

2 Grundlagen der Laser-Material-Wechselwirkung

In diesem Kapitel werden die grundlegenden chemischen und optischen Eigenschaften der Materialien beschrieben. Anschließend wird allgemein die Wechselwirkung des Lasers bei der Materialbearbeitung vorgestellt. Dabei wird zwischen den Aspekten Bildung eines Plasmas, einer Wärme- oder Schockeinflußzone, der Zersetzung, Kristallisation und Kondensation differenziert. Vorgestellt wird die Bestimmung einer Schwelle und die Phänomene der Akkumulation, Inkubation und Ripplesbildung. Letztendlich kann die Wechselwirkung zwischen Laser und Material in chemischer Modifikation oder auch Abtrag resultieren.

2.1 Eigenschaften der Materialien

Dieses Kapitel soll die verwendeten Materialien kurz vorstellen. Dabei erfolgt eine Trennung nach „Glas“ für das Jenaer Glas (2.1.1) und Keramik (2.1.2) für Aluminiumnitrid, Siliziumcarbid und eine Kompositverbindung, bestehend aus SiC-TiC-TiB₂. Bezug genommen wird auf ihre Herstellung und die daraus resultierenden Eigenschaften, besonders die Oberflächencharakteristika, welche für die Untersuchung der Wechselwirkung der Oberfläche mit der Laserstrahlung von grundlegender Bedeutung sind.

2.1.1 Glas

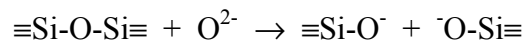
Ein entscheidendes Merkmal von Gläsern ist, daß es sich um amorphe Verbindungen handelt, d.h. sie erstarren ohne Kristallisation. Daher nennt man sie auch "unterkühlte Schmelze". Unter den anorganischen Gläsern sind es hauptsächlich die Sauerstoffverbindungen (Oxide) von Silizium (Si), Bor (B), Germanium (Ge), Phosphor (P) und Arsen (As), die Netzwerkstrukturen bilden. Ein typisches Merkmal von Glas ist, daß die Atome zwar eine Nah- aber keine gerichtete Fernordnung besitzen. Gläser ähneln strukturmäßig einer Flüssigkeit, reagieren bei Umgebungstemperatur aber auf Krafteinwirkungen rein elastisch und sind daher als fester Körper anzusehen [SCH97].

Sie stellen einen metastabilen Zustand dar: Relaxationsprozesse verschiedener Art treten auf und beeinflussen alle chemischen und physikalischen Eigenschaften. Es handelt sich um eine quasi-Gleichgewichtsstruktur, ein fließendes System, was auch in Kristallisation enden kann. Die Substanz kann ausgehend vom flüssigen Zustand bis zu einer festen Lösung ohne jede Kristallisation gekühlt werden. Doch bei Abkühlung einer Schmelze unter ihren Schmelzpunkt T_s sollte grundsätzlich Kristallisation einsetzen. Bei Glasschmelzen bleibt das aus, was an den molekularen Bausteinen liegt. Im Silikatglas sind die SiO₄-Tetraeder räumlich untereinander vernetzt. Um Kristalle zu bilden, müßten diese Bindungen aufgebrochen werden. Dieser Umlagerungsprozeß erfolgt aber langsam. Mit abnehmender Temperatur wird er immer langsamer, so daß die Bildung und das Wachstum von Kristallen unterbleibt. Die Neigung zur Kristallisation - man spricht von „Entglasung“ - nimmt mit der Abkühlgeschwindigkeit im kritischen Temperaturbereich unterhalb T_s und mit der Zahl der Stoffkomponenten ab [HOL95]. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die freie Energie der Gläser kleiner als in jeder anderen Struktur, in die sich die Atome von selbst begeben würden. D.h. es kommt zu keiner spontanen Zustandsänderung. Um den metastabilen Zustand aufzuheben, wäre eine Energiezufuhr nötig. Erfolgt dies thermisch oder mechanisch, kommt es meist zu heterogener

Entmischung [STÖ94]. Bei längerem Erwärmen (Tempern) auf Temperaturen unterhalb ihres Erweichungspunktes kristallisieren sie unter Trübung.

Bei der Glasbildung verdichtet sich die unterkühlte Schmelze, sobald die Temperatur auf den Schmelzpunkt T_S abgesunken ist. Jedoch erreicht die glasig erstarrte Schmelze auch bei Raumtemperatur nicht die Packungsdichte der auskristallisierten Schmelze. Im Glasübergangs- oder Transformationsbereich geht die unterkühlte Glasschmelze vom viskosen in den elastischen Zustand über.

Die Struktur von Silikatglas wird durch ein ungeordnetes dreidimensionales Netzwerk aus eckenverknüpften $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern dominiert. Die darin enthaltenen Si-O-Si Disiloxanbrücken werden durch Anlagerung der von den basischen Oxiden gelieferten Oxidionen O^{2-} teilweise gespalten:



Die basischen Metalloxide bzw. die entsprechenden Metallkationen (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , ...) werden deshalb auch Trennstellenbildner genannt. Je mehr Trennstellen sich im Glas befinden, desto niedriger liegt der Erweichungs- und Schmelzpunkt eines Glases. Als weiteres existieren auch Netzwerkwandler. Das sind Ionen, die die 4-wertigen Si-Ionen ersetzen. Sie können dabei die negative Ladung des Netzwerkes erhöhen (B^{3+} , Al^{3+}) oder erniedrigen (P^{5+}) [HOL95].

