

Uwe Norbert Werner Albinus

Metallisches Beschichten mittels PLD-Verfahren

Uwe Norbert Werner Albinus Metallisches Beschichten mittels PLD-Verfahren

1-06233-X

LC
102



B. G. Teubner Stuttgart

B. G. Teubner Stuttgart



Laser in der Materialbearbeitung
Forschungsberichte des IFSW

U. Albinus
Metallisches Beschichten
mittels PLD-Verfahren

Laser in der Materialbearbeitung

Forschungsberichte des IFSW

Herausgegeben von
Prof. Dr.-Ing. habil. Helmut Hügel, Universität Stuttgart
Institut für Strahlwerkzeuge (IFSW)

Das Strahlwerkzeug Laser gewinnt zunehmende Bedeutung für die industrielle Fertigung. Einhergehend mit seiner Akzeptanz und Verbreitung wachsen die Anforderungen bezüglich Effizienz und Qualität an die Geräte selbst wie auch an die Bearbeitungsprozesse. Gleichzeitig werden immer neue Anwendungsfelder erschlossen. In diesem Zusammenhang auftretende wissenschaftliche und technische Problemstellungen können nur in partnerschaftlicher Zusammenarbeit zwischen Industrie und Forschungsinstituten bewältigt werden.

Das 1986 begründete Institut für Strahlwerkzeuge der Universität Stuttgart (IFSW) beschäftigt sich unter verschiedenen Aspekten und in vielfältiger Form mit dem Laser als einer Werkzeugmaschine. Wesentliche Schwerpunkte bilden die Weiterentwicklung von Strahlquellen, optischen Elementen zur Strahlführung und Strahlformung, Komponenten zur Prozeßdurchführung und die Optimierung der Bearbeitungsverfahren. Die Arbeiten umfassen den Bereich von physikalischen Grundlagen über anwendungsorientierte Aufgabenstellungen bis hin zu praxisnaher Auftragsforschung.

Die Buchreihe „Laser in der Materialbearbeitung – Forschungsberichte des IFSW“ soll einen in Industrie wie in Forschungsinstituten tätigen Interessentenkreis über abgeschlossene Forschungsarbeiten, Themenschwerpunkte und Dissertationen informieren. Studenten soll die Möglichkeit der Wissensvertiefung gegeben werden. Die Reihe ist auch offen für Arbeiten, die außerhalb des IFSW, jedoch im Rahmen von gemeinsamen Aktivitäten entstanden sind.

Metallisches Beschichten

mittels PLD-Verfahren

Von Dr.-Ing. Uwe Norbert Werner Albinus
Universität Stuttgart



B. G. Teubner Stuttgart 1996

D 93

Als Dissertation genehmigt von der Fakultät für Konstruktions- und Fertigungstechnik der Universität Stuttgart

Hauptberichter: Prof. Dr.-Ing. habil. Helmut Hügel
Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. Rainer Gadow

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

Albinus; Uwe Norbert Werner:
Metallisches Beschichten mittels PLD-Verfahren /
von Uwe Norbert Werner Albinus. – Stuttgart : Teubner, 1996
(Laser in der Materialbearbeitung)
Zugl.: Stuttgart, Univ., Diss., 1996
ISBN 3-519-06233-X

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Das gilt besonders für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmung und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

© B. G. Teubner Stuttgart 1996

Printed in Germany

Druck und Bindung: Druck Partner Rübelmann GmbH, Hemsbach

Kurzfassung

Kernpunkt dieser Arbeit ist die Untersuchung metallischer Beschichtungen, die mittels PLD-Verfahren hergestellt werden. Bei der PLD (Puls-Laser-Deposition¹⁾) handelt es sich um ein Verfahren der physikalischen Abscheidung aus der Gasphase (PVD-Verfahren²).

Hierzu werden als erstes experimentelle Untersuchungen zur Auswahl einer geeigneten Laserstrahlquelle durchgeführt. Bei diesen Voruntersuchungen werden Laser mit einer Pulsdauer von einigen Nano- bis Millisekunden betrachtet. Der Wellenlängenbereich dieser Laser reicht von 10,6 µm beim CO₂-Laser bis zu 308 nm beim Excimerlaser. Dabei wurden Mängel in der Beschichtungsqualität, insbesondere durch den Niederschlag von Schmelzpartikeln, festgestellt. Die Analyse der Zusammenhänge zwischen Leistungsdichteverteilung im Strahlprofil und der hieraus resultierenden Targetoberflächenstruktur nach der Wechselwirkung führt zur Entwicklung einer optimierten Verfahrenstechnik, die den Abtrag von Schmelzpartikeln vermindert.

Mit Hilfe dieses optimierten Verfahrens wird am Beispiel der Metalle Aluminium, Magnesium und Titan das unterschiedliche Abtrags- und Schichtbildungsverhalten dieser Materialien aufgezeigt. Die vielfältigen Beschichtungsvarianten der PLD werden exemplarisch sowohl bei der Herstellung von Kombinationsbeschichtungen mit Reinetallen als auch bei der reaktiven Prozeßführung mit Aluminium und Stickstoff vorgestellt.

Die Anwendbarkeit dieser Beschichtungen wird mit Hilfe verschiedener Festigkeitsprüfungen untersucht. Die Möglichkeit eines verbesserten Korrosionsschutzes von Stahlblechen durch sehr dünne Zusatzbeschichtungen wird an Hand von industriell eingesetzten Korrosionstests dargelegt.

¹ Die Bezeichnung PLD für Puls-Laser-Deposition im Deutschen oder pulsed laser deposition im Englischen scheint sich in den letzten Jahren für dieses Verfahren in der Literatur durchzusetzen. In früheren Veröffentlichungen können noch zahlreiche andere Begriffe gefunden werden, wie z.B. LAD für Laser ablation deposition, LIFE für Laser induced flash evaporation, LPD für Laser-Puls-Deposition, LPVD für Laser-pulse-vapour-deposition, Laser-PVD für Laser-Physical-Vapour-Deposition, PLE für pulsed laser evaporation etc..

² aus dem Englischen: Physical Vapour Deposition.

An dieser Stelle möchte ich mich bei all jenen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Insbesondere bei Herrn Prof. Dr.-Ing H. Hügel für die Betreuung der Arbeit und die Erstellung des Hauptberichts sowie bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. R. Gadow für die Durchsicht des Manuskripts und die Anfertigung des Mitberichts.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. H. Opower für die Möglichkeit der Mitarbeit und der Bereitstellung der Forschungsmittel an seinem Institut und allen Mitarbeitern des Instituts für Technische Physik bei der Deutschen Forschungsanstalt für Luft- und Raumfahrt bedanken, die mich fachlich fundiert und freundschaftlich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben.

Inhaltsangabe

Kurzfassung	5
Verzeichnis der Formelzeichen und Abkürzungen	11
1 Einführung und Stand der Technik	13
1.1 Verfahren der Dünnschichttechnik	14
1.1.1 Stromlose Metallisierung	14
1.1.2 Schmelztauchverfahren	15
1.1.3 Elektrolytisches Verfahren	15
1.1.4 Metallabscheidung aus der Gasphase	16
1.1.4.1 Chemische-Gasphasen-Abscheidung	16
1.1.4.2 Vakuumverdampfen	17
1.1.4.3 Elektronenstrahlbeschichten	17
1.1.4.4 Ionensputtern	18
1.1.4.5 Lichtbogenverdampfung im Hochvakuum	19
1.1.5 Laserunterstützte Verfahren	19
1.2 Puls-Laser-Deposition (PLD)	20
1.2.1 Laser-Materie-Wechselwirkung	21
1.2.2 Laser-Materie-Wechselwirkung bei der Materialbearbeitung	23
1.2.3 Vorgänge bei der PLD	25
1.2.4 Vergleich der PLD mit anderen PVD-Verfahren	28
1.2.5 Bisherige Anwendungen der PLD	30
2 Aufgabenstellung	32
3 Experimenteller Versuchsaufbau und Analysemethoden zur PLD	34
3.1 Laserstrahlquellen	34
3.1.1 Eigenschaften des eingesetzten CO ₂ -Lasers	34
3.1.2 Eigenschaften des eingesetzten Excimer-Lasers	37
3.1.3 Nd:YAG-Laser für die PLD	38
3.1.3.1 Prinzipielle Funktionsweise einer Güteschaltung bei Lasern	38
3.1.3.2 Eigenschaften des eingesetzten Nd:YAG-Lasers	39
3.2 Versuchsaufbau zur PLD	41
3.3 Präparation von Targets und Substraten	43
3.4 Analysemethoden bei der PLD	43

3.4.1	Bestimmung der Leistungsdichte	43
3.4.2	Bestimmung der Abtragsraten	45
3.4.3	Bestimmung der Droplettdichte und -verteilung auf dem Substrat	45
3.4.4	Bestimmung der Schichtdicke	46
3.4.4.1	Vermessung an Bruchkanten	46
3.4.4.2	Vermessung mit Tastschnittgerät	46
4	Experimentelle Voruntersuchungen zur Auswahl einer Laserstrahlquelle	48
4.1	Untersuchung mit CO ₂ -Laser	48
4.1.1	Analyse der Targetstruktur	48
4.1.2	Analyse der Substratstruktur	50
4.2	Untersuchung mit Excimer-Laser	52
4.2.1	Oberflächenanalyse der Targets	52
4.2.2	Oberflächenanalyse der Substrate	54
4.3	Untersuchung mit Nd:YAG-Laser	57
4.3.1	Analyse der Targetstruktur	57
4.3.2	Analyse der Substratstruktur	57
4.4	Diskussion der physikalischen und technologischen Probleme	58
5	Verfahrensoptimierung der PLD	61
5.1	Beeinflussung des Schmelzabtrags durch den Einsatz einer Feldblende	62
5.1.1	Experimentelle Untersuchungen zum Einsatz einer Feldblende	62
5.1.2	Zusammenfassung über den Einsatz einer Feldblende	66
5.2	Beeinflussung des Schmelzabtrags durch die Targetbewegung	67
5.2.1	Prinzipielle Überlegungen zur Targetbewegung	67
5.2.2	Experimenteller Vergleich ein- und zweidimensionaler Targetbewegung	71
5.2.3	Zusammenfassung über den Einfluß der Targetbewegung	76
6	PLD verschiedener Metalle	77
6.1	Abschätzung der Verfahrensparameter	77
6.1.1	Thermophysikalische und optische Werkstoffeigenschaften von Metallen	78
6.1.2	Abschätzung der erforderlichen Mindestleistungsdichte	79
6.1.3	Abschätzung der Oberflächentemperatur bei stationären Bedingungen	85
6.1.4	Abschätzungen der Verfahrensparameter unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Werkstoffeigenschaften	87
6.1.4.1	Oberflächentemperatur	87

6.1.4.2	Abtragsraten	91
6.1.4.3	Aufschmelztiefen	92
6.2	Diskussion der PLD von Reinmetallen	94
6.2.1	Materialabtrag	95
6.2.2	Targetstruktur	98
6.2.3	Dropletniederschlag auf dem Substrat	99
6.2.4	Untersuchung der Schichtdickenverteilung	103
6.2.5	Untersuchung der Schichtbildungsraten	106
6.2.6	Untersuchung der PLD mittels Hochgeschwindigkeitsphotographie	108
6.3	PLD von Schichtsystemen	114
6.3.1	PLD von Reinmetallschichtsystemen	114
6.3.2	Reaktive PLD	116
7	Eigenschaften der PLD-Beschichtungen	119
7.1	Haftzugfestigkeit	119
7.2	Biegeeigenschaften der PLD-Beschichtungen	121
7.3	Untersuchungen mit Eindrucktest	124
7.4	Korrosionsschutzeigenschaften der PLD-Beschichtungen	126
8	Zusammenfassung	131
	Literaturverzeichnis	133
	Anhang	141
	Werkstoffparameter der untersuchten Metalle	141

Verzeichnis der Formelzeichen und Abkürzungen

Symbol	Einheit	Bedeutung
A	-	Absorptionsgrad
a	-	Normierungsfaktor
α	m^{-1}	Absorptionskoeffizient
c_p	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$	spezifische Wärmekapazität
δ	cm	Wärmediffusionslänge
E	$\text{J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$	eingekoppelte Energie je Zeit- und Volumeneinheit
ε	-	kritischer Exponent
H_s	$\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	Schmelzenthalpie
H_{vg}	$\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	spezifische Verdampfungsenthalpie
H_{vm}	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	molare Verdampfungsenthalpie
I_0	$\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$	absorbierte Leistungsdichte
I_{Laser}	$\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$	Laserstrahl-Leistungsdichte
l_α	cm	Absorptionslänge
λ	cm	Wellenlänge
K	$\text{J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Wärmeleitfähigkeit
k	-	Extinktionskoeffizient
κ	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	Temperaturleitfähigkeit
L_0	$\text{W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$	Lorenzzahl
M	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	molare Masse
m_{sp}	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$	spezifischer Massenabtrag
N	-	Normierungsfaktor
n	-	Brechungszahl
ν_0	s^{-1}	Debye-Frequenz
PLD	-	Puls-Laser-Deposition
R	-	Reflexion
R_m	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	molare Gaskonstante
r	cm	Strahlradius
ρ	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Dichte
ρ_e	$\Omega \cdot \text{cm}$	spezifischer elektrischer Widerstand
σ_e	$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	elektrische Leitfähigkeit
T	K	Temperatur
T_{Hs}	K	Verdampfungstemperatur unter Berücksichtigung eines Temperaturäquivalents der Schmelzenthalpie

T_k	K	kritische Temperatur
T_v	K	Verdampfungstemperatur
T^*	K	Temperatur an der Verdampfungsoberfläche
ΔT	K	Temperaturäquivalent für die Schmelzenthalpie
t	s	Zeit
t_1	s	Zeitpunkt der ersten Aufnahme bei der Hochgeschwindigkeitsfotografie
t_b	s	Belichtungszeit bei der Hochgeschwindigkeitsfotografie
Δt	s	Abstand der Aufnahmen bei der Hochgeschwindigkeitsfotografie
τ	s	Laserpulsdauer
v	$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	Geschwindigkeit der Verdampfungsfront
v_s	$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	Schallgeschwindigkeit
x	cm	Ortskoordinate
y	cm	Ortskoordinate
z	cm	Ortskoordinate

1 Einführung und Stand der Technik

Die Einsatzgebiete der Beschichtungstechnologie liegen vor allem in der Verbesserung zahlreicher oberflächenabhängiger Eigenschaften unterschiedlicher Grundwerkstoffe. Dieser Bereich der Optimierung der Werkstoffeigenschaften reicht von rein dekorativen Beschichtungen kleiner Objekte in der Schmuckindustrie bis zur gezielten Veränderung mechanischer, physikalischer und chemischer Eigenschaften großflächiger Bandbleche in der Stahlindustrie. Auf dem Gebiet der Oberflächenbeschichtung metallischer Werkstoffe sind vor allem Eigenschaften wie Benetzungsverhalten und insbesondere Verschleiß- und Korrosionsschutz von Bedeutung.

Ein erstes charakteristisches Merkmal einer Beschichtung stellt deren Dicke dar, die neben dem eingesetzten Werkstoff auch sehr eng mit dem angewandten Beschichtungsverfahren zusammenhängt. Von Sedláček [1] wird eine Einteilung in zwei grundlegende Gruppen der Beschichtungen gegeben:

- * die Dicke von Dünnschichten ist typischerweise einige Mikrometer, jedoch fallen in diesen Bereich auch dünnere Schichten von mehreren Nanometern Dicke.
- * von Beschichtungen der Dickschichttechnologie wird gesprochen, wenn die Schichtdicke in einigen zehn Mikrometern oder in Millimetern wiedergegeben wird.

Der Kernpunkt dieser Arbeit behandelt das Aufbringen metallischer Dünnschichten mit gepulsten Lasern, daher wird auf die Verfahren der Dickschichttechnologie, wie zum Beispiel:

- * Auftragsschweißen
- * Thermisches Spritzen
- * Laserstrahlbeschichten

nicht näher eingegangen. Eine vergleichende Zusammenfassung der ersten beiden Verfahren mit zahlreichen Anwendungen wird zum Beispiel bei Simon [2] oder Grainger [3] gegeben. Auf das Laserstrahlbeschichten wird bei der Darstellung der Laser-Materie-Wechselwirkung bei der Materialbearbeitung (siehe Kapitel 1.2.2) noch kurz eingegangen. Cai und Molino [4] führten einen technologischen und wirtschaftlichen Vergleich des Laserstrahlbeschichtens mit Inertgas- und Plasmaauftragsschweißen durch. Sie kommen hierbei zu dem Schluß, daß der Laser zwar technologisch von Vorteil ist, jedoch es sich bei diesem Verfahren um die teuerste Technologie handelt.

1.1 Verfahren der Dünnschichttechnik

Es wird hier zunächst eine Charakterisierung von verschiedenen Dünnschichtherstellungsverfahren vorgenommen. Eine vollständige Übersicht aller Verfahren ist an dieser Stelle nicht möglich, hierzu sei auf zahlreiche Abhandlungen über die angewandte Beschichtungstechnologie, wie zum Beispiel Müller [5] oder [2],[3], verwiesen. Es werden hier nur einzelne Beschichtungsverfahren und Anwendungsbeispiele exemplarisch vorgestellt. Zum einen betreffen sie Korrosionsschutzverfahren, die sich industriell etabliert haben und einen stark expandierenden Industriezweig darstellen. Es werden dabei stromlose Verfahren, wie die chemische Metallisierung und das Schmelztauchverfahren, als auch das Beschichten unter Verwendung einer elektrischen Spannungsquelle beim elektrogalvanischen Beschichten vorgestellt. Die beiden letztgenannten Verfahren dienen größtenteils der Veredelung von Bandblechmaterial, das in der Automobil-, Hausgeräte- und Bauindustrie eingesetzt wird. Die Entwicklung von neuen Herstellungsverfahren und Korrosionsschutzschichten für diesen Bereich hat nicht nur die höhere Korrosionsbeständigkeit zum Ziel, sondern es müssen auch umweltfreundlichere Verfahren entwickelt werden, die den ständig höher werdenden Anforderungen der Umweltschutzbestimmungen und den Entsorgungsaufgaben gerecht werden. Ein Punkt dieser Arbeit wird es sein metallische PLD-Beschichtung auf ihre Korrosionsbeständigkeit hin zu untersuchen.

Zum anderen werden verschiedene Verfahren zur Abscheidung metallischer Dünnschichten aus der Gasphase vorgestellt, die einen Verfahrensvergleich mit der PLD ermöglichen. Das PLD-Verfahren selbst und die damit in wichtigem Zusammenhang stehende Laser-Materie-Wechselwirkung werden im Anschluß daran separat behandelt.

1.1.1 Stromlose Metallisierung

Diese Beschichtungen werden, wie es schon der Verfahrensbegriff zum Ausdruck bringt, ohne eine äußere Stromquelle abgeschieden. Die Beschichtung erfolgt aus einer wäßrigen Metallsalzlösung mit Hilfe eines chemischen Reaktionspartners [6]. Technische Bedeutung erlangt hat die stromlose Abscheidung von Nickel, Kupfer, sowie Silber und Gold. Eine Anwendung dieses Verfahrens im Bereich des Korrosionsschutzes, durch die Bildung einer Passivierungsschicht, stellt die Abscheidung von Nickelbeschichtungen mit einem Phosphorgehalt zwischen 1 und 5 % dar [7],[8]. Von Nishira und Takano [9] wurden die Gleiteigenschaften dieser Ni-P-Schichten durch zusätzliches PTFE (Polytetrafluorethylen) um den Faktor zehn verbessert.

Die stromlose Abscheidung von Gold wird eingesetzt, wenn elektrisch isolierte oder nicht kontaktierbare Flächen mit Gold beschichtet werden sollen. Es bilden sich dabei feinkristalline Schichten hoher Reinheit aus, die eine sehr gute Bond- und Lötbarkeit haben. Es können Schichtdicken im Bereich von 50 µm bis maximal 100 µm erreicht werden; die Anwendungen dieser Beschichtungen liegen beispielsweise im Bereich der Elektronikindustrie [10].

1.1.2 Schmelztauchverfahren

Beim Schmelztauchverfahren wird, wie es der Name schon sagt, das Substratmaterial in ein flüssiges Beschichtungsmaterial eingetaucht. Zwischen dem Substratwerkstoff, der vorher mit Flußmittel beaufschlagt wurde, und dem noch flüssigen Beschichtungsmetall bildet sich eine intermetallische Phase aus. Beim Herausziehen des Substrats aus der Schmelze erstarrt der flüssige Metallfilm; in dieser Phase kann durch Abstreifrollen oder über Gasdüsen die Schichtdicke gesteuert werden. Typische Schichtdicken liegen bei diesem Verfahren zwischen 10 und 60 µm.

Es handelt sich beim Schmelztauchverfahren um einen ausgereiften und kostengünstigen Prozeß, der eine hohe Produktivität erlaubt. Heutige Beschichtungsanlagen ermöglichen mehrere Quadratmeter Feinblech in einer Sekunde zu beschichten. Der Nachteil des Schmelztauchverfahrens liegt in der Beschränkung auf wenige Beschichtungsmaterialien. Übliche Materialien sind Blei, Zinn, Zink und Aluminium, sowie deren Legierungen. Den größten Marktanteil haben Stahlbleche mit Zinkbeschichtung, die unter dem Begriff "feuerverzinkte Bleche" in vielen Bereichen verbreitet sind [5].

1.1.3 Elektrolytisches Verfahren

Bei der elektrolytischen oder galvanischen Beschichtung werden die Schichten aus einer wäßrigen Metallsalzlösung unter Zuhilfenahme einer äußeren Spannungsquelle abgeschieden. Obwohl eine Vielzahl von Metallen elektrolytisch abgeschieden werden kann, beschränkt sich die Anwendung dieses Verfahrens hauptsächlich auf die Metalle Zink, Nickel und Chrom. Die Schichtdicken liegen hierbei im gleichen Bereich wie beim Schmelztauchverfahren, es können jedoch auch dünnere Schichten bis zu einem Mikrometer hergestellt werden.

Bei diesem Verfahren können Beschichtungen auf Gestellware oder Bandmaterial aufgebracht werden. Im Bereich der elektrolytischen Feinblechbeschichtung gewinnen wegen ihrer sehr

guten Korrosionsschutzeigenschaften bei niedrigen Schichtendicken zunehmend Zink-Nickel-Beschichtungen an Bedeutung. Bei einer Bandbreite bis zu 2 m und einer Bandgeschwindigkeit von 1 bis 2 m/s kann eine Schichtdicke von 10 µm erzielt werden. Ein Vorteil der elektrolytischen Bandbeschichtung liegt darin, daß das Substratmaterial wahlweise ein- oder beidseitig aufgebracht werden kann [11].

Mit dem elektrolytischen Verfahren können auch Aluminiumbeschichtungen hergestellt werden, jedoch kann das Metall auf Grund seines hohen Standardpotentials nicht aus einer wäßrigen Lösung abgeschieden werden, da sich in diesem Fall nur Wasserstoff bilden würde. Für diese Beschichtungen wird daher ein aluminiumorganisches Salz in Toluol gelöst [12]. Das Anwendungspotential dieser Beschichtung reicht vom Maschinen- und Anlagenbau bis hin in die Elektronik als Kontaktmaterial [13] oder als hochreine Beschichtung für optische Anwendungen.

Die elektrolytische Metallisierung hat, wie auch das Schmelztauchverfahren, eine sehr hohe Produktivität; jedoch führen die erforderlichen Umweltschutzmaßnahmen hier zu deutlich höheren Betriebskosten.

1.1.4 Metallabscheidung aus der Gasphase

Bei diesem Verfahren wird das Beschichtungsmaterial in Form einzelner Atome oder Moleküle übertragen und aufgebracht. In diesem Punkt besteht der grundlegende Unterschied zu anderen Beschichtungsverfahren; von Mäschig [14] erfolgt ein Überblick zu den grundlegenden Prozessen bei der Abscheidung aus der Gasphase. Der Einsatz von Beschichtungsverfahren aus der Gasphase (Chemical Vapour Deposition = CVD oder Physical Vapour Deposition = PVD) ermöglicht zudem eine größere Vielfalt bei der Wahl der Beschichtungswerkstoffe als die zuvor beschriebenen Verfahren. Als Beschichtungswerkstoffe können sowohl Reinmetalle als auch Legierungen und Keramiken eingesetzt werden.

1.1.4.1 Chemische-Gasphasen-Abscheidung

Eine Möglichkeit der Herstellung von Dünnschichtsystemen ist die chemische Beschichtung aus der Gasphase. Bei diesem Verfahren werden chemische Reaktionen von gasförmigen Stoffen an oder in der Nähe von erhitzten Oberflächen ausgelöst, so daß eine Schichtbildung auf dem Grundwerkstoff erfolgt. Die bekanntesten Reaktionsgase sind Metallalkyle MR_n

(M: Metall, R: Methyl(CH_3) oder Ethyl (C_2H_5)) und Metallkarbonyle ($M(CO)_n$). Diese Moleküle sind leicht in metallische und gasförmige organische Anteile zu dissoziieren.

Die CVD kann in kontinuierlichen oder diskontinuierlich betriebene Reaktoren durchgeführt werden. Das Hauptanwendungsgebiet der CVD-Technologie ist in der Elektronikindustrie die Beschichtung von Wafern mit Halbleitermaterialien [15]. Ein weiteres großes Anwendungsfeld der CVD liegt in der Herstellung von Hartstoffbeschichtungen und diamantähnlichen Kohlenstoffschichten. Von Hocking et al. [16] werden über 50 verschiedene Einzelelemente und Verbindungen aufgeführt, die mit dem CVD-Verfahren abgeschieden werden können.

Der Nachteil des CVD-Verfahrens liegt in der hohen thermischen Belastung des Substrats, die jedoch für die chemische Reaktion der Verbindungen notwendig ist.

1.1.4.2 Vakuumverdampfen

Beim Vakuumverdampfen werden Metalle in einem Rezipienten mit einem Restgasdruck von 10^{-5} bis 10^{-6} mbar verdampft, wodurch die freie Weglänge der abdampfenden Atome oder Moleküle einige Meter beträgt, so daß sie ohne Stöße mit den Restgasmolekülen an die Substratoberfläche gelangen können. Die Verdampfung des Beschichtungsmaterials erfolgt mit einer Widerstandsheizung. Durch den Verdampfungsprozeß können nur reine Metalle abgeschieden werden, da durch unterschiedliche Verdampfungstemperaturen normalerweise eine Entmischung bei Legierungen auftritt. Sollen Beschichtungen hergestellt werden, die aus mehreren Elementen oder Verbindungen bestehen, muß aus verschiedenen Tiegeln verdampft werden. Eine Durchmischung der Elemente erfolgt dabei erst in der Gasphase. Die Hauptanwendungsgebiete von Vakuumbedampfungen liegen jedoch bei elementaren Metallen. Aluminium hat als Beschichtungswerkstoff einen Anteil von 90 % aller Verdampfungsmaterialien. Da die Energie der am Substrat ankommenden Teilchenströme sehr gering ist, muß die Oberfläche der zu beschichtenden Teile sehr gut vorgereinigt werden.

1.1.4.3 Elektronenstrahlbeschichten

Beim Elektronenstrahlbeschichten handelt es sich um ein Vakuumverdampfungsverfahren; durch den Einsatz von Elektronenstrahlen zur Verdampfung des Schichtmaterials bestehen jedoch vielfältigere Möglichkeiten in der Schichtauslegung gegenüber dem zuvor beschriebenen Verfahren. Bei der Herstellung von Legierungsschichten kann der Elektronenstrahl

zwischen den Einzelkomponenten hin- und herpendeln und dabei an den Dampfdruck des jeweiligen Einzelmetalls angepaßt werden. Neben der Chargebeschichtung kann durch Verwendung von fadenförmigen Glühkathoden auch Bandmaterial beschichtet werden. Die Anwendungen reichen von Kunststoffbeschichtungen für Magnetbänder bis zu Korrosionsschutzschichten auf Bandstahl [17].

Zur Verdampfung und Abscheidung von komplexen Verbindungen, wie Hochtemperatursupraleitern [18] oder Keramiken [19], sind inzwischen gepulste Elektronenstrahlbeschichtungsanlagen entwickelt worden, die eine höhere kurzzeitige Leistungsdichte des Elektronenstrahls auf dem Target ermöglichen.

1.1.4.4 Ionensputtern

Beim Ionensputtern wird über eine Gleichstrom- oder Hochfrequenzentladung ein Edelgas ionisiert; wegen seines niedrigeren Ionisationspotentials und seiner größeren Teilchenmasse gegenüber Helium und Neon wird in den meisten Fällen Argon eingesetzt. Die positiven Ionen des Edelgases werden von einem negativ vorgeladenen Metalltarget angezogen. Der Beschuß des Targetmaterials mit den Ionen führt dazu, daß durch die Aufprallenergie Material aus dem Target herausgeschleudert wird, das für die Beschichtung eines Substrats genutzt werden kann. Die Beschichtung erfolgt normalerweise bei einem Druck von 10^{-3} mbar. Der Nachteil des Ionensputterns liegt darin, daß wegen des Ionenbeschusses nur elektrisch leitende Targets eingesetzt werden können und daß durch die geringe Ausbeute an Argonionen nur eine niedrige Beschichtungsrate erzielt werden kann.

Die Haftfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit von Aluminiumaufdampfschichten kann beispielsweise deutlich erhöht werden, wenn die Beschichtung unter Ionenbeschuß abgeschieden wird [20]; ebenso ist es möglich, Aluminium-Zink-Legierungen zum Korrosionsschutz mit Ionensputtern aufzubringen [21]. Diamantähnliche Kohlenstoffschichten können beim Ionensputtern mit einer höheren Reinheit gegenüber anderen Plasma- oder CVD-Verfahren abgeschieden werden; Rabalais et al. [22] ermitteln Verunreinigungen durch Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel mit einem Gesamtanteil von unter 1 %. Wird die Methode des reaktiven Sputterns eingesetzt, bei der in einer reaktiven Gasatmosphäre abgeschieden wird, ist es möglich, beim Abtrag eines Metalls die entsprechenden Carbide, Oxyde oder Nitride zu erhalten. Diese Beschichtungen finden ihre Anwendung im Maschinen- und Werkzeugbau als Hartstoffbeschichtungen; als Halbleiter oder Isolator in der Elektronik oder als Vergütungsbeschichtung in der Optikbranche [3].

Der Einsatz von Hochfrequenzgeneratoren, die kapazitiv mit einem nichtleitenden Target verbunden werden, ermöglicht, daß die sich sonst bildende Raumladung abgebaut wird und so auch nichtmetallische Materialien gesputtert werden können. Ein weiterer Fortschritt war die Einführung von magnetfeldunterstützten Sputteranlagen. Die Verwendung dieser Magnetrons oder Plasmatrons führt zu einer höheren Plasmadichte unmittelbar über der Targetoberfläche und somit zu einer Steigerung der Sputterrate; auch dieses Verfahren bietet die Möglichkeit der Beschichtung von Legierungen unter Verwendung von zwei Targets, zum Beispiel Aluminium und Magnesium [23], oder einer reaktiven Beschichtung, wie Kistenmacher und Bryden [24] am Beispiel von Aluminium- und Indiumnitrid zeigen.

Mit diesen Anlagen können auch großflächige Beschichtungen mit hohen Qualitätsanforderungen hergestellt werden. In [25] wird ein Überblick der Hochratebeschichtungstechnik mit Elektronenstrahl- und Sputteranlagen gegeben.

1.1.4.5 Lichtbogenverdampfung im Hochvakuum

An Stelle des Elektronenstrahls kann auch ein Lichtbogen zur Verdampfung eingesetzt werden. Da der Lichtbogen an der Targetwechselwirkungsstelle sehr klein ist, entstehen Leistungsdichten von zirka 10^9 W/cm², wodurch die abströmenden Partikel eine höhere Energie erhalten. Es können, wie beim oben dargestellten Elektronenstrahlverdampfen oder Ionensputtern, Mehrstofflegierungen abgeschieden werden oder Beschichtungen in einer reaktiven Gasatmosphäre erfolgen. Der Metaldampf ist gegenüber den oben beschriebenen Verfahren stärker ionisiert; auf Grund dieser hochenergetischen Metall-Ionen ergibt sich eine sehr gute Schichthftung. Der Nachteil dieses Verfahren liegt im Auftreten von Metallspritzern an der Substratseite [3].

1.1.5 Laserunterstützte Verfahren

Als laserunterstützte Verfahren werden hier solche bezeichnet, bei denen ein *klassisches* Dünnschichtverfahren durch den Einsatz eines Lasers optimiert wird. Sehr große Verbreitung unter den laserunterstützten Dünnschichtverfahren hat die Laser-CVD, da durch den Laser die erforderliche Reaktionsenergie sehr gezielt in den Prozeß eingebracht werden kann.

Durch gezielten Lasereinsatz können sehr kleine laterale Strukturen im Mikrometerbereich erzeugt werden; typisch hierfür ist die laserphotothermische oder -photochemische Abschei-

dung aus der Gasphase [26] und Erzeugung der aktiven Keime aus der Festphase. Die Absorption der Laserstrahlung erfolgt durch die Gasmoleküle selbst oder auf der Substratoberfläche. Bei einer hinreichend hohen Energie werden dabei die Bindungen der Gasmoleküle aufgebrochen, und die dabei entstehenden molekularen oder atomaren Fragmente reagieren an der Substratoberfläche [27]. Die vielfältigen Anwendungsbereiche auf diesem Gebiet können an einigen Beispielen für die Metalle Al [28], Au [29],[30], Cr [31], Cu [32] und W [33] aufgezeigt werden, die bei Wellenlängen von UV- bis zum Infrarot-Bereich abgeschieden wurden.

Es können mit diesem Verfahren ebenso Hartstoffschichten auf verschiedenste Substratmaterialien aufgetragen werden, exemplarisch sei hier auf die Beschichtung von Kohlestoffasern mit Titanhartstoffen von Hopfe et al. [34] verwiesen.

Das Lichtbogenbeschichtungsverfahren kann durch den Einsatz eines gepulst arbeitenden Lichtbogens optimiert werden. Scheibe et al. beschreiben die Herstellung von Titan-Titananhydrid-Wechselbeschichtungen [35] und amorpher Kohlenstoffschichten [36] nach dem Laser-Lichtbogenverfahren, bei dem der Lichtbogen durch einen Laserpuls gezündet wird; hierdurch können die Materialspritzer auf dem Substrat vermindert werden.

1.2 Puls-Laser-Deposition (PLD)

In diesem Abschnitt erfolgt zunächst eine Darstellung der Laser-Materie-Wechselwirkung und der hierfür wichtigen Parameter, wobei eine Beschränkung auf Metalle erfolgt. Es werden an Hand der Unterschiede bei der Wechselwirkung die vielseitigen Einsatzmöglichkeiten des Strahlwerkzeugs Laser in der Materialbearbeitung aufgezeigt.

Die Erfassung sämtlicher Vorgänge bei der PLD stellt im Gegensatz zu den klassischen Laserverfahren ein sehr komplexes Gebiet dar, welches derzeit weder experimentell noch theoretisch vollkommen erfaßt ist. Die PLD ist in der Forschung jedoch schon seit langem etabliert, so daß die grundlegenden Abläufe bei diesem Wechselwirkungsprozeß veranschaulicht werden können. Ein Vergleich der PLD mit industriell verbreiteten PVD-Verfahren dient dazu, die möglichen Vorteile und potentielle neue Anwendungsmöglichkeiten in der Beschichtungstechnologie aufzuzeigen. Desweiteren werden einige praktische Einsatzmöglichkeiten der PLD aus wissenschaftlichen Veröffentlichungen präsentiert.

1.2.1 Laser-Materie-Wechselwirkung

Der grundlegende Prozeß bei der Laser-Materie-Wechselwirkung, oder genau genommen der Laserstrahlungs-Materie-Wechselwirkung, beruht auf der Umwandlung elektromagnetischer Energie in Wärmeenergie. Elektromagnetische Schwingungen werden mathematisch im allgemeinen mit Hilfe der Maxwell'schen Gleichungen dargestellt; diese beschreiben den zeitlichen Zusammenhang zwischen einem sich ändernden elektrischen und magnetischen Feld. Hieraus resultiert die Wellen- oder Schrödingergleichung, die unter anderem das Elektron als Wellenvorgang beschreibt. Auf diese mathematische Herleitung zur Ausbreitung elektromagnetischer Wellen sowie den damit in Zusammenhang stehenden optischen Eigenschaften von Metallen wird hier nicht näher eingegangen. Eine ausführliche Darlegung dieser Zusammenhänge für den metallischen Festkörper erfolgt in [37]. Weitere Überblicke über die Laser-Materie-Wechselwirkung sind in [38] und [39] gegeben. Arnold [40] bietet eine vergleichende Darstellung der Wechselwirkungsprozesse von Excimer-Lasern mit Metallen und Keramiken. Im folgenden werden vielmehr die optischen Parameter von Metallen erläutert, die zum Verständnis der späteren Ausführungen erforderlich sind.

Trifft Laserstrahlung auf die Oberfläche eines Metalls wird entsprechend der Reflexion R des Metalls ein gewisser Bruchteil der einfallenden Strahlung reflektiert. Der andere Teil dringt in das Metall ein und wird dort absorbiert. Es gilt hierbei:

$$R + A = 1 \quad (1)$$

Die absorbierte Leistungsdichte I_0 , die für die Energieabgabe in das Material relevant ist, kann über die Absorption A aus der Laserstrahlleistungsdichte I_{Laser}

$$I_0 = I_{\text{Laser}} \cdot A = I_{\text{Laser}} \cdot (1 - R) \quad (2)$$

bestimmt werden.

Der Verlauf der Leistungsdichte im Metall wird durch das Beersche Gesetz

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (3)$$

wiedergegeben, wobei α der Absorptionskoeffizient des entsprechenden Metalls ist. Mit Hilfe des Absorptionskoeffizienten α kann somit die Leistungsdichteverteilung in Abhängigkeit der Eindringtiefe z in das Material bestimmt werden. Die Absorptionslänge l_α , mit

$$l_{\alpha} = \frac{1}{\alpha} \quad , \quad (4)$$

gibt die Strecke z wieder, nach der die Leistungsdichte I_0 auf den Faktor $1/e$ abgenommen hat; dies entspricht 36,7 % der absorbierten Leistungsdichte.

Die Herleitung des Absorptionskoeffizienten α an Hand der Ausbreitung von elektromagnetischen Wellen und deren Dämpfung in einem Material³ führen bei senkrechtem Einfall der Strahlung zu dem Ausdruck

$$\alpha = \frac{4\pi nk}{\lambda_0} \quad . \quad (5)$$

Die Darstellung des Absorptionskoeffizienten α nach Gleichung (5) zeigt, daß dieser sowohl von den Parametern der Strahlung (Wellenlänge λ_0 im Vakuum) als auch von den Materialeigenschaften (Brechungszahl n , Absorptionsindex k) abhängig ist.

Bei den oben angeführten Beziehungen wird davon ausgegangen, daß das optische Verhalten der Metalle im wesentlichen von den Leitungselektronen und infolgedessen von der elektrischen Leitfähigkeit bestimmt wird. Die Energie der Laserstrahlung wird an die freien Elektronen übertragen, die diese wiederum durch Stöße an das Gitter weitergeben. Hieraus wird ersichtlich, daß das Verhältnis zwischen der Stoßfrequenz der Elektronen und der Wellenlänge der Laserstrahlung für die Energieübertragung von Bedeutung ist. Bei Metallen ist der Absorptionsgrad bei Wellenlängen im UV-Bereich, nach der Theorie von klassischen Elektronen (Drude-Theorie siehe [37]), höher als im sichtbaren und infraroten Wellenlängenbereich.

Die Absorptionslänge l_{α} von Metallen liegt bei Wellenlängen vom nahen UV- bis in den Infrarot-Bereich⁴ in der Größenordnung von 10 bis 100 nm und ist somit deutlich kleiner als die entsprechende Wellenlänge der Laserstrahlung. Daher kann die absorbierte Laserenergie bei allen folgenden Betrachtungen der Wechselwirkung als eine Wärmequelle an der Oberfläche des zu bearbeitenden Materials angenommen werden.

Außerdem wird bei dieser Theorie auch deutlich, daß die Temperatur einen erheblichen Einfluß auf das Absorptionsverhalten bei Metallen hat. Als Folge eines Temperaturanstiegs

³ zur Herleitung dieser Beziehung sei an die bereits zitierten Literaturstellen über die mathematische Darlegung der Zusammenhänge der Wechselwirkung verwiesen.

⁴ 10,6 μm Wellenlänge bei CO_2 -Lasern.

werden die Gitterparameter vergrößert und die Schwingungen des Gitters nehmen zu; dadurch wird der Absorptionsgrad bei zunehmender Temperatur erhöht. Die theoretischen Grundlagen und einzelne Beispiele zur Absorption A und Reflexion R verschiedener Metalle können [40],[41] entnommen werden. Bei den meisten Metallen wird eine sprunghafte Zunahme des Absorptionsgrades beim Überschreiten der Schmelztemperatur beobachtet [42],[43],[44]. Berechnungen zur temperatur- und wellenlängenabhängigen Absorption von festen und flüssigen Metallen wurden von Hüttner am Beispiel von Aluminium [45] und Blei [46] durchgeführt.

Neben der Wellenlänge, Temperatur und den Materialparametern wird die Absorption der Laserstrahlung durch den Einfallswinkel beeinflusst. Im Mittel nimmt der Absorptionsgrad mit steigendem Einfallswinkel zu. Der größere Einfallswinkel des Laserstrahls bewirkt jedoch auch eine Vergrößerung der bestrahlten Materialoberfläche, so daß bei großen Einfallswinkeln die erreichbare Leistungsdichte abnimmt. Die Abhängigkeit des Absorptionsgrades vom Einfallswinkel bei verschiedenen Wellenlängen, Polarisationszuständen und Metallen wird in [47] zusammengefaßt.

1.2.2 Laser-Materie-Wechselwirkung bei der Materialbearbeitung

Die Laser-Materie-Wechselwirkung beinhaltet, wie bereits oben aufgezeigt, die Umwandlung von elektromagnetischer Schwingungsenergie in thermische Energie, daher wird das Werkzeug Laser auch als thermisches Werkzeug bezeichnet. Eine entsprechende Auslegung der Leistungsdichte am Werkstück ermöglicht verschiedene Bearbeitungsprozesse durchzuführen. In Bild 1 und den folgenden Ausführungen sind die Prozeßfenster einiger Lasermaterialbearbeitungsverfahren nach [38],[48] aufgeführt.

Bei Leistungsdichten bis in den Bereich von 10^4 W/cm^2 wird das Werkstück auf Grund der Wärmeleitung aufgeheizt. In diesem Prozeßfenster erfolgt beispielsweise das Härten von Werkstücken [49].

Eine weitere Steigerung der Leistungsdichte führt zum Aufschmelzen der Materialoberfläche. Die erforderliche Leistungsdichte beträgt hierfür etwa 10^5 bis 10^6 W/cm^2 . In diesem Leistungsdichtebereich können verschiedenste Bearbeitungsverfahren durchgeführt werden. Der Grundwerkstoff kann umgeschmolzen [50] oder mit einem Zusatzwerkstoff beschichtet werden. Diese Beschichtungen können zum Korrosions- und Verschleißschutz des Grundwerkstoffs eingesetzt werden; als Laserstrahlquellen werden beim einstufigen Laserstrahl-

beschichten entweder kontinuierlich arbeitende Hochleistungs-CO₂-Laser [51],[52] oder Nd:YAG-Laser [53] verwendet. Das Fügen von Dünnschichten ist durch den Prozeß des Wärmeleitungsschweißens ebenfalls in diesem Leistungsdichtebereich möglich. Beim Schneiden mit Laserstrahlung in diesem Leistungsdichtebereich erfolgt durch die Wahl eines geeigneten Gasstroms ein Abtrag der Schmelze [54].

Oberhalb einer Leistungsdichte von einigen 10⁶ W/cm² kommt es zum verstärkten Abdampfen von Material und der Ausbildung einer Dampfkapillare. In diesem Bereich liegen die Hauptanwendungen beim Schneiden, Bohren und Tiefschweißen [55].

Wird die Leistungsdichte über 10⁷ W/cm² gesteigert, kommt es zu einem starken Abströmen des Materialdampfes. Bei noch höheren Leistungsdichten wird dieser Materialdampf und anschließend das Umgebungsgas ionisiert, so daß an der Materialoberfläche ein Plasma entsteht, welches die Laserstrahlung von dem zu bearbeitenden Werkstück abschirmt.

