
BACHELORARBEIT

Herr
Florian Lull

**Einfluss räumlicher und
zeitlicher Strahleigenschaften
auf tribologisch wirksame
Oberflächenstrukturen**

Mittweida, 2017

Fakultät Ingenieurwissenschaften

BACHELORARBEIT

Einfluss räumlicher und zeitlicher Strahleigenschaften auf tribologisch wirksame Oberflächenstrukturen

Autor:
Herr

Florian Lull

Studiengang:
Lasertechnik, Bachelor of Science

Seminargruppe:
LT14w1-B

Erstprüfer:
Prof. Dr. rer. nat. Bernhard Steiger

Zweitprüfer:
Dipl. Ing. Thomas Kuntze

Einreichung:
Mittweida, 23. Oktober 2017

Verteidigung/Bewertung:
Mittweida, 2017

Faculty Engineering Sciences

BACHELOR THESIS

Influence of spatial and temporal beam properties on tribologically effective surface structures

author:

Mr.

Florian Lull

Laser Technology, Bachelor of Science

seminar group:

LT14w1-B

first examiner:

Prof. Dr. rer. nat. Bernhard Steiger

second examiner:

Dipl. Ing. Thomas Kuntze

submission:

Mittweida, 23. october 2017

defence/ evaluation:

Mittweida, 2017

Bibliografische Beschreibung:

Lull, Florian:

Einfluss räumlicher und zeitlicher Strahleigenschaften auf tribologisch wirksame Oberflächenstrukturen. - 2017. - 11, 52, 3 S.

Mittweida, Hochschule Mittweida, Fakultät Ingenieurwissenschaften,
Bachelorarbeit, 2017

Referat:

Die vorliegende Arbeit präsentiert Ergebnisse der Untersuchungen zum Einfluss der Laserstrahleigenschaften Pulsdauer, Wellenlänge und Fluenz auf die gezielte Modifizierung von diamantähnlichen Schichtsystemen. Ziel war es, einen Zusammenhang zwischen den eingesetzten Kombinationen aus Strahlparametern und den entstandenen Strukturen zu finden und darzustellen.

Der Grad der Ausprägung der Graphitisierung wies eine starke Abhängigkeit von der Pulsdauer sowie der Fluenz auf. Da die Modifizierung von diamantähnlichen Schichten ein primär thermischer Prozess ist, hängt dies stark vom Energieübertrag des Laserstrahls an das Atomgitter ab. Weiterhin wurde nur eine geringe Abhängigkeit von der Wellenlänge nachgewiesen. Insgesamt konnte jedoch mit steigender Pulsdauer, Fluenz bzw. Wellenlänge eine zunehmende Graphitisierung beobachtet werden.

Die erzeugten Strukturierungen wiesen größtenteils erhöhte Reibwerte und Verschleißkoeffizienten im Vergleich zur unstrukturierten Referenz auf. Hauptursache hierfür ist das untersuchte Lastregime, welches zur Ausbildung von neuen reibungsbegünstigenden Oberflächentopografien führte.

Inhalt

Inhalt.....	I
Abbildungsverzeichnis.....	II
Tabellenverzeichnis.....	IV
Abkürzungsverzeichnis.....	V
Formelzeichenverzeichnis.....	VI
1. Einleitung.....	1
1.1. Motivation.....	1
1.2. Aufgabenstellung/Ablauf.....	2
2. Stand der Technik/Grundlagen.....	3
2.1. Laserstrahl-Materie-Wechselwirkung.....	5
Grundlagen der Wechselwirkung.....	5
Energieübertrag und -weiterleitung.....	7
Schwellfluenz/Abtragsschwelle.....	8
2.2. Grundlagen Tribologie.....	9
Tribologie.....	9
Reibung.....	10
Verschleiß.....	11
Festschmierstoff Graphit.....	13
3. Experimentelle Rahmenbedingungen.....	14
3.1. Material.....	14
3.2. Lasersetup.....	15
3.3. experimentelle Durchführung/ Voruntersuchungen.....	18
3.4. Charakterisierung.....	20
Effektdurchmesser- und Schwellfluenz-Bestimmung.....	20
Schwellhöhen-/Schwellvolumen-Bestimmung.....	22
Bestimmung tribologischer Kennwerte.....	23
Bestimmung von Bindungseigenschaften.....	24
4. Ergebnisse.....	29
Schwellfluenz-Bestimmung.....	31
Schwellhöhen-/Schwellvolumen-Bestimmung.....	33
Bestimmung tribologischer Kennwerte.....	39
Bestimmung von Bindungseigenschaften.....	48
5. Zusammenfassung.....	50
6. Ausblick.....	52
Literaturverzeichnis.....	53
Anlagenverzeichnis.....	56
Anlagen.....	57

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Reflektion an dünnen Schichten.....	6
Abbildung 2: berechneter Verlauf des Absorptionsgrades in Abhängigkeit.....	7
Abbildung 3: wahre Oberfläche als Ergebnis des Kontakts zweier realer Oberflächen.....	10
Abbildung 4: Verschleißmechanismen Adhäsion (a), Rissbildung (b), Abrasion (c)	12
Abbildung 5: Schicht-Struktur von Graphit [26]	13
Abbildung 6: Ist-Leistung in Abhängigkeit der Soll-Leistung	16
Abbildung 7: G-Schwingungsmode.....	25
Abbildung 8: D-Schwingungsmode	25
Abbildung 9: Raman-Spektrum von ungeordnetem Graphit mit D- und G-Peak.....	26
Abbildung 10: Verhältnis der Spitzenintensitäten und Position des G-Peaks.....	27
Abbildung 11: maximale Graphitisierungsausprägung der Studie „UV/0,9 ps“.....	29
Abbildung 12: maximale Graphitisierungsausprägung der Studie „UV/5 ps“	29
Abbildung 13: maximale Graphitisierungsausprägung der Studie „VIS/5 ps“	29
Abbildung 14: maximale Graphitisierungsausprägung der Studie „IR/5 ps“	29
Abbildung 15: maximale Graphitisierungsausprägung.....	29
Abbildung 16: Effektdurchmesser in Abhängigkeit der Fluenz	31
Abbildung 17: quadrierter Effektdurchmesser in Abhängigkeit der Fluenz.....	32
Abbildung 18: Dreidimensionale Falschfarben-Darstellung eines Graphithügels ..	33
Abbildung 19: Dreidimensionale Falschfarben-Darstellung eines Graphithügels ..	34
Abbildung 20: Schwellhöhe in Abhängigkeit der Fluenz	35
Abbildung 21: Schwellhöhe in Abhängigkeit der Fluenz für $f = 100 \text{ mm}$ sowie $\lambda = 515 \text{ nm}$	36
Abbildung 22: Schwellhöhe in Abhängigkeit der Fluenz	36
Abbildung 23: graphitisiertes Volumen über der Grundebene in Abhängigkeit der Fluenz.....	37
Abbildung 24: Graphithügel der Parameterstudie „VIS/5 ps“ erzeugt durch Einzelpuls-Bestrahlung.....	38
Abbildung 25: Graphithügel der Parameterstudie „UV/30 ns“ erzeugt durch Einzelpuls-Bestrahlung.....	38
Abbildung 26: Profildarstellung Graphithügel „VIS/5 ps“ und „UV/30 ns“	38
Abbildung 27: Nahaufnahme Strukturierung (a) und Profilschnitt eines Graphithügels (b) „UV/30 ns max“	40

Abbildung 28: Nahaufnahme Strukturierung (a) und Profilschnitt eines Graphithügels (b) „UV/30 ns ½“	40
Abbildung 29: Nahaufnahme Strukturierung (a) und Profilschnitt eines Graphithügels (b) „VIS/5 ps max“	40
Abbildung 30: Nahaufnahme Strukturierung (a) und Profilschnitt eines Graphithügels (b) „VIS/5 ps min“	40
Abbildung 31: Reibwert in Abhängigkeit der Zeit bzw. des Reibweges	43
Abbildung 32: Verschleißerscheinungen der unstrukturierten Referenz an Probe (Draufsicht (a) und 3D-Ansicht (b)) und Prüfkörper (c).....	45
Abbildung 33: Verschleißerscheinungen der Strukturierung „VIS/5 ps max“ an Probe (Draufsicht (a) und 3D-Ansicht (b)) und Prüfkörper (c).....	46
Abbildung 34: Verschleißerscheinungen der Strukturierung „VIS/5 ps min“ an Probe (Draufsicht (a) und 3D-Ansicht (b)) und Prüfkörper (c).....	46
Abbildung 35: Verschleißerscheinungen der Strukturierung „UV/30 ns max“ an Probe (Draufsicht (a) und 3D-Ansicht (b)) und Prüfkörper (c).....	47
Abbildung 36: Verschleißerscheinungen der Strukturierung „UV/30 ns ½“ an Probe (Draufsicht (a) und 3D-Ansicht (b)) und Prüfkörper (c).....	47
Abbildung 37: Raman-Spektrum für ta-C und graphitisiertes ta-C.....	48
Abbildung 38: Verhältnis der Spitzenintensitäten in Abhängigkeit des Raman-Shifts.....	49
Abbildung 39: Verhältnis der Spitzenintensitäten in Abhängigkeit des Raman-Shifts.....	49

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Eigenschaften der verwendeten Schichtsysteme	15
Tabelle 2: Eigenschaften des AFS-Lasersystems [30]	16
Tabelle 3: Eigenschaften des AVIA-Lasersystems [32]	17
Tabelle 4: Eigenschaften der verwendeten Lasersysteme	19
Tabelle 5: Bezeichnung der Parameterstudien	19
Tabelle 6: technische Daten des Leica DCM 3D Mikroskops	23
Tabelle 7: technische Daten des Wazau Tribometers	24
Tabelle 8: technische Daten des Renishaw Ramanspektrometers	28
Tabelle 9: Schwellfluenzen der einzelnen Parameterstudien	32
Tabelle 10: Eigenschaften der Strukturierungen	39
Tabelle 11: Parameter der tribologischen Untersuchungen	41
Tabelle 12: Verschleißkoeffizienten und Reibwerte der Strukturierungen	44
und Prüfkörper nach 60 min	44

Abkürzungsverzeichnis

ta-C	tetraedrisch amorpher Kohlenstoff
MoS ₂	Molybdändisulfid
WS ₂	Wolframdisulfid
NIR	beschreibt nahe Infrarotstrahlung
IR	Infrarotstrahlung
VIS	sichtbare Strahlung
UV	ultraviolette Strahlung
KrF	Krypton-Fluor
Yb:YAG	Ytterbium:Yttrium Aluminium Granat
DLIP	direct laser interference patterning
TSx	Teilstrahl x
GSx	Grenzschicht x
DIN	deutsche Industrienorm
PVD	physical vapor deposition
TBP	Time-Bandwith Products
AFS	Active Fiber Systems
AOM	akustooptischer Modulator
LSM	laser scanning microscope
max	maximal
min	minimal

Formelzeichenverzeichnis

Zeichen	Einheit	Beschreibung
$I(z)$	$W \cdot \text{cm}^{-2}$	Intensität in Tiefe z
I_0	$W \cdot \text{cm}^{-2}$	Ausgangsintensität auf Oberfläche
α	m^{-1}	Absorptionskoeffizient
z	m	vertikale räumliche Dimension
l_a	m	Eindringtiefe
d_{Mat}	m	Dicke des Materials
λ	nm	Wellenlänge
A	1	Absorptionsgrad
R	1	Reflektionsgrad
T	1	Transmissionsgrad
t_P	S	Pulsdauer
μ	1	Reibwert
F_R	N	Reibkraft
F_N	N	Normalkraft
k	$\mu\text{m}^3 \cdot \text{mm}^{-1} \cdot \text{N}^{-1}$	Verschleißkoeffizient
$V_{\text{Verschleiß}}$	μm^3	Verschleißvolumen
s	m	Reibweg
E	Pa	Elastizitätsmodul
ρ	$\text{g} \cdot \text{cm}^3$	Dichte
$\text{sp}^3\text{-Anteil}$	%	Anteil von sp^3 -Atombindungen an der Gesamtzahl an Bindungen
M^2	1	Beugungsmaßzahl
P_{av}	W	mittlere Ausgangsleistung
P_{soll}	%	Soll-Leistung in % der maximalen Leistung
P_{ist}	W	Ist-Leistung
f_P	s^{-1}	Pulsfolgefrequenz
E_P	J	Pulsenergie
w_0	μm	Fokusradius
w_R	mm	Rohstrahlradius
f	mm	Brennweite
A_0	cm^2	Fokusquerschnitt, Fläche
$w_{0,\text{max}}$	μm	maximaler Fokusradius
$w_{0,\text{min}}$	μm	minimaler Fokusradius

Zeichen	Einheit	Beschreibung
H_{av} bzw. H	$J \cdot cm^{-2}$	mittlere Fluenz
$H(r)$	$J \cdot cm^{-2}$	Fluenz im Abstand r von der Strahlachse
H_{th}	$J \cdot cm^{-2}$	Schwellfluenz
H_0	$J \cdot cm^{-2}$	maximale Fluenz entlang der Strahlachse
r	μm	Effektradius
d	μm	Effektdurchmesser
m	μm^2	multiplikatives Glied der Regressionsfunktion
n	μm^2	additives Glied der Regressionsfunktion
Int. (Raman)	1 bzw. counts	Intensität der Raman-Streuung
ω	cm^{-1}	Wellenzahl
ω_{max}	cm^{-1}	Raman-Shift
ω_{0G}	cm^{-1}	Lage des Peakmittelpunktes des G-Peaks
ω_{0D}	cm^{-1}	Lage des Peakmittelpunktes des D-Peaks
B_G	cm^{-1}	Breite des G-Peaks
B_D	cm^{-1}	Breite des D-Peaks
Q_G	1	Schiefefaktor der Funktion
I_G	1 bzw. counts	Intensität des D-Peaks
I_D	1 bzw. counts	Intensität des G-Peaks
$h_{Verschleiß}$	μm	Höhe des verschlissenen Kugelsegments
r_K	mm	Radius der Kugel (Prüfkörper)
$r_{Verschleiß}$	μm	Radius des verschlissenen Kugelsegments
h_s	nm	Schwellhöhe
V	μm^3	Schwellvolumen
x	μm	horizontale räumliche Dimension
t	s	Zeit

1. Einleitung

1.1. Motivation

Reibung findet in annähernd jedem Bereich der Technik statt. In vielen Fällen erwünscht, ist sie jedoch in den meisten Anwendungen Grund für eine Minderung des Wirkungsgrades und ein erheblicher Kostenfaktor. Insbesondere der Automobilsektor ist hier aufgrund seiner weltweiten Präsenz hervorzuheben. Studien [1] gehen davon aus, dass etwa ein Drittel der eingespeisten Energie allein dafür aufgebracht werden muss, die Reibung an sämtlichen mechanischen Bestandteilen zu überwinden. Eine Verringerung der Reibung hätte somit eine deutliche Verbesserung der Wirtschaftlichkeit zur Folge. Diese Reduzierung kann neben der Optimierung von Prozessen unter anderem durch eine gezielte Oberflächenstrukturierung realisiert werden [2].

Ziel dieser Bachelorarbeit ist es, den Einfluss von räumlichen und zeitlichen Strahleigenschaften auf tribologisch wirksame Oberflächenstrukturen zu untersuchen. Die gezielt bestrahlten Oberflächen bestimmter Demonstratormaterialien weisen veränderliche tribologische Eigenschaften auf, die erfasst und in Zusammenhang mit den Strahleigenschaften gebracht werden sollen. Die gezielte Modifikation von wasserstoffarmen diamantähnlichen Kohlenstoffschichten (ta-C) wird untersucht. Diese superharten Schichten verbinden die Verringerung des Reibwertes mit einer Reduzierung des Verschleißes und bilden daher einen idealen Ausgangspunkt für weitere Untersuchungen. Die erzeugten Strukturen werden durch optische und mechanische Analysemethoden charakterisiert und die gewonnenen Erkenntnisse präsentiert.

1.2. Aufgabenstellung/Ablauf

Ziel der Arbeit ist die systematische Untersuchung des Einflusses räumlicher und zeitlicher Strahleigenschaften auf die Ausbildung tribologisch wirksamer Oberflächenstrukturen. Anhand eines ta-C-beschichteten Modellsystems sollen diese Einflüsse dargestellt, charakterisiert und bewertet werden. Beginnend mit der Recherche zum Stand der Technik bezüglich tribologischer Oberflächenstrukturierung durch Laserabtrag oder -modifikation werden initiale Parameterstudien zur Bestimmung materialspezifischer Eigenschaften realisiert. Die Ergebnisse werden mit geeigneten Verfahren charakterisiert (z.B. optische Konfokalmikroskopie zur Charakterisierung der Oberfläche, Raman-Spektroskopie zur Bestimmung von Änderungen der Bindungsverhältnisse, u.a.). Diese dienen der Entwicklung einer Laserstrukturierung, welche anschließend tribologisch untersucht wird.

2. Stand der Technik/Grundlagen

Im Bereich der Reibungsbeeinflussung durch eine oberflächennahe Laserbearbeitung fanden bereits umfassende Untersuchungen statt. Der überwiegende Teil der Veröffentlichungen befasst sich hierbei mit einer Verringerung der Reibungskennwerte. Die Laserstrukturierung der Oberfläche von Stahlsubstraten ist hierbei aufgrund der industrienahen Anwendungsmöglichkeiten, aufgrund einer Vielzahl von Stahl-Stahl-Paarungen, von großer Bedeutung. Die Veränderung der geometrischen Ausprägung der Strukturierung dient in erster Linie der Variation der Kontaktfläche. Dabei gehen viele Ansätze, wie Dumitru et al. [3], von Mikro-Kavitäten, also sehr kleinen Vertiefungen im Material, aus. Rosenkranz [4] untersuchte den Einfluss der Oberflächentopographie von verschiedenen Formen und verschiedenen Paarungen auf die tribologischen Eigenschaften. Die Erzeugung von großflächigen, selbstorganisierenden Strukturen, sogenannten Ripplern, untersuchten Bonse et al. [5]. Es konnte unter der Verwendung von liquiden Schmierstoffen eine Reibungsminderung um bis zu einem Faktor 2 festgestellt werden. Die Verwendung der Strukturen zur Aufnahme oder zum Lenken von Stoffen mit reibungsmindernden Eigenschaften wird ebenfalls in einigen Veröffentlichungen thematisiert. Die Untersuchungen von Oksanen et al. [6] müssen dabei getrennt betrachtet werden, da hier auf die Verwendung von Festschmierstoffen, wie Molybdändisulfid (MoS_2) oder Wolframdisulfid (WS_2) eingegangen wird. Da jedoch viele Betrachtungen im Hinblick auf eine Anwendung in der Automobilindustrie durchgeführt werden, überwiegt die Verwendung von flüssigen Schmierstoffen. Hier sind beispielhaft Dumitru [3], Mezzapesa [7] und Liu [8] zu nennen.

Die gezielte Graphitisierung von Diamant- bzw. diamantähnlichen Schichten ist noch weitaus weniger erforscht. Kononenko et al. [9] untersuchten den Einfluss der Laserparameter Pulsdauer und Wellenlänge auf den Grad der Umwandlung von polykristallinem Diamant in Graphit. Dabei wird deutlich, dass die Dicke der Graphitschicht mit zunehmender Pulsdauer steigt. Die Graphitisierung als thermischer Prozess deutet sich an. Die Abhängigkeit von der Wellenlänge scheint vernachlässigbar gering. Allerdings waren für die Verwendung verschiedener Wellenlängen unterschiedliche Laser notwendig. Somit ist ein Vergleich der Bearbeitungsergebnisse nur bedingt möglich, da weitere Laserstrahlparameter, wie Fokusdurchmesser, Strahlqualität oder Strahlform einen weiteren Einfluss auf das Bearbeitungsergebnis haben. Unter Zuhilfenahme einer Laseranlage mit der Option auf Verwendung der Grundwellenlänge (NIR), der frequenzverdoppelten

(VIS) und der frequenzverdreifachten Strahlung (UV) wird die Wellenlängenabhängigkeit in dieser Arbeit bei ansonsten gleichen Prozessparametern erneut untersucht. Cadot et al. [10] liefern eine ausführliche theoretische bzw. mathematische Beschreibung der Vorgänge während der Bestrahlung von ta-C und Bor-dotiertem Diamant. Die Vorhersagen stimmen sehr gut mit experimentellen Ergebnissen überein und dienen dazu, die voraussichtliche Schichtdicke und die Ablation zu prognostizieren. Komlenok et al. [11, 12] verwenden einen KrF-Laser (UV-Strahlung) mit ns-Pulsen. Die Verwendung von Laserstrahlung im UV-Bereich in Kombination mit Pulsdauern im ns-Bereich zeichnet sich als zuverlässige Grundlage zur Erzeugung von Graphitschichten ab. Roch et al. [13–15] spezialisieren sich auf die Verwendung der Laserinterferenzstrukturierung (direct laser interference patterning, DLIP). Aufgrund der Möglichkeit, hohe Flächenraten der Bearbeitung, kleine Strukturgrößen und niedrige Fluenzen zu realisieren, ist das DLIP-Verfahren prädestiniert für diese Aufgabe. Die Verwendung einer klassischen Laserbearbeitung in dieser Arbeit sorgt für die Entstehung von Strukturen, welche um den Faktor 10 bis 30 größer sind. In Verbindung mit der Möglichkeit zur Verwendung von strahlformenden Elementen ergeben sich neue Strukturierungsmöglichkeiten.

Zur Erzeugung von regelmäßigen Strukturen im mikroskopischen Bereich werden in der Regel Strahlwerkzeuge eingesetzt. Xue-Hui et al. [16] präsentieren hingegen eine Methode zur Strukturierung mittels eines mechanischen, spanenden Verfahrens. Dabei wird während der Bearbeitung das Werkstück in Vibrationen versetzt. Die Eigenschaften dieser Vibration, wie Amplitude oder Frequenz, bestimmen die entstehende Oberfläche. Es konnte zwar eine verbesserte Verteilung des Zusatzschmierstoffes erreicht werden, allerdings wurde die Oberflächenrauheit erheblich erhöht.

2.1. Laserstrahl-Materie-Wechselwirkung

Grundlagen der Wechselwirkung

Trifft ein Laserstrahl auf Materie, so kann es neben der Reflektion und Absorption der Strahlung zur elastischen Streuung und zu nichtlinearen Effekten, wie Frequenzkonversion oder nichtelastischer Streuung kommen. Im Falle einer Absorption kann ein Teil der Strahlung das Medium durchtreten und wieder verlassen, also transmittiert werden. Diese Bestandteile ergeben in Summe die gesamte eingestrahlte Leistung.

Mittels des Lambert-Beer'schen Gesetzes kann die Intensität $I(z)$ der Strahlung in einer Tiefe z ausgehend von der Intensität I_0 auf der Oberfläche und in Abhängigkeit des materialspezifischen Absorptionskoeffizienten α berechnet werden.

