

Untersuchung einer kombinierten Laser-Plasma-Behandlung von metallischen Oberflächen

Masterarbeit

im

Studiengang

„Master of Science“

im Fach Physik

an der Fakultät für Physik und Astronomie
der Ruhr-Universität Bochum

von

Jannis Philipp Kaufmann

aus

Schwerte

Bochum, Januar 2026

Abstract

The emission of green house gases leads to the climate change. A possibility to reduce this emission is the catching, purification, storage and reusing of CO₂-emission. For the reusing the CO₂ have to be reduced via a CO₂ reduction reaction (CO₂RR). For the CO₂RR a catalysator is needed. The selectivity of the catalysator depends on its surface structure and the chemical composition of its surface. Within the B2-project of the CRC-1316, the combined laser plasma treatment of metallic surfaces for the enhancement of catalysators is investigated. The laser structures the surface, while the plasma treatment is for the modification of the chemical composition of the surface. In the B2-project a ns laser (Nd:YAG-Laser, wavelength at 532 nm) and a “COST Reference Microplasma Jet” as plasma source was used. In the B2-project, the combined laser plasma treatment of copper coated silicon wafer was already successfully done. In this thesis it is shown that combined laser plasma treatment of industrially more suitable copper foils is promising. Arguments for this were the LIPSS, which are found on laser treated, previously electropolished, copper foils, and the shifting of the chemical composition of the surfaces to more copper oxides through plasma treatment. Furthermore the first tries of combined laser plasma treatment on titanium surfaces for the creation of a TiN catalyst are presented. These tries show the necessity of pure non oxidized titanium surfaces.

Zusammenfassung

Der Ausstoß von Treibhausgasen führt zur Klimaerwärmung. Eine Möglichkeit diesen zu verringern ist das Einfangen, Reinigen, Speichern und anschließende Wiederverwerten von CO₂-Emissionen. Für die Wiederverwertung muss CO₂ mittels einer CO₂-Reduktionsreaktion zu einer nützlichen Chemikalie reagieren. Für diese CO₂-Reduktionsreaktionen werden Katalysatoren benötigt, dessen Selektivität von der Struktur der Oberfläche und der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche abhängt. Im Rahmen des B2-Projektes des SFB-1316 sollen die katalytischen Eigenschaften von metallische Oberflächen verbessert werden. Die Laserbehandlung dient der Oberflächenstrukturierung, während die Plasmabehandlung der Modifikation der chemischen Zusammensetzung dient. Im B2-Projekt wird dazu ein ns-Laser (Nd:YAG-Laser) mit einer Wellenlänge bei 532 nm verwendet und als Plasmaquelle ein „COST Reference Microplasma Jet“. Bereits erfolgreich durchgeführt wurde im B2-Projekt die kombinierte Laser-Plasma-Behandlung von kupferbeschichteten Siliziumwafern. In dieser Arbeit wird gezeigt, dass eine Übertragung des Verfahrens auf industriell besser geeignete Kupferfolien vielversprechend ist. Grund dafür ist, dass auf laserbehandelten zuvor elektropolierten Kupferfolien LIPSS gefunden wurden und durch Plasmabehandlung die chemische Zusammensetzung der Oberflächen zugunsten von Kupferoxiden verändert wurde. Des Weiteren sind erste Versuche zur kombinierten Laser-Plasma-Behandlung von Titanoberflächen zur Schaffung eines TiN-Katalysator dargestellt. Diese zeigen die Notwendigkeit von reinen nicht oxidierten Titanoberflächen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Atmosphärendruckplasmen	3
2.2	Plasmabehandlung von Oberflächen	7
2.3	Laserinduzierte periodische Oberflächenstrukturen	9
2.4	PLIDS	15
2.5	Elektropolitur	18
2.6	HiPIMS	22
3	Aufbau und experimentielle Methoden	23
3.1	COST-Jet	23
3.2	Lasersystem	24
3.3	Kombinierte Laser-Plasma-Behandlung	25
3.4	Rasterelektronenmikroskopie	26
3.4.1	Auswertung von SEM-Bildern auf LIPSS	26
3.5	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	28
3.5.1	Energiekalibrierung mittels C1s-Peak	30
3.5.2	Auswertung von Cu-Spektren	31
3.5.3	Auswertung von Ti-Spektren	32
3.6	Elektropolitur	33
3.7	Aufbau zur Beschichtung	35
4	Behandlung von Kupferfolien	37
4.1	Oberflächenstrukturierung von Kupferfolien	37
4.2	Oberflächenmodifikation von Kupferfolien	45
4.3	Kombinierte Laser-Plasmabehandlung von Kupferfolien	47
5	Behandlung von Titanoberflächen	51
5.1	Oberflächenstrukturierung von Titanoberflächen	51
5.1.1	Titanfolien	51
5.1.2	Titanbeschichtete Siliziumwafern	57
5.2	Oberflächenmodifikation von Titanfolien	61
5.3	Schlussfolgerungen	62
6	Fazit und Ausblick	65
	Literaturverzeichnis	69
	Danksagung	75

1 Einleitung

Die moderne Zivilisation verbraucht große Mengen an Kraftstoffen und Chemikalien. Meist entstehen dadurch CO_2 -Emissionen, die in der Atmosphäre landen und dort als Treibhausgas wirken. Treibhausgase wiederum führen zur Klimaerwärmung. Aus diesem Sachverhalt erscheint es schlüssig, dass es günstig wäre, diesen Einwegprozess in einen Kreislauf zu transferieren, bei dem aus den CO_2 -Emissionen wieder Kraftstoffe und Chemikalien produziert werden können. Wie ein möglicher Kreislauf aussehen könnte, ist in Abbildung 1 zu sehen.

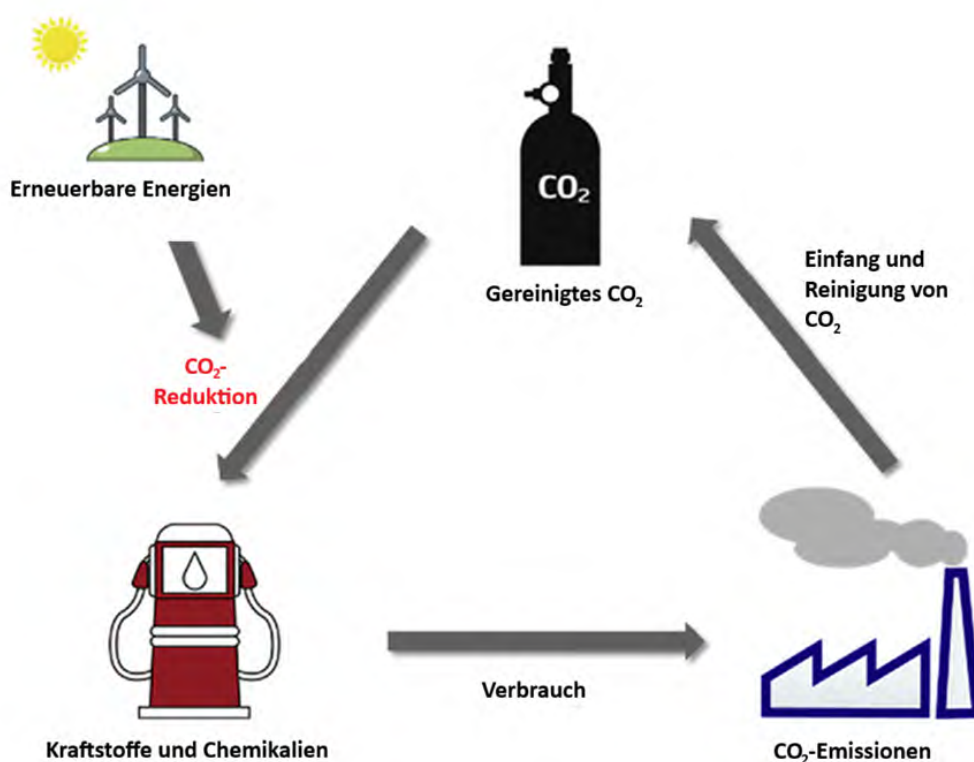


Abbildung 1: Vereinfachter anthropogener Kohlenstoffkreislauf, übersetzt aus [1]

In diesem Kreislauf soll entstandenes CO_2 eingefangen, gereinigt und gespeichert werden. Aus dem gespeicherten CO_2 sollen dann wieder Kraftstoffe und Chemikalien hergestellt werden. Bei der Herstellung von Kraftstoffen und Chemikalien muss eine CO_2 -Reduktionsreaktion stattfinden. Da diese Reaktion bei niedrigen Temperaturen nur langsam läuft, werden Katalysatoren benötigt. Zudem sollen die Katalysatoren für eine hohe Selektivität und Energieeffizienz bei der Produktion von hochwertigen Produkten sorgen. Damit der positive Effekt der Einsparung von Treibhausgasen nicht teilweise oder ganz verloren geht, müssen diese auch möglichst klimafreundlich produziert werden, zum Beispiel mit Hilfe erneuerbarer Energie. An der Produktion von Katalysatoren für die CO_2 -Reduktionsreaktion setzt das B2-Projekt des Sonderforschungsbereiches (SFB)

1316 an.

Im Projekt B2 des SFB 1316 sollen Oberflächen mit einer kombinierten Laser-Plasma-Behandlung behandelt werden, um katalytische Eigenschaften zu verbessern. Für die katalytischen Eigenschaften, darunter insbesondere die Selektivität, sind sowohl die Oberflächenzusammensetzung als auch die Oberflächenstruktur relevant. Die Änderung der Oberflächenzusammensetzung soll innerhalb der Laser-Plasma-Behandlung durch das Plasma geschehen, die Änderung der Oberflächenstruktur durch den Laser. Das Verfahren wurde innerhalb des B2-Projektes bereits erfolgreich auf kupferbeschichtete Siliziumwafer angewendet. Als Oberflächenstrukturierung wurden PLIDS (kurz für englisch *Pulsed-Laser Induced Dewetting Structures*) verwendet, mittels des Plasmas wurde die Kupferschicht oxidiert. Ziel dabei sind Katalysatoren zur Produktion von Ethylen.

Für die industrielle Nutzung sind kupferbeschichtete Siliziumwafer allerdings nicht geeignet. Deswegen soll in dieser Arbeit untersucht werden, ob das Vorgehen auch auf Kupferfolien übertragbar ist. Die Selektivität von C₂-Produkten hängt von der Oberflächenstrukturierung und dem Oxidationszustand (bestenfalls CuO) der Oberfläche ab. Da PLIDS eine Grenzfläche zwischen einem Metall und einem Substrat erfordern, ist es notwendig eine andere Oberflächenstrukturierung anzustreben. Dabei handelt es sich um LIPSS (kurz für englisch *Laser Induced Periodic Surfaces Structures*).

Die industrielle Produktion vieler Chemikalien ist nicht klimafreundlich. Auch hier könnte der Einsatz klimafreundlich erzeugter Katalysatoren die Klimabilanz und im Idealfalle auch die wirtschaftliche Bilanz verbessern. Aus diesen Grund sollen in dieser Arbeit erste Möglichkeiten der kombinierten Laser-Plasma-Behandlung von Titanoberflächen mit Blick auf die mögliche Entwicklung eines TiN-Katalysators erkundet werden. Ein möglicher Einsatz von TiN-Katalysatoren könnte beispielsweise die Produktion von Ammoniak, was für Düngemittel benötigt wird, sein [2].

Bei der Plasmaquelle dieser Arbeit handelt es sich um den „COST Reference Microplasma Jet“, kurz COST-Jet. Als Laser wurde ein Nd:YAG-Laser verwendet, wobei die zweite Harmonische bei 532 nm als Laserwellenlänge verwendet wurde. Die Veränderung der Oberflächenzusammensetzung wird in dieser Arbeit mittels Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (kurz XPS, für englisch *X-ray photo electron spectroscopy*) bestimmt. Für die Untersuchung der Oberflächenstrukturierung wurde Rasterelektronenmikroskopie (kurz SEM, für englisch *scanning electron microscopy*) verwendet. Zudem kam das Verfahren der Elektropolitur zum Einsatz.

2 Grundlagen

In dieser Arbeit soll die kombinierte Laser-Plasma-Behandlung untersucht werden. Da die Plasmabehandlung durch ein Atmosphärendruckplasma geschieht, werden in diesem Kapitel zunächst die Grundlagen der Atmosphärendruckplasmen betrachtet und anschließend die Behandlung von Oberflächen mit Hilfe jener. Ziel der Laserbehandlung ist es bestimmte Oberflächenstrukturen zu erzeugen, weswegen sich die Grundlagen zu den Oberflächenstrukturen LIPSS (kurz für englisch *laser induced periodic surface structures*) und PLIDS (kurz für englisch *pulsed laser induced dewetting structures*) als nächstes betrachtet werden. Innerhalb der Arbeit stellte sich die Elektropolitur von Oberflächen als notwendig heraus, weswegen auch die Basiskonzepte der Elektropolitur betrachtet werden. Da außerdem Siliziumwafer beschichtet wurden, werden zum Schluss die Grundkonzepte der Beschichtung mittel HiPIMS (kurz für englisch *high power induced magnetron sputtering*) erläutert.

2.1 Atmosphärendruckplasmen

Der Begriff Plasma kommt aus dem Griechischen und bedeutet „das Gebildete“ [3]. Es beschreibt ein sich kollektiv verhaltendes quasineutrales Gas geladener und ungeladener Teilchen, in der die elektrostatische Wechselwirkung die normale Gaskinetik dominiert [4–6]. Die Definition erfolgt häufig anhand der charakteristischen Größen Plasmafrequenz und Debyelänge sowie dem Plasmaparameter [4, 6]. Mithilfe dieser Größen lassen sich drei Bedingungen zur Definition eines Plasmas ableiten, eine für jede genannte Eigenschaft. Für die Bedingung, dass die elektrostatische Wechselwirkung die normale Gaskinetik dominiert, wird die Eigenfrequenz des Plasmas, die Plasmafrequenz ω_p , benötigt, welche separat für Elektronen und Ionen definiert wird durch

$$\omega_{p_e} = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e}} \quad (1)$$

$$\omega_{p_i} = \sqrt{\frac{n_i e^2}{\epsilon_0 m_i}} \quad (2)$$

mit der Elektronendichte n_e , der Ionendichte n_i , der Elementarladung e , der Dielektrizitätskonstante ϵ_0 , der Elektronenmasse m_e und der Ionenmasse m_i [7]. Die Gesamtfrequenz des System

$$\omega_p = \sqrt{\omega_{p_e}^2 + \omega_{p_i}^2} \approx \omega_{p_e} \quad (3)$$

entspricht in etwa der Elektronenplasmafrequenz, da $m_i \gg m_e$ [5]. Die Plasmafrequenz zusammen mit der mittleren Stoßzeit τ führt zur ersten Bedingung für ein Plasma [4, 6]:

$$\omega_p \tau > 1. \quad (4)$$

Für die Bedingung der Quasineutralität ist die charakteristische Länge eines Plasmas, die Debyelänge

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T}{n_o e^2}} \quad (5)$$

relevant, wobei T die Temperatur des Plasmas, k_B die Boltzmannkonstante und n_o die Ionendichte ist [4, 8]. Der Grund dafür ist, dass ab dieser Länge Quasineutralität gewährleistet ist, für die Ausdehnung eines Plasma L muss folglich

$$L \gg \lambda_D \quad (6)$$

gelten [4]. Die letzte Bedingung betrifft die Gewährleistung des kollektiven Verhaltens. Dazu wird eine Kugel mit dem Radius der Debye-Länge, genannt Debye-Kugel, definiert [4]. Für die Anzahl der Teilchen in einer Debye-Kugel, genannt Plasmaparameter N_D , muss in einem Plasma

$$N_D \gg 1 \quad (7)$$

gelten [4].

Plasmen lassen sich nach ihrer Temperatur in Hochtemperaturplasmen und Niedertemperaturplasmen einteilen [9]. Hochtemperaturplasmen sind vollständig ionisiert und werden in der Fusionsforschung untersucht [9]. Niedertemperaturplasmen wiederum sind nur teilweise ionisiert und lassen sich weiter in Hochdruck-, Atmosphärendruck- und Niederdruckplasmen unterteilen [9]. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Plasma handelt es sich um ein Atmosphärendruckplasma. Neben der Einteilung nach Temperatur und Druck lassen sich Plasmen auch danach einteilen, welche Anregungsfrequenz zum Betrieb genutzt wird oder ob sie mit Gleichstrom betrieben werden [9]. Im Falle dieser Arbeit handelt es sich um ein kapazitiv gekoppelte Radiofrequenz(kurz RF)-Atmosphärendruckplasma, da die Frequenz $f_{rf} = 13,56$ MHz verwendet wird und diese im RF-Bereich liegt. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Atmosphärendruckplasma liegt die Elektronendichte im Bereich von 10^{16} m^{-3} [10]. Aufgrund dessen, dass die Elektronenplasmafrequenz Größenordnungen über der Anregungsfrequenz liegt, können diese dem elektrischen Wechselfeld folgen, was bei den Ionen nicht der Fall ist. Die Elek-

tronen haben auch eine höhere Temperatur als die Ionen, so dass sich kein thermisches Gleichgewicht zwischen Elektronen und Ionen einstellt.

Eine wesentliche Charakteristik eines Plasma ist die Zündung, also der Zustand ab dem ein Plasma selbsterhaltend brennt und die zugehörige Zündbedingung, die im Folgenden für den RF-Fall ermittelt werden soll [9]. Die Zündung erfolgt bei kapazitiv gekoppelten RF-Atmosphärendruckplasmen zwischen zwei Elektroden, wobei eine geerdet ist und die andere mit einer Radiofrequenz getrieben wird [9]. Dabei erfolgt die Zündung nach anderen Kriterien als bei einer Gleichstromentladung, wo die Entladung durch den Gleichstrom sichergestellt ist [9]. Bei einem RF-Plasma muss der Verschiebestrom die Entladung aufrechterhalten [9]. Es kann durch Aufstellung einer Ladungsträgerbilanz eine einfache Zündbedingung

$$\nu_{Ion} = \frac{1}{\tau_{Diff}}. \quad (8)$$

mit Ionisationsrate ν_{Ion} und Einschlusszeit τ_{diff} aufgestellt werden [9]. Für eine Zündbedingung, die eine Zündfeldstärke ausgibt, ist es notwendig eine Energiebilanz der Elektronen aufzustellen [9]. Der Energiegewinn durch die Bewegung mit dem elektrischen Feld leitet sich her aus der Bewegungsgleichung der Elektronen

$$m_e \frac{d^2 z}{dt^2} + \nu_m m_e \frac{dz}{dt} = e E_0 e^{i\omega t} \quad (9)$$

mit der Position des Elektrons z , der Zeit t , der Stoßfrequenz ν_m , der Amplitude des elektrischen Feldes E_0 und der Frequenz des elektrischen Feldes ω [9]. Die Stöße sind dabei entscheidend, da nur durch diese die Elektronen ihre Phasenlage gegenüber dem Felde ändern können [9]. Ohne dies wäre die gemittelte Leistung null, so ergibt sich allerdings

$$\langle P \rangle_t = \frac{n_e e^2 \nu_m E_0^2}{2m(\omega^2 + \nu_m^2)} \quad (10)$$

mit der Anzahl der Elektronen n_e [9]. Die Energieverluste bestehen aus drei Termen, der erste beschreibt den Verlust durch Ionisation P_{Ion} durch

$$P_{Ion} = n_e \nu_{Ion} E_{Ion} \quad (11)$$

mit der Ionisationsrate ν_{Ion} und Ionisierungsenergie E_{Ion} [9]. Der zweite Term beschreibt die Verluste durch die Diffusion P_{Diff} durch

$$P_{Diff} = n_e \frac{\langle E \rangle}{\tau_{diff}}, \quad (12)$$

wobei τ_{diff} die Einschlusszeit und $\langle E \rangle$ die mittlere Energie eines Elektrons ist [9]. Im dritten Term wird nun die Verluste bei elastischen Stößen mit Neutralgasatomen P_{Stoss} betrachtet, es ergibt sich

$$P_{Stoss} \approx n_e \langle E \rangle \frac{m_e}{m_n} \quad (13)$$

unter der Annahme, dass die Elektronenmasse m_e viel kleiner als die Masse des Neutralgasatoms m_n ist [9]. Um das Plasma zu zünden, müssen Energiegewinne und Energieverluste im Gleichgewicht sein, also

$$\frac{ne^2\nu_mE_0^2}{2m(\omega^2 + \nu_m^2)} = n\nu_{Ion}E_{Ion} + n\frac{\langle E \rangle}{\tau_{diff}} + n\langle E \rangle \frac{m_e}{m_n} \quad (14)$$

[9]. Bei Atmosphärendruck ist der Druck so hoch, dass die Verluste durch elastische Stöße dominieren und die anderen Verluste vernachlässigt werden können [9]. Zusammen mit den Annahme, dass die meisten Elektronen daher eine mittlere Energie $\langle E \rangle$ gleich der Ionisierungsenergie haben folgt aus Gleichung 14 [9]:

$$E_0 = \sqrt{\frac{m_e^2}{m_n e^2} E_{Ion} (\nu_m^2 + \omega^2)}. \quad (15)$$

Da außerdem bei Atmosphärendruck $\nu_m \gg \omega$, also die Stoßrate wesentlich höher ist als die Plasmafrequenz, gilt, folgt durch

$$E_0 \approx \sqrt{\frac{E_{Ion}}{m_n} \frac{m_e \nu_m}{e^2}} \propto \nu_m = n_g \langle v \sigma_m \rangle \quad (16)$$

mit dem Wirkungsquerschnitt der Stöße σ_m und der Geschwindigkeit v , dass die Zündfeldstärke proportional zur Gasdichte und damit zum Druck ist [9]. Wie in Abbildung 2 in der Paschenkurven für RF-Plasmen zu sehen, ist dies bei niedrigen Drücken nicht der Fall, folglich gilt Gleichung 16 hier nicht. Der Grund ist, dass dort Diffusionsverluste dominieren. Des Weiteren kann zusätzlich bei niedrigen Drücken durch Sekundärelektronenemission die Zündfeldstärke weiter erniedrigt sein sowie durch Drifteffekte erhöht sein [9].

Bei Atmosphärendruckplasmen geschieht die Zündung häufig durch den Streamermechanismus [9]. Dabei werden Elektronenlawinen erzeugt, die sich am äußeren elektrischen Feld ausrichten und zur Ionisation führen [9]. Die positiven Ionen können der Elektronenlawine aber nicht folgen, so dass sich ein Streamer ausbildet [9]. Erreicht der Streamer schließlich die Elektroden entsteht ein quasineutraler Kanal, der zu einem Funken zwischen den Elektroden führt [9].

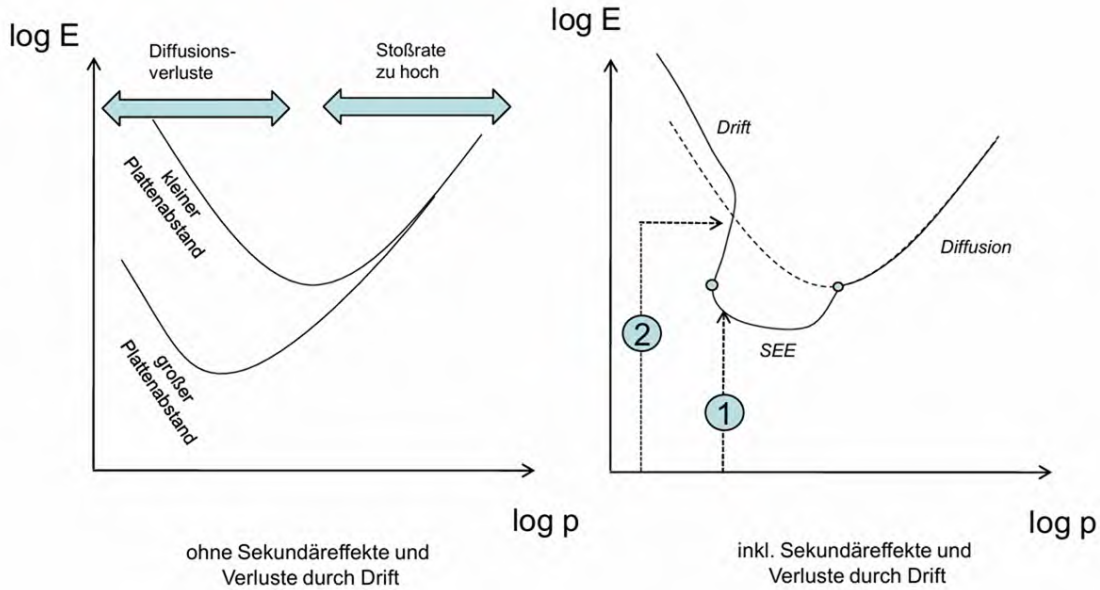


Abbildung 2: Paschenkurven für den RF-Fall aus [9]

Der in dieser Arbeit verwendete „COST Reference Microplasma Jet“, kurz COST-Jet, ist ein sogenannter Crossfield-Jet [11]. Das bedeutet, dass die Elektroden so angeordnet sind, dass das elektrische Feld senkrecht zum Gasfluss ist [9, 11]. Vorteil dieser Anordnung ist die Möglichkeit Frequenzen im MHz-Bereich nutzen zu können [12]. Im MHz-Bereich gehen kaum Elektronen an die Elektroden und die Wand verloren, wodurch mehr hochenergetische Elektronen sich im Plasma befinden und dadurch ist auch die Produktionsrate von reaktiven Spezies höher [12].

Der COST-Jet kann wie auch andere kapazitiv gekoppelte RF-Atmosphärendruckplasmajets in zwei Betriebsmodi betrieben, dem Ω -Mode und dem Penning-Mode [13]. Der Ω -Mode hat seinen Namen daher, dass die Ionisation hauptsächlich auf der Ohm'schen Heizung im Inneren des Plasmas basiert [14]. Der Penning-Mode wiederum ist nach der Penning-Ionisation benannt, welche neben der Sekundäremission, der Elektronenreflektion und des Ladungstransport für die Ionisation im Penning-Mode verantwortlich ist [13, 15]. Fälschlicherweise werden die beiden Modi heute noch oft α -Mode und γ -Mode nach den Townsendkoeffizienten bezeichnet, obwohl diese Modi aus dem Niederdruck stammen und auf anderen Mechanismen basieren [13].

2.2 Plasmabehandlung von Oberflächen

Innerhalb von Atmosphärendruckplasmen entstehen durch Stöße reaktive Teilchen, die zur Behandlung von Oberflächen notwendig sind. Zu diesen notwendigen erzeugbaren

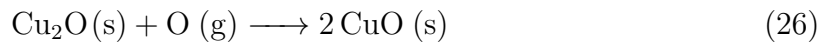
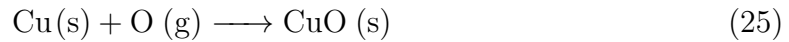
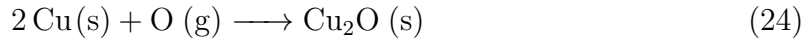
reaktiven Teilchen gehört atomarer Sauerstoff (O). Waskönig et al. fanden heraus, dass die folgenden Reaktionen



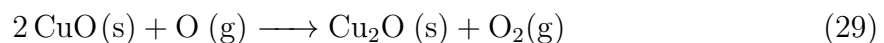
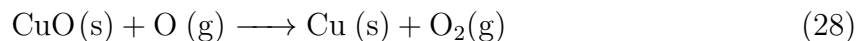
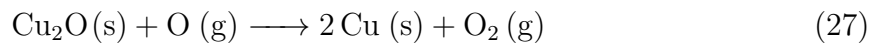
die Hauptproduktionsquellen von atomaren Sauerstoff in Atmosphärendruckplasmajets sind [16]. Diese konkurrieren mit den Reaktionen, bei denen atomarer Sauerstoff verloren geht, die wichtigsten Reaktionen sind



in absteigender Reihenfolge [16]. In dieser Arbeit besteht ein Fokus auf der Oxidation von Kupfer(Cu)-Oberflächen, insbesondere zu CuO, dazu wird der im Jet produzierte atomare Sauerstoff benötigt. Die Oxidationsreaktionen lauten



, wobei s für fest und g für gasförmig steht [17]. Diese konkurrieren wiederum mit den Reaktionen



, wo sowohl atomarer Sauerstoff als auch gebildete Oxide wieder verloren gehen [17]. Gusakov et al. fanden heraus, dass nur eine geringe Temperaturabhängigkeit besteht [17]. Erwartbar wäre, dass mit steigender Temperatur durch eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit mehr Oxide gebildet werden. Da allerdings mit steigender Temperatur

bei den Oxidreaktionen weniger freie Enthalpie frei wird, während bei den Konkurrenzreaktionen sogar etwas mehr frei wird, wird die höhere Reaktionsgeschwindigkeit kompensiert [17].

2.3 Laserinduzierte periodische Oberflächenstrukturen

Bei laserinduzierten periodischen Oberflächenstrukturen (kurz *LIPSS*, nach engl. *laser induced periodic surface structures*) handelt es sich um eine Oberflächenstrukturierung, die bei vielen Festkörpern durch Bestrahlung mittels linear polarisierter Laserstrahlung entsteht [18]. LIPSS können sowohl mit kontinuierlicher Bestrahlung erzeugt werden, als auch mit gepulster Strahlung mit Pulslängen runter in den Femtosekunden-Bereich [18].

