

## 3 Experimentelles

Dieses Kapitel dokumentiert und diskutiert die speziellen experimentellen Gegebenheiten dieser Arbeit. Zunächst werden die oben grundsätzlich beschriebenen Materialien im Detail präsentiert – mit ihren konkreten Firmenbezeichnungen und Eigenschaften – und die Probenpräparation beschrieben. Anschließend werden das verwendete Nanosekunden- und Femtosekunden-Lasersystem genauer vorgestellt und die entscheidenden Versuchsparameter charakterisiert. Darauf folgend wird auf den Versuchsaufbau eingegangen, um dann zum Abschluß die diagnostischen Methoden vorzustellen.

### 3.1 Materialaspekte

Die verwendeten Materialien sollen in diesem Abschnitt im Speziellen vorgestellt werden. Es werden die konkreten Firmenbezeichnungen und –charakteristika sowie die Zusammensetzung (soweit bekannt) genannt. Des Weiteren wird auf besondere Eigenschaften der Substanzen eingegangen. Strukturgebend sind wieder die Materialklassen.

#### 3.1.1 Jenaer Glas

Bei dem verwendeten Glas handelt es sich um ein Barium-Alumo-Borosilikatglas der Firma Schott Jenaer Glas GmbH. Es ist ein Spezialglas (*Jenaer Glas*, AF 37 S), welches im Floatverfahren hergestellt wird, ein recht kostengünstiges Herstellungsverfahren von Glas.

Nicht nur die Herstellungstechnik des Floatens ist an diesem Glas besonders, sondern auch seine Eigenschaften. So hält es aufgrund einer Transformationstemperatur von  $T_g \cong 720^\circ\text{C}$ , Prozeßtemperaturen von  $\sim 600^\circ\text{C}$  stand. Normales Flachglas (Natronkalk-Silikatglas) hingegen besitzt nur eine Transformationstemperatur von  $T_g \cong 520\text{--}550^\circ\text{C}$ . Quarzglas ( $\text{SiO}_2$ ) kann sogar einer Dauerbelastung von  $900^\circ\text{C}$  standhalten, da seine  $T_g$  bei etwa  $1150^\circ\text{C}$  liegt; es ist aber im Vergleich sehr teuer [HOL95].

Die genaue Zusammensetzung dieses Spezialglases wurde vom Hersteller nicht veröffentlicht und eine exakte naßchemische Analyse erschien ein zu großer Aufwand im Verhältnis zum Informationsgewinn. Aber aufgrund von unterschiedlichen Analyseverfahren (XPS, EDX, WDX) können die Atomprozentangaben angegeben werden (Vgl. Tabelle 3.1).

Tabelle 3.1: Analytisch ermittelte Zusammensetzung des Jenaer Glases.

Element	B	O	Al	Si	Ba	andere
Atom (%)	2	63	4	16	<1	14

Das Jenaer Glas besteht hauptsächlich aus Siliziumdioxid und geringeren Anteilen an Aluminium- und Boroxid sowie Bariumoxid. Die anderen Bestandteile schwanken je nach Nachweismethode in ihrer Kombination und/oder Menge. So ergibt die XPS-Analyse an der Glasoberfläche eine Kontamination mit Kohlenstoff- und stickstoffhaltigen Verbindungen, sowie Zinn vom Herstellungsprozeß und geringe Mengen Strontium. Mittels EDX- und WDX-Mes-

sungen wurden Magnesium- und Calciumbestandteile nachgewiesen. Die wellenlängen-dispersive Methode ergibt auch Hinweise auf Natrium-, Zink-, Zirkonium-, und Zinn-haltige Verbindungen.

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß es sich bei Jenaer Glas um ein kostengünstiges, alkali-armes, hochtemperaturbeständiges Spezialglas handelt, mit einem Transformationspunkt oberhalb von 600°C.

### 3.1.2 Keramiken

#### Aluminiumnitrid

Die verwendete Aluminiumnitrid-Keramik der Firma CeramTec AG führt den Markennamen ALUNIT. Als Sinteradditiv werden etwa 3%  $Y_2O_3$ -Beimengung zugegeben. Die besonderen Eigenschaften von Aluminiumnitrid wurden bereits in Kapitel 2.1.2 näher beleuchtet. Bemerkenswert ist vor allem die extrem hohe Wärmeleitfähigkeit in Verbindung mit den exzellenten elektrischen Isolationseigenschaften. Einige Eigenschaften sind in Tabelle 3.2 zusammengestellt.

Tabelle 3.2: Werkstoffeigenschaften von Aluminiumnitrid.

ALUNIT	Farbe	mittl.	Oberflächen-	Dichte	Wärmeleit-	Dielektrizi-
		Korngröße	rauigkeit		fähigkeit	tätszahl
		[ $\mu\text{m}$ ]	[ $\mu\text{m}$ ]	[ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	[ $\text{W}/\text{mK}$ ]	(1 MHz)
	mittelgrau	4-5	0,6 max.	3,3	180	$9,0 \pm 10\%$

Eingesetzt wird das Material für diese Arbeit nach einem Vorschliff in polierter Form. So hat es eine mittelgraue Farbe.

Industriell wird Aluminiumnitrid für Großserien gestanzt, was aufgrund der Herstellungskosten die optimalste Fertigungsmethode darstellt. Sollen kleinste Bohrungen und Durchbrüche in das Werkstück eingebracht werden, so wird mit einem Nd:YAG-Laser bei dessen Grundwellenlänge von  $\lambda = 1064 \text{ nm}$  gearbeitet [CER00]. Dies ermöglicht kurze Produktionszeiten, da keine Bearbeitungswerkzeuge angefertigt werden müssen. Ein Problem stellt allerdings der statistische Beginn der Materialbearbeitung dar, denn nicht jeder erste Laserpuls führt zum Abtrag, d.h. es kommt eher statistisch zu Absorption. Vermutlich sind hierfür Verunreinigungen der Oberfläche oder sonstige Defekte verantwortlich.

#### Sinterkeramiken

Zwei weitere Probengruppen stellen Sinterkeramiken dar, welche an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (Labor V.41, Dr. R. Wäsche) aus Pulvern der Firma H.C. Starck hergestellt wurden. Zur Erniedrigung der freien Enthalpie werden für das Sintern dem Versatz des Siliziumcarbids sowie der Kompositkeramik Additive zugegeben.

Zum einen handelt es sich um Alnovol der Firma Hoechst (PN 846), welches ein Harz ist und somit als Preßhilfsmittel fungiert. Es dient aber auch als Kohlenstoff-Quelle, denn bei thermischer Vorbehandlung zersetzt es sich (Schmelzpunkt:  $T = 85-95^\circ\text{C}$ ). Der freiwerdende Kohlenstoff wird als Sinteradditiv verwendet, wobei die Kohlenstoffausbeute etwa

50 Masseprozent beträgt. Als weiterer Zusatz wird Aluminium-Triisopropylat der Firma Merck-Schuchardt zugegeben, welches zu Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) reagiert (Schmelzbereich:  $T = 128\text{-}131^\circ\text{C}$ ) und später als Sinterhilfsmittel dient. Zur Formgebung wird zusätzlich Zuso-plast der Firma Zschimmer & Schwarz benutzt, welches bei einer Temperatur von etwa  $250^\circ\text{C}$  zu 100% zerfällt. Die Pulver für den Versatz werden im Verlauf dieses Kapitels unter Siliziumcarbid bzw. der Kompositverbindung genauer beschrieben. In Tabelle 3.3 sind die Rohstoffe mit den vom Hersteller angegebenen physikalischen Eigenschaften aufgeführt. Der Herstellungsprozeß erfolgt in mehreren Schritten, die oben skizziert wurden (Vgl. Kapitel 2.1.2).

Tabelle 3.3: Rohstoffe für die Herstellung der Sinterkeramiken und ihre physikalischen Eigenschaften.

