen. Das Verfahren bietet eine Alternative zu den bereits etablierten Techniken, sobald bestimmte spezielle Anforderungen an die Schichten gestellt werden. Für großflächige Bearbeitung stellt diese Methode keine Konkurrenz zu den Altbewährten dar. Für spezifischen Anwendungen wie Schneiden etc. bietet das Verfahren jedoch die Möglichkeit schnell und Effizient zu synthetisieren. Die Komplexität der ablaufenden Prozesse macht es schwer, exakte Kontrolle über das Verfahren zu bekommen. Diese Arbeit zeigt, welche Prozesse dies sind und wie sie zu kontrollieren sind.

Literaturverzeichnis

- [1] T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, and L. Kacprzak, editors. *Binary Alloys Phase Diagrams*. ASM International, 1990.
- [2] S. Nagakura, T. Kusunoki, F. Kakimoto, and Y. Hirotsu. Lattice parameter of the non-stoichiometric compound TiN_x . *J. Appl. Crystallogr.*, 8(1):65–66, 1975.
- [3] W. Lengauer. Properties of bulk $\delta\text{-TiN}_{1-x}$ prepared by nitrogen diffusion into titanium metal. *Journal of Alloys and Compounds*, 186(2):293–307, 1992.
- [4] A.N. Christensen W. Spengler, R. Kaiser and G. Müller-Vogt. Raman scattering, superconductivity, and phonon density of states of stoichiometric and nonstoichiometric TiN. *Physical Review B*, 17(3):1095–1101, 1978.
- [5] Y. Saeki, R. Matsuzaki, A. Yajima, and M. Akiyama. Reaction process of titanium tetrachloride with ammonia in the vapor phase and properties of the titanium nitride formed. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 55(10):3193–3196, 1982.
- [6] P. Ehrlich. Über die binären Systeme des Titans mit den Elementen Stickstoff, Kohlenstoff, Bor und Beryllium. *Zeitschrift für anorganische Chemie*, 259(1-4): 1–41, 1949.
- [7] A. Brager. *Acta Physicochem.*, 11:617, 1939.
- [8] M.P. Arbuzov, B.V. Khaenko, and É.T. Kachkovskaya. The real structure of titanium mononitride in its homogeneity range. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 12(6):490–494, 1973.
- [9] E.S. Domalski and E.D. Hearing. *NIST Chemistry Webbook - Condensed Phase Heat Capacity Data*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, 2005.
- [10] J. Xie and A. Kar. Mathematical modeling of melting during laser materials processing. *J. Appl. Phys.*, 81(7):3015–3022, 1997.
- [11] J. Xie, A. Kar, J.A. Rothenflue, and W.P. Latham. Temperature-dependent absorptivity and cutting capability of CO_2 , Nd: YAG and chemical oxygen-iodine lasers. *Journal of Laser Applications*, 9(2):77–85, 1997.
- [12] D.R. Lide. *Handbook of chemistry and physics*. Boca Raton: CRC Press, 2003.
- [13] S. Benson, G. Biallas, J. Boyce, D. Bullard, J. Coleman, D. Douglas, F. Dylla, R. Evans, P. Evtushenko, and A. Grippo. The 4th generation light source at Jefferson Lab. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, A*, 582(1):14–17, 2007.

-
- [14] K. Fisher and W. Kurz. *Fundamentals of Solidification*. 1986.
- [15] E. Carpenne. *Excimer lasert treatments of iron, aluminium and silicon substrates in nitrogen and methane atmospheres*. PhD thesis, Universität Göttingen, 2002.
- [16] W.D. Sproul. Physical vapor deposition tool coatings. *Surface & coatings technology*, 81(1):1–7, 1996.
- [17] J. Crummenauer. *TiN-Beschichtungen mittels Plasma-CVD*. Shaker, 1995.
- [18] M. Ritala, M. Leskelä, E. Rauhala, and P. Haussalo. Atomic layer epitaxy growth of TiN thin films. *Journal of The Electrochemical Society*, 142:2731, 1995.
- [19] R. Chowdhury, R.D. Vispute, K. Jagannadham, and J. Narayan. Characteristic of titanium nitride films grown by pulsed laser deposition. *J. Mater. Res*, 11(6):1458–1469, 1996.
- [20] F. Preisser, P. Minarski, P. Mayr, and F. Hoffmann. Hochdrucknitrieren von Titanwerkstoffen. *HTM - Härtereitechnische Mitteilungen*, 46(6):361–365, 1991.
- [21] M.J. Buiting, A.F. Otterloo, and A.H. Montree. Kinetic Aspects of the LPCVD of Titanium Nitride from Titanium Tetrachloride and Ammonia. *Journal of The Electrochemical Society*, 138:500, 1991.
- [22] H. Wriedt and J. Murray. The N-Ti (Nitrogen-Titanium) system. *Journal of Phase Equilibria*, 8(4):378–388, 1987.
- [23] Wei-E. Wang. Partial thermodynamic properties of the Ti-N system. *J. Alloys Compd.*, 233(1-2):89–95, 1996.
- [24] J. Hermann and C. Dutouquet. Local thermal equilibrium plasma modeling for analyses of gas-phase reactions during reactive-laser ablation. *J. Appl. Phys.*, 91(12):10188–10193, June 2002.
- [25] T. Ishikawa, P.F. Paradis, T. Itami, and S. Yoda. Thermophysical properties of liquid refractory metals: Comparison between hard sphere model calculation and electrostatic levitation measurements. *J. Chem. Phys.*, 118(17):7912–7920, 2003.
- [26] A. Anttila, J. Räisänen, and J. Keinonen. Diffusion of nitrogen in α -Ti. *Applied Physics Letters*, 42:498, 1983.
- [27] F. W. Wood and O. G. Paasche. Dubious details of nitrogen diffusion in nitrated titanium. *Thin Solid Films*, 40:131–137, 1977.
- [28] D. Bäuerle. *Laser Processing and Chemistry*. Springer Verlag, 2000.
- [29] J. W. Elmer, T. A. Palmer, S. S. Babu, W. Zhang, and T. DebRoy. Phase transformation dynamics during welding of Ti-6Al-4V. *J. Appl. Phys.*, 95(12):8327–8339, 2004.
- [30] C. Ponticaud, A. Guillou, and P. Lefort. Direct gaseous nitridation of the Ti-6Al-4V alloy by nitrogen. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2(8):1709–1715, 2000.

