

---

# Chemische Zusammensetzung und Mikrostruktur polymerabgeleiteter Gläser und Keramiken im System Si–C–O

## Teil 1: Phasenidentifikation mittels Si-L<sub>2,3</sub>-Ionisationskanten-Elektronenenergieverlustspektroskopie nach dem Fingerprint-Verfahren und energiegefilterter Durchstrahlungselektronenmikroskopie

Chemical Composition and Microstructure of Polymer-Derived Glasses and Ceramics in the Si–C–O System

Part 1: Phase identification by means of Si-L<sub>2,3</sub>-ionisation edge electron energy-loss spectroscopy according to the fingerprinting technique and energy-filtered transmission electron microscopy

J. Gegner

---

Polymer- oder Prekursorkeramik stellt eine neue Klasse von Hochleistungswerkstoffen dar, die durch gesteuerte Pyrolyse metallorganischer Verbindungen hergestellt werden. Die mit der thermischen Zersetzung verbundene Schwindung und Porosität kann durch Zusätze chemisch reaktiver Füllstoffpulver kompensiert werden. Dieses Verfahren gestattet die maßhaltige Fertigung dichter keramischer Volumenbauteile durch kostengünstige endmaßnahe Formung am vernetzten Grünkörper. Für die Prozesssteuerung ist die Definition des Reaktionsverlaufs der Aktivfüller und somit die genaue Kenntnis der chemischen Zusammensetzung und der Gefügeentwicklung des festen Rückstands während der Pyrolyse der Polymervorstufe erforderlich. Wegen der großen technischen Bedeutung der keramischen Endprodukte und ihrer wirtschaftlichen Verfügbarkeit wurde in der vorliegenden Arbeit die thermische Zersetzung eines Siliconharzes (Polymethylsiloxan) bei Temperaturen zwischen 525 und 1550 °C nanochemisch und mikrostrukturell charakterisiert. In Teil 1 werden die Ergebnisse der quantitativen Phasenidentifikation mittels analytischer Elektronenmikroskopie berichtet. Der Bindungszustand des Siliziums wurde durch Feinstrukturanalyse (Si-L<sub>2,3</sub>-Ionisationskante) des Elektronenenergieverlustspektrums bestimmt und erwies sich stets als überwiegend oxidisch. Mittels energiegefilterter Durchstrahlungselektronenmikroskopie wurden Elementverteilungen im Nanometerbereich aufgenommen. Die Phasentrennung der polymerabgeleiteten Si–C–O-Matrix in SiO<sub>2</sub>, C und SiC konnte eindeutig nachgewiesen werden. Die Charakterisierung der Gefügeausbildung durch hochauflösende Abbildungs- und Beugungsverfahren erfolgt in Teil 2.

Schlagnote: Polymerkeramik, Pyrolyse, Siliconharz, Phasenanalyse, Elementverteilungsbilder, Elektronenenergieverlustspektroskopie, energiegefilterte Durchstrahlungselektronenmikroskopie

Polymer or precursor ceramics represent a novel class of high-performance materials that are produced by controlled pyrolysis of organometal compounds. Shrinkage and porosity resulting from thermal decomposition can be compensated by adding chemically reactive filler powders. This technique permits manufacturing of dense ceramic bulk components true to size by cost-effective near-net-shape forming of cross-linked green compacts. For process control, definition of the course of the reaction of the active fillers and thus the exact knowledge of the chemical composition and the microstructure development of the solid residues during pyrolysis of the polymer precursor is required. Due to both the great technical importance of the final ceramic products and their economical availability, in the present work, thermal decomposition of a silicone resin (polymethylsiloxane) at temperatures between 525 and 1550 °C was characterized nanochemically and microstructurally. In part 1, the results of the quantitative phase identification by means of analytical electron microscopy are reported. The bonding state of silicon was determined by fine structure analysis (Si-L<sub>2,3</sub>-ionisation edge) of the electron energy-loss spectrum and has proved to be always mainly oxidic. By means of energy-filtered transmission electron microscopy, elemental distributions in the nanometre range were recorded. The phase separation of the polymer-derived Si–C–O matrix into SiO<sub>2</sub>, C and SiC could be proved definitely. The characterization of structure formation by high-resolution imaging and diffraction methods follows in part 2.

Key words: polymer ceramics, pyrolysis, silicone resin, phase analysis, elemental distribution images, electron energy-loss spectroscopy, energy-filtered transmission electron microscopy

# 1 Einleitung

Die besonderen, in der Technik vielseitig genutzten physikalischen und chemischen Eigenschaften von Glas- und Keramikwerkstoffen gehen zurück auf ihre ionische oder homöopolare Bindung. Für Funktionsmaterialien besitzen die magnetischen, optischen, elektrischen und dielektrischen Kennwerte große Bedeutung, was beispielsweise wichtige Anwendungen im Bereich der Isolation erlaubt. Dagegen stehen bei Konstruktionswerkstoffen die mechanischen, tribologischen und thermischen Eigenschaften sowie das Korrosions- und Oxidationsverhalten im Vordergrund. So nutzt man im Wälz- und Gleitlagerbereich neben der chemischen Stabilität, der Temperaturfestigkeit und -maßhaltigkeit, dem gegenüber Stahl bis um mehr als das Doppelte größeren Elastizitätsmodul, der hohen Härte, Stromisolation und deutlichen Gewichtersparnis vor allem die gute Ermüdungs- bzw. Verschleißbeständigkeit von Siliziumnitrid und Siliziumcarbid (z. B. Hochdrehzahlanwendungen, Mangelschmierung). Si-C-O-Gläser wiederum zeichnen sich gegenüber vergleichbaren amorphen Materialien, wie gebräuchlichem Kiesel- oder Quarzglas, durch eine gesteigerte Hochtemperaturfestigkeit und ihren besseren Widerstand gegen chemischen Angriff und Oxidation aus.

Die Materialeigenschaften von Keramiken hängen zusätzlich vom Herstellungsprozess ab. So reagieren mechanische Kennwerte wie die Bruchfestigkeit empfindlich auf Restporosität. Das übliche Fertigungsverfahren beruht auf den verschiedenen Sintertechniken im festen Zustand oder mit flüssiger Phase. Ihr genereller Kostennachteil resultiert insbesondere aus den hohen Anforderungen an die Ausgangspulver, begrenzten Formgebungsmöglichkeiten für die Roh- und Grünlinge, einer anspruchsvollen Prozessführung und der aufwendigen Fertigbearbeitung mit Diamantwerkzeugen [1]. Siliziumnitrid und Siliziumcarbid stellen die beiden wichtigsten nichtoxidischen Konstruktions- bzw. Ingenieurkeramiken dar, die überwiegend durch heiß(isostatisches) Pressen, Direkt- oder Reaktionssintern gewonnen werden. Der vorliegende Beitrag befasst sich mit einer verhältnismäßig jungen, alternativen Verfahrenstechnik, die insbesondere die kostengünstige Darstellung von auf diesen Materialien basierenden, verbundkeramischen Werkstoffen ermöglicht.

## 2 Polymerkeramik

Die thermische Zersetzung metallorganischer Verbindungen wird seit rund 30 Jahren zur Keramikherstellung verwendet [2]. Durch Gasentwicklung und den Dichtesprung von etwa 1 auf 2-4 g/cm<sup>3</sup> mit damit verbundenem Volumenverlust kommt es bei der Umwandlung aber meist sowohl zu beträchtlicher Schwindung, als auch zur Entstehung von offener und geschlossener Porosität (typisch sind Werte bis 25 Vol.-%). Aus dem genannten Grund wurde das Verfahren zunächst ausschließlich zur Darstellung eindimensionaler Strukturen eingesetzt und auch heute werden auf diesem Gebiet, etwa bei der Fertigung von Endlosfasern, starke Forschungsanstrengungen unternommen. Der Verwendung siliziumorganischer Vorstufen (sogenannte Prekursoren) kommt wegen der erwähnten großen technischen Bedeutung der daraus abgeleiteten Pyrolyseprodukte ein besonderer Stellenwert zu. Tatsächlich markiert die Markteinführung der Nicalon<sup>TM</sup>-Faser (SiC) durch Nippon Carbide (Polycarbosilan-Route nach Yajima, 1975)

einen wesentlichen Meilenstein in der Entwicklung der Polymerkeramik.

Das erwähnte Problem der Schwindung und Porosität, das die maßhaltige Herstellung dichter komplexer Bauteile verhindert, wird heute vorwiegend durch (mehrfache) Nachinfiltration gelöst. Ein einfacheres und prinzipiell weitaus kostengünstigeres Verfahren wurde von Greil und Mitarbeitern vor inzwischen gut 10 Jahren vorgeschlagen und näher untersucht [3-6]: Durch Zugabe geeigneter Füllstoffpulver (u. a. Übergangsmetallsilizide wie CrSi<sub>2</sub> und MoSi<sub>2</sub>, Si, B, Ta, Wo) und Umsetzung in Reaktivgas (speziell Stickstoffatmosphäre) lässt sich der Volumenverlust durch die gleichzeitige Expansion bei der Entstehung neuer Hartphasen (z. B.: B+2N<sub>2</sub>→BN<sub>4</sub>, ΔV=142%) kompensieren. Damit können Bauteile aus verbundkeramischen Werkstoffen mit geringer Restporosität bis zu etwa 5 Vol.-% hergestellt und die wirtschaftlichen Vorteile der endmaßnahen Formgebung am gefüllten Polymer und dem vernetzten Grünkörper genutzt werden [7]. Der Zusatz chemisch inerte Füllstoffe (z. B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, BaO, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) verbessert dabei die Formstabilität durch Netzbildung. Das beschriebene Reaktionspyrolyseverfahren wird kurz AFCOP (englisch: Active-Filler-Controlled Pyrolysis) genannt [5]. Abb. 1 verdeutlicht den Prozessablauf in einer schematischen Darstellung [5, 9]. Mögliche Anwendungsfelder dieser neuen Werkstoffe liegen beispielsweise im Feuerfest-Bereich, der Elektro-, Medizin-, Sensor- und Beschichtungstechnik als kostensenkende Alternative zu konventionellen Pulver-, Schmelz-, CVD- oder Sol-Gel-Methoden.

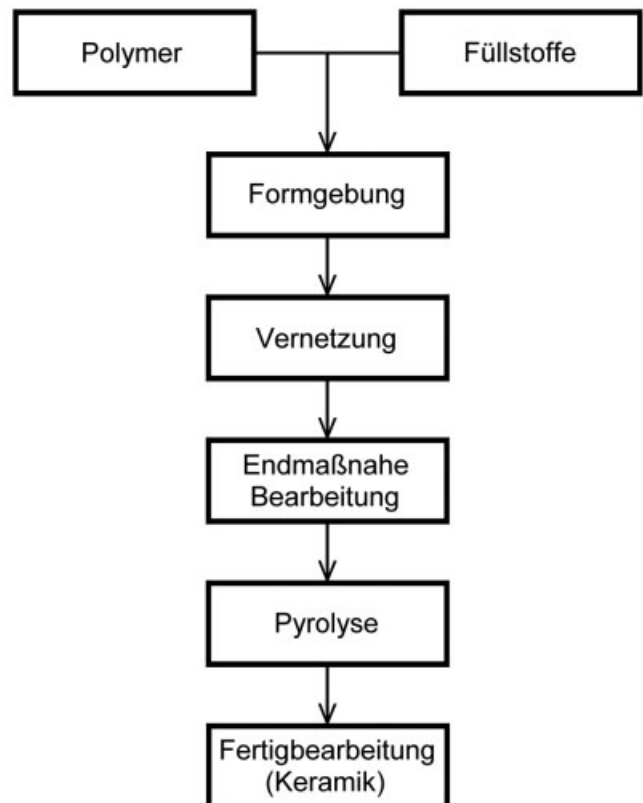


Abb. 1. Vereinfachtes Flußdiagramm der füllstoffgesteuerten Reaktionspyrolyse

Fig. 1. Simplified flow chart of filler-controlled reaction pyrolysis

### 3 Motivation und Gliederung

Aus wirtschaftlichen Gründen (hohe Verfügbarkeit, Preis um 10-30 €/kg) und wegen guter Verarbeitungseigenschaften (an Luft möglich, da wasserunempfindlich) besitzen flüssige oder feste, vernetzbare Polysiloxane (Siliconharze:  $[\text{RSiO}_{1,5}]_n$ ; R- organischer Rest,  $n \geq 2$ ) als AFCOP-Prekursoren besondere Vorteile [8-10]. Sie können z. B. thermisch zwischen 200 und 450 °C ausgehärtet werden, wobei auch niedermolekulare Bestandteile abdampfen. Die strukturbildende anorganische Si-O-Si-Hauptkette der Polysiloxane begünstigt wegen ihres präkeramischen Charakters den Übergang. Da während der Reaktionspyrolyse die Aktivfüller auch mit den Zersetzungsprodukten des Polymers chemische Verbindungen (speziell Carbide) bilden, womit der Kohlenstoffverlust in die Gasphase gesenkt und die keramische Ausbeute erhöht wird, stellt die genaue Kenntnis der Zusammensetzung der festen Rückstände und ihrer Gefügeentwicklung im Prozessverlauf sowie deren Beeinflussung durch inerte Füllstoffe eine wesentliche Voraussetzung für die Verfahrenssteuerung dar [11]. In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb die Pyrolyse des reinen und mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -, SiC- oder MgO-Pulver gefüllten Modellprecursors Polymethylsiloxan (PMS: R- =  $-\text{CH}_3$ ) untersucht. Der betrachtete Temperaturbereich reicht von 525 bis 1550 °C.

Teil 1 stellt im Folgenden eine umfangreiche Phasenanalyse der aus reinem Polymethylsiloxan im Vakuum bzw. in Argonatmosphäre abgeleiteten Pyrolysate vor. Dabei wird ihre chemische Zusammensetzung anhand des durch Nahkantenfeinstruktur-Fingerprintvergleichs der  $\text{Si-L}_{2,3}$ -Ionisationskante im Elektronenenergieverlustspektrum ermittelten Bindungszustands von Silizium bestimmt. Die mittels energiegefilterter Durchstrahlungselektronenmikroskopie zum Vergleich auch für ein Pyrolysat aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -gefülltem PMS aufgenommenen Elementverteilungsbilder erlauben ebenfalls mit einer Ortsauflösung im Nanometerbereich die hochgenaue Analyse lokaler Umverteilungsprozesse und Phasentrennungsvorgänge. In Teil 2 folgt die Charakterisierung der Gefügeausbildung in Abhängigkeit von der Temperatur. Insbesondere mittels hochauflösender Durchstrahlungselektronenmikroskopie und Feinbereichsbeugung werden hierbei auch Pyrolysate von mit den genannten Inertfüllstoffkomponenten gemischtem Polymethylsiloxan eingehend untersucht.

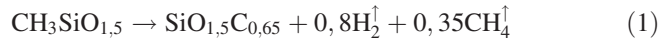
### 4 Probenherstellung und Präparation

Dieser Abschnitt beschreibt zunächst die gewählten Pyrolysebedingungen mit den ablaufenden chemischen Reaktionen. Danach wird die Probenpräparation für die Elektronenmikroskopie vorgestellt.

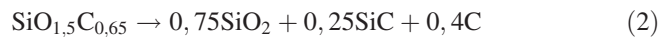
#### 4.1 Pyrolyse und Reaktionsgleichungen

Es wurde Pulver des Siliconharzes Polymethylsiloxan NH 2100 der Firma Hüls Silicone GmbH (Nünchritz) verwendet. Dieser Modellprecursor zeigt während der Härtung keine Gasabgabe, was die chemische Analytik erleichtert. Die Pyrolyse der geformten reinen PMS-Proben, die als heißgepresste Scheiben oder Barren vorlagen, erfolgte nach der an Luft (z. B. 300 °C, 12 h) durchführbaren, vollständigen thermischen Vernetzung in den unschmelzbaren Grünzustand

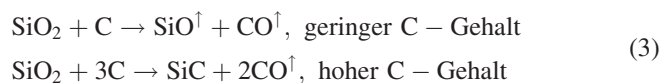
(Dichte:  $1,23 \text{ g/cm}^3$ ) bei Temperaturen von 525 bis 1550 °C (die Zersetzung beginnt ab etwa 450 °C) in Eigenatmosphäre (d. h. unter Luftabschluss), im Vakuum bzw. unter dem Schutzgas Argon. Mittels Infrarotspektroskopie, thermobarometrischer Analyse und Oxidation von SiC und Kohlenstoff durch PbO zu  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CO}_2$  konnten jeweils die entweichenden Spezies und die Elementzusammensetzung des Pyrolysats bestimmt werden [12]. Dabei zeigt sich, dass Wasserstoff nur in reiner Form oder als Methan entweicht:



Im festen Pyrolyserückstand bleiben nach der thermischen Zersetzung allein die stabilen Si-O- und Si-C-Bindungen (Energie pro Bindung 423 und 439 kJ) erhalten [12]. Wasserstoff und Kohlenstoff gehen über ein transientes offenes Porennetzwerk völlig bzw. teilweise in die Gasphase über [5, 9]. Silizium und Sauerstoff verbleiben dagegen vollständig im Pyrolysat. Das amorphe Si-O-C-Material, das nach Gasabgabe ab etwa 800 °C als fester Rückstand mit einer Porosität von rund 15 Vol.-% entsteht, wird häufig als metastabiles Siliziumoxycarbid-Glas bezeichnet. Der elektronische Zustand des Siliziums in diesem Werkstoff wird im Folgenden eingehend untersucht, um auch Aussagen über das Vorliegen echter Si-O-C-Bindungen zu gestatten. Die Existenz solcher Verbindungen, die beispielsweise in Anlehnung an das System Si-O-N (Siliziumoxynitride) schon in frühen Arbeiten vermutet wurde [13, 14], wird in der aktuellen Literatur diskutiert [12]. Wegen des Kohlenstoffgehalts handelt es sich bei dem Pyrolysat um ein schwarzes Glas, das bei höheren Temperaturen durch zunehmende in-situ-Kristallisation (Entglasung) schließlich in den keramischen Zustand übergeht. Aus der Beschreibung der Phasentrennung für dieses PMS-abgeleitete Si-O-C-Material gemäß Gleichung (1) unter ausschließlicher Berücksichtigung der im thermodynamischen Gleichgewicht im ternären System Si-C-O ohne messbare gegenseitige Löslichkeit koexistierenden Konstituenten  $\text{SiO}_2$ , SiC und C [15, 16]



ergibt sich ein beträchtlicher Anteil an Siliziumcarbid, dessen außergewöhnliche Eigenschaften (hohe Härte, unschmelzbar, thermisch stabil bis 2700 °C) dem entstehenden keramischen Mikroverbundwerkstoff besonderes technisches Interesse verleihen. Einsetzende carbothermische Reduktion von  $\text{SiO}_2$  in Anwesenheit von freiem Kohlenstoff definiert die maximale Anwendungstemperatur bei etwa 1400 °C [5]:



Die mit 40 Vol.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gefüllten Polymethylsiloxan-Proben wurden nach dem Mischen wie beschrieben ausgehärtet und pyrolysiert. Bei diesem Füllstoffgehalt lassen sich Grünlänge ohne Hohlraumbildung herstellen [17]. *Tabelle 1* liefert eine Liste der im Folgenden untersuchten Materialien. Als Pyrolysedauer ist hierin die Haltezeit auf der angegebenen Endtemperatur vermerkt. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug jeweils etwa 5 °C/min. Die Charakterisierung der Füllstoffpulver erfolgt zusammenhängend in Teil 2 der vorliegenden Arbeit.

**Tabelle 1.** Zusammenstellung der untersuchten pyrolysierten Proben  
**Table 1.** Compilation of the investigated pyrolyzed samples

Ausgangsmaterial	Pyrolysetemperatur [°C]	Pyrolysedauer [h]	Atmosphäre
PMS	525	44	Eigenatmosphäre
	675	24	Eigenatmosphäre
	775	12	Eigenatmosphäre
	900	9	Eigenatmosphäre
	1000	16	Vakuum
	1550	4	Argon
PMS + 40 Vol.-% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1500	4	Argon

## 4.2 Präparation der Proben für die Elektronenmikroskopie

Da elektrolytische Abdünnverfahren im Wesentlichen auf metallische Werkstoffe beschränkt sind, wurde der Weg über die Ionenmühle angewendet. Dazu wurden die Proben zunächst in wärmehärtendes Epoxydharz (Gatan G1: silizium- und sauerstofffrei) eingebettet. Falls es die Konsistenz des teilweise blättrigen oder körnigen Ausgangsmaterials erforderte, erfolgte (ggf. mehrfaches) Imprägnieren unter Vakuum zur Verbesserung der Stabilität. Danach wurden etwa 5 mm große Stücke herausgeschnitten, aus denen mit einem Ultraschallbohrer (KLN System 587) unter B<sub>4</sub>C-Suspension kleine Zylinder mit Durchmesser 2,4 mm abgetrennt werden konnten. Das folgende Einbetten (G1) in ein Messingrohr verhindert ein Abplatzen der Probenränder und vermindert elektrostatische Aufladungen bei der späteren Untersuchung am Elektronenmikroskop. Anschließend wurden etwa 400 µm dicke Scheiben abgesägt und auf 200 µm beidseitig plangeschliffen (Buehler Minimet Polisher). Nach Befestigung der Plättchen mittels Klebwachs auf einer Glasunterlage erfolgte das Dimpeln (Gatan Dimple Grinder 656). Es wurde beidseitig auf eine Zieldicke von 20 µm in Probenmitte durchgeführt. Als letzter Arbeitsgang schloss sich daran der zentrale Ionenstrahlbeschuss (Gatan DuoMill 600: Argon, 5 kV, Probenstrom ca. 1 mA) bis zum Durchbruch (Beobachtung mittels Mikroskop) an. Der diese Öffnung umgebende Bereich weist eine hