

4 Laser-Bearbeitungsresultate und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Resultate der Laserbearbeitung vorgestellt, die Ergebnisse aus den verschiedenen Analysetechniken präsentiert und Interpretationen geliefert. Unterteilt ist die Darstellung erneut in die Bearbeitung des Jenaer Glases (4.1) und in die der Keramiken (4.2).

Eine Vielzahl von Materialien wurde mit Laserpulsen unterschiedlicher Pulsdauer und Wellenlänge bearbeitet. Zunächst wurden hauptsächlich Laser im Nanosekundenbereich eingesetzt [Zusammenfassung BÄU00], später wurden auch Vergleiche mit Femtosekundenlasern durchgeführt [KAU94], [VAR96], [KRÜ96], [KAU96], [LEN98], [ASH98], [ASH99], [KRÜ99a]. Bezogen auf Dielektrika wurde z.B. an synthetischem Quarz (Fused Silica) ein Vergleich zwischen der Ablation mit 500 fs-Pulsen und 28 ns-Pulsen durchgeführt [IHL92]. Die Ablationsraten für die Bearbeitung mit 5 und 220 fs wurden ebenfalls an Quarzglas, hier im Vergleich zu Barium-Alumo-Borosilikatglas, in [LEN99a] und [LEN99b] gegenübergestellt. Lenzner et al. schlossen daraus auf mögliche Abtragsmechanismen zurück.

Oft waren es Physiker, die sich mit der Laser-Materialbearbeitung beschäftigten. Es war anfänglich der Materialabtrag an sich, der interessierte und der phänomenologisch beschrieben wurde. Durch die Einführung der Femtosekundenlasertechnik war eine erhöhte Präzision erreichbar. Erst später versuchte man, die Mechanismen des Materialabtrags zu verstehen, was sich besonders bei den für die verwendeten Laserwellenlängen transparenten Materialien schwierig gestaltete. Erst in neuerer Zeit greift man auch auf herkömmliche Analysemethoden bei der Beurteilung des Abtragemechanismus' zurück. So kann durch einen Vergleich der Analyseergebnisse der unbehandelten und Laser-behandelten Stelle eventuell ein Rückschluß auf den Reaktionsweg und damit den Mechanismus gezogen werden.

Vergleiche „Vorher/Nachher“ bilden auch den Ausgangspunkt dieser Arbeit. Die Bearbeitungsergebnisse werden präsentiert, „herkömmlich“ phänomenologisch beschrieben, und anschließend durch Analysen ergänzt. Beim absolut isolierenden Jenaer Glas ergeben sich bei Analyseverfahren mit Elektronenemission Schwierigkeiten. Dennoch konnten erfolgreich einige Methoden angewandt werden. Beim schlecht leitenden Aluminiumnitrid konnten die Aufladungen teilweise kompensiert werden. Bei den anderen Sinterkeramiken gab es bezüglich der Leitfähigkeit keine Probleme.

4.1 Jenaer Glas

Die Oberfläche des unbehandelten Jenaer Glases wird mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) analysiert. Es zeigt sich - wie für Gläser üblich - ein undifferenzierter „Glasberg“. Die Probe ist also röntgenamorph. Dilatometermessungen ergeben einen Erweichungspunkt von $T_E = 773^\circ\text{C}$ und einen Transformationspunkt von $T_g = 719^\circ\text{C}$.

Laserbearbeitung von Jenaer Glas

Die Laserexperimente an Jenaer Glas erfolgen alle an Luft mit direkter Fokussierung. Vor der Laserbearbeitung werden die Proben von Oberflächenverschmutzungen befreit (näheres in Kapitel 3.2). Eine Nachbehandlung mit Ultraschall erfolgt nicht.

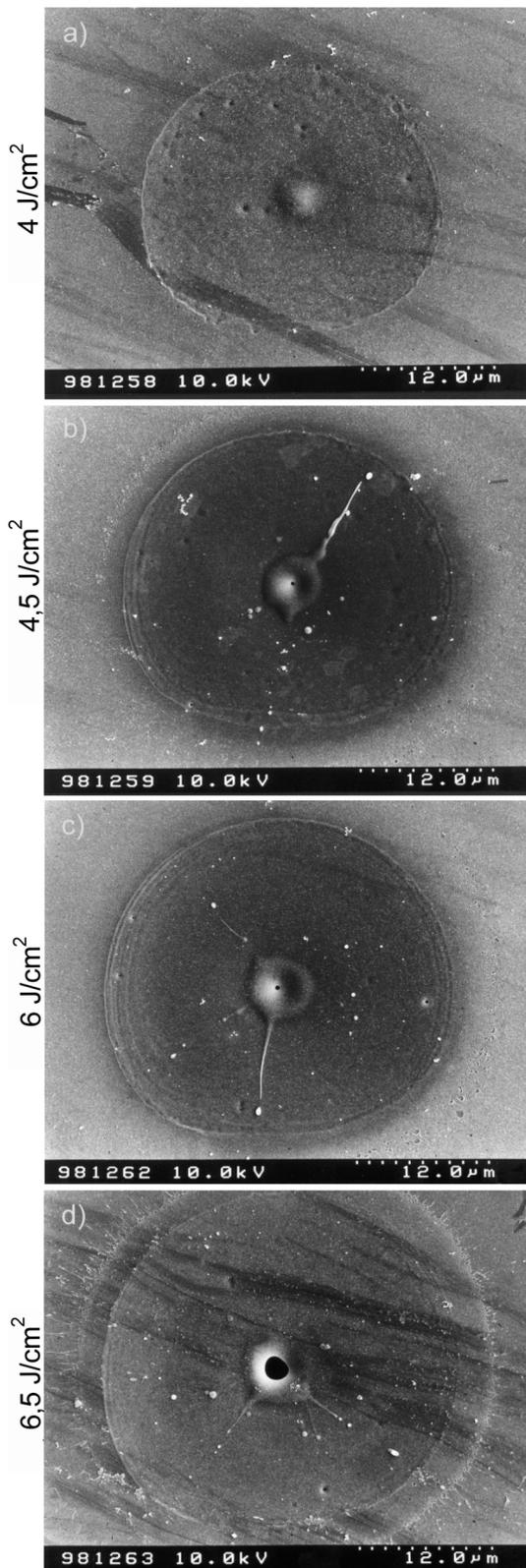


Abbildung 4.1: Laserbearbeitung an Jenaer Glas mit ns-Pulsen. $\tau = 10$ ns; $\lambda = 266$ nm; F variierend; $N = 1$.

Zunächst wird die Bearbeitung mit dem Nanosekundenlaser dargestellt. Er liefert Pulse mit einer Pulslänge von $\tau = 10$ ns, bei einer Wellenlänge von $\lambda = 266$ nm. Die experimentell realisierten Abtragraten pro Puls liegen für den betrachteten Fluenzbereich an Jenaer Glas zwischen 1-10 μm . Bereits Einzelpulse hinreichend großer Fluenz führen zu einer Materialveränderung.

In Abbildung 4.1 sind Einzelpulseexperimente mit steigender Fluenz abgebildet. Alle Fluenzen befinden sich oberhalb der Modifikationsschwelle für Einzelpulse von $F_{\text{mod}} = 1,27$ J/cm^2 und sind mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) bei gleicher Vergrößerung von 2500-fach aufgenommen. Die Laser-erzeugten Kavitäten verändern sich mit steigender Fluenz, ausgehend von einer Fluenz $F = 4$ J/cm^2 . Bei diesen Parametern des Nanosekundenlasers wird die Oberfläche des Jenaer Glases in einem Durchmesser von ~ 26 μm modifiziert (Abbildung 4.1a), obwohl der Fokussdurchmesser $D \sim 40$ μm beträgt. Im Zentrum der Kavität kommt es zu einer Aufwölbung mit einem Durchmesser von ~ 5 μm . Diese ist sehr glatt und besitzt ein schmelzartiges Erscheinungsbild. Erhöht man nun die applizierte Fluenz auf 4,5 J/cm^2 , so vergrößert sich der Durchmesser nur unbedeutend auf ~ 29 μm (Abbildung 4.1b), aber im Zentrum der Kavität wird anstelle der Aufwölbung ein Aufplatzen beobachtet. Die Aufwölbung scheint förmlich ihr Inneres nach außen, gekehrt zu haben. Die Schmelze um das zentrierte Aufplatzen hat einen Durchmesser von ~ 6 μm . Dieser aufgewölbte erstarre Schmelzring besitzt eine kreisrunde Kavität von 200-300 nm Durchmesser.

Dieses Erscheinungsbild verbleibt bis zu einer Fluenz von $F = 6$ J/cm^2 (Abbildung 4.1c) – jedoch mit leicht vergrößertem modifiziertem Durchmesser von ~ 31 μm . Ab $F = 6,5$ J/cm^2 vergrößert sich

im Vergleich zu b) und c) die zentrierte Öffnung (Abbildung 4.1d). Der erstarre Schmelzring ist weniger ausgeprägt, der Modifikations-Durchmesser wächst auf ~ 32 μm und das zentrierte Aufplatzen auf ~ 2 -3 μm an.

Von der Oberfläche ist aber kein Material abgetragen, verändert, d.h. modifiziert ist lediglich die Morphologie. Die beobachteten Veränderungen sind also nicht als Abtrag zu bezeichnen. Ab einer gewissen Fluenz kommt es zur Schmelzbildung mit anschließendem Aufplatzen. Betrachtet man nun einen Querschnitt durch eine solche Laser-erzeugte Kavität wie in Abbildung 4.1b, so ist deutlich eine Absenkung von einigen 100 nm zu sehen, die vermutlich nur durch das Aufplatzen entsteht (Abbildung 4.2).

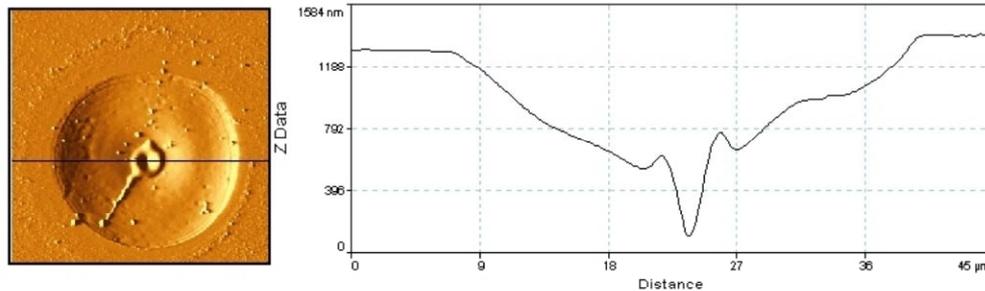


Abbildung 4.2: AFM-Aufnahme der Laserbearbeitung an Jenaer Glas mit ns-Pulsen. $\tau = 10$ ns; $\lambda = 266$ nm; $F = 4,5$ J/cm²; $N = 1$. Sowie Schnitt durch die Bearbeitungsstelle.

Der Versuch die Geometrie des zentrierten kreisrunden Loches abzubilden und zu vermessen, scheitert. Die Abbildung zeigt nur die Spitze selbst, da ihre Dimension größer als die des Loches ist. Dagegen ist in der REM-Aufnahme des zentralen Bereiches detaillierter eine Größenrelation zu erkennen (Abbildung 4.3 als Ausschnitt aus Abbildung 4.1b).

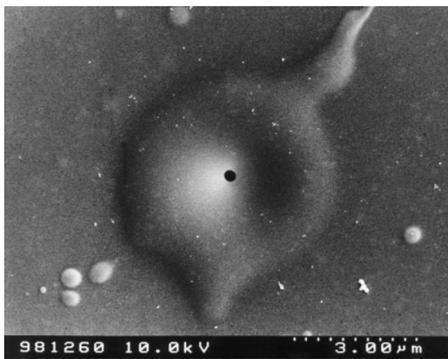


Abbildung 4.3: Detailaufnahme der Laserbearbeitung an Jenaer Glas mit ns-Pulsen. $\tau = 10$ ns; $\lambda = 266$ nm; $F = 4,5$ J/cm²; $N = 1$ (Schmelzzone von 4.1b).

So ist der Schmelzring sehr glatt und die zentrierte kreisrunde Kavität mit einer Dimension von 200-300 nm Durchmesser sehr klein. Es ist eindeutig, daß die glatte Form nur durch ein Aufschmelzen der Probenoberfläche zustande gekommen sein kann. Üblicherweise erscheint die Nanosekunden-Laserbearbeitung schwer kontrollierbar und endet oft sogar im Sprödebruch. Hier hingegen scheint der Materialabtrag, auch über die Schmelze einigermaßen kontrolliert abzulaufen.

Um den Ablationsmechanismus genauer zu klären, sollen zunächst weitere Laserexperimente beschrieben werden. Anschließend wird auf weiterführende analytische Experimente eingegangen.

Ein Erklärungsversuch des Abtragsmechanismus kann formuliert werden, wenn man sich eine zufällig eingefrorene Zwischenstufe des Abtrags anschaut. So stellt Abbildung 4.4a einen eingefrorenen intermediären Zustand dar, der vermutlich kurz vor dem Aufplatzen immer auftritt.

Seine Lebensdauer ist recht kurz, was die Beobachtung erschwert –jedoch während dieser Arbeit mehrmals gelang. Es handelt sich um eine erstarrte Blase mit einem Durchmesser von 4-5 µm, die modifizierte Umgebung einen von ~18 µm. Sie kann als Grenzfall angesehen werden. Die beobachtete Aufwölbung aus Abbildung 4.1a kann vor diesem Hintergrund als „kleine Blase“ verstanden werden.

Steigert man die Fluenz von $F = 3$ auf 4,3 J/cm², so platzt die Blase auf (Abbildung 4.4b). Der Durchmesser des modifizierten Bereiches beträgt nun ~20 µm, der der Schmelze ~7 µm und der des Loches ~1,5 µm. Genau im Zentrum des Fokusbereiches des Lasers kommt es zu

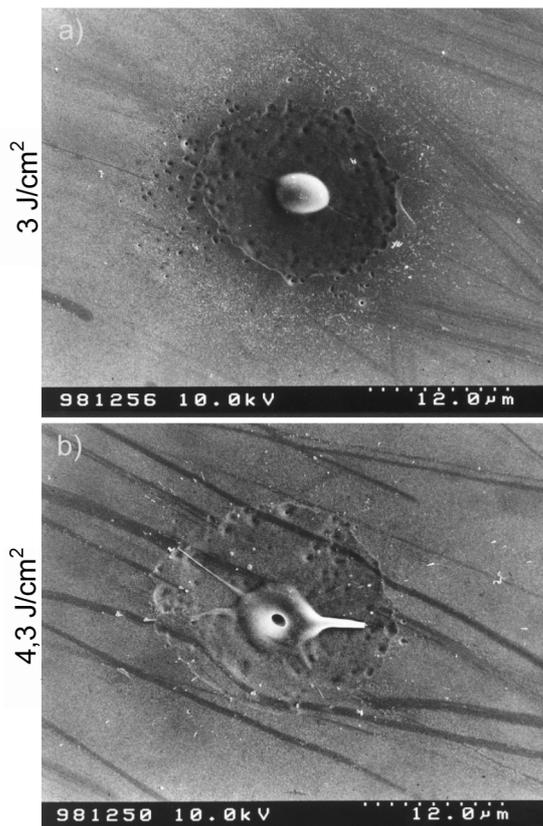


Abbildung 4.4: Laserbearbeitung an Jenaer Glas mit ns-Pulsen. $\tau = 10$ ns; $\lambda = 266$ nm; $F = 3$ bzw. $4,3$ J/cm²; $N = 1$.

einer lokalen Erwärmung bis mindestens zum Schmelzpunkt des Materials; es schmilzt auf. Liegen die Temperaturen sogar über dem Verdampfungspunkt des Materials, kann es im Material zu einer Gasentwicklung und damit Blasenbildung kommen. Ein punktgenauer Querschliff wäre eben an dieser Probe interessant, was jedoch aufgrund der geringen Dimensionen, sehr schwer zu realisieren ist.

Einfacher gelangt man zu AFM-Aufnahmen dieser Kavitäten. In Abbildung 4.5 sind jeweils die REM-Aufnahmen und ihre dazugehörigen AFM-Bilder mit Querschnitt dargestellt. Bezüglich dieser Einzelpuls-Bearbeitungen wäre bei den angegebenen Fluenzen nach bisherigen Erkenntnissen ein Aufplatzen zu erwarten. Daß dieses nicht eintritt, kann einerseits an der Eigenheit des Materials Glas liegen (es ist in diesen Größendimensionen nicht absolut homogen); andererseits kann aufgrund des experimentell realisierbaren Aufbaus keine *in-situ* Energiemessung erfolgen. So kann es besonders zwischen unterschiedlichen Versuchsreihen zu kleinen

Differenzen in der Energiemessung kommen; innerhalb einer Reihe sind die Fluenzen gut vergleichbar, worauf bei den einzelnen Abbildungen geachtet wurde.

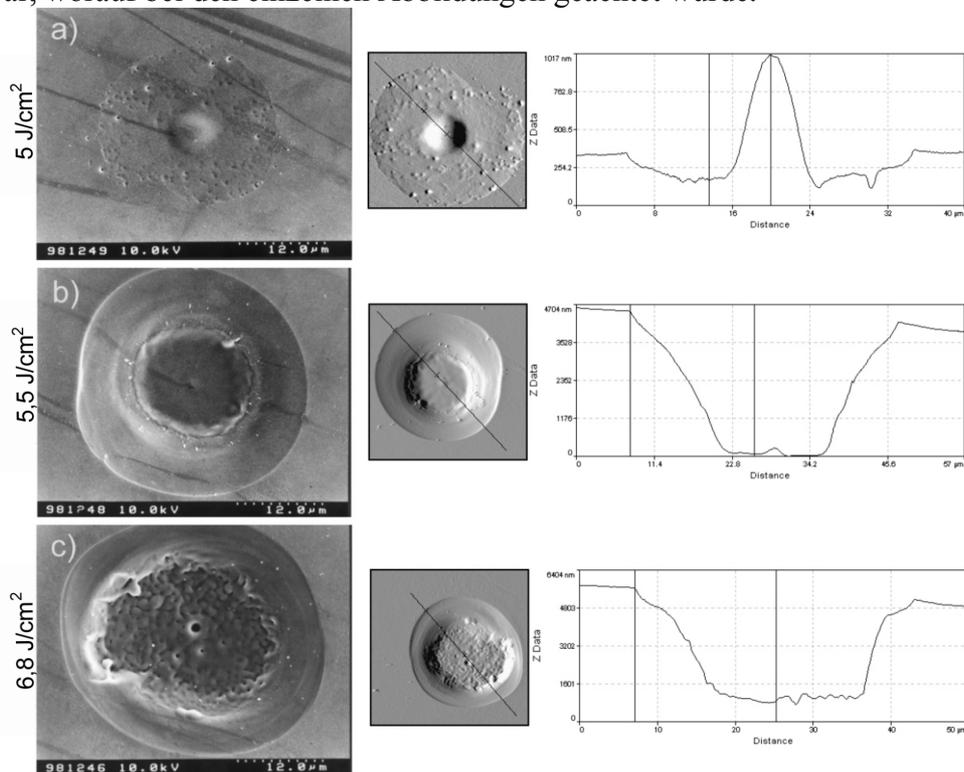


Abbildung 4.5: Laserbearbeitung an Jenaer Glas mit ns-Pulsen. $\tau = 10$ ns; $\lambda = 266$ nm; F variiert; $N = 1$. Sowie Schnitt durch die dazugehörige AFM-Aufnahme.

Der Durchmesser der Kavität in Abbildung 4.5a, welche mit $F = 5 \text{ J/cm}^2$ erzeugt wurde, liegt bei $\sim 30 \mu\text{m}$. Der Schnitt durch die AFM-Aufnahme macht deutlich sichtbar, daß es sich um eine Aufwölbung handelt. Deren Höhe beträgt $\sim 840 \text{ nm}$. Erneut kommt es ohne Abtrag zu einer „Verdichtung“ des Materials. Erhöht man die Fluenz auf $F = 5,5 \text{ J/cm}^2$, so bildet sich im zentralen Bereich der Kavität eine Vertiefung mit einem Bodendurchmesser von $\sim 15 \mu\text{m}$ (Abbildung 4.5b). Der Außendurchmesser beträgt $\sim 40 \mu\text{m}$ und die Tiefe $\sim 4,5 \mu\text{m}$. Eine erneute Fluenzerhöhung auf $F = 6,8 \text{ J/cm}^2$ führt zu einem Loch mit einem Randdurchmesser von $\sim 36 \mu\text{m}$ und einem Durchmesser am Boden von $\sim 20 \mu\text{m}$, sowie einer Tiefe von $\sim 4,8 \mu\text{m}$. Die Oberfläche ist förmlich aufgerissen und Ripples-artige Strukturen am Boden, aber ohne klare Vorzugsrichtung, werden sichtbar. Sogar kleine Risse sind zu erkennen.

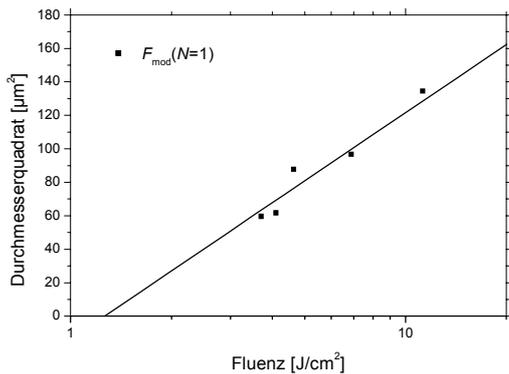


Abbildung 4.6: a) Abhängigkeit der quadrierten Durchmesser von der Peakfluenz an Jenaer Glas mit ns-Pulsen. $\tau = 10 \text{ ns}$; $\lambda = 266 \text{ nm}$; F variiert; $N = 1$. Zur Bestimmung der Modifikationsschwelle F_{mod} .

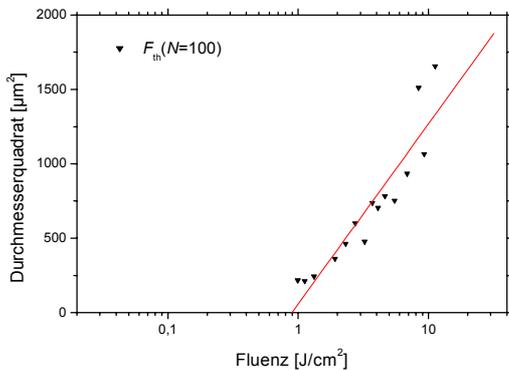


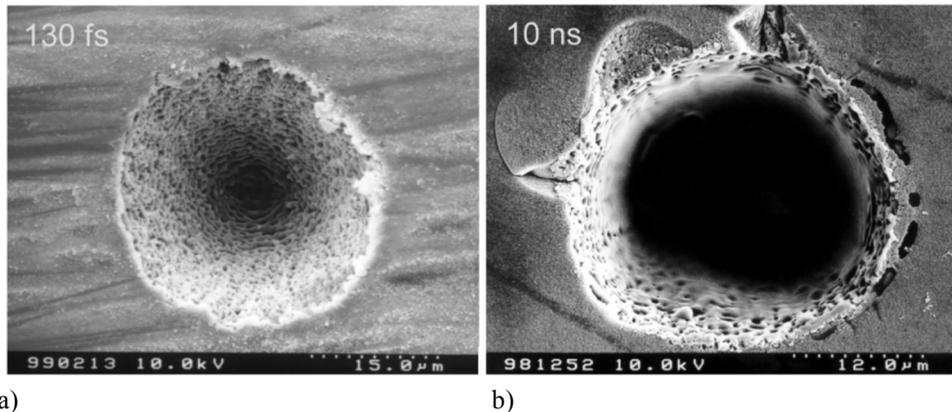
Abbildung 4.6: b) Abhängigkeit der quadrierten Durchmesser von der Peakfluenz an Jenaer Glas mit ns-Pulsen. $\tau = 10 \text{ ns}$; $\lambda = 266 \text{ nm}$; F variiert; $N = 100$. Zur Bestimmung der Abtragsschwelle F_{th} .

Nach diesen phänomenologischen Betrachtungen soll auf die bereits erwähnte Modifikationsschwelle F_{mod} bzw. Abtragsschwelle F_{th} eingegangen werden. Bestimmt werden sie durch halblogarithmische Auftragung der quadrierten Kavitätswert gegenüber der Fluenz (Abbildung 4.6).

Aus Abbildung 4.6a ergibt sich eine Modifikationsschwelle für die Einzelpulsbearbeitung von $F_{\text{mod}}(1) = 1,27 \text{ J/cm}^2$ und aus 4.6b für die Abtragsschwelle mit $N = 100$ Laserpulsen ein $F_{\text{th}}(100) = 0,89 \text{ J/cm}^2$. Für die Einzelpulsanwendung ist es schwierig, eine Abtragsschwelle zu definieren. Trotz reproduzierbarer, experimenteller Bedingungen kommt es nur stochastisch zu optischer Zerstörung. Der Grund liegt in der geringen Anzahl vorhandener Elektronen im Leitungsband beim Auftreffen des Pulses [LEN98]. Bei Femtosekundenpulsen liegen durch Erzeugung eines anfänglichen Elektrons via Multiphotonenabsorption deterministischere Anfangsbedingungen vor (vgl. weiter unten).

Insgesamt gezeigt werden, daß mit Nanosekundenlaserpulsen ein Materialabtrag auf der Frontseite mittels direkter Fokussierung möglich ist. Hierbei genügen Einzelpulse, um Kavitäten im 100 nm-Maßstab zu erzeugen. Trotz eines Fokussdurchmessers von $\sim 40 \mu\text{m}$ sind somit Strukturbreiten deutlich unterhalb des Fokussdurchmessers realisierbar [RUD99].

Einen Nachteil dieses Verfahrens stellen jedoch die relativ großen Schmelzzonen dar. Betrachtet man die Mehrpulsanwendungen, so sind die relativ unregelmäßigen Ränder der erzeugten Kavitäten auffällig.



a) b)

 Abbildung 4.7: Laserbearbeitung an Jenaer Glas mit fs- und ns-Pulsen. Beide mit $N=100$. a) $\tau=130$ fs; $\lambda=800$ nm; $F=3,6$ J/cm². b) $\tau=10$ ns; $\lambda=266$ nm; $F=2,5$ J/cm². Zum Vergleich von fs- und ns-Lasermaterialbearbeitung (zu beachten sind die unterschiedlichen Maßstäbe).

In Abbildung 4.7 ist ein Vergleich zwischen Femtosekunden- und Nanosekunden-Bearbeitung mit jeweils $N=100$ Laserpulsen dargestellt. Zu beachten sind die unterschiedlichen Dimensionen der Kavitäten. Die ns-Bearbeitung (Abbildung 4.7b in 2500-facher Vergrößerung) erfolgte mit einer Fluenz von $F=2,5$ J/cm², was etwa der 2,8-fachen Abtragsschwelle $F_{th}(100)$ entspricht. Beim Femtosekundenlaser (Abbildung 4.7a in 2000-facher Vergrößerung) wurde mit $F=3,6$ J/cm² gut das doppelte der Abtragsschwelle appliziert. In beiden Bearbeitungsergebnissen beträgt der Durchmesser der Kavität etwa 31 µm. Der Materialabtrag mit ns-Pulsen resultiert in einem tiefen, zylindrischen Loch. Der Boden ist nicht zu erkennen und die Wände der Kavität sind strukturiert sowie von einer dünnen Schmelzschicht überzogen. Besonders auffällig sind die Ausbrüche an der linken oberen Kante. Sie zeigen ein oft beobachtetes Verhalten von Nanosekunden-Bearbeitungen bei gering absorbierenden Materialien. Demgegenüber besitzt die Femtosekunden-Bearbeitung einen kegelförmigen Querschnitt und der Boden ist sichtbar. Die Lochwandungen zeigen eine nicht-periodische Strukturierung ohne merkliche Schmelzeinwirkung. Der Kavitätsrand stellt sich als nicht ganz perfekte Rundung dar, könnte aber eventuell mittels Ultraschall-Nachbehandlung von locker aufliegendem Debris befreit werden. Insgesamt wird also deutlich, daß pro Nanosekundenpuls die Abtragsrate wesentlich größer ist. Dies bedeutet, daß für eine präzisere Ablation der Femtosekundenlaser mit seinen geringen Abtragsraten prädestiniert ist.

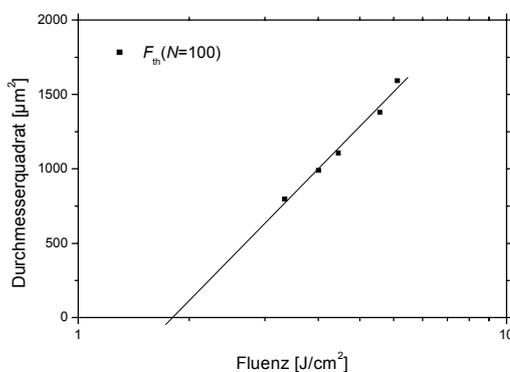


Abbildung 4.8: Abhängigkeit der quadrierten Durchmesser von der Peakfluenz an Jenaer Glas mit fs-Pulsen. $\tau=130$ fs; $\lambda=800$ nm; F variiert; $N=100$. Zur Bestimmung der Abtragsschwelle F_{th} .

Im folgenden wird die Femtosekunden-Bearbeitung beschrieben. Der Femtosekundenlaser liefert Pulse mit einer Pulslänge von $\tau=130$ fs und bei einer Wellenlänge von $\lambda=800$ nm. Die experimentell realisierbaren Abtragsraten pro Puls liegen für den betrachteten Fluenzbereich an Jenaer Glas zwischen 0,1-0,4 µm. Auch hier können Modifikations- bzw. Abtragsschwellen über die quadrierten Durchmesser der Laser-erzeugten Kavitäten bestimmt werden. In Abbildung 4.8 ist exemplarisch die semilogarithmische Auftragung für die Abtragsschwelle mit $N=100$ Laserpulsen wiedergegeben, sie beträgt $F_{th}(100)=1,66$ J/cm². Für die Einzelpuls-

anwendung konnte hier keine Schwelle bestimmt werden (zu den Gründen vgl. weiter unten). Modifikationsschwellen werden allerdings für $N=5$ und $N=10$ mit $F_{\text{mod}}(5) = 2,64 \text{ J/cm}^2$ bzw. $F_{\text{mod}}(10) = 1,81 \text{ J/cm}^2$ gefunden.

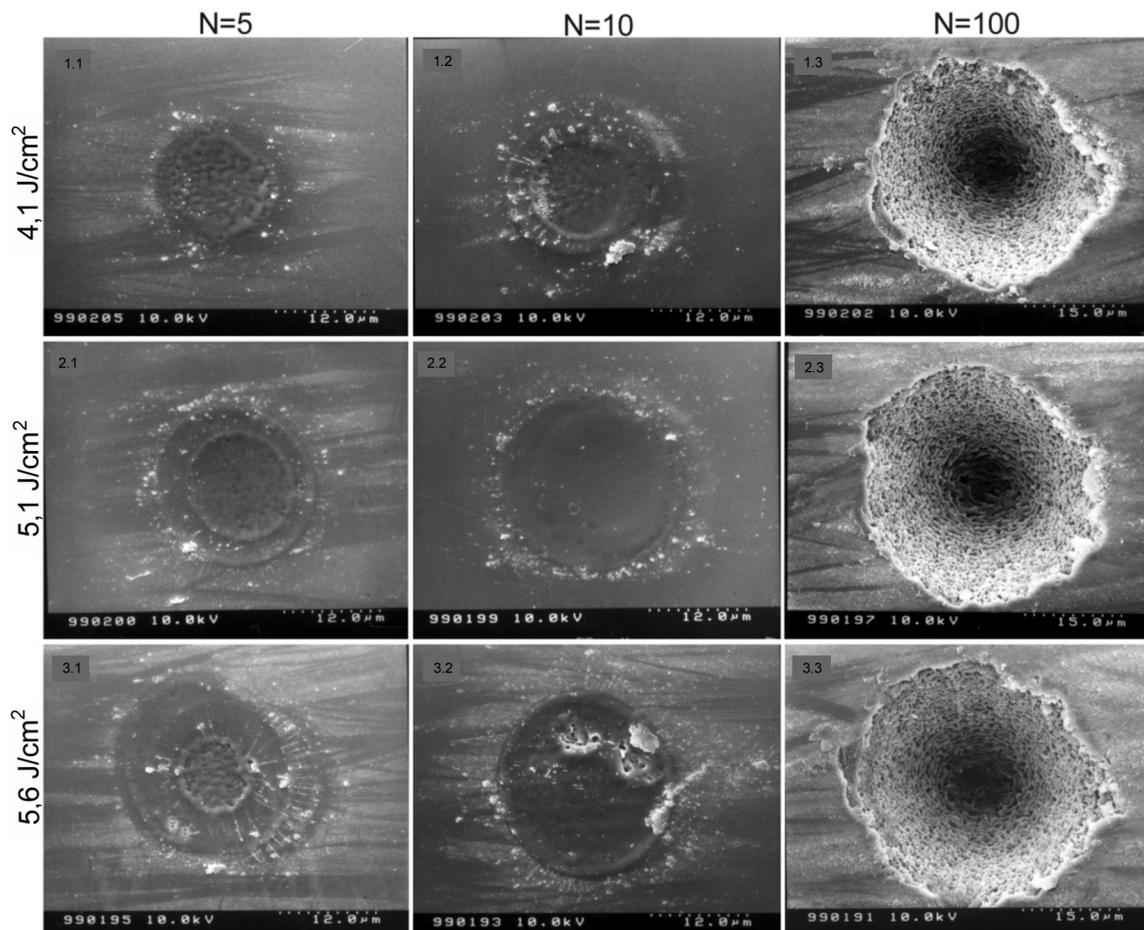


Abbildung 4.9: Laserbearbeitung an Jenaer Glas mit fs-Pulsen. $\tau = 130 \text{ fs}$; $\lambda = 800 \text{ nm}$; F variiert; $N = 5, 10, 100$.

Betrachtet werden sollen im Folgenden die Veränderungen der Laser-erzeugten Kavitäten mit steigender Fluenz und Pulsanzahl, wobei sich alle Fluenzen oberhalb der zuvor angegebenen Schwelle befinden. Die in Abbildung 4.9 dargestellten Kavitäten wurden mittels REM in 2500-facher Vergrößerung für $N = 5$ bzw. 10 und in 2000-facher für $N = 100$ aufgenommen. Für $N = 5$ beobachtet man ausgehend von Bild 1.1 mittig eine Rippleszone ohne Vorzugsrichtung. Mit steigender Fluenz (von $F = \sim 4$ auf $\sim 5 \text{ J/cm}^2$) bildet sich auch ein äußerer Ring aus (Bild 2.1), und schließlich kommt es zu einer Art Schmelzspritze (Bild 3.1). Mit steigender Fluenz vergrößern sich die Durchmesser von ~ 16 über 20 zu $23 \mu\text{m}$. Für zehn applizierte Laserpulse steigt der Durchmesser ebenfalls mit zunehmender Fluenz. Ab einer Fluenz von $F = 5,6 \text{ J/cm}^2$ wird ein leichtes Aufplatzen registriert (Bild 3.2). Bei 100 ablatierenden Laserpulsen vergrößern sich mit steigender Fluenz zum einen der Durchmesser und zum anderen die Tiefe. So zeigt die Kavität aus Bild 1.3 einen Durchmesser von $\sim 35 \mu\text{m}$ und eine Tiefe von $23 \mu\text{m}$, in Bild 3.3 aber bereits einen Durchmesser von $\sim 40 \mu\text{m}$ und eine Tiefe von $28 \mu\text{m}$. Verringert man die Fluenz auf $F = 3,0 \text{ J/cm}^2$, so reduzieren sich der Durchmesser der Kavität auf $\sim 28 \mu\text{m}$ und die Tiefe auf $\sim 18 \mu\text{m}$ (hier nicht abgebildet).

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß auch mit Femtosekunden-Laserpulsen Materialabtrag mittels direkter Fokussierung auf der Frontseite möglich ist. Die Kavität durch-

messer lassen sich bei einem Fokusdurchmesser von $\sim 40 \mu\text{m}$ auf etwa $15 \mu\text{m}$ minimieren. Im Vergleich zu der Nanosekunden-Bearbeitung zeigt sich eine geringere thermische Aufwölbung des Kraterrandes. Zudem reduzieren die ultrakurzen Pulse die Größe der Debriszone. Jedoch stellen sich für einen präzisen Abtrag die Anwendungen mit Mehrfachpulsen und relativ geringer Fluenz erfolgreicher dar als Einzelpulse mit hoher Fluenz. Die Einzelpulsbearbeitung ist praktisch nicht möglich; daher konnte auch ihre Modifikationsschwelle nicht bestimmt werden. Grund hierfür sind vermutlich Fluenzabhängige Inkubationseffekte.

Für weitergehende Einsichten ist es erforderlich, die Wechselwirkung der Laserstrahlung mit dem Material detaillierter zu betrachten. Das Absorptions- oder Transmissionsspektrum des Materials liefert Informationen über den Energieeintrag in das abzutragende Medium.

Im Transmissionsspektrum des unbehandelten Jenaer Glases (Abbildung 4.10) ist deutlich eine scharfe Absorptionskante im Wellenlängenbereich um $\lambda = 300 \text{ nm}$ zu erkennen. Offenbar kommt es nur im ultravioletten Spektralbereich zu einer effektiven linearen Absorption, wohingegen im sichtbaren oder infraroten Bereich keine relevante lineare Absorption möglich erscheint.

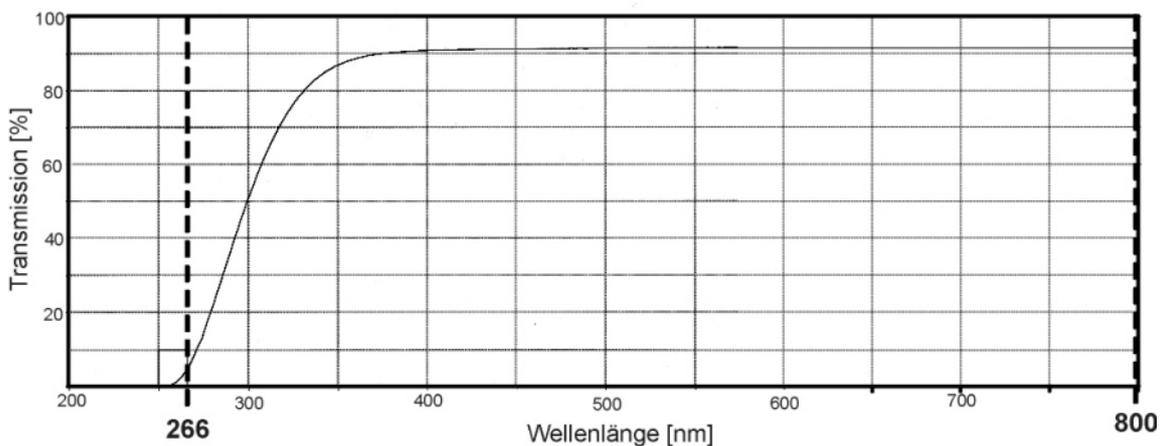


Abbildung 4.10: Transmissionsspektrum des unbehandelten Jenaer Glases. Eingezeichnet sind die verwendeten Laserwellenlängen.

Das bedeutet bezogen auf die beiden verwendeten Laserwellenlängen folgendes:

Das Nanosekunden-Lasersystem arbeitet im ultravioletten Spektralbereich mit einer Wellenlänge von $\lambda = 266 \text{ nm}$. Hier ist also deutlich lineare Absorption der Laserstrahlung möglich. Für einen maximalen Energieeintrag in das Material sind eben diese kurzen Wellenlängen von Vorteil. Aufgrund der normierten Transmission für $\lambda = 266 \text{ nm}$ mit $\sim 6\%$ ergibt sich nach Lambert-Beer für den linearen Absorptionskoeffizienten ein Wert von $\alpha(\lambda=266\text{nm}) = 41 \text{ cm}^{-1}$, was einer Lichteindringtiefe von $\alpha^{-1}(266\text{nm}) \cong 250 \mu\text{m}$ entspricht. Bei der Wellenlänge des Femtosekunden-Lasersystems von $\lambda = 800 \text{ nm}$ ist nur eine vernachlässigbare Menge an Pulsenergie in das Glas linear einkoppelbar. Dennoch ist Lasermaterialbearbeitung auch in diesem Fall möglich.

Mithilfe der Analytik soll nun diese „Machbarkeit“ näher in Augenschein genommen werden. Die Betrachtung und der Vergleich der Zustände „Vorher/Nachher“ bei beiden Lasersystemen wird dabei als Hilfsmittel verwendet, um etwaige Rückschlüsse auf den Mechanismus zu ziehen. Hierbei ist anzumerken, daß viele analytische Verfahren an Glas verhältnismäßig schwierig anwendbar sind. Oft werden für die Analytik Elektronen benötigt, die im Falle des Isolators Glas nicht abgeführt werden, sondern zu Aufladungen führen.

Polarisationsmikroskopie an Jenaer Glas

Die Polarisationsmikroskopie ist ein relativ einfaches nicht-elektronisches Analyseverfahren. Eingesetzt wurde ein Mikroskop JENAPOL der Firma Carl Zeiss Jena mit gekreuzten Polarisationsfiltern, die eine senkrechte und parallele Stellung ermöglichen und um 360° drehbar sind. Eine Betrachtung der Probe ist in Auf- und Durchlicht realisierbar. Das unbehandelte Glas reagiert im Durchlicht wie normales entspanntes Glas ohne Doppelbrechung.

Im folgenden wird eine Energieserie dokumentiert, die mit dem ns-Laser auf Jenaer Glas erzeugt wurde. Unter Energieserie wird hier verstanden, daß die Energie und damit die Fluenz stufenweise ansteigt. Bei jeder dieser Stufen werden Kavitäten mit einer Pulsanzahl $N = 1, 5, 10$ und 100 erzeugt. Es resultieren also Vierer-Reihen gleicher Energie. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden diese in einer Zick-Zack-Kette angelegt, die in sich gefaltet ist. So befinden sich in Abbildung 4.11 unten links die Reihe niedrigster Energie und oben rechts die der höchsten.

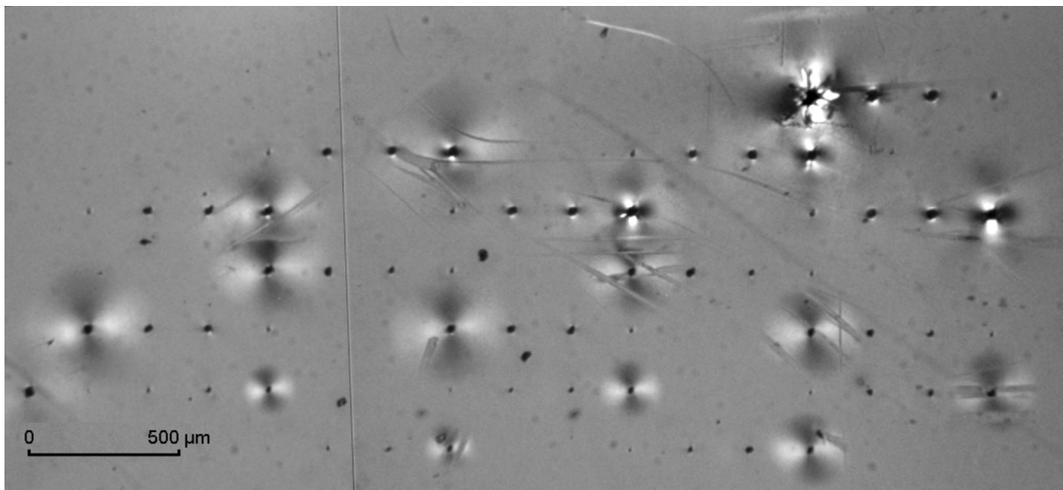


Abbildung 4.11: Polarisationsmikroskopische Aufnahme einer Laser-bearbeiteten Jenaer Glasprobe mit ns-Pulsen. $\tau = 10$ ns; $\lambda = 266$ nm; $F = 0,6-14,1$ J/cm²; $N = 1, 5, 10, 100$. Energieserie.