- [31] A. Bloyce, P H. Morton, and T. Bell. *Surface engineering of titanium and titanium alloys*. ASM International, Member/Customer Service Center, Materials Park, OH 44073-0002, USA, 1994.
- [32] F.K. Kneubühl and M.W. Sigrist. *Laser*. Teubner, 1991.
- [33] W.M. Steen. *Laser Material Processing*. Springer, 2003.
- [34] R. Poprawe H. Weber, G. Herziger. *Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology - Laser Physics and Applications*. Springer, 2004.
- [35] R.L. Sun, D.Z. Yang, L.X. Guo, and S.L. Dong. Laser cladding of Ti-6Al-4V alloy with TiC and TiC+ NiCrBSi powders. *Surface & Coatings Technology*, 135(2-3): 307–312, 2001.
- [36] Q. Yunlian, D. Ju, H. Quan, and Z. Liying. Electron beam welding, laser beam welding and gas tungsten arc welding of titanium sheet. *Materials Science & Engineering A*, 280(1):177–181, 2000.
- [37] S. Basu and T. DebRoy. Liquid metal expulsion during laser irradiation. *Journal of Applied Physics*, 72(8):3317, 1992.
- [38] T. DebRoy and S.A. David. Physical processes in fusion welding. *Reviews of Modern Physics*, 67(1):85–112, 1995.
- [39] T. DebRoy, S. Basu, and K. Mundra. Probing laser induced metal vaporization by gas dynamics and liquid pool transport phenomena. *Journal of Applied Physics*, 70 (3):1313–1319, 1991.
- [40] X. He, J.W. Elmer, and T. DebRoy. Heat transfer and fluid flow in laser microwelding. *Journal of Applied Physics*, 97:084909, 2005.
- [41] S. Mishra and T. DebRoy. A heat-transfer and fluid-flow-based model to obtain a specific weld geometry using various combinations of welding variables. *Journal of Applied Physics*, 98:044902, 2005.
- [42] P. Schaaf. Laser nitriding of metals. *Progress in Materials Science*, 47(1):1–161, 2002.
- [43] E. Carpena, A.M. Flank, A. Traverse, and P. Schaaf. EXAFS investigation of laser nitridation and laser carburization of silicon. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 35(12):1428–1432, 2002.
- [44] A.I. Katsamas and G.N. Haidemenopoulos. Laser-beam carburizing of low-alloy steels. *Surface & Coatings Technology*, 139(2-3):183–191, 2001.
- [45] C. Illgner, P. Schaaf, K.P. Lieb, R. Queitsch, and J. Barnikel. Material transport during excimer-laser nitriding of iron. *Journal of Applied Physics*, 83:2907, 1998.
- [46] E. Sicard, C. Boulmer-Leborgne, and T. Sauvage. Excimer laser induced surface nitriding of aluminium alloy. *Applied Surface Science*, 127:726–730, 1998.