Material	Teilchengröße	Reinheit	Verunreinigung		Firma	Bemerkung
			max.			
	[ $\mu\text{m}$ ]	[Masse%]	[Masse%]		Bezeichnung	
SiC	0,5	> 98	O Fe Al Ca	1,5 0,05 0,03 0,01	H.C. Starck Grade UF-15	C: 29-30 Masse%
TiC	1,45	> 99	C <sub>frei</sub> O N	0,4 1,0 0,007	H.C. Starck C.A.S.	C <sub>total</sub> : 19,35±0,25 Masse% C <sub>combined</sub> : min. 19,0
TiB <sub>2</sub>	1,11	> 98	C O N Fe	0,5 1,5 0,7 0,3	H.C. Starck Grade F	B: min. 28,5 Masse%
Alnovol					Hoechst PN 846	Kohlenstoff- Quelle ( $T_S$ : 85-95°C)
Al-Triisopropylat		~ 97			Merck- Schuchardt	$\text{Al}_2\text{O}_3$ -Quelle ( $T_S$ : 128- 131°C)
Zusoplast					Zschimmer & Schwarz	Preßhilfsmittel (Zersetzung bei ~ 250°C)

## Siliziumcarbid

Die Siliziumcarbid-Keramik wurde nach dem in Kapitel 2.1.2 beschriebenen Sinterprozeß bei Temperaturen um  $2100^\circ\text{C}$  in Edelgasatmosphäre hergestellt. Bei dem Rohstoff handelt es sich um  $\alpha$ -Siliziumcarbid-Pulver (SiC; Grade UF-15 "Premix") der Firma H.C. Starck. Der „Premix“ ist bereits mit Sinteradditiven, temporären Bindern und Preßhilfen dotiert. Es wurde speziell für das uniaxiale sowie isostatische Trockenpressen konzipiert. Die Korngröße überschreitet  $150\ \mu\text{m}$  nicht. Weitere Charakteristika sind in Tabelle 3.3 aufgelistet. Es handelt sich hauptsächlich um  $\alpha$ -SiC des hexagonalen 6H-Polytyps. Der verwendete Versatz besteht zu 100 Mol% aus diesem SiC und den Additiven Alnovol und amorphes Bor, entsprechend den Mengenangaben in Tabelle 3.4.

SiC ist chemisch inert und wird von Sauerstoff in Abwesenheit von Basen erst oberhalb  $100^\circ\text{C}$  oxidiert.

Tabelle 3.4: Mengenangaben zu den Versätzen des Siliziumcarbids und der Kompositverbindung.

Versatz	SiC	TiC	TiB <sub>2</sub>	Alnovol	Bor amorph	Aluminium tri- Isopropylat	relative Dichte
	[Mol%]	[Mol%]	[Mol%]	[g]	[g]	[g]	[%]
SiC	100	0	0	6	0,5	0	~98
Komposit	44	42	14	8	0	4	98,4

### Kompositverbindung

Die Kompositverbindung setzt sich aus Siliziumcarbid (SiC), Titancarbid (TiC) und Titandiborid (TiB<sub>2</sub>) zusammen. Diese Keramik wurde ebenfalls nach dem in Kapitel 2.1.2 skizzierten Verfahren des Heißpressens mit Sinteradditiven (Alnovol PN846 und Al-Triisopropylat) bei 2000°C hergestellt. Der Versatz besteht hierbei aus Pulvern der Firma H.C. Starck in einem Verhältnis von : 44 mol% SiC : 42 mol% TiC : 14 mol% TiB<sub>2</sub>.

Die genauen Mengenangaben findet man in Tabelle 3.4.

Das Siliziumcarbidpulver wurde oben beschrieben. Bei dem Titancarbidpulver handelt es sich um „ceramic grade“ (TiC; C.A.S.), das speziell für die keramische Anwendung entwickelt wurde. Das Titandiborid ist ein graues Pulver (TiB<sub>2</sub>; Grade F); seine physikalischen Charakteristika und die enthaltenen maximalen Verunreinigungen sind in Tabelle 3.3 aufgeführt. Nach dem Sintern kann an der Kompositverbindung mit 98,4% eine hohe relative Dichte gemessen werden, was unter anderem auf den geringen Bor-Anteil zurückgeht.

Kontrolliert man die Versätze vor und nach dem Sintern mittels Röntgenpulverdiffraktometrie, so ist keine Phasenneubildung zu beobachten. Alle drei Phasen SiC, TiC und TiB<sub>2</sub> konnten nachgewiesen werden. In rasterelektronischen Aufnahmen der Gefüge an polierten, gesinterten Proben sind deutlich drei Phasen erkennbar. Hierbei tritt TiC als Zwickelphase ohne eigene Kristallform auf, aber SiC und TiB<sub>2</sub> kristallisieren mit eigenem Habitus [WÄS99]. Eine B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Glasphase ist laut REM ebenfalls existent, der analytische Nachweis steht jedoch noch aus [YAR01].

## 3.2 Probenpräparation

Die Proben wurden vor der Laserbearbeitung von Verunreinigungen befreit, indem sie in Alkohol (meist absolutem Ethanol, teilweise Aceton) mit Ultraschall einige Minuten behandelt und anschließend mit Inertgas (Stickstoff) abgeblasen wurden. Von einer aufwendigeren Probenpräparation wurde abgesehen, da bereits dies zu einer Modifikation der ursprünglichen Oberfläche und damit Vortäuschung von Veränderungen hätte führen können. Nach dieser Behandlung können die Probenoberflächen im Rahmen ihrer vorgegebenen Inhomogenität als definiert im Sinne von „bestimmt“ angesehen werden.

### 3.3 Lasertechnik

In diesem Abschnitt werden die verwendeten Lasersysteme vorgestellt. Im Vergleich zu konventioneller thermischer Strahlung stellen Laser scharf gebündelte Lichtenergie dar. Sie liefern einen intensiven monochromatischen und kohärenten Laserstrahl. Im Rahmen der Arbeit wurden ein Nanosekundenlaser im ultravioletten Spektralbereich und ein Femtosekundenlaser mit einer infraroten Wellenlänge eingesetzt. Es handelt sich in beiden Fällen um kommerzielle Lasersysteme.

#### 3.3.1 Nanosekundenlaser

Bei dem verwendeten Nanosekundenlaser handelt es sich um einen Nd:YAG-Laser der Firma Spectron Laser Systems (SL850 Series Pulsed Nd:YAG Laser). Er kann bei der Grundwellenlänge von  $\lambda = 1064$  nm, mit Frequenzverdopplung bei  $\lambda = 532$  nm oder mit vervierfacher Wellenlänge von  $\lambda = 266$  nm betrieben werden. Bei der vorliegenden Arbeit wurde aber nur die letzte Wellenlänge im ultravioletten Spektralbereich für die Experimente genutzt. Hier liefert der Nanosekundenlaser bei einer maximalen Wiederholrate von 10 Hz eine Einzelpulsenergie von  $E_{\text{Puls}, 266\text{nm}, 10\text{Hz}} \sim 45$  mJ mit einer Pulslänge von  $\tau = 10$  ns. Bei den meisten Experimenten wurde mit einer Wiederholrate von 2,5 Hz gearbeitet; Abweichungen sind an entsprechender Stelle vermerkt.

#### 3.3.2 Femtosekundenlaser

Das für die Untersuchung eingesetzte Femtosekunden-Lasersystem stammt von der Firma Spectra-Physics. Das laseraktive Medium stellt hierbei ein Ti-dotierter Saphir dar; die Laserpulse liegen im infraroten Spektralbereich. Das System besteht aus einem fs-Oszillator und – Verstärker.

Als fs-Oszillator dient ein modengekoppeltes Lasersystem (Tsunami, Modell 3960-M3S) mit einem Pumplaser (Millennia), der ein Dioden-gepumpter, resonatorintern frequenzverdoppelter Nd:YVO<sub>4</sub>-Laser ist. Der fs-Oszillator besitzt eine Wellenlänge von  $\lambda = 800$  nm. Er liefert ultrakurze Pulse mit einer Dauer von  $\tau = 80$ -100 fs und einer mittleren Ausgangsleistung von  $P_{\text{Puls}} < 750$  mW, was bei einer Wiederholrate von etwa 82 MHz einer Pulsenergie um  $E_{\text{Puls}} \leq 9$  nJ entspricht.