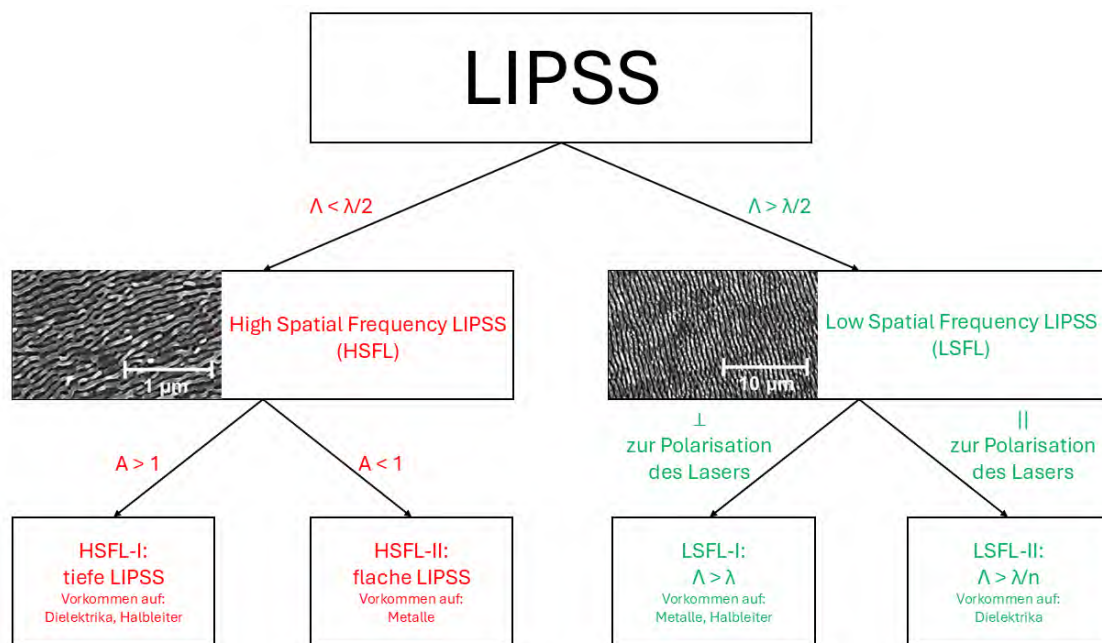


Abbildung 3: Unterteilung von LIPSS in unterschiedliche Typen inspiriert von und mit Abbildungen aus [19], mit Periodizität Λ , Laserwellenlänge λ und dem Verhältnis aus Eindringtiefe und Periodizität A ; Rot: hauptsächlich nur mit ps- und fs-Lasern erzeugbar, Grün: auch mit ns-Lasern erzeugbar

LIPSS lassen sich, wie in Abbildung 3 zu sehen in zwei Klassen mit jeweils zwei Typen einteilen [19]. Die Einteilung in die Klassen geschieht nach der Periodizität Λ , ist diese größer als die Hälfte der Laserwellenlänge handelt es sich um Low Spatial Frequency LIPSS (kurz LSFL), ist diese kürzer handelt es sich um High Spatial Frequency LIPSS (kurz HSFL) [19]. LSFL lassen sich weiter unterteilen anhand der Orientierung der LIPSS einteilen, ist diese senkrecht zur Polarisation des Lasers, handelt es sich um den Typ LSFL-I, während bei paralleler Ausrichtung der Typ LSFL-II vorliegt [19]. LSFL-I

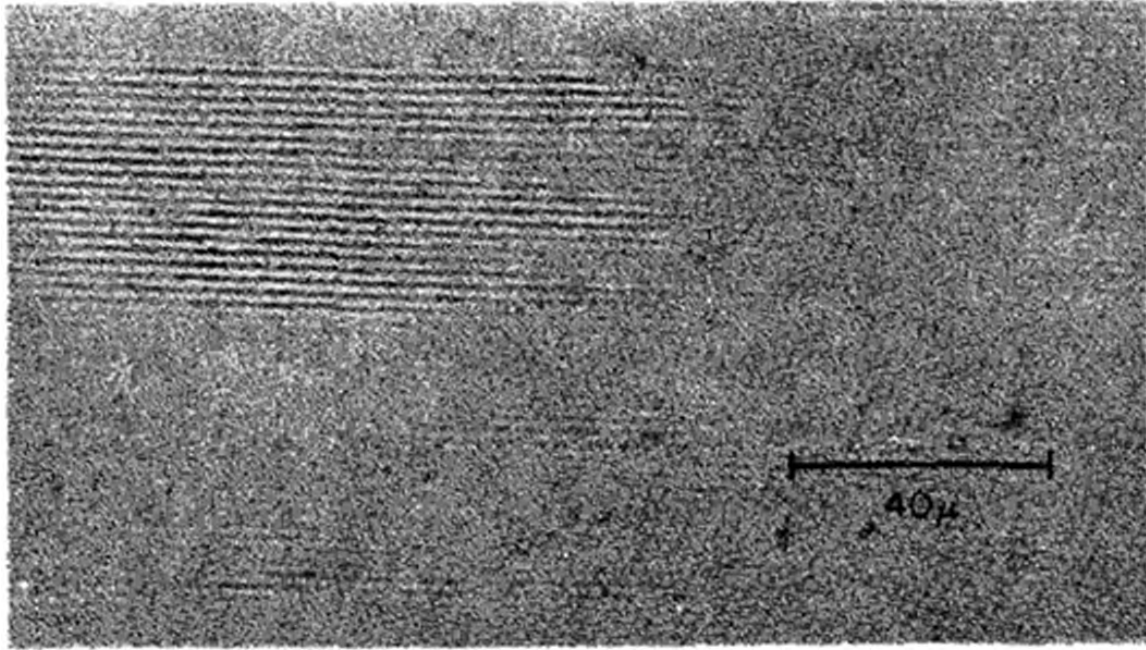


Abbildung 4: Originalabbildung der von Birnbaum et al. 1965 entdeckten LIPSS [21]

kommen vor allem bei Metallen und Halbleitern vor und die Periodizität skaliert mit der Wellenlänge, während LSFL-II vor allem bei Dielektrika zu finden sind und die Periodizität neben der Wellenlänge auch mit dem Kehrwert des Brechungsindex n des Mediums skaliert [19]. Die weitere Unterteilung von HSFL, welche nur mit ps- und fs-Lasern erzeugt werden können, geschieht anhand des Parameters $A = \frac{d}{\lambda}$, welcher die Eindringtiefe der HSFL d mit der Periodizität verknüpft (siehe Abb.3) [19]. Aktuell werden LIPSS in der wissenschaftlichen Literatur größtenteils mit fs-Laser erzeugt [19], in dieser Arbeit hingegen wurde ein ns-Laser genutzt, weswegen im Folgenden lediglich auf die LSFL eingegangen wird. Da außerdem die betrachteten Oberflächen metallischer Art waren, wird die Betrachtung außerdem auf den Typ LSFL-I eingegrenzt.

Bis heute ist nicht geklärt, warum LIPSS entstehen. Mit der Zeit entwickelten sich mehrere Theorien, viele basieren auf elektromagnetischen Interferenzphänomenen und entwickelten vorherige Theorien weiter [18]. Darunter auch die Sipe-Theorie, die bis heute leistungsstärkste Theorie, die auch in dieser Arbeit verwendet wird [18, 20]. Um zu verstehen, wie die Sipe-Theorie entwickelt wurde, werden im Folgenden wichtige Vorläufertheorien auf Basis von elektromagnetischer Interferenz und schließlich die Sipe-Theorie skizziert.

Erstmals entdeckt wurden LIPSS 1965 von Birnbaum bei der Untersuchung von Oberflächenschädigungen von Halbleitern, unter anderem Germanium, durch Bestrahlung mittels eines Rubinlasers [19, 21]. In Abb. 4 ist die Originalabbildung aus der Publi-

kation von Birnbaum et. al 1965 zu sehen. In dieser Publikation führen Birnbaum et al. die Bildung auf Beugungseffekte im Fokus der verwendeten Linse zurück [21]. An Stellen maximaler Intensität des elektrischen Feldes kommt es nach Birnbaum et. al zu maximalen Abtrag und durch die Periodizität des elektrischen Feldes kommt es zu einem periodischen Muster mit der Periodizität

$$\Lambda = \frac{1}{2} \lambda \frac{f^2}{a^2} \quad (30)$$

mit der Fokusslänge f und der Apertur a (in der Nähe der optischen Achsen) [21].

Im Experiment konnte sich diese Theorie allerdings nicht bestätigen. Von Emmony et al. wurde 1973 ein Ansatz vorgestellt, wo nach Interferenzeffekte Ursache der Strukturen sind [22]. Das Modell ist in Abbildung 5 zu sehen. Demnach fungieren Oberflächendefekte als Streuzentren [22]. Für ein Strahlungsmaximum muss eine konstruktive Interferenz zwischen einfallendem Licht und der im Streuzentrum entstehenden Elementarwelle vorliegen. Im Bereich, wo die Oberfläche weiter von der Laserquelle entfernt ist als das Streuzentrum, muss für das n -te Maximum gelten, dass die Wege d_{+n} (entlang der Oberfläche) und s_{+n} (senkrecht von der n -ten Wellenfront) gemäß

$$d_{+n} - s_{+n} = 0 \quad (31)$$

identisch lang sind [22]. Mittels geometrischer Beziehungen lässt sich die Länge des Weges s_{+n} in Abhängigkeit von d_{+n} , des Winkels Θ und der Wellenlänge λ schreiben:

$$s_{+n} = n\lambda - d_{+n} \sin \Theta. \quad (32)$$

Setzen wir nun Gl. 32 in Gl. 31 ein und stellen dies nach d_{+n} um, ergibt sich

$$d_{+n} = \frac{n\lambda}{1 + \sin \Theta}. \quad (33)$$

Daraus ergibt sich wiederum, dass der Abstand d_{+1} zwischen zwei Maxima

$$d_{+1} = \frac{\lambda}{1 + \sin \Theta}. \quad (34)$$

beträgt.

Analog lässt sich der Abstand zwischen den Maxima in dem Bereich, der näher als das Streuzentrum an der Laserquelle ist, herleiten. Hier muss folglich

$$d_{-n} - s_{-n} = 0 \quad (35)$$

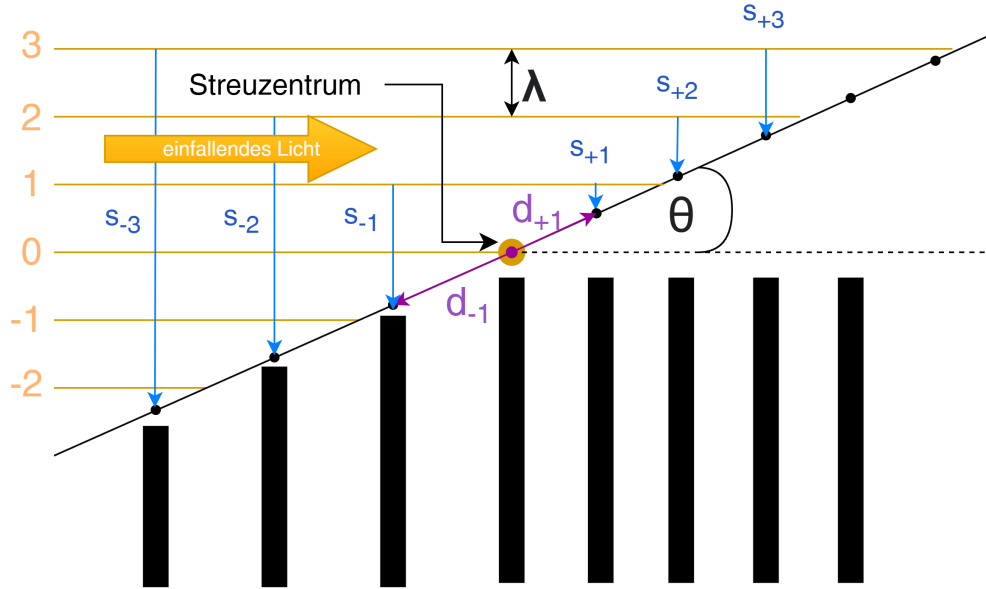


Abbildung 5: Skizzierung des Interferenzmodell von p-polarisierten Licht nach Emmony et al., inspiriert von [22]

gelten [22]. Mit

$$s_{-n} = n\lambda + d_{-n} \sin \Theta \quad (36)$$

ergibt sich

$$d_{-n} = \frac{n\lambda}{1 - \sin \Theta}. \quad (37)$$

Folglich ist der Abstand zwischen zwei Maxima

$$d_{-1} = \frac{\lambda}{1 - \sin \Theta}. \quad (38)$$

Zusammen genommen lässt sich damit die Periodizität als

$$\Lambda = \frac{\lambda}{1 \pm \sin \Theta}. \quad (39)$$

schreiben [22].

In den 1980er Jahren entstanden zwei neue Theorien, die ebenso auf elektromagnetischer Interferenz beruhen. Zum einen erweiterten Kaimann und Bai die Theorie von Emmony et al., in dem sie Interferenzeffekte zwischen dem Laserlicht und elektromagnetischen Wellen an der Oberfläche (kurz SEW, englisch für *surface electromagnetic waves*) ergänzten. Da es sich bei der für diese Arbeit relevanten Oberfläche um Metalle handelt und die Umgebung einem Dielektrikum entspricht, handelt es sich bei den SEW um sogenannte

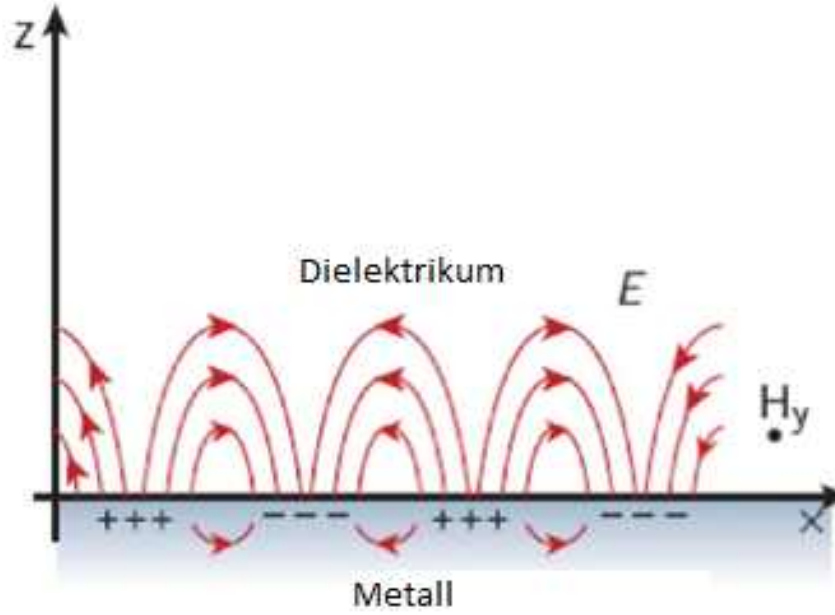


Abbildung 6: Schematische Darstellung der elektromagnetischen Wellen am Übergang von Metall und Dielektrikum, übernommen und übersetzt aus [23]

SPPs (kurz für englisch *surface plasmon polaritons*). Eine schematische Darstellung befindet sich in Abbildung 6. Die Situation lässt sich als Grenzflächenproblem in der klassischen Elektrodynamik betrachten und es ergibt sich eine Periodizität

$$\Lambda = \lambda \operatorname{Re} \left(\sqrt{\frac{\epsilon_d + \epsilon_m}{\epsilon_d \epsilon_m}} \right), \quad (40)$$

wobei ϵ_d die Permittivität des verwendeten Dielektrikum und ϵ_m die Permittivität des verwendeten Metalls ist. Wird das Modell um die Polarität des Lichts erweitert, ergibt sich für p-polarisiertes Licht eine Periodizität

$$\Lambda_p \sim \frac{\lambda}{\xi \pm \sin \theta}, \quad (41)$$

mit $\xi^2 = \frac{|\operatorname{Re}(\epsilon_m)|}{|\operatorname{Re}(\epsilon_m)| - 1}$ [20]. Im Falle einer Permittivität $\operatorname{Re}(\epsilon_m) \gg 1$ ergibt sich die von Emmony et. al gefundenen Periodizitäten in Gleichung 39.

Für s-polarisiertes Licht ergibt sich

$$\Lambda_s \sim \frac{\lambda}{\sqrt{\xi^2 - \sin^2 \theta}} \quad (42)$$

und im Grenzfall $\operatorname{Re}(\epsilon_m) \gg 1$ [20]:

$$\Lambda_s \sim \frac{\lambda}{\cos \theta}. \quad (43)$$

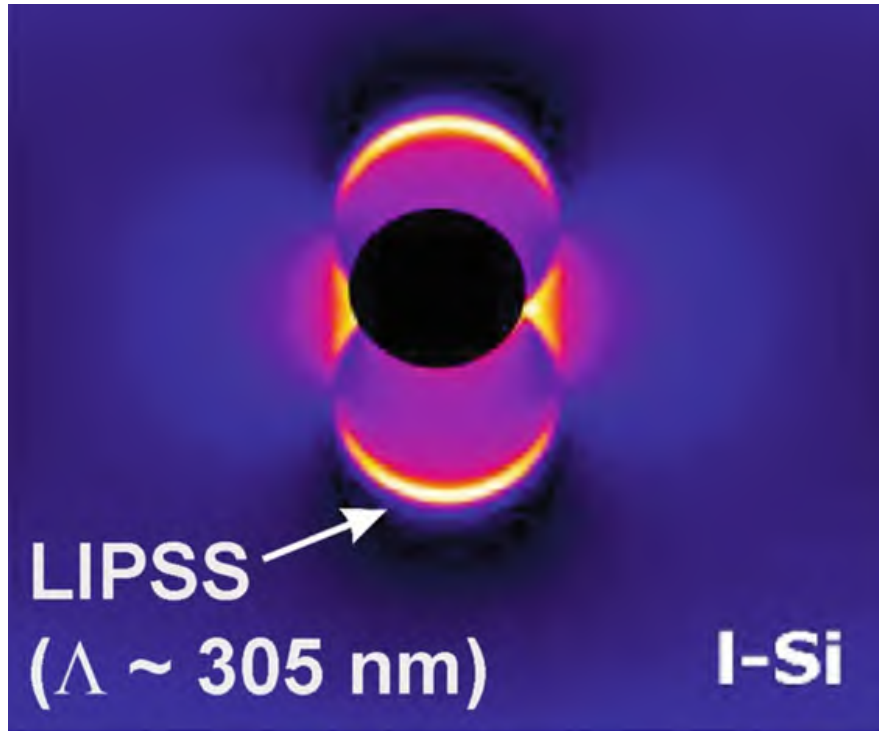


Abbildung 7: Numerisch berechnete Efficacy-Faktor-Map mit der Annahme von LIPSS auf flüssigen Silizium (übernommen von [18], nach Angaben von [18] aus [24] reproduziert)

Die zweite wichtige in den 1980ern entstandene elektromagnetische Theorie zur Beschreibung von LIPSS, die Sipe-Theorie, gilt heute als eine der leistungsstärksten Theorien [20]. Eine Gruppe um Sipe und van Driel begründeten diese Theorie in drei Papern [25–27] und schufen auch den Begriff LIPSS [18, 28]. Zentrale Annahme der Theorie ist, dass Oberflächenrauigkeiten im Bereich kleiner als der Laserwellenlänge die Ursache für den für die ungleichmäßige Energiedeposition verantwortlichen Symmetriebruch sind [25]. Hergeleitet wird die Theorie ausgehend von den Maxwell-Gleichungen unter Verwendung des Green-Formalismus, wobei sich eine Proportionalität

$$A \sim \eta(k)|b(k)| \quad (44)$$

ergibt zwischen der Absorption A , der Oberflächenrauigkeit $b(k)$ und dem Efficacy-Faktor $\eta(k)$ [20]. Während sich die Oberflächenrauigkeit nach obiger Annahme wenig ändert, sind bei LIPSS starke Variationen im Efficacy-Faktor zu finden [20]. Einen Weg den Efficacy-Faktor numerisch zu berechnen begründeten Bonse et al. 2005 [18, 29]. Neben den Einstrahlungsparametern, den Parametern für die Oberflächenrauigkeit und der Dielektrizitätskonstante werden dazu 14 Gleichungen benötigt [20]. Bei Berechnung des Efficacy-Faktor für mehrere Positionen im Fourierraum kann eine sogenannte Efficacy-Faktor-Map gebildet werden [18]. In Abb. 7 ist eine beispielhafte Efficacy-Map illustriert. Aus diesen Efficacy-Faktor-Maps kann die Periodizität der LIPSS bestimmt werden

[18]. Auch die Bestimmung der Periodizität in dieser Arbeit basiert auf der Sipe-Theorie.

Neben den elektromagnetischen Modellen zur Beschreibung von LIPSS gibt es auch Modelle, die auf der Selbstorganisation von Oberflächen basieren [18]. Als mögliche Ursachen werden atomische Diffusion und Oberflächenerosion genannt [18]. Da in dieser Arbeit die Sipe-Theorie verwendet wird, wird auf diese Selbstorganisationsmodelle im Folgenden nicht näher eingegangen.

2.4 PLIDS

PLIDS (kurz für englisch *Pulsed-Laser Induced Dewetting Structures*) sind eine Möglichkeit Oberflächen eines mit einem dünnen Metallfilm beschichteten Substrates mithilfe eines Lasers zu strukturieren. Durch die Laserbestrahlung schmilzt der Metallfilm und zieht sich zu Nanopartikel zusammen [30, 31]. Dieser Prozess läuft nur während eines Pulses ab, zwischen den Pulsen kühlt der Metallfilm ab und der Prozess ist gestoppt bis zum nächsten Puls [32]. Sobald die Bildung der Nanoteilchen abgeschlossen ist, bleibt dieser Zustand auch bei Laserbestrahlung stabil [30, 32]. In Abbildung 8 ist eine schematische Darstellung des Prozess zu sehen.

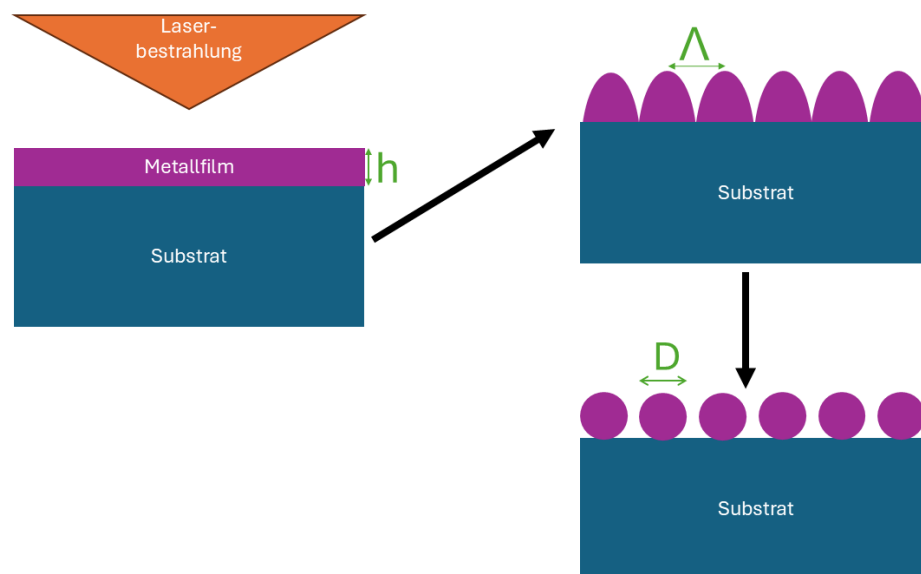


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Bildung von PLIDS, inspiriert von [30], nicht maßstabsgetreu

Metallische Nanopartikel wurden von Favazza et al. 2006 nach eigenen Angaben erstmals auf diese Weise erzeugt [31]. Dazu verwendeten sie SiO_2 -Wafer beschichtet mit einer 1 nm bis 8 nm dünnen Co-Schicht [31]. Zur theoretischen Beschreibung wählten sie das sogenannte „Thin film hydrodynamics“ - Modell [31]. Von Sharma und Ruckenstein [33] wurde unter anderem aus den Navier-Stokes-Gleichungen und den Potentialen für

die Van der Waals-Kraft eine Gleichung hergeleitet, die modifiziert bei Favazza et al. [31] den Zusammenhang der zeitlich veränderlichen Schichtdicke h'

$$3\eta \frac{\delta h'}{\delta t} = -\nabla \cdot (\gamma h'^3 \nabla \cdot \nabla^2 h' + \frac{A}{2\pi h'} \nabla h') \quad (45)$$

ergab mit der Viskosität η , der Oberflächenenergie zwischen dem Metalfilm und dem Vakuum γ und der Hamaker-Konstante A . Bei der Annahme, dass sich die Schichtdicke nur infinitesimal ändert, also $h' = h + \hat{h}$ mit der Anfangsdicke h und der infinitesimalen Schichtdickenänderung $\hat{h}$, wird aus Gleichung 45

$$3\eta \frac{\delta \hat{h}}{\delta t} = -\nabla \cdot (\gamma h^3 \nabla \cdot \nabla^2 \hat{h} + \frac{A}{2\pi h} \nabla \hat{h}) \quad (46)$$

[31]. Für die infinitesimalen Schichtdickenänderung wird nun eine Normalmodenform angenommen

$$\hat{h} = c \exp(ik_x x + ik_y y + \sigma t) \quad (47)$$

mit den Oberflächenkoordinaten x und y , den zugehörigen Bestandteilen k_x und k_y des Wellenvektors $\vec{k}$, einer beliebigen Amplitude c und der Wachstums- beziehungsweise Zerfallsrate der Schichtdickenänderung [31]. Mit den aus Gleichung 47 bestimmten Ableitungen

$$\frac{\delta \hat{h}}{\delta t} = \sigma \hat{h} \quad (48)$$

$$\nabla \hat{h} = i\vec{k} \hat{h} \quad (49)$$

$$\nabla^2 \hat{h} = -k^2 \hat{h} \quad (50)$$

ergibt sich aus Gleichung 46

$$3\eta \sigma = -\gamma h^3 k^4 + \frac{Ak^2}{2\pi h}, \quad (51)$$

wobei $\hat{h}$ sich rausgekürzt hat [31]. Für die schnellsten Wachstumsmode, muss

$$0 = \frac{\delta \sigma}{\delta k} \quad (52)$$

gelten [31]. Die Ableitung von σ lässt sich aus Gleichung 51 zu

$$3\eta \frac{\delta \sigma}{\delta k} = -4\gamma h^3 k^3 + \frac{Ak}{\pi h}, \quad (53)$$

bestimmen [31]. Bei Einsetzen der Bedingung 52 in Gleichung 53 ergibt sich für die Mode mit dem schnellsten Wachstum

$$k_{max} = \sqrt{\frac{A}{4\pi\gamma h^4}} \quad (54)$$

[31]. Da die Periodizität Λ über $\Lambda = \frac{2\pi}{k_{max}}$ verknüpft ist, ergibt sich für jene mithilfe von Gleichung 54

$$\Lambda = \sqrt{\frac{16\pi^3\gamma}{A}} h^2 \quad (55)$$

[31]. Die typische Zeitskala $\tau = 2\pi\sigma$ für den schnellsten Wachstumsprozess lässt sich aus Gleichung 52 mit $k = k_{max}$ berechnen zu

$$\tau = \frac{96\pi^3\gamma\eta h^5}{A^2} \quad (56)$$

[31]. Der Durchmesser der entstandenen Nanopartikel lässt sich aus dem Zusammenhang

$$\frac{\pi}{4} R^2 h = \frac{4\pi}{3} f(\theta) \frac{D^3}{8} \quad (57)$$

bestimmen, indem man den Ausdruck für die Periodizität aus Gleichung 55 einsetzt [32]. Dies führt zu [32]:

$$D = \left(\frac{24\gamma}{Af(\theta)} \right)^{1/3} \pi h^{5/3}. \quad (58)$$

Trice et al. haben ein Jahr nach Favazza et al. das Modell noch um ein thermisches Transportmodell erweitert [32]. Ausgangspunkt dabei ist die Beschreibung der Temperatur des Metallfilms $T^*(z, t)$ durch

$$(\rho C_{eff})_m \frac{\delta T^*}{\delta t} = k_m \frac{\delta^2 T^*}{\delta z^2} + S^* f(t) \alpha_m \exp[-\alpha_m(z + h)], \quad (59)$$

wobei ρ_m die Dichte des Metallfilms, C_{eff_m} die effektive Wärmekapazität des Metallfilms, S^* die Rate der Absorption des Energieflusses vom Laser in den Metallfilm, $f(t)$ die zeitabhängige Energieverteilung des Lasers, k_m die Wärmeleitfähigkeit des Metallfilm und α_m die Absorptivität des Metallfilms bei der Laserwellenlänge bezeichnet [32]. Diese Gleichung lässt sich entlang von z von $z = -h$ bis $z = 0$ integrieren [32]. Mit der Definition einer mittleren Temperatur des Metallfilms $T = \frac{1}{h} \int_{-h}^0 T^* dz$ wird Gleichung 59 zu

$$(\rho C_{eff})_m \frac{dT}{dt} = -\frac{q_s}{h} + \frac{S^* f(t)}{h} [1 - \exp(-\alpha_m h)] \quad (60)$$

mit dem konduktiven Wärmetransfer zum Substrat $q_s = -k_m (\frac{\delta T^*}{\delta z})_0$ [32]. Wird zusätzlich die gemittelte Rate der Absorption des Energieflusses vom Laser in den Metallfilm über den Metallfilm $S = \frac{S^* [1 - \exp(-\alpha_m h)]}{(\rho C_{eff})_m h}$ eingeführt, vereinfacht sich Gleichung 60 zu [32]:

$$\frac{dT}{dt} = Sf(t) - \frac{q_s(t)}{(\rho C_{eff})_m h} \quad (61)$$

Mithilfe einer geeigneten Annahme für die Pulsform lässt sich durch Integration die gemittelte Temperatur des Metalfilms bestimmen, wenn auch, je nach Annahme nur numerisch [32].

Es ist bereits gelungen PLIDS auf vielen Substrat-Film-Kombination zu erzeugen, darunter Gold-Tantalum [34], Platin-Tantalum [30] und Cobalt-Silizium/Siliziumdioxid [31, 32]. Auch lehrstuhlintern wurden schon PLIDS erzeugt auf kupferbeschichteten Siliziumwafern [35].

2.5 Elektropolitur

Die Elektropolitur ist ein Verfahren zur Entfernung von Material auf einem Metall oder einer Legierung mittels eines anodischen Auflösungs Vorgang [36]. Ziel ist in der Regel eine glatte glänzende Oberfläche zu bekommen, in dem beispielsweise die Rauheit der Oberfläche entfernt wird [36]. Die Elektropolitur basiert auf der von Faraday 1833 entdeckten Elektrolyse [36].

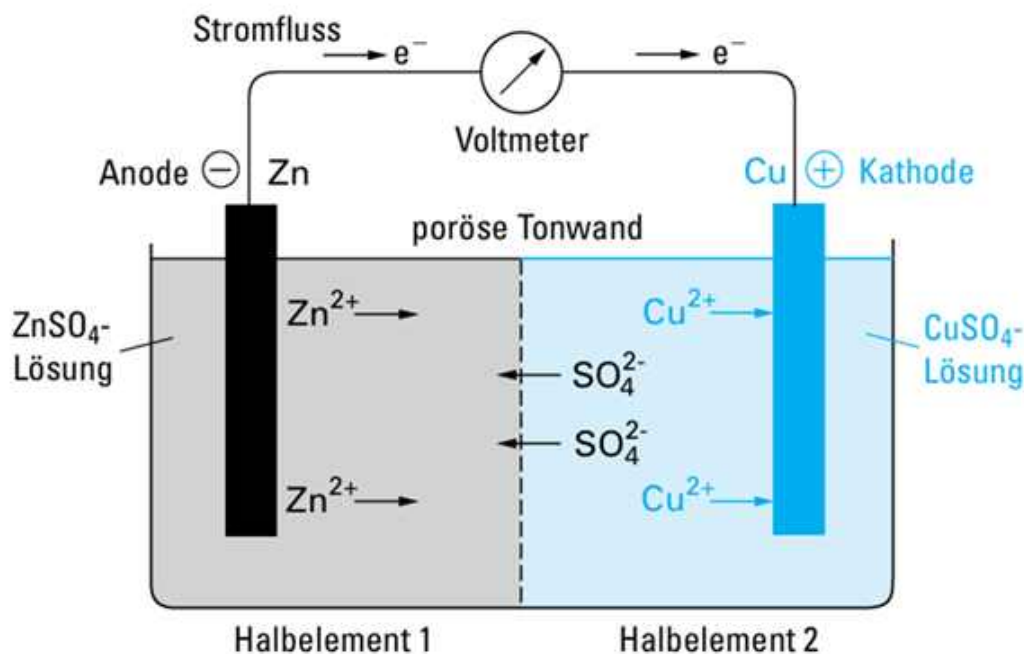


Abbildung 9: Schematischer Aufbau eines Daniell-Element übernommen aus [37]

Bei der Elektrolyse handelt es sich um den Umkehrprozess zur Stromerzeugung mittels galvanischen Elementen. Mit dem Daniell-Element ist in Abbildung 9 ein solches

galvanisches Element zu sehen [37]. Ein beliebiges galvanisches Element besteht aus zwei Halbelementen [37]. Ein Halbelement besteht aus einer Elektrode (meist aus einem Metall) und einer Lösung, die Ionen des Elektrodenmaterials enthält, das Elektrolyt [37]. Das andere Halbelement unterscheidet sich lediglich dadurch, dass es ein anderes Elektrodenmaterial hat (und dem entsprechend auch in der Lösung andere Ionen) [37]. Verbunden sind die beiden Halbelemente entweder durch eine Ionenbrücke oder - wie in Abbildung 9 - durch ein Diaphragma (gestrichelte Linie). Die Elektroden sind über ein Voltmeter miteinander verbunden [37]. An der Elektrode des unedleren Material, im Beispiel des Daniell-Elements Kupfer, findet eine Reduktion statt und wird daher Kathode genannt, während an der Elektrode des edleren Materials, im Beispiel des Daniell-Elements Zink, eine Oxidation stattfindet und dementsprechend Anode genannt wird [37]. Dies führt dazu, dass Ionen (im Beispiel Zn^{2+}) die Anode ins Elektrolyt verlassen und die dazugehörigen Elektronen zur Kathode wandern, wo sie sich mit den Ionen des Kathodenmaterial (im Beispiel Cu^{2+}) aus dem Elektrolyt verbinden [37]. Dadurch entsteht im Kathodenelektrolyt eine positive Raumladung und im Anodenelektrolyt eine negative Raumladung, weswegen negative Ionen aus dem Anodenelektrolyt (im Beispiel SO_4^{2-}) über das Diaphragma/die Ionenbrücke ins Kathodenelektrolyt wandern [37].

