

Physikalische Chemie
der Laser-Material-Wechselwirkung mit
Ba-Al-Borosilikatglas, AlN, SiC, SiC-TiC-TiB₂

von
Diplom-Chemikerin
Pascale Rudolph
aus Berlin

Vom Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -
genehmigte Dissertation

Berlin 2001

Für Arno

Tag der Disputation: 12.12.2001

Gutachter: Priv.-Doz. Dr. Wolfgang Kautek

Gutachter: Prof. Dr. Helmut Baumgärtel

Physikalische Chemie der Laser-Material-Wechselwirkung mit Ba-Al-Borosilikatglas, AlN, SiC, SiC-TiC-TiB₂

Kurzfassung

Die Lasertechnik erlangte in den letzten Jahrzehnten aufgrund ihrer räumlich und zeitlich konzentrierbaren Pulse für die Mikromaterialbearbeitung immer mehr an Bedeutung.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Wechselwirkung des Lasers mit dem Material unter physikalisch-chemischen Aspekten zu dokumentieren und zu analysieren. Zwei methodische Ansätze wurden verfolgt: einerseits der Vergleich von zwei Pulsdauerbereichen; andererseits die Gegenüberstellung unterschiedlicher Materialklassen. Hierbei muß zwischen zwei Energiedichtebereichen differenziert werden: zum einen der zum Abtrag führende Fluenzbereich, in dem die irreversible Morphologieänderung mit direktabbildenden Methoden beurteilt wird; zum anderen ein Energiedichtebereich, wo Modifikation des Materials im kondensierten Zustand einsetzt und physiko-chemische Veränderungen resultieren.

Es wurde die Anwendung von Nanosekundenpulsen im ultravioletten Spektralbereich ($\tau = 10$ ns, $\lambda = 266$ nm) mit der von Femtosekundenpulsen im Infraroten ($\tau = 130$ fs, $\lambda = 800$ nm) verglichen. Die verschiedenen Laserparameter führten zu deutlichen Unterschieden im Bearbeitungsergebnis. Es fanden zwei Materialklassen Einsatz: oxidische und nichtoxidische anorganische Verbindungen; ein Spezialglas (Barium-Alumo-Borosilikatglas) und drei nichtoxidische Keramiken (Aluminiumnitrid, Siliziumcarbid und eine Kompositverbindung aus SiC-TiC-TiB₂) wurden untersucht. Die chemischen Veränderungen wurden mithilfe von Oberflächen-Analyseverfahren – wie XPS, Nanoindenter, ESR, μ -Raman, EDX, XRD - im Vergleich von unbehandelter und Laser-behandelter Stelle detektiert. Bei Einzelpuls-Experimenten trat für alle Materialien ausschließlich Modifikation im kondensierten Zustand ein, selten kam es zur Blasenbildung. Für die Mehrpulsanwendung wurde mit den Nanosekundenpulsen eine Schmelze beobachtet und ein Teil des Materials blieb aufgeworfen zurück. Mit den Femtosekundenpulsen beobachtete man dagegen praktisch keine Schmelze und nur wenig kondensierten Auswurf (Debris). Es zeigten sich jedoch periodische Strukturen - Ripples genannt.

Die Lasermaterialbearbeitung von binären Werkstoffen war durch präferentiellen Abtrag der leichteren Komponente gekennzeichnet. Zusätzlich traten als Folge der Laser-bedingten Schmelzbildung kristallstrukturelle Konversion, Metallisierung oder Oxidationsprozesse der bestrahlten Oberfläche auf.

Es zeigte sich bei der Abtragung von anorganischen chemischen Verbindungen, daß die Pulslänge der eingesetzten Laserstrahlung einen entscheidenden Einfluß auf die physiko-chemischen Veränderungen der Materialien hatte. Pulse im Zeitbereich unterhalb einer Pikosekunde führten zu morphologischen und chemischen Modifikationen der bearbeiteten Fläche mit einer Dicke von einigen hundert Nanometern. Die Nanosekundenpulse hingegen resultierten in einer um mindestens eine Größenordnung dickeren Konversionsschicht.

Technologische Konsequenzen wurden diskutiert.

Physical Chemistry of the Laser-Material-Interaction with Ba-Al-Borosilicate Glass, AlN, SiC, and SiC-TiC-TiB₂

Abstract

Since the recent decades laser pulses have been used for micro material processing. Two regions of energy density have to be distinguished: the one where ablation of the material takes place and the resulting morphology can be observed by direct imaging techniques, and the other one where the fluence domain is characterized by physicochemical modifications of the substrate surface in the condensed state.