Der fs-Verstärker (Spitfire-F-1K) dient zur optischen Nachverstärkung der vom Oszillator gelieferten ultrakurzen Laserpulse. Auch hier ist ein Pumplaser (Merlin) integriert, nämlich ein gütegeschalteter, resonatorintern frequenzverdoppelter Nd:YLF-Laser. Im Verstärker können wiederum drei Bereiche unterschieden werden: die Dehnung des intensitätsschwachen ultrakurzen Pulses; die Verstärkung des gestreckten Pulses und die anschließende Kompression des Pulses zu einem intensiven ultrakurzen Laserpuls. Dieses Prinzip, das in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt ist, nennt man Chirped-Pulse-Amplification. Wegen der für die Erzeugung von ultrakurzen Pulsen wichtige große Verstärkungsbandbreite ist bereits als Oszillator eine Pulsdauer im Femtosekundenbereich erforderlich.

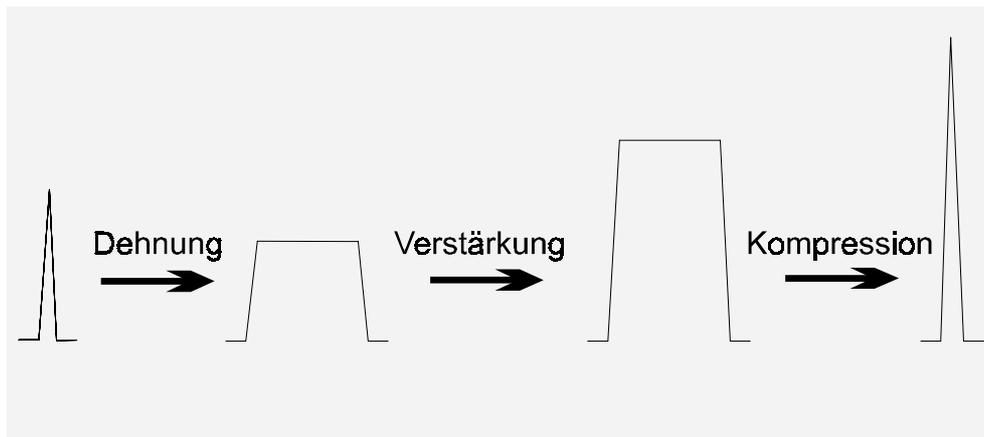


Abbildung 3.1: Prinzip der optischen Verstärkung von Femtosekunden-Laserpulsen mit der Chirped-Pulse-Amplification-Technik (CPA).

Die Streckung erfolgt durch eine Kombination von Hohlspiegel und Beugungsgitter. Hierbei wird der etwa 100 fs-lange Laserpuls auf eine Dauer von etwa 200 ps verlängert. Die Verstärkung bewirkt ein optisch gepumpter Ti:Saphir-Kristall, wobei der Laserresonator „schaltbar“ ist. D.h. die Ein- und Auskopplung des Laserpulses wird über zwei getrennt ansteuerbare Pockelzellen bewerkstelligt. Des weiteren muß eine zeitliche Synchronisation von fs-Oszillatorpuls (Tsunami: 82 MHz) und Pump-Puls (Merlin: 1 kHz) vorgenommen werden. Nach etwa 20 Resonatorumläufen wird ein zeitlich verlängerter Oszillatorpuls mit Pulsenergien von einigen nJ auf Werte um 0,75 bis 1 mJ verstärkt. Der Auskoppelzeitpunkt der Laserpulse aus dem Resonator wird so gewählt, daß die optische Verstärkung sich in Sättigung befindet. Bei der Pulskomprimierung kann die Pulsdauer durch räumliche Veränderung des Abstandes Gitter-Spiegel zwischen etwa 130 fs und 30 ps variiert werden.

Das Femtosekunden-Lasersystem liefert für die hier beschriebenen Experimente bei einer diskontinuierlichen Wiederholrate von 1 Hz bis 1 kHz Laserpulse einer Zentralwellenlänge von  $\lambda = 800 \text{ nm}$  ( $\pm 5 \text{ nm}$ ), mit einer Pulslänge von  $\tau = 130 \text{ fs}$  und einer Einzelpulsenergie von  $E_{\text{Puls}} < 750 \mu\text{J}$ .

In Tabelle 3.5 sind die wichtigsten Parameter der verwendeten Lasersysteme gegenübergestellt.

Tabelle 3.5: Technische Parameter der verwendeten Lasersysteme.

Parameter	Nanosekundenlaser	Femtosekundenlaser
	Nd:YAG	Ti:Saphir
Pulsdauer	10 ns	130 fs
Wellenlänge	266 nm	800 nm
Polarisation	linear	linear
Wiederholrate	1-10 Hz	1-1000 Hz
Pulsenergie	~ 45 mJ	< 750 $\mu\text{J}$

### 3.3.3 Pulscharakterisierung

Die Pulscharakterisierung ist ein wesentlicher Aspekt für die Reproduzierbarkeit der Laserexperimente. Sie umfaßt die Bestimmung von Pulsdauer, Pulsenergie und Strahlprofil.

Die Messung der Pulsdauer erfolgt im Nanosekunden-Bereich mittels Kombination einer schnellen Photodiode (Silicon Avalanche Photodiode SAP, Bestec) mit einer Antwortzeit von 200 ps und einem Oszilloskop (Tektronix, TEK 2467B) mit einer Bandbreite bis 400 MHz. Beim Femtosekunden-Lasersystem hingegen erfolgt die Messung mit einem Autokorrelator der Firma Angewandte Physik und Elektronik GmbH (APE) (PulseScope). Hierbei wird der Puls mit sich selbst vermessen - mittels Aufspaltung und Verzögerung. Gegebenfalls kann man durch Änderung des Abstands Gitter-Spiegel nachkorrigieren. Der Autokorrelator ermöglicht zudem die Bestimmung des Pulsspektrums und der Zentralwellenlänge durch ein integriertes Spektrometer.

Bei beiden Lasersystemen kann im Experiment die Laserpulsenergie bei sonst unveränderten Parametern kontinuierlich variiert werden. Dies erfolgt mithilfe einer Kombination von Halbwellenplatte ( $\lambda/2$ -Platte) und Linearpolarisator. Beim Nanosekunden-Lasersystem befindet sich diese Anordnung zwischen Laserausgang und Experimentierbühne, im Femtosekunden-Lasersystem ist sie in den Verstärker integriert; dadurch kann der Anteil der durch sie verursachten linearen Dispersion weitgehend ausgeglichen werden.

Die Energiemessung erfolgt jeweils direkt vor der fokussierenden Linse mit einem pyroelektrischen Detektor. Im Nanosekunden-Bereich handelt es sich um das Energiemeßgerät PEM 521 der Firma ZWG, Berlin (Genauigkeit:  $\pm 5\%$ ; Meßbereich: 5  $\mu\text{J}$  – 200 mJ; Wellenlänge: 300 nm – 25  $\mu\text{m}$ ). Für den Femtosekunden-Bereich wurde der Detektor PM 200 der Firma Bestec GmbH (Genauigkeit:  $\pm 5\%$ ; Meßbereich: 0,5  $\mu\text{J}$  – 20 mJ; Wellenlänge: 190 nm bis  $>15\ \mu\text{m}$ ) eingesetzt. Die ermittelten Meßwerte für die Pulsenergien werden jeweils unter Berücksichtigung der Linsentransmission korrigiert.

Da neben der Laserpulsenergie auch die Anzahl der Laserpulse variiert wurde, ist deren genaues „Zählen“ wichtig. Im Femtosekunden-Bereich erfolgte die Laserpulszählung über einen speziell an das Lasersystem angepaßten elektronischen Laserpulszähler. Dieser steuert einen externen Kameraverschluß im Strahlengang vor dem Experiment. Beim Nanosekunden-Lasersystem konnte die Zählung aufgrund der geringeren Wiederholraten „per Hand“ erfolgen.