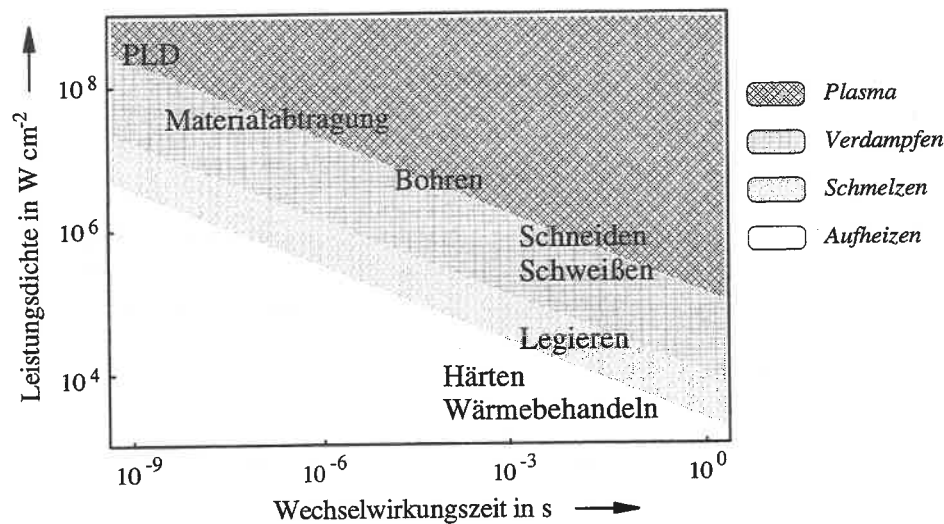


Bild 1: Prozeßfenster verschiedener Lasermaterialbearbeitungsverfahren und Werkstoffphasenbereiche bei unterschiedlicher Leistungsdichte und Wechselwirkungszeit.

1.2.3 Vorgänge bei der PLD

Bei der PLD (Pulse-Laser-Deposition) handelt es sich um ein PVD-Verfahren, bei dem mittels gepulster Laserstrahlung ein Targetmaterial abgetragen und auf einem Substrat abgeschieden wird.

Dieser Prozeß läßt sich in drei Bereiche unterteilen:

- * Laser-Materie-Wechselwirkung
- * Materialabtrag und -transport
- * Materialabscheidung auf dem Substrat.

Bei den in Kapitel 1.2.2 dargestellten Wechselwirkungsprozessen erfolgt die Wechselwirkung mit Laserstrahlen, die kontinuierlich oder mit langen Pulsen arbeiten, so daß es nahezu zu thermischen Gleichgewichtsbedingungen kommt. Diese Laserbearbeitungsverfahren erfolgen bei Normalbedingungen oder bei einer Schutzgasatmosphäre. Bei der PLD hingegen handelt es sich um einen sehr viel dynamischeren Wechselwirkungsprozeß, der unter Vakuumbedingungen oder einem sehr geringen Restgasdruck stattfindet. Die heute normalerweise für die PLD eingesetzten Laser (Excimer-, gütegeschaltete Nd:YAG- und TEA-CO₂-Laser) werden mit Pulsdauern von 10 ns bis zu einigen 100 ns betrieben, hieraus ergeben sich bei üblichen Pulsenergien von 1 J, Pulsspitzenleistungen von 10 bis 100 MW und mehr. In Tabelle 1 sind die typischen Parameter der verschiedenen Lasertypen, die zur PLD eingesetzt werden, aufgeführt [56].

Lasertyp	Excimer	Nd:YAG	CO ₂
Wellenlänge in µm	0,2 - 0,3	0,25 - 1,064	10,6
Pulsdauer in ns	20 - 60	10	100
Pulsenergie in J	1	1	1
Pulsleistung in MW	50	100	10

Tabelle 1: Typische Parameter von Lasern für die PLD.

In Bild 2 ist der vereinfachte Prozeß während der Laser-Materie-Wechselwirkung auf dem Target nach [57] dargestellt. Der absorbierte Anteil der Laserstrahlung bewirkt eine Erwärmung des festen Targetmaterials, gefolgt vom Schmelzen und Verdampfen des Targetmaterials bis zur Ausbildung eines Plasmas. In Abhängigkeit von der Leistungsdichte erfolgt

die Verdampfung nach einem Bruchteil der Laserpulsdauer. Das verdampfende Material wird durch die Laserstrahlung noch weiter aufgeheizt und teilweise ionisiert. Bei genügend hoher Leistungsdichte und kurzen Laserpulsen kann es auch zur Ausbildung einer Schockwelle im abströmenden Material kommen. Auf Grund des Dampfdrucks, der einen Rückstoß auf die darunter befindliche Schmelze ausübt, wird diese zum Rand der Wechselwirkungszone weggedrängt und es erfolgt ein zusätzlicher Abtrag von flüssigem Material [58],[59].

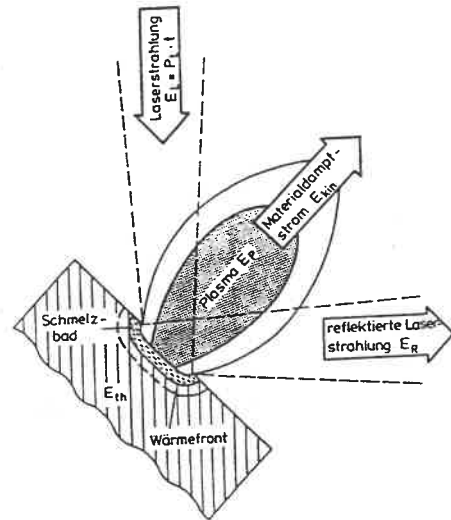


Bild 2: Vorgänge im Laser-Materie-Wechselwirkungsbereich bei der PLD [57].

Die anschließende Ausbreitung des Materials erfolgt schon während des Laserpulses, aber auch noch deutlich danach. Im Gegensatz zu einer Verdampfung aus dem thermischen Gleichgewicht erfolgt die räumliche Ausbreitung des Partikelstroms oder der Plasmawolke sehr anisotrop und ist sowohl vom Umgebungsdruck als auch der Leistungsdichte abhängig [60], [61].

Ein Problem bei der Abscheidung von Beschichtungen mit dem PLD-Verfahren ergibt sich durch den Niederschlag von Partikeln, die aus der Schmelzphase vom Target abgetragen wurden. Diese Partikel können sowohl bei komplexen Verbindungen wie Hochtemperatursupraleitern [62] als auch bei Metallen [63] auftreten. Die Form dieser Partikel ist vorzugsweise rund; sie schlagen sich kugelförmig, abgeplattet oder fladenförmig auf dem Substrat nieder. Im folgenden werden diese Partikel kurz als Droplets bezeichnet, da sich der englische Begriff inzwischen auch im deutschen Fachjargon eingebürgert hat. In Bild 3 ist die Oberfläche einer Magnesiumbeschichtung auf einem Glassubstrat bei Betrachtung mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) wiedergegeben. Es können hier Droplets unterschiedlichen

Durchmessers erkannt werden. Die Größenverteilung reicht von kugelförmigen Droplets mit einem Durchmesser unter einem Mikrometer bis zu fladenförmigen Droplets mit über 10 µm Durchmesser.

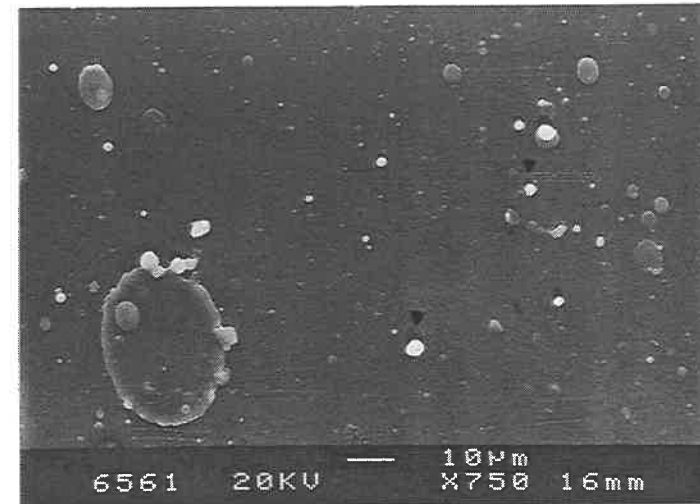


Bild 3: Oberfläche einer Magnesiumbeschichtung auf einem Glassubstrat mit einem hohen Anteil von Droplets unterschiedlicher Größe.

In Bild 3 ist eine Folgeproblematik erkennbar, die durch den Niederschlag von Droplets auftritt. Es ergeben sich nämlich durch die erhabene Struktur der Droplets Beschichtungsschatten und Fehlstellen in der Beschichtung des Substrats. Diese sind an einigen Stellen durch einen Pfeil ► gekennzeichnet.

In Bild 4 ist eine Fehlstelle in einer an sich homogenen Aluminiumbeschichtung wiedergegeben, die durch die Ablösung eines Droplets mit sehr geringer Haftfestigkeit entstand. Es ist hieraus ersichtlich, daß auch Droplets im Mikrometerbereich die Funktionalität der Beschichtung negativ beeinflussen können.

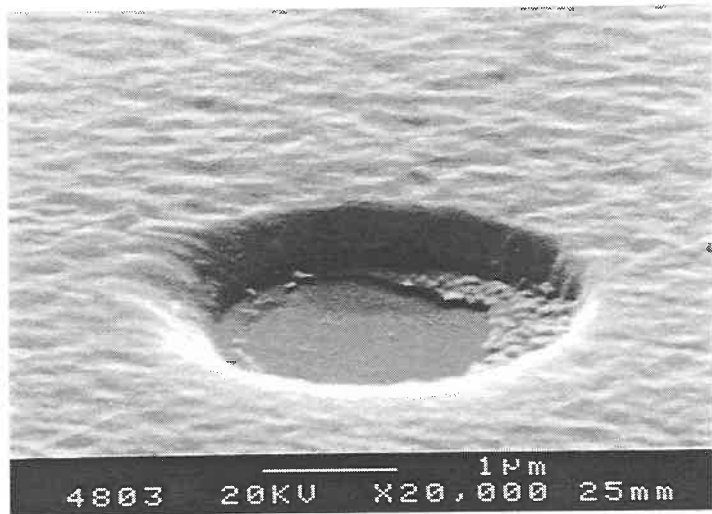


Bild 4: Fehlstelle in einer 500 nm dicken Aluminiumbeschichtung auf Glas; hervorgerufen durch ein abgelöstes Droplet.

1.2.4 Vergleich der PLD mit anderen PVD-Verfahren

Bei der PLD handelt es sich um ein PVD-Verfahren, bei dem durch energiereiche Laserstrahlung Materie von einem Target abgelöst wird, die dann als zusammenhängende Schicht auf einem Substrat kondensiert. Werden an Stelle der Laserstrahlung Elektronenstrahlen eingesetzt, entspricht dieser Prozeß der Elektronenstrahlbeschichtung. Kommen Ionen zum Einsatz, spricht man, abhängig von der Art der Ionenerzeugung, vom Ionenstrahl- oder Plasmasputtern oder vom Lichtbogenbeschichten.

Infolge der spezifischen Art der Strahl-Target-Wechselwirkung ergeben sich für die verschiedenen Strahlarten deutliche Unterschiede im Beschichtungsverhalten der PVD-Verfahren (siehe Tabelle 2). Bei der Elektronenbestrahlung übertragen die Elektronen ihre Energie von einigen 10 keV direkt oder indirekt an das Kristallgitter. Die kollektive thermische Erwärmung bewirkt ein oberflächliches Aufschmelzen und das Abdampfen einzelner Atome mit einer Energie von etwa 0,1 bis 1 eV. Beim Sputtern wird dagegen die Energie der mit einigen 100 keV einfallenden Ionen durch elastische Stoßwechselwirkung an einzelne Atome übertragen, die dadurch aus der im festen Zustand befindlichen Oberfläche mit einer Energie im Bereich von 10 bis 40 keV abgetragen werden.

Verfahren	Elektronenstrahlbeschichten	Sputtern	PLD
Strahlart	Elektronen	Ionen	Photonen
Strahltyp	kontinuierlich	kontinuierlich	gepulst
Energie der einfallenden Teilchen	10-100 keV	100-1000 keV	0,1-5 keV
Energie der austretenden Teilchen	0,1-1 eV	10-40 keV	1-1000 keV
Targetzustand	flüssig	fest	fest
Quellentyp	großflächig	großflächig	punktförmig

Tabelle 2: Verfahrensvergleich PVD [56].

Da bei der Laserstrahlung, im Vergleich zu Strahlen aus geladenen Teilchen, Wechselwirkungen innerhalb des Strahls entfallen, lassen sich selbst hohe Strahlleistungen auf kleinste Bereiche ($< 100 \mu\text{m}$) fokussieren. So können mit dem Laserstrahl sehr hohe Leistungsdichten realisiert werden. Für Beschichtungszwecke sind Leistungsdichten oberhalb 10^7 W/cm^2 üblich, bei denen es zur Plasmabildung im abdampfenden Material kommen kann. Bei Anwendungen, wie der laserinduzierten Kernfusion, werden Leistungsdichten bis 10^{14} W/cm^2 und mehr verwendet. Infolge der geringen Eindringtiefe der Laserstrahlung von 10 bis 100 nm sowie der geringen thermischen Wärmediffusionslänge während des Laserpulses⁵ tritt dann in einem eng begrenzten Oberflächenbereich kurzzeitig eine sehr hohe Energiekonzentration auf. Diese hieraus zu erwartenden hohen Teilchenenergien, die wesentlich über denen der durch Verdampfen oder Sputtern erzeugten Teilchen liegen, können in vielen Fällen zu deutlich verbesserten Schichteigenschaften führen.

Die PLD läßt wegen der hohen Leistungsdichten bei der Laser-Materie-Wechselwirkung den Vorteil erkennen, daß durch höhere Oberflächentemperaturen gegenüber anderen PVD-Verfahren eine sehr viel größere Vielfalt an Beschichtungswerkstoffen eingesetzt werden kann, da die Targetmaterialien unabhängig von ihrer Verdampfungstemperatur verwendet werden können. Die kurze Energieeinwirkung bei Pulslasern verhindert die Entmischung bei Mehrstoffsystemen. Diese Flexibilität bei der Auswahl der Targetmaterialien ermöglicht folglich den Aufbau völlig neuartiger Schichtsysteme [56].

⁵ Hierauf wird in Kapitel 6.1.2 noch näher eingegangen.

Die Abscheidung unter Vakuumbedingungen ohne zusätzliche Tiegelmateriale ermöglicht eine hohe Reinheit der Beschichtung gegenüber anderen PVD-Prozessen, die aus der flüssigen Targetphase heraus arbeiten.

Da die Bedingungen in der Beschichtungskammer unabhängig von der Strahlquelle gesteuert werden können, ergibt sich eine deutlich flexiblere Anlagentechnik der PLD gegenüber anderen PVD-Verfahren.

1.2.5 Bisherige Anwendungen der PLD

Da das Verfahren der PLD sehr vielseitig eingesetzt werden kann, ist im Bereich der Forschung keine spezielle Ausrichtung dieser Technik zu erkennen. Dies zeigt sich schon daran, daß für dieses Verfahren bis heute kein einheitlicher Name verwendet wird. Das Spektrum der untersuchten Materialien umfaßt sowohl Reinstmetalle und diamantähnliche Kohlenstoffschichten als auch komplexe Verbindungen, wie zum Beispiel bei Hochtemperatur-Supraleitern, und selbst organische Verbindungen wurden schon mit dem PLD-Verfahren untersucht. Bei Cheng und Sankur [64] ist eine Liste von 115 Materialien aufgeführt, die mit diesem Verfahren schon bearbeitet wurden.

Ende der achtziger Jahre lag der Schwerpunkt der PLD-Anwendungen im Bereich der Hochtemperatur-Supraleiter; besondere Bedeutung erlangte hierbei sowohl in theoretischen als auch experimentellen Untersuchungen das Material $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [65],[66].

Auf dem Gebiet der PLD mit Reinmetallen erfolgten meist nur Untersuchungen zur Laser-Materie-Wechselwirkung, Targetstruktur und Plasmaausbildung [67],[68]. Die Abscheidung von Reinmetallbeschichtungen und die Analyse der Schichtstruktur stehen selten im Vordergrund [69]. Mai und Pompe [70] beschreiben beispielsweise die Herstellung von Nickel-Kohlenstoff-Wechselschichten für Röntgenspiegel mittels PLD-Verfahren.

In den letzten Jahren befassen sich einige Gruppen mit der Herstellung dünner Keramik- und TiN-Schichten zum Verschleißschutz [71],[57],[72], jedoch sind auch diese Beschichtungen noch nicht in der industriellen Anwendung. Im Bereich der Mikro- und Optoelektronik besteht zunehmend Interesse an AlN-Beschichtungen; auch hier wurden bereits erste Abscheidungen mit der PLD durchgeführt. Es wurden mehrere dünne AlN-Plättchen zu einem Target zusammengefügt und anschließend auf Saphir abgeschieden [73].

Eine weitere Anwendung der PLD besteht in der Herstellung von photovoltaischen Elementen mit einem hohen Wirkungsgrad. Bei diesem PLD-Verfahren werden CuInSe_2 -Absorberschichten für Solarzellen abgeschieden, zusätzlich wird noch eine Selen-Verdampferquelle in den Rezipienten zur Selenanreicherung gebracht; diese Solarzellen weisen einen Wirkungsgrad von 8,5 % auf [74].

2 Aufgabenstellung

Seit der Entwicklung von Pulslasern in den sechziger Jahren wird die Wechselwirkung von Laserstrahlung mit verschiedenen Materialien untersucht. Beschichtungen mittels PLD-Verfahren sind meist nur bei komplexen Verbindungen durchgeführt worden; die Anwendung der PLD bei Metallen erfolgt meist im Bereich der physikalischen Grundlagenforschung oder für sehr spezielle Anforderungen. Mit konventionellen Beschichtungsverfahren ist es heute möglich Metallbeschichtungen großtechnisch und mit hoher Produktivität herzustellen. Am Beispiel der Stahlindustrie sind jedoch Bestrebungen zu erkennen, für diese Verfahren, die schon jetzt erheblichen Umweltauflagen unterliegen, neue Schichtsysteme oder Beschichtungstechnologien zu entwickeln. Mehrlagige metallische Beschichtungen zur Erhöhung des Korrosionsschutzes sind bei konventionellen Verfahren mit Schwierigkeiten verbunden.

Jede industrielle Entwicklung bedarf aber der Erarbeitung der technologischen Grundlagen im Labormaßstab. Ziel dieser Arbeit ist es daher, die Möglichkeiten des PLD-Verfahrens zur Herstellung oder Verbesserung metallischer Beschichtungen, wie sie beispielsweise zum Korrosionsschutz von Stahlblechen eingesetzt werden, aufzuzeigen.

Da die Auswahl der Laserstrahlquelle in diesem Fall nicht nur unter Beachtung physikalischer sondern auch technologischer Gegebenheiten erfolgen muß, werden sowohl Gaslaser (CO_2 - mit $10,6\text{ }\mu\text{m}$ und Excimerlaser mit 308 nm Wellenlänge) als auch Nd:YAG-Festkörperlaser (1064 und 532 nm Wellenlänge) für die PLD untersucht.

Untersuchungen des Wechselwirkungsprozesses und der Schichtbildung beim PLD-Verfahren haben gezeigt, daß es bei diesem Prozeß sehr leicht zu Fehlstellen in der Beschichtung durch Schmelzpartikel kommen kann, und es bis jetzt noch keine ausreichende technologische Problemlösung hierfür gibt. Daher ist ein Schwerpunkt dieser Arbeit eine geeignete Verfahrenstechnik zur Optimierung des Materialabtrags und der Schichtqualität zu entwickeln und die geeigneten Prozeßparameter für eine metallische Beschichtung zu bestimmen.

Ausgehend von einem optimierten PLD-Verfahren soll diese Parameterbestimmung mit den Metallen Aluminium, Magnesium und Titan erfolgen. Aluminium wurde im Bereich der Laser-Materie-Wechselwirkung sehr häufig untersucht. Hier liegen zahlreiche Werkstoffparameter vor, so daß dieses Material als Bezugsmetall geeignet erscheint. Magnesium wurde auf Grund seiner Einsatzmöglichkeiten für einen verbesserten Korrosionsschutz von Stahlblechen, als Alternative zu Zink, ausgewählt. Mit konventionellen Beschichtungsverfahren können Magnesiumbeschichtungen nur mit großen Schwierigkeiten hergestellt werden, so daß

sich hier ein Vorteil für die PLD ergeben könnte. Als weiteres Metall wurde Titan wegen seiner höheren Festigkeitswerte gewählt.

An Hand von doppelagigen Metallbeschichtungen, die mit anderen Verfahren schwierig herzustellen sind, soll eine Verbesserung des Korrosionsschutzes durch dünne Metallbeschichtungen getestet werden.

Für eine Abschätzung der Einsatzfähigkeit dieser Beschichtungen ist nicht nur eine optimierte Schichtqualität notwendig, sondern es müssen auch ausreichende Festigkeitswerte der Beschichtung vorliegen. Hierzu werden die PLD-Beschichtung unterschiedlichen Festigkeitsprüfungen unterzogen.

3 Experimenteller Versuchsaufbau und Analysemethoden zur PLD

In diesem Abschnitt werden die für die Versuche eingesetzten Laserstrahlquellen mit Strahlführung und der Versuchsaufbau zur PLD beschrieben. Im Anschluß daran werden die Analysemethoden aufgezeigt, die erforderlich sind, um die Ergebnisse zu quantifizieren.

3.1 Laserstrahlquellen

Für die PLD werden, wie bereits in Kapitel 1.2 dargestellt, Laserstrahlquellen mit hoher Pulsleistung und kurzer Pulsdauer eingesetzt. Die Untersuchungen selbst erfolgten mit drei verschiedenen Lasertypen, die den Wellenlängenbereich von $10,6\text{ }\mu\text{m}$ (CO_2 -Laser) bis 308 nm (Excimer-Laser) abdecken. Im folgenden werden die wichtigsten Parameter und Eigenschaften der eingesetzten Laser vorgestellt. Desweiteren wird auf die prinzipielle Funktionsweise einer Güteschaltung eingegangen, wie sie bei Nd:YAG-Lasern für kurze Pulsdauern eingesetzt wird, um eine Pulsdauer im Bereich von Nanosekunden zu erreichen.

3.1.1 Eigenschaften des eingesetzten CO_2 -Lasers

Der eingesetzte CO_2 -Laser arbeitet nach dem Prinzip der elektronenstrahlunterstützten, nicht selbständigen Entladung. Er hat einen geschlossenen Gaskreislauf, bei dem die Strömungsrichtung des Gases senkrecht zur Resonatorachse liegt. Der Resonator ist als instabiler Resonator ausgelegt, bei dem die Auskopplung der Laserstrahlung über einen planen, ringförmigen Kupferspiegel⁶ innerhalb des Resonatorraums erfolgt. Durch diese Resonatorauslegung ergibt sich das ringförmige Strahlprofil im Nahfeld. In Bild 5 ist der zeitliche Pulsverlauf nach [75] und das Strahlprofil im Nahfeld als verkleinerter Einbrand auf Thermopapier wiedergegeben. Es sind die zeitliche Leistungsspitze mit einer Dauer von einer Mikrosekunde und Leistungsüberhöhungen im räumlichen Strahlprofil zu erkennen. Die räumlichen Leistungsspitzen sind als helle Flecken innerhalb des Rings wiedergegeben.

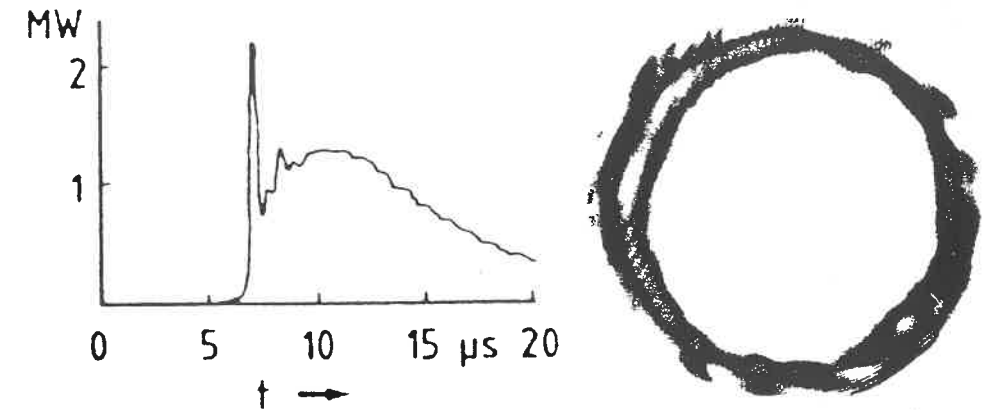


Bild 5: Zeitlicher Pulsverlauf und Nahfeldstrahlprofil des CO_2 -Lasers.

Bei der Versuchsdurchführung wurde der Laser mit den in Tabelle 3 aufgeführten Parametern betrieben.

Wellenlänge	$10,6\text{ }\mu\text{m}$
Pulsenergie	20 J
Strahldurchmesser nach Auskoppelspiegel	8 cm
Repetitionsrate	max. 100 Hz
Pulsdauer	$\sim 10\text{ }\mu\text{s}$

Tabelle 3: Laserparameter bei den PLD-Versuchen mit CO_2 -Laser.

Die Strahlführung und die Strahlfokussierung wurden mit planen und sphärischen Kupferspiegeln aufgebaut. Die sphärischen Kupferspiegel hatten eine Brennweite von 2000 bzw. 1000 mm. Die räumlichen Gegebenheiten erzwangen bei den Fokussierspiegeln eine Winkелеinstellung von 30° zwischen einfallendem und reflektiertem Strahl. Dieser Aufbau bedingt entsprechende Abbildungsfehler, so daß nicht im Bereich der idealen Fokusabbildung gearbeitet und somit auch nicht der kleinstmögliche Fokusquerschnitt erreicht werden konnte⁷. Es wurden an der Targetoberfläche die in Tabelle 4 aufgeführten mittleren Energie- und Lei-

⁶ Auskopplung durch einen "Scraper"-Spiegel.

⁷ Die bestmöglichen Abbildungseigenschaften bei den eingesetzten sphärischen Spiegeloptiken können bei senkrechtem Strahleinfall erzielt werden.

stungsdichten des Laserstrahls an Hand von Einbränden in Plexiglas ermittelt. Die Energie- und Leistungsdichten sind sowohl als räumliche (Leistungsspitzen im Strahlprofil) als auch zeitliche Mittelwerte (Leistungsüberhöhung in der ersten Mikrosekunde des Pulses) zu sehen. Es kann eine Leistungsüberhöhung um eine Zehnerpotenz in den räumlichen und zeitlichen Leistungsspitzen angenommen werden.

In Bild 6 ist der Einbrand in Plexiglas dargestellt, der sich an der Targetposition bei der Optik mit der Brennweite von 1000 mm ergeben hat. Es sind in dieser Position ebenfalls deutlich Leistungsüberhöhungen im Strahlprofil zu erkennen. Das Strahlprofil ist zudem nicht rund, in Blickrichtung von Bild 6 ist der Einschuß nur halb so breit (5 mm) als quer zur Blickrichtung (10 mm).

Brennweite	mittlere Energiedichte	mittlere Leistungsdichte
2000 mm	7 J/cm ²	0,7·10 ⁶ W/cm ²
1000 mm	40 J/cm ²	4·10 ⁶ W/cm ²

Tabelle 4: Laserstrahlleistungsdichte und -energiedichte bei der PLD mit CO₂-Laser.

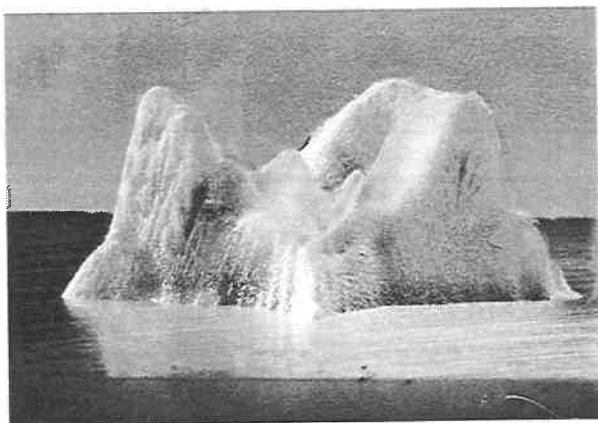


Bild 6: Plexiglaseinbrand des CO₂-Lasers an der Targetposition bei Verwendung des Spiegels mit 1000 mm Brennweite.

Der Laserstrahl wurde über ein KCl-Fenster in den Rezipienten eingekoppelt. Dabei wurde der Rezipient mit einem Rohr verlängert⁸, damit die Einkopplung im niedriger fokussierten Bereich erfolgen kann. Dies war notwendig um eine Zerstörung des Einkoppelfensters durch eine zu hohe Leistungsdichte zu vermeiden, insbesondere in den räumlichen Leistungsspitzen. Auch bei der Versuchsdurchführung mit 1000 mm Brennweite wurde das Einkoppelfenster an eine möglichst defokussierte Position gebracht.

3.1.2 Eigenschaften des eingesetzten Excimer-Lasers

Die Untersuchungen bei ultravioletter Laserstrahlung wurden mit einem XeCl-Excimer-Laser des Modells XP 4010 der Firma Siemens durchgeführt. Gegenüber der ursprünglichen Laserauslegung [76] wurden jedoch einige Änderungen vorgenommen, um eine höhere Standzeit der Anregungsröhren und konstante Laserparameter über eine längere Betriebsdauer zu garantieren. Der Resonator ist als stabiler Resonator mit planparalleler Spiegelanordnung ausgelegt. Zwei Rechteckblenden im Resonatorraum führen zu einem kastenförmigen Strahlprofil. Für die Versuchsdurchführung ergeben sich die in Tabelle 5 aufgeführten charakteristischen Kenngrößen für diesen Laser.

Lasergas	XeCl
Wellenlänge	308 nm
mittlere Leistung	12,5 W
max. Pulsenergie	2,5 J
max. Repetitionsrate	5 Hz
Pulsdauer	50 ns
Strahlquerschnitt	4,5 · 5,5 cm ²

Tabelle 5: Charakteristische Kenngrößen des Excimer-Lasers Siemens XP 4010 bei den PLD-Untersuchungen.

Die Strahlführung besteht aus drei Planspiegeln mit einer dielektrischen Beschichtung, die bei 308 nm und 45° Einfallswinkel einen Reflexionsgrad von jeweils 99 % haben. Als fokussierendes Element wird eine plankonvexe Quarzlinse mit 500 mm Brennweite eingesetzt. Die

⁸ Diese Modifikationen des in Kapitel 3.2 beschriebenen Versuchsaufbaus mußten ausschließlich bei den Versuchen mit dem CO₂-Laser erfolgen.

Strahleinkopplung in den Rezipienten erfolgt über eine Planparallelplatte aus Quarzglas, die durch den Anschlußflansch bedingt einen freien Durchmesser von 80 mm hat. Durch Reflexions- und Absorptionsverluste an den optischen Bauelementen kann im Inneren des Rezipienten noch eine Energie von 1,8 J je Puls gemessen werden.

3.1.3 Nd:YAG-Laser für die PLD

3.1.3.1 Prinzipielle Funktionsweise einer Güteschaltung bei Lasern

Güteschaltungen an Lasern werden eingesetzt, um hohe Pulsleistungen aus Lasern zu erhalten. Da die Pulsleistung durch die Pulsdauer und die Pulsenergie gegeben ist, wird hierbei angestrebt, die im Lasermedium gespeicherte Energie in kurzer Zeit abzugeben. Für einen kurzen Laserpuls ist ein hoher Verstärkungsfaktor erforderlich, der eine hohe Besetzungsinversion im Lasermedium voraussetzt. Das physikalische Prinzip der Güteschaltung liegt darin, daß die Laseroszillation erst anschwingt, wenn die durch das Pumplicht erzeugte Besetzungsinversion ihr Maximum erlangt hat und somit weit über dem Schwellenwert für ein frei schwingendes Lasersystem liegt. Dies geschieht dadurch, daß innerhalb des Resonators ein Schalter angeordnet wird, der den Strahlengang erst freigibt, wenn das Maximum der Besetzungsinversion erreicht ist. Als Güteschalter können mechanisch oder elektrisch gesteuerte Bauelemente verwendet werden; für Pulslängen von einigen Nanosekunden eignen sich elektrooptische Kerr- und Pockelszellen [77],[78],[79]. Bild 7 zeigt den schematischen Aufbau eines elektrooptisch gütesgeschalteten Nd:YAG-Lasers.

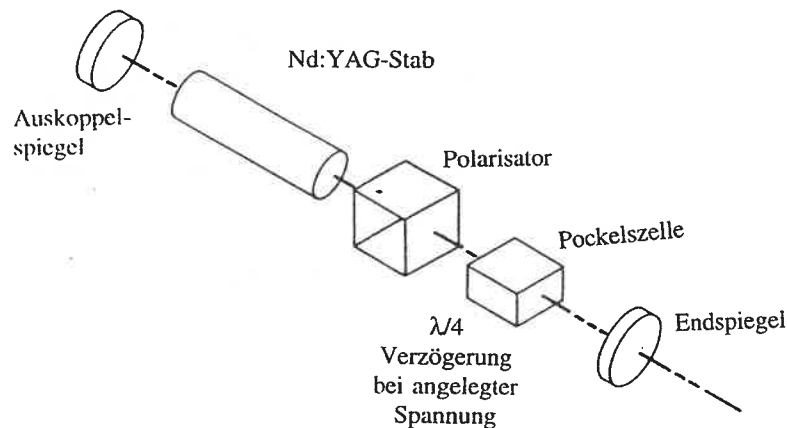


Bild 7: Aufbau eines elektrooptisch gütesgeschalteten Nd:YAG-Lasers.

Beim Einsatz von Pockelszellen wird das Phänomen ausgenutzt, daß bestimmte Kristalle (z.B.: Kaliumdihydrogenphosphat, kurz: KDP) durch das Anlegen eines elektrischen Feldes doppelbrechend werden. Auf Grund der beiden unterschiedlichen Brechungsindizes senkrecht bzw. parallel zum elektrischen Feldvektor kommt es zu einem Gangunterschied zwischen den beiden Polarisationsrichtungen. Beträgt dieser Gangunterschied gerade $\lambda/4$, so wird linear polarisiertes Licht zirkular polarisiert. Nach Reflexion am Rückspiegel und einem weiteren Durchgang der Pockelszelle wird das Licht wieder linear polarisiert, jedoch um 90° gedreht, so daß der Strahlengang durch den Polarisator unterbrochen ist. Wenn das elektrische Feld an der Pockelszelle abgeschaltet wird, ist der Effekt der Doppelbrechung im Kristall aufgehoben und der Strahlengang im Resonator freigegeben.

3.1.3.2 Eigenschaften des eingesetzten Nd:YAG-Lasers

Der in diesem Abschnitt beschriebene Nd:YAG-Laser der Firma BMI Modell 502-D.NS wurde für die meisten Versuche eingesetzt. Ein Teil der Versuche zur Auswahl einer geeigneten Laserstrahlquelle (Kapitel 4.3) und zur Verfahrensoptimierung (Kapitel 5) wurden mit anderen Lasermodellen durchgeführt. Diese Modelle beruhen auf dem gleichen Laserkonzept wie das BMI-Modell und unterscheiden sich von diesem im Prinzip nur in der maximal erreichbaren Pulsenergie und der auskoppelbaren Wellenlänge. Die eingesetzte Wellenlänge und Leistungsdichte wird bei den nachfolgenden Untersuchungen jedoch stets angegeben, so daß auf weitere Verweise verzichtet werden kann.

Bei dem Laser handelt es sich um eine Oszillator-Verstärker-Konfiguration. Im Oszillator wird durch eine Pockelszelle ein gütesgeschalteter Laserpuls erzeugt, der wiederum durch eine Strahlaufweitungsoptik in einen weiteren Nd:YAG-Stab eingekoppelt wird. In diesem zweiten Nd:YAG-Stab, der mit zwei Blitzlampen gepumpt wird, wird der vom Oszillator kommende Puls um den Faktor drei verstärkt. Die Laserstrahlung kann über einen KD*P-Kristall, der nach dem Verstärker angeordnet ist, noch frequenzverdoppelt werden. In Bild 8 sind die zeitlichen Pulsverläufe für die Grundfrequenz und die verdoppelte Frequenz dargestellt.

Der Oszillator ist mit einem stabilen Resonator ohne Modenblende aufgebaut; auf Grund der Resonatorauslegung ergibt sich im Nahfeld ein höhermodiges Strahlprofil, das in etwa einem "top-hat" Profil mit 9 mm Durchmesser entspricht. Bild 9 zeigt das Strahlprofil, wie es sich 30 mm vor dem Fokus einer 500 mm Linse ausbildet. In dieser Position wird die mittlere Leistungsdichte des untersuchten Leistungsdichtebereichs erreicht. Es sind zahlreiche Überhöhungen in diesem Profil zu erkennen, die einerseits von dem Multimode-Auskoppelspiegel

herrühren, andererseits auch durch Alterungserscheinungen an einzelnen optischen Elementen zu erklären sind. Die ovale Form des Strahlprofils ist auf den Astigmatismus bei der Strahlabbildung zurückzuführen.

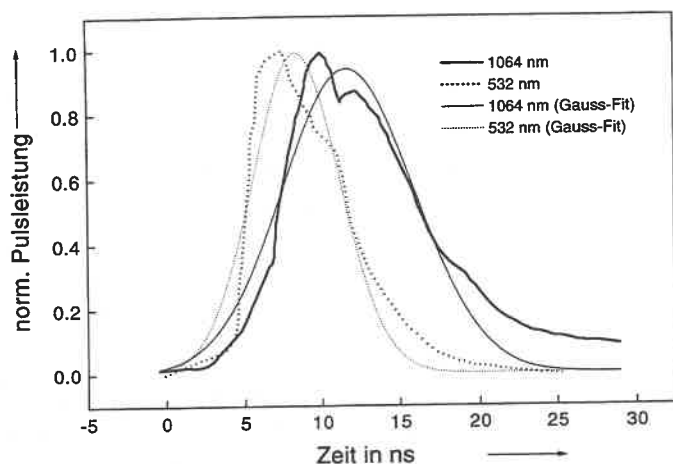


Bild 8: Zeitlicher Verlauf des Nd:YAG-Laserpulses bei — 1064 und 532 nm Wellenlänge, normiert auf die maximale Pulsleistung (gemessen und Gaußfit).

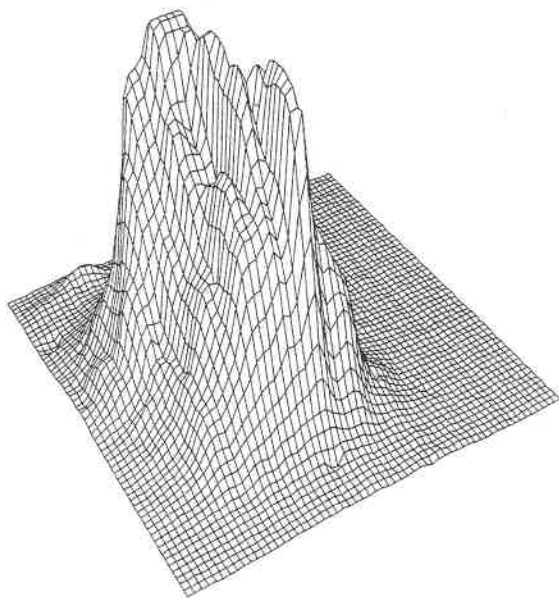


Bild 9: Strahlprofil in 3D-Darstellung, aufgezeichnet 30 mm defokussiert mit der CCD-Kamera.

In Tabelle 6 sind einige Parameter bei beiden verwendeten Wellenlängen des Nd:YAG-Lasers aufgeführt.

Wellenlänge in nm	1064	532
maximale Pulsenergie in mJ	1000	400
Pulsdauer in ns	10	7
maximale Pulswiederholrate in Hz	10	10

Tabelle 6: Laserparameter des verwendeten Nd:YAG-Lasers.

3.2 Versuchsaufbau zur PLD

Der Versuchsaufbau zur PLD (siehe Bild 10) besteht aus den drei Hauptkomponenten:

- * Laserstrahlquelle, -führung und -formung
- * Vakuumrezipient, -pumpsystem und -meßgeräte
- * Target-, Substrataufbau.

Die Laserstrahlung wird über eine Strahlführung und -formung an die Targetoberfläche gebracht, um die erwünschte Laser-Materie-Wechselwirkung zu erzeugen. Der Einfallswinkel des Laserstrahls zur Targetoberfläche beträgt 45° , dies ist durch die geometrische Anordnung des Aufbaus bedingt. Mit der Fokussieroptik, bei der es sich um eine plan-konvexe Linse handelt, wird durch die Variation der Lage der Linse zum Target die Fokusposition und somit die Leistungsdichte an der Materialoberfläche geändert. Die Blende vor der Linse dient einerseits der Abschattung unerwünschter Rückreflexe, die von den Oberflächen der Linse und des Einkoppelfensters kommen. Diese Anwendung der Blende ist sicherheitstechnisch bedingt; sowohl zum Schutz des Versuchsbetreibers als auch optischer Bauteile, die durch die Rückreflexe beschädigt werden können. Die Blende kann andererseits bei geeigneter Größe auch zur Verfahrensoptimierung eingesetzt werden (näheres hierzu in Kapitel 5.1). Die Fokussieroptik wird vorzugsweise außerhalb des Vakuumrezipienten verwendet, um eine Bedampfung mit dem Targetmaterial zu vermeiden; dies ist jedoch bei kurzbrennweitigen Linsen, die eine stärkere Fokussierung der Laserstrahlung erlauben, nicht möglich. Zum Bedampfungsschutz des Fensters ist im Rezipienten eine weitere Blende installiert; sie hat

keinen Einfluß auf den optischen Strahlengang. Die optischen Komponenten, die in Transmission betrieben werden, sind alle aus dem synthetischen Quarzglas *Suprasil* gefertigt. Dieses Material gewährleistet eine Gesamttransmission $> 90\%$ für den Wellenlängenbereich von 250 nm bis 1,1 μm [80].

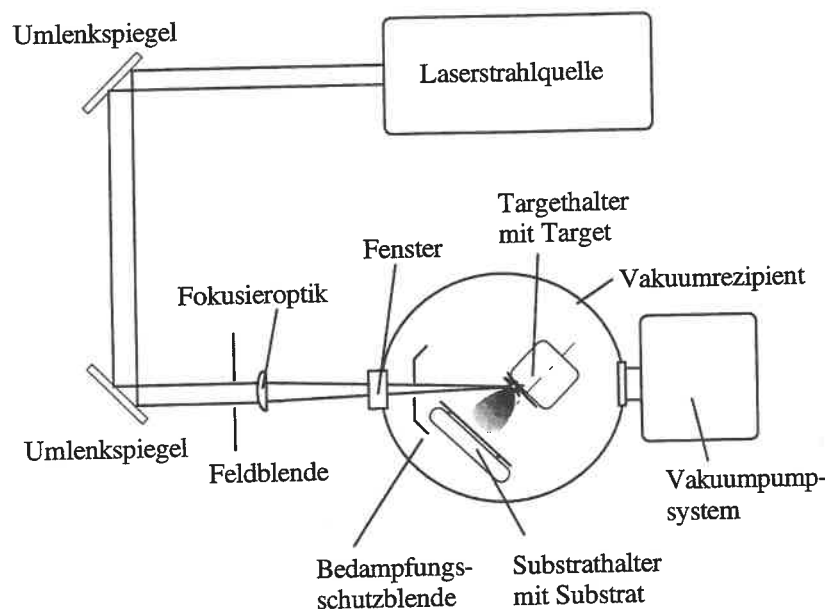


Bild 10: Schematischer Versuchsaufbau zur PLD.

Target- und Substrathalter sind in mehreren Achsen zueinander verfahrbar, so daß durch eine parallele und senkrechte Verschiebung sowohl die Lage des Beschichtungszentrums auf dem Substrat als auch der Target-Substratabstand verändert werden können. Das Target selbst kann durch einen elektrischen Antrieb um seine Mittelachse in der Wechselwirkungsebene rotiert werden. Im Laufe der Untersuchungen wurde am Targethalter ein weiterer Freiheitsgrad hinzugefügt, so daß das Target kontinuierlich zwei-dimensional in dieser Ebene bewegt werden kann⁹.

Der Versuchsrezipient besteht aus einem Glaskreuz mit einem Volumen von ca. 100 l (Innendurchmesser der beiden Achsen 455 bzw. 160 mm). Als Dichtungsmaterial werden O-Ringe aus Viton eingesetzt. Der Pumpstand besteht aus einer Drehschieberpumpe (Pumpleistung: 16 l/s) und einer Turbomolekularpumpe (Pumpleistung: 250 l/s); zwischen diesen

beiden Pumpen ist eine Adsorptionsfalle eingebaut, um das Zurückströmen von Kohlenwasserstoffen zu vermeiden. Die Druckmessung erfolgt über ein Wärmeleitungsmanometer (Meßbereich 1000 - $1 \cdot 10^{-3}$ mbar) und eine Penning-Röhre (Meßbereich $1 \cdot 10^{-2}$ - $1 \cdot 10^{-6}$ mbar). Mit diesem Vakuumsystem kann ein minimaler Druck bis $1 \cdot 10^{-6}$ mbar erreicht werden. Die Versuchsdurchführungen erfolgten bei Raumtemperatur 20°-25° C ohne zusätzliche Kühlung oder Heizung von Target und Substrat.

3.3 Präparation von Targets und Substraten

Die Targetoberflächen wiesen, abhängig vom Hersteller und Fertigungsverfahren des Rohlings, unterschiedliche Oberflächen auf. Daher wurden vor dem Versuch die Targets mit 6 μm Diamantpaste poliert, um gleiche Ausgangsvoraussetzungen herzustellen. Nach dem Poliervorgang wurden die Targets im Ultraschallbad mit Aceton (99,8 % Reinheit) gereinigt. Für jeden Versuch wurde ein neues Target verwendet. Bei den Voruntersuchungen zur Auswahl der Laserstrahlquelle wurden die Targets mit Siliziumkarbidpapier der Körnung 500 poliert; hierbei zeigte sich jedoch, daß die Siliziumkarbidkörner durch die Ultraschallreinigung nicht vollständig von der Oberfläche entfernt und infolgedessen auch auf der Beschichtung nachgewiesen werden konnten.

Als Substrate wurden Feinbleche St 14 mit einem Millimeter Dicke und Mikroskopieobjekt-trägergläser eingesetzt. Beide Substratmaterialien wurden, wie auch die Targets, vor dem Versuch im Ultraschallbad mit Aceton gereinigt. Es erfolgte ansonsten keine weitere Behandlung der Substratoberfläche vor oder während des Versuchs.

3.4 Analysemethoden bei der PLD

3.4.1 Bestimmung der Leistungsdichte

Die Bestimmung der Leistungsdichte erfolgte, indem die Laserpulsleistung - ermittelt aus mittlerer Laserleistung, Repetitionsrate und Pulsdauer - auf die erkennbare Wechselwirkungsfläche nach drei Lasereinschüssen bezogen wurde. Die Ausmessung der Wechselwirkungsflächen geschah an Hand von Rasterelektronenmikroskopaufnahmen der Targets. Diese Meßmethode wurde mit den Ergebnissen der Meßauswertung mit einem Strahlanalysesystem verglichen. Bei diesem Strahlanalysesystem der Firma Spiricon wird der Laserstrahl mit einer

⁹ Auf diesen Punkt wird noch ausführlich im Kapitel 5.2 zur Verfahrensoptimierung eingegangen.

CCD-Kamera detektiert und seine Energieverteilung über einen Rechner ausgewertet und dargestellt. In Bild 11 sind die Ergebnisse, die mit dem Strahlanalysesystem ermittelt wurden und die der Lasereinschußausmessung auf dem Target, wiedergegeben. Bei dem Strahlanalysesystem wurde der Radius gewählt, bei dem die Leistungsdichte auf 13,53 % der maximalen Leistungsdichte abgefallen ist, dies entspricht dem $1/e^2$ Durchmesser des Strahlprofils ($1/e^2 = 0,1353$).

Die Ergebnisse dieser beiden Meßmethoden stimmen gut überein. Abweichungen ergeben sich erst bei größerer Defokussierung des Laserstrahls auf dem Target. Liegt die Leistungsdichte in Teilbereichen des Strahlprofils unter dem Schwellenwert, bei dem es zu einer Oberflächenveränderung des Targets kommt, wird bei der Ausmessung der Targeteinschüsse ein geringerer Teil des Strahlquerschnitts erfaßt. Dieser Leistungsdichtebereich ist jedoch wegen der geringen Laser-Materie-Wechselwirkung für die PLD ungeeignet und kommt bei den späteren Untersuchungen nicht zur Anwendung. Da in den abtragsrelevanten Leistungsdichtebereichen für alle zu untersuchenden Metalle, trotz unterschiedlicher Werkstoffeigenschaften, die Wechselwirkungsschwelle stets überschritten wird, tritt hierdurch kein signifikanter Fehler durch die Vermessung der Targeteinschüsse auf.

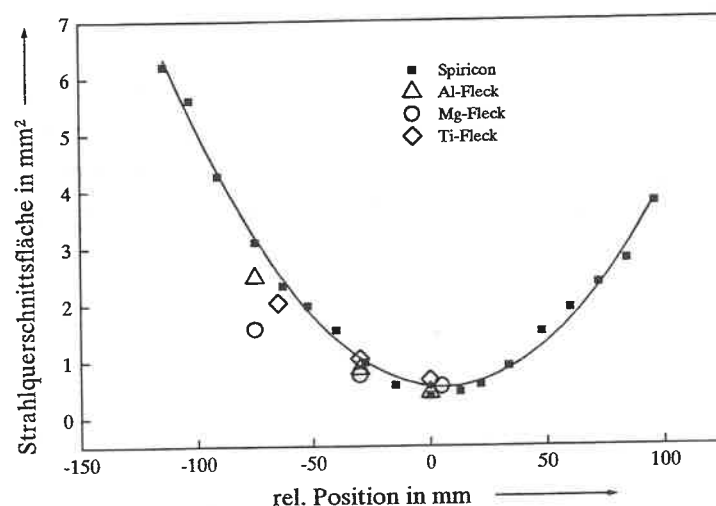


Bild 11: Strahlkaustik des BMI Nd:YAG-Lasers bei 1064 nm; Vergleich der Ergebnisse des Spiricon-Strahlanalysesystems mit der Auswertung der Targeteinschüßflecken.

3.4.2 Bestimmung der Abtragsraten

Die Massendifferenz der Targets wurde durch Wiegen der Targets vor und nach dem Versuch ermittelt. Die Anzeigegenauigkeit der verwendeten Analysenwaage liegt bei einem Mikrogramm, die maximal zulässige Masse bei 30 Gramm; statistische Untersuchungen zur Genauigkeit der Waage ergaben einen mittleren statistischen Fehler von 15 µg. Damit zusätzliche Meßfehler durch unterschiedliche Umgebungsbedingungen (z.B. Luftfeuchtigkeit) vor und nach dem Versuch oder durch die Handhabung des Targets reduziert werden, wurde bei den Versuchen ein Referenztarget hinzugenommen, das den gleichen Bedingungen unterzogen wurde. Es wurde genauso gehandhabt und in den Rezipienten eingeführt wie das Ablations-target, jedoch ohne Laserbeschuß. So konnten entsprechende Massenänderungen, die nicht von der Laser-Materie-Wechselwirkung kommen, ausgeschlossen werden. Der relative Fehler dieser Meßmethode liegt bei Massendifferenzen, die im Bereich von einigen Milligramm liegen, daher unter einem Prozent.

3.4.3 Bestimmung der Droplettdichte und -verteilung auf dem Substrat

Zur quantitativen Analyse der Substratstruktur wurde der Niederschlag von Droplets auf dem Substrat herangezogen. Die Schichtqualität wird von diesen Partikeln, die in unterschiedlicher Größe und Verteilung vorkommen können, erheblich beeinflusst (siehe Kapitel 1.2.3). Die quantitative Analyse der Droplettdichte und -verteilung auf dem Substrat erfolgte an Hand von Oberflächenaufnahmen, die mit dem Rasterelektronenmikroskop erstellt wurden; in Bild 3 wurde das Beispiel einer solchen Aufnahme bereits aufgeführt.

Bei der Erfassung der Droplets ergibt sich das Problem, daß sowohl der Meßbereich, in dem die Droplets für eine quantitative Auswertung erfaßt werden als auch der damit verbundene Meßfehler sehr stark von der Vergrößerung abhängig sind. Die Vergrößerung zur quantitativen Analyse müßte so gewählt werden, daß sie möglichst hoch ist, um noch kleine Partikel zu erkennen, zum anderen sollten noch größere Schmelzpartikel und ein möglichst großes Meßfeld erfaßt werden, um den statistischen Fehler gering zu halten. Für die Auswertung erwies sich eine 1500-fache Vergrößerung bei den meisten Beschichtungen als geeignet. Es können bei dieser Vergrößerung Partikel mit einem minimalen Durchmesser von 200 Nanometer erfaßt werden. Das Meßfeld beträgt bei dieser Vergrößerung 78 auf 48 Mikrometer, daraus ergibt sich eine Meßfläche von $3,7 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2$. Der maximal erfaßbare Durchmesser für ein Droplet liegt, durch diese Abmaße begrenzt, bei 50 Mikrometer. Durch die Größe des

Meßfeldes bedingt¹⁰ führt dies zu einem absoluten Meßfehler von mindestens 270 Droplets/mm². Abweichungen der Dropletgrößenverteilung von diesem Bereich können sehr leicht bei anderen Vergrößerungen festgestellt werden, dies kann sowohl bei sehr geringen als auch bei sehr hohen Droplettdichten und -größen der Fall sein.

3.4.4 Bestimmung der Schichtdicke

3.4.4.1 Vermessung an Bruchkanten

Eine Möglichkeit der Vermessung der Schichtdicke besteht darin, das Substrat nach der Beschichtung zu brechen und die daraus resultierende Bruchkante mit dem Rasterelektronenmikroskop zu betrachten und auszumessen. Hierfür ist jedoch ein Substrat mit einer spröden Bruchcharakteristik erforderlich. Für diese Methode der Schichtdickenmessung wurden als Substrate Objektträgergläser für die Mikroskopie eingesetzt. Schwierigkeiten beim Bruch der Beschichtung treten bei Aluminium- und Magnesiumschichten auf, die ein zäheres Bruchverhalten als Titan haben. Es kann vorkommen, daß diese Beschichtungen beim Bruch über die Bruchkante gezogen werden und dann erst reißen. Dadurch hängen die Beschichtungen zum Teil über die Glaskante über, oder aber die Bruchstelle befindet sich weiter hinten auf dem Glassubstrat. Die Titanbeschichtungen weisen, wie die Glassubstrate, eine spröde Bruchcharakteristik auf, daher sind die Bruchkanten gut zu erkennen und leicht zu vermessen.

3.4.4.2 Vermessung mit Tastschnittgerät

Die Bestimmung der Schichtdicke erfolgte desweiteren mit dem Rauigkeitsmeßgerät Hommel Tester T 20 der Firma Hommelwerk GmbH. Dieses Gerät arbeitet nach dem Prinzip des mechanischen Abtastverfahrens mit Diamantspitze. Die Schichtdicke kann gemessen werden, indem eine Stufe von der Substratoberfläche zur Schichtoberfläche abgetastet wird. Dieser Übergangsbereich kann auf die Probe aufgebracht werden, indem eine Teilfläche des Substrats während der Ablation abgedeckt wird. Die Meßgenauigkeit der ermittelten Werte beträgt $\pm 5\%$ ¹¹. Zur Ermittlung der Schichtdickenverteilung wird dieser Meßvorgang entlang einer Kante entsprechend oft wiederholt. Bei mehrfacher Messung an der gleichen Position kann es durch den harten Diamanttaster bei einer zu hohen Auflagekraft zu einer Umformung

¹⁰ Ein einzelnes Droplet ist nur noch im Meßfeld von $78 \cdot 48 \mu\text{m}$ zu sehen.

¹¹ Meßgenauigkeit des Meßgeräts.

oder Abtragung der Beschichtung kommen. Weitere Nachteile dieses Verfahrens liegen darin, daß nicht sofort festgestellt werden kann, ob die Messung an einem Droplet erfolgte, und daß es bei einer zu steilen Flanke zu einem Überspringen am Meßtaster kommen kann.

4 Experimentelle Voruntersuchungen zur Auswahl einer Laserstrahlquelle

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Laser-Materie-Wechselwirkung mit verschiedenen Laserstrahlquellen von infraroter bis ultravioletter Strahlung im Vergleich dargestellt. Die Darstellung bezieht sich nicht nur auf die unterschiedliche Wellenlänge der Lasertypen, sondern es soll auch aufgezeigt werden, welche qualitativen und quantitativen Anforderungen an die einzelnen Leistungsparameter der Laserstrahlquellen, wie zum Beispiel Pulsenergie und Pulsdauer, gestellt werden müssen. An Hand dieser Ergebnisse erfolgt die Auswahl einer geeigneten Laserstrahlquelle sowohl unter physikalischen als auch technologischen Gesichtspunkten. Als Referenzmaterial wurde Aluminium mit einem Reinheitsgrad von 99,9 % gewählt.

4.1 Untersuchung mit CO₂-Laser

4.1.1 Analyse der Targetstruktur

Bei den Versuchen mit der 2000 mm Optik und einer insgesamt eingebrachten Laserstrahlenergie von 18 kJ konnte eine für einen Materialabtrag relevante Laser-Materie-Wechselwirkung nur im Bereich der räumlichen Leistungsspitzen festgestellt werden. Qualitativ sieht das Strahlprofil an der Targetoberfläche bei der 2000 mm Optik ähnlich aus wie in Bild 6. Die hieraus resultierenden Oberflächenstrukturen auf dem Target weisen auf ein Aufschmelzen des Aluminiums hin. Neben diesem Bereich sind aus der Schmelze herausgeschleuderte Schmelzspritzer an der Targetoberfläche zu erkennen.

In Bild 12 ist ein Ausschnitt der Abtragsspur auf der Targetoberfläche dargestellt, wie sie sich nach dem Einsatz des Spiegels mit der kürzeren Brennweite (1000 mm) ausgebildet hat. Die durch die kleinere Brennweite erreichte höhere Leistungsdichte von $4 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$ führt zu einem größeren Einkoppelbereich auf dem Target, da eine Wechselwirkung innerhalb des gesamten Strahlquerschnitts erfolgte. Die Größe des Strahlquerschnitts und seine Lage zur Abtragsspur ist in Bild 12 durch schwarze Linien gekennzeichnet.

Da der Brennfleck einen stark ovalen Querschnitt hat, erfolgte die Targetrotation in einem Fall senkrecht zu der längeren Achse, im anderen Fall parallel dazu. Die Spurtiefe beträgt bei Rotation senkrecht zur längeren Achse maximal 1 mm bei einer Breite von 10 mm, parallel

dazu ist die Spurtiefe maximal 2 mm bei einer Breite von 5 mm. In Bild 12 ist der zuletzt genannte Fall dargestellt. Die Spur ist jedoch auch hier sehr inhomogen. Bei der Rotationsrichtung parallel zum Einkoppelbereich ist am Rand eine deutliche Materialaufwerfung zu sehen, deren Höhe 0,5 bis 1 mm beträgt. In beiden Fällen ergeben sich deutliche Ausbildungen von Schmelzstrukturen im Bereich der Wechselwirkungszone, sowie der Niederschlag von erstarrten Schmelzspritzern neben der Abtragsspur an der Targetoberfläche.

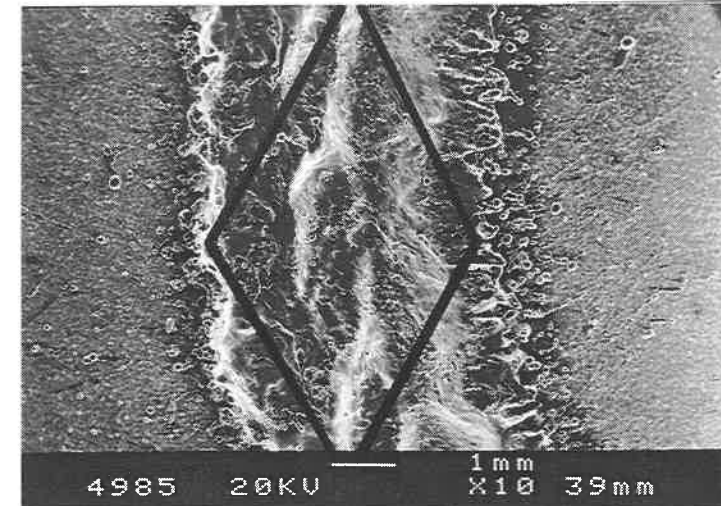


Bild 12: Ausschnitt von der durch die Laser-Materie-Wechselwirkung erzeugten Spur auf dem Aluminiumtarget bei einer mittleren Leistungsdichte von $4 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$.

Die Targets wurden vor und nach dem Versuch gewogen; an Hand der Massendifferenzen konnten anschließend die Ablationsraten berechnet werden. Bei einer Leistungsdichte von $0,7 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$ lag die Massendifferenz innerhalb der Meßgenauigkeit der Waage von einem Milligramm. Betrug die Leistungsdichte $4 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$ konnten Ablationsraten von $6,2 \text{ mg/kJ}^{12}$ bzw. $16,9 \text{ mg/kJ}^{13}$ bestimmt werden. Diese erhöhte Ablationsrate bei einer Targetbewegung entlang der längeren Achse der Wechselwirkungsfläche kann auf eine verstärkte Abtragung von Schmelze zurückgeführt werden. Die aufeinanderfolgenden Laserpulse überlappen sich stärker auf der Targetoberfläche, so daß es zu einem höheren Gesamtenergieeintrag je Flächeneinheit in das Targetmaterial kommt. Die Wechselwirkung kann mit der noch nicht erstarrten Schmelze erfolgen, die durch den vorherigen Laserpuls entstanden ist, so daß es zu einem erhöhten Schmelzaustrieb und einer tieferen Aufschmelzung kommt.

¹² Targetrotation entlang der kürzeren Achse.

¹³ Targetrotation entlang der längeren Achse.

Nach dem Ende der Ablation und der Belüftung des Rezipienten konnte bei den Versuchen mit der höheren Leistungsdichte eine deutliche Aufheizung des Targets festgestellt werden. Demzufolge findet hier ein deutlicher Energieeintrag in das Targetmaterial statt, der nicht zur Ablation genutzt werden kann.

4.1.2 Analyse der Substratstruktur

Analysiert man die Substratstruktur, so ist bei einer Leistungsdichte von $0,7 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$ auf dem Stahlsubstrat eine sehr dünne bräunliche Schicht sichtbar. Die Auswertung mit dem REM ergibt, daß sowohl über das Rückstreuелектронен- als auch über das Sekundärelektronenbild keine Schichtausbildung zu erkennen ist. Mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie¹⁴ ist jedoch noch Aluminium auf dem Substrat nachweisbar. Die Schichtdicke beträgt demzufolge nur wenige nm.

In Bild 13 ist die Oberflächenstruktur des Substrates (Stahlblech St 14) mit der Aluminiumbeschichtung dargestellt, das bei einer Leistungsdichte von $4 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$ beschichtet wurde. Die dazugehörige Targetstruktur ist bereits in Bild 12 aufgeführt. Das gesamte Substrat hat eine Abmessung von 100 cm^2 und befindet sich parallel zum Target in einer Entfernung von 6 cm; über den gesamten Substratbereich kann eine metallische Beschichtung festgestellt werden.

Neben der Oberflächenstruktur des Stahlblechs, die durch den Walzprozeß entsteht, sind sehr deutlich Droplets an der Oberfläche zu erkennen. Die Droplets haben einen Durchmesser von $1 \text{ }\mu\text{m}$ bis ca. $200 \text{ }\mu\text{m}$. Die EDX-Untersuchung ergab, daß es sich hierbei um Aluminium-Droplets handelt; desweiteren kann bei den Beschichtungen, die mit der höheren Leistungsdichte hergestellt wurden, auch Aluminium im Bereich zwischen den Droplets nachgewiesen werden. Es handelt sich dabei um eine dünne, homogene Aluminiumschicht von etwa 100 nm Dicke.

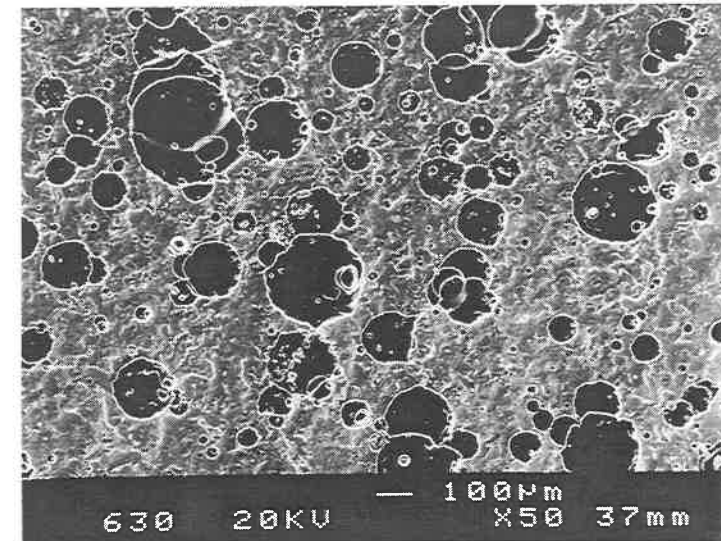


Bild 13: Oberflächenstruktur eines Stahlblechs mit einer Aluminiumbeschichtung mit CO_2 -Laser.

In Bild 13 wurde das Substrat senkrecht von oben betrachtet, dies hat jedoch zur Folge, daß die drei-dimensionale Form der Droplets nicht bestimmt werden kann. In Bild 14 ist die Oberfläche eines Silizium-Substrat abgebildet, das sich während des gleichen Beschichtungsvorgangs im Rezipienten befand. Durch die glatte Oberflächenstruktur des Siliziumwafers und des Betrachtungswinkels von 30° ist hier die räumliche Form der Droplets deutlicher zu erkennen.

Droplets, die größer als $20 \text{ }\mu\text{m}$ sind, schlagen sich fladenförmig auf dem Substrat nieder. Dies bedeutet, daß sie noch im flüssigen Zustand auf dem Substrat auftreffen und erst später erstarren. Droplets, die kleiner als $10 \text{ }\mu\text{m}$ sind, erstarren bereits vor dem Auftreffen auf dem Substrat und schlagen sich dann als Aluminiumkügelchen an der Oberfläche nieder. Im Bereich von 10 bis $20 \text{ }\mu\text{m}$ Durchmesser können beide Fälle auftreten.

Die Haftung der Droplets bei diesen Versuchen ist äußerst schlecht; schon beim vorsichtigen Transport in Probenröhrchen aus Kunststoff oder durch das Abwischen mit Linsenreinigungspapier lösen sich zahlreiche Droplets ab.

¹⁴ im folgenden kurz als EDX bezeichnet

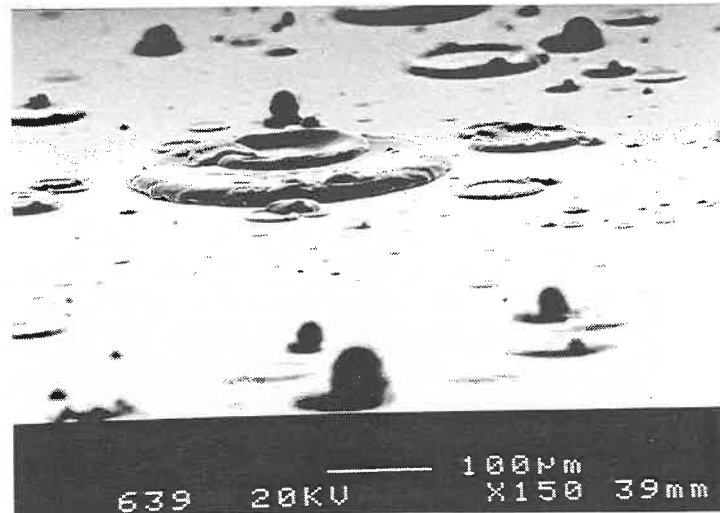


Bild 14: Aluminiumbeschichtung auf Silizium bei einem Betrachtungswinkel von 30°.

4.2 Untersuchung mit Excimer-Laser

4.2.1 Oberflächenanalyse der Targets

In Bild 15 ist ein Ausschnitt aus der Abtragsspur, wie sie sich nach einer Ablation mit dem Excimer-Laser bei einer Gesamtenergie von 20 kJ und einer Leistungsdichte von $5 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ ergibt, dargestellt. Das scheibenförmige Target wurde dabei um seinen Mittelpunkt rotiert. Bei Fokussierung des Laserstrahls weist das Strahlprofil in den Randbereichen eine niedrigere Leistungsdichte gegenüber den Zentrum auf. In diesen Bereichen bilden sich nach längerem Laserbeschuss in der Ablationsspur spargelförmige Strukturen aus, die auf einen Schmelzaustrieb hinweisen. Im Kernbereich der Spur, wo eine höhere Leistungsdichte zu erwarten ist, verschwinden diese Strukturen; hier bilden sich an der Oberfläche Strukturen aus, die kleiner als $10 \mu\text{m}$ sind.

Bei den Abtragsuntersuchungen wurde mit Leistungsdichten von $1 \cdot 10^8$ bis $9 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ gearbeitet. Es konnte dabei ein energiespezifischer Abtrag von etwa einem mg/kJ ermittelt werden ¹⁵.

¹⁵ Dieser Wert kann an dieser Stelle nur als Anhaltspunkt für den für den Massenabtrag genommen werden, da Massenbestimmung bei diesen Voruntersuchungen noch mit einer ungenaueren Waage und einer weniger ausgereiften Meßmethode gegenüber der Beschreibung in Kapitel 3.4.2 erfolgte. Dadurch ist der Meßfehler bei der Wägung größer als der Einfluß der Leistungsdichte.

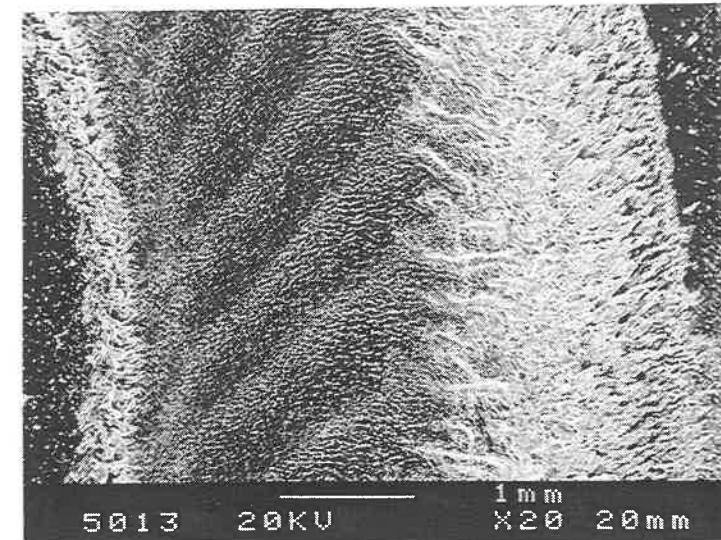


Bild 15: Ausschnitt der Abtragsspur eines Aluminiumtargets nach einer Ablation mit Excimer-Laser (Gesamtenergie 20 kJ, Leistungsdichte $5 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$).

Zur Analyse der Ausbildung der Oberflächenstrukturen auf dem Target wurde der Laserstrahl auf ein unbewegtes Target fokussiert. In Bild 16 ist die Oberflächenstruktur dieses Targets in Abhängigkeit von der eingekoppelten Gesamtenergie wiedergegeben, die Leistungsdichte betrug ebenfalls $5 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$. Die Aufnahmen stammen aus dem Mittenbereich des Targetflecks. Bereits nach einem Puls, dies entspricht einer Energie von 2 J, ist die ursprüngliche Oberflächenstruktur umgewandelt. Es kann ein teilweises Aufschmelzen der Oberfläche festgestellt werden. Mit zunehmender Beschusszahl des Targets bilden sich die Aufschmelzstrukturen heraus, wie sie auch in Bild 15 zu erkennen sind; jedoch wurde dort insgesamt eine Laserenergie von 20 kJ aufgebracht. Nach 5 Pulsen (10 J Gesamtenergie) entspricht die Struktur der Targetoberfläche jener des Kernbereichs, wie sie mit Targetbewegung entstanden ist. Nach 15 Pulsen (30 J Gesamtenergie) bilden sich in der Mitte des Ablationsbereichs die spargelförmigen Aufschmelzstrukturen heraus, die bei Targetbewegung nur im Randbereich der Ablationsspur zu finden sind. Diese Aufschmelzstrukturen haben, wie in Bild 16 unten rechts zu erkennen ist, meist einen tropfenförmigen Abschluß mit etwa $10 \mu\text{m}$ Durchmesser.

In beiden Fällen - mit und ohne Targetbewegung - wurde der Laser mit einer Repetitionsrate von 5 Hz betrieben. Daraus läßt sich schließen, daß die Aufschmelzstrukturen nicht allein von der Leistungsdichte, sondern auch von der an einer Position eingekoppelten Energie, abhängig sind. Bei den Versuchen ohne Targetbewegung ist eine viel höhere Aufheizung des Targets an einer Wechselwirkungsstelle zu erwarten, so daß es zu einer größeren Aufschmelztiefe und zur Ausbildung von größeren Schmelzstrukturen bei einer geringeren Gesamtenergie kommt.

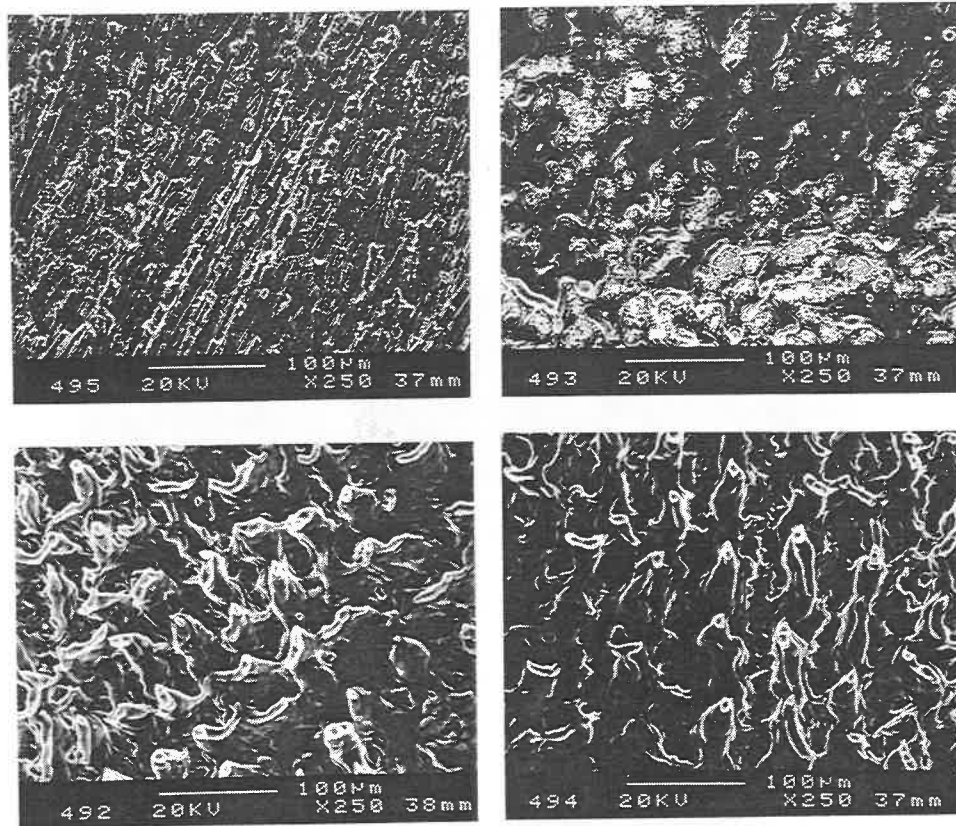


Bild 16: Targetoberflächenstruktur bei einer Leistungsdichte von $5 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ ohne Targetbewegung (ob.li.: 0 J; ob.re.: 2 J; un.li.: 10 J; un.re.: 30 J).

4.2.2 Oberflächenanalyse der Substrate

Die Versuche zur Analyse der Oberflächenstruktur der beschichteten Substrate wurden alle mit rotierendem Target durchgeführt. In Bild 17 sind die Oberflächenstrukturen von zwei beschichteten Stahlsubstraten aufgeführt. Bei beiden Beschichtungen wurde die gleiche Gesamtenergie aufgewandt. Die Ablation erfolgte jeweils mit 1000 Laserpulsen, so daß sich eine Gesamtenergie von 1800 J ergibt; die Repetitionsrate lag bei 5 Hz. Der Abstand zwischen Target und Substrat betrug 60 mm. Die Energiedichte des Laserstrahls auf dem Target war 5 J/cm^2 bzw. 45 J/cm^2 , dies entspricht einer Leistungsdichte von $1 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ bzw. $9 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$.

In den REM-Aufnahmen sind auf der Substratoberfläche Droplets in der Größenordnung von $1\text{-}5 \mu\text{m}$ zu erkennen. Mit Hilfe der EDX konnten diese Droplets als Reinaluminium identifiziert werden. Bei einer Energiedichte von 5 J/cm^2 ist eine erheblich größere Anzahl der Droplets auf der Probe festzustellen als bei dem Substrat, das mit einer Energiedichte von 45 J/cm^2 beschichtet wurde.

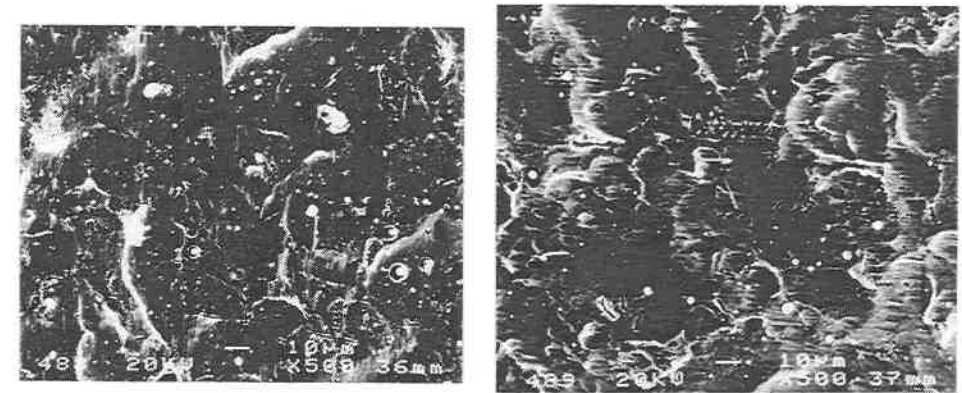


Bild 17: REM-Aufnahmen der Oberflächenstruktur von Stahlblech mit einer Aluminiumbeschichtung (Energiedichte li.: 5 J/cm^2 , re.: 45 J/cm^2).

Bei makroskopischer Betrachtung der Aluminiumschicht fällt auf, daß bei der Ablation mit der niedrigeren Energiedichte von 5 J/cm^2 im Randbereich der Beschichtung Interferenzfarben auftreten, die auf eine sehr dünne Aluminium- oder Aluminiumoxidschicht schließen lassen. Bei der Probe, die mit einer höheren Energiedichte hergestellt wurde, ist die gesamte Oberfläche mit metallisch glänzendem Aluminium überzogen.

Wurde mit bei einer Energiedichte unterhalb von 5 J/cm^2 gearbeitet, konnte nach 1000 Pulsen keine metallische Aluminiumbeschichtung festgestellt werden, sondern nur ein bräunlicher Belag, wie er bereits bei den Untersuchungen mit dem CO_2 -Laser bei niedriger Leistungsdichte auftrat.

Bei den Substraten mit metallischer Aluminiumbeschichtung wurde zur Schichtdickenmessung die Bruchfläche eines gleichfalls mitbeschichteten Siliziumsubstrats betrachtet. Hierbei konnte eine Schichtdicke im Bereich von 100 nm festgestellt werden.

Eine Gesamtenergie im Bereich von 2 kJ reicht nur für sehr dünne Beschichtungen aus; um die Schichtdicke zu erhöhen wurden Versuche mit einer Gesamtenergie von 20 kJ durchgeführt. Hierfür sind über 10.000 Einzelpulse erforderlich. Dies bedeutet trotz der Optimierung der Laserkonfiguration die Verfügbarkeit der maximalen Standzeit einer Lasergasfüllung.

lung, bei der eine konstante Pulsenergie abgegeben wird. Die Leistungsdichte an der Targetoberfläche betrug bei diesem Versuch $5 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$. Durch die höhere Gesamtenergie ergeben sich keine grundsätzlich anderen Oberflächenstrukturen. Die Größe der Droplets liegt im Bereich von 1 bis 5 μm . Vereinzelt treten zusätzlich auch Droplets bis zu 10 μm Durchmesser auf.

Die Vermessung der Schichtdicke erfolgte ebenfalls an der Bruchkante eines Siliziumsubstrats. Auf der Siliziumprobe konnte eine 0,7 μm dicke Aluminiumschicht ermittelt werden. Eine Probenpräparation des Stahlblechs mit Einbettmasse und anschließendem Poliervorgang erwies sich nicht als praktikabel. Die weiche Aluminiumschicht wird durch das Schleif- und Poliermedium an der zu untersuchenden Kante herausgerissen.

In Bild 18 ist die Oberflächenstruktur des mit Aluminium beschichteten Siliziumwafers unter einem Winkel von 60° abgebildet. Es ist hier zu sehen, daß die Droplets abgeplattet sind. Dies läßt den Schluß zu, daß sie erst auf dem Substrat vollkommen erstarren. Desweiteren zeigt sich auf der glatten Siliziumoberfläche, daß die sonst homogen erscheinende Aluminiumschicht eine Strukturierung im Bereich von 100 nm aufweist.

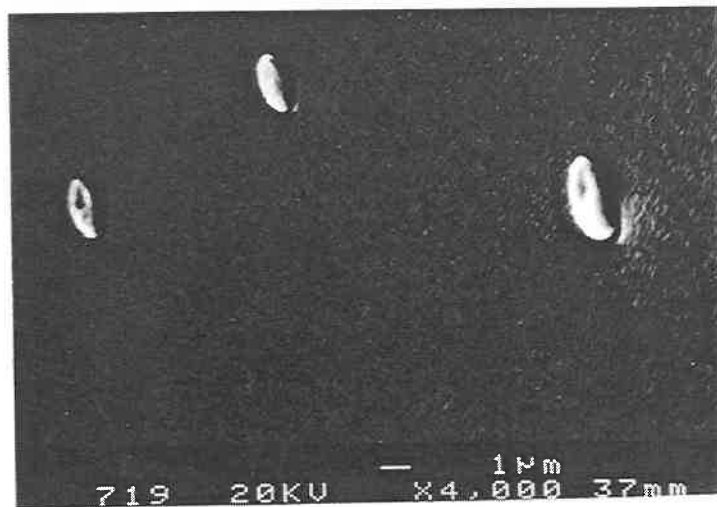


Bild 18: Oberflächenstruktur einer 0,7 μm dicken Aluminiumbeschichtung auf einem Siliziumwafer.

4.3 Untersuchung mit Nd:YAG-Laser

4.3.1 Analyse der Targetstruktur

In Bild 19 ist ein Ausschnitt der Abtragsspur auf einem Aluminiumtarget bei einer Leistungsdichte von $2 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$ dargestellt. Es sind hier, wie schon bei den Versuchen mit dem Excimer-Laser, im Randbereich der Abtragsspur Strukturen zu erkennen, die auf ein verstärktes Aufschmelzen der Targetoberfläche gegenüber dem Mittenbereich hinweisen. Jedoch sind die spargelförmigen Strukturen hier kleiner.

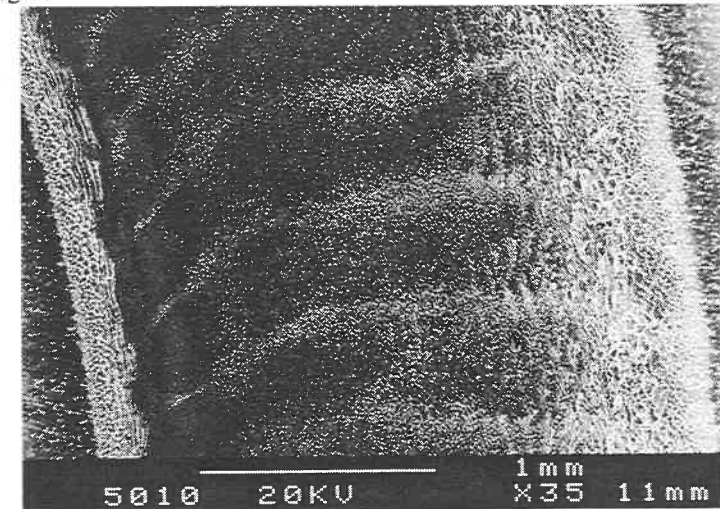


Bild 19: Abtragsspur auf einem Aluminiumtarget bei einer Leistungsdichte von $2 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$ mit frequenzverdoppeltem Nd:YAG-Laser.

4.3.2 Analyse der Substratstruktur

Bild 20 zeigt die Oberflächenstruktur des Mittenbereichs eines Stahlblechs nach der Aluminiumbeschichtung mit einem Nd:YAG-Laser (Leistungsdichte $2 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$; $\lambda = 532 \text{ nm}$). Außer einer metallischen, homogenen Aluminiumbeschichtung sind auch bei der PLD mit Nd:YAG-Laser Droplets auf der Substratoberfläche zu erkennen. Die Substratoberfläche weist eine etwas geringere Droplettdichte als bei den Excimer-Versuchen mit einer Leistungsdichte von $9 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ auf, jedoch können bei dieser Beschichtung auch Droplets mit 10 μm Durchmesser festgestellt werden. Eine Messung der Schichtdicke des homogenen Beschichtungsbereichs ergab bei 20 kJ Gesamtenergie eine Schichtdicke von etwas unter 0,5 μm .

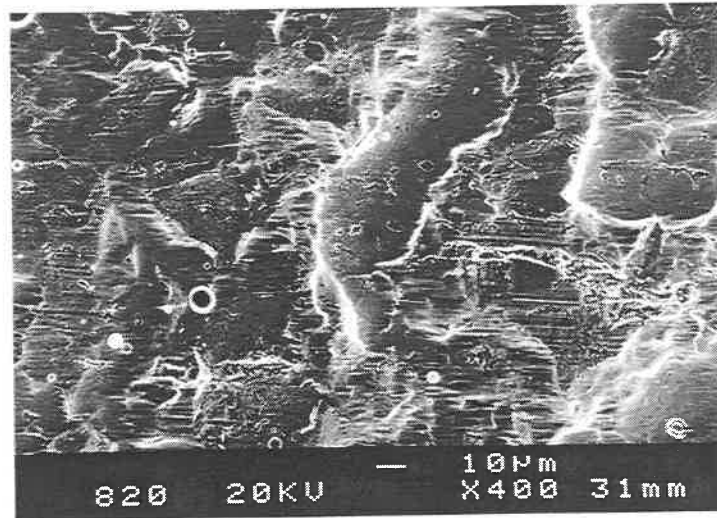


Bild 20: Oberflächenstruktur einer Aluminiumbeschichtung auf Stahlblech mit Nd:YAG-Laser bei 532 nm Wellenlänge und einer Leistungsdichte von $2 \cdot 10^9$ W/cm².

4.4 Diskussion der physikalischen und technologischen Probleme

Beim Einsatz des CO₂-Lasers stellt der Abtrag des Targetmaterials mit einem sehr hohen Schmelzanteil den größten Nachteil für die Schichteigenschaften dar. Hier ist zwar der höchste energiespezifische Abtrag erzielbar, da dieser jedoch fast ausschließlich in Form von Schmelzpartikeln erfolgt, die eine sehr schlechte Haftung haben, ist dieser CO₂-Laser für eine homogene Beschichtung nicht geeignet.

Durch die Verwendung von Excimer- oder Nd:YAG-Lasern konnte trotz niedrigerer Pulsenergie eine höhere Leistungsdichte an der Targetoberfläche erzielt werden. Dies liegt zum einen an der kürzeren Pulsdauer und der sich daraus ergebenden höheren Pulsleistung, zum anderen konnte eine stärkere Fokussierung des Laserstrahls erreicht werden. Die aus der Wechselwirkung resultierenden Strukturen der Target- und Substratoberflächen ähneln sich bei diesen beiden Lasertypen. In beiden Fällen liegt der energiespezifische Abtrag im Bereich von Milligramm je Kilojoule. Bei der Schichtausbildung läßt sich eine deutliche Reduzierung des Schmelzpartikelanteils und eine bessere Ausbildung des homogenen Schichtanteils im Vergleich zu den Experimenten mit dem CO₂-Laser feststellen. Die Ursache hierfür könnte in der kürzeren Laser-Materie-Wechselwirkungszeit liegen, die zu einer geringen Aufschmelztiefe führt.

Der Nd:YAG-Laser läßt eine geringere Ausbildung von Schmelzstrukturen auf der Targetoberfläche erkennen und tendenziell auch einen geringeren Dropletanteil auf der Substratoberfläche.

Es konnte festgestellt werden, daß ein höherer Anteil an aufgeschmolzenen Strukturen auf dem Target zu einem verstärkten Dropletniederschlag auf dem Substrat führt. An Hand dieser ersten Abschätzungen kann es als gesichert gelten, daß die tropfenförmigen Partikel auf dem Substrat mit der Ausbildung von aufgeschmolzenen Targetoberflächen zusammenhängen und es zu einem schmelzförmigen Abtrag von Targetmaterial kommt. Dieser Abtrag ist von der Laserpulsdauer und der Leistungsdichte abhängig. Bei Laserpulsdauern im Bereich von Mikrosekunden treten Schmelzpartikel über hundert Mikrometer Durchmesser auf. Wählt man hingegen Laserpulse im Bereich von einigen Nanosekunden, können diese Schmelzpartikel auf dem Substrat vermieden werden. Kleinere Schmelzpartikel mit einem Durchmesser von einigen Mikrometern, können durch eine kürzere Pulsdauer und höhere Leistungsdichte allein nicht vermieden werden.

Unter technologischen Gesichtspunkten ergeben sich für die verschiedenen Lasertypen unterschiedliche Vor- und Nachteile für den Einsatz bei der PLD. Gegen die Verwendung des CO₂-Lasers spricht außer der schlechten Schichtqualität, auch die starke Verunreinigung des Rezipienten durch den Dropletniederschlag. Sehr kritisch ist hier die Verunreinigung des Einkoppelfensters durch Aluminiumdroplets. Die Transmission des Einkoppelfensters wird durch diese Beschichtung erniedrigt, so daß das Zerstörungsrisiko des Fensters steigt. Eine weitgehende Abschirmung des Einkoppelfensters gegenüber Droplets ist daher angebracht.

