

# Laserchemie an Grenzflächen

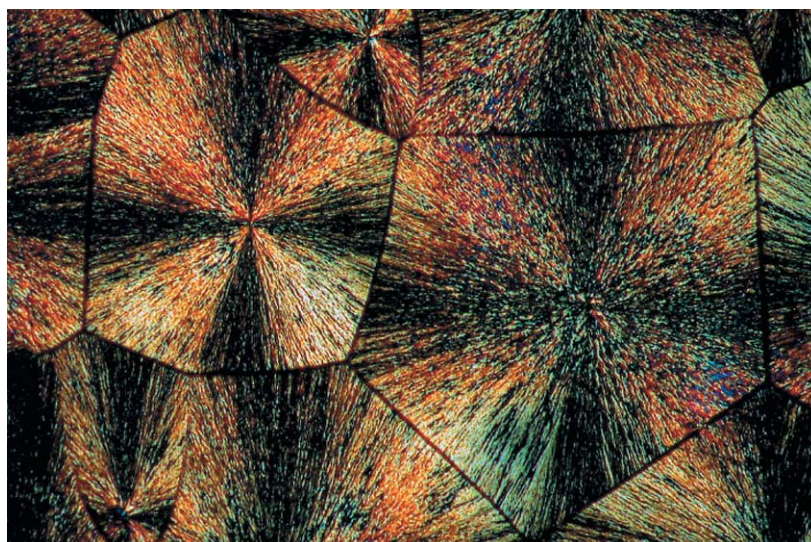
Mit Laserlicht lassen sich Oberflächen beschichten und strukturieren

Dieter Bäuerle

Chemische Reaktionen, die durch Laserlicht induziert werden, erlauben es, fundamentale Wechselwirkungen zwischen Festkörperoberflächen und Molekülen des umgebenden Mediums zu untersuchen. Darüber hinaus lassen sich mit solchen Reaktionen Oberflächen mikro- oder nanostrukturieren sowie großflächig beschichten, abtragen oder umwandeln. Neben bereits realisierten Verfahren gibt es vielfältige potenzielle Anwendungen in der Mikromechanik, Metallurgie, der integrierten Optik, der Halbleiterindustrie, der Optoelektronik, Sensorik, der chemischen Verfahrenstechnik, Medizintechnik und der Biotechnologie.

Die vielfältigen Anwendungen des Lasers in Forschung und Technik beruhen auf den einzigartigen Eigenschaften der Laserstrahlung: Ihre räumliche Kohärenz erlaubt eine extreme Fokussierbarkeit und damit, die Erzeugung sehr hoher Leistungsdichten. Die Monochromasie des Laserlichts ermöglicht – zusammen mit einer Veränderung der Wellenlänge – eine selektive und räumlich lokalisierte Anregung von Atomen, Molekülen oder Festkörpern. Mithilfe von gepulster Laserstrahlung oder von kontinuierlichen Laserstrahlen, die relativ zum Medium bewegt werden, lässt sich eine zeitliche Lokalisierung der Wechselwirkungsprozesse erzielen. Die Kombination dieser unterschiedlichen Möglichkeiten eröffnet eine Vielzahl neuer Forschungsrichtungen und Anwendungen.

In diesem Übersichtsartikel werden schwerpunktmäßig laserinduzierte chemische Reaktionen an Festkörperoberflächen sowie deren Anwendungen in der Materialbearbeitung diskutiert. Die Abgrenzung zu laserinduzierten „rein physikalischen“ Prozessen ist dabei oft schwierig oder sogar unmöglich. Ein bekanntes Beispiel einer Anwendung ist das Laserschneiden von Stahl. Unter inerter Atmosphäre basiert der Materialabtrag auf dem laserinduzierten Aufschmelzen und Verdampfen des Stahls, also rein physikalischen Prozessen. Oft wird der Prozess aber an Luft oder unter Verwendung von Sauerstoff als Schneidgas durchgeführt. In solchen Fällen liefert die bei der Oxidation frei werdende (exotherme) Reaktionsenergie einen wesentlichen Beitrag zur gesamten Energiebilanz und ermöglicht damit wesentlich höhere Prozessgeschwindigkeiten. Eine ausführliche Darstellung laserinduzierter Prozesse an Grenzflächen findet man in [1].



PTFE-Teflon-Film unter dem optischen Polarisationsmikroskop. Der Film wurde unter Verwendung von 248-nm-KrF-Laserstrahlung auf einer Si-Oberfläche abgeschieden. Die Vielecke sind einzelne teilkristalline Bereiche [1].

In Festkörpern lassen sich durch Licht elementare Übergänge von Elektronen, Phononen, Plasmonen etc. oder Defektzustände anregen. In den meisten Fällen wird die Anregungsenergie so schnell in Wärme dissipiert, dass sich der Festkörper im bestrahlten Bereich erwärmt (Abb. 1a). Die Rate für einen physikalischen oder chemischen Prozess an der Oberfläche des Materials

$$W \propto F(T_s, N_A, N_{SE}) \quad (1)$$

hängt zunächst von der (räumlichen und zeitlichen) Temperaturverteilung  $T_s$  ab. Befindet sich der Festkörper in einem chemisch-reaktiven Medium, so können die Moleküle AB an dessen Oberfläche thermisch dissoziieren. Die relevante Spezies A kann dann an der Oberfläche direkt abgeschieden werden, mit der Oberfläche reagieren oder in die Oberfläche eindiffundieren. Die Reaktionsrate hängt dann auch von der Konzentration dieser Spezies A an der Oberfläche,  $N_A$ , ab. Falls die Moleküle AB das Laserlicht absorbieren, hängt  $W$  auch vom Anregungs- bzw. Dissoziationsgrad dieser Moleküle ab. Für bestimmte Systeme können aber Anregungen der Festkörperoberfläche – beispielsweise Elektron-Loch-Paare, Photoelektronen, aufgebrochene chemische Bindungen etc. – direkt mit den auf der Oberfläche adsorbierten oder den in der Nähe der Oberfläche befindlichen Molekülen wechselwirken. In solchen Fällen können photophysikalische (thermische und nicht thermische) oder sogar rein photo-

Prof. Dr. Dieter Bäuerle, Angewandte Physik, Johannes-Kepler-Universität Linz, A-4040 Linz, Österreich, E-Mail: dieter.baeuerle@jku.at

chemische (nicht thermische) Prozesse dominieren (siehe Infokasten „Thermische und photochemische Reaktionen“). Die Rate  $W$  hängt dann auch von der Konzentration dieser nicht thermalisierten Oberflächenanregungen,  $N_{SE}$ , ab.

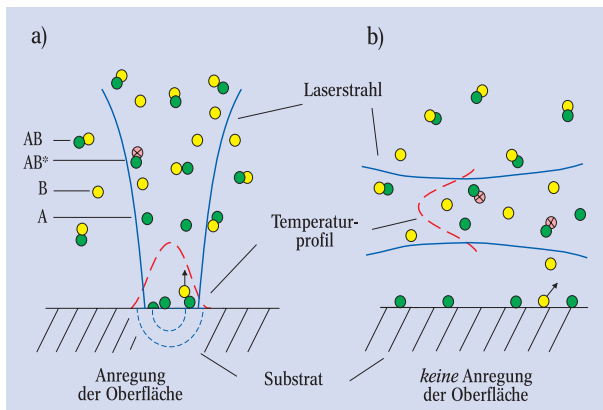
Der Beitrag der unterschiedlichen Mechanismen zur Gesamtrate  $W$  lässt sich oft separieren – etwa durch Vergleich der Ergebnisse, die man bei senkrechtem und parallelem Einfall gleichartiger oder unterschiedlicher Laserstrahlung erzielt (Abb. 1). Diese Möglichkeit besteht insbesondere dann, wenn es sich bei den Molekülen AB um ein Gas oder um eine reine oder verdünnte Flüssigkeit handelt. AB kann natürlich auch ein Adsorbat oder ein Festkörper, beispielsweise ein dünner Film, sein.

### Ätzen von Si in $Cl_2$

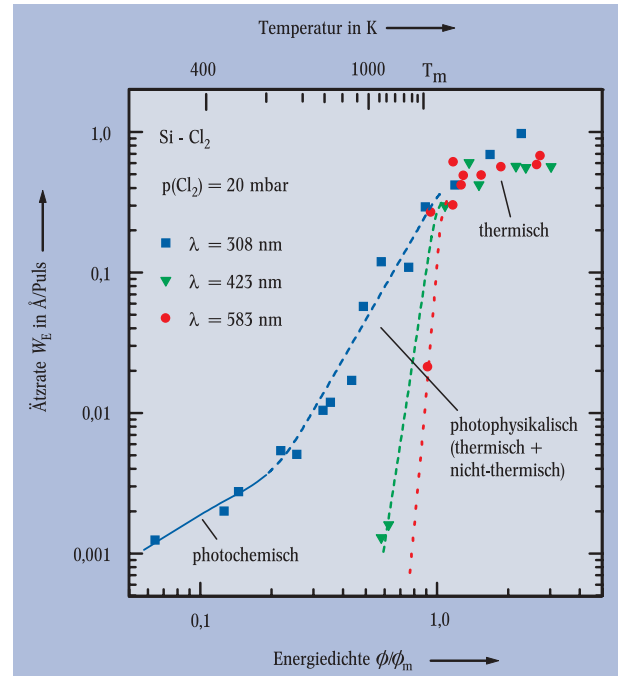
Ein System, bei dem sich unterschiedliche Wechselwirkungsmechanismen gut separieren lassen, ist das Ätzen von Silizium in Chloratmosphäre gemäß der Reaktion



wobei  $x \leq 4$  ist. Bei Raumtemperatur und ohne Einwirkung von Licht wird Silizium in  $Cl_2$  passiviert, ähnlich wie durch die Bildung einer Oxidschicht, und die Reaktion kommt zum Stillstand. Strahlt man jedoch UV-Licht ein, so wird die Oberfläche geätzt, und zwar bereits bei relativ geringen Intensitäten. Abbildung 2 zeigt die Ätzrate,  $W_E$ , bei senkrechtem Einfall von Laserstrahlung unterschiedlicher Wellenlänge  $\lambda$ . Ist die Energiedichte  $\phi$  größer als die zum Aufschmelzen der Oberfläche erforderliche Energiedichte  $\phi_m \equiv \phi_m(\lambda)$ , so hängt die Ätzrate nur schwach von der Laserwellenlänge ab. In diesem Bereich ist die Reaktion (2) rein thermisch aktiviert. Für  $\phi < \phi_m$  steigt die Ätzrate hingegen ausgeprägt an mit abnehmendem  $\lambda$ . Diese Abhängigkeit deutet darauf hin, dass in diesem Fall der Ätzprozess  $Cl$ -Radikale erfordert, die nur für Wellenlängen  $\lambda < 500 \text{ nm}$  ( $h\nu > 2,5 \text{ eV}$ ) erzeugt werden. Da Elektron-Loch-Paare bei allen verwendeten Wellenlängen generiert werden (die Energielücke von Silizium beträgt bei Raumtemperatur ca.  $1,1 \text{ eV}$ ), kann man aus solchen



**Abb. 1:** Die unterschiedlichen laserinduzierten Prozesse an Grenzflächen lassen sich trennen, wenn man die Ergebnisse für senkrechten (a) und parallelen (b) Einfall der Laserstrahlung relativ zum Substrat vergleicht. Im ersten Fall wird die Oberfläche angeregt, im zweiten Fall nicht. AB kann ein Gas oder eine Flüssigkeit sein. Falls AB die Laserstrahlung absorbiert, kann diese eine direkte Anregung oder Dissoziation dieser Moleküle bewirken.



**Abb. 2:** Die Ätzrate der Si(100)-Oberfläche (p-dotiert mit  $\approx 10^{14}$  B-Atomen/ $\text{cm}^3$ ) in  $Cl_2$  hängt stark von der Wellenlänge der Laserstrahlung  $\lambda$  sowie der Energiedichte  $\phi$  ab (normiert mit der zum Aufschmelzen nötigen Energiedichte  $\phi_m$ ) [2].

Experimenten nichts über deren Bedeutung für den Ätzprozess lernen.