- [47] I. Ursu, I. N. Mihailescu, A. M. Prokhorov, V. I. Konov, V. N. Tokarev, and S. A. Uglov. On the mechanism of surface compound formation by powerful microsecond pulsed TEA CO₂ laser irradiation in technical nitrogen. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 18(12):2547–2555, 1985.
- [48] T. Bell, H.W. Bergmann, J. Lanagan, P.H. Morton, and A.M. Staines. Surface engineering of titanium with nitrogen. *Surface engineering*, 2(2):133–143, 1986.
- [49] A. Walker, W.M. Folkes, J. and Steen, and D.R.F. West. Laser surface alloying of titanium substrates with carbon and nitrogen. *Surface engineering*, 1(1):23–29, 1985.
- [50] H. W. Bergmann. Thermochemische Behandlung von Titan und Titanlegierungen durch Laserumschmelzen und Gaslegieren. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 16(11):392–405, 1985.
- [51] S. Bonss, B. Brenner, and E. Beyer. Laser Gas Alloying of Titanium - New Possibilities for Severe Wear Loaded Components in Medicine. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 32(2):160–165, 2001.
- [52] A.B. Kloosterman and J.Th.M. De Hosson. Microstructural characterization of laser nitrated titanium. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 33(4):567–573, 1995.
- [53] M. Raaif, F.M. El-Hossary, N.Z. Negm, S.M. Khalil, A. Kolitsch, D. Höche, J. Kaspar, S. Mandl, and P. Schaaf. CO₂ laser nitriding of titanium. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 41:085208–, 2008.
- [54] M. Labudovic, R. Kovacevic, I. Kmecko, T. Khan, D. Blečić, and Z. Blečić. Mechanism of surface modification of the Ti-6Al-4V alloy using a gas tungsten arc heat source. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 30(6):1597–1603, 1999.
- [55] A.I.P. Nwobu, R.D. Rawlings, and D.R.F. West. Nitride formation in titanium based substrates during laser surface melting in nitrogen–argon atmospheres. *Acta Materialia*, 47(2):631–643, 1999.
- [56] E. György, A. Perez del Pino, P. Serra, and J. L. Morenza. Depth profiling characterisation of the surface layer obtained by pulsed Nd:Yag laser irradiation of titanium in nitrogen. *Surf. Coat. Technol.*, 173(2-3):265–270, 2003.
- [57] L. Xue, M. Islam, A.K. Koul, M. Bibby, and W. Wallace. Laser Gas Nitriding of Ti-6Al-4V Part 1: Optimization of the Process. *Advanced Performance Materials*, 4(1):25–47, 1997.
- [58] M. Labudovic and R. Kovacevic. Modelling of the laser surface nitriding of Ti-6Al-4V alloy: Analysis of heat transfer and residual stresses. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, 215(3):315–340, 2001.
- [59] H.C. Man, N.Q. Zhao, and Z.D. Cui. Surface morphology of a laser surface nitrated and etched Ti-6Al-4V alloy. *Surf. Coat. Technol.*, 192(2-3):341–346, 2005.

- [60] H. C. Man, Z. D. Cui, T. M. Yue, and F. T. Cheng. Cavitation erosion behavior of laser gas nitrided Ti and Ti-6Al-4V alloy. *Materials Science and Engineering A*, 355(1-2):167–173, 2003.
- [61] J.C. Mori, P. Serra, E. Martiane, G. Sardin, J. Esteve, and J.L. Morenza. Surface treatment of titanium by Nd:YAG laser irradiation in the presence of nitrogen. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 69(0):699–702, 1999.
- [62] V.N. Tokarev and A .F.H. Kaplan. An analytical modeling of time dependent pulsed laser melting. *J. Appl. Phys.*, 86(5):2836–2846, 1999.
- [63] MSF Lima. Laser beam welding of titanium nitride coated titanium using pulse-shaping. *Materials Research*, 8:323–328, 2005.
- [64] S.A. Astapchik, A.A. Uglov, K.I. Smurov, I.Y. and Tagirov, and T.N. Khatko. Mass transfer in the process of pulsed laser alloying of titanium in nitrogen vapors. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 58(3):266–270, 1990.
- [65] A.B. Kloosterman. *Surface Modification of Titanium with Lasers*. Groningen University Press, 1998.
- [66] B.N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben, and A. Tünnermann. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 63(2):109–115, 1996.
- [67] S.I. Anisimov, B.L. Kapeliovich, and T.L. Perel’Man. Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses. *Soviet Physics JETP*, 39:375, 1974.
- [68] J. Colson, W.B. and Blau and A. Kampouridis. Free electron lasers in 2006. In *FEL 06 - 28th International Free Electron Laser Conference*, pages 756–760, 2006.
- [69] A.W. Thomas and G.P. Williams. The Free Electron Laser at Jefferson Lab: The Technology and the Science. *Proceedings of the IEEE*, 95(8):1679–1682, 2007.
- [70] G.P. Williams. FAR-IR/THz radiation from the Jefferson Laboratory, energy recovered linac, free electron laser. *Rev. Sci. Instrum.*, 73:1461, 2002.
- [71] P. Evtushenko, J. Coleman, K. Jordan, J.M. Klopff, G. Neil, and G.P. Williams. Bunch Length Measurements at the JLab FEL Using Coherent Transition and Synchrotron Radiation. *AIP Conference Proceedings*, 868:193, 2006.
- [72] W.H. Bragg and R. Kleeman. On the alpha particles of radium and their loss of range in passing through various atoms and molecules. *Phil. Mag.*, 10:318–340, 1905.
- [73] F. Landry and P. Schaaf. Simulation and deconvolution program WinRNRA for depth profiling of light elements via nuclear resonance reactions. *Nucl.Instr. & Methods in Phy. Res. Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 179(2):262–266, 2001.
- [74] J.P. Hirvonen. *Handbook of Modern Ion Beam Analysis*. Materials Research Society, 1995.