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

Der Absorptionskoeffizient α gibt die Abschwächung der Strahlung mit zunehmender Tiefe im Material an wohingegen der Absorptionsgrad A den prozentualen Anteil der absorbierten Strahlung an der auftreffenden Strahlung angibt. Die optische Eindringtiefe l_a ist definiert als die Tiefe im Material, bei welcher die Intensität auf $e^{-1} \cdot I_0$ abgefallen ist. Sie ergibt sich somit zu

$$l_a = \alpha^{-1} \quad (2.2)$$

Der Transmissionsgrad eines Materials hängt demzufolge unter anderem von dessen Dicke d_{Mat} ab. Ist $d_{\text{Mat}} \gg l_a$, so kann von einer vollständigen Absorption der Strahlung ausgegangen werden. Neben den materialspezifischen Größen, hängen der Transmissions-, Reflektions- und Absorptionsgrad von der Wellenlänge sowie der Polarisation der verwendeten Strahlung, der Oberflächenbeschaffenheit, der Oberflächentemperatur und dem Einfallswinkel ab [17].

Für die Bearbeitung dünner, teiltransmittierender Schichten ist eine genauere Betrachtung notwendig (siehe Abbildung 1). Trifft der Laserstrahl (Teilstrahl 1 bzw. TS 1) auf die Oberfläche der Schicht (Grenzschicht 1 bzw. GS 1), so wird ein Teil reflektiert (TS 2). Die restliche Strahlung (TS 3) durchtritt das Material, wird teilweise absorbiert und an der nachfolgenden Grenzschicht (GS 2)

erneut reflektiert (TS 4) bzw. absorbiert. Die reflektierten Anteile sind nicht mehr phasensynchron, da es in der Schicht zu einer Verzögerung der Strahlung kommt. Des Weiteren kann es durch die Reflexion an der Grenzschicht 2, abhängig vom Substratmaterial, zu einem Phasensprung kommen. Die resultierende Phasenverschiebung zwischen TS 2 und TS 5 ist abhängig vom optischen Weg der Strahlung in der Schicht sowie der Wellenlänge der verwendeten Strahlung. Abhängig von der Phasendifferenz kommt es nun zu destruktiver oder konstruktiver Interferenz der reflektierten Strahlungsanteile. Da davon ausgegangen werden kann, dass keine Strahlung das Substrat durchdringt und verlässt, ergibt sich der Absorptionsgrad zu $1-R$.

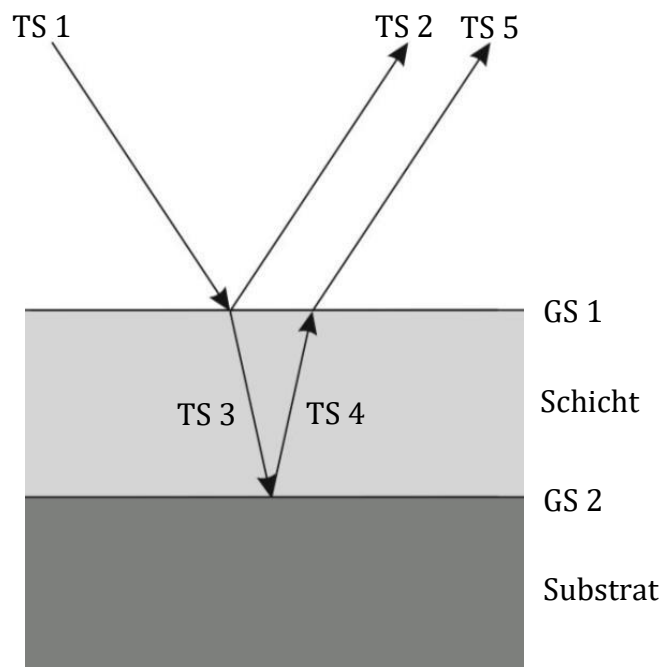


Abbildung 1: Reflexion an dünnen Schichten

Folge dessen ist eine Abhängigkeit des Absorptionsgrades A von der Schichtdicke d_{Mat} sowie der Wellenlänge λ . Diese Abhängigkeit ist exemplarisch in Abbildung 2 für zwei Schichtdicken, die im späteren Verlauf dieser Arbeit erneut Verwendung finden, dargestellt. Es wird deutlich, dass der Einfluss der Wellenlänge mit zunehmender Schichtdicke abnimmt. Da zunehmend mehr Strahlung absorbiert wird ist die Schwankung der Leistung der reflektierten Anteile geringer, was ebenfalls zu einer geringeren Schwankung des Absorptionsgrades führt. Nichtsdestotrotz kann der Absorptionsgrad, insbesondere bei großen Wellenlängen und kleinen Schichtdicken, starken Schwankungen unterliegen. Es

ist zu beachten, dass die hier aufgeführten Betrachtungen für eine einzelne Schicht gelten. Die Bestimmung der optischen Eigenschaften von Schichtsystemen ist, aufgrund der Anzahl der Reflektionen, entsprechend umfassender.

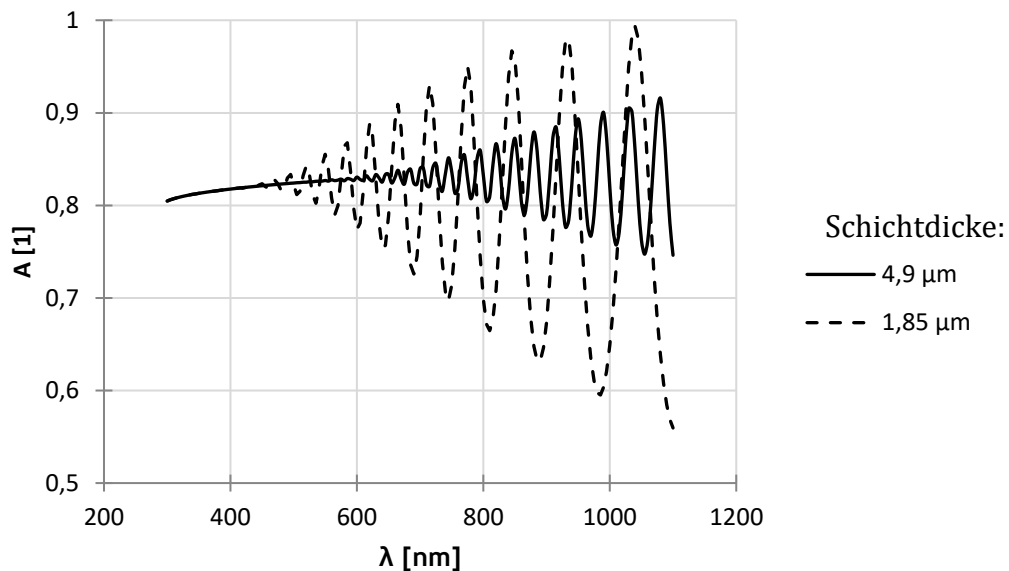


Abbildung 2: berechneter Verlauf des Absorptionsgrades in Abhängigkeit der Wellenlänge und der Schichtdicke

Energieübertrag und -weiterleitung

Zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Laserstrahl und Materie auf Teilchenebene ist eine Unterteilung der Materie in zwei Subsysteme, einerseits das Elektronensystem und andererseits das Gitter- oder Phononensystem, notwendig. Beide Systeme können getrennt voneinander durch Temperaturen bzw. Energiegehalte charakterisiert werden. Die Zeit vom ersten Energieübertrag bis zur Thermalisierung des Elektronensystems liegt im Bereich von 100 fs [18]. Für das Einstellen einer gleichmäßigen Temperatur in Elektronensystem und Gitter wird eine Zeit um 1 ps benötigt. Anhand dieser Zeitbereiche können zwei Regime der Bearbeitung mit gepulsten Laserstrahlquellen definiert werden. Einerseits die Bearbeitung mit ultrakurzen Laserpulsen ($f_s \leq t_p \leq 1 \text{ ps}$) und andererseits die Bearbeitung mit Pulsen, deren zeitliche Länge bedeutend über 1 ps liegen ($t_p \geq \text{ns}$). Die Energieübertragung und -weiterleitung basiert für diese Regime auf grundsätzlich unterschiedlichen Mechanismen.

Für Laserpulse die länger als die Thermalisierungszeit zwischen Elektronen und Gitter andauern, kann davon ausgegangen werden, dass die beiden Subsysteme für die gesamte Dauer des Pulses eine identische Temperatur besitzen

[19]. Die Elektronen werden im, von den Photonen erzeugten, elektromagnetischen Feld beschleunigt und geben die erlangte kinetische Energie sofort an das Gitter ab. Die Weiterleitung der Energie im Gitter erfolgt auf Basis der klassischen Thermodynamik infolge eines sich einstellenden Temperaturgradienten durch Diffusion [20]. Übersteigt die im Gesamtsystem vorhandene Energie einen, an der Bindungsenergie des Gitters orientierten, Wert, so kommt es zum Aufbrechen dieser Bindungen und zu einem Schmelzen bzw. Verdampfen des Materials. Der räumliche und zeitliche Temperaturverlauf wird durch die Lösungen der Wärmeleitungsgleichung dargestellt.

Der Energieübertrag bei der Wechselwirkung von ultrakurzen Pulsen mit Materie ist auf zwei primäre Mechanismen zurückzuführen, die zu einem thermischen Ungleichgewicht zwischen Elektronen und Gitter führen [18, 20]. Ist die, von den Elektronen absorbierte Energie, größer als die Fermienergie, so können diese dem Gitter und somit dem Material entkommen. Das sich, infolge der Ladungstrennung, einstellende elektrische Feld sorgt für eine Beschleunigung der Ionen aus dem Material heraus [20]. Darüber hinaus sorgt die sogenannte ponderomotive Kraft, infolge der wechselnden Ausrichtung des elektromagnetischen Feldes, dafür, dass die Elektronen zu einem gewissen Teil ins Material gedrückt und somit die Ionen ebenfalls in diese Richtung beschleunigt werden [20]. Diese Mechanismen finden gleichzeitig statt und sorgen für die Entstehung von freien Ladungsträgern. Die nachfolgende Absorption der Strahlung findet durch inverse Bremsstrahlung und Resonanzabsorptionsmechanismen statt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Bearbeitung mit kurzen oder ultrakurzen Pulsen einerseits durch die vorherrschenden Absorptionsmechanismen und andererseits hinsichtlich des Verhältnisses der Pulsdauer zur Thermalisierungszeit des Elektron-Gitter-Systems unterschieden werden kann.

Schwellfluenz/Abtragsschwelle

Die Schwellfluenz beschreibt die Energiemenge, welche pro Flächeneinheit auf das Material gebracht werden muss, um eine Modifikation der Oberfläche in jeglicher Art und Weise herbei zu führen. Es kann sich hier um eine Modifikation (z.B. Graphitisierung) oder auch eine Ablation handeln. Die Abtragsschwelle beschreibt die Fluenz, ab welcher ein Abtrag bzw. eine Ablation stattfindet. Beide Größen sind, für eine Wellenlänge und Pulsdauer, materialabhängige Parameter.

2.2. Grundlagen Tribologie

Tribologie

Laut der 1997 ersatzlos zurückgezogenen DIN 50320 kann die Tribologie wie folgt definiert werden.

„Tribologie ist die Wissenschaft und Technik von aufeinander einwirkenden Oberflächen in Relativbewegung. Sie umfasst das Gesamtgebiet von Reibung und Verschleiß, einschließlich Schmierung, und schließt entsprechende Grenzflächenwechselwirkungen sowohl zwischen Festkörpern als auch zwischen Festkörpern und Flüssigkeiten oder Gasen ein.“ [21]

Tribologische Systeme, im Folgenden auch Tribosysteme genannt, können nicht durch eine Eigenschaft beschrieben werden. Da die tribologische Wirkungsweise das Resultat eines Zusammenspiels vielfältiger Einflüsse ist, werden insbesondere Reibung und Verschleiß als Systemeigenschaften bezeichnet [22]. Um eine Charakterisierung zu ermöglichen werden technische Systeme auf vier Grundbestandteile mit eigenen, vielfältigen Eigenschaften reduziert [23]. Ein Tribosystem besteht nach diesem Modell aus Grund- und Gegenkörper, Zwischenstoff sowie dem Umgebungsmedium. Grund- und Gegenkörper können dabei durch werkstückspezifische Eigenschaften, wie chemische Zusammensetzung, Oberflächenrauheit, Materialanteil des Rauheitsprofils oder Kontaktfläche beschrieben werden. Der Zwischenstoff kann einerseits ein bewusst eingebrachter reibungsmindernder Stoff sein oder andererseits aus natürlichen Oberflächenschichten, beispielsweise entstanden durch Oxidation, und Fremdpartikeln bestehen. Insbesondere die Verwendung eines Schmierstoffes kann Einfluss auf das resultierende Reibregime haben. Umgebungsbedingungen wie Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Luftdruck oder chemische Zusammensetzung des Umgebungsmediums können ebenfalls das Reibregime und die resultierenden Systemparameter beeinflussen.

Um das Wechselwirken der einzelnen Bestandteile zu verstehen, ist es notwendig, die Tribologie hinsichtlich der räumlichen Auflösung in Makro-, Mikro- und Nanotribologie zu unterteilen [22]. Die Makrotribologie beschäftigt sich mit den Resultaten des Aufeinandertreffens mehrerer Körper in einem makroskopischen Maßstab und sorgt für die Realisierung der Kraft- und

Energieübertragung und die Verringerung des Verschleißes [22]. Sie ist aufgrund der Dimensionen der untersuchten Körper der bereits am längsten bekannte und erforschte Teilbereich der Tribologie. Die Mikrotribologie beschäftigt sich mit Strukturen im sub-mm-Bereich [22]. Hier sind insbesondere die Oberflächenrauheit und die Beschaffenheit der oberflächennahen Schichten von Interesse. Die mikroskopischen Verschleißerscheinungen konnten durch die zunehmende Verbreitung der Elektronen-Mikroskopie ab den 1960'er Jahren untersucht werden [22]. Der Kontakt von Stoffen im Bereich einer Auflösung von Nanometern wird in der Nanotribologie thematisiert. Die Bindungsarten in und zwischen den wirkenden Kontaktflächen sind dabei neben tribologisch induzierten chemischen Prozessen von großer Bedeutung. Das Zusammenspiel all dieser Teildisziplinen ergibt das Tribosystem und im Endeffekt Reibung und Verschleiß.

Reibung

Reibung beschreibt den Widerstand, welcher einer Relativbewegung entgegen wirkt [24]. Es wird in äußere Reibung, welche zwischen zwei Körpern wirkt, und innere Reibung, die innerhalb ein und desselben Körpers wirkt unterschieden. Bei einer Betrachtung der äußeren Reibung zwischen zwei Körpern in einem mikroskopischen Maßstab muss für eine Erklärung der Vorgänge der Begriff der wahren Berührungsfläche definiert werden. Die wahre Berührungsfläche ergibt sich durch die topografische Abweichung einer realen Oberfläche von einer idealen glatten Oberfläche. Wie in Abbildung 3 beispielhaft dargestellt, berühren sich zwei Körper durch die stets vorhandene Rauheit ausschließlich im Bereich der Rauheitsmaxima.

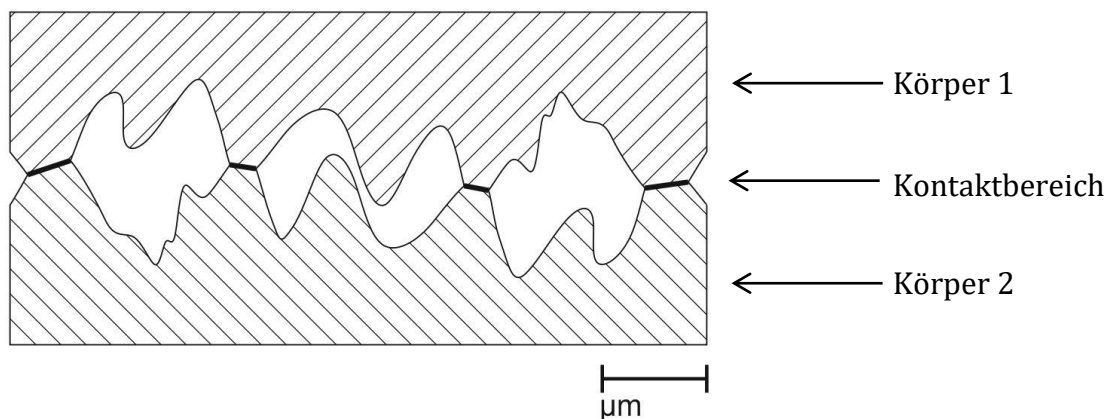


Abbildung 3: wahre Oberfläche als Ergebnis des Kontakts zweier realer Oberflächen

Aus Summation der einzelnen Kontaktbereiche resultiert die wahre Berührungsfläche, welche beim aufeinander Gleiten von zwei Stahlflächen um den Faktor 10^3 bis 10^4 kleiner sein kann, als die scheinbare geometrische Kontaktfläche [23]. Das Verhaken dieser Rauheitsmaxima ist ein grundlegender Vorgang, welcher zu einer Erhöhung des Reibwiderstandes beziehungsweise der Reibkraft und somit dem Reibwert führt. Die Reibungszahl μ ist definiert als Verhältnis der Reibkraft F_R zur Normalkraft F_N .

$$\mu = \frac{F_R}{F_N} \quad (2.3)$$

Im Bereich eines tribologischen Kontaktes kommt es stets zu einer Energieumwandlung infolge von Vorgängen, welche bewegungshemmend wirken und in Verschleiß resultieren [22]. Diese Reibungsmechanismen können in die folgenden vier Grundprozesse eingeteilt werden: Adhäsion, plastische und elastische Deformation sowie das bereits genannte Verhaken von Oberflächenstrukturen. Reibung auf Basis der Adhäsion ist von vielen Einflussfaktoren abhängig und wird durch die Entstehung und Zerstörung von Adhäsionsbindungen innerhalb der wahren Oberfläche hervorgerufen [22]. Für die plastische oder elastische Deformierung wird Energie in Form von Umformungsarbeit benötigt, welche die Bewegung hemmt und somit zu einer Verringerung des Wirkungsgrades führt. Das Verhaken kann darauf zurückgeführt werden, dass die stochastisch verteilte Oberflächenform stets einen Anteil an Maxima aufweist, welche beim Kontakt von zwei Flächen interagieren und die Bewegung behindern. Eine weitere Einflussgröße ist die Härte der Materialien. Unterscheiden sich die Härtegrade stark, so wird eine Oberfläche stärker beansprucht bzw. deformiert, was wieder Verformungsarbeit erfordert.

Verschleiß

Das Zusammenspiel aller Reibungsmechanismen resultiert im Verschleiß. Dieser kann laut DIN 50320 als „*fortschreitender Materialverlust aus der Oberfläche eines festen Körpers, hervorgerufen durch mechanische Ursachen, d.h. Kontakt- und Relativbewegung eines festen, flüssigen oder gasförmigen Gegenkörpers*“ [21] definiert werden. Äquivalent zur Reibung können die auftretenden Verschleißmechanismen in vier Hauptvorgänge unterteilt werden [23]. Die Bindung zwischen den Reibpartnern auf atomarer Ebene, die Adhäsion, wird durch

die vorherrschende Relativbewegung getrennt (Abbildung 4 (a)). Diese Trennung kann in der Grenzschicht oder in einem der beiden Materialien geschehen. In Abhängigkeit der räumlichen Position der Trennung wird die Topografie der Oberflächen verändert und somit ein Verschleiß herbei geführt [23]. Durch wechselnde Spannungen und Kräfte kann es zur Ausbildung von Rissen kommen (Abbildung 4 (b)). Die sogenannte Oberflächenzerrüttung führt im Weiteren zu Materialausbrüchen und zum Verschleifen der Oberfläche [23]. Bei der Abrasion wird die Umlagerung von Material durch unterschiedliche Härten des Grund- bzw. Gegenkörpers hervorgerufen (Abbildung 4 (c)). Der härtere Stoff dringt in den weicheren ein und führt zu dessen Zerfurchung [23]. Ebenfalls auf molekularatomarer Ebene wirken die tribochemischen Reaktionen (Abbildung 4 (d)). Die chemische Wechselwirkung der Kontaktmaterialien wird durch die, bei der Reibung entstehende, Wärme verstärkt, was beispielsweise zur Entstehung von Oxidschichten führen kann [23]. Weisen diese Reaktionsprodukte eine geringere mechanische Stabilität auf kommt es zur Zerstörung dieser und zur Schädigung der Reibpartner durch ihre oft abrasive Wirkung. Diese Mechanismen führen zu einem sichtbaren oder unsichtbaren Verschleiß und können den Ausfall eines Bauteils bedingen.

Eine Quantifizierung des Verschleißes ist über den Verschleißkoeffizienten k möglich. Dieser berechnet sich aus dem Verschleißvolumen $V_{\text{Verschleiß}}$ normiert auf die Normalkraft F_N und den Gesamtgleitweg s (siehe Formel 2.4).

$$k = \frac{V_{\text{Verschleiß}}}{F_N \cdot s} \quad (2.4)$$

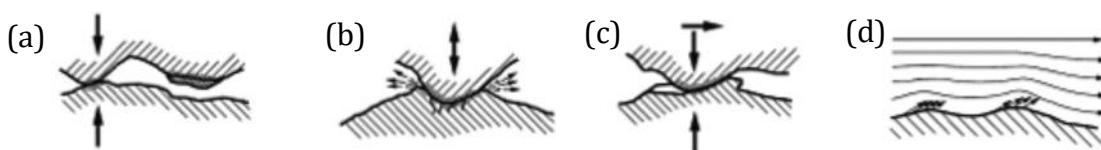


Abbildung 4: Verschleißmechanismen Adhäsion (a), Rissbildung (b), Abrasion (c) und tribochemische Reaktion (d) [25]

Festschmierstoff Graphit

Die reibungsmindernde Eigenschaft von Graphit basiert auf seinem schichtartigen Aufbau (beachte Abbildung 5). Innerhalb dieser Schichten sind die Atome in einem hexagonalen Atomgitter mit hohen Bindungsenergien untereinander gebunden [22]. Zwischen den einzelnen Schichten bestehen jedoch nur äußerst geringe Bindungskräfte, was ein Abgleiten der Schichten aufeinander ermöglicht. Geringe Scherkräfte werden jedoch erst durch das Einlagern von Wassermolekülen oder Fremdatomen erzeugt. Eine Verwendung von Graphit als Festschmiermittel ist somit unter feuchten Bedingungen sinnvoll.