Bei der Elektrolyse wird nun zwischen den Elektroden eine Gleichspannung angelegt, sodass auch die umgekehrte Reaktion erzwungen werden kann [37]. Die Elektrode am negativen Pol wird zur Kathode und die Elektrode am positiven Pol zu Anode [37]. Im Fall des Anlegens einer entgegengesetzten ausreichend hohen Gleichspannung am Daniell-Elements bedeutet das, dass, wie in Abbildung 10 dargestellt, Zink reduziert wird und Kupfer oxidiert wird [37].

Die Elektropolitur funktioniert im Wesentlichen wie die Elektrolyse. Die Anode wird hier Arbeitselektrode genannt und besteht aus dem zu polierenden Material [36, 38]. Die Kathode wird hier Gegenelektrode genannt und es hat keine Relevanz, was dort produziert wird (in der Regel Wasserstoff [36]). Es reicht daher eine Elektrolyt in der sich beide Elektroden befinden und es braucht dementsprechend keine Salzbrücke/kein Diaphragma [36, 38].

Der Materialabrieb der Elektropolitur kann aufgrund der Ähnlichkeiten mit den Faraday'schen Gesetzen der Elektrolyse beschrieben werden [36]. Das erste Faraday'sche Gesetz besagt, dass die abgelöste Masse m zu der transportierten Ladung Q in einem proportionalen Verhältnis

$$m \propto Q \tag{62}$$

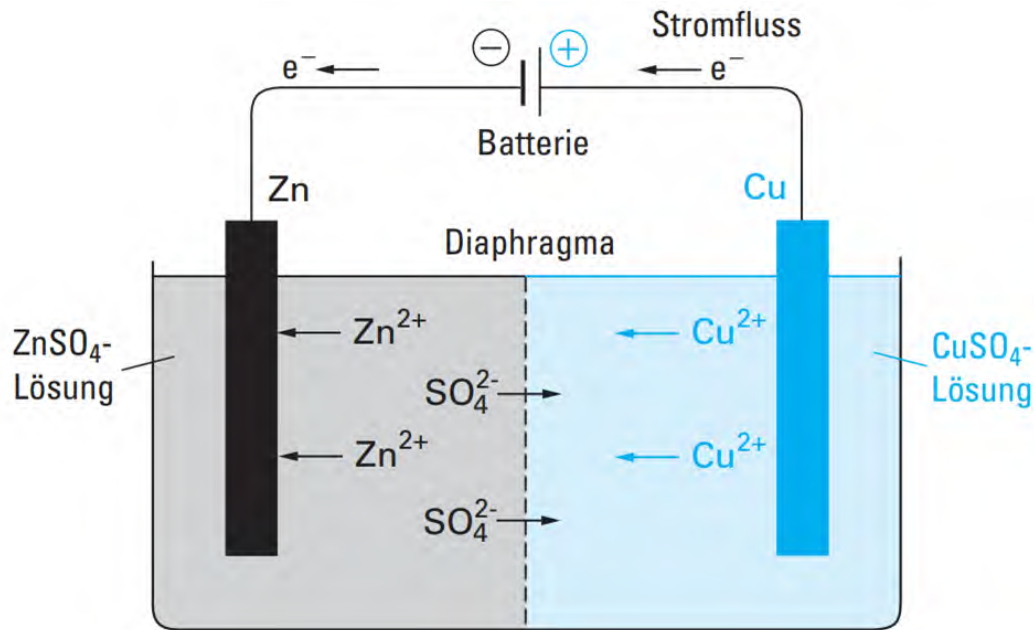


Abbildung 10: Schematischer Aufbau einer Elektrolyse, übernommen aus [37]

steht [36]. Nach dem zweiten Faraday'schen Gesetz ist die abgelöste Masse zu dem Verhältnis aus molarer Masse M und Ladungszahl des Ions z auch proportional, also

$$m \propto \frac{M}{z} \quad (63)$$

, bei konstanter transportierter Ladung Q [36]. Zusammen ergibt dies dann

$$m = \frac{MQ}{Fz} \quad (64)$$

mit der Proportionalitätskonstante $1/F$, wobei F als Faraday-Konstante bekannt ist [36]. Unter der Bedingung eines konstanten Stroms $Q = I \cdot t$ (Stromstärke I , Zeit t) ergibt sich [36]:

$$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{F \cdot z}. \quad (65)$$

Nicht jede angelegte Spannung ist gleich geeignet, um eine glatte glänzende Oberfläche durch Elektropolitur zu erhalten. Anhand einer Strom-Spannungskurve einer Elektropolitur, ist es möglich geeignete Spannungsbereiche zu finden [36]. In Abbildung 11 ist die typische Form einer solchen gezeigt.

Die typische Strom-Spannungskurve lässt sich in vier Bereiche einteilen [36]. Im ersten Bereich, dem Ätzen, steigt die Stromstärke stark an mit zunehmender Spannung und das zu polierende Material wird direkt aufgelöst [36]. Außerdem entsteht Lochfraß an der Metalloberfläche. Im zweiten Bereich, der Passivierung, sinkt die Stromstärke

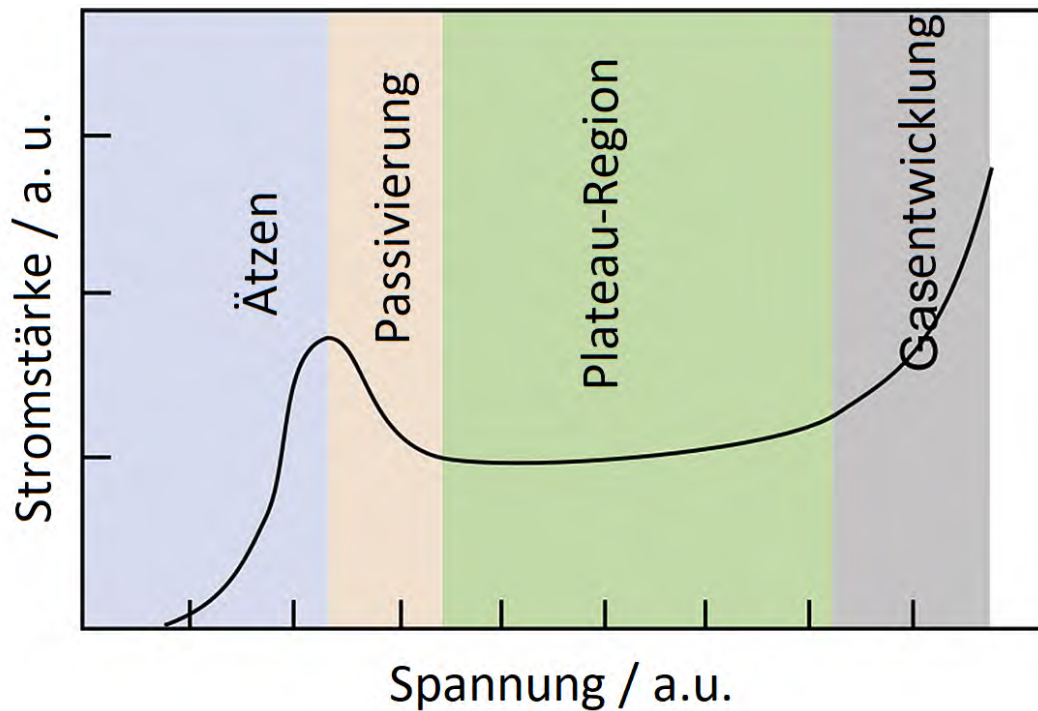


Abbildung 11: Strom-Spannungskurve einer Elektropolitur, bearbeitet/übersetzt aus [36]

ke durch das Bilden einer passiven Oxidschicht etwas ab bei zunehmender Spannung [36].

Im dritten Bereich, dem Plateaubereich, steigt die Stromstärke nur sehr langsam an bei zunehmender Spannung [36]. Dies ist der Bereich, wo Elektropolitur betrieben wird. Mit steigender Stromstärke wird hier die passivierte Oberfläche glatter [36]. Es gibt verschiedene Theorien, die dies erklären könnten, allerdings ist keine davon allgemein akzeptiert [36]. Die meisten basieren entweder auf einer viskosen Grenzschicht oder einem Salzfilm [36].

Die Theorie einer viskosen Grenzschicht basiert auf der Idee, dass sich ein viskoser Film an der Oberfläche der Arbeitselektrode bildet mit einer flachen Oberfläche und wurde erstmals von Jacquet beschrieben [36, 39]. Da die Oberfläche der Arbeitselektrode rau und ungleichmäßig ist, ist demnach der viskose Film nicht überall gleich dick [36]. An Stellen, wo der viskose Film dick ist, ist der Materialabrieb gering aufgrund eines hohen elektrischen Widerstandes und eines niedrigen Potentials [36]. An den Stellen eines dünnen viskosen Films ist das Potential hingegen hoch und daher auch der Materialabrieb [36]. Dies führt in Kombination dazu, dass die Oberfläche der Arbeitselektrode gleichmäßiger wird [36]. Hoar vermutete, dass es schwierig sei, dass sich eine ausreichend dicke viskose Schicht ausbildet ohne sich im Elektrolyte wieder aufzulösen [36, 40]. Daraufhin nahm er ein Oxidfilm zwischen dem viskosen Film und der Arbeitselektrode an [36, 40]. Alternativ existiert als weitere mögliche Ursache für ein Massentransportlimit ein

Diffusionslimit eines für die Auflösung notwendigen Akzeptormoleküls [36].

Im vierten Bereich, der Gasentwicklung, steigt die Stromstärke wieder stärker mit der Spannung an, dabei bricht die passive Oxidschicht auf und es entstehen Sauerstoffblasen, die zu Lochfraß führen [36].

2.6 HiPIMS

Gepulste Magnetron-Hochleistungszerstäubung (kurz HiPIMS für englisch *High Power Impulsed Magnetron Sputtering*), ist eine Beschichtungsmethode mittels Plasma. HiPIMS findet nicht unter Atmosphärendruck, sondern unter Niederdruck statt. Es wird außerdem mit Gleichstrom betrieben. Auf die Grundlagen von Gleichstrom-Niederdruckplasmen wird im Folgenden nicht näher eingegangen, da HiPIMS in dieser Arbeit lediglich zur Beschichtung genutzt wurde und der Prozess nicht näher untersucht wurde. Prinzipiell werden, um ein besonders intensives Plasma in der Nähe des Targets zu schaffen, Magnetfelder zum Einschluss verwendet [9]. Eine beispielhafte Anordnung ist in Abbildung 12 zu sehen.

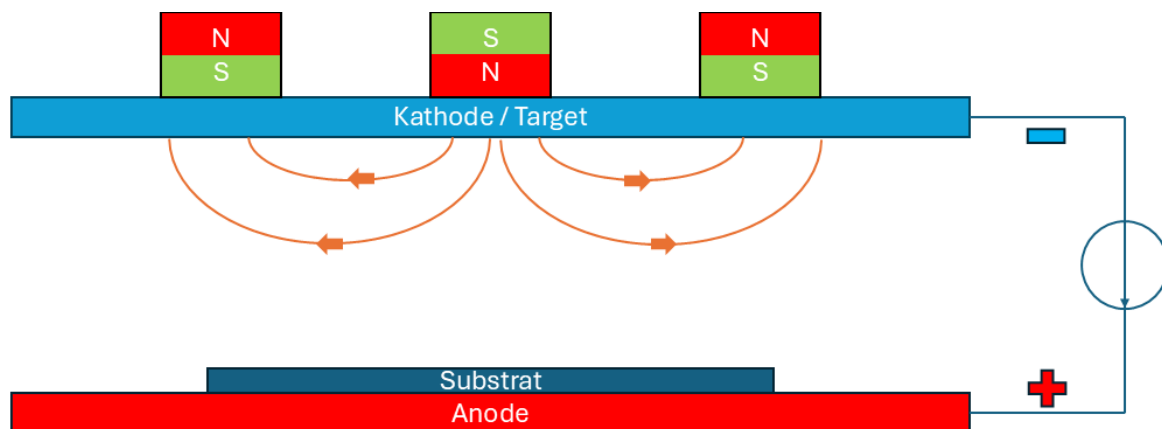


Abbildung 12: Schematischer Aufbau einer HiPIMS-Anlage; In orange sind beispielhafte Magnetfeldlinien gezeigt, entlang derer sich die Elektronen bewegen

Die Elektronen pendeln nach dem Prinzip der magnetischen Flasche auf den Magnetfeldlinien (in Abbildung 12 orange) in der Nähe des Target und werden dabei energetischer [9]. Die Ionen des Plasmas, welche nicht den Magnetfeldlinien folgen und dementsprechend auch nicht eingeschlossen werden, werden durch die energiereichen Elektronen beschleunigt [9]. Diese energiereichen Ionen werden schließlich zur Kathode (hellblau) beschleunigt und schlagen aus dem Target (hellblau) Teilchen heraus [9]. Dieser Prozess wird Zerstäubung genannt [9]. Die herausgeschlagenen Teilchen setzen sich schließlich auf dem Substrat (dunkelblau) oberhalb der Anode (rot) ab [9].

3 Aufbau und experimentielle Methoden

In diesem Kapitel werden die wesentlichen Aufbauten und Diagnostiken sowie einige Auswertungstechniken dargestellt. Zuerst wird dabei der Aufbau des COST-Jet und der Aufbau des Lasersystems gefolgt vom Aufbau der kombinierten Laser-Plasma-Behandlung gezeigt. Darauf folgt die Darstellung der beiden Diagnostikmethoden Rasterelektronenmikroskopie und Röntgenphotoelektronenspektroskopie inklusive Auswertungsmethoden. Zuletzt werden schließlich die Aufbauten zur Elektropolitur und zur Beschichtung mittels HiPIMS beschrieben.

3.1 COST-Jet

Der „COST Reference Microplasma Jet“, kurz COST-Jet, ist ein kapazitativ gekoppelter RF-Atmosphärendruckplasmajet, dessen Aufbau in Abbildung 13 zu sehen ist. Der COST-Jet ist der in dieser Arbeit verwendete Plasmajet.

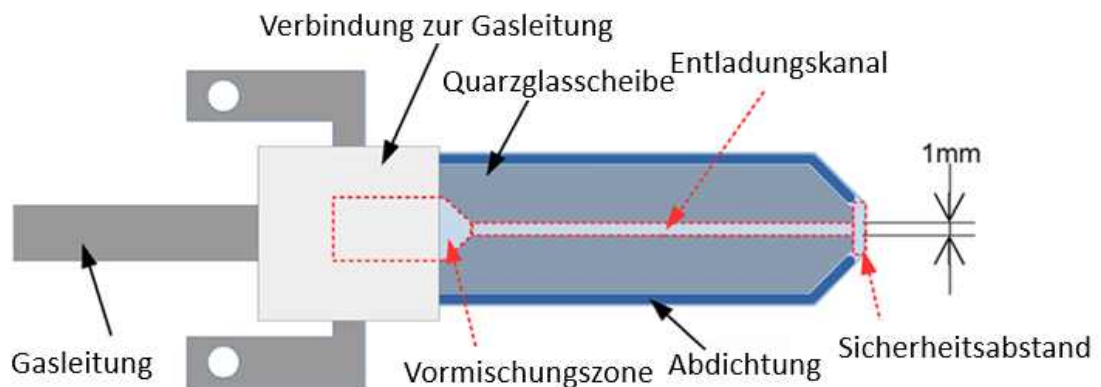


Abbildung 13: Schematischer Aufbau des COST-Jet, übersetzt aus [11]

Von Golda et al. wurde 2016 der Aufbau des COST-Jet beschrieben [11]. Die Elektroden bestehen aus Edelstahl, sind 52 mm lang, 12 mm breit sowie 1 mm dick. Den Gaskanal kann man in drei Abschnitte einteilen. Im ersten Abschnitt, der Vormischzone, ist der Abstand zwischen den Elektroden noch 5 mm groß, so dass noch keine Zündung möglich ist. Im Entladungskanal zündet das Plasma schließlich, der Elektrodenabstand beträgt nur noch 1 mm. Der Entladungskanal ist ca. 30 mm lang und 1 mm breit. Vor dem Effluent folgt schließlich noch eine 1 mm Sicherheitszone. Diese besteht aus dem Quarzglas, welche die Elektroden umgibt und auch den Entladungskanal umgibt. Sie dient dazu den Kontakt mit der geladenen Elektrode und den elektrischen Kontakt mit der Behandlungsoberfläche zu vermeiden sowie zu verhindern, dass die Elektrode angefasst wird.

Der COST-Jet wurde mit Helium als Trärgas betrieben mit einem Fluss von 1 slm. Für die Behandlung mit Sauerstoff, wurde eine Beimischung von 5 sccm verwendet. Bei Behandlungen mit Stickstoff wurde eine Beimischung von 2,5 sccm verwendet. Die Flüsse wurden dabei mit Hilfe von Massenflussreglern sichergestellt (Analyt-MCT).

3.2 Lasersystem

Für die Oberflächenstrukturierung wurde ein Nd:YAG-Laser (kurz für: Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser) von Kontinuum verwendet. Als Laserwellenlänge wurde die zweite Harmonische bei 532 nm genutzt bei einer Frequenz von 20 Hz.

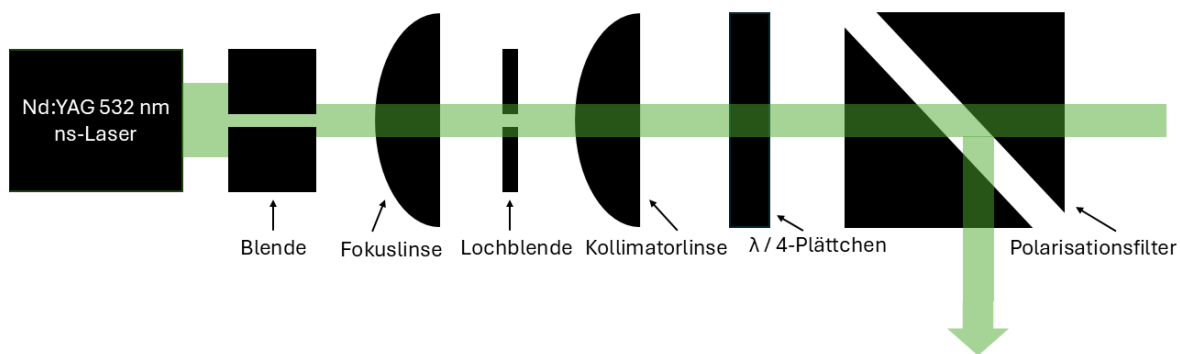


Abbildung 14: Schematische Skizze des Laserstrahlengang mit den wichtigsten optischen Elementen

Der Laserstrahlengang ist schematisch in Abbildung 14 dargestellt, dabei wurde auf ein paar Spiegel verzichtet, die lediglich den Strahl umleiten. Zunächst wird durch eine Blende der Durchmesser des Laserstrahls auf etwa 5 mm verringert. Der Laserstrahl wird anschließend mithilfe einer Fokuslinse auf eine Lochblende fokussiert. Diese Lochblende wird dazu verwendet, eine möglichst gaußförmige Energieverteilung im Laserstrahl zu gewährleisten. Eine Kollimatorlinse parallelisiert anschließend den Laserstrahl wieder. Mithilfe eines $\lambda/4$ -Plättchen (WPMQ05M-532 Mounted Multi Order 1/4 Waveplate 532nm) und eines Polarisationsfilter (CCM1-PBS25-532-HP/M30mm Cage Mounted HP Polarizing BS Cube 532nm from Thorlabs) konnte die passierende Laserenergie variiert werden. Der Polarisationsfilter lässt lediglich p-polarisiertes Licht durch und durch Drehen des $\lambda/4$ -Plättchen ist es möglich den Anteil des in den Polarisationsfilter kommenden p-polarisierten Lichts zu ändern. Die Energie des gefilterten Laserstrahls kann gemessen werden, in dem ein Energiemesskopf in den Strahlengang nach Passieren des Polarisationsfilter gestellt wird. In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Energiemessköpfe verwendet, einer mit $87,5 \text{ J V}^{-1}$ und einer mit $11,2 \text{ J V}^{-1}$.

3.3 Kombinierte Laser-Plasma-Behandlung

In Abbildung 15 ist der Aufbau der kombinierten Laser-Plasma-Behandlung zu sehen. Der Aufbau besteht aus dem in Kapitel 3.2 beschriebenen Lasersystem sowie einer Vakuumkammer, in der sich der COST-Jet (beschrieben in Kapitel 3.1) sowie ein manuell rotierbarer und in x,y und z verstellbarer Tisch befindet. Auf letzterem befand sich die Probe. Als Proben wurden (zum Teil zuvor elektropolierte) 0,1 mm dicke zu 99,95 % reine Kupferfolien (99.95 % OFHC Copper Foil 0.1mm thick hard (CV00-FL-000261) von Goodfellow) und 0,1 mm dicke zu 99 % reine Titanfolien (Grade 1 Titan - Folie/Blech von Goodfellow) sowie 5 nm bis 15 nm titanbeschichtete Siliziumwafer verwendet. Der verstellbare Tisch und die Spiegel sind so eingestellt, dass der Laserstrahl als Normalenvektor auf die Probe fällt und der Effluent des Jets in einem Winkel von 45° zum Laserstrahl auf die Probe trifft. Der Abstand zur Probe kann mithilfe des verstellbaren Tisch variiert werden, 5 mm gelten für Kupfer als optimal [17]. Der Aufbau wurde auch für die reine Laserbehandlung und die reine Plasmabehandlung verwendet. In diesem Fall wurde entweder der Laser oder der COST-Jet nicht eingeschaltet.

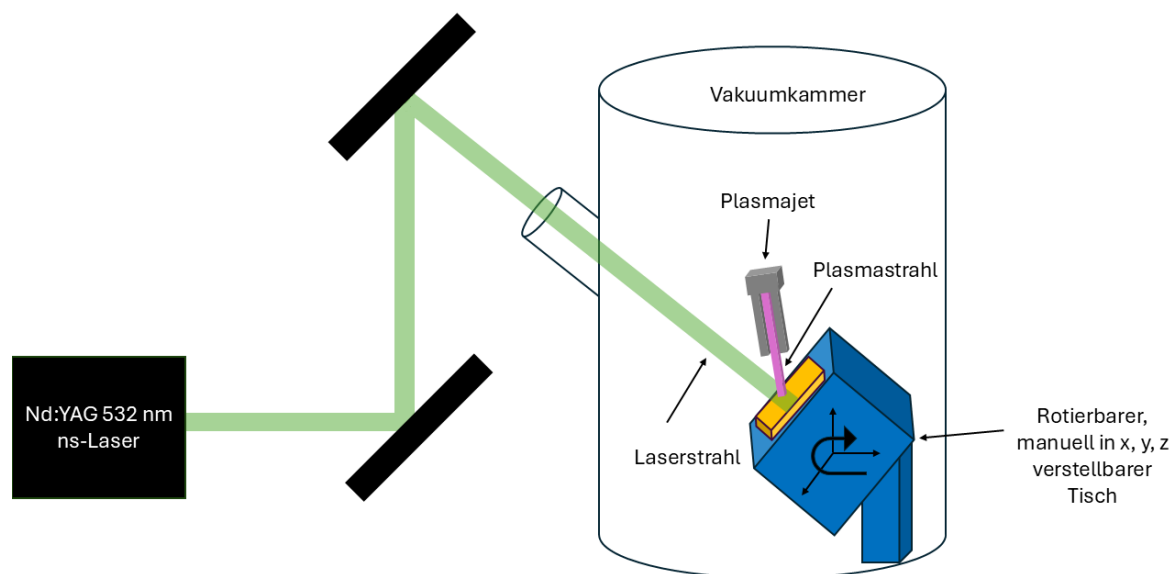


Abbildung 15: Schematischer Aufbau der kombinierten Laser-Plasma-Behandlung

Um für standardisierte Bedingungen zu sorgen, war die Vakuumkammer während der Messungen soweit nicht anders erwähnt in einer 980 mbar Helium- oder Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Gleichzeitig sollte dies Reaktionen mit reaktiven Spezies aus der Luft zu verhindern. Die Vakuumkammer wurde dafür auf etwa 0,01 mbar bis 0,001 mbar mithilfe von Vakuumpumpen abgepumpt und dann über die Gasleitungen des COST-Jet gefüllt. Mithilfe der Vakuumpumpen wurde zusätzlich ein gleichbleibender Druck bei

980 mbar trotz stetigen Gasfluss in die Vakuumkammer bei Betrieb des COST-Jet sichergestellt.

Da Laser- und Plasmabehandlung im Fall einer kombinierten Laser-Plasma-Behandlung zeitgleich stattfinden sollen, ist es notwendig das Plasma und den Laser gleichzeitig an- bzw. auszuschalten. Dafür wurde ein „Arduino Uno“ verwendet, der einerseits eine Sperre im Laserstrahlengang aktivieren und deaktivieren konnte und andererseits die Spannungsversorgung des COST-Jet an- und ausschalten konnte. Innerhalb dieser Arbeit wurden zwei Varianten der kombinierten Laser-Plasma-Behandlung verwendet. Bei der Einzelspotmethode wurde ausschließlich eine Stelle für eine Zeit zwischen 3 s bis 300 s behandelt. Das An- und Ausschalten für Laserstrahl und Plasma geschieht hier manuell über Knopfdruck. Bei der Scanningmethode wurde ein Bereich mit einer Geschwindigkeit v und einem Versatz s zwischen einzelnen Scannreihen durch Bewegung der Probe durch den Tisch abgefahren. Hier sorgte ein Signal des Lasers dafür, dass die Sperre im Strahlengang deaktiviert wurde und die Spannungsversorgung des Plasmas angeschaltet wurde.

3.4 Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (kurz SEM, für englisch *scanning electron microscopy*) handelt es sich um ein Verfahren aus der Elektronenmikroskopie [41]. Elektronenmikroskopie hat gegenüber der klassischen optischen Mikroskopie den Vorteil, dass auch Strukturen kleiner als 200 nm aufgelöst werden können [41]. Erzeugt wird das Bild indem ein fokussierter Elektronenstrahl mittels einer Ablenkspule über ein Rastermuster geführt wird [41]. Für jedes Feld des Rasters wird der Strom der gestreuten und sekundäremittierten Elektronen mit einem Detektor aufgefangen und verstärkt [41]. Aus den detektierten Elektronenströmen wird ein Graustufenbild erzeugt, wobei hellere Punkte einen höheren Strom aufweisen [41]. Die Vergrößerung entspricht dem Verhältnis aus Bildschirmgröße und der Größe des abgerasterten Bereichs [41].

Zur Untersuchung der Oberflächenstrukturen wurde ein Rasterelektronenmikroskop des Typs JSM-7200F Schottky Field Emission Scanning Electron Microscope der Firma Jeol verwendet. Standardmäßig wurde mit einer Working Distance von 4 mm und einer Beschleunigungsspannung von 10 keV gearbeitet.

3.4.1 Auswertung von SEM-Bildern auf LIPSS

Um bei periodischen Strukturen herauszufinden, ob es sich wirklich um LIPSS handelt, ist es von Nöten die Periodizität zu bestimmen. Dazu wird das Auswertungsprogramm Gwyddion verwendet, welche kostenlos unter <https://gwyddion.net/> herunterzuladen ist

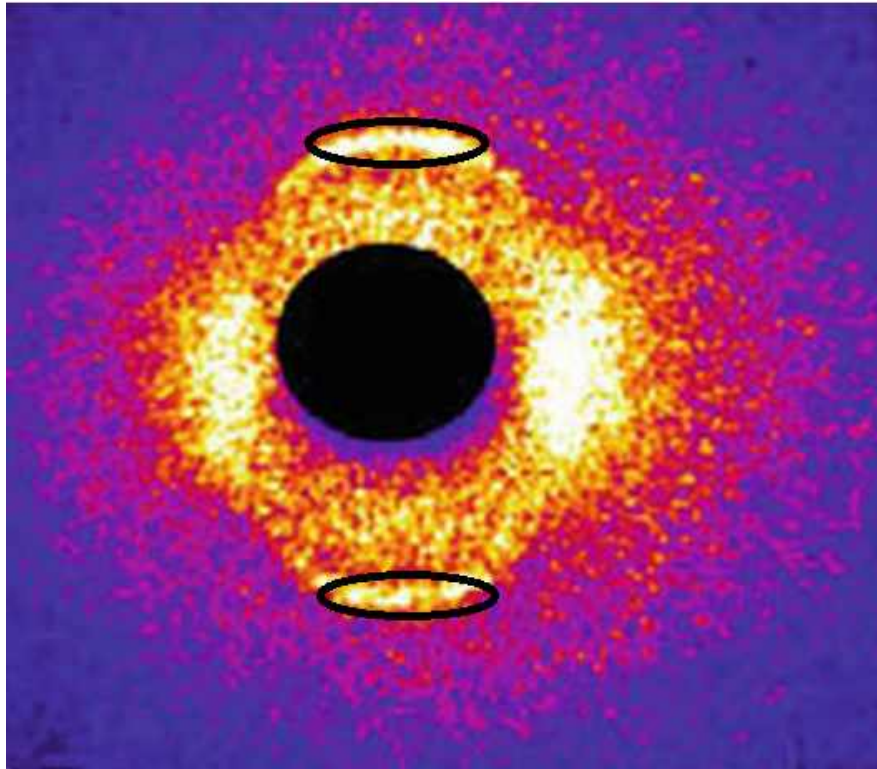


Abbildung 16: Beispiel von LIPSS im Fourierraum, die schwarzumrandeten Bereiche bleiben nach der Filterung übrig, Bearbeitung von [18]

[42]. Die aufgenommenen SEM-Bilder werden dazu erst in den 2D-Fourierraum transformiert. Bei dem Ergebnis handelt es sich um ein zweidimensionales Frequenzspektrum, welches sich in zwei Teile gliedern lässt, das Amplitudenspektrum und das Phasenspektrum [43]. Das Amplitudenspektrum gibt Informationen darüber, welche Frequenzen bzw. Periodizitäten, wie oft vorkommen [43]. Dabei gilt je größer der Abstand zur Mitte des Bildes, desto höher die Frequenz [43]. Eine Periodizität wird dementsprechend auf einen Kreisring mit zugehörigen Abstand zur Mitte des Bildes abgebildet [43]. Die Position innerhalb dieses Kreisrings ist die Eigenschaft des Phasenspektrum [43]. LIPSS lassen sich, wie in den Grundlagen in Kapitel 2.3 beschrieben, im Frequenzraum gut erkennen dadurch, dass auf dem zur Periodizität gehörigen Radius, ein Intensitätsmaximum ist [18]. Auf diese wird nun ein Filter angelegt (siehe Abbildung 16), sodass alle anderen Periodizitäten weg gefiltert werden. Daraufhin wird eine Rücktransformation durchgeführt. Im rücktransformierten Bild kann nun senkrecht zu den verbliebenen periodischen Strukturen eine Linie im Auswertungsprogramm angelegt werden. Die Maxima dieser angelegten Linie befinden sich im Abstand der LIPSS-Periodizität. Durch Auftragen der Maxima gegen die Nummer des Maxima und anschließender linearer Regression wird die LIPSS-Periodizität, welcher der Steigung entspricht, ermittelt. Sollte die Periodizität im Bereich der Laserwellenlänge, also bei dieser Arbeit im Bereich von 532 nm, ist die Annahme, dass es sich um LIPSS handelt, gerechtfertigt.