Das Problem der Beschichtung des Einkoppelfensters ist bei dem Excimer- und Nd:YAG-Laser auch gegeben, jedoch tritt durch den geringeren Schmelzpartikelanteil im Abtrag eine weniger gravierende Verschmutzung des Einkoppelfensters auf. Es kann zudem festgestellt werden, daß im Bereich des Lasersdurchtritts am Einkoppelfenster keine Streubedampfung zu erkennen ist; dies läßt auf ein Absputtern der Beschichtung durch den Laserstrahl selbst schließen. Die verbleibende Restbedampfung des Fensters läßt sich entweder chemisch mit Hilfe von Säuren oder mechanisch mit feiner Polierpaste entfernen.

Aluminium hat unter Normalbedingungen einen Reflexionsgrad von 98,0 % für Licht der Wellenlänge 10,6 µm [98]. Außer der geringen Ausnutzung der Laserenergie, besteht hier nun das Problem, den von der Targetoberfläche kommenden Reflex so abzuschirmen, daß keine Beschädigungen am Vakuumrezipienten auftreten. Die reflektierte Laserstrahlung hat noch eine so hohe Leistungsdichte, daß beim Auftreffen auf ein Material eine Ablation verursacht

wird, die zur Beschädigung der Versuchseinrichtungen und Verunreinigung der erwünschten Beschichtung führen kann. Der Rezipient wurde daraufhin zweifach mit Edelstahlblech ausgekleidet, um die reflektierte Laserstrahlung von der Glaswand des Rezipienten abzuschirmen. Die Standzeit dieser Bleche ist auf eine einzelne Beschichtung beschränkt. Eine Abschirmung des Reflexes durch Materialien auf Kohlenstoffbasis verursachte noch stärkere Verunreinigungen im Rezipienten. Es sollte daher bei einer Wellenlänge von $10,6\ \mu\text{m}$ sowohl zur Erzielung eines besseren Beschichtungsergebnisses als auch aus Sicherheitsgründen ein Edelstahlrezipient verwendet werden. Bei den kürzeren Wellenlängen des Nd:YAG- und Excimer-Lasers konnte keine Absorption der reflektierten Strahlung am Rezipienten festgestellt werden, die zu Beschädigungen führt.

Die Beschichtungen mit dem Excimer-Laser wurden in erster Linie durch die maximale Standzeit des Lasers mit konstanten Leistungsparametern begrenzt. Nach 10.000 Laserpulsen ist eine Degenerierung des Lasergases und eine Verschmutzung der Resonatorspiegel festzustellen. Infolgedessen kommt es während weiterer 1000 bis 2000 Laserpulse zu einer Verminderung der Laserpulsenergie bis zu 30 %, so daß keine kontinuierlichen Beschichtungen mit höherer Gesamtenergie und konstanten Laserparametern durchgeführt werden können.

Unter physikalischen Gesichtspunkten hat sich gezeigt, daß für die PLD Laserstrahlquellen von Vorteil sind, die eine hohe Leistungsdichte bei kurzer Pulsdauer haben. Diese Punkte treffen sowohl für den Nd:YAG- als auch für den Excimer-Laser zu. Für die weiteren Untersuchungen wurde auf den Nd:YAG-Laser zurückgegriffen. Zum einen hat beim Festkörperlaser das Lasermedium eine nahezu unbegrenzte Standzeit und kann daher deutlich kostengünstiger eingesetzt werden. Zum anderen hat er eine kürzere Pulsdauer, die einen homogenen Abtrag nach diesen ersten Untersuchungen erwarten läßt.

5 Verfahrensoptimierung der PLD

Aus den Darstellungen zur Wechselwirkung bei der PLD (Kapitel 1.2.3) und den Voruntersuchungen zur Auswahl einer Laserstrahlquelle (Kapitel 4) ist zu erkennen, daß nicht nur in Form von dampfförmigen oder ionisierten Partikeln abgetragen wird, sondern auch ein zusätzlicher Abtrag von Schmelzpartikeln erfolgt. Diese Schmelzpartikel führen zu einer inhomogenen Schichtbildung, wie es bei zahlreichen Anwendungen nicht erwünscht ist. Zudem haben die Droplets, wie bereits ausgeführt, sehr schlechte Hafteigenschaften auf dem Substrat. In verschiedenen Arbeiten wurde daher die Entstehung der Schmelzstrukturen auf dem Target und der Dropletniederschlag auf dem Substrat untersucht, und unterschiedliche Methoden zur Dropletvermeidung vorgestellt.

Bass et al. [81] untersuchten die Wechselwirkung bei einer Wellenlänge von $1064\ \text{nm}$ mit einem Aluminiumtarget bei einer Leistungsdichte im Bereich von $10^6\ \text{W/cm}^2$, einem Leistungsdichtebereich, wie er auch in Randbereichen der Ablationsspuren der Versuche von Kapitel 4.2 und 4.3 auftreten kann. Die Ausbildung der spargelförmigen Strukturen wird für diese Leistungsdichte durch geringe Instabilitäten im Strahlprofil oder Inhomogenitäten an der Targetoberfläche erklärt, die sich im Laufe des Ablationsvorgangs verstärken. Dieser These folgend bilden sich zuerst Kanäle in der Targetoberfläche aus, an deren Rändern durch den hohen Dampfdruck Schmelzpartikel herausgeschleudert werden. Die Folge davon ist die Ausbildung der spargelförmigen Schmelzstrukturen.

Schilling et al. [82] beschreiben die Möglichkeit der Strahlhomogenisierung durch eine Feldblende bei der PLD von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Beschichtungen mit einem Excimer-Laser um homogenere Beschichtungen zu erhalten.

Die Verminderung der Droplettdichte durch die Rotation des Targets an Stelle eines feststehenden Targets wird von Altshulin et al. [83] am Beispiel der PLD von TiN dargestellt.

Van de Riet et al. [84] gehen von der Überlegung aus, daß die Schmelzstrukturen in Richtung des Laserstrahls weisen. Es wird von ihnen eine Scanner-Vorrichtung vorgestellt, bei der der Laserstrahl so bewegt wird, daß sich der Azimutalwinkel des Laserstrahls zum Target kontinuierlich ändert und so die Ausbildung von größeren Schmelzstrukturen vermieden wird. Die Winkeländerung wird durch ein zweidimensionales Scannen der Fokussieroptik erreicht. Als Targetmaterialien werden Aluminium und Titan eingesetzt.

Von Dupendant et al. [69] wird die Geschwindigkeitsverteilung der abströmenden Partikel bei fünf verschiedenen Metallen untersucht. Dabei wird festgestellt, daß die ionisierten und atomaren Partikel erheblich schneller abströmen als die Schmelzpartikel. Auf diesen Untersuchungen aufbauend wird von Cherief et al. [85] ein Geschwindigkeits-Selektor für die abströmenden Partikel zwischen Target und Substrat gebracht, der gleichzeitig einen Laser synchronisiert. Durch diesen Geschwindigkeits-Selektor, der nur die schnelleren Partikel passieren läßt, wird eine erhebliche Reduzierung der Droplets auf dem Substrat erreicht.

Im folgenden wird die Beeinflussung der Targetstruktur und des Dropletniederschlags durch den Einsatz einer Feldblende zur Strahlhomogenisierung bei rotierendem Target untersucht. Auf diese Ergebnisse aufbauend wird eine Targetbewegungseinrichtung entwickelt und vorgestellt die eine zusätzliche Homogenisierung des Abtrags und Optimierung der Schichtbildung ermöglicht.

5.1 Beeinflussung des Schmelzabtrags durch den Einsatz einer Feldblende

5.1.1 Experimentelle Untersuchungen zum Einsatz einer Feldblende

Die Untersuchung zur Beeinflussung des Schmelzabtrags durch eine Feldblende erfolgte mit einem frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser, der eine maximale Pulsenergie von 300 mJ bei einer Pulslänge von 7 ns besitzt. Die Gesamtenergie, die bei den Untersuchungen in diesem Abschnitt ausgebracht wurde, betrug jeweils 2 kJ. Der Laserstrahl wurde so auf die Oberfläche eines Aluminiumtargets fokussiert, daß sich eine mittlere Leistungsdichte von $1,6 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$ ergab. Das Target wurde um seine Mittelachse rotierend bewegt, so daß sich nach dem Versuch eine ringförmige Abtragsspur ausbildete. Die Oberflächenstrukturen von Target und Substrat sind in Bild 21, die Detailaufnahmen aus den verschiedenen Wechselwirkungsbereichen A bis C in Bild 22 zu sehen.

In der Mitte der Spur, Bereich A, bildet sich eine relativ glatte Struktur aus, auf der sich erstarrte Schmelzausbildungen kleiner als $10 \mu\text{m}$ befinden. Diese Oberflächenstruktur deutet auf einen homogenen Abtrag mit geringen Schmelzpartikelanteilen hin.

Der Bereich B läßt auf einen Schmelzfilm während der Laserwechselwirkung schließen. Die Strukturen weisen von der Spurmitte zum Rand hin. Diese Ausrichtung erfolgt durch die Rückwirkung des abströmenden Dampfes, der den darunterliegenden Schmelzfilm zur Seite der Wechselwirkungszone drängt.

An beiden Rändern der Abtragsspur, Bereich C, sind spargelförmige Strukturen mit einer Länge von $100 \mu\text{m}$ und einem Durchmesser von $10 \mu\text{m}$ zu erkennen. An den Enden dieser Strukturen sind zum Teil Schmelzpartikel zu erkennen, die sich nicht vom Target abgelöst haben. Die Gesamtbreite des Bereichs C, von beiden Randbereichen addiert, beträgt $700 \mu\text{m}$.

Auf dem dazugehörigen Substrat bildet sich eine dünne homogene Schicht, die bei der Betrachtung mit dem REM keine weitere Unterstrukturierung erkennen läßt. Außer diesem homogenen Anteil sind jedoch noch zahlreiche Droplets bis $3 \mu\text{m}$ Durchmesser auf dem Substrat vorhanden (s. Bild 21 rechts).

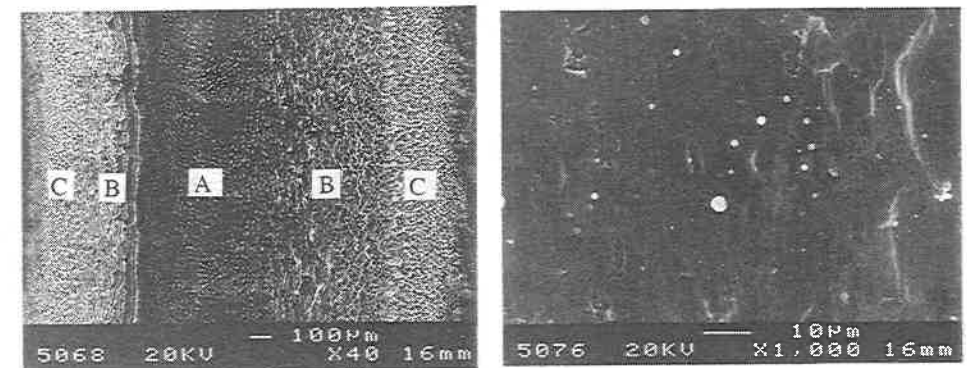
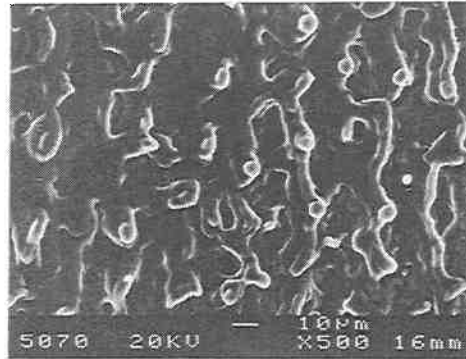
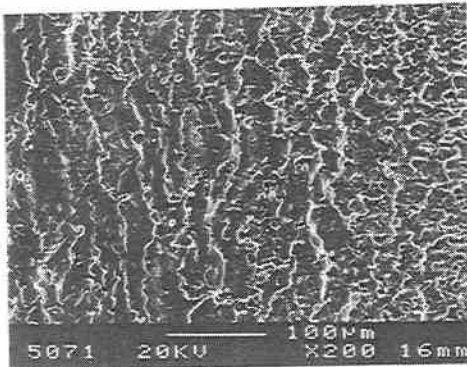


Bild 21: Target- und Substratstruktur einer Aluminium-PLD bei $1,6 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$ ohne Feldblende.

Bereich A



Bereich B



Bereich C

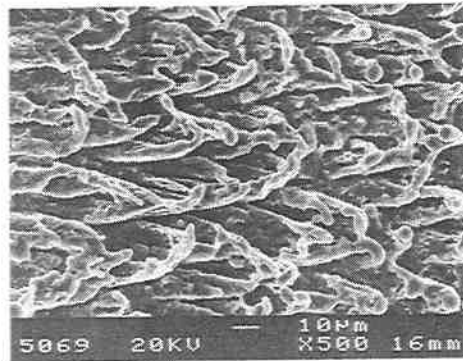


Bild 22: Detailaufnahmen der unterschiedlich strukturierten Wechselwirkungsbereiche in der Abtragsspur auf der Targetoberfläche.

Da die bisherigen Untersuchungen zu dem Schluß führen, daß niedrige Leistungsdichtebereiche im Strahlprofil die Bildung von Droplets verstärken, wurden diese aus dem Freistrahls mit einer Feldblende ausgeblendet. Die Pulsenergie im Laserstrahl sinkt durch den Einsatz der Blende ab. Durch eine stärkere Fokussierung konnte auf dem Target eine mittlere Leistungsdichte von $2 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$ erreicht werden, die der des Versuchs ohne Blende entspricht. Auf den REM-Aufnahmen in Bild 23 ist ersichtlich, daß hierdurch die Bereiche mit den spargelförmigen Ausbildungen auf dem Target zwar nicht vermieden, jedoch auf etwa die Hälfte verkleinert werden konnten. Der Übergangsbereich konnte ebenfalls von einer Gesamtbreite von $700 \mu\text{m}$ auf $400 \mu\text{m}$ reduziert werden. Der Anteil der homogenen Strukturen an der Gesamtspeurbreite wurde durch den Einsatz der Feldblende von 25 % auf 40 % gesteigert.

Auf dem Substrat in Bild 23 sind weniger und kleinere Droplets als bei der Ablation ohne Blende zu erkennen, der homogene Schichtanteil blieb jedoch erhalten. Die maximale Größe der Droplets beträgt $2 \mu\text{m}$.

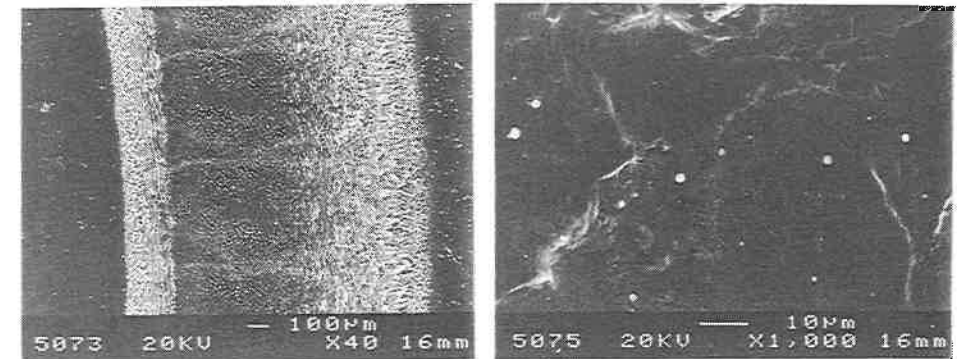


Bild 23: Target- und Substratstruktur einer Aluminium-PLD bei einer Leistungsdichte von $2 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$ mit Feldblende.

In einem weiteren Versuch wurde die Leistungsdichte durch eine stärkere Strahlfokussierung mit einer Linse ($f=200 \text{ mm}$) auf $6 \cdot 10^{10} \text{ W/cm}^2$ erhöht. Im Freistrahls erfolgte durch die gleiche Feldblende wie oben eine Ausblendung der Randbereiche. In Bild 24 sind die entsprechenden Oberflächenstrukturen dargestellt. In der Aufnahme des Targets ist zu sehen, daß die spargelförmigen Strukturen durch die Steigerung der Leistungsdichte auf $6 \cdot 10^{10} \text{ W/cm}^2$ völlig beseitigt werden konnten. Es treten keine Strukturen mehr auf, die größer als $20 \mu\text{m}$ sind, jedoch können nach wie vor herausgeschleuderte Schmelzspritzer an der Targetoberfläche festgestellt werden. Die stärkere Fokussierung hatte auch zur Folge, daß die einzelnen Wechselwirkungszonen der aufeinanderfolgenden Laserpulse sich gegenseitig nicht mehr überlappen. Es sind, in Bild 24 links, hier die Wechselwirkungsflächen mit einem Durchmesser von ca. $200 \mu\text{m}$ zu erkennen. Eine Wechselwirkung mit einem Schmelzfilm der zuvor erfolgten Wechselwirkung kann daher ausgeschlossen werden.

Auf dem Substrat treten bei dieser Leistungsdichte nur noch wenige und deutlich kleinere Droplets auf, deren Durchmesser maximal $1 \mu\text{m}$ beträgt. Die stärkere Fokussierung bedingt jedoch eine Linse mit kürzerer Brennweite, die im Rezipienten platziert werden muß. Diese Linse ist damit einer höheren Verschmutzung durch Streubedampfung ausgesetzt.

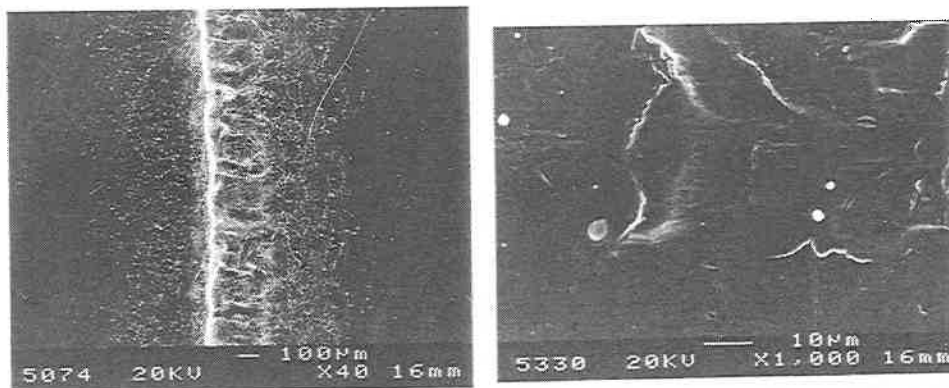


Bild 24: Target- und Substratstruktur einer Aluminium-PLD bei einer Leistungsdichte von $6 \cdot 10^{10} \text{ W/cm}^2$ mit Feldblende.

5.1.2 Zusammenfassung über den Einsatz einer Feldblende

Aus den oben dargestellten Erkenntnissen der Versuche mit der Strahlbeeinflussung durch eine Feldblende kann ein Zusammenhang zwischen der Targetstruktur, Leistungsdichteverteilung und dem Auftreten von Droplets hergestellt werden. Entsprechend der Leistungsdichteverteilung im Strahlprofil treten diese Strukturen im Randbereich niedrigerer Leistungsdichte verstärkt auf. Eine Verringerung des Anteils der spargelförmigen Targetstrukturen am Rand der Ablationsspur führt zu einem geringerem Dropletniederschlag auf dem Substrat. Daher sollte für eine möglichst dropletfreie Beschichtung der Leistungsdichtebereich im Strahlprofil unterdrückt werden, der zur Ausbildung dieser Targetstrukturen führt.

Die Probleme bei der Verwendung einer Feldblende liegen jedoch in den nun folgenden Punkten. Der Einbau einer Feldblende in den Strahlengang führt zu einer unerwünschten Abnahme der Laserstrahlenergie. Desweiteren kann es durch die Verwendung einer zu kleinen Feldblende zur Beugung des Laserstrahls kommen. Die Leistungsdichte in der ersten Beugungsordnung kann so hoch werden, daß es dort zu einer Materialwechselwirkung kommt, die zum Abtrag von Schmelzpartikeln ausreicht. Es muß daher beim Einsatz von Feldblenden zur Strahlhomogenisierung beachtet werden, daß die Leistungsdichte in den Beugungsmaxima unter dem Schwellwert einer für den Abtrag relevanten Wechselwirkung liegt.

Die Strahlhomogenisierung mit einer Aperturblende¹⁶ ist durch die hohe Leistungsdichte im Fokus auch bei der Verwendung von langbrennweitigen Linsen nicht möglich, da es dabei zur Zerstörung der Blende oder zur Bildung eines Plasmadurchbruchs in Luft kommen kann.

5.2 Beeinflussung des Schmelzabtrags durch die Targetbewegung

5.2.1 Prinzipielle Überlegungen zur Targetbewegung

Es kann aus den in Kapitel 5.1 dargestellten Versuchen und Ergebnissen geschlossen werden, daß die schrägen Ränder der Abtragsspur, an denen sich die spargelförmigen Schmelzstrukturen ausbilden, für die Dropletbildung ausschlaggebend sind. Durch die wiederholte Wechselwirkung und Abtragung in der gleichen Spur bei einem rotierenden Target werden die Aufschmelzstrukturen im Laufe der PLD verstärkt ausgebildet. Die Ausbildung der Schmelzstruktur in den Randbereichen durch wiederholten Laserbeschuss entspricht im Prinzip der Darstellung von Kapitel 4.2 bei unbewegtem Target und einer Leistungsdichte von $5 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$. Dieser Prozeß führt somit zu einem höheren Anteil von schmelzförmigem Targetmaterialabtrag, und infolgedessen wird auf der Substratseite eine immer stärker dropletbehaftete Beschichtung ausgebildet.

An Hand der bisherigen Untersuchungen kann festgestellt werden, daß mit zunehmender Leistungsdichte die Schmelzstrukturen auf dem Target und der Dropletniederschlag auf dem Substrat abnehmen. Bei Steigerung der Leistungsdichte sinkt die Aufschmelztiefe im Targetmaterial¹⁷ und damit auch der Abtrag von flüssigem Targetmaterial. Bei dem angegebenen quantifizierten Leistungsdichtewert handelt es sich stets um die mittlere Leistungsdichte, deren Bestimmung in Kapitel 3.4.1 bereits erläutert wurde. Für die Entstehung der Aufschmelzstrukturen ist jedoch auch die Leistungsdichteverteilung im Strahlprofil des Lasers und der daraus resultierende Leistungsdichtegradient von entscheidender Bedeutung. Da sich bei allen Untersuchungen mit den vorhandenen Nd:YAG-Lasern stets ein Leistungsdichtegradient in der Wechselwirkungsfläche ergibt, muß dieser mitberücksichtigt werden.

Neben der Leistungsdichte und der Ausbildung der Ablationsgräben ist auch die Auswirkung aufeinanderfolgender Laserpulse auf die Targetoberfläche bei überlappenden Wechselwir-

¹⁶ Pin-hole im Fokus eines konfokalen Teleskops

¹⁷ Eine Abschätzung dieses Zusammenhangs erfolgt in Kapitel 6.1.4.3.

kungszonen entscheidend. Der Laserstrahl trifft auf dem Target auf eine Fläche, die durch den oder die vorherigen Pulse vorbelastet ist. Das Targetmaterial ist bereits auf einer höheren Ausgangstemperatur oder die Wechselwirkung findet bei noch vorhandenen Schmelzen statt.

Die Bildung von Tröpfchen auf dem Substrat könnte verhindert werden, indem der Abtrag des Targetmaterials ohne Schmelzfilmbildung oder bei minimierter Schmelzfilmdicke erfolgt. Hierzu ist eine entsprechend hohe Leistungsdichte und homogene Targetoberfläche im Bereich der Wechselwirkungsfläche Laserstrahl-Target notwendig.

Young [86] stellt ähnliche Ausbildungen der Targetstrukturen nach einer länger andauernden Ablation eines rotierenden $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Targets fest, wie sie auch in Bild 21 erkennbar sind. Die unterschiedliche Stöchiometrie der ursprünglichen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Targets nach der Ablation wird durch eine unterschiedliche Erhöhung der effektiven Targetoberfläche erklärt, die zur Folge hat, daß die Leistungsdichte während der Ablation abnimmt.

Ausgehend von den bisherigen experimentellen Ergebnissen über die Ausbildung von Schmelzstrukturen und der Targetoberfläche während des Ablationsvorgangs wird im folgenden der effektive Leistungsdichteverlauf und die hieraus resultierende Oberflächenstruktur betrachtet.

In Bild 25 sind die unterschiedlichen Leistungsdichtebereiche und die daraus resultierenden Querschnitte der Wechselwirkungszone bei eindimensionaler Targetbewegung dargestellt. Die Leistungsdichtebereiche sind hier nicht quantifiziert worden, auch sind die Übergangsbereiche in der Praxis nicht so scharf. Bei dieser qualitativen Darstellung wird ein Strahlprofil, das seine maximale Leistungsdichte im Zentrum hat und das zum Rand hin stetig abnimmt, in vier Leistungsdichtebereiche aufgespalten. Diese sind auch in ihrer unterschiedlichen Auswirkung in der Struktur der Targetoberfläche zu erkennen. Die nun folgenden näher erläuterten Bereiche entsprechen in ihrer Oberflächenstruktur denen, wie sie in Bild 22 dargestellt sind.

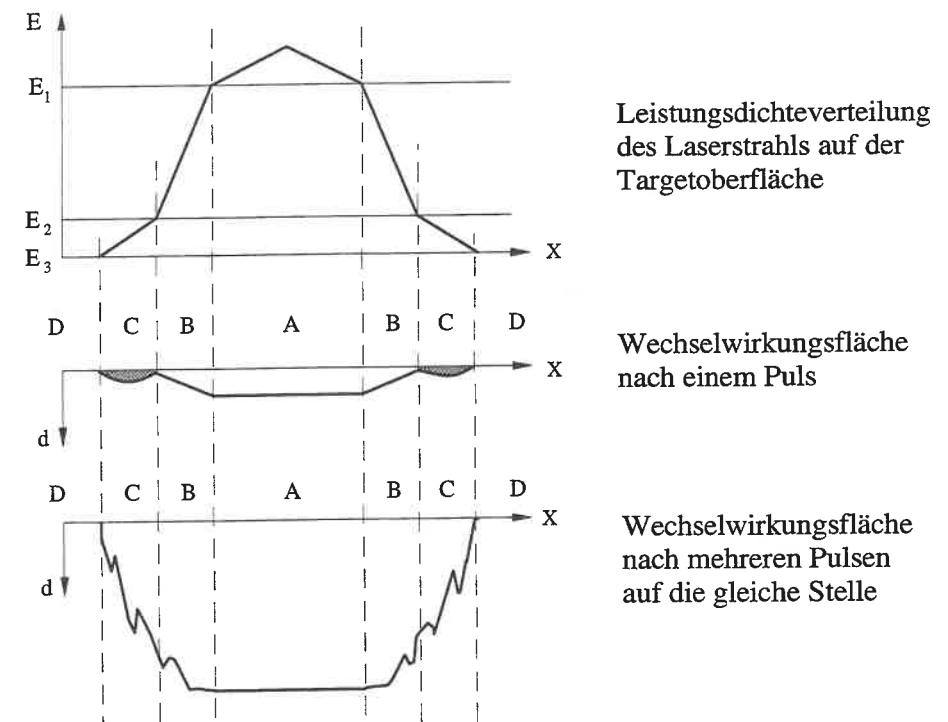


Bild 25: Leistungsdichteverteilung und Querschnitte der Wechselwirkungsflächen bei eindimensionaler Targetbewegung.

Der als A bezeichnete Bereich des Strahlprofils liegt über der Leistungsdichteschwelle E_1 , bei der es zu keinem Abtrag von Schmelzpartikeln kommt. Die Aufschmelztiefe ist in diesem Bereich wegen der hohen Leistungsdichte am geringsten, es können jedoch noch fein strukturierte Aufschmelzstrukturen an der Targetoberfläche beobachtet werden, die aber zu keiner Beeinträchtigung der Schichtstruktur führen. Auf Grund der Ausrichtung dieser feinen Strukturen zum Rand der Wechselwirkungszone hin kann davon ausgegangen werden, daß ein Teil der Schmelze dem Leistungsdichtegradienten entsprechend zur Seite hin ausgetrieben wird, da dieser Leistungsdichtegradient zu einem entsprechenden Druckgradienten des Dampfes an der Targetoberfläche führt.

Im Bereich B zwischen den Leistungsdichtewerten E_1 und E_2 erfolgt der Abtrag sowohl in Form von Dampf als auch zu einem geringen Anteil als Schmelze. Nach einem einzelnen oder wenigen Pulsen ist in diesem Bereich noch eine Struktur zu erkennen, die auf einen Abtrag schließen läßt, der zu einer homogenen Schichtbildung mit nur wenigen Droplets führt. Die entstandenen Schmelzen werden teilweise zum Rand der Laserwechselwirkungs-

zone ausgetrieben und kondensieren auf der Oberfläche. Nach wiederholter Wechselwirkung überlappen sich in Bereich B folglich die von Bereich A ausgetriebenen Schmelzen mit den in Bereich B erzeugten Schmelzen.

Im Bereich C führt die Leistungsdichte, die unter dem Betrag E_2 liegt, zu einem niedrigeren Anteil des dampfförmigen Abtrags, während der Abtrag von Schmelzpartikeln durch die höhere Aufschmelztiefe noch weiter zunimmt, so daß auch größere Schmelzpartikel weggeschleudert werden können. Auf Grund der noch niedrigeren Leistungsdichte gegenüber Bereich B muß hier verstärkt mit dem Abtrag eines Teils des Schmelzfilms und der Ausbildung der entsprechenden Strukturen an der Targetoberfläche gerechnet werden.

Der niedrigere Abtrag in dampfförmigem Zustand und die wiedererstarteten Schmelzstrukturen in den Bereichen B und C führen zu den spargelförmigen Strukturen und einer geneigten Targetoberfläche am Rand der Abtragsspur. Dies hat nach mehreren Pulsen zur Folge, daß es zusätzlich zu einem streifenden Einfall des Laserstrahls und einem weiteren Absinken der Leistungsdichte kommt.

Die Leistungsdichte E_3 kann als Schwellleistungsdichte zum Aufschmelzen des Materials angesehen werden. Im Bereich D, der unter dieser Leistungsdichte E_3 liegt, ist keine für den Materialabtrag relevante Laser-Materie-Wechselwirkung festzustellen.

Nach dem oben Beschriebenen und den Befunden aus Kapitel 4 und 5.1 zeichnet sich ein guter Abtrag für eine homogene Schichtbildung dadurch aus, daß in der Wechselwirkungszone zwischen Laserstrahl und Targetmaterial ein Absinken der Leistungsdichte während der Ablation vermieden wird. Die Ausbildung dieser tröpfchenerzeugenden Targetstrukturen muß unterdrückt werden um tropfelfreie Beschichtungen zu erhalten.

Zur Herstellung tropfelfreier Beschichtungen müssen für die Targetbewegung daher mehrere Faktoren erfüllt sein. Als wichtigste Folgerung ergibt sich, daß während des gesamten Beschichtungsvorgangs nicht mehrmals an der gleichen Stelle ablatiert wird. Da sich Überlappungen bei einer längeren Beschichtungsdauer auf dem Target jedoch nicht vermeiden lassen, sollten diese so erfolgen, daß sich die Auswirkungen der Leistungsdichtegradienten der Laserpulse kompensieren.

Es muß bei der Targetbewegung vermieden werden, daß sich die Bereiche B und C mehrfach überlappen und sich auf diese Weise die wiedererstarteten Schmelzstrukturen mit den Schrägen an der Targetoberfläche bilden, die ein weiteres Absinken der Leistungsdichte an der

Oberfläche bewirken und zu verstärkter Dropletbildung auf dem Substrat führen. Hingegen bewirkt ein Überlappen des Leistungsdichtebereichs A, der über der Schwelle E_3 liegt, mit den anderen Leistungsdichtebereichen wieder eine Homogenisierung der Oberfläche, da in diesem Bereich ein Abtrag von Schmelzpartikeln sehr gering ist.

Eine Möglichkeit eine solche Targetbewegung zu realisieren besteht darin, daß die Überlappung der Wechselwirkungsbereiche durch die einzelnen Laserpulse auf dem Target statistisch verteilt werden, so daß im Mittel jede mögliche relative Lage von zwei einander überlappenden Wechselwirkungsflächen gleich häufig auftritt. Bei einer planen Targetoberfläche bedeutet dies eine zweidimensionale Bewegung in der Ebene der Laserstrahl-Materie-Wechselwirkung. Der Rotationsbewegung des Targets um seine Mittelachse muß eine lineare Bewegung hinzugefügt werden. Bei einer Rotation mit konstanter Drehzahl und einer konstanten linearen Verfahrensgeschwindigkeit führt dies zu einem Abtrag in Form einer Spiralbahn. Es muß dabei beachtet werden, daß diese Bahnen bei mehrmaligem Überstreichen der Targetoberfläche zueinander versetzt sind, so daß sich nicht wieder Abtragsgräben ausbilden.

Um längere Beschichtungszyklen zu fahren ist es von Vorteil, die maximal mögliche Targetoberfläche für die Abscheidung auszunützen; dadurch vermindert sich die Wiederholwahrscheinlichkeit gleicher Abtragsspuren, und die Standzeit eines einzelnen Targets vergrößert sich.

Für die Relativbewegung zwischen den einzelnen Wechselwirkungsflächen ist es ohne Bedeutung, ob das Target, der Laserstrahl oder beide bewegt werden. Es ist jedoch dabei zu beachten, daß sich die Fokusslage nur lateral bezüglich der Targetoberfläche verändern darf. Im allgemeinen ist eine Bewegung des Targets bei feststehendem Laserstrahl einfacher zu realisieren. Durch die Bewegung des Laserstrahls kann es leichter zu einer Änderung der Fokusslage kommen, wenn die optische Achse gegenüber dem Target bewegt wird.

5.2.2 Experimenteller Vergleich ein- und zweidimensionaler Targetbewegung

Im nun folgenden Abschnitt wird der Einfluß der Targetbewegung in Bezug auf die unterschiedlichen Abtrags- und Schichtbildungsergebnisse untersucht; als Targetmaterial wurde hierzu Magnesium ausgewählt.

In Bild 26 ist der schematische Aufbau einer Vorrichtung zur zweidimensionalen Targetbewegung, mit der Lage der für den Abtragsprozeß relevanten Ebenen und Richtung dargestellt,

wie er für die PLD realisiert wurde. Die Drehung des Targets erfolgte mit einem Gleichstrommotor, der auf einem ebenfalls elektrisch betriebenen Linearversteller montiert ist. Die Drehzahl des Targets lag bei 20 Umdrehungen pro Minute, die lineare Verfahrensgeschwindigkeit bei 10 mm/min.

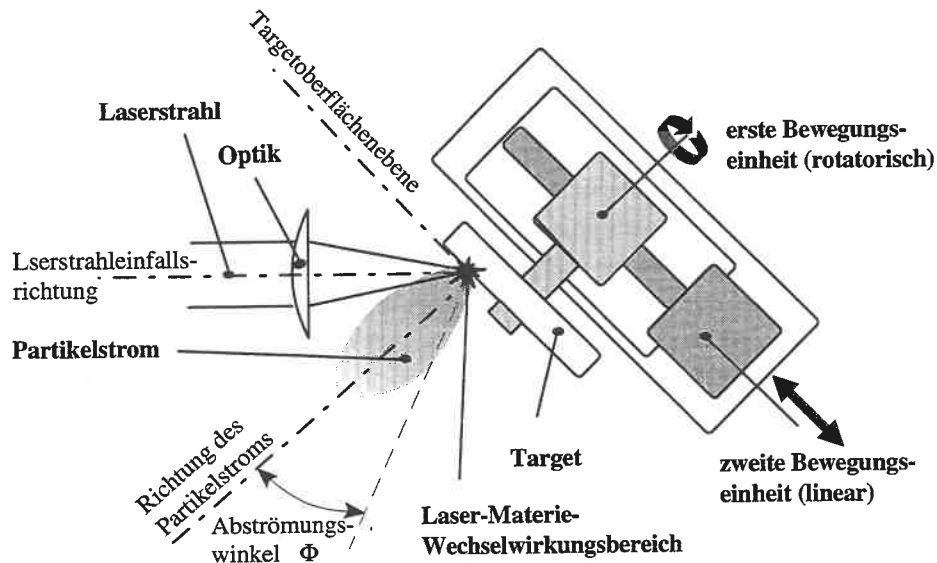


Bild 26: Schematische Darstellung eines zweidimensionalen Targetbewegungssystems.

In Bild 27 ist die Oberflächenstruktur von Target und Substrat, wie sie sich durch die unterschiedliche Targetbewegung ergeben hat, zu sehen. Die Laserstrahlleistungsdichte und die Gesamtenergie für die Beschichtung waren in beiden Fällen $6 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$.

Bei den Oberflächenaufnahmen der Targetstruktur ist bei der zweidimensionalen Targetbewegung zwar noch das Auftreten von Schmelzspritzern am Rand der Wechselwirkungsflächen zu erkennen, jedoch konnten die spargelförmigen Strukturen, wie sie an den Rändern der Abtragsspur bei eindimensionaler Targetbewegung auftreten, vermieden werden. Auf der Substratoberfläche ist außer der Verringerung der Droplettdichte auch eine Reduzierung der Dropletgröße ersichtlich.

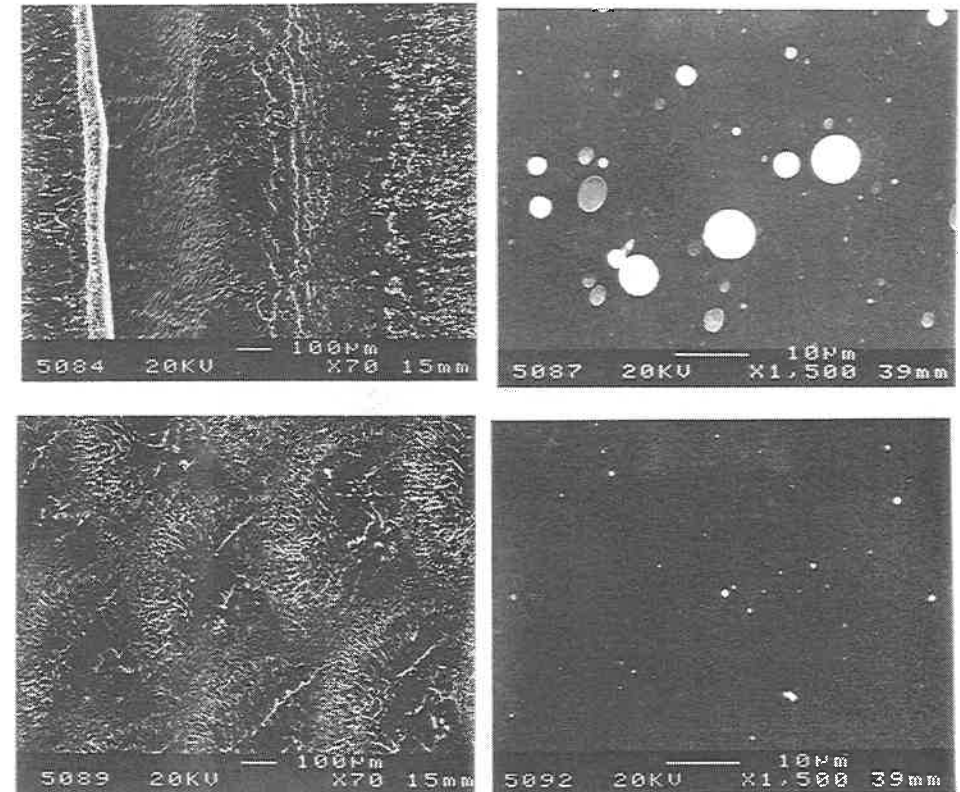


Bild 27: Target- (li.) und Substratoberflächenstruktur (re.) bei eindimensionaler (ob.) und zweidimensionaler (u.) Targetbewegung.

In Bild 28 ist die Abhängigkeit der Dropletbildung von der Lasergesamtenergie, die für die PLD aufgebracht wurde, aufgezeigt. Bei einer niedrigen Gesamtenergie wirkt sich die Verwendung der zweidimensionalen Bewegungseinrichtung noch nicht auf die Droplettdichte aus. Die Leistungsdichte variiert bei diesen Versuchen im Bereich von 5 bis $9 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$, so daß hierin auch eine Schwankung der Droplettdichte begründet ist. Die etwas höhere Droplettdichte, die bei niedriger Gesamtenergie und zweidimensionaler Targetbewegung festzustellen ist, ist eine Folge davon. Bei höheren Gesamtenergien ist eine deutliche Zunahme der Droplettdichte bei der eindimensionalen Targetbewegung gegenüber der zweidimensionalen Bewegung zu erkennen. Die Ursache hierfür liegt in der zunehmenden Ausbildung der Abtragsgaben.

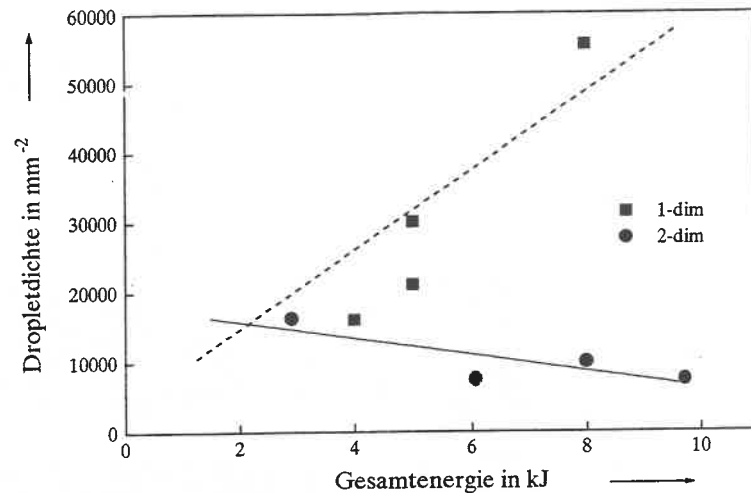


Bild 28: Abhängigkeit der Droplettdichte von der Lasergesamtenergie und der Targetbewegung bei einer Leistungsdichte im Bereich von 5 bis $9 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$.

In Bild 29 ist die maximale Schichtdicke auf dem Substrat über der Lasergesamtenergie aufgetragen. Es kann durch die Verwendung der zweidimensionalen Targetbewegungseinrichtung eine Steigerung der energiespezifischen Schichtbildung erhalten werden. Bei der Untersuchung der Schichtbildung ist zu beachten, daß diese sehr stark von dem Target-Substratabstand abhängig ist. Die mittlere energiespezifische Schichtbildung liegt bei der eindimensionalen Bewegung bei 35 nm/kJ und kann durch eine zweidimensionale Bewegung auf 50 nm/kJ gesteigert werden. Beim Vergleich der ein- und zweidimensionalen Targetbewegung betrug dieser Abstand 35 mm ¹⁸.

Die Ursache hierfür liegt in einem niedrigeren Anteil der Schmelzpartikel am abgetragenen Material, so daß mehr Material für eine homogene Schichtbildung zur Verfügung steht. Desweiteren kann bei der eindimensionalen Targetbewegung eine Richtungsänderung der Partikelfackel festgestellt werden.

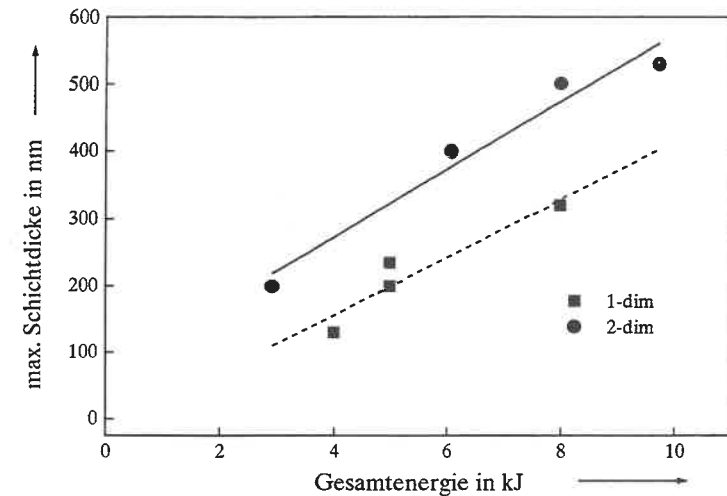


Bild 29: Maximale homogene Schichtdicke in Abhängigkeit der Lasergesamtenergie und der Targetbewegung.

Bei einer homogenen Targetoberfläche ist die Richtung des Partikelstroms senkrecht zu dieser Ebene. Die Abtragsgräben bei der eindimensionalen Targetbewegung bilden sich nach einer längeren Ablationsdauer zur Laserstrahleinfallsrichtung hin aus. Ist der Einfallswinkel des Laserstrahls nicht senkrecht zur Targetoberfläche ¹⁹, so führt dies zu einer Änderung der Richtung des Partikelstroms in Bezug auf die Substratebene.