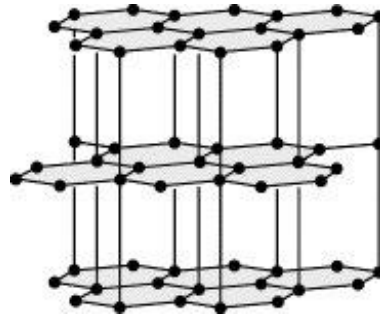


Abbildung 5: Schicht-Struktur von Graphit [26]

3. Experimentelle Rahmenbedingungen

3.1. Material

Tetraedrisch-amorpher Kohlenstoff (ta-C) ist der Gruppe der diamantähnlichen Kohlenstoffschichten zuzuordnen und kann durch seinen geringen Wasserstoffgehalt von anderen Schichten abgegrenzt werden [27]. Aus einer tetraedrisch-amorphen Anordnung des Atomgitters und einem überwiegenden sp^3 -Hybridisierungsanteil resultieren diamantähnliche Eigenschaften. Die verwendeten Schichtsysteme wurden im Fraunhofer IWS mittels des Laser-Arc-Verfahrens, einem laserunterstützten PVD-Prozess, hergestellt. Grundbestandteile dieses Verfahrens sind zwei Elektroden. Dabei wird das zu beschichtende Substrat als Anode und das Beschichtungsmaterial (auch Target genannt) als Kathode geschaltet. Die räumlich gezielte Zündung eines Lichtbogens zwischen den Elektroden wird durch eine laserinduzierte lokale Verdampfung des Targetmaterials erreicht. Das entstandene Plasma wird nun, ähnlich einem Massenspektrometer, gereinigt und anschließend auf das Substrat gelenkt. Die Bildung einer sp^3 -Hybridisierung wird durch die Wahl der Beschleunigungsspannung ermöglicht.

Aufgrund der begrenzten Probenfläche wurden die initialen Parameterstudien und die tribologische Charakterisierung auf nicht-chargengleichen Proben durchgeführt. In Tabelle 1 sind die Eigenschaften dieser Schichten dargestellt. Die Schichtdicke d_{Mat} bzw. das Elastizitäts-Modul E wurden durch Nanointendation bzw. mittels der Detektion von akustischen Oberflächenschwingungen (LA Wave) bestimmt. Die Dichte ρ der Schicht berechnet sich unter Verwendung der empirisch bestimmten Formel 3.1 aus dem E-Modul [28].

$$\rho = 1,79 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \left(1 + \frac{E}{780 \text{ GPa}} - \left(\frac{E}{1620 \text{ GPa}} \right)^2 \right) \quad (3.1)$$

Aus der Dichte der Schicht lässt sich nun mittels der ebenfalls empirisch bestimmten Formel 3.2 [29] der sp^3 -Anteil der Schicht berechnen.

$$sp^3 - \text{Anteil} = \frac{\rho - 1,92 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}}{1,37 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} \quad (3.2)$$

Tabelle 1: Eigenschaften der verwendeten Schichtsysteme

Verwendungszweck Probe:	Parameterstudien	tribol. Charakterisierung
Schichtdicke [μm]	1,85	$4,9 \pm 0,3$
sp^3 -Anteil [%]	70,1	72
Absorptions- grad [%]	343 nm	$81,2 \pm 0$
	515 nm	$82,5 \pm 0,02$
	1030 nm	$83,7 \pm 6,7$
E-Modul [GPa]	572	590 ± 33
Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	2,9	$2,9 \pm 0,05$

3.2. Lasersetup

Zu untersuchen waren die Auswirkungen räumlicher und zeitlicher Strahleigenschaften auf tribologische Kennwerte mit der Eingrenzung der Pulsdauer auf kurze und ultrakurze Pulse im Bereich $0,9 \text{ ps} \leq t_p \leq 30 \text{ ns}$ und Wellenlängen im Bereich $343 \text{ nm} \leq \lambda \leq 1030 \text{ nm}$. Deshalb wurde eine Ultrakurzpuls laseranlage vom Typ microstruct Vario eingesetzt. Dieses Mikrobearbeitungssystem wurde von der Chemnitzer Firma 3D Micromac konzeptioniert und dient der anwendungsnahen Forschung im Bereich der Mikrotechniken. Sie verfügt über zwei integrierte Laser, einerseits ein Time-Bandwidth Product- (TBP) Fuego-Lasersystem und andererseits ein Active Fiber Systems- (AFS) Lasersystem. Aufgrund der Möglichkeit des AFS-Lasersystems variable Pulsdauern bereitzustellen wurden die Untersuchungen mit diesem Laser realisiert.

Das AFS-Lasersystem basiert auf einem Yb:YAG-Seedlaser mit Faserverstärkung. Die Laserpulse werden mit einer hohen Pulswiederholfrequenz im MHz-Bereich mit den benötigten räumlichen und zeitlichen Strahleigenschaften generiert und anschließend auf die endgültige Leistung verstärkt. Um Pulsdauern von wenigen Piko- bis Femtosekunden Dauer zu realisieren, wird das Prinzip der Modenkopplung angewendet. Eine Steuerung bzw. Abschwächung der Leistung wird in erster Linie über eine Steuerung der Pumpströme erreicht und kann durch eine Anpassung der wirksamen Pulsfolgefrequenz mittels akustooptischem Modulator (AOM) weiter beeinflusst werden. Die erzeugte Laserstrahlung besitzt eine Wellenlänge von 1030 nm und kann durch Frequenzkonversion in die zweite (515 nm) oder dritte Harmonische (343 nm) überführt werden. Durch eine

Pulskompressions- bzw. -streckungseinheit kann die Pulsdauer laut Hersteller in einem Bereich von 400 fs bis 30 ps variiert werden [30]. Infolge eigener Messungen mittels optischem Autokorrelator wurden die zur Verfügung stehenden Pulsdauern auf 550 fs bis zu 11,6 ps bestimmt [31]. In Tabelle 2 werden die wichtigsten Eigenschaften des Lasersystems zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 2: Eigenschaften des AFS-Lasersystems [30]

Wellenlänge [nm]	1030 / 515 / 343
maximale mittlere Ausgangsleistung [W]	50 / 14 / 7,5
Pulsdauer [ps]	0,55 ... 11,6
Pulsfolgefrequenz [MHz]	Einzel puls ... 10
Mode	basierend auf TEM ₀₀
M ² [1]	< 1,5

Bei diesem Lasersystem besteht eine nichtlineare Zuordnungsfunktion zwischen eingestellter Soll-Leistung und gemessener Ist-Leistung, insbesondere bei Verwendung der frequenzverdoppelten oder -verdreifachten Strahlung (beachte Abbildung 6).

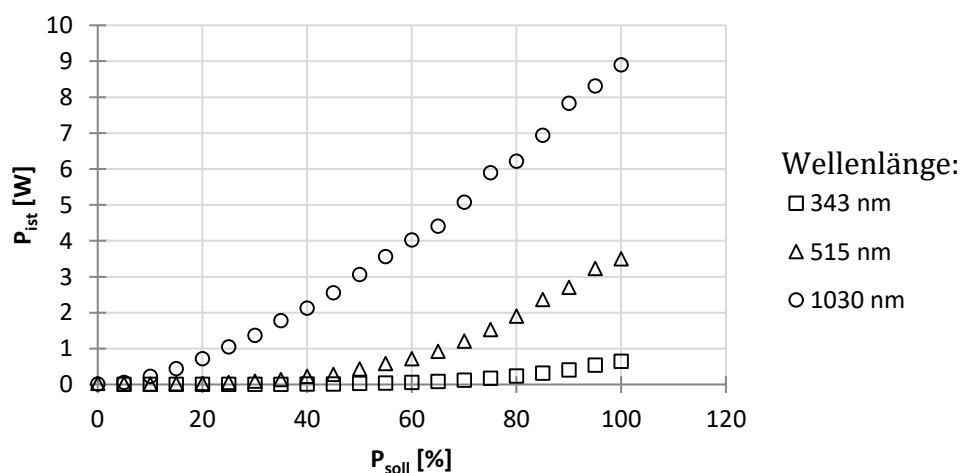


Abbildung 6: Ist-Leistung in Abhängigkeit der Soll-Leistung für 1030 nm, 515 nm und 343 nm

Um die Variation der Pulsdauer in einem größeren Bereich zu ermöglichen, als dies der AFS-Laser zulässt, wurde eine weitere Laseranlage vom Typ microstruct ns eingesetzt. Der verwendete Laser ist ein AVIA NX der Firma Coherent.

Basierend auf einem diodengepumpten Festkörperlaser können durch Güteschaltung Laserpulse im ns-Bereich erzeugt werden [32]. Eine festverbaute Frequenzkonversionseinheit generiert die dritte Harmonische mit einer Wellenlänge von 354,7 nm. In Tabelle 3 werden die Eigenschaften des Lasersystems zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 3: Eigenschaften des AVIA-Lasersystems [32]

Wellenlänge [nm]	354,7
maximale mittlere Ausgangsleistung [W]	40
Pulsdauer [ns]	< 35
Pulsfolgefrequenz [kHz]	Einzel puls ... 250 kHz
Mode	basierend auf TEM ₀₀
M ² [1]	< 1,3
Polarisationsverhältnis (linear)	> 100:1

3.3. experimentelle Durchführung/ Voruntersuchungen

Wird eine diamantähnliche Kohlenstoffschicht mit Laserstrahlung beaufschlagt, so überwiegt bei steigender Fluenz zuerst die Graphitisierung. Anschließend kommt es zu einem Umschlag in Richtung einer überwiegenden Ablation [9]. Da in diesem Kapitel die Graphitisierung thematisiert werden soll, wird, basierend auf diversen Veröffentlichungen [12, 13, 33], eine mittlere Fluenz von $2 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ als vorläufige obere Grenze des zu untersuchenden Bereiches festgelegt. Die Pulsenergie E_P wird nach Formel 3.3. aus einer Messung der mittleren Leistung P_{av} bei bekannter Pulswiederholfrequenz f_P berechnet.

$$E_P = \frac{P_{av}}{f_P} \quad (3.3)$$

Da aufgrund der Dimensionen der verwendeten Fokussieroptiken eine direkte Vermessung des Laserstrahlfokus bei einigen verwendeten Laserstrahlen nicht möglich war, wird der Fokusradius w_0 nach Formel 3.4 berechnet.

$$w_0 = M^2 \frac{\lambda \cdot f}{\pi \cdot w_R} \quad (3.4)$$

Die Beugungsmaßzahl M^2 wird für den AFS-Laser Quelle [31] und für den AVIA-Laser Quelle [32] entnommen. Der Rohstrahlradius wird mithilfe einer Rohstrahlkamera (WinCamD-LCM, DataRay Inc.) möglichst nah vor der Fokussieroptik bestimmt. Da die Laserstrahlen stets eine gewisse Elliptizität aufweisen, wird jeweils ein maximaler Fokusradius $w_{0,max}$ und ein minimaler Fokusradius $w_{0,min}$ bestimmt. Mit Hilfe der Formel 3.5 wird die Fläche des elliptischen Querschnitts berechnet, wobei die beiden Halbachsen den Fokusradien entsprechen.

$$A_0 = \pi \cdot w_{0,max} \cdot w_{0,min} \quad (3.5)$$

Die mittlere Fluenz H_{av} ergibt sich aus der Pulsenergie E_P und der Querschnittsfläche des Fokus A_0 (siehe 3.6).

$$H_{av} = \frac{E_P}{A_0} \quad (3.6)$$

Eine Variation der Fluenz findet in 10 %-Schritten durch eine Anpassung der Pulsenergie statt. Durch eine geeignete Kombination aus Pulswiederholfrequenz und Verfahrgeschwindigkeit können räumlich getrennte Einzelpulse und somit definierte Fluenzen realisiert werden. Um das Erreichen ausreichend großer Fokusradien und somit kleinerer Fluenzen zu ermöglichen werden die Untersuchungen im Ultrakurzpuls-Bereich mit Optiken von 255 mm bzw. 250 mm Brennweite durchgeführt (vergleiche Formel 3.4). Für den AVIA-Laser steht eine Optik mit 328 mm Brennweite zur Verfügung. Die Eigenschaften der verwendeten Lasersysteme und somit die Rahmenbedingungen der einzelnen Telexperimente sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Eigenschaften der verwendeten Lasersysteme

Nr.	Bez. Laser	Wellenlänge [nm]	Pulsdauer [s]	Brennweite [mm]	Fokusradius [μm]
1	AFS	343	$0,91 \cdot 10^{-12}$	250	11,1
2	AFS	343	$5 \cdot 10^{-12}$	250	11,1
3	AFS	515	$5 \cdot 10^{-12}$	255	20,7
4	AFS	1030	$5 \cdot 10^{-12}$	255	33,7
5	AVIA	355	$30 \cdot 10^{-9}$	328	12,3

Mithilfe jedes Lasersystems wird eine Parameterstudie realisiert. Die Studien Nummer 2, 3 und 4 ermöglichen eine Untersuchung des Einflusses der Wellenlänge. Die Studien Nummer 1, 2 und 5 finden unter annähernd gleichen Bedingungen mit Ausnahme der Pulsdauer statt und ermöglichen daher die Untersuchung von deren Einfluss. Im Folgenden werden die in Tabelle 5 dargestellten Bezeichnungen, bestehend aus Wellenlänge und Pulsdauer, verwendet.

Tabelle 5: Bezeichnung der Parameterstudien

Nr.	Bezeichnung
1	„UV/0,9 ps“
2	„UV/5 ps“
3	„VIS/5 ps“
4	„IR/5 ps“
5	„UV/30 ns“

3.4. Charakterisierung

Durch die Bestrahlung der Oberfläche werden folgende Effekte erwartet. Infolge der Wechselwirkung der Laserstrahlung mit der ta-C-Schicht kommt es zu einer Umwandlung der vorherrschenden Bindungsart und somit zu einer Graphitisierung. Diese äußert sich in lateraler Ausdehnung durch eine Verfärbung der Oberfläche infolge der unterschiedlichen Absorptions- und Reflektionsspektren von ta-C und Graphit. In vertikaler Richtung kommt es bei niedrigen Fluenzen zu einem Anschwellen der Oberfläche infolge der geringeren Dichte des Graphites im Vergleich zur diamantähnlichen Schicht. Mit steigender Fluenz kommt es zu einem Regimeumschlag in Richtung Ablation [12].

Um diese Änderungen der Oberflächenstrukturen in lateraler und vertikaler Richtung messtechnisch zu erfassen wurde ein Keyence Lichtmikroskop, sowie ein Leica Mikroskop mit der Möglichkeit der Konfokalmikroskopie sowie der Weißlichtinterferometrie gewählt. Zur Erfassung der Änderung des Bindungsverhältnisses diente ein Raman-Spektrometer vom Typ Renishaw inVia. Der Einfluss der Oberflächenstrukturen auf den Reibwert wurde mit einem Wazau-Tribometer bestimmt.

Effektdurchmesser- und Schwellfluenz-Bestimmung

Liu [34] beschreibt eine Methodik um anhand eines optisch zu bestimmenden Effektdurchmessers die Schwellfluenz des Materials und den Fokusbereich des Laserstrahls zu bestimmen. Als Effektdurchmesser wird in dieser Arbeit der Durchmesser eines durch Laserstrahlung erzeugten und visuell abgrenzbaren Bereichs auf dem Material bezeichnet. Dies kann abhängig vom Fluenzregime und dem Material der Durchmesser eines ablatierten oder modifizierten Volumens sein. Der Effektdurchmesser wurde mithilfe eines Keyence VHX-5000 Lichtmikroskopes bestimmt. In [34] wird von einem Laserstrahl mit gaußförmiger räumlicher und zeitlicher Feldstärkeverteilung ausgegangen. Die Fluenz H in Abhängigkeit vom Abstand r von der Strahlachse ist in Formel 3.7 dargestellt. Dabei bezeichnet H_0 die Spitzenfluenz im Mittelpunkt des Strahls und w_0 den Radius des Strahls.

$$H(r) = H_0 \cdot e^{\left(-\frac{r^2}{w_0^2}\right)} \quad (3.7)$$

Aus einer Linearisierung der Funktion resultiert Formel 3.8.

$$r^2 = w_0^2 \cdot \ln\left(\frac{H_0}{H(r)}\right) \quad (3.8)$$

Der quadrierte Effektradius wird in Abhängigkeit der Fluenz halblogarithmisch dargestellt und anschließend eine logarithmische Regressionskurve der Form 3.9 bestimmt.

$$y = m \cdot \ln(x) + n \quad (3.9)$$

Die Schwellfluenz H_{th} ist bei einem Effektradius von $0 \mu\text{m}$ gegeben, entspricht also dem Schnittpunkt mit der Abszisse und berechnet sich somit nach Formel 3.10.

$$H_{th} = e^{-\frac{n}{m}} \quad (3.10)$$

Der quadrierte Fokusradius r^2 des Laserstrahls entspricht in der Regressionsfunktion m . Mithilfe von Formel 3.11 kann der Laserstrahlradius im Fokus berechnet werden.

$$r = \sqrt{m} \quad (3.11)$$

Schwellhöhen-/Schwellvolumen-Bestimmung

Bei der Konfokalmikroskopie wird die Probe, nicht wie bei konventionellen Mikroskopieverfahren komplett, sondern zeilenweise von einer fokussierten Strahlungsquelle beleuchtet. Bei Verwendung eines Auflicht-Aufbaus tritt die reflektierte bzw. gestreute Strahlung in das Linsensystem und wird innerhalb dessen erneut fokussiert. In dieser Brennebene befindet sich eine Blende, welche den nachfolgenden Detektor von Streustrahlung abschirmt. Dabei wird Strahlung ausgeblendet, welche in der Fokusebene auf der Probe entsteht und nicht in den gleichen Brennfleck innerhalb des Gerätes fällt sowie Streustrahlung, die unter- oder oberhalb der Fokusebene entsteht. Somit kann durch ein kontinuierliches Verfahren des Fokus in vertikaler und lateraler Richtung ein dreidimensionaler Eindruck des Oberflächenprofils erzeugt werden.

Die Weißlichtinterferometrie basiert auf der Interferenz zweier Teilstrahlen unter Verwendung breitbandiger Strahlung. Die, von einer Weißlichtquelle ausgesandte, Strahlung durchläuft einen Strahlteiler und wird anschließend einerseits an einem Referenzspiegel und andererseits an der Probenoberfläche reflektiert. Das entstehende Interferogramm ist abhängig vom Wegunterschied zwischen Referenzspiegel und Probe und wird von einem Sensor aufgefangen. Durch ein schrittweises Verfahren des Messaufbaus in vertikaler Richtung ist eine dreidimensionale Darstellung der Oberfläche möglich. Unterscheidungsmerkmal im Vergleich zu anderen Interferometrieverfahren ist dabei die verwendete Lichtquelle und die damit einhergehende geringe Kohärenzlänge, welche Ursache für die hohe vertikale Auflösung ist.

Das verwendete Messgerät war ein Leica DCM 3D Mikroskop. Anhand der erstellten Punktwolke konnte die charakteristische Größe der Schwellhöhe sowie das Volumen der entstandenen Strukturen bestimmt werden. Dabei kann sich das resultierende Volumen aus der Überlagerung einer Ablation sowie einer Volumenzunahme durch Graphitisierung zusammensetzen. In Tabelle 6 sind einige relevante technische Daten des Messsystems dargestellt.

Tabelle 6: technische Daten des Leica DCM 3D Mikroskops

Modus	Konfokal	Weißlichtinterferometrie	
Objektivvergrößerung	150fach	5fach	50fach
Numerische Apertur	0,95	0,15	0,5
Sichtfeld [μm^2]	84,83 · 63,60	2550 · 1910	254,64 · 190,90
laterale Auflösung [μm]	0,14	1,08	0,34
vertikale Auflösung [nm]	<2	<0,1	<0,1

Bestimmung tribologischer Kennwerte

Charakteristisch für den Einfluss der strukturierten Oberfläche eines Körpers auf dessen tribologische Eigenschaften ist der Reibwert. Dieser wurde in Abhängigkeit der Zeit mit einem Wazau-Tribometer bestimmt. Dieses, auf einem Ball-on-Disc-Verfahren basierende, Messgerät besteht aus einem Arm, durch welchen der kugelförmige Prüfkörper mit einer definierten Normalkraft auf die quaderförmige Probe gedrückt wird. Die Probe wird in eine oszillierende Bewegung versetzt, was aufgrund der geringen Amplitude zu einer annähernd linearen Relativbewegung und somit zu Gleitreibung zwischen Prüfkörper und Probe führt. Durch eine Einhausung besteht die Möglichkeit die Probe hinsichtlich der Luftfeuchtigkeit zu konditionieren. Dies ist von Bedeutung, da die Luftfeuchtigkeit erheblichen Einfluss auf den Reibwert haben kann. Die resultierende Reibkraft wirkt tangential zur Probenoberfläche und äußert sich in der Dehnung und Stauchung des Lastarmes, welche durch einen Dehnungsmessstreifen registriert werden können. Da es im Laufe der tribologischen Messung zu einem gewissen Verschleiß kommt, ist der Reibwert eine Funktion der Zeit bzw. des Reibweges. Die aufgebrachte Normalkraft wird durch verschiedene Gewichte variiert. Unter Verwendung der Formel 2.3 kann der Gleitreibungskoeffizient berechnet werden.

Der Verschleiß infolge der Reibung wird durch den Verschleißkoeffizienten k (siehe Formel 2.4.) quantifiziert. Die Bestimmung des Verschleißvolumens erfolgt unter Verwendung des Leica Mikroskops im Weißlichtinterferometrie-Modus für die Probenkörper. Für die kugelförmigen Prüfkörper wird angenommen, dass das Verschleißvolumen einem Kugelsegment entspricht. Daher wird mit dem Keyence Mikroskop der Radius der Verschleißerscheinung $r_{\text{Verschleiß}}$

bestimmt. Unter Zuhilfenahme des Kugelradius r_K kann die Höhe des Verschleißvolumens $h_{\text{Verschleiß}}$ nach Formel 3.13 berechnet werden.

$$h_{\text{Verschleiß}} = r_K - \sqrt{r_K^2 - r_{\text{Verschleiß}}^2} \quad (3.13)$$

Das Verschleißvolumen $V_{\text{Verschleiß}}$ ergibt sich nach Formel 3.14 zu

$$V_{\text{Verschleiß}} = \frac{\pi}{3} \cdot h_{\text{Verschleiß}}^2 (3 \cdot r_K - h_{\text{Verschleiß}}) \quad (3.14)$$

In Tabelle 7 sind einige technische Daten des Messsystems dargestellt.

Tabelle 7: technische Daten des Wazau Tribometers

Schwingweite [mm]	0,05 ... 1
Schwingfrequenz [Hz]	5 ... 80
Normalkraft [N]	0,5 ... 20

Bestimmung von Bindungseigenschaften

Die Eigenschaften eines auf Kohlenstoff basierenden Materials sind primär durch die Bindungen der Atome festgelegt. Daher ist es von Bedeutung, im Zuge der Charakterisierung das Verhältnis der Bindungsarten und somit die vorherrschende Hybridisierungsart der ta-C-Schicht zu bestimmen. In der Modifikation Graphit dominiert die sp^2 -Bindung, in der ta-C-Schicht die sp^3 -Bindung. Es soll somit untersucht werden, welchen Einfluss räumliche und zeitliche Strahleigenschaften auf das sp^2 - sp^3 -Verhältnis haben. Zur Bestimmung der Bindungseigenschaften wurde die VIS-Raman-Spektroskopie herangezogen.

Wird eine Probe monochromatischer Strahlung ausgesetzt, so wird der größte Teil reflektiert oder elastisch an den Molekülen gestreut. Diese elastische Streuung wird auch Rayleigh-Streuung genannt [35]. Ein sehr viel geringerer Teil von etwa 10^{-8} wird an den Molekülen unelastisch gestreut und erhält eine andere Frequenz als die eingestrahnten Photonen. Infolge der Anregung der Elektronenhülle im, von den Photonen induzierten, elektromagnetischen Feld kommt es zu Schwingungen der Atomverbände. Beim Übergang in einen Endzustand, welcher energetisch über oder unter dem Grundzustand liegen kann,

werden Photonen anderer Wellenlänge emittiert. In Bezug auf die Wellenlänge der eingestrahlten Strahlung wird in Stokes- (höhere Wellenlänge) und Anti-Stokes-Streuung (niedrigere Wellenlänge) unterschieden [35]. Das entstandene Spektrum kann nun durch einen Spektrometeraufbau analysiert werden, wobei die Anregungsstrahlung durch einen wellenlängenabhängigen Filter blockiert wird. Das Spektrum von ungeordnetem Graphit besitzt zwei Hauptmaxima (beachte Abbildung 9) [36]. Der G-Peak (zu finden bei rund 1580 cm^{-1}) wird durch eine Schwingung der Atomverbände entsprechend Abbildung 7 hervorgerufen. Es ist zu beachten, dass eine derartige Schwingung nicht nur in hexagonalen Atomverbänden, sondern auch in Kettenverbänden möglich ist und somit bei Vorhandensein von sp^2 - und sp^3 -Bindungen vorkommt. Ein Schwingungsmodus, welcher zur Ausbildung des zweiten Hauptmaximums, dem D-Peak (zu finden bei rund 1350 cm^{-1}), führt, ist hingegen nur in einer hexagonalen Atomstruktur möglich (siehe Abbildung 8). Da zur Ausbildung dieser Schwingung eine gewisse Unordnung der Atome benötigt wird ist sie in fehlerlosem Graphit nicht möglich. In Abbildung 9 sind diese beiden Peaks durch eine Intensitätsverteilung in Abhängigkeit der Wellenzahl dargestellt.

Mit Hilfe einer Lorentz-(D-Peak) und einer Breit-Wigner-Fano-Funktion (G-Peak) wird eine Anpassung der erhaltenen Messwertkurven durchgeführt. Aus dieser können im Anschluss die Spitzenintensitäten der Maxima I_G und I_D , deren Halbwertsbreiten B_G und B_D und weitere charakteristische Werte entnommen und in das Verhältnis der Intensitäten I_D/I_G und den Raman-Shift ω_{max} (Formel 3.12) überführt werden. Dabei entspricht ω_0 der Lage des G-Peaks, B_G der Halbwertsbreite und Q_G einem Schiefefaktor der Funktion.

$$\omega_{max} = \omega_{0G} + \frac{B_G}{2 \cdot Q_G} \quad (3.12)$$

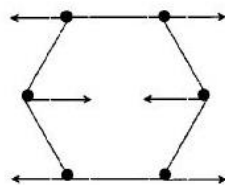


Abbildung 7: G-Schwingungsmode der Kohlenstoffatome[36]

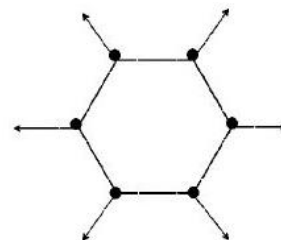


Abbildung 8: D-Schwingungsmode der Kohlenstoffatome[36]

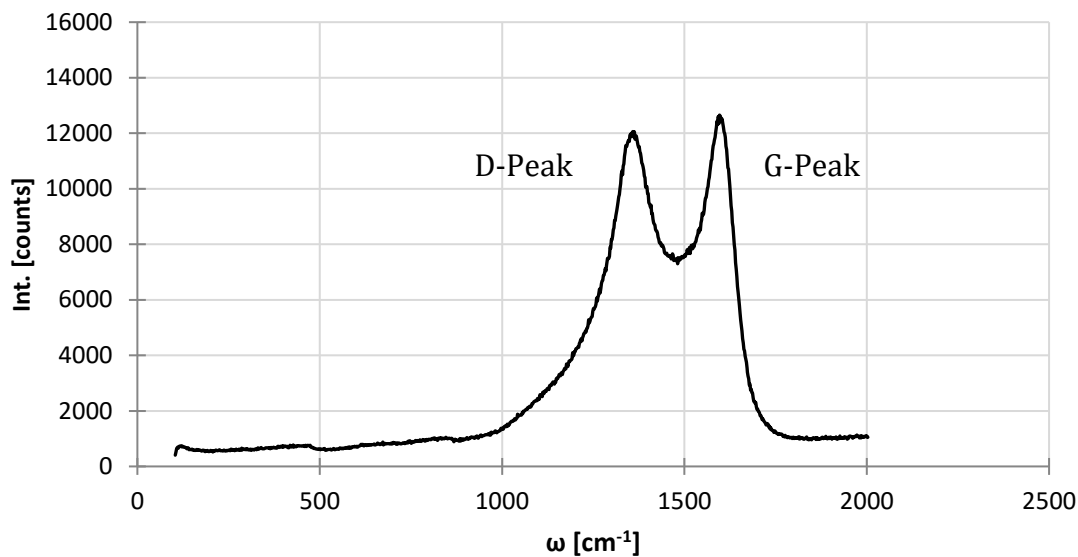


Abbildung 9: Raman-Spektrum von ungeordnetem Graphit mit D- und G-Peak

Auf dem Gebiet der Interpretation von VIS-Raman-Spektren von kohlenstoffbasierten Materialien ist insbesondere die Arbeit von Ferrari et al. hervorzuheben [29, 36]. Für eine Deutung der erhaltenen Intensitätsverteilung ist die Einführung des 3-Stufen-Modells notwendig. Dies beschreibt die Veränderung des Raman-Spektrums bei der Umwandlung von Graphit über nanokristallines Graphit (NK-Graphit) und amorphen Kohlenstoff (a-C) zu tetraedrisch-amorphen Kohlenstoff (ta-C) (beachte Abbildung 10) [36]. Die Veränderung im Raman-Spektrum wird dabei von vier Einflussgrößen bestimmt: der Cluster-Bildung der sp^2 -Phase, der Bindungsunordnung, der Präsenz von sp^2 -Ringen oder -Ketten sowie vom vorliegenden sp^2 - sp^3 -Verhältnis.

In der ersten Stufe (Graphit \rightarrow NK-Graphit) kann eine Verschiebung des G-Peaks von 1581 cm^{-1} zu rund 1600 cm^{-1} festgestellt werden. Diese Verschiebung ist auf die Entstehung eines zweiten Peaks bei rund 1620 cm^{-1} zurückzuführen, welcher für kleine Korngrößen nicht vom G-Peak getrennt ist. Eine strukturelle Änderung des Materials wird durch eine Umwandlung von einem mono- in einen polykristallinen Aufbau sichtbar.

In der zweiten Stufe (NK-Graphit \rightarrow a-C) kommt es zunehmend zur Bildung von Fehlstellen im Graphit-Gitter, was schlussendlich zu einer annähernd vollkommenen Unordnung führt. Die sp^2 -Bindung überwiegt nach wie vor. Im Raman-Spektrum äußert sich dies durch eine Verschiebung des G-Peaks (rund 1600 cm^{-1} zu 1510 cm^{-1}) und des Intensitätsverhältnisses in Richtung Null.

Die dritte Stufe (a-C \rightarrow ta-C) ist charakterisiert durch einen starken Anstieg des sp^3 -Verhältnisses und einer strukturellen Umwandlung der sp^2 -Bindungen von Ringen zu Ketten. Dies äußert sich durch eine Verschiebung des G-Peaks zu 1570 cm^{-1} sowie einem gleichbleibend niedrigen Intensitätsverhältnis.

Zusammenfassend lässt sich somit sagen, dass der G-Peak bei der Betrachtung von Graphit und ta-C nur gering mit dem sp^3 -Gehalt korreliert. Eine Verschiebung zu hohen sp^3 -Gehalten ist nur für ein Intensitätsverhältnis nahe Null abzulesen. Ursache für eine Veränderung im Raman-Spektrum ist hauptsächlich die Entwicklung von sp^2 -Clustern. Eine Erhöhung des Intensitätenverhältnisses in Verbindung mit einer Verschiebung zu höheren Raman-Shifts kann also als Zeichen der Ordnungszunahme des Bindungszustandes (amorph \rightarrow kristallin) und somit einer Graphitisierung betrachtet werden.

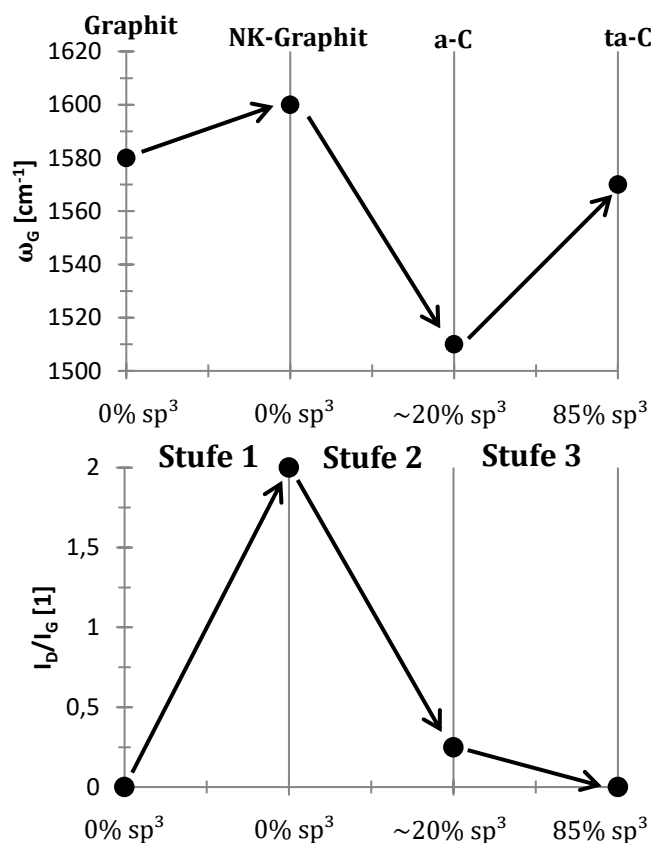


Abbildung 10: Verhältnis der Spitzenintensitäten und Position des G-Peaks in Abhängigkeit des sp^3 -Gehaltes bzw. der Kohlenstoffform [36]

Für die Untersuchungen wurde ein Ramanspektrometer vom Typ Renishaw inVia verwendet. In Tabelle 8 sind einige technische Daten dargestellt.

Tabelle 8: technische Daten des Renishaw Ramanspektrometers

spektrale Auflösung [cm^{-1}]	< 0,5
Lasertyp	Argon-Ionen (Ar^+)-Laser
Wellenlänge [nm]	514
mittlere Leistung [W]	0,1 mW
Vergrößerung	50fach
Fokusbereich [mm]	2

4. Ergebnisse

Eine erste visuelle Betrachtung, der mit Laserstrahlung beaufschlagten Probe, fand mit einem Zeiss LSM 5 Pascal im Lichtmikroskop-Modus statt. In Abbildung 11 bis Abbildung 15 ist jeweils der maximal graphitisierte Zustand dargestellt.



Abbildung 11: maximale Graphitisierungsausprägung der Studie „UV/0,9 ps“

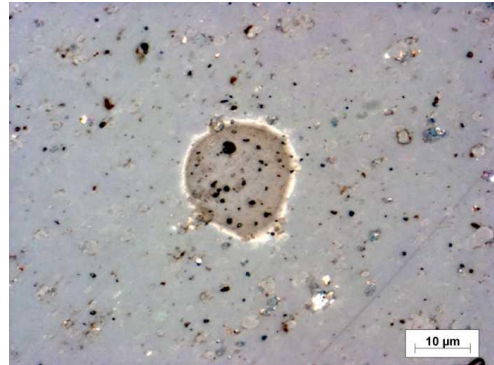


Abbildung 12: maximale Graphitisierungsausprägung der Studie „UV/5 ps“



Abbildung 13: maximale Graphitisierungsausprägung der Studie „VIS/5 ps“

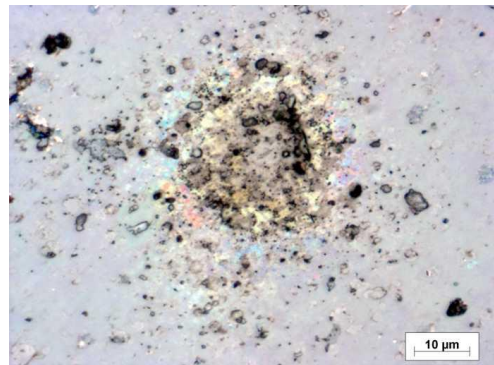


Abbildung 14: maximale Graphitisierungsausprägung der Studie „IR/5 ps“

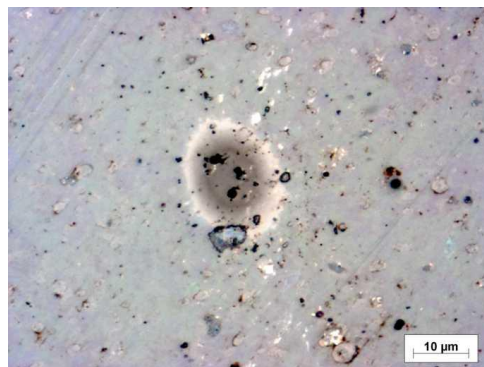


Abbildung 15: maximale Graphitisierungsausprägung der Studie „UV/30 ns“

Der zunehmende Effektdurchmesser mit steigender Wellenlänge kann durch die Wellenlängenabhängigkeit des Fokusbereichs begründet werden. Bei annähernd gleicher Brennweite, Beugungsmaßzahl und Rohstrahldurchmesser lassen sich Laserstrahlen geringerer Wellenlänge stärker fokussieren (vergleiche Tabelle 4 und Formel 3.4). Die in Abbildung 14 dargestellte unregelmäßige Ausbildung der Graphitisierung führte in der nachfolgenden Charakterisierung zu Einschränkungen, da beispielsweise der Effektdurchmesser nicht klar abzugrenzen war. Es ist anzunehmen, dass die, innerhalb der Graphithügel zu erkennenden dunklen Stellen, unvollständig ionisiertes Targetmaterial darstellen. Die Untersuchung mittels Konfokalmikroskopie zeigte, dass an diesen Stellen lokal eine Vertiefung der Oberfläche stattfand, während die restliche Fläche graphitisiert und somit erhöht wurde. Dies deutet ebenfalls darauf hin, dass diese Materialinhomogenitäten bereits vor der Bestrahlung einen erhöhten sp^2 -Bindungsanteil besitzen. Da Graphit einen höheren Absorptionsgrad als ta-C aufweist, findet hier Ablation statt. Des Weiteren ist es denkbar, dass infolge einer Gasentwicklung bei der Ablation ein Großteil dieses Targetmaterials aus der Schicht gerissen wird und somit eine Vertiefung gebildet wird.

Schwellfluenz-Bestimmung

Unter Zuhilfenahme des Keyence Lichtmikroskopes wurden die Effektdurchmesser der entstandenen Strukturen bestimmt. Die erhaltenen Messwerte sind in Abbildung 16 dargestellt.

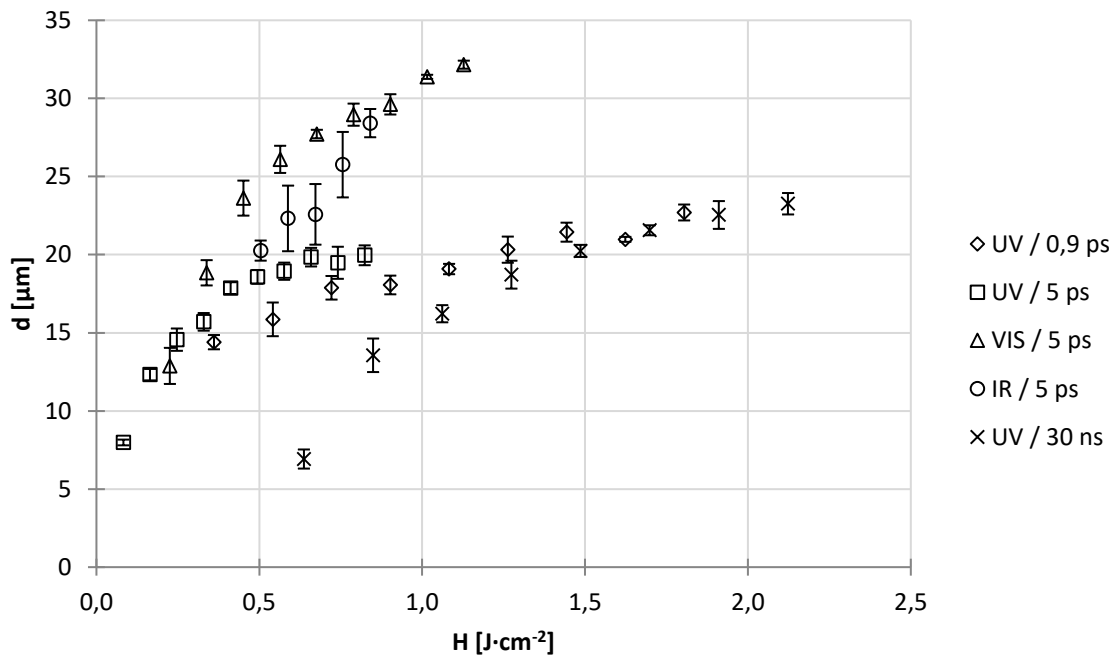


Abbildung 16: Effektdurchmesser in Abhängigkeit der Fluenz

Es ist zu beachten, dass der Effektdurchmesser stark vom Fokusbereich des Laserstrahls abhängt. Daher ist ausschließlich ein Vergleich der Messwertreihen „UV/0,9 ps“ und „UV/5 ps“ zielführend. Bei gleichem Fokusbereich und gleichen Fluenzen wird mit einer längeren Pulsdauer ein größerer Effektdurchmesser erzeugt, da mit einer steigenden Pulsdauer eine Erhöhung der Wärmeeinflusszone einhergeht. Des Weiteren ist zu erkennen, dass ein Großteil der Kennlinien einem logarithmischen Verlauf folgt. Eine halblogarithmische Darstellung des quadrierten Durchmessers gegenüber der Fluenz ermöglicht die Bestimmung der Schwellfluenz des Graphitisierungsregimes auf Basis der in 3.4. vorgestellten Methode (vergleiche Abbildung 17). Die resultierenden Schwellfluenzen sind in Tabelle 9 dargestellt.

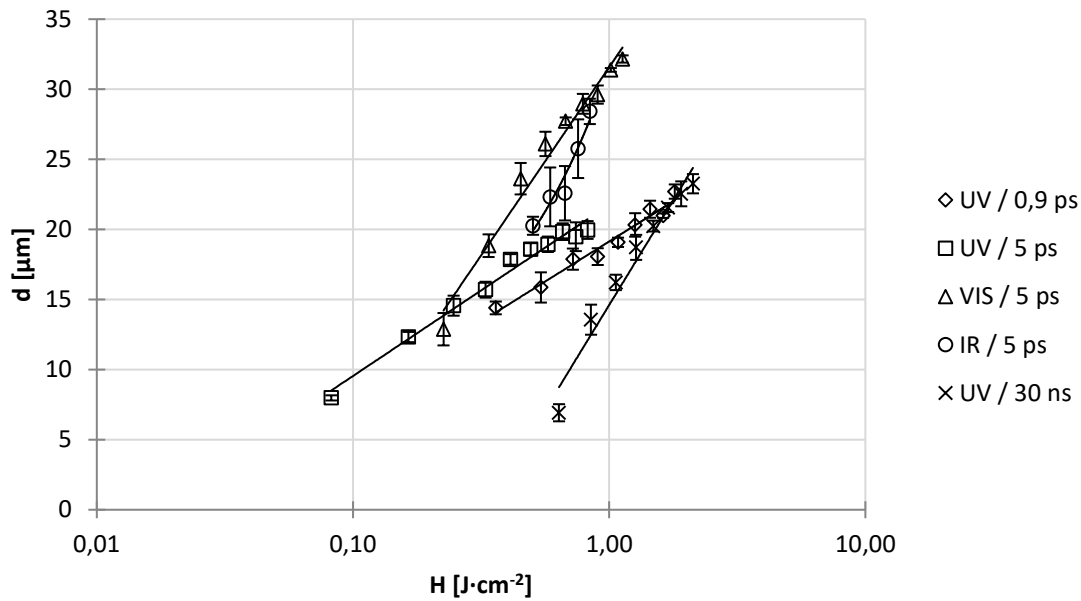


Abbildung 17: quadrierter Effektdurchmesser in Abhängigkeit der Fluenz mit Regressionskurven, halblogarithmische Darstellung

Tabelle 9: Schwellfluenzen der einzelnen Parameterstudien

Bezeichnung	$H_{th} [J \cdot cm^{-2}]$
UV/0,9 ps	0,13
UV/5 ps	0,06
VIS/5 ps	0,17
IR/5 ps	0,30
UV/30 ns	0,47

Die Abnahme der Schwellfluenz bei steigender Pulsdauer im Ultrakurzpuls-Bereich kann damit begründet werden, dass bei höheren Pulsdauern tendenziell mehr Energie an das Gitter übertragen wird. Folge dessen ist eine vergrößerte Wärmeeinflusszone und somit ein größerer Effektdurchmesser in Bezug auf kürzere Pulsdauern bei gleicher Fluenz. Dies führt zu einer geringeren Schwellfluenz. Die deutlich höhere Schwellfluenz bei einer Pulsdauer von 30 ns deutet auf das Vorhandensein eines gewissen Ablationsanteils hin. Durch das entstehende Plasma wird ein Teil des Pulses abgeschirmt, wodurch nur ein gewisser Anteil der Pulsenergie ins Material eingekoppelt wird und für eine Wechselwirkung sorgen kann. Somit kommt es erst bei höheren Fluenzen zu einer sichtbaren Modifizierung des Materials.

Es deutet sich ein Ansteigen der Schwellfluenz bei steigender Wellenlänge an. Dabei ist zu beachten, dass sich die Möglichkeit der Vermessung nach der Ausprägung der graphitisierten Flächen richtete. Insbesondere bei der Messwertreihe „IR/5 ps“ wurde eine unsaubere Ausprägung der bestrahlten Fläche festgestellt (vergleiche Abbildung 14). Diese unsaubere Ausprägung impliziert einen gewissen Messwertfehler, da der Rand des graphitisierten Bereiches nicht klar abzugrenzen ist.

Schwellhöhen-/Schwellvolumen-Bestimmung

Die Charakterisierung der Strukturen mittels Lichtmikroskopie liefert, im gewählten Messaufbau, Informationen über die laterale Ausdehnung der bestrahlten Flächenbereiche. Eine Größe, welche mit dem Grad der eingebrachten Energie in das Material korreliert, ist die Schwellhöhe h_s .