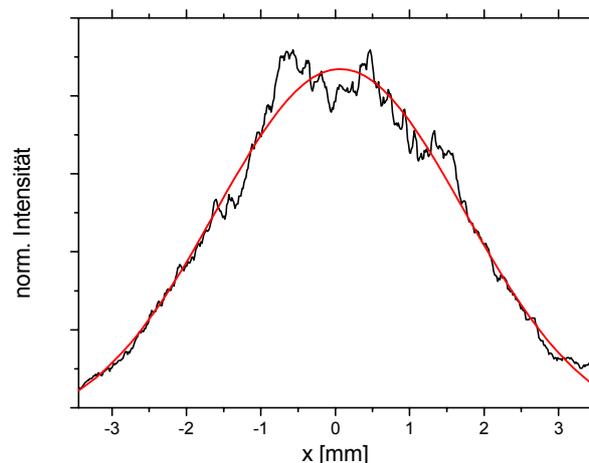


Abbildung 3.2: Aufnahme der Intensitätsverteilung des räumlichen Strahlprofils mithilfe einer CCD-Kamera für den unfokussierten Laserstrahl und dazugehöriger Gaußfit des Profils [BAU00].

Die Kontrolle des räumlichen Intensitätsprofils wurde im Nanosekunden-Bereich mittels einfacher optischer Methoden durchgeführt. So kann die Schwärzung eines in den Strahlengang

gehaltenen Fotopapiers bei dieser Wellenlänge im ultravioletten Spektralbereich als gutes Maß für das Strahlprofil angesehen werden. Hierbei zeigen sich die intensitätsstärksten Stellen als deutliche Schwärzungen, wohingegen Gebiete geringerer Intensität nur leicht bräunlich oder rötlich in Erscheinung treten. Für das Femtosekunden-Lasersystem existiert ein Strahlanalyse-System mit integrierter CCD-Kamera der Firma Spiricon (LBA-300). Sie liefert für die fs-Pulse eine räumliche Intensitätsverteilung, die in guter Näherung als Gaußscher Strahl beschrieben werden kann.

Für Abbildung 3.2 ist die Intensitätsverteilung des räumlichen Strahlprofils mithilfe einer CCD-Kamera für den unfokussierten Laserstrahl aufgenommen worden. Zusätzlich ist der entsprechende Gaußfit eingezeichnet; es ergibt sich ein Gaußscher Strahlradius von  $\varpi_0 = 3,3$  mm.

### 3.4 Laserstrahl-Führung

Bei allen Laserexperimenten dieser Studie wurde mit direkter Fokussierung an Luft gearbeitet, d.h. die Probenoberfläche befand sich in der Fokusebene der verwendeten Linse. Der Vorteil dieser Bearbeitungsmethode gegenüber zum Beispiel der abbildenden Technik besteht darin, daß die zur Verfügung stehende Pulsenergie komplett für das Experiment genutzt werden kann.

Die Laserpulse des Nanosekunden-Systems werden mit einer Quarz-Plankonvexlinse (Brennweite  $f = 50$  mm) auf die Probenoberfläche fokussiert, für die Femtosekunden-Laserstrahlung hingegen wird eine Gradientenindex-Linse der Firma Lightpath (Gradium GPX085, Brennweite  $f = 60$  mm) genutzt. Zur räumlichen Strahlformung wird jeweils unmittelbar vor die Linse eine Iris-Blende positioniert, welche besonders beim ns-Laser einen möglichst homogenen Teil des zentralen Bereichs des Strahlprofils transmittieren soll.

Experimentell leicht zugänglich ist also die Laserpulsenergie. Berücksichtigt man zusätzlich die Fokussierungsbedingungen der Laserstrahlung, so erhält man die Laserfluenz (Pulsenergie/Flächeneinheit). Man nennt sie auch Energiedichte und gibt sie in  $[\text{J}/\text{cm}^2]$  an. Sie stellt keine direkt zugängliche Meßgröße dar, sondern man benötigt für ihre Berechnung den Fokusbereich des Laserstrahls ( $1/e^2$ -Abfall des räumlichen Intensitätsprofils) an der Probenoberfläche. Für die Bestimmung dieses Fokusbereichs sind etliche Methoden entwickelt worden.

In dieser Arbeit wurde für den Nanosekunden-Bereich die Methode der bewegten Messerschneide zur Messung des Strahlradius' eingesetzt. Hierbei wird die zu bearbeitende Probe durch eine scharfe Kante (z.B. Rasierklinge) ersetzt. Nun wird die Schneide schrittweise durch den Fokus in  $x$ -Richtung gescannt und die transmittierte Energie  $E_T$  an jeder Position mithilfe eines Detektors ermittelt. In Abbildung 3.3 ist beispielhaft eine Auftragung zur Fokusbereichbestimmung mittels der Methode der bewegten Messerschneide abgebildet. Jeder Meßpunkt stellt eine Mittelung über drei Laserpulse dar.

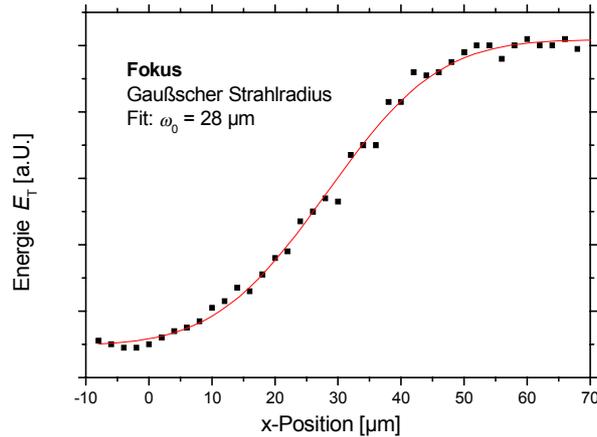


Abbildung 3.3: Beispiel einer Fokusbestimmung mittels der Methode der bewegten Messerschneide (ns-Pulse). Die Schneidenposition ist gegen die transmittierte Energie aufgetragen. Der Fit erfolgt gemäß Gleichung (3.1), was zu  $\varpi_0 = 28 \mu\text{m}$  führt.

Es wurde die Schneidenposition  $x$  gegenüber der transmittierten Energie  $E_T$  aufgetragen. Bei Annahme einer radialsymmetrischen Energieverteilung kann man über  $y$  integrieren und erhält folgende Gleichung:

$$E_T(x=l) = F_0 \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot \varpi_0 \cdot \int_l^{\infty} \exp\left[-2\left(\frac{x}{\varpi_0}\right)^2\right] dx \quad (3.1)$$

Durch numerische Anpassung an die Meßkurve erhält man den durchgezogenen Fit und kann daraus den Gaußschen Strahlradius  $\varpi_0$  (im gezeigten Fall  $\varpi_0 = 28 \mu\text{m}$ ) ermitteln. Dieser ergibt durch Einsetzen in folgende Gleichung die dazugehörige Laserfluenz  $F$ , wobei  $E$  die gemessene applizierte Pulsenergie darstellt:

$$F = \frac{2E}{\pi \varpi_0^2} \quad (3.2)$$

Nachteile dieser Vorgehensweise sind die räumliche Integration sowie die begrenzte Einsatzfähigkeit bei stark fokussierter bzw. sehr intensiver Strahlung. Deshalb wurde bei dieser Arbeit im Femtosekunden-Bereich eine alternative Methode verwendet, die bereits in den 1980er Jahren für die einfache und schnelle Charakterisierung fokussierter Gaußscher Strahlprofile entwickelt wurde [LIU82]. Diese Methode kann aber auch zur Bestimmung von Fluenschwellen dienen. Sie beruht gerade auf der zerstörenden Wechselwirkung von Laserstrahlung mit Materie bei hinreichend großen Fluenzen. Dabei ist  $F(x)$  die lokale Laserfluenz,  $x$  die Ortskoordinate,  $\varpi_0$  der Gaußsche Strahlradius und  $F_0$  die Maximalfluenz. Für das radiale Fluenzprofil gilt dann:

$$F(x) = F_0 \cdot \exp\left[-2\left(\frac{x}{\varpi_0}\right)^2\right] \quad (3.3)$$

Nimmt man nun an, daß es eine definierte materialabhängige Schwellfluenz  $F_{\text{th}}$  gibt, so kann Gleichung (3.3) genutzt werden, um einen Zusammenhang zwischen dem Durchmesser  $D$  der geschädigten Zone und der Maximalfluenz  $F_0$  anzugeben. Es tritt nämlich nur dann Schädigung auf, wenn die lokale Fluenz diese Schwelle überschreitet. Folgende Gleichung resultiert:

$$D^2 = 2 \varpi_0^2 \cdot \ln\left(\frac{F_0}{F_{\text{th}}}\right) \quad (3.4)$$

Der Zusammenhang zwischen dem Durchmesser  $D$  der geschädigten Zone und der Maximalfluenz  $F_0$  bzw. der Schwellfluenz  $F_{th}$  ist in Abbildung 3.4 wiedergegeben. Die Laserstrahlung erzeugt durch Ablation einen Krater mit einem Durchmesser  $D$  und einer maximalen Tiefe  $h$ . Es können so auch Strukturbreiten erzeugt werden, die kleiner als der Fokussdurchmesser sind [KRÜ97].

