

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde das Modifikations- und Ablationsverhalten zum einen von Barium-Alumo-Borosilikatglas zum anderen von drei nichtoxidischen Keramiken (AlN, SiC, Komposit aus SiC-TiC-TiB<sub>2</sub>) infolge der Bestrahlung mit Laserpulsen untersucht. Zum Einsatz kamen Nd:YAG-Laserpulse mit der Dauer von Nanosekunden und einer Wellenlänge im Ultravioletten ( $\tau = 10$  ns,  $\lambda = 266$  nm), sowie Ti:Saphir-Laserpulse auf einer Femtosekunden-Zeitskala im infraroten Spektralbereich ( $\tau = 130$  fs,  $\lambda = 800$  nm). Die Resultate der Einwirkung auf die einzelnen Materialien mit direkter Fokussierung an Luft wurden miteinander verglichen. Neben diesen morphologischen Betrachtungen erfolgte auch eine oberflächenanalytische Charakterisierung der Laser-erzeugten Schädigungszonen. Daraus wurden Rückschlüsse auf die physikalisch-chemischen Mechanismen während der Materialbearbeitung gezogen.

Mit beiden Lasersystemen wurden die Modifikationsschwellen und morphologischen Phänomene am Glas und an den Sinterkeramiken untersucht. Beim Glas handelte es sich um ein bisher nicht untersuchtes Spezialglas. Dieses spektroskopisch diffizile Material ist erstmals auch physiko-chemisch näher betrachtet worden. Für den elektrischen Isolator AlN und den direkten Halbleiter SiC sind jeweils vereinzelte Angaben einer Abtragsschwelle in der Literatur dokumentiert. Eine systematische Zusammenstellung und ein Vergleich der Bearbeitung mit verschiedenen Lasersystemen wurden hier erstmals durchgeführt. Auch die – ursprünglich für tribologische Zwecke entwickelte - Kompositverbindung wurde bezüglich Modifikations- und Abtragsschwelle unter Lasereinwirkung hier zum ersten Mal untersucht.

Für alle eingesetzten Materialien ist bei Einzelpuls-Experimenten immer eine Modifikationsschwelle bestimmbar, Abtrag setzt allerdings bei den hier verwendeten Fluenzen noch nicht ein. Es kommt maximal zur Blasenbildung, wie im Falle des Jenaer Glases mit den kurzen ns-Pulsen und beim Siliziumcarbid mit den ultrakurzen fs-Pulsen.

Bei der Mehrpulsanwendung unterscheiden sich die Beobachtungen bezüglich der Lasersysteme gravierend. Mit den Nanosekundenpulsen setzt Schmelzbildung ein, und das Material bleibt aufgeworfen zurück. Dieses Phänomen wird mit einer dominierenden linearen Absorption erklärt, die zur Bildung eines Plasmas führt. Das Plasma bewirkt eine Abschirmung der Rückflanke des Laserpulses und streicht über die Materialoberfläche, erhitzt sie bis zum Schmelzen und glättet somit die Bearbeitungsstelle. Mit den kürzeren Femtosekundenpulsen hingegen beobachtet man keine Schmelze, und auch der durch ausgeworfenes Material – Debris genannt – beeinflusste Bereich bleibt hier wesentlich kleiner. Die bearbeiteten Zonen weisen aber periodische Strukturen auf, welche als Ripples bezeichnet werden. Nur im Falle des Glases erscheinen diese Ripples wenig gerichtet, ansonsten besitzen sie eine klare Vorzugsrichtung und Periode.

Die bei diesen Untersuchungen mit dem Ultrakurzpulslaser beobachteten Ripples weisen meist eine Orientierung senkrecht zum Feldvektor des bearbeitenden Laserstrahls auf. Die Periode variiert je nach Material, wobei in der Regel jeweils zwei verschiedene Periodizitäten beobachtet werden: (1) Am Rand der Kavitäten bzw. bei niedrigen Fluenzen findet man Ripples mit einer Periode kleiner als die Laserwellenlänge; sie wird durch einen Materialparameter beeinflusst. (2) Im Zentrum der Kavitäten bzw. an stark Laser-beeinflußten Bereichen der Schädigungszonen weisen hingegen die periodischen Strukturen eher eine der Laserwellenlänge vergleichbar Periode von  $\Lambda = \sim 700$  nm auf; sie ist von Laserparametern abhängig. Erklärt werden kann die Rippelsbildung durch Interferenz zwischen einfallendem und gestreutem Laserstrahl, wobei es zur Verstärkung der räumlich periodischen Welle kommt. Für

die Erzeugung der wellenartigen Strukturen ist eine bestimmte Viskosität nötig, denn das Material muß wenigstens kurz vor dem Erstarren fließen können.

An der Kompositverbindung SiC-TiC-TiB<sub>2</sub> konnte hohe Übereinstimmung zwischen seinen Ripplesperioden und denen des reinen Siliziumcarbids festgestellt werden. Es bestehen also offenbar Korrelationen zwischen periodischen Strukturen und chemischer Zusammensetzung.

An der SiC-TiC-TiB<sub>2</sub>-Kompositverbindung wird nach Bestrahlung mit Femtosekunden-Pulsen mittels der Energie-dispersiven Röntgenbeugung ein präferentieller Abtrag der Siliziumcarbidgebestandteile nachgewiesen.

Am Jenaer Glas kann trotz der erhöhten Verdampfungsraten einzelner Bestandteile kein bevorzugter Abtrag mit einem der beiden Lasersysteme detektiert werden. Allerdings wird bei der Nanosekunden-Bearbeitung mit Einzelpulsen eine Blasenbildung beobachtet. Mittels Polarisationsmikroskopie kann Doppelbrechung nachgewiesen werden, die auf Spannungen verweist. Bei der Behandlung mit den ultrakurzen Femtosekundenpulsen hingegen zeigen sich keine vergleichbaren Phänomene. Härtemessungen via Nanoindenter ergeben mit den ns-Pulsen zum einen eine stufenweise detektierbare Verhärtung, zum anderen bei hohen Fluenzen aber ein wenig differenziertes Bild. Dieses ist vermutlich das Resultat einer sehr mächtigen Schmelzzone. Mit den fs-Laserpulsen sind klar Verhärtungen detektierbar, die eindeutig mit steigender Fluenz weiter außen lokalisiert sind, d.h. es existiert offensichtlich ein schmales Fluenzfenster, in dem das Material gehärtet wird. Generell führt die Laserbehandlung von Glas zu einer Erhöhung der Elastizität und einer Verringerung der Plastizität des Materials.

Aluminiumnitrid zeigt gegenüber den anderen Materialien bei der halblogarithmischen Auftragung der quadrierten Bearbeitungsdurchmesser gegen die Laserfluenz eine geringere Streuung der Meßpunkte. Besonders bei der Laserbearbeitung mit Femtosekundenpulsen zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Meßpunkte mit dem theoretischen Fit (Gleichung 3.4), aus diesem Grund wird auch der hier bestimmte Fokusbereich als „Standard“-Fokus für den Femtosekundenlaser eingesetzt. Die Sinterkeramik AlN besitzt gegenüber der Laserspottgröße von < 50 µm eine ausreichende Homogenität. Es ist bekannt, daß der elektrische Isolator durch Sauerstoff-Einlagerungen zu Defektbildung neigt; dies verkleinert die Bandlücke und erleichtert die Einkopplung der Laserstrahlung. Die beiden anderen Sinterkeramiken sind durch ihre geringere Homogenität charakterisiert. So zeigt Siliziumcarbidge recht grobe Einschlüsse der graphitischen Sinteradditive in der Größe von ~5 µm, und die Kompositverbindung ist mit ihren drei Bestandteilen, welche Kristallitgrößen um 5-10 µm aufweisen, von Natur aus heterogener.

Durch Kombination von verschiedenen Oberflächenanalysemethoden gelingt ein Nachweis von Laser-induzierten Oxidationsprozessen. Zudem wird ein selektiver Abtrag der leichter flüchtigen Elemente wie des Stickstoffs von Aluminiumnitrid oder des Kohlenstoffs von Siliziumcarbidge detektiert; zurück bleibt eine metallisch angereicherte, thermisch beeinflusste Zone.

Um die zugrunde liegenden Prozesse zu erhellen, betrachtet man bei den nichtoxidischen Materialien - ausgehend von der Oberfläche - die Laser-erzeugten Veränderungen und zieht zunächst die Photoelektronenspektroskopie (XPS) zu Rate. Sie liefert eine Informationstiefe von einigen Nanometern über die flächig bearbeiteten Proben. Nach der Behandlung mit den kurzen Nanosekundenpulsen bleibt innerhalb der Detektionstiefe wenig bis nichts von den nichtoxidischen Ausgangsverbindungen zurück. Ein Teil des Materials wird zu Aluminium bzw. Silizium reduziert, ein anderer Teil in die entsprechenden Oxide umgewandelt. Die Metallisierung zeigt sich auch deutlich in der erhöhten elektrischen Leitfähigkeit der Laserbehandelten Stellen. Nach Applikation der ultrakurzen Femtosekundenpulse kann weiterhin etwa die Hälfte der Ausgangsverbindung detektiert werden, d.h. daß nur die andere Hälfte metallisiert oder oxidiert ist.

Das Tiefenprofil (DP) liefert Informationen über die Zusammensetzung in einer Probentiefe von einigen hundert Nanometern. Bei der mittels Nanosekundenpulsen konvertierten Schicht tritt bis zu 200 nm Tiefe keine Veränderung der relativen Anteile auf. Deshalb kann man hier eine Konversionsschicht – symbolisiert durch den Umkehrpunkt des Verhältnisses von oxidischem zu nichtoxidischem Anteil – in der Größenordnung von einigen Mikrometern erwarten. Bei den Femtosekunden-Anwendungen hingegen wird die Grenze der Konversionsschichten in einer geringeren Tiefe von nur 130-320 nm beobachtet. Die Laser-konvertierte Schicht ist also nach der Behandlung mit ultrakurzen Pulsen wesentlich geringer als mit den kurzen Laserpulsen.

Dringt man nun mit der Mikro-Ramanspektroskopie ( $\mu$ -RS) bis zu Tiefen von einigen Mikrometern an Mehrpuls-kavitäten vor, so zeigt sich, daß in diesen Detektionstiefen die Ausgangsverbindungen in allen untersuchten Fällen erhalten bleiben, ebenso wie die graphitischen Bestandteile der Sinterkeramiken. Bei den längeren Nanosekundenpulsen ist mit dem Prozeß oft eine Schmelze verbunden, welche unvollständig rekristallisiert und damit nanokristalline bzw. amorphe Bereiche zurückläßt. Des weiteren kommt es zu einer großflächigen Streulichterhöhung auch im Gitterschwingungsbereich von  $< 500 \text{ cm}^{-1}$ . Demgegenüber tritt mit den kürzeren Femtosekundenpulsen keine deutliche Schmelzbildung auf, aber auch hier kommt es teilweise zu einer kristallinen Oberflächenschicht. Vor allem bei großen Wellenzahlen ist ebenfalls eine Streulichterhöhung beobachtbar, hier aber räumlich lokalisierter.

Die Lasermaterialbearbeitung von binären Werkstoffen ist also durch bevorzugten Abtrag der leichteren Komponente gekennzeichnet. Es zeigt sich, daß die Pulslänge der verwendeten Laserstrahlung entscheidend die physiko-chemischen Modifikation beeinflusst. Pulse unterhalb einer Pikosekunde Pulsdauer führen zu einer veränderten Schichtdicke von einigen hundert Nanometern; ns-Pulse dagegen erzeugen Konversionsschichten im Mikrometerbereich. Zusätzlich zu den metallisch-angereicherten Schichten treten als Folge der Laser-bedingten Schmelzbildung kristallstrukturelle Veränderungen der bestrahlten Oberfläche auf – ausgedrückt in den erhöhten Streulichtanteilen. Diese Veränderungen werden durch einen Oxidationsprozeß überlagert, bei dem es zur Bildung von unstöchiometrischen Oxiden kommt. Bei der Laserbehandlung der Kompositverbindung kann z.B. eindeutig Rutil nachgewiesen werden, aber auch ein schwarzes Titanoxid, was einer Magnéli-Phase zugeordnet wird.

Die vorliegende Arbeit hat aus dem Problemkomplex der Dokumentation und Analyse von Materialveränderungen unter Lasereinwirkung nur einzelne Felder beleuchtet, gleichzeitig aber neue Fragen aufgeworfen. So ist der Einfluß der Repetitionsrate auf das Abtragsverhalten, eingehender zu untersuchen. Eine intermediäre Defektbildung erscheint vorstellbar, welche bei Verwendung einer anderen Wiederholrate der Pulse zur Energieeinkopplung genutzt werden könnte. Des weiteren ist der Einfluß von Laserpulsen mit einer Dauer von  $\tau < 100 \text{ fs}$  auf die hier verwendeten Werkstoffe weitgehend unbekannt. Kritisch könnte auch der Einfluß der umgebenden Atmosphäre auf das Bearbeitungsergebnis sein. Eine Verbesserung der Bearbeitungsqualität ist in beiden Fällen zu erwarten.

Die Möglichkeit, mit Laserpulsen Material zu bearbeiten, eröffnet der Lasertechnik viele Applikationen, wobei die Fragestellung die Auswahl des geeigneten Lasersystems bestimmt. Ein großer Vorzug der Lasertechnik liegt darin, daß damit definiert und lokal chemische oder kristallstrukturelle Oberflächenmodifikationen erzeugt werden können. Die Laser-Strukturierung ist von besonderer Bedeutung. So ist an den hier verwendeten Keramiken bei der Bestrahlung mit Laserpulsen beispielsweise eine gezielte Metallisierung mit resultierenden leitenden Bahnen denkbar. Das mit konventionellen Mitteln schwierige Bohren dieser extrem harten Materialien gelingt mit einem Laser verhältnismäßig problemlos. Somit sind für die Lasertechnik neue Felder in der chemischen, elektronischen oder auch tribologischen Anwendung zu erwarten.