In dem hier betrachteten Barium-Alumo-Borosilikatglas ist die Widerstandsfähigkeit gegen Wasser, Säuren, Alkalilaugen und Temperaturdifferenzen stark erhöht. Das Boroxid verringert den Ausdehnungskoeffizienten des Glases und damit dessen Empfindlichkeit gegen rasches Erhitzen und Abkühlen und macht das Glas widerstandsfähiger gegen Wasser und Säuren. Das Aluminiumoxid setzt die Sprödigkeit herab und vermindert die Gefahr des „Entglasens“ (Kristallisierens). Die Übergangsmetallionen können zu Redoxprozessen im Glas führen, wenn eine entsprechende Energiemenge photochemisch oder rein chemisch appliziert wird. Zusammen mit Redoxpaaren können sich auch paramagnetische Defekte bilden [STÖ94].

Es handelt sich um ein Flachglas. Das herkömmliche Herstellungsverfahren ist die Ziehtechnik, wobei die Glastafel unmittelbar aus der Glasschmelze gezogen wird (Fourcault-, Libbey-Owens- oder Pittsburgh-Verfahren) [SCH97]. Nachteile dieser Methode sind die feinen Ziehstreifen auf der Oberfläche, die Neigung zur Kristallisation durch Einwirkung des Feuerfestmaterials der Ziehdüse, sowie mögliche Verspannungen in der Glasmatrix.

Das Floatverfahren, welches zur Herstellung des untersuchten Glases verwendet wurde, nutzt den Umstand, daß sich bei zwei untereinander nicht mischbaren Flüssigkeiten die spezifisch leichtere auf der spezifisch schwereren Flüssigkeit ausbreitet („floated“). Unter der Einwirkung der Schwerkraft und der Oberflächenenergie bildet sich eine völlig ebene Grenzfläche aus. Als spezifisch schwere Flüssigkeit, die zum Ausgießen der Glasschmelze geeignet ist, wird flüssiges Zinn verwendet (Schmelzpunkt 232°C). Die Glasschmelze fließt auf der Oberfläche des flüssigen Zinnbades aus und stabilisiert sich hin zu einer Gleichgewichtsdicke, welche von der Oberflächenspannung und der Dichte abhängig ist. Bei Kalk-Natron-Glas liegt sie bei 7,5 mm. Durch Nachbehandlung wird die Glasschmelze anschließend auf die gewünschte Dicke gebracht – beim Jenaer Glas 0,7 mm. Das Floatverfahren hat zudem den Vorzug, daß es sich um ein kostengünstiges Herstellungsverfahren von Glas handelt [SCH97].

2.1.2 Keramiken

Keramiken stellen in der Regel kristalline, thermisch und chemisch stabile, nichtmetallische, anorganische Festkörper dar, die durch Hochtemperaturprozesse wie z.B. Sintern hergestellt werden. Ihre Eigenschaften werden entscheidend durch die vom Herstellungsverfahren abhängige Mikrostruktur bestimmt. Für die vorliegende Arbeit wurden Nichtoxidkeramiken verwendet. Sie sind hinsichtlich Festigkeit und Härte im allgemeinen den Oxidkeramiken überlegen, nicht aber im Bezug auf die Sauerstoffbeständigkeit.

Die kristallinen Ausgangsverbindungen besitzen einen derart hohen Schmelzpunkt, daß sie nur durch Sintern in eine polykristalline Keramik umgewandelt werden können. Hierbei bilden sich Korngrenzen und Glasphasen.

Die Triebkraft des Sinterns ist die Erniedrigung der freien Enthalpie. Dabei wird zunächst die Oberflächen- und dann die Grenzflächenenergie verringert [SAL83], [ZIP95]. Bei der Sinterung spielen die Diffusionskoeffizienten eine entscheidende Rolle. Durch Zugabe von Sinteradditiven kann die Sinterfähigkeit verbessert werden. Eine Möglichkeit dazu stellt die gegenseitige Löslichkeit von Versatz und Additiv dar. Weitere Methoden stellen die Verbesserung der Sinterfähigkeit dieser Zusatzphase an sich oder die Erniedrigung der Grenzflächenenergie des Zusatzteilchens dar.

Der Herstellungsprozeß erfolgt dann in mehreren Schritten, die hier nur angedeutet werden:

Einwiegen der Versätze mit Additiven und Ethanol; Mahlen für 12 Stunden bei 1000 Umdrehungen pro Minute; Trocknen zur Entfernung des Ethanols; Agglomerieren, d.h. Sieben durch ein 160 µm-Sieb; uniaxiales Pressen mit einem Druck von 100 MPa; Entbindern, d.h. Ausgasung der organischen Zusätze bei 600°C in einer Argon-Atmosphäre und als letzten Schritt das Sintern bei Temperaturen zwischen 1700-2350°C unter einem Argondruck von 2 bar. Nähere Informationen zu den einzelnen Schritten findet man z.B. in [CHE99].

Aluminiumnitrid

Aluminiumnitrid (AlN) gehört zu den Pentelverbindungen (Pentele $Z = N, P, As, Sb$) mit der Zusammensetzung AlZ. Es kristallisiert bevorzugt in der Wurtzit-Struktur und besitzt einen Schmelzpunkt von $T_s > 2400^\circ\text{C}$. Die Bindung zwischen Al und N kann als etwa mittig zwischen ionischem und kovalentem Limit angesehen werden. Es ist ein hartes, hydrolyseempfindliches Pentelid, welches strukturell verwandt und isovalenzelektronisch zu Silizium bzw. Germanium ist. Die Bandlücke des Wurtzit-Polytyps ist mit $E_g = 6,2 \text{ eV}$ sehr breit, d.h. es handelt sich formal um einen elektrischen Isolator. Aufgrund von Sauerstoffverunreinigungen kann die Bandlücke etwas geringer sein [STR92], die Verbindung bleibt aber ein Dielektrikum. AlN ist generell wegen der hohen Reaktivität des Aluminiums kein einfach zu handhabendes Material. So muß man beim Wachstum von AlN-Kristallen auf extrem reine Edukte und eine Sauerstoff-freie Umgebung achten. Slack und McNelly fanden, daß sich auf AlN nach einem Tag an Luft eine 50-100 Å dicke, native Oxidschicht bildet [SLA76]. Sie dient als Schutzschicht, und es kommt zu keiner weiteren Zersetzung.

Ausgezeichnete Eigenschaften besitzt Aluminiumnitrid und ist darüber hinaus relativ gut metallisierbar (Tabelle 2.1). Hervorzuheben ist die extrem hohe Wärmeleitfähigkeit von 180 W/mK, was zu sehr guter Ableitung von Verlustwärme führt. Weiter sind die exzellenten elektrischen Isolationseigenschaften zu nennen und ein thermischer Ausdehnungskoeffizient, der mit dem von Silizium vergleichbar ist. Bei den elektrischen und mechanischen Eigenschaften ähnelt es dem Aluminiumoxid (Korund) durch seine hohe Festigkeit und die kleine Dielektrizitätskonstante. Und auch die Tatsache, daß es nicht toxisch, umweltverträglich und problemlos zu entsorgen ist, macht Aluminiumnitrid in vielen Anwendungen zum Material

der Wahl. Es findet als Hochleistungswerkstoff Einsatz in der Elektronik (z.B. für spezielle Wärmetauscher) sowie in der Sensorik, Optoelektronik, Navigation, Medizintechnik, Meß- und Regeltechnik [CER00].

Siliziumcarbid

Siliziumcarbid ist ein nichtmetallischer Hartstoff, mit einer ähnlichen Härte wie Korund (Al_2O_3). Siliziumcarbid zeigt verschiedene Polytypen. Bei α -SiC handelt es sich um den hexagonalen 6H-Polytyp, der die stabilste Hochtemperaturmodifikation darstellt (allerdings aus plättchenförmigen Kristalliten). Das ebenfalls hexagonale 4H-SiC weist hingegen ein feinkörnigeres und gleichmäßigeres Erscheinungsbild auf. β -SiC, welches auch als kubischer Polytyp 3C-SiC beschrieben werden kann, wandelt sich bei Temperaturen von $T > 2000^\circ\text{C}$ in α -SiC um [GÖH90]. Die Struktur läßt sich als ein Diamantgitter aus abwechselnd C- und Si-Atomen beschreiben. Entsprechend dem Diamant existieren auch hier eine hexagonale (α -Form, Wurtzitstruktur) und eine kubische Modifikation (β -Form, Zinkblendestruktur). Der Abstand Si-C beträgt $1,90 \text{ \AA}$, stellt also das arithmetische Mittel aus den Abständen C-C im Diamanten ($1,54 \text{ \AA}$) und Si-Si im kristallisierten Silizium ($2,34 \text{ \AA}$) dar [HOL95].

Siliziumcarbid ist ein Werkstoff mit vielen, für die industrielle Nutzung interessanten Eigenschaften (Tabelle 2.1). So handelt es sich um einen extrem leichten Werkstoff, der aber eine hohe Härte, eine hohe Schmelz- und Sublimationstemperatur besitzt, vergleichbar mit der des Diamants. Des weiteren sind die relativ hohe Wärmeleitfähigkeit, die geringe lineare Wärmeausdehnung (vergleichbar mit der des Siliziums) sowie die hohe chemische und thermische Beständigkeit gegenüber Oxidation zu nennen. Die Eigenschaften werden durch die gemischt kovalent-ionogene Bindung mit etwa 90% kovalentem Bindungsanteil bedingt. Reines SiC ist farblos und zersetzt sich unter Abgabe von Si-Dampf oberhalb von 2700°C . Aufgrund dieser Eigenschaften wird es in weiten Bereichen für industrielle Anwendungen eingesetzt. Es findet Verwendung als Schleif-, Poliermittel, Halbleiter oder Kompositverstärker, sowie auch als Hochtemperaturkonstruktionswerkstoff im Maschinen- und Anlagenbau [DAN90], [GÖH90].

Tabelle 2.1: Eigenschaften von AlN (nach [CER00]), SiC, TiC und TiB_2 (nach [CHE99]).

Substanz	Kristallstruktur	Schmelzpunkt	Dichte bei 20°C	Ausdehnungskoeffizient	Elastizitätsmodul bei 20°C	Wärmeleitfähigkeit bei 20°C	spez. elektr. Widerstand bei 20°C
		$[^\circ\text{C}]$	$[\text{g}/\text{cm}^3]$	$[10^{-6}/\text{K}]$	$[\text{GN}/\text{m}^2]$	$[\text{W}/(\text{mK})]$	$[\Omega \text{ cm}]$
AlN	hexagonal	> 2400	3,3		320	180	10^{13}
α -SiC	hexagonal	2300	3,21	5,0	480	59	> 5
TiC	kubisch	3140	4,93	7,4	320	29	$7 \cdot 10^{-5}$
TiB_2	hexagonal	2900	4,5	7,4	370	27	10^{-5}

Kompositverbindung

Bei der Kompositverbindung handelt es sich um eine Keramik aus Siliziumcarbid (SiC), Titancarbid (TiC) und Titandiborid (TiB₂). Einzelne Eigenschaften der Versatzbestandteile sind in Tabelle 2.1 aufgelistet.

Die Zugabe von Titancarbid- (TiC) oder Titandiborid-Partikeln (TiB₂) zur Siliziumcarbid-Matrix (SiC) erhöht die Bruchfestigkeit. TiC verbessert durch Bildung von Titandioxid (TiO₂) das Verschleißverhalten bei tribologischer Beanspruchung [WÄS99]. Reines TiC besitzt einen hohen Schmelzpunkt von ca. 3140°C, eine hohe Härte und Festigkeit und eine plastische Verformungsmöglichkeit bei hohen Temperaturen (800°C) [DAS82]. Verwendung findet es für widerstandsfähige Spitzen schnellaufender Werkzeuge.

Reines TiB₂ hat ebenfalls eine hohe Schmelztemperatur von ca. 2900°C, eine hohe Härte, hohe Bruchfestigkeit, eine gute thermische Leitfähigkeit und einen niedrigen Selbstdiffusionskoeffizienten. Seine elektrische Leitfähigkeit ist sogar fünfmal höher als die von Titan. Eingesetzt wird es als Elektroden- und Tiegelmateriale bei elektrometallurgischen Prozessen.

Die Keramik wurde nach dem oben skizzierten Prozeß des Heißpressens mit Sinteradditiven hergestellt. Die Sinterung erfolgte bei 2000°C. Es resultiert eine sehr hohe relative Dichte von 98,4%, was unter anderem auf den geringen Bor-Anteil zurückgeführt werden kann.

Die Klasse der Partikelverbundwerkstoffe kann je nach Zusammensetzung verschiedene gewünschte mechanische Eigenschaften und chemische Beständigkeit bis zu hohen Temperaturen aufweisen. Die Einlagerungen TiC und TiB₂ besitzen im Vergleich zu SiC einen größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten (Vergleich in Tabelle 2.1) und können somit Gefügespannungen in der SiC-Matrix hervorrufen. Diese verhindern die Rißausbreitung durch die Rißverlaufsänderung wie z.B. Ablenkung und erhöhen dadurch die Bruchzähigkeit [GU95], [JIA89], [OHY93]. Dank der besonderen Eigenschaften dieses Dreistoffgemisches liegt ihr Haupteinsatzfeld im Reibungs- und Verschleißbereich.

2.2 Laser-Materialbearbeitung

2.2.1 Wechselwirkung Laser-Material

Physikalische Grundlage der Wechselwirkung zwischen Laserstrahlung und Materie ist die Absorption, also die Übertragung eines möglichst großen Teils der Laserenergie auf das zu bearbeitende Substrat. Die Menge der aufgenommenen Energie ist abhängig vom Material, der Laserwellenlänge λ und der Pulsdauer τ . Die Wellenlänge entscheidet, ob lineare Absorption in das entsprechende Material erfolgen kann. Die Pulsdauer bestimmt über die Art der Anregung. Bei kurzen Pulsen im Nanosekundenbereich gilt ein anderer Mechanismus als im Femtosekundenbereich mit ultrakurzen Pulsen.

Die Substrate können also je nach verwendeter Laserwellenlänge in stark absorbierende Materialien wie Metalle und weniger stark absorbierende/transparente wie z.B. Gläser und Keramiken unterschieden werden.

Die verwendete Strahlung erreicht unterschiedliche optische Eindringtiefen. Die optische Eindringtiefe kann mittels des Lambert-Beer'schen Gesetzes beschrieben werden:

$$I(r) = I_0 \cdot e^{-\alpha r} \quad (2.1)$$

Demnach verringert sich die Intensität I der Strahlung von der Anfangsintensität I_0 an der Materialoberfläche mit zunehmender Eindringtiefe r unter Berücksichtigung des material-

und wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten α . Die Lichteindringtiefe läßt sich als α^{-1} definieren.

Demgegenüber wird die thermische Diffusionslänge L_{th} bei einer Pulsdauer τ und einer Wärmeleitfähigkeit des Materials κ durch folgenden Ausdruck beschrieben:

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

Man nennt die thermische Diffusionslänge auch die Wärmeeinflußzone (WEZ bzw. heat affected zone HAZ). Sie stellt die Entfernung vom Temperaturmaximum im Material zum Punkt des Abklingens auf den $e^{-1/2}$ -ten Teil dar [MAT94], [SIE97].

Die Tiefe des Energieeintrags ist zum einen abhängig vom Material und der verwendeten Laserwellenlänge, zum anderen von der Wärmeleitfähigkeit des Materials und der Pulsdauer. Die Laserstrahlung kann in kurze Nanosekundenpulse und ultrakurze Femtosekundenpulse unterteilt werden und deutlich unterschiedliche Größenordnungen der Eindringtiefe aufweisen.

Wie eine Energiemenge im Material aufgenommen wird, was die absorbierte Energie bewirkt und wo sie verbleibt, soll im folgenden kurz beschrieben werden.

Trifft ein Laserpuls mit der Pulsdauer τ , der Wellenlänge λ und der Energiedichte F auf eine Festkörperoberfläche, so können verschiedene Wechselwirkungen auftreten. Die Elektronen des Substratmaterials absorbieren die Energie des Laserpulses vornehmlich durch lineare Prozesse – vor allem im ultravioletten Spektralbereich besitzen viele Materialien einen großen linearen Absorptionskoeffizienten. Für hohe Laserintensitäten im Fall von ultrakurzen Lichtimpulsen kann auch nichtlineare Absorption eine Rolle spielen - besonders bei transparenten Materialien liegt dieses bei Laserwellenlängen im nahen infraroten Spektralbereich vor. Die Pulsdauer bestimmt, wie die "Keim"-Elektronen (Seed-Elektronen) für die Materialmodifikation oder den –abtrag erzeugt werden. Im Nanosekundenzeitregime handelt es sich um thermische Elektronen. Im Femtosekundenbereich werden sie meist über Multiphotonenionisation hergestellt und der gesamte Prozeß läuft sehr viel deterministischer ab. Eine Verteilung der aufgenommenen optischen Energie erfolgt anschließend über die unterschiedlichen Energiezustände des Systems.

Mechanismus des Abtrags

Seit etlichen Jahrzehnten werden mit dem Laser unterschiedlichste Materialien strukturiert und abgetragen (als Beispiele [SRI82], [KÜP87], [IHL92]). Hierbei werden die generellen Eigenschaften der Laser genutzt wie ihre Leistung und deren räumliche Konzentration mittels entsprechender Optiken, was räumliche Präzision, Berührungslosigkeit und hohe Flexibilität auch bei forminstabilen Materialien ermöglicht. Durch entsprechende Wahl der Laserparameter – Wellenlänge, Intensität und Pulsdauer – kann, wie bereits erwähnt, die Eindringtiefe in die Materialien variiert werden. Die physikalischen Aspekte beim Mechanismus des Laserabtrags sind bislang wenig erforscht. Eine befriedigende, alle Materialien und Bedingungen umfassende, abschließende Antwort kann hier nicht geleistet werden. Einen Aufschluß liefert aber die Betrachtung der Chemie der Materialien vor und nach der Laserbearbeitung.

Unter Laserablation wird in dieser Arbeit ein gezielter, makroskopischer Abtrag, also eine irreversible Veränderung von Material, definiert. Für den Materialabtrag (Ablation) durch Laserstrahlung muß eine definierte Schwellenergiedichte (Energie pro Volumeneinheit) überschritten werden [PRE93]. Die Abtragsschwellen und -raten (d.h. die Abtragstiefe pro Laserpuls) sind materialabhängig. Gewöhnlich durchläuft die Materie dabei eine Veränderung des Aggregatzustands und wandelt sich in eine leichtflüchtige Phase z.B. ein Gas oder Plasma

um. Diese Umwandlung des Festkörpers in ein Gas kann dabei schrittweise erfolgen, über ein Schmelzen des Festkörpers mit anschließender Verdampfung der flüssigen Phase [LIN00]. Es existiert während des Materialabtrags also ein intermediärer Zustand, in dem bis zu drei Aggregatzustände nebeneinander vorliegen können. Aus diesem instabilen Grenzbereich heraus bildet sich dann ein stabiler Endzustand der analysiert werden kann. Aus der Art und Verteilung der Edukte kann gegebenenfalls auf die Struktur des Modifikations- oder Abtragemechanismus geschlossen werden.

Die Abtragsschwelle F_{th} , d.h. die Schwelle, ab der Ablation für das entsprechende Material einsetzt, hat für jede Substanz (bei konstanter Wellenlänge und Pulsdauer) einen charakteristischen Wert und wird auch als Fluenzschwelle in $[J/cm^2]$ definiert. Sie hängt für eine bestimmte absorbierende Substanz – mit der Dichte ρ - von der Reflektivität R und der Sublimationsenthalpie ΔH_s (Summe aus Schmelz- und Verdampfungsenthalpie), sowie vom Absorptionskoeffizienten α und von der molaren Masse M wie folgt ab:

$$F_{th} \equiv \frac{\Delta H_s \cdot \rho}{(1 - R) \cdot \alpha \cdot M} \quad (2.3)$$

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, ist das elektronische System für die Aufnahme einer Energiemenge in das Material verantwortlich. Wie es zur Absorption kommt, was passiert, wenn die aufgenommene Energie einen kritischen Wert übersteigt, wird im folgenden beschrieben.

Betrachtet man Dielektrika, so handelt es sich um elektrisch nichtleitende Verbindungen mit einer Bandlücke $E_g \geq 4$ eV, d.h. es ist nur eine geringe Anzahl von Elektronen für die Energieabsorption im Leitungsband vorhanden (nur wenig Seed-Elektronen). Dennoch fand in den 1970er Jahren Bloembergen bei Untersuchungen zum „Laser-induced Breakdown“ für transparente Dielektrika, daß genau diese freien Elektronen für die Zerstörung des Dielektrikums verantwortlich sind [BLO74]. Er charakterisierte definierte Schwellen und setzte diese mit dem Überschreiten einer sogenannten kritischen Elektronendichte im Leitungsband gleich. Bei der Beurteilung des Mechanismus muß des weiteren auch auf die Pulsdauer geachtet werden. Für Laserpulse mit einer Pulsdauer $\tau \geq 10$ ps spielt die thermische Diffusion während der Bestrahlung eine Rolle. Wie in vielen Arbeiten bestätigt, zeigt die Schwellfluenz F_{th} dann folgende Abhängigkeit von der Pulsdauer [Zusammenfassung in: BÄU00]:

$$F_{th} \propto \sqrt{\tau} \quad (2.4)$$

Die Seed-Elektronen sind thermischer Natur. Für diese längeren Pulse im Bereich von Nano- und Pikosekunden kann man sich den Prozeß demnach entsprechend dem Fließschema in Abbildung 2.1 vorstellen.

Ausgangspunkt sind die im Leitungsband des Dielektrikums befindlichen freien Elektronen. Diese werden im Lichtfeld beschleunigt und erzeugen durch lawinenartige Ionisation von Atomen andere Elektronen. Man bezeichnet dies als „Avalanche-Ionisation“ und sie liefert die kritische Elektronendichte ($\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). Im weiteren Verlauf kommt es durch Elektronen-Phononen-Kopplung zu einem Energieübertrag an das Festkörperrgitter, was zu Schmelze, Verdampfung und letztendlich zur Zerstörung des Gitters führt.

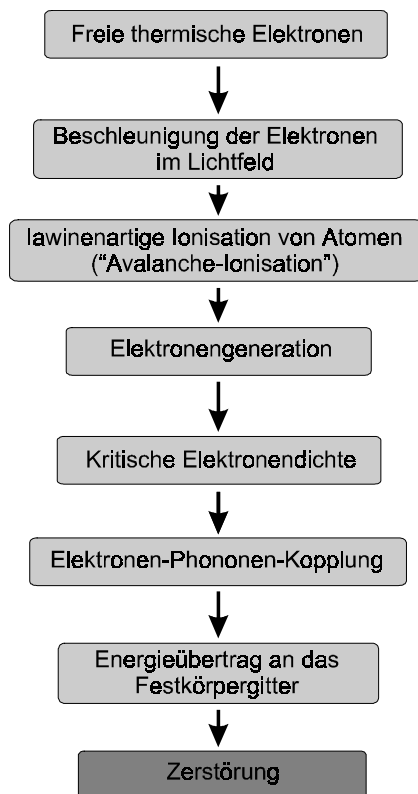


Abbildung 2.1: Fließschema der Prozeßkette beim Materialabtrag von Dielektrika nach Bloembergen

Die skizzierte „Avalanche-Ionisation“ dient als Erklärung für die Erzeugung der kritischen Elektronendichte bei längeren Pulsen. Bei kürzeren Pulsdauern werden unterschiedliche Mechanismen für Dielektrika zur Erzeugung von Ladungsträgern in Betracht gezogen [LEN99a]. Zum einen gibt es die Annahme, daß eine Multiphotonenabsorption als Anregungsmechanismus fungiert [KEL65]. Hierbei erfolgt der elektronische Übergang vom Valenzband zum Leitungsband durch starke elektromagnetische Einstrahlung. Es wird aber auch die These vertreten, die Avalanche-Ionisation sei hier ebenfalls der dominierende Mechanismus zur Ladungsträgererzeugung [PRO98]. Obwohl die relative Rolle der Multiphotonenionisation und der Avalanche-Ionisation bei der Bildung der Leitungsbandelektronen bereits in den 1980er Jahren diskutiert wurde [VAI80], bleibt sie bis heute umstritten. Eine weitere Theorie kommt gänzlich ohne thermische Effekte wie Schmelzen oder Verdampfen aus, sondern sieht die Plasmabildung als entscheidenden Schritt der Ablation an [LIN96], [LIN00]. Demnach geht die feste Phase

direkt in ein Plasma über, erreicht die kritische Elektronendichte (10^{21} - 10^{22} cm^{-3}) und der Festkörpervverbund im Material wird aufgehoben.

Ein qualitativ anderer Ansatz ist, die Anregung und Relaxation beim Laserabtrag voneinander zu trennen (elektronisch, vibronisch) [HAG94]. Haglund geht hierbei davon aus, daß Laserablation eine katastrophale Folge der Bildung von Fehlstellen ist. So führt die anfängliche elektronische Anregung zur Erzeugung von Elektronen-Loch-Paaren, welche durch Relaxation lokalisierte angeregte Zustände induzieren. Diese wiederum entwickeln sich zu einer angeregten Übergangskonfiguration und lassen durch einen strahlungslosen Prozeß eine Oberfläche mit antibindendem Energiepotential zurück.

Die bisher betrachteten Mechanismen gelten für die Einzelpulsanwendung. An die Applikation mehrerer Laserpulse auf ein und dieselbe Stelle, knüpft ein weiterer Ansatz an. Er berücksichtigt die dabei auftretenden Materialmodifikationen: durch Bildung von self-trapped excitons oder durch Licht-induzierte Umwandlung zu Frenkel-Defekten werden die optischen Eigenschaften geändert; dadurch werden die folgenden Pulse der Laserstrahlung anders absorbiert [ITO89].

2.2.2 Laser-induzierte chemische Modifikationen

Betrachtet man nun die Auswirkung der unterschiedlichen Pulsdauern auf die Materialbearbeitung, so lassen sich zwei Arten der Laser-Material-Wechselwirkung differenzieren. In Abbildung 2.2 sind sie schematisch für Nanosekunden- und Femtosekundenpulse darstellt.