Die in Abb. 3 dargestellte Anordnung erlaubt es jedoch, den Einfluss der einzelnen Beiträge zur Gesamtrate zu separieren. Der parallel einfallende blaue Laserstrahl erzeugt  $Cl$ -Radikale, der senkrecht einfallende rote Strahl lediglich Elektron-Loch-Paare. Die Konzentrationen  $N_{Cl}$  bzw.  $N_{e-h}$  hängen natürlich von der genauen Wellenlänge sowie der Energiedichte bzw. der Intensität der jeweiligen Laserstrahlen ab. Solche Experimente liefern ein erstaunliches Ergebnis: für *kleine* Intensitäten wird die Si-Oberfläche nur geätzt, wenn *beide* Laserstrahlen eingeschaltet sind. In diesem Bereich ist der Ätzprozess rein photochemischer Natur. Er basiert auf einem Transfer von Elektronen aus der Si-Oberfläche zum stark elektronegativen  $Cl$  (Abb. 4). Dadurch entsteht ein starkes elektrisches Feld, das zur Diffusion von  $Cl^-$  in die Si-Oberfläche und damit zur Brechung von Si-Si-Bindungen führt. Die entstehenden  $SiCl_x$ -Moleküle desorbieren von der Oberfläche, was zur Auflösung (Ätzen) der Oberfläche führt. Bei *höheren* Intensitäten, d. h. im photophysikalischen Bereich, ist die laserinduzierte Temperaturerhöhung der Si-Oberfläche nicht mehr vernachlässigbar, der Ätzprozess erfordert aber dennoch das Vorhandensein von  $Cl$  Radikalen. In diesem Bereich sind also sowohl thermische als auch nicht-thermische Prozesse im Spiel.

*Quantitativ* wurden diese Prozesse untersucht, indem zunächst die Intensität des roten Laserstrahls,  $I_{\perp}$ , konstant gehalten wurde ( $N_{e-h} = \text{const}$ ) und die Intensität  $I_{\parallel}$  des blauen Laserstrahls, und damit  $N_{Cl}$ , variiert wurde. Dabei ergibt sich, dass für kleine Intensitäten von  $I_{\perp}$ , also im photochemischen Bereich, die Ätzrate *linear* mit der Chlorradikal-Konzentration zunimmt, also  $W_E \propto N_{Cl}$  ist. Um den Einfluss der Elektron-Loch-Paare zu bestimmen, wurde umgekehrt  $I_{\parallel}$  und somit  $N_{Cl}$  konstant gehalten und über  $I_{\perp}$  die Konzentration  $N_{e-h}$  variiert.

Dieses Beispiel zeigt, wie sich einzelne Beiträge se-

parieren und dadurch fundamentale Wechselwirkungen zwischen Festkörperoberflächen und Molekülen/Radikalen des umgebenden Mediums erklären lassen. Solche Reaktionen lassen sich aber auch anwenden, beispielsweise zur Strukturierung der Oberfläche. Dies ist sowohl durch „direktes Schreiben“ mit dem Laserstrahl möglich, also durch eine Relativbewegung zwischen fokussiertem Laserstrahl und Substrat (Abb. 5), als auch durch Projektion des Laserlichts unter Verwendung einer Maske oder durch Interferenz von Laserstrahlen. Im Gegensatz zu lithographischen Verfahren erlaubt das direkte Schreiben auch eine dreidimensionale (3D) Strukturierung nicht planarer Oberflächen.

Die erzielte laterale Auflösung bei der Strukturierung hängt von der Art der Wechselwirkung zwischen Laserlicht, Festkörper und dem umgebenden Medium ab; sie ist im Allgemeinen von der Größenordnung der Wellenlänge  $\lambda$ . Bei rein thermisch induzierten Reaktionen lassen sich aber aufgrund der Nichtlinearität der Reaktionsrate, die dann durch ein Arrhenius-Gesetz  $W \propto \exp\{-\Delta E/kT_s\}$  beschrieben wird, Strukturen mit lateralen Abmessungen unterhalb der Wellenlänge erzeugen [1]. Kürzlich gelang es unter Ausnutzung des Nahfeldes in einem SNOM (Scanning Near field Optical Microscope), Strukturen mit einer Breite von ca. 140 nm in Silizium herzustellen. Dabei wurde  $\text{Ar}^+$ -Laserstrahlung der Wellenlänge 350 nm verwendet; die (photophysikalische) Ätzrate in der Chlor-Atmosphäre betrug ca. 15 nm/s [3].

### Ablation

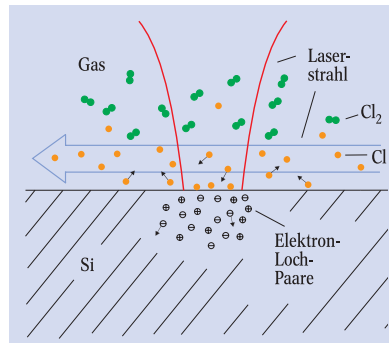
Unter der Einwirkung kurzer intensiver Laserpulse kann ein Festkörper *stöchiometrisch* abgetragen werden. Die Wechselwirkungszeit ist hierbei so kurz, dass das Material nicht in einzelne Komponenten segregieren kann. Bei einem thermischen Verdampfungsprozess unter Gleichgewichtsbedingungen hingegen würde – ähnlich wie bei der fraktionierten Destillation – zunächst die flüchtigste Phase verdampft, dann die Phase mit dem zweithöchsten Dampfdruck und so weiter. Bei der stöchiometrischen Ablation wird das verbleibende Material nicht geschädigt, falls die ablatierte Schichtdicke pro Laserpuls,  $\Delta h$ , der Tiefe des durch den Laser beeinflussten Volumens entspricht, also

$$\Delta h \approx \max \{ \ell_T, \ell_\alpha \} \quad (3)$$

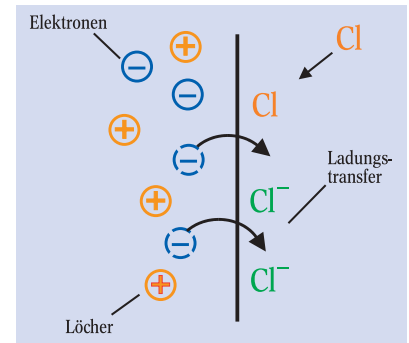
gilt. Hierbei ist  $\ell_T \approx 2 (D\tau_\ell)^{1/2}$  die thermische und  $\ell_\alpha = \alpha^{-1}$  die optische Eindringtiefe.  $D$  ist die thermische Diffusivität,  $\tau_\ell$  die Laserpulslänge und  $\alpha$  der Absorptionskoeffizient. Für viele Materialien, insbesondere Isolatoren, lässt sich (3) mit UV-Excimerlaser- oder frequenzvervielfachter Nd:YAG-Laserstrahlung erfüllen. Abbildung 6 zeigt Beispiele für Strukturen, die durch Laserablation hergestellt wurden. Obwohl  $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  (PZT) und Polyimid (PI) sehr wärmeempfindliche Materialien sind, tritt *keine* sichtbare thermische Schädigung auf. Dies kann man auf der Basis von Gl. (3) verstehen: Für PZT und PI gilt bei den verwendeten Laserwellenlängen und Pulszeiten  $\ell_\alpha < \ell_T$ , sodass  $\Delta h \approx \ell_T$  erfüllt ist. Wenn also die Laserparameter so gewählt werden, dass die ablatierte Schichtdicke pro Puls ungefähr der thermischen Eindringtiefe entspricht, kann das Material ohne nennenswerte thermische Schädigung strukturiert werden. Dass es sich auch bei der Ablation von PI um einen rein thermischen Prozess handelt, folgt aus der Abhängigkeit der Ablationsrate von der Energiedichte  $\phi = I_0 \tau_\ell$ . Bei einem photo-

chemischen Prozess wäre – bei konstanter Dosis – die Rate unabhängig von der Pulslänge  $\tau_\ell$ , d. h. es sollte keine Rolle spielen, ob die gleiche Energiedichte durch kurze, intensive oder durch lange, schwächere Pulse deponiert wird. Die gemessene Rate hängt aber stark von  $\tau_\ell$  ab, selbst wenn  $I_0 \propto \tau_\ell^{-1}$ , also  $\phi$  konstant ist. Das Ergebnis lässt sich für Pulslängen im Bereich  $10 \text{ ns} < \tau_\ell < 1 \text{ s}$  *quantitativ* durch einen rein thermischen Prozess erklären [7].

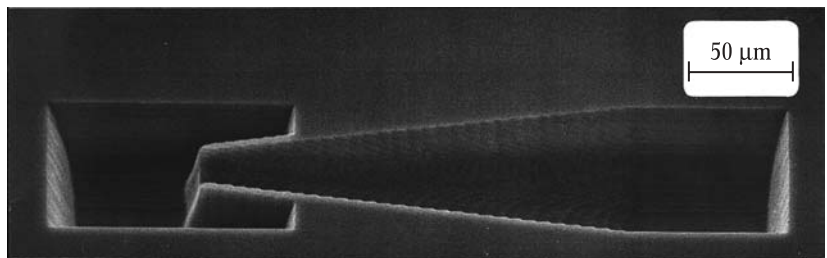
Für Materialien mit sehr großer Wärmeleitfähigkeit, also für viele Metalle und einige Halbleiter, kann die Bedingung (3) nur für Pikosekunden- oder Femtosekunden-Pulse erfüllt werden, die heute bevorzugt mit Nd:YAG- und Ti-Saphir-Laser erzeugt werden. Ein weiteres Anwendungsgebiet ultrakurzer Laserpulse ist die Bearbeitung von Materialien mit großer Bandlücke wie Alkali- und Erdalkalihalogenide, Oxide wie  $\text{SiO}_2$ ,



**Abb. 3:** Illustration der experimentellen Anordnung zur Aufklärung der fundamentalen Wechselwirkungen beim laserinduzierten Ätzen von Si in  $\text{Cl}_2$ . Der senkrecht einfallende „rote“ Laserstrahl, beispielsweise der eines  $\text{Kr}^+$ -Ionenlasers, erzeugt lediglich Elektron-Loch-Paare in der Si-Oberfläche. Der „blaue“ Laserstrahl, beispielsweise ein 308 nm XeCl-Excimerlaser, erzeugt nur Cl-Radikale.



**Abb. 4:** Durch Elektronentransfer vom Si zum adsorbierten Cl entsteht ein starkes elektrisches Feld, das eine Diffusion von  $\text{Cl}^-$ -Ionen in die Si-Oberfläche bewirkt. Die Brechung von Si-Si-Bindungen und die Desorption von  $\text{SiCl}_x$  führt zum Ätzen der Oberfläche.



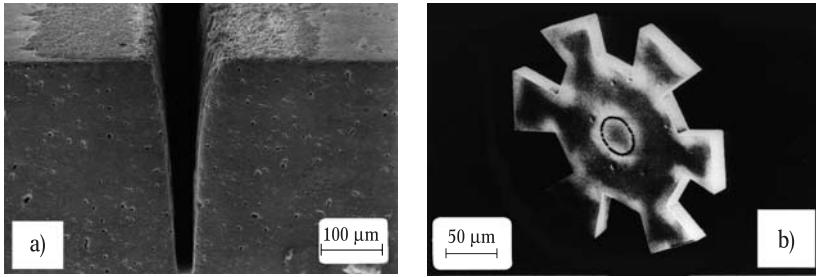
**Abb. 5:** Düse (Flüssigkeitsdiode) aus Si, hergestellt durch laserinduziertes Ätzen in  $\text{Cl}_2$  unter Verwendung von 488-nm- $\text{Ar}^+$ -Laserstrahlung [4]. Makromoleküle können in einer solchen Struktur nur in eine Richtung fließen, daher auch die Bezeichnung Flüssigkeitsdiode.

$\text{Al}_2\text{O}_3$ , etc. Für diese Materialien ist die Photonenenergie  $h\nu$  gängiger Laser kleiner als die Energielücke  $E_g$  und somit eine Einphotonenabsorption nicht möglich. Aufgrund der hohen Intensität ultrakurzer Pulse dominieren stark nichtlineare Wechselwirkungen, die zur Mehrphotonen-Absorption/Ionisation, zu lawinenartigen Durchbrüchen und zur überkritischen Erhitzung des Festkörpers, und damit zur Ablation, führen [1].

Die Laserablation wird heute in vielen Bereichen der Technik, der Medizin und der optischen Analytik angewandt: Dazu gehört unter anderem die Erzeugung



von Mikrolöchern für Tintenstrahldrucker, Einspritzdüsen und Sensoren, von Gitterstrukturen für optoelektronische Anwendungen. Das Trimmen von elektronischen Bauelementen sowie die Markierung und Beschriftung von Materialien sind weitere Anwendungen. In der Medizintechnik wird Laserablation zur Herstellung von Implantaten eingesetzt, beispielsweise von Stents<sup>1)</sup>, aber auch zur Abtragung von Gewebe, etwa in der Ophthalmologie zur Korrektur der Augen durch Abtragung der Hornhaut. Mithilfe der kongruenten Ablation von heißen Schmelzen, beispielsweise von Stahl, lässt sich die chemische Zusammensetzung *in situ* analysieren [8].



**Abb. 6:** Mikrostrukturen, die durch Excimerlaserablation hergestellt wurden.  
 ► a)  $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ -Keramik, strukturiert unter Verwendung von 308-nm-XeCl-Laserstrahlung ( $\phi = 10,8 \text{ J/cm}^2$ ,  $\tau_\ell \approx 15 \text{ ns}$ ) [5].