-
- [75] M. Uhrmacher, K. Pampus, F. J. Bergmeister, D. Purschke, and K. P. Lieb. Energy calibration of the 500 kV heavy ion implanter IONAS. *Nucl.Instr. & Methods in Phy. Res. Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 9(2):234–242, 1985.
- [76] J. Lindhard and M. Scharff. Energy Dissipation by Ions in the keV Region. *Physical Review*, 124(1):128–130, 1961.
- [77] N.P. Barradas, C. Jeynes, and R.P. Webb. Simulated annealing analysis of Rutherford backscattering data. *Applied Physics Letters*, 71:291, 1997.
- [78] A. R. Stokes. A Numerical Fourier-analysis Method for the Correction of Widths and Shapes of Lines on X-ray Powder Photographs. *Proceedings of the Physical Society*, 61(4):382–391, 1948.
- [79] S. Krumm. WINFIT 1.0 - A computer program for X-ray diffraction line profile analysis. *Acta Universitatis Carolinae Geologica*, 38:253–261, 1994.
- [80] S. A. Howard and R. L. Snyder. The use of direct convolution products in profile and pattern fitting algorithms. I. Development of algorithms. *J. Appl. Crystallogr.*, 22(3):238–243, 1989.
- [81] A.J.C. Wilson. The Reflexion of X-Rays from the 'Anti-Phase Nuclei' of AuCu₃. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 181(987):360–368, 1943.
- [82] A.R. Stokes and A.J.C. Wilson. The diffraction of X-rays by distorted crystal aggregates - I. *Proceedings of the Physical Society*, 56(3):174–181, 1944.
- [83] G.K. Williamson and W.H. Hall. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metallurgica*, 1(1):22–31, 1953.
- [84] B.E. Warren and B.L. Averbach. The Effect of Cold-Work Distortion on X-Ray Patterns. *J. Appl. Phys.*, 21(6):595–599, 1950.
- [85] B.E. Warren. *X-ray diffraction*. New York, NY : Dover Pub., 1990.
- [86] Wagner C.N.J. and Aqua E.N. Analysis of the broadening of powder pattern peaks from cold-worked face-centered and body-centered cubic metals. *Adv. X-Ray Anal.*, 7:46–65, 1964.
- [87] H. Savaloni, M. Gholipour-Shahraki, and M.A. Player. A comparison of different methods for X-ray diffraction line broadening analysis of Ti and Ag UHV deposited thin films: nanostructural dependence on substrate temperature and film thickness. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 39(10):2231–2247, 2006.
- [88] Th.H. de Keijser, J.I. Langford, E.J. Mittemeijer, and A.B.P. Vogels. Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening. *J. Appl. Crystallogr.*, 15(3):308–314, 1982.
- [89] Langford J. A rapid method for analysing the breadths of diffraction and spectral lines using the Voigt function. *J. Appl. Crystallogr.*, 11(1):10–14, 1978.