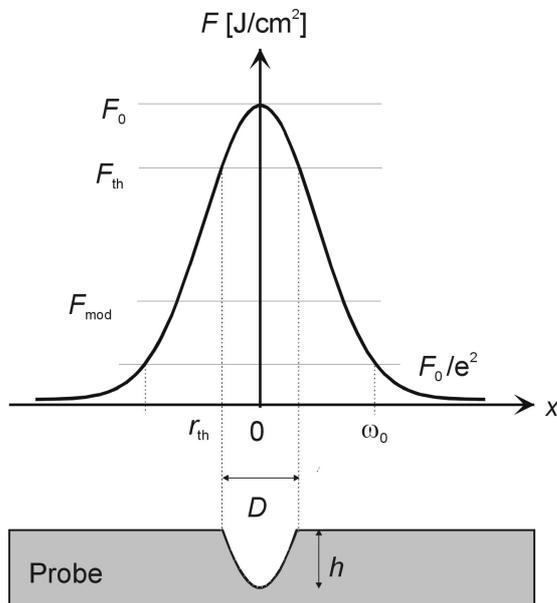


Abbildung 3.4: Graphische Darstellung der Laser-Fluenzen mit dem Vergleich zwischen  $F(0)$  der Maximalfluenz und einer willkürlich gewählten Schwellfluenz  $F_{th}$  [nach Bonse].

Da die Pulsenergie und die Laserfluenz über Gleichung (3.2) linear voneinander abhängen, können für die Fluenzbestimmung nun die quadrierten Durchmesser  $D^2$  der geschädigten Zone halb-logarithmisch über der Laserenergie  $E$  aufgetragen werden; die Steigung der resultierenden Gerade liefert dann den Gaußschen Strahlradius  $\omega_0$ . Wiederum mithilfe von Gleichung (3.2) und dem so ermittelten Gaußschen Strahlradius kann aus den gemessenen Laserenergien  $E$  die Laserfluenz  $F_0$  berechnet werden.

Die Abtragsschwellen  $F_{th}$  werden im Fall des Nanosekunden- und Femtosekunden-Lasersystems aus der semilogarithmischen Darstellung von  $D^2$  als Funktion von  $F_0$  durch eine lineare Extrapolation nach  $D \rightarrow 0$  ermittelt. Hierbei ist nicht nur eine Auftragung der Durchmesserquadrate für den Abtrag gegen die Fluenz möglich, vielmehr können auch die Ausdehnung

von Modifikationen oder sonstigen Veränderungen der Oberfläche vermessen und aufgetragen werden.

Die Vorteile dieser Methode sind, daß sie immer exakt in der Ebene der Probenbearbeitung messen, da die Experimente an sich zur Fokus- und letztendlich Fluenzbestimmung herangezogen werden. Zudem ist eine Bestimmung von lateralen Größen meist einfacher als die der vertikalen. Und wie bereits erwähnt können nicht nur Ablations- sondern auch weitere Modifikationsschwellen z.B. im Lichtmikroskop vermessen werden.

## Aufbau

Abbildung 3.5 zeigt schematisch den experimentellen Aufbau für die Durchführung der Experimente mit dem Nano- sowie dem Femtosekunden-Lasersystem. Die beiden Aufbauten unterscheiden sich im Wesentlichen in der genutzten Laserquelle. Des Weiteren sind die eingesetzte Pulsenergievariation, sowie die Pulsenergiemessung und die Linse an das jeweilige System angepaßt (genauere Beschreibung vgl. Kapitel 3.3.3 bzw. weiter oben in diesem Kapitel). Das Lasersystem erzeugt einen Laserpuls einer bestimmten maximalen Laserenergie. Mittels der in Kapitel 3.3.3 beschriebenen Kombination aus Halbwellenplatte ( $\lambda/2$ -Platte) und Linearpolarisator kann die Laserpulsenergie stufenlos variiert werden. Die Laserstrahlung wird vor der Materialbearbeitung bezüglich Pulsdauer  $\tau$ , Wellenlänge  $\lambda$  und Strahlprofil charakterisiert; direkt vor der fokussierenden Linse passiert sie eine Iris-Blende, die zur Strahlformung dient. Zwischen Iris-Blende und Linse findet die Pulsenergiemessung statt. An-

schließlich wird der Laserstrahl mit der Linse auf die Probe fokussiert, welche mittels einer Computer-gesteuerten x-y-Bühne der Firma LOT beweglich montiert ist.

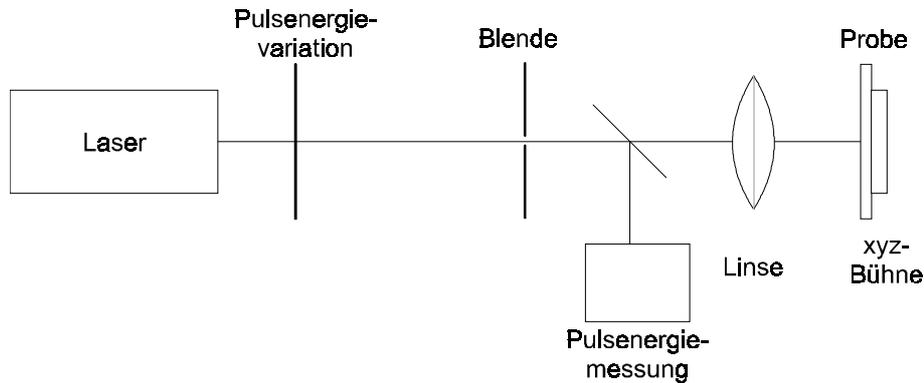


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Aufbaus für die Laserexperimente.

Bei allen Proben wird die Pulsenergie variiert und bei konstanter Energie jeweils mit  $N = 1, 5, 10$  und  $100$  Pulsen je Stelle in direkter Fokussierung an Luft auf die Oberfläche eingestrahlt. Bei entsprechend gewählten Parametern erfolgt Materialmodifikation oder Materialabtrag an der Frontseite. Die Variation der Pulsenergie erfolgt beim Nanosekunden-Lasersystem in einem Bereich von  $E = 15-350 \mu\text{J}$ , was etwa Fluenzen von  $F_0 = 1-26 \text{ J/cm}^2$  entspricht. Für das Femtosekunden-Lasersystem liegt die Variation der Pulsenergien bei  $E = 6-126 \mu\text{J}$ , was Fluenzen von  $F_0 = 0,6-12,5 \text{ J/cm}^2$  ergibt. In einigen Fällen werden auch höhere Pulsenergien bzw. Fluenzen angewandt, was aber an entsprechender Stelle vermerkt ist.

### 3.5 Diagnostik laser-induzierter Veränderungen der Probenoberfläche

In diesem Kapitel werden die angewandten Methoden kurz vorgestellt. Auf eine detaillierte Dokumentation der Vor- und Nachteile jedes Verfahrens wird verzichtet, vielmehr werden die wesentlichen Punkte der diagnostischen Methode präsentiert und das dazu verwendete Gerät angeführt. Die Darstellung ist gegliedert in die metrische Bestimmung der laser-erzeugten Kavitäten einerseits und die Diagnostik der physikalisch-chemischen Oberflächenmodifikationen andererseits.

#### 3.5.1 Metrik laser-generierter Kavitäten

Um die Metrik der mittels eines Lasers erzeugten Strukturen zu bestimmen, müssen diese abgebildet werden. Dokumentiert werden die makroskopischen Gegebenheiten nach der Laserbearbeitung, wobei immer nur eine Veränderung - von der Frontseite der Oberfläche ausgehend - beobachtet wurde.

## Lichtmikroskopie

Die einfachste und schnellste Methode des Abbildens stellt die optische Lichtmikroskopie (LM) dar. Hierfür wird ein Mikroskop der Firma Reichert-Jung (Modell Polyvar) mit einer lateralen Vergrößerung bis zu 1000-fach gewählt. Es dient zur Vermessung der Durchmesser der laser-erzeugten Kavitäten und zur Tiefenbestimmung der Krater. Das laterale Auflösungsvermögen wird durch die Lichtwellenlänge begrenzt und liegt in der Größenordnung von 1  $\mu\text{m}$ . Die Tiefenvermessung erfolgt mit einer absoluten Genauigkeit von  $\pm 0,5 \mu\text{m}$ . Bei kleineren Strukturen ist die Verwendung von einem Rasterelektronen- oder einem Rasterkraftmikroskop empfehlenswert.

Eine recht einfache, nicht-elektronische Variante stellt die Polarisationsmikroskopie dar, die im Auf- und Durchlicht-Modus betrieben werden kann. Das Gerät unterscheidet sich vom „normalen“ Lichtmikroskop durch zwei gekreuzte Polarisationsfilter, die um  $360^\circ$  drehbar sind. Sie ermöglichen daher sowohl eine senkrechte als auch eine parallele Stellung und können so durch Doppelbrechung Spannungen in transparenten Materialien sichtbar machen. Verwendet wird ein Mikroskop der Firma Carl Zeiss Jena (Modell JENAPOL). Das laterale und vertikale Auflösungsvermögen entspricht dem der „normalen“ Lichtmikroskopie.

## Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) erlaubt bis zu 50000-fache Vergrößerungen. Das hier verwendete Gerät stammt von der Firma Hitachi (Modell S-4100) und ist mit einer kalten Feldemissionskathode ausgestattet. Das Bild wird durch emittierte Sekundärelektronen geliefert. Diese entstehen bei der Anregung der Probe mit einem fokussierten Primärelektronenstrahl, der typischerweise eine Energie von 10-20 kV besitzt. Die Auflösung und Tiefenschärfe ist wesentlich besser als bei der Lichtmikroskopie, da Elektronenstrahlen eine sehr kleine Wellenlänge  $\lambda$  von  $\sim 10 \text{ pm}$  besitzen. So ist das kleinste abbildbare Teilchen - je nach Energie des Primärelektronenstrahls - nur 2–9 nm groß und die Informationstiefe, welche von der Materialdichte und der kinetischen Energie der Primärelektronen abhängt, liegt etwa bei 0,5–1  $\mu\text{m}$ . Ein Nachteil dieser Methode besteht darin, daß elektrisch nicht- oder schlecht leitende Probenoberflächen (z.B. Glas) mit einer dünnen Gold- oder Kohlenstoffschicht bedampft werden müssen. Ein weiterer Nachteil zeigt sich in der eingeschränkten maximalen Probengröße, da im Vakuum gearbeitet wird.

## Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM, *atomic force microscopy*) gestattet im Gegensatz zur REM die Abbildung mit hoher Ortsauflösung von beliebigen, so auch nichtleitenden Probenoberflächen ohne Vorbehandlung. Ein Vakuum ist nicht erforderlich, was einen weiteren Vorteil darstellt. Für die untersuchten Laser-erzeugten Kavitäten wird ein Explorer-Meßkopf der Firma TopoMetrix mit einem Piezoscanner von 150  $\mu\text{m}$ -Scannerkapazität eingesetzt. Bei dem verwendeten AFM-Tip handelt es sich um 80-ESPW-R aus Silizium der Firma Nanoscope. Er besteht aus einem Siliziumeinkristall-Cantilever, in den ein Siliziumeinkristall-Tip mit einem Spitzenradius von  $<10 \text{ nm}$  integriert ist. Er besitzt eine Federkonstante von etwa 0,2 N/m und eine Resonanzfrequenz von 13 kHz.

Durch Abrasterung der Oberfläche erhält man Informationen über die Topographie der Oberfläche. Hierbei wird unter einer definierten Kraft-Wechselwirkung in einem geringen Abstand die Oberfläche abgescannt. Ein piezoelektrisches Stellelement sorgt dafür, daß der Abstand

der sehr feinen Tastspitze (Tip) zur Probenoberfläche konstant bleibt. So können Oberflächenrauigkeiten und periodische Strukturen exakt abgebildet werden. Bei etwa 50%iger Ausnutzung der Scannerkapazität beträgt die Abweichung  $\pm 2\%$ .

### 3.5.2 Physikalisch-chemische Oberflächenmodifikationen

Es gibt verschiedene Methoden, die Oberflächenchemie von Materialien zu untersuchen. Bei der Wahl der geeigneten Methode ist zum einen die gewünschte Information entscheidend und zum anderen die Beschaffenheit der Probe in Bezug auf elektrische Leitfähigkeit, Temperaturbeständigkeit oder Rauigkeit. Im Folgenden werden die für diese Arbeit gewählten Methoden vorgestellt.

#### Photoelektronenspektroskopie

Bei der Photoelektronenspektroskopie (XPS, *x-ray photoelectron spectroscopy*) wird die Probe durch monochromatische Strahlung des weichen Röntgenbereichs angeregt. Wobei die Atome der Oberflächenregion in Wechselwirkung treten. Die Absorption der Photonen führt zur Erzeugung von Photoelektronen aus den inneren Atomschalen. Sie werden emittiert und die Analyse ihrer kinetischen Energie liefert Spektren, deren Peaks für die Bindungsenergie der Rumpfelektronen im Festkörper charakteristisch sind. Da sie elementspezifisch und zudem abhängig von deren chemischer Umgebung sind, geben sie ein Bild der Elementkonzentration und des Bindungszustandes wieder. Unterschiedliche Valenzzustände einer Verbindung bedingen spezielle Energieverschiebungen. Deshalb wird die Photoelektronenspektroskopie auch Elektronenspektroskopie für die chemische Analyse (ESCA) genannt. Ihr Detektionslimit liegt bei 1000 ppm. Die Auswertung erfolgt mithilfe von XPS-Katalogen z.B. [MUI79], [CHA92].

Eine spezielle Variante stellt die Small-Spot Elektronenspektroskopie (SS-ESCA) dar [CZA75], [RIV98]. Hierfür wird ein Gerät der Firma Surface Science Instruments (Modell SSX-100-S-Probe) genutzt und die Photoelektronenemission erfolgt mittels eines Meßfleckes von  $(250 \times 1000) \mu\text{m}^2$  durch monochromatisierte Aluminium  $K_{\alpha}$ -Röntgenstrahlung ( $h\nu \sim 1486 \text{ eV}$ ). Wegen der recht schlechten Fokussierbarkeit von Röntgenstrahlen kann nur eine laterale Auflösung von  $>50 \mu\text{m}$  erreicht werden, wohingegen die Informationstiefe 5-10 nm beträgt. Es wird jeweils eine generelle Analyse der Oberfläche ohne  $\text{Ar}^+$ -Ionen-Reinigung mit einer Energie-Auflösung von  $\Delta E_{\text{kin}} \sim 1 \text{ eV}$  zur Bestimmung der Elemente und deren Konzentration durchgeführt. Im Anschluß erfolgt eine detailliertere Untersuchung bezüglich des Bindungszustandes nur an ausgewählten Elementen mit einer Energie-Auflösung von  $\Delta E_{\text{kin}} \sim 0,1 \text{ eV}$ . Durch Dekonvolution werden an diesen Spektren die relativen Anteile der ermittelten Bindungszustände bestimmt. Verschiedene chemische Umgebungen wie z.B. eine Veränderung des Oxidationszustandes oder der Struktur verursachen eine Umordnung der mittleren Ladungsdichteverteilung der Valenzelektronen und damit eine chemische Verschiebung. Zum Beispiel nimmt durch einen Oxidationsprozeß die Valenzelektronendichte ab, damit auch die Abschirmung der Kerne; demnach steigt die Bindungsenergie [BAC97], [WON76].