3.5 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Röntgenphotoelektronenspektroskopie, kurz XPS (für englisch X-ray photoelectron spectroscopy), ist eine oberflächensensitive Methode zur Ermittlung der chemischen Zusammensetzung. Vorteil dieser Methode ist die Möglichkeit auch die Art der Bindungen zu bestimmen [44].

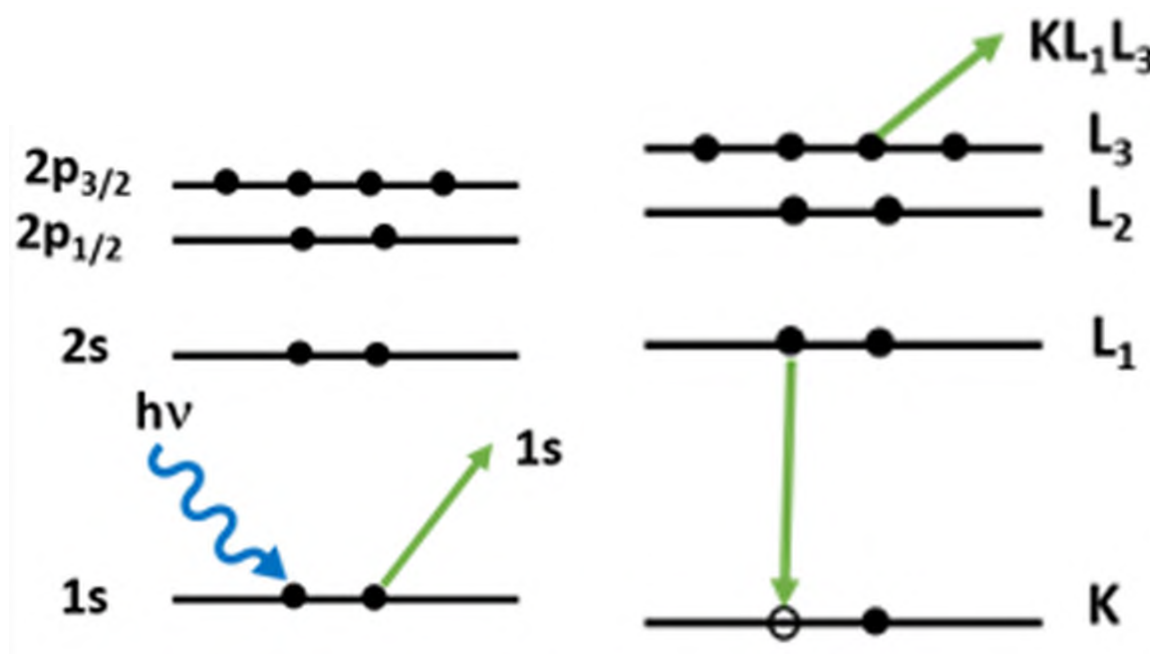


Abbildung 17: Schematische Darstellung der Prozesse von XPS (links) und AES (rechts) übernommen aus [44]

Im Folgenden werden kurz die Grundlagen von XPS und der damit verknüpften Augerelektronenspektroskopie (kurz AES) dargestellt, basierend auf, sofern nicht anders angegeben, den Darstellungen von Stevie et al. [44].

XPS

Bei XPS wird eine Probe mit Photonen aus dem Röntgenbereich (Energie ≈ 6 keV) beschossen. Die Röntgenphotonen schlagen Elektronen aus der innersten Schale heraus (siehe Abbildung 17 links). Diese emittierten Photoelektronen werden mitsamt ihrer kinetischen Energie in einem Multichanneldetektor detektiert. Für diese kinetische Energie KE gilt der Zusammenhang

$$KE = h\nu - BE - \Phi_{Det}. \quad (66)$$

mit der Energie des Photonen $h\nu$ (Produkt aus Plank'schen Wirkungsquantum h und Frequenz ν), der Bindungsenergie BE und dem zu überwindenden Potential

des Multichanneldetektor $\Phi_{Det.}$. Diese Gleichung kann nach der für die chemische Zusammensetzung charakteristischen Bindungsenergie zu

$$BE = h\nu - \Phi_{Spec.} - KE \quad (67)$$

umgestellt werden. Da $h\nu - \Phi_{Spec.}$ bei gleichem Spektrometer und gleicher Photonenquelle unabhängig davon ist, welches Elektron herausgeschlagen wird, gilt also bei gleichbleibenden Aufbau

$$BE = C - KE \quad (68)$$

mit einer Konstanten C . Da die Bindungsenergie unabhängig ist von der genauen Photonenquelle, lässt sich das System mithilfe einer Stelle, wo die zugehörige Bindungsenergie bekannt ist, kalibrieren.

AES

Bei manchen Elementen, darunter Kupfer, liegen die Bindungsenergien unterschiedlicher chemischer Bindungen sehr nah beieinander, da kann es hilfreicher sein AES zu nutzen. AES basiert auf dem Konzept, dass nach dem Herausschlagen des Photoelektrons ein Platz frei ist auf dem niedrigsten Energieniveau und dieser Platz von einem Elektron eines höheren Energieniveaus aufgefüllt wird. Die dabei freiwerdende Energie wird entweder durch ein neu entstehendes Photon emittiert oder von einem anderen Elektron eines höheren Energieniveaus genutzt, um das Atom zu verlassen. Letztere Augerelektronen können mit dem Multichanneldetektor registriert werden. Hier gilt nun für die kinetische Energie der Augerelektronen

$$KE_{Auger} \approx BE(K) - BE(X) - BE(Y), \quad (69)$$

wobei hier die Nomenklatur $K, L1, L2, L3$ usw. für die Energieniveaus verwendet wird und X ein Platzhalter für das Energieniveau des nachrückenden Elektrons ist sowie Y für das Energieniveau des Augerelektrons. In Abbildung 17 rechts ist ein beispielhafter Augervorgang zu sehen mit $X = L1$ und $Y = L3$. Im Gegensatz zur kinetischen Energie der XPS-Photoelektronen, ist jene der Augerelektronen unabhängig von der Photonenquelle. Vorteilhaft ist dies bei einer Überlagerung von Augerlinien mit XPS-Linien, da dann durch einen Wechsel der Photonenquelle die Linien separiert werden können.

Setup

Bei dem verwendeten XPS-Gerät handelt es sich um die „PHI 5000 VersaProbe“ von ULVAC-PHI Inc.. Der schematische Aufbau des XPS-Gerätes ist in Abbildung 18 zu sehen. Die Elektronenquelle produziert mithilfe eines Lanthanumfilaments Elektronen, welche dann fokussiert werden und zu einer Aluminium(Al)-Anode beschleunigt werden.

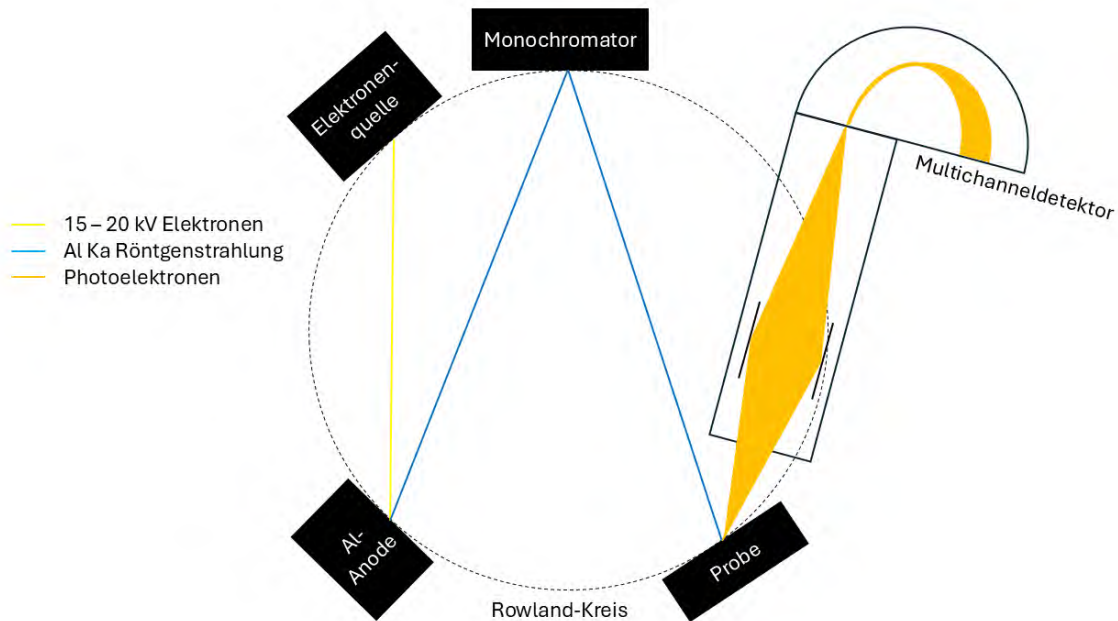


Abbildung 18: Schematischer Aufbau des XPS-Gerätes

Da werden die Elektronen schließlich abgebremst, wodurch eine auf den Monochromator gerichtete Bremsstrahlung entsteht. Der Monochromator ist ein (1 0 0)-Kristall und filtert Wellenlängen so heraus, dass die $K_{\alpha 1,2}$ -Linie alleine übrig bleibt. Diese hat eine Energie von 1486,6 eV mit einer Halbwertsenergie von 0,26 eV. Diese Röntgenstrahlung trifft auf die Probe und löst die Photoelektronen heraus. Die Photoelektronen werden mithilfe einer Linse fokussiert, der fokussierte Elektronenstrahl wird schließlich in einem Energiefilter nach Energie separiert und mithilfe eines Multichanneldetektor detektiert. Der Aufbau kann so variiert werden, dass auf 0,2 mm genau eine Stelle auf der Probe analysiert werden kann.

Auswertung

Die Auswertung der gesammelten Daten erfolgt mithilfe des Programms „CasaXPS“ [45]. Im Folgenden werden die Auswertungsmethoden mittels „CasaXPS“ vorgestellt. Die vorgestellten Auswertungsmethoden basieren auf den Arbeiten von Mark C. Biesinger et al. [46, 47].

3.5.1 Energiekalibrierung mittels C1s-Peak

Aufgrund von Ladungseffekten kann die gemessene Bindungsenergie verschoben sein, weswegen eine Energiekalibrierung für jede Messung notwendig ist. Dazu wird der durch Verschmutzung meistens vorhandene Kohlenstoffpeak (C1s-Peak) verwendet. Dazu wird an diesen ein C1s-Spektrum angefitet, wobei die zum gesamten Peak beitragenden Komponenten C–C, C–OH, C=O und OC=O separat gefittet werden,

wobei für alle Komponenten die selbe Halbwertsbreite angenommen wird. Die jeweiligen Positionsbeschränkungen für den Fit sind in Tabelle 1 zu sehen. Nachdem die Anpassung durchgeführt wurde, wird die Position des C–C-Peaks auf 284,8 eV festgelegt.

Bindungstyp	Positionsbeschränkungen / eV
C–C (A)	290,486 - 284,516
C–OH (B)	A + 1,5
C=O (C)	A + 3
OC=O (D)	291,629 - 291,486

Tabelle 1: Fitparameter C1s-Peak für die Energiekalibrierung

3.5.2 Auswertung von Cu-Spektren

Kupfer kommt in verschiedenen Oxidationsstufen, zum Teil bis zur vierten Ordnung vor [49]. In dieser Arbeit sollen die Anteile von metallischen Kupfer (Cu (0)) sowie der Oxidationsstufen 1 (Cu₂O) und 2 (CuO, Cu(OH)₂) bestimmt werden. In der linken Seite der Abbildung 19 sind die Cu 2p-Spektren zu sehen. Es ist zu erkennen, dass die Peakpositionen von metallischen Kupfer und Cu₂O so nah beieinander sind, dass sie nicht separiert werden können. Dasselbe ist für die Peaks von CuO und Cu(OH)₂ der Fall. Daher ist keine quantitative Auswertung von 2p-Spektren möglich. Aus diesem Grund werden zur Auswertung die Cu LMM-Augerspektren verwendet.

Bindungstyp	Positionsbeschränkungen / eV
Cu(0)	568,0 - 567,8
Cu ₂ O	569,9 - 569,7
CuO	570,3 - 570,1
Cu(OH) ₂	569,0 - 568,8

Tabelle 2: Fitparameter Cu LMM-Peaks

Die Referenzspektren sind in der rechten Hälfte der Abbildung 19 zu sehen. Da diese alle nur auf dem Intervall von 563 eV bis 579 eV definiert sind, kann nur dieser Bereich bei der Auswertung verwendet werden. Es wird ein linearer Hintergrund in diesem Bereich angefügt. Als Fitparameter für die unterschiedlichen Kupferbindungen wurden die Parameter aus Tabelle 2 verwendet. Die Auswertungsmethode ist stark fehleranfällig, da der Hintergrund für Augerspektren sich ändert, wenn unterschiedliche Bindungen vorkommen. Insbesondere verschiedene Oxide erhöhen den Fehler. Es wurde ein Fehler in der Größenordnung von 10 % festgestellt für die mehrmalige Vermessung einer Probe. Zudem bleibt oftmals unklar bei verrauscht wirkenden Spektren, ob dies an einem hohen Cu(OH)₂-Anteil liegt oder an einer hohen Verrauschung.

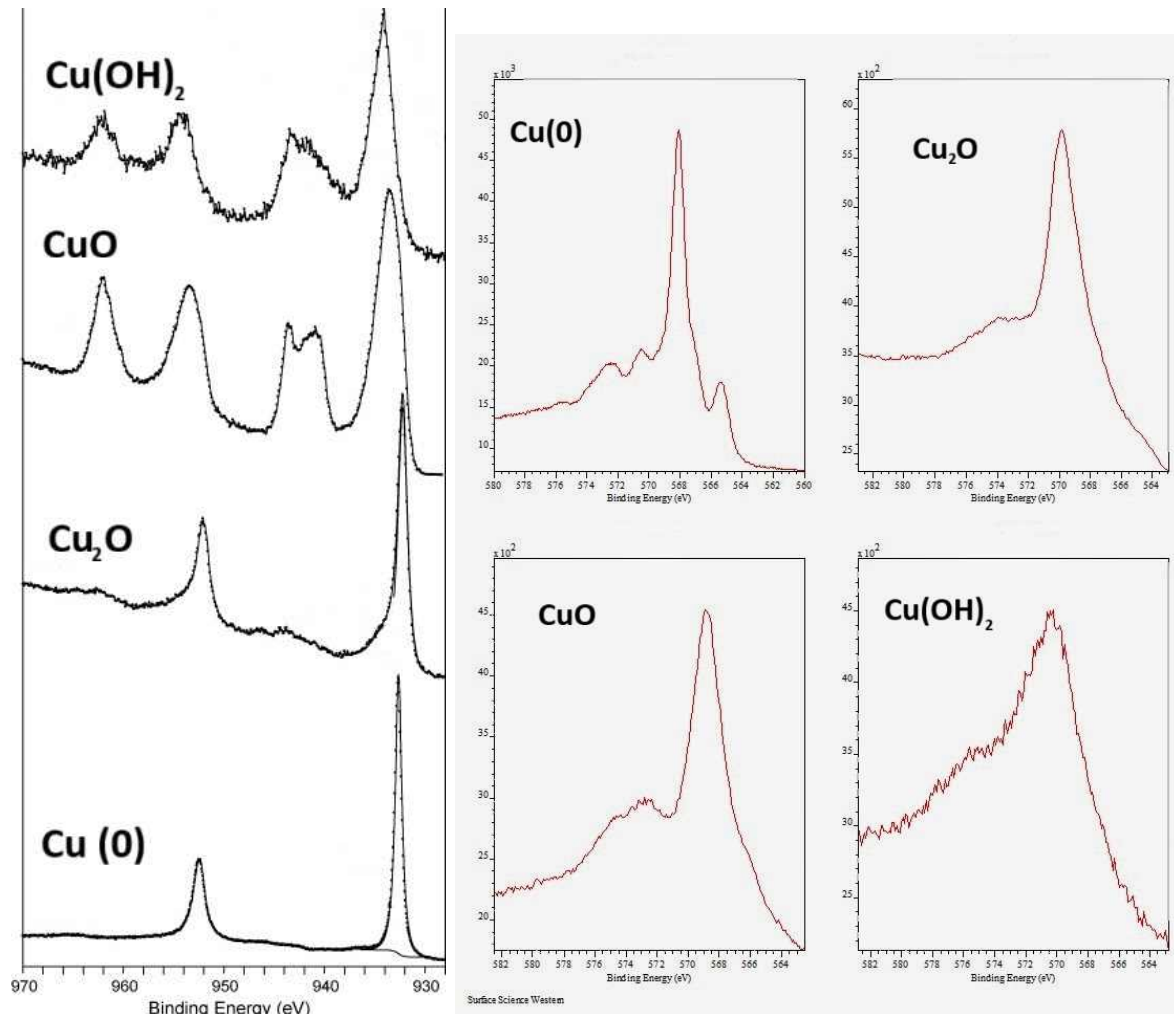


Abbildung 19: links: Cu 2p-Spektren für Cu(O) , Cu_2O , CuO und Cu(OH)_2 aus [46], rechts: Cu LMM Auger-Spektren für Cu(O) , Cu_2O , CuO und Cu(OH)_2 aus M.C. Biesinger, unpublished data (2013) [48].

3.5.3 Auswertung von Ti-Spektren

Zur Auswertung der vorliegenden Oxidationsstufen von Titan wurde das 2p-XPS-Spektrum analysiert. Als Hintergrund wird ein Shirley-Hintergrund verwendet. Da die Peaks für $2p_{3/2}$ und $2p_{1/2}$ einer einzelnen Oxidationsstufe mehrere Elektronenvolt auseinander liegen, wurden jeweils beide abhängig voneinander gefittet. Dabei war vorgegeben, dass die Fläche des $2p_{3/2}$ -Peaks doppelt so groß ist wie die des $2p_{1/2}$ -Peaks. Die verwendeten Positionsbeschränkungen sind in Tabelle 3 zu finden. Der Peak $\text{Ti(0)} 2p_{3/2}$ sollte beim Literaturwert 453,86 eV liegen, der Peak $\text{Ti(II)} 2p_{3/2}$ beim Literaturwert 455,34 eV liegen. Sollte dies beim Fit nicht der Fall sein, kann manuell der Fit in die Richtung getrieben werden durch Verschieben der Peakposition. Sollte weiterhin eine größere Diskrepanz zwischen den gefitteten Peakpositionen und den Literaturwerten liegen, ist dies ein Hinweis auf eine fehlerhafte oder ungenaue Messung.

Bindungstyp	Positionsbeschränkungen / eV
Ti(0) 2p _{3/2} (A)	468,0-450,0
Ti(0) 2p _{1/2} (B)	A + 6,5
Ti(II) 2p _{3/2} (C)	468,0-450,0
Ti(II) 2p _{1/2} (D)	C + 5,72
Ti(III) 2p _{3/2} (E)	C - 1,5
Ti(III) 2p _{1/2} (F)	C + 4,22
Ti(IV) 2p _{3/2} (G)	C - 2,8
Ti(IV) 2p _{1/2} (H)	C + 2,92

Tabelle 3: Fitparameter Ti 2p-Peaks

Ein Ziel der kombinierten Laser-Plasma-Behandlung von Titan ist die Nitrierung der Oberfläche, weswegen es hilfreich wäre den Anteil von TiN in der Oberfläche zu bestimmen. Durch die hohe Reaktivität von Titan mit Sauerstoff ist die Oberfläche oftmals stark oxidiert, das der mit TiN assoziierten Peak bei 455,5 eV nicht nur durch TiN hervorgerufen wird, sondern auch durch Titanoxide und Titanoxynitride. Der Stickstoffpeak bei 397,0 eV wird in der Regel mit N_3^- assoziiert. Es existiert außerdem ein kleinerer Peak bei 399,5 eV, welcher als Schwanz des Hauptpeaks bei 397,0 eV gesehen werden kann. Bei einer oxidierten Oberfläche treten zusätzlich eine Schulter bei niedrigeren Bindungsenergien auf und ein Peak im Bereich von 401,8 eV bis 403 eV. Eine quantitative Analyse von XPS-Spektren auf Titanitride ohne Standards ist allgemein schwierig, weil die Intensität von Ti 2p durch Satelliten des Ti 2p-Peaks verringert ist [50].

3.6 Elektropolitur

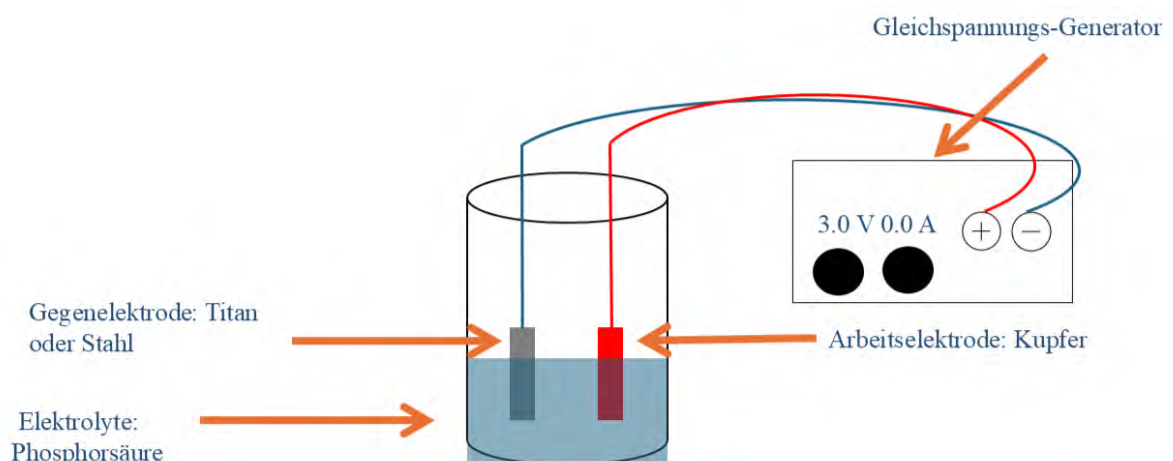


Abbildung 20: Schematischer Aufbau zur Elektropolitur von Kupferfolien

Zur Elektropolitur von Kupferfolien und Titanfolien wurde ein simpler Aufbau verwendet. In ein Becherglas wurde ein Elektrolyt gefüllt, in welches die Elektroden eingetaucht

wurden. Die Elektroden waren in einen Stromkreis mit einem Gleichspannungs-Generator eingebunden.

Der Aufbau zur Elektropolitur von Kupferfolien ist in Abbildung 20 zu sehen. Als Elektrolyt wurde eine 85 % (Ortho)-Phosphorsäure verwendet, Arbeitselektrode ist die Kupferfolie, als Gegenelektrode wurde entweder eine Titanfolie oder Stahl verwendet. Als Spannung wurden 3 V verwendet, die Zeit wurde variiert zwischen 150 s bis 600 s, wobei sich eine Zeit von 300 s als günstig herausstellte (siehe Kapitel 4.1). Der Aufbau basiert im Wesentlichen auf dem Elektropolituraufbau von [51], wobei die Verwendung von Phosphorsäure als Elektrolyte zur Elektropolitur von Kupfer weitverbreitet ist [52–55].

Der Aufbau zur Elektropolitur von Titanfolien ist in Abbildung 21 zu sehen. Als Elektrolyt wurde ein 0,9 M NaCl-Lösung in Ethylenglykol verwendet, Arbeitselektrode ist die Titanfolie, als Gegenelektrode wurde Stahl verwendet. Als Spannung wurden 15 V verwendet, die Zeit wurde variiert zwischen 10 min bis 40 min, wobei sich eine Zeit von 10 min als ausreichend herausstellte (siehe Kapitel 5.1). Der Aufbau basiert im Wesentlichen auf dem Elektropolituraufbau aus [56], der Aufbau unterscheidet sich lediglich in der anderen Wahl der Arbeitselektrode sowie des Elektrolyts.

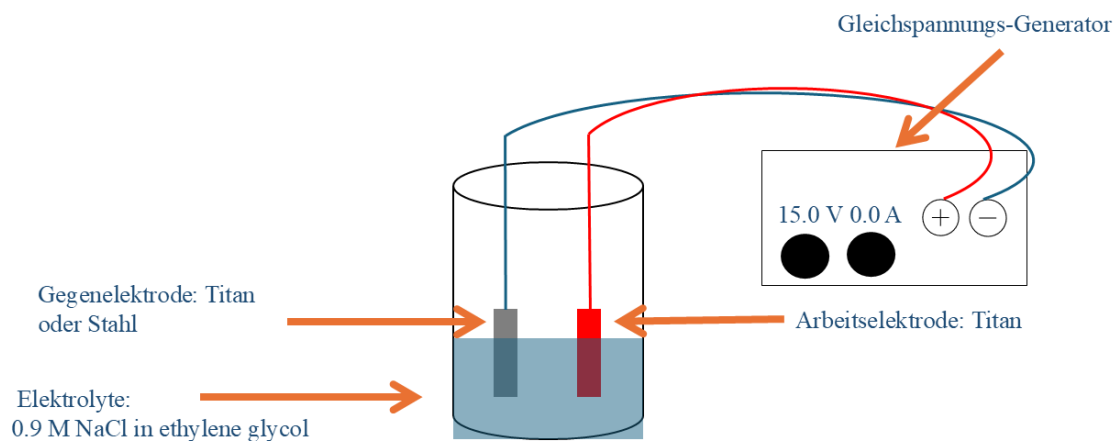


Abbildung 21: Schematischer Aufbau zur Elektropolitur von Titanfolien

3.7 Aufbau zur Beschichtung

Neben den Titanfolien wurden auch titanbeschichtete Siliziumwafer verwendet. Diese wurden mithilfe einer HiPIMS-Anlage hergestellt. Der schematische Aufbau der HiPIMS-Anlage ist in Abbildung 22 zu sehen.

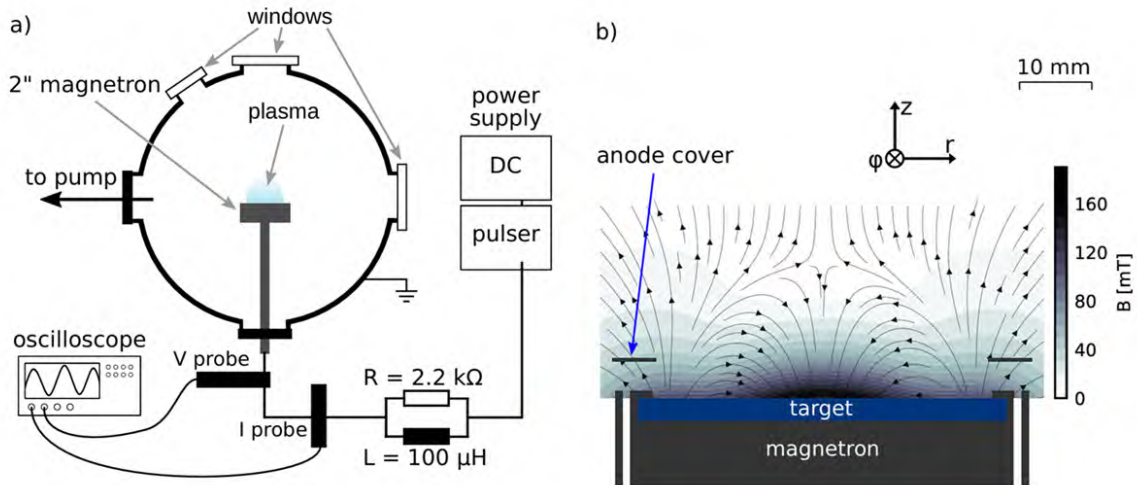


Abbildung 22: a) Schematische Skizze des Aufbaus der HiPIMS-Anlage
 b) Mittels Hall-Proben-Messungen rekonstruierte Magnetfeldkonfiguration basierend auf dem Ansatz von Krüger et al. ([57])
 übernommen von Held ([58])

Styluskraft/mg	10
Messbereich/kÅ	65
Länge/ μm	2000
Messzeit/s	30
Profil	Hills and Valleys

Tabelle 4: Einstellungen Profilometer

Als Beschichtungsparameter wurde eine Frequenz $\nu = 80 \text{ Hz}$ und eine Pulslänge $\tau = 50 \text{ Hz}$ verwendet sowie als Grenzwerte für die Spannung 500 V , für die Stromstärke 60 A und für die Leistung 1 W . Als Beschichtungszeit wurden Zeiten zwischen 0 min bis 50 min verwendet. Mithilfe eines Profilometers wurde eine Kalibration durchgeführt, die einen Zusammenhang zwischen Beschichtungszeit und Schichtdicke herstellte. Dazu wurde je eine Probe mit einer Beschichtungszeit von 10 min , 20 min , 30 min , 40 min und 50 min hergestellt und mithilfe des Profilometers (Dektak 6M von Digital Instruments Veeco Metrology Group) vermessen. Die verwendeten Einstellungen finden sich in Tabelle 4 und die Schichtdicke wurde für jede Probe an vier verschiedenen Stellen bestimmt. Für die anschließende lineare Anpassung (siehe Abbildung 23) wurde schließlich der Mittelwert als Wert und die Standardabweichung des Mittelwertes als Fehler verwendet.

Es ergab sich eine Schichtwachstumsrate von $(2,47 \pm 0,10)$ nm/min bei einem kor. R^2 -Wert von 0,9911. Im Weiteren wurde einfachheitshalber eine Schichtwachstumsrate von 2,5 nm/min angenommen.

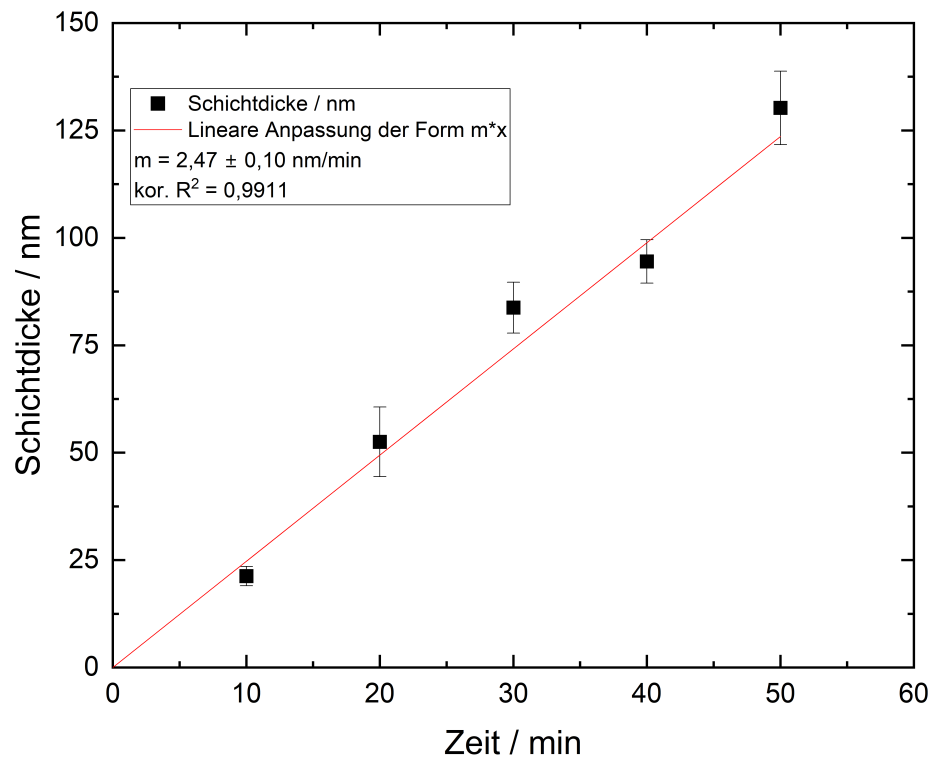


Abbildung 23: Lineare Anpassung zur Bestimmung der Schichtwachstumsrate

4 Behandlung von Kupferfolien

Innerhalb des B2-Projektes des Sonderforschungsbereiches 1316 wurde das Konzept der kombinierten Laser-Plasma-Behandlung von Chur et al. [35] bereits erfolgreich auf kupferbeschichtete Siliziumwafer angewendet. Es wurde gezeigt, dass die behandelten Wafer katalytische Eigenschaften haben. Jedoch sind diese nicht für die industrielle Nutzung geeignet aufgrund mangelnder Resilienz gegenüber von elektrochemischen Verfahren, weswegen in diesem Kapitel untersucht wird, ob eine ähnliche Behandlung auch für Kupferfolien, die eine höherer Resilienz haben, möglich ist. Das erste Unterkapitel beschäftigt sich mit der Oberflächenstrukturierung der Kupferfolie, während im zweiten Unterkapitel die chemische Oberflächenmodifikation im Vordergrund steht. Das dritte Unterkapitel handelt von der Kombination von beidem mittels kombinierter Laser-Plasma-Behandlung.