- [90] M. Wojdyr. *FITYK-0.7.7; A curve fitting and data analysis program*. <http://www.unipress.waw.pl/fityk/>, 2004.
- [91] D.R. McKenzie, Y. Yin, W.D. McFall, and N.H. Hoang. The orientation dependence of elastic strain energy in cubic crystals and its application to the preferred orientation in titanium nitride thin films. *J. Phys.: Condens. Matter*, 8(32):5883–5890, 1996.
- [92] J.P. Zhao, X. Wang, Z.Y. Chen, S.Q. Yang, T.S. Shi, and X.H. Liu. Overall energy model for preferred growth of TiN films during filtered arc deposition. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 30(1):5–12, 1997.
- [93] P.S. Prevey. *Metals Handbook*. ASM International, Metals Park, OH, USA, 1986.
- [94] G.M. Oliver, W.C. and Pharr. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research*, 19(1):3–20, 2004.
- [95] H.H. Behncke. Bestimmung der Universalhärte und anderer Kennwerte an dünnen Schichten, insbesondere Hartstoffschichten. *HTM - Härtereitechnische Mitteilungen*, 48(5):304–311, 1993.
- [96] B. Jonsson and S. Hogmark. Hardness measurements of thin films. *Thin Solid Films*, 114(3):257–269, 1984.
- [97] D. Chicot, Y. Benarioua, and J. Lesage. Hardness measurements of Ti and TiC multilayers: a model. *Thin Solid Films*, 359(2):228–235, 2000.
- [98] *Perthometer Oberflächen-Kenngrößen*. Mahr GmbH, 1999.
- [99] *COMSOL 3.4 Multiphysics FEM Software package*. FEMLAB AG, Göttingen, 2006. www.femlab.de.
- [100] B.S. Yilbas S.Z. Shuja and M.O. Budair. Modeling of laser heating of solid substance including assisting gas impingement. *Numerical Heat Transfer, Part A: Applications*, 33(3):315–339, 1998.
- [101] B.S. Yilbas, C. Karatas, O. Keles, I.Y. Usta, and M. Ahsan. CO₂ laser gas assisted nitriding of Ti–6Al–4V alloy. *Applied Surface Science*, 252(24):8557–8564, 2006.
- [102] B.S. Yilbas, I.Z. Naqavi, and S.Z. Shuja. Modelling and Experimental Study Into the Laser Assisted Nitriding of Ti-6Al-4V Alloy. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 124:863, 2002.
- [103] S. Osher, R. Fedkiw, and K. Piechor. Level Set Methods and Dynamic Implicit Surfaces. *Appl. Mech. Rev.*, 57(3):B15, 2004.
- [104] J. Zhou, H.L. Tsai, and P.C. Wang. Transport Phenomena and Keyhole Dynamics during Pulsed Laser Welding. *J. Heat Transfer*, 128(7):680–690, 2006.
- [105] X. Yang and A.J. James. An arbitrary Lagrangian-Eulerian (ALE) method for interfacial flows with insoluble surfactants. *FDMP*, 3(1):65–96, 2007.

-
- [106] H. Ki, P.S. Mohanty, and J. Mazumder. Modelling of high-density laser-material interaction using fast level set method. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 34:364–372, 2001.
- [107] L. Han, K. Phatak, and F. Liou. Modeling of laser cladding with powder injection. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 35(6):1139–1150, 2004.
- [108] Y.T. Kim, N. Goldenfeld, and J. Dantzig. Computation of dendritic microstructures using a level set method. *Physical Review E*, 62(2):2471–2474, 2000.
- [109] E. Olsson and G. Kreiss. A conservative level set method for two phase flow. *Journal of Computational Physics*, 210(1):225–246, 2005.
- [110] E. Olsson, G. Kreiss, and S. Zahedi. A conservative level set method for two phase flow II. *Journal of Computational Physics*, 225(1):785–807, 2007.
- [111] M. Sussman, E. Fatemi, P. Smereka, and S. Osher. An Improved Level Set Method for Incompressible Two-phase Flows. *Computers & Fluids*, 27(5):663–680, 1998.
- [112] D.M. Anderson, G.B. McFadden, and A.A. Wheeler. Diffuse-interface methods in fluid mechanics. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 30(1):139–165, 1998.
- [113] J.U. Brackbill, D.B. Kothe, and C. Zemach. A continuum method for modeling surface tension. *Journal of Computational Physics*, 100(2):335–354, 1992.
- [114] V. Semak and A. Matsunawa. The role of recoil pressure in energy balance during laser materials processing. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 30(18):2541–2552, 1997.
- [115] E. Buckingham. On physically similar systems: Illustrations of the use of dimensional equations. *Physical Review*, 4(4):345–376, 1914.
- [116] A. Robert and T. Debroy. Geometry of laser spot welds from dimensionless numbers. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 32(5):941–947, 2001.
- [117] R. B. Bird, . E. Stewart, and E. N. Lightfoot. *Transport Phenomena*. John Wiley & Sons. Inc., 2002.
- [118] C. Park. *Nonequilibrium hypersonic aerothermodynamics*. Wiley, New York, 1990.
- [119] S. Stefan. *Transportkoeffizienten ionisierter Spezies in reaktiven Strömungen*. PhD thesis, Ruprecht - Karls - Universität Heidelberg, 2003.
- [120] Y.P. Raizer Y.B. Zel’dovich. *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*. Academic Press Inc. AP, 1966.
- [121] S.I. Anisimov and V.A. Khokhlov. *Instabilities in Laser-Matter Interaction*. CRC Press, 1995.
- [122] C.J. Knight. Theoretical modeling of rapid surface vaporization with back-pressure. *AIAA*, 17(5):519–523, 1978.
- [123] O. Schenk and K. Gärtner. Solving unsymmetric sparse systems of linear equations with PARDISO. *Future Generation Computer Systems*, 20(3):475–487, 2004.