Eine ideale Probe für die Photoelektronenspektroskopie sollte leitend sein, eine glatte Oberfläche besitzen und möglichst nur aus einer homogenen Phase bestehen. Alle diese Eigenschaften treffen auf die hier untersuchten Proben nicht zu. Es handelt sich um mehr oder weniger schlecht oder gar nichtleitende Mehrkomponentensysteme. Durch die Laserbearbeitung wird zudem die Oberfläche leicht aufgeraut. Dennoch kann sinnvoll XPS an ihnen durchge-

führt werden. Zum einen wird mit einer Flood Gun die Aufladung der Probenoberfläche mit jeweils 1 eV ausgeglichen. Zum anderen dient das Kohlenstoff C 1s-Signal mit einer Bindungsenergie von 284,5 eV als Standard für die Energiekalibrierung [CRO92]. Somit können elektrische Aufladungseffekte bis zu einem gewissen Maß korrigiert werden.

Zusätzlich zu den Spektren werden Tiefenprofile (DP, *Depth Profile*) zur Abschätzung der Homogenität der unbehandelten Probe sowie der vertikalen Ausdehnung der laserbearbeiteten bzw. -beeinflussten Zone durchgeführt. Hierfür wird durch Ar<sup>+</sup>-Ionen-Sputtern gezielt Material abgetragen, wobei in definierten Tiefen ESCA-Messungen durchgeführt werden. Die so gewonnenen Daten können jedoch auch aufgrund des Sputterns eine oberflächenchemisch leicht veränderte Matrix vortäuschen. So kann es z.B. zu einer Sputter-Reduktion oder zu präferenziellem Sputtern kommen.

## Nanoindenter

Ein Nanoindenter (NI) dient zur Härtemessung, welche eine Standardmethode in der Werkstoffprüfung darstellt. Beim klassischen Verfahren liefert ein definierter Prüfkörper einen Eindruck in die Oberfläche des Materials. Die Härtebestimmung erfolgt dann aus der Prüflast und dem Ausmessen der Fläche des Eindruckes, was nur eine Erfassung des plastischen Anteils ermöglicht. Das Eindringen verursacht in der Regel aber plastische und elastische Verformungsanteile. Die dabei ablaufenden mikrostrukturellen Vorgänge sind bis heute quantitativ nicht zugänglich und qualitativ nicht völlig verstanden [SCH99]. Neben der Härte läßt sich aber auch der E-Modul als Eindringmodul erfassen. Härte und E-Modul verhalten sich annähernd gleich, da beide von der molekularen Bindungsstärke abhängen. Will man Nanohärtebestimmungen mit sehr kleinen Eindringtiefen durchführen, so sind nur sehr geringe Kräfte von einigen  $\mu\text{N}$  bis einigen mN erforderlich. Hierzu ist neben der Erzeugung und Registrierung sehr kleiner Kräfte auch eine genaue Vermessung der geringen Eindringtiefe und Kontaktfläche des Indents erforderlich.

Dieses kann durch ein modifiziertes Rasterkraftmikroskop (NanoscopeIII der Firma Digital Instruments) mit zusätzlichem Triboscope-Aufsatz (Meßkopf mit Transducer der Firma Hysitron) erreicht werden. Das Gerät kann zwischen Abbildungs- und Indentmodus hin und her schalten. Es besitzt eine dreiseitige Diamantspitze mit 90° Öffnungswinkel, welche im Abbildungsmodus die Probenoberfläche bei konstantem Abstand abrastert. Dabei entsteht wie in der Rasterkraftmikroskopie ein Oberflächentopographiebild. Im Indentmodus wird die Spitze an einer vorher in der Abbildung ausgewählten Stelle mit definierter Kraft in die Probe getrieben. Dabei wird während der Be- und Entlastung die zur Erzeugung eines Eindruckes applizierte Kraft und der zurückgelegte Weg über den Transducer registriert. Aus den so erzeugten Kraft-Eindringkurven lassen sich die mechanischen Kennwerte bestimmen.

Um diese Werte zu ermitteln, ist es besonders bei sehr kleinen Indents entscheidend, die konkrete Form der Diamantspitze zu bestimmen. Hierfür wird mit einem Kalibrierungsgitter, bestehend aus ultra-scharfen Spitzen in einer Siliziummatrix, die Indenterspitze selbst abgebildet. Durch die AFM-Abbildung der Diamantspitze wird ein Linienscan gelegt und dieser mittels einer Parabel angefitet [RIC00]; der Radius der Spitzenabflachung kann so bestimmt werden. Dieser effektive Abrundungsradius  $R_{\text{eff}}$  der Spitze wird im Auswertemenü des Rasterkraftmikroskops für die Bestimmung des Spitzenprofils und der zur jeweiligen Eindringtiefe  $h$  gehörigen Kontaktfläche  $A$  genutzt. Auch für geringe Eindringtiefen kann somit ein experimenteller Wert der Indentfläche mit hoher Genauigkeit ermittelt werden.

Bei sehr kleinen plastischen Eindringtiefen  $h_p$ , also im klassischen Fall, wird der Härtewert  $HN$  aus der maximalen Kraft zur Erzeugung des Indents  $P_{\text{max}}$  und entweder der entspre-

chenden Kontaktfläche  $A$  oder der ihr zugeordneten Eindringtiefe  $h$  wie folgt berechnet [SCH99], [RIC00]:

$$HN = P_{\max} [\text{N}] / A [\text{mm}^2] \quad \text{bzw.} \quad (3.5)$$

$$HN = P_{\max} [\text{N}] / (26,43 \cdot h^2 [\text{mm}^2]) \quad . \quad (3.6)$$

Bei plastischen Eindringtiefen  $h_p > 150 \mu\text{m}$  liegen die Voraussetzungen des klassischen Falls nicht mehr vor; vielmehr gilt:

$$HN = P_{\max} / (4,5 \cdot h_{\text{eff}}^2) \quad . \quad (3.7)$$

Hierbei wird die plastische Eindringtiefe  $h_p$  über den Abrundungsradius  $R$  der Spitze zur effektiven Eindringtiefe  $h_{\text{eff}}$  wie folgt korrigiert:

$$h_{\text{eff}} = h_p + R(\sqrt{2} - 1) \quad . \quad (3.8)$$

Das E-Modul  $E_{\text{modul}}$  läßt sich mithilfe des Abrundungsradius  $R$  und dem elastischen Anteil der Verformung  $\delta$  nach folgender Gleichung bestimmen:

$$E_{\text{modul}} = 3 P_{\max} / (4 R \cdot \delta) \quad (3.9)$$

Für die hier verwendete Spitze wird ein Abrundungsradius von ca. 800 nm ermittelt. Als Kalibriermaterial werden Si(100), Quarzglas oder Glasproben verwendet.

Die Abweichung der gemessenen Werten kann in Anlehnung zum einfachen AFM gesehen werden.

## Elektronenspinresonanz

Die Elektronenspinresonanz (ESR) dient zur Detektion von paramagnetischen Defekten. Durch Wechselwirkung mit  $\gamma$ -Strahlung, Elektronen- oder Laserpulsen können sich paramagnetische Defekte bzw. Farbzentren im Material stabilisieren. Anwendbar ist sie also nur bei Molekülen mit ungepaarten Elektronen z.B. an Radikalen, in Komplexen von d-Metallen oder Molekülen mit Triplettzustand. Die Methode beruht darauf, daß die Probe in ein statisches Magnetfeld gebracht wird, dem senkrecht ein hochfrequentes Wechselfeld überlagert ist. Bei einer magnetischen Flußdichte von etwa  $B_0 = 0,3 \text{ T}$  erfolgt dann Resonanz. Dieses entspricht einer Strahlung im Mikrowellenbereich. Durch Registrierung der Absorption dieser Mikrowellenstrahlung bei Variation der Magnetfeldstärke erhält man ein Spektrum. Hierbei liefert der g-Faktor Informationen über die Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment des Elektronenspins und dem lokalen Magnetfeld; es soll im paramagnetischen Zentrum ein lokaler Strom induziert werden. Die Hyperfeinstruktur ist eine Aufspaltung der einzelnen Resonanzlinien in mehrere Komponenten und dient als Fingerabdruck. Sie gibt Aufschluß über die Zusammensetzung des Orbitals und insbesondere dessen Hybridisierung. Die in dieser Arbeit vorgestellten ESR-spektroskopischen Untersuchungen erfolgen im X-Band mit einem Spektrometer des Typs ERS300 (Zentrum für wissenschaftlichen Gerätebau, Berlin-Adlershof) bei 300 K und 77 K. Hierfür wird mit Mikrowellen einer Frequenz von 9 GHz in einem Flachzellenresonator bestrahlt. Die Auflösung ist materialabhängig, wobei die gesamte Probengröße - hier  $(5 \times 5) \text{ mm}^2$  - vermessen wird. Durch Wahl der Geometrie und damit vergleichbare Abmessungen sowie genaue Proben-Positionierung können die Spektren dieser Meßreihe verglichen werden.