Infolge der Energie des vom Target abströmenden Partikelstroms kann auf dem Substrat eine Temperaturerhöhung festgestellt werden ²⁰. Um die Änderung der Lage des Partikelstroms in Bezug auf die Substratebene darzustellen, wurde die Temperatur an der Rückseite eines ein Millimeter dicken Stahlsubstrats senkrecht gegenüber der Laser-Materie-Wechselwirkungszone gemessen. Für die Messung wurde ein Eisen-Konstantan-Thermoelement verwendet. In Bild 30 ist der Anstieg der Substrattemperatur über der Ablationszeit aufgetragen. Das Substrat hatte bei Beginn der Versuchsdurchführung eine Temperatur von ca. 295 K (Raumtemperatur). Durch den Beschichtungsvorgang steigt die Temperatur an der Meßstelle um maximal 90 K an. In der Anfangsphase ist ein gleichmäßiger Temperaturanstieg bei beiden Targetbewegungsarten zu erkennen. Bei längeren Ablationszeiten ist bei der eindimensionalen Bewegung jedoch ein geringerer Anstieg und darauffolgend auch ein Temperaturabfall an der

¹⁹ Auf Grund der geometrischen Gegebenheiten wurde ein Einfallswinkel von 45° gewählt (s. Kap. 3.2).

²⁰ Beispiele hierfür sind: Umwandlung der kinetischen Energie der Partikel in Wärmeenergie, oder Abkühlung von Droplets auf der Substratoberfläche.

¹⁸ Die Unterschiede zu den Ergebnissen von Kapitel 7.4 kommen durch diesen anderen Target-Substratabstand zustande.

Meßstelle zu erkennen. Bei der zweidimensionalen Targetbewegung läuft die Temperatur gegen einen Wert, der dem thermischen Gleichgewichtszustand an der Meßstelle entspricht.

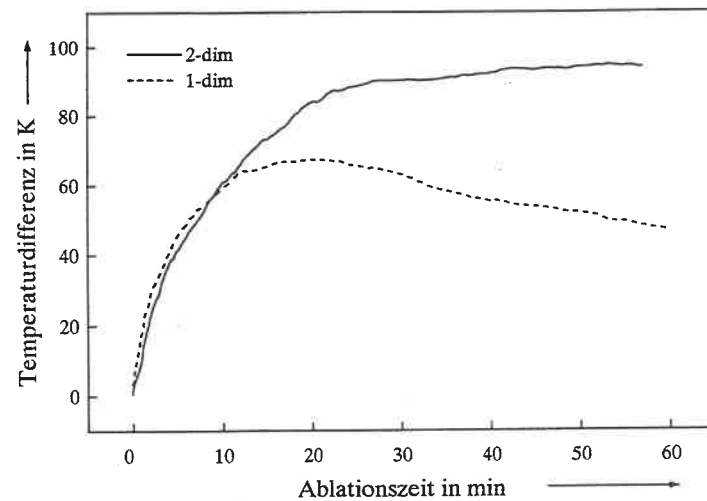


Bild 30: Temperaturverlauf am Substrat senkrecht gegenüber des Laser-Materie-Wechselwirkungspunktes als Funktion der Zeit.

Der Temperaturabfall bei eindimensionaler Targetbewegung kann durch die Neigung der Partikelfackel in Richtung Laserstrahl erklärt werden. Hierdurch kommt es zu einem niedrigeren Energieeintrag an der Meßstelle durch das ablatierte Targetmaterial und einem Abfall der Temperatur an diesem Punkt.

5.2.3 Zusammenfassung über den Einfluß der Targetbewegung

Es konnte bei diesen Untersuchungen festgestellt werden, daß der Materialabtrag und die Ausbildung der Beschichtung nicht ausschließlich von den Laserparametern abhängig ist, sondern auch vom Zusammenwirken aufeinanderfolgender Wechselwirkungsvorgänge. Der Niederschlag der Droplets steht in direktem Zusammenhang mit der Ausbildung von erstarrten Schmelzstrukturen auf dem Target. Eine Verminderung dieser Strukturen verringert auch den Dropletniederschlag auf dem Substrat. Die Bereiche niedriger Leistungsdichte im Strahlprofil führen, wie schon bei den Untersuchungen zum Einsatz einer Feldblende, zum Abtrag von Schmelzpartikeln. Ein zusätzliches Absinken der Leistungsdichte durch die Bildung von Abtragsgräben im Wechselwirkungsbereich wird bei einem homogenen Abtrag mit zweidimensionaler Targetbewegung verhindert und führt somit zu einer besseren Schichtqualität.

6 PLD verschiedener Metalle

6.1 Abschätzung der Verfahrensparameter

Die Laser-Materie-Wechselwirkung mit gütegeschalteten Lasern stellt, wie bereits in Kapitel 1.2 erwähnt, einen sehr komplexen Bereich dar, der weder experimentell noch theoretisch bis heute vollkommen erfaßt ist. In diesem Abschnitt wird nur am Rande auf die Wechselwirkung der Laserstrahlung mit dem Material eingegangen, sondern vielmehr wird die Betrachtung der Auswirkung der absorbierten, in Wärmeenergie umgewandelten Laserenergie in den Vordergrund gerückt. Sehr viele Modelle zur theoretischen Erfassung dieser Vorgänge gehen von der eindimensionalen, stationären Verdampfung aus. Chan und Mazunder [58] stellen ein Modell unter zusätzlicher Berücksichtigung des Abtrags aus der Schmelzphase vor; wobei in dieser Arbeit verschiedene eindimensionale Modellierungsansätze zusammengefaßt werden. Auf diese Arbeit aufbauend wird von Kar und Mazunder [87] ein zweidimensionales Modell zur Berechnung des Materialabtrags mit Lasern vorgestellt. Diniz Neto und Lima [88] beschreiben die Temperaturverteilung im Material unter Zuhilfenahme der dreidimensionalen Wärmeleitung. Modellierungen, bei denen der Umgebungsluftdruck und die Ausbildung von Schockwellen miteinbezogen sind, werden von Aden et al. [68] und Callis et al. [89] vorgestellt.

Die folgende Abschätzung vereinfacht den Wechselwirkungsprozeß gegenüber bereits existierenden Modellen; sie soll nur einen ersten Vergleich des unterschiedlichen Abtragverhaltens am Beispiel der Metalle Aluminium, Magnesium und Titan ermöglichen. Als erstes wird die Aufheizung des Metalls an der Oberfläche bis zur Verdampfungstemperatur ermittelt; wobei sich diese Berechnung im wesentlichen auf die Darstellungen von Ready [39] zur Aufheizung ohne Phasenübergang stützte. Diese Abschätzung dient der Ermittlung einer minimal erforderlichen Leistungsdichte um Verdampfungstemperatur an der Targetoberfläche zu erreichen und der Aufheizzeit bis zu dieser Temperatur.

Die Abschätzungen zur Oberflächentemperatur, Abdampftrate und Aufschmelztiefe erfolgen unter der Annahme eines eindimensionalen Prozeßablaufs bei stationären Verdampfungsbedingungen. Ausgangsbasis hierfür bildet ein Modell von Anisimov et al. [90]. Es wird hierbei keine Rückwirkung des abströmenden Dampfes auf den darunter befindlichen Schmelzfilm berücksichtigt, der für den Abtrag von Schmelzpartikeln verantwortlich ist. Mögliche Plasmaeinflüsse bei der Wechselwirkung kommen hier ebenfalls nicht zum Tragen. In Erweiterung an dieses Modell werden zusätzlich temperaturabhängige Werkstoffparameter mitberücksichtigt.

Die vorliegende Abschätzung erlaubt trotz aller Vereinfachungen die unterschiedlichen Auswirkungen der Laser-Materie-Wechselwirkung im Vergleich der zu untersuchenden Metalle darzustellen. Damit soll versucht werden, die im nachfolgenden näher dargestellten experimentellen Ergebnisse der Untersuchung des Abtragsverhaltens der Metalle Aluminium, Magnesium und Titan, auch von der Seite der theoretischen Modellierung interpretieren zu können.

6.1.1 Thermophysikalische und optische Werkstoffeigenschaften von Metallen

Eine erste Fehlerquelle bei der Beschreibung des Abtragsvorgangs von Metallen durch Laserstrahlung ergibt sich dadurch, daß nur wenige Werkstoffeigenschaften bei flüssigen Metallen zur Verfügung stehen. Ein weiteres Problem bei der Berechnung dieser Wechselwirkungsvorgänge ist die unzureichende Verfügbarkeit von Werkstoffeigenschaften von flüssigen Metallen bei hohen Temperaturen. Insbesondere im Bereich der Verdampfungs- und kritischen Temperatur sind nur wenige experimentell belegte Werte erhältlich.

Die thermophysikalischen Werkstoffeigenschaften der hier untersuchten Metalle Aluminium, Magnesium und Titan wurden verschiedenen Tabellenwerken [91],[92],[93] und Veröffentlichungen entnommen. Für flüssige Metalle sind temperaturabhängige Werkstoffdaten bei Iida und Guthrie [94] zusammengestellt; jedoch sind sie hier für Titan nur in geringerem Umfang vorhanden. Weitere Werkstoffeigenschaften von Titan, wie die Schallgeschwindigkeit und der elektrische Widerstand von flüssigem Titan wurden von Casas [95] und Seydel [96] übernommen, wobei für die Schallgeschwindigkeit keine Temperaturabhängigkeit ermittelt wurde. Für die Werkstoffeigenschaften bei der kritischen Temperatur liefert Ohse und Tippelkirch [97] eine Zusammenstellung für zahlreiche Materialien, jedoch auch wieder mit Einschränkungen bei Titan.

Bei den optischen Werkstoffeigenschaften ist für die nachfolgenden Berechnungen vor allem der Absorptionsgrad A und der Absorptionskoeffizient α von Bedeutung, jedoch liegen bei diesen Parametern noch weniger Angaben über flüssige Metalle vor, so daß es hier zu einem Fehler durch die absoluten Zahlenwerte kommen kann. Bei keinem der untersuchten Metalle konnte ein deutlicher Unterschied zwischen der Absorption bei einer Wellenlänge von 1064 nm und 532 nm der Literatur entnommen werden, die Unterschiede zwischen einzelnen Werten für eine Wellenlänge sind zum Teil größer als die Differenz zwischen beiden Wellenlängen. In den folgenden Berechnungen wurde der Mittelwert genommen, wenn keine gesicherte Angaben über das Absorptionsverhalten vorhanden waren.

Für Aluminium sind zahlreiche optische Werkstoffdaten erhältlich, in [45] ist das Verhalten der Absorption und des Extinktionskoeffizienten sowohl in Abhängigkeit der Temperatur als auch der Wellenlänge dargestellt. Bei Aluminium ist eine deutliche Erhöhung der Absorption außer im ultravioletten Bereich auch im Bereich um 750 nm festzustellen, jedoch nur im Festkörperzustand. Die Absorptionswerte für die Metalle Magnesium und Titan konnten aus [98], [99] nur für den Festkörperzustand entnommen werden; für flüssiges Magnesium und Titan sind keine Angaben zu erhalten. In den Berechnungen wurde daher für den flüssigen Zustand die selben Absorptionswerte wie für den festen Zustand genommen.

Im Anhang erfolgt eine Zusammenstellung der thermophysikalischen und optischen Werkstoffeigenschaften für die untersuchten Metalle, wie sie auch für die Berechnungen verwendet wurden. Die Werkstoffeigenschaften sind nicht für alle Metalle bei allen Temperaturen angegeben, daher mußte in einigen Fällen extrapoliert oder gemittelt werden. In den Tabellen des Anhangs wird an den gegebenen Stellen jedoch darauf hingewiesen.

6.1.2 Abschätzung der erforderlichen Mindestleistungsdichte

Die Temperaturverteilung in einem halb-unendlichen Körper mit der Begrenzung in der Ebene $z = 0$, auf den die je Volumen- und Zeiteinheit eingekoppelte Energie E einwirkt, wird durch die allgemeine Wärmeleitungsgleichung:

$$\nabla^2 T(x,y,z,t) - \frac{1}{\kappa} \frac{\partial T(x,y,z,t)}{\partial t} = - \frac{E(x,y,z,t)}{K} \quad (6)$$

beschrieben. Der obige Ansatz berücksichtigt nur die Wärmeleitung, es ist kein Energieverlust durch Phasenübergang oder Abströmen von Material berücksichtigt. Hierbei ist T die Temperaturverteilung als Funktion der Koordinaten x,y,z und der Zeit t , K ist die Wärmeleitfähigkeit und κ der Temperaturleitfähigkeitskoeffizient eines Materials der Dichte ρ und der spezifischen Wärmekapazität c_p gegeben durch Gleichung

$$\kappa = \frac{K}{c_p \rho} \quad (7)$$

Es sind dabei die Randbedingungen zu erfüllen, daß kein Wärmefluß in der Ebene $z = 0$ erfolgt, sowie die weiteren Anfangs- und Randbedingungen:

$$T(x, y, z, 0) = 0$$

$$T(x, y, \infty, t) = 0$$

Für eine Abschätzung genügt es in den meisten Fällen eine eindimensionale Betrachtung der Wärmeverluste heranzuziehen, bei der die Wärmeströme in x- und y-Richtung vernachlässigt werden. Diese Abschätzung kann durchgeführt werden, wenn die Wärmediffusionslänge δ

$$\delta = 2\sqrt{\kappa t} \quad (8)$$

in der Zeit t erheblich kleiner als der Radius r der Wärmequelle ist; dieser entspricht hier dem Laserstrahlradius.

Es wird davon ausgegangen, daß der Laserstrahlradius an der Targetoberfläche größer als 100 μm ist. Für diese Strecke von 100 μm benötigt die Wärmewelle bei den Metallen Al, Mg, Ti mindestens 10 μs . Die Laserpulsdauer ist bei gütegeschalteten Nd:YAG-Lasern, wie sie bei diesen Untersuchungen zur Anwendung kommen, im Bereich von einigen Nanosekunden; somit kann die Wärmeleitung eindimensional betrachtet werden [39].

Die allgemeine Wärmeleitung kann infolgedessen durch die eindimensionale Wärmeleitungsgleichung (9) wiedergegeben werden

$$\frac{\partial^2 T(z, t)}{\partial z^2} - \frac{1}{\kappa} \frac{\partial T(z, t)}{\partial t} = - \frac{I_0(z, t)}{K} \quad (9)$$

Die absorbierte Leistungsdichte I_0 , die für die Energieabgabe in das Material relevant ist, kann über den Absorptionsgrad A aus der Laserstrahlleistungsdichte I_{Laser} nach Gleichung (2) bestimmt werden.

Für ein räumlich und zeitlich konstantes Strahlprofil mit der absorbierten Leistungsdichte I_0 ergibt sich dann als Lösung von (9) eine Temperaturverteilung nach Gleichung (10) im Material [100]:

$$T(z, t) = \frac{2I_0\sqrt{\kappa t}}{K} \operatorname{ierfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{\kappa t}}\right) \quad (10)$$

Für die Oberflächentemperatur an der Stelle $z = 0$ folgt daraus dann:

$$T(0, t) = \frac{2I_0}{K} \sqrt{\frac{\kappa t}{\pi}} \quad (11)$$

Eine weitere Angleichung des Temperaturverlaufs an die realen Verhältnisse kann erreicht werden, wenn der zeitliche Verlauf des Laserpulses mit in Betracht gezogen wird. Dies führt nach [39] zu der in (12) aufgeführten Lösung der Wärmeleitungsgleichung:

$$T(z, t) = \frac{1}{K} \sqrt{\frac{\kappa}{\pi}} \int_0^t I(t - \tau) \frac{e^{(-z^2/4\kappa\tau)}}{\sqrt{\tau}} d\tau \quad (12)$$

In der folgenden Näherung wird der zeitliche Pulsverlauf durch eine Gauß-Funktion dargestellt. Dieser Verlauf entspricht dem, wie er bei dem zur Verfügung stehenden Nd:YAG-Laser ermittelt wurde²¹. Die Faktoren N und a sind in Gleichung (13) so gewählt, daß die gesamte Pulsenergie innerhalb des Pulsverlaufs von 0 bis $2 \cdot \tau$ abgegeben wird und von 0,5 bis $1,5 \cdot \tau$ 77 % der Pulsenergie enthalten sind. Dies führt zu der Zeitfunktion $I(t)$ des Leistungsichteverlaufs des Laserpulses, wobei τ die Halbwertsbreite eines zeitlich gaußförmigen Pulsverlaufs darstellt. Es gilt für $I(t)$ dann:

$$I(t) = \frac{I_0}{N} e^{-a \left(\frac{t}{\tau} - 1\right)^2} \quad (13)$$

mit

$$N = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \operatorname{erf} \sqrt{a}$$

und

$$a = 4 \ln 2$$

Bei den Berechnungen zu den nachfolgenden Oberflächentemperaturverläufen wurden bis zum Phasenübergang von fest nach flüssig die Werkstoffeigenschaften für Normalbedingungen (298 K) verwendet; nach dem Phasenübergang in den flüssigen Zustand wurden die Werkstoffeigenschaften bei Schmelztemperatur in der flüssigen Phase eingesetzt. Durch diese

²¹ siehe Kapitel 3.1.3.2.

vereinfachte Parameteränderung entstehen die Ecken in den Kurven von Bild 31 bis Bild 33. In Wirklichkeit findet ein allmählicher Übergang der Werkstoffeigenschaften für den festen zum flüssigen Zustand statt, da sich erst ein sehr dünner Schmelzfilm an der Oberfläche bildet, so daß zu Schmelzbeginn noch die Festkörpereigenschaften überwiegen.

In Anlehnung an [101], kann die Schmelzenthalpie durch ein Temperaturäquivalent ΔT nach Gleichung (14) ersetzt werden,

$$\Delta T = \frac{H_s}{c_p M} \quad (14)$$

Dies bedeutet, daß die Verdampfungstemperatur T_{Hs} unter Berücksichtigung der Schmelzenthalpie an der Oberfläche erst für

$$T(0,t) = T_v + \Delta T = T_{Hs} \quad (15)$$

erreicht ist. Die Verdampfungsenthalpie wird nicht mitberücksichtigt, da eine minimal erforderliche Leistungsdichte bestimmt werden soll, ab der ein beginnendes Verdampfen an der Oberfläche zu erwarten ist.

In Tabelle 7 sind die Werte der entsprechenden Temperaturen wiedergegeben.

	Al	Mg	Ti
Verdampfungstemperatur T_v	2740 K	1363 K	3560 K
Temperaturäquivalent ΔT	343 K	264 K	451 K
Verdampfungstemperatur unter Berücksichtigung der Schmelzenthalpie T_{Hs} nach Gleichung (15)	3083 K	1627 K	4011 K

Tabelle 7: Verdampfungstemperaturwerte unter Berücksichtigung der Schmelzenthalpie.

In den Diagrammen von Bild 31 bis Bild 33 ist der Temperaturverlauf an der Oberfläche in Abhängigkeit von der Zeit bei unterschiedlichen Leistungsdichten I_{Laser} für Aluminium, Magnesium und Titan aufgeführt. Da das Abströmen des Targetmaterials in diesem Modell nicht berücksichtigt wird, ergibt sich ein Temperaturanstieg auf Werte, die deutlich über der

Verdampfungstemperatur an der Oberfläche liegen. Es ist ersichtlich, daß bis zu einer Laserstrahl-Leistungsdichte von $5 \cdot 10^7 \text{ W/cm}^2$ bei keinem der zu untersuchenden Metalle die Verdampfungstemperatur erreicht wird. Bei Aluminium wird sie erst bei einer Leistungsdichte von $5 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ erreicht und liegt damit um den Faktor zehn höher als bei Titan.

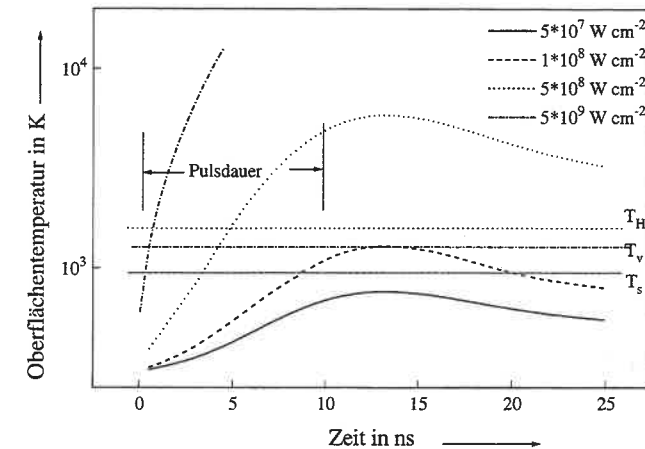


Bild 31: Temperaturverlauf an der Oberfläche von Aluminium bei einem zeitlich gaußförmigen Pulsverlauf.

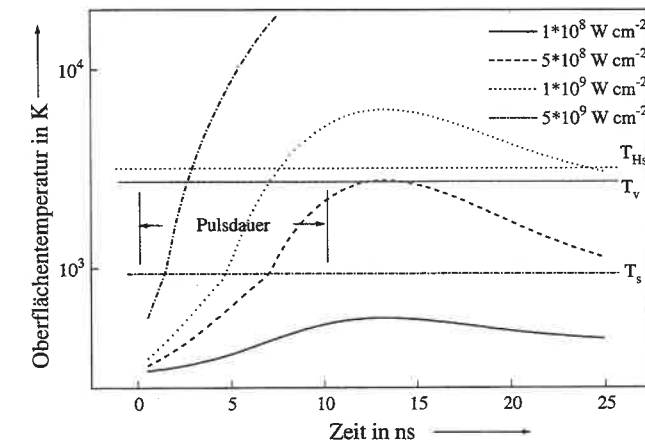


Bild 32: Temperaturverlauf an der Oberfläche von Magnesium bei einem zeitlich gaußförmigen Pulsverlauf.

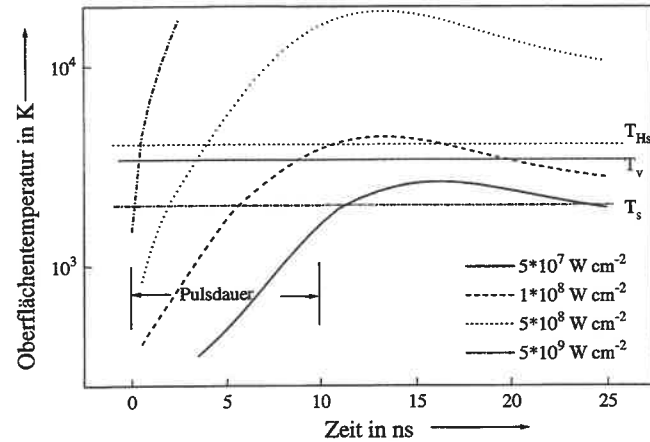


Bild 33: Temperaturverlauf an der Oberfläche von Titan bei einem zeitlich gaußförmigen Pulsverlauf.

In Bild 31 ist ein steilerer Anstieg der Oberflächentemperatur zu erkennen, nachdem die Schmelztemperatur erreicht wurde. Die Ursache hierfür liegt in der höheren Absorption von flüssigem Aluminium. Bei Magnesium und Titan ist durch die Unterschiede zwischen den Werkstoffeigenschaften in der festen und flüssigen Phase ebenfalls eine Änderung im Temperaturanstieg festzustellen, jedoch fällt sie hier geringer aus, da keine Änderung in der Absorption mitberücksichtigt wurde.

Ein Vergleich der Metalle zeigt nach den obigen Ausführungen, daß für Aluminium eine höhere Leistungsdichte aufgebracht werden muß, um die Verdampfungstemperatur zu erreichen als bei Magnesium und Titan. Obwohl Titan die höchste Verdampfungstemperatur besitzt, ist hier die niedrigste Leistungsdichte zur Aufheizung auf diese Temperatur erforderlich. Die Ursache hierfür liegt in der hohen Absorption und der geringen Wärmeleitfähigkeit des Materials.

Diese quantitativen Angaben zur erforderlichen Leistungsdichte stellen sicherlich einen Minimalwert für den Beginn einer Laser-Ablation dar. In diesem Modell ist die Verdampfungsenthalpie noch nicht berücksichtigt, hierauf wird im folgenden Teil, an Hand von stationären Voraussetzungen oder auch Gleichgewichtsbedingungen, näher eingegangen.

6.1.3 Abschätzung der Oberflächentemperatur bei stationären Bedingungen

An dieser Stelle erfolgt eine Abschätzung der Oberflächentemperatur, die von einem Modell von Anisimov et al. [90] ausgeht, das stationäre Bedingungen bei eindimensionaler Wärmeleitung annimmt. Da nach Überschreitung der Schwell-Leistungsdichte für ein Verdampfen die Aufheizzeit bis zum Erreichen eines quasistationären Zustandes deutlich kürzer ist als die Pulshalbwertsbreite, kann diese Modellierung unter der Annahme stationärer Bedingungen in einer ersten Näherung als gerechtfertigt angesehen werden. Anisimov et al. geben die Gültigkeit dieses Modells bis in den Leistungsdichtebereich von 10^9 W/cm^2 an.

Für die Wärmeleitung wird der Ansatz

$$\frac{\partial T(z,t)}{\partial t} = v(t) \frac{\partial T(z,t)}{\partial z} + \kappa \frac{\partial^2 T(z,t)}{\partial z^2} + \frac{I_0 \alpha}{c_p} e^{-\alpha z} \quad (16)$$

gemacht. Eine Betrachtung von gasdynamischen Prozessen erfolgt hier nicht. Es wird davon ausgegangen, daß der gesamte Wärmestrom an der Grenzfläche $z = 0$ zur Verdampfung des abströmenden Materials aufgebraucht wird. Die Grenzfläche $z = 0$ ist die momentane Verdampfungsoberfläche, die sich mit der Geschwindigkeit v in das feste Material bewegt. Dies kommt in der Randbedingung

$$\kappa \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=0} = H_{vg} \rho v(t)$$

zum Ausdruck. Desweiteren werden die Randbedingungen

$$T(0,t) = T^*(t)$$

$$T(\infty,t) = 0$$

$$T(z,0) = 0$$

aufgestellt. Die Wärmeleitung in das Material wird nicht mitberücksichtigt, da nach den Ausführungen in diesem Modell die Geschwindigkeit der Wärmewelle gegenüber der Geschwindigkeit der Verdampfungsfront vernachlässigt werden kann. Für die Berechnung der Oberflächentemperatur T^* an der Grenzfläche $z=0$ wird eine Energiebilanz nach Gleichung (17) aufgestellt

$$v (c_p T^* + \rho H_{vg}) = I_0 \quad , \quad (17)$$

wobei die Geschwindigkeit v der Verdampfungsfront durch die Schallgeschwindigkeit v_s im Targetmaterial begrenzt wird. Anisimov et al. [90] leiten dies über Gitterschwingungen die durch eine maximale Frequenz, der Debye-Frequenz ν_0 , begrenzt werden, her (bezüglich der Zusammenhänge zwischen den Gitterschwingungen, der Debye-Frequenz ν_0 , der hieraus resultierenden Schallgeschwindigkeit v_s im Material und Verdampfungsfrontgeschwindigkeit, sei an dieser Stelle auf die entsprechende Literatur verwiesen, wie Gerthsen et al. [102] und Ashcroft, Mermin [103]). Für die Geschwindigkeit v der Verdampfungsfront gilt daher

$$v = v_s e^{-\frac{H_{vm}}{R_m T^*}} \quad (18)$$

In Bild 34 ist die Temperatur der momentanen Verdampfungsoberfläche als Funktion der absorbierten Leistungsdichte bei den verschiedenen Metallen dargestellt, wie sie sich durch Gleichung (17) ergibt. Es ist zu erkennen, daß die Oberflächentemperatur schon bei relativ niedrigen Leistungsdichtewerten deutlich über der Verdampfungstemperatur des jeweiligen Metalls liegt.

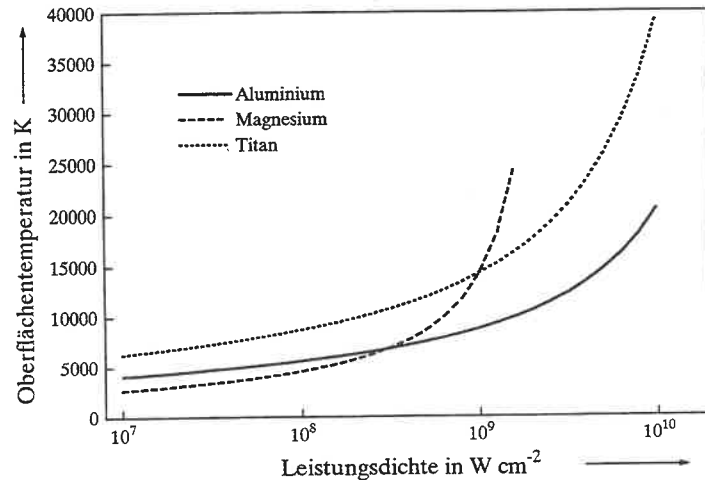


Bild 34: Temperatur der momentanen Verdampfungsoberfläche in Abhängigkeit der absorbierten Leistungsdichte nach dem Modell von Anisimov.

6.1.4 Abschätzungen der Verfahrensparameter unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Werkstoffeigenschaften

6.1.4.1 Oberflächentemperatur

Es treten bei der Modellierung, wie sie in Kapitel 6.1.3 dargestellt wurde, an der Oberfläche Temperaturen auf, die deutlich über der Verdampfungstemperatur liegen. Bei der PLD kann es an der Targetoberfläche zu überhitzten Schmelzen kommen, bei denen die Oberflächentemperatur über der Verdampfungstemperatur liegt. Im folgenden wird von der Annahme ausgegangen, daß die maximale Temperatur an der Targetoberfläche die kritische Temperatur ist [104], bei der die flüssige und gasförmige Phase gleichzeitig vorliegen.

Bei den weiteren Abschätzungen wird die Temperaturabhängigkeit verschiedener Werkstoffeigenschaften im flüssigen Zustand bis zum Erreichen der kritischen Temperatur mitberücksichtigt. Es ist hierbei ein zunehmender Fehler der Absolutwerte bei Annäherung an die kritische Temperatur zu erwarten, da in diesem Bereich keine experimentell gesicherten Werkstoffwerte vorliegen.

Desweiteren wird zusätzlich berücksichtigt, daß beim Erreichen der kritischen Temperatur keine Verdampfungsenthalpie mehr notwendig ist. Zwischen den Aggregatzuständen flüssig und gasförmig kann bei dieser Temperatur nicht mehr unterschieden werden, daher muß auch keine Energie zur Phasenänderung mehr zugeführt werden. Die Werte der Verdampfungsenthalpie sind im Temperaturbereich zwischen Verdampfung - und kritischer Temperatur jedoch nicht bekannt; daher wird zur Bestimmung ihres Verlaufs in Abhängigkeit von der Temperatur für den Bereich zwischen diesen beiden Temperaturen eine Fit-Funktion mit einem kritischen Exponenten ϵ eingeführt [105]. Es ergibt sich dafür:

$$H(T, \epsilon) = H_v \left(\frac{T_c - T}{T_c - T_v} \right)^\epsilon \quad (19)$$

Da der kritische Exponent ϵ einen Absolutbetrag von 0 bis 1 hat, ergibt sich aus Gleichung (19), daß in der nachfolgenden Abschätzung keine realen Lösungen für Oberflächentemperaturen oberhalb der kritischen Temperatur möglich sind. In Bild 35 ist am Beispiel von Aluminium der Verlauf der Verdampfungsenthalpie in Abhängigkeit der Temperatur und des kritischen Exponenten aufgezeigt. Für die anderen Metalle ergibt sich der gleiche qualitative Verlauf der Enthalpie, wenn die Temperaturabhängigkeit und das Verhalten bei Annäherung

an die kritische Temperatur mitberücksichtigt werden. Nach [104] ist das Verhalten bei Annäherung an die kritische Temperatur durch $\varepsilon = 0,5$ gut wiedergegeben.

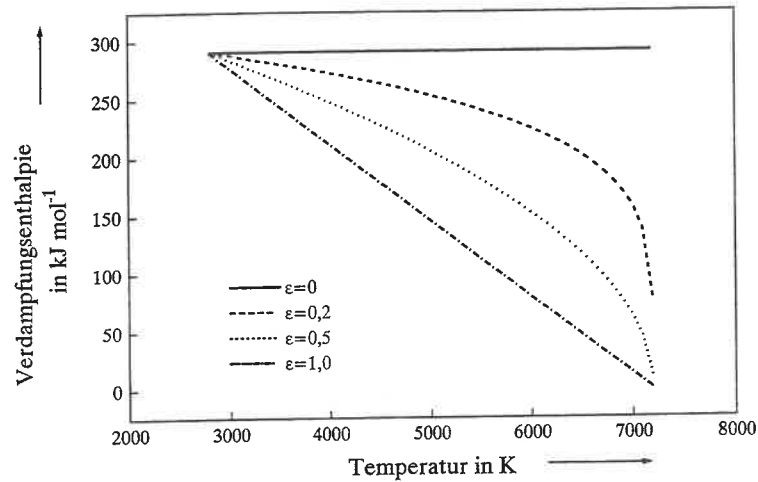


Bild 35: Temperaturabhängigkeit der Enthalpie zwischen Verdampfungs- und kritischer Temperatur unter Berücksichtigung des kritischen Exponenten am Beispiel von Aluminium.

Somit ergibt sich für die Geschwindigkeit der Verdampfungsfront mit Gleichung (18) und (19) bei temperaturabhängiger Schallgeschwindigkeit $v_s(T)$:

$$v(T^*) = v_s(T^*) \cdot e^{-\frac{H_{vm} \left(\frac{T_c - T^*}{T_c - T_v} \right)^\varepsilon}{R_m T^*}} \quad (20)$$

wobei

$$T = T^*$$

gesetzt wird, da hier die Oberflächentemperatur T^* an der bewegten Grenzfläche $z=0$ relevant ist.

Für die spezifische Wärmekapazität c_p liegen keine temperaturabhängigen Werte vor, und sie wird deshalb bei den nachfolgenden Berechnungen als temperaturunabhängig angesehen.

Der Verlauf der Dichte als Funktion der Temperatur $\rho(T)$ wird über ein Polynom mit den Stützstellen bei Normal-, Schmelz-, Verdampfungs- und kritischer Temperatur angepaßt, soweit Angaben hierüber vorliegen. Für Titan konnten keine Dichtewerte bei der kritischen Temperatur gefunden werden. In Bild 36 ist der temperaturabhängige Dichteverlauf für alle

drei untersuchten Metalle dargestellt, wie er bei den Berechnungen berücksichtigt wurde.

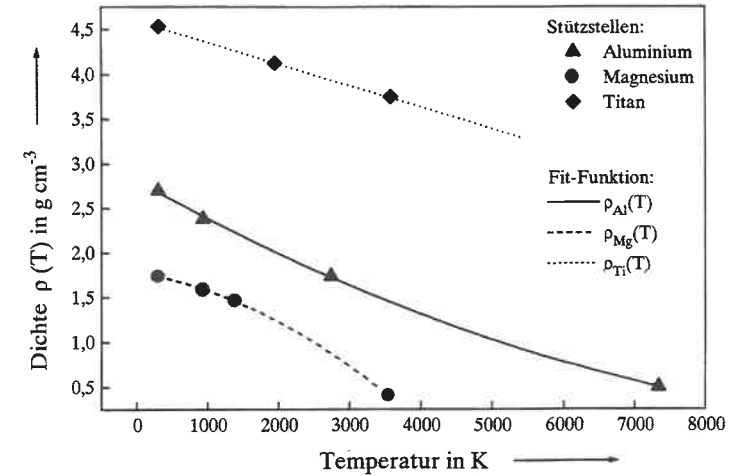


Bild 36: Temperaturabhängige Dichte $\rho(T)$ für die Metalle Aluminium, Magnesium und Titan.

Desweiteren wird im folgenden noch ein Rückstrom an Partikeln durch die Ausbildung einer Knudenschicht mit in die Betrachtung gezogen, der nicht zur Abtragung des Materials beiträgt. Hierunter versteht man eine an der Materialoberfläche ortsfeste Schicht, in der sich das Material bei hohen Abdampfzeiten unter Massen-, Impuls- und Energieerhaltung durch Stöße ins Gleichgewicht gebracht hat. Nach der Herleitung von Anisimov in [106], entspricht dies einem Korrekturfaktor von $KL = 0,82$. Die Energiebilanz nach (17) ergibt sich für die Verdampfungsoberfläche mit den temperaturabhängigen Werkstoffgrößen nun zu

$$v_s(T^*) \cdot e^{-\frac{H_{vm} \left(\frac{T_c - T^*}{T_c - T_v} \right)^\varepsilon}{R_m T^*}} \cdot \rho(T^*) \cdot \left(c_p T^* + KL \cdot H_{vg} \left(\frac{T_c - T^*}{T_c - T_v} \right)^\varepsilon \right) = I_0 \quad (21)$$

In Bild 37 bis Bild 39 ist der Verlauf der Oberflächentemperatur T^* über der Leistungsdichte I_{Laser} unter Berücksichtigung unterschiedlicher kritischer Exponenten dargestellt. Es ist hier auch zu erkennen, daß für Leistungsdichten deutlich über 10^9 W/cm^2 die kritische Temperatur an der Oberfläche erreicht wird. Nach den zuvor angegebenen Voraussetzungen ist bei dieser Leistungsdichte die maximal mögliche Oberflächentemperatur erreicht.

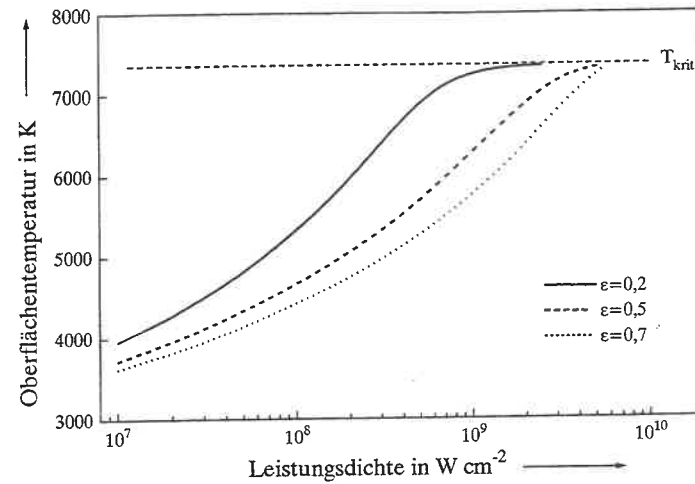


Bild 37: Oberflächentemperatur bei Aluminium als Funktion der eingestrahnten Leistungsdichte.

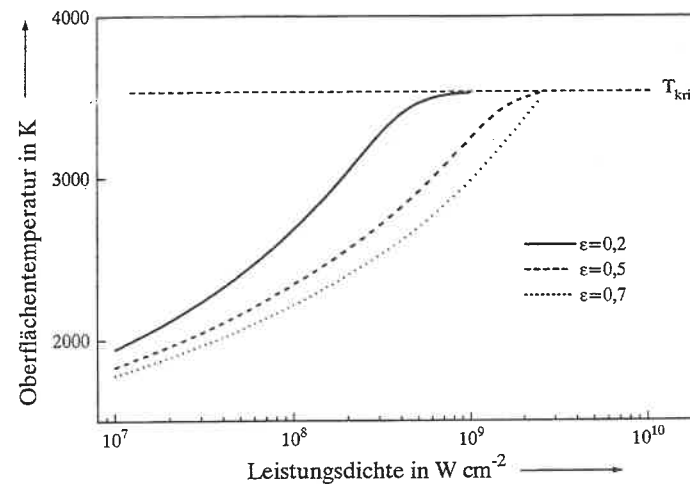


Bild 38: Oberflächentemperatur bei Magnesium als Funktion der eingestrahnten Leistungsdichte.

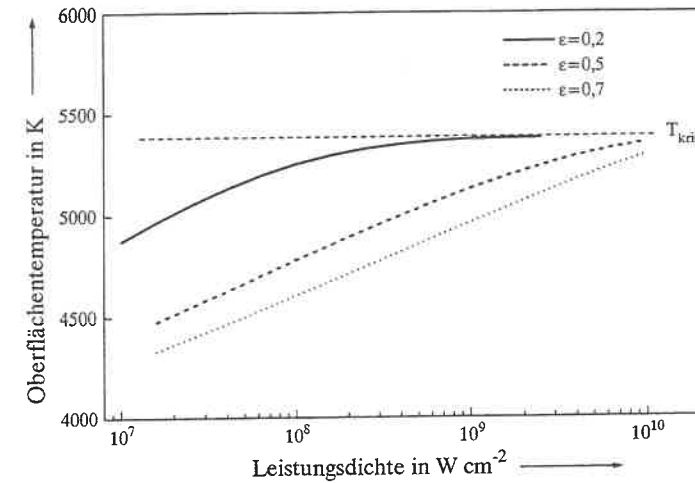


Bild 39: Oberflächentemperatur bei Titan als Funktion der eingestrahnten Leistungsdichte.

6.1.4.2 Abtragsraten

Die spezifischen Abtragsraten m_{sp} können aus der Geschwindigkeit der Verdampfungsfront nach Gleichung (20) und der temperaturabhängigen Dichte $\rho(T^*)$ des Targetmaterials an der Oberfläche bestimmt werden

$$m_{sp}(T^*) = \rho(T^*) \cdot v(T^*) \quad (22)$$

Die Oberflächentemperatur T^* ist eine Funktion der Leistungsdichte I_0 und somit ist auch m_{sp} von der Leistungsdichte abhängig. In Bild 40 ist die spezifische Abtragsrate für Aluminium, Magnesium und Titan als Funktion der Leistungsdichte aufgetragen.

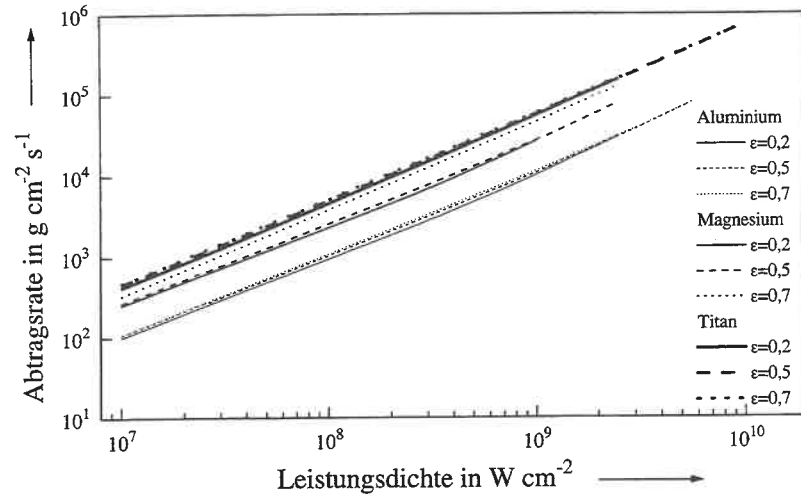


Bild 40: Abtragsrate von Al, Mg und Ti bei stationären Bedingungen und Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Werkstoffeigenschaften.

Diese Ergebnisse weisen den höchsten Massenabtrag für Titan aus, wobei jedoch zu berücksichtigen ist, daß die Dichte von Titan nur bis zur Schmelztemperatur vorgegeben ist und für höhere Werte linear extrapoliert wurde. Die niedrigste Abtragsrate weist Aluminium auf.

6.1.4.3 Aufschmelztiefen

Die Lösung der eindimensionalen Wärmeleitungsgleichung (16) ergibt für die Temperaturverteilung von der momentanen Verdampfungsoberfläche bei $z = 0$ in Richtung Festkörper die Funktion

$$T(z) = \left(T^* + \frac{I_0}{\nu c_p (\beta - 1)} \right) e^{-\frac{\nu}{\kappa} z} - \frac{I_0}{\nu c_p (\beta - 1)} e^{-\alpha z} \quad (23)$$

mit

$$\beta = \frac{\alpha \kappa}{\nu} \quad (24)$$

Für hohe Temperaturen im Festkörper können die elektrische Leitfähigkeit und die Temperaturleitfähigkeit bei Metall über das Wiedemann-Franz-Lorenz-Gesetz

$$\frac{\lambda}{\sigma_e T} = L_0 \quad (25)$$

bestimmt werden, wobei $L_0 = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$, die Lorenzzahl für alle Metalle gleich ist. Eine Kombination des Wiedemann-Franz-Lorenz-Gesetzes und der experimentell bestimmten elektrischen Widerstandswerte mit der Wärmeleitfähigkeit ist auch bei flüssigen Metallen möglich, da entsprechende Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit bei flüssigen Metallen vorliegen [94].

Somit kann die temperaturabhängige Wärmeleitfähigkeit zu

$$\lambda(T) = L_0 \cdot \sigma_e(T) \cdot T \quad (26)$$

bestimmt werden. Die Wärmeleitfähigkeit geht bei Annäherung an die kritische Temperatur gegen den Wert Null, daher gilt die obige Beziehung nur für Temperaturen deutlich unterhalb der kritischen Temperatur. Bei Annäherung an die kritische Temperatur wird das Verhalten der Wärmeleitfähigkeit daher auch mit Hilfe des kritischen Exponenten ϵ beschrieben, so daß für $\lambda(T)$ gilt:

$$\lambda(T) = L_0 \cdot \sigma_e(T) \cdot T \cdot \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^\epsilon \quad (27)$$

Die Gleichung (23) ist keine Lösung der Wärmeleitungsgleichung für temperaturabhängige Werkstoffeigenschaften, daher müßte die Oberflächentemperatur T^* eingesetzt werden; das heißt, daß diese Beziehung nur in der unmittelbaren Nähe der Verdampfungsoberfläche gilt. In Bild 41 sind die Aufschmelztiefen der untersuchten Metalle bei Änderung der Leistungsdichte nach Gleichung (23) aufgetragen.