- [124] T.A. Davis. Algorithm 832: UMFPACK V4. 3—An Unsymmetric-Pattern Multifrontal Method. *ACM Transactions on Mathematical Software*, 30(2):196–199, 2004.
- [125] H.G. Roos, M. Stynes, and L. Tobiska. *Robust Numerical Methods for Singularly Perturbed Differential Equations Convection-Diffusion-Reaction and Flow Problems*. Springer, 2008.
- [126] L.P. Franca, T.JR. Hughes, and R. Stenberg. Stabilized finite element methods. *Incompressible Computational Fluid Dynamics*, pages 87–107, 1993.
- [127] T. Belytschko, Y.Y. Lu, and L. Gu. Element-free Galerkin methods. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 37(2):229–256, 1994.
- [128] E. Fromm and E. Gebhardt. *Gases and Carbon in Metals*. Zentralstelle für Atomkernenergie-Dokumentation, 1978.
- [129] P. Schaaf, F. Landry, and K.P. Lieb. Origin of nitrogen depth profiles after laser nitriding of iron. *Appl. Phys. Lett.*, 74(1):153–155, 1999.
- [130] D. Höche, H. Schikora, H. Zutz, A. Emmel, R. Queitsch, and P. Schaaf. TiN-coating formation by pulsed Nd:YAG laser irradiation of titanium in nitrogen. *J. of Coat. Tech. and Res.*, 6, 2008.
- [131] D.R. Atthey. A mathematical model for fluid flow in a weld pool at high currents. *Journal of Fluid Mechanics Digital Archive*, 98(04):787–801, 2006.
- [132] N. Chakraborty. Thermal Transport Regimes and Effects of Prandtl Number in Molten Pool Transport in Laser Surface Melting Processes. *Numerical Heat Transfer, Part A: Applications*, 53(3):273–294, 2008.
- [133] N. Chakraborty and S. Chakraborty. Thermal Transport Regimes and Generalized Regime Diagram for High Energy Surface Melting Processes. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 38(1):143–147, 2007.
- [134] D. Höche, M. Shinn, J. Kaspar, G. Rapin, and P. Schaaf. Laser pulse structure dependent texture of FEL synthesized TiN_x coatings. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 40(3):818–825, 2007.
- [135] D. Höche, G. Rapin, J. Kaspar, M. Shinn, and P. Schaaf. Free electron laser nitriding of metals: From basis physics to industrial applications. *Appl. Surf. Sci.*, 253(19):8041–8044, 2007.
- [136] P. Patsalas, C. Gravalidis, and S. Logothetidis. Surface kinetics and subplantation phenomena affecting the texture, morphology, stress, and growth evolution of titanium nitride films. *J. Appl. Phys.*, 96(11):6234–6246, 2004.
- [137] U.C. Oh and J.H. Je. Effects of strain energy on the preferred orientation of TiN thin films. *J. Appl. Phys.*, 74(3):1692–1696, 1993.

-
- [138] E. Carpena, M. Shinn, and P. Schaaf. Synthesis of highly oriented TiN_x coatings by free-electron laser processing of titanium in nitrogen gas. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 80(3):1707–1710, May 2005.
- [139] D. Höche, G. Rapin, and P. Schaaf. FEM simulation of the laser plasma interaction during laser nitriding of titanium. *Appl. Surf. Sci.*, 254(4):888–892, 2007.
- [140] M. Satta, D.R. Ermer, M.R. Papantonakis, C. Flamini, R.F. Haglund, and A. Mele. Time-resolved studies of electron-phonon relaxation in metals using a free-electron laser. *Applied Surface Science*, 154-155:172–178, 2000.
- [141] S.D. Brorson, A. Kazeroonian, J.S. Moodera, D.W. Face, T.K. Cheng, E.P. Ippen, M.S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus. Femtosecond room-temperature measurement of the electron-phonon coupling constant γ in metallic superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 64(18):2172, 1990.
- [142] Z. Lin, L.V. Zhigilei, and V. Celli. Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium. *Phys. Rev. B*, 77(7):075133, 2008.
- [143] B. Hüttner and G. Rohr. On the theory of ps and sub-ps laser pulse interaction with metals I. Surface temperature. *Applied Surface Science*, 103(3):269–274, 1996.
- [144] M.S. Dassanayake and K. Etemadi. Thermodynamic and transport properties of an aluminum-nitrogen plasma mixture. *J. Appl. Phys.*, 66(11):5240–5244, 1989.
- [145] P.S. Mohanty and J. Mazumder. Solidification behavior and microstructural evolution during laser beam - material interaction. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 29(6):1269–1279, 1998.
- [146] W. Kurz, C. Bezençon, and M. Gäumann. Columnar to equiaxed transition in solidification processing. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2(1):185–191, 2001.
- [147] S.Z Lu and J.D. Hunt. A numerical analysis of dendritic and cellular array growth: the spacing adjustment mechanisms. *Journal of Crystal Growth*, 123(1-2):17–34, 1992.
- [148] D. Höche, H. Schikora, H. and Zutz, R. Queitsch, and P. Emmel, A. and Schaaf. Microstructure of TiN coatings synthesized by direct pulsed Nd: YAG laser nitriding of titanium: Development of grain size, microstrain, and grain orientation. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 91(2):305–314, 2008.
- [149] S. Niyomsoan, W. Grant, D.L. Olson, and B. Mishra. Variation of color in titanium and zirconium nitride decorative thin films. *Thin Solid Films*, 415(1-2):187–194, 2002.
- [150] A. Bendavid, P.J. Martin, R.P. Netterfield, and T.J. Kinder. Characterization of the Optical Properties and Composition of TiN_x Thin Films by Spectroscopic Ellipsometry and X-ray Photoelectron Spectroscopy. *Surface and Interface Analysis*, 24(9):627–633, 1996.