The aim of this work was the documentation and analysis of the laser-material interaction in respect to resulting physicochemical processes. Methodologically, a double comparative approach is used: between two different pulse durations and between different chemical compositions.

Nanosecond pulses in the ultraviolet wavelength range ($\tau = 10$ ns, $\lambda = 266$ nm) and femtosecond pulses in the infrared region ($\tau = 130$ fs, $\lambda = 800$ nm) were employed. These varying parameters lead to completely different results, common to all the treated materials.

A high-tech glass (barium-alumo-borosilicate glass) and three non-oxide ceramics (aluminium nitride, silicon carbide and a composite of SiC-TiC-TiB₂) were used. All of them were not yet systematically investigated in respect to laser micro material processing. Only rare literature data exist for the electrical insulator AlN and the direct semiconductor SiC. The composite compound SiC-TiC-TiB₂ was developed and used for tribological applications. The laser treatments were undertaken with direct focussing at air.

Surface analytical techniques - such as XPS, Nanoindenter, ESR, μ -Raman, EDX, XRD – were used to identify the chemical changes between untreated and laser-treated areas.

Single-pulse irradiation led to material modifications in the condensed state in most instances. Only in a few cases, bubble formation could be detected, too. Multi-pulse results differed depending on the pulse duration. In the nanosecond case, melting of the surface and redeposited material – so called debris - were observed. With femtosecond pulses instead, only negligible melting and few debris could be detected. Additionally, periodic structures appeared – so called ripples.

Laser treatment of binary work pieces exhibited preferential ablation of the lighter component. Crystal structure changes, metallization or oxidation processes of the irradiated surface as a consequence of laser-induced melting and resolidification could be observed.

It was shown that for the ablation of inorganic chemical compounds, the pulse duration of the laser radiation had an influence on the physicochemical modification of the materials. The application of pulses with a duration less than a picosecond resulted in morphological and chemical changes of the treated area in a thickness range of several hundreds of nanometres. The nanosecond laser treatment instead yielded a bigger conversion layer of about one order of magnitude compared to the fs case.

Technical consequences were discussed.

Veröffentlichungen

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits in den folgenden Artikeln publiziert:

- [1] T. Boeck, K. Schmidt, M. Lorenz, A. Rosenfeld, P. Rudolph, J. Krüger, W. Kautek,
Proceedings 11th Workshop on Quantum Solar Energy Conversion QUANTSOL 99, Wildhaus, Switzerland, (Ed.) J. Gobrecht, European Society for Quantum Solar Energy Conversion (ESQSEC).
"Ultra-short Pulse Laser Seeding Techniques for Silicon Crystallite Growth on Amorphous Substrates".
- [2] A. Rosenfeld, M. Lorenz, D. Ashkenasi, P. Rudolph, J. Krüger, and W. Kautek,
Appl. Phys. A **69** (1999) S759-S761.
"Morphological and Mechanical Investigations of Bariumalumoborosilicate Glass Surfaces processed with 700 fs Laser Pulses".
- [3] P. Rudolph, J. Bonse, J. Krüger, and W. Kautek,
Appl. Phys. A **69** (1999) S763-S766.
"Femtosecond and Nanosecond Pulse Laser Ablation of Bariumalumoborosilicate Glass".
- [4] P. Rudolph, J. Krüger, W. Kautek,
Handbuchreihe: Laser in der Materialbearbeitung - Band 12, Präzisionsabtragen mit Lasern, VDI-Technologiezentrum Physikalische Technologien (Hrsg.) (2000).
"Mikrostrukturierung von Glas zur Erzeugung kristalliner Si-Schichten".

In den folgenden Postern wurde über Teile dieser Arbeit berichtet:

- [5] T. Boeck, K. Schmidt, M. Lorenz, A. Rosenfeld, P. Rudolph, J. Krüger, W. Kautek,
"Ultra-short Pulse Laser Seeding Techniques for Silicon Crystallite Growth on Amorphous Substrates"
Poster, 11th Workshop on Quantum Solar Energy Conversion QUANTSOL 99, 15.3.-19.3.1999, Wildhaus, Schweiz
- [6] A. Rosenfeld, M. Lorenz, D. Ashkenasi, P. Rudolph, J. Krüger, and W. Kautek,
"Morphological and Mechanical Investigations of Bariumalumoborosilicate Glass Surfaces processed with 700 fs Laser Pulses"
Poster, 5th International Conference on Laser Ablation (COLA 99), 19.7.-23.7.1999, Göttingen, Deutschland
- [7] P. Rudolph, J. Bonse, J. Krüger, and W. Kautek,
"Femtosecond and Nanosecond Pulse Laser Ablation of Bariumalumoborosilicate Glass"
Poster, 5th International Conference on Laser Ablation (COLA 99), 19.7.-23.7.1999, Göttingen, Deutschland