► b) Zahnrad aus Polyimid, hergestellt mit 248-nm-KrF-Laserstrahlung ( $\tau_\ell \approx 20 \text{ ns}$ ) [6].

### Laser-CVD

Chemische Reaktionen sind umkehrbar. Man kann also beispielsweise die Reaktion (2) heranziehen, um aus gasförmigem  $\text{SiCl}_4$  unter der Einwirkung von Laserlicht auf einem beliebigen Substrat Silizium lokal oder großflächig abzuschneiden; dabei lassen sich auch dreidimensionale Strukturen herstellen [9, 10]. Im Gegensatz zu herkömmlichen CVD-Verfahren (Chemical Vapor Deposition) kann beim Laser-CVD-Prozess (LCVD) die Reaktion sowohl thermisch als auch rein photochemisch aktiviert werden, abhängig vom System und den Laserparametern (Wellenlänge, Intensität, etc.). Mit der LCVD ist es gelungen, eine Vielzahl von Metallen, Halbleitern und Isolatoren auf unterschiedlichen Substraten abzuschneiden [1].

Das Verfahren wird heute eingesetzt zur Korrektur oder Modifizierung von elektronischen Schaltkreisen sowie zur Herstellung von Mikrofasern, beispielsweise aus Bor. Darüber hinaus bietet das quasistationäre Wachstum von Fasern durch LCVD eine einzigartige Möglichkeit, die chemische Kinetik unterschiedlichster Reaktionen schnell zu bestimmen. Die räumliche Lokalisierung der laserinduzierten Abscheidung erlaubt es, homogene Gasphasenreaktionen zu unterdrücken und damit photothermische Reaktionen in Temperatur- und Druckbereichen zu untersuchen, die mit herkömmlichen Methoden nicht zugänglich sind.

### Herstellung dünner Filme durch PLD

Kondensiert man die bei der Laserablation entstehenden gasförmigen Spezies auf einem anderen Substrat, so bildet sich ein dünner Film. Dieser so genannte PLD-Prozess (Pulsed-Laser Deposition) gewinnt zunehmende Bedeutung zur Herstellung dünner epitaktischer, polykristalliner oder amorpher Filme aus

unterschiedlichen Materialien. Dazu gehören Hochtemperatur-Supraleiter, Metalllegierungen, Halbleiter, Dielektrika, Ferroelektrika, magnetoresistive Oxide und organische Materialien. Aufgrund der starken Nichtgleichgewichtsbedingungen beim PLD-Prozess ergeben sich aber auch ganz neue Anwendungsgebiete: die Synthese metastabiler Verbindungen, die Abscheidung nanokristalliner Filme, die Herstellung von Kompositmaterialien, etc.

Eine notwendige Bedingung zur Erzeugung eines stöchiometrischen Films ist die kongruente Ablation des Targets. Für einige Materialien ist jedoch der Haftkoeffizient einzelner Spezies auf der Substratoberfläche so unterschiedlich, dass selbst bei kongruenter Ablation kein stöchiometrischer Film entsteht. Beispiele hierfür sind Oxidfilme, die oft eine Sauerstoffverarmung zeigen. Zur Kompensation wird hier die Ablation in einer reaktiven Atmosphäre aus  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  oder  $\text{NO}_2$  durchgeführt. Als Target verwendet man bevorzugt Festkörper in Form von Keramiken oder Sinterkörpern, aber auch Schmelzen. Bei den erforderlichen Energiedichten der Laserstrahlung und typischen Drücken der umgebenden Atmosphäre von 0,01 bis einigen 0,1 mbar entsteht ein Plasma, das aus Elektronen, Ionen, Atomen und niedermolekularen Spezies besteht.

Eine reaktive Atmosphäre lässt sich beim PLD-Prozess auch zur Synthese neuer Materialien oder zur Dotierung verwenden. Dazu gehören halbleitende oder isolierende Metalloxide, die sich durch Ablation von Metalltargets in sauerstoffhaltiger Atmosphäre synthetisieren lassen. Ähnliches gilt unter anderem für Metallnitride und Halogenide.

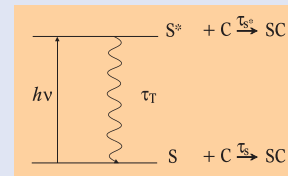
Die PLD ermöglicht es auch, dünne Filme von allen bekannten Hochtemperatur-Supraleitern (HTSL) herzustellen. Darüber hinaus gelang die Synthese von Verbindungen des Typs  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  und  $\text{REBaSrCu}_3\text{O}_{7-\delta}$  mit  $\text{RE} = \text{Lu, Tm, Er}$ , die mit herkömmlichen Methoden in einphasiger Form nicht hergestellt werden konnten. Ein anderer interessanter Aspekt ist das stufenförmige Filmwachstum auf vizinalen Substraten, bei denen die Oberfläche unter einem bestimmten Win-

1) Dabei handelt es sich um ein netzförmiges Röhrchen, das auf angiografischem Weg in Arterien eingeführt wird, um die Kollabierung der Arterie - i. A. nach einer Dilatation - zu verhindern. Stents werden insbesondere als kardiovaskuläre Implantate verwendet.

### Thermische und photochemische Reaktionen

In einem vereinfachten Modell zur Veranschaulichung thermischer (photothermischer, pyrolytischer) und photochemischer (photolytischer) Reaktionen sollen S und  $S^*$  das System im Grund- bzw. im angeregten Zustand charakterisieren. Vernachlässigt man Emissionsprozesse, so wird der Übergang  $S^* \rightarrow S$  durch die thermische Relaxationszeit  $\tau_T$  bestimmt, innerhalb der das System durch dissipative Prozesse relaxiert und sich dabei aufheizt. Die Reaktion von S bzw.  $S^*$  mit C wird durch Ratenkonstanten  $k_i \equiv k_i(T) = \tau_i^{-1}$  be-

stimmt. Falls  $\tau_T \ll \tau_S^*$  und  $\tau_S \ll \tau_S^*$  ist, so wird die Anregungsenergie sofort in Wärme dissipiert, die Reaktion ist rein thermisch aktiviert und erfolgt vorzugsweise über den Grundzustand S. Falls  $\tau_T > \tau_S^*$  und  $\tau_S^* \ll \tau_S$  ist, läuft die Reaktion vorzugsweise über den angeregten Zustand  $S^*$ .



ab. Wir bezeichnen eine solche Reaktion als photochemisch aktiviert. Spielen *beide* Reaktionskanäle eine Rolle, so nennen wir die Reaktion photophysikalisch. Eine detaillierte Beschreibung findet man in [1].