In der polarisationsmikroskopischen Aufnahme dieser Energieserie (Abbildung 4.11) sind deutlich hellere Bereiche lokalisierbar. Diese stehen in der Regel für Doppelbrechung und damit Spannungen in der Matrix. Hier treten sie besonders ausgeprägt um die mit $N = 100$ Laserpulsen erzeugten Kavitäten auf. Es stellt sich die Frage, ob es sich um punktsymmetrische Spannungen oder schlicht um das Sichtbarmachen der Debriszone handelt. An Kratzern werden keine hellen Bereiche beobachtet und da auch ein Vergleich von Auf- und Durchlicht dafür spricht, handelt es sich offenbar um das „Spannungsfeld“ der Debriszone. Zudem existieren kleine Bereiche um die Löcher, welche beim Drehen der Polarisationsfilter einen Hell-Dunkel-Kontrast zeigen. Es handelt sich mithin um ein Zeichen für Spannungen. Die Ausdehnung dieser Spannungen ist sehr viel kleiner als die der Debriszone und wird deshalb von dieser stark überlagert. Deutlicher sichtbar sind diese Spannungen, wenn man unter dem Polarisationsmikroskop eine mit ns-Pulsen bearbeitete Fläche von $[2 \times 2]$ mm² betrachtet (Abbildung 4.12). Bei dieser Bearbeitungsart wird die Probe bei pulsendem Laser mit einer Geschwindigkeit von $v = 150$ µm/s in x-Richtung verfahren, so daß die Laserkavitäten in einer Linie – ähnlich einer Perlenkette – aufgereiht werden. Führt man dieses bei verschiedenen y-Positionen durch, erhält man eine Laser-bearbeitete Fläche. Der „Bedeckungsgrad“ mit Laserkavitäten richtet sich nach dem Verhältnis von Laserfluenz (und damit Lochdurchmesser), Verfahrensgeschwindigkeit, gewähltem Abstand in y und Wiederholrate des Lasers.

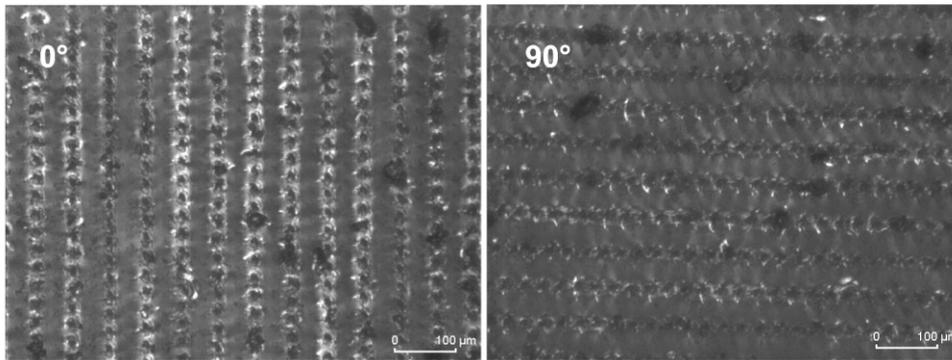


Abbildung 4.12: Polarisationsmikroskopische Aufnahme in 0°- und 90°-Position einer Laser-bearbeiteten Jenaer Glasprobe mit ns-Pulsen. $\tau = 10$ ns; $\lambda = 266$ nm; $F = 52$ J/cm²; $N \sim 1$ /Stelle. Flächige Bearbeitung mit $v = 150$ µm/s bei einer Wiederholrate von 5 Hz.

In Abbildung 4.12 zeigt sich bei 0° in 10-facher Vergrößerung eine leichte Doppelbrechung aufgrund von Spannungen und Rissen um die Kavitäten herum. Dreht man die Polarisationsfilter auf 90°, dann verschwindet die Aufhellung im Sichtfeld. Die weiterhin sichtbaren hellen Bereiche stellen Reflexion an Ausbrüchen dar. Die schwachen hellen Bereiche mit den diffusen Grenzen signalisieren also Doppelbrechung und damit Spannungen im Material.

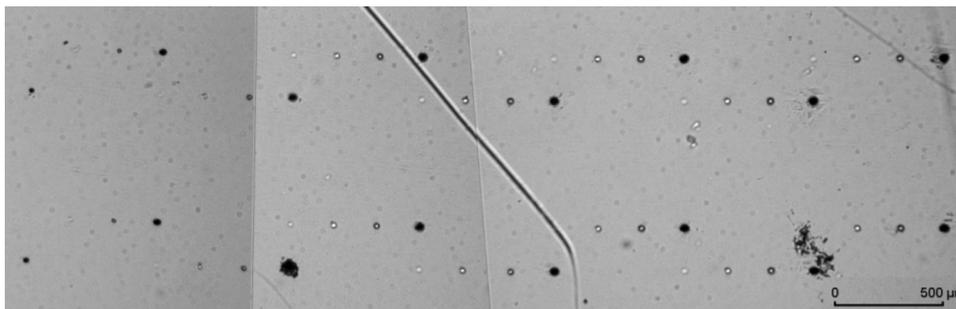


Abbildung 4.13: Polarisationsmikroskopische Aufnahme einer Laser-bearbeiteten Jenaer Glasprobe mit fs-Pulsen. $\tau = 130$ fs; $\lambda = 800$ nm; $F = 0,4-8,7$ J/cm²; $N = 1, 5, 10, 100$. Energieserie.

Eine mit fs-Pulsen erzeugte Energieserie ist in Abbildung 4.13 dargestellt. Die Energiestufen sind von links nach rechts zunehmend. Die obere Energieserie wurde mit linear polarisierter Laserstrahlung, die untere mit zirkular polarisierter erzeugt. Vergleicht man diese Serie mit der ns-generierten Energieserie aus Abbildung 4.11, so kann man einen deutlichen Unterschied feststellen: Keinerlei helle Bereiche sind erkennbar, d.h. keine Doppelbrechung und damit keine Spannungen. Und auch im Auflicht-Modus ist nur sehr wenig Debris sichtbar, was den bisherigen Beobachtungen bei der Femtosekunden-Bearbeitung entspricht. Bei der flächigen Bearbeitung mit fs-Pulsen werden helle Bereiche sichtbar, die auch mit dem Lichtmikroskop beobachtbar sind. Beim Drehen der Polarisationsfilter verändern sie sich in ihrer Helligkeit, es kommt aber nicht zur absoluten Auslöschung. Das läßt darauf schließen, daß eine gegenüber der unbehandelten Matrix veränderte Durchlässigkeit vorliegt, aber keine Doppelbrechung.

Die Polarisationsmikroskopie stellt also eine einfache und schnelle Möglichkeit dar, erste Informationen über den Laserabtrag an transparenten Materialien zu erhalten. Als ein Ergebnis ist festzuhalten, daß nach der Bearbeitung mit Nanosekundenpulsen offenbar eine massiver beeinflusste Matrix zurückbleibt als mit Femtosekundenpulsen, was sich an den verbleibenden Spannungen zeigt.

Obwohl die Wellenlänge des Femtosekunden-Lasersystems von $\lambda = 800$ nm nur bedingt durch lineare Absorption im Glas aufgenommen werden kann, erfolgt dennoch Materialmodifikation und –abtrag. Mögliche Einkoppelungswege sollen betrachtet werden.

Eine Möglichkeit ist die Bildung von Defekten, die durch die ersten applizierten Laserpulse erzeugt werden. Alle folgenden Pulse gelangen dann auf eine gegenüber der unbehandelten Probe veränderte Oberfläche. Es erfolgt eine Defektakkumulation. Gegebenenfalls kann das auftreffende Licht in den frischerzeugten Defekten absorbiert und somit Materialabtrag möglich werden. Im Fall des Siliziums, was aber einen höheren Absorptionskoeffizienten bei $\lambda = 800$ nm besitzt, wurde ähnliches beobachtet [BON01]. Sobald akkumuliert wird, werden Defekte in das Silizium eingefügt und die weiteren Laserpulse nur noch linear absorbiert.

Eine andere Möglichkeit des Energieeintrags in das Glasmaterial wäre die nicht-lineare Absorption der Laserstrahlung, die gerade im Femtosekunden-Zeitregime eine nicht zu unterschätzende Rolle spielt [KRÜ96], [KAU96], [ASH98], [ASH99], [ROS99a], [KRÜ99a].

ESR-Messungen an Jenaer Glas

Konzentriert man sich auf die Erzeugung von Defekten, so bietet sich mit der Elektronenspinresonanz-Spektroskopie (ESR) ein geeignetes Hilfsmittel zur Detektion zumindest von paramagnetischen Defekten [GRI80]. Es ist bekannt, daß sich in Gläsern infolge der Wechselwirkung mit γ -Strahlung, Elektronen- oder Laserpulsen paramagnetische Defekte bzw. Farbzentren stabilisieren können [NOF99], [BAR00]. Es wurde beobachtet, daß es durch fortgesetzte Bestrahlung einerseits zu thermischen und optischen Reaktionen und Rekombinationen kommen kann, d.h. es verbleibt nur noch eine geringe Restkonzentration an Defekten zur Detektion im Material. Mit anderen Worten: Nur die stabilsten Defekte werden mit der ESR detektiert. Andererseits ist speziell bei der Laseranwendung auch das Phänomen der Akkumulation bekannt. Hinsichtlich der Wechselwirkung von Gläsern oder auch kristallinen Festkörpern mit energiereicher Strahlung lassen sich zwei Typen von paramagnetischen Zentren unterscheiden: zum einen Lochzentren und zum anderen Elektronenzentren. Mittels ESR werden also Systeme nachgewiesen, die ein Elektron oder ein Loch einfangen können. Als ein solches System ist z.B. Zr^{4+} besonders prädestiniert. Zusammen mit einem Elektron resultiert formal: $Zr^{4+}/e^- \Rightarrow Zr^{3+}$, „electron-trapping“.

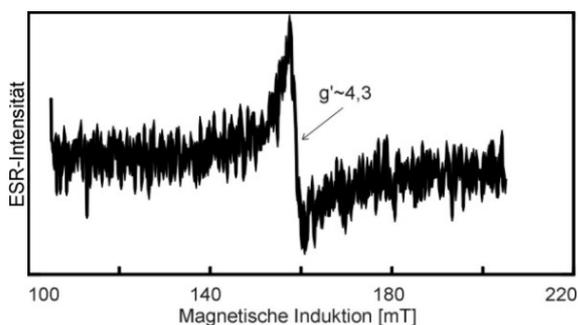


Abbildung 4.14: ESR-Spektrum einer unbehandelten Jenaer Glasprobe im Bereich von $g' \sim 4,3$. Gezeigt ist die Resonanz der Fe^{3+} -Ionen.

Die im folgenden dokumentierten ESR-spektroskopischen Untersuchungen wurden im X-Band durchgeführt mit einem Spektrometer des Typs ERS300 (Zentrum für wissenschaftlichen Gerätebau, Berlin-Adlershof) bei 300 K und 77 K (zu genaueren Angaben zum Gerät und der Methode vgl. Kapitel 3.5.2).

Um zunächst das Glas zu „typisieren“, wird ein Tieffeld-Spektrum ohne Strahlendefekte aufgenommen (Abbildung 4.14). Dieses ergibt, daß das Jenaer Glas Spuren von Fe^{3+} -Ionen enthält, die

eine schwache Resonanz bei $g' \sim 4,3$ hervorrufen. Diese Ionen sind häufig an strahlenchemischen Prozessen beteiligt und können auch magnetische Wechselwirkungen mit Elektronen- und Lochzentren ausüben, wodurch sie deren spektroskopische Eigenschaften beeinflussen. Eine geringe Verunreinigung mit Eisen ist in den meisten technischen Gläsern vorhanden. Resonanzen von Elektronen- und Lochzentren treten typischerweise im Bereich

um $g' \sim 2$ auf, was im Bereich der magnetischen Induktion um $B_0 = 330\text{-}350$ mT liegt. Bei g' handelt es sich um die Fähigkeit des angelegten Feldes im paramagnetischen Zentrum, einen lokalen Strom zu induzieren. Eine genaue g' -Bestimmung fällt schwer, da es sich bei diesem Glas um ein Multikomponentensystem handelt. Die üblicherweise angewandte g' -Bestimmung erfolgt über Normierung eines Standards in Bezug auf die entsprechende Resonanz im Substrat. Beim Versuchssubstrat kommt es zu einer Vielzahl überlagerter Resonanzen, weshalb auf eine g' -Bestimmung verzichtet wird.

Zur Unterscheidung von Defekttypen ist es hilfreich, alle möglicherweise auftretenden Defektarten des speziellen Materials zu kennen. Eine effektive Methode der Defekterzeugung stellt die Bestrahlung mit γ -Strahlen dar. Dadurch werden Elektronen/Loch-Paare erzeugt, die im System unabhängig voneinander beweglich sind. Ein Unterschied zur Laser-bestrahlten Probe liegt darin, daß hier die gesamte Matrix γ -bestrahlt wird, während beim Laser auch unbehandelte Matrix mitgemessen wird. Beachtet werden muß, daß zwar die Erzeugung der Elektronen/Loch-Paare mechanistisch unterschiedlich sein kann, erzeugt und besetzt werden aber letztendlich immer die gleichen Fallen. Die Intensität der Resonanzen ist abhängig von der Menge der paramagnetischen Zentren. Das Maß der Intensität ist die Amplitude multipliziert mit der quadrierten Linienbreite [STÖ88]. Bei der Bestrahlung besitzt jedes Zentrum eine individuelle Sättigungsdosis. Allerdings unterscheiden sich diese Dosen für Silikatgläser nicht markant, d.h. es wird immer ein Richtwert eingestrahlt, der alle zur Sättigung bringt.

Die γ -Bestrahlung der Probe erfolgt mithilfe einer ^{60}Co -Quelle (~ 22 h mit 1,03 Mrad, was etwa 10,3 kGy entspricht), die γ -Quanten einer Energie $E_\gamma = 1,17$ und 1,22 MeV liefert. Die Bestrahlung erfolgt am Hahn-Meitner-Institut in Berlin. Erwartungsgemäß erhält man eine hohe Defektkonzentration mit einem guten Signal-Rausch-Verhältnis und es lassen sich vier verschiedene Defekttypen unterscheiden (Abbildung 4.15). Die Resonanzen 1-4 (von links nach rechts) können auf Grundlage ihrer Signalform zugeordnet werden.

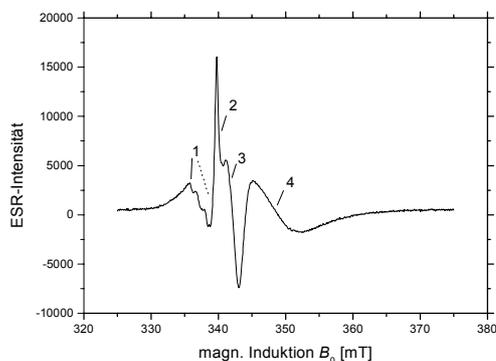


Abbildung 4.15: ESR-Spektrum (20 mW, 300 K) der γ -bestrahlten Jenaer Glasprobe mit Bezeichnung der Resonanzen.

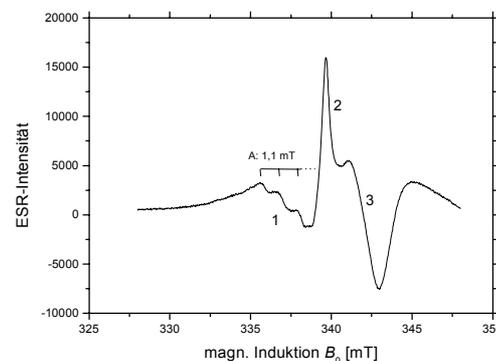


Abbildung 4.16: ESR-Spektrum (20 mW, 300 K, gespreizt) der γ -bestrahlten Jenaer Glasprobe mit Bezeichnung der Resonanzen.

Bei Resonanz 1 handelt es sich unter Berücksichtigung der Glaszusammensetzung um Sauerstofflochzentren. Sie entstehen nach Abgabe eines Elektrons durch Stabilisierung eines Defektelektrons an Sauerstoffatomen („Loch“ getrapped). Es kann sich hierbei sowohl um Brücken- als auch um Trennstellen-Sauerstoffatome handeln. In jedem Fall ist ein derartiges Zentrum mit Strukturelementen des Glasnetzwerkes verbunden. Laut Zusammensetzung wären nachfolgende Sauerstoff-Lochzentren denkbar: $\equiv\text{Si-O}\cdot/\text{h}^+$ (Silizium-Sauerstoff-Lochzentrum, SiOHC), $\text{Al-O-Si}/\text{h}^+$ (Aluminium-Sauerstoff-Lochzentrum, AlOHC) oder $\text{B-O-X}/\text{h}^+$ (Bor-Sauerstoff-Lochzentrum, BOHC).

Aufgrund der erkennbaren Linienaufspaltung (Abbildung 4.16) erfolgt eine Zuordnung zu einem Aluminium-Sauerstoff-Loch- (AlOHC) oder Bor-Sauerstoff-Loch-Zentrum (BOHC). Die Aufspaltung entsteht durch Spinkopplung des ungepaarten Elektrons mit einem Atom. Als Hyperfeinkopplungskonstante ergibt sich $\sim 1,1$ mT. Sowohl bei magnetischer Wechselwirkung eines „Lochs“ mit einem ^{11}B - als auch mit einem ^{27}Al -Kern treten Kopplungskonstanten in dieser Größenordnung auf [GRI86], [FRI79]. Für eine eindeutige Zuordnung wäre die Kenntnis der Anzahl der Hyperfein-Linien notwendig, weil beispielsweise $\text{Al}^{5/2}$ in sechs und $\text{B}^{3/2}$ in vier Linien aufgespalten wird. Sichtbar sind hier jedoch nur drei Linien, da die starken Resonanzen 2-4 überlagert sind. Als Aussage kann man nur formulieren, daß es sich um ein Loch handelt, was mit einem ^{27}Al - oder ^{11}B -Kern wechselwirkt.

Resonanz 2 stellt ein E'-Zentrum dar, welches durch Spaltung einer Si-O-Bindung entstanden sein kann. Das resultierende Fragment der Form „ $\text{O}_3\text{Si}\cdot$ “ wäre auch unter Beteiligung der entsprechenden Bor-Verbindung denkbar. Diese besonders schmale Linie ohne Feinstruktur ist z.B. typisch für Kieselglas und zeigt ein an einem Si- oder B-Atom stabilisiertes Elektron nach homolytischer Bindungsspaltung. Eine Unterscheidung kann aufgrund der bisher erfolgten Untersuchungen nicht getroffen werden. Bei Tieftemperatur-Elektronenbeschuß von SiO_2 ist ebenfalls ein kurzlebige Absorptionsband erkennbar und als Bildung eines E'-Zentrums interpretierbar, was einem kurzzeitigen Si-O-Bindungsbruch entspricht [GUI96].

Zn^+ -Zentren verursachen vermutlich Resonanz 3. Es handelt sich um ein schmales symmetrisches Signal mit starker Sättigungsneigung bei 77 K. Derartige Defekte werden häufig auf „ Zn^{+} “ und „ Cd^{+} “ zurückgeführt und bezeichnen damit Elektronen, die in der Nähe der entsprechenden zweiwertigen Ionen stabilisiert werden. Nach neueren Untersuchungen ist hierfür die Bildung von $\{\text{ZnO}_x\}$ -Aggregaten im Glas notwendig, da die Stabilisierung des Elektrons dessen Delokalisierung erfordert und ein einzelnes Zn^{2+} -Ion vermutlich nicht ausreichen würde [DEN97]. Ähnlich wie Zink kann sich auch Cadmium verhalten, was aber nicht im Jenaer Glas enthalten ist.

Ein anderer Typ von Elektronenzentren ruft breite asymmetrische Signale hervor. Derartige Spezies sind auch in dem hier untersuchten Laser-behandelten Jenaer Glas nachweisbar. So stellt Resonanz 4 das Ergebnis des Elektronentrappings durch Zr^{4+} -Ionen dar und wird als Zr^{3+} -Zentrum bezeichnet. Wiederum gibt es ein anderes Element, das sich ähnlich verhält, nämlich Titan.

Welche Defekte sich nach der Laserbestrahlung beobachten lassen, soll im folgenden Abschnitt besprochen werden. Hierzu wird das Jenaer Glas zunächst im unfokussierten Nanosekunden-Laserstrahl positioniert. Bei der Wellenlänge von $\lambda = 266$ nm wird die Pulszahl variiert. Bestrahlt man die Glasprobe mit einer Laserpulsanzahl von $N = 60$ über 120 und 240 zu 480 und einer Wiederholrate von 5 Hz erhält man die in Abbildung 4.17a bis d abgebildeten ESR-Spektren (im weiteren werden die Resonanzen mit 1-4 bezeichnet).

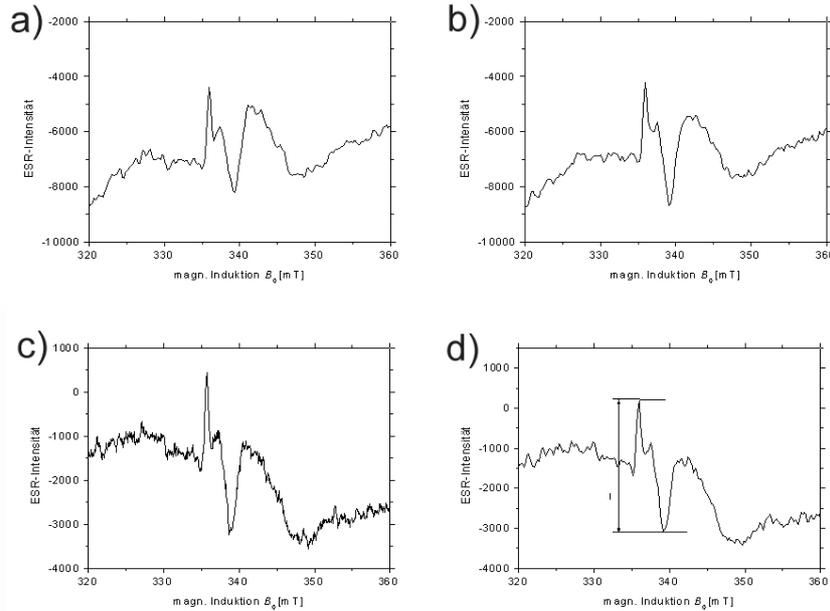


Abbildung 4.17: ESR-Spektrum (20 mW, 300 K) einer Laser-bearbeiteten Jenaer Glasprobe mit unfokussierten ns-Pulsen. $\tau = 10$ ns; $\lambda = 266$ nm; $F \sim 0,004$ J/cm². a) $N = 60$ Pulse, b) $N = 120$, c) $N = 240$ und d) $N = 480$ Pulse. In Abbildung d) ist die Skalierung zur Ermittlung des Parameters I eingezeichnet.

Nach Wechselwirkung der Glasproben mit der UV-Laserstrahlung sind nur die Zentren 2-4 nachweisbar. Ihre Konzentration ist deutlich geringer als die der entsprechenden Zentren in der γ -bestrahlten Probe, jedoch sind die relativen Amplitudenverhältnisse der Resonanzen mit denen der γ -bestrahlten Probe vergleichbar. Bemerkenswert ist, daß es zu keinem linearen Anstieg der Intensität mit der Pulszahl kommt. Man definiert einen Parameter I (vgl. Abbildung 4.17d), der die „relative Intensität“ nach Wechselwirkung mit dem Laser widerspiegelt, und für $N = 60$ applizierte Laserpulse einen Wert von $I = 1$ besitzt. Verdoppelt man die Pulszahl auf $N = 120$ so steigt I auf 1,2 an, fällt jedoch bei weiterer Erhöhung der Anzahl der Pulse auf $N = 240$ bzw. 480 auf 0,94 bzw. 0,84. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 4.18 dargestellt.

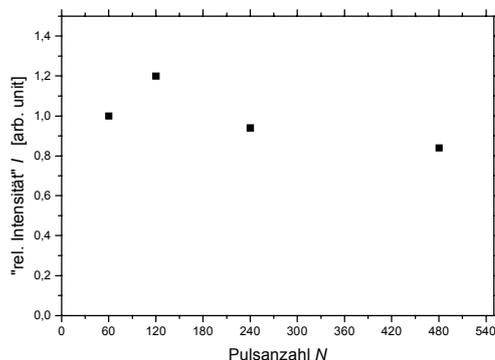


Abbildung 4.18: Darstellung der „relativen Intensität“ I über der Laserpulsanzahl N für die Bestrahlung der Jenaer Glasprobe mit unfokussierten ns-Pulsen.

Unter Berücksichtigung eines Fehlers von $\sim 10\%$ nähert sich die Intensität mit zunehmender Pulszahl tendenziell einem Grenzwert an. Ein solcher Grenzwert der Defektakkumulation wurde bereits von einigen Arbeitsgruppen vorhergesagt [BON00c] aber bisher nie experimentell bestätigt. Es kommt also bei höheren Laserpulszahlen neben der Neubildung auch zu einer Rekombination der getrappten Ladungen, bzw. zur Zerstörung der Defekte, so daß sich ein quasi-stationärer Zustand einstellt. Die Zerstörung kann thermisch oder auch optisch erfolgen (vgl. weiter unten).

Interessant ist das Reaktionsmuster bei Pulszahlen kleiner $N = 60$ zu untersuchen. So ist vorstellbar, daß die Defektbildung

bereits mit dem ersten Laserpuls eintritt, sich mit zunehmender Pulsanzahl verstärkt, um sich dann bei diesen hohen Pulszahlen dem Grenzwert zu nähern.

Des Weiteren ist aber auch eine Abhängigkeit von der Wiederholrate beobachtet worden – was auch andere Versuchsanordnungen zeigten [NOF99]. Bei Experimenten mit einer Repetitionsrate von 1 Hz wird keine Defektbildung detektiert. Die Lebensdauer der Defekte liegt also in einem Zeitbereich von 200 ms bis 1 s.

Versuche mit fokussierter Nanosekunden-Laserstrahlung führen nicht zur Detektion von paramagnetischen Defekten. Dieses kann zweierlei Ursache haben: Es könnten tatsächlich noch keine Defekte erzeugt worden sein oder die erzeugten Defekte wurden bereits wieder zerstört. Im gegebenen Fall ist vermutlich die zweite Alternative zutreffend. Vergleicht man nämlich die angewendeten Laserfluenzen, so wurden bei der unfokussierten Anordnung Energiedichten um $F = 0,004 \text{ J/cm}^2$ appliziert, wohingegen im fokussierten Fall Fluenzen deutlich oberhalb der Ablationsgrenze eingesetzt wurden ($> 7 \text{ J/cm}^2$). Da bekanntermaßen die Laserablation im Nanosekundenbereich mit einer starken thermischen Beeinflussung verbunden ist, kann man von einer thermischen Zerstörung der anfänglich erzeugten Defekte ausgehen.

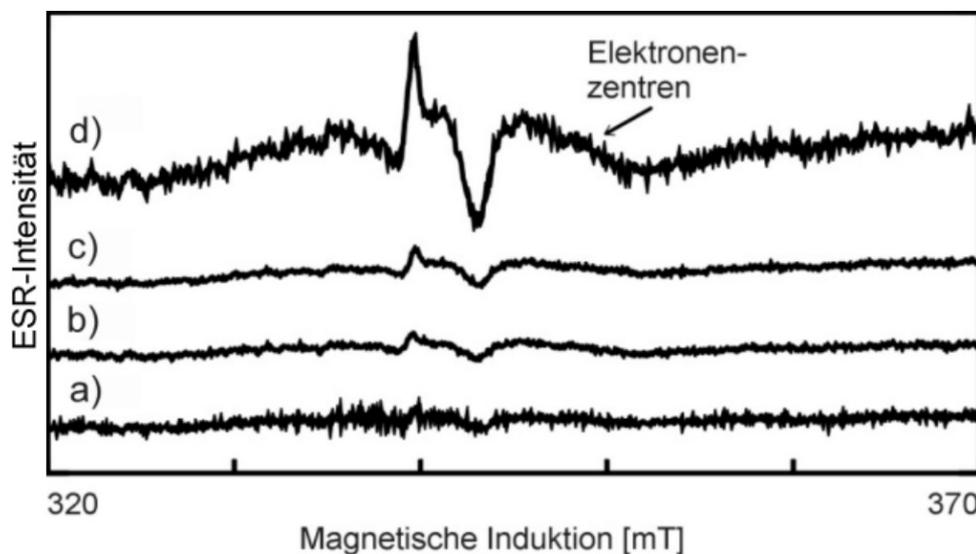


Abbildung 4.19: ESR-Spektren (300K) unterschiedlicher Laser-bearbeiteter Jenaer Glasproben mit fokussierten fs-Pulsen. $\tau = 130 \text{ fs}$; $\lambda = 800 \text{ nm}$; a) $F = 10 \text{ J/cm}^2$; 5-fach; b) $F = 30 \text{ J/cm}^2$; 5-fach; c) $F = 60 \text{ J/cm}^2$; einfach; d) $F = 60 \text{ J/cm}^2$; 5-fach. Linien. Die Amplituden sind direkt vergleichbar und zeigen den Einfluß der Parameter der Laserbearbeitung auf die beobachtete Defektkonzentration an.

Anders stellt sich die Situation im Femtosekundenbereich dar. Positioniert man eine Jenaer Glasprobe in den unfokussierten Femtosekunden-Laserstrahl bei einer Wiederholrate von 10 Hz bzw. 1 kHz mit Fluenzen um $F = 0,004 \text{ J/cm}^2$, so sind keine ESR-Resonanzen nachweisbar. Hier ist es aufgrund der geringen Energiedichten wahrscheinlicher, daß es noch zu keiner Defektbildung gekommen ist.

Fokussiert man die Strahlung des Femtosekundenlasers, so können Defekte ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden. In Abbildung 4.19 sind ESR-Spektren dargestellt, die eine sehr geringe Konzentration zeigen. In die Oberfläche der Glasproben wurden mit dem Femtosekundenlaser Linien geschrieben. Hierbei variierten die Fluenzen von $F = 10,4$ bis $61,5 \text{ J/cm}^2$ und die Bearbeitung erfolgte durch einfache und fünffache Wiederholung, wobei die Wiederholrate immer 5 Hz und die Verfahrensgeschwindigkeit $v = 200 \text{ }\mu\text{m/s}$ betrug.

Die Amplituden der Resonanzen sind direkt vergleichbar; sie dokumentieren den Einfluß der Parameter der Laserbearbeitung auf die beobachtete Defektkonzentration. So zeigt sich, daß eine fünffache Wiederholung zu einer höheren Intensität führt als eine einfache Bearbeitung (vgl. c mit d) und daß steigende Fluenzen ebenfalls in einem Anstieg der Defektkonzentration resultieren (a zu b zu d). Die schmalen Signalkomponenten der Resonanzen 2 und 3 sind eindeutig nachweisbar, und auch die breite asymmetrische Resonanz des Elektronenzentrums 4 ist deutlich erkennbar. Mit Kenntnis der ESR-Spektren der γ -bestrahlten Probe (Abbildung 4.15) kann zumindest bei hohen Fluenzen und etlichen Wiederholungen auch die Resonanz 1 vom Rauschen differenziert werden.

Tabelle 4.1: Gegenüberstellung der ESR-Ergebnisse an Jenaer Glas für unfokussierte und fokussierte Nano- und Femtosekunden-Laserpulse.

Nanosekunden		Femtosekunden	
unfokussiert:	lineare Absorption Defektbildung (Resonanz 2-4)	unfokussiert:	keine lineare Absorption (zu geringe Intensität zur nichtlinearen Absorption)
fokussiert:	keine Defektausbildung Schmelze, eventuell Ausheilen	fokussiert:	Defektbildung (Resonanz 1-4), vernachlässigbare Schmelze
Erstarrte Schmelze ohne getrappte Ladungen (Defekte)		mechanische Defekte mit getrappten Ladungen	
Linearer Absorptionskoeffizient		$\alpha_{ns} \gg \alpha_{fs}$	

Zusammenfassend kann festgehalten werden (Tabelle 4.1), daß mit dem Nanosekundenlaser nur im unfokussierten Fall die Resonanzen 2-4 nachgewiesen werden können. Bei den fokussierten ns-Pulsen können keine Laser-induzierten Defekte nachgewiesen werden, eventuell ist es zum Ausheilen bereits erzeugt gekommen. In jedem Fall bildet sich eine Schmelze aus. Für die Femtosekunden-Bearbeitung hingegen führt nur die fokussierte Anordnung zur Beobachtung der Resonanzen 1-4 – mit einer Abhängigkeit von den Bearbeitungsparametern. Hier kommt es bereits nach einigen wenigen Pulsen zur Defektbildung, wodurch für die folgenden Pulse die Möglichkeit entsteht, genau in diese einzukoppeln. Ein Ausheilen findet nicht statt. Beim Experiment mit den unfokussierten fs-Pulsen dagegen erfolgt keine lineare Absorption, und wegen der geringen Intensität kann auch keine nicht-lineare Absorption zum Tragen kommen.

Die bisher gezeigten ESR-Spektren wurden bei Raumtemperatur mit einer Mikrowellenleistung von 20 mW aufgenommen. Wegen der unterschiedlichen Falltiefe kann man das thermische Bleichen zur weiteren Defektcharakterisierung nutzen. Erwärmt man eine defekthaltige Probe schrittweise unter Kontrolle der ESR-Resonanzen, so wird das thermisch bedingte Abklingen registriert. In der vorliegenden Arbeit wird diese Methode zur Abschätzung der Proben temperatur genutzt, die bei der Laserbestrahlung aufgetreten ist. Das thermische Bleichen einer photoinduzierten Absorption in Gläsern ähnelt dem thermischen Verhalten von Farbzentren, welche durch ionisierende Strahlung erzeugt wurden [EFI98b]. Für das thermische Bleichen werden die Glasproben jeweils 15 min bei Temperaturen zwischen 50 und 650°C erwärmt. Unterhalb von 300°C erfolgt die Erwärmung in 25 K-Stufen, oberhalb 300°C in 50 K-Schritten.

Für das thermische Bleichen wird die γ -bestrahlte Glasprobe wegen ihrer hohen Defektkonzentration ausgewählt. Exemplarisch wird das thermische Verhalten im Bereich des paramagnetischen Zentrums 1 behandelt. In Abbildung 4.20 sind ausgewählte ESR-Spektren des γ -bestrahlten Glases vom Sauerstofflochzentrum Al- oder B-OHC dargestellt.

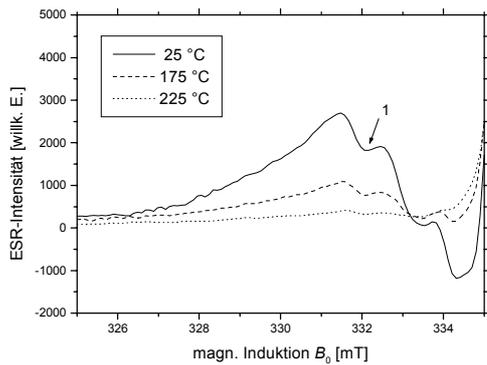


Abbildung 4.20: Ausgewählte ESR-Spektren (300–500 K) des γ -bestrahlten und anschließend thermisch behandelten Jenaer Glases im Bereich des paramagnetischen Zentrums 1 (Sauerstofflochzentrum Al- oder B-OHC).

Es ist zu erkennen, daß die bei Raumtemperatur sehr deutliche Amplitude dieser Resonanz nach Temperaturbehandlung bei 175 °C bereits merklich abgenommen hat. Oberhalb einer Temperatur von 225 °C ist dieses Zentrum nicht mehr nachweisbar. Da eine solche Resonanz für die mit dem Nanosekundenlaser bestrahlten Proben nicht detektierbar ist, läßt sich schlußfolgern, daß die Wechselwirkung mit diesen Laserpulsen zu einer lokalen Erhitzung der Proben auf Temperaturen ≥ 225 °C geführt hat.

Im Femtosekundenbereich hingegen ist wegen der unterschiedlichen Zeitskalen ein Vergleich mit einem Aufheizexperiment, was sich thermodynamisch im Gleichgewicht befindet, nicht ohne weitere möglich.

Betrachtet man die Resonanzen 2-4 des γ -bestrahlten Glases, so kann man in einer analogen Versuchsreihe feststellen, daß die zugehörigen Spezies eine höhere thermische Stabilität besitzen [NOF00]. Bei Resonanz 2 und 3 setzt das thermische Bleichen gleichermaßen ein, ab 400 °C verringern sich die Amplituden und ab 650 °C sind sie nicht mehr nachweisbar. Das paramagnetische Zentrum der Resonanz 4 weist die größte thermische Stabilität auf, bis 400 °C bleibt die Amplitude relativ konstant und ab 650 °C verschwindet sie ebenfalls.

Da an den laser-bearbeiteten Proben weiterhin ESR-Resonanzen sichtbar sind, kommt es nicht zu einem „Aufschaukeln“ der Temperatur.

Zusammenfassend stellt sich der Einkoppelmechanismus der Laserstrahlung in das Material für die beiden Laserwellenlängen wie folgt dar: Im ultravioletten Spektralbereich zeigt sich lineare Absorption. Im infraroten Bereich erfolgt die Energieeinkopplung vermutlich hauptsächlich über eine anfängliche Defekterzeugung mit anschließender Absorption eben in diesen Zentren.

So detektieren Efimov et al. eine Veränderung der optischen Eigenschaften von Quarzglas, Borosilikatglas und Alkalisilikatglas bei Behandlung mit fs-Lasern einer infraroten Wellenlänge [EFI97]. Ab einer Laserintensität von $\sim 10^{12}$ W/cm² beobachten sie Farbzentrenbildung, die bei Erwärmung über 150 °C wieder zerstört wird. Eine solche Beobachtung war für den ultravioletten Spektralbereich bekannt, wurde hier aber erstmals im Infraroten nachgewiesen [EFI98a]. Sie interpretieren die Verfärbung als Resultat einer spektralen Verbreiterung der eingestrahlten Laserwellenlänge zu einem Superkontinuum mittels Änderung des refraktiven Indexes im Bulk. Die so erzeugten kurzen Wellenlängenkomponenten können linear oder durch 2-Photonen-Absorption die Glasmatrix anregen, Farbzentren bilden und letztendlich zur Photoionisation führen [EFI99]. Eine Multiphotonenionisation wird von ihnen im fs-Fall als Anregungsmechanismus praktisch ausgeschlossen und vielmehr eine Ionisation der intrinsischen Zentren der Glasmatrix diskutiert [EFI98b]. Die Ionisation des Glases erfolgt also nach einem 2-stufigen nicht-linearen Prozeß.

Was die absorbierte Energie in der Matrix aber auslöst und zu welchen chemischen Reaktionen es dann kommt, soll im Folgenden dokumentiert werden. So ist Redeponierung von bereits ablatiertem Material oder Verdichtung denkbar. Hierfür können an Glas, wie bereits anfänglich bemerkt, einige Analysemethoden, die normalerweise Antworten auf diese Fragen

geben können, nicht angewandt werden. So zeigen die ESCA-Analysen des Jenaer Glases starke Aufladungen und auch beim Versuch des Ladungsausgleichs, sind mögliche Veränderungen nur schwach auszumachen. Die Mikro-Ramanspektroskopie liefert ebenfalls keine befriedigenden Aussagen, denn bei dem Jenaer Glas handelt es sich um eine schwachstreuende Ramanprobe; man erhält breite Ramanbanden geringer Intensität, die mit einem hohen Ramanuntergrund behaftet sind. Vergleicht man Spektren unterschiedlicher unbehandelter Stellen, so zeigt sich bereits hier ein inhomogenes Bild und eine Interpretation fällt schwer. Deshalb wurde auf eine detaillierte Betrachtung dieser Methoden verzichtet.

Nanoindenter-Messungen an Jenaer Glas

Bei den Laserexperimenten kommt es abhängig von der Fluenz zur Konkurrenz zwischen thermischen Effekten wie z.B. der Schmelzbildung und der Ablation; eine Konkurrenz, die sich auf die Struktur bzw. die Morphologie der Laserbearbeitung auswirkt. Bei den Veränderungen handelt es sich um Modifikationen im Nano- und Mikrometer-Bereich. Ob es einen Zusammenhang mit Effekten, die mittels Nanoindenter nachgewiesen werden können, gibt, wird im Folgenden besprochen (näheres zur Methode und zum Gerät vgl. Kapitel 3.5.2). Die Messungen mit dem Nanoindenter erfolgten an der Technischen Fachhochschule Wildau.

Es ist belegt, daß prinzipiell Härtemessungen mittels Nanoindenter an Jenaer Glas möglich sind [ROS99b], wobei die Stärke der Wechselwirkung abhängig von der Laserpulsanzahl ist.

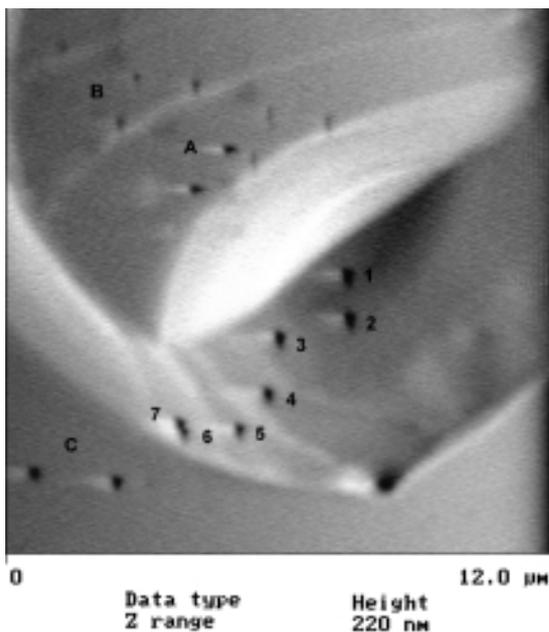


Abbildung 4.21: AFM-Aufnahme einer Laserbearbeiteten Jenaer Glasprobe mit ns-Pulsen ($\tau = 10$ ns; $\lambda = 266$ nm; $F = 2,5$ J/cm², $N = 1$) und anschließend eingebrachten Nanoindentern (1-7 und A-C).

In diesen Nanoindent-Experimenten werden nur Einzelpulsanwendungen berücksichtigt. Des Weiteren liegt ein Zusammenhang mit der Laserpulsfluenz nahe. Aus diesem Grund werden jeweils Proben mit drei unterschiedlichen Bearbeitungsfluenzen untersucht und verglichen.

Zunächst wird die Laserbearbeitung mit ns-Pulsen betrachtet. Der Laser besitzt für diese Versuchsreihe ein räumlich inhomogenes Strahlprofil, wobei sich der Randbereich durch ellipsoide Verformungen auszeichnet. Diese Unsymmetrie der Laserkavitäten wird im ersten präsentierten Fall genutzt.

Abbildung 4.21 ist eine AFM-Aufnahme einer Laserbearbeiteten Jenaer Glasprobe. Die Technik, den indentenden Diamanten auch als bildgebenden Cantilever zu nutzen, bedingt, daß die Auflösung nicht der üblichen AFM-Schärfe entspricht (näheres vgl. Kapitel 3.5.2). Die Diamantspitze ist im Vergleich zu einem herkömmlichen Cantilever sehr dick und kann deshalb die kleinsten

Oberflächenmodifikationen nicht abbilden. Aber durch dieses Verfahren kann ein spezieller Ort für das Indenten ausgesucht und direkt im Anschluß das Ergebnis visualisiert werden, wodurch ein nachträgliches und bei diesen Dimensionen zeitaufwendiges Suchen entfällt.

Deutlich zu sehen ist bei dieser Laserkavität, die mit einer moderaten Fluenz (~2-fach oberhalb der Modifikationsschwelle) erzeugt wurde, daß es zu keinem massiven Materialabtrag gekommen ist. Es handelt sich um eine seichte Vertiefung, ähnlich den in Abbildung 4.5a

gezeigt. Aufgrund des unsymmetrischen Strahlprofils steigen die Wände der Kavität in den verschiedenen Richtungen unterschiedlich an. So liegen die Indents 1-7 in einem recht steilen Anstieg, wohingegen sich der Anstieg von A über B zu C seichter gestaltet.

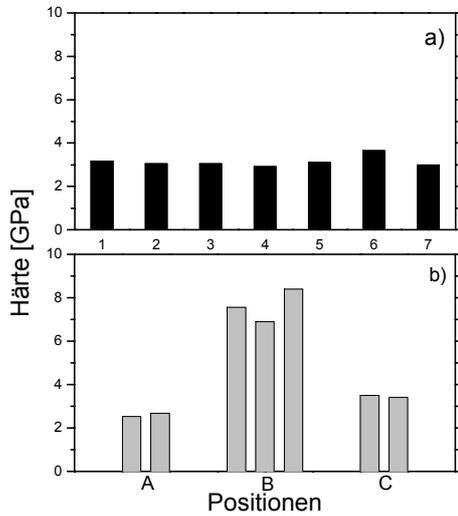


Abbildung 4.22: Gemessene Härten für die unterschiedlichen Positionen an der Laser-bearbeiteten Jenaer Glasprobe mit ns-Pulsen aus Abbildung 4.21 ($\tau = 10$ ns; $\lambda = 266$ nm; $F = 2,5$ J/cm², $N = 1$).

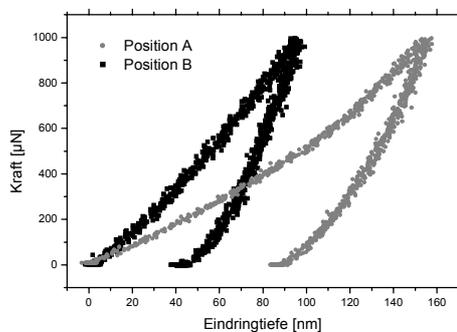


Abbildung 4.23: Gemessene Krafteindringkurven für die Positionen A und B. An einer Laser-bearbeiteten Jenaer Glasprobe mit ns-Pulsen. $\tau = 10$ ns; $\lambda = 266$ nm; $F = 2,5$ J/cm², $N = 1$.

Betrachtet man jeweils die gemessenen Härten für die Nanoindents in Abbildung 4.21, so ergibt sich für den steilen Anstieg ein Verlauf, der in Abbildung 4.22a dargestellt ist (von links nach rechts wandern die Indents vom Inneren der Kavität schrittweise nach außen). Die resultierenden Härten sind alle eine ähnlicher Größenordnung zwischen 3 und 3,7 GPa. Es kann keine Unterscheidung der Härten bezüglich der Position in der Laserkavität vorgenommen werden. Vergleicht man hingegen die Härten der Positionen A, B und C miteinander so zeigt sich das Bild aus Abbildung 4.22b. An Position A beträgt die Härte $\sim 2,6$ GPa, an B um 7-8,4 GPa und an C $\sim 3,5$ GPa. Die Positionen lassen sich nach Härte unterscheiden; es sind sozusagen Terrassen in diesem seichten Anstieg differenzierbar.

Welche Interpretation für die unterschiedlichen Härten sich anbietet, wird exemplarisch an den in Abbildung 4.23 dargestellten Krafteindringkurven für die Positionen A und B gezeigt. Für A ermittelt sich daraus eine verbleibende Eindringtiefe h_c von 126,6 nm und ein E-Modul E_r von 36,0 GPa, was eine Härte H von 2,5 GPa ergibt. Für B läßt sich entsprechend eine h_c von 69,6 nm und ein E_r von 69,9 GPa messen, was in einer H von 8,4 GPa resultiert. Die Deutung der speziellen Form der Krafteindringkurven ist in der Wissenschaft noch umstritten. Eine Interpretationsmöglichkeit besteht darin, die unterschiedlichen Härten als Dichteunterschied zu erklären. Demnach würden die Terrassen Dichteveränderungen darstellen ähnlich den Höhenlinien einer Landkarte oder den Isobaren in Wetterkarten.

Durch die Laserbearbeitung wird Energie im Material absorbiert. Diese dissipiert in größer werdenden Kreisen vom Zentrum in Richtung Peripherie, wobei es zu geringfügigen Dichteveränderungen im Material kommt, z.B. durch kurzzeitiges Anschmelzen der Matrix. Durch Abkühlung erfolgt ein abrupter Stop dieser Energiedissipation, und die Energiezonen bleiben „eingefroren“ zurück. Diese Zonen können mittels Nanoindenter zumindest in den terrassenförmigen Bereichen differenziert werden.

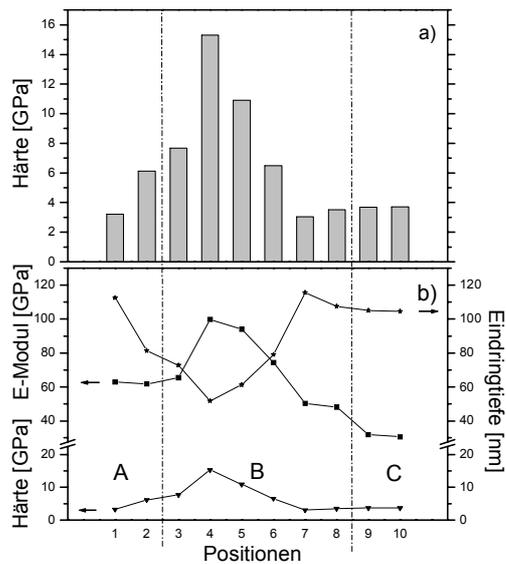


Abbildung 4.24: Meßwerte für die unterschiedlichen Positionen. An einer Laserbearbeiteten Jenaer Glasprobe mit ns-Pulsen. $\tau = 10$ ns; $\lambda = 266$ nm; $F = 6,3$ J/cm², $N = 1$. a) gemessene Härten H ; b) Vergleich der verbleibenden Eindringtiefe h_c mit dem E-Modul E_r und der Härte H .

Wird die applizierte Fluenz auf $F = 6,3$ J/cm² gesteigert, so wird die Laserkavität tiefer und damit das Indenten mit der gegenüber der Lochdimension sehr großen Diamantspitze schwieriger. In Abbildung 4.24 sind die Ergebnisse eines derartigen Experiments wiedergegeben. Die Positionen im Bereich A befinden sich am Boden der Laserkavität (nicht abgebildet). Bereich B bezeichnet die Positionen der Schräge und C die der ursprünglichen Probenoberfläche. Während sich in A und C keine gravierenden Veränderungen ergeben, zeigen sich in Bereich B deutliche Härteunterschiede (Abbildung 4.24a). Zum einen steigt die Härte mit zunehmender Entfernung zum Boden drastisch an, um dann wieder in Richtung C abzufallen. Der Maximalwert der Härte liegt bei Position 4. Dieses Ergebnis muß jedoch mit Vorsicht betrachtet werden, da Position 4 in einem sehr steilen Bereich der Schräge liegt und morphologisch bedingte Abweichungen von realen Härtewerten nicht ausgeschlossen werden können. Zieht man auch Abbildung 4.24b für die Interpretation hinzu, so

zeigt sich, daß bei steigender Härte das E-Modul ebenfalls ansteigt, wohingegen die verbleibende Eindringtiefe abnimmt.

Durch die Laserbearbeitung steigt also die Elastizität - ausgedrückt im zunehmenden E-Modul - während sich die Plastizität verringert - gekennzeichnet durch die reduzierte verbleibende Eindringtiefe. Vergleicht man diese Aussagen mit den Werten für die ursprünglichen Probenoberfläche aus Bereich C, so läßt sich festhalten, daß hier die Härte in etwa der Härte am Boden der Kavität entspricht und auch die verbleibende Eindringtiefe wieder auf einen ähnlichen Wert steigt. Das E-Modul ist aber etwa auf die Hälfte gegenüber den Werten für den Boden gefallen. Dieses bestätigt die Annahme, daß die Laseranwendung die Elastizität des Materials vergrößert.

Erhöht man erneut die applizierte Laserfluenz, auf $F = 12,6$ J/cm², so erhält man die in Abbildung 4.25 dargestellten Meßwerte. Hier stehen die Positionen 1-6 für den Boden, der mit der Kante abschließt und in die Schräge übergeht (Positionen 7-10). Nach dem Wulst folgen die Positionen 11-14. Die Messungen 15-17 erfolgen an komplett unbehandelten Bereichen (weit entfernt von der Laserkavität). Eindeutig zu beobachten ist, daß die Härte mit zunehmender Entfernung vom Zentrum der Kavität nur leicht ansteigt (Abbildung 4.25a). Zudem verweisen die Veränderungen der verbleibenden Eindringtiefe und des E-Moduls (Abbildung 4.25b) auf eine sehr stabile Situation. Es kommt nur zu leichten Schwankungen, ohne daß eine eindeutige Tendenz erkennbar wäre; vielmehr ähneln die aufgezeichneten Krafteindringkurven sich stark. Diese großen Ähnlichkeiten der Meßergebnisse über alle Bereiche der Laserkavität hinweg können zum einen mit der hohen applizierten Laserfluenz erklärt werden. Bei dieser Energiedichte ist es bereits zu einem Materialabtrag gekommen.

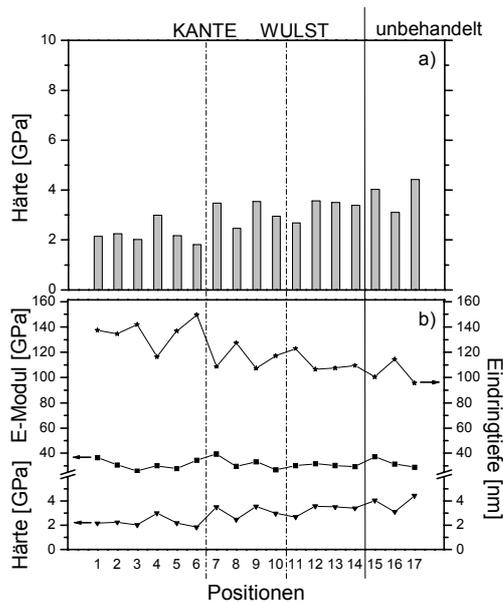


Abbildung 4.25: Meßwerte für die unterschiedlichen Positionen. An einer Laserbearbeiteten Jenaer Glasprobe mit ns-Pulsen. $\tau = 10$ ns; $\lambda = 266$ nm; $F = 12,6$ J/cm², $N = 1$. a) gemessene Härten H ; b) Vergleich der verbleibenden Eindringtiefe h_c mit dem E-Modul E_r und der Härte H .

wurden $N = 10$ Laserpulse appliziert, was einen Lochdurchmesser von ~ 10 μm ergab. Wegen der großen Tiefe der Kavität konnten die Messungen nur bis zur Kante erfolgen. An ihr wurden dabei aber bis zu sechsfach größere Härte gemessen als an unbehandelten Stellen. Um auch einen Eindruck von den Verhältnissen am Lochboden zu erhalten, wird zum einen die Laserpulsfluenz reduziert und zum anderen erfolgt eine Beschränkung auf Einzelpulsanwendungen. Es wird wieder das bereits in Kapitel 3.3.2 beschriebene Femtosekunden-Lasersystem verwendet.

Bei diesen Experimenten sollen verschiedene Bereiche der Laserkavität differenziert untersucht werden. In Abbildung 4.26 sind daher nur einige Indents numeriert, die die entsprechenden Positionen repräsentieren. So steht 1 für den Boden der Kavität, 2 bezeichnet eine Stelle an der Kante (bei dieser sehr seichten Kavität schwer auszumachen), während 3 und 4 an und in der Schräge liegen. Auf und neben dem Wulst befinden sich 5 und 6, wohingegen 7 außerhalb liegt und somit für die Normierung genutzt werden kann. Es ist nicht immer einfach, diese Einteilung der Positionen beizubehalten, denn wie schon in diesem Fall deutlich wird, ist die Zuordnung teilweise eine Ermessensfrage.

Abbildung 4.27 zeigt einen Vergleich der normierten Härten für die unterschiedlichen Positionen von drei mit ansteigender Fluenz erzeugten Laserkavitäten. Normiert wurde auf den Meßwert außerhalb der Laserkavität. Eine Normierung erscheint sinnvoll, da die Messungen generell nicht bezüglich ihrer absoluten Werte verglichen werden sollten, denn Morphologieeffekte können nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden. Es erfolgt also nur ein relativer Vergleich innerhalb der Meßreihen.

Die bei kleineren Fluenzen verdichtet zurückbleibende Matrix wurde ablatiert, so daß die verbleibende, indentete Oberfläche keine verhärteten Bereiche mehr zeigt. Eine alternative Erklärung bezöge sich auf die unterschiedliche Dicke der Schmelzzonen. Eine dünne Schmelze erstarrt offenbar mit dem unveränderten Substrat zu einem Schichtverbund, der hohe Elastizität und Härte zeigt. Die voluminösere Schmelze bei hoher Fluenz erreicht dagegen keinen Schichtverbund mit dem Substrat, der zur Veränderung der mechanischen Eigenschaften hinreichend ist.

Bei der Laserbearbeitung mit fs-Pulsen zeigt sich folgendes Bild. In ersten Nanoindenter-Experimenten wurde eine starke Tendenz der Härtezunahme in Richtung zur Kavitätskante beobachtet [ROS99b]. Hierbei wurde die Laserbearbeitung bei einer Wellenlänge $\lambda = 800$ nm, einer Pulslänge $\tau = 700$ fs, mit einer Repetitionsrate von 2 Hz und einer Brennweite $f = 25$ mm in schwachem Vakuum ($p = 10^{-3}$ mbar) durchgeführt. Aufgrund der verwendeten starken Fokussierung resultierten sehr hohe Fluenzwerte ($E_{\text{puls}} = 30$ μJ ; d.h. $F > 50$ J/cm²) und es

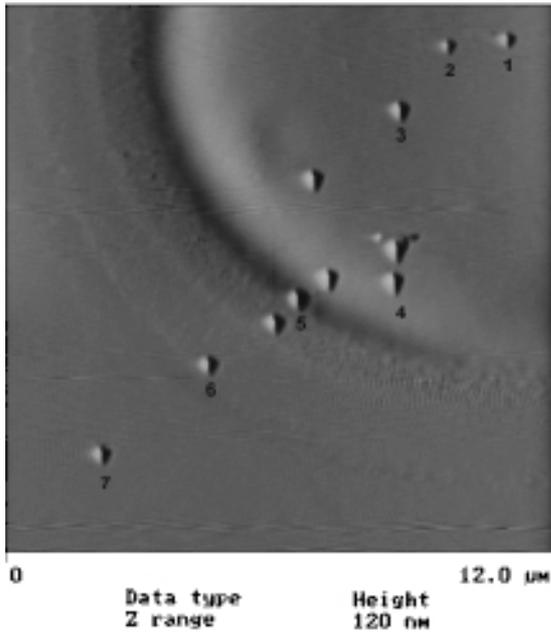


Abbildung 4.26: AFM-Aufnahme einer Laserbearbeiteten Jenaer Glasprobe mit fs-Pulsen. $\tau = 130$ fs; $\lambda = 800$ nm; $F = 4$ J/cm², $N = 1$. Und anschließend eingebrachten Nanoindents (1-7).

Betrachtet man zunächst die Nanoindenter-Meßreihe an der mit $F = 4$ J/cm² fs-Pulsen erzeugten Kavität so zeigt sich, daß der Boden und die Kante (im Vergleich zur außerhalb gelegenen Stelle) härter sind. An und in der Schräge sowie auf und neben dem Wulst ist der Härtegrad jedoch deutlich niedriger. Die Tendenz der Verhärtung verstärkt sich zusätzlich mit der nächst höheren applizierten Laserpulsfluenz von $F = 6$ J/cm². Allerdings liegen die Härten für den Schrägen- und Wulst-Bereich näher an dem Normierungswert. Neben dem Wulst übersteigen sie diesen sogar. Bei Verdoppelung der Fluenz ($F = 12$ J/cm²) scheint der Boden weicher als das Ausgangsmaterial zu sein, aber die Kante behält ihren größeren Härtegrad. Die maximale Härte liegt neben dem Wulst. Aus diesen Beobachtungen läßt sich schließen, daß mit zunehmender Fluenz die Verhärtung - vom Zentrum der Laserkavität ausgehend - immer weiter außen lokalisiert ist. Es handelt sich also ein schmales Energiefenster, das zu Verhärtung führt. Bei Annahme eines Gaußschen Strahlprofils befindet sich dieses mit zunehmender Energiedichte an weiter außen liegenden Bereichen.

Gegenüber den ersten Nanoindent-Experimenten an Proben, die mit zehn fs-Laserpulsen einer sehr viel höheren Fluenz bearbeitet wurden [ROS99b], zeigt sich in den vorgestellten Nanoindent-Messungen eine weniger ausgeprägte Tendenz. Jedoch konnte hier auch die Situation am Boden und an/in der Schräge untersucht werden.

Abbildung 4.27: Normierte Härten H für die unterschiedlichen Positionen. An einer Laserbearbeiteten Jenaer Glasprobe mit fs-Pulsen. $\tau = 130$ fs; $\lambda = 800$ nm; $N = 1$; mit $F =$ a) 4; b) 6 und c) 12 J/cm².

In Tabelle 4.2 sind die für das Jenaer Glas ermittelten Beobachtungen und Meßwerte nach der Laserbearbeitung mit Nano- und Femtosekundenpulsen zusammengefaßt:

Tabelle 4.2: Gegenüberstellung der Ergebnisse für Nano- und Femtosekunden-Laserbearbeitung an Jenaer Glas. $F_{\text{mod}}(1-100)$ Modifikationsschwelle für $N = 1-100$, $F_{\text{th}}(1-100)$ Abtragsschwelle für $N = 1-100$.

Nanosekunden	Femtosekunden
--------------	---------------

Schwelle [J/cm ²]	$F_{\text{mod}}(1) = 1,27$ $F_{\text{th}}(100) = 0,89$	$F_{\text{mod}}(1) = ?$ $F_{\text{mod}}(5) = 2,64$ $F_{\text{mod}}(10) = 1,81$ $F_{\text{th}}(100) = 1,66$
Pol-Mikros.	Doppelbrechung \Rightarrow Spannungen	keine Doppelbrechung
ESR	unfokussiert: lineare Absorption Defektbildung fokussiert: keine Defektausbildung, Schmelze, eventuell Ausheilen	unfokussiert: keine lineare Absorption (zu geringe I zur nichtlinearen Absorption) fokussiert: Defektbildung, vernachlässigbare Schmelze
Nano-indenter	„eingefrorene“ Energiezonen Laseranwendung erhöht die Elastizität	max. Härte mit steigender Fluenz weiter außen lokalisiert

4.2 Keramiken

4.2.1 Aluminiumnitrid

Die unbehandelte Oberfläche des Aluminiumnitrids wird mittels XRD analysiert. Es zeigt sich - wie erwartet – Aluminiumnitrid, das in der polykristallinen Sinterkeramik hauptsächlich als hexagonales AlN (Wurtzit-Struktur) repräsentiert wird (Übereinstimmung mit dem JCPDS-Pulverdiffraktogramm Nr. 25-1133 [JCP93]). Allerdings sind weitere scharfe Peaks mit relativ geringer Intensität zu beobachten. Eine erweiterte Suche in der JCPDS-Datenbank ergibt gute Korrelation mit diversen Aluminiumyttriumoxiden, beispielsweise mit Al₂Y₄O₉ der Nummern 34-368, 14-475 und 22-987. Es gibt aber auch viele Gemeinsamkeiten zwischen den beobachteten Peaks und AlYO₃ der Nummern 33-41 und 11-662, sowie Al₅Y₃O₁₂ mit der Nummer 9-310. Ein Vergleich mit GIXD-Messungen erbringt keinen schlüssigen Nachweis dafür, daß es sich nur um eine Oberflächenschicht handelt. Allerdings ist eine etwa 3 µm dicke Schicht an einer Bruchkante von Aluminiumnitrid deutlich sichtbar (Abbildung 4.28).

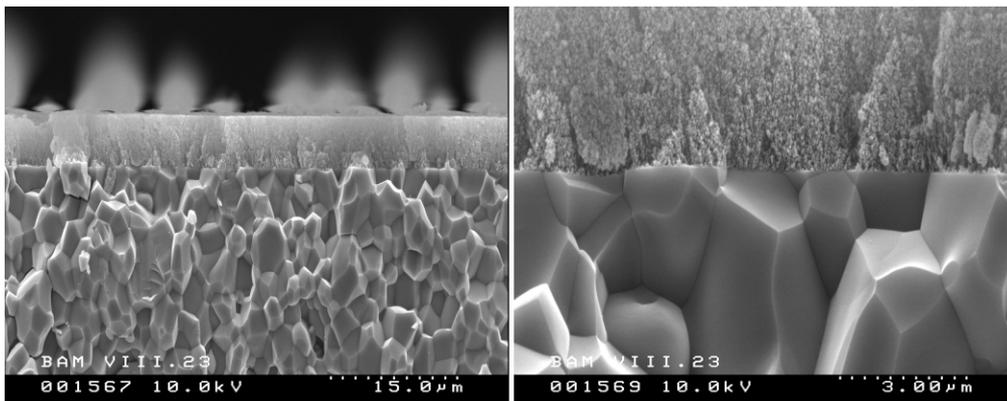


Abbildung 4.28: Unbehandelte Bruchkante von Aluminiumnitrid mit Oberflächenschicht

Diese oberflächliche Schicht liegt auf dem Bulkmaterial auf. Sie besitzt im Gegensatz zur darunter liegenden polykristallinen Schicht keine klare Textur, sondern scheint in einer Art Mikrosäulen aus dieser herauszuwachsen. Entstanden ist diese Schicht aus einem gemischten Metall-Aluminat durch den Herstellungsprozeß [GÜN01]. Dem Aluminiumnitrid wird zum Sintern 3% Y₂O₃-Additiv zugesetzt, was zu einer Verdichtung führt. Die gesinterte Keramik wird zunächst geschliffen und anschließend poliert, wobei zum einen relativ hohe Temperaturen und zum anderen Segregation angenommen werden müssen. Es ist bekannt,

daß das System Y_2O_3 - Al_2O_3 mehrere stabile, gemischte Metalloxid-Komponenten besitzt [WEI97]. Eine derartig „modifizierte“ AlN-Oberfläche wird mit dem Laser bearbeitet.

Reines Aluminiumnitrid ist wie metallisches Aluminium an Luft bei Raumtemperatur instabil. Beide reagieren mit Feuchtigkeit und Sauerstoff zu einer passivierenden Aluminiumoxidschicht. Auf metallischem Aluminium wächst diese Schicht innerhalb eines Tages um etwa 30 Å. Auf AlN wächst an Pulvern oder Einkristallen eine 50-100 Å dicke native Oxidschicht auf, die eine Schutzschicht bildet und eine weitere Zersetzung verhindert [SLA76].

Bei den Laserexperimenten an AlN ist zu berücksichtigen, daß es sich um eine semitransparente Keramik handelt. Sie besitzt ein Transmissionsfenster, in welchem nur sehr schwache Absorption zu erwarten ist. Wellenlängen im fernen infraroten Spektralbereich hingegen werden in Keramiken stark absorbiert, da sie die Gitterschwingungen anregen. Wellenlängen im Ultravioletten regen die elektronischen Interbandübergänge an [DAU99]. Des Weiteren handelt es sich bei Aluminiumnitrid um eine weniger starke kovalente Bindung [WEI97]. Die Ionizität verursacht eine große Bandlücke von $E_g = 6,2$ eV [HAR92] und eine hohe dielektrische Konstante [COR89].

Laserbearbeitung von Aluminiumnitrid

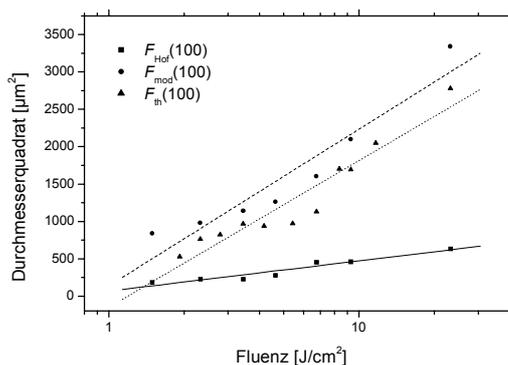


Abbildung 4.29: Abhängigkeit der quadrierten Durchmesser von der Peakfluenz an Aluminiumnitrid mit ns-Pulsen. $\tau = 10$ ns; $\lambda = 266$ nm; F variiert; $N = 100$. Vergleich der Schwellen für die Bildung eines Hofes, einer Modifikation und eines Loches.

steigender Pulsanzahl von $F_{\text{mod}}(5) = 1,26$ über $F_{\text{mod}}(10) = 1,11$ zu $F_{\text{mod}}(100) = 0,86$ J/cm^2 . Im Fall von 100 applizierten Pulsen kommt es ab einer Fluenz von $F_{\text{hof}}(100) = 0,68$ J/cm^2 zur Bildung eines Hofes und ab einer Abtragsschwelle von $F_{\text{th}}(100) = 1,25$ J/cm^2 zur Lochbildung.

Zunächst werden die Laserbearbeitungen phänomenologisch betrachtet und anschließend analysiert.

Als ersten Schritt werden die Schwellen für die Bildung eines Hofes, einer Modifikation oder des Abtrags mit ns-Pulsen bestimmt und zwar mittels der halblogarithmischen Auftragung der quadrierten Durchmesser über der Fluenz. In Abbildung 4.29 sind die verschiedenen Schwellen für $N = 100$ zum Vergleich gegenübergestellt. Das als Hof bezeichnete Erscheinungsbild zeigt noch keine eindeutige Veränderung der Oberfläche, ist aber klar von der umgebenden Matrix unterscheidbar. Für $N = 1$ liegt seine Schwelle bei $F_{\text{hof}}(1) = 1,94$ J/cm^2 . Eine Modifikationsschwelle ist für $N = 1$ nicht bestimmbar. Die Modifikationsschwelle sinkt mit

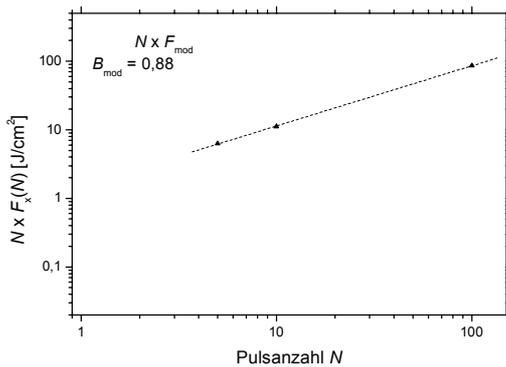


Abbildung 4.30: Bestimmung des Akkumulationsparameters B_{mod} für die Bildung einer Modifikation an Aluminiumnitrid mit ns-Pulsen. $\tau = 10$ ns; $\lambda = 266$ nm; F variiert.

wurden folgende Schwellwerte gefunden: $F_{\text{th}}(193 \text{ nm}) = 0,5 \text{ J/cm}^2$, ohne Angabe der applizierten Pulsanzahl [BOS94] und $F_{\text{th}}(248 \text{ nm}) = 2,8\text{-}2,9 \text{ J/cm}^2$ für $N = 1000$ Pulse [LUM97]. Einen Beginn des Schmelzens mit $F_0(248 \text{ nm}) = 1 \text{ J/cm}^2$ und eine Metallisierung des AlN ab $F_0 > 2 \text{ J/cm}^2$ aufgrund der präferentiellen Verdampfung von Stickstoff fanden Nicolas et al. [NIC97].

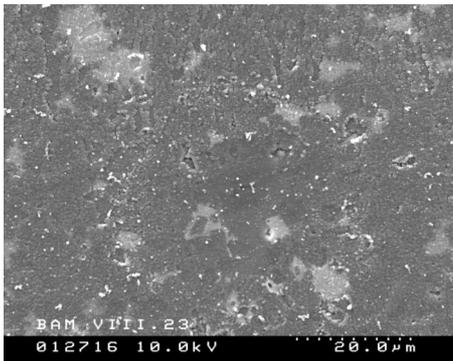


Abbildung 4.31: Laserbearbeitung von Aluminiumnitrid mit ns-Pulsen. $\tau = 10$ ns; $\lambda = 266$ nm; $F = 23,2 \text{ J/cm}^2$; $N = 1$.

Mithilfe der Werte für die Modifikationsschwelle kann ein Akkumulationsparameter B_{mod} über eine doppeltlogarithmische Auftragung von $N \times F_{\text{mod}}(N)$ über der Pulsanzahl N aus der Steigung des linearen Fits bestimmt werden. Er liegt hier bei $B_{\text{mod}} = 0,88$ (Abbildung 4.30). Bei einem Wert $B = 1$ geht man davon aus, daß keine Akkumulation vorliegt, d.h. die Schwelle hängt nicht von der Pulsanzahl N ab. Der bei der Messung ermittelte Wert impliziert mithin, daß hier teilweise Akkumulation eintritt.

Verglichen mit Literaturangaben erscheinen die gewonnenen Schwellwerte ganz plausibel. Für andere Anwendungen mit Lasern im ultravioletten Spektralbereich

Wie oben erwähnt, kann für die Einzelpulsanwendung eine Schwelle für die Bildung eines Hofes angegeben werden, während eine Modifikationsschwelle nicht bestimmt werden kann. Selbst wenn man extrem hohe Fluenzen – wie in Abbildung 4.31 – von $F = 23,2 \text{ J/cm}^2$ anwendet, ist nur der Schatten einer Bearbeitung auszumachen (mit einem Durchmesser von $\sim 43 \mu\text{m}$). Diese Beobachtung stützt in seiner Tendenz den Akkumulationsparameter $B_{\text{mod}} = 0,88$ für die Modifikation. Die Modifikationsschwelle ist somit Pulszahl-abhängig und bei diesen Energiedichten wird sie mit einem einzelnen Puls

nicht überschritten. Anders sieht es bei der Mehrpulsbearbeitung aus. Hier genügen bereits Energiedichten knapp oberhalb der Schwelle, um die Oberfläche zu modifizieren (Abbildung 4.32). Für die REM-Aufnahmen wurde die Probe mit Kohlenstoff besputtert, um Aufladungen zu vermeiden.

Bei einer Fluenz von $F = 1,5 \text{ J/cm}^2$ setzt mit fünf und zehn Laserpulsen deutlich Modifikation ein (Abbildung 4.32 Bild 1.1 und 1.2), obwohl die Fluenz nur knapp oberhalb der Modifikationsschwelle liegt. Mit $N = 100$ Pulsen wird bei dieser Fluenz sogar Lochbildung beobachtet (Abbildung 4.32 Bild 1.3). Erhöht man die Fluenz schrittweise, so nehmen wieder die Kavitätendurchmesser von 15 nach $45 \mu\text{m}$ für $N = 5$ (Bild 1.1 bis 3.1); von 20 nach $50 \mu\text{m}$ für $N = 10$ (Bild 1.2 bis 3.2) und von 29 nach $55 \mu\text{m}$ für $N = 100$ (Bild 1.3 bis 3.3) sowie ihre Tiefe zu. Bei $F = 23,2 \text{ J/cm}^2$ ist für $N = 100$ das Loch bereits so tief ($> 30 \mu\text{m}$), daß es mit dem Lichtmikroskop nicht mehr vermessen werden kann. Zusätzlich besitzt es extrem glatte Wandungen. Diese geschmolzenen Bereiche in und um die Laserkavitäten sind besonders

markant bei der Bearbeitung mit Nanosekundenpulsen (sehr deutlich in Abbildung 4.32 Bild 3.3) [DAU99].

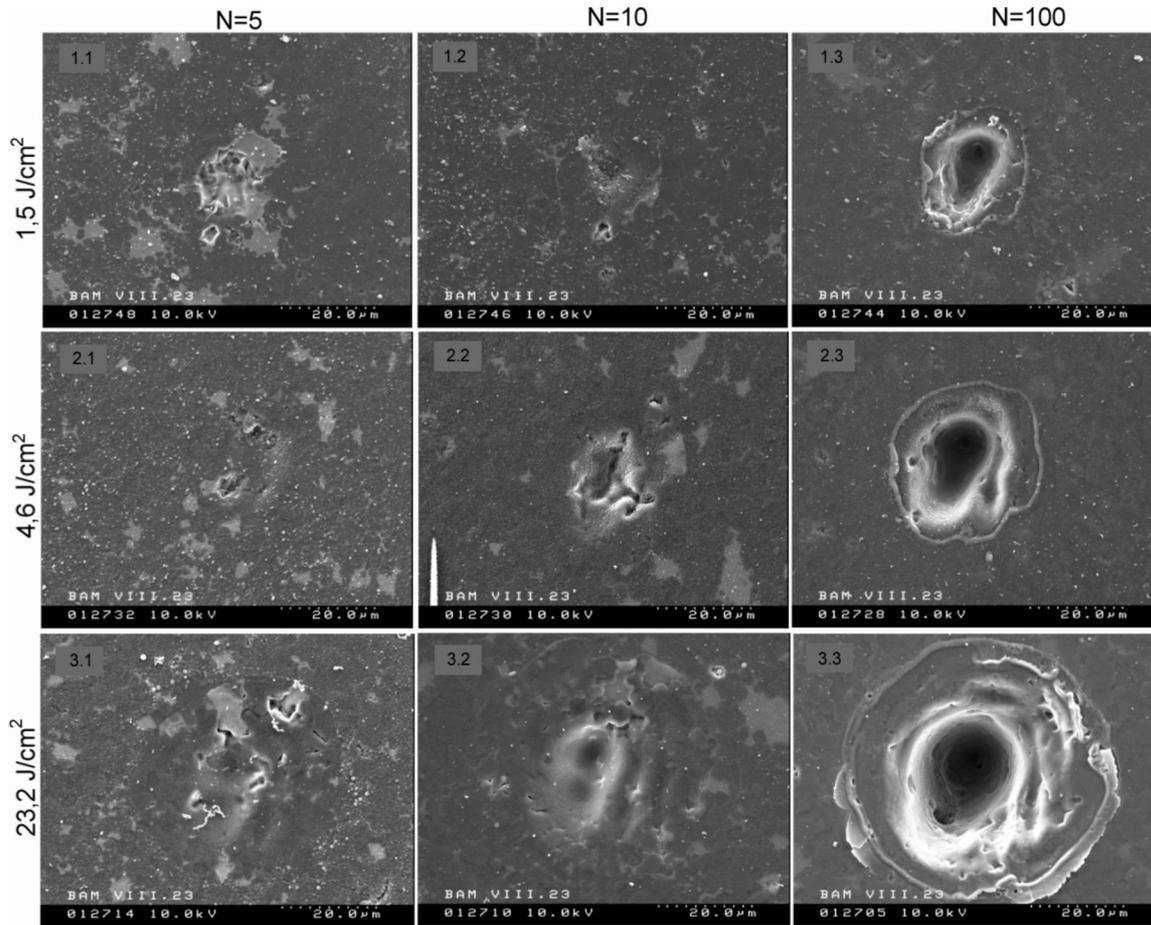


Abbildung 4.32: Laserbearbeitung von Aluminiumnitrid mit ns-Pulsen. $\tau = 10$ ns; $\lambda = 266$ nm; F variierend; $N = 5, 10, 100$.

Die Bestimmung der Schwellen für die Laserbearbeitung an Aluminiumnitrid mit Femtosekundenpulsen ergibt eine sehr gute Übereinstimmung der Meßpunkte mit dem theoretischen

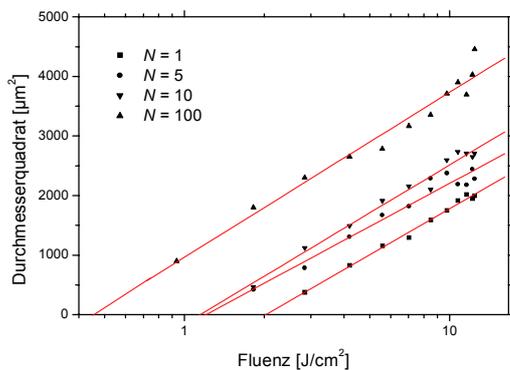


Abbildung 4.33: Abhängigkeit der quadrierten Durchmesser von der Peakfluenz an Aluminiumnitrid mit fs-Pulsen. $\tau = 130$ fs; $\lambda = 800$ nm; F variiert; $N = 1, 5, 10, 100$. Vergleich der Schwellen.

Fit in der halblogarithmischen Darstellung. Deshalb wurde der bei dieser Probe ermittelte Fokusbereich als „Standard“-Fokus für den Femtosekundenlaser eingesetzt (näheres zur Fokusbestimmung in Kapitel 3.4). Der Gaußsche Strahlradius wurde auf diese Weise zu $\omega_0 = 23,8$ μm ermittelt. Daraus ergeben sich für die Schwellenwerte von $F_{\text{mod}}(1) = 2,03$ J/cm^2 ; $F_{\text{mod}}(5) = 1,21$ J/cm^2 ; $F_{\text{mod}}(10) = 1,15$ J/cm^2 und $F_{\text{th}}(100) = 0,45$ J/cm^2 (Abbildung 4.33). Nur bei $N = 100$ handelt es sich um eine Abtragsschwelle, in allen anderen Fällen um Modifikationsschwellen. Beachtenswert ist neben der geringen Streuung der Meßpunkte auch die annähernd gleichen Steigungen der linearen Fits für die einzelnen Pulsanzahlen. Diese Paralle-

lität müßte idealerweise immer auftauchen und auch die mit steigender Pulsanzahl abnehmenden Schwellwerte entsprechen der Theorie [JEE88]. Dieses Verfahren stößt aber an seine Grenzen, wenn die materialbedingten Inhomogenitäten in der Größenordnung des Laserspots liegen.

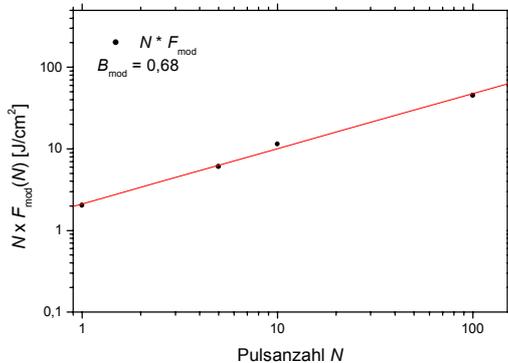


Abbildung 4.34: Bestimmung des Akkumulationsparameters B an Aluminiumnitrid mit fs-Pulsen. $\tau = 130$ fs; $\lambda = 800$ nm; F variiert.

das Material einzubringen, da erst dann makroskopische Materialveränderung einsetzt. Die hier bestimmten Werte befinden sich in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen von Bonse. Er fand für ähnlich gesintertes Aluminiumnitrid eine Einzelpulsschwelle von $F_{\text{mod}}(1) \sim 0,93 \text{ J}/\text{cm}^2$ und einen Akkumulationsparameter $B = 0,69$ [BON01]. Die um den Faktor zwei kleinere Modifikationsschwelle resultiert aus dem Umstand, daß es sich bei seinem Material - im Gegensatz zur hier präsentierten Probe - nicht um eine polierte Oberfläche handelte. Besonders bei Einzelpuls-Anwendungen fallen Veränderungen in der Reflektivität oder der Oberflächenschicht deutlich ins Gewicht. Immerhin stimmt der Akkumulationsparameter B sehr gut mit dem in dieser Arbeit gewonnenen überein.

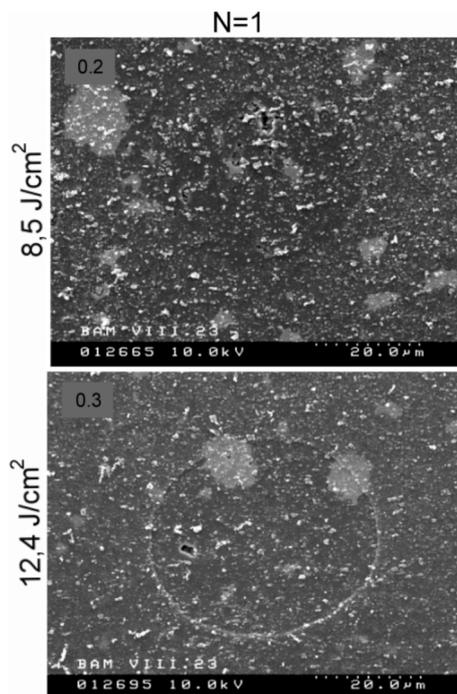


Abbildung 4.35: Laserbearbeitung von Aluminiumnitrid mit fs-Pulsen. $\tau = 130$ fs; $\lambda = 800$ nm; F variiierend; $N = 1$.

Kombiniert man die ermittelten Schwellwerte für die Bestimmung des Akkumulationsparameters, so ergibt sich ein Wert von $B = 0,68$ (Abbildung 4.34). Dies bedeutet, daß mit Femtosekundenpulsen die Schwelle noch stärker von der Pulsanzahl abhängt als bei Nanosekundenpulsen.

Aluminiumnitrid zeigt eine ähnliche Absorptionskante wie das Jenaer Glas, weshalb die infraroten Femtosekunden-Laserpulse nicht oder nur zu einem verschwindend geringen Teil linear absorbiert werden. Zur Modifikation mit diesen Laserpulsen ist es also notwendig, zunächst mögliche Absorptionszentren in

Die in Abbildung 4.35 dokumentierten Einzelpulsanwendungen mit fs-Pulsen an Aluminiumnitrid zeigen die Bildung eines Hofes mit schwachen Modifikationen. Für die REM-Aufnahmen wurde die Probe mit Kohlenstoff besputtert, um Aufladungen zu vermeiden. Bei einer Fluenz von $F = 8,5 \text{ J}/\text{cm}^2$ (Bild 0.2) kann nur ein dunkler Schatten mit einem Durchmesser von $\sim 35 \mu\text{m}$ erahnt werden. Erhöht man die Fluenz auf $F = 12,4 \text{ J}/\text{cm}^2$ so wird zusätzlich ein hellerer Ring am äußeren Rand des Fokusedurchmessers mit $\sim 40 \mu\text{m}$ sichtbar (Bild 0.3). Die Oberfläche wurde zwar modifiziert, aber es kann keine markante Vertiefung festgestellt werden.