4.1 Oberflächenstrukturierung von Kupferfolien

Im Gegensatz zu den kupferbeschichteten Siliziumwafern, ist es nicht möglich sogenannte PLIDS (siehe Kapitel 2.4) auf der Kupferfolie zu erzeugen, da dafür eine Grenzfläche zwischen einem Metall und einem Substrat notwendig ist. Stattdessen sollen sogenannte LIPSS (siehe Kapitel 2.3) auf der Kupferfolie erzeugt werden. Für die ersten Versuche der Oberflächenstrukturierung wurde der in Kapitel 3.3 vorgestellte Aufbau zur kombinierten Laser-Plasma-Behandlung ohne die Verwendung des Plasmajets verwendet. Die Laserbehandlung wurde mit der in Kapitel 3.3 beschriebenen Scanningmethode durchgeführt. Der Laser scannte die Oberfläche mit Geschwindigkeiten v von $25 \mu\text{m s}^{-1}$, $50 \mu\text{m s}^{-1}$, $100 \mu\text{m s}^{-1}$ und $200 \mu\text{m s}^{-1}$, die einzelnen Laserreihen hatten einen Versatz s von $25 \mu\text{m}$, $50 \mu\text{m}$, $100 \mu\text{m}$ und $200 \mu\text{m}$. Die Laserenergie E lag im Bereich von $350 \mu\text{J}$ bis $720 \mu\text{J}$ und die Zahl der Scans n variierte zwischen 1, 2 und 3. Des Weiteren wurde keine spezielle Atmosphäre in die Kammer eingelassen und die Umgebungsluft als Atmosphäre verwendet.

In Abbildung 24 sind exemplarisch zwei der mittels Rasterelektronenmikroskopie (SEM) aufgenommenen laserbehandelten Oberflächen zu sehen. Es ist zu sehen, dass die Folien durch Rillen bereits vorstrukturiert sind. Diese Rillen sind vermutlich durch das Walzen der Folie entstanden und bereits auf der unbehandelten Oberfläche, wie in Abbildung 25 zu sehen, vorhanden. Nichtsdestotrotz konnten sich sogar unter diesen Umständen kleinere Strukturen durch die Laserbehandlung ausbilden. Diese unterscheiden sich in der Ausprägung, wie in Abbildung 24 zu sehen, für verschiedene Laserparameter, sind aber unabhängig von den Laserparametern zu finden. Es besteht die Möglichkeit, dass die vorgegebenen Strukturen die Ausbildung von LIPSS erschweren oder verhindern,

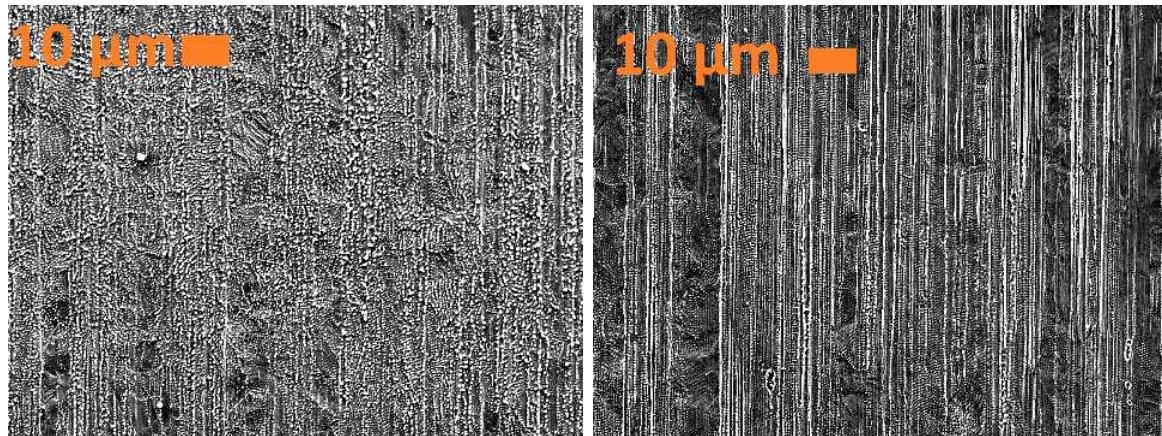


Abbildung 24: Aufgenommene Oberflächen von laserbehandelten Kupferfolien

links: $E \approx 450 \mu\text{J}$, $v = 50 \mu\text{m s}^{-1}$, $s = 200 \mu\text{m}$, $n = 2$

rechts: $E \approx 540 \mu\text{J}$, $v = 200 \mu\text{m s}^{-1}$, $s = 200 \mu\text{m}$, $n = 1$



Abbildung 25: Unbehandelte Oberfläche einer Kupferfolie

zudem könnte bei einer Messung der katalytischen Eigenschaften eine Vorstrukturierung die Daten verfälschen. Aus diesen Gründen wurde eine Glättung der Kupferfolie angestrebt.

Zum Glätten wird der Elektropolitur-Aufbau aus Kapitel 3.6 verwendet, wobei entweder Titan oder Stahl als Gegenelektrode verwendet wurde und Phosphorsäure als Elektrolyt verwendet wurde. Die Spannung zwischen den Elektroden beträgt 3 V, die Dauer der Politur variierte zwischen 150 s, 300 s, 450 s und 600 s. Da aufgrund des Aufbaus immer ein Teil der Probe unpoliert bleibt, gibt es eine Übergangskante zwischen unpolierten und elektropolierten Abschnitt. Dieser Abschnitt ist in Abbildung 26 für verschiedene Zeitspannen des Elektropolitur zu sehen. Zuerst ist positiv zu bemerken, dass die Übergangskante bei allen Zeitspannen ersichtlich ist, was den Schluss zulässt, dass die Oberfläche sich durch die Elektropolitur verändert hat. Während die Rillen auf dem unpolierten Teil klar erkennbar sind, sieht die elektropolierte Fläche relativ glatt

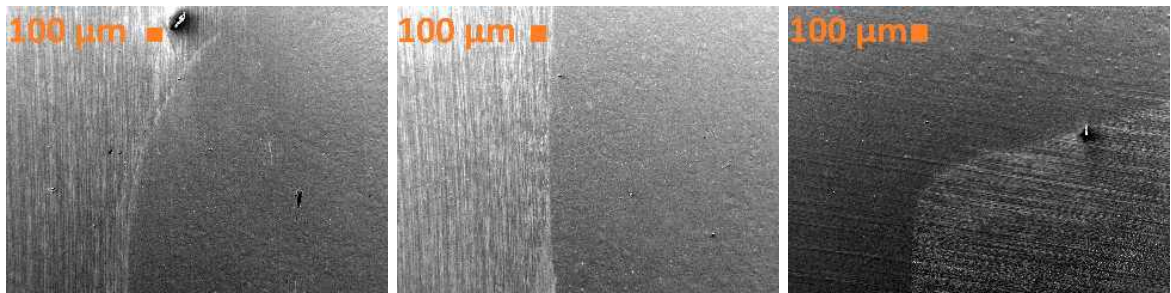


Abbildung 26: Übergänge zwischen ungepolishtem und electropolishtem Abschnitt
Dauer Elektropolishing: links: 150 s, Mitte: 300 s und rechts 450 s

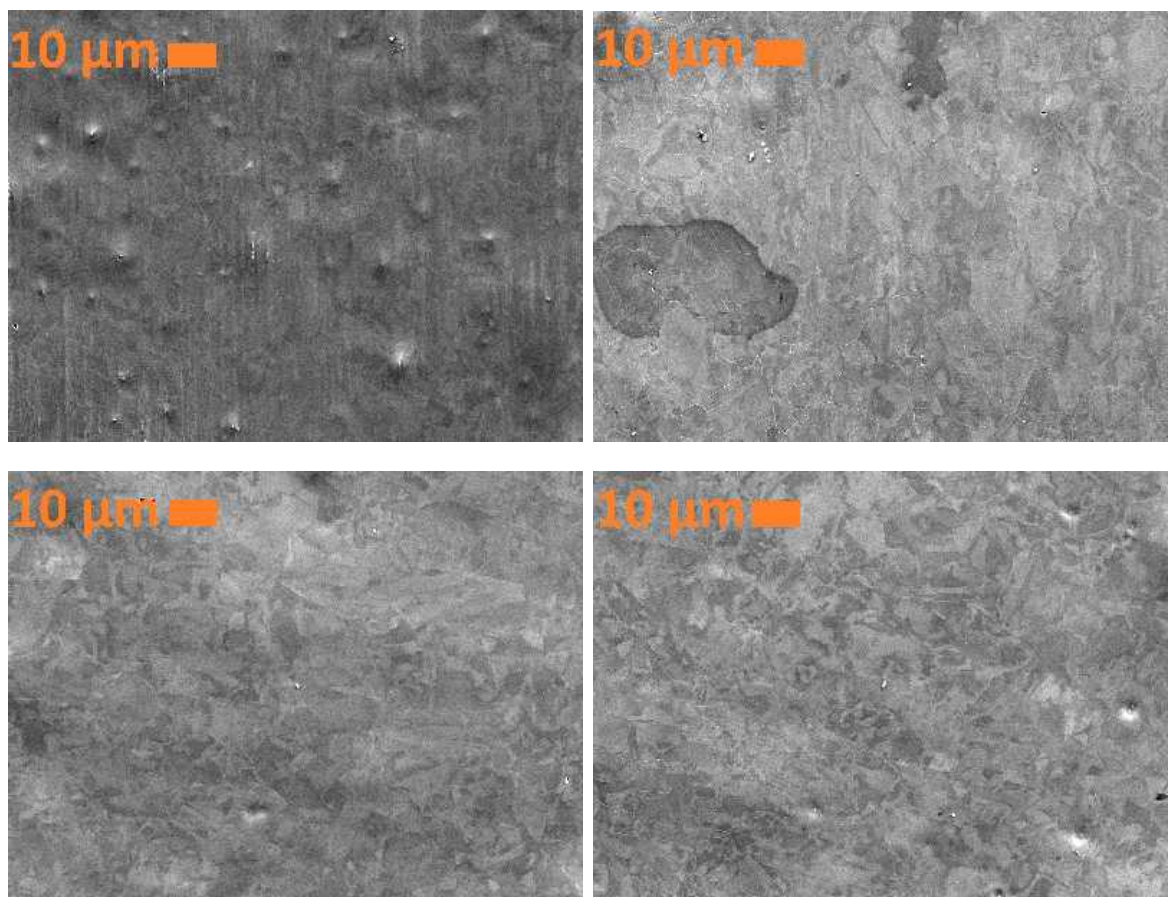


Abbildung 27: Nahaufnahmen des electropolierten Abschnitts
Dauer Elektropolitur: links oben: 150 s, rechts oben: 300 s, links unten: 450 s und rechts unten 600 s

aus. Es ist allerdings kein Unterschied zwischen den unterschiedlichen Zeitspannen der Elektropolitur zu erkennen.

Um die elektropolierten Flächen genauer zu betrachten, wurden SEM-Bilder mit einer größeren Vergrößerung aufgenommen, zu sehen in Abbildung 27. Hier ist ein deutlicher Unterschied zwischen der 150 s elektropolierten Kupferfolie und den mindestens 300 s elektropolierten Kupferfolien zu sehen. Auf der 150 s elektropolierten Kupferfolie sind die Rillen noch teilweise zu erkennen, was auf den mindestens 300 s elektropolierten Kupferfolien nicht der Fall ist. Daraus lässt sich der Schluss ziehen, dass mindestens 300 s notwendig sind, um die Entfernung der Rillen durch Elektropolitur zu erreichen. Da sich die Aufnahmen der 300 s, 450 s und 600 s elektropolierten nicht funktionell unterscheiden, sollte es keinen Unterschied machen, ob die Kupferfolie länger als 300 s elektropoliert wird, so dass es aus Zeitersparnis sinnvoll ist für die Elektropolitur von weiterer Kupferfolie die Dauer von 300 s zu verwenden.

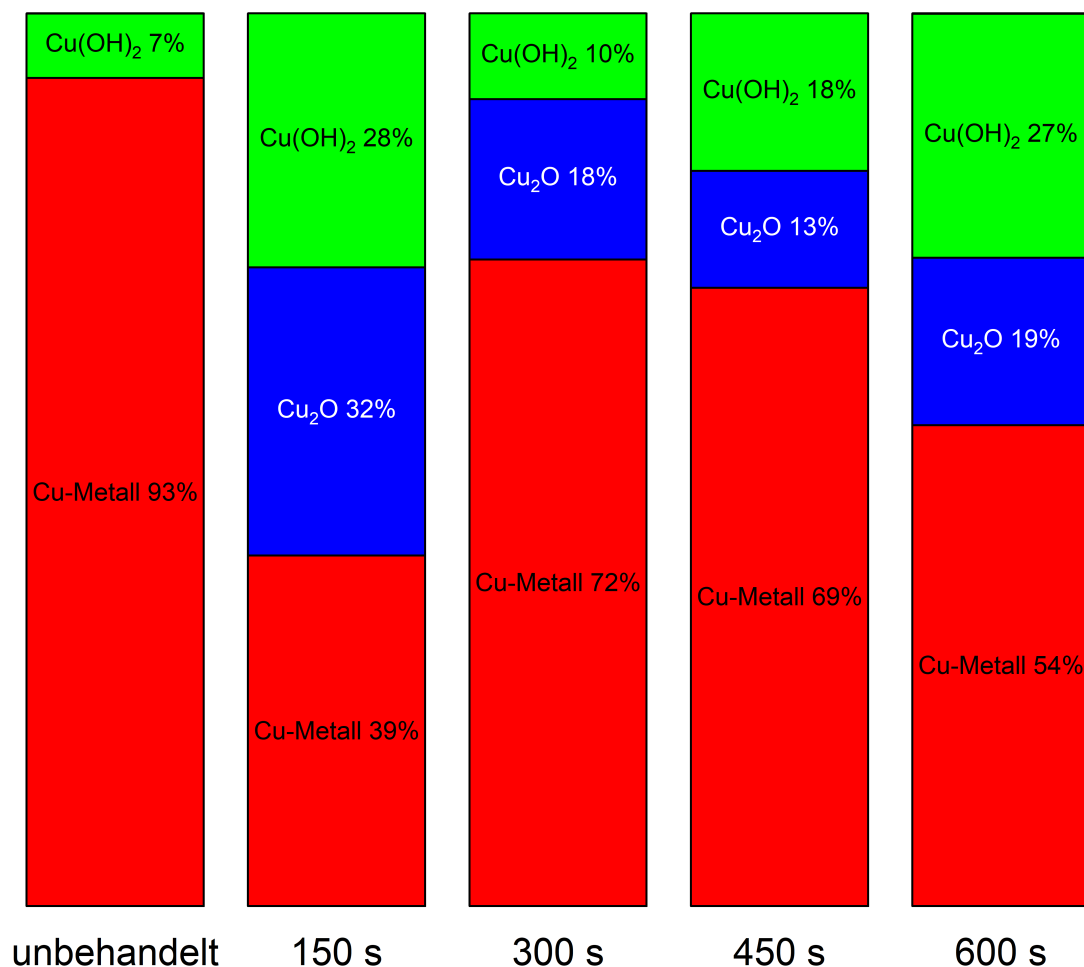


Abbildung 28: Änderung der Oberflächenzusammensetzung nach unterschiedlichen Zeitspannen Elektropolitur

Die Elektropolitur verändert neben der Oberflächenstruktur auch die chemische Zusammensetzung der Oberfläche. Diese wird mithilfe von Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) untersucht, wobei die Auswertungsmethode von Biesinger (2017) [47], beschrieben in Kapitel 3.5.2, verwendet wird. Die bestimmten Oberflächenzusammensetzungen sind in Abbildungen 28 gezeigt, während die aufgenommenen Spektren zusammen mit den zugehörigen Fits in den Abbildungen 29 (unbehandelt) und 30 (elektropoliert) zu finden sind. Das Spektrum einer unbehandelten Kupferfolie wurde von Chur übernommen [59].

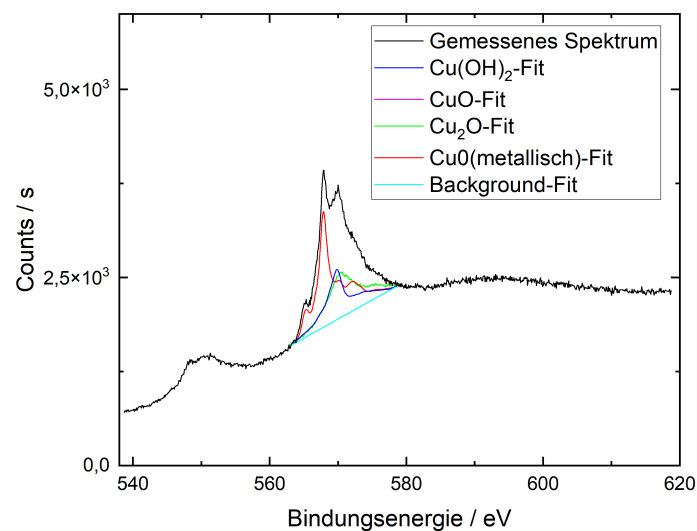


Abbildung 29: XPS-Spektrum inklusive Fits einer unbehandelten Oberfläche einer Kupferfolie

Während die unbehandelte Kupferfolie fast ausschließlich aus metallischen Kupfer besteht, ist der Anteil metallischen Kupfers nach 150 s lediglich bei 39 %. Ursache dafür scheint zu sein, dass durch die Elektropolitur das Kupfer teilweise oxidiert wird, wie daran zu sehen ist, dass 32 % der Oberfläche nach 150 s aus Cu₂O besteht, während nahezu kein Cu₂O sich im Spektrum der unbehandelten Probe findet. Des Weiteren ist der Anteil Cu(OH)₂ viermal so hoch nach 150 s Elektropolitur wie unbehandelt. Die Ursache hierfür kann allerdings auch an einer höheren Verrauschung der Probe liegen. Verrauschung des Spektrum führt dazu, dass mehr Cu(OH)₂ angefitet wird. Im Vergleich zwischen dem Spektrum der unbehandelten Probe (Abb. 29) und dem Spektrums der 150 s elektropolierten Probe (Abb. 30 links oben) zeigt sich, dass letzteres Spektrum auch außerhalb des Fitbereichs verrauschter aussieht. Ob dies die alleinige Ursache für die Erhöhung des Cu(OH)₂-Anteil ist, kann nicht final entschieden werden.

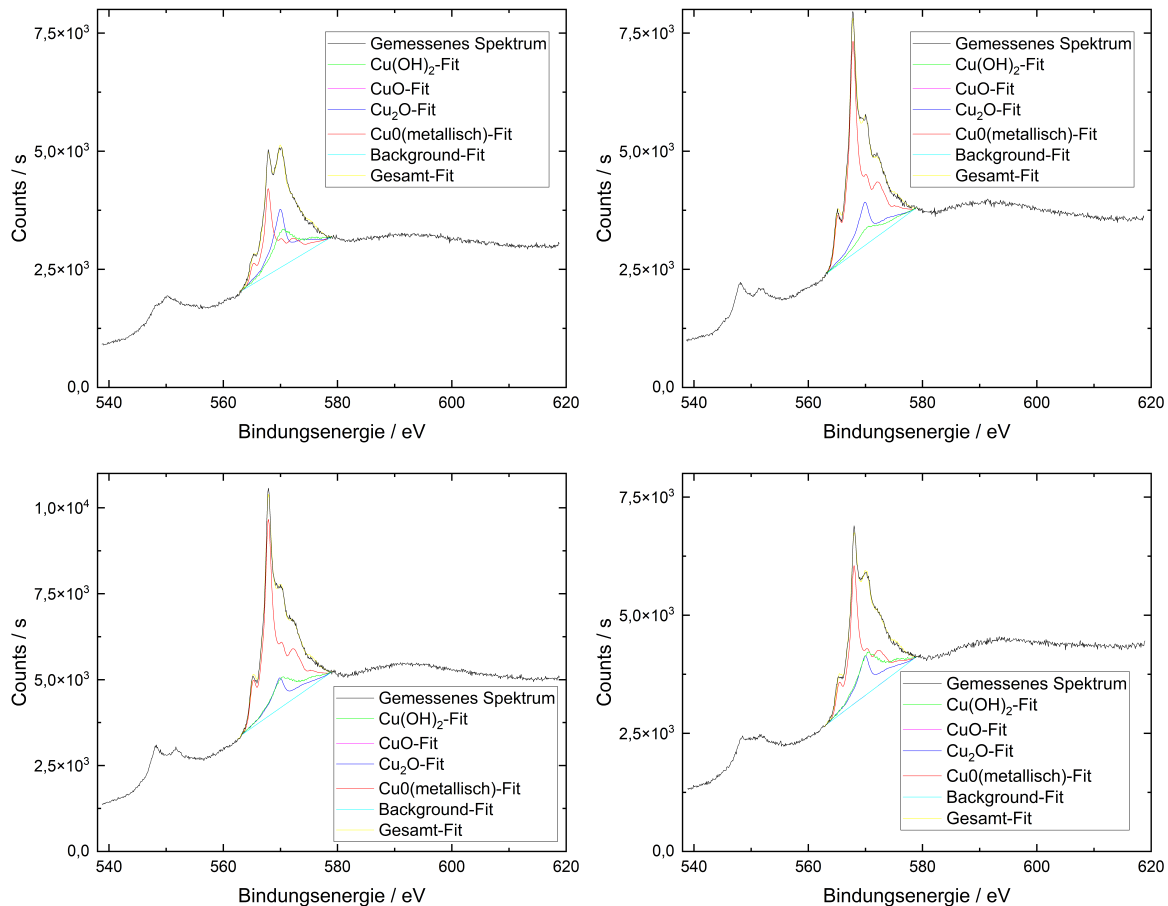


Abbildung 30: XPS-Spektren inklusive Fits nach unterschiedlichen Zeitspannen Elektropolitur
links oben: 150 s, rechts oben: 300 s, links unten: 450 s, rechts unten 600 s

Außerdem zeigt sich ein Unterschied zwischen der 150 s elektropolierten Probe und den mindestens 300 s elektropolierten Proben. Es zeigt sich, dass der Metallanteil höher wird ab 300 s Elektropolitur, während der Anteil von Cu₂O wieder geringer wird. Da nach den SEM-Bilder aus Abbildung 27 die Elektropolitur abgeschlossen zu sein scheint, muss der hohe Cu₂O-Anteil bei der 150 s elektropolierten Probe auf ein Zwischenstadium der Elektropolitur zurückzuführen sein. Möglicherweise handelt sich dabei um einen Oxidfilm an der Oberfläche. Der Anteil von Cu(OH)₂ scheint zuzunehmen in der Zeit nach den ersten 300 s, hierbei ist es allerdings möglich, dass dies erneut daran liegt, dass lediglich die Spektren verrauschter waren. Rein optisch sehen die elektropolierten Spektren nach 150 s und 600 s (Abb. 30 links oben und rechts unten) auch abseits des angefitzten Bereichs verrauschter aus als die elektropolierten Spektren nach 300 s und 450 s (Abb. 30 rechts oben und links unten).

Auf 300 s elektropolierten Kupferfolien wurde im Folgenden eine Laserbehandlung durchgeführt, um zu überprüfen, ob es möglich ist auf diesen LIPSS zu erzeugen. Dabei

wurden die Laserparameter $E = 630 \mu\text{J}$ oder $720 \mu\text{J}$, $v = 25 \mu\text{m s}^{-1}$ oder $50 \mu\text{m s}^{-1}$, $s = 200 \mu\text{m}$ und $n = 1$ verwendet. Die Wahl der Parameter geschah auf Grundlage der Versuche auf der unpolierten Folie. So sahen die Energien am oberen Rand des verwendeten Bereichs und die niedrigste Scangeschwindigkeit am erfolgversprechendsten aus. Da beim Versatz und der Anzahl der Scans keine Tendenz zu sehen war, wurden die zeitsparendsten Parameter gewählt. Auf allen konnten LIPSS-artige Strukturen wie in Abbildung 31 zu sehen erzeugt werden. Aufgrund des großen Versatzes von $200 \mu\text{m}$ ist die Folie nicht flächendeckend laserbehandelt worden. Für eine industrielle Verwendung müsste daher ein kleinerer Versatz gewählt werden, für die Zwecke dieser Arbeit ist es allerdings so ausreichend.

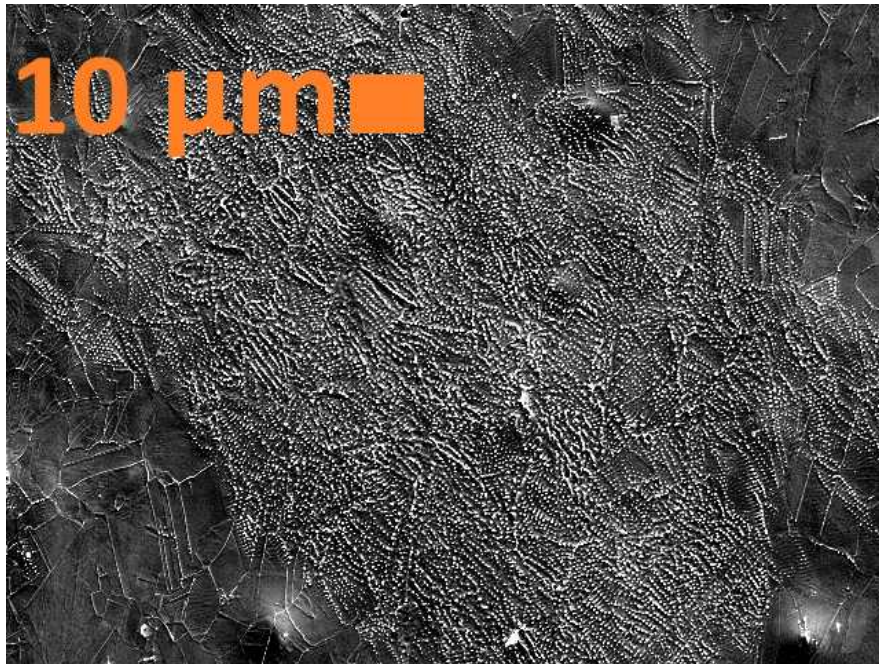


Abbildung 31: Aufnahme einer laser behandelten elektropolierten Oberfläche $E \approx 630 \mu\text{J}$, $v = 25 \mu\text{m s}^{-1}$, $s = 200 \mu\text{m}$, $n = 1$

Um zu zeigen, dass die Strukturen auch in der Größenordnung der Laserwellenlänge sind, wurde die in Kapitel 3.4.1 beschriebene Auswertungsmethode auf Abbildung 31 angewendet. In Abbildung 32 sind einzelne Zwischenschritte davon zu sehen. In Abbildung 33 ist die finale lineare Regression zu sehen, dessen Steigung die Periodizität ist. Mit $(539 \pm 3) \text{ nm}$ liegt diese nahe der Laserwellenlänge von 532 nm , sodass davon ausgegangen werden kann, dass es sich um LIPSS handelt. Auch die statistischen Größen $\text{kor}.R^2 = 0,9996$ und $\chi^2/\text{doF} \approx 0,001$ sprechen dafür.

LIPSS auf Kupferoberflächen wurden bisher hauptsächlich mit Hilfe von fs- und ps-Lasern erzeugt (siehe [60–63]), wobei es Nürnberger et al. gelang eine Mischstruktur aus LIPSS und PLIDS zu erzeugen auf einem mit Kupfer beschichteten Siliziumwafer mit

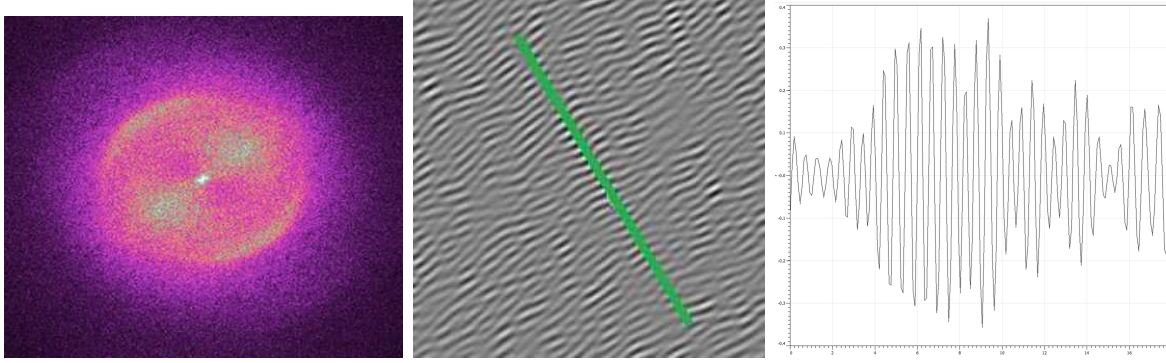


Abbildung 32: links: Ausschnitt des fouriertransformierten Bild von Abbildung 31
 mitte: Ausschnitt des gefilterten rücktransformierten Bildes mit der
 möglichst senkrecht zu den Intensitätsmaximas verwendeten Linie (grün)
 rechts: Intensitätsverlauf an der grünen Linie

Hilfe eines ns-Laser [64]. Grund dafür, dass LIPSS häufiger mit fs- und ps-Lasern erzeugt werden, ist, dass aufgrund der kürzeren Zeitskala thermale Effekte eine geringere Rolle spielen und damit es leichter ist, reguläre LIPSS zu erzeugen [65]. Neben der Verwendung eines ns-Laser wird die LIPSS-Erzeugung in unserem Aufbau dadurch erschwert, dass sich durch zeitliche Energieschwankungen aufgrund des Aufwärmverhalten des verwendeten ns-Laser die optimalen Parameter von LIPSS verändern können. Auch geringfügige Veränderungen des optischen Aufbau können die optimalen Parameter verändern. Dennoch gelang es in dieser Arbeit LIPSS zu erzeugen.

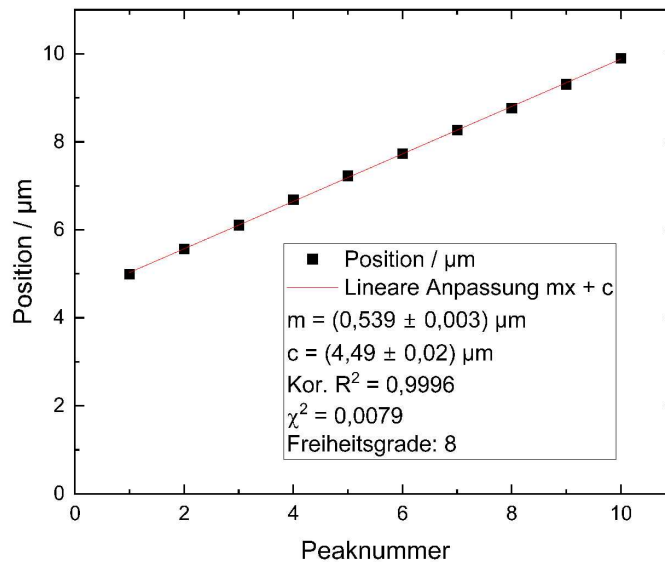


Abbildung 33: Lineare Anpassung der in Abb. 32 ermittelten Peakpositionen zur Bestimmung der LIPSS-Periodizität

4.2 Oberflächenmodifikation von Kupferfolien

Für die Oberflächenmodifikation wird der COST-Jet verwendet. Ziel ist es Kupferoxide (Cu_2O und insbesondere CuO) an der Oberfläche zu erzeugen. Um die Machbarkeit dessen zu zeigen, wurde eine unbehandelte unpolierte Folie 60 s mit dem COST-Jet behandelt. Dabei wurde 1 slm Helium als Trägergas verwendet und eine Beimischung von 5 sccm Sauerstoff verwendet. Es wurde keine spezielle Atmosphäre verwendet, sondern die Umgebungsluft. Die bestimmten Anteile im Vergleich zur unbehandelten Kupferfolie sind in Abbildung 34 zu sehen, das Spektrum der 60 s plasmabehandelten Kupferfolie ist in Abb. 35 zu sehen.

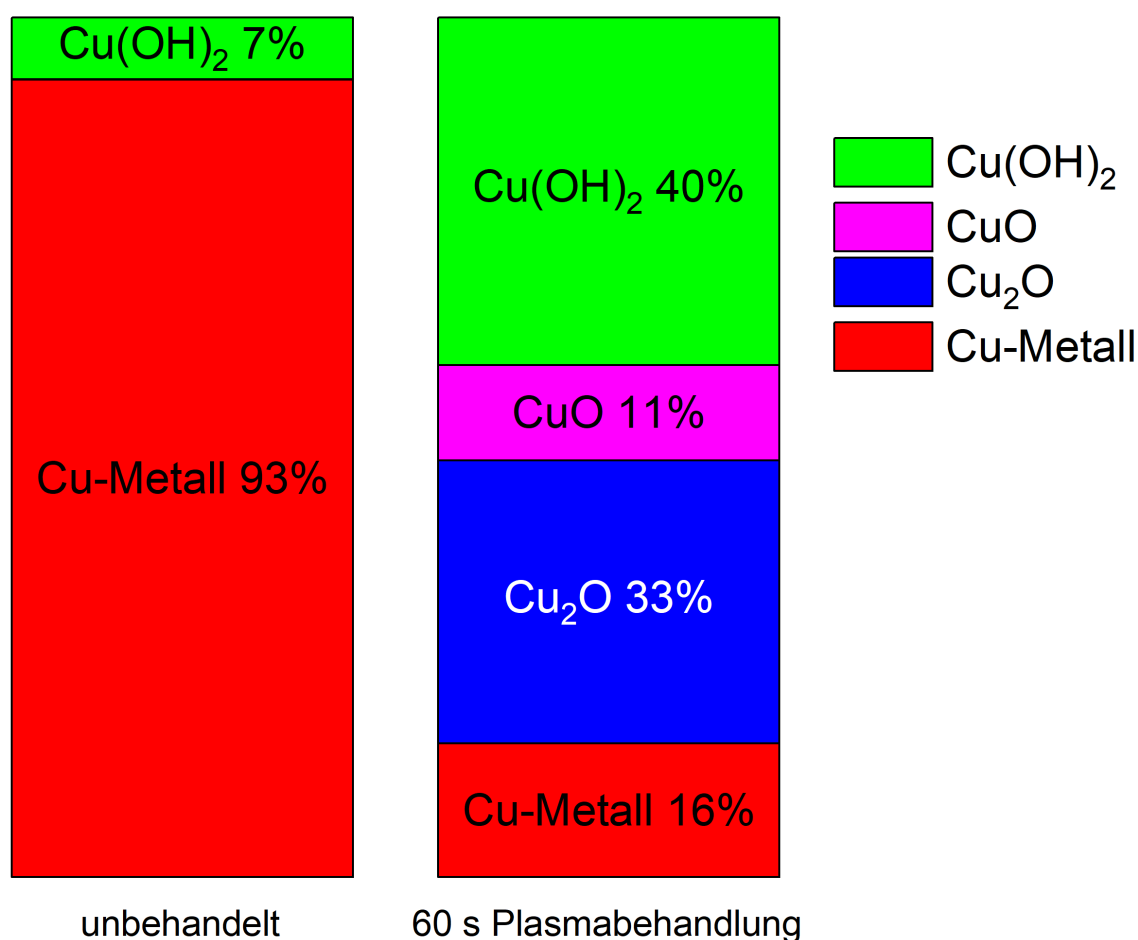


Abbildung 34: Zusammensetzung einer unbehandelten Kupferfolie und einer 60 s plasmabehandelten Kupferfolie

Es ist zu erkennen, dass der metallische Anteil deutlich zurückgeht zugunsten der verschiedenen Oxide. Während unbehandelt noch 93 % des Kupfers metallischer Art sind, sind es nach 60 s nur noch 16 %. Der Anteil von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ steigt von 7 % auf 40 %. Die Oxide CuO und Cu_2O sind im unbehandelten Spektrum fast nicht vorhanden, nach 60 s sind es 11 % CuO und 33 % Cu_2O . Insbesondere die Möglichkeit CuO zu bilden ist wichtig für den Einsatz als Katalysator und unterscheidet die Plasmabehandlung von den Veränderungen mittels Elektropolitur aus Kapitel 4.1. Wie jede XPS-Messung ist

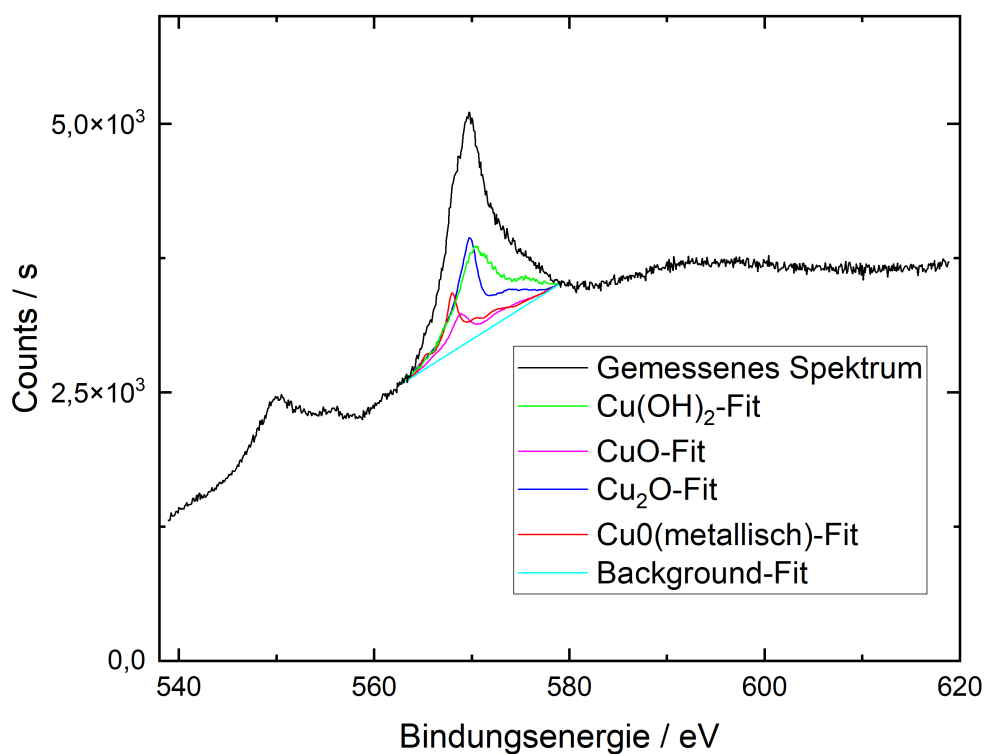


Abbildung 35: XPS-Spektrum inklusive Fits einer 60 s plasmabehandelten Kupferfolie

auch diese fehleranfällig, insbesondere der Anteil von Cu(OH)_2 kann dadurch erhöht sein, dass das XPS-Spektrum verrauscht ist. Da es in dieser Messung aber mehr um die qualitative Aussage ging, dass mittels Plasmabehandlung CuO und Cu_2O erzeugbar sind, ist dies nicht entscheidend.

4.3 Kombinierte Laser-Plasmabehandlung von Kupferfolien

Um die Möglichkeiten resultierend aus einer kombinierten Laser-Plasmabehandlung von Kupferfolien zu zeigen, werden in diesem Kapitel Ergebnisse aus der Doktorarbeit von Sascha Chur [59] besprochen. In diesem Fall führte er testweise eine kombinierten Laser-Plasmabehandlung aus, allerdings mit einem fs-Laser statt einem ns-Laser, was die Strukturierung erleichterte. Die Kupferfolien waren vor der Behandlung unpoliert.

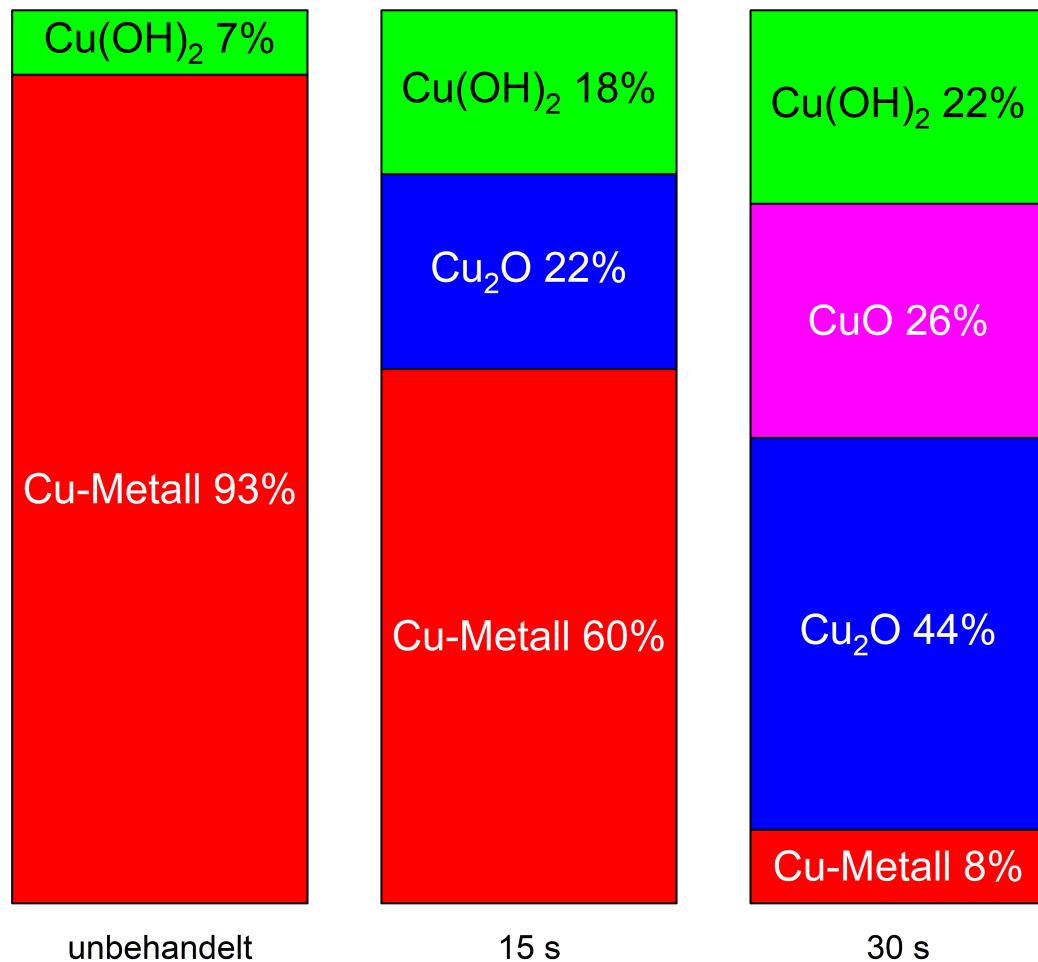


Abbildung 36: Zusammensetzung einer unbehandelten Kupferfolie, einer 15 s und einer 30 s kombiniert fs-laser-plasmabehandelten Kupferfolie, Daten aus [59]

In Abbildung 36 ist die Änderung der chemischen Zusammensetzung mithilfe der auf einem fs-Laser basierenden kombinierten Laser-Plasmabehandlung zu sehen. Die zugehörigen XPS-Spektren für 15s bzw. 30s behandelten Oberflächen sind in Abbildung 37 zu sehen. Es ist zu erkennen, dass mit zunehmender Behandlungszeit der Anteil metallischen Kupfers abnimmt. Während im unbehandelten Fall dieser bei 93 % liegt, liegt er nach 15s noch bei 60 % und nach 30s lediglich noch bei 8 %. Der Anteil von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ steigt hingegen von unbehandelt 7 % auf 18 % nach 15s, weitere 15s Behandlung scheinen hingegen keine nennenswerten Auswirkungen zu haben, der Anteil

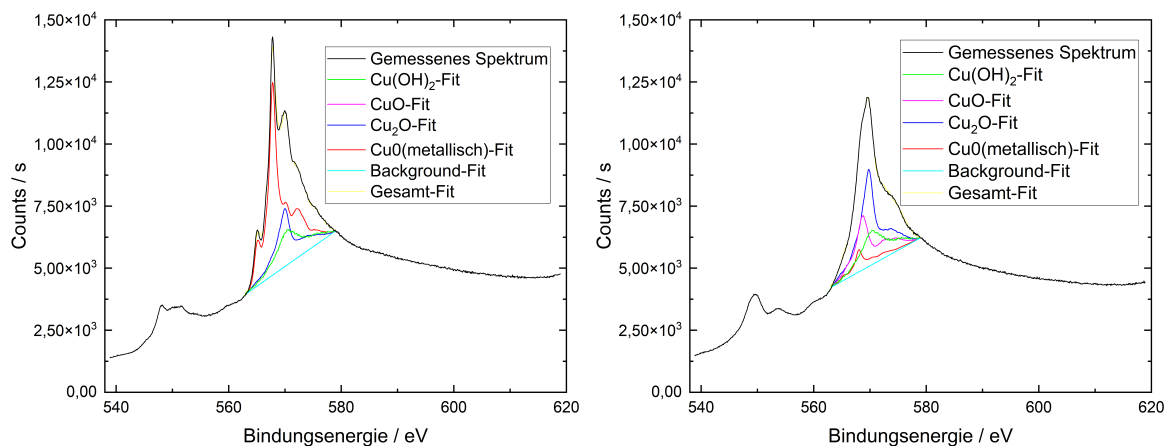


Abbildung 37: XPS-Spektren inklusive Fits nach 15 s und 30 s kombinierten Laser-Plasmabehandlung mit einem fs-Laser, Daten aus [59]

steigt lediglich auf 22 %, was innerhalb des Fehlerbereichs liegt. Die Oxide Cu₂O und CuO liegen in der unbehandelten Probe kaum vor. Für Cu₂O ändert sich dies bereits nach 15 s Behandlung, wo nach 22 % der Oberfläche bereits aus Cu₂O bestehen. Der Anteil erhöht sich so, dass nach 30 s Behandlung es bereits 44 % sind. CuO ist erst nach 30 s Behandlung im Spektrum zu erkennen, da allerdings bereits mit 26 %. Dies zeigt, dass es möglich ist auch mithilfe einer kombinierten Laser-Plasma-Behandlung die Oberflächenzusammensetzung von einer metallisch dominierten in eine oxiddominierte zu ändern.

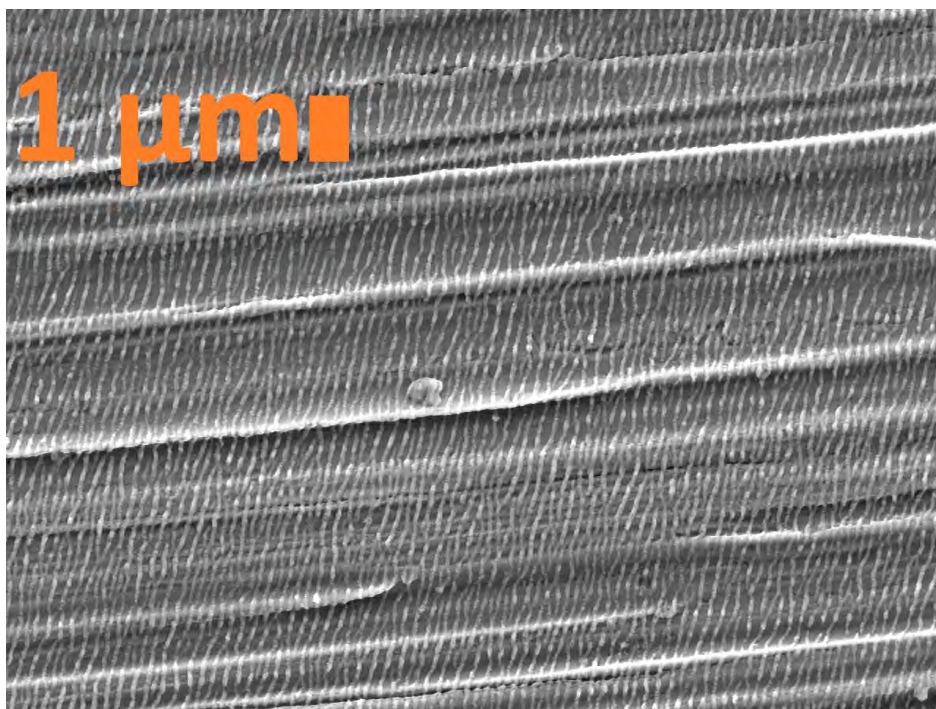


Abbildung 38: SEM-Bild einer kombiniert fs-laser-plasma-behandelten Oberfläche

In Abbildung 38 ist eine der behandelten Oberflächen zu sehen, die periodischen Strukturen sind klar ersichtlich. Um zu beurteilen, ob diese Strukturen als LIPSS zu klassifizieren sind, wurde die in Kapitel 3.4.1 beschriebene Auswertungsmethode auf Abbildung 38 angewendet. Einzelne Zwischenschritte sind in Abbildung 39 zu sehen, die abschließende Ausgleichsgerade ist in Abbildung 40 zu sehen. Dabei ergibt sich eine Periodizität von (264 ± 3) nm, die in etwa im Bereich der halben Laserwellenlänge $((266 \pm 3) \text{ nm})$ liegt.

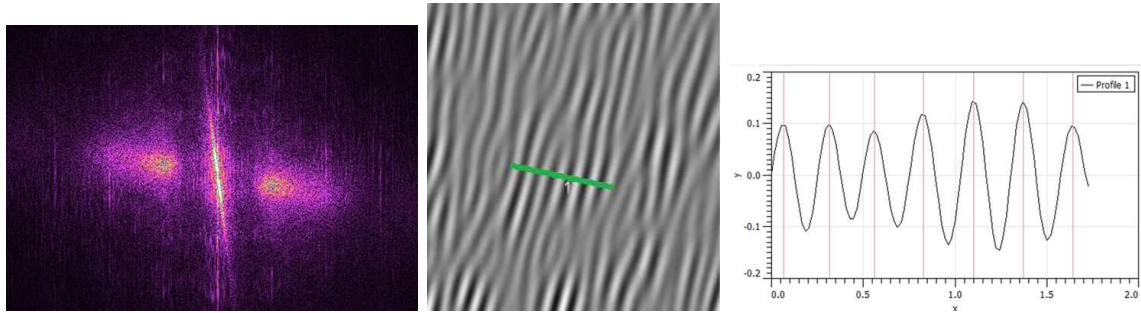


Abbildung 39: links: Ausschnitt des fouriertransformierten Bild von Abbildung 38
 mitte: Ausschnitt des gefilterten rücktransformierten Bildes mit der möglichst senkrecht zu den Intensitätsmaximas verwendeten Linie (grün)
 rechts: Intensitätsverlauf an der grünen Linie

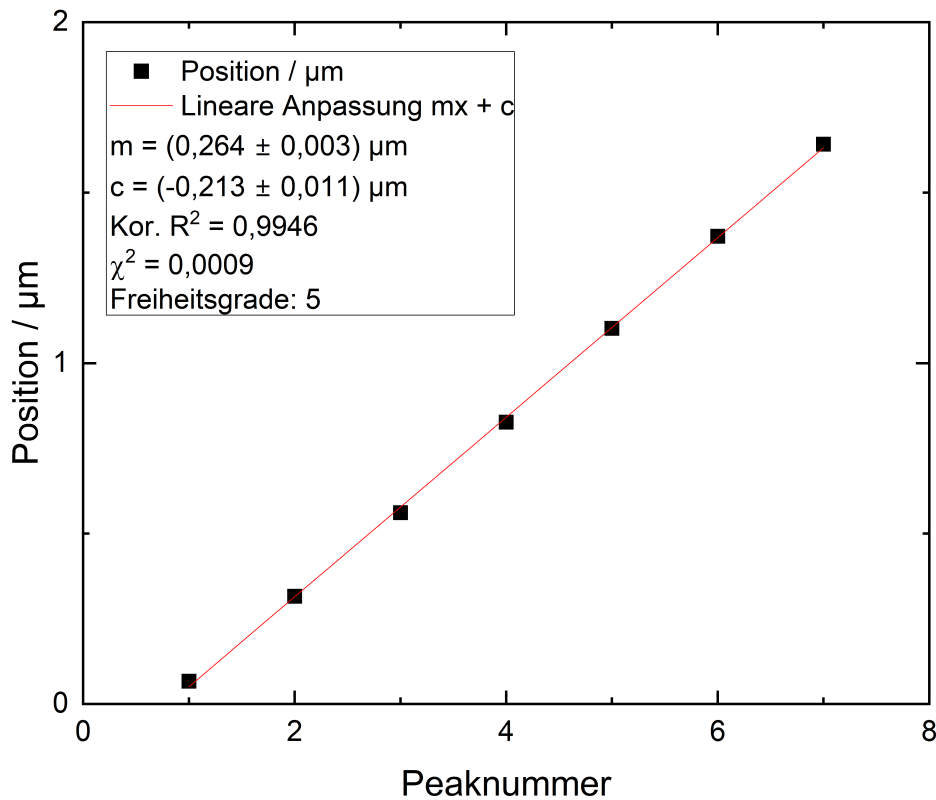


Abbildung 40: Lineare Anpassung der in Abb. 39 ermittelten Peakpositionen zur Bestimmung der LIPSS-Periodizität

Chur ermittelte anhand eines anderen Bildausschnittes eine Periodizität von 406 nm. Auch diese ist deutlich kleiner als die Laserwellenlänge von 532 nm. Es ist trotzdem möglich, dass es sich bei beiden Periodizitäten um LIPSS handelt, da mit fs-Laser auch zum einen LSFL-I (siehe auch Abbildung 3 in Kapitel 2.3) mit Periodizitäten im Bereich zwischen der halben und der ganzen Wellenlänge erzeugt werden können und zum anderen auch sogenannte HSFL-II (siehe auch Abbildung 3 in Kapitel 2.3) erzeugt werden können, die Periodizitäten im Bereich kleiner als die halbe Laserwellenlänge haben [66]. In Anbetracht dessen, dass diese Arbeit eine andere Methode zur Bestimmung der Periodizität als Chur verwendete und beide Methoden ihre Fehlerquellen haben, ist es möglich, dass es sich um die selbe Periodizität handelt. Als Fehlerquellen für die Methode dieser Arbeit seien explizit die Ungenauigkeiten beim Setzen des Filters und beim Anlegen der senkrecht zu den Intensitätsmaxima verwendeten Linie genannt, während für die Fehlerquellen von der Methode von Chur auf dessen Doktorarbeit [59] verwiesen sei.

5 Behandlung von Titanoberflächen

Innerhalb dieses Kapitels sollen erste Möglichkeiten eruiert werden zur kombinierten Laser-Plasma-Behandlung von Titanoberflächen mit dem Ziel der Erzeugung eines TiN-Katalysators. Im ersten Unterkapitel wird dazu die Laserbehandlung von Titanfolien und titanbeschichteten Siliziumwafer mit dem Ziele der Oberflächenstrukturierung betrachtet. Im zweiten Unterkapitel wird die Plasmabehandlung von Titanfolien zum Zwecke der Nitrierung betrachtet. Im letzten Unterkapitel werden die daraus folgenden Schlüsse für die folgende Erforschung und Entwicklung eines TiN-Katalysators mithilfe der kombinierten Laser-Plasma-Behandlung gezogen.

5.1 Oberflächenstrukturierung von Titanoberflächen

Innerhalb des B2-Projektes wurden bereits Kupferfolien (siehe Kapitel 4) sowie kupferbeschichtete Siliziumwafer mit Hilfe eines Lasers strukturiert. Analog soll nun im ersten Abschnitt dieses Unterkapitel die Möglichkeit eruiert werden, LIPSS auf Titanfolien zu erzeugen und im zweiten Abschnitt, LIPSS und/oder PLIDS auf titanbeschichtete Siliziumwafer zu erzeugen.

5.1.1 Titanfolien

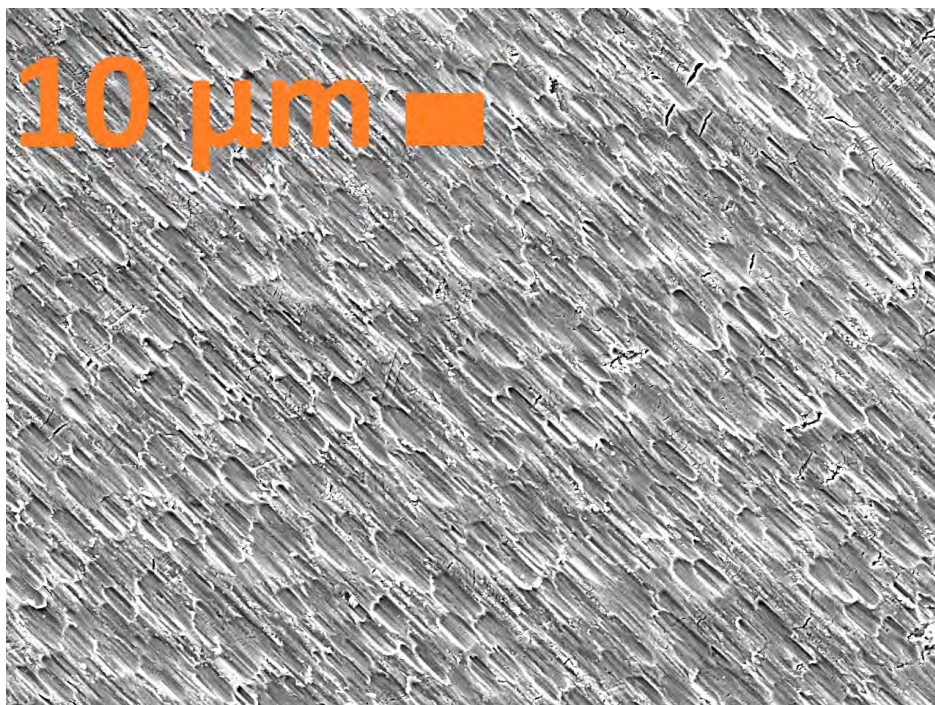


Abbildung 41: Unbehandelte Oberfläche einer Titanfolie

In Abbildung 41 wird die unbehandelte Oberfläche einer Titanfolie gezeigt. Es sind röhrenartige Strukturen zu erkennen. Diese deuten auf eine starke Oxidation der Oberfläche

hin, da Titan sehr reaktiv mit Sauerstoff ist und röhrenartige Struktur für Titanoxide existieren [67]. Das XPS-Spektrum einer unbehandelten Oberfläche einer Titanfolie (siehe Abbildung 42) bestätigt dies. 90 % des Titans befindet sich in der vierten und höchsten Oxidationsstufe Ti(IV), weitere 7 % in der zweithöchsten Oxidationsstufe Ti(III), während metallisches Titan und Titan der Oxidationsstufe Ti(II) fast gar nicht vorhanden sind.

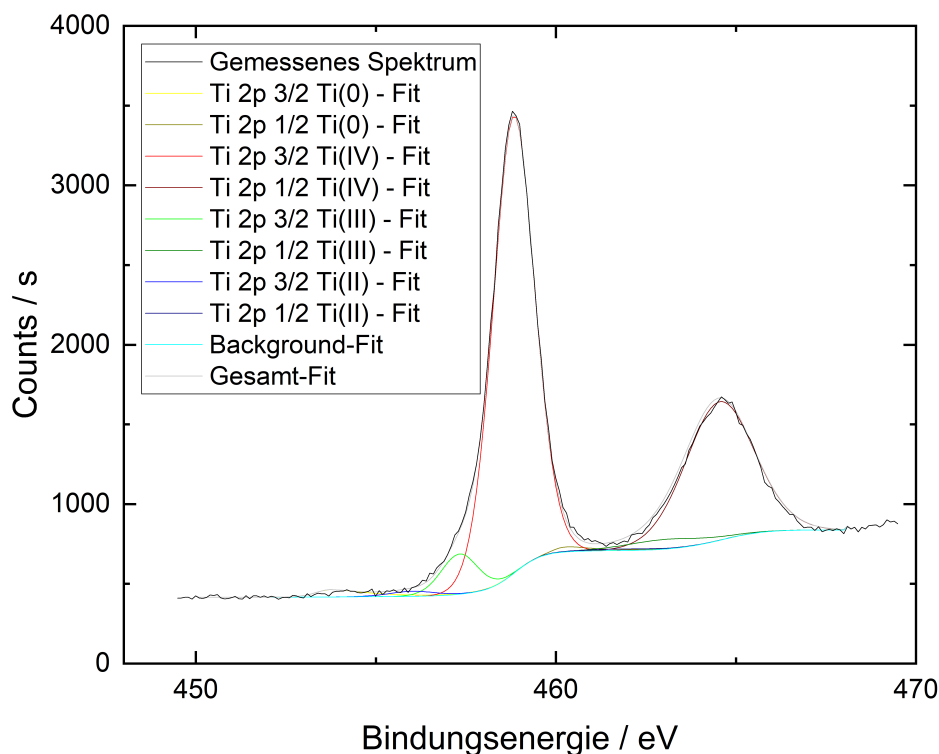


Abbildung 42: XPS-Spektrum einer unbehandelten Oberfläche einer Titanfolie

Aufgrund der sehr rauen Oberfläche wurde - analog zur Kupferfolie - ein Elektropolituraufbau für die Titanfolie (siehe Kapitel 3.6) entwickelt. Als Spannung wurde 15 V verwendet, während für Behandlungszeit eine Variation zwischen 10 min, 20 min, 30 min und 40 min durchgeführt wurde. In Abbildung 43 ist die Veränderung der chemischen Zusammensetzung nach den unterschiedlichen Polierzeiten zu sehen im Vergleich zur unpolierten Folie. In Abbildung 44 sind die Spektren der 10 min, 20 min, 30 min und 40 min elektropolierten Folien zusehen.

Es ist zu sehen, dass bereits eine Elektropolitur von 10 min eine Erhöhung des metallischen Anteils auf 18 % zu Folge hat. Der Großteil der Folie ist allerdings weiterhin oxidiert und dabei über die Hälfte (54 %) der Folie in der höchsten Oxidationsstufe. Zudem scheint eine höhere Elektropoliturzeit auch nicht erfolgversprechend zu sein. Nach 30 min und 40 min ist der metallische Anteil weiterhin im Bereich von 20 % und der

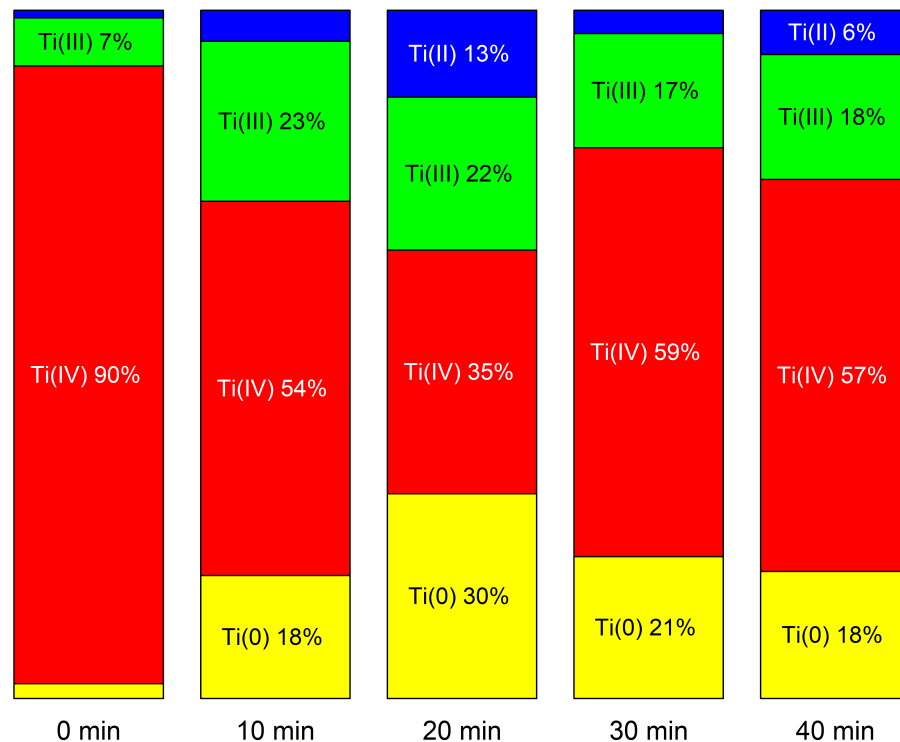


Abbildung 43: Chemische Zusammensetzung von 0 min, 10 min, 20 min, 30 min und 40 min elektropolierten Titanfolien

Anteil der höchsten Oxidationsstufe weiterhin über 50 %. Lediglich nach 20 min scheint der metallische Anteil mit 30 % höher und der Anteil der höchstens Oxidationsstufe mit 35 % niedriger zu sein. Ein Blick auf die Spektren in Abbildung 44 zeigt allerdings, dass das Spektrum mit der Elektropoliturzeit von 20 min verrauschter ist als die anderen und damit fehlerbehafteter. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass es sich hier um einen Messfehler handelt und der metallische Anteil nach 10 min sich nicht weiter erhöht. Daher ist es nicht sinnvoll eine längere Polierzeit als 10 min zu wählen.

Die XPS-Messung fanden zwar im Vakuum statt, jedoch waren die Proben zwischen der Elektropolitur und der XPS-Messung der Atmosphärenluft ausgesetzt. Es ist möglich, dass die Proben direkt nach der Elektropolitur weniger oxidiert waren als bei der Messung und zwischen Elektropolitur und Messung die Probe teilweise reoxidiert wurde.

In Abbildung 45 ist eine SEM-Aufnahme der 20 min elektropolierten Titanfolie exemplarisch zu sehen. Die Oberfläche erscheint glatter als in der Röhrenstruktur der unbehandelten Titanfolie (siehe Abbildung 41). Es sind allerdings noch Überreste der Röhrenstruktur zu erkennen. Dies verwundert nicht, da ein Großteil des Titans weiterhin oxidiert ist, wie die XPS-Messungen gezeigt haben. Im Vergleich zu den elektropolierten Oberflächen der Kupferfolien aus Kapitel 4.1 wirkt die Oberfläche allerdings rauer.

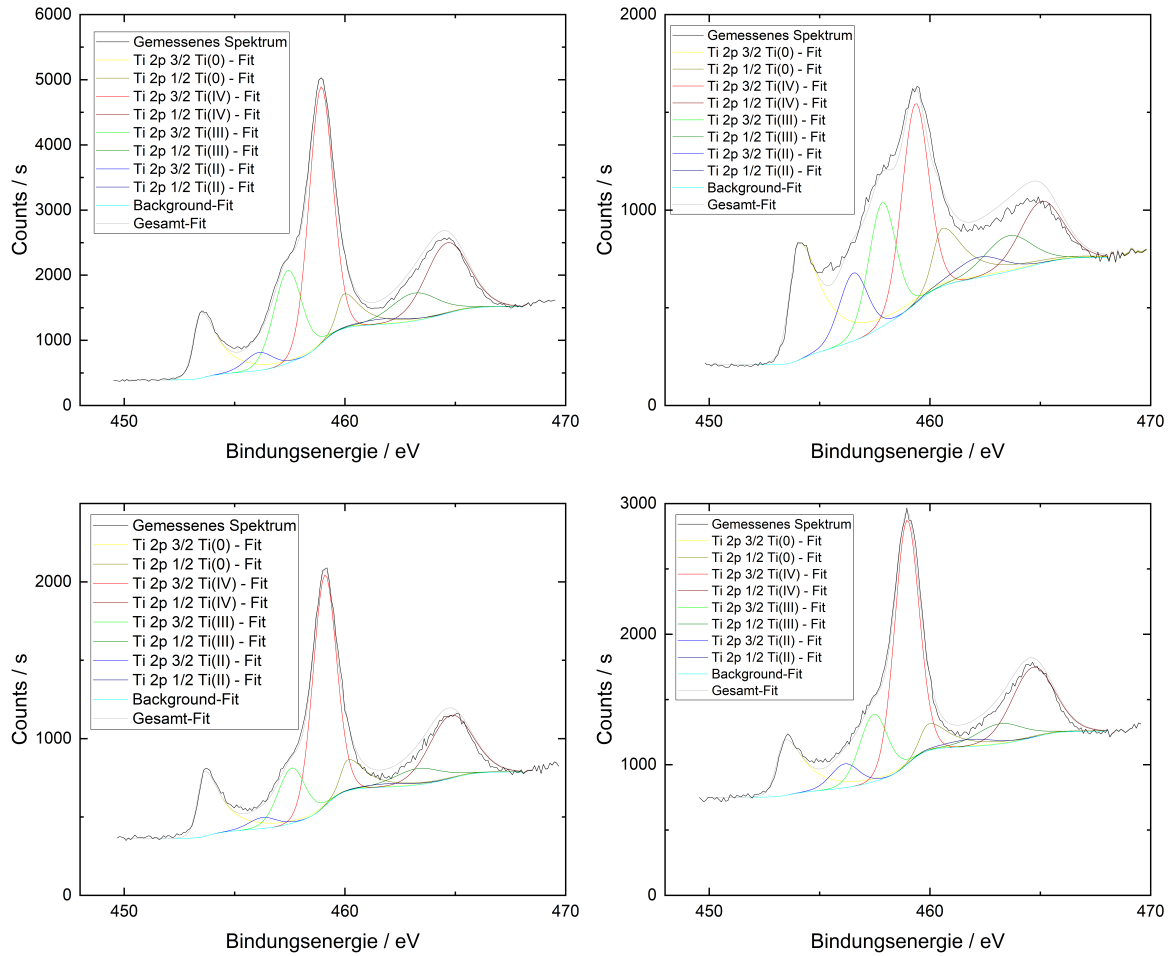


Abbildung 44: XPS-Spektren von elektropoliertem Titanfolien

Dauer der Elektropolitur: links oben: 10 min, rechts oben: 20 min, links unten: 30 min, rechts unten: 40 min

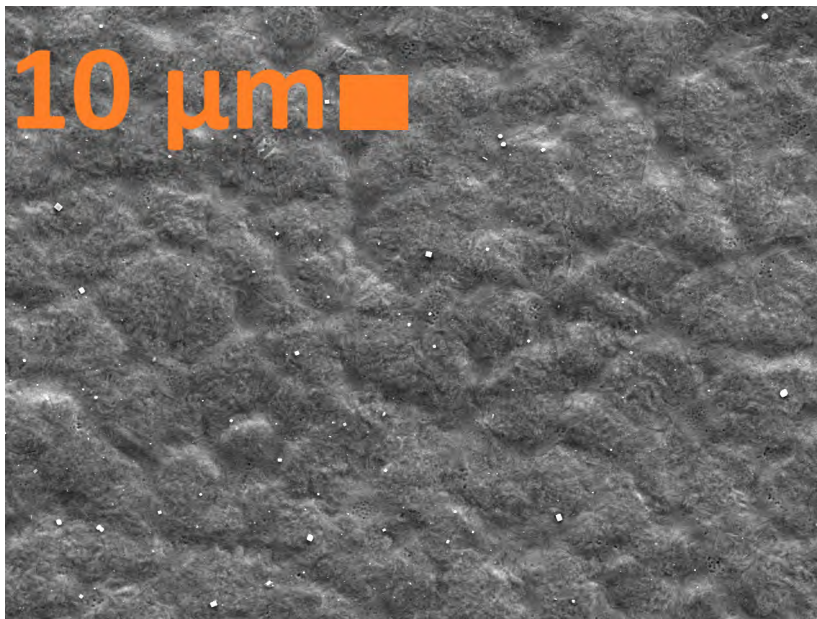


Abbildung 45: 20 min elektropolierte Oberfläche einer Titanfolie

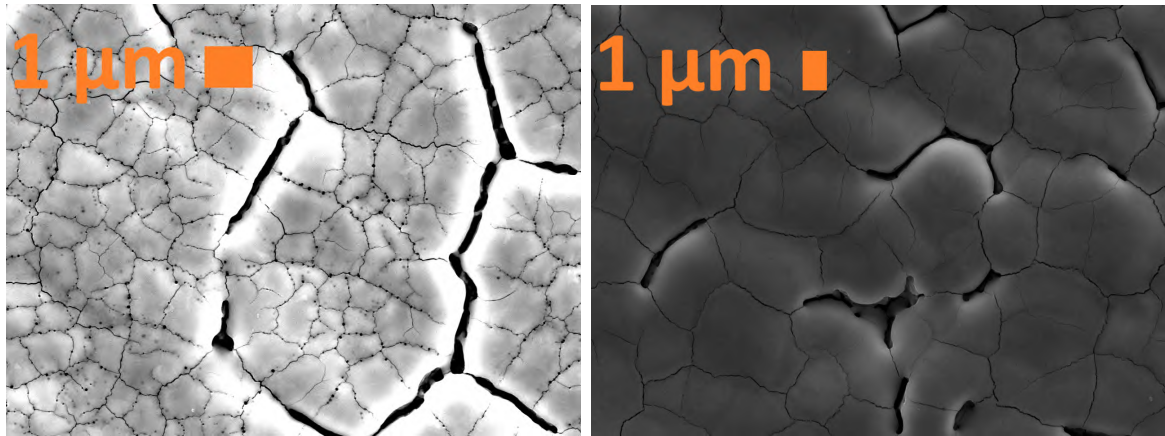


Abbildung 46: Laserbehandelte Oberflächen von Titanfolien, links: unpoliert, Scanningmethode, $E = 0,23 \text{ mJ}$, $v = 200 \mu\text{m}$, $s = 50 \mu\text{m s}^{-1}$, $n = 3$
rechts: elektropoliert, Einzelspotmethode, $E = 0,23 \text{ mJ}$, $t = 60 \text{ s}$

Sowohl auf unpolierten als auch auf elektropolierten Titanfolien wurde versucht die Oberfläche mit dem Laser zu strukturieren. Unabhängig davon, ob die Folien unpoliert oder elektropoliert waren, und unabhängig davon, welche Behandlungsmethode (Einzelspotmethode/Scanningmethode, siehe Kapitel 3.3) verwendet wurde, entstanden stets honigwabenartige Strukturen. Diese entstehen dabei auch unabhängig der verwendeten Parameter, also unabhängig von Energie E (zwischen $0,34 \mu\text{J}$ bis $0,91 \mu\text{J}$) und Zeit t (zwischen 5 s bis 300 s) im Falle der Einzelspotmethode sowie Energie E (zwischen $0,04 \mu\text{J}$ bis $0,94 \mu\text{J}$), Geschwindigkeit v (variiert zwischen $25 \mu\text{m s}^{-1}$, $50 \mu\text{m s}^{-1}$, $100 \mu\text{m s}^{-1}$ und $200 \mu\text{m s}^{-1}$), dem Versatz s ($100 \mu\text{m}$ oder $200 \mu\text{m}$) und der Zahl der Scans n (zwischen 1 und 3) im Falle der Scanningmethode. Zwei dieser honigwabenartigen Strukturen sind bei unterschiedlichen Ausgangsbedingungen in Abbildung 46 zu sehen.

Um den Einfluss der Laserbehandlung der Titanfolien auf die chemische Zusammensetzung der Oberflächen zu ergründen, wurde diese unter dem XPS vermessen. In Abbildung 47 sind die gemessenen Zusammensetzungen einer laserbehandelten unpolierten sowie einer laserbehandelten elektropolierten Titanfolie im Vergleich zur unpolierten Folie und zur elektropolierten Folie zu sehen. In Abbildung 48 sind die zugehörigen XPS-Spektren einer laserbehandelten unpolierten sowie einer laserbehandelten elektropolierten Titanfolie zu sehen.

Es zeigt sich, dass nach der Laserbehandlung der Anteil des metallischen Titans auf etwa 30% ansteigt und der Anteil des Titans in der höchsten Oxidationsstufe auf um die 50% fällt. Dies ist anscheinend unabhängig davon, ob die Folie vorher elektropoliert wurde oder nicht. Dies erscheint logisch in Anbetracht dessen, dass sich in beiden Fällen die selben honigwabenartigen Strukturen bilden. Die Spektren sind in Abbildung 48 zu

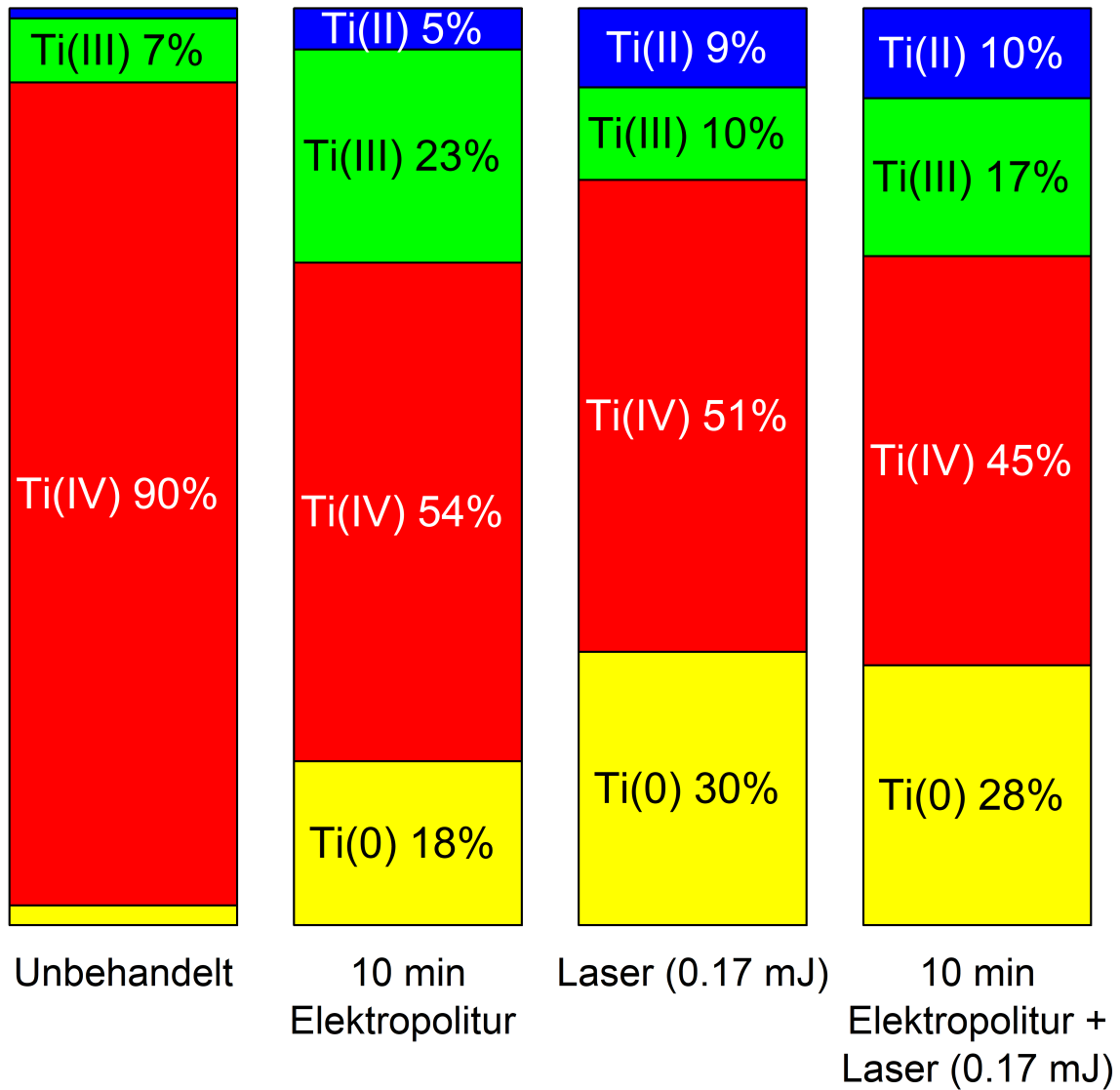


Abbildung 47: Chemische Zusammensetzung der Oberflächen von unterschiedlich behandelten Titanfolien

sehen. Aufgrund der hohen Überschneidung der einzelnen Spots, ist die Fitmethode sehr fehleranfällig, so dass nicht ausgeschlossen werden kann, dass der Anstieg des metallischen Anteil auch hier vollständig auf einem Messfehler basiert.

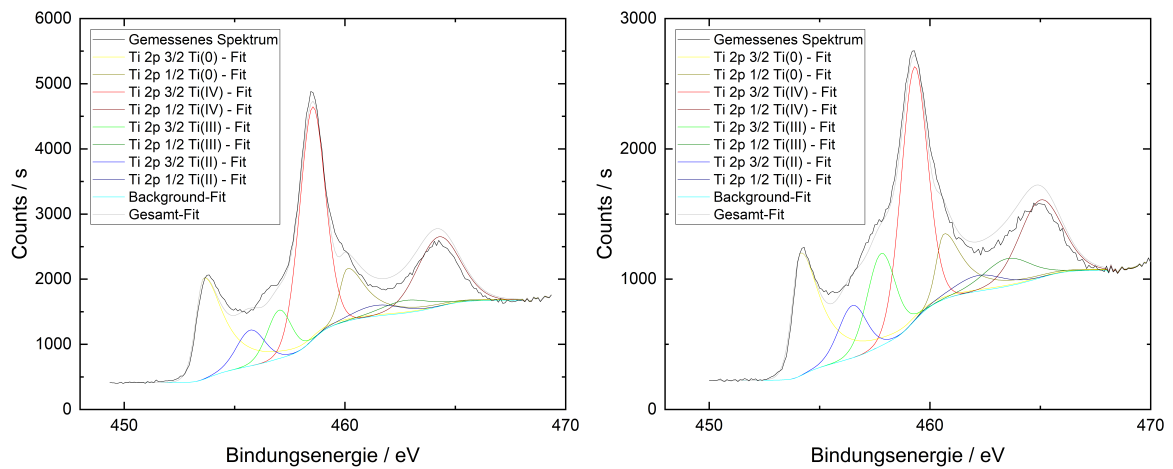


Abbildung 48: XPS-Spektren von unterschiedlichen Titanfolien

links: laserbehandelte unpolierte Titanfolie,

rechts: laserbehandelte elektropolierte Titanfolie

5.1.2 Titanbeschichtete Siliziumwafern

Auch auf titanbeschichteten Siliziumwafern wurden die Möglichkeiten zur Oberflächenstrukturierung mittels eines Lasers untersucht. Die verwendeten Wafer hatten 5-6 nm dünne Titanschichten. Zur Strukturierung wurde die Einzelspotmethode mit einer Behandlungszeit von 60 s und unterschiedlichen Energien im Bereich 68 μJ bis 171 μJ . In Abbildung 49 sind die SEM-Bilder von vier mit unterschiedlichen Energien behandelten Spots zu sehen.

Auf dem Bild des Spots mit einer Energie von 80 μJ lassen sich LIPSS erkennen, allerdings sind diese vor allem im Randbereich zu erkennen. Je näher zum Zentrum des Spots, desto weniger Strukturen lassen sich erkennen. Bei dem Spot mit einer Energie von 103 μJ sind hingegen auch LIPSS im zentralen Bereich erkennbar. Auch bei einer Energie von 137 μJ lassen sich noch LIPSS im zentralen Bereich erkennen, die Oberfläche sieht aber durch die höhere Energie zerstörter aus. Bei einer Energie von 160 μJ ist der zentrale Bereich komplett zerstört, es befinden sich allerdings wie bei 80 μJ noch LIPSS im Randbereich.

Diese Beobachtungen passen gut zu den Ergebnissen von Sinev et al. [68], die sich ebenfalls mit der Erzeugung von LIPSS mittels ns-Laser auf dünnen Titanschichten beschäftigt haben. Experimentell fanden sie heraus, dass es nur einem schmalen Bereich

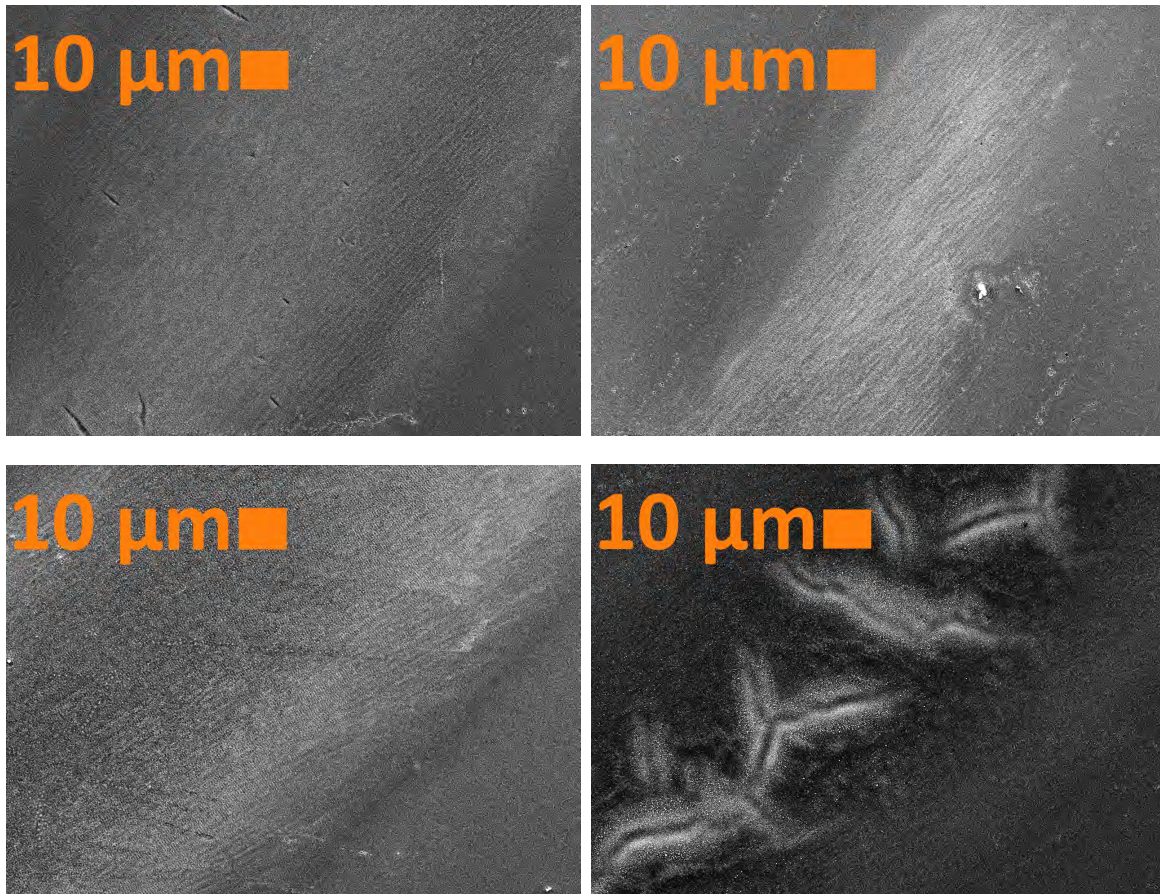


Abbildung 49: Laserbehandelte Einzelspots mit unterschiedlichen Energien auf einem titanbeschichteten Siliziumwafer (Kontrast erhöht)
 oben links: $80\text{ }\mu\text{J}$, oben rechts: $103\text{ }\mu\text{J}$,
 unten links: $137\text{ }\mu\text{J}$, unten rechts: $160\text{ }\mu\text{J}$

in der Energie (bzw. in der auftreffenden Energiedichte) möglich ist LIPSS zu erzeugen. Um diesen Bereich gibt es noch einen Bereich, wo LIPSS zumindest in den Randbereichen entstehen. In der von Sinev et al. übernommen Abbildung 50 sind diese dargestellt. Es zeigt sich außerdem eine Abhängigkeit von der Pulsdauer. Die Energiedichten lassen sich nicht quantitativ auf unseren Aufbau übertragen, da von Sinev et al. [68] ein anderer Laser und damit auch eine andere LIPSS-Periodizität verwendet wurde.

Qualitativ passt es aber gut zu den Ergebnissen dieser Arbeit. Die Energie von $103\text{ }\mu\text{J}$ und $137\text{ }\mu\text{J}$ befindet sich im grünen Bereich, wo auch im Zentrum LIPSS möglich sind. Im gelben Bereich befinden sich die Energien von $80\text{ }\mu\text{J}$ und $160\text{ }\mu\text{J}$.

Im Folgenden sei ein genauerer Blick auf die LIPSS bei einer Energie von $103\text{ }\mu\text{J}$ gerichtet. In Abbildung 51 sind die Strukturen mit einer größeren Auflösung zu sehen. Dabei zeigt sich, dass die periodische Struktur aus PLIDS-ähnlichen Partikel auf dem Siliziumwafer besteht. Typischerweise skaliert bei PLIDS die Größe der Partikel mit der

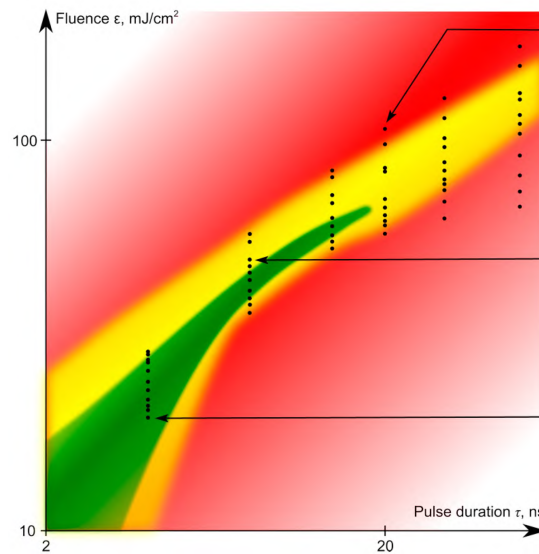


Abbildung 50: Mögliche Energiebereich für unterschiedliche Pulslängen übernommen aus [68], rot: keine LIPSS möglich, gelb: LIPSS nur in Randgebieten, grün: LIPSS auch im Zentrum (Schwarze Punkte und Pfeile beziehen sich auf Messungen aus [68])



Abbildung 51: Nahaufnahme des mit einer Energie von 103 μJ laserbehandelten Einzelspots

Schichtdicke. Da allerdings in dieser Arbeit nur eine Schichtdicke (10 nm) verwendet wurde, kann dies in diesem Rahmen nicht überprüft werden.

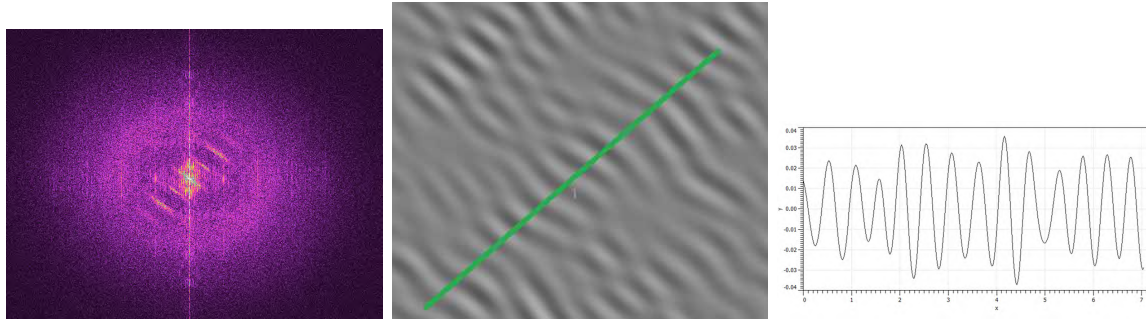


Abbildung 52: links: Ausschnitt des fouriertransformierten Bild von Abbildung 51
 mitte: Ausschnitt des gefilterten rücktransformierten Bildes mit der möglichst senkrecht zu den Intensitätsmaximas verwendeten Linie (grün)
 rechts: Intensitätsverlauf an der grünen Linie

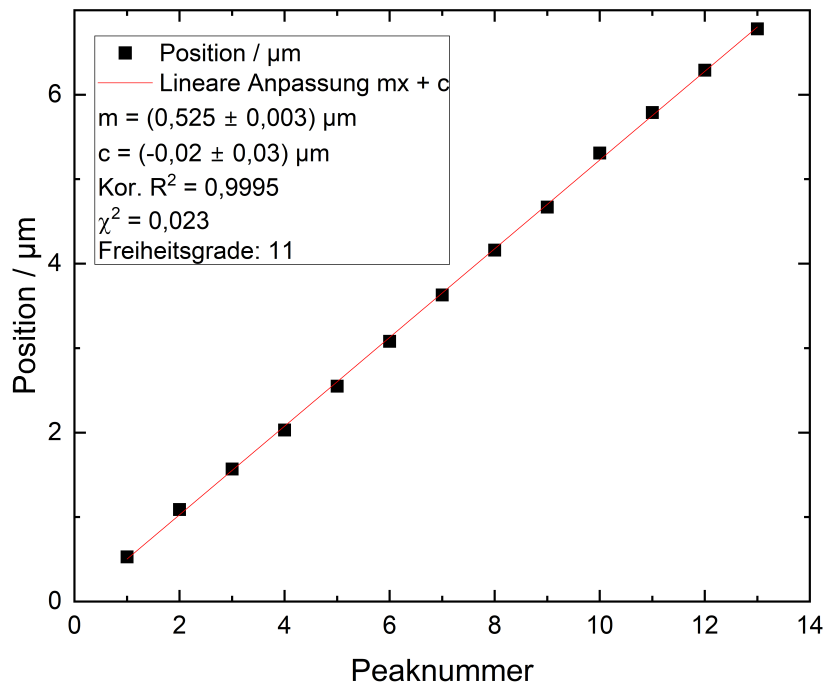


Abbildung 53: Lineare Anpassung der in Abb. 51 ermittelten Peakpositionen zur Bestimmung der LIPSS-Periodizität

Zur Überprüfung, ob die Periodizität im Bereich der Wellenlänge liegt, wurde die in Kapitel 3.4.1 beschriebene Auswertungsmethode mittels Gwyddion verwendet. In Abbildung 52 sind einzelne Zwischenschritte zu sehen, während in Abbildung 53 die finale Regression zu sehen ist. Es ergibt sich eine Periodizität von (525 ± 3) nm, diese ist nahe an der Laserwellenlänge von 532 nm, sodass davon ausgegangen werden kann,

dass es sich um LIPSS handelt. Auch der korr. R^2 von 0,9995 und der χ^2/doF von etwa 0,002 wirkt vertrauenswürdig.

5.2 Oberflächenmodifikation von Titanfolien

Zur Eruierung der Machbarkeit der Nitration von Titanoberflächen mittels kombinierten Laser-Plasma-Behandlung wurden Titanfolien als Probenmaterial verwendet, da auf diesen leichter Stickstoff mittels XPS nachgewiesen werden kann. In Abbildung 54 sind die Übersichtsspektren verschiedener Titanfolien zu sehen. Jeweils eine davon ist unbehandelt, laserbehandelt in einer Heliumatmosphäre, laser-plasma-behandelt in einer Heliumatmosphäre sowie laser-plasma-behandelt in einer Stickstoffatmosphäre.

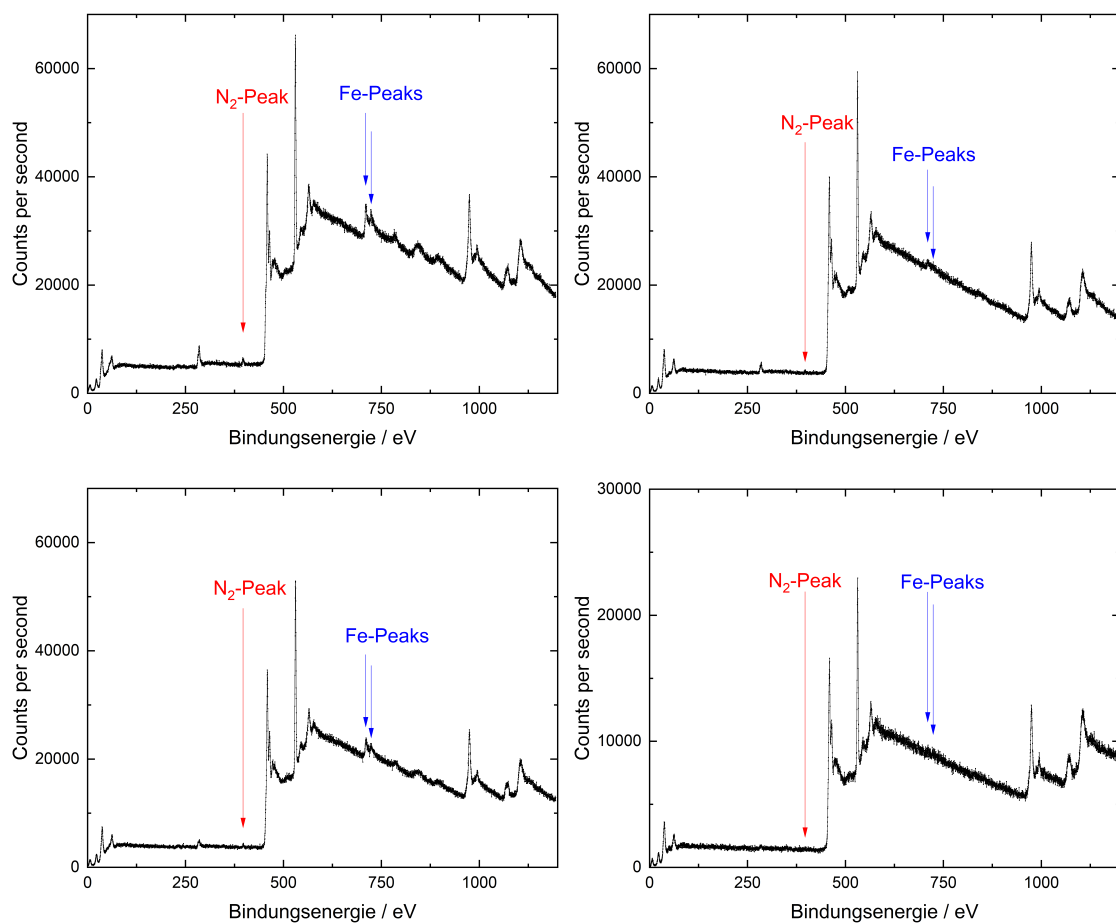


Abbildung 54: XPS-Spektren von unterschiedlichen Titanfolien:

- links oben: Folie ohne Behandlung,
- rechts oben: Folie nach Laserbehandlung in He-Atmosphäre,
- links unten: Folie nach Laser-Plasma-Behandlung in He-Atmosphäre,
- rechts unten: Folie nach Laser-Plasma-Behandlung in N₂-Atmosphäre

Rein optisch ist zu erkennen, dass der N₂-Peak bei 397 eV (in Spektren mit roten Pfeilen gekennzeichnet) entgegen der Erwartungen am größten ist bei der Folie ohne Behandlung gefolgt von der Folie, die eine Laser-Plasma-Behandlung in He-Atmosphäre erfahren

hat. Kaum zu erkennen ist der N_2 -Peak hingegen bei den beiden anderen Spektren. Die Ursache hierfür sollte darin liegen, dass die Folie stellenweise Verunreinigungen von Eisen beinhalten. Grund für die Annahme ist, dass die Ausprägung der N_2 -Peak mit den Fe-Peaks (Eisenpeaks) bei 710 eV und 724 eV (in Spektren mit blauen Pfeilen gekennzeichnet) korrelieren. Die Ausprägung der Eisenpeaks ist bei der unbehandelten Folie ebenso wie beim am N_2 -Peak stärksten, ebenso gefolgt von der Folie, die eine Laser-Plasma-Behandlung erfahren hat, während bei den anderen Spektren die Peaks gering beziehungsweise kaum erkennbar sind.

Daraus lässt sich folgern, dass die Nitrierung der Titanoberfläche mittels Laser-Plasma-Behandlung entweder mit dieser Folie nicht funktioniert (möglicherweise aufgrund des hohen Oxidgehalts) oder die Nitrierung der Titanoberfläche so gering ausgefallen ist, dass sie von den Verunreinigungen dominiert wird oder gar vom Rauschen nicht separiert werden kann.

5.3 Schlussfolgerungen

Aus den hier dargestellten Ergebnissen lassen sich einige Schlussfolgerungen für das weitere Vorgehen bei der Untersuchung der kombinierten Laser-Plasma-Behandlung von Titanoberflächen zwecks Erzeugung eines TiN-Katalysator ziehen.

Zum einen hat sich der hohe Oxidationsgrad der Titanfolie als Problem herausgestellt. Dieser hohe Oxidationsgrad führte zu einer röhrenartigen Strukturierung der unbehandelten Folie. Auch nach der Elektropolitur sind die Ansätze der röhrenartigen Struktur zu erkennen und der Oxidationsgrad ist weiterhin hoch. Hinzu kommt, dass die Reduzierung des Oxidationsgrad durch Laserbehandlung effektiver ist als durch Elektropolitur, der Oxidationsgrad allerdings weiterhin hoch ist und sich statt LIPSS-Strukturen honigwabenartige Strukturen bilden. Um die Erfolgchancen der Erzeugung von LIPSS-Strukturen zu erhöhen, wäre es notwendig eine nicht oxidierte Titanfolie zu verwenden. Dies erfordert entweder eine bessere Elektropoliturmethode oder den Kauf einer weniger oxidierten Oberfläche.

Zum anderen haben sich die Verunreinigungen durch Eisen als problematisch herausgestellt. Durch die Korrelation der Eisenpeaks mit den N_2 -Peaks ist es nicht möglich eine Nitrierung des Titan zu identifizieren. Daher sollte eine Titanfolie mit einem höheren Reinheitsgrad verwendet werden. Des Weiteren kann es notwendig sein eine sensitivere Methode zu benutzen, um zu beurteilen, ob die Laser-Plasma-Behandlung eine Nitrierung erzeugt. Gerade bei den dünnen Titanschichten auf dem Siliziumwafer

sollte die Messung von Titannitrid noch schwieriger sein.

Auf den dünnen Titanschichten auf dem Siliziumwafer konnten LIPSS erzeugt werden. Zusätzlich ist die dünne Titanschicht zu Nanopartikeln zusammengeschmolzen. Dies scheint lohnenswert weiter zu ergründen und herauszufinden, ob es sich bei diesen Nanopartikel um PLIDS handelt oder welche andere Ursache dahinter steckt. Eine Möglichkeit dazu wäre, eine Variation der Schichtdicke h durchzuführen und zu überprüfen, ob die Durchmesser der Nanopartikel D gemäß des durch Trice et al. [32] hergeleiteten Zusammenhang $D \propto h^{5/3}$ mit der Schichtdicke skalieren.

Generell von Vorteil wäre die Verwendung eines Laser mit einer kürzeren Pulsdauer (beispielsweise fs- oder ps-Laser), da der Energiebereich, der LIPSS ermöglicht, mit kürzeren Pulsdauern größer wird [68].

6 Fazit und Ausblick

Diese Arbeit beschäftigte sich mit der kombinierten Laser-Plasma-Behandlung von verschiedenen Oberflächen. Dabei sollte das bereits von Chur et al. [35] erprobte Verfahren auf kupferbeschichteten Siliziumwafern auf Kupferfolien übertragen werden, weil Kupferfolien aufgrund ihrer höheren Resilienz gegenüber elektrochemischen Verfahren für die industrielle Nutzung besser geeignet sind. Zum anderen sollten erste Möglichkeiten eruiert werden, die kombinierte Laser-Plasma-Behandlung auf Titanoberflächen anzuwenden.

Bei der Untersuchung der Kupferfolien zeigte sich, dass die Kupferfolien durch das Walzen der Folien stark vorstrukturiert waren. Mit dem ns-Laser gelang es allerdings dennoch kleinere Strukturen zu produzieren. Da die Vorstrukturierung Daten einer Messung von katalytischen Eigenschaften verfälschen könnte, wurde ein Elektropolituraufbau entwickelt. Mit diesem wurde die Oberfläche geglättet. Bei einer Spannung von 3 V stellte sich eine Zeitspanne von 5 min als ausreichend heraus. Die Elektropolitur führte dabei auch zu einer Veränderung der Oberflächenzusammensetzung. Der Anteil des metallischen Kupfers, welcher bei der unpolierten Folie noch bei 93 % liegt, geht dadurch zurück, dass ein Teil des Kupfer oxidiert wird. Während im unpolierten Zustand so gut wie kein Cu_2O vorliegt, sind es nach Abschluss der Elektropolitur zwischen 10 und 20 %. Auf der polierten Folie konnten LIPSS-artige Strukturen erzeugt werden. Die bei einer Laserenergie von $630 \mu\text{J}$, einer Scangeschwindigkeit von $25 \mu\text{m s}^{-1}$, einem Versatz von $200 \mu\text{m}$ und einer Scanzahl von 1 erzeugten LIPSS-artigen Strukturen wurden auf ihre Periodizität ausgewertet. Es ergab sich eine Periodizität von $(539 \pm 3) \text{ nm}$, womit die Strukturen als LIPSS identifiziert werden konnten.

Es konnte zudem gezeigt werden, dass die chemische Zusammensetzung der Kupferfolienoberfläche durch eine Plasmabehandlung verändert werden konnte. Dazu wurde eine unbehandelte unpolierte Folie 60 s mit dem COST-Jet behandelt. Dabei wurde ein Heliumfluss von 1 slm mit einer Beimischung von 5 sccm Sauerstoff verwendet. Durch die Plasmabehandlung nahm der Anteil metallischen Kupfer von 93 % auf 16 % ab, während die vorher kaum vorhandenen Oxiden (Anteil kleiner 1 %) CuO und Cu_2O nach der Plasmabehandlung einen Anteil von 11 % und 33 % ausmachen.

Zudem wurde mithilfe von Ergebnissen aus der Doktorarbeit von Chur [59] gezeigt, dass auch eine kombinierte Laser-Plasma-Behandlung auf Kupferfolien möglich ist. Im Unterschied zu den Laserbehandlungen dieser Arbeit, wurden diese von Chur mit einem fs-Laser durchgeführt. Die Kupferfolien waren unpoliert. Sowohl periodische Strukturen als auch eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung konnten nachgewiesen

werden. Die periodischen Strukturungen haben eine Periodizität kleiner als die Laserwellenlänge, es sollte sich trotzdem um LIPSS handeln, da mit fs-Lasern auch solche Strukturen erzeugt werden können. Die chemischen Zusammensetzung kann durch die Dauer der Behandlung variiert werden.

Aus den Erkenntnissen, dass eine kombinierte Laser-Plasma-Behandlung auf Kupferfolien möglich ist und mit dem Aufbau dieser Arbeit sowohl mit dem ns-Laser die Oberfläche strukturiert werden kann als auch mithilfe des Plasmas die chemische Zusammensetzung der Oberfläche geändert werden kann, kann geschlossen werden, dass eine kombinierte Laser-Plasma-Behandlung auch mit dem Aufbau dieser Arbeit möglich sein sollte. Dies sollte allerdings in der Zukunft noch überprüft werden. Des Weiteren ist von Interesse, wie die Oberflächenzusammensetzung mittels einer Variation der Behandlungszeit geändert werden kann. Schlussendlich sollten in Zukunft auch die katalytischen Eigenschaften von kombiniert laser-plasma-behandelten Kupferfolien gemessen werden, um die Effektivität der Methode zu beurteilen.

Als Titanoberflächen wurden sowohl Titanfolien als auch titanbeschichtete Siliziumwafer verwendet. Mithilfe eines ns-Lasers wurde versucht auf diesen eine Oberflächenstruktur zu erschaffen.

Die Titanfolien waren unbehandelt bereits stark oxidiert, wodurch bereits auf den unbehandelten Folien röhrenartige Strukturen zu finden waren. Diese röhrenartige Strukturen konnten zwar weitgehend durch Elektropolitur entfernt werden, Überreste der Röhrenstruktur sind allerdings auch danach vorhanden. Eine Behandlung mit dem ns-Laser führte unabhängig von den Laserparametern und der Tatsache, ob die Titanfolien elektropoliert oder unpoliert waren, zu honigwabenartigen Strukturen. Ob diese katalytisch von Vorteil sind, wurde nicht untersucht, dies wäre allerdings eine relevante Frage für die weitere Forschung .

Bei Versuchen der Nitrierung der Titanfolien zeigte sich, dass Stickstoffpeaks der XPS-Spektren der Titanfolien in erster Linie davon abhängt, wie groß die Verunreinigung durch Eisen ist. Ob die Behandlung der Oberfläche mit Laser und/oder Plasma zu einer Veränderung des Stickstoffgehalts führt, kann mithilfe der aufgenommenen XPS-Spektren nicht beantwortet. Sollte dies der Fall sein, sind diese Veränderungen allerdings wesentlich geringer als die Veränderungen durch die Eisenverunreinigung.

Für die weitere Untersuchung der Titanfolien wäre es daher sinnvoll Titanfolien mit einem höheren Reinheitsgehalt zu verwenden. Zudem wäre es hilfreich, wenn die Titanfolie weniger oxidiert wäre, um zu überprüfen, ob die starke Oxidation die Ausbildung

von LIPSS verhindert und/oder die Nitrierung erschwert.

Auf den titanbeschichteten Siliziumwafern (Schichtdicke 10 nm) gelang es bei einer Energie von 103 μ J und einer Shotdauer von 60 s LIPSS-artige Strukturen zu erzeugen. Eine Auswertung dieser auf ihre Periodizität ergab eine Periodizität von (525 ± 3) nm, wodurch geschlossen werden kann, dass es sich um LIPSS handelt. Gleichzeitig haben sich PLIDS-artige Nanopartikel gebildet. Um zu überprüfen, ob es sich dabei wirklich um PLIDS handelt, wäre eine Variation der Schichtdicke sinnvoll.

Allgemein wäre eine Verwendung eines Lasers mit kürzerer Pulsdauer von Vorteil, da so der Energiebereich, der LIPSS ermöglicht, größer wird [68].

Alles in allem, zeigt diese Arbeit auf, dass eine kombinierte Laser-Plasma-Behandlung von Kupferfolien mit einem ns-Laser erfolgversprechend ist. Zudem wurden erste Versuche der kombinierten Laser-Plasma-Behandlung gemacht, welche sowohl Probleme aufzeigten als auch Perspektiven und Ideen für weitere Versuche geben.

Literaturverzeichnis

- ¹X. Zhang et al., „Electrocatalytic carbon dioxide reduction: from fundamental principles to catalyst design“, *Materials Today Advances* **7**, 100074 (2020).
- ²M. Kaur, M. Faizan und H. Song, „Plasmonic titanium nitride based ammonia synthesis by Photo-electrocatalytic reduction of nitrogen“, *Chemical Engineering Journal* **474**, 145963 (2023).
- ³M. Kaufmann, „Einleitung“, in *Plasmaphysik und Fusionsforschung*, hrsg. von M. Kaufmann (Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 2003), S. 11–27.
- ⁴F. F. Chen, „Introduction“, in *Introduction to plasma physics and controlled fusion*, hrsg. von F. F. Chen (Springer International Publishing, Cham, 2016), S. 1–18.
- ⁵D. R. Nicholson, *Introduction to plasma theory*, A Wiley series in plasma physics (Wiley, New York, 1983), 292 S.
- ⁶A. von Keudell, *Einführung in die Plasmaphysik I: Grundlagen* (Institut für Experimentalphysik II, Fakultät für Physik und Astronomie, Ruhr-Universität Bochum, 27. Sep. 2018).
- ⁷U. Stroth, „Einleitung“, in *Plasmaphysik: Phänomene, Grundlagen und Anwendungen* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2018), S. 1–13.
- ⁸„Basic Plasma Equations and Equilibrium“, in *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (John Wiley & Sons, Ltd, 2005) Kap. 2, S. 23–42.
- ⁹A. von Keudell und V. Schulz-von der Gathen, *Einführung in die Plasmaphysik II: Niedertemperaturplasmen* (Institut für Experimentalphysik II, Fakultät für Physik und Astronomie, Ruhr-Universität Bochum, 30. Mai 2021).
- ¹⁰J. Golda et al., „Dissipated electrical power and electron density in an RF atmospheric pressure helium plasma jet“, *Plasma Sources Science and Technology* **28**, 095023 (2019).
- ¹¹J. Golda et al., „Concepts and characteristics of the ‘COST Reference Microplasma Jet’“, *Journal of Physics D: Applied Physics* **49**, 084003 (2016).
- ¹²R. T. P. und S. Kar, „Effect of an additional floating electrode on radio frequency cross-field atmospheric pressure plasma jet“, *en, Scientific Reports* **13**, 10665 (2023).
- ¹³J. Golda, J. Held und V. S.-v. der Gathen, „Comparison of electron heating and energy loss mechanisms in an RF plasma jet operated in argon and helium“, *Plasma Sources Science and Technology* **29**, 025014 (2020).
- ¹⁴T. Hemke et al., „Ionization by bulk heating of electrons in capacitive radio frequency atmospheric pressure microplasmas“, *Plasma Sources Science and Technology* **22**, 015012 (2012).

- ¹⁵L. Bischoff et al., „Experimental and computational investigations of electron dynamics in micro atmospheric pressure radio-frequency plasma jets operated in he/n₂ mixtures“, *Plasma Sources Science and Technology* **27**, 125009 (2018).
- ¹⁶J. Waskoenig et al., „Atomic oxygen formation in a radio-frequency driven micro-atmospheric pressure plasma jet“, *Plasma Sources Science and Technology* **19**, 045018 (2010).
- ¹⁷A. G. Gusakov et al., „Studies of the interaction of copper with atomic and molecular oxygen“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 5311–5314 (1999).
- ¹⁸J. Bonse, S. V. Kirner und J. Krüger, „Laser-induced periodic surface structures (LIPSS)“, in *Handbook of laser micro- and nano-engineering* (Springer, Cham, 2021), S. 879–936.
- ¹⁹J. Bonse et al., „Laser-Induced Periodic Surface Structures— A Scientific Evergreen“, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **23**, 10.1109/JSTQE.2016.2614183 (2017).
- ²⁰J. Bonse und S. Gräf, „Maxwell meets marangoni—a review of theories on laser-induced periodic surface structures“, *Laser & Photonics Reviews* **14**, 2000215 (2020).
- ²¹M. Birnbaum, „Semiconductor surface damage produced by ruby lasers“, *Journal of Applied Physics* **36**, 3688–3689 (1965).
- ²²D. C. Emmony, R. P. Howson und L. J. Willis, „Laser mirror damage in germanium at 10.6 μm “, *Applied Physics Letters* **23**, 598–600 (1973).
- ²³J. Zhang, L. Zhang und W. Xu, „Surface plasmon polaritons: physics and applications“, *Journal of Physics D: Applied Physics* **45**, 113001 (2012).
- ²⁴K. Sokolowski-Tinten et al., „Short-pulse Laser Induced Transient Structure Formation and Ablation Studied with Time-resolved Coherent XUV-scattering“, *AIP Conference Proceedings* **1278**, 373–379 (2010).
- ²⁵J. E. Sipe et al., „Laser-induced periodic surface structure. i. theory“, *Physical Review B* **27**, 1141–1154 (1983).
- ²⁶J. F. Young et al., „Laser-induced periodic surface structure. II. experiments on ge, si, al, and brass“, *Physical Review B* **27**, 1155–1172 (1983).
- ²⁷J. F. Young, J. E. Sipe und H. M. Van Driel, „Laser-induced periodic surface structure. III. fluence regimes, the role of feedback, and details of the induced topography in germanium“, *Physical Review B* **30**, 2001–2015 (1984).
- ²⁸H. M. Van Driel, J. E. Sipe und J. F. Young, „Laser-induced periodic surface structure on solids: a universal phenomenon“, *Physical Review Letters* **49**, 1955–1958 (1982).

-
- ²⁹J. Bonse, M. Munz und H. Sturm, „Structure formation on the surface of indium phosphide irradiated by femtosecond laser pulses“, *Journal of Applied Physics* **97**, 013538 (2004).
- ³⁰E. Owusu-Ansah, V. I. Birss und Y. Shi, „Mechanisms of pulsed laser-induced dewetting of thin platinum films on tantalum substrates—a quantitative study“, *The Journal of Physical Chemistry C* **124**, 23387–23393 (2020).
- ³¹C. Favazza, R. Kalyanaraman und R. Sureshkumar, „Robust nanopatterning by laser-induced dewetting of metal nanofilms“, *Nanotechnology* **17**, 4229–4234 (2006).
- ³²J. Trice et al., „Pulsed-laser-induced dewetting in nanoscopic metal films: theory and experiments“, *Physical Review B* **75**, 235439 (2007).
- ³³A. Sharma und E. Ruckenstein, „An analytical nonlinear theory of thin film rupture and its application to wetting films“, *Journal of Colloid and Interface Science* **113**, 456–479 (1986).
- ³⁴H. A. El-Sayed et al., „Gold nanoparticle array formation on dimpled Ta templates using pulsed laser-induced thin film dewetting“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 11062–11069 (2015).
- ³⁵S. Chur et al., „Self-Organizing Sub- μm Surface Structures Stimulated by Microplasma Generated Reactive Species and Short-Pulsed Laser Irradiation“, *ACS Omega* **9**, 29234–29243 (2024).
- ³⁶W. Han und F. Fang, „Fundamental aspects and recent developments in electropolishing“, *International Journal of Machine Tools and Manufacture* **139**, 1–23 (2019).
- ³⁷E. Riedel und H.-J. Meyer, *Allgemeine und Anorganische Chemie* (De Gruyter, Berlin, Boston, 2019).
- ³⁸A. M. A. Abouelata, A. Attia und G. I. Youssef, „Electrochemical polishing versus mechanical polishing of AISI 304: surface and electrochemical study“, *Journal of Solid State Electrochemistry* **26**, 121–129 (2022).
- ³⁹P. Jacquet, „The mechanism of electrolytic polishing of Copper“, *CR Acad Sci* **202**, 402 (1936).
- ⁴⁰T. P. Hoar und J. A. S. Mowat, „Mechanism of electropolishing“, *Nature* **165**, 64–65 (1950).
- ⁴¹G. H. Michler, *Kompakte Einführung in die Elektronenmikroskopie: Techniken, Stand, Anwendungen, Perspektiven, essentials* (Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2019).
- ⁴²D. Nečas und P. Klapetek, „Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis“, *Central European Journal of Physics* **10**, 181–188 (2012).

- ⁴³U. Karrenberg, „Bildverarbeitung als 2-dimensionale Fourier-Transformation“, in *Universalschlüssel Fourier-Transformation: Innovative Anwendungen in Wissenschaft und Technik* (Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2025), S. 33–50.
- ⁴⁴F. A. Stevie und C. L. Donley, „Introduction to x-ray photoelectron spectroscopy“, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **38**, 063204 (2020).
- ⁴⁵N. Fairley et al., „Systematic and collaborative approach to problem solving using X-ray photoelectron spectroscopy“, *Applied Surface Science Advances* **5**, 100112 (2021).
- ⁴⁶M. C. Biesinger et al., „Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn“, *Applied Surface Science* **257**, 887–898 (2010).
- ⁴⁷M. C. Biesinger, „Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra“, *Surface and Interface Analysis* **49**, 1325–1334 (2017).
- ⁴⁸M. C. Biesinger, „Unpublished Data“, <https://www.xpsfitting.com/2012/04/cu-lmm-peak-shapes.html>.
- ⁴⁹X. Ribas und I. Güell, *Pure and Applied Chemistry* **86**, 345–360 (2014).
- ⁵⁰B. Siemensemeyer, K. Bade und J. W. Schultze, „XPS and Electrochemical Studies of Thin TiN Layers“, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **95**, 1461–1469 (1991).
- ⁵¹D. Gao et al., „Plasma-Activated Copper Nanocube Catalysts for Efficient Carbon Dioxide Electroreduction to Hydrocarbons and Alcohols“, *ACS Nano* **11**, PMID: 28441005, 4825–4831 (2017).
- ⁵²K. Park et al., „Study of Cu Electrochemical Polishing Mechanism With Observation of Water Acceptor Diffusion“, *Frontiers in Chemistry* **Volume 9 - 2021**, 10.3389/fchem.2021.763508 (2021).
- ⁵³R. Vidal und A. C. West, „Copper Electropolishing in Concentrated Phosphoric Acid: I. Experimental Findings“, *Journal of The Electrochemical Society* **142**, 2682 (1995).
- ⁵⁴D. Gabe, „Electropolishing of copper and copper-based alloys in ortho-phosphoric acid“, *Corrosion Science* **12**, 113–120 (1972).
- ⁵⁵G. D. Kwon et al., „Controlled electropolishing of copper foils at elevated temperature“, *Applied Surface Science* **307**, 731–735 (2014).
- ⁵⁶O. Rodríguez-Martínez, L. M. Martínez und M. Videa, „Electropolishing and anodization of titanium in water/ethylene glycol baths for the production of TiO₂ nanotubes“, *Journal of Nanoparticle Research* **22**, 119 (2020).
- ⁵⁷D. Krüger et al., „Reconstruction of the static magnetic field of a magnetron“, *Physics of Plasmas* **25**, 061207 (2018).

-
- ⁵⁸J. Held, „Transient Transport Phenomena in High Power Impulse Magnetron Sputtering Discharges“, Doktorarbeit (2021).
- ⁵⁹S. Chur, „Tuning surface stoichiometry and morphology by atmospheric pressure plasma jet generated reactive oxygen species and short pulsed laser irradiation“, Doktorarbeit (2025).
- ⁶⁰T. T. D. Huynh, A. Petit und N. Semmar, „Picosecond laser induced periodic surface structure on copper thin films“, Applied Surface Science **302**, E-MRS 2013 Symposium V: “Laser Material Interactions for Micro- and Nano- Applications” 27–31 May 2013, Strasbourg (France), 109–113 (2014).
- ⁶¹D. Banerjee et al., „Uniform LIPSS on copper created using zeroth-order femtosecond Bessel beam for SERS-based applications“, in International Conference on Optical and Photonic Engineering (icOPEN 2023), Bd. 13069, hrsg. von H. Wang et al. (International Society for Optics und Photonics, 2024), 130691F.
- ⁶²T. Bukelis et al., „Femtosecond IR and UV laser induced periodic structures on steel and copper surfaces“, Surfaces and Interfaces **38**, 102869 (2023).
- ⁶³T. T. D. Huynh und N. Semmar, „Dependence of ablation threshold and LIPSS formation on copper thin films by accumulative UV picosecond laser shots“, en, Applied Physics A **116**, 1429–1435 (2014).
- ⁶⁴P. Nürnberger et al., „Controlled growth of periodically aligned copper-silicide nanocrystal arrays on silicon directed by laser-induced periodic surface structures (LIPSS)“, Applied Surface Science **420**, 70–76 (2017).
- ⁶⁵S. Liu et al., „Nanosecond laser-induced highly-uniform periodic structures on nickel based on two-beam interference“, Surfaces and Interfaces **46**, 103959 (2024).
- ⁶⁶H. Hikage, N. Nosaka und S. Matsuo, „High-spatial-frequency periodic surface structures on steel substrate induced by subnanosecond laser pulses“, Applied Physics Express **10**, 112701 (2017).
- ⁶⁷Y. Zhang et al., „Controlled growth of titanium dioxide nanotubes for doxorubicin loading and studies of in vitro antitumor activity“, Frontiers in Bioengineering and Biotechnology **Volume 11 - 2023**, 10.3389/fbioe.2023.1201320 (2023).
- ⁶⁸D. A. Sinev et al., „Formation of the Submicron Oxidative LIPSS on Thin Titanium Films During Nanosecond Laser Recording“, Nanomaterials **10**, 10.3390/nano10112161 (2020).

Danksagung

Zuletzt möchte ich mich bei den Menschen bedanken, die mir geholfen haben, so dass meine Arbeit so geworden ist, wie sie ist.

- Prof. Dr. Judith Golda, die mir die Masterarbeit ermöglicht hat;
- Dr. Marc Böke, für die großartige Unterstützung, insbesondere in der Schlussphase meiner Masterarbeit als Quasi-Schwangerschaftsvertretung von Jun.-Prof. Dr. Judith Golda, sowie die Übernahme der Zweitkorrektur;
- Sascha Chur, für die eine Hälfte der Betreuung meiner Masterarbeit;
- Alexander Schicke, für die andere Hälfte der Betreuung meiner Masterarbeit;
- Robin De Minke, meinem Bürokollege, für den gemeinsamen Austausch;
- meiner Haupt-Kommilitonengruppe, genannt Schrödingers Füchse, die mich durch mein Studium begleitet hat, darunter insbesondere:
 - Joscha Finn Grunwald, für viele Gespräche und das gemeinsame Suchen nach einer Interpretation des Lebens;
 - David Ryan Büchsenschütz, für das gemeinsame Kartenspielen und dem Austausch über Ereignisse im Radsport und der Welt;
 - Jonas Maximilian Goedert, ebenfalls für das gemeinsame Kartenspielen und dem Austausch über Ereignisse im Radsport und der Welt;
- meiner Familie;
- und dem ganzen EP2-Lehrstuhl und der ganzen EP2-Arbeitsgruppe allgemein.

Des Weiteren danke ich allen, die mir bei meinen gesundheitlichen Probleme geholfen haben und bei denen die mir geholfen haben, trotz meiner gesundheitlichen Probleme diese Masterarbeit zu beenden, auch wenn sie hier nicht alle namentlich genannt wurden.