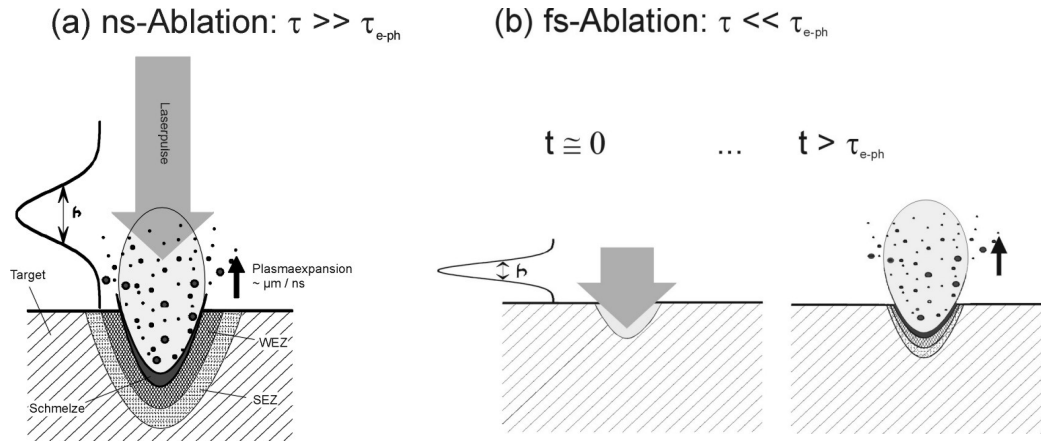


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Laser-Material-Wechselwirkung (a) mit Nanosekundenpulsen (b) mit Femtosekundenpulsen Impulsdauer τ , Energietransferzeit Elektronen-Gitter τ_{e-ph} , Wärme- (WEZ) bzw. Schockeinflußzone (SEZ) [nach Bonse].

Bei der Nanosekunden-Bearbeitung treffen die Laserpulse auf die Materialoberfläche auf (Abbildung 2.2a) und erzeugen ein Plasma, das noch während des Pulses in Gegenrichtung entweicht. Es besitzt bei mittleren Fluenzen eine typische kinetische Ionenenergie von $< 50 \text{ eV}$ und führt zur Abschirmung des Materials gegen den fortdauernden Puls. Die Plasmaexpansion läuft mit einer Geschwindigkeit von etwa $\mu\text{m/ns}$ ab [BEU90]. Die Abschirmung erfolgt hauptsächlich durch die im Plasma befindlichen freien Ladungsträger, welche die Rückflanke des Nanosekundenpulses absorbieren, streuen oder defokussieren können. Folge ist eine um diesen Betrag verringerte Energiemenge zur Absorption im Material und damit auch zur Bearbeitung. Des weiteren treten bei der Wechselwirkung mit Nanosekundenpulsen am Material folgende Phänomene auf: Es kommt, wie oben beschrieben, zur Ausbildung einer Wärmeeinflußzone (WEZ). Von den Laserparametern (τ, F) und den Materialkonstanten (α, κ) hängt die Dicke der sich dabei bildenden Schmelzschicht ab. An diesem Punkt des Laser-Materialabtrags liegt eine Art Drei-Phasen-System vor. In Mehrstoffsystemen kann bei unterschiedlichen Schmelz- bzw. Verdampfungsenthalpien der Einzelkomponenten das Aufschmelzen des Materials in einer veränderten Stöchiometrie münden. Eine Aufstellung der Schmelzenthalpien verschiedener Substanzen enthalten u.a. die Referenzen [BÄU00], [WEI97]. In jedem Fall tritt aber Kondensation nach Abkühlung ein. Hierbei entscheidet der Temperaturverlauf und das Material, ob partielle Kristallisation oder Amorphisierung überwiegt. Zusätzlich kann eine mögliche Überhitzung des Materials oder der Rückstoß der entweichenden Ablationsprodukte eine Schockeinflußzone (SEZ) hervorrufen. Sie ist stark materialabhängig und mindert die gewünschten Abtragsergebnisse (z.B. durch Rißbildung) in ihrer Qualität. Besonders untersucht wurde dieses Phänomen vor allem an biologischen Materialien [KAU94].

Im Fall der Femtosekunden-Bearbeitung trifft der Laserpuls die Targetoberfläche (Abbildung 2.2b) und es kommt zur Wechselwirkung. Jedoch erfolgt der Materialabtrag erst, wenn der Puls bereits abgeschaltet ist. Auch hier kann Plasmabildung einsetzen, wobei die kinetische Ionenenergie dabei in der Größenordnung einiger keV liegt. Zudem setzt sie erst nach dem Energietransfer von den Elektronen zum Gitter ein ($t > \tau_{e-ph}$). Da die Energieaufnahme und der Ablationsprozeß demzufolge nacheinander und nicht parallel ablaufen, tritt keine Ab-

schirmung des Laserpulses ein, und die gesamte Laserenergie steht zur Absorption zur Verfügung. Mit kürzeren Pulsdauern nehmen die Schwellfluenz in der Regel ab und die Möglichkeit der Nutzung nicht-linearer optischer Effekte zu. Ein weiterer Vorteil der Femtosekunden-Bearbeitung gegenüber der mit längeren Pulsen liegt in der schnellen Energiedeposition im Material, verglichen mit der Energiedissipation [ZHA99]. Da die Energie bei den ultrakurzen Pulsen stärker lokalisiert in das Materialvolumen eingebracht werden kann, führt diese Bearbeitung zu deutlich kleineren Strukturen und geringeren wärmebeeinflussten Zonen. Weiterhin werden auch die mechanisch geschädigten Bereiche und die daraus resultierenden inneren Spannungen reduziert. Als letzter, aber nicht unwesentlicher Punkt ist die geringere Debriszone bei der Femtosekunden-Materialbearbeitung zu nennen. Unter Debris versteht man eine „unsaubere“ Zone neben den Rändern der Kavität, welche z.B. durch die Redeposition oder das „Überschwappen“ von Schmelzmaterial entstanden ist (siehe z.B. [CHI96], [MEC00]). Dadurch wird die Präzision des Laserabtrags beeinträchtigt.