- [151] P. Schaaf, M. Han, K.P. Lieb, and E. Carpene. Laser Nitriding of Iron with Laser Pulses from Femtosecond to Nanosecond Pulse Duration. *Appl. Phys. Lett.*, 80: 1091–1093, 2002.
- [152] P.J. Burnett and D.S. Rickerby. The mechanical properties of wear-resistant coatings. II: Experimental studies and interpretation of hardness. *Thin solid films*, 148 (1):51–65, 1987.
- [153] S.Z. Shuja, B.S. Yilbas, and M.O. Budair. Modeling of Laser Heating of Solid Substance Including Assisting Gas Impingement. *Numerical Heat Transfer, Part A: Applications*, 33(3):315–339, 1998.
- [154] *Joint Committee for Powder Diffraction Studies (JCPDS) -ICDD - PDF2 Database 1997 PCPDFWIN 1.30.*
- [155] T. Lee, K. Ohmori, C.S. Shin, D.G. Cahill, I. Petrov, and J.E. Greene. Elastic constants of single-crystal $\text{TiN}_x(001)$ ($0.67 \leq x \leq 1.0$) determined as a function of x by picosecond ultrasonic measurements. *Phys. Rev. B*, 71(14):144106, 2005.
- [156] M. Lichinchi, C. Lenardi, J. Haupt, and R. Vitali. Simulation of Berkovich nanoindentation experiments on thin films using finite element method. *Thin Solid Films*, 312(1-2):240–248, 1998.
- [157] L. Vegard. *Z. Phys.*, 5:17, 1921.
- [158] J. Neamtu, I.N. Mihailescu, Carmen Ristoscu, and J. Hermann. Theoretical modeling of phenomena in the pulsed-laser deposition process: Application to Ti targets ablation in low-pressure N_2 . *J. Appl. Phys.*, 86(11):6096–6106, 1999.
- [159] E. Carpene, F. Landry, and P. Schaaf. Modeling of nitrogen depth profiles in iron after nitriding with a homogenized laser beam. *Applied Physics Letters*, 77:2412, 2000.
- [160] C Hu and TN Baker. Overlapping laser tracks to produce a continuous nitrated layer in ti-6al-4v alloy. *Journal of Materials Science*, 32(11):2821–2826, 1997.
- [161] W.J. Meng and G.L. Eesley. Growth and mechanical anisotropy of TiN thin films. *Thin Solid Films*, 271(1-2):108–116, 1995.
- [162] V. Valvoda and J. Musil. X-ray analysis of strain in titanium nitride layers. *Thin Solid Films*, 149(1):49–60, 1987.
- [163] J. Pelleg, L.Z. Zevin, S. Lungo, and N. Croitoru. Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates. *Thin Solid Films*, 197(1-2):117–128, 1991.

Danksagung

Zuerst möchte ich natürlich meinem Doktorvater Prof. Dr. Peter Schaaf danken, der mir die Möglichkeit geboten hat, in diesem Fachbereich, durch die Bearbeitung eines DFG-Projekts im SPP1139, zu promovieren. Durch ihn habe ich gelernt, wie ein "richtiger" Physiker arbeitet. Ich danke ihm für unser tolles Verhältnis, sehe ich ihn doch eher als Freund denn als Chef. Des Weiteren möchte ich Prof. Dr. Gerd Lube danken, der sich als Koreferent zur Verfügung gestellt hat und mir vorher bereits interessante Denkanstöße vermittelte.