## Gamma-Strahlenquelle

Um für die ESR-Messungen eine möglichst große Anzahl von detektierbaren Defekten zur Verfügung zu haben, wird an Glas neben der Laseranregung auch eine weitere, als sehr effizient bekannte Methode angewandt: die Anregung mit  $\gamma$ -Strahlen.

Diese werden von einer  $^{60}\text{Co}$ -Quelle geliefert und besitzen eine Energie von 1,17 und 1,33 MeV. Ein Großteil der Strahlung passiert das Probenmaterial ungehindert, da die Wahrscheinlichkeit der Wechselwirkung sehr gering ist. Kommt es allerdings zur Wechselwirkung, d.h. es werden  $\gamma$ -Strahlen absorbiert, so kann es abhängig von ihrer Energie und der Atomnummer des absorbierenden Atoms zu drei Prozessen kommen: Compton-Rückstoß, Photoelektrischer Effekt oder Elektron-Positron Paar-Bildung.

## Mikro-Ramanspektroskopie

Die Mikro-Ramanspektroskopie ( $\mu$ -RS) ist ein optisches Verfahren zur orts aufgelösten Untersuchung der Kristallstruktur. Hierbei erfolgt die Anregung des Probenmaterials mit monochromatischer Strahlung und es kommt zur Streuung der Photonen an den zu untersuchenden Molekülen. Das Streulicht kann eine geringere Energie und damit kleinere Frequenz als das einfallende Licht besitzen (Stokes-Streuung) oder auch eine größere (Anti-Stokes-Streuung) aufgrund von Energie-Aufnahme. Raman-aktiv sind hierbei allerdings nur die Schwingungen, die mit einer Änderung der Polarisierbarkeit verbunden sind. Es handelt sich also um vibronische Informationen über das Material, die eher molekulare Strukturen berücksichtigen, als elementare.

Bei dem verwendeten Mikro-Ramanspektrometer erfolgt die Probenanregung mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ , die von einem  $\text{Ar}^+$ -Ionen-Laser der Firma Carl Zeiss aus Jena (Modell ILA 120) erzeugt wird. Der elektrische Feldvektor der linear polarisierten Laserstrahlung liegt in der Ebene der Probenoberfläche. Die Laserstrahlung wird mit einem BH2-Olympus Mikroskop (50-fach Objektiv) auf die Probenoberfläche fokussiert, wobei die Laserausgangsleistung zwischen 10 und 25 mW variiert wird. Dadurch ergeben sich bei einem Fokusbereich von  $\sim 2 \mu\text{m}$  Bestrahlungsstärken von etwa  $1\text{--}2,5 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$  an der Oberfläche. Die Proben werden im Spektralbereich von  $100\text{--}1800 \text{ cm}^{-1}$  am Dilor-XY-Ramanspektrometer untersucht, das mit einer Stickstoff-gekühlten CCD-Kamera als Vielkanaldetektor in  $180^\circ$ -Rückstreu-Geometrie ausgerüstet ist. Die Integrationszeiten schwanken je nach Untergrundverlauf von 100–600 s. Registriert wird bei jeweils zwei Akkumulationen pro Spektralfenster mit einer spektralen Auflösung von  $1 \text{ cm}^{-1}$ , dem minimal unterscheidbaren Wellenzahlintervall.

Der Nachweis der inelastisch gestreuten Strahlung erfolgt mit einer vom Material abhängigen vertikalen Auflösung. Sie wird durch die Lichteindringtiefe ( $1/\alpha$ ) der anregenden Laserstrahlung in die Probe bestimmt. Die Ramanspektroskopie analysiert allerdings vertikal nur die Oberfläche. So werden bei Kohlenstoff-haltigen Materialien z.B. nur einige hundert Å untersucht [DAN90]. Die laterale Auflösung wird durch die Fokussierungsbedingungen bestimmt und liegt im Mikrometer-Bereich.

Somit ist die Identifikation von verschiedenen kristallstrukturellen Phasen, ihre Homogenität sowie Reinheit durch diesen zerstörungsfreien Nachweis genauso möglich, wie das Aufzeigen von inneren mechanischen Spannungen („Streß“). Dabei wird die Lage der Raman-Peaks durch Zugspannung oder kompressiven Streß beeinflusst. Die Breite der Ramansignale hingegen ist von der Kristallitgröße und der geometrischen Form abhängig ( $< 30 \text{ nm}$  führt zu einer Verbreiterung). Insgesamt charakterisiert die Anzahl und Position der Raman-Emissionsbanden die Materialstruktur in chemischer und struktureller Hinsicht.

## Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie (XRD, *x-ray diffraction*) stellt eine bewährte Methode zur Charakterisierung der Volumeneigenschaften dar. Durch Beugung und Interferenz von monochromatischer Röntgenstrahlung an den Atomen verschiedener Netzebenen des Festkörperlattices können kristalline Phasen und ihre Textur identifiziert werden.

Zur Analyse wird ein Diffraktometer der Firma Seifert GmbH (Modell XRD 3000TT) in Bragg-Brentano-Geometrie verwendet. Die Kupfer  $K_{\alpha}$ -Strahlung mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV und einem Strom von 10 mA dient als Analysestrahl. Die laterale Ausdehnung des Meßflecks ist abhängig vom Einstrahlwinkel und beträgt bei den hier durchgeführten Messungen etwa  $(4 \times 12) \text{ mm}^2$ . Das vertikale Auflösungsvermögen ist vom Material und den Einstrahlbedingungen abhängig und liegt in der Größenordnung einiger  $\mu\text{m}$ .

In Tabelle 3.6 sind die verwendeten diagnostischen Methoden zusammenfassend aufgelistet. Neben der Art der zu gewinnenden Information werden die lateralen und vertikalen Auflösungen der bei dieser Arbeit angewandten Geräte aufgeführt.

Tabelle 3.6: Gegenüberstellung der verwendeten diagnostischen Methoden, in Bezug auf laterale und vertikale Auflösung sowie Art der zu gewinnenden Information.

<b>Methode</b>	<b>Laterale Auflösung</b>	<b>Vertikale Auflösung</b>	<b>Information</b>
<b>LM</b>	$\sim 1 \mu\text{m}$	$0,5 \mu\text{m}$	Ausdehnung, Tiefe
<b>Pol.-Mik.</b>	$\sim 1 \mu\text{m}$	$0,5 \mu\text{m}$	Spannungen
<b>REM</b>	2-9 nm	$0,5\text{-}1 \mu\text{m}$	Morphologie, Potentialkontrast
<b>AFM</b>	2-200 nm/Pixel	$< 2,5 \text{ nm}$	Topographie, Rauigkeit
<b>SS-ESCA</b>	$250 \times 1000 \mu\text{m}^2$	5-10 nm	Chemischer Bindungsstatus
<b>NI.</b>	2-200 nm/Pixel	$< 2,5 \text{ nm}$	Nanohärte, E-Modul
<b>ESR</b>	$5 \times 5 \text{ mm}^2$	0,7 mm	paramagnetische Defekte
<b><math>\mu</math>-RS</b>	$\sim 2 \mu\text{m}$	$\sim 1/\alpha$	Kristallstruktur, Spannungen
<b>XRD</b>	4-12 mm	$< 30 \mu\text{m}$	Phasenzusammensetzung, Textur