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen der Laser-Material-Wechselwirkung	3
	2.1 Eigenschaften der Materialien	3
	2.1.1 Glas	3
	2.1.2 Keramiken	5
	2.2 Laser-Materialbearbeitung	7
	2.2.1 Wechselwirkung Laser-Material	7
	2.2.2 Laser-induzierte chemische Modifikationen	11
3	Experimentelles	15
	3.1 Materialaspekte	15
	3.1.1 Jenaer Glas	15
	3.1.2 Keramiken	16
	3.2 Probenpräparation	18
	3.3 Lasertechnik	19
	3.3.1 Nanosekundenlaser	19
	3.3.2 Femtosekundenlaser	19
	3.3.3 Pulscharakterisierung	21
	3.4 Laserstrahl-Führung	22
	3.5 Diagnostik laser-induzierter Veränderungen der Probenoberfläche	25
	3.5.1 Metrik laser-generierter Kavitäten	25
	3.5.2 Physikalisch-chemische Oberflächenmodifikationen	27
4	Laser-Bearbeitungsergebnisse und Diskussion	33
	4.1 Jenaer Glas	33
	4.2 Keramik	55
	4.2.1 Aluminiumnitrid	55
	4.2.2 Siliziumcarbid	68
	4.2.3 Kompositverbindung	82
	4.3 Diskussion	97
5	Applikation laser-bearbeiteter Gläser	105
6	Zusammenfassung und Ausblick	109
	Literaturverzeichnis	113

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mir auf vielfältige Weise beim Entstehen der Arbeit geholfen haben:

Allen voran Herr Priv.-Doz. Dr. W. Kautek, der mit seinem Einsatz für die Oberflächenanalytik die Grundlage für diese Arbeit geschaffen hat.

Herr Prof. Dr. H. Baumgärtel für die Übernahme des Zweitgutachtens und die Aufnahme dieser Arbeit am Fachbereich Chemie der Freien Universität Berlin.

Dr. Rolf Wäsche und Rasim Yarim aus BAM V.41 für die Herstellung der Sinterkeramiken und die immer vorhandene Diskussionsbereitschaft.

Dr. Jörg Krüger, der jederzeit für Fragen zur Verfügung stand und der die Arbeit kritisch verfolgt und durchgesehen hat.

Simone Pentzien und Dr. Jörn Bonse, mit denen ich zahlreiche Stunden im Labor und Büro geteilt habe und auch so manchen Erfolg und Mißerfolg – besonders donnerstags.

Des weiteren viele helfende Hände und geduldige Ohren in BAM VIII.22: Robert Koter, Mario Sahre und Dr. Marlene Handrea, die mich bei der Mikroskopie, der AFM-Kalibrierung und der XPS-Auswertung unterstützten.

Außerdem weitere BAM-Mitarbeiter:

Birgid Strauß (VIII.23) für die unzähligen REM-Sitzungen und Sigrid Benemann (VIII.23) für die daraus resultierenden REM-Abzüge, Dieter Treu (VIII.23) für die SS-ESCA-Messungen und Dr. Marianne Nofz (V.43) für die ESR-Spektren sowie Dr. Klaus-Werner Brzezinka (I.32) für die Mikro-Ramanspektroskopie und Bernd Günther (S.12) für die Absorptionsspektroskopie.

Ronald Ries und Prof. Dr. Asta Richter (TFH Wildau), die mir ermöglichten, Messungen mit ihrem Nanoindenter durchzuführen.

Dr. Torsten Boeck und Klaus Schmidt (IKZ Berlin) für die Projektkoordination und die jederzeit vorhandene Diskussionsbereitschaft über alle Fragen des Glases.

Prof. Dr. Hedwig Rudolph, für das Korrekturlesen gilt ihr mein besonderer Dank.

Der Raupe in der Schublade für die Essenspausen und die fetten Jahre.

Und den Mädels für die erfrischenden Ablenkungen.

Lebenslauf

Dipl.-Chem. Pascale Rudolph

30. Juli 1971	Geburt in Berlin
1977-1981	Mühlenau-Grundschule, Berlin
1981-1983	Nord-Grundschule, Berlin
1983-1990	Schadow-Gymnasium, Berlin
1990	Abitur
1990-1997	Studium der Chemie an der Freien Universität Berlin
1994-1995	Studium der Chemie an der Université Paul Sabatier de Toulouse, Frankreich
1997	Diplomarbeit an der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung Abschluß: Chemie-Diplom
seit 1997	Wissenschaftliche Angestellte an der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM), Berlin