Ich danke besonders Dr. Gerd Rapin, der mir in Sachen numerische Mathematik half und mir mit Rat und Tat zur Seite stand. Bei den Experimenten hatte ich große Unterstützung von vielen Personen. In Bezug darauf möchte ich folgenden Menschen besonders danken:

- Dr. Michelle Shinn, Gwyn Williams, Kevin Jordan, Joseph F. Gubeli III und dem Rest des Teams vom Jefferson lab in Virginia für die großartige Unterstützung bei den FEL - Experimenten
- Prof. Dr. Andreas Emmel und Dr. Robert Queitsch für die Experimente mit dem Nd:YAG Laser in Amberg
- Dr. Ettore Carpane für die erstklassigen Vorarbeiten
- Sven Müller und Hayo Zutz für deren Hilfe bei den SEM und TEM - Aufnahmen
- Allen Leuten des II. Physikalischen Instituts die mir in irgendeiner Weise zur Seite standen, besonders der Werkstatt und den Damen der Verwaltung

Dann möchte ich meinen Kollegen Christian Lange, Salvatore Cusenza, Hendrik Schikora und natürlich "Mr. Schnitzel" Andreas König danken, dass sie es mit mir und meinen Sprüchen ausgehalten haben. Das literarische Mensa - Quartett hat viel Spass in die Sache gebracht.

Zum Schluss möchte ich meiner Familie danken und zuerst natürlich meinen Eltern, die mir diesen Beruf erst ermöglicht haben. Dann meinen Schwestern, die mir oft bei Problemen zur Seite standen. Meinen Freundeskreis möchte ich nicht vergessen.

Als allerletztes möchte ich aber den wichtigsten 1,5 Personen meines Lebens danken, meinem Schatz "Mäuselchen" Simone und unserem Baby, das ungeboren auf den Tag X wartet. Sie haben mir einen Motivationsschub verpasst und mir neue Kraft gegeben.

für das Baby: Wenn du das liest, ist es wohl so 2025. Das hier habe ich gemacht, als du im Bauch deiner Mutter warst.

Publications

- D. Höche, M. Shinn, J. Kaspar, G. Rapin, and P. Schaaf.
Laser pulse structure dependent texture of FEL synthesized TiN_x coatings.
Journal of Physics D: Applied Physics, 40(3):818–825, 2007.
- D. Höche, G. Rapin, and P. Schaaf.
FEM simulation of the laser plasma interaction during laser nitriding of titanium.
Applied Surface Science, 254(4):888–892, 2007.
- D. Höche, G. Rapin, J. Kaspar, M. Shinn, and P. Schaaf.
Free electron laser nitriding of metals: From basis physics to industrial applications.
Applied Surface Science, 253(19):8041–8044, 2007.
- D. Höche, H. Schikora, H. Zutz, R. Queitsch, A. Emmel, and P. Schaaf.
Microstructure of TiN coatings synthesized by direct pulsed Nd: YAG laser nitriding of titanium: Development of grain size, microstrain, and grain orientation.
Applied Physics A: Materials Science & Processing, 91(2):305–314, 2008.
- D. Höche, H. Schikora, H. Zutz, A. Emmel, R. Queitsch, and P. Schaaf.
TiN-coating formation by pulsed Nd:YAG laser irradiation of titanium in nitrogen.
Journal of Coatings Technology and Research, DOI: 10.1007/s11998-008-9093-9, 2008.
- P. Schaaf and D. Höche.
Free electron laser synthesis of functional coating,
Bookchapter in "Laser surface interactions for new materials production: tailoring structures and properties" Springer, 2008 submitted.
- M. Raaif, FM. El.-Hossary, NZ. Negm, SM. Khalil, A. Kolitsch, D. Höche, J. Kaspar, S. Mandl, and P. Schaaf.
CO₂ laser nitriding of titanium.
Journal of Physics D: Applied Physics, 41:085208, 2008.
- P. Schaaf C. Lange, V. Drescher, J. Wilden, D. Höche, H. Schikora.
Laser clad surfaces for shark skin effect by high temperature activation.
Surface and Coatings Technology, DOI:10.1016/j.surfcoat.2008.08.066 , 2008.
- D. Höche, M. Shinn, S. Müller, G. Rapin, and P. Schaaf.
Marangoni convection during free electron laser nitriding of titanium.
Metall. Mater. Trans. B, in revision, 2008.

P. Schaaf and D. Höche.

Fundamentals of Laser Material Interactions,

Bookchapter in "Laser Processing of Materials: Fundamentals, Applications, and Developments" Springer, 2009 in preparation.

Curriculum vitae

Name: Daniel Höche
Geburtstag: 23. Juli 1978 in Nordhausen/Thüringen
Adresse: Mackenroder Hauptstraße 41, 99755 Hohenstein
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Ausbildung

1985-1991 Allgemeine Grund- und Realschule Klettenberg
1991-1997 Abitur am Staatlichen Gymnasium Wilhelm von Humboldt in Nordhausen
1998-2004 Diplom-Studium der Physik (Schwerpunkt Technische Physik) an der Friedrich Schiller Universität Jena

Berufliche Tätigkeiten

1997-1998 Wehrdienst
1998-2004 Nebentätigkeiten während des Studiums in Jena: Studentische Hilfskraft in der AG Lasertechnik, Schülernachhilfe in Mathematik und Physik, Praktikumsbetreuung
2005-2008 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am II. Physikalischen Institut der Universität Göttingen, Betreuung von Anfänger- und Projektpraktikum