Bei den Mehrpulsbearbeitungen kommt es bereits zu deutlichen Modifikationen (Abbildung 4.36), besonders in form von periodischen Strukturen, die Ripples genannt werden. Dieses Phänomen wurde bereits

an diversen Materialien beobachtet [KRÜ99a], [DAU99], [BON00b], [BON01], [BAU00b]. Als Ripples werden gerichtete Strukturen bezeichnet, wobei sie senkrecht oder parallel zum elektrischen Feldvektor des einfallenden, linear polarisierten Laserstrahls ausgerichtet sein können (vgl. auch Kapitel 2.2.2). Da bei Einzelpulsexperimenten keine Ripples beobachtet werden, kann man einen Rückkopplungsmechanismus für die Ausbildung der Oberflächenstruktur postulieren. Im Fall des Aluminiumnitrids handelt es sich um senkrecht zum Feldvektor ausgebildete Ripples.

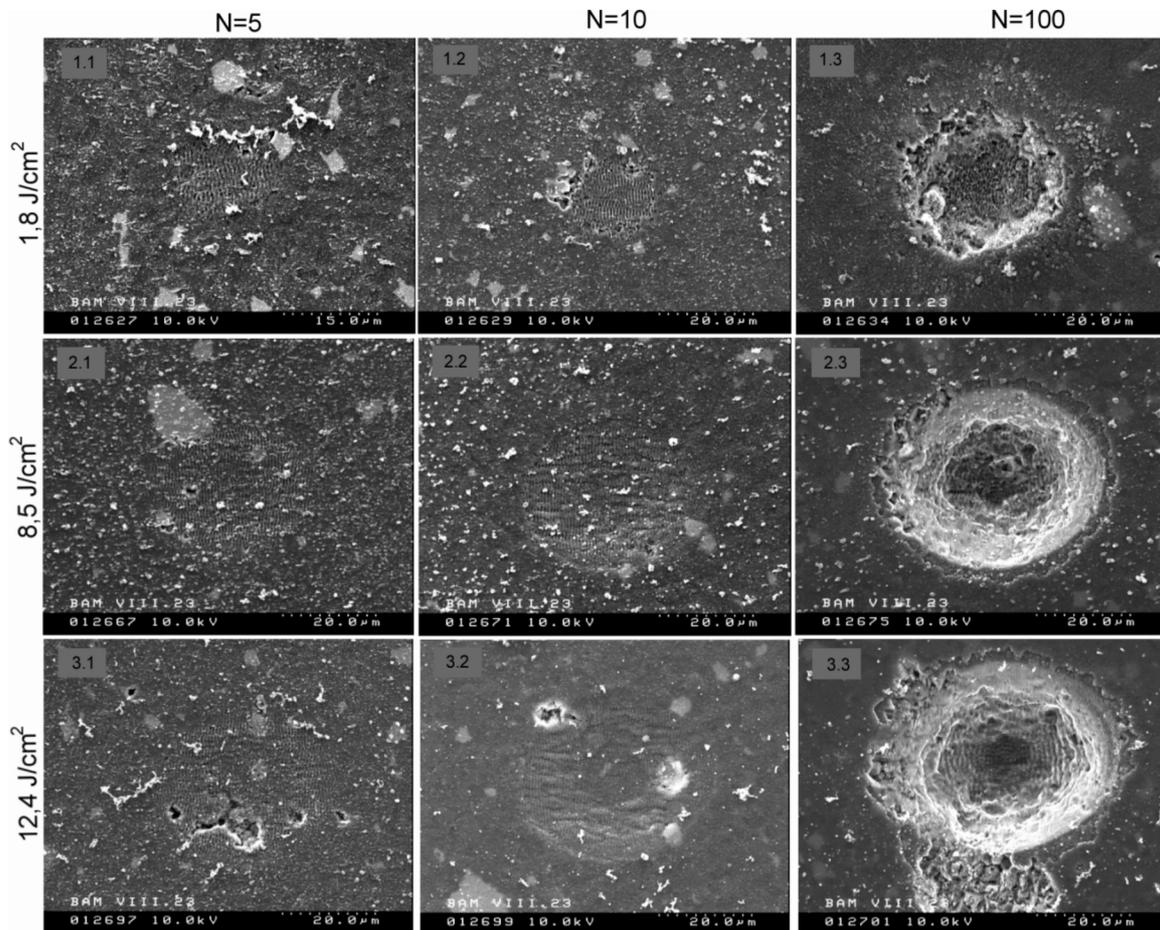


Abbildung 4.36: Laserbearbeitung von Aluminiumnitrid mit fs-Pulsen. $\tau = 130$ fs; $\lambda = 800$ nm; F variierend; $N = 5, 10, 100$.

Die Ripplesperiode Λ liegt bei etwa 200-300 nm und sie variiert etwas mit der Energiedichte und Pulsanzahl. Bei kleineren Fluenzen und Pulszahlen treten ebenfalls Ripples auf mit einer Periode von $\Lambda = 700$ nm. Bei größeren Fluenzen und einer Pulsanzahl von $N = 10$ kann man eine doppelte Struktur beobachten (Abbildung 4.36, Bild 2.2 und 3.2): So tritt senkrecht zur eigentlichen Ripplesrichtung eine weitere Periodizität mit einer Wiederholungslänge zwischen 1,3 und 2 μm auf. Für 100 Laserpulse entsteht ein Loch, welches strukturierte Wandungen mit einer Periode Λ von etwa 200 nm besitzt (Bild 2.3).

Parallel zu dieser Ripplesbildung nehmen erneut die Tiefen und Durchmesser der Kavitäten mit steigender Fluenz und Pulsanzahl zu, beginnend mit 20 μm und einer Tiefe von $\sim 0,5$ μm (Bild 1.1) bis hin zu einem Durchmesser von 42 μm und einer Tiefe von ~ 22 μm (Bild 3.3). Die relativ rauh erscheinende Umgebung der Laserkavitäten resultiert vermutlich aus redeponiertem, ablatiertem Material, dem sogenannten Debris. Dieser kann durch Ultraschallbehandlung meist schonend und einfach entfernt werden.

Ein Vergleich zwischen der Laserbearbeitung an Aluminiumnitrid mit Nanosekunden- und der mit Femtosekundenpulsen zeigt die jeweiligen Charakteristika: Im Nanosekunden-Bereich entstehen an AlN großflächige Schmelzzonen, aber die modifizierten Stellen umfassen meist nicht den gesamten Fokusbereich. Der Abtrag erfolgt eher stochastisch. Bei den Femtosekunden-Laserpulsen ist, sobald Modifikation des AlN einsetzt, immer der gesamte Fokusbereich verändert. Hier tritt praktisch keine Schmelze auf, aber es werden periodische Strukturen im modifizierten Bereich beobachtet.

Im weiteren wird über die Ursachen dieser unterschiedlichen Bearbeitungsergebnisse berichtet. Hierfür erfolgt eine Betrachtung der Chemie in den abgetragenen Bereichen im Vergleich zu der unbehandelten Oberfläche. Zunächst werden an Aluminiumnitrid Messungen mit der Mikro-Ramanspektroskopie präsentiert und im Anschluß mit ESCA-Resultaten verglichen. Für die μ -Ramanmessungen wird jeweils eine punktförmige Laserkavität mittlerer Fluenz und mit einer Pulszahl $N = 5$ ausgewählt. Die ESCA-Messungen benötigen einen größeren bearbeiteten Bereich, weshalb ein flächiger Abtrag von $[6 \times 6] \text{ mm}^2$ genutzt wird. Wegen der unterschiedlichen Bearbeitungsfelder, aber vor allem aufgrund der verschiedenen Informationstiefe ergänzen sich die Messungen. Hierauf wird an den entsprechenden Stellen eingegangen.

Mikro-Ramanspektroskopie an Aluminiumnitrid

Die μ -Raman-Spektroskopie der Keramikproben erfolgte immer unter den gleichen Bedingungen (vgl. Kapitel 3.5.2).

An einer Laserkavität soll jeweils exemplarisch mittels μ -Ramanspektroskopie die Veränderung durch Nanosekunden- bzw. Femtosekunden-Bearbeitung gezeigt werden. Um jedoch zunächst die Ausgangszusammensetzung bestimmen zu können, wird die unbehandelte Oberfläche ramanspektroskopisch untersucht. Die Aluminiumnitrid-Keramik zeigt unter dem Mikroskop bei 50-facher Vergrößerung eine heterogene Oberfläche (Abbildung 4.37). Es wird eine Spektrenserie von insgesamt acht Ramanmessungen an der unbehandelten Probenoberfläche in äquidistanten Abständen von $5 \mu\text{m}$ durchgeführt.

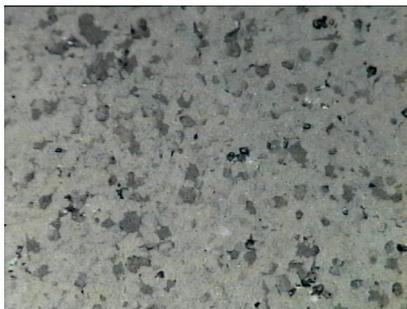


Abbildung 4.37: Lichtmikroskopische Aufnahme der unbehandelten Oberfläche des Aluminiumnitrids. Bildbreite entspricht $130 \mu\text{m}$.

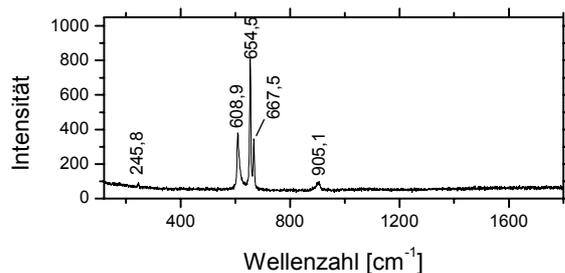


Abbildung 4.38: μ -Ramanspektrum der unbehandelten Oberfläche des Aluminiumnitrids. Zur Bestimmung der Ausgangszusammensetzung.

Die einzelnen Spektren gleichen sich sehr. Exemplarisch ist daher nur eines von ihnen in Abbildung 4.38 dargestellt. Alle enthaltenen Banden liegen im Grundschwingungsbereich bei $246 (E_2)$, $609 (A_1, TO)$, $655 (E_2)$, $668 (E_1, TO)$, $895 (A_1, LO)$ (überlagert mit 905-Bande) und $905 (E_1, LO) \text{ cm}^{-1}$, präsentieren damit die markantesten Ramansignale polykristallinen Aluminiumnitrids und bestätigen insgesamt die XRD-Messungen. Die Abkürzungen A_1 , E_1 und E_2 teilen die Normalschwingungen nach ihren Symmetrien in Rassen ein, TO und LO stehen für transversale optische und longitudinale optische Mode. Eine Vergleichsmessung an

geschliffenem, unpoliertem Aluminiumnitrid zeigt neben diesen Grundschwingungen diverse Ober- bzw. Kombinationsschwingungen. Diese Ramanbanden besitzen nur sehr geringe Intensitäten und werden vermutlich durch den Poliervorgang verwischt. Die stärksten Banden bei 609 , 655 und 668 cm^{-1} unterscheiden sich in ihren relativen Intensitäten, verursacht durch die unterschiedliche Ausrichtung der c-Achsen der AlN-Kristallite bezüglich der Polarisation des anregenden Laserlichtes [BER99], [BRA68].

Auch an den Laser-behandelten Bereichen wird eine Serie von Ramanmessungen entlang einer Geraden durch das Zentrum der Kavität im Abstand von $5\text{ }\mu\text{m}$ -Schritten durchgeführt. Die erhaltenen Ramanspektren liefern ein zweidimensionales Bild der Laser-bearbeiteten Stelle. Die Messungen erfolgen an jeder Probe bei einer Kavität, die mit einer mittleren Fluenz und $N = 5$ Laserpulsen erzeugt wurde. In Abbildung 4.39 ist eine lichtmikroskopische Aufnahme dieser Bearbeitung an Aluminiumnitrid mittels Nanosekundenlaser dargestellt (sie entspricht der um 90° nach rechts gedrehten Kavität aus Abbildung 4.32 Bild 2.2). Die Spektrenserie umfaßt zehn Meßpunkte; vier davon im Abstand von $10\text{ }\mu\text{m}$ (ausgehend vom linken Rand der bearbeiteten Stelle) sind in Abbildung 4.40 dargestellt.

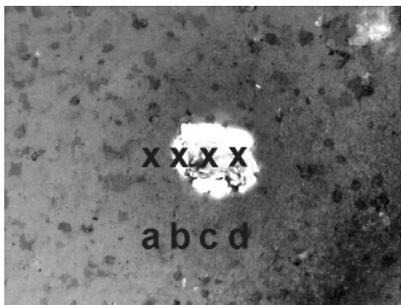


Abbildung 4.39: Lichtmikroskopische Aufnahme der Laserbearbeitung an Aluminiumnitrid mit ns-Pulsen. $\tau = 10\text{ ns}$; $\lambda = 266\text{ nm}$; $F = 4,6\text{ J/cm}^2$; $N = 5$. Zur μ -Raman-Analyse. Bildbreite entspricht $130\text{ }\mu\text{m}$.

Dabei zeigt sich, daß am Rand der Laserkavität weiterhin die gleiche Zusammensetzung existiert wie an unbehandelten Stellen des Aluminiumnitrids (Vgl. Abb. 4.38 mit 4.40a). Aber auch hier variieren die relativen Intensitäten der stärksten Ramanbanden bei 609 , 655 und 668 cm^{-1} entsprechend der Orientierung der Kristallite, bezogen auf die Schwingungsrichtung des E-Vektors im anregenden Laserlicht. Die Spektren der Meßpunkte weiter zum Zentrum der Laserkavität hin (Abbildung 4.40b-d) zeigen in der Nähe der Erregerlinie einen deutlich erhöhten Streulichtanteil bzw. Ramanuntergrund, was auf oberflächliche Veränderungen im AlN-Kristallgefüge hindeutet. Generell nimmt die Gesamtintensität der Spektren deutlich ab, vor allem aber die Intensität der charakteristischen AlN-Banden bei 609 , 655 und 668 cm^{-1} . Die niederfrequente E_2 -Mode bei 246 cm^{-1} und die A_1 (LO)- und E_1 (LO)-

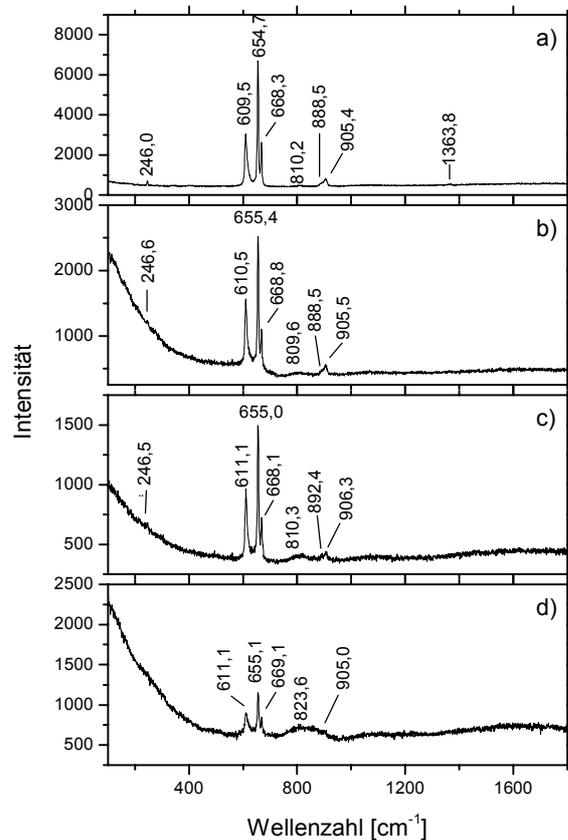


Abbildung 4.40: μ -Ramanspektren des Laser-bearbeiteten Aluminiumnitrids mit ns-Pulsen.

bei 895 und 905 cm^{-1} verschwinden im Zentrum der Laserkavität vollständig (Abbildung 4.40d). Andererseits bildet sich aus der bereits weiter außerhalb sehr schwach erscheinenden Bande um 810 cm^{-1} (Abbildung 4.40 b und c), eine breite schwache Bande im Wellenzahlenbereich $700\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ aus. Vermehrtes Streulicht und diese breite, schwache Bande werden je nach Substrattemperatur und Partikelgröße für nanokristallines bzw. amorphes Aluminiumnitrid beobachtet [JAG98], [CAO00]. Das Ramanspektrum im Zentrum spricht für solche Strukturen in einer dünnen Oberflächenschicht. Jedoch liefert vermutlich auch die mehr oder weniger unversehrte darunterliegende Schicht die typischen Ramanbanden des polykristallinen AlN. Das Spektrum der Abbildung 4.40c läßt vermuten, daß im Zentrum der Laser-bearbeiteten Position ein Aufschmelzen mit anschließender unvollständiger Rekristallisation stattgefunden hat. Die Vermutung basiert auf dem recht schlechten Signal-Rausch-Verhältnis bei gleichzeitig ungewöhnlich hoher Intensität der charakteristischen Ramanbanden des AlN.

Im Gegensatz zu der Bearbeitung mit dem Nanosekundenlaser zeigt die Femtosekunden-Anwendung praktisch keinerlei Einfluß auf die elf registrierten Ramanspektren dieser Laserkavität (Abbildung 4.41, sie entspricht dem Bild 2.2 aus Abbildung 4.36).

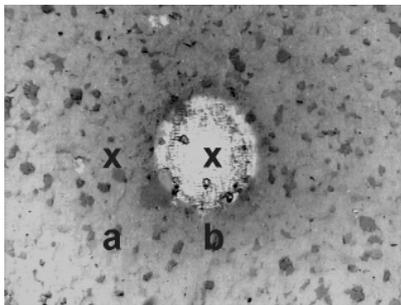


Abbildung 4.41: Lichtmikroskopische Aufnahme der Laserbearbeitung an Aluminiumnitrid mit fs-Pulsen. $\tau = 130\text{ fs}$; $\lambda = 800\text{ nm}$; $F = 8,5\text{ J/cm}^2$; $N = 5$. Zur μ -Raman-Analyse. Bildbreite entspricht $130\text{ }\mu\text{m}$.

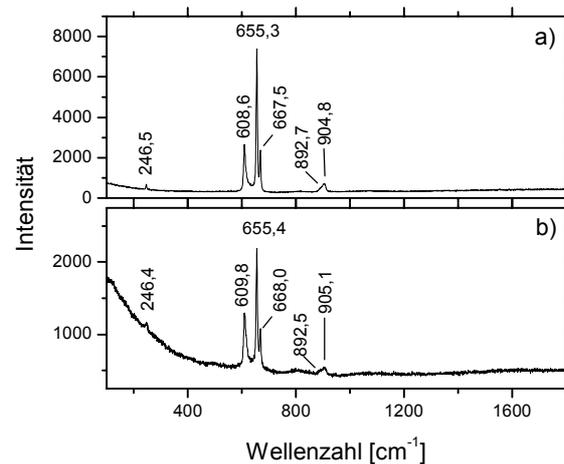


Abbildung 4.42: μ -Ramanspektren des Laser-bearbeiteten Aluminiumnitrids mit fs-Pulsen.

Das Spektrum am linken Rand der Laser-bearbeiteten Position (Abbildung 4.42a) ist bis auf die relativen Intensitäten der stärksten Ramanbanden des AlN identisch mit der Ausgangszusammensetzung. Wiederum resultiert die Intensitätsdifferenz aus den unterschiedlichen Orientierungen der Kristallite relativ zur Schwingungsrichtung des E-Vektors im anregenden Laserlicht. Insgesamt läßt sich hier ebenfalls eine Erhöhung des Streulichtanteils bzw. des Ramanuntergrundes in der Nähe der Erregerlinie beobachten und die Intensität der charakteristischen AlN-Banden bei 609 , 655 und 668 cm^{-1} nimmt ab. Jedoch existiert auch im Zentrum der Laserkavität (Abbildung 4.42b) weiterhin die niederfrequente E_2 -Mode bei 246 cm^{-1} . Wiederum tritt die breite schwache Bande im Wellenzahlenbereich $700\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ praktisch nicht in Erscheinung. Bei der Femtosekundenlaser-Bearbeitung wird somit weder eine Oberflächenschicht aus amorphen oder nanokristallinen Strukturen gebildet noch erfolgen Aufschmelzung und Rekristallisation.

ESCA-Messungen an Aluminiumnitrid

Die ESCA-Messung der Keramikproben erfolgte immer unter den gleichen Bedingungen (vgl. Kapitel 3.5.2). Es wird ein flächig bearbeiteter Bereich in der Größe $[6 \times 6] \text{ mm}^2$ benötigt. Die Verfahrensgeschwindigkeit liegt bei $v = 200 \text{ } \mu\text{m/s}$ in x-Richtung bei einer Wiederholrate von 10 Hz, was zu etwa vier Laserpulsen pro Stelle führt. Mit dem Nanosekundenlaser wird eine Fluenz von $F = 13,5 \text{ J/cm}^2$ appliziert, mit dem Femtosekundenlaser dagegen eine von $F = 10,3 \text{ J/cm}^2$, was jeweils etwa der 5-6-fachen Modifikationsschwelle entspricht.

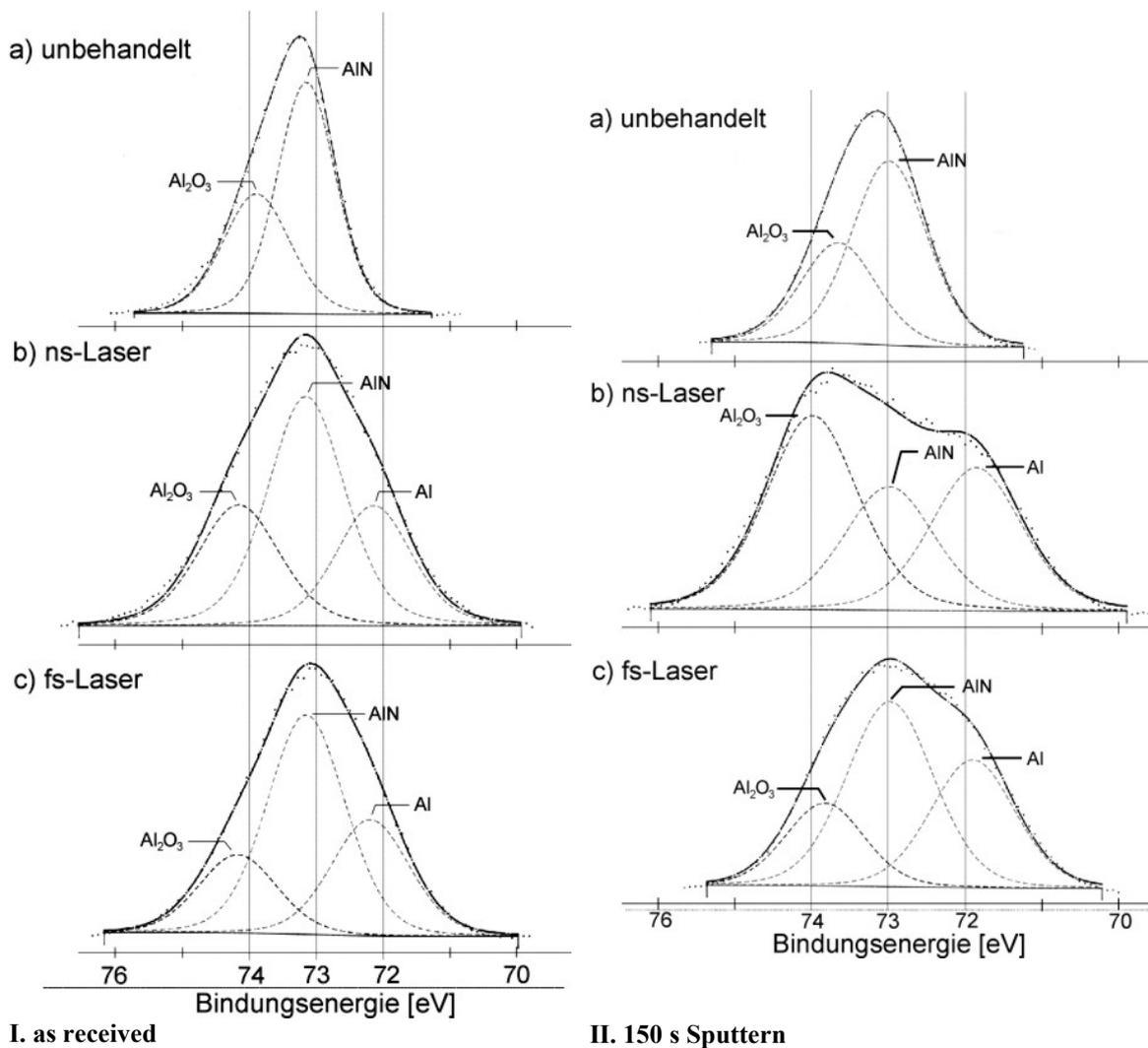


Abbildung 4.43: ESCA-Analyse von Aluminiumnitrid. Vergleich der Al 2p-Linie für die unbehandelte Probe (a) mit den behandelten mittels ns- (b) und fs-Pulsen (c). Gegenübergestellt sind die as received-Messungen (links) und die Messungen nach 150 s Sputtern (rechts).

Die ESCA-Analyse von Aluminiumnitrid ist in Abbildung 4.43 dargestellt, wobei die as received-Messungen (I) links und die Messungen nach 150 s Ar^+ -Sputtern (II) rechts platziert sind. Verglichen wird die Al 2p-Linie für die unbehandelte Probe (a) mit den mittels ns-Pulsen (b) und denen mit fs-Pulsen (c) bearbeiteten Bereichen. Bei den gezeigten Spektren ist die Aufladung durch Normierung der C 1s-Linie für den amorphen Kohlenstoff auf eine Bindungsenergie von $\text{BE} = 284,5 \text{ eV}$ ausgeglichen worden. Die Aufladungen an dem nichtleitenden Aluminiumnitrid sind beachtlich, und sie können zu ersten Interpretationen herangezogen werden. So zeigt das unbehandelte AlN eine ladungsbedingte Verschiebung von $\sim 3,5 \text{ eV}$,

während die Laser-behandelten nur um $\sim 1,0$ eV bei ns-Pulsen bzw. $\sim 1,5$ eV bei fs-Pulsen verschoben sind. Das bedeutet eine Abnahme der nichtleitenden Eigenschaften durch die Laserbehandlung – wobei diese mit dem ns-Laser deutlicher in Erscheinung tritt als mit dem fs-Laser. Was diese erhöhte Leitfähigkeit verursacht, erkennt man bei genauerer Betrachtung der ESCA-Analyse.

Die unbehandelte Oberfläche besteht zu knapp 2/3 aus Aluminiumnitrid (62,8%) und gut 1/3 aus Aluminiumoxid (37,2%) (Abbildung 4.43 Bild I.a). In einer Tiefe von 18 nm (nach 150 s Sputtern) verändert sich das Verhältnis nicht wesentlich – 64,7 zu 35,3% (Abbildung 4.43 Bild II.a).

Im Gegensatz hierzu läßt sich nach der Laserbearbeitung in beiden Fällen klar eine weitere Bande bei etwa 72 eV unterscheiden. Sie steht für metallisches Aluminium [KID82] und besitzt nach der Nanosekunden-Bearbeitung einen Anteil von 24,9% und nach den Femtosekundenpulsen einen Anteil von 28,1%. Die Banden des AlN um 73 eV und des Al₂O₃ bei etwa 74 eV zeigen ebenfalls etwa gleiche relative Anteilsprozente für die beiden Laser-bearbeiteten as received Oberflächen (Tabelle 4.3) [TAY81]. Die an der Oberfläche sehr ähnlich erscheinende Situation sieht nach 150 s Sputtern schon etwas verändert aus. Die Anteile an metallischem Aluminium bleiben bei ns- und fs-Pulsen etwa gleich, aber der Grad der Oxidation des Materials verändert sich. So ist in der Nanosekunden-behandelten Probe etwa die Hälfte des Aluminiumnitrids zu Al₂O₃ oxidiert und nur ein Viertel bleibt unverändert zurück, während durch die Femtosekundenpulse etwa die Hälfte des ursprünglichen Materials erhalten bleibt und weniger als ein Viertel oxidiert ist (Abbildung 4.43 Bild II.b und c). Die zurückbleibende, detektierbare Schicht scheint somit nach der Wechselwirkung der Nanosekundenpulse mit der Substratoberfläche stärker beeinflusst als die mit dem Femtosekundenlaser erzeugte Schicht.

Tabelle 4.3: Gegenüberstellung der ESCA-Ergebnisse für Nano- und Femtosekunden-Laserpulse an Aluminiumnitrid. Relative Anteilsprozente für die Al 2p-Linie: metallisches Al ~ 72 eV, Al-N ~ 73 eV, Al₂O₃ ~ 74 eV [LAI99].

Al 2p [rel. Anteil%]	as received			150s Sputtern		
	unbeh.	ns	fs	unbeh.	ns	fs
Al	-	24,9	28,1	-	30,9	32,2
AlN	62,8	48,1	52,9	64,7	26,7	48,3
Al ₂ O ₃	37,2	27,0	19,0	35,3	42,4	19,5

Neben der Oxidation des Aluminiumnitrids tritt also auch teilweise Metallisierung der Oberfläche ein, wodurch sich die Leitfähigkeit erhöht. Das metallische Aluminium kann die auftretenden Ladungen besser ableiten als das schlecht leitende AlN und die Laser-bearbeiteten Proben zeigen deshalb eine geringere Verschiebung. Daß es bei der Laserbearbeitung von AlN zu Metallisierung kommt, ist bekannt. Allerdings fanden Obara et al. Metallisierung nur mit Pulsen im Bereich von Nanosekunden und länger, nicht dagegen im Femtosekunden-Zeitregime [OBA00], [HIR01]. Yabe et al. oxidierten AlN mittels eines KrF-Excimerlasers komplett zu Al₂O₃ durch [YAB00]. Körte et al. untersuchten den elektrischen Widerstand der metallisierten Schicht [KÖR00], der sich als massiv abhängig von der Schichtdicke der Metallisierung erwies.

Um etwas über die Dicke der metallischen Aluminiumschicht aussagen zu können, werden Tiefenprofile an den bearbeiteten Stellen angefertigt. Bei der mittels ns-Pulsen modifizierten Probe ist bis zu einer Tiefe von 350 nm keine merkliche Veränderung in den relativen Anteilen von O, Al, N, und C zu erkennen, und die modifizierte Schicht ist recht dick und homo-

gen; man erwartet eine bis zu einigen Mikrometern dicke Schicht. Nicolas et al. fanden an AlN mit $F(248\text{ nm}) = 1\text{ J/cm}^2$ einen Schmelzbeginn, mit $F = 2\text{ J/cm}^2$ ein Schmelzen aller Körner und eine Schmelzschichtdicke von einigen 10 nm. Mit $F = 3\text{ J/cm}^2$ beobachteten sie eine Schmelze ohne Verdampfung oder Plasmabildung und mit $F = 5\text{ J/cm}^2$ klassifizierten sie eine etwa 200 nm dicke Schicht [NIC97]. Darunterliegend bleibt die anfängliche Kornstruktur erhalten, die Schicht ist redeponiert. Sie stellt einen metallisierten Film dar, der zu einer Abschwächung des AlN-Peaks im Raman-Spektrum führt. Das metallische Aluminium, dessen Bildung irreversibel ist, liefert keinen Ramanpeak, erhöht aber die Leitfähigkeit der Oberfläche. Sie definierten Fluenzbereiche für die Farb-, Widerstands- und Morphologieveränderungen bei der Zersetzung von AlN [NIC99]. Stolz et al. fanden bei der Bearbeitung von AlN mit Excimerlasern Spurdicken um 100-115 nm, als sie Fluenzen von $F(248\text{ nm}) = 10\text{ J/cm}^2$ applizierten [STO97].

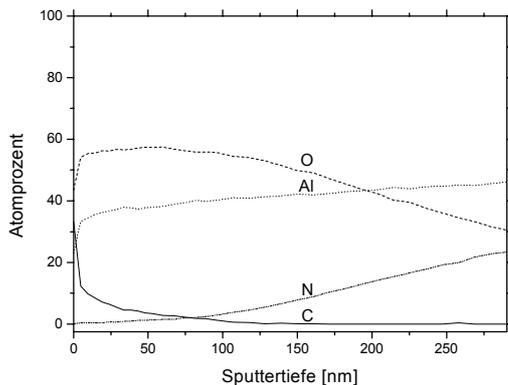


Abbildung 4.44: Tiefenprofil der flächigen Laserbearbeitung an Aluminiumnitrid mit fs-Pulsen. $\tau = 130\text{ fs}$; $\lambda = 800\text{ nm}$; $F = 10,3\text{ J/cm}^2$. Zur Bestimmung der Dicke der Konversionsschicht.

In Abbildung 4.44 ist das Tiefenprofil einer mittels fs-Pulsen bearbeitete Probe dargestellt. Es zeigt deutliche Veränderungen auch bereits in Tiefen von einigen 100 nm. Insgesamt sind die relativen Anteile bis zu einer Tiefe von 290 nm bestimmt worden. Ein Kreuzen der Anteilsprozente für C-N erfolgt bei 75 nm Sputtertiefe und für O-Al bei 193 nm Schichtdicke. Eine Extrapolation für N-O ergibt einen Kreuzungspunkt bei $\sim 320\text{ nm}$, was als Ausmaß der Konversionsschicht betrachtet werden kann.

Eine Erklärung der unterschiedlichen Schichtdicken soll versucht werden. Bei der Materialbearbeitung ist die Eindringtiefe α^1 und die Reflektivität R der Laserstrahlung von entscheidender Bedeutung, sind aber für ein Material nicht unabhängig

wählbar. Je kleiner die Eindringtiefe, um so lokalisierter liegt die eingestrahlte Energiedichte im Material vor. Für die Reflektivität gilt, je kleiner R , um so mehr Laserenergie steht für die Absorption zur Verfügung. Für reines Aluminiumnitrid kann der Reflexionsgrad in [%] und die Eindringtiefe in [μm] bei Raumtemperatur bestimmt werden [DAU99]. Sie liegen im Bereich der Wellenlänge des Nanosekundenlasers $\lambda = 266\text{ nm}$ bei $R = 5\text{-}6\%$ und $\alpha^1 = 25\text{ }\mu\text{m}$. Für die Wellenlänge des Femtosekundenlasers $\lambda = 800\text{ nm}$ ergibt sich $R = 18\%$ und $\alpha^1 = 180\text{ }\mu\text{m}$.

Die geringe Eindringtiefe bei der ultravioletten Wellenlänge läßt bereits ausreichende Erwärmung für den Abtrag erwarten. Denn für AlN sind bei einer Fluenz $F = 10\text{ J/cm}^2$ mit einer geringen Eindringtiefe um $\alpha^1 \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ Temperaturen von $T \sim 2800^\circ\text{C}$ möglich [DAU00]. Für AlN wurde ein abrupter Anstieg der Reflexion bei einer Temperatur $\sim 2400^\circ\text{C}$ beobachtet, welche der Zersetzungstemperatur des Material entspricht [RAI99]. Kelly et al. sagen bei Fluenzen um $F = 20\text{ J/cm}^2$ im ultravioletten Nanosekundenbereich sogar Temperaturen über 7000°C voraus [KEL98]. Auch Bosch et al. fanden, daß das AlN bei Laserbearbeitung mit ultravioletten ns-Pulsen vollständig sublimiert. Dabei reagiert das kondensierte Aluminium teilweise mit dem Luftsauerstoff und bildet - wie auch hier - Aluminiumoxid [BOS94]. Der Rest des Aluminiums kondensiert metallisch. Die metallische Schichtdicke ist mittels der vorgenommenen Tiefenprofilanalyse nicht zu bestimmen. Die Tendenz zur Dissoziation des Aluminiumnitrids bei hohen Temperaturen in Stickstoffgas und metallisches Aluminium ist bekannt [WEI97]. Mechanistisch läßt sich sagen, daß zu Beginn des Pulses die Wechselwir-

kung von linearer Absorption bestimmt wird. Durch den Aufbau eines stark absorbierenden Plasmas wird die Laserstrahlung zum Teil abgeschirmt, wodurch sich der Tiefenzuwachs verringert, aber der Bohrdurchmesser ausweitet. Zusätzlich besitzt das Plasma eine glättende Wirkung, die deutlich über das Laserpulsende hinaus wirken kann. Die markanten Schmelzablagerungen sind das Resultat. Auch Günster et al. gehen im ns-Bereich zunächst von linearer Absorption aus, die jedoch je nach verwendeter Laserwellenlänge mit Inkubationsphänomenen einhergeht und wahrscheinlich zur Metallisierung führt. Erst im zweiten Schritt postulieren sie eine Gleichgewichtsreaktion zwischen Al-Abtrag und AlN-Zersetzung. Da sie keine resonante Anregung bei einer bestimmten Wellenlänge fanden, favorisieren sie einen thermischen gegenüber einem elektronischen Prozeß bei der Laser-Material-Wechselwirkung an AlN [GÜN01].

Bei der infraroten Wellenlänge des Femtosekundenlaser zeigt AlN eine recht große Eindringtiefe um $\alpha^{-1} \sim 180 \mu\text{m}$. Berücksichtigt man, daß bei einer Fluenz $F = 10 \text{ J/cm}^2$ mit $\alpha^{-1} = 100 \mu\text{m}$ nur noch Temperaturen von $T \sim 800^\circ\text{C}$ erreicht werden [DAU00], so scheint für einen reinen Werkstoff kein thermischer Abtrag mit diesen Pulsen möglich. Bei der hier vorliegenden Sinterkeramik befinden sich die Körner des Grundwerkstoffes neben der sie verbindenden Glasphase. Zum einen weisen diese beiden Bestandteile deutlich unterschiedliche Brechungsindizes auf, zum anderen kommt es in Folge von Reflexion und Brechung an den Korngrenzen zur Streuung des Lichtes, wodurch die Transparenz und die Eindringtiefe vermindert werden. In die gleiche Richtung wirkt auch eine steigende Temperatur. Eine andere Möglichkeit der Absorption stellen Licht-induzierte Defekte im Material dar, beispielsweise Sauerstoff-abhängige Defekte in AlN. Sie sind gut untersucht [HAR92]. Es entstehen Sauerstoff-substituierte Stickstoffplätze und Aluminiumfehlstellen, welche als Defektstellen mit stark eingeschränkter Phononenleitung wirken. Da die Phononenleitung vorrangig den Wärmetransport in AlN bewerkstelligt, kann dieser so leicht gestört werden [WEI97], aber auch durch andere mikrostrukturelle Anomalien wie Korngrenzen und Gitterdefekte. Chichkov et al. postulierten für den Abtrag von AlN mit fs-Pulsen eine sehr schnelle Bildung einer Gas-Plasmaphase, verursacht durch eine äußerst geringe Wärmeleitung. Sie fanden in guter Reproduzierbarkeit die Abwesenheit einer flüssigen Phase [CHI96], was sich mit den Beobachtungen dieser Arbeit deckt.

In Tabelle 4.4 sind die markantesten Ergebnisse für die Laserbearbeitung von Aluminiumnitrid für ns- und fs-Pulse gegenübergestellt. Bei den Raman- und ESCA-Analysen sind nur die deutlichsten Abweichungen bezüglich des Bulks aufgelistet.

Tabelle 4.4: Gegenüberstellung der Ergebnisse für Nano- und Femtosekunden-Laserbearbeitung an Aluminiumnitrid. $F_{\text{hof}}(1-100)$ Schwelle der Hofbildung für $N = 1-100$, $F_{\text{mod}}(1-100)$ Modifikationsschwelle für $N = 1-100$, $F_{\text{th}}(1-100)$ Abtragsschwelle für $N = 1-100$, B_{hof} bzw. B_{mod} Akkumulationsparameter für die Hofbildung bzw. Modifikation.

	Nanosekunden	Femtosekunden
Schwelle [J/cm ²]	$F_{\text{hof}}(1) = 1,94$ $F_{\text{hof}}(5) = 0,91; F_{\text{mod}}(5) = 1,26$ $F_{\text{hof}}(10) = 1,02; F_{\text{mod}}(10) = 1,11$ $F_{\text{hof}}(100) = 0,68; F_{\text{mod}}(100) = 0,86; F_{\text{th}}(100) = 1,2-1,3$	$F_{\text{mod}}(1) = 2,03$ $F_{\text{mod}}(5) = 1,21$ $F_{\text{mod}}(10) = 1,15$ $F_{\text{th}}(100) = 0,45$
B-Best.	$B_{\text{hof}} = 0,77$ $B_{\text{mod}} = 0,96$	$B_{\text{mod}} = 0,68$
Raman	nanokristalline oder amorphe Bereiche Aufschmelzen & Rekristallisation	wenig Veränderung
ESCA	Metallisierung wenig AlN verbleibt	Metallisierung viel AlN verbleibt
Konversions-schicht	> 350 nm	~ 320 nm

4.2.2 Siliziumcarbid

Die unbehandelte Oberfläche des Siliziumcarbids wird mittels XRD analysiert. Es zeigt sich gute Übereinstimmung mit zwei hexagonalen Modifikationen der Moissanite –2H bzw. –4H (JCPDS-Pulverdiffraktogramm Nr. 29-1126 und 27 [JCP93]). Jedoch ergibt sich auch eine Korrelation mit dem Moissanit -3C, was eine kubische Modifikation von Siliziumcarbid darstellt (Nummer 29-1129). Ebenso zeigen sich Gemeinsamkeiten zwischen den beobachteten Peaks und SiC (Nummer 42-1091). Abhängig von der Herstellungstemperatur können verschiedene kristallographische Orientierungen des Siliziumcarbids auftreten. Bei Tieftemperaturreaktionen ist zu erwarten, daß eher das kubische β -SiC (in der Zinkblendestruktur) überwiegt, bei Hochtemperaturprozessen eher eine hexagonale Modifikation, das α -SiC (in der Wurtzitstruktur) [WEI97]. Eine Umwandlung von β - in α -SiC erfolgt bei etwa 2000°C [YAR01]. Aufgrund einer Sintertemperatur der Keramik von 2250°C sollte nur die thermodynamisch bevorzugte α -Form vorliegen. Da aber viele Faktoren die SiC-Kristallografie beeinflussen, liegt selten isoliertes phasenreines SiC vor.

Abbildung 4.45, welche die unbehandelte polierte Oberfläche des Siliziumcarbids dargestellt, verdeutlicht, daß es sich nicht um ein homogenes Material handelt. Differenzierbar sind die Korngrenzen und die Überreste der graphitischen Sinteradditive in der Größenordnung von $\sim 5 \mu\text{m}$. Erstere führen zu Strukturen mit leicht unterschiedlicher Farbgebung und erzeugen Winkel von etwa 50°.

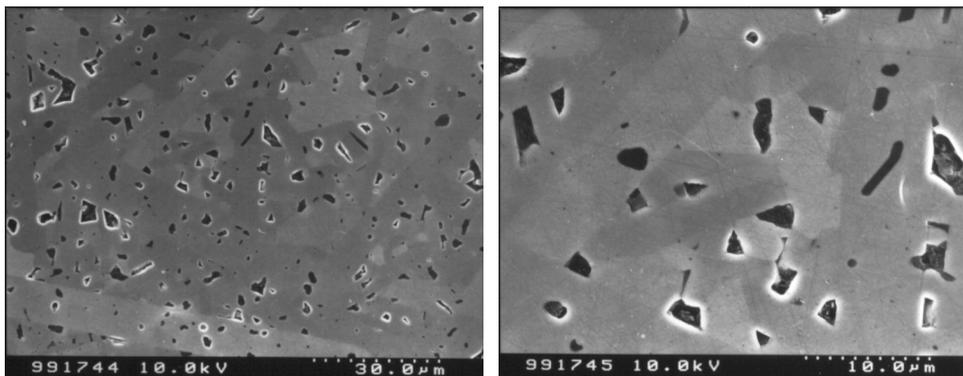


Abbildung 4.45: Unbehandelte polierte Siliziumcarbidoberfläche mit graphitischen Einschlüssen des Additivs.

Siliziumcarbid gilt als chemisch sehr inertes Material, was bei seiner mechanischen oder chemischen Mikrobearbeitung zu Problemen führt. Es ist praktisch gegen alle naßchemischen Ätzreagentien resistent und wird daher oft als das beste Ätz-Stopmaterial der Natur bezeichnet. Eine gute Methode, SiC-Oberflächen zu strukturieren, bietet das reaktive Ionenätzen [WEI97]. Hierdurch konnten z.B. Cantileverbeams erzeugt werden. Diese Technik besitzt aber eine geringe Ätzrate und geringe Selektivität zu Si und SiO₂.

Vorteilhafter stellt sich die Laserbearbeitung dar. Siliziumcarbid besitzt als direkter Halbleiter eine Bandlücke $E_g = 3,0 \text{ eV}$ [ZHA98] (zum Vergleich: Aluminiumnitrid als elektrischer Isolator besitzt eine Bandlücke von $E_g = 6,2 \text{ eV}$ [HAR92]). Bei der ultravioletten Wellenlänge des Nanosekundenlasers $\lambda = 266 \text{ nm}$ wird mit einer Photonenenergie von $E_{\text{photon}} = 4,7 \text{ eV}$ eingestrahlt, d.h. ein einzelnes Photon reicht beim SiC zur direkten Anregung vom Valenz- in das Leitungsband aus. Es erfolgt aber nicht unmittelbar ein direkter Bindungsbruch, da hierzu auch noch die Elektronenaffinität von 4,5 eV überwunden werden müßte [ZHA98]. Der Femtosekundenlaser im Infraroten liefert dagegen nur eine Photonenenergie von $E_{\text{photon}} = 1,6 \text{ eV}$, weshalb mindestens zwei Photonen nötig wären, um die Bandlücke zu überbrücken.

Laserbearbeitung von Siliziumcarbid

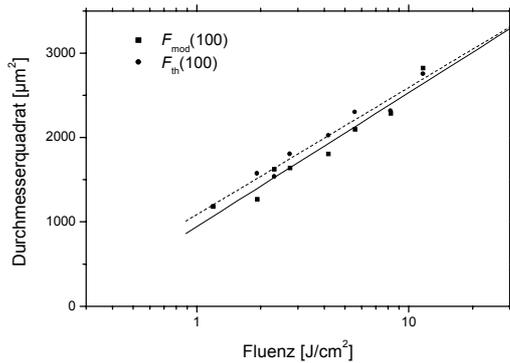


Abbildung 4.46: Abhängigkeit der quadrierten Durchmesser von der Peakfluenz an Siliziumcarbid mit ns-Pulsen. $\tau = 10$ ns; $\lambda = 266$ nm; F variiert; $N = 100$. Vergleich der Modifikationsschwelle F_{mod} und der Abtragungsschwelle F_{th} .

$F_{\text{th}}(10) = 1,14 \text{ J/cm}^2$. Mit $N = 5$ Pulse erhält man $F_{\text{mod}}(5) = 0,93 \text{ J/cm}^2$ und $F_{\text{th}}(5) = 1,73 \text{ J/cm}^2$. Bei der Einzelpulsanwendung ist erneut nur eine Modifikationsschwelle mit $F_{\text{mod}}(1) = 1,10 \text{ J/cm}^2$ bestimmbar.

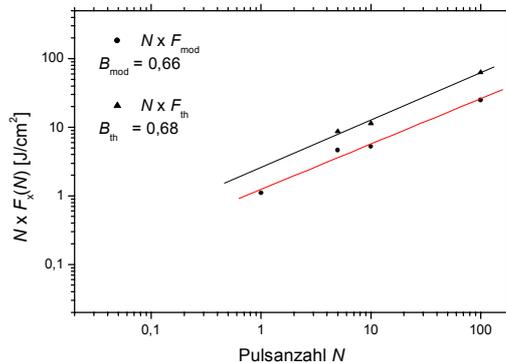


Abbildung 4.47: Bestimmung des Akkumulationsparameters B an Siliziumcarbid mit ns-Pulsen. $\tau = 10$ ns; $\lambda = 266$ nm; F variiert. Vergleich der Bildung einer Modifikation und eines Lochs.

Die Laserbearbeitung an Siliziumcarbid wird zunächst rein phänomenologisch betrachtet und im zweiten Schritt analysiert.

Wie in den früheren Messungen werden anfänglich die Schwellen mittels der semilogarithmischen Auftragung der quadrierten Durchmesser über der Fluenz bestimmt. In Abbildung 4.46 werden die Schwellen bei $N = 100$ ns-Pulse für die Modifikation und den Abtrag verglichen. Die Modifikationsschwelle liegt bei $F_{\text{mod}}(100) = 0,25 \text{ J/cm}^2$ und ist damit extrem niedrig; die Abtragungsschwelle liegt bei $F_{\text{th}}(100) = 0,63 \text{ J/cm}^2$. Für die Bearbeitung mit $N = 10$ Pulse ergeben sich $F_{\text{mod}}(10) = 0,52 \text{ J/cm}^2$ und

Mithilfe dieser Werte ergeben sich durch doppeltlogarithmische Auftragung von $N \times F_x(N)$ über der Pulsanzahl N aus der Steigung der linearen Fits die entsprechenden Akkumulationsparameter $B_{\text{mod}} = 0,66$ und $B_{\text{th}} = 0,68$ (Abbildung 4.47). Da die Werte deutlich verschieden von 1 sind, ist auch bei der ns-Laserbearbeitung von Siliziumcarbid die Schwelle stark von der Pulsanzahl abhängig.

Die ermittelten Schwellen stimmen gut mit Literaturwerten in der Größenordnung überein. Abweichungen können bei diesen variablen Sinterkeramiken schon durch den Herstellungsprozeß oder die Nachbehandlung auftreten. So fanden Cappelli et al. für polykristallines SiC mit einem ArF-

Excimerlaser bei $\tau = 30$ ns eine Abtragungsschwelle von $F = 1,5 \text{ J/cm}^2$ [CAP99]. Weichenhain et al. nutzten die dritte Harmonische eines Nd:YAG-Lasers mit einer Pulsdauer von $\tau = 10$ ns und ermittelten eine Schwelle von $F = 0,6 \text{ J/cm}^2$ [WEI99]. In beiden Fällen wurde die Anzahl der applizierten Laserpulse nicht angegeben, aber der Wert aus der erste Literaturstelle stimmt recht gut mit der Einzelpuls-Modifikationsschwelle überein und der aus der zweiten mit der Abtragungsschwelle für $N = 100$ Pulse. Und auch Reitano et al. fanden eine Schwelle für die Schmelze von einkristallinem 6H- α SiC bei $F_{\text{schm}}(308\text{nm}, 15\text{ns}) = 1,0 \pm 0,05 \text{ J/cm}^2$, welche sehr gut mit den hier bestimmten Werten korreliert [REI96].

Die Applikation einer Fluenz $F = 1,2 \text{ J/cm}^2$, die knapp oberhalb der Einzelpuls-Modifikationsschwelle liegt, ergibt eine Struktur wie in Abbildung 4.48 Bild 0.1. Mit steigender Fluenz

vergrößert sich ihr Durchmesser von zunächst $\sim 23 \mu\text{m}$ auf $36 \mu\text{m}$ bei $F = 8,2 \text{ J/cm}^2$ (Bild 0.3). Ein Materialabtrag findet offenbar durch einen einzelnen ns-Puls nicht statt, denn es kann keine Vertiefung der Laser-bearbeiteten Stelle beobachtet werden. Immerhin ist deutlicher als bei einer schlichten Hofbildung eine Veränderung festzustellen. Der Laser hat ein Aufschmelzen der obersten Schichten verursacht, die aber nicht abgetragen werden. Diese Beobachtung der nicht meßbaren Kratertiefe machten auch Reitano et al., sie definierten dies jedoch nur für einen speziellen Fluenzbereich von $F = 1-1,6 \text{ J/cm}^2$ [REI96].

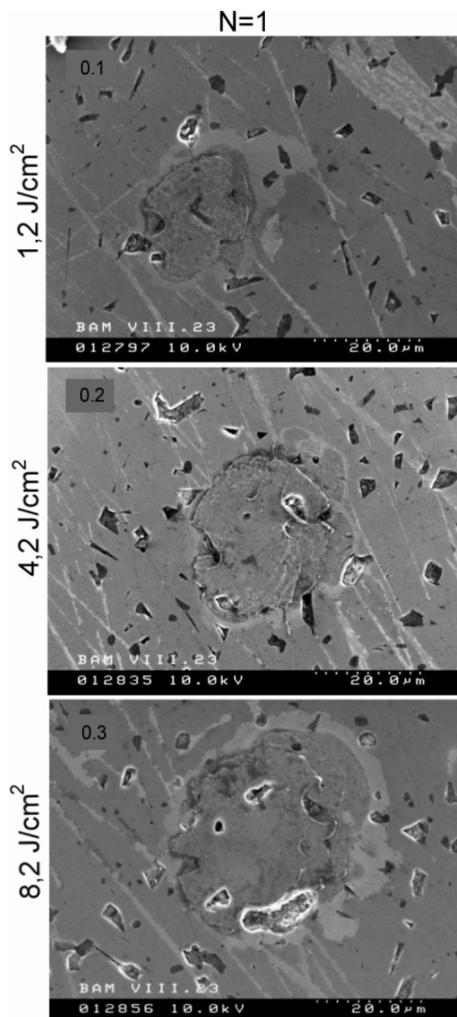


Abbildung 4.48: Laserbearbeitung von Siliziumcarbid mit ns-Pulsen. $\tau = 10 \text{ ns}$; $\lambda = 266 \text{ nm}$; F variierend; $N = 1$.

Wendet man sich der Mehrpulsbearbeitung zu, so ähnelt die mit $N = 5$ Pulsen und einer geringen Fluenz bearbeitete Stelle den Einzelpulsergebnissen stark (Abbildung 4.49 Bild 1.1). Die applizierte Fluenz übersteigt die Abtragungsschwelle von $F_{\text{th}}(5) = 1,73 \text{ J/cm}^2$ nicht, so daß nur Modifikation und keine Ablation einsetzt; dies steht in Übereinstimmung mit Reitano et al. [REI96]. Bei steigender Fluenz kann auch mit 5 Laserpulsen Abtrag mit einer Tiefe von ~ 2 bzw. $4 \mu\text{m}$ in den zentralen Bereichen beobachtet werden (Bild 2.1 und 3.1). Die Randzonen bleiben weiterhin als Schmelzplatten zurück. Für $N = 10$ und 100 Pulse wird trotz der geringen Fluenz $F = 1,2 \text{ J/cm}^2$ die Abtragungsschwelle überschritten. Als Folge ist der zentrale Bereich in Bild 1.2 kantig aufgeworfen, während in Bild 1.3 bereits eine Laserkavität mit einem Durchmesser von etwa $18 \mu\text{m}$ entstanden ist. Hier ist aber nicht vollständig ablatiert worden, sondern das abgetragene Material hat sich offensichtlich wieder am Rand abgesetzt, und das Loch ist dadurch teilweise zugewachsen. Eine Erhöhung der Fluenz vergrößert erneut die Kavität Durchmesser, aber auch die Tiefen. So steigt der Modifikationsdurchmesser für $N = 10$ Pulse von 27 auf $43 \mu\text{m}$. Mit $N = 100$ Pulsen ist auch bei einer Fluenz von $F = 4,2 \text{ J/cm}^2$ immer noch das Zuwachsen der Laserkavität zu

beobachten. Erst bei erneuter Fluenzsteigerung verschwindet das abgetragene Material allmählich bzw. rekondensiert erst neben der abgetragenen Stelle. Dies deutet darauf hin, daß das ablatierte Material eine höhere Temperatur oder Geschwindigkeit hatte als zuvor. Es konnte bis zur Relaxation auf Kondensationstemperatur eine größere Strecke zurücklegen.

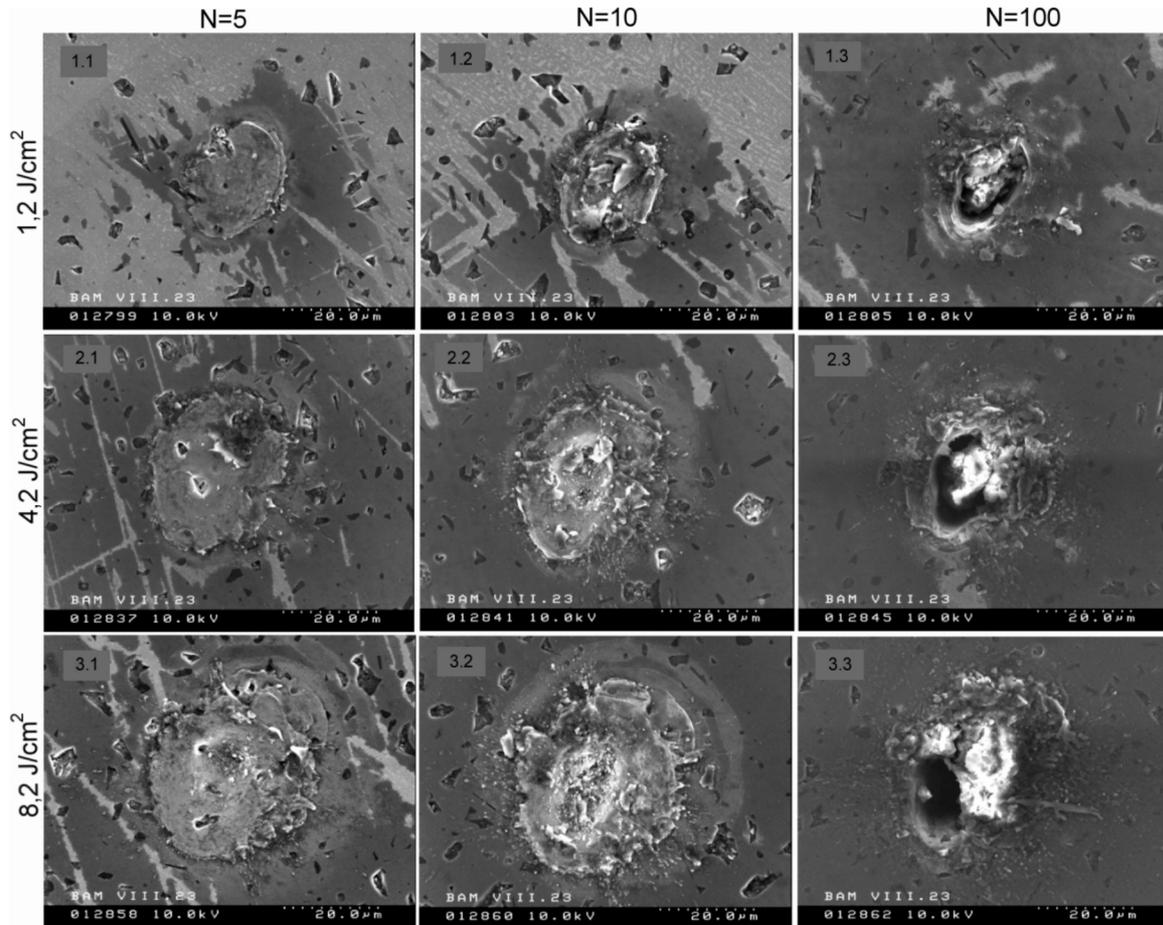


Abbildung 4.49: Laserbearbeitung von Siliziumcarbid mit ns-Pulsen. $\tau = 10$ ns; $\lambda = 266$ nm; F variierend; $N = 5, 10, 100$.

Die hellen Bereiche in den REM-Aufnahmen zeigen vermehrte Aufladungserscheinungen (besonders deutlich in Bild 2.3 und 3.3). Da es bei dem recht gut leitfähigen Siliziumcarbid nicht zu Aufladungen kommt, liegt an diesen Stellen chemisch verändertes Material vor. Wegen der Bearbeitung an Luft könnte es sich z.B. um Oxide des Siliziums handeln. So ist z.B. Siliziumdioxid ein Hauptbestandteil in Glas und dieses schlecht leitend.

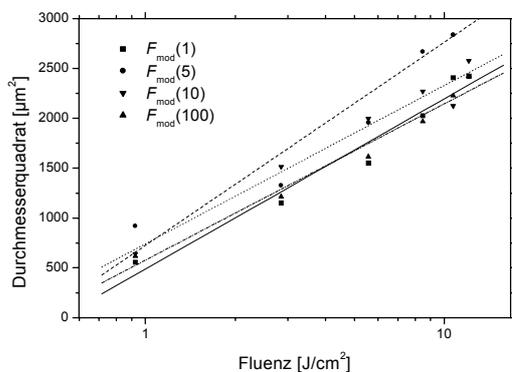


Abbildung 4.50: Abhängigkeit der quadrierten Durchmesser von der Peakfluenz an Siliziumcarbid mit fs-Pulsen. $\tau = 130$ fs; $\lambda = 800$ nm; F variiert; $N = 1, 5, 10, 100$. Bestimmung der Modifikationsschwelle F_{mod} .

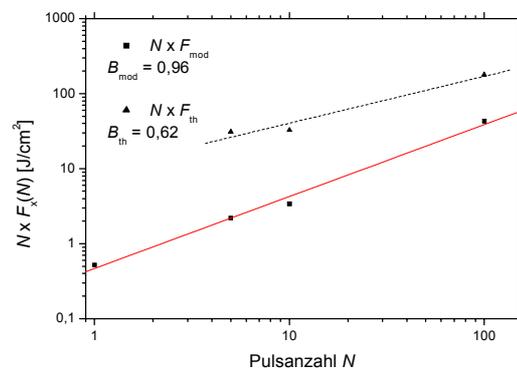


Abbildung 4.51: Bestimmung des Akkumulationsparameters B an Siliziumcarbid mit fs-Pulsen. $\tau = 130$ fs; $\lambda = 800$ nm; F variiert. Vergleich für die Bildung einer Modifikation und eines Lochs.

Bei der Bearbeitung mit fs-Pulsen lassen sich für alle vier Pulsanzahlen Modifikationsschwellen bestimmen, deren halblogarithmische Auftragung von Durchmesserquadrat und Fluenz in Abbildung 4.50 dargestellt ist. Es ergeben sich Modifikationsschwellen von $F_{\text{mod}}(1) = 0,52 \text{ J/cm}^2$, $F_{\text{mod}}(5) = 0,44 \text{ J/cm}^2$, $F_{\text{mod}}(10) = 0,34 \text{ J/cm}^2$ und $F_{\text{mod}}(100) = 0,43 \text{ J/cm}^2$. Die Abtragungsschwellen werden analog bestimmt, jedoch kann wiederum keine Abtragungsschwelle für die Einzelpulsanwendung definiert werden. Sie liegen bei $F_{\text{th}}(5) = 6,18 \text{ J/cm}^2$, $F_{\text{th}}(10) = 3,26 \text{ J/cm}^2$ und $F_{\text{th}}(100) = 1,79 \text{ J/cm}^2$.

Unter Verwendung dieser Werte werden doppeltlogarithmisch $N \times F_x(N)$ über der Pulsanzahl N aufgetragen und aus der Steigung der linearen Fits die entsprechenden Akkumulationsparameter bestimmt: $B_{\text{mod}} = 0,96$ und $B_{\text{th}} = 0,62$ (Abbildung 4.51). Der Wert für die Modifikation entspricht in etwa 1, was bedeutet, daß diese Schwelle nur sehr gering von der Pulsanzahl abhängig ist; der Parameter der Abtragungsschwelle mit $B_{\text{th}} = 0,62$ jedoch eine sehr starke Abhängigkeit zeigt.

Ein Vergleich mit Literaturwerten fällt schwer, denn obwohl phänomenologisch einiges über die fs-Laserbearbeitung von SiC publiziert wurde, fehlte stets die Angabe der Schwellfluenz. Bei Weichenhain et al. werden nur Werte für Pulse mit der Pulsdauer $\tau = 40 \text{ ps}$ angegeben: Bei der Grundwellenlänge des Nd:YAG-Lasers ermittelten sie eine Schwelle von $F = 0,19 \text{ J/cm}^2$ [WEI99] und eine Wärmeeinflußzone von $\text{HAZ}(\text{ps}) = 100\text{--}200 \text{ nm}$ [JAN98].

Alle in Abbildung 4.52 gezeigten Bearbeitungsergebnisse für fs-Einzelpulse sind mit Fluenzen oberhalb der Modifikationsschwelle von $F_{\text{mod}}(1) = 0,52 \text{ J/cm}^2$ durchgeführt. Der Durchmesser des modifizierten Bereiches für $F = 0,9 \text{ J/cm}^2$ beträgt $23 \mu\text{m}$ (Bild 0.1), und er steigt bis zu $45 \mu\text{m}$ für eine Fluenz von $F = 8,5 \text{ J/cm}^2$ (Bild 0.4). Die Modifikationen stellen einen dunkleren Bereich in der Form des Laserfokus dar. Sie zeigen wie für Einzelpulsexperimente erwartet keine periodische Struktur, bei der höchsten Fluenz läßt sich aber schwach die Bildung von blasenähnlichen Unebenheiten erkennen (Bild 0.4). Dieses deutet eventuell auf bereits leicht beginnende Ablation hin. Der Helligkeitskontrast in den REM-Aufnahmen der Laser-Spots nach einem Impuls läßt eine Änderung der Austrittsarbeit an der Halbleiteroberfläche vermuten, die auf eine chemische Konversion zurückzuführen ist. Aus dem

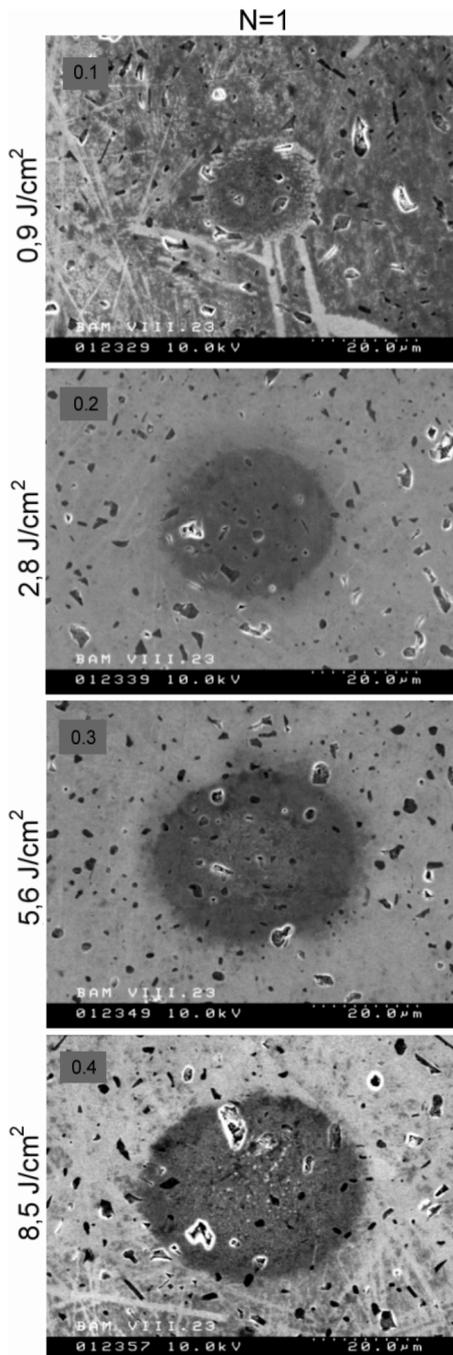


Abbildung 4.52 Laserbearbeitung von Siliziumcarbid mit fs-Pulsen. $\tau = 130 \text{ fs}$; $\lambda = 800 \text{ nm}$; F variierend; $N = 1$.

Akkumulationsparameter für den Abtrag (Abbildung 4.51) kann eine Abtragsschwelle für die Einzelpulse von $F_{th}(1) \approx 9,8 \text{ J/cm}^2$ abgelesen werden. Diese würde nur unwesentlich über den hier applizierten $8,5 \text{ J/cm}^2$ liegen; damit erscheint die Vermutung gerechtfertigt, daß es sich bei der Blasenbildung um einen Vorboten des Abtrags handelt.

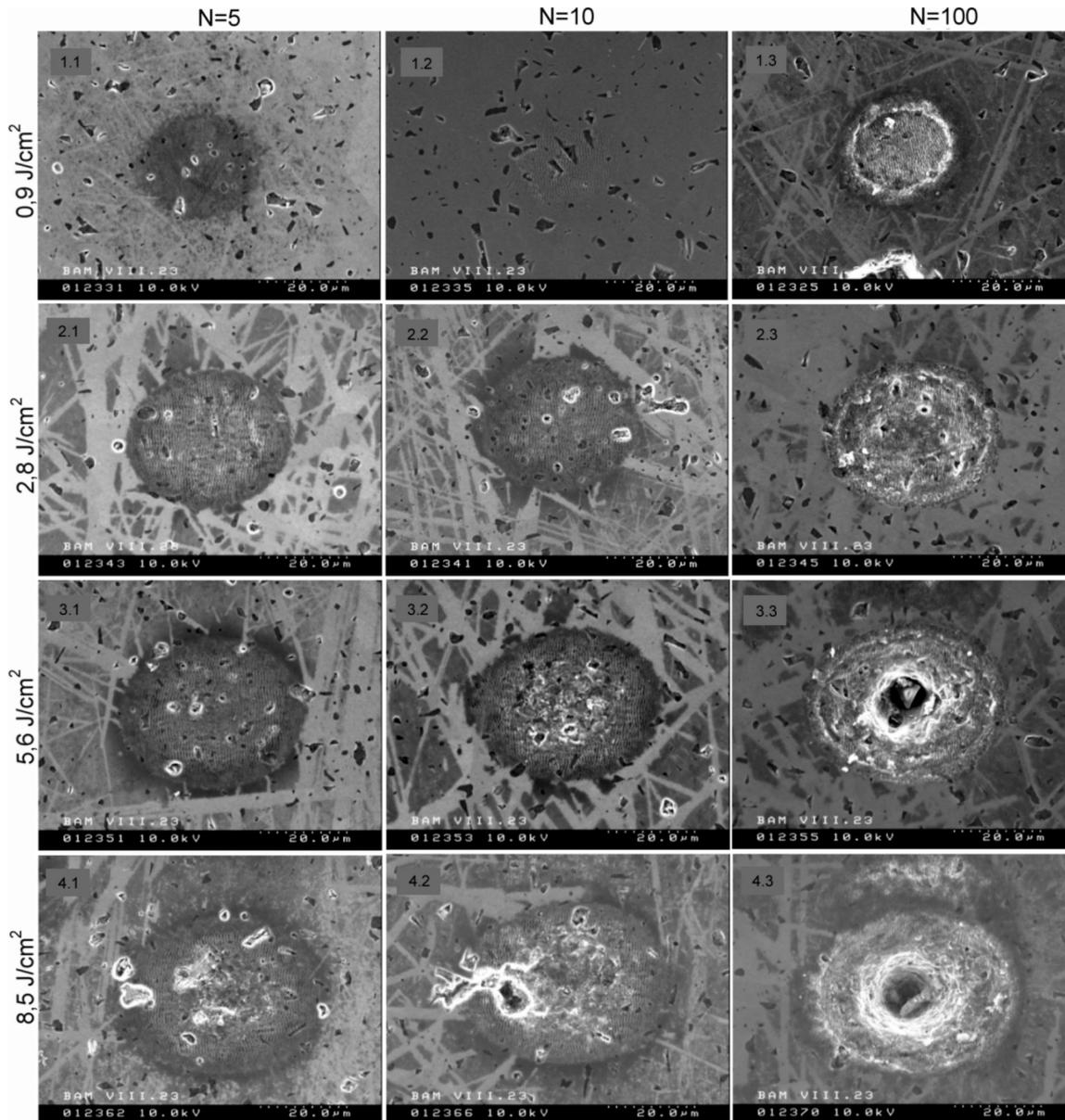


Abbildung 4.53: Laserbearbeitung von Siliziumcarbid mit fs-Pulsen. $\tau = 130 \text{ fs}$; $\lambda = 800 \text{ nm}$; F variierend; $N = 5, 10, 100$.

Für die Mehrpulsbearbeitung sind die Bearbeitungsresultate in einer Bildtafel wiedergegeben (Abbildung 4.53). Die applizierten Fluenzen liegen jeweils oberhalb der Modifikationsschwelle, jedoch teilweise noch unterhalb der Abtragsschwelle für die entsprechende Pulsanzahl. Das Erscheinungsbild mit $N = 5$ Laserpulsen und einer Fluenz $F = 0,9 \text{ J/cm}^2$ ähnelt wieder den Resultaten der Einzelpulsanwendung: zu beobachten ist kein Abtrag, sondern nur Modifikation (Bild 1.1). Es treten wieder die periodischen Strukturen auf, wenn auch nicht so eindeutig zu beobachten. Deutlicher zu sehen, sind sie bei den nächst höheren Fluenzen (Bild 2.1 und 3.1). Zusätzlich zu diesen Ripples erfolgt mit einer Fluenz $F = 8,5 \text{ J/cm}^2$ Materialabtrag im zentralen Bereich (Bild 4.1), denn die Abtragsschwelle bei $F_{th}(5) = 6,18 \text{ J/cm}^2$ wurde überschritten. Insgesamt vergrößert sich der Durchmesser für die Anwendung von

$N = 5$ fs-Pulsen in diesem Fluenzbereich von 30 auf 50 μm . Für $N = 10$ fs-Pulse nimmt er von 27 auf 52 μm zu. Der Abtrag zeigt sich hier aber bereits bei einer Fluenz $F = 5,6 \text{ J/cm}^2$ (Bild 3.2). Mit $N = 100$ fs-Pulse erfolgt ein Abtrag bei $F_{\text{th}} = 1,79 \text{ J/cm}^2$. Er wird als Materialentfernung aus dem zentralen Bereich definiert (wie in Bild 2.3). Bei steigender Fluenz wird im Zentrum ein richtiges Loch gebohrt (Bild 3.3 mit einer Tiefe von $\sim 6 \mu\text{m}$ und 4.3); der Rand bleibt weiterhin Rippleszone. Ab einer Fluenz $F = 5,6 \text{ J/cm}^2$ bleiben die modifizierten Durchmesser weitgehend konstant.

Zu beachten sind die wie Kratzer aussehenden Strukturen neben den Löchern. Es handelt sich hier nicht um Debris, der durch unvorsichtige Handhabung der Probe zerkratzt ist. Diese Tatsache kann ausgeschlossen werden, da die Kratzer keine eindeutige Vorzugsrichtung aufweisen. Auffällig ist, daß sie in ähnlich ungeordneter Form vorliegen wie die an der unbehandelten Oberfläche beobachteten Korngrenzen (vergleiche Abbildung 4.45). Es handelt sich also um mittels Laser verstärkte mikrostrukturelle Anomalien wie Korngrenzen und Gitterdefekte. Die Laserverstärkung solcher Strukturelemente ist aus der Literatur bekannt [KAU94], [KRÜ99b].

Ebenso soll auf die Sinteradditiveinschlüsse hingewiesen werden. Auch sie scheinen, in gleicher Weise eine Laserverstärkung zu erfahren. So werden die durch sie bedingten Modifikationen mit zunehmender Fluenz und Pulsanzahl markanter, um dann gegebenenfalls ganz auszubrechen (Bild 4.2 in Abbildung 4.53).

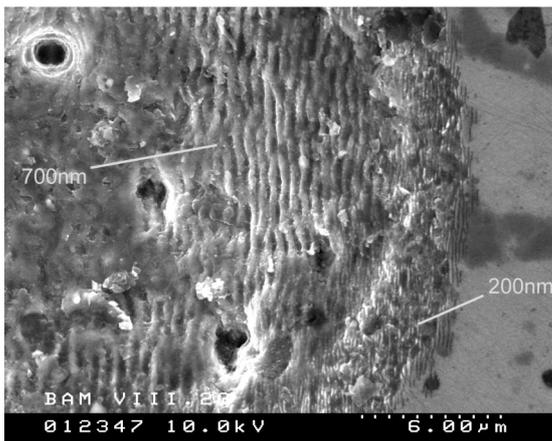


Abbildung 4.54: Laserbearbeitung von Siliziumcarbid mit fs-Pulsen. $\tau = 130 \text{ fs}$; $\lambda = 800 \text{ nm}$; $F = 2,8 \text{ J/cm}^2$; $N = 100$. Detailaufnahme entspricht Abb. 4.53 Bild 2.3.

Diese Ausbrüche sind auch in Abbildung 4.54 zu beobachten (Detail aus Bild 2.3 in Abbildung 4.53). Hier ist die Randzone der mit $N = 100$ fs-Laserpulsen und einer Fluenz $F = 2,8 \text{ J/cm}^2$ erzeugten Kavität in 5000-facher Vergrößerung dargestellt. Deutlich sichtbar ist am linken Bildrand die zentrale Abtragszone. Sie ist weich strukturiert, ohne klare Textur. Weiter zum Rand der Kavität folgt eine Rippleszone, die sacht vom abgetragenen Zentrum ansteigt, um dann in einen periodisch strukturierten Randbereich überzugehen. Dieser endet abrupt und ohne Debrisbildung. Die Femtosekunden-Laserbearbeitung von Siliziumcarbid führt zu senkrecht zum Feldvektor des linear polarisierten Laserstrahls ausgerichteten Rip-

ples. Die Rippleszone weist eine Periodizität von $\Lambda = \sim 700 \text{ nm}$ auf, der gerippte Randbereich eine kleinere Ripplesperiode von $\Lambda = \sim 200 \text{ nm}$. Die Ripplesbildung besitzt also zwei Komponenten: eine Material-abhängige und eine Laser-abhängige. Unter Verwendung eines Gaußschen Strahlprofils ist die applizierte Energiedichte im Zentrum des Laserfokus deutlich höher als an seinem Rand.

Im Zentrum der Kavität bzw. im stark Laser-beeinflußten Bereich der Schädigungszone weisen die Ripples eher eine der Laserwellenlänge vergleichbare Periode von $\Lambda = \sim 700 \text{ nm}$ auf (näheres in Kapitel 4.2.3 und 4.3). Am Rand der Krater bzw. bei niedrigeren Fluenzen findet man hingegen Ripples mit einer Periode, die kleiner als die Laserwellenlänge ist; Parameter des Materials dominieren in diesem Fall die Wechselwirkung.

Vergleicht man die Laserbearbeitung mit Nano- und Femtosekundenpulsen an Siliziumcarbid, so liegen die Unterschiede erneut im erwarteten Rahmen. Während mit dem Nanosekundenlaser Schmelzzonen und aufgeworfene Materie dominieren, herrscht mit dem Femtosekun-

den Laserrippelbildung vor. Um nun die Unterschiede in den Laserbearbeitungen besser verstehen zu können, werden auch hier Mikro-Ramananalysen und ESCA-Messungen durchgeführt.

Mikro-Ramanspektroskopie an Siliziumcarbid

Die μ -Ramanspektroskopie der Keramikproben erfolgt immer unter den gleichen Bedingungen (vgl. Kapitel 3.5.2). Die Veränderungen an der Sinterkeramik durch Nanosekunden- bzw. Femtosekunden-Bearbeitung sollen jeweils mittels μ -Ramanspektroskopie an einer Laserkavität im Vergleich zur unbehandelten Oberfläche dokumentiert werden. Letztere dient zur Bestimmung der Ausgangszusammensetzung.

Die unbehandelte Siliziumcarbid-Keramik zeigt unter dem Mikroskop bei 50-facher Vergrößerung eine heterogene Oberfläche (Abbildung 4.55). Für die Spektrenserie werden elf Ramanmessungen in äquidistanten Abständen von $5\ \mu\text{m}$ auf der unbehandelten Probenoberfläche durchgeführt. In den resultierenden Spektren bestätigt sich der heterogene Eindruck (Abbildung 4.56), exemplarisch sind jedoch nur die zwei gegensätzlichsten Spektren wiedergegeben.

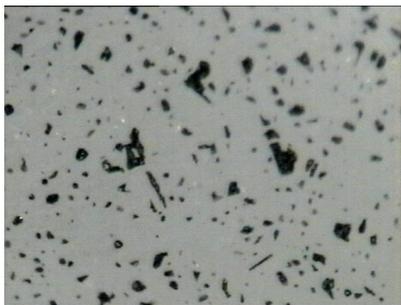


Abbildung 4.55: Lichtmikroskopische Aufnahme der unbehandelten Oberfläche des Siliziumcarbids. Bildbreite entspricht $130\ \mu\text{m}$.

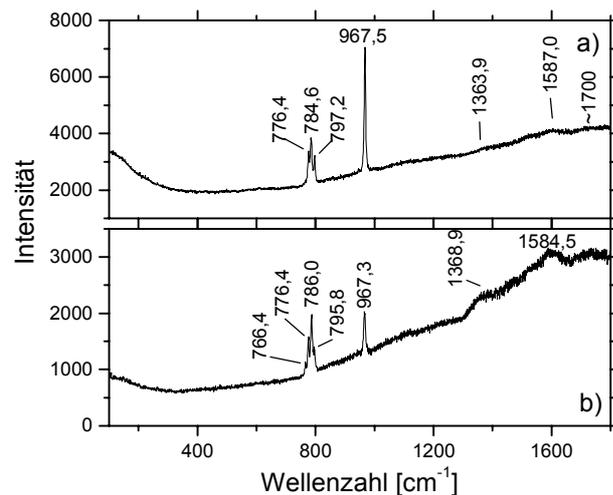


Abbildung 4.56: μ -Ramanspektren der unbehandelten Oberfläche des Siliziumcarbids. Zur Bestimmung der Ausgangszusammensetzung.

In der Regel sind die Banden im Grundschwingungsbereich um $750\text{--}800\ \text{cm}^{-1}$ für die transversalen optischen Moden und um $900\text{--}1000\ \text{cm}^{-1}$ für die longitudinalen optischen Mode deutlich sichtbar

[DAN90]. Sie repräsentieren die markantesten Ramansignale des polykristallinen Siliziumcarbids. Teilweise lassen sich auch weniger intensive Banden der SiC-Polytypen um $200\ \text{cm}^{-1}$ erahnen. Schwächere breite Banden um 1510 und $1700\ \text{cm}^{-1}$ sind typisch für polykristalline SiC-Modifikationen [GÖH90]. In der Literatur werden sie aber auch als Zwei-Phononen-Bande der kubischen Modifikation (β -SiC) angesehen [KRA81]. Andere Forscher interpretieren zwei breite, schwache Banden im Wellenzahlenbereich um $1300\text{--}1700\ \text{cm}^{-1}$ als amorphes Siliziumcarbid [INO83], [MEL00]. Der Wellenzahlenbereich $745\text{--}798\ \text{cm}^{-1}$ kann bis zu fünf Banden beinhalten, die zu verschiedenen Symmetrierassen gehören und deren relative Intensitäten von der Orientierung der SiC-Kristallite zur Polarisationsrichtung des anregenden Laserstrahls abhängen [FEL68]. Aus den gleichen Gründen können im Bereich von 964--

970 cm^{-1} drei verschiedene Banden auftreten. Dando et al. interpretieren die Banden bei 764 und 786 cm^{-1} als α -SiC und die bei 795 und 970 cm^{-1} als β -SiC [DAN90].

Besonders markante Unterschiede sind in den dunklen Bereichen der Oberfläche zu beobachten (Abbildung 4.56b). Hier treten Banden auf, die für mikrokristallinen pyrolytischen Graphit bekannt sind. Eine Bande um 1360 cm^{-1} kennzeichnet den Defekt- bzw. D-Peak und eine um 1585 cm^{-1} den Graphit- bzw. G-Peak [PAL99]. Es handelt sich also um Reste der graphitischen Sinteradditive, wie bereits die Form der Einschlüsse andeutet.

Die Ramanspektren der Laser-bearbeiteten Stellen werden jeweils entlang einer Geraden durch das ausgewählte Zentrum im Abstand von $5\text{ }\mu\text{m}$ -Schritten aufgenommen; registriert werden 15 Spektren; gezeigt wird nur eine kleine Auswahl. Abbildung 4.57 ist eine lichtmikroskopische Aufnahme der Nanosekunden-bearbeiteten Stelle (sie entspricht der um 90° nach rechts gedrehten Kavität aus Abbildung 4.49 Bild 2.1). Morphologische Veränderungen sind sichtbar: Die Wandungen der Laserkavität sind nicht ganz glatt und erscheinen silbern. Zusätzlich ist ein dünner Film des abgetragenen Materials wieder als sogenannter Debris redeponiert. Die hier beobachteten Kratzer sind eindeutig gerichtet und zeigen somit keine Materialeigenschaft an. Die noch im REM als Schmelzplatten erkennbaren Veränderungen erscheinen im Lichtmikroskop eher als aufgeworfenes Material.

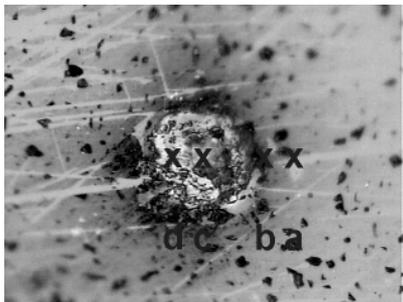


Abbildung 4.57: Lichtmikroskopische Aufnahme der Laserbearbeitung an Siliziumcarbid mit ns-Pulsen. $\tau = 10\text{ ns}$; $\lambda = 266\text{ nm}$; $F = 4,2\text{ J/cm}^2$; $N = 5$. Zur μ -Raman-Analyse. Bildbreite entspricht $130\text{ }\mu\text{m}$.

Das Spektrum vom rechten Rand der Kavität (Abbildung 4.58a) unterscheidet sich nicht wesentlich von den Spektren der unbehandelten Serie in Abbildung 4.56a. Die relativen Intensitäten der stärksten Ramanbanden des SiC (745 - 798 und 964 - 970 cm^{-1}) variieren auch hier entsprechend der Orientierung der Kristallite, bezogen auf die Schwingungsrichtung des E-Vektors im anregenden Laserlicht. Die Grundschwingungen um 700 und 900 cm^{-1} sind besonders innerhalb der Laserkavität wenig intensiv (Abbildung 4.58b-d), obwohl die Spektren sogar mit einer dreimal längeren Zählzeit aufgenommen wurden als a). Ebenso nimmt durch die Laserbear-

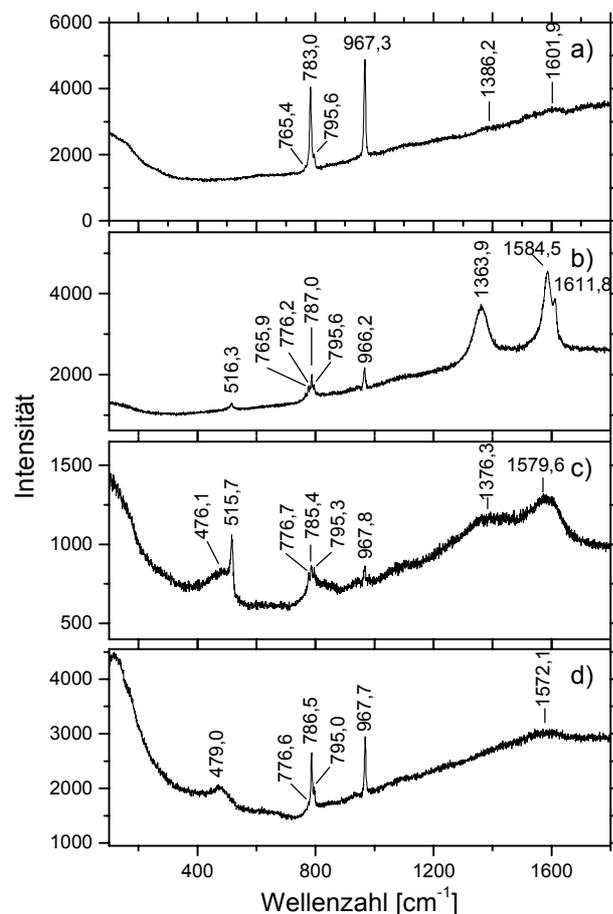


Abbildung 4.58: μ -Ramanspektren des Laser-bearbeiteten Siliziumcarbids mit ns-Pulsen.

beitung der Streulichtanteil bzw. der Ramanuntergrund in der Nähe der Erregerlinie zu (Abbildung 4.58c und d).

Die in Abbildung 4.58b und c auftauchende schmale Bande um $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$ läßt auf die (TO) Γ_{25} -Mode des kristallinen Silizium schließen [VEP87], [ACK88], was auch die silbrige Erscheinung der Kavität erklären würde. Ihre Oberschwingung bei $\sim 950 \text{ cm}^{-1}$ liegt in einer Grundschiwingung des polykristallinen Siliziumcarbids. Ebenso deutet die Bande um $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$ in Abbildung 4.58c und d auf amorphes Silizium hin [PAL99]. Die Amorphisierung bewirkt eine Verschiebung der Bande zu kleineren Wellenzahlen sowie eine Verbreiterung. Die mehr oder weniger breiten Banden bei etwa 1355 und 1585 cm^{-1} verweisen auf ungeordnetes, stark gestörtes pyrolytisches Graphit bzw. amorphen Kohlenstoff [LES82], [MAT96], [WAN97]. Besonders deutlich ist die Bande bei $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ in Spektrum 4.58b aufgespalten und zwar in eine bei etwa 1580 und eine bei etwa 1620 cm^{-1} . Ein Graphit-Einkristall würde eine scharfe Linie bei 1580 cm^{-1} zeigen. Jede Verunreinigung führt zu einer weiteren Ramanlinie bei 1350 cm^{-1} - der *in-plane* A_{1g} -Mode - und bei 1620 cm^{-1} - der Aufspaltung der entarteten E_{2g} -Mode [DAN90]. Ihre Intensität ist proportional zum Anteil an unorganisiertem Kohlenstoff.

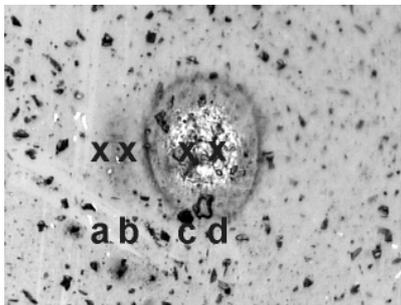


Abbildung 4.59: Lichtmikroskopische Aufnahme der Laserbearbeitung an Siliziumcarbid mit fs-Pulsen. $\tau = 130 \text{ fs}$; $\lambda = 800 \text{ nm}$; $F = 8,5 \text{ J/cm}^2$; $N = 5$. Zur μ -Raman-Analyse. Bildbreite entspricht $130 \mu\text{m}$.

In Abbildung 4.59 ist die lichtmikroskopische Aufnahme des mit dem Femtosekundenlaser bearbeiteten Siliziumcarbids wiedergegeben (sie entspricht der um 90° nach links gedrehten Kavität aus Abbildung 4.53 Bild 4.1). Die Laserkavität besitzt eine leicht ovale Form und zeigt im Zentrum ebenfalls silberne Modifikationen. Die Debriszone ist extrem gering ausgeprägt und weist keine Kratzer auf. In der entsprechenden REM-Aufnahme sind aber deutlich die ungerichteten Spuren zu sehen, d.h. es handelt sich nicht um verkratzten Debris, sondern stellt eine eindeutige Materialveränderung dar. Mit dem Lichtmikroskop ist diese Veränderung nicht zu sehen, das REM kann aber die unterschiedliche Elektronenausstrittsarbeit verschiedener Materialanteile darstellen. Vermutlich handelt es sich um Laser-induzierte Verstärkung von mikrostrukturellen

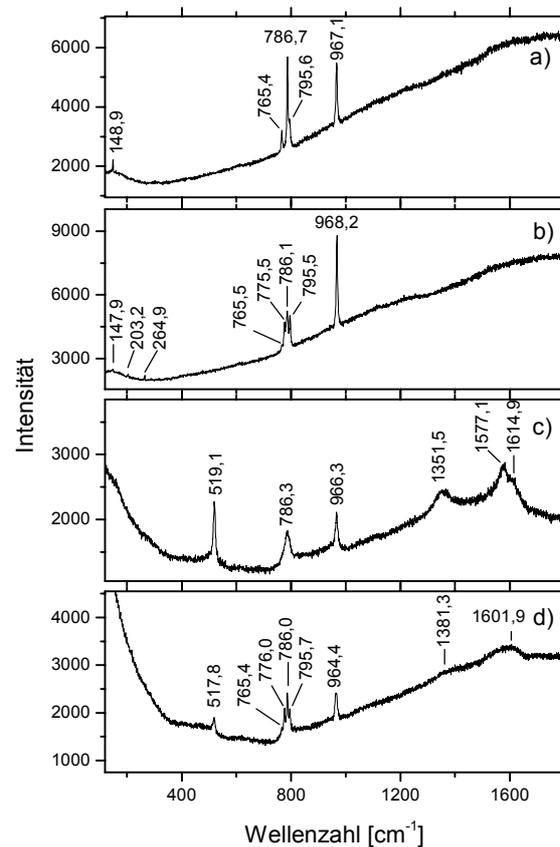


Abbildung 4.60: μ -Ramanspektren des Laser-bearbeiteten Siliziumcarbids mit fs-Pulsen.

Anomalien, wobei es wegen der geringen Energiedichten nur zu einem recht geringen Effekt um die Kavitäten herum kommt.

Entlang einer Geraden werden insgesamt 15 Spektren aufgenommen und die vier, in Abbildung 4.60 dargestellten, ausgewählt. Auch bei der fs-Laserbearbeitung dominieren die bereits bekannten Grundschnitungen um 700 und 900 cm^{-1} . Hervorzuheben ist, daß die Banden bei kleineren Wellenzahlen um 200 cm^{-1} hier verstärkt beobachtet werden. Das Ramanspektrum am linken Rand der Kavität (Abbildung 4.60a) ähnelt wieder sehr dem der unbehandelten Oberfläche (Abbildung 4.56a). Ebenso zeigt eine weitere Messung – $10\text{ }\mu\text{m}$ weiter in Richtung Zentrum – keine gravierenden Veränderungen (Abbildung 4.60b). Als einziges sind wieder, die veränderten relativen Intensitäten zu nennen, die im Gegensatz zur Nanosekunden-Bearbeitung hier ihre Intensität nur in einem sehr eng begrenzten zentralen Bereich reduzieren (Abbildung 4.60c). Auch in diesem Fall mußten die Zählzeiten im zentralen Bearbeitungsgebiet um das Dreifache erhöht werden. Dies trug teilweise zu der beobachteten Erhöhung des Streulichtanteils bzw. des Ramanuntergrundes in der Nähe der Erregerlinie zum Kavitätszentrum hin bei (Abbildung 4.60c und d), aber bedeutender ist wohl eher eine oberflächliche Veränderung im SiC-Kristallgefüge.

In diesen Spektren tritt wieder die Bande um $\sim 520\text{ cm}^{-1}$ auf, was auf die (TO) Γ_{25} -Mode des kristallinen Silizium hindeutet [VEP95], [ACK88]. Die Oberschnitung bei $\sim 950\text{ cm}^{-1}$ wird überlagert von einer Grundschnitung des SiC. Die bei der Nanosekunden-Bearbeitung beobachtete Bande um $\sim 480\text{ cm}^{-1}$ des amorphen Siliziums zeigt sich hier nicht. Aber besonders in Spektrum 4.60c wird die Aufspaltung der Bande um 1600 cm^{-1} sichtbar, wobei ihre Intensität sehr viel geringer als im Fall der längeren Pulse ist.

Zu bedenken ist, daß der Streulichtanteil bzw. Ramanuntergrund der Spektren von Siliziumcarbid bereits bei der unbehandelten Oberfläche zu großen Wellenzahlen hin zunimmt, wohingegen er bei kleineren Wellenzahlen relativ gering ist. Diese Erhöhung kann durch das Polieren erzeugt worden sein, denn sie steht für ungebundene, amorphe Bereiche, die wie eine Oberflächenschicht dünn aufliegen. Durch die Laserbehandlung verändert sich der Streulichtanteil. So reduziert die Laserbearbeitung besonders im Zentrum des Spots diese Oberflächenschicht und damit den Ramanuntergrund. Bei der Bearbeitung mit dem Femtosekundenlaser ist dieses Verhalten auf einen kleineren Bereich lokalisiert. Für die kleineren Wellenzahlen hingegen erzeugen beide Lasersysteme einen stärkeren Untergrund, aber auch hier zeigt der ns-Laser ein großflächigeres Bild. Da Wellenzahlen bis zu 500 cm^{-1} zum Gitterschnitungsbereich gehören, kann ein verbreiteter Streulichtanteil als Störung des Gitters interpretiert werden. Besonders im ns-Fall ist dieses als Aufschmelzen der Matrix mit anschließend relativ ungeordneter Rekristallisation vorstellbar.

ESCA-Messungen an Siliziumcarbid

Die ESCA-Messung der Keramikproben erfolgt immer unter den gleichen Bedingungen (vgl. Kapitel 3.5.2). Der flächig bearbeitete Bereich in der Größe $[6 \times 6]\text{ mm}^2$ wird wie beim Aluminiumnitrid hergestellt (siehe Kapitel 4.2.1). Mit dem Nanosekundenlaser wird eine Fluenz von $F = 13,5\text{ J/cm}^2$ appliziert und mit dem Femtosekundenlaser von $F = 9,7\text{ J/cm}^2$, was etwa der 12- bzw. 19-fachen Modifikationsschwelle entspricht.

Die ESCA-Analyse von Siliziumcarbid ist in Abbildung 4.61 dokumentiert, wobei die as received-Messungen (I) links und die Messungen nach 150 s Ar^+ -Sputtern (II) rechts gegenübergestellt sind. Verglichen wird jeweils die Si 2p-Linie für die unbehandelte Probe (a) mit den durch ns-Pulsen (b) und denen mit fs-Pulsen (c) behandelten Bereichen. Zu merklichen Aufladungen kommt es bei der gut leitenden SiC-Keramik nicht, somit erübrigt sich eine Normierung auf die C 1s-Linie des amorphen Kohlenstoffs. Die ESCA-Analyse ergibt, daß

die unbehandelte Oberfläche zu gut 2/3 aus Siliziumcarbid (68,1%) und zu knapp 1/3 aus Siliziumoxid (31,9%) besteht (Abbildung 4.61 Bild I.a). Es ist bekannt, daß SiC-Pulver eine Oxidschicht auf der Oberfläche von bis zu 10 nm Dicke zeigt [WEI97]. Durch Sputtern ändert sich das Verhältnis in einer Tiefe von 18 nm geringfügig – 87,9 zu 12,1% (Abbildung 4.61 Bild II.a). Es handelt sich beim Bulk hauptsächlich um Siliziumcarbid, dessen Bande etwa bei Bindungsenergien <math><101\text{ eV}</math> liegt [DOL97], [MIT01], [SHA96].

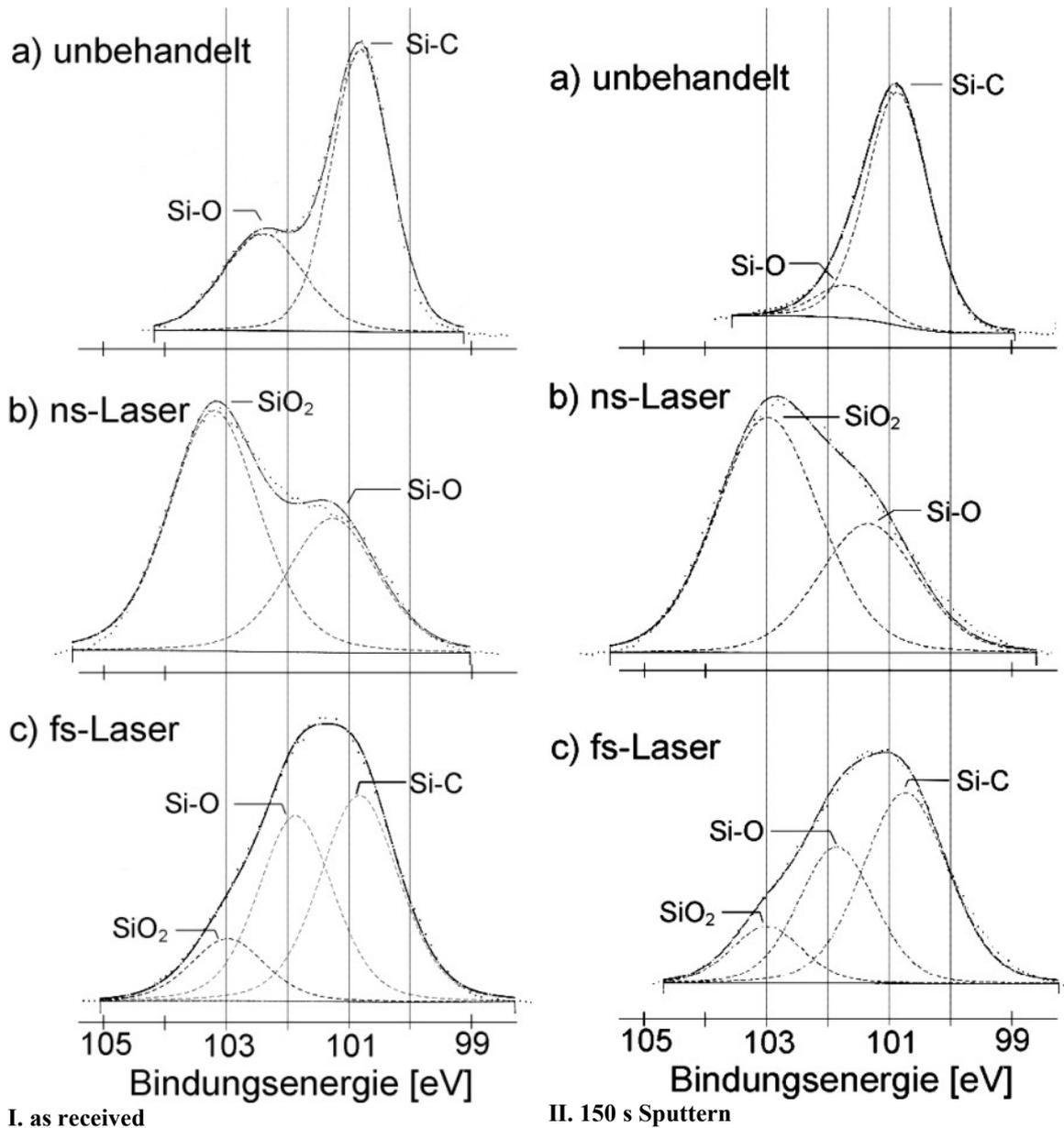


Abbildung 4.61: ESCA-Analyse von Siliziumcarbid. Vergleich der Si 2p-Linie für die unbehandelte Probe (a) mit den behandelten mittels ns- (b) und fs-Pulsen (c). Gegenübergestellt sind die as received-Messungen (links) und die Messungen nach 150s Ar⁺-Sputtern (rechts).

Nach der Laserbearbeitung verändert sich das Bild. Während bei der Bearbeitung mit dem ns-Laser weiterhin nur zwei Banden beobachtet werden - die allerdings in ihrer Bindungsenergie gegenüber der Analyse des unbehandelten Materials verschoben sind -, läßt sich mit dem fs-Laser klar eine weitere Bande bei etwa 103 eV unterscheiden.

Beim Nanosekundenlaser sind die Analyse-Ergebnisse der Oberfläche und in 18 nm Tiefe annähernd identisch (Abbildung 4.61 Bild I.b und II.b); die relativen Anteilsprozente sind in Tabelle 4.5 dargestellt. Man findet eine Bande um 102 eV, welche einer Si-O-Bindung zugeordnet wird, und eine um 103 eV, welche für SiO₂ steht [CHA92]. Die Si-O-Bindungen unterteilen sich in zwei Arten: solche mit Bindungsenergien knapp unterhalb von 102 eV – es handelt sich um Silikonverbindungen, also kettenartige - und solche mit einer Bindungsenergie >102 eV – welche Silikaten entsprechen, also eckenverknüpften SiO₄-Tetraedern. Eine weitere Interpretation liefern Baunack et al., sie machen Siliziumoxycarbide der Form Si_xC_yO_z für Bindungsenergien zwischen 101 und 103 eV verantwortlich [BAU99].

Der Nanosekundenlaser hat die SiC-Probe oxidiert, dabei einiges nur teilweise, den Großteil dagegen vollständig bis zu SiO₂. Beim Femtosekundenlaser treten von der Oberfläche bis zu einer Tiefe von 18 nm ebenfalls keine gravierenden Veränderungen in den Analyse-Ergebnissen auf (Abbildung 4.61 Bild I.c und II.c). An der Oberfläche und in 18 nm Tiefe zeigt sich allerdings eine weitere Bande. Zum einen gibt es weiterhin die SiC-Bande um 101 eV und ebenfalls die Bande der Si-O-Bindung bei 102 eV; aber als drittes wird auch die SiO₂-Bande um 103 eV registriert.

Tabelle 4.5: Gegenüberstellung der ESCA-Ergebnisse für Nano- und Femtosekunden-Laserpulse an Siliziumcarbid. Relative Anteilsprozente für die Si 2p-Linie.

Si 2p [rel. Anteil%]	as received			150 s Sputtern		
	unbeh.	ns	fs	unbeh.	ns	fs
SiC	68,1	-	46,9	87,9	-	53,3
Si-O	31,9	35,9	39,9	12,1	34,2	33,8
SiO ₂	-	64,1	13,2	-	65,8	12,9

Die beim Aluminiumnitrid beobachtete Metallisierung der Oberfläche tritt laut μ -Raman-spektroskopie auch an SiC ein: Es bildet sich amorphes und kristallines Silizium. Zwar wird diese Siliziumschicht nicht mittels ESCA-Analyse bestätigt, die Eindeutigkeit des Ramansignals läßt auf einen tatsächlichen Befund schließen. Auch Nicolás et al. fanden zwar eine Silizium-angereicherte Schicht, aber in der beleuchteten Zone nur SiO₂ oder andere oxidische Verbindungen des Siliziums [NIC96]. Im Fall der ESCA-Analyse kann es bereits in diverse Oxide konvertiert oder durch SiO_x-Debris beim Verschieben des Laserspots überdeckt worden sein, denn für die ESCA-Messungen wird eine Fläche mit Mehrpulsbearbeitung hergestellt. Bei den Raman-Messungen werden auch Mehrpuls-kavitäten untersucht, jedoch wird hierbei die Probe nicht gegenüber dem Laser verfahren, so daß die Pulse nur eine einzige Stelle modifizieren.

Um die Dicke der oxidierten Schichten festzustellen, werden Tiefenprofile an den bearbeiteten Stellen angefertigt. Bei der ns-behandelten Probe ist bis zu einer Tiefe von 200 nm der Laser-konvertierten Schicht, keine merkliche Veränderung in den relativen Anteilen von O, Si und C zu erkennen; die modifizierte Schicht ist recht dick und homogen, bis zu einigen Mikrometern Tiefe. Dolgaev et al. fanden mittels XRD-Messungen an SiC nach einer Bearbeitung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 510$ nm im Nanosekundenbereich an Luft eine etwa 6 μ m dicke Schicht aus etwa 330 Å großen Si-Clustern. Die bedeckende SiO_x-Schicht konnten sie so nicht detektieren [DOL97].

An der fs-bearbeiteten Probe sind deutliche Veränderungen, bereits in diesen Tiefen zu beobachten. Bei dem in Abbildung 4.62 dargestellten Tiefenprofil sind die relativen Anteile bis zu einer Tiefe von 270 nm bestimmt worden. Bei einer Sputtertiefe von ~130 nm kreuzen sich die Anteilsprozente für C-O, was als Dicke der Konversionsschicht bezeichnet wird.

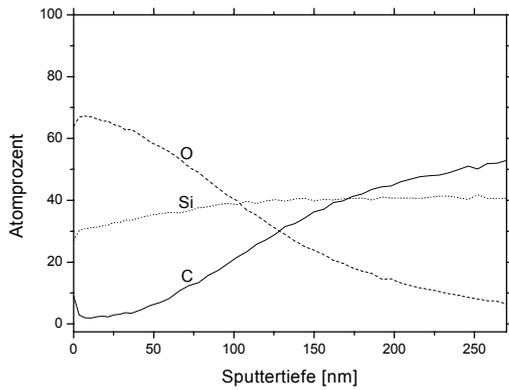


Abbildung 4.62: Tiefenprofil der flächigen Laserbearbeitung an Siliziumcarbid mit fs-Pulsen. $\tau = 130$ fs; $\lambda = 800$ nm; $F = 9,7$ J/cm². Zur Bestimmung der Dicke der Konversionsschicht.

Auf der Suche nach den Ursachen für diese unterschiedlichen Schichtdicken können ähnliche Überlegungen wie beim Aluminiumnitrid herangezogen werden. Die Berücksichtigung der Eindringtiefe α^{-1} und der Reflektivität R erscheinen naheliegend. Für reines Siliziumcarbid können der Reflexionsgrad in [%] und die Eindringtiefe in [μ m] bei Raumtemperatur bestimmt werden [DAU99]. Sie liegen im Wellenlängenbereich des Nanosekundenlasers $\lambda = 266$ nm bei $R = 12\%$ und $\alpha^{-1} = \sim 12$ μ m; für die des Femtosekundenlasers $\lambda = 800$ nm ergibt sich $R < 10\%$ und $\alpha^{-1} = \sim 1000$ μ m. Die geringe Eindringtiefe bei der ultravio-

letten Wellenlänge läßt ausreichende Erwärmung erwarten. Zusammen mit der bereits beschriebenen Ein-Photonen-Ionisation erscheint der Abtrag nachvollziehbar. Bei der infraroten Wellenlänge des Femtosekundenlasers zeigt SiC eine sehr große Eindringtiefe um $\alpha^{-1} \sim 1000$ μ m. Zusätzlich sind aufgrund der geringen Photonenenergie mindestens zwei Photonen für die Überbrückung der Bandlücke notwendig, dennoch ist Materialabtrag möglich. Auch hier kann die Lichtstreuung an den Korngrenzen zur Verringerung der Transparenz und Eindringtiefe genutzt werden. Es ist bekannt, daß mit Laserpulsen im Femtosekunden-Zeitregime lokale Erwärmung in der Größenordnung von mehreren 1000°C erreicht werden kann. So wurde an 100 nm dicken Gold-Schichten mit $\tau = 200$ fs, $\lambda = 400$ nm und $F = 23$ mJ/cm² die zeitliche Abhängigkeit der Elektronentemperatur und der Gittertemperatur bestimmt [WEL98]. An Gold, mit besserer Wärmeleitung als SiC, können Gittertemperaturen um 2000°C erzeugt werden. Deshalb sind an SiC mit seiner schlechten Wärmeleitung noch höhere Gittertemperaturen möglich. Dieser Effekt beruht auf der kurzen Pulsdauer. Die Femtosekundenpulse besitzen eine extrem hohe Intensität, zusätzlich verringert der lokalisierte Energieeintrag die Energiedissipation in die Umgebung. Zum Vergleich: Mit einem Dauerstrichlaser, der bei einer Leistung von 1 kW arbeitet, können hingegen nur etwa 1000°C erreicht werden. Die Zersetzungstemperatur von Siliziumcarbid liegt etwa bei 2800°C; Temperaturen, die mit den ultrakurzen Pulsen erreichbar sind.

In Tabelle 4.6 sind die markantesten Ergebnisse für die Laserbearbeitung von Siliziumcarbid mit ns- und fs-Pulse zusammengefaßt. Bei den Bemerkungen für die Raman- und ESCA-Analyse sind nur die hervorstechendsten Abweichungen bezüglich des Bulks aufgelistet.

Tabelle 4.6: Gegenüberstellung der Ergebnisse für Nano- und Femtosekunden-Laserbearbeitung an Siliziumcarbid. $F_{\text{mod}}(1-100)$ Modifikationsschwelle für $N = 1-100$, $F_{\text{th}}(1-100)$ Abtragsschwelle für $N = 1-100$, B_{mod} bzw. B_{th} Akkumulationsparameter für die Modifikation bzw. den Abtrag.

	Nanosekunden	Femtosekunden
Schwelle [J/cm ²]	$F_{\text{mod}}(1) = 1,10$ $F_{\text{mod}}(5) = 0,93$; $F_{\text{th}}(5) = 1,73$ $F_{\text{mod}}(10) = 0,45$; $F_{\text{th}}(10) = 1,14$ $F_{\text{mod}}(100) = 0,25$; $F_{\text{th}}(100) = 0,63$	$F_{\text{mod}}(1) = 0,52$ $F_{\text{mod}}(5) = 0,44$; $F_{\text{th}}(5) = 6,18$ $F_{\text{mod}}(10) = 0,34$; $F_{\text{th}}(10) = 3,26$ $F_{\text{mod}}(100) = 0,43$; $F_{\text{th}}(100) = 1,79$
B-Best.	$B_{\text{mod}} = 0,66$; $B_{\text{th}} = 0,68$	$B_{\text{mod}} = 0,96$; $B_{\text{th}} = 0,62$
Raman	Amorphes & kristallines Si, Aufschmelzen	kristallines Si
ESCA	kein Si-Si sichtbar kein SiC, viel SiO ₂	kein Si-Si sichtbar viel SiC, etwas Si-O (unstöch.), wenig SiO ₂
Konversions- schicht	> 200 nm	~ 130 nm

4.2.3 Kompositverbindung

Die Kompositverbindung wird durch Heißpressen bei 2000°C aus einem SiC-TiC-TiB₂-Versatz hergestellt (näheres zur Herstellung und den Eigenschaften in Kapitel 2.1.2 bzw. 3.1.2). Mittels XRD wird die unbehandelte Oberfläche der Kompositverbindung analysiert. Da sich gute Übereinstimmung mit der hexagonalen Modifikation Moissanite-4H und chemischem Siliziumcarbid zeigt (JCPDS-Pulverdiffraktogramm Nr. 22-1317 und 4-756 [JCP93]), liegt offenbar die thermodynamisch bevorzugte, hexagonale α -Form des SiC vor. Es besteht auch eine Korrelation mit dem Titanborid Khamrabaevite (Nummer 32-1383) und den Titanborid-Komponenten Titandiborid (TiB₂) und Titanborid (TiB) (Nummer 35-741 und 5-700).

Die in Abbildung 4.63 dargestellte unbehandelte polierte Oberfläche der Kompositverbindung läßt deutlich ein sehr heterogenes Material erkennen. Im Gefüge sind klar die Phasen unterscheidbar. So stellt die helle Phase SiC dar, die mittelgraue TiC und die dunkle TiB₂, wie in der REM-Aufnahme mit stärkerer Vergrößerung markiert. SiC und TiB₂ liegen als Kristallite in der Sinterkeramik vor, TiC als Kitt dazwischen. Die Kristallitgröße liegt zwischen 5-10 μm .

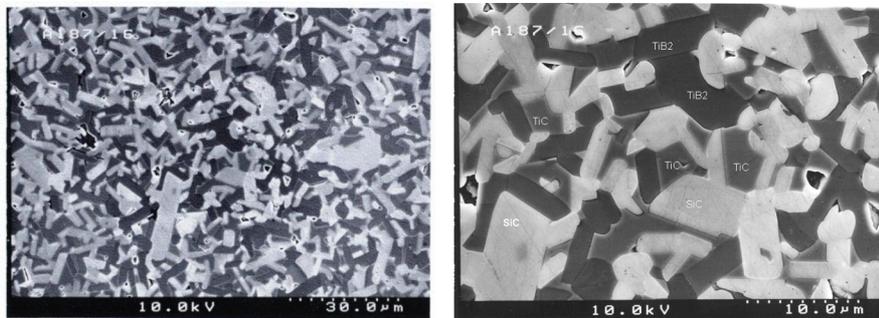


Abbildung 4.63: unbehandelte polierte Kompositoberfläche aus SiC, TiC und TiB₂.

Carbide sind in der Regel sehr hart, oxidationsbeständig und zeigen gute Reibungseigenschaften [WEI97]. Die bereits erwähnte besondere Eigenschaftskombination von SiC kann durch Zugabe von TiC noch verbessert werden. Durch Boride als Additiv, besonders die des Titan und Zirkonium, kann die Bruchfestigkeit noch erhöht werden.

Außer einer relativen Dichte, die mit 98,4% sehr hoch ist, können keine weiteren Eigenschaften der Kompositverbindung angegeben werden. Ein Vergleich mit anderen Laserexperimenten kann wegen der „Exklusivität der Probe“ nicht erfolgen; normalerweise werden derartige Proben zu tribologischen Zwecken hergestellt und geprüft. Nach solchen Verschleiß-Experimenten wurde in einem SiC-TiC-System via Transmissionselektronenmikroskopie TiO₂ als Magnéli-Phase neben SiO₂ beobachtet [WÄS99], [WOY98]. Für das SiC-TiC-TiB₂-System wird ebenfalls TiO₂ und SiO₂ beobachtet. Laut Literatur und REM soll zudem B₂O₃ als Glasphase existent sein [YAR01].

Laserbearbeitung der Kompositverbindung

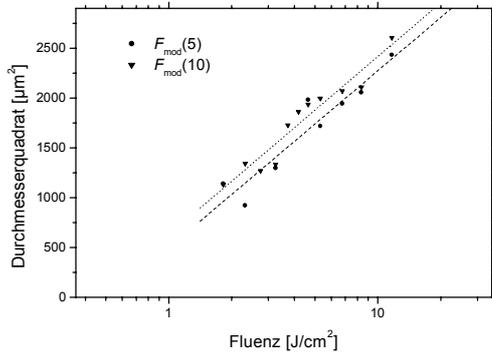


Abbildung 4.64: Abhängigkeit der quadrierten Durchmesser von der Peakfluenz an der Kompositverbindung mit ns-Pulsen. $\tau = 10$ ns; $\lambda = 266$ nm; F variiert; $N = 5, 10$. Bestimmung der Modifikationsschwelle F_{mod} .

Abtragsschwellen von $F_{\text{th}}(10) = 4,31 \text{ J/cm}^2$ und $F_{\text{th}}(100) = 1,38 \text{ J/cm}^2$. Ein Literaturvergleich mit Laserergebnissen an der Kompositkeramik ist – wie angemerkt – nicht möglich, wohl aber mit den Einzelbestandteilen. So fanden Zergioti et al. mittels zeitaufgelöster Massenspektroskopie, daß mit Excimerlasern TiC und TiB₂ ionisiert werden. Eine Detektion von Ti⁺-Ionen erfolgte ab $F_{\text{th}}(\text{Ti}^+) = 0,5 \text{ J/cm}^2$, von C⁺- ab $F_{\text{th}}(\text{C}^+) = 0,8 \text{ J/cm}^2$ und von B₂⁺- ab $F_{\text{th}}(\text{B}_2^+) = 0,6\text{-}1,9 \text{ J/cm}^2$ [ZER98]. Die Dissoziationsenergie von TiC bestimmten die Autoren zu 5,5 eV und die Plasmageschwindigkeit zwischen $F = 0,5\text{-}4 \text{ J/cm}^2$ zu $v = 1,4 \times 10^6\text{-}4 \times 10^6 \text{ cm/s}$.

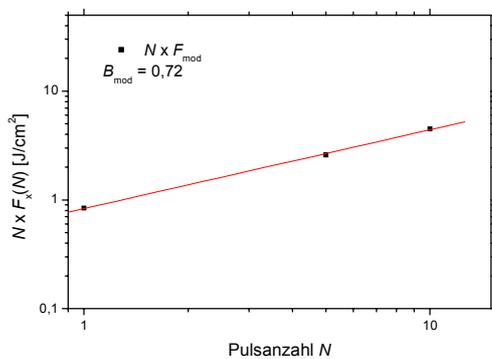


Abbildung 4.65: Bestimmung des Akkumulationsparameters B an der Kompositverbindung mit ns-Pulsen. $\tau = 10$ ns; $\lambda = 266$ nm; F variiert. Bestimmung für die Bildung einer Modifikation.

Modifikationsschwelle durch doppeltlogarithmische Auftragung von $N \times F_x(N)$ über der Pulsanzahl N aus der Steigung des linearen Fit der entsprechende Akkumulationsparameter zu $B_{\text{mod}} = 0,72$ bestimmen (Abbildung 4.65). Da der Wert recht deutlich verschieden von 1 ist, hängt auch hier die Schwelle von der Pulsanzahl ab.

Zunächst werden wiederum die Laserbearbeitungen an der Kompositverbindung phänomenologisch betrachtet und anschließend analysiert. Die halblogarithmische Auftragung der Durchmesserquadrate über der Fluenz des Nanosekundenlasers liefert die Schwellen. In Abbildung 4.64 ist die Bestimmung für die Modifikation mit $N = 5$ und 10 Pulsen dargestellt. Die Modifikationsschwellen liegen bei $F_{\text{mod}}(10) = 0,45 \text{ J/cm}^2$ und $F_{\text{mod}}(5) = 0,52 \text{ J/cm}^2$. Für $N = 1$ läßt sich analog eine Schwelle für $F_{\text{mod}}(1) = 0,84 \text{ J/cm}^2$ bestimmen. Bei der Einzelpulsbearbeitung kann erneut keine Abtragsschwelle festgelegt werden, und auch bei der Applikation von $N = 5$ Pulsen gelingt das nicht. Für die höheren Pulszahlen $N = 10$ und 100 ergeben sich

Insgesamt liegen die Meßpunkte zur Schwellenbestimmung an der Kompositverbindung nur annähernd auf dem linearen Fit. Vermutlich kommen die Schwankungen im Bearbeitungsdurchmesser durch die extreme Heterogenität der unbehandelten Oberfläche zustande. Es ist davon auszugehen, daß die reinen Einzelkomponenten deutlich unterschiedliche Modifikations- und Abtragsschwellen aufweisen, was auch in einem Gefüge noch bei Kombination zur Geltung kommt. Wenn also an einzelnen Stellen eine Anhäufung einer Komponente vorliegt, so wird hier deren Abtragsverhalten dominieren. Herrscht an einer anderen Stelle Überschuß einer weiteren Komponente, so gilt Entsprechendes.

Dennoch läßt sich mithilfe der Werte für die

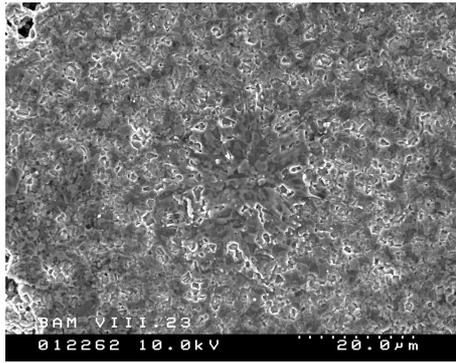


Abbildung 4.66: Laserbearbeitung der Kompositverbindung mit ns-Pulsen. $\tau = 10$ ns; $\lambda = 266$ nm; $F = 4,6$ J/cm²; $N = 1$.

In Abbildung 4.66 ist exemplarisch ein Einzelpulsexperiment dargestellt. Die applizierte Fluenz übersteigt die Modifikationsschwelle mit $F = 4,6$ J/cm² zu $F_{\text{mod}}(1) = 0,84$ J/cm² deutlich. Dennoch ist eine Trennung von Modifikation und Schmelze nicht ohne weiteres möglich, auch aufgrund der unregelmäßigen Erscheinung bereits der unbehandelten Oberfläche. Der modifizierte Durchmesser beträgt etwa 25 µm und es ist im Lichtmikroskop keine Vertiefung zu beobachten.

Die Entwicklung der Laser-erzeugten Kavitäten mit steigender Fluenz und Pulsanzahl wird anhand von REM-Aufnahmen in Abbildung 4.67 demonstriert; alle sind mit 1500-facher Vergrößerung aufgenommen.

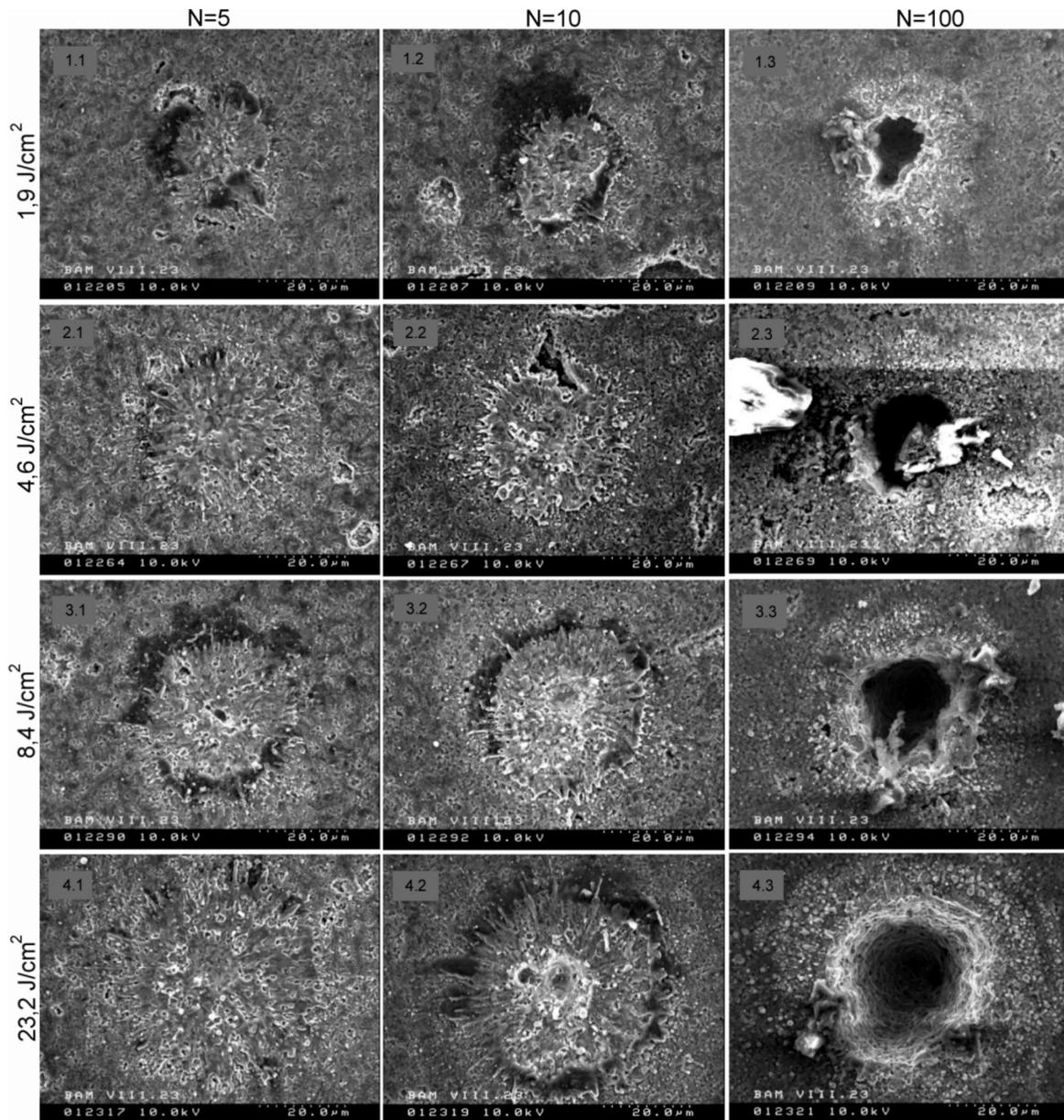


Abbildung 4.67: Laserbearbeitung der Kompositverbindung mit ns-Pulsen. $\tau = 10$ ns; $\lambda = 266$ nm; F variierend; $N = 5, 10, 100$.

Für $N = 5$ Pulse erfolgt bei jeder gezeigten Fluenz Aufschmelzen der Kompositoberfläche, was sich durch die Bildung sternförmiger Schmelzzonen und durch Spitzer zeigt. Die Schwellfluenz für die Modifikation wird in allen Fällen überschritten, und die Durchmesser nehmen mit steigender Fluenz von 33 auf 53 μm zu. Teilweise bilden sich schwarze Zonen ähnlich einer Debriszone um die Schmelze (besonders in Bild 1.1 und 3.1). Bei Applikation fünf weiterer ns-Pulse resultiert ein massiverer Wechselwirkungseffekt. Bei einer Fluenz von $F = 1,9 \text{ J/cm}^2$ zeigt sich noch das bekannte Bild mit Schmelze und schwarzem Debris (Bild 1.2). Ab einer Fluenz von $F = 4,6 \text{ J/cm}^2$ wird die Abtragsschwelle überschritten und im zentralen Bereich erfolgt Ablation (Bild 2.2). Zehn Laserpulse mit zunehmender Fluenz führen im weiteren zu einer Vertiefung der Kavität von anfänglich 4 über 6 zu 10 μm (Bild 2.2 bis 4.2). Bei $N = 100$ Laserpulsen liegt $F = 1,9 \text{ J/cm}^2$ bereits über der Abtragsschwelle und man erkennt Lochbildung (Bild 1.3). Wegen des räumlich inhomogenen Strahlprofils des Nanosekundenlasers handelt es sich in diesem Fall nicht um ein rundes Loch; besonders die elipsoide Verformung des Randbereiches ist erkennbar. Bei Erhöhung der Fluenz wird die Rundform ausgeprägter. Der Durchmesser nimmt mit wachsender Fluenz von 41 über 49 zu 73 μm zu und die Tiefen von etwa 28 zu 60 μm . Auf der Kompositverbindung kommt es zu Aufladungserscheinungen – besonders in Bild 2.3 –, was als chemisch verändertes Material interpretiert werden kann, zumal sie unbehandelt gut leitend ist.

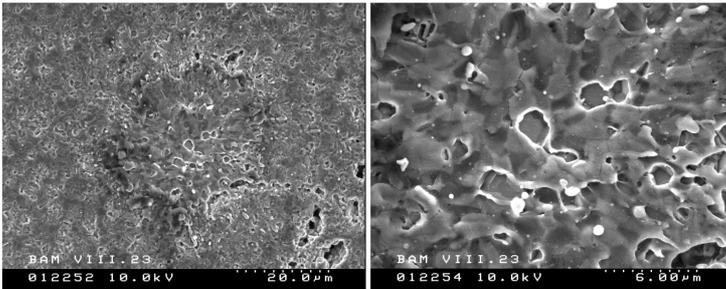


Abbildung 4.68: Laserbearbeitung der Kompositverbindung mit ns-Pulsen. $\tau = 10 \text{ ns}$; $\lambda = 266 \text{ nm}$; $F = 4,2 \text{ J/cm}^2$; $N = 5$.

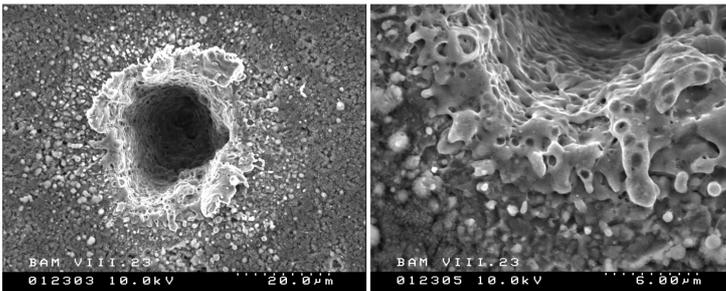


Abbildung 4.69: Laserbearbeitung der Kompositverbindung mit ns-Pulsen. $\tau = 10 \text{ ns}$; $\lambda = 266 \text{ nm}$; $F = 9,3 \text{ J/cm}^2$; $N = 100$.

Der dunkle Rand um einige der Laserkavitäten stellt vermutlich oxidiertes TiC dar, welches zu unstöchiometrischem TiO_2 reagiert ist. Man kennt die Reduktionsreaktion von Rutil, das bei Temperaturen von $\geq 900^\circ\text{C}$ mittels Wasserstoff oder Titan diverse Titanoxide bildet. Wenn TiC oxidiert, entsteht bevorzugt eine Magnéli-Phase der Form $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ (vgl. Kapitel 4.3). Bei Laserexperimenten an TiN wurde eine Schwärzung mit der Bildung eines Oxidrings korreliert [BON01]. Daß diese Schwärzungen hier nur in einigen Fällen auftreten, ist möglicherweise dem heterogenen Material geschuldet.

Die Laserkavitäten sollen näher betrachtet werden. Bei fünf applizierten Laserpulsen einer mittleren Fluenz $F = 4,2 \text{ J/cm}^2$ schmilzt das Material im Zentrum des Laserspots auf (Abbildung 4.68). An dieser Laserkavität werden im Verlauf der Arbeit μ -Ramanmessungen vorgenommen (vgl. Raman-Beschreibung unten). Bei stärkerer Vergrößerung wird eine Art Zunderschicht sichtbar, die kurz vor dem Abplatzen zu stehen scheint. Teilweise bilden sich auch Risse aus. Erzeugt man eine Laserkavität mit $N = 100$ Laserpulsen und einer gut doppelt so hohen Fluenz, so zeigt sich ein anderes Erscheinungsbild. Es bildet sich keine „Platte“ mehr wie zuvor, sondern es entsteht ein tiefes Loch mit viel Debris (Abbildung 4.69). Mit stärkerer Vergrößerung lassen sich Blasen im seitlichen Auswurf erkennen. Das Material scheint förmlich „gekocht“ zu haben, wobei die Löcher entstanden sind. Auch Sciti et al. beobachten eine

poröse Schicht an den Lochwandungen, welche sie mit der Emission von gasförmigen Spezies bei der Zersetzung von SiC interpretieren [SCI01].

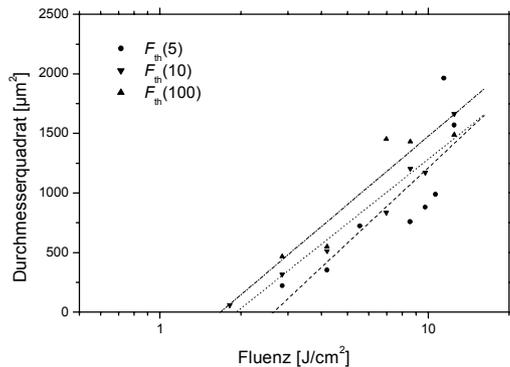


Abbildung 4.70: Abhängigkeit der quadrierten Durchmesser von der Peakfluenz an der Kompositverbindung mit fs-Pulsen. $\tau = 130$ fs; $\lambda = 800$ nm; F variiert; $N = 5, 10, 100$. Bestimmung der Abtragsschwelle F_{th} .

Bei der Materialbearbeitung mit dem Femtosekundenlaser werden ebenfalls zunächst die Schwellen bestimmt. Durch halblogarithmische Auftragung der Durchmesserquadrate über der Fluenz ermittelt man folgende Modifikationsschwellen $F_{mod}(1) = 0,53$ J/cm², $F_{mod}(5) = 0,37$ J/cm² und $F_{mod}(10) = 0,24$ J/cm². In Abbildung 4.70 ist die Bestimmung für die Abtragsschwelle mit Femtosekundenpulsen dargestellt. Bei der Einzelpulsbearbeitung kann die Schwelle auch in diesem Fall nicht bestimmt werden. Aber für die Mehrpulsanwendungen liegen die Schwellen bei $F_{th}(5) = 2,65$ J/cm², $F_{th}(10) = 1,92$ J/cm² und $F_{th}(100) = 1,68$ J/cm². Auch mit den Femtosekundenpulsen stimmen die Meß-

punkte der Durchmesserquadrate nur mäßig mit dem linearen Fit überein. Die bereits bei der Nanosekunden-Bearbeitung formulierte Vermutung, daß es sich um einen materialbedingten Effekt handelt, bestätigt sich. Denn der Femtosekundenlaser liefert in der Regel einen sehr homogenen, gut reproduzierbaren Laserstrahl und damit auch entsprechenden Abtrag.

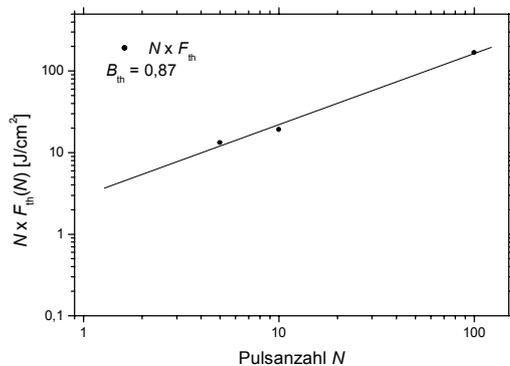


Abbildung 4.71: Bestimmung des Akkumulationsparameters B an der Kompositverbindung mit fs-Pulsen. $\tau = 130$ fs; $\lambda = 800$ nm; F variiert. Für die Bildung eines Lochs.

Trägt man die Werte für die Abtragsschwelle doppeltlogarithmisch mit $N \times F_x(N)$ über der Pulsanzahl N auf, so kann aus der Steigung des linearen Fit der Akkumulationsparameter mit $B_{th} = 0,87$ bestimmt werden (Abbildung 4.71). Die Abtragsschwelle hängt deutlich von der Pulsanzahl ab, da der Wert recht verschieden von 1 ist.

Für $N = 1$ kann bis zu einer Fluenz von $F \leq 9$ J/cm² kein Abtrag, sondern nur Modifikation beobachtet werden. Zwei Einzelpulsexperimente sind in Abbildung 4.72 dargestellt (zu beachten sind die unterschiedlichen Vergrößerungen). Bei einer Fluenz von $F = 0,9$ J/cm², die etwa

der doppelten Modifikationsschwelle von $F_{mod}(1) = 0,53$ J/cm² entspricht, wird die Materialoberfläche in einem Durchmesser von ~ 39 μ m modifiziert, mit $F = 8,6$ J/cm² in einem Durchmesser von ~ 70 μ m. Die Veränderung besteht nicht aus einer Schmelzzone, vielmehr handelt es sich um eine Aufhellung des Materials.

Bei der Mehrpulsbearbeitung mit dem Femtosekundenlaser treten an der Kompositverbindung periodische Strukturen senkrecht zum elektrischen Feldvektor des eingestrahnten Laserlichtes auf.

Zunächst soll aber auf die Geometrie der Kavitäten eingegangen werden. Mit $N = 5$ applizierten Laserpulsen oberhalb der Modifikationsschwelle wird eine Veränderung im Durch-

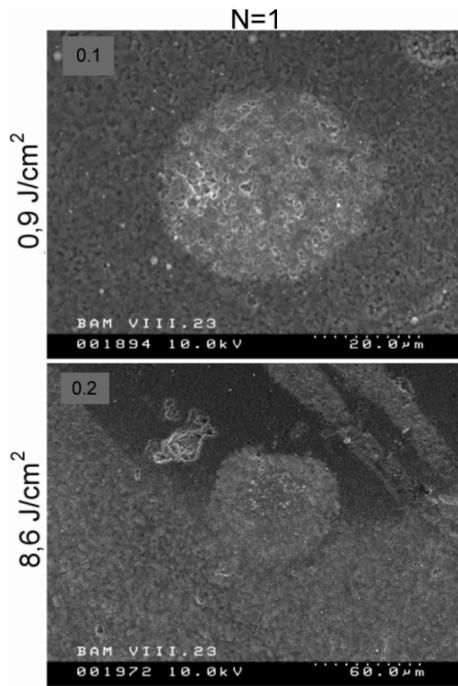


Abbildung 4.72: Laserbearbeitung der Kompositverbindung mit fs-Pulsen. $\tau = 130$ fs; $\lambda = 800$ nm; F variierend; $N = 1$.

messer von $\sim 35 \mu\text{m}$ beobachtet (Abbildung 4.73 Bild 1.1). Der Bereich ist komplett mit Ripples überzogen, weist aber - wie erwartet - keinen Abtrag auf. Mit einer Fluenz oberhalb der Abtragungsschwelle zeigt sich im zentralen Bereich eine Aufschmelzung im Durchmesser von $\sim 33 \mu\text{m}$ (Bild 2.1). In dieser Zone sind die einzelnen Ripples miteinander verschmolzen und nur außerhalb der Zone bleiben sie erhalten (an dieser Laserkavität werden weiter unten μ -Ramanmessungen beschrieben).

In geringerer Vergrößerung aufgenommen sind die weiteren Laserkavitäten. So zeigt sich für $N = 10$ fs-Pulse ein Hof im Durchmesser $\sim 150 \mu\text{m}$ und ein modifizierter Bereich mit etwa $34 \mu\text{m}$ Durchmesser, der periodisch strukturiert ist (Bild 1.2). Dagegen steigt bei größerer Fluenz der Modifikationsdurchmesser auf $55 \mu\text{m}$ an, im Zentrum zeigt sich aber ein etwa $38 \mu\text{m}$ messender Abtrag (Bild 2.2). Mit $N = 100$ verwendeten Laserpulsen erzeugt man bei einer Fluenz $F = 0,9 \text{ J/cm}^2$ einen etwa

$160 \mu\text{m}$ umspannenden dunklen Hof. Zentral bildet sich ein mit periodischen Strukturen modifizierter Bereich von $38 \mu\text{m}$ Durchmesser (Bild 1.3). Erhöht man die Fluenz, so bildet sich ein Loch mit einem Durchmesser von $38 \mu\text{m}$. In und um das Loch ist die Oberfläche periodisch strukturiert (Bild 2.3).

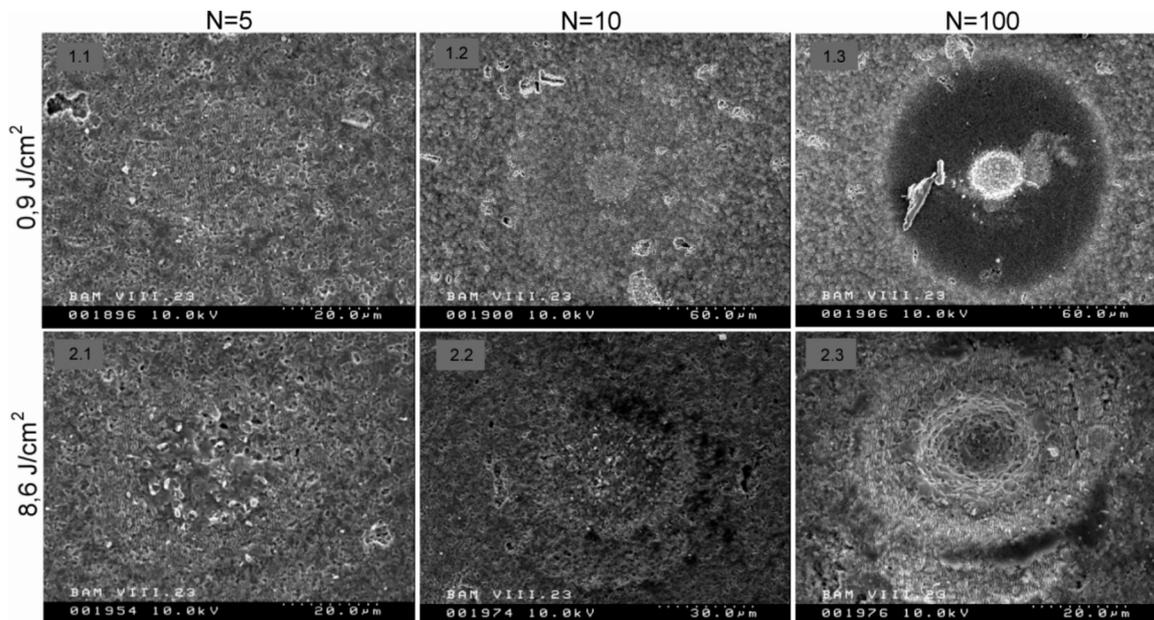


Abbildung 4.73: Laserbearbeitung der Kompositverbindung mit fs-Pulsen. $\tau = 130$ fs; $\lambda = 800$ nm; F variierend; $N = 5, 10, 100$ (unterschiedliche Vergrößerungen beachten!).

Ein Vergleich der Laserbearbeitung mit Nano- und Femtosekundenpulsen an der Kompositverbindung zeigt weniger deutlich die bei den anderen Proben beobachteten Unterschiede.

Eine Beurteilung der Bearbeitungsqualität und -präzision fällt an diesem gegenüber den Dimensionen des Laserspots inhomogenen Material allerdings schwer. So ist bereits die unbehandelte Oberfläche derart unregelmäßig, daß etwaige Veränderungen nur wenig ins Gewicht fallen. Dennoch sind mit dem Nanosekundenlaser, Schmelzzonen und aufgeworfene Materie auszumachen, während mit dem Femtosekundenlaser Rippelbildung vorherrscht.

Periodische Strukturen in der Kompositverbindung

Mit den periodischen Strukturen beschäftigt sich der folgende Abschnitt.

Bild 1.2 aus Abbildung 4.73 ist in 500-facher Vergrößerung aufgenommen. Verstärkt man die Vergrößerung zu 1500- bzw. 5000-fach werden die Ripplesstrukturen im Zentrum deutlicher sichtbar (Abbildung 4.74). Die Laserkavität ist mit einer Fluenz $F = 0,9 \text{ J/cm}^2$ und $N = 10$ fs-Pulsen generiert worden.

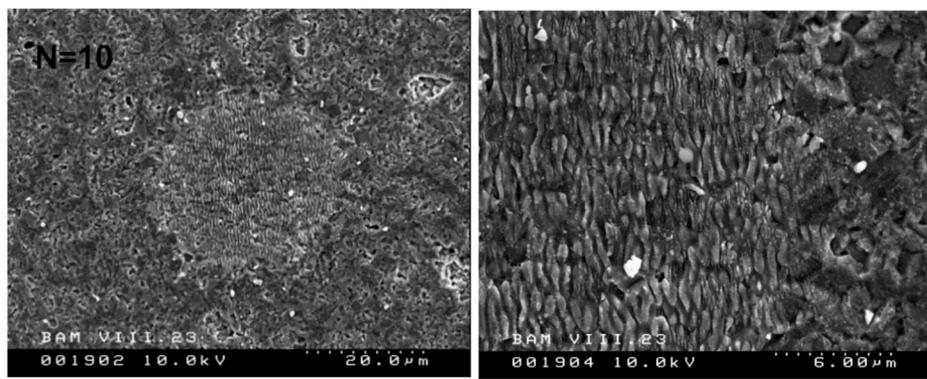


Abbildung 4.74: Laserbearbeitung der Kompositverbindung mit fs-Pulsen. $\tau = 130 \text{ fs}$; $\lambda = 800 \text{ nm}$; $F = 0,9 \text{ J/cm}^2$; $N = 10$. Bildung von periodischen Strukturen.

Deutlich sichtbar sind zwei unterschiedliche Ripplesperioden: zum einen recht große alles bedeckende, zum anderen kleinere, dazwischen liegende Ripples.

Erhöht man die Vergrößerung auf 20.000- bzw. 30.000-fach, so erkennt man die kleineren Ripples wie Nester innerhalb der großen (Abbildung 4.75). Daneben kann man auch plättchenförmige Strukturen beobachten. Das Vermessen führt zu einer Periode $\Lambda = \sim 200 \text{ nm}$ der kleinen Ripples und $\Lambda = \sim 500 \text{ nm}$ der großen; die Plättchen besitzen die Abmessungen von $d = \sim 600\text{-}650 \text{ nm}$.

Mit der energiedispersiven Röntgenbeugung (EDX) soll die jeweilige chemische Zusammensetzung erkundet werden. Denn die Chemie der Strukturen wird als mögliche Ursache der unterschiedlichen Größe und Form der Ripples angesehen. An den Ripplesnestern wird ein Flächenscan in der Größe des horizontalen Kastens in Abbildung 4.75 durchgeführt. Es zeigen sich hauptsächlich eine starke Linie der Si-K Schale sowie schwach die C-K-Linie. Bei den Nestern handelt es sich also um Siliziumcarbid mit einer Ripplesperiode von $\Lambda = \sim 200 \text{ nm}$. Die größere Ripplesperiode wird mit einem Flächenscan aus dem vertikalen Kasten analysiert und man registriert eine starke Ti-K $_{\alpha}$ -Linie und schwächere Ti-K $_{\beta}$ - sowie Ti-L-Linie neben der C-K-Linie. Die relativ großflächigen periodischen Strukturen stellen also Titanborid mit einer Ripplesperiode von $\Lambda = \sim 500 \text{ nm}$ dar. Ein Punktscan an einem Plättchen führt zu einer starken Ti-K $_{\alpha}$ -Linie und schwächeren Ti-K $_{\beta}$ - sowie Ti-L-Linien. Es zeigt sich aber auch deutlich die B-K-Linie. Ebenfalls sichtbar sind die Si-K- und die C-K-Linie, jedoch mit geringerer Intensität. Man kann also davon ausgehen, daß die Plättchen aus Titanborid oder -diborid mit einer Abmessung von $d = \sim 600\text{-}650 \text{ nm}$ bestehen, welche mit einer dünnen rekondensierten SiC-Schicht überzogen sind.

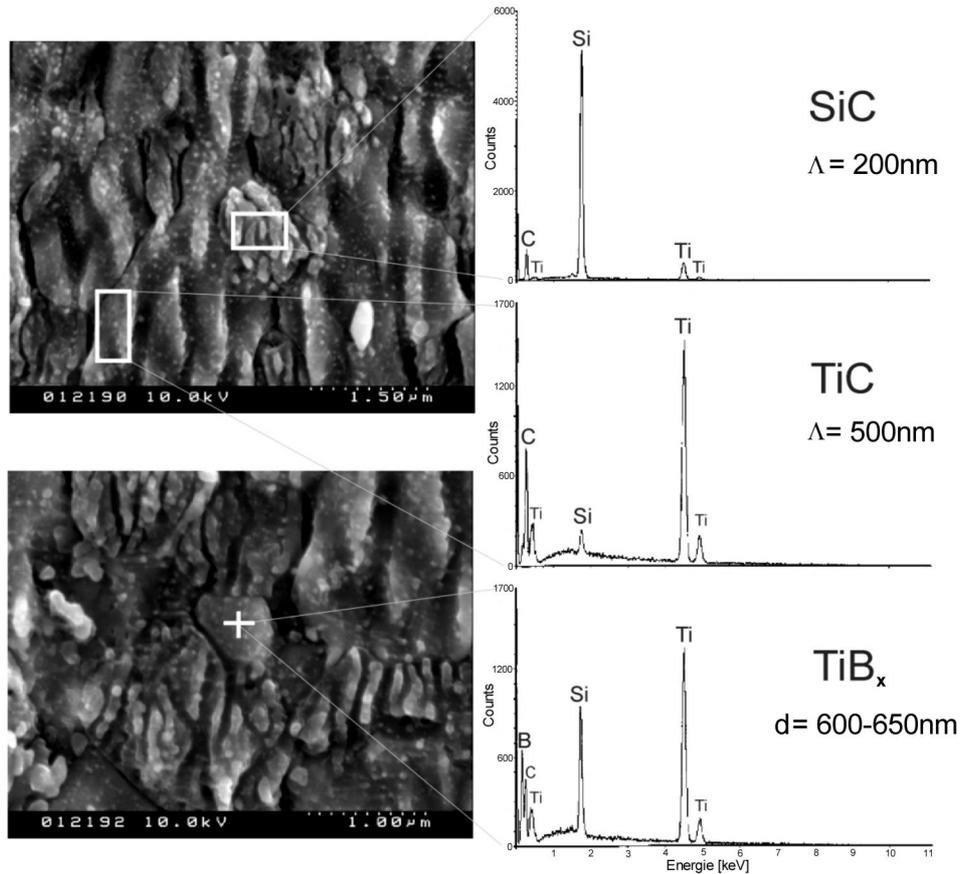


Abbildung 4.75: EDX-Analyse einer Laser-bearbeiteten Kompositverbindung mit fs-Pulsen. $\tau = 130 \text{ fs}$; $\lambda = 800 \text{ nm}$; $F = 0,9 \text{ J/cm}^2$; $N = 10$. Zur Unterscheidung der chemischen Natur der periodischen Strukturen.

Eine klare Abgrenzung der einzelnen Bestandteile wird wahrscheinlich nicht immer möglich sein, da sie im Komposit dicht an dicht vorliegen bzw. durch die Laserbearbeitung verändert werden können. Aber in diesem Fluenz- und Pulsanzahlbereich ist eine Unterscheidung der Phasen recht gut möglich und sie entspricht auch den Beobachtungen der unbehandelten Oberfläche. Im Gefüge (Abbildung 4.63) liegen SiC und TiB_2 als Kristallite in der Sinterkeramik vor, während sich TiC als Kit dazwischen befindet. Auch nach der Laserbearbeitung handelt es sich bei den Ripples mit der großen Periode – also TiC – um den großflächigsten Bestandteil, wohingegen die beiden anderen – SiC und TiB_2 – auf kleinere Bereiche lokalisiert sind.

Stellt man einen Vergleich der Kompositverbindung mit der reinen SiC-Keramik an, so stimmen die in beiden Fällen für SiC gefundenen Ripplensperiode von $\Lambda = \sim 200 \text{ nm}$ für den Randbereich überein (vgl. Kapitel 4.2.2). An der einkomponentigen Sinterkeramik wird für das Zentrum eine weitere Periode von $\Lambda = \sim 700 \text{ nm}$ gefunden. Eine Periode dieser Größenordnung ist auch bei den Kavitäten der Kompositverbindung im Zentrum zu beobachten; EDX-Analysen an diesen Stellen mit einer Periodizität von $\Lambda = \sim 700 \text{ nm}$ ergeben, daß es sich bei dem Material eher um TiC oder TiB_2 handelt, denn um SiC.

Präferentieller Abtrag einzelner Komponenten des Verbundes kann nicht ausgeschlossen werden. Siliziumcarbid besitzt mit etwa 2300°C den niedrigsten Schmelzpunkt, der von Titanborid liegt bei 2900°C und der von Titancarbid sogar bei 3140°C . Ein bevorzugter Abtrag des SiC scheint also plausibel.

Die Entstehung der Ripples aber auch die unterschiedliche Periodizität wird nachfolgend diskutiert.

Damit sich wellenartige Strukturen ausbilden können, muß das Material eine bestimmte Viskosität besitzen: Es muß „fließen“ können. Mit anderen Worten, es bildet sich aufgrund der Wechselwirkung zwischen Licht und Materie ein viskoser Zustand aus, und es kann zu wellenartigen Bewegungen kommen. Die dann als Ripples beobachtbare „Resonanz“ muß wenigstens kurz vor dem Erstarren auftreten, könnte aber auch längere Zeit anhalten.

Auf die unterschiedlichen Ripplesperioden ist bereits in Kapitel 4.2.2 bezüglich des reinen SiC eingegangen worden. Es erfolgt eine Unterscheidung in eine Material-abhängige und eine Laser-abhängige Komponente der Ripplesbildung.

Am Rande der Laser-bearbeiteten Zone bzw. bei niedrigen Fluenzen findet man periodische Strukturen mit einer Periode, die kleiner als die Laserwellenlänge ist. Sie stellen die Material-abhängigen Ripples dar. Eine spezielle Eigenschaft des Materials muß mit der Laserwellenlänge wechselwirken, eventuell handelt es sich um die Brechzahl n , also die Veränderung der Lichtgeschwindigkeit in diesem Medium gegenüber der im Vakuum [LEN99a].

Die Laser-Abhängigkeit zeigt sich recht deutlich in der Periode $\Lambda = 700$ nm. Sie befindet sich beim Siliziumcarbid sowie bei der Kompositverbindung im Zentrum der Laserkavität und damit im stark Laser-beeinflußten Bereich. Ist eine bestimmte Fluenz überschritten, so werden die Material-abhängigen Einflüsse verwischt und eine Periode ähnlich der Laserwellenlänge dominiert. Ripples mit einer Periode um $\Lambda = 700$ nm bei senkrechter Orientierung zum Polarisationsvektor der einfallenden Laserstrahlung werden mit demselben Lasersystem auch an Silizium und Indiumphosphid beobachtet [BON01]. Die Entstehung solcher Oberflächmuster nahe der applizierten Laserwellenlänge von $\lambda = 800$ nm wird dort als Interferenz zwischen einfallender und noch während des Pulses gestreuter Laserstrahlung interpretiert [GUO82]. Zu beachten ist, daß auch bei diesen Experimenten keine periodischen Strukturen nach dem ersten Puls auftreten, aber mittels Fourier-Transformation schon nach dem zweiten Laserpuls sichtbar gemacht werden können. Der erste Laserpuls rauht also die Oberfläche auf, und der Prozeß wird mit dem zweiten Puls verstärkt. Durch konstruktive Interferenz kommt es zu moduliertem Aufschmelzen bzw. Ablation.

Mikro-Raman-Messungen an der Kompositverbindung

Die μ -Ramanspektroskopie der Keramikproben erfolgt immer unter den gleichen Bedingungen (vgl. Kapitel 3.5.2). An einer durch Nanosekunden- bzw. Femtosekunden-Bearbeitung erzeugten Laserkavität sollen jeweils die Veränderungen mittels μ -Ramanspektroskopie dokumentiert werden. Zur Bestimmung der Ausgangszusammensetzung wird hier ebenfalls zunächst die unbehandelte Oberfläche analysiert.

Die unbehandelte Oberfläche der SiC-TiC-TiB₂-Kompositkeramik zeigt unter dem Mikroskop bei 50-facher Vergrößerung eine heterogene Oberfläche (Abbildung 4.76). Auch die Ramanspektren sind bei einem lateralen Auflösungsvermögen von 2 μ m (Mikro-Modus, 50x-Objektiv) erwartungsgemäß unterschiedlich. Die Ramanmessungen der Abbildung 4.77 stammen aus einem unversehrten Oberflächenbereich nahe der später gezeigten Laser-bearbeiteten Position mit fs-Pulsen. Um die durch ns- bzw. fs-Laserpulse verursachten Veränderungen auf der Probenoberfläche beurteilen zu können, wird im Abstand von 5 μ m eine Distanz abgerastert, die etwa dem Durchmesser des Bereichs entspricht, den die Laserpulse zumindest optisch sichtbar auf der Probe verändert haben. Von den durchgeführten zehn Messungen werden vier exemplarisch ausgewählt.

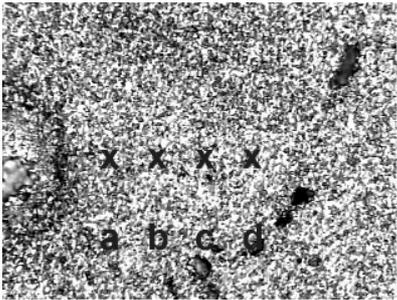


Abbildung 4.76: Lichtmikroskopische Aufnahme der unbehandelten Oberfläche der Kompositverbindung neben einer Laser-bearbeiteten Stelle. Bildbreite entspricht 130 μm .

Im Spektrum der Abbildungen 4.77a und besonders d dominiert Siliziumcarbid. Es zeigen sich deutlich die bereits bekannten mehr oder weniger intensiven scharfen Banden um 200, 745-798 sowie 965 cm^{-1} , und schwächere breite Banden bei 1510 und 1700 cm^{-1} . Man kann alle den polykristallinen SiC-Modifikationen zuordnen [GÖH90]. Hierfür sprechen auch die bis zu fünf verschiedenen Banden im Wellenzahlenbereich $745\text{--}798\text{ cm}^{-1}$, welche zu verschiedenen Symmetrierassen gehören und deren relative Intensitäten von der Orientierung der SiC-Kristallite zur Polarisationsrichtung des anregenden Laserstrahls abhängen [FEL68]. Im Bereich von $964\text{--}970\text{ cm}^{-1}$ können deshalb auch drei verschiedene Banden auftreten. Die breiten schwachen Banden um 1520 und 1700 cm^{-1} werden wie im Fall der reinen Siliziumcarbid-Sinterkeramik als Zwei-Phononen-Bande der kubischen Modifikation ($\beta\text{-SiC}$) interpretiert [KRA81]. Demgegenüber schreibt man zwei breite, schwache Banden im Wellenzahlenbereich $1300\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ amorphem SiC zu [INO83], [MEL00]. Für Titancarbid und Titandiborid sind die Grundschnwingungen aus Symmetriegründen nicht Raman-aktiv. Ihre Spektren zeigen nur die wenig charakteristischen Banden der Kombinationsschnwingungen, die für Titancarbid bei 425 sowie 850 und für Titandiborid bei etwa 560 , 615 , sowie 1080 bzw. 1130 cm^{-1} liegen [BEG89], [THI93]. Sie treten mit im Vergleich zu Siliziumcarbid wesentlich geringeren Ramanintensitäten nur schwach in Erscheinung (Abbildung 4.77b). Die stärkste Bande des Titancarbids bei etwa 850 cm^{-1} dürfte als breiter Fuß in der starken Bande des SiC bei $745\text{--}798\text{ cm}^{-1}$ verborgen und damit in allen Spektren der Abbildung 4.77 vorhanden sein. Die stärkste Bande des TiB_2 bei etwa 1100 cm^{-1} ist andeutungsweise ebenfalls in all diesen Spektren zu erkennen. Ramanbanden bei 1360 und 1585 cm^{-1} zeigen einen Defekt- bzw. D-Peak oder einen Graphit- bzw. G-Peak an (Abbildung 4.77c). Des weiteren läßt sich noch eine separate Bande bei 1620 cm^{-1} nachweisen, die für mikrokristallinen pyrolytischen Graphit mit L_a -Werten $\sim 25\text{ \AA}$ bekannt ist [NEM79]. In fast allen Spektren tritt außerdem eine schmale schwache Linie bei etwa 1554 cm^{-1} auf, die dem Sauerstoff der Luft zuzuschreiben ist.

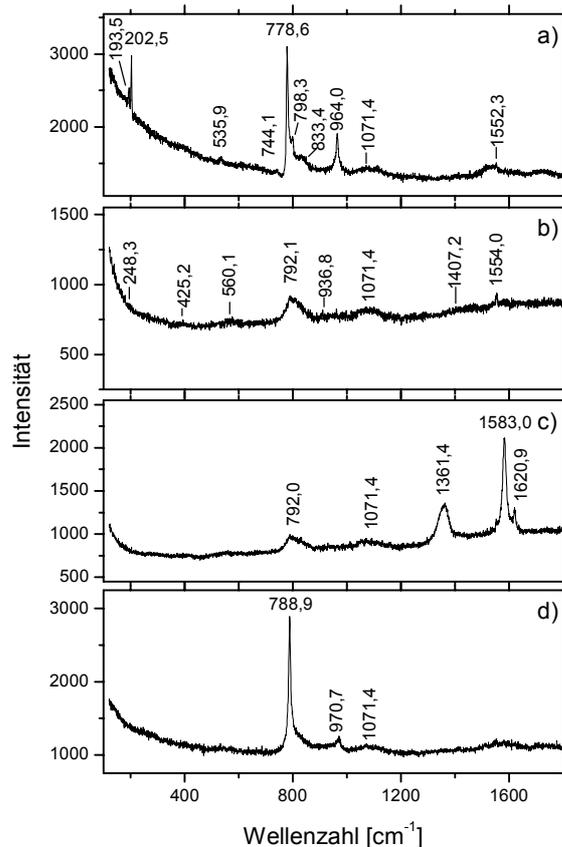


Abbildung 4.77: μ -Ramanspektren der unbehandelten Oberfläche der Kompositverbindung. Zur Bestimmung der Ausgangszusammensetzung.

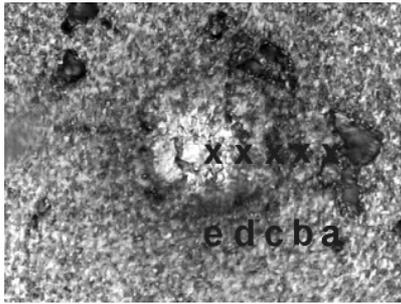


Abbildung 4.78: Lichtmikroskopische Aufnahme der Laserbearbeitung an der Kompositverbindung mit ns-Pulsen. $\tau = 10$ ns; $\lambda = 266$ nm; $F = 4,2$ J/cm²; $N = 5$. Zur μ -Raman-Analyse. Bildbreite entspricht 130 μ m.

Von der ns-Laser behandelten Kompositkeramik-Probe wird eine Serie von Ramanspektren um eine ausgewählte Position herum aufgenommen (Abbildung 4.78, entspricht der um 180° gedrehten Kavität aus Abbildung 4.68). In 4 μ m-Schritten werden vom Rand des Zentrums bis zur Mitte zehn Spektren aufgezeichnet und davon fünf ausgewählt (Abbildung 4.79).

Am Rand der Laserkavität (Abbildung 4.79a) zeigt sich im Spektrum ein recht gutes Signal-Rausch-Verhältnis; es dominieren die scharfen Banden des Siliziumcarbids um 750-799 cm⁻¹. Schwach sind die Banden des Titandiborids um 600 und 1100 cm⁻¹ zu erkennen. Die schwache schmale Linie um 1553 cm⁻¹ rührt vom Sauerstoff her. 8 μ m weiter Richtung Mitte sieht das resultierende Spektrum deutlich anders aus (Abbildung 4.79b). Das Signal-Rausch-Verhältnis ist schlechter und die Dominanz des SiC ist verschwunden. Aus dem Rauschen tauchen neue, breite Banden um 1050 und 1410 cm⁻¹ sowie 1550 cm⁻¹ auf. Erstere sind auch im Spektrum der Abbildung 4.79c deutlich zu beobachten und werden als Valenzschwingungen des B-O bzw. B-O⁻ zitiert [CHR97]. Bei der Bande um 1550 cm⁻¹ handelt es sich um die Sauerstoff-Linie (besonders deutlich in Abbildung 4.79d und e). Die sehr breiten Banden bei 1355 und 1585 cm⁻¹ deuten auf ungeordneten, stark gestörten Graphit. Teilweise erscheinen sie als einfache Bande und repräsentieren dann amorphen Kohlenstoff [LES82], [MAT96], [WAN97]. Im Spektrum der Abbildung 4.79d zeigt sich eine breite, schwache Bande bei 480 cm⁻¹, die als amorphes Silizium interpretiert wird [ZHO98], [ZHO97]. Die schmale Bande in Abbildung 4.79e bei 520 cm⁻¹ und die entsprechende Oberschwingung bei etwa 950 cm⁻¹ werden der (TO-) $\Gamma_{25'}$ -Mode des kristallinen Siliziums zugeschrieben [VEP87], [ACK88]. Liegen beide Phasen nebeneinander vor, beobachtet man als Ergebnis der Überlagerung beider Spektren eine breite, asymmetrische Bande im Wellenzahlenbereich 480-520 cm⁻¹ (Abbildung 4.79d). In allen Spektren der Serie deuten sich mit der Doppelbande bei $\sim 1080/1130$ cm⁻¹ TiB₂ und mit weiteren Banden im Bereich 700-1000 cm⁻¹ kristallines und/oder amorphes SiC sowie auch TiC an.

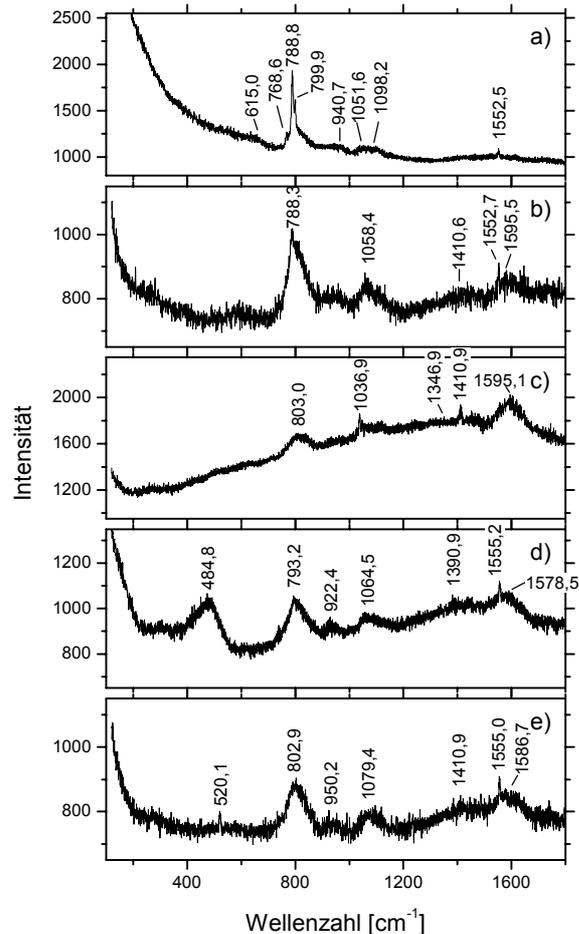


Abb. 4.79: μ -Ramanspektren der Laser-bearbeiteten Kompositverbindung mit ns-Pulsen.

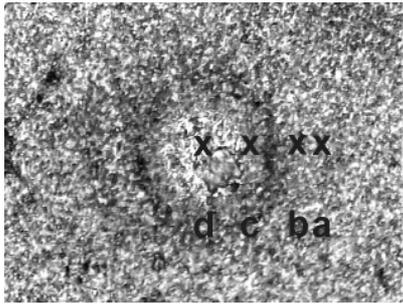


Abbildung 4.80: Lichtmikroskopische Aufnahme der Laserbearbeitung an der Kompositverbindung mit fs-Pulsen. $\tau = 130$ fs; $\lambda = 800$ nm; $F = 8,6$ J/cm²; $N = 5$. Zur μ -Raman-Analyse. Bildbreite entspricht 130 μ m.

Auch die mit dem fs-Laser behandelte Kompositkeramik wird ramanpektroskopisch um eine ausgewählte Position herum untersucht (Abbildung 4.80, entspricht der um 180° gedrehten Kavität aus Abbildung 4.73 Bild 2.1). In 4 μ m-Schritten werden an der ausgewählten Laserkavität vom Rand bis zur Mitte des Zentrums sechs Spektren aufgezeichnet, wovon hier vier gezeigt werden (Abbildung 4.81).

Vom Rand zur Mitte ist kein gravierender Unterschied im Signal-Rausch-Verhältnis zu beobachten. An der Kante ist die Dominanz der scharfen Banden des Siliziumcarbids um 750-799 cm⁻¹ weniger eindeutig, hier sind die Banden des Titandiborids um 600 und 1100 cm⁻¹ besonders markant (Abbildung 4.81a). Die schwache schmale Linie um 1553 cm⁻¹ rührt vom Sauerstoff her, überlagert wird sie von den breiten Banden bei 1355 und 1585 cm⁻¹ des ungeordneten, stark gestörten Graphits. 8 μ m weiter Richtung Mitte ist das Siliziumcarbide deutlicher beobachtbar (Abbildung 4.81b). Es sind aber auch erneut die schmale Bande bei 520 cm⁻¹ und die entsprechende Oberschwingung bei etwa 950 cm⁻¹ der (TO-) Γ_{25} -Mode des kristallinen Siliziums [VEP87], [ACK88] sowie die breite, schwache Bande bei 480 cm⁻¹ des amorphen Silizium sichtbar [ZHO98], [ZHO97]. Banden derselben Wellenzahlen weist auch Abbildung 4.81c auf, jedoch sind die Intensitätsverhältnisse unterschiedlich bzw. die Bandenbreite variiert. Es liegt eindeutig ein großer Anteil von ungeordnetem, stark gestörtem, pyrolytischem Graphit vor und das kristalline Silizium überwiegt das amorphe. Diese Tendenz setzt sich 8 μ m weiter in Richtung Mitte – also bereits im Zentrum der Laserkavität – fort (Abbildung 4.81d).

An dieser Probe wird neben der exemplarisch ausgewählten Laser-bearbeiteten Position auch eine weitere Laserkavität ramanpektroskopisch untersucht, allerdings nur direkt im Zentrum der Kavität. Die Laserparameter werden hierbei nur unwesentlich verändert. Die Fluenz ist erhöht auf $F = 9,8$ J/cm² statt 6,8 J/cm², die Pulsanzahl bleibt konstant.

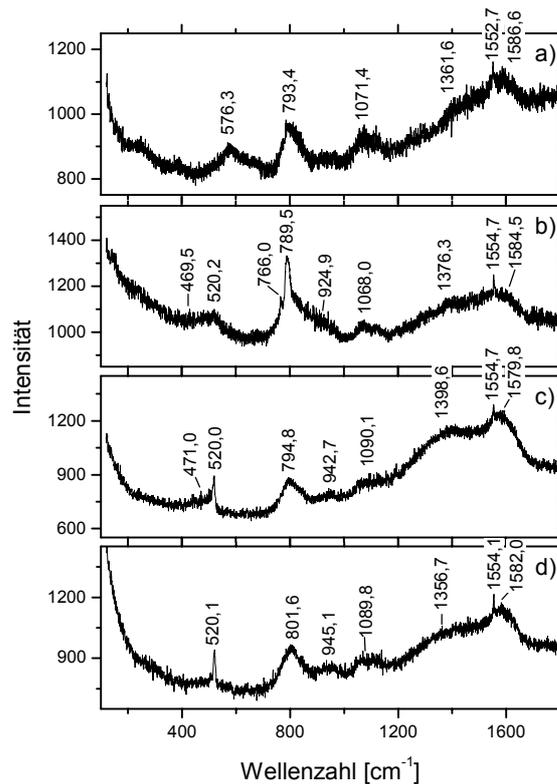


Abbildung 4.81: μ -Ramanpektren der Laser-bearbeiteten Kompositverbindung mit fs-Pulsen.

Das Spektrum in Abbildung 4.82a zeigt ein sehr gutes Signal-Rausch-Verhältnis und dokumentiert intensive Ramanbanden bei 143, 252, 432 und 606 cm^{-1} . Es handelt sich um Rutil (TiO_2), welches durch Puls laserbeschuss unter Luftsauerstoff aus TiC und/oder TiB_2 entstanden ist. Die Differenzen der Wellenzahlen - verglichen mit den von Parker et al. [PAR90a], [PAR90b], [POR67] angeführten Frequenzen bei 143, 235, 447 und 612 cm^{-1} für einen Rutileinkristall - sind auf die unkontrollierte Oxidation zu nicht stöchiometrischem TiO_2 zurückzuführen [BEG89]. Verschiebt man den Analyselaser um etwa Spotbreite aus dem Zentrum der Kavität (Abbildung 4.82b), so zeigen sich wiederum die Banden des ungeordneten Graphit, des amorphen SiC , des TiC und TiB_2 und nur schwach die Rutilbanden bei 442 und 612 cm^{-1} . Dieses weist auf erst beginnende Oxidation der Titankomponenten hin.

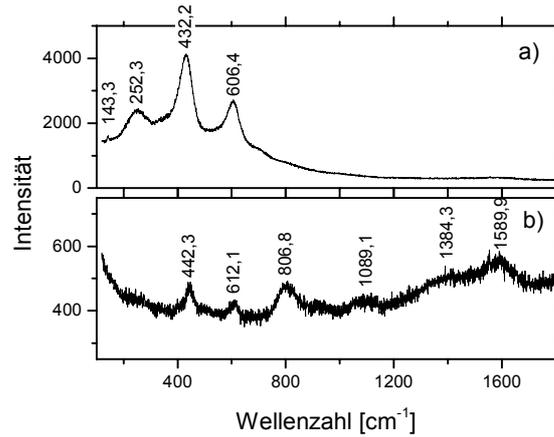


Abbildung 4.82: μ -Ramanspektren der Laser-bearbeiteten Kompositverbindung mit fs-Pulsen. $\tau = 130$ fs; $\lambda = 800$ nm; $F = 9,8$ J/cm^2 ; $N = 5$.

Führt man an unbehandelten SiC - TiC - TiB_2 -Sinterkeramiken eine Temperaturbehandlung mit anschließenden μ -Ramanmessungen durch, so zeigt das Spektrum nach einer Temperatur von $T = 250^\circ\text{C}$ SiC , TiB_2 und Graphit. Nach $T = 500^\circ\text{C}$ sind die Banden von Anatas, Rutil, SiC , Graphit und schwach TiB_2 erkennbar. Die Temperaturbehandlung mit $T = 800^\circ\text{C}$ führt zur Detektion von Rutil, Borsäure (H_3BO_3), SiC und Graphit [WIT01]. Bis zu Temperaturen um $T = 250^\circ\text{C}$ findet also keine merkliche chemische Reaktion statt. Ab $T = 500^\circ\text{C}$ setzt Oxidation des Titancarbid ein, während Titandiborid weiterhin recht stabil ist. Um $T = 800^\circ\text{C}$ beginnt aber auch dieses, sich in Borsäure und Titanoxid zu zersetzen.

ESCA-Messungen an der Kompositverbindung

Die ESCA-Messung der Keramikproben erfolgt immer unter den gleichen Bedingungen (vgl. Kapitel 3.5.2). Der flächig bearbeitete Bereich in der Größe $[6 \times 6]$ mm^2 wird wie beim Aluminiumnitrid hergestellt (siehe Kapitel 4.2.1). Mit dem Nanosekundenlaser wird eine Fluenz von $F = \sim 12,5$ J/cm^2 appliziert und mit dem Femtosekundenlaser eine Fluenz von $F = 10,52$ J/cm^2 , was etwa der 14- bzw. 20-fachen Modifikationsschwelle entspricht.

Bei der ESCA-Analyse der Kompositverbindung ist nur eine Betrachtung der Si 2p-Linie aus den as received-Messungen sinnvoll. Nach 150 s Ar^+ -Sputtern können an dieser Verbindung keine zuverlässigen Ergebnisse erzielt werden, denn es finden vermutlich nur scheinbar chemische Oberflächenreaktionen statt, die aber letztendlich vom Sputterprozeß herrühren (vgl. Kapitel 3.5.2). Die Analyse der Ti 2p^{3/2}-Linie gestaltet sich ebenfalls schwierig; es gibt Probleme bei der Konvolution der Meßwerte. Die Ti 2p^{3/2}-Linie zeigt eine aufladungsbedingte Asymmetrie, die mittels des Computerprogramms nicht berücksichtigt werden kann, weshalb dieses verschobene Ergebnisse liefert. Weiterhin zeigt sich auch bei dieser Linie eine sputterabhängige Verfälschung der Resultate.

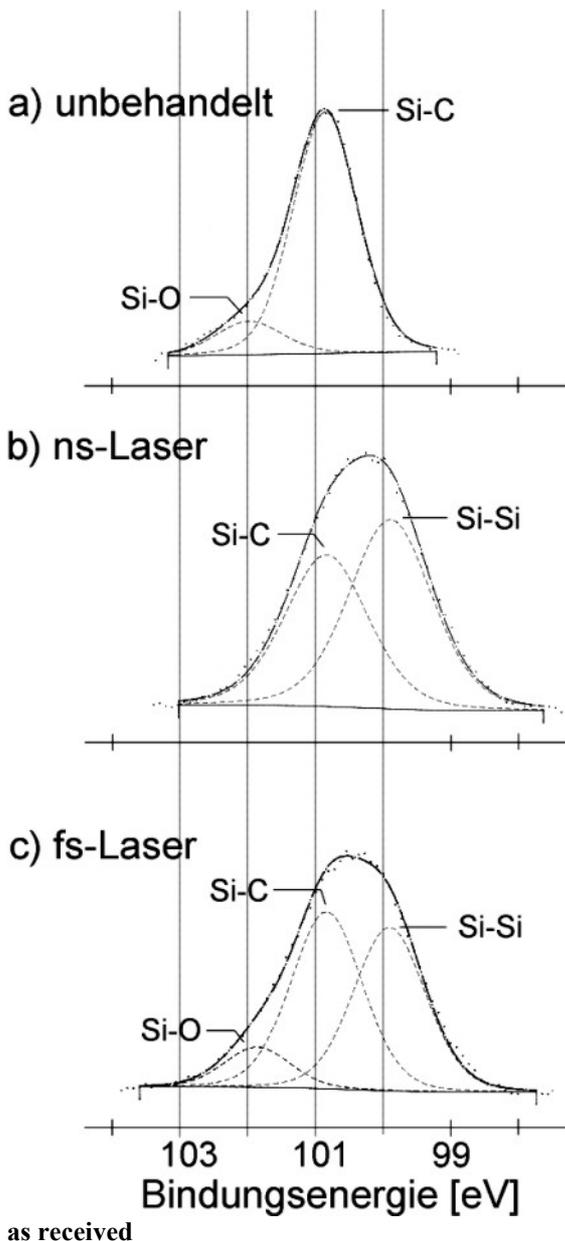


Abbildung 4.83: ESCA-Analyse an der Kompositverbindung. Vergleich der Si 2p-Linie für die unbehandelte Probe (a) mit den behandelten mittels ns- (b) und fs-Pulsen (c). As received-Messungen.

tierte Silizium auch hier. Ansonsten befindet sich weiterhin Siliziumcarbid an der Oberfläche. Mit dem Femtosekundenlaser läßt sich an der Oberfläche ebenfalls Silizium nachweisen (Abbildung 4.83c). Des weiteren zeigen sich ebenfalls die Banden der Si-C Bindung und der Si-O Bindung bei einer Bindungsenergie von ~ 101 eV bzw. 102 eV. Die Si-O Bindung der unbehandelten und der fs-Laser-behandelten Oberfläche liegen beide bei Bindungsenergien unterhalb von 102 eV und stellen demnach kettenartige Silikonverbindungen dar.

Wie beim Aluminiumnitrid konnte auch hier laut μ -Ramanspektroskopie eine Metallisierung der Oberfläche beobachtet werden – es bildet sich amorphes und kristallines Silizium. Im Gegensatz zur Analyse an der reinen Siliziumcarbid-Sinterkeramik kann man diese Siliziumschicht hier mittels ESCA bestätigen. Offensichtlich haben in diesem Fall die Mehrfachpulse für die großflächige Bearbeitung nicht zur Ablation der frischgebildeten Siliziumschicht geführt.

Abbildung 4.83 dokumentiert einen Vergleich der Si 2p-Linie für die unbehandelte Probe (a) mit den durch ns-Pulsen (b) und denen mit fs-Pulsen (c) behandelten Bereichen als as received-Messung. Zu merklichen Aufladungen kommt es bei der gut leitenden Komposit-Keramik nicht, somit erübrigt sich eine Normierung auf die C 1s-Linie des amorphen Kohlenstoffs. Bei der unbehandelten Oberfläche liegt Silizium hauptsächlich carbidisch gebunden vor und nur zu einem geringen Anteil oxidisch als Si-O (Abbildung 4.83a). Beim Siliziumbestandteil des Bulks handelt es sich also hauptsächlich um Siliziumcarbid, dessen Bande etwa bei Bindungsenergien um 101 eV liegt. Die Laserbearbeitung verändert das Bild. Die Bearbeitung mit dem ns-Laser führt weiterhin nur zu zwei Banden, die allerdings gegenüber der unbehandelten Oberfläche in ihren Bindungsenergien verschoben sind. Mit dem fs-Laser beobachtet man eindeutig drei Banden.

Nach der Bearbeitung mit dem Nanosekundenlaser befindet sich laut Analyse an der Oberfläche etwa zur Hälfte amorphes oder teilkristallines Silizium und zur Hälfte Siliziumcarbid (Abbildung 4.83b); die relativen Anteilsprozente sind in Tabelle 4.7 dargestellt. Man findet eine Bande um 100 eV, die einer Si-Si-Bindung zugeordnet wird, und eine um 101 eV, die - wie bereits erwähnt - für SiC steht [BAU99], [CHA92], [DOL97], [MIT01]. Mit anderen Worten hat der Nanosekundenlaser die SiC-Probe oberflächlich nicht oxidiert, vielmehr zeigt sich das bereits in den μ -Ramanmessungen detek-

Tabelle 4.7: ESCA-Ergebnisse für Nano- und Femtosekunden-Laserpulse an der Kompositverbindung SiC-TiC-TiB₂. Relative Anteilsprozente für die Si 2p-Linie.

Si 2p [rel. Anteil%]	as received		
	unbeh.	ns	fs
Si	-	55,5	43,6
SiC	87,3	44,5	46,8
Si-O	12,7	-	9,6

Für die Schichtdickenbestimmung eignen sich wieder die Tiefenprofile der Laser-bearbeiteten Stellen. Bis zu einer Tiefe von 200 nm kann man bei der ns-behandelten Probe keine merkliche Veränderung in den relativen Anteilen von O, Si, Ti, C und B der konvertierten Schicht erkennen; die modifizierte Schicht ist bis zu einigen Mikrometern dick und homogen.

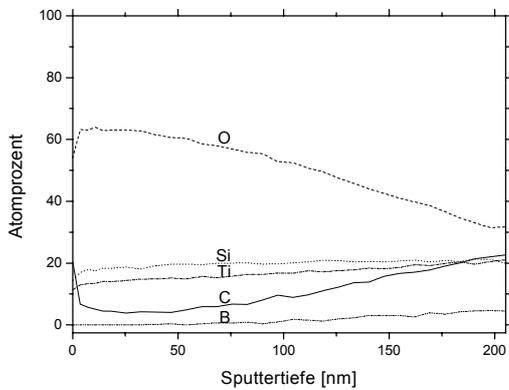


Abbildung 4.84: Tiefenprofil der flächigen Laserbearbeitung an der Kompositverbindung mit fs-Pulsen. $\tau = 130$ fs; $\lambda = 800$ nm; $F = 10,5$ J/cm². Zur Bestimmung der Dicke der Konversionsschicht.

An der Femtosekunden-bearbeiteten Probe wird bis zu einer Tiefe von gut 200 nm ein Tiefenprofil angefertigt (Abbildung 4.84). Der Kreuzungspunkt von C-Si-Ti liegt bei etwa 184 nm. Durch Extrapolation gelangt man zum Punkt der Überschneidung der relativen Anteile von C-O bei ~240 nm. Dies ist die Dicke der Konversionsschicht und damit deutlich größer als bei der reinen SiC-Sinterkeramik, wo sie nur etwa 130 nm dick ist. Bei AlN ist sie mit ~320 nm am stärksten.

In Tabelle 4.8 sind die markantesten Ergebnisse für die Laserbearbeitung der Kompositverbindung als Gegenüberstellung für ns- und fs-Pulse zusammengefasst. Bei den Bemerkungen für die Raman- und

ESCA-Analyse sind nur die deutlichsten Abweichungen bezüglich des Bulks aufgelistet.

Tabelle 4.8: Gegenüberstellung der Ergebnisse für Nano- und Femtosekunden-Laserbearbeitung an der Kompositverbindung SiC-TiC-TiB₂. $F_{mod}(1-100)$ Modifikationsschwelle für $N = 1-100$, $F_{th}(1-100)$ Abtragsschwelle für $N = 1-100$, B_{mod} bzw. B_{th} Akkumulationsparameter für die Modifikation bzw. den Abtrag.

	Nanosekunden	Femtosekunden
Schwelle [J/cm ²]	$F_{mod}(1) = 0,84$ $F_{mod}(5) = 0,52$ $F_{mod}(10) = 0,45; F_{th}(10) = 4,31$ $F_{th}(100) = 1,38$	$F_{mod}(1) = 0,53$ $F_{mod}(5) = 0,37; F_{th}(5) = 2,65$ $F_{mod}(10) = 0,24; F_{th}(10) = 1,92$ $F_{th}(100) = 1,68$
B-Best.	$B_{mod} = 0,72$	$B_{th} = 0,87$
Raman	B-O bzw. B-O ⁻ amorphes & kristallines Si	TiO ₂ amorphes & kristallines Si
ESCA	oberflächlich Si Bulk SiC	oberflächlich Si Bulk SiC und Si-O
Konversionschicht	> 200 nm	~ 240 nm

4.3 Diskussion

In diesem Kapitel werden die zuvor materialspezifisch diskutierten Ergebnisse substanzübergreifend besprochen.

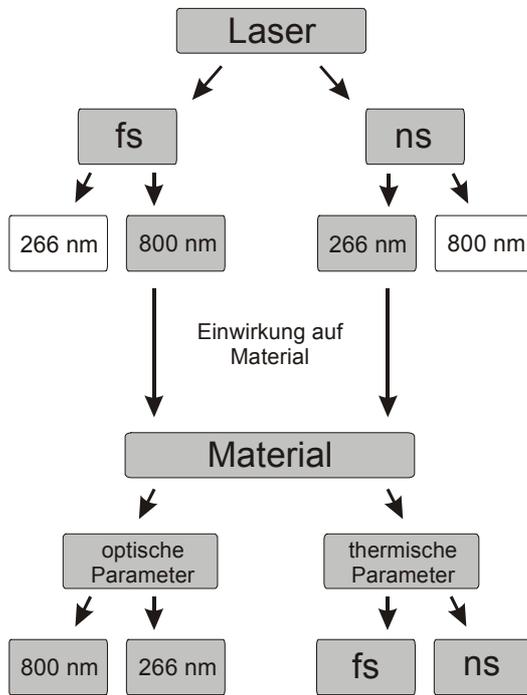


Abbildung 4.85: Fließschema der Abhängigkeiten bei der Laser-Materialbearbeitung von der Pulsdauer und der Wellenlänge.

Bei dieser Diskussion müssen einerseits die Laserparameter und andererseits die Materialien beachtet werden; in Abbildung 4.85 sind die Zusammenhänge in Form eines Fließschemas dargestellt.

Bezogen auf die verwendeten Laser lassen sich zwei Zeitregime unterscheiden: Das Nanosekunden-Lasersystem arbeitet im ultravioletten Spektralbereich bei $\lambda = 266$ nm, das Femtosekunden-Lasersystem bei der infraroten Wellenlänge von $\lambda = 800$ nm. Nur bei identischer Wellenlänge wäre ein Vergleich zulässig, der die Absolutwerte der Schwellfluenzen von ns- und fs-Laserbearbeitung berücksichtigt.

Diese Laserpulse wirken auf das Material ein, das jeweils definierte Eigenschaften wie die Bandlücke oder die optischen und thermischen Parameter aufweist. Die optischen Eigenschaften sind von der Wellenlänge abhängig: eine Substanz zeigt einen unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten α und eine spezielle Reflektivität R im Ultravioletten oder Infraroten. Die thermischen

Parameter hingegen sind materialspezifisch, wie die Wärmeleitfähigkeit κ , die Sublimationsenthalpie ΔH_S , die Dissoziationstemperatur T_d oder die spezifische Wärmekapazität C . Die thermische Diffusionslänge L_{th} - oder auch Wärmeeinflusszone (HAZ) genannt - ist über folgenden Ausdruck direkt mit der Pulsdauer τ korreliert. Dies gilt nur im mittleren Pulsdauerbereich von $4 \text{ ps} < \tau < 8 \text{ }\mu\text{s}$ und für kleine Schichtdicken [MAT94]:

$$L_{th} \sim \sqrt{2\kappa \cdot \tau} \quad (2.2)$$

Die Schwellfluenz hingegen ist sowohl von den optischen (α , R) als auch von den thermischen (ΔH_S , C , T_d) Parametern abhängig, wie Gleichung (2.3) zeigt [YAB00a]. Die Dichte ρ und die molare Masse M sind materialspezifisch.

$$F_{th} \cong \frac{\Delta H_S \cdot \rho}{(1-R) \cdot \alpha \cdot M} = \frac{C \cdot T_d \cdot \rho}{(1-R) \cdot \alpha} \quad (2.3)$$

Zunächst werden die ermittelten Fluenzschwellen F und der Akkumulationsparameter B jeweils für Jenaer Glas, Aluminiumnitrid, Siliziumcarbid und die Kompositverbindung mit dem Nanosekunden- und Femtosekunden-Lasersystem zusammengestellt (Tabelle 4.9). Hierbei werden die Modifikations- F_{mod} und Abtragungsschwellen F_{th} berücksichtigt. Alle Schwellen befinden sich zwischen $F = 0,2$ und $4,3 \text{ J/cm}^2$ und weisen somit eine erwartete Größenordnung auf. Es sind nicht für jede Pulszahl immer alle Schwellen bestimmbar; beispielsweise kann bei niedrigen Pulszahlen oft nur die Modifikationsschwelle bestimmt werden, während die Abtragungsschwelle fehlt. In diesen Fällen hat Ablation bei den verwendeten Fluenzen noch

nicht eingesetzt bzw. das Material zeigt Akkumulationsverhalten, und der Abtrag erfolgt erst nach einer weiteren Anzahl von Laserpulsen. Bei hoher Pulsanzahl hingegen ist die Modifikation nicht immer problemlos vom Abtrag zu unterscheiden; unter Abtrag soll eine zur Lochbildung führende irreversible Entfernung von Material verstanden werden. Die Lochbildung ist bei hohen Pulszahlen generell gut bestimmbar, weshalb die Abtragungsschwelle $F_{th}(100)$ mit $N = 100$ Laserpulsen für eine quantitative Gegenüberstellung einen guten Vergleichswert darstellt und zwar für beide Lasersysteme.

Tabelle 4.9: Zusammenstellung der ermittelten Fluenzschwellen F_x und Akkumulationsparameter B_x jeweils für Jenaer Glas, Aluminiumnitrid, Siliziumcarbid und die Kompositverbindung SiC-TiC-TiB₂ mit dem Nanosekunden- und Femtosekunden-Lasersystem. $F_{mod}(1-100)$ Modifikationsschwelle für $N = 1-100$, $F_{th}(5-100)$ Abtragungsschwelle für $N = 5-100$, B_{mod} bzw. B_{th} Akkumulationsparameter für die Modifikation bzw. den Abtrag.

[J/cm ²]	JG		AlN		SiC		SiC-TiC-TiB ₂	
	ns		ns		ns		ns	
	fs		fs		fs		fs	
$F_{mod}(1)$	1,27	?	1,94	2,03	1,10	0,52	0,84	0,53
$F_{mod}(5)$	2,64		1,26	1,21	0,93	0,44	0,52	0,37
$F_{th}(5)$					1,73	6,18		2,65
$F_{mod}(10)$	1,81		1,11	1,15	0,45	0,34	0,45	0,24
$F_{th}(10)$					1,14	3,26	4,31	1,92
$F_{mod}(100)$			0,86		0,25	0,43		
$F_{th}(100)$	0,89	1,66	1,25	0,45	0,63	1,79	1,38	1,68
B_x			mod 0,88		mod 0,66	th 0,68	mod 0,72	
			mod 0,68		mod 0,96	th 0,62	th 0,87	

Die Abtragungsschwellen für 100 Laserpulse $F_{th}(100)$ liegen für die eingesetzten Materialien zwischen 0,5 und 1,8 J/cm². Bei der Nanosekunden-Lasermaterialbearbeitung liegen die Abtragungsschwellen bei etwa $F_{th}(100, ns) = 1,2$ J/cm² außer für SiC, wo sie nur $F_{th}(100, ns, SiC) = 0,63$ J/cm² beträgt. Die Abtragungsschwellen für die Femtosekunden-Anwendung weisen einen Wert von etwa $F_{th}(100, fs) = 1,7$ J/cm² auf; AlN bildet hier die Ausnahme mit $F_{th}(100, fs, AlN) = 0,45$ J/cm². Beide Ausnahmen besitzen Gemeinsamkeiten: Die Abtragungsschwelle $F_{th}(100)$ für die Nanosekunden-Anwendung von SiC und die Femtosekunden-Bearbeitung von AlN ist jeweils niedriger als die der anderen Materialien. Zudem wurden in beiden Fällen deutlich von 1 verschiedene Akkumulationsparameter B_{mod} ermittelt ($B_{mod}(ns, SiC) = 0,66$; $B_{mod}(fs, AlN) = 0,68$), was eine starke Abhängigkeit der Schwellfluenz von der Pulszahl N zeigt. Mit anderen Worten: Ein starkes Akkumulationsverhalten führt zu einer reduzierten Schwelle, wie es das Akkumulationsmodell von Jee vorhersagt [JEE88].

Neben der Bestimmung der Fluenzschwellen ist auch die resultierende Morphologie aufschlußreich. Hier unterscheiden sich die Bearbeitungsergebnisse mittels der unterschiedlichen Lasersysteme deutlich besonders für die Mehrpulsanwendungen. Während mit den ultravioletten Nanosekundenpulsen Schmelz- und Debrisbildung vorherrschen, ist mit den infra-

roten Femtosekundenpulsen nur eine vernachlässigbare Schmelz- bzw. Debris-Zone auszumachen. Die Kavitäten sind bei der Mehrpulsanwendung mit einer periodischen Struktur überzogen, die als Ripples-Zone bezeichnet wird und in der Regel eine klare Vorzugsrichtung und Periode aufweist. Besonders im Fall der Siliziumcarbid- und der Komposit-Sinterkeramiken können Korrelationen zwischen Rippleperiode und chemischer Zusammensetzung aufgezeigt werden (Kapitel 4.2.3). Diese Beobachtungen bei der fs-Lasermaterialbearbeitung stützen die Annahme einer Material- und einer Laser-abhängigen Komponente der Periodizität.

Am Rande der Laser-bearbeiteten Zone bzw. bei niedrigen Fluenzen findet man periodische Strukturen mit einer Periode, die kleiner als die Laserwellenlänge ist. Sie stellen die Material-abhängigen Ripples dar. Die Laser-abhängigen Strukturen zeigen eine Periode von $\Lambda = 700$ nm, die der Laserwellenlänge vergleichbar ist. Sie befindet sich im Zentrum der Laserkavität und damit im stark Laser-beeinflußten Bereich. Ihre Entstehung wird als Interferenz zwischen einfallender und noch während des Pulses gestreuter Laserstrahlung interpretiert [GUO82]. Hierbei verstärkt der zweite Puls den durch den ersten Laserpuls initiierten Prozeß und so fort. Durch konstruktive Interferenz kommt es zu moduliertem Aufschmelzen bzw. Ablation.

Im Hinblick auf die Abtragsschwellen bietet sich eine Gegenüberstellung von Aluminiumnitrid und Siliziumcarbid an. Es handelt sich bei beiden Verbindungen um Einkomponentensysteme – somit um erfassbare Systeme –, eine gute Voraussetzung für die Korrelation zwischen gemessenen und aus der Literatur bekannten Parametern. Die exakten Werte der Eigenschaften sind von der speziellen Herstellungstechnik abhängig. Im Folgenden wird eine Abschätzung von experimentell bestimmten und berechneten Schwellen vorgenommen. Dabei werden nicht die Absolutwerte berücksichtigt, sondern das Verhältnis der Werte für AlN und SiC.

Unter Verwendung von Gleichung 2.3 kann die Abtragsschwelle berechnet werden, wobei man die Abhängigkeit von den optischen und thermischen Parametern berücksichtigt. Für die Material-abhängigen Parameter wie spezifische Wärmekapazität C , Dissoziationstemperatur T_d und Dichte ρ werden die in Tabelle 4.10 genannten Größen verwendet [NIS01], [WEI97]; die von der Laserwellenlänge abhängigen Werte wie Reflektivität R und Lichteindringtiefe α^{-1} sind ebenfalls aufgeführt [DAU00].

Die Kalkulation der Abtragsschwelle bei der ultravioletten Wellenlänge des Nanosekundenlasers ergibt für Aluminiumnitrid einen Wert von $F_{th} = 28,18 \text{ J/cm}^2$ und für Siliziumcarbid von $F_{th} = 18,26 \text{ J/cm}^2$. Beide berechneten Schwellen übertreffen um eine Größenordnung die experimentell bestimmten, die bei $F_{th}(100, \text{ ns, AlN}) = 1,25 \text{ J/cm}^2$ bzw. $F_{th}(100, \text{ ns, SiC}) = 0,63 \text{ J/cm}^2$ liegen.

Der Hauptgrund für diese Diskrepanz liegt in der Inkubation. Die berechnete Abtragsschwelle gilt streng genommen für Einzelpulse, experimentell hingegen wird eine für die Mehrpulsanwendung bestimmt. Bei der Bestimmung der Schwelle trifft aber bereits der zweite Laserpuls auf eine veränderte Oberfläche, d.h. auch die Eigenschaften werden modifiziert. Eigentlich wäre also ein Vergleich von experimentellen Einzelpuls-Abtragsschwellen mit den kalkulierten Werten korrekter; genau diese Abtragsschwellen können aber aufgrund der zuvor beschriebenen Schwierigkeiten nicht bestimmt werden.

Somit erfolgt eine sinnvolle Beschränkung auf den Vergleich lediglich des Verhältnisses der Werte für AlN und SiC: Für die berechneten Werte ergibt sich eine Relation von 1,5:1, wohingegen sie für die experimentell ermittelten bei 2:1 liegt. In Anbetracht der didaktischen Reduzierung des Systems ist dies als eine sehr gute Übereinstimmung zu werten.

Zur Einordnung der berechneten Werte muß zusätzlich berücksichtigt werden, daß eine ansteigende spezifische Wärmekapazität C , Dissoziationstemperatur T_d oder Dichte ρ ebenfalls

zu einer Erhöhung der Schwelle führen. Eine reduzierte Reflektivität R und ein kleinerer Absorptionskoeffizient α bewirken ebenfalls eine Schwellenerhöhung. Die berechnete Abtragschwelle kann wie folgt interpretiert werden: Eingesetzt wird die Dissoziationstemperatur T_d , aber bereits bei niedrigeren Temperaturen kann es zu Veränderungen der Substratoberfläche kommen; zudem wird mit der Dichte ρ für Einkristalle gerechnet, die nicht der effektiven Dichte der Sinterkeramik mit ihrer Struktur aus Körnern und der Glasphase entspricht. Die Berechnung beruht auf der Annahme eines Idealsystems, das jedoch real nicht vorliegt. Somit ist der Grad der Übereinstimmung von bestimmtem und berechnetem Verhältnis AlN:SiC bemerkenswert hoch.

Tabelle 4.10: Gegenüberstellung einiger Eigenschaften von Aluminiumnitrid und Siliziumcarbid. Zum Vergleich der experimentell bestimmten und berechneten (Gl. 2.3) Abtragsschwellen F_{th} .

		AlN	SiC
Bandlücke		Elektrischer Isolator $E_g = 6,2 \text{ eV}$	Direkter Halbleiter $E_g = 3,0 \text{ eV}$
C [J/g K]		1,25	1,34
T_d [K]		2600	3100
ρ [g/cm ³]		3,26	3,21
κ [W/mK]		180	59
		ns	ns
			fs
R [%]	266 nm	5-6	12
	800 nm	~18	< 10
α^{-1} [μm]	266 nm	25	~12
	800 nm	180	~1000
experimentelle Schwelle $F_{th}(100)$ [J/cm ²]		1,25	0,63
			1,79
berechnete Schwelle F_{th} [J/cm ²]		28,18	18,26
		-	-
bestimmte Konversionsschicht		einige μm	einige μm
		320 nm	130 nm

Eine entsprechende Berechnung für die Abtragsschwelle von Aluminiumnitrid und Siliziumcarbid ist bei der infraroten Wellenlänge des Femtosekundenlasers nicht möglich. Diese Laserwellenlänge von $\lambda = 800 \text{ nm}$ erlaubt in beiden Materialien keine ausreichende lineare Absorption ($E_g > E_{\text{photon}}$); damit ist Gleichung 2.3 nicht anwendbar.

Die Bandlücke (Tabelle 4.10) des elektrischen Isolators AlN besitzt einen Wert von $E_g = 6,2 \text{ eV}$, die des direkten Halbleiters SiC von $E_g = 3,0 \text{ eV}$. Zum Vergleich beträgt die Photonenenergie bei der Wellenlänge $\lambda = 266 \text{ nm}$ des Nanosekundenlasers $E_{\text{photon}}(\text{ns}) = 4,7 \text{ eV}$ und die bei $\lambda = 800 \text{ nm}$ des Femtosekunden-Lasersystems $E_{\text{photon}}(\text{fs}) = 1,6 \text{ eV}$.

Für die Überwindung der Bandlücke des AlN sind also mindestens zwei Photonen des Nanosekundenlasers oder vier Photonen des Femtosekundenlasers notwendig. Beim SiC hingegen überbrückt ein einzelnes Photon des ultravioletten Nanosekundenlasers die Bandlücke mit linearer Absorption und mit den Femtosekundenpulsen würde eine Zwei-Photonen-Absorption ausreichen. Die Tatsache, daß durch lineare Absorption im Falle des Nanosekundenlasers die Bandlücke von Siliziumcarbid überwunden wird, verdeutlicht ebenfalls die verhältnismäßig geringe Abtragsschwelle von $F_{th}(100, \text{ns}, \text{SiC}) = 0,63 \text{ J/cm}^2$.

Die vergleichsweise niedrigen Schwellen für Aluminiumnitrid mit $F_{th}(100, ns, AlN) = 1,25 \text{ J/cm}^2$ bzw. $F_{th}(100, fs, AlN) = 0,45 \text{ J/cm}^2$ sind offenbar ein Resultat der kontinuierlichen chemischen Umwandlung wie z.B. der Metallisierung und des Sauerstoffeinbaus. Die so verringerte Bandlücke wird hier wirksam. Bereits in Kapitel 2.1.2 wurde darauf hingewiesen, daß Sauerstoffeinlagerungen die Matrixeigenschaften des AlN extrem verändern [STR92]. So wurde an AlN auch die effektive Absorption von Photonen mit einer Energie von $E_{\text{photon}} = 5,4$ bzw. $1,8 \text{ eV}$ beobachtet [GÜN01].

Um einen Eindruck von der Dicke der Wechselwirkungsschicht an AlN und SiC zu erhalten, wurden an flächig bearbeiteten Proben Tiefenprofile mittels ESCA-Messungen angefertigt (Näheres zur Meßtechnik siehe Kapitel 3.5.2 und zu den Ergebnissen Kapitel 4.2).

An beiden Materialien zeigen sich nach der Bearbeitung mit dem Nanosekundenlaser in der Konversionsschicht bis zu einer Tiefe von 200 nm keinerlei Veränderung in den relativen Anteilen der Elemente. Deshalb erwartet man insgesamt eine Schichtdicke in der Größenordnung von einigen Mikrometern. Die gebildete Schicht ist somit dick und homogen. An Proben, die mit dem Femtosekunden-Lasersystem erzeugt wurden, treten jedoch auch bereits bei diesen Tiefen Veränderungen auf. Der Kreuzungspunkt der relativen Anteile des nichtoxidischen Bestandteils mit dem Sauerstoffanteil wird hier für die Dicke der Konversionsschicht angenommen und soll eine Reaktionsgrenze markieren. In Realität ist diese Grenze vermutlich nicht scharf definiert, sondern fließend. Da es sich bei AlN und SiC um zwei nichtoxidische Keramiken handelt, dient die Reaktionsgrenze lediglich zur Abschätzung der oxidierten Schichtdicke und als Maß für die Tiefe der damit verbundenen Wärme. Bei Aluminiumnitrid wird nach der fs-Bearbeitung eine Konversionsschicht von 320 nm gemessen, bei Siliziumcarbid dagegen nur ein Wert von 130 nm. In beiden Fällen besitzen sie aber mit einer Dicke von einigen 100 nm eine plausible Größenordnung.

Bezieht man die in Tabelle 4.10 aufgeführte Wärmeleitfähigkeit κ des Materials in die Überlegungen ein, so zeigt sich, daß der Wert für den guten Wärmeleiter AlN mit $\kappa = 180 \text{ W/mK}$ gut dreimal höher ist als für SiC mit $\kappa = 59 \text{ W/mK}$. Die Relation der Literaturwerte zueinander und das Verhältnis der Konversionsschichtdicken zeigen gute Übereinstimmung. Die Schichtdicke des AlN fällt mit 320 nm gegenüber der des SiC mit 130 nm entsprechend größer aus. Jedoch kann das mit bereits erfolgtem Abtrag am SiC erklärt werden; die hier applizierte Fluenz liegt nämlich sehr nahe an einer Abtragungsschwelle für fs-Einzelpulse, die mittels der Auftragung des Akkumulationsparameters abgeschätzt wurde (vgl. Kapitel 4.2.2). Sie übertrifft mit $F_{th}(1, fs, SiC) = 9,8 \text{ J/cm}^2$ die bisher bestimmten Fluenzschwellen. Somit wäre ein Teil des modifizierten Bereiches abgetragen und die verbleibende Schicht weniger erhalten.

Ein weiterer Erklärungsansatz für die unterschiedlichen Schichtdicken bezieht sich auf die Dissoziationstemperaturen T_d der Materialien. Für Aluminiumnitrid liegt die Zersetzungstemperatur mit $T_d = 2400^\circ\text{C}$ deutlich unter der des Siliziumcarbids mit $T_d = 2830^\circ\text{C}$. Da generell mit zunehmender Tiefe im Material die Temperatur abnimmt, wird bei Aluminiumnitrid die Dissoziationstemperatur auch weiter innerhalb des Bulks noch überschritten, bei Siliziumcarbid hingegen nicht mehr. Das impliziert, daß eine Konversion des AlN auch in größerer Tiefe noch möglich ist. Die um etwa 400°C divergierenden Dissoziationstemperaturen können als Resultat der unterschiedlichen Bindungsverhältnisse in den Materialien angesehen werden. AlN mit der geringeren thermischen Stabilität besitzt in etwa ein Gleichgewicht an ionischen und kovalenten Bindungsanteilen; SiC dagegen zeigt sich thermisch resistenter und die kovalenten Anteile dominieren eindeutig.

Für Korrelationen der gemessenen Parameter mit aus der Literatur bekannten sind die Vielkomponentensysteme wie das Jenaer Glas und die Kompositverbindung SiC-TiC-TiB₂ wenig geeignet. Die Variationsbreite ihrer Bestandteile läßt eine didaktische Reduzierung nicht zu.

Allerdings ermöglichen sie genau dadurch einen Wissenszuwachs, weil an ihnen gegebenenfalls präferentieller Abtrag beobachtet werden kann. Im Fall der Kompositverbindung konnte durch die EDX-Messungen an den 700 nm-Ripples ein bevorzugter SiC-Abtrag bestätigt werden (Kapitel 4.2.3). Beim Jenaer Glas hingegen ist eine bevorzugte Ablation nicht detektierbar, obwohl B_2O_3 und SiO_2 aufgrund ihrer vielfältigen Suboxide eine erhöhte Verdampfungsrates gegenüber Al_2O_3 besitzen [WEI97].

Prinzipiell treten mit beiden Substanzen Schwierigkeiten auf: Glas ist für sämtliche mit Elektronen arbeitenden analytischen Methoden ohne eine metallische Deckschicht ungeeignet; die Kompositverbindung SiC-TiC-TiB₂ stellt ein gegenüber den Dimensionen des Laserspots relativ inhomogenes Material dar, daß etwaige laser-erzeugte chemische Veränderung nur mit Vorsicht zu interpretieren sind.

 Tabelle 4.11: Mögliche Oxidationsreaktionen von SiC, TiC und TiB₂ [JAN88].

Oxidationsreaktionen		ΔG_f (kJ)*		
		298 K	1200 K	
SiC + 2 O ₂	→	SiO ₂ + CO ₂	-589	-513
SiC + 3/2 O ₂	→	SiO ₂ + CO	-614	-565
TiC + 2 O ₂	→	TiO ₂ (Rutil) + CO ₂	-551	-476
TiC + 3/2 O ₂	→	TiO ₂ (Rutil) + CO	-564	-515
2TiC + 5/2 O ₂	→	Ti ₂ O ₃ + 2 CO	-539	-514
3TiC + 4 O ₂	→	Ti ₃ O ₅	-547	-517
4TiC + 11/2 O ₂	→	Ti ₄ O ₇ + 4 CO	-553	-518
TiB ₂ + 5/2 O ₂	→	TiO ₂ (Rutil) + B ₂ O ₃	-719	-579
2TiB ₂ + 9/2 O ₂	→	Ti ₂ O ₃ + 2 B ₂ O ₃	-722	-586
3TiB ₂ + 7 O ₂	→	Ti ₃ O ₅ + 3 B ₂ O ₃	-720	-585
4TiB ₂ + 19/2 O ₂	→	Ti ₄ O ₇ + 4 B ₂ O ₃	-720	-584

* ΔG_f verbunden mit einem Sauerstoffgehalt von 1 mol.

Weitere Aufschlüsse über die Laser-Material-Wechselwirkung verspricht die Analyse von möglichen Reaktionen der Substanzen. Hierzu ist eine Abschätzung der durch die Laserbearbeitung erreichbaren Temperaturen wichtig. An Jenaer Glas konnte mittels der ESR-Resonanzen und der thermischen Bleichexperimente eine Erwärmung durch den unfokussierten Nanosekunden-Laserstrahl auf bis zu 650°C nachgewiesen werden (Kapitel 4.1). Bei Fokussierung der Laserstrahlung sind aufgrund der stärkeren Lokalisierung der Energie noch höhere Temperaturen zu erwarten. Diese konnten mittels ESR-Messung nicht bestimmt werden, da sich bei der Bearbeitung im Nanosekundenbereich eine Schmelze ohne ESR-Resonanzen bildet. Im Femtosekundenbereich ist ein Vergleich mit einem System im thermodynamischen Gleichgewicht nicht gerechtfertigt. Dausinger et al. ermittelten aber Prozeßtemperaturen für AlN und zwar im ultravioletten Spektralbereich Temperaturen bis 2800°C, während im Infraroten eine Grenze bei 800°C existiert [DAU99]. Wellershoff et al. liefern unter Berücksichtigung der zeitlichen Abhängigkeit von Elektronen- und Gittertemperatur entsprechende Werte [WEL98]. So sind durch Femtosekunden-Laserpulse an Metallen lokale Erwärmungen von mehreren 1000°C möglich.

Beim überwiegenden Teil der auftretenden Reaktionen handelt es sich um Oxidationen durch den Luftsauerstoff.

Für die Kompositverbindung SiC-TiC-TiB₂ kann anhand von Raman-Messungen an unbehandelten Proben Rückschlüsse auf die Temperaturabhängigkeit einzelner Reaktionen gezo-

gen werden [WIT01]. Nach der Behandlung mit Temperaturen um 250°C werden weiterhin SiC, TiB₂ und Graphit detektiert. Eine Temperatur von 500°C führt zu beginnender Oxidation des TiC, und als Folge zeigen sich die Ramanbanden von Anatas und Rutil neben SiC, Graphit und TiB₂. Letzteres bleibt bis zu diesen Temperaturen stabil, aber bei 800°C beginnt auch seine Zersetzung. Im Ramanspektrum zeigen sich dann Rutil, Borsäure (H₃BO₃), SiC und Graphit.

In Tabelle 4.11 sind mögliche Oxidationsreaktionen der Bestandteile des Komposits SiC-TiC-TiB₂ mit den zugehörigen freien Bildungsenergien bei Raumtemperatur und bei 1200 K aufgelistet. Es handelt sich dabei um die Oxidbildung von Siliziumcarbid, Titancarbid und Titan-diborid. Besonders bei den Titanoxiden sind diverse Varianten möglich.

Es ist bekannt, daß bei Temperaturen von 900°C (1173 K) oder höher Rutil (TiO₂) mittels Wasserstoff oder Titan reduziert werden kann; es bildet sich Ti_nO_{2n-1}, TiO_{0,7-1,3} oder TiO_{<0,5} [HOL95]. Bei der Oxidation von TiC entsteht bevorzugt die erstgenannte Verbindungsklasse, welche auch als Magnéli-Phase bezeichnet wird. Ihre Struktur besteht aus Rutil-Blöcken, deren TiO₆-Oktaeder in der Weise gegeneinander versetzt sind, daß sie an den Flächen zusammenstoßender Blöcke vermehrt gemeinsame Kanten aufweisen. Durch eine derartige kristallographische „Scherung“ nimmt naturgemäß das Molverhältnis von Sauerstoff zu Metall ab. Mit der Sauerstoff-Atomabnahme ist eine Verringerung der Ladung des Anionenteilgitters verbunden. Ausgeglichen wird diese durch den Ersatz einer entsprechenden Zahl vierwertiger Titanatome durch dreiwertige. Diese Magnéli-Phasen wurden mittels TEM auch an tribologisch behandelten Kompositverbindungen beobachtet [WOY99].

Die anderen Titanoxide weisen folgende Eigenschaften auf: TiO ist bronzefarben und besitzt einen Schmelzpunkt von $T_{\text{Smp.}} = 1737^\circ\text{C}$. Ti₂O₃ stellt eine schwarze Verbindung mit einem Schmelzpunkt von $T_{\text{Smp.}} = 2127^\circ\text{C}$ dar. Beim TiO₂ in der Modifikation des Rutils handelt es sich um eine weiße Substanz, deren Schmelzpunkt bei $T_{\text{Smp.}} = 1843^\circ\text{C}$ liegt [HOL95].

Die dunklen Verfärbungen der Kompositverbindung am Rand der Laserkavitäten (Abbildung 4.73 und 4.79) können somit als ein schwarzes Titanoxid der Form Ti₂O₃ und damit als eine Magnéli-Phase interpretiert werden.