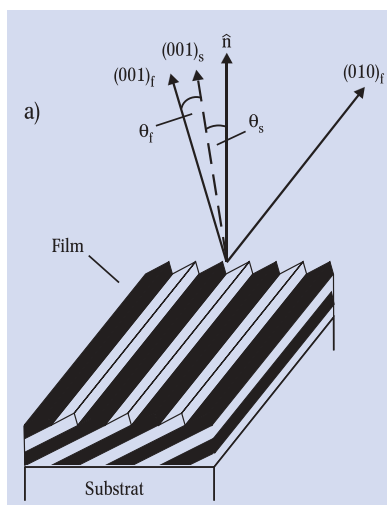
kel zu einer kristallografischen Richtung geschnitten ist. Abbildung 7 zeigt ein Beispiel für den Hochtemperatur-Supraleiter  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (Bi-2212), der unter Verwendung von 248 nm KrF-Excimerlaserstrahlung auf  $\text{SrTiO}_3$  abgeschieden wurde. Durch Transportmessungen entlang den Stufen bzw. senkrecht dazu ist es mit Filmen unterschiedlicher Hochtemperatur-Supraleiter gelungen, sowohl die spezifischen Widerstände und kritischen Stromdichten in den Cu-O-Ebenen (ab-Ebenen) als auch senkrecht dazu (in c-Richtung) zu bestimmen [11, 12]. Die Methode ist insbesondere dann interessant, wenn von dem betreffenden Material keine oder nur schlechte Einkristalle existieren.

Erhöht man bei der gepulsten Laserablation den Druck der reaktiven oder inerten Atmosphäre auf Werte zwischen 1 mbar und einigen  $10^2$  mbar, so beobachtet man Gasphasenkondensation der ablatierten Spezies. Die so gebildeten Cluster lassen sich als nanokristalliner Film auf einem Substrat abscheiden.

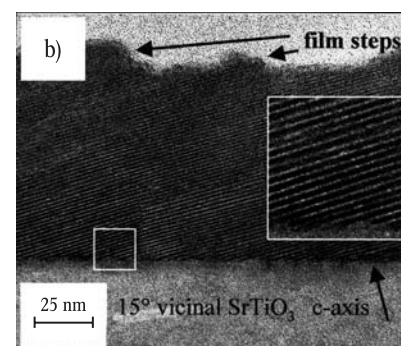
Dünne Filme aus organischen Materialien abzuscheiden ist sehr viel schwieriger. Dies hat mehrere Gründe: Die Ablation entsprechender Targets führt zu einer Vielzahl von Fragmenten, deren unterschiedliche Kondensation auf einem Substrat durch eine reaktive Atmosphäre nicht kompensiert werden kann. Darüber hinaus schränkt die Wärmeempfindlichkeit organischer Materialien die Substrattemperaturen auf relativ niedrige Werte ein. Dadurch ist die Oberflächendiffusion der Fragmente sehr gering und es kommt im Allgemeinen nicht zur Bildung der gewünschten Verbindung. Mit speziellen Targets ist es dennoch gelungen, hochqualitative Filme aus einigen organischen Materialien herzustellen. Dazu gehören Polymere, Flüssigkristalle und Proteine [1]. Im Detail untersucht wurde Polytetrafluorethylen (PTFE-Teflon).

Ablatiert man festes PTFE durch UV- oder IR-Laserstrahlung, so erhält man einen Film aus niedermolekularen Bruchstücken, dessen Eigenschaften nichts mit denen von reinem PTFE zu tun haben. Verwendet man hingegen ein Target aus gepresstem und speziell gesintertem PTFE-Pulver, so erhält man einen kristallinen Film aus einzelnen Sphärolithen, d. h. teilkristallinen Gebilden, die aus radial angeordneten Kristallfasern bestehen. Die Größe der Sphärolithe lässt sich durch geeignetes Tempern variieren. Die Abbildung auf Seite 33 zeigt einen solchen Film, der mit KrF-Excimerlaserstrahlung der Wellenlänge 248 nm erzeugt wurde. Obwohl die Absorption von PTFE bei dieser Wellenlänge sehr klein ist, bewirkt die große Extinktion solcher Sintertargets eine effiziente Dissipation der Laserstrahlung. Im Gegensatz zu dem bereits beschriebenen Fall stark absorbierender Targets beobachtet man hier einen stark vorwärtsgerichteten Partikelstrahl [15]. Das Material wird hier also nicht in Form von atomaren/niedermolekularen Spezies, sondern in Form von großen Partikeln abgelöst. Diese kristallisieren auf dem Substrat. Aus diesem Grund zeigen die Filme keine messbaren Verunreinigungen.

Die elektrischen Eigenschaften der Filme übertreffen die der besten Teflonfolien. Lädt man solche Filme in einer Koronaentladung auf, so bleibt das Oberflächenpotential, das proportional zur Oberflächenladungsdichte ist, bis zu Temperaturen über 250 °C nahezu konstant (Abb. 8). Diese hervorragende Ladungsstabilität ermöglicht vielfältige Anwendungen solcher Filme als Elektretmaterial für die Herstellung von Mikrofonen, Sensoren, Filtern, Schaltern, Motoren, etc. Des



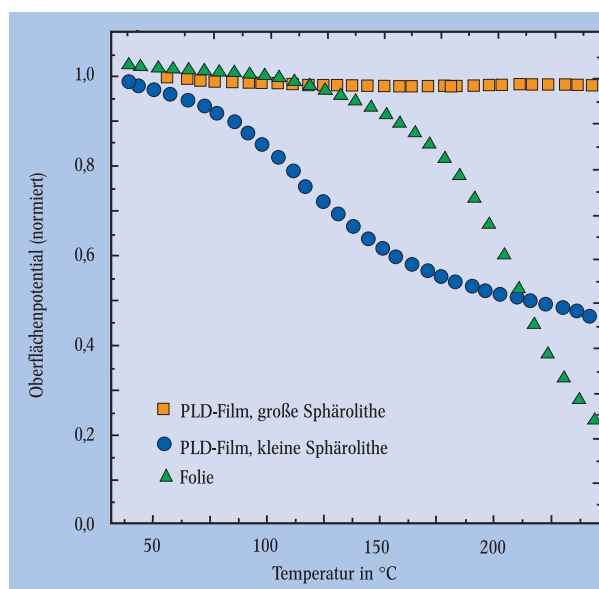
**Abb. 7:**  
 ► a) Illustration der stufenförmigen Morphologie dünner Filme aus Hochtemperatur-Supraleitern auf vicinalen Substraten.  
 ► b) TEM-Aufnahme eines Bi-2212-Films, der mittels 248-nm-KrF-Laserstrahlung



auf  $\text{SrTiO}_3$  abgeschieden wurde. Der Winkel zwischen der Oberfläche  $\hat{n}$  und der (001)-Richtung des  $\text{SrTiO}_3$ -Substrates beträgt  $\theta_s = 15^\circ$  [11].

weiteren eignet sich die Methode zur Beschichtung unterschiedlicher, auch dreidimensionaler Substrate für Anwendungen in der Mikromechanik, der Elektronik, der chemischen Verfahrenstechnik und der Medizin.

Eine weitere Anwendung ist die Herstellung von Kompositmaterialien. In ersten Experimenten dieser Art wurden durch alternierende Ablation von PTFE- und spezieller  $\text{BaTiO}_3$ -Targets Komposite aus PTFE/ $\text{BaTiO}_3$  hergestellt. Solche Filme verknüpfen die guten mechanischen und chemischen Eigenschaften von PTFE mit den ferroelektrischen Eigenschaften von (sprödem)  $\text{BaTiO}_3$ . Die relative Konzentration der einzelnen Komponenten lässt sich durch Variation der



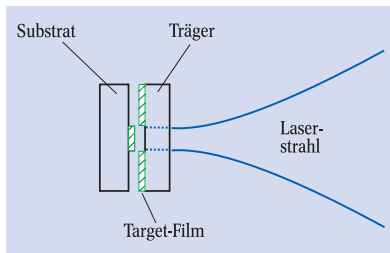
**Abb. 8:**  
 Oberflächenpotential aufgeladener PTFE-Filme, die mittels PLD auf Edelstahl abgeschieden wurden, als Funktion der Temperatur. Im Vergleich dazu das Verhalten einer kommerziellen PTFE-Folie [15].

Zahl der Laserpulse auf den unterschiedlichen Targets verändern. Auf diese Weise ist es gelungen, flexible Filme unterschiedlicher Dielektrizitätskonstante zu erzeugen [14]. Auf ähnliche Art und Weise können durch Wahl einer geeigneten Hintergrundatmosphäre Nanopartikel in ein anderes Material eingebaut und Heterostrukturen hergestellt werden.

Zur Erzeugung dünner Filme aus Makromolekülen, organischem Gewebe und ähnlichem kann man diese

in eine Matrix, beispielsweise ein Edelgas, Alkohol oder Wasser, einbetten. Bei der Ablation eines solchen (gekühlten) Targets „verdampft“ die Matrix und es bildet sich ein dünner Film. Diese Methode wird auch mit dem Akronym MAPLE (Matrix Assisted Pulsed-Laser Evaporation) abgekürzt.

Kondensiert man solche Targets auf einem für die Laserstrahlung transparenten Träger, so lässt sich durch fokussierte Bestrahlung von der Rückseite das Material lokal auf dem Substrat abscheiden (Abb. 9). Diese sog. LIFT-Technik (Laser-Induced Forward Transfer) erlaubt auch die Herstellung von Mikrostrukturen durch direktes Schreiben mit dem Laserstrahl.



**Abb. 9:** Illustration der LIFT-Technik. Der Targetfilm wird unter der Einwirkung fokussierter Laserstrahlung auf ein nahe benachbartes Substrat transferiert.

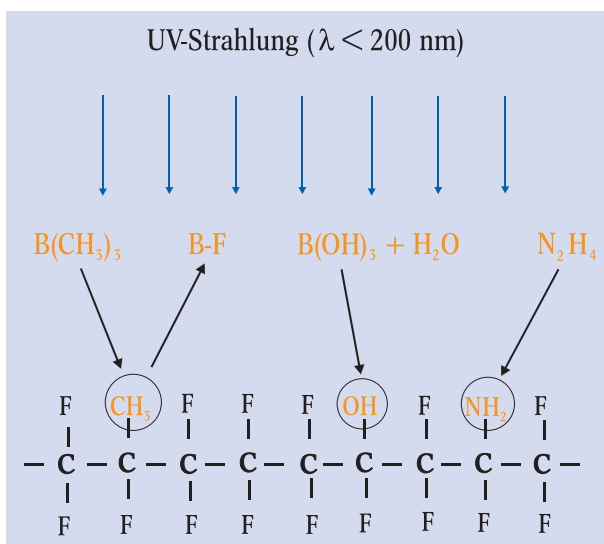
### Modifizierung von Oberflächen

Neben laserinduzierten *strukturellen* Umwandlungen von Materialoberflächen (Transformationshärtungen, Tempern, Rekristallisation, etc.) erlangen *chemische* Umwandlungen zunehmende Bedeutung. Dazu zählen die Oxidation, Nitridation und Dotierung/Legierung von Oberflächen, aber auch die Verarmung/Anreicherung oder Substitution einer oder mehrerer Komponenten des Materials [1]. So kann unter der Einwirkung von Laserlicht in einer Wasserstoffatmosphäre die Supraleitung in Hochtemperatur-Supraleitern durch Sauerstoffverarmung zerstört oder in einer Sauerstoffatmosphäre, die Oberfläche aufoxidiert werden. Durch die Oxidation lässt sich beispielsweise halbleitendes  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  in supraleitendes  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  umwandeln. Auf ähnliche Weise lässt sich die Oberfläche elektrisch isolierender Oxide halbleitend machen oder metallisieren. Durch UV-Laserstrahlung wird die Ober-

fläche von Polyimid degradiert und karbonisiert, wodurch sich die elektrische Leitfähigkeit um ca. 15 (!) Größenordnungen erhöht. Im Folgenden werden einige der vielfältigen Möglichkeiten chemischer Umwandlungen für PTFE näher diskutiert.

Viele Eigenschaften von PTFE-Teflon, die für bestimmte Anwendungen ausschlaggebend sind, sind in anderen Bereichen hinderlich oder machen eine Anwendung überhaupt unmöglich. Aufgrund der niedrigen Adhäsions- und Reibungskräfte eignet sich Teflon sehr gut für Gleitlager oder für spezielle Beschichtungen. Aus dem gleichen Grund ist aber eine Beschichtung von PTFE, beispielsweise eine Metallisierung, nicht möglich. Aufgedampfte oder gesputterte Metallfilme haften auf der Oberfläche nicht. Gerade die Metallisierung von PTFE wäre aber interessant, beispielsweise für Anwendungen in der Elektronik, da PTFE eine sehr niedrige Dielektrizitätskonstante besitzt. Dieses Problem lässt sich tatsächlich lösen: Bestrahlt man nämlich die Oberfläche vor der Metallisierung mit UV-Licht bei Wellenlängen unter 200 nm in einem chemisch reaktiven Medium wie gasförmigem  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{B}(\text{CH}_3)_3$  oder in Wasser gelöstem  $\text{B}(\text{OH})_3$  (Abb. 10), so haften Metallfilme aus Pd, Cu oder Ni auf der so vorbehandelten PTFE Folie sehr gut.

Ein anderer Aspekt ist die Anwendung von Teflon in der Medizin und Biotechnologie. Aufgrund der chemischen Stabilität ist PTFE besonders gut geeignet für künstliche Arterien oder die Beschichtung von Stents. Andererseits verwachsen solche Implantate schlecht oder überhaupt nicht mit dem umgebenden Gewebe, da PTFE hydrophob und lipophob ist. Durch photochemische Substitution von F durch OH und  $\text{CH}_3$  lässt sich aber die Oberfläche hydro- und lipophilisieren. Für die genannten Beispiele wird hierzu die Außenseite des Implantats photochemisch modifiziert. Ähnlich verhält sich das Wachstum von biologischen Zellen auf PTFE. Ohne Vorbehandlung haften solche Zellen nicht auf der Oberfläche. Nach UV-Bestrahlung in  $\text{NH}_3$  erhält man jedoch eine gute Haftung und relativ schnelles Zellwachstum [16]. Diese Methode könnte etwa zur Vermehrung und Transplantation von Hautzellen verwendet werden.



**Abb. 10:** Oberflächenmodifizierung von PTFE-Teflon durch UV-Bestrahlung ( $\lambda < 200 \text{ nm}$ ) in reaktiven Medien. Durch Substitution von F durch OH bzw.  $\text{CH}_3$  wird die Oberfläche hydrophil und lipophil. Die UV-Quelle kann ein 193 nm ArF-, ein 157 nm  $\text{F}_2$ -Laser, aber auch eine 172 nm  $\text{Xe}_2^+$ - oder eine 146 nm  $\text{Kr}_2^+$ -Lampe sein.

### Zusammenfassung und Ausblick

Komplementär zur traditionellen Oberflächenphysik im Ultrahochvakuum erlauben laserinduzierte Prozesse an Grenzflächen das Studium fundamentaler Wechselwirkungen zwischen Molekülen/Radikalen und festen oder flüssigen Oberflächen. Je nach System und Laserparametern sind diese Prozesse photochemisch, photo-physikalisch oder rein thermisch aktiviert. Die räumliche Lokalisierung, die man mit gebündelter Laserstrahlung erzielt, ermöglicht das Studium solcher Prozesse unter extremen Bedingungen wie beispielsweise bei hohen Temperaturen, großen Drücken und starken elektrischen oder magnetischen Feldern.

Mit kurzen und ultrakurzen Laserpulsen lassen sich die unterschiedlichen Wechselwirkungsprozesse weit weg vom Gleichgewicht und unter stark nichtlinearen Bedingungen untersuchen. Die vielfältigen Rückkopplungen zwischen den unterschiedlichen Freiheitsgraden können zu laserinduzierten Instabilitäten und zur selbstorganisierten Strukturbildung führen. Dieses ebenfalls faszinierende Gebiet konnte im Rahmen dieses Artikels nicht behandelt werden [1]. Das Verständnis der elementaren Laser-Materie-Wechselwirkungen

ist auch im Hinblick auf die zahlreichen bereits realisierten und die potenziellen Anwendungen in unterschiedlichsten Bereichen der Technik, Analytik und Medizin von entscheidender Bedeutung.

#### Literatur

- [1] D. Bäuerle, *Laser Processing and Chemistry*, 3. Auflage, Springer Verlag, Heidelberg 2000
- [2] R. Kullmer und D. Bäuerle, *Appl. Phys. A* **43**, 227 (1987)
- [3] G. Wysocki et al., *Appl. Phys. Lett.* **79**, 159 (2001)
- [4] M. Müllenborn, H. Dirac und J.W. Petersen, *Appl. Surf. Sci.* **86**, 568 (1995)
- [5] M. Eyett et al., *J. Appl. Phys.* **62**, 1511 (1987); M. Eyett und D. Bäuerle, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 2054 (1987)
- [6] H. Endert, R. Pätzelt und D. Basting, *Opt. Quantum Elect.* **27**, 1319 (1995)
- [7] K. Piglmayer et al., *Appl. Phys. Lett.* **73**, 847 (1998)
- [8] J. Gruber et al., *Spectrochimica Acta B* **56**, 685 (2001)
- [9] G. Leyendecker et al., *Appl. Phys. Lett.* **59**, 921 (1991); D. Bäuerle et al., *Appl. Phys. Lett.* **40**, 819 (1982)
- [10] O. Lehmann und M. Stuke, *Science* **270**, 1644 (1995); M. C. Wanke et al., *Science* **275**, 1284 (1997)
- [11] R. Rössler et al., *Appl. Phys. A* **71**, 245 (2000)
- [12] J.H. Durrell et al., *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1686 (2000)
- [13] S.T. Li, E. Arenholz, J. Heit, und D. Bäuerle, *Appl. Surf. Sci.* **125**, 17 (1998); R. Schwödiauer et al., *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2941 (1998);
- [14] I. Vrejoiu et al., *Appl. Phys. A* (2002)
- [15] N. Huber et al., *Appl. Phys. A* **72**, 581 (2001)
- [16] V. Svorcik et al., *J. Mater. Sci. Lett.* **20**, 1941 (2001)

#### Der Autor

**Dieter Bäuerle** hat sich mit unterschiedlichen Gebieten der Physik und physikalischen Chemie befasst. Dazu gehören u. a. die Dynamik von Störstellen in Ionenkristallen, Phasenübergänge in displaziven Ferroelektrika, die Diagnostik chemisch reaktiver Systeme und die Chemilumineszenz organischer Verbindungen. Er gilt als Pionier auf dem Gebiet der Laserchemie an Grenzflächen. Sein Buch über „*Laser Processing and Chemistry*“ hat sich zum Standardwerk auf diesem Gebiet entwickelt. Bäuerle ist seit 1978 Professor für Angewandte Physik und Vorstand des Instituts für Experimentalphysik an der Johannes-Kepler-Universität Linz. Er erhielt zahlreiche Auszeichnungen und ist seit 1991 Christian-Doppler Senior Fellow.