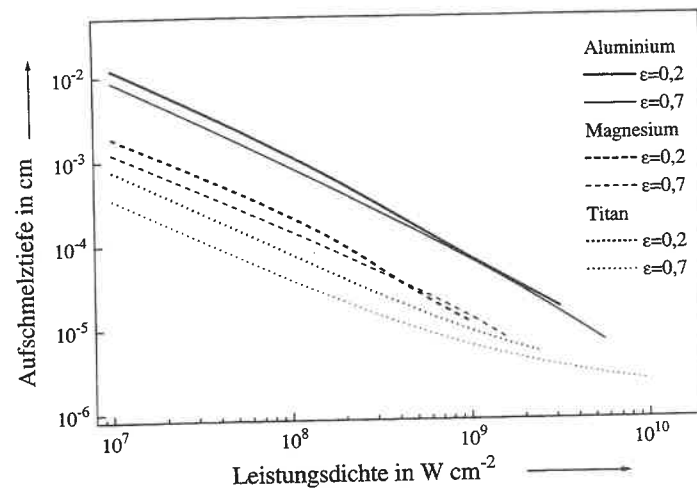


Bild 41: Aufschmelztiefe von Al, Mg, Ti nach dem Modell der stationären Verdampfung unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Werkstoffeigenschaften.

In Bild 41 ist zu erkennen, daß die Aufschmelztiefe oder die Dicke des Schmelzfilms mit zunehmender Leistungsdichte abnimmt. Da dieser Schmelzfilm nach den Ausführungen der vorangegangenen Kapitel für die Ausbildung der Droplets relevant ist, wäre nach dieser Abschätzung mit einem geringeren Austrieb von Schmelzpartikeln bei höheren Leistungsdichten zu rechnen. Bei geringen Leistungsdichten, insbesondere bei Aluminium, sind dann Schmelzpartikel von einigen zehn bis über $100\ \mu m$ Größe möglich. Desweiteren kann eine um den Faktor zehn bis fünfzehn geringere Aufschmelztiefe von Titan gegenüber Aluminium festgestellt werden. Dies zeigt, daß bei den Titanbeschichtungen deutlich bessere Beschichtungen mit einem geringeren Schmelzpartikelanteil zu erwarten sind.

6.2 Diskussion der PLD von Reinmetallen

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der PLD mit Nd:YAG-Laser bei verschiedenen Metallen dargestellt. Als Laserstrahlquelle wurde der in Kapitel 3.1.3.2 beschriebene Nd:YAG-Laser verwendet. Es erfolgt sowohl eine qualitative als auch quantitative Abschätzung des Ablationsvorgangs und der Schichtbildung, wobei die Metalle Aluminium, Magnesium und Titan miteinander verglichen werden. Für die Untersuchungen wurde, um möglichst homogene Schichtergebnisse zu erzielen, die zweidimensionale Targetbewegungseinrichtung eingesetzt, wie sie bereits am Beispiel des Magnesiumabtrags in Kapitel 5.2 erläutert wurde. Weichen die Ablationsbedingungen hiervon ab, wird explizit darauf hingewiesen.

6.2.1 Materialabtrag

Im nun folgenden Abschnitt sind die Abtragsraten von Aluminium, Magnesium und Titan als Funktion der Leistungsdichte aufgeführt. In Bild 42 sind die Ergebnisse bei der Grundwellenlänge $1064\ nm$ und in Bild 43 bei der frequenzverdoppelten Laserstrahlung dargestellt. Es ist ein linearer Anstieg der Abtragsraten bei Erhöhung der Leistungsdichte zu erkennen. Für die frequenzverdoppelte Laserstrahlung liegt die Abtragsrate in allen drei Fällen geringfügig über der bei der Grundwelle.

Bei den in diesen Darstellungen aufgeführten Abtragsraten wurde die Größe der Laser-Materie-Wechselwirkungsfläche und die Pulsdauer der Laserstrahlung berücksichtigt. Da auch bei dem kleinsten Fokusbereich die Eindringtiefe der Wärmewelle deutlich unter dem Radius dieser Fläche liegt, kann die Abtragsrate über den gesamten Leistungsdichtebereich auf die tatsächliche Laser-Materie-Wechselwirkungsfläche und -zeit, wie sie bei der Berechnung unter Voraussetzung der eindimensionalen stationären Wärmeleitung zuvor angesetzt wurde, bezogen werden.

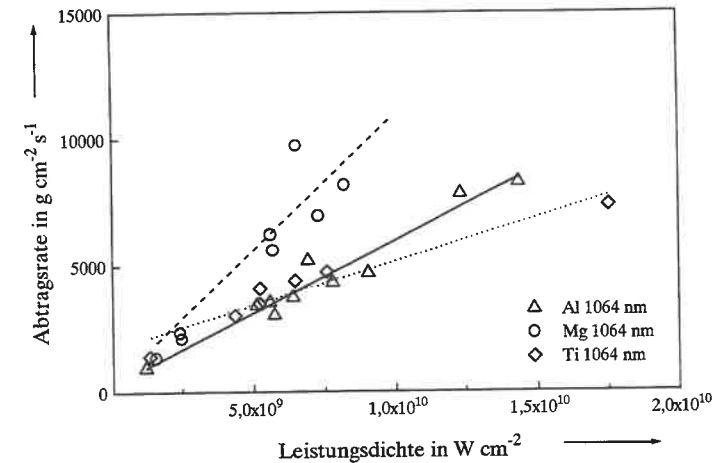


Bild 42: Abtragsrate von Aluminium, Magnesium und Titan in Abhängigkeit der Leistungsdichte bei einer Laserwellenlänge von $1064\ nm$.

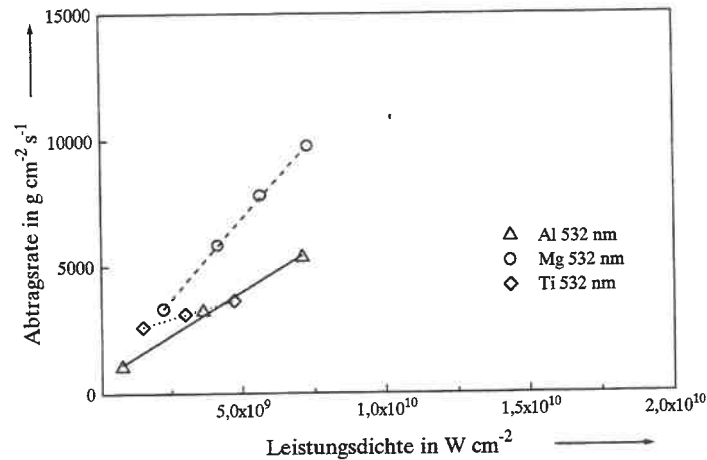


Bild 43: Abtragsrate von Aluminium, Magnesium und Titan in Abhängigkeit von der Leistungsdichte bei einer Laserwellenlänge von 532 nm.

Der lineare Anstieg der Abtragsrate verdeutlicht, daß keine Abschirmung der Laserstrahlung durch den größeren Partikelstrom oder ein dichteres Plasma bei höheren Laserstrahlleistungsdichten auftritt. Die höhere Abtragsrate bei Verwendung der frequenzverdoppelten Laserstrahlung kann auf eine höhere Absorption der Metalle bei einer Wellenlänge von 532 nm zurückgeführt werden. Technologisch gesehen bringt die höhere Abtragsrate bei Einsatz der Wellenlänge von 532 nm jedoch keinen Vorteil, da die nutzbare Laserstrahlenergie bei 532 nm um fünfzig Prozent geringer ist als bei 1064 nm, so daß es durch die Frequenzverdopplung zu einem Verlust im Gesamtwirkungsgrad kommt.

Die Versuchsdurchführung war so ausgelegt, daß die Leistungsdichte über die Fokussierung des Laserstrahls auf die Targetoberfläche eingestellt werden mußte. Dies führt dazu, daß bei einer höheren Leistungsdichte eine geringere Wechselwirkungsfläche zur Verfügung steht. Eine Steigerung der Leistungsdichte durch Erhöhung der Pulsleistung bei gleicher Wechselwirkungsfläche war nicht möglich, da der Laser bereits mit maximaler Leistung betrieben wurde. Eine Verringerung der Pulsenergie des Laserstrahls führt zu einer Absenkung der Leistungsdichte in den Bereich von unter 10^9 W/cm². In diesem Leistungsdichtebereich ist durch die niedrige Abtragsrate und den hohen Schmelzpartikelanteil keine homogene Beschichtung möglich. Übereinstimmend mit den Ergebnissen der Modellierung von Kapitel 6.1.2 kann in diesem Leistungsdichtebereich nur ein Aufschmelzen der Targetoberfläche beobachtet werden. Ein Materialabtrag findet nur im Bereich von Inhomogenitäten an der Targetoberfläche statt.

In den Diagrammen von Bild 44 und Bild 45 ist der energiespezifische Massenabtrag als Funktion der Leistungsdichte wiedergegeben. Bei diesem Wert wurde die abgetragene Targetmasse auf die Gesamtenergie bezogen. Mit Ausnahme von Magnesium bei der Grundwellenlänge ist in allen anderen Fällen eine Abnahme des energiespezifischen Massenabtrags bei steigender Leistungsdichte festzustellen.

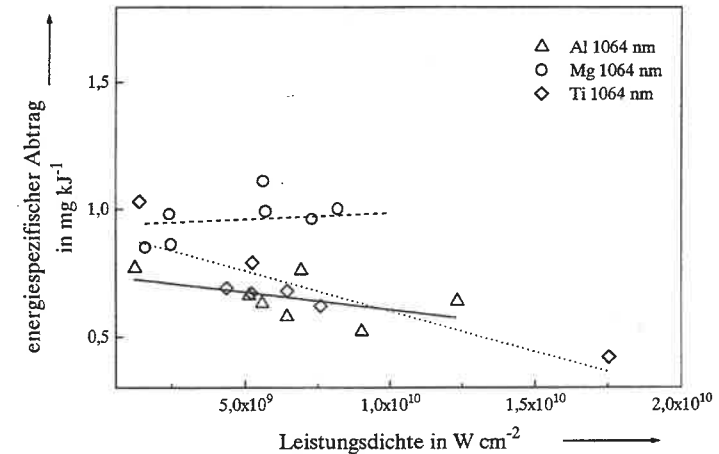


Bild 44: Energiespezifischer Massenabtrag von Aluminium, Magnesium und Titan, bezogen auf die Laserenergie in Abhängigkeit der Leistungsdichte bei 1064 nm.

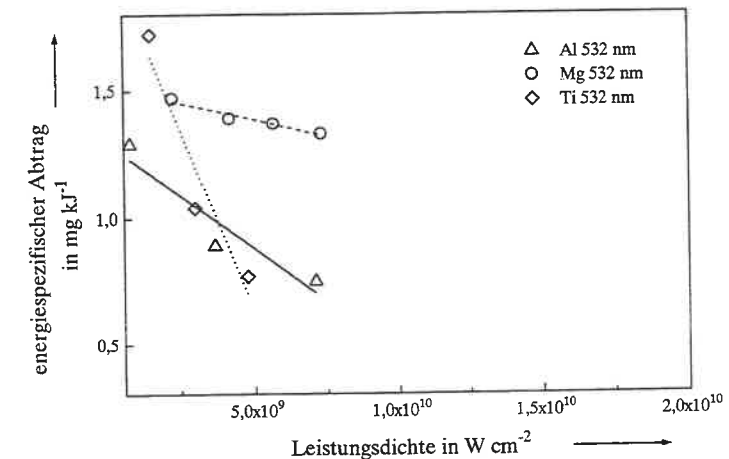


Bild 45: Energiespezifischer Massenabtrag von Aluminium, Magnesium und Titan, bezogen auf die Laserenergie in Abhängigkeit der Leistungsdichte bei 532 nm.

Die Abnahme des energiespezifischen Massenabtrags bei höheren Leistungsdichten ist durch die kleinere Wechselwirkungsfläche bei der Fokussierung des Laserstrahls zu erklären. Bei

Magnesium, das einen fast konstanten energiespezifischen Massenabtrag im untersuchten Leistungsdichtebereich aufweist, erfolgt durch die hohe Zunahme der Abtragsrate hier gerade ein Ausgleich.

6.2.2 Targetstruktur

In Bild 46 ist die Targetstruktur von Aluminium und in Bild 47 von Titan nach jeweils zwei Laserpulsen auf die gleiche Stelle dargestellt. Bei diesen beiden Metallen ist deutlich die Ausbildung von Schmelzstrukturen und Spritzern, des zum Rand der Wechselwirkungszone hin gedrängten und erstarrten Schmelzfilms, festzustellen. Die Schmelzstrukturen sind bei Titan in geringerem Umfang ausgebildet und kleiner. Im Zentrum der Wechselwirkungszone ist die Targetoberfläche bei Titan glatter als bei Aluminium. An der Targetstruktur von Magnesium, das hier nicht extra aufgeführt ist, ist kein prinzipieller Unterschied zum Abtrag bei Aluminium festzustellen. Magnesium tendiert etwas weniger zur Ausbildung der Schmelzstrukturen an der Targetoberfläche.

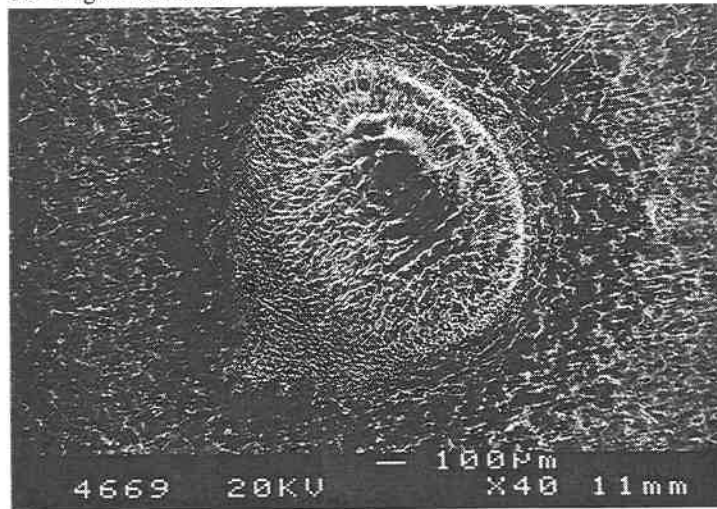


Bild 46: Targetoberflächenstruktur von Aluminium nach zwei Pulsen mit einer Leistungsdichte von $7 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$.

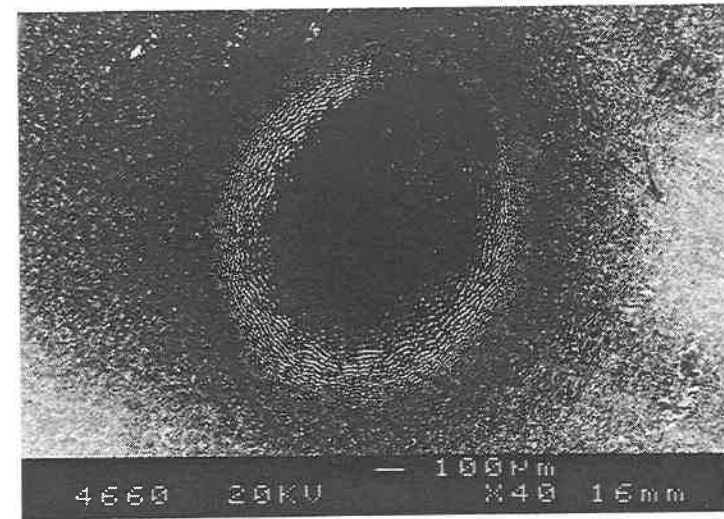


Bild 47: Targetoberflächenstruktur von Titan nach zwei Pulsen mit einer Leistungsdichte von $7 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$.

Wie schon in Kapitel 6.1.4.3 an Hand der eindimensionalen Wärmeleitung abgeschätzt wurde, ist die Aufschmelztiefe bei Titan am geringsten und nimmt von Magnesium zu Aluminium hin zu. Durch den dünneren Schmelzfilm bilden sich hier auch entsprechend kleinere Strukturen nach der Abtragung aus.

6.2.3 Dropletniederschlag auf dem Substrat

Nach dem in Kapitel 3.4.3 dargestellten Verfahren wurden für die verschiedenen Metalle die Dropletverteilungen auf dem Substrat bestimmt (siehe Diagramme von Bild 48 bis Bild 50). Bei allen drei untersuchten Metallen konnte ein Abfall der Droplettdichte bei steigender Leistungsdichte festgestellt werden. Dieses Verhalten tritt sowohl bei der Wellenlänge von 1064 nm als auch bei 532 nm auf. Die Ergebnisse mit der frequenzverdoppelten Laserstrahlung weisen im Mittel einen etwas niedrigeren Wert auf, der jedoch nicht signifikant unter dem bei der Grundwellenlänge ermittelten Wert liegt.

Sowohl bei Magnesium als auch bei Titan ist jeweils ein Meßwert aufgeführt, der eine erheblich höhere Droplettdichte gegenüber den anderen Versuchen in diesem Leistungsdichtebereich aufweist. In beiden Fällen konnte wegen eines Ausfalls der Targetbewegungseinrichtung nur zu Beginn des Beschichtungsvorgangs das Target zweidimensional bewegt werden. Diese Versuche wurden nur mit der Rotationsbewegung des Targets fortgeführt, so

daß ebenso bei Aluminium und Titan die in Kapitel 5.2 beschriebenen Abtragsgräben auf dem Target entstanden. Dies zeigt auch bei diesen Metallen die Notwendigkeit eines homogenen Targetabtrags auf, um eine Beschichtung mit nur wenigen Schmelzpartikeln zu erhalten.

Die höchsten Droplettdichten traten bei Aluminiumbeschichtungen auf. Im untersuchten Leistungsdichteintervall von $1,2 \cdot 10^9$ bis $1,4 \cdot 10^{10} \text{ W/cm}^2$ kann bei Aluminium die Droplettdichte durch Erhöhung der Leistungsdichte um eine Zehnerpotenz von 35000 auf 3100 je mm^2 gesenkt werden. Magnesiumbeschichtungen weisen bei niedriger Leistungsdichte die gleichen Droplettdichten auf wie Aluminiumbeschichtungen, jedoch ist es hier auch möglich in den Bereich von 1000 Droplets je mm^2 zu kommen. Sehr viel größere Unterschiede in den Droplettdichten sind im Vergleich der einzelnen Metalle untereinander zu erkennen. Die Minimalwerte der Droplettdichte von Aluminium und Magnesium werden bei Titanbeschichtungen schon bei geringeren Laserstrahlleistungsdichten unterschritten; zudem treten bei Titanbeschichtungen auch deutlich kleinere Droplets auf als bei Aluminium- oder Magnesiumbeschichtungen. Die angegebenen Werte bei Titan von 300 Droplets je mm^2 sind der durch das Meßverfahren bedingte Minimalwert (siehe Kap. 3.4.3). Es kann von einer erheblich niedrigeren Droplettdichte ausgegangen werden. Einzelne Droplets mußten in einem größeren Oberflächenbereich erst gesucht werden.

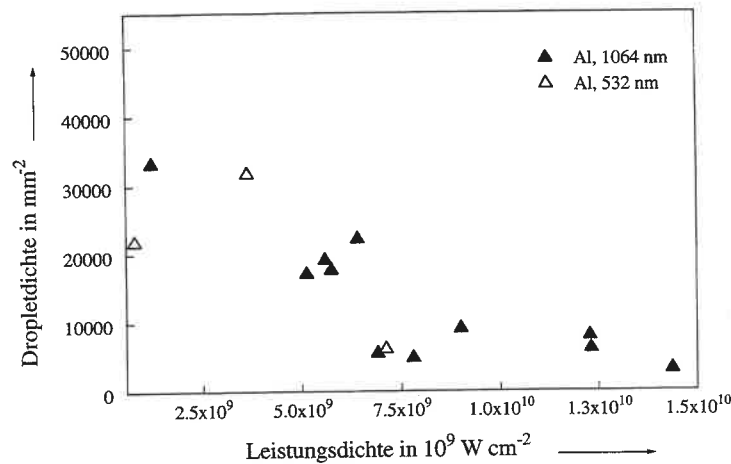


Bild 48: Droplettdichte von Aluminiumbeschichtungen in Abhängigkeit der Leistungsdichte und Wellenlänge.

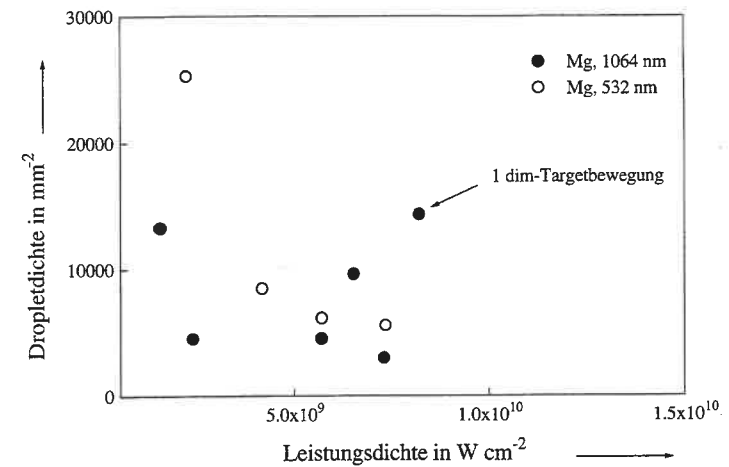


Bild 49: Droplettdichte von Magnesiumbeschichtungen in Abhängigkeit der Leistungsdichte und Wellenlänge.

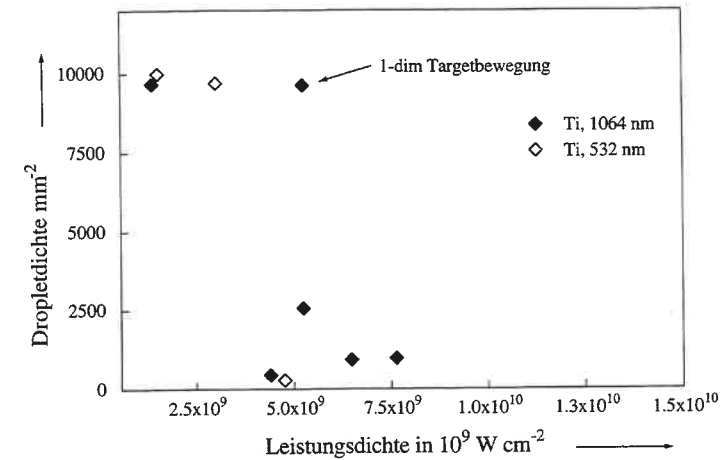


Bild 50: Droplettdichte von Titanbeschichtungen in Abhängigkeit der Leistungsdichte und Wellenlänge.

Titan hat von den untersuchten Metallen die höchste Verdampfungs- und Schmelztemperatur, sowie die höchste Verdampfungs- und Schmelzenthalpie. Diese Werkstoffeigenschaften ließen in einer ersten Annahme auf einem höheren Energieaufwand für eine Abscheidung aus der Dampfphase schließen. Jedoch liegt die Wärme- oder Temperaturleitfähigkeit um eine Zehnerpotenz unter der von Aluminium und Magnesium. Dies führt dazu, daß die Energie

eine sehr viel kleinere Eindringtiefe in das Targetmaterial hat und daher die Aufschmelztiefe deutlich geringer ist. Es kommt somit zu einem niedrigeren Anteil von Schmelzpartikeln im abgetragenen Material.

Um die Droplettdichten noch weiter zu reduzieren, wurde versucht, die Leistungsdichte durch den Einsatz einer Linse kürzerer Brennweite zu steigern. Es konnten dadurch Leistungsdichten bis $3 \cdot 10^{10} \text{ W/cm}^2$ erreicht werden, wobei durch diese Fokussierung Wechselwirkungsflächen unter $0,3 \text{ mm}^2$ entstanden. Diese Fokussierung der Laserstrahlung hatte keine großflächig homogene Targetstruktur zur Folge; vielmehr wurden in die Targetoberfläche zahlreiche Krater und Löcher eingebracht. Es mußte auf dem Substrat trotz Steigerung der Leistungsdichte eine geringe Zunahme der Droplettdichte festgestellt werden.

Nach den bisherigen Ausführungen, also sowohl nach der Berechnung mit der eindimensionalen Wärmeleitung als auch nach den dargelegten Versuchsergebnissen, wäre ein weiteres Absinken der Aufschmelztiefe und somit weniger Schmelzpartikel auf dem Substrat zu erwarten gewesen. Dies führt zu der Folgerung, daß in diesem Fall erhebliche Abweichungen von den Modellvorstellungen sowohl einer eindimensionalen Wärmeleitung als auch eines stationären Vorgangs vorliegen.

Es sind hier sicherlich folgende zwei Faktoren ausschlaggebend. Erstens ergibt sich durch die kleinere Wechselwirkungsfläche ein ungünstigeres Verhältnis zwischen den am Rand liegenden Bereichen niedriger Leistungsdichte und dem Zentrum mit hoher Leistungsdichte. Desweiteren kann es sein, daß der durch die kleinere Fläche entstehende größere Temperaturgradient an der Targetoberfläche dazu führt, daß die vorhandenen Schmelzen verstärkt von der Targetoberfläche weggeschleudert werden.

In Bild 51 ist der prozentuale Anteil der als Schmelzpartikel auf dem Substrat niedergeschlagenen Gesamtmasse über der Leistungsdichte aufgetragen. Bei den Droplets wurden außer ihrer Anzahl auch ihr Durchmesser bestimmt, so daß bei kugelförmigen Partikeln das Volumen und somit die Masse ermittelt werden konnte. Dieser Wert wurde in Relation zur Beschichtungsmasse gesetzt, die sich auf dem Substratbereich niedergeschlagen hat. Die Beschichtungsmasse setzt sich aus der homogenen Schichtmasse, die über die Schichtdicke in diesem Bereich bestimmt werden kann, und der Dropletmasse zusammen.

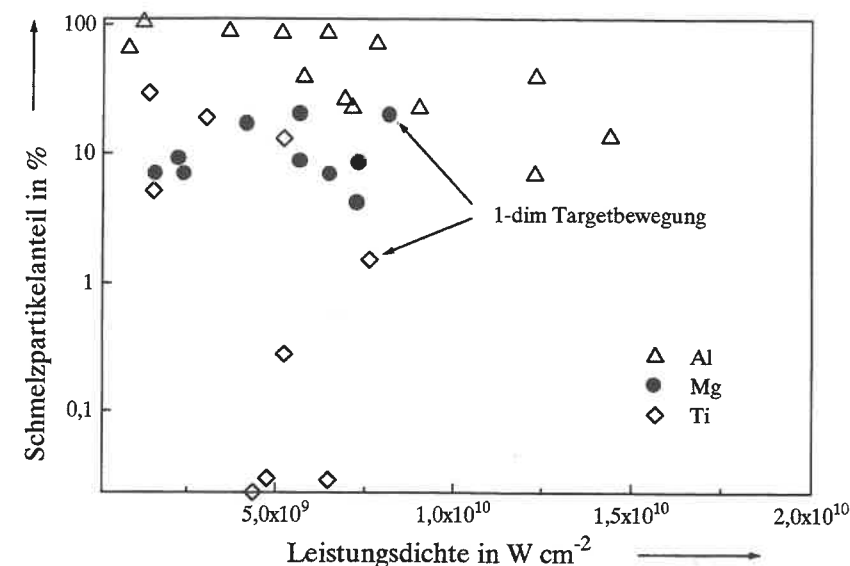


Bild 51: Anteil der aus der Schmelzphase auf dem Substrat niedergeschlagenen Masse an der Gesamtmasse der Beschichtung bei einer Wellenlänge von 1064 nm.

Bei Aluminium liegt der Anteil an abgetragenen Schmelzen über 10 %, es kann jedoch bei Leistungsdichten von $1 \cdot 10^9$ bis $5 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$ zu einem Dropletmassenanteil bis zu 95 % kommen. Der Schmelzabtrag von Titan liegt hingegen bei höchstens 20 % und verringert sich bei Steigerung der Leistungsdichte auf ein vernachlässigbares Maß von unter 1 %. Bei Magnesium liegt der Schmelzanteil zwischen 30 % und 5 % der Beschichtungsmasse.

6.2.4 Untersuchung der Schichtdickenverteilung

Bei der Bestimmung der Schichtdickenverteilung wurden die Meßergebnisse von mehreren Beschichtungen mit einem Metall ohne Berücksichtigung der Leistungsdichte gemittelt. Diese Mittelung wurde durchgeführt, da der Meßfehler durch die Schichtdickenbestimmung größer ist als der Einfluß der Leistungsdichte. Auf diese Weise kann zumindestens ein Vergleich der Metalle untereinander ermöglicht werden, wie er in Bild 52 dargestellt ist. Die Schichtdickenwerte wurden auf den Substratpunkt mit der maximalen Schichtdicke, senkrecht gegenüber der Wechselwirkungszone, normiert ²².

²² In einigen Veröffentlichungen wird eine geringe Abweichung der symmetrischen Ausbreitungsrichtung der Partikelfackel zur Targetnormalen detektiert; durch die Meßungenauigkeiten bei der Schichtdickenbestimmung kann diese Abweichung bei zweidimensionaler Targetbewegung hier nicht nachvollzogen werden.

Auf Grund der schon vorher erwähnten Probleme bei der Schichtdickenbestimmung von Aluminium ergibt sich in den Randbereichen ein noch größerer Meßfehler, so daß hier keine Meßwerte mehr aufgetragen sind. Durch die gute Meßbarkeit der Schichtdicke bei Titanbeschichtungen tritt in diesem Fall die geringste Streuung der Meßwerte auf.

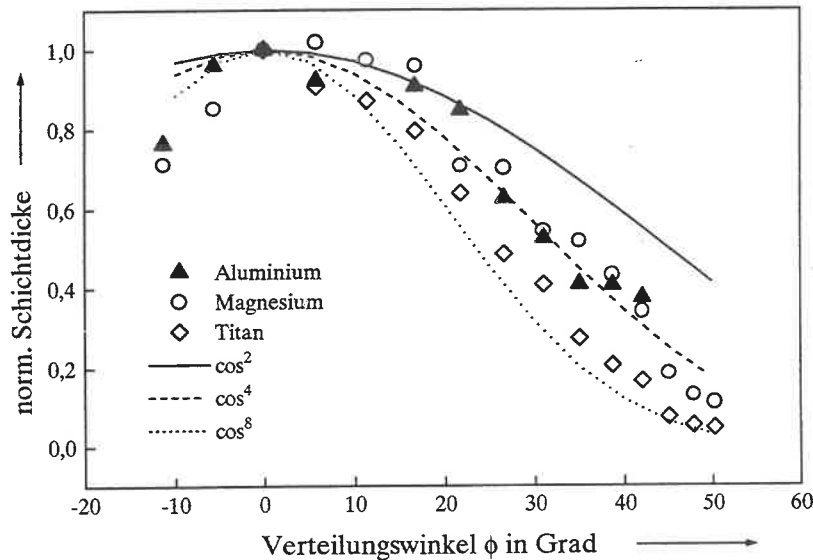


Bild 52: Schichtdickenverteilungsfunktionen (normiert auf die max. Dicke einer Beschichtung) von Al, Mg, Ti bei einer mittleren Leistungsdichte von $5 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$.

Die Verteilung der Schichtdicke liegt im Bereich zwischen einer \cos^2 - und \cos^8 -Verteilung (siehe Bild 52). Bei den Titanbeschichtungen ist eine stärkere Richtwirkung bei der Schichtdickenverteilung gegenüber Aluminium und Magnesium zu erkennen, die Verteilung liegt etwa bei \cos^7 . Die Verteilungen von Aluminium und Magnesium liegen im Bereich einer \cos^4 -Verteilung. Aus diesem Verhalten wird deutlich, daß hier ein Abtragsvorgang nicht durch Verdampfen im thermodynamischen Gleichgewicht stattfindet, da ein solches zu einer \cos^1 -Verteilung führen müßte.

Die Abhängigkeit des Abtragswinkels von der Partikelenergie wurde schon in anderen Arbeiten untersucht. So zeigen Mann et al. [107] am Beispiel von Kohlenstoff auf, daß eine zunehmende Richtcharakteristik bei steigendem Ionisationsgrad festzustellen ist. Bei entsprechenden Untersuchungen von Thum et al. [108] wird am Beispiel von Tantal diese Verteilungsfunktion in zwei cosinus-Terme aufgespalten, einem \cos^1 und einem \cos -Term höherer Ordnung. Diese Aufspaltung in zwei Terme soll verdeutlichen, daß es sich hierbei um einen Abtragsprozeß, sowohl aus dem thermodynamischen Gleichgewichtszustand heraus handelt, als auch einem Abtrag von Material mit höherer Energie. Hier ist mit zunehmender

Leistungsdichte eine stärkere Richtcharakteristik des Partikelstroms beobachtet worden. Die Beschreibung der Verteilungsfunktion durch zwei Terme erscheint jedoch wegen des hohen Meßfehlers bei der Schichtdickenbestimmung im vorliegenden Fall als nicht sinnvoll.

Die größere Richtcharakteristik von Titan läßt somit eine höhere Energie der ablatierten Teilchen in diesem Fall vermuten. Unterstützt werden kann dies dadurch, daß die Abschätzung und auch die vorherigen Untersuchungen zum Schmelzabtrag gezeigt haben, daß bei Titan weniger Targetmaterial aufgeschmolzen und als Schmelzpartikel abgetragen wird als bei den beiden anderen Metallen. Durch die geringere Aufschmelztiefe steht ein größerer Anteil der eingebrachten Energie zur Erhöhung der kinetischen Energie oder Ionisation der Partikel zur Verfügung.

Die Verteilungsfunktionen für Aluminium und Titan sind bei Rohr [109] um etwa \cos^{n+2} gerichtet als bei den hier vorliegenden Untersuchungen. Diese Experimente erfolgten jedoch bei einer Leistungsdichte im Bereich über $1 \cdot 10^{10} \text{ W/cm}^2$, während hier im Mittel mit einer Leistungsdichte von $5 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$ gearbeitet wurde, so daß dadurch das gerichteteren Abtragsverhalten erklärt werden kann.

6.2.5 Untersuchung der Schichtbildungsraten

In den folgenden Diagrammen von Bild 53 bis Bild 55 ist die maximale Schichtdicke auf dem Substrat über der Laserenergie für die untersuchten Metalle aufgetragen. Die Messung der Schichtdicke erfolgte an der Stelle senkrecht gegenüber der Laser-Target-Wechselwirkungsfläche. Der Target-Substrat-Abstand betrug hierbei 60 mm.

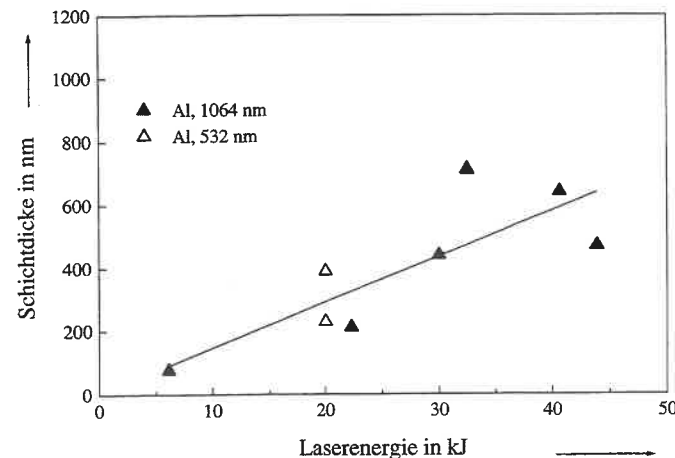


Bild 53: Maximale Schichtdicke von Aluminium in Abhängigkeit der Laserenergie und Wellenlänge.

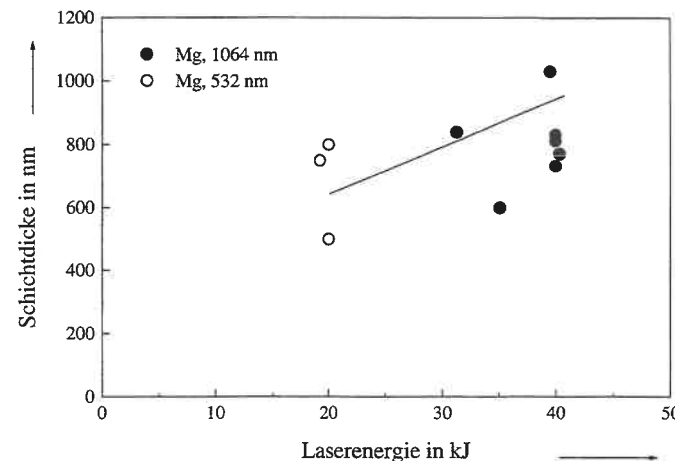


Bild 54: Maximale Schichtdicke von Magnesium in Abhängigkeit der Laserenergie und Wellenlänge.

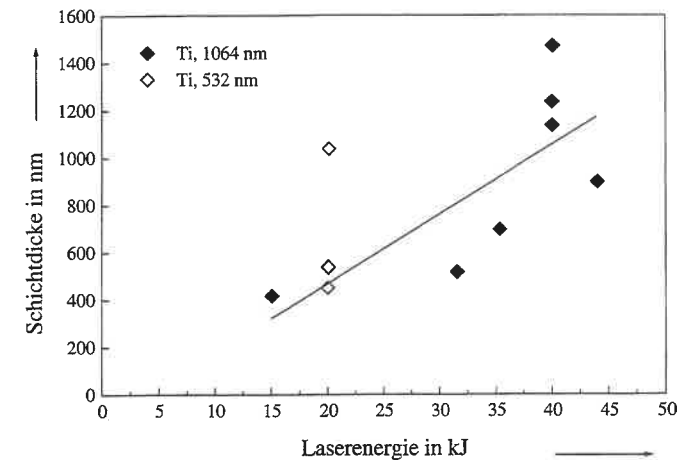


Bild 55: Maximale Schichtdicke von Titan in Abhängigkeit der Laserenergie und Wellenlänge.

Die relativ hohen Schwankungen der Schichtdicke um den Mittelwert sind dadurch zu erklären, daß hier die Leistungsdichte, die unterschiedliche Abtragsraten bedingt, mit eingeht. Extremwerte der Leistungsdichte wurden aus der Wiedergabe herausgenommen, so daß die Beschichtungen bei Laserleistungsdichten im Bereich von $1,5 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$ bis $9 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$ erfolgten und damit einen Vergleich der untersuchten Metalle bieten. Es ist hierbei zu beachten, daß die oben angegebenen Schichtbildungsraten bei einem Abstand von 60 mm zwischen Target und Substrat gelten; wird dieser Abstand verändert, kommt es folglich auch zu einer Änderung der Schichtbildungsrate.

Es kann bei der Bestimmung der Schichtbildungsraten kein signifikanter Unterschied zwischen der Grundwellenlänge und der frequenzverdoppelten Laserstrahlung festgestellt werden. Eine etwas größere Schichtbildungsrate, bedingt durch eine höhere Abtragsrate bei 532 nm, kann nicht nachgewiesen werden. Der Meßfehler bei der Bestimmung der Schichtdicke ist größer als der Einfluß der unterschiedlichen Wellenlängen.

Aus den Darstellungen kann die mittlere energiespezifische Schichtbildung bestimmt werden, sie liegt bei Titan mit 28 nm/kJ am höchsten und bei Aluminium mit 12,5 nm/kJ am niedrigsten. Es zeigt sich hierin, daß die Bildung der Schmelzpartikel einen stärkeren Einfluß auf die erzielbare Schichtdicke hat als die eigentliche Abtragsrate. Bei Titan wird zwar die niedrigste Abtragsrate vom Target erreicht, jedoch kann hier der Großteil des abgetragenen Materials zur Ausbildung einer homogenen Beschichtung genutzt werden. Hingegen ergibt sich bei Aluminium eine deutliche Reduzierung des effektiven für die Schichtbildung einsetz-

baren Massenabtrags, und somit hat die Dropletbildung hier einen erheblichen Einfluß auf die energiespezifische Schichtbildung.

Ein weiterer Einfluß, der die Schichtbildung auswirkt, liegt im Verteilungswinkel der Partikelfackel. Der deutlich kleinere Verteilungswinkel bei der Abscheidung von Titan führt ebenfalls zu einer höheren energiespezifischen Schichtbildung, wenn nur genau gegenüber der Wechselwirkungsnormale gemessen wird.

Zur Beschichtung von größeren Flächen mit einer gleichmäßigen Schichtdicke muß zwischen der Partikelfackel und dem Substrat noch eine Relativbewegung vorgesehen werden, die die Richtcharakteristik der Partikelfackel ausgleicht. Wird diese Richtcharakteristik bei größeren Beschichtungsflächen mitberücksichtigt, so liegt die Schichtbildungsrate von Magnesium über der von Titan. Durch den hohen Schmelzpartikelanteil hat Aluminium jedoch trotzdem noch die niedrigste Schichtbildungsrate. Bei dem gegebenen Laser liegt die Schichtbildungsrate auf Grund seiner geringen mittleren Leistung bei allen Metallen sehr niedrig. Für die homogene Beschichtung mit einem Mikrometer Dicke auf einer Fläche der Blattgröße DIN A6 sind Beschichtungszeiten von 8 Stunden bei Magnesium, bis zu 14 Stunden bei Aluminium erforderlich.

6.2.6 Untersuchung der PLD mittels Hochgeschwindigkeitsphotographie

Im weiteren wird der zeitliche Ablauf des Ablationsvorgangs dargestellt. Die Erfassung erfolgt mittels Hochgeschwindigkeitsfotografie mit einer Bildwandlerkamera. Diese zeitliche Analyse dient zum einen der Abschätzung der Gesamtdauer, um die Wechselwirkung aufeinander folgender Laserpulse zu beschreiben, zum anderen um die Ausrichtung und Dynamik der Partikelfackel festzustellen.

Als Referenzsignal für die erste Aufnahme der Bildwandlerkamera diene das Triggersignal zum Öffnen der Pockelszelle, wobei zusätzlich der Aufnahmezeitpunkt der einzelnen Bilder mit einem Oszilloskop überprüft wurde, da sich zwischen nominaler und tatsächlicher Bildfolgefrequenz eine Differenz gezeigt hat. Die Aufzeichnung des Ablationsvorgangs wurde mit zwei verschiedenen Bildfolgefrequenzen durchgeführt, die Zeitparameter sind in Tabelle 8 aufgelistet. In Bild 56 ist der Ablationsvorgang schematisch dargestellt um die Hochgeschwindigkeitsaufnahmen von Bild 58 und Bild 57 besser interpretieren zu können. Die erste Aufnahme einer Sequenz ist in der Skizze mit Bild 1 gekennzeichnet. Maximal können mit der Bildwandlerkamera 16 Aufnahmen während einer Sequenz aufgezeichnet werden, jedoch kann es dann zu Überlappungen von einzelnen Bildern kommen.

nominelle Bildfolgefrequenz	10^6 Hz	10^7 Hz
Startzeitpunkt der ersten Aufnahme t_1 (Bild 1)	1150 ns	200 ns
Belichtungszeit eines Einzelbildes t_b	200 ns	20 ns
Bildfolgezeit zweier Aufnahmen Δt	1 μ s	120 ns

Tabelle 8: Zeitparameter der Bildwandlerkamera.

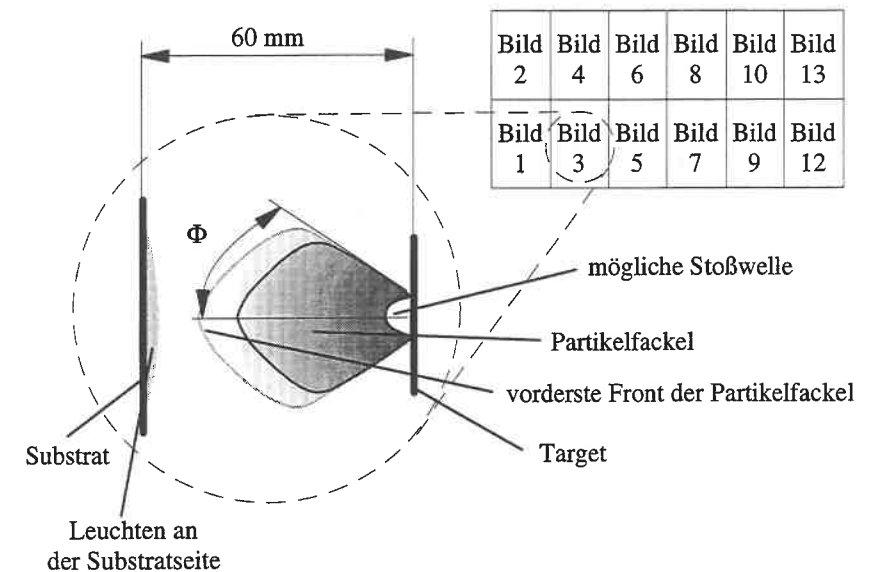


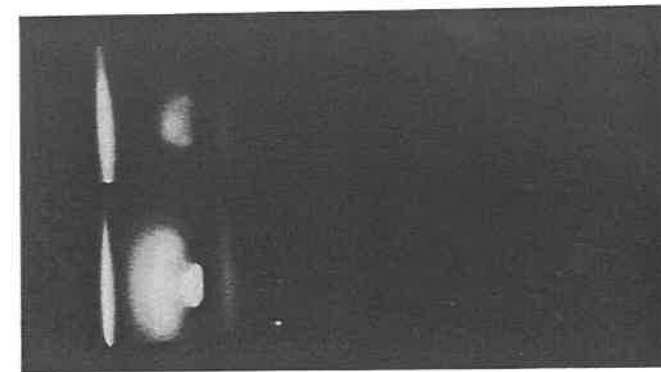
Bild 56: Schematische Darstellung zur Analyse der Hochgeschwindigkeitsphotographien.