Schwelle & Akkumulation

Es wurde bereits erwähnt, daß die Abtragsschwellen F_{th} für die Materialien bestimmt werden können. Sie besitzen für jede Substanz bei definierter Wellenlänge λ und Pulsdauer τ einen charakteristischen Wert. Beachtet werden muß auch die Pulsanzahl, denn es gibt Einzel- und Mehrpulsschwellen für den Materialabtrag. Eine genauere Beschreibung ihrer Bestimmung erfolgt in Kapitel 3.4.

Bei den Einzelpulsschwellen $F_{th}(1)$ kann von einem recht „reinen“ Abbild des Abtragemechanismus' gesprochen werden, da der einzelne Laserpuls auf eine unberührte, unveränderte Materialoberfläche trifft. Bei den Mehrpulsschwellen $F_{th}(N)$ stellen sich die beeinflussenden Effekte komplizierter dar. Jee und Mitarbeiter fanden empirisch einen Zusammenhang zwischen der Einzelpulsschwelle $F_{th}(1)$ und der Schwelle für die Bearbeitung mit N Pulsen in der Form [JEE88]:

$$F_{th}(N) = F_{th}(1) \cdot N^{B-1} \quad . \quad (2.5)$$

In ihrem sogenannten Akkumulationsmodell stellt B einen material- und kristallorientierungsabhängigen Parameter im Bereich $B=0-1$ dar. Bei $B=1$ liegt keine Abhängigkeit der Schwelle von der Pulsanzahl N vor. In allen anderen Fällen beschreibt diese Gleichung die Reduzierung der Abtrageschwelle in Abhängigkeit von der Anzahl der applizierten Laserpulse pro Stelle. Erklärt wird dieses Verhalten mit einer mechanischen Ermüdung des Materials. Durch doppeltlogarithmische Auftragung von $N \times F_{th}(N)$ über N kann aus der Steigung des linearen Fits der Akkumulationsparameter B bestimmt werden.

Beispiele für erfolgreiche Anwendung dieser Methode finden sich in [GÜD98], [WEL98], [BAU00a], [BAU00b], [BON00a], [BON01].

Inkubation

Ein weiteres Phänomen bei der Laser-Materialbearbeitung stellt die Inkubation dar. Sie beschreibt die Tatsache, daß bei konstant gehaltener Laserfluenz ein oder mehrere Laserpulse auf das Material gegeben werden können, ohne daß ein makroskopischer Materialabtrag beobachtbar ist. Zurückgeführt werden diese „zerstörungslosen“ Pulse auf eine latente irreversible Modifikation des Materials. So kann es z.B. zu chemischen Reaktionen, Änderungen der Oberflächeneigenschaften oder Farbzentrenbildung durch die Inkubationspulse kommen und der Abtrag beginnt erst mit den folgenden Laserpulsen.

Ripples

Nicht bei jeder Laser-Materialbearbeitung, aber dennoch verhältnismäßig oft bei der Bearbeitung mit ultrakurzen Laserpulsen werden räumlich-periodische Muster mit einer Periodizität Λ an der bearbeiteten Materialoberfläche beobachtet. Man nennt sie auch „Ripples“ und es handelt sich häufig um parallele Anordnungen, die besonders bei Fluenzen nahe der Schwellfluenz oder an den Rändern der Kavitäten auftreten. Die Ripplesperiode an Dielektrika ist teils senkrecht und teils parallel zur Projektion des elektrischen Feldstärkevektors des Lasers auf die Oberfläche ausgerichtet [KEI82] und besitzt oft eine Größenordnung, die annähernd der Laser-Wellenlänge entspricht. Die Ursache der Ripples ist noch nicht eindeutig geklärt. Bisherige Annahmen gehen von einer optischen Interferenz des einfallenden optischen Feldes mit der Oberflächenwelle aufgrund von statistisch verteilter Rauigkeit aus [LEN99a]. Diese liegt dann in der Größenordnung der Laserwellenlänge λ . Somit ist ein Einfluß der Laserwellenlänge und der Brechzahl des Materials nicht auszuschließen. Zudem gibt es wahrscheinlich ein Verstärkungsprinzip, da ab dem zweiten Puls alle Laserpulse auf eine bereits vorstrukturierte Oberfläche auftreffen und an den vorhandenen Strukturen gestreut werden [ALL95]. Ebenfalls Bedeutung könnten bei manchen Materialien die durch den Herstellungsprozeß induzierten „eingefrorenen“ mechanischen Spannungen besitzen. Die Laser-Materialbearbeitung führte dann zur Relaxation, was sich in deutlichen Vorzugsrichtungen zeigen müßte und eine von der Laserwellenlänge unabhängige Ripplesperiode Λ besitzen kann. Derartige Muster wurden an gezogenen Gläsern [KRÜ96] und dem Polymer PMMA [SER98] beobachtet.

Die Ripples-Bildung stellt in der Regel eine unerwünschte Strukturierung dar, zumal sie die Präzision der Materialabtrags limitiert. In seltenen Fällen könnte sie jedoch auch im Bereich der „Nanostrukturierung“ neue Wege aufzeigen. Für eine Anwendung in dieser Richtung müßte aber ihre Reproduzierbarkeit erhöht werden.