Mithilfe eines Leica Konfokalmikroskops wurde eine dreidimensionale Darstellung der Probenoberfläche erzeugt. Aus dieser konnte im Anschluss die Schwellhöhe sowie das graphitisierte Volumen über der Grundebene entnommen werden. Das erzeugte Volumen hängt vom Effektdurchmesser (bedingt durch Fokusbereich und Fluenz) sowie der Schwellhöhe (bedingt durch Wellenlänge, Pulsdauer und Fluenz) ab. In Abbildung 18 ist eine derartige dreidimensionale Darstellung illustriert.

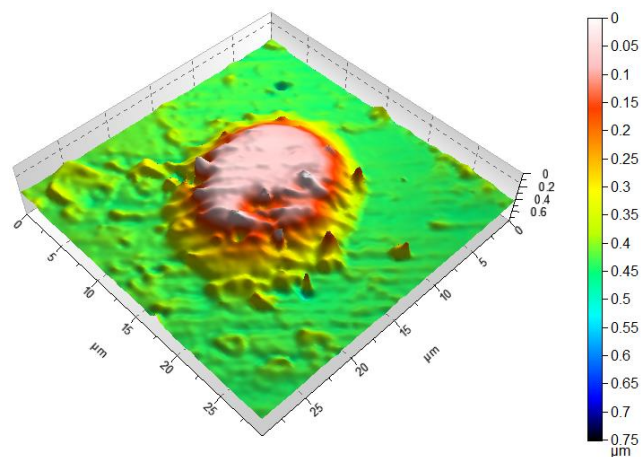


Abbildung 18: Dreidimensionale Falschfarben-Darstellung eines Graphithügels der Parameterstudie „UV/30 ns“ hergestellt durch Einzelpuls-Bestrahlung

In Abbildung 19 ist die bestrahlte Oberfläche der Parameterstudie „IR/5 ps“ dargestellt. Wie schon im Zusammenhang mit Abbildung 14 angemerkt schränkte die Ausbildung der Graphitisierung die Charakterisierung in diesem Fall stark ein. Aus diesem Grund war eine Bestimmung des graphitisierten Volumens sowie der Schwellhöhe praktisch nicht möglich.

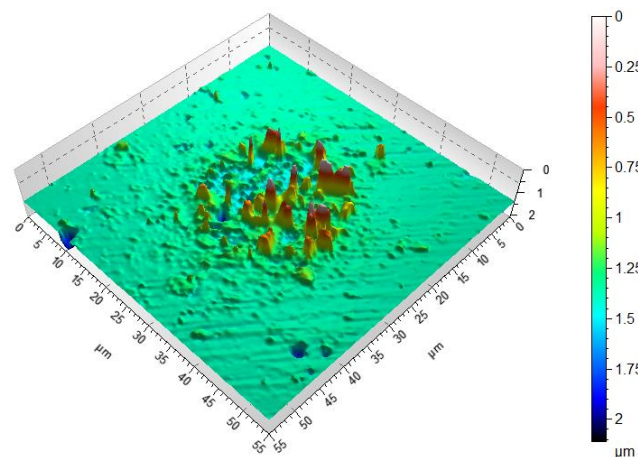


Abbildung 19: Dreidimensionale Falschfarben-Darstellung eines Graphithügels der Parameterstudie „IR/5 ps“ hergestellt durch Einzelpuls-Bestrahlung

In Abbildung 20 sind die Schwellhöhen gegen die Fluenz für die Parameterstudien „UV/0,9 ps“, „UV/5 ps“ und „UV/30 ns“ aufgetragen. Es wird deutlich, dass mit steigender Pulsdauer die Schwellhöhe ebenfalls steigt. Dies ist bereits bei einem geringen Unterschied der Pulsdauern von rund 4 ps („UV/0,9 ps“ zu „UV/5 ps“) erkennbar. Bedingung für eine große Schwellhöhe ist ein großer Energieübertrag an ein großes Schichtvolumen des Gitters. Da bei kurzen Pulsen („UV/30 ns“) tendenziell die Wärmeeinflusszone in vertikaler Richtung größer ist als bei ultrakurzen Pulsen („UV/0,9 ps“ und „UV/5 ps“), wird ein größeres Volumen vom Laserpuls beeinflusst. Es kann mehr Material umgewandelt werden, was in einer größeren Schwellhöhe resultiert. Des Weiteren führt die beginnende Graphitisierung der Oberfläche, mit Einsetzen des Laserpulses, zu einer höheren Absorption (beachte [10]). Aufgrund der geringen Pulsdauer der Ultrakurzpulsbestrahlung findet der Großteil der Graphitisierung nach Einwirken des Laserpulses statt.

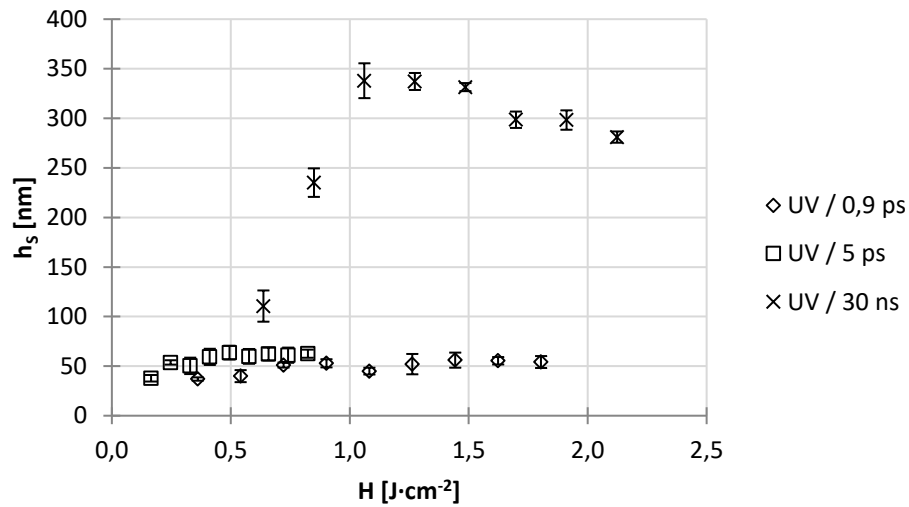


Abbildung 20: Schwellhöhe in Abhängigkeit der Fluenz für die Parameterstudien „UV/0,9 ps“, „UV/5 ps“ und „UV/30 ns“

Im betrachteten Fluenzbereich ist die Schwellhöhe für ultrakurze Pulse nahezu fluenzunabhängig und steigt mit zunehmender Fluenz nur gering. Die Differenz zwischen maximaler Schwellhöhe und Schwellhöhe direkt oberhalb der Graphitisierungsschwelle liegt für „UV/0,9 ps“ bei 19 nm (maximale Schwellhöhe 56 nm) und für „UV/5 ps“ bei 26 nm (maximale Schwellhöhe 64 nm). Ein Regimeumschlag in Richtung einer überwiegenden Ablation konnte für Einzelpulse selbst bei hohen Fluenzen (bis $\approx 2 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$) nicht erreicht werden.

Für einen Kurzpuls laser mit ns-Pulsen („UV/30 ns“) hingegen wurde eine Fluenz für einen Regimeumschlag von $1,1 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ festgestellt. Die Fluenz übersteigt den für Graphit kritischen Wert und es kommt zu einem Abtrag nahe der Strahlachse infolge der höheren Spitzenfluenz. Des Weiteren zeichnet sich eine starke Fluenzabhängigkeit der Graphitisierung ab, insbesondere im Bereich unterhalb der Ablationsschwelle.

Ein Grund für die unterschiedlichen Verhaltensweisen der verschiedenen Pulsdauern ist die Geschwindigkeit der auftretenden Graphitisierung. Bei kurzen Pulsen setzt die Graphitisierung bereits während des Pulses ein, was schlagartig zu einer Erhöhung des Absorptionsgrades führt. Somit kommt es ab einer bestimmten Fluenz zu einer Ablation. Für ultrakurze Pulse hingegen erscheint die Schicht relativ transparent, wodurch nur ein geringer Teil ablatiert wird. Infolge der übertragenen Energie kommt es zu einer Graphitisierung, allerdings hauptsächlich nachdem der Laserpuls nicht mehr aktiv ist.

Bei Untersuchungen zum Abtrag der ta-C-Schicht mittels UKP-Laser ($t_p = 0,9 \text{ ps}$, $\lambda = 515 \text{ nm}$) konnte unter Verwendung einer Fokussieroptik mit einer

Brennweite von 100 mm eine maximale Fluenz von $14,8 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ erreicht werden. Abbildung 21 stellt die resultierende Schwellhöhe gegenüber der verwendeten Fluenz dar. Selbst bei hohen Fluenzen überwiegt die Graphitisierung und nicht die Ablation. Es ist zu beachten, dass die präsentierten Ergebnisse nur für Einzelpulsbestrahlung eine Gültigkeit besitzen. Wird die Oberfläche mehreren Pulsen ausgesetzt, so kommt es zu einem Abtrag.

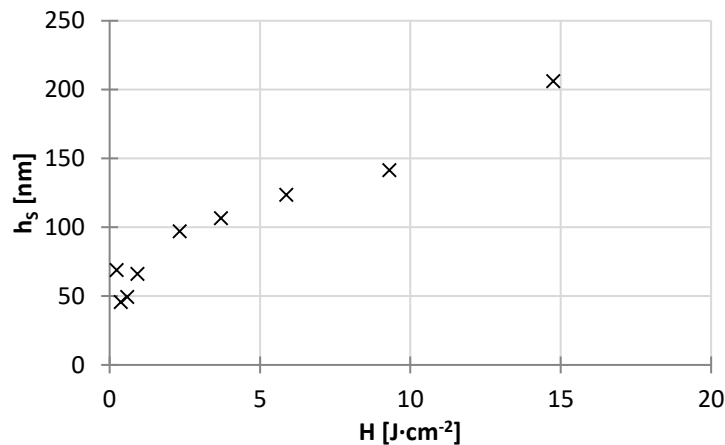


Abbildung 21: Schwellhöhe in Abhängigkeit der Fluenz für $f = 100 \text{ mm}$ sowie $\lambda = 515 \text{ nm}$

Abbildung 22 repräsentiert den Einfluss der Wellenlänge auf die Kenngröße *Schwellhöhe*. Da aufgrund des oben beschriebenen Zustandes der Parameterstudie „IR/5 ps“ eine Charakterisierung nicht möglich war, ist eine Aussage über den Einfluss der Wellenlänge nur eingeschränkt möglich. Dieser scheint jedoch bedeutend geringer zu sein, als der Einfluss der Pulsdauer und ist auf die unterschiedlichen Absorptionsgrade zurückzuführen.

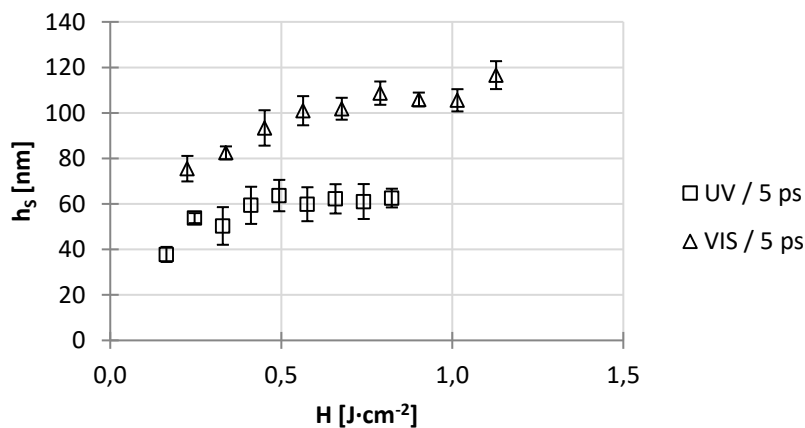


Abbildung 22: Schwellhöhe in Abhängigkeit der Fluenz für die Parameterstudien „UV/5 ps“ und „VIS/5 ps“

Neben der Schwellhöhe wurde mit dem Leica Konfokalmikroskop das Volumen des graphitisierten Materials über der Grundebene des ungraphitisierten ta-C bestimmt. Die erhaltenen Werte sind in Abbildung 23 dargestellt. Da das Volumen, ähnlich dem Effektdurchmesser, stark vom Durchmesser des Laserstrahls abhängt, ist ein Vergleich der Messwertreihen nicht zielführend. Es wird jedoch ersichtlich, dass große Volumina („VIS/5 ps“ und „UV/30 ns“) durch zwei sehr unterschiedliche Geometrien erreichbar sind.

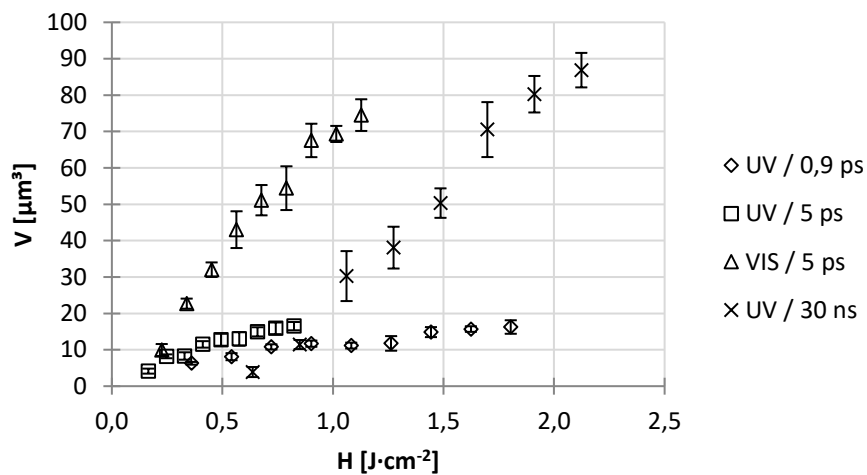


Abbildung 23: graphitisiertes Volumen über der Grundebene in Abhängigkeit der Fluenz

Unter Verwendung ultrakurzer Laserpulse entstanden in erster Linie flache Strukturen mit einer Schwellhöhe bis 120 nm. Wohingegen längere Pulsdauern im ns-Bereich höhere Strukturen mit Schwellhöhen bis 340 nm erzeugten. Des Weiteren wurde der Effektdurchmesser durch die Wahl der Wellenlänge beeinflusst. Kleine Wellenlängen ließen sich auf einen geringeren Fokusbereich fokussieren, als große Wellenlängen (vergleiche 3.4). Durch gezielte Kombination der Eigenschaften Pulsdauer und Wellenlänge konnten somit hohe, flächenmäßig kleine („UV/30 ns“) sowie flache, großflächige Strukturen („VIS/5 ps“) erzeugt werden. In Abbildung 24 und Abbildung 25 sind diese beiden unterschiedlichen Zustände dreidimensional dargestellt. Abbildung 26 stellt ein Querschnittsprofil der beiden Strukturen vergleichend dar.

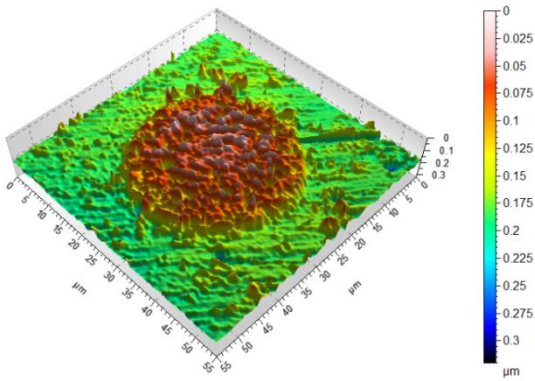


Abbildung 24: Graphithügel der Parameterstudie „VIS/5 ps“ erzeugt durch Einzelpuls-Bestrahlung

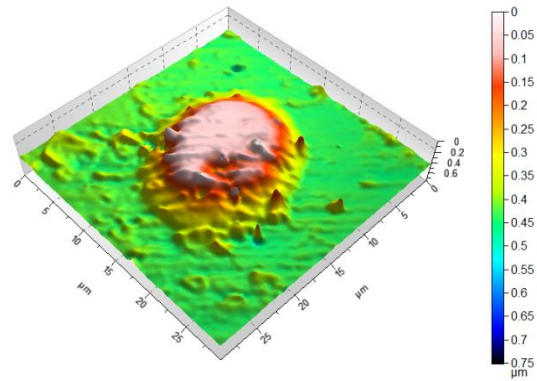


Abbildung 25: Graphithügel der Parameterstudie „UV/30 ns“ erzeugt durch Einzelpuls-Bestrahlung

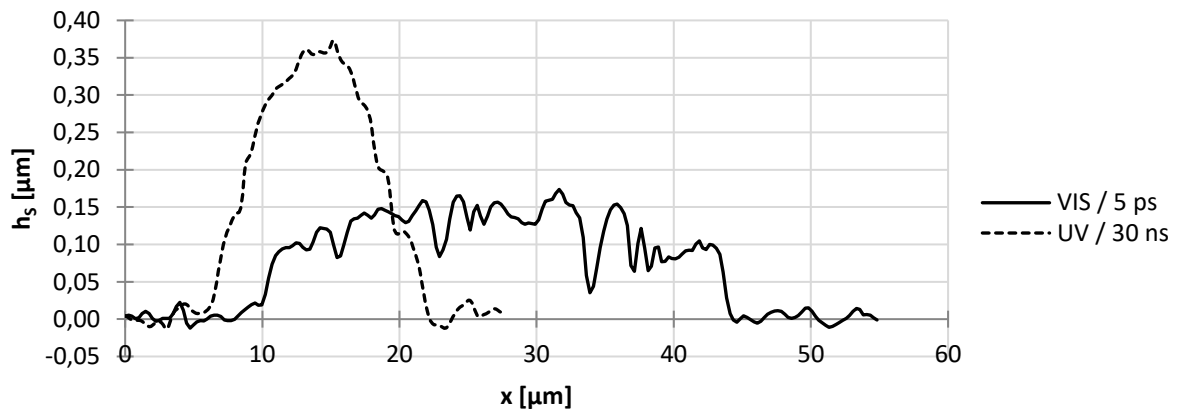


Abbildung 26: Profildarstellung Graphithügel „VIS/5 ps“ und „UV/30 ns“

Bestimmung tribologischer Kennwerte

Diese Grundstrukturen wurden für eine genauere tribologische Untersuchung ausgewählt und werden im Folgenden aufgrund der zugrundeliegenden Parameterstudie als „VIS/5 ps“ und „UV/30 ns“ bezeichnet. Im betrachteten Fluenzbereich wurde jeweils eine Strukturierung in maximaler (Bezeichnung im Folgenden: „VIS/5 ps max“ bzw. „UV/30 ns max“) sowie eine in einer niedrigeren Ausbildung (Bezeichnung im Folgenden: „VIS/5 ps min“ bzw. „UV/30 ns ½“) untersucht. Für die Studie „UV/30 ns ½“ wurde eine Halbierung der Strukturhöhe angestrebt. Für die Studie „VIS/5 ps min“ war dies nicht möglich (vergleiche Abbildung 22). Daher wurde die Strukturierung mit den Prozessparametern der kleinstmöglichen Strukturhöhe durchgeführt. Um eine tribologische Untersuchung zu ermöglichen wurde eine flächenmäßig größere ta-C-beschichtete Probe mit einem Raster von Einzelpulsen bestrahlt. Es wurde ein Abstand angestrebt, der dem Effektdurchmesser und zusätzlich 5 µm entspricht. Aufgrund der begrenzten Probenfläche konnten die Strukturierungen nicht auf chargengleichen Proben wie die Parameterstudien durchgeführt werden. Beim Übertrag wurde deutlich, dass die Wirkung der Laserstrahlung auf der ta-C-Schicht stark von den Herstellungsbedingungen und somit von den Schichteigenschaften abhängt. Es wurde, mit Ausnahme von „VIS/5 ps min“ stets eine größere Schwellhöhe sowie für alle Strukturen größere Effektdurchmesser festgestellt. Daraus resultierte, dass die laterale Distanz der unbestrahlten Oberfläche statt 5 µm nun 0 µm betrug. Eine gegenseitige Beeinflussung der einzelnen bestrahlten Flächenelemente konnte dennoch weitgehend vermieden werden (beachte Abbildung 27 bis Abbildung 30). Die Quantifizierung der Dimensionen (Tabelle 10) wurde mit dem Keyence Lichtmikroskop sowie dem Leica Konfokalmikroskop realisiert.

Tabelle 10: Eigenschaften der Strukturierungen

Strukturierung	UV/30 ns max	UV/30 ns ½	VIS/5 ps max	VIS/5 ps min
mittlere Fluenz [$\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$]	1,3	0,9	1,2	0,5
Schwellhöhe [nm]	462	278	159	29,1
Durchmesser [μm]	20,9	17,0	33,8	24,6
Puls-zu-Puls-Abstand [μm]	21	17	37	24
Flächenanteil [%]	≈79	≈79	≈66	≈82

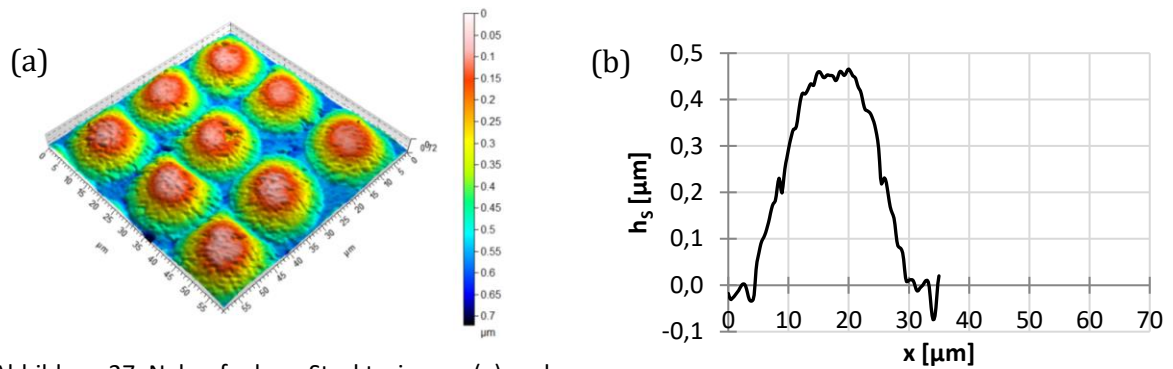


Abbildung 27: Nahaufnahme Strukturierung (a) und Profilschnitt eines Graphithügels (b) „UV/30 ns max“

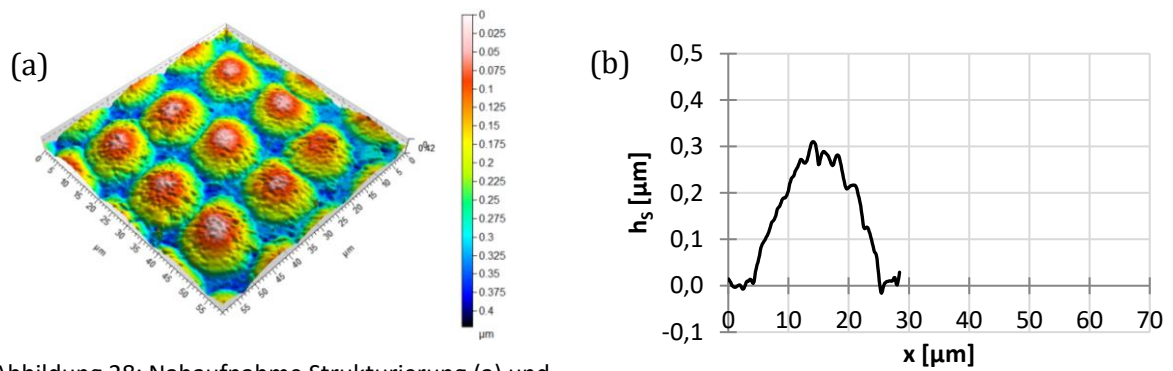


Abbildung 28: Nahaufnahme Strukturierung (a) und Profilschnitt eines Graphithügels (b) „UV/30 ns $\frac{1}{2}$ “

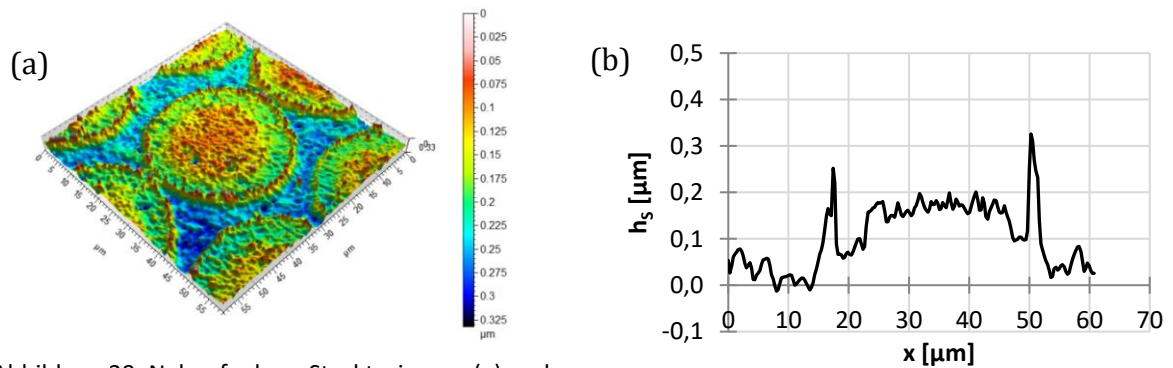


Abbildung 29: Nahaufnahme Strukturierung (a) und Profilschnitt eines Graphithügels (b) „VIS/5 ps max“

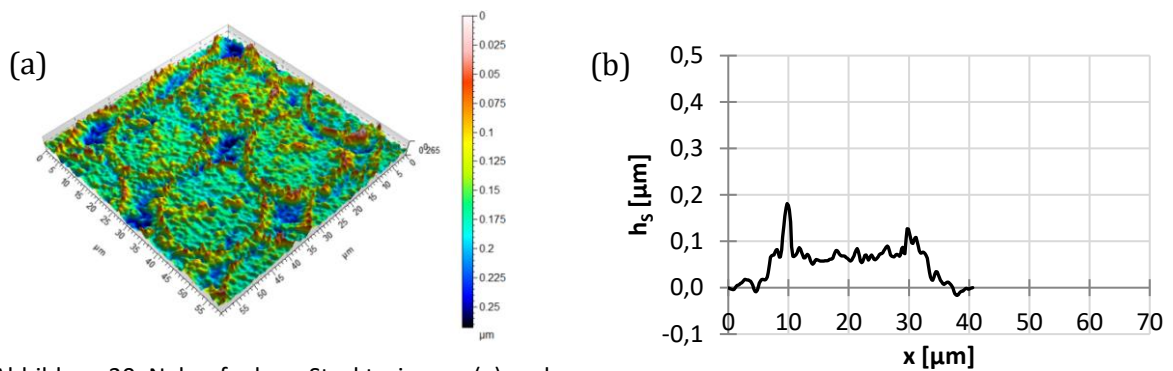


Abbildung 30: Nahaufnahme Strukturierung (a) und Profilschnitt eines Graphithügels (b) „VIS/5 ps min“

Bei allen Teststrukturen wurde eine Überhöhung der Einzelstrukturen im Zentrum festgestellt. Aufgrund der gaußähnlichen Verteilung der Intensität des Laserstrahls kommt es hier zu einem höheren Energieeintrag pro Flächenelement, was sich in einer stärkeren Graphitisierung äußert. In Abbildung 29 und Abbildung 30 ist ersichtlich, dass diese Strukturen eine weitere Überhöhung im Randbereich aufweisen. Dieses Verhalten konnte auf der ta-C-Probe der Parameterstudien nicht nachgewiesen werden (vergleiche Abbildung 24). Mit Fortschreiten der tribologischen Messung werden voraussichtlich zuerst die stark graphitisierten, überhöhten Ränder abgetragen, bevor eine Berührung zwischen Prüfkörper und dem Hauptvolumen stattfindet.

Die Charakterisierung mittels Tribometer wurde bei folgenden, in Tabelle 11 dargestellten, Parametern durchgeführt. Als Prüfkörper wurden nach DIN 5401 zertifizierte 100Cr6-Stahlkugeln der Klasse G5 mit einem Nenndurchmesser von 10 mm gewählt. Die Messdauer wurde auf eine Stunde festgelegt, da zu diesem Zeitpunkt zuverlässig ein quasi-stationärer Zustand des Reibwertes erreicht wurde. Ein weiterer Parameter mit erheblichem Einfluss auf das Messergebnis ist die relative Luftfeuchtigkeit φ . Es wurde nachgewiesen, dass für ta-C-Schichten der Reibwert mit steigender relativer Luftfeuchtigkeit exponentiell abnimmt [37]. Der Einsatz von ta-C-Schichten ist somit unter feuchten Bedingungen sinnvoll. Auch in Anbetracht der Zeit, welche für eine Anpassung der Proben auf sehr trockene oder sehr feuchte Luft benötigt wird, wurde die Verwendung von Raumluft gewählt. Somit lässt sich eine Verringerung der Messdauer mit anwendungsnahen Untersuchungen verbinden.

Tabelle 11: Parameter der tribologischen Untersuchungen

Weg pro Schwingungsperiode [mm]	2
Schwingfrequenz [Hz]	10
Messdauer [min]	60
Reibweg [m]	72
Normalkraft [N]	5
rel. Luftfeuchtigkeit [%]	44±3

Jede Strukturierung sowie die unstrukturierte Referenz wurden jeweils drei Messvorgängen unterzogen um den Einfluss möglicher Unregelmäßigkeiten zu verringern. Die vollständigen Messwertkurven sind im Anhang einsehbar. In Abbildung 31 sind die Reibwertkurven für alle Strukturierungen sowie die

unbestrahlte Referenz in Abhängigkeit der Zeit dargestellt. Anhand dieser Messwertkurven können nun verschiedene Bereiche der Reibung abgegrenzt werden. Bei allen Kurven, mit Ausnahme von „UV/30 ns max“ ist ein anfänglicher starker Anstieg des Reibwertes zu erkennen. Abhängig von der Strukturierung dauert dieses Ansteigen zwischen 60 s (\cong 1,2 m) und 415 s (\cong 8,3 m) an. Hier findet der Kontakt zwischen Oberfläche und Prüfkörper hauptsächlich über das erzeugte Graphit statt. Mit zunehmendem Reibweg verschleißt das Graphit bzw. wird durch die Reibbewegung verdrängt. Die gelösten Partikel wirken bewegungshemmend und sorgen für einen Anstieg des Reibwertes. Nach Überschreiten des maximalen Reibwertes sinkt dieser infolge der Auslagerung der Partikel aus der Reibspur. Ein annähernd stationärer Zustand ist nach 550 s (\cong 11 m) bis 1550 s (\cong 31 m) erreicht. Die Graphiterhebungen sind nun vollständig verschliffen und der Kontakt besteht direkt zwischen Prüfkörper und Grundvolumen. Wie in den Abbildungen der Reibspuren (Abbildung 32 bis Abbildung 36) deutlich wird, fand die Umwandlung in Graphit ebenfalls in der Tiefe statt. Der Kontakt besteht somit nicht zwischen Prüfkörper und unbeeinflusstem ta-C (Referenz), sondern zwischen Prüfkörper und einem Raster aus unbeeinflusstem ta-C in Kombination mit einem hohen Anteil graphitisierter Fläche. Aufgrund der geringeren Bindungskräfte im Graphit im Vergleich zum ta-C verschleißt der Graphit-Anteil der Fläche schneller, was zu regelmäßigen Vertiefungen in der Reibspur führt. Sobald der Abtrag des Graphits stagniert ist ein gleichbleibender Reibwert erreicht. Dieser liegt somit in erster Linie über der Referenz-Messung, da schlussendlich eine ungleichmäßige Oberfläche vorliegt, welche die Reibung begünstigt. Der rot markierte Bereich der Kurve „VIS/5 ps min“ repräsentiert beispielhaft eine Verhakung des Prüfkörpers mit der Oberfläche. Es kommt im mikroskopischen Bereich zu einem Verhaken der Oberflächenrauheiten, wodurch kurzzeitig die Reibkraft und somit der Reibwert ansteigen. Durch die, zum Lösen der Verhakung benötigte, Krafteinwirkung kommt es zu einer lokalen Umlagerung des Materials. Diese Unregelmäßigkeit wird durch die folgenden Reibbewegungen eingeebnet, wodurch der Reibwert wieder auf das ursprüngliche Maß zurückfällt. Derartige Materialumlagerungen können auch aus Erschütterungen der Prüfanordnung resultieren. Des Weiteren kann das Ausbrechen von un- oder schwach-graphitisierten Teilen der resultierenden Oberflächenstruktur zur Erhöhung des Reibwertes führen. Diese Ausbrüche stellen zusätzliche Reibpartikel dar, die Bewegung behindern und zu erhöhtem Verschleiß führen. Im Vergleich der Strukturierungen „VIS/5 ps“ sowie „UV/30 ns $\frac{1}{2}$ “ mit der Strukturierung „UV/30 ns max“ fällt auf, dass der quasi-stationäre Zustand früher,

nämlich bereits nach 60 s (\cong 11 m) bis 875 s (\cong 17,5 m) erreicht ist. Hauptursache dafür ist, dass die Strukturierung „UV/30 ns max“ deutlich größere Strukturhöhen aufweist. Die flacheren Strukturen verschleifen schneller, wodurch das Grundmaterial nach kürzerer Messdauer erreicht ist. Die Strukturierung „UV/30 ns max“ weist kein Anfangsmaximum auf. Grund hierfür sind die Geometrien der Graphithügel, da diese durch die geringen Durchmesser für eine größere Anzahl an Kontakten und durch ein hohes Graphitvolumen für ein sanftes Anfahrverhalten sorgen. Der hohe Volumenanteil an Graphit sorgt ebenfalls dafür, dass der Reibwert bis zu einer Messdauer von 530 s (\cong 10,6 m) unter der Referenz liegt.

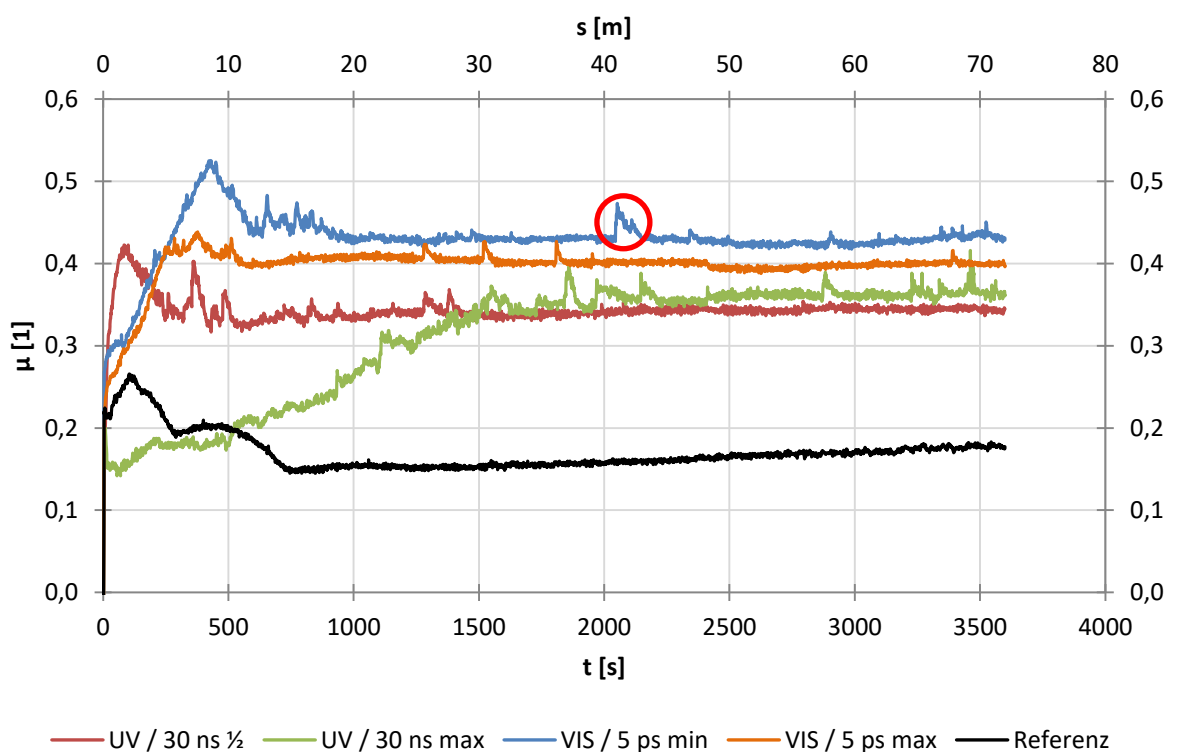


Abbildung 31: Reibwert in Abhängigkeit der Zeit bzw. des Reibweges

Der Verschleiß ist eine durch die Reibung bedingte Erscheinung, welche dazu dienen kann ein Tribosystem zu charakterisieren. Die Bestimmung des Verschleißvolumens erfolgte unter Verwendung des Leica Mikroskops im Weißlichtinterferometrie-Modus für die Probenkörper. Für die kugelförmigen Prüfkörper wurde angenommen, dass das Verschleißvolumen einem Kugelsegment entspricht. Daher wurde mit dem Keyence Mikroskop der Durchmesser der Verschleißerscheinung bestimmt und das Verschleißvolumen berechnet (beachte Kapitel 3.4.). Anschließend kann der Verschleißkoeffizient k nach Formel 2.4 bestimmt werden (siehe Tabelle 8). In Abbildung 32 bis Abbildung 36 sind die Verschleißspuren auf Probe und Prüfkörper dargestellt. Es wird

deutlich, dass sich gelöstes Graphit teilweise auf dem Prüfkörper ablagert. Der Verschleißkoeffizient der Probe liegt stets über dem des Prüfkörpers, da der 100Cr6-Stahl vergleichsweise hart und widerstandsfähig gegenüber dem Graphit ist. Daher wird beim Kontakt hauptsächlich Graphit verdrängt bzw. abgetragen und nur wenig vom Stahl des Gegenkörpers. Die Verschleißkoeffizienten der Strukturierungen „VIS/5 ps max“ und „VIS/5 ps min“ unterscheiden sich für die Probe nur geringfügig. Für höhere Strukturen („UV/30 ns“) nimmt der Verschleiß auf der Probe zu, da ein größeres Graphitvolumen verdrängt werden kann. Im Vergleich mit den resultierenden Reibwerten nach 60 min (siehe Tabelle 12) fällt auf, dass Verschleiß und Reibung ein diametrales Verhalten aufweisen. Strukturen, welche einen höheren Reibkoeffizienten erzeugen, sind weniger vom Verschleiß betroffen, als Strukturen mit geringen Reibkoeffizienten. Dies kann mit der vorherrschenden Oberflächentopografie begründet werden. Bei Strukturierungen mit einem hohen Volumenanteil an Graphit („UV/30 ns max/½“) kann ein großes Volumen verschleifen. Dies führt zu einem hohen Verschleißkoeffizienten. Diese Strukturen neigen jedoch nicht zur Ausbildung der Struktur aus Graphit-Näpfchen und ta-C-Stegen, wie beispielsweise die Strukturierungen „VIS/5 ps max/min“, womit ein geringerer Reibwert einhergeht.

Tabelle 12: Verschleißkoeffizienten und Reibwerte der Strukturierungen und Prüfkörper nach 60 min

	μ [1]	k [$\mu\text{m}^3 \cdot \text{mm}^{-1} \cdot \text{N}^{-1}$]	
		Probe	Prüfkörper
Referenz	0,18	$12 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
VIS/5 ps max	0,40	$26 \cdot 10^{-3}$	$14 \cdot 10^{-3}$
VIS/5 ps min	0,43	$25 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$
UV/30 ns max	0,36	$59 \cdot 10^{-3}$	$44 \cdot 10^{-3}$
UV/30 ns ½	0,35	$72 \cdot 10^{-3}$	$17 \cdot 10^{-3}$

Beim Vergleich der Verschleißerscheinungen auf Probe und Prüfkörper fällt auf, dass die Art der Strukturierung Einfluss auf das Erscheinungsbild des Verschleißes hat. Die unstrukturierte Referenz (Abbildung 32) bietet eine sehr gleichmäßige Oberfläche, wodurch der Verschleiß des Gegenkörpers gering ist. Die Strukturierungen „VIS/5 ps“ (Abbildung 33 und Abbildung 34) entwickeln zwar eine Topografie mit großen Höhenunterschieden, was zu höheren Reibwerten führt, der Verschleiß des Prüfkörpers wird dadurch jedoch begrenzt und ähnelt

dem der Referenz. Eine vergleichsweise starke Zerrfurchung der Oberfläche des Prüfkörpers wird durch die Strukturierungen „UV/30 ns max“ sowie „UV/30 ns 1/2“ hervorgerufen (Abbildung 35 und Abbildung 36). Infolge der Ausbildung von grabenähnlichen Partikel-Anhäufungen kommt es zu einer Abprägung dieser auf dem Gegenkörper.