Der Beginn der Wechselwirkung selbst konnte mit keiner der beiden Bildfolgefrequenzen erfaßt werden, da der Zeitpunkt t_1 für die erste Aufnahme deutlich nach der Beendigung des Laserpulses mit einer Pulsdauer von etwa 10 ns liegt.

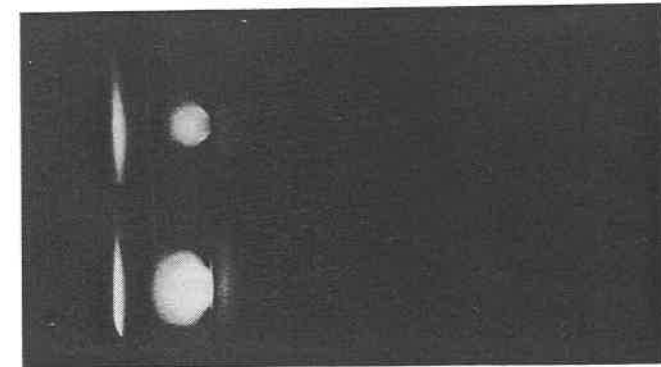
Als erstes wurde mit einer Bildfolgefrequenz von 10^6 Hz die Gesamtdauer des Ablationsvorgangs bestimmt. Der zeitliche Abstand der einzelnen Aufnahmen einer Bilderserie in Bild 57 beträgt 1 μ s. Der Ablationsvorgang und das Abströmen von der Targetseite dauert bis zu 4 μ s nach Einsetzen des Laserpulses. An der Substratseite ist auch noch nach Beendigung des sichtbaren Abströmens von der Targetseite ein Leuchten zu erkennen, das auf eine hohe Energie, der auf dem Substrat ankommenden Partikel, schließen läßt. Es ist bei den Auf-

nahmeserien von Bild 57 zu erkennen, daß bei Titan sowohl das Abströmen von der Targetseite als auch das Leuchten auf der Substratseite länger andauert als bei Aluminium und Magnesium. Insbesondere das länger andauernde Leuchten auf der Substratseite läßt auf eine höhere Energie in der Titanpartikelfackel gegenüber Magnesium und Aluminium schließen und unterstützt somit die Ausführungen von Kapitel 6.2.4. Zum anderen ist bei Titan auch ein gerichteteres Verhalten der Partikelfackel zu sehen, wie es bei der Schichtdickenverteilung angenommen wurde (siehe Bild 52).

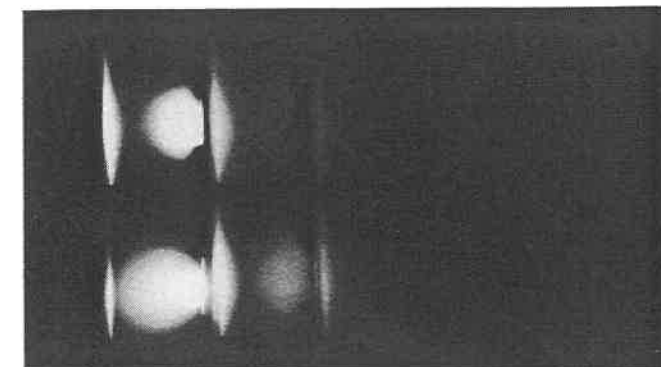
Durch den Einsatz der höchst möglichen Bildfolgefrequenz bei der Bildwandlerkamera soll die Anfangsphase des Ablationsvorgangs erfaßt werden. Der zeitliche Abstand zwischen den einzelnen Aufnahmen beträgt 120 ns und die erste Aufnahme erfolgte 200 ns nach der Pokelszellenansteuerung. Die Bildfolgesequenzen sind in Bild 58 aufgezeigt. Es ist jedoch auch bei dieser Einstellung nur möglich, nach Beendigung des Laserpulses die erste Aufnahme zu machen.



Aluminium

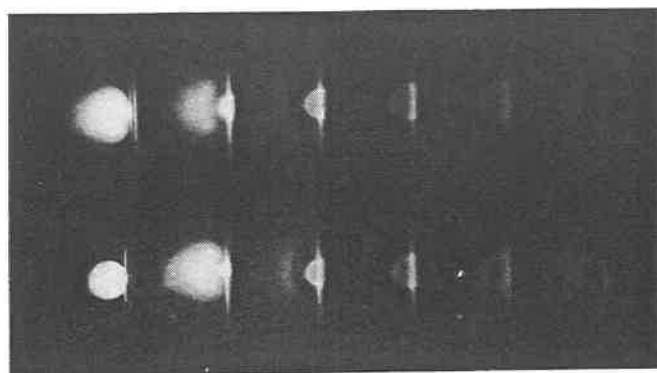


Magnesium

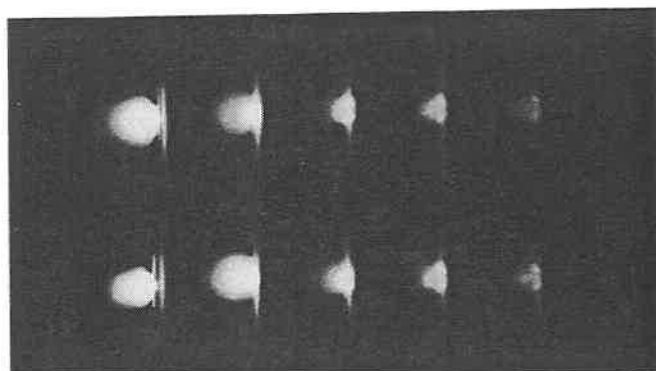


Titan

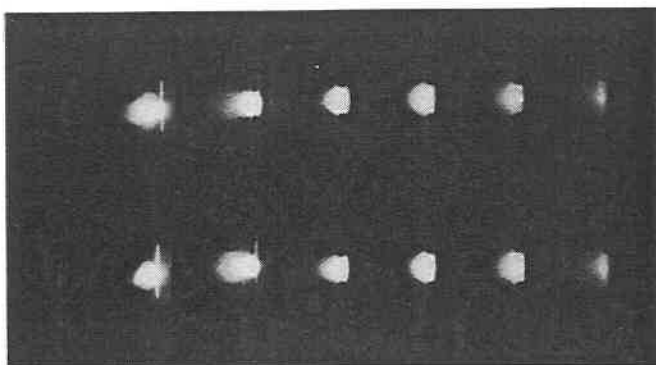
Bild 57: Ablauf des Ablationsvorgangs bei Aluminium, Magnesium, Titan t_l : 1150 ns, Δt : 1 μ s, Leistungsdichte: $5 \cdot 10^9$ W/cm², Druck $1 \cdot 10^{-3}$ mbar.



Aluminium



Magnesium



Titan

Bild 58: Ablauf des Ablationsvorgangs bei Aluminium, Magnesium, Titan t_1 : 200 ns, Δt : 120 ns, Leistungsdichte: $7 \cdot 10^9$ W/cm², Druck $1 \cdot 10^{-5}$ mbar.

Die Weg-Zeit-Analyse der vordersten Front der Partikelfackel ergibt, daß deren Geschwindigkeit bei allen drei Metallen im Bereich von 60 km/s liegt. Es wird davon ausgegangen, daß es sich hierbei um sehr kleine Partikel oder Atome in einem angeregten Zustand handelt. Eine genauere Erklärung dieser vordersten Front kann hier nicht erfolgen, da mit der Kamera ein sehr breitbandiges Farbspektrum aufgezeichnet wird.

Nach etwa 400 bis 500 ns kann insbesondere bei Aluminium die Ausbildung eines halbkreisförmigen Leuchtens an der Targetoberfläche beobachtet werden. Ein Erklärungsansatz wäre die Annahme einer sich ausbreitenden Stoßwelle. Die Geschwindigkeit dieser möglichen Stoßwelle liegt im Bereich zwischen 10 und 20 km/s.

Von Arnold [40] wurden mit dem Schlierenverfahren Stoßwellen bei der Bestrahlung von Cu-Oberflächen mit Excimer-Laser detektiert. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit dieser Stoßwellen liegt ebenfalls bei etwa 10 km/s, jedoch treten die Stoßwellen an den Kupferoberflächen sehr viel früher nach Einsetzen der Wechselwirkung auf. Die Ursache hierfür liegt in den Umgebungsbedingungen, bei Arnold erfolgten die Ablationsuntersuchungen unter Normalbedingungen an Luft, während die hier durchgeführten Versuche bei einem Restgasdruck von 10^{-5} mbar erfolgten. Damit es zur Ausbreitung einer Stoßwelle kommt, muß erst ein Medium hinreichender Dichte vorhanden sein. Dieses Umgebungsmedium wird im Vakuum erst durch den laserinduzierten Metaldampf erzeugt, und das noch deutlich nach der Laserstrahleinwirkung abströmende Material ermöglicht erst die Ausbildung einer Stoßwelle über der Targetoberfläche.

Bei dem Abtragsvorgang von Titan ist diese Stoßwelle weniger deutlich ausgebildet. Da sich der Abtragsvorgang bei Titan jedoch über einen längeren Zeitraum erstreckt und die abgetragene Masse in der gleichen Größenordnung liegt wie bei Aluminium und Magnesium, kann hier von einer geringeren Dichte des abströmenden Materials ausgegangen werden, und es kommt somit zu keiner Ausbildung einer Stoßwelle.

In den Hochgeschwindigkeitsaufnahmen von Bild 58 ist deutlich das gerichtete Abströmen Titan sichtbar, womit die Ergebnisse bei der Bestimmung der Schichtdickenverteilung bestätigt werden. Der Halbwinkel der Fackel beträgt bei Titan maximal 30°, während er bei Aluminium und Magnesium im Bereich von 60° liegt.

Auch die Untersuchungen mit der Hochgeschwindigkeitskamera unterstützen die These für einen höheren Energieinhalt in der Titanpartikelfackel, wie sie schon bei der Darstellung der Schichtdickenverteilung dargelegt wurde. Das Abströmen von Materie, auch deutlich nach

Beendigung der Laser-Materie-Wechselwirkung, ist auch ein Indiz dafür, daß nicht alle eingebrachte Energie während des Laserpulses in Form von Wärmeleitung oder Materialabtrag abgeführt werden kann, so daß es zu überhitzten Schmelzen an der Targetoberfläche kommen kann.

6.3 PLD von Schichtsystemen

6.3.1 PLD von Reinmetallschichtsystemen

Einer der Vorteile der PLD liegt darin, daß Targetmaterialien mit unterschiedlichen Werkstoffeigenschaften abgeschieden werden können. Dieser Abschnitt widmet sich nun der Kombination von Reinmetallen bei der Beschichtung. Im Vordergrund der Untersuchungen stand dabei die Verbesserung der Korrosionsschutzeigenschaften der Beschichtungen, auf die in Kapitel 7.4 noch näher eingegangen wird. Hierzu wurden Kombinationsbeschichtungen mit Magnesium und Titan durchgeführt.

Diese Kombinationsbeschichtungen wurden hergestellt, indem um ein scheibenförmiges Target des einen Beschichtungsmaterials ein konzentrischer Targetring des zweiten Beschichtungsmaterials gebracht wurde. So konnte zu einem beliebigen Zeitpunkt der Abscheidung durch Verfahren des Targets in der Wechselwirkungsebene das Targetmaterial gewechselt werden. Für den Ablationsvorgang erfolgten sonst keine weiteren Veränderungen gegenüber der Ablation von Einzelmetallbeschichtungen.

In Bild 59 ist am Beispiel einer Magnesiumbeschichtung mit Titanauflage der Schichtaufbau einer solchen Kombinationsbeschichtung dargestellt. Es handelt sich hierbei um die Bruchkante einer auf Glas hergestellten Beschichtung. Direkt auf dem Glassubstrat ist eine zirka 300 nm dicke Magnesiumschicht zu sehen, die eine 100 nm dicke Titanauflage hat. Bei diesem Bruch sind auch die unterschiedlichen Bruchcharakteristiken der beiden Materialien zu erkennen. Die Bruchkante der Magnesiumbeschichtung weist noch eine Strukturierung auf, während bei der Titanbeschichtung eine glatte Bruchfläche entstand. Bei der Betrachtung der Beschichtungs Oberfläche mit dem REM oder der EDX kann eine gleichförmige Bedeckung des Substrats mit den Beschichtungsmaterialien festgestellt werden. Mit bloßem Auge kann durch die unterschiedliche Farbe von Magnesium und Titan bei der Magnesiumbeschichtung mit Titanüberzug eine kleine beschichtete Fläche festgestellt werden; dies ist auf die stärkere Richtcharakteristik bei der Abscheidung von Titan zurückzuführen.

Bei der oben beschriebenen Methode der Targetanordnung ist jedoch zu beachten, daß das zweite abzutragende Targetmaterial während der Abscheidung des ersten Materials eine dünne Beschichtung durch Streubedampfung erhält. Dies kann dazu führen, daß beim Targetmaterialwechsel zuerst diese Beschichtung in Form von kleinen Partikeln abgetragen wird und sich auf dem Substrat niederschlägt. Bei den hier durchgeführten Grundlagenuntersuchungen zur Herstellung von Kombinationsbeschichtungen erwies sich dies jedoch noch nicht als störend. Abhilfe kann bei diesem Effekt das Anbringen einer Beschichtungsblende leisten, die zwischen Target und Substrat gebracht wird, bis diese Streubeschichtung vom zweiten Targetmaterial entfernt ist.



Bild 59: Querbruch durch eine Kombinationsbeschichtung aus Magnesium und Titan auf einem Glassubstrat.

Ein weiterer Effekt bei der Beschichtung von Schichtsystemen zeigt sich, wenn diese auf galvanisch verzinktem Stahlblech aufgebracht werden. Die Verzinkung schlägt sich beim galvanischen Prozeß sehr feinkristallin nieder, wobei die Kristallite sehr scharfe Kanten haben. Durch die PLD-Beschichtung werden die Kanten dieser Kristallite abgerundet. Es wird davon ausgegangen, daß dies auf die sehr energiereichen am Substrat ankommenden Partikelströme bei der PLD zurückzuführen ist. Zink hat einen sehr niedrigen Dampfdruck, so daß dieser Effekt durch ein teilweises Absputtern des Zinks durch die ankommenden Partikelströme von Magnesium bzw. Titan erklärt werden kann. Das Leuchten auf der Substratseite, wie es bei den Hochgeschwindigkeitsaufnahmen von Stahlbeschichtungen beobachtet wurde, stellt ein weiteres Indiz für diese Annahme dar. Bild 60 bietet einen Vergleich der Oberflächenstruktur eines verzinkten Stahlblechs ohne und mit einer Magnesium-Titan-Kombinationsbeschichtung. Es ist eine homogene Bedeckung der Zinkbeschichtung mit der mittels PLD-Verfahren aufgetragenen Schichten zu erkennen.

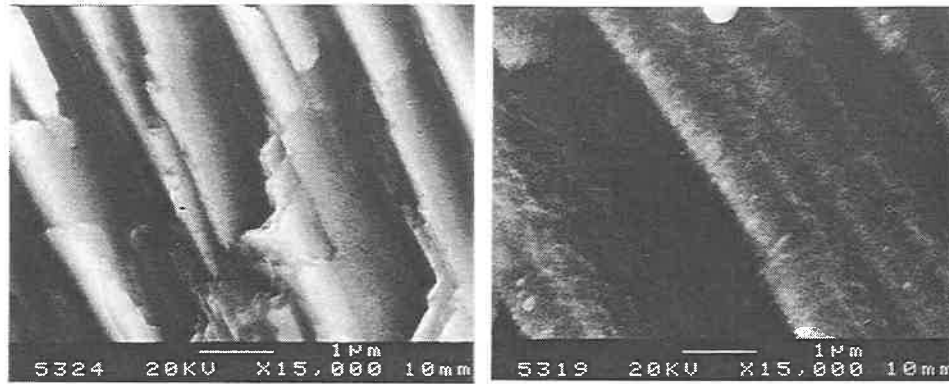


Bild 60: Vergleich der Oberflächenstruktur zw. einem verzinktem Stahlblech ohne (li.) und mit einer zusätzlich darauf aufgetragenen Mg-Ti-Kombinationsbeschichtung (re.).

6.3.2 Reaktive PLD

Der Einfluß des Restgasdrucks im Rezipienten auf den Ablationsvorgang wurde am Beispiel von Aluminium untersucht. Die Versuche, bei denen die Abhängigkeit der Abtragsraten vom Restgasdruck analysiert wurden, erfolgten mit der frequenzverdoppelten Laserstrahlung. In Bild 61 sind die Ergebnisse bei einer Leistungsdichte von $1,6 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$ abgetragen. Der Druck im Rezipienten wurde über ein Nadelventil bei laufenden Vakuumpumpen eingestellt. Als Gasatmosphäre wurde Stickstoff der Spezifikation 5.0 eingesetzt, dies entspricht einer Reinheit des Stickstoffgases von 99,999 %.

Bei diesen Versuchen konnte als maximal zulässiger Restgasdruck für die Ablation von Aluminium 1 bis 10 mbar ermittelt werden, bei höheren Drücken konnte kein, für eine Beschichtung relevanter, Materialabtrag festgestellt werden. Es findet hier zwar eine Wechselwirkung zwischen Laserstrahlung und Material statt, jedoch ist durch den hohen Restgasdruck kein Abströmen des Materials möglich; desweiteren könnte hier schon eine Plasmaabschirmung des Targets erfolgen. Im Bereich eines mittleren Umgebungsdrucks von 1 bis 10^{-3} mbar ist ein Ansteigen der Abtragsrate zu niedrigeren Drücken hin festzustellen. Bei Drücken unter 10^{-3} mbar ist in bezug auf die Abtragsrate eine Sättigung erreicht. Die Steigerung der Abtragsrate kann durch die geringere Plasmaabschirmung der Laserstrahlung und eine Zunahme der mittleren freien Weglänge bei abnehmendem Druck erklärt werden. Bei hohen Drücken kann ein Niederschlag des Targetmaterials neben der Wechselwirkungsfläche auf dem Target festgestellt werden.

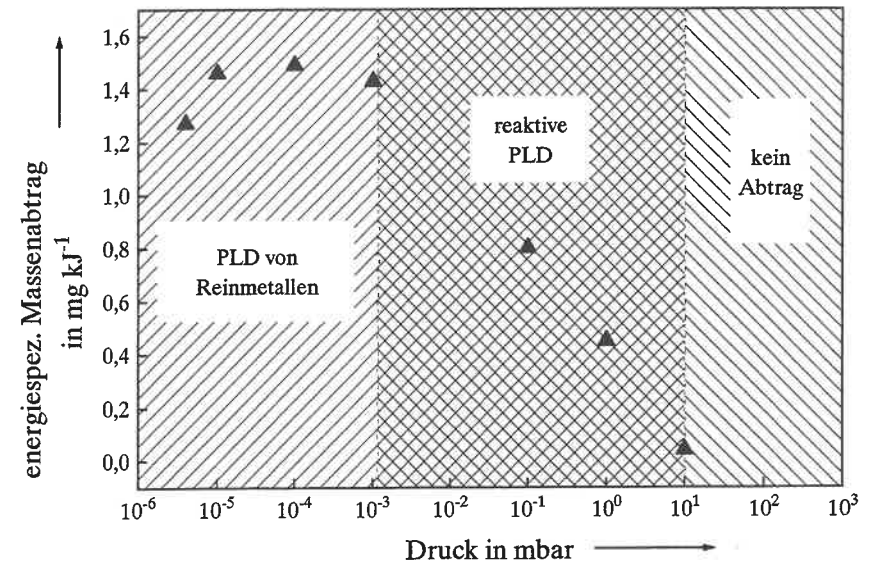


Bild 61: Energiespez. Abtrag von Aluminium in Abhängigkeit des Drucks im Rezipienten bei einer Leistungsdichte von $1,6 \cdot 10^9 \text{ W/cm}^2$ und 532 nm Wellenlänge.

Ausgehend von den oben aufgezeigten Ergebnissen wurden zu einem späteren Zeitpunkt Versuche in Stickstoffatmosphäre mit der Grundwellenlänge des Nd:YAG-Lasers durchgeführt um die Beschichtungen näher zu untersuchen. Bei diesen Versuchsdurchführungen wurde der Rezipient zuerst bis auf einen Restgasdruck von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar leerpumpt und anschließend wieder mit Stickstoff bei laufenden Vakuumpumpen befüllt bis ein stationärer Zustand eingetreten war. Danach wurde mit der PLD von einem Reinaluminiumtarget begonnen. Die Versuche wurden bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar und $1 \cdot 10^{-2}$ mbar durchgeführt.

In beiden Fällen bildete sich, auf Glas niedergeschlagen, eine makroskopisch gesehen, transparente, gleichförmige Beschichtung aus. Die Analyse mit dem Rasterelektronenmikroskop ergab in Bezug auf Schmelzpartikel keine signifikanten Abweichungen gegenüber den Versuchen, die bei einem niedrigeren Restgasdruck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar erfolgten. Bei den Beschichtungen wurde eine Schichtdicke im Bereich von einem Mikrometer angestrebt. Bild 62 zeigt einen Bruch durch eine solche Beschichtung. An der Bruchkante ist eine homogene Schichtstruktur auch in vertikaler Richtung festzustellen. Die Bruchcharakteristik zeigt ein spröderes Verhalten als bei Reinaluminiumbeschichtungen, die im Hochvakuum erfolgten.

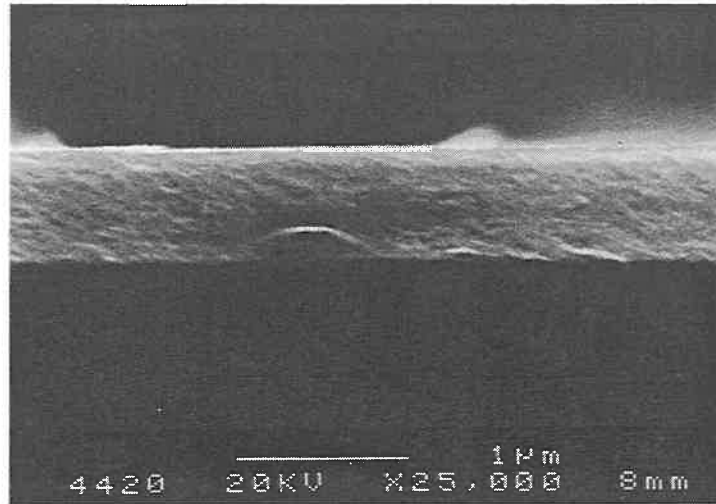


Bild 62: Schichtstruktur einer bei 10^{-2} mbar N_2 -Restdruck abgeschiedenen Aluminiumnitridbeschichtung.

Mit der energiedispersiven Röntgen-Analyse konnte neben Aluminium auch Stickstoff in der Beschichtung nachgewiesen werden. Ein Vergleich der Probe, die bei einem Restgasdruck von 10^{-2} mbar abgeschieden wurde, ergab einen höheren Peak im Bereich des Stickstoffs gegenüber der Beschichtung bei 10^{-3} mbar. Die EDX erlaubt jedoch nur die qualitative Abschätzung, daß in der Beschichtung neben Aluminium auch Stickstoff miteingebunden werden konnte. Als weiteres Element konnte mit der EDX noch Sauerstoff nachgewiesen werden.

Die Röntgenphotonen-Spektroskopie zeigte für die Probe bei 10^{-2} mbar Restgasdruck deutlich das Vorhandensein von AlN auf, wobei in den unteren und oberen Randbereichen der Beschichtung eine deutliche Anreicherung von Aluminiumoxid zu verzeichnen ist. Die Anreicherung von Aluminiumoxid im Bereich zwischen Beschichtung und Substratoberfläche kann durch die Abtragung der Aluminiumoxidschicht erklärt werden, die sich durch die Passivierung der Oberfläche des Aluminiumtargets bildet und zuerst abgetragen wird. Dies könnte vermieden werden, indem während des Abtrags das Substrat zuerst von einer Blende bedeckt wird und der Partikelstrom erst nach Abtrag der Aluminiumoxidoberfläche auf das Substrat freigegeben wird. Die Anreicherung mit Aluminiumoxid in den oberen Bereichen der Beschichtung kann durch Oxidation des Aluminiums in der Beschichtung mit dem Sauerstoff der Umgebungsluft erfolgt sein, da die Probe bis zur Analyse längere Zeit an Luft gelagert wurde.

7 Eigenschaften der PLD-Beschichtungen

Neben den bisherigen Ausführungen sind für eine mögliche Anwendung von PLD-Beschichtungen auch werkstofftechnische Kenngrößen wie Schichthaftung, Umformbarkeit und Schutzwirkung für den Grundwerkstoff von Bedeutung. In diesem Abschnitt werden einzelne werkstofftechnische Eigenschaften der PLD-Beschichtungen vorgestellt. Als Substratmaterial wurde ein 1 Millimeter dickes Stahlblech St 14 eingesetzt. In den DIN-Normen sind die Prüfverfahren zur Ermittlung von Werkstoffkenngrößen nur für Beschichtungen mit einer Dicke von mehreren Mikrometern festgelegt. Da die hergestellten PLD-Beschichtungen jedoch nur bis zu einem Mikrometer dick sind, erfüllen sie nicht immer die für die entsprechende Norm notwendigen Anforderungen. Es sollen jedoch, in Anlehnung an diese Prüfverfahren, erste absolute Festigkeitswerte ermittelt werden und eine vergleichende Darstellung der Schichteigenschaften der untersuchten Metalle erfolgen.

7.1 Haftzugfestigkeit

Eine erste Abschätzung der Haftfestigkeit erlauben sogenannte Tape-Tests, bei denen ein Klebeband auf die Beschichtung aufgebracht und anschließend wieder abgezogen wird. Der Anteil der auf dem Substrat verbleibenden Beschichtung nach dem Abziehen des Klebebandes erlaubt eine erste Beurteilung der Haftfestigkeit. Diese Tests, die mit verschiedenen Klebebändern aus dem Büro- und Handwerkerbereich durchgeführt wurden, zeigten für alle Beschichtungen eine Haftfestigkeit, die über den Festigkeitswerten dieser Klebeverbindungen lagen. Mit diesem Testverfahren konnten nur größere Schmelzpartikel von der Oberfläche abgelöst werden, die Beschichtung selbst blieb unverändert.

Auf Grundlage der DIN-Norm über die Ermittlung der Haftzugfestigkeit bei thermischen Spritzschichten [110] wurde die Haftfestigkeit der Beschichtungen mit Klebstoffen höherer Festigkeit untersucht. In Bild 63 ist eine schematische Ausführung dieser Haftfestigkeitsprüfung dargestellt. Es wurde ein Zwei-Komponenten-Epoxidharzklebstoff verwendet, der unter Wärmeeinfluß zu unterschiedlichen Festigkeitswerten ausgehärtet werden kann. Die Schichtdicke der Proben betrug zwischen 0,7 und 1,2 μm . Bei diesem Zugversuch wird die Probe bis zum Bruch der Klebeverbindung belastet und die maximal aufgebrachte Kraft ermittelt.

Bei allen drei Beschichtungsmaterialien konnten die Klebeverbindungen bis zu einer Festigkeit von 850 N/cm² ausgehärtet werden. Der Bruch trat bei diesem Festigkeitswert zwischen Be-

schichtung und Klebstoff auf. Durch diesen Versuch kann eine minimale Haftfestigkeit der Schicht von 850 N/cm^2 bei Zugbelastung auf dem Substrat ermittelt werden. Es wurden, wie schon bei den Tape-Tests, einige Schmelzpartikel von der Oberfläche abgelöst, die Schicht selbst blieb jedoch auf dem Substrat haften. Bei einer Probe mit einer Titanbeschichtung konnte bei der Klebeverbindung eine Festigkeit von 1050 N/cm^2 erreicht werden. Nach dem Bruch der Verbindung ist auf dem Stahlsubstrat eine zum Teil abgelöste Beschichtung festgestellt worden. Die dunkel erscheinenden Bereiche der Rückstreuerelektronen- oder Materialkontrastaufnahme von der Substratoberfläche in Bild 64 zeigen die noch vorhandene Titanbeschichtung. In den helleren Bereichen wurde die Beschichtung abgelöst und das Grundmaterial tritt hervor. Die Ränder der Schädigung verlaufen entlang der Oberflächenstrukturen des Stahlblechs, an denen bevorzugt Lastspitzen auftreten.

Es wurden bei diesen Untersuchungen keine höheren Festigkeitswerte als 1050 N/cm^2 bei der Klebeverbindung erreicht. Die Haftfestigkeit der Beschichtungen unter Zugbelastung liegt über der, wie sie von Klebeverbindungen mit Zwei-Komponenten-Epoxidharz-Klebstoffen erreicht wird.

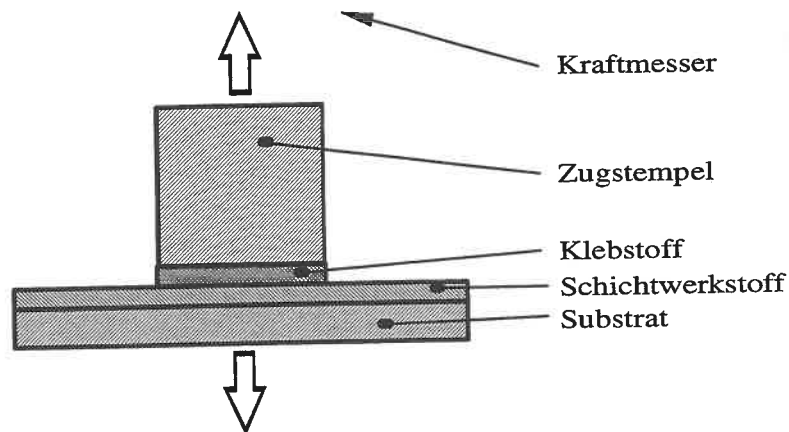


Bild 63: Schematische Darstellung des Klebe-Zug-Versuchs zur Prüfung der Haftfestigkeit.

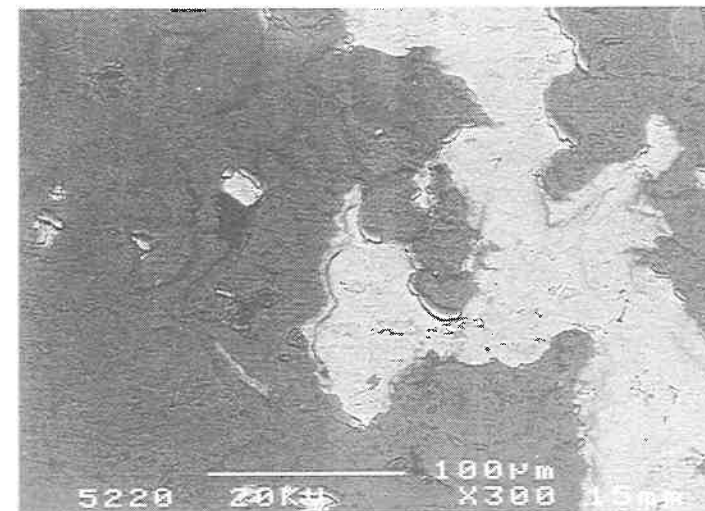


Bild 64: Rückstreu-Elektronen-Bild der geschädigten Oberfläche einer Titanbeschichtung nach dem Klebe-Zug-Versuch mit der Zugbelastung von 1050 N/cm^2 .

7.2 Biegeeigenschaften der PLD-Beschichtungen

Ein weiteres Interesse bei der Untersuchung der werkstofftechnischen Eigenschaften von PLD-Beschichtungen gilt den Biegeeigenschaften. Hierbei wurden ausgehend von den in der DIN-Norm beschriebenen Dornbiegeversuchen [111] Biegeversuche an PLD-Beschichtungen durchgeführt. Dazu wurden von dem beschichteten Stahlblech Streifen mit einer Breite von 10 mm abgeschnitten. Diese Blechstreifen wurden mehrfach gebogen, wobei mit einem Biegeradius von 15 mm begonnen wurde. Bei den nachfolgenden Biegungen wurde der Radius bis auf 1,25 mm verkleinert, dies entspricht dem 1,25-fachen der Blechdicke. Nach jedem Biegevorgang wurden die Proben mit dem Rasterelektronenmikroskop auf Rißbildung und Abplatzungen untersucht. Dieses Biegeverfahren gibt erste Rückschlüsse auf die Umformbarkeit von Blechen mit einer PLD-Beschichtung.

Das erste feststellbare Anzeichen eines Schadens an der Beschichtung war bei der Biegeprüfung das Auftreten von Mikrorissen. Diese Risse haben eine Länge von 20 bis $40 \mu\text{m}$ und eine Breite von unter einem Mikrometer. Sie treten bevorzugt an Rauigkeitsspitzen oder Riefenkanten des Grundsubstrates auf. Bei einer Erhöhung der Biegebeanspruchung treten diese Risse häufiger auf, und die vorhandenen Risse werden länger, die Breite bleibt jedoch konstant. Diese Schädigungsstufe ist in Bild 65 links am Beispiel einer Titanbeschichtung aufgeführt. Als nächste Schädigungsstufe kann eine Rißverbreiterung und die Überschneidung

mehrerer Risse angesehen werden, so daß das Substratmaterial deutlich sichtbar wird. Bei einer noch stärkeren Beanspruchung der Probe platzen Teile der Beschichtung von der Substratoberfläche ab (siehe Bild 65 rechts).

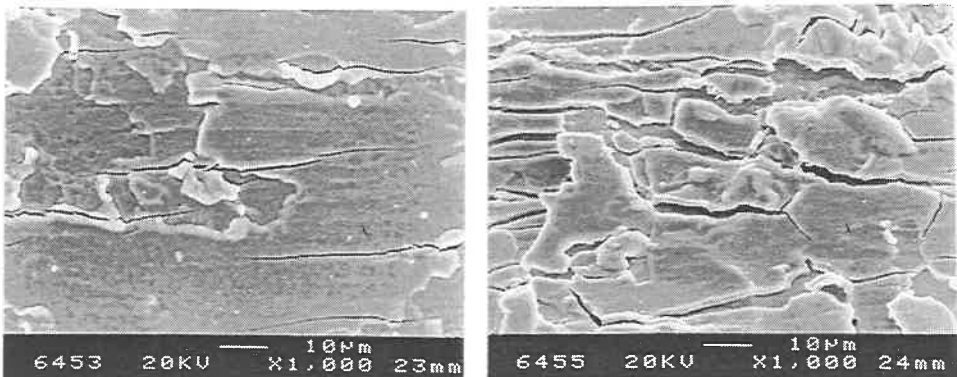


Bild 65: Oberflächenaufnahmen der Schichtschädigung bei Titan: (li.) Mikrorißbildung bei 10 mm Biegeradius, (re.) Schichtabplatzungen bei 3 mm Biegeradius.

Schichtmaterial	E in W/cm ²	Biegeradius in mm				
		15	10	6,5	3	1,25
Al	1,3·10 ⁹	-	-	Mikrorisse	Risse	Substrat sichtbar
Al	7,0·10 ⁹	-	-	-	-	Risse
Mg	2,3·10 ⁹	-	-	Mikrorisse	-	Substrat sichtbar
Mg	3,0·10 ¹⁰	-	-	-	Mikrorisse	Substrat sichtbar
Ti	1,3·10 ⁹	Mikrorisse	Risse	Substrat sichtbar	Abplatzungen	Abplatzungen
Ti	4,7·10 ⁹	-	Mikrorisse	Risse	Substrat sichtbar	Abplatzungen

Tabelle 9: Ergebnisse der Biegeprüfung an PLD-Beschichtungen.

Die PLD-Beschichtung mit Titan als Beschichtungswerkstoff weist das sprödeste Werkstoffverhalten mit der geringsten Duktilität der untersuchten Metalle auf. Es treten bei diesem Material bei einem Biegeradius von 15 mm die ersten Mikrorisse auf. Bei Aluminium (6,5 mm) und Magnesium (3 mm) sind sehr viel höhere Biegebeanspruchungen für das Auftreten einer ersten Schädigung erforderlich. Sowohl bei Aluminium als auch bei Magnesium kommt es beim kleinsten Biegeradius von 1,25 mm zur Ausbildung großer Risse, so daß das Substratmaterial deutlich sichtbar wird. Die Rißbreiten betragen bei Aluminium bis zu 10 µm und bei Magnesium bis 30 µm. Es können bei diesen beiden Metallen keine größeren Materialabplatzungen der Beschichtung festgestellt werden, im Randbereich der Rißkante kann ein Ablösen der Beschichtung im Bereich von einem Mikrometer Breite an einigen Stellen beobachtet werden. Bei den Titanbeschichtungen ist bei einem Biegeradius von 1,25 mm ein Abplatzen von Schichtpartikeln in der Größe von einigen zehn Mikrometern Kantenlänge beobachten. Alle untersuchten Metalle weisen bei zunehmender Biegebeanspruchung den gleichen qualitativen Verlauf der Schichtschädigung auf. Der Beginn der Schädigung tritt jedoch bei Beschichtungen, die mit einer höheren Laserstrahlleistungsdichte erfolgten, erst bei kleineren Biegeradien auf (siehe Tabelle 9). Diese Verbesserung der Schichthaftung durch Steigerung der Leistungsdichte kann auf eine höhere Energie der Partikelströme bei der Beschichtung zurückgeführt werden.

Das sprödere Verhalten der Titanbeschichtungen wurde schon bei der Bestimmung der Bruchkanten²³ aufgezeigt; dementsprechend konnte auch bei den Biegeversuchen an den beschichteten Stahlproben eine sprödere Bruchcharakteristik bei Titan festgestellt werden. Dieses sprödere Verhalten von Titan gegenüber Aluminium und Magnesium führt bei geringeren Biegeradien zu einer Schädigung der Beschichtung.

Bei Biegeversuchen mit Kombinationsbeschichtungen von Magnesium und Titan auf verzinktem Stahlblech konnte eine Schädigung der PLD-Beschichtung an den Kanten der Zinkkristallite beobachtet werden (siehe Bild 66). Die erste Schädigung, angezeigt durch Mikrorisse, trat bei einem Biegeradius von zehn Millimetern auf. Bei der Verzinkung konnten auch beim kleinsten Biegeradius von 1,25 mm keine Risse festgestellt werden. Die Risse in der PLD-Beschichtung traten in beiden Schichtlagen gleichzeitig auf.

²³ siehe Kapitel 3.4.4.1

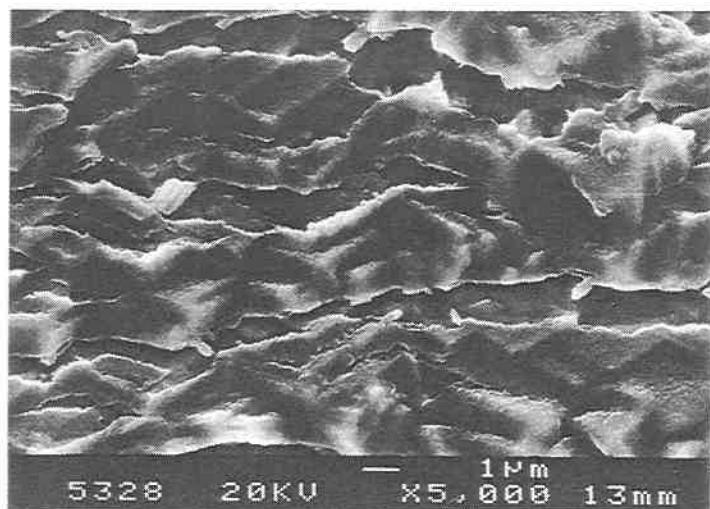


Bild 66: Rißausbildung einer Magnesium-Titan-Kombinationsbeschichtung auf einem elektrolytisch verzinktem Stahlblech bei einem Biegeradius von 5 mm.

Dieser bessere Schichtverbund zwischen den PLD-Schichtlagen untereinander gegenüber der Zinkbeschichtung kann darauf zurückgeführt werden, daß zwischen den einzelnen PLD-Beschichtungsvorgängen der Rezipient nicht belüftet wurde. Dadurch können sich zwischen den einzelnen Schichten keine Oxide oder Verunreinigungen anlagern, die die Schichthaftung verschlechtern.

7.3 Untersuchungen mit Eindrucktest

In Anlehnung an den Rockwell-Eindrucktest [112] wurde ein ähnlicher Test mit einem Härteprüfverfahren nach Vickers durchgeführt²⁴. Bei diesem Test erfolgt eine konventionelle Härteprüfung und anschließend eine qualitative Analyse der Schädigung der Beschichtung in der Umgebung des Eindrucks; die Haftfestigkeit wird in sechs Klassen unterteilt. Die Substrate mit den PLD-Beschichtungen wurden mit dem Vickershärteprüfgerät mit fünf verschiedenen Lasten (10 g, 100 g, 500 g, 1000 g, 2000 g) beaufschlagt und danach mit dem Rasterelektronenmikroskop qualitativ ausgewertet. Die Untersuchungen zum Eindrucktest erfolgten mit Proben von den gleichen Substraten, wie sie bei der Biegebeanspruchung verwendet worden waren.

²⁴ Der Unterschied zur Rockwell-Härteprüfung besteht im Wegfall des Aufbringens einer Vorlast auf die Probe.

Die mittlere Härte bei diesen Versuchsreihen mit verschiedenen Beschichtungen und Prüflasten betrug 100 HV. Dies entspricht etwa der Härte des Grundwerkstoffes. Diese ermittelten Härtewerte lassen wegen der geringen Schichtdicke keine Rückschlüsse auf die Härte der Beschichtung selbst zu. Deshalb wurden diesbezüglich die Untersuchungen nicht weitergeführt. Desweiteren handelt es sich bei den untersuchten Metallen, mit Ausnahme von Titan, um sehr weiche Materialien.

Beschichtungs- material	Prüflast in g				
	10	100	500	1000	2000
Aluminium	-	-	Riß	Mikro- risse	Kanten- abrisse
Magnesium	-	-	-	.	Mikro- risse
Titan	-	Mikro- risse	Kanten-, Flächen- abrisse	Kanten-, Flächen- abrisse	Kanten-, Flächen- abrisse

Tabelle 10: Ergebnisse des Eindrucktests an PLD-Beschichtungen.

Die Auswertung der Eindrucktests liefert ähnliche Ergebnisse, wie sie schon bei den Biegeversuchen deutlich wurden. Auch nach diesem Testverfahren handelt es sich bei Titan um das rißanfälligste und sprödeste Material; jedoch treten bei diesem Test die Unterschiede in der Rißanfälligkeit zwischen Magnesium und Aluminium deutlicher hervor. Bei der Last von 2000 g²⁵ traten bei Magnesium nur Mikrorisse im Bereich von Oberflächenunebenheiten des Grundsubstrats auf, während bei Aluminiumbeschichtungen auch Abrisse an einer Grundkante des Eindringdiamanten vorkamen. Die Titanbeschichtung weist sowohl an den Kanten als auch an den Flächen des Prüfeindrucks Risse auf (Bild 67). Ein Vergleich mit den Haftfestigkeitsklassen, wie sie nach dem Rockwell-Eindrucktest beschrieben werden, läßt bei allen drei Metallen auf eine gute Haftfestigkeit schließen, da bei keinem Metall eine Schädigung der Oberfläche außerhalb des Prüfeindrucks zu erkennen war. Bei der höchsten Haftfestigkeitsklasse HF 1 sind im Umgebungsbereich des Eindrucks einzelne Risse in der Beschichtung erlaubt, die jedoch bei keinem der drei Metallen festgestellt werden konnten.

²⁵ Dies ist die höchste Last, die an diesem Meßgerät zur Verfügung steht.

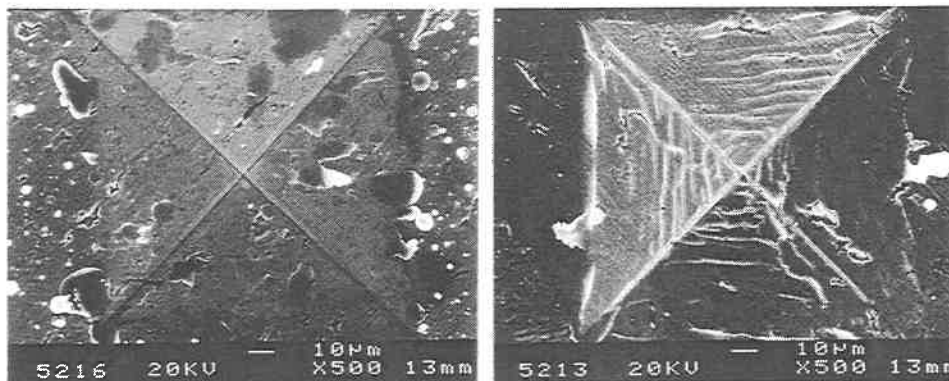


Bild 67: Prüfeindruck nach dem Diamant-Eindringtest bei einer Magnesiumbeschichtung (li.) und einer Titanbeschichtung (re.); Prüflast von 2000 g.

7.4 Korrosionsschutzeigenschaften der PLD-Beschichtungen

Der Korrosionsschutz bei Blechen kann in zwei verschiedene Schutzmechanismen unterteilt werden. Zum einen kann die Oberflächenreaktion durch einen hermetischen Abschluß verhindert werden, zum anderen kann eine Beschichtung gewählt werden, die auch bei kleinen Fehlstellen als Opferanode einen kathodischen Schutz der Oberfläche bietet. Eine vollständige Bedeckung des Substrats zum Korrosionsschutz wird meist dadurch erreicht, daß organische Überzüge, z.B. Lacke oder Emaillierungen, aufgebracht werden. Bei diesen Überzügen ist vor allem auf eine poren- und kratzerfreie Beschichtung zu achten. Dies trifft auch bei der metallischen Beschichtung mit einem edleren Metall zu, bei der dann das unedlere Substratmaterial als Anode wirkt.

Es muß um die anodische Korrosionsschutzwirkung einer Beschichtung auszunützen, das elektrochemische Potential der Metalle betrachtet werden. Weitergehende Informationen zur elektrochemischen Korrosion und zu den Grundlagen des Korrosionsschutzes enthält die Literatur zur Metallkunde und Elektrochemie [113],[114],[115], der auch die in Tabelle 11 aufgeführten Standardpotentiale der untersuchten Metalle entnommen wurden. Hier sollen lediglich die Potentialdifferenzen aufgezeigt werden um eine Interpretation der Korrosionsuntersuchungen zu erleichtern.

$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++}$	$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{++}$	$\text{Ti} \rightarrow \text{Ti}^{++}$	$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{++}$
-0,44 V	-0,76 V	-1,75 V	-2,34 V

Tabelle 11: Elektrochemisches Standardpotential der Metalle, bezogen auf die Wasserstoffelektrode in einmolarer Lösung ihres Salzes bei 25°C und 1 bar.

Zur Untersuchung der Korrosionseigenschaften wurden Magnesium- und Titan-Beschichtungen, insbesondere wegen ihrer höheren Potentialdifferenz zum Eisen, herangezogen. Dies betrifft sowohl den kathodischen Korrosionsschutz bei Ausbildung von Fehlstellen in der Beschichtung als auch einen zusätzlichen passiven Schutz durch die zu erwartende dichtere und härtere Schicht des Titans. Die Untersuchung der Korrosionsschutzeigenschaften der PLD-Beschichtungen erfolgte durch eine Sprühnebelprüfung nach DIN 50021 [116] mit 5 %-iger Natriumchlorid-Lösung. Bei diesem Testverfahren wird das zu untersuchende Material kontinuierlich einem Nebel dieser Lösung ausgesetzt, der mit einer Druckluftsprühdüse erzeugt wird. Die Prüftemperatur beträgt bei dieser Einrichtung 35°C ±2°. Diese Salzsprühnebelprüfung wird auch bei der Untersuchung von Korrosionsschutzschichten eingesetzt, die mit konventionellen, großtechnischen Verfahren hergestellt werden.

Bei den untersuchten Blechen handelte es sich um St 14 Feinbleche, bei denen in einer elektrolytischen Verzinkungsanlage einseitig eine 7 µm dicke Zinkbeschichtung aufgebracht wurde. Die PLD-Beschichtung erfolgte auf die entfettete Zinkbeschichtung. Vor der Laserbeschichtung wurden diese verzinkten Bleche im Ultraschallbad mit Aceton gereinigt.

Beschichtungsmaterial	maximale Schichtdicken in µm		
Magnesium	0,1	0,3	1,0
Titan	0,1	0,3	1,0
Magnesium / Titan	0,3 Mg / 0,1 Ti		
Titan / Magnesium	0,3 Ti / 0,1 Mg		

Tabelle 12: Schichtparameter der im Salzsprühnebeltest untersuchten PLD-Beschichtung.

Da für eine Bestimmung der Schichtdicke kein zerstörungsfreies Meßverfahren zur Verfügung stand, mußten die Schichtdicken der im Korrosionstest untersuchten Bleche (Tabelle 12) aus den bisherigen Ergebnissen der Schichtbildungsraten abgeleitet werden. Die

maximale Schichtdicke bezieht sich auf die Substratposition senkrecht gegenüber der Laser-Materie-Wechselwirkungsfläche. Die Beschichtungen erfolgten bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-5}$ mbar und einer mittleren Laserstrahlleistungsdichte von $5 \cdot 10^9$ W/cm².

Vor der Sprühnebelprüfung wurden die Proben auf der Rückseite und an den Rändern, die nicht beschichtet waren, mit einem Schutzlack versehen um Einflüsse der Korrosion aus diesen Bereichen zu verhindern. Damit ein Einfluß der Schichtdickenverteilung auf das Korrosionsverhalten festgestellt werden konnte, wurden die Proben in drei verschiedene Zonen um das Beschichtungszentrum herum unterteilt, siehe Tabelle 13.

	Abstand vom Beschichtungszentrum
Zone 1	0 bis 2 cm
Zone 2	2 bis 4 cm
Zone 3	4 bis 6 cm

Tabelle 13: Zoneneinteilung der beschichteten Bleche für den Salzsprühnebeltest.

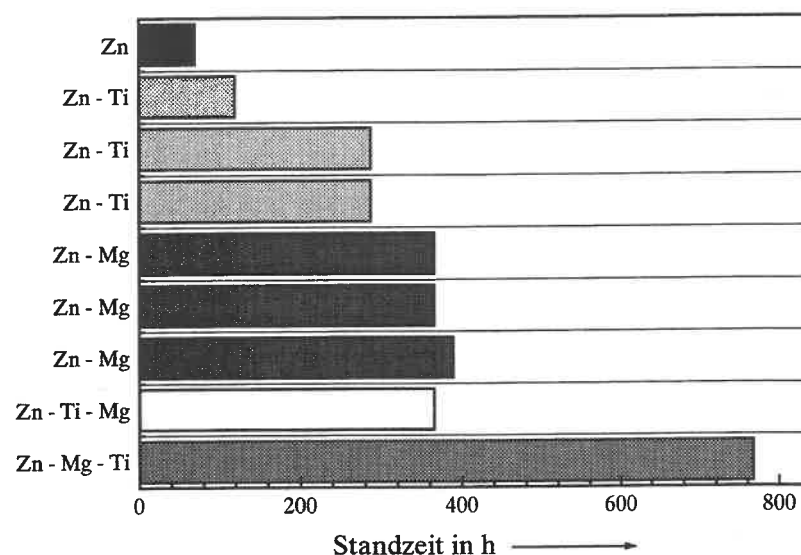


Bild 68: Standzeiten der Feibleche in Zone 1 bei der Salzsprühnebelprüfung nach [116].

Die Standzeit einer Probe wurde festgestellt, indem das Auftreten von deutlich sichtbaren Rotrostpunkten an der Oberfläche überprüft wurde. Die Prüfintervalle liegen in einem Abstand von 24 h.

In Bild 68 sind die Ergebnisse der Salzsprühnebelprüfung für das Beschichtungszentrum (entspricht Zone 1) aufgeführt. Die Standzeit der elektrolytisch aufgetragenen 7 µm Zinkbeschichtung beträgt 70 h [117].

Ein Vergleich von nur aus einem Element bestehenden PLD-Beschichtungen zeigt eine höhere Standzeit der Magnesiumbeschichtung gegenüber der Titanbeschichtung in Zone 1 auf. In den Randbereichen (Zone 2 und 3) der beschichteten Substrate kann das gleiche Verhalten beobachtet werden, jedoch ist hier der Unterschied in der Schutzwirkung zwischen der Titan- und Magnesiumbeschichtung noch stärker ausgeprägt als in Zone 1. Bild 69 zeigt die Aufnahmen der Prüflinge mit einer 1 µm Magnesium- bzw. Titanbeschichtung, wie sie der Sprühnebeluntersuchung nach der maximalen Standzeit entnommen wurden.

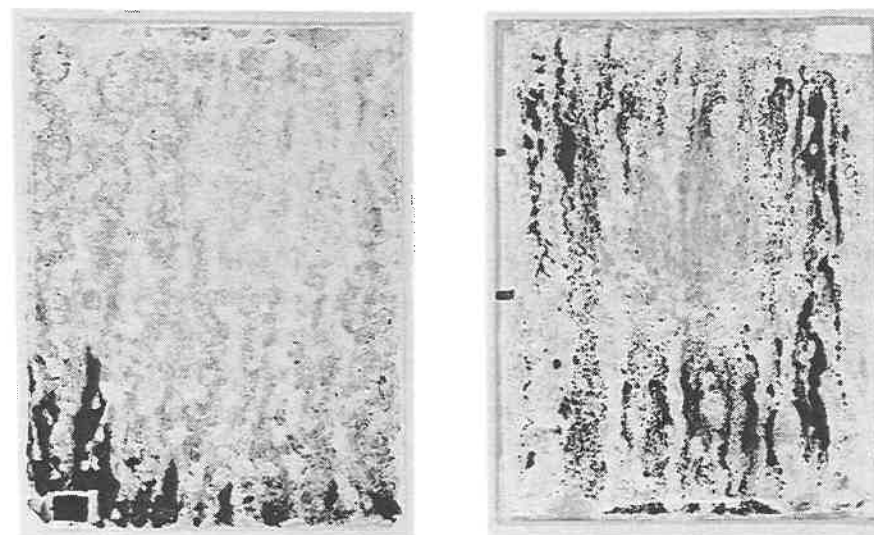


Bild 69: Verzinkte Feiblechsubstrate mit je einer 1 µm dicken Magnesium- 390 h (li.) und einer Titanbeschichtung 288 h (re.) nach der Salzsprühnebelprüfung.

Beim Auftreten von Fehlstellen in der Beschichtung weist Magnesium durch seine höhere Potentialdifferenz zum Grundmaterial gegenüber Titan eine bessere anodische Schutzwirkung auf. Die Ursache für die noch schlechtere Schutzwirkung des Titans gegenüber Magnesium in den Randbereichen liegt in der gerichteteren Schichtdickenverteilung des Titans, wie sie schon in Kapitel 7.5 dargestellt wurde.

Bei den PLD-Mehrfachschichten ist eine deutlich höhere Standzeit bei der Magnesiumbeschichtung festzustellen, die mit einer dünnen Titanschicht überzogen wurde als im Vergleich zur umgekehrten Schichtabfolge. Die höhere Schutzwirkung kann einerseits durch den

höheren Anteil von Magnesium am Schichtaufbau erklärt werden, da dieser ein hohes elektrolytisches Schutzpotential aufweist. Andererseits wird diese auch dadurch erzielt, daß die Titanbeschichtung im nicht beanspruchten Zustand weniger Risse und Fehlstellen hat als die Magnesiumbeschichtung. Durch die geringere Anzahl von Fehlstellen²⁶ in der Beschichtung kann die passivierende Wirkung der Titanbeschichtung ausgenutzt werden, bevor die anodische Schutzwirkung des Magnesiums erst zu einem späteren Zeitpunkt einsetzt. Bei der umgekehrten Schichtung der Elemente ist keine zusätzliche Schutzwirkung durch die Doppelbeschichtung zu erwarten.

8 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden grundlegende Untersuchungen des Abtrags- und Schichtbildungsverhaltens von Metallen durch das PLD-Verfahren vorgenommen. Bei den Anwendungsmöglichkeiten stand die Verbesserung des Korrosionsschutzes von Stahlblech durch dünne Beschichtungen im Vordergrund.

Es konnten die Anforderungen an eine Laserstrahlquelle für die PLD aufgezeigt werden. Für einen nutzbaren Materialabtrag sind Laserstrahlquellen erforderlich, die Leistungsdichten deutlich über 10^8 W/cm^2 und Pulsdauern im Bereich von Nanosekunden haben. Die Einkopplung einer hohen Pulsenergie in ein Targetmaterial, ohne daß diese Bedingungen für Leistungsdichte und Pulsdauer erfüllt sind, genügt alleine noch nicht. Es kommt dabei zum Abtrag von geschmolzenem Material und somit zu einer inhomogenen Schichtbildung. Elektrooptisch gütegeschaltete Nd:YAG-Laser erwiesen sich sowohl auf Grund der physikalischen Eigenschaften, insbesondere der kurzen Pulsdauer bei hoher Pulsleistung, als auch der einfachen Handhabung als am besten geeignet für die PLD von Metallen.

Durch eingehende Untersuchungen der Struktur der Targetoberfläche konnte festgestellt werden, daß der Materialabtrag nicht nur durch Laser- und Werkstoffparameter beeinflusst wird. Die Strahlform und die relative Bewegung zwischen Laserstrahl und Target beeinflussen ebenfalls die Wechselwirkung. Auf diese Erkenntnisse aufbauend wurde eine Targetbewegungseinrichtung entwickelt, die einen optimierten Materialabtrag und eine Steigerung der Schichtqualität und -dicke bei gleicher Laserenergie gewährleistet.

Mit dieser Targetbewegungseinrichtung erfolgten vergleichende Untersuchungen an den Metallen Aluminium, Magnesium und Titan. Dabei wurde in Übereinstimmung mit dem Modell der eindimensionalen Wärmeleitung eine Mindestleistungsdichte der Laserstrahlung im Bereich von 10^9 W/cm^2 für den Abtrag dieser Metalle ermittelt. Es konnte desweiteren ein Zusammenhang zwischen den Laser- und Werkstoffparametern und der Bildung von Schmelzpartikeln gefunden werden und darauf aufbauend eine Korrelation der Schichtbildung mit dem Materialabtrag erfolgen.

Die Abschätzungen der notwendigen Vakuumbedingungen zeigten zudem die Möglichkeit auf, mit der PLD Nitridverbindungen von Aluminium herzustellen. Dadurch eröffnet sich ein weiteres Anwendungsfeld für dieses Verfahren.

²⁶ Geringere Droplettdichte in der Beschichtung.

Ausgehend von diesen Untersuchungen zur Reinmetallabscheidung wurden mehrkomponentige Metallbeschichtungen hergestellt. Sowohl Einzelmetall- als auch mehrkomponentige PLD-Beschichtungen wurden zur Optimierung des Korrosionsschutzes galvanisch verzinkter Stahlbleche herangezogen. Die Prüfung dieser Beschichtungen in industriellen Versuchseinrichtungen ergab eine deutliche Erhöhung der Standzeiten gegenüber konventionell beschichteten Stahlproben. Durch ihre Flexibilität in der Auswahl der Werkstoffe erwies sich die PLD als ein geeignetes Verfahren, um in kurzer Zeit die Eignung neuer Beschichtungen zum Korrosionsschutz abschätzen zu können.

Hohe Anlagenkosten, insbesondere für zur Zeit erhältliche Laserstrahlquellen, machen einen Einsatz der PLD in großtechnischem Maßstab noch nicht unmittelbar greifbar. Daher haben sich wissenschaftliche Untersuchungen anderer Arbeitsgruppen zur PLD bisher meist auf die physikalische Grundlagenforschung und die Abscheidung komplexer Verbindungen konzentriert. Die Beschichtungsdauer von mehreren Stunden für eine einzelne Beschichtung, die eine technologische Anwendung haben könnte, ist noch viel zu lange. In dieser Arbeit konnte jedoch dargestellt werden, daß die Ursache hierfür nicht beim PLD-Verfahren selbst liegt, sondern in der noch zu niedrigen mittleren Leistung (10 W) heutiger Kurzpulslaser (Pulsdauer von einigen ns). Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen jedoch schon heute auf, daß die PLD durch ihre hohe Flexibilität einen entscheidenden Beitrag zur raschen Entwicklung von neuen Beschichtungen und Schichtsystemen auch für großtechnische Anwendungen leisten kann.

Literaturverzeichnis

- [1] SEDLÁČEK, V.: *Metallic Surfaces, Films, and Coatings*. Amsterdam: Elsevir, 1992.
- [2] SIMON, H.; THOMA, M.: *Angewandte Oberflächentechnik für metallische Werkstoffe: Eignung, Verfahren, Prüfung*. München, Wien: Hanser, 1985.
- [3] GRAINGER, S.: *Funktionelle Beschichtungen in Konstruktion und Anwendung*. Saugau/Württ.: Eugen G. Leuze, 1994.
- [4] CAI, G.; MOLINO, G.: *Comparisons between plasma and laser deposited coatings made with traditional filler materials and new alloys*. *Welding International* 5 (1991) Nr. 6, S. 436.
- [5] MÜLLER, K.-P.: *Praktische Oberflächentechnik*. Braunschweig: Vieweg, 1995.
- [6] KNAUSCHNER, A. (Hrsg.): *Oberflächenveredeln und Plattieren von Metallen*. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1979.
- [7] FROMMANN, S.; KREYE, H.; SCHENZEL, H.-G.: *Chemisch-Nickel: Optimierung und Überwachung der Abscheidebedingungen*. *Metalloberfläche* 45 (1991) Nr. 4, S. 157.
- [8] MILANOVA, D.; GAWRILO, G.: *Über die Korrosionsbeständigkeit von Chemisch-Nickel-Überzügen mit niedrigem Phosphorgehalt*. *Metall* 48 (1994) Nr. 48, S. 764.
- [9] NISHIRA M.; TAKANO, O.: *Friction and wear characteristics of electroless Ni-P-PTFE composite coatings*. *Planting and Surface Finishing* (1994) Nr. 1, S. 48.
- [10] SIMON, F.: *Die außenstromlose Goldabscheidung*. *Galvanotechnik* 83 (1992) Nr. 11, S. 3718.
- [11] KÖSTERS, K.; MASCHKE, M.: *Die elektrolytische Breitbandverzinkungsanlage der VOEST-ALPINE STAHL LINZ GmbH nach dem Gravitel-System und die Eigenschaften der Gravigal®-Produktpalette*. *Galvanotechnik* 11 (1989) Bd. 80.
- [12] BIRKLE, S.: *Elektrochemische Al-Abscheidung*. *Metalloberfläche* 42 (1988) Nr. 11, S. 511.
- [13] KAUTEK, W.; FRÖMBERG, W.; DE HEK, J.A.: *Galvano-Aluminium: Verfahrenstechnik und Anwendungen*. *Metalloberfläche* 46 (1992) Nr. 2, S. 67.
- [14] MÄSCHIG, K.: *Allgemeine Grundlagen und Methoden der Dünnschicht-Technik zur Oberflächenvergütung*. Frankfurt/Main: Syntext, 1988.

- [15] VOSSEN, I.L., KERN, W. (Hrsg.): *Thin Film Processes*. New York: Academic Press, 1978.
- [16] HOCKING, M.G.; VASANTASREE, V.; SIDKY, P.S.: *Metallic and Ceramic Coatings: Production, High Temperature Properties and Applications*. Avon: Bath Press, 1989.
- [17] SCHILLER, S.; HEISIG, U.; FRACH, P.: *Electron beam coating*. In: Sudarashan, T.S. (Hrsg.): *Surface Modification Technologies*. New York: Marcel Dekker, 1989.
- [18] CHRISTIANSEN, J.; FRANK, K.; SAEMANN-ISCHENKO, G.: *Erzeugung supraleitender Schichten mit Elektronenstrahlen hoher Leistung*. Opto Elektronik Magazin 5 (1989) Nr. 6, S. 531.
- [19] WITKE, T.; LENK, A.; SCHULTRICH, B.; SCHULTHEISS, C.: *Investigation of plasmas produced by laser and electron pulse ablation*. 4. Intern. Confer. on Plasma Surface Engineering, 19.-23 Sept. 1994, Garmisch-Partenkirchen.
- [20] WOLF, G.K.: *Korrosionsschutz metallischer Werkstoffe mit Ionenstrahlverfahren*. Jahrbuch Oberflächentechnik Bd. 47. Berlin: Metall-Verlag, 1991.
- [21] NOWAK, W.B.; BURNS, L.E.; HARRIS, V.G.: *Corrosion-resistant ion-plated Al-Zn films*. J. Vac. Sci. Technol. A7 (1989) Nr. 3.
- [22] RABALAIS, J.W.; KASI, S.: *Growth of thin chemically bonded diamondlike films by ion beam deposition*. Science 239 (1988), S. 623.
- [23] ARNELL, R.D.; BATES, R.I.: *The deposition of highly supersaturated metastable aluminium-magnesium alloys by unbalanced magnetron sputtering from composite targets*. Vacuum 43 (1992) Nr. 1/2, S. 105.
- [24] KISTENMACHER, T.J.; BRYDEN, W.A.: *Overgrowth of indium nitride thin films on aluminum nitride nucleated (00.1) sapphire by reactive magnetron sputtering*. Appl. Phys. Lett. 59 (1991) Nr. 7, S. 1844.
- [25] SCHILLER, S.; BEISTER, G.; HEISIG, U.; FOERSTER, H.: *High-rate vapor deposition and large systems for coating processes*. J. Vac. Sci. Technol. A 5 (4) (1989), S. 2239.
- [26] EHRLICH, D.J.; TSAO, J.Y.: *Laser Microfabrication: Thin Film Processes and Lithography*. Boston: Academic Press, 1989.
- [27] RYTZ-FROIDEVAUX, Y.; SALATHE, R.P.; GILGEN, H.H.: *Laser generated microstructures*. Appl. Phys. A 37, 1985, S. 121.

- [28] Foulon, F.; Lehmann, O.; Stuke, M.: *Laser direct-write Al deposition on Si, GaAs and diamond from trialkylamine-alane precursors*. Applied Surface Science 69 (1993), S. 87.
- [29] JUBBER, M.; WILSON, J.I.B.: *Laser writing of high-purity gold lines*. Appl. Phys. Lett. 55 (1989) Nr. 14, S. 1477.
- [30] METZGER, M.; REICHL, H.: *Laser direct writing of gold to repair defective lines in thin-film metallizations*. Appl. Surf. Science 69 (1993), S.69.
- [31] YOKOYAMA, H.; UESUGI, F.; KISHIDA, S.; WASHIO, K.: *Photothermal effect contribution on film quality improvement in excimer-laser induced metal CVD*. Appl. Phys. A 37 (1985), S. 25.
- [32] HOULE, F.A.; JONES, C.R.; BAUM, T.; PICO, C.; KOVAC, C.A.: *Laser chemical vapor deposition of copper*. Appl. Phys. Lett. 46 (2), 1985, S. 204.
- [33] BAUM, T.H.; COMITA, P.B.: *Laser-induced chemical vapor deposition of metals for microelectronics technology*. Thin solid Films 218 (1992), S. 80.
- [34] HOPFE, V.; TEHEL, A.; BAIER, A.; SCHARSIG, J.: *IR-laser CVD of TiB₂, TiC_x and TiC_xN_y coatings on fibres*. Applied Surface Science 54 (1992), S. 78.
- [35] SCHEIBE, H.-J.; POMPE, W.; SIEMROTH, P.; BUECKEN, B.; SCHULZE, D.; WILBERG, R.: *Preparation of multilayered film structures by laser arcs*. Thin Solid Films 193/194 (1990), S. 788.
- [36] SCHEIBE, H.-J.; KLAFFKE, D.: *Tribological characterization of hard carbon films prepared by Laser-ARC evaporation*. Surface and Coating Technology 57 (1993), S. 111.
- [37] HUMMEL, R.E.: *Optische Eigenschaften von Metallen und Legierungen*. Berlin: Springer, 1971.
- [38] HÜGEL, H.: *Strahlwerkzeug Laser: Eine Einführung*. Stuttgart: Teubner, 1992.
- [39] READY, J.F.: *Effect of High-Power Laser Radiation*. New York: Academic Press, 1971.
- [40] ARNOLD, J.: *Abtragen metallischer und keramischer Werkstoffe mit Excimerlasern*. Dissertation Universität Stuttgart 1994. Stuttgart: Teubner, 1994.
- [41] ALLMEN, M.V.: *Laser-Beam Interaction with Materials*. Berlin: Springer, 1987.
- [42] UJIHARA, K.: *Reflectivity of metals at high temperatures*. J. Appl. Phys. 43 (1972) Nr. 5, S. 2376.

- [43] ZAVECZ, T.E.; SAIFI, M.A.: *Metal reflectivity under high-intensity optical radiation*. Appl. Phys. Lett. **26** (1975) Nr. 4, S. 165.
- [44] BONCH-BRUEVICH, A.M.; IMAS, YA.A.; ROMANOV, G.S.; LIBENSON, M.N.; MAL'TSEV, L.N.: *Effect of laser pulse on the reflecting power of a metal*. Soviet Phys. - Tech. Phys. **13** (1968), S. 640.
- [45] HÜTTNER, B.: *Optical properties of polyvalent metals in the solid and liquid state: aluminium*. J. Phys.: Condens. Matter **6** (1994), S. 2459.
- [46] HÜTTNER, B.: *Optical properties of polyvalent metals in the solid and liquid state: lead*. J. Phys.: Condens. Matter **7** (1995), S. 907.
- [47] DAUSINGER, F.: *Laser-Materialbearbeitung: kostengünstiger durch Steigerung des Einkoppelgrads*. Laser und Optoelektronik **27** (1995) Nr. 2, S. 54.
- [48] READY, J.F.: *Industrial Applications of Lasers*. New York: Academic Press, 1978.
- [49] WISSENBACH, K.; BAKOWSKY, L.; HERZIGER, G.: *Werkstoffbearbeitung mit Laserstrahlung. Teil 2: Umwandlungshärten*. Feinwerktechnik & Meßtechnik **91** (1983) Nr. 7, S. 327.
- [50] LUFT, A.; REITZENSTEIN, W.; ZARUBOV, N.; CERMAK, J.: *Untersuchungen zum Laserumschmelzhärten von Gußeisen*. Schweißen und Schneiden **43** (1991) Nr. 3, S. 137.
- [51] AMENDE, W.: *Die Veredelung metallischer Randschichten mit dem CO₂-Hochleistungslaser*. Laser und Optoelektronik **2** (1988), S. 44.
- [52] GRÜNENWALD, B.; NOWOTNY, S.; HENNIG, W.; DAUSINGER, F.; HÜGEL, H.: *New technological developments in laser cladding*. In: Proceedings of the ICALEO'93, LIA, Vol. 77, 24.-28.Oct. 1993, Orlando (FL), S. 934.
- [53] REICHELT, U.; BECK, U.; VOLZ, R.: *Vielfältiger Einsatz des Festkörperlasers in der Oberflächenveredelung*. Laser und Optoelektronik **26** (1994) Nr. 6, S. 40.
- [54] EDLER, R.; BERGER, P.: *Vorstellung eines neuen Düsenkonzeptes zum Lasertrennen*. Laser und Optoelektronik **23** (1991) Nr. 5, S. 54.
- [55] BEYER, E.; HÖLLT, C.; PETSCHKE, U.; HERZIGER, G.: *Schweißen mit Hochleistungslasern*. Feinwerktechnik & Meßtechnik **93** (1985) Nr. 1, S. 31.
- [56] POMPE, W.; SCHULTRICH, B.: *Laserhochratebeschichtung*. VDI-Kolloquium Hochratebeschichtung am 26.9.1991 in Dresden.

- [57] KREUTZ, E.W.; KRÖSCHE, M.; SUNG, H.; VOSS, A.; LEYENDECKER, T.; LEMMER, O.; ERKENS, G.; VDI-TECHNOLOGIEZENTRUM PHYSIKALISCHE TECHNOLOGIEN (Hrsg.): *Laserstrahlunterstütztes PVD-Verfahren*. In: Dünnschichttechnologien '90, Bd.II. Düsseldorf: VDI-Verlag, 1990.
- [58] Chan, C.L.; Mazumder, J.: *One-dimensional steady-state model for damage*. Appl. Phys. **62** (1987) Nr. 11, S. 4579.
- [59] SINGH, R.K.; NARAYAN, J.: *Pulsed-laser evaporation technique for deposition of thin films*. Physics and Theoretical Model. Physical Review **41** (1990) Nr. 13, S. 8843.
- [60] VISWANATHAN, R.; HUSSLA, I.: *Ablation of metal surfaces by pulsed ultraviolet lasers under ultrahigh vacuum*. J. Opt. Soc. Am. **B3** (1986) Nr. 5, S. 796.
- [61] VOSS, A.; KREUTZ, E.W.; FINKEN, J.; ALUNOVIC, M.; SUNG, H.: *Time-resolved diagnosis of processes in PLD of ceramics*. Appl. Surf. Sci. **69** (1993), S. 174.
- [62] KAUTEK, W.; ROAS, B.; SCHULTZ, L.: *Formation of Y-Ba-Cu-Oxide thin films by pulsed laser deposition: A comparative study in the UV, visible and IR range*. Thin Solid Films **191** (1990), S. 317.
- [63] ALBINUS, U.: *Laser pulse vapor deposition (LPVD) of metal coatings with solid state lasers*. In: Proceedings of the ICALEO'93, LIA, Vol. 77, 24.-28.Oct. 1993, Orlando (FL), S. 529.
- [64] CHENG, J.T.; SANKUR, H.: *Growth of thin films by laser-induced evaporation*. CRC Critical Review in Solid State and Material Science **15** (1988) Nr. 1, S. 63.
- [65] SINGH, R.K.; HOLLAND, O. W.; NARAYAN, J.: *Theoretical model for deposition of superconducting thin films using pulsed laser evaporation techniques*. J. Appl. Phys. **68** (1991), S. 233.
- [66] COHEN, A.; ALLENSPACHER, P.; BRIEGER, M.; JEUCK, I.; OPOWER, H.: *Beam target interaction during growth of YBa₂Cu₃O_{7-x} by the laser ablation technique*. Appl. Phys. Lett. **59** (1991); S. 2186.
- [67] KELLY, R.; ROTHENBERG, J.E.: *Laser sputtering. Part III. The mechanism of the sputtering of metals low energy densities*. Nuc. Inst. a. Meth. in Phys. Res. **B.7/8** (1985), S. 755.
- [68] ADEN, M.; BEYER, E.; HERZIGER, G.; KUNZE, H.: *Laser-induced vaporisation of a metal surface*. J. Phys. D: Appl. Phys. **25** (1992), S. 57.

- [69] DUPENDANT, H.; GAVIGAN, J. P.; GIVORD, D.; LIENARD, A.; REBOUILLAT, J.P.; SOUCHE, Y.: *Velocity distribution of micron-size particles in thin film laser ablation deposition (LAD) of metals and oxide superconductors*. Applied Surface Science **43** (1989), S. 369.
- [70] MAI, H.; POMPE, W.: *Manufacture and characterization of soft X-ray mirrors by laser ablation*. Applied Surface Science **54** (1992), S. 216.
- [71] MATSUNAWA, A.; KATAYAMA, S.; MINONISHI, M.; MIYAZAWA, H.; HIRAMOTO, S.; OKA, K.: *Formation of alumina film by laser PVD*. In: Proceedings of the ICALEO'91, LIA Vol. 74, 3.-7. November 1991, San Jose (Cal), S. 363.
- [72] LENZ, W.; EBNER, R.; HAGLER, J.; KÖSTERS, K.: *Herstellung dünner Schichten durch LPVD (Laser Physical Vapour Deposition)*. In: Tagungsband "Zukunftsorientierte Werkstoffentwicklung", Montanuniversität Leoben am 25.11.1993, S. 105.
- [73] NORTON, M.G.; KOTULA, P.G.; CARTER, C.B.: *Oriented aluminium nitride thin films deposited by pulsed-laser ablation*. J. Appl. Phys. **70** (1991), S. 2871.
- [74] DITTRICH, H.; KLOSE, M.; BRIEGER, M.; SCHÄFFLER, R.; SCHOCK, H.W.: *CuInSe₂ thin film solar cells by pulsed laser deposition*. In: Proceedings of 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference in Louisville (Ken) 10.-14. Mai 1993.
- [75] MAYERHOFER, W.; BETH, M.-U.: *Experimental Results of an E-Beam controlled repetitively pulsed CO₂ Laser*. In: Proc. of CO₂ Lasers and Applications II, The Hague, 1990. Bellingham (WA): SPIE, 1990, S.77 (Proc. SPIE Vol. 1276).
- [76] SIEMENS: Bedienungsanleitung Excimer-Laser XP 4010.
- [77] KNEUBÜHL, F.; SIGRIST, M.: *Laser*. Stuttgart: Teubner, 1989.
- [78] KOECHNER, W.: *Solid-State Laser Engineering*. New York: Springer, 1977.
- [79] WINNACKER, A.: *Physik von Maser und Laser*. Mannheim, Wien, Zürich: Bibliographisches Institut, 1984.
- [80] SPINDLER & HOYER: Katalog Präzisionsoptik. Göttingen, 1991.
- [81] BASS, M.; NASSAR, M.A.; SWIMM, R.T.: *Impulse coupling to aluminum resulting from Nd:Glass laser irradiation induced material removal*. J. Appl. Phys. **61** (3), (1987), S. 1137.
- [82] SCHILLING, M.; GOERKE, F.; MERKT, U.: *Laser deposition of epitaxial YBaCu films with low droplet densities*. Thin Solid Films **235** (1993), S. 202.

- [83] ALTSHULIN, S.; ROSEN, A.; ZAHAVI, J.: *Morphology of TiN coating produced by laser ablation*. J. of Mat. Sci. **28** (1993), S. 3749.
- [84] RIET, E. VAN DE; BIERMANN, U.K.P.; DIELEMAN, J.: *A new method for reduction of droplet deposition onto laser deposited thin metal films*. Thin Solid Films **241**, (1994), S. 134.
- [85] CHERIEF, N.; GIVORD, D.; LIÉNARD, A.; MACKAY, K.; MCGRATH, O.F.K.; REBOUILLAT, J.P.; ROBAUT, F.; SOUCHE, Y.: *Laser ablation deposition and magnetic characterization of metallic thin films based on rare earth and transition metals*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. **121** (1993), S. 94.
- [86] YOUNG, K. H.: *Morphology and composition of YBaCuO targets after long period laser ablation*. Physica C: **211** (1993), S. 1.
- [87] KAR, A.; MAZUMDER, J.: *Two-dimensional steady-state model for damage*. J. Appl. Phys. **68** Nr. 8 (1990), S. 3884.
- [88] DINIZ NETO, O.O.; LIMA, C.A.S.: *Nonlinear three-dimensional temperature profiles in pulsed laser heated solids*. J. Phys. D: Appl. Phys. **27** (1994), S. 1795.
- [89] CALLIS, G.; BERGER, P.; HÜGEL, H.: *Time-resolved observation of gas-dynamic discontinuities arising during excimer laser ablation and their interpretation*. J. Phys. D: Appl. Phys. **28** (1995), S. 794.
- [90] ANISIMOV, S.I.; BONCH-BRUEVICH, A.M.; EL'YASHEVICH, M.A.; IMAS, Y.A.; PAVLENKO, N.A.; ROMANOV, G.S.: *Effect of Powerful Light Fluxes on Metals*. Soviet-Physics **11** (1967) Nr.7, S. 945.
- [91] COX, J.D.; WAGMAN, D.D.; MEDVEDEV, V.A. (Hrsg.): *Codata Key Values for Thermodynamics*. New York: Hemisphere Publishing Corporation, 1989.
- [92] EMSLEY, J.: *Die Elemente* [Dt.-sprachige Ausgabe. Riedel, E.]. Berlin: Walter de Gruyter, 1994.
- [93] SMITHELLS, C.J.: *Metals Reference Handbook*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1992.
- [94] IIDA, T.; GUTHRIE, R.I.L.: *The Physical Properties of Liquid Metals*. Oxford: Clarendon Press, 1993.
- [95] CASAS, J.: *Sound velocity in liquid titanium, vanadium and chromium*. J. Phys. Chem. Liq. **14** (1984), S. 155.
- [96] SEYDEL, U.; FUCKE, W.: *Electrical resistivity of liquid Ti, V, Mo, and W*. J. Phys. F: Metal Phys. **10** (1980), L203.

- [97] OHSE, R.W.; TIPPELKIRCH, H. v.: *The critical constants of the elements and of some refractory materials with high critical temperatures*. High temperatures - high pressures 9 (1977), S. 367.
- [98] GRAY, D.W. (Hrsg.): *American Institute of Physics Handbook*. 3. Aufl.. New York: McGraw-Hill Book Company: 1972.
- [99] LANDOLT-BÖRNSTEIN: *Optische Konstanten*. Band IV, Teil 2, Bandteil 4, Springer Verlag, 1961.
- [100] CARSLAW, H.S.; JAEGER, J.C.: *Conduction of Heat in Solids*. Oxford: Science Publ., 1959 (reprint of 2nd ed., 1990).
- [101] ROSEN, D.I.: *Coupling of pulsed 0,35- μ m laser radiation to aluminium alloys*. J. Appl. Phys. 53 (1982), S. 3190.
- [102] GERTHSEN, C.; KNESER, H.O.; VOGEL, H.: *Physik*. (Kap. 14.2) 16. Aufl.. Berlin: Springer, 1989.
- [103] ASHCROFT, N.W.; MERMIN, I.: *Solid State Physics*. Philadelphia: SCP Publishing Asia, 1989.
- [104] PROKHOROV, A. M.; BATANOV, V.A.; BUNKIN, F.V.; FEDOROV, V.B.: *Metal Evaporation under powerful optical radiation*. IEEE Journal of Quantum Electronics. Vol. 9 (5), (1973), S. 503.
- [105] Persönliche Mitteilung DR. B. HÜTTNER DLR-Stuttgart, Institut für Technische Physik.
- [106] ANISIMOV, S.I.: *Vaporization of metal absorbing laser radiation*. Sov. Phys. JETP: Vol. 27 (1), (1968), S. 182.
- [107] MANN, K.; ROHR, K.: *Differential measurement of the absolute ion yield from laser-produced C plasmas*. Laser and partical beams, 10 Nr. 3 (1992), S. 435.
- [108] THUM, A.; RUPP, K.; ROHR, K.: *Two-component structure in the angular emission of a laser-produced Ta plasma*. J. Phys. D: Appl. Phys. 27 (1994); S. 1791.
- [109] ROHR, K.: *Untersuchung zur Expansionsdynamik lasererzeugter Plasmen - Emissions-Charakteristiken der Ionen und Neutralen*. Kolloquiumsvortrag am Institut für Technische Physik der DLR-Stuttgart am 26.April. 1995.
- [110] Norm DIN EN 582 01.94 Ermittlung der Haftzugfestigkeit.
- [111] Norm DIN 53 152 05.71. Dornbiegeversuch an Beschichtungen.

- [112] JEHN, H.; REINERS, G.; SIEGEL, N.; DIN, DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. (Hrsg.): *Charakterisierung dünner Schichten*, DIN Fachbericht 39; 1.Aufl. Berlin: Beuth Verlag, 1993.
- [113] GELLINGS, P.J.: *Korrosion und Korrosionsschutz von Metallen*, [Dt.-sprachige Ausgabe. Tostmann, K.-H.]. München: Hanser, 1981.
- [114] SCHMITT-THOMAS, K.G.: *Metallkunde für das Maschinenwesen*, Bd. II Gleichgewichts- und Ungleichgewichtszustände. Berlin: Springer, 1989.
- [115] NÄSSER, K.-H.: *Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure*. 13. Aufl., Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1974.
- [116] Norm DIN 50021 06.88. Sprühnebelprüfung mit verschiedenen Natriumchlorid-Lösungen.
- [117] persönliche Mitteilung J. Hagler SFO 4 Voest Alpine Stahl Linz GmbH.

Anhang

Werkstoffparameter der untersuchten Metalle

Werkstoffparameter von Aluminium							
			T _{ref}	T _s	T _{s liqu}	T _v	T _{krit}
Temperatur	K		298,15	933 EM	933 EM	2740 EM	7340 OH _{gem}
Dichte	ρ	g/cm³	2,70 EM		2,38 IG	1,73 IG _{ber}	0,5 OH _{gem}
Dichte-Fitfunktion	ρ(T)		2,81·4·10 ⁻⁴ ·[K ⁻¹]·T+1,82·10 ⁻⁸ ·[K ⁻²]·T ²				
Molare Masse	M	g/mol	26,98 CO				
Wärmeleitfähigkeit	K	W/cm·K	2,38 EM		0,95 SM		
Spez. Wärmekapazität	c _p	J/g·K	0,899 CO	1,256 CO	1,177 CO		
	c _p	J/mol·K	24,249 CO _{ber}	33,892 CO _{ber}	31,748 CO _{ber}		
Schmelz-, Verdampfwärme	H _{gs} , H _{gv}	kJ/g		0,39 EM/CO _{ber}		10,9 EM/CO _{ber}	
	H _{ms} , H _v	kJ/mol		10,6 EM		293,7 EM	
elektr. Widerstand	ρ _e	μΩ·cm	2,3	10,7+0,0145· [1/K]·T oder 24,22+0,0145· [1/K]·(T-T _s) IG			
Schallgeschwindigkeit	v _s	cm/s			4,75·10 ⁵ -48·[1/K]·T IG		
Extinktionskoeffizient	k _{1μm}		8,5 AM		9,5 BH _{gem}		
	k _{0,5μm}		5,9 AM		5,5 BH _{gem}		
Absorptionskoeffizient	α _{1μm}	10 ⁶ m ⁻¹	74 AM _{ber}		119 BH _{ber}		
	α _{0,5μm}	10 ⁶ m ⁻¹	213 AM _{ber}		138 BH _{ber}		
Absorptionsgrad	A _{1μm}		0,07 BH _{gem}		0,13 BH _{gem}		
	A _{0,5μm}						

Werkstoffparameter von Magnesium							
			T _{ref}	T _s	T _{s liqu}	T _v	T _{krit}
Temperatur		K	298,15	922 EM	922 EM	1363 EM	3530 OH _{gem}
Dichte	ρ	g/cm³	1,738 EM		1,59 IG	1,47 IG _{ber}	0,41 OH _{gem}
Dichte-Fitfunktion	ρ(T)		1,78-1,34·10 ⁻⁴ ·[K ⁻¹]·T-7,19·10 ⁻⁸ ·[K ⁻²]·T ²				
Molare Masse	M	g/mol	24,31 CO				
Wärmeleitfähigkeit	K	W/cm·K	1,56 EM		0,78 SM		
Spez. Wärme	c _p	J/g·K	1,02 CO _{ber}	1,33 CO _{ber}	1,41 CO _{ber}		
	c _p	J/mol·K	24,86 CO	32,23 CO	34,31 CO		
Schmelz-, Verdampfwärme	H _{gs} , H _{gv}	kJ/g		0,37 EM/CO _{ber}		5,29 EM/CO _{ber}	
	H _m ,H _v	kJ/mol		9,04 EM		128,7 EM	
elektr. Widerstand	ρ _e	μO·cm				22,9+0,005· [1/K]·T oder 27,5+0,005· [1/K]·(T-T _s) IG	
Schallgeschwindigkeit	v _s	cm/s				4,07·10 ⁵ ·62·[1/K]·T IG	
Extinktionskoeffizient	k _{0,5μm}		3,5 AM				
Absorptionskoeffizient	α _{0,5μm}	10 ⁶ m ⁻¹	88 AM _{ber}				
Absorptionsgrad	A _{0,5μm}		0,16 AM				

Werkstoffparameter von Titan							
			T_{ref}	T_s	$T_{s \text{ liqu}}$	T_v	T_{krit}
Temperatur		K	298,15	1933 EM	1933 EM	3560 EM	5380 OH
Dichte	ρ	g/cm ³	4,54 EM		4,13 IG	3,75 IG _{ber}	
Dichte-Fitfunktion	$\rho(T)$		$4,6-2,42 \cdot 10^{-4} \cdot [K^{-1}] \cdot T$				
Molare Masse	M	g/mol	47,88 CO				
Wärmeleitfähigkeit	K	W/cm·K	0,219 EM				
Spez. Wärmekapazität	c_p	J/g·K	0,523 CO _{ber}	0,71 CO _{ber}	0,967 CO _{ber}		
	c_p	J/mol·K	25,04 CO	34,12 CO	46,29 CO		
Schmelz-, Verdampfungswärme	H_{gm}, H_{gv}	kJ/g		0,44 EM/CO _{ber}		8,95 EM/CO _{ber}	
	H_m, H_v	kJ/mol		20,9 EM		428,9 EM	
elekt. Widerstand	ρ_e	$\mu\Omega \cdot cm$			$167+159 \cdot 10^{-4} \cdot [K^{-1}] \cdot (T-T_0)+678 \cdot 10^{-9} \cdot [K^{-2}] \cdot (T-T_0)^2$ SE		
Schallgeschwindigkeit	v_s	cm/s			4,41·10 ⁵ CA		
Extinktionskoeffizient	$k_{0,5\mu m}$		3,3 AM				
Absorptionskoeffizient	$\alpha_{0,5\mu m}$	10 ⁶ m ⁻¹	83 AM _{ber}				
Absorptionsgrad	$A_{0,5\mu m}$		0,43 AM				

Abkürzungen der Literaturstellen:

AM:Gray, D.W. [33]
 BH:Hüttner, B. [32]
 CA:Casas, J. [29]
 CO:Cox, J.D. [25]
 EM:Emslery, J. [26]
 IG:Iida, T.; Guthrie, R.I.L. [28]
 SM:Smithells, C.J. [27]
 SE:Seydel, U. [30]

Indizes:

gem: der Werkstoffparameter wurde über mehrere Werte gemittelt oder extrapoliert
 ber: der Werkstoffparameter wurde aus anderen Werten dieser Literaturstelle berechnet