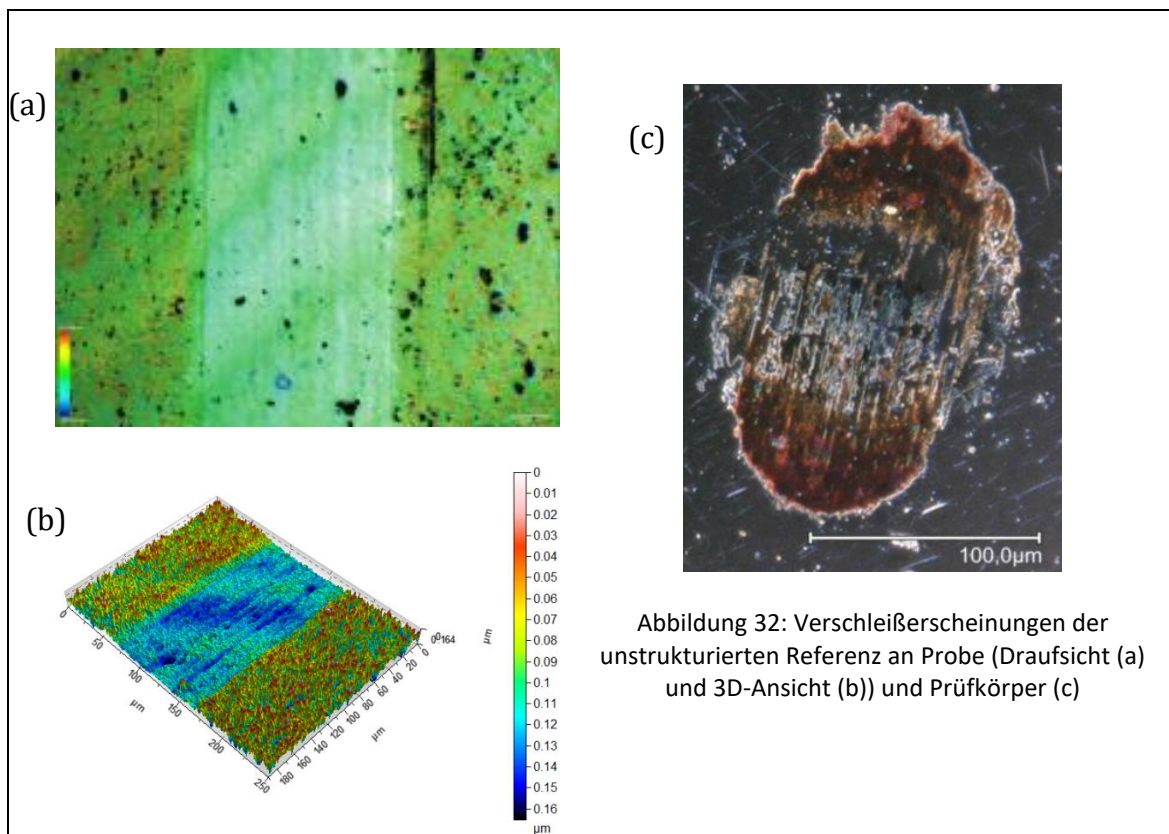
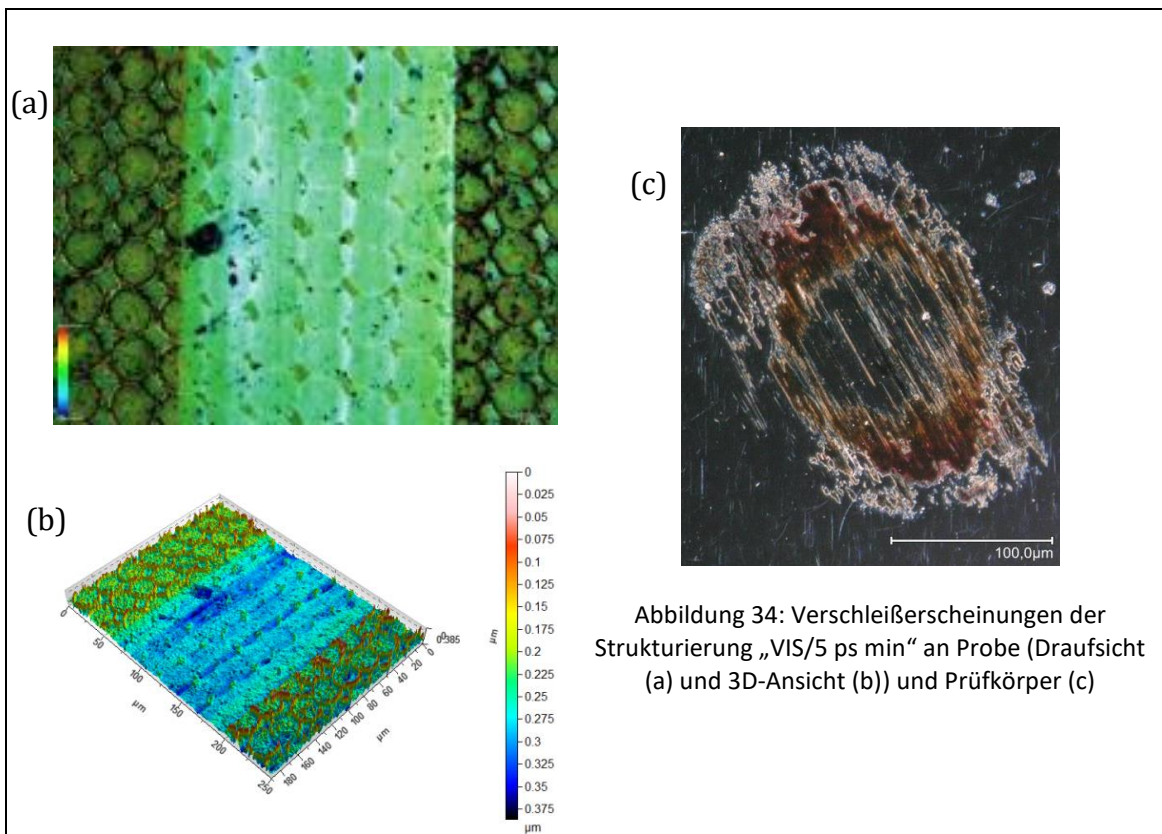
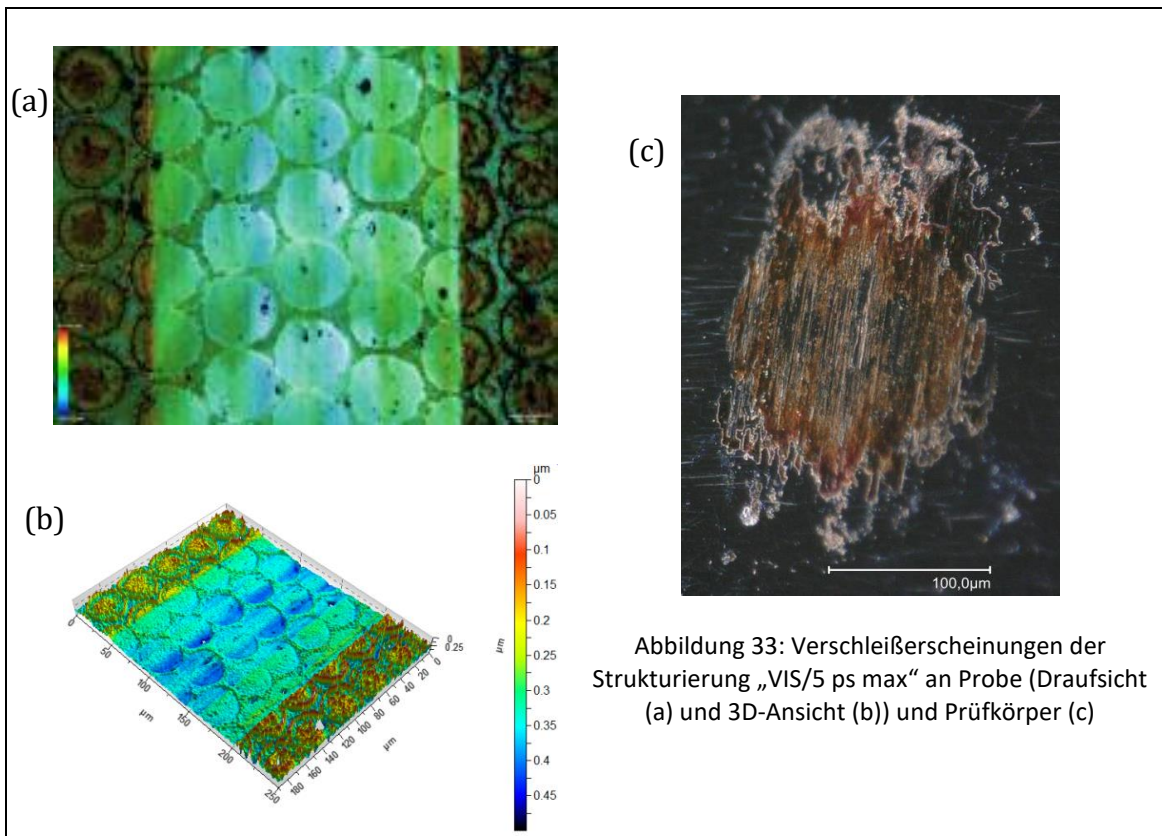
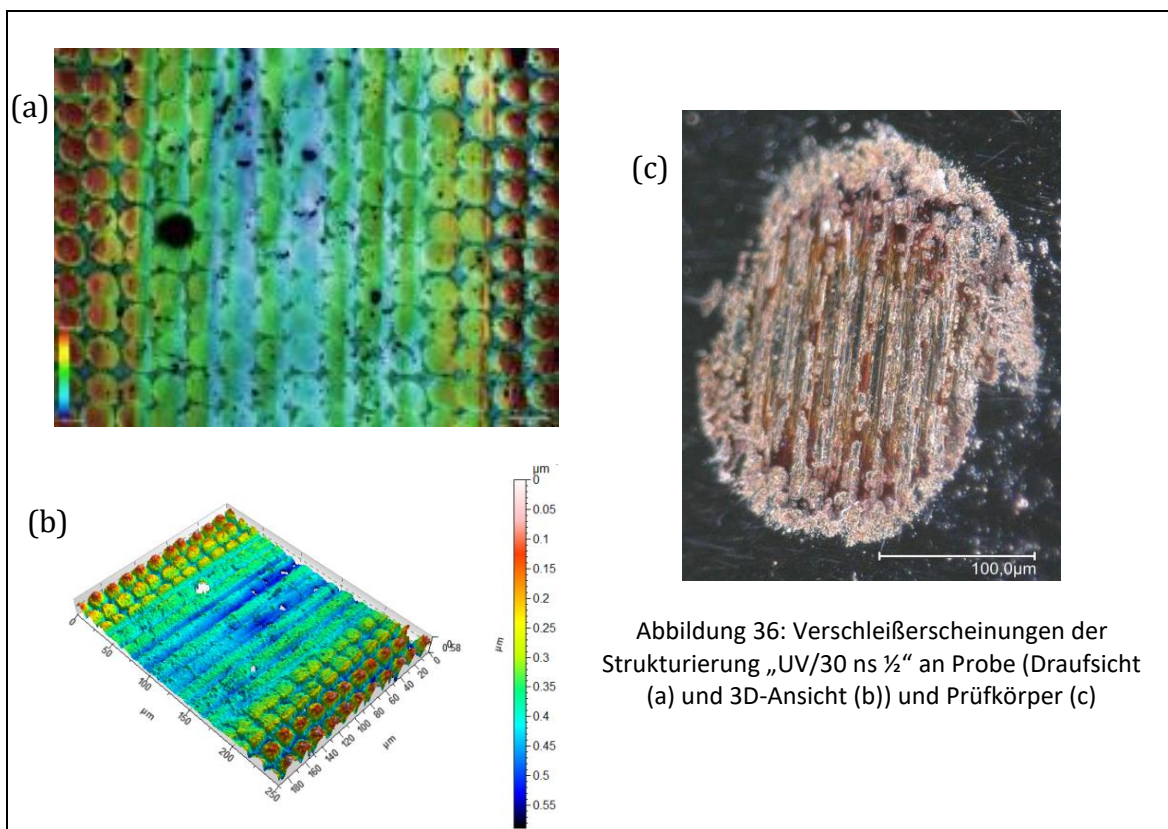
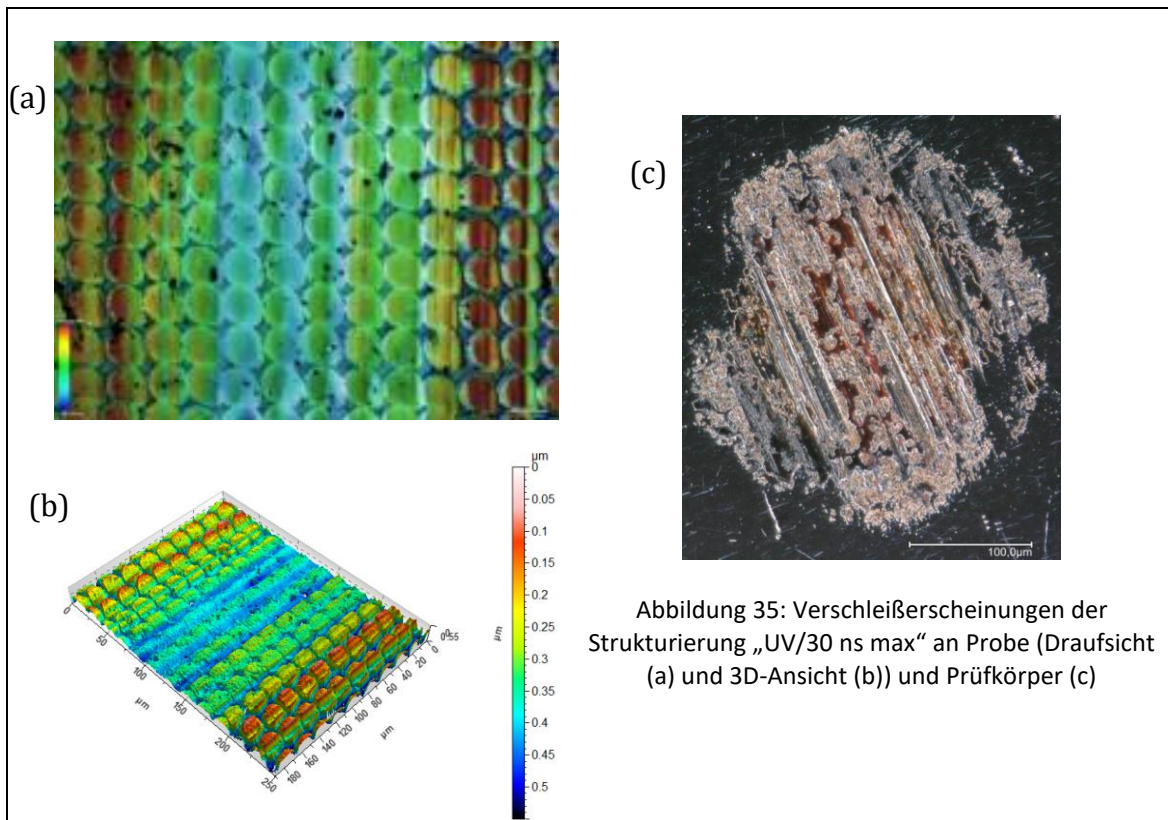


Abbildung 32: Verschleißerscheinungen der unstrukturierten Referenz an Probe (Draufsicht (a) und 3D-Ansicht (b) und Prüfkörper (c)





Bestimmung von Bindungseigenschaften

In Abbildung 37 sind die Raman-Spektren beispielhaft für eine unstrukturierte ta-C-Probe sowie für graphitisierte ta-C-Proben dargestellt. Es wird deutlich, dass der G-Peak der unbeeinflussten ta-C-Schicht mit zunehmender Graphitisierung bzw. zunehmender Fluenz zuerst verbreitert wird. Bei höheren Fluenzen bildet sich nun der D-Peak heraus, was auf den steigenden Anteil an sp^2 -Bindungen zurückzuführen ist.

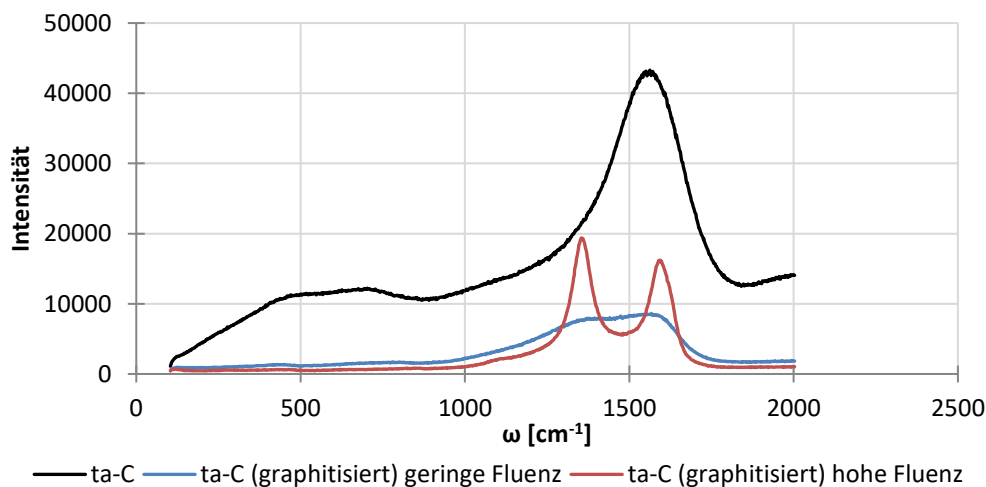


Abbildung 37: Raman-Spektrum für ta-C und graphitisiertes ta-C

In Abbildung 38 sind die Verhältnisse der Spitzenintensitäten in Abhängigkeit des Raman-Shifts für die Parameterstudien dargestellt. Für den Großteil der untersuchten Graphithügel konnte eine Erhöhung von I_D/I_G in Bezug auf die Referenz sowie eine Verschiebung des G-Peaks in Richtung höherer Wellenzahlen festgestellt werden. Die Messwerte, welche bei niedrigeren Wellenzahlen als die Referenz liegen werden als Messfehler angesehen, da eine Verschiebung in diese Richtung einer Erhöhung des sp^3 -Bindungsanteils entspricht. Bis auf einen Messwert der Studie „UV/30 ns“ sind alle diese Messwerte der Studie „IR/5 ps“ zuzuordnen. Wie bereits beschrieben, wurde bei diesen Untersuchungen eine ungleichmäßige laterale und vertikale Ausprägung festgestellt. Die Positionen der Messpunkte im Diagramm können mit dem 3-Stufen-Modell nicht erklärt werden [36]. Es ist festzustellen, dass für die, mittels Einzelpuls-Bestrahlung erzeugten, Strukturen, auf Basis des 3-Stufen-Modells eine Erhöhung des sp^2 -Bindungsanteils, also eine Graphitisierung, stattgefunden hat. Für die Parameterstudie „UV/30 ns“ wurde die durchschnittlich größte Differenz zur unbeeinflussten ta-C-Schicht ermittelt.

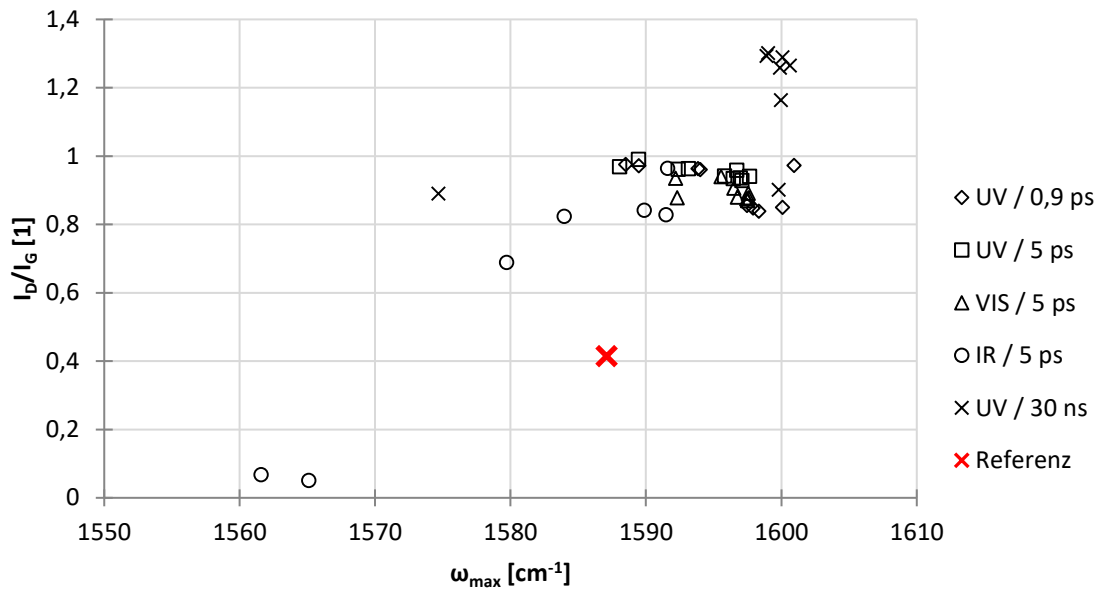


Abbildung 38: Verhältnis der Spitzenintensitäten in Abhängigkeit des Raman-Shifts für sämtliche Parameterstudien

In Abbildung 39 sind die Verhältnisse der Spitzenintensitäten in Abhängigkeit des Raman-Shifts für die Strukturierungen der tribologischen Untersuchungen dargestellt. Auch hier wird deutlich, dass bei allen Strukturen eine Graphitisierung, einhergehend mit einem abnehmenden sp^3 -Gehalt und einer zunehmenden Cluster-Bildung, stattfand. Die Strukturierung „VIS/5 ps max“ weist dabei eine stärkere Graphitisierung, als die Strukturierung „VIS/5 ps min“ auf. Durch den größeren Energieeintrag kommt es vermehrt zum Aufbrechen der Gitterbindungen und zu einer Umwandlung der vorherrschenden Bindungsart. Die größte Änderung bezüglich sp^3 -Gehalt und Cluster-Bildung konnte erneut für die Strukturierung „UV/30 ns max“ festgestellt werden.

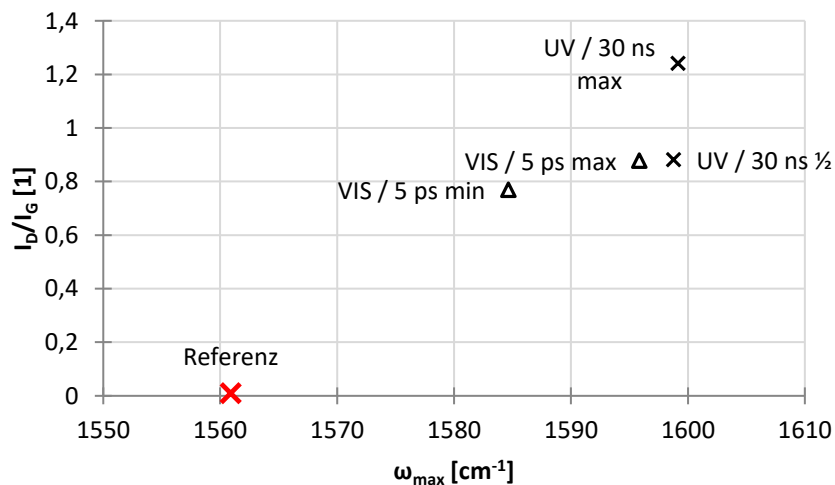


Abbildung 39: Verhältnis der Spitzenintensitäten in Abhängigkeit des Raman-Shifts für die Strukturierungen der tribologischen Untersuchungen

5. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den Einfluss räumlicher und zeitlicher Strahleigenschaften auf die Ausbildung tribologisch wirksamer Oberflächenstrukturen zu untersuchen. Die Haupteinflussgrößen der Graphitisierung von wasserstoffarmen diamantähnlichen Kohlenstoffschichten wurden, auf Basis verschiedener Veröffentlichungen [9–15, 28, 33], auf die Pulsdauer sowie die Laserfluenz eingegrenzt. Der Einfluss der Wellenlänge ist laut [9] vernachlässigbar gering. Diese Angaben wurden in der vorliegenden Arbeit überprüft. Dabei wurde festgestellt, dass es mit einer steigenden Pulsdauer, Fluenz oder Wellenlänge zu einer Verstärkung der Graphitisierung kommt, wobei der Einfluss der Pulsdauer und der Fluenz deutlich größer ist, als der Einfluss der Wellenlänge. Für einen Großteil der erzeugten Strukturierungen wurde stets ein erhöhter Reibwert im Vergleich zur unstrukturierten Referenz festgestellt. Hauptursache hierfür ist das untersuchte Lastregime.

Die Modifizierung von ta-C-Schichten wurde als primär thermischer Prozess identifiziert. Der Grad der Ausprägung einer Graphitisierung hängt somit stark vom Energieübertrag des Laserstrahls an das Atomgitter ab. Infolgedessen tritt eine Volumenvergrößerung aufgrund der Dichteunterschiede von ta-C und Graphit ein. Mit steigender Pulsdauer kommt es zu einer erhöhten Wechselwirkung zwischen den Photonen und dem Gittersystem, was in einem Anstieg der Schwellhöhe resultiert. Dieser Unterschied der Schwellhöhen konnte bei einem geringen Unterschied der Pulsdauern von rund 4 ps sowie bei einem großen Unterschied von rund 30 ns beobachtet werden. Die Beeinflussung der Schwellhöhe durch die Fluenz geschieht ebenfalls durch einen höheren Energieeintrag ins Material bei steigender Fluenz. Dabei wurde für ultrakurze Pulse eine geringere Abhängigkeit der Schwellhöhe von der Fluenz als bei kurzen Pulsen festgestellt. Da die Ablation von Material und die Umwandlung von diamantartigen Bindungen in graphitische Bindungen gegenläufige Prozesse sind, kommt es ab einer bestimmten Schwellfluenz nach einer anfänglich überwiegenden Graphitisierung zu einem Umschlag in Richtung des Ablationsregimes. Dieser Umschlag wurde jedoch nur für kurze Pulse im ns-Bereich festgestellt. Ultrakurze Pulse graphitisierten selbst in weit höheren Fluenzbereichen. Anhand der geringen Unterschiede der Absorptionsgrade der verwendeten Wellenlängen lässt sich ein geringer Einfluss dieser auf die Graphitisierung vermuten. Unter Verwendung infraroter Strahlung kam es zu einer unregelmäßigen Ausbildung der Graphithügel, was die Charakterisierung und die

Untersuchung des Einflusses der Wellenlänge erschwerte. Für die, mittels sichtbarer und ultravioletter Strahlung erzeugten, Strukturen wurde ein leichter Anstieg der Schwellhöhe mit steigender Wellenlänge festgestellt. Der Einfluss der Wellenlänge scheint bedeutend geringer als der Einfluss der Pulsdauer oder der Fluenz. Das Volumen des graphitisierten Materials über der Grundebene hängt neben der Schwellhöhe stark vom Effektdurchmesser ab. Da im Laufe der Arbeit, mit einer annähernd gleichen Brennweite, stets im Fokus gearbeitet wurde, sind die unterschiedlichen Effektdurchmesser Folge der verschiedenen Wellenlängen. Ein Vergleich zwischen Parameterstudien ist somit nur bedingt sinnvoll. Es wurde jedoch ersichtlich, dass im betrachteten Parameterbereich große Graphitvolumina einerseits durch die Kombination von kurzen Pulsen (große Schwellhöhe) und kurzen Wellenlängen (geringer Effektdurchmesser) und andererseits durch die Kombination von ultrakurzen Pulsen (geringe Schwellhöhe) mit großen Wellenlängen (großer Effektdurchmesser) ermöglicht werden.

Die Untersuchung hinsichtlich tribologischer Systemeigenschaften ergab, dass die ausgewählten Strukturen in einem ball-on-disc-Testverfahren größtenteils erhöhte Reibwerte im Vergleich zur unstrukturierten ta-C-Schicht aufweisen. Grund hierfür ist die stattfindende Tiefengraphitisierung, welche dazu führt, dass im gewählten Lastregime, nach dem Verschleiß der Graphithügel, auf einer Anordnung aus graphitisierten Flächenbereichen und unbeeinflussten ta-C-Stegen gerieben wird. Aufgrund der geringeren Härte der Graphit-Bereiche werden diese bei fortschreitender Reibzeit früher verschlissen als die ta-C-Bereiche, was zu einer reibungssteigernden Oberflächentopografie führt. Neben der Reibung wurde ebenfalls ein erhöhter Verschleiß festgestellt. Ursache dafür ist die lokale Erhöhung der Oberfläche und deren Umwandlung in weiches Graphit. Im gewählten Lastregime führte dies zu einem Verschleissen der Graphithügel was in Bezug auf die umliegende erhöhte Oberfläche rechnerisch zu einem größeren Verschleiß führte. Beim Vergleich von Reibung und Verschleiß wurde ein diametrales Verhalten festgestellt. Strukturierungen, die zu geringeren Reibwerten führten, wiesen einen durchschnittlich höheren Verschleiß auf als Strukturen mit höheren Reibwerten.

Die erzeugten Strukturen wurden mittels VIS-Raman-Spektroskopie auf eine Veränderung des Bindungsverhältnisses untersucht. Eine Interpretation auf Basis des 3-Stufen-Modells wies dabei stets auf einen erhöhten sp^2 -Bindungsanteil im Vergleich zur unbestrahlten Referenz hin. Für Strukturen die mit ns-Pulsen erzeugt wurden, war der Unterschied zur Referenz am größten.

6. Ausblick

Die Beeinflussung tribologischer Eigenschaften von diamantähnlichen Schichten mittels lokal erzeugten Graphitstrukturen bietet ein weites Anwendungsspektrum. Die Verringerung des Reibwertes durch die trockenschmierende Eigenschaft des Graphites unter geringen Belastungen wurde bereits vielfältig bestätigt (z.B.: [13, 38]). In der vorliegenden Arbeit wurde jedoch gezeigt, dass im untersuchten Lastregime eine Erhöhung der Reibung stattfand. Somit ist eine Untersuchung der erzeugten Strukturierungen bei geringeren Normalkräften empfehlenswert um den Einfluss der Graphithügel und nicht des teilgraphitisierten Grundmaterials zu betrachten. Darüber hinaus ist insbesondere bei ultrakurzen Pulsen eine weitere Untersuchung der Abhängigkeit der Schwellhöhe von der Fluenz bei hohen Fluenzen notwendig um die grundlegenden Modifizierungsmechanismen besser verstehen zu können. Neben räumlich getrennten Graphithügeln, kann die Wirkungsweise von verschiedenen kombinierten Strukturierungen, wie Aneinanderreihungen von Einzelstrukturen oder makroskopischen Gitterstrukturen behandelt werden. Einen Themengebiet, was ähnlich viel Potential wie die gezielte Graphitisierung besitzt, ist die Ablation von ta-C, um beispielsweise Grabenstrukturen oder Mikrokavitäten zu erschaffen. Diese können einerseits zur Verringerung der wirksamen Kontaktfläche und andererseits zur Steuerung des Schmiermittelflusses bzw. als Schmiermittelreservoir dienen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass diamantähnliche Schichten einen guten Ausgangspunkt und viel Potential für Mikrostrukturierungen zur Verbesserung der Reibeigenschaften darstellen. Dabei muss jedoch stets der angestrebte Lastfall und die damit einhergehenden Besonderheiten des Tribosystems beachtet werden.

Literaturverzeichnis

- [1] KENNETH HOLMBERG A,N, PETERÅNDESSON A, ALIERDEMIR: *Global energy consumption due to friction in passenger cars* (2012)
- [2] GACHOT, Carsten ; ROSENKRANZ, Andreas ; REINERT, Leander ; RAMOS-MOORE, Estéban ; SOUZA, Nicolas ; MÜSER, Martin H. ; MÜCKLICH, Frank: *Dry Friction Between Laser-Patterned Surfaces : Role of Alignment, Structural Wavelength and Surface Chemistry*. In: *Tribology Letters* 49 (2013), Nr. 1, S. 193–202
- [3] G. DUMITRU, V. ROMANO, H.P. WEBER, H.HAEFKE, Y. GERBIG, E. PFLÜGER: *Lasermicrostructuring of steel surfaces for tribological applications* (2000)
- [4] ANDREAS ROSENKRANZ: *Tribologie an Oberflächen mit maßgeschneidertem topographischem Design*, 2014
- [5] J. BONSE • R. KOTER • M. HARTELT • D. SPALTMANN • S. PENTZIEN • S. HÖHM • A. ROSENFELD • J. KRÜGER: *Femtosecond laser-induced periodic surface structures on steel and titanium alloy for tribological applications* (2014)
- [6] J. OKSANEN, T.J. HAKALA, P. LAAKSO, S. TERVAKANGAS, J. KOLEHMAINEN, AND J. KOSKINEN: *Tribological properties of laser textured and DLC coated surfaces with solid lubricants*
- [7] F. P. MEZZAPESAA, M. SCARAGGIC, G. CARBONED, D. SORGENTED, A. ANCONAA, P. M. LUGARÀA: *Varying the geometry of laser surface microtexturing to enhance the frictional behavior of lubricated steel surfaces* (2013)
- [8] HONGBIN LIU, RONGJUN NIU, YONGGANG MENG: *The Effect of Laser Texturing of Steel Surfaces on Film Lubrication Based on Stribeck Curves*
- [9] V.V. KONONENKO, T.V. KONONENKO, S.M. PIMENOV, M.N. SINYAVSKII, V.I. KONOV, F. DAUSINGER: *Effect of the pulse duration on graphitisation of diamond during laser ablation* (2005)
- [10] G B J CADOT, J BILLINGHAM AND D A AXINTE: *A study of surface swelling caused by graphitisation during pulsed laser ablation of carbon allotrope with high content of sp³ bounds* (2017)
- [11] M.S. KOMLENOK A, N.R. ARUTYUNYANA, V.V. KONONENKO A, E.V. ZAVEDEEV A, V.D. FROLOVA, A.A. CHOUPRIKB, A.S. BATURIN B, H.-J. SCHEIBE C, S.M. PIMENOVA,*: *Structure and friction properties of laser-patterned amorphous carbon films* (2016)
- [12] KOMLENOK, Maxim S. ; KONONENKO, Vitaly V. ; ZAVEDEEV, Evgeny V. ; FROLOV, Vadim D. ; ARUTYUNYAN, Natalia R. ; CHOUPRIK, Anastasia A. ; BATURIN, Andrey S. ;

- SCHEIBE, Hans-Joachim ; SHUPEGIN, Mikhail L. ; PIMENOV, Sergei M.: *Laser surface graphitization to control friction of diamond-like carbon coatings*. In: *Applied Physics A* 121 (2015), Nr. 3, S. 1031–1038
- [13] TEJA ROCH A,*, VOLKER WEIHNACHT B, HANS-JOACHIM SCHEIBE B, ALJOSCHA ROCH B, ANDRÉS F. LASAGNI: *Direct Laser Interference Patterning of tetrahedral amorphous carbon films for tribological applications* (2013)
- [14] TEJA ROCH A,B,*, ECKHARD BEYER A,B, ANDRÉS LASAGNI: *Surface modification of thin tetrahedral amorphous carbon films by means of UV direct laser interference patterning* (2010)
- [15] ROCH, Teja ; KLEIN, Frederik ; GUENTHER, Katja ; ROCH, Aljoscha ; MÜHL, Thomas ; LASAGNI, Andres: *Laser interference induced nano-crystallized surface swellings of amorphous carbon for advanced micro tribology*. In: *Materials Research Express* 1 (2014), Nr. 3, S. 35042
- [16] XUE-HUI SHEN & GUO-CAN TAO: *Tribological behaviors of two micro textured surfaces generated by vibrating milling under boundary lubricated sliding* (2015)
- [17] HÜGEL, Helmut ; GRAF, Thomas: *Laser in der Fertigung : Strahlquellen, Systeme, Fertigungsverfahren*. 2., neu bearbeitete Aufl. Wiesbaden : Vieweg + Teubner, 2009 (Vieweg Studium)
- [18] SEBASTIAN-SVANTE WELLERSHOFF: *Untersuchungen zur Energierelaxationsdynamik in Metallen nach Anregung mit ultrakurzen Laserpulsen*, 2000
- [19] B.N. CHICBKOV, C. MOMMA, S. NOLTE, F. YON ALVENSLEBEN, A. TIINNERMANN: *Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids* (1996)
- [20] GAMALY, E. G. ; RODE, A. V. ; LUTHER-DAVIES, B. ; TIKHONCHUK, V. T.: *Ablation of solids by femtosecond lasers : Ablation mechanism and ablation thresholds for metals and dielectrics*. In: *Physics of Plasmas* 9 (2002), Nr. 3, S. 949–957
- [21] *DIN 50320*
- [22] CZICHOS, Horst ; GERSCHWILER, Klaus ; HABIG, Karl H. ; KLEINLEIN, Erich ; KLOCKE, Fritz ; KNOLL, Gunter ; SANTNER, Erich ; SCHOPF, Eckard ; TALKE, Frank ; WOYDT, Mathias: *Tribologie-Handbuch : Reibung und Verschleiss*. 3., Aufl. Wiesbaden : Vieweg, F, 2007 (Studium)
- [23] K.H. ZUM GAHR: *Tribologie: Reibung - Verschleiß - Schmierung* (1985)

- [24] GESELLSCHAFT FÜR TRIBOLOGIE: *Grundlagen Tribologie*
- [25] *Verschleißmechanismen*. URL https://www.wotech-technical-media.de/womag/ausgabe/2015/12/22_hekli_chrom_12j2015/22_hekli_chrom_12j2015-web-images/hekli1_opt.jpeg?id=20740&time=1449728237 –
Überprüfungsdatum 2017-10-11
- [26] *Graphit-Struktur*. URL
<http://www.spektrum.de/lexikon/physik/graphit/6072> –
Überprüfungsdatum 2017-09-27
- [27] *Kohlenstoffsichten Grundlagen, Schichttypen und Eigenschaften*
- [28] ROCH, Teja ; BEYER, Eckhard ; LASAGNI, Andrés: *Surface modification of thin tetrahedral amorphous carbon films by means of UV direct laser interference patterning*. In: *Diamond and Related Materials* 19 (2010), Nr. 12, S. 1472–1477
- [29] A. C. FERRARI,^{1,*} A. LIBASSI,² B. K. TANNER,² V. STOLOJAN,³ J. YUAN,^{1,3} L. M. BROWN,³ S. E. RODIL,¹ B. KLEINSORGE,¹ AND J. ROBERTSON¹: *Density, sp³ fraction, and cross-sectional structure of amorphous carbon films determined by x-ray reflectivity and electron energy-loss spectroscopy* (2000)
- [30] ACTIVEFIBER SYSTEMS: *Anleitung "SCI"*, 2011
- [31] FLORIAN LULL: *Zeitliche und räumliche Strahlanalyse einer UKP-Laseranlage*. Hochschule Mittweida. Praktikumsbericht. 2017
- [32] COHERENT: *Operator's Manual AVIA NX Lasers*, 2014
- [33] T. ROCH A,^{*}, A. LASAGNI B, E. BEYER: *Nanosecond UV laser graphitization and delamination of thin tetrahedral amorphous carbon films with different sp³/sp² content* (2011)
- [34] J. M. LIU: *Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes* (1981)
- [35] MANFRED HESSE, HERBERT MEIER, BERND ZEEH: *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 1995
- [36] A. C. FERRARI^{*} AND J. ROBERTSON: *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon* (1999)
- [37] MICHAEL SCHWAN: *Reibung und Verschleiß von superharten amorphen Kohlenstoffsichten in wässrigen Medien*, 2015

[38] FALKO JAHN, Steffen Weißmantel: *MIKROSTRUKTURIERUNG VON TETRAEDRISCH AMORPHEN KOHLENSTOFFSCHICHTEN (TA-C) MITTELS 248 NM KRF-EXCIMERLASER*

Anlagenverzeichnis

Abbildung A.1: tribologische Messkurven, Referenzprobe.....	57
Abbildung A.2: tribologische Messkurven, Strukturierung VIS/5 ps max	57
Abbildung A.3: tribologische Messkurven, Strukturierung VIS/5 ps min.....	58
Abbildung A.4: tribologische Messkurven, Strukturierung UV/30 ns max	58
Abbildung A.5: tribologische Messkurven, Strukturierung UV/30 ns ½.....	59

Anlagen

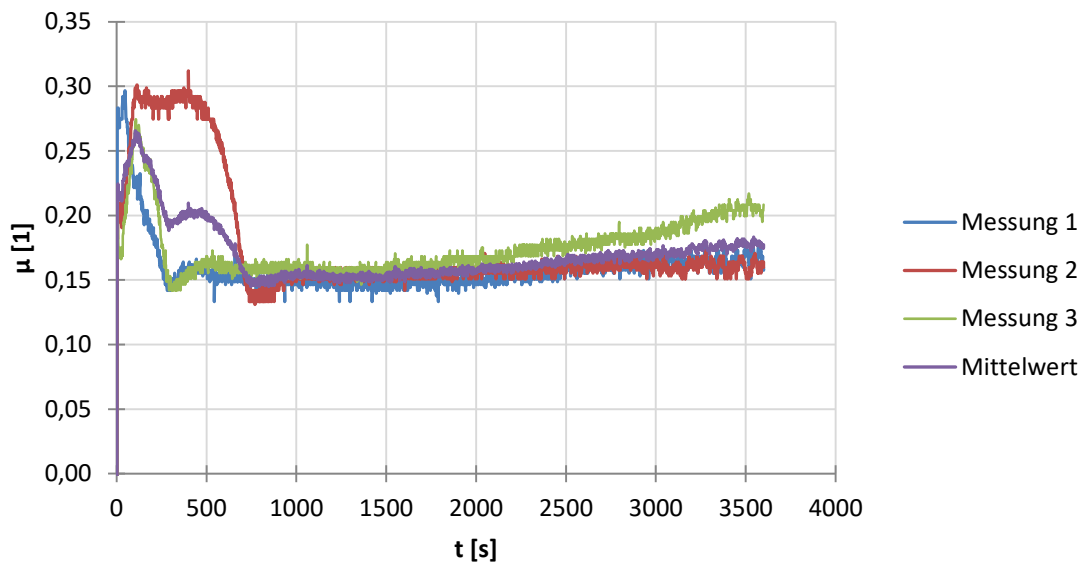


Abbildung A.1: tribologische Messkurven, Referenzprobe

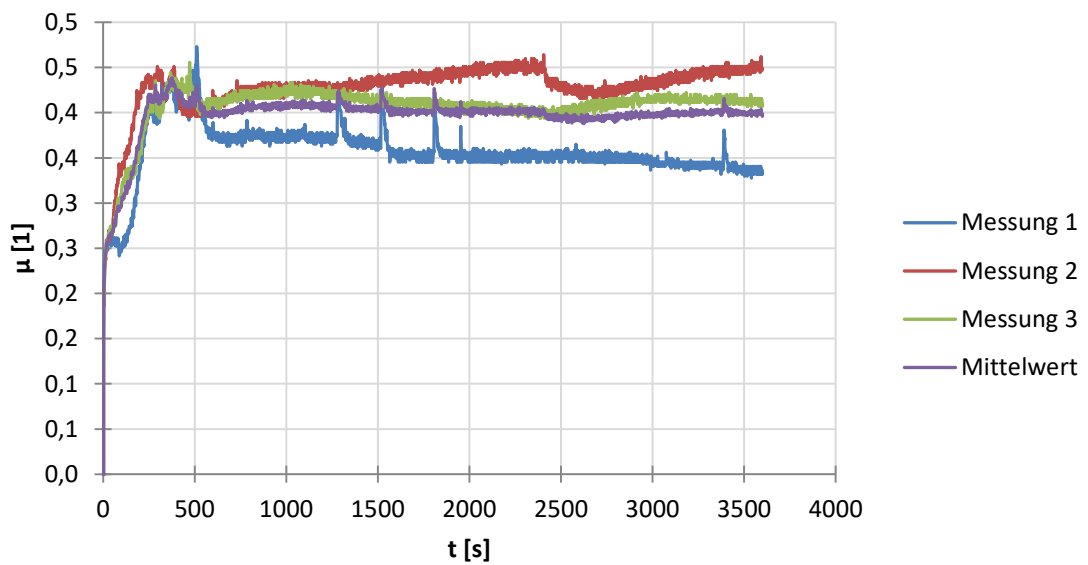


Abbildung A.2: tribologische Messkurven, Strukturierung VIS/5 ps max

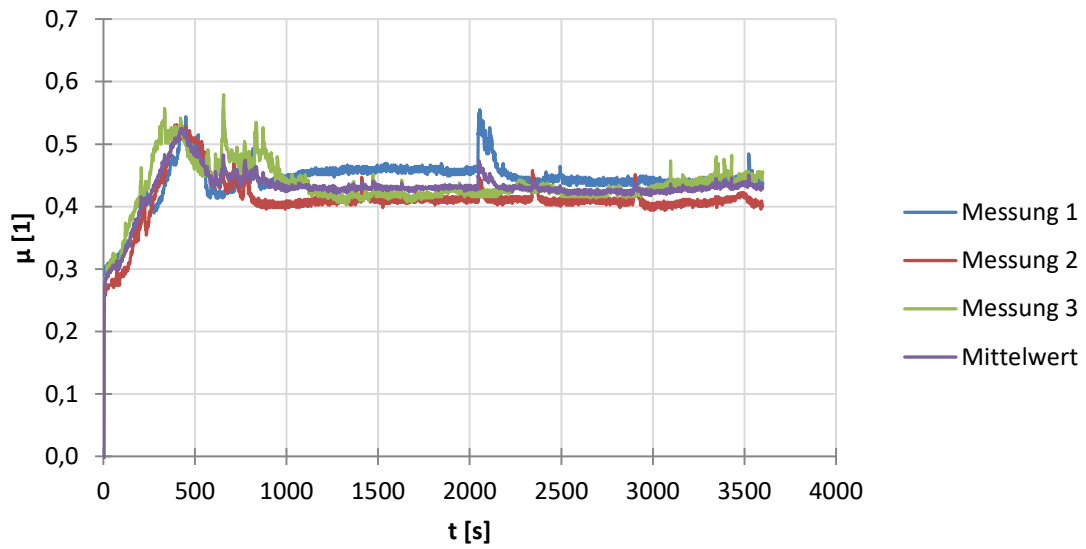


Abbildung A.3: tribologische Messkurven, Strukturierung VIS/5 ps min

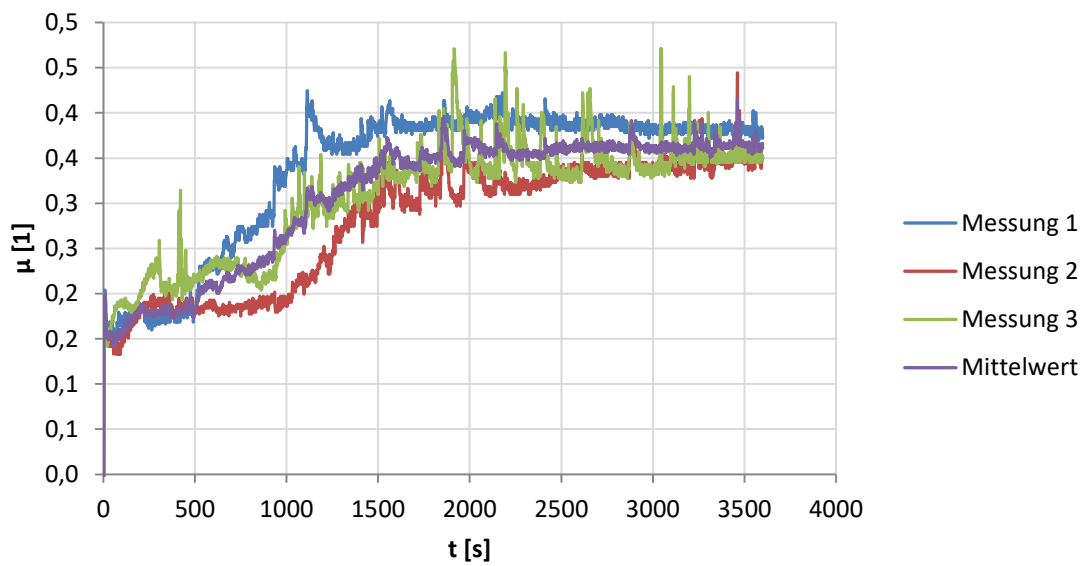


Abbildung A.4: tribologische Messkurven, Strukturierung UV/30 ns max

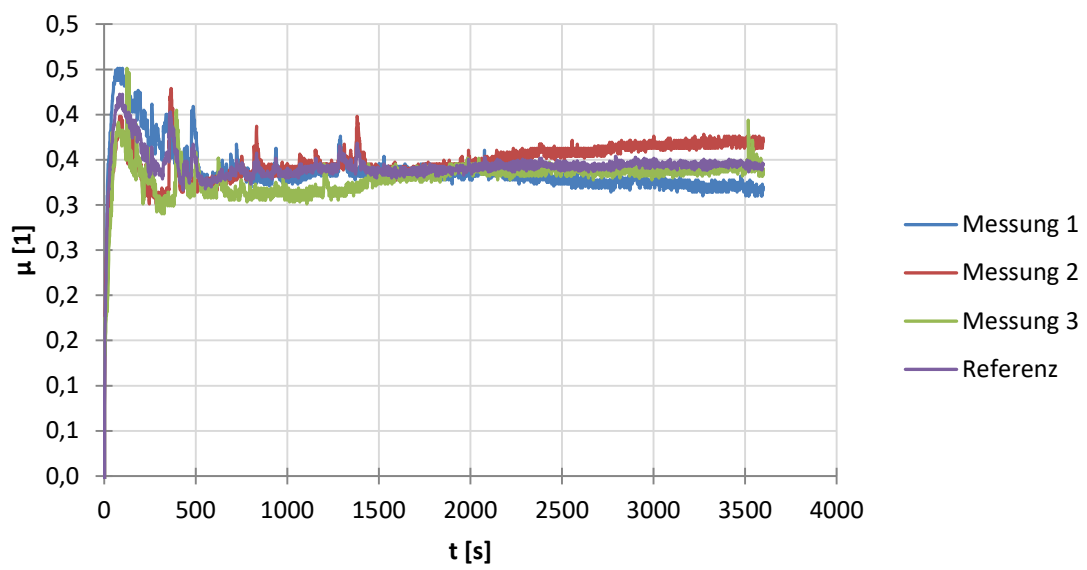


Abbildung A.5: tribologische Messkurven, Strukturierung UV/30 ns $\frac{1}{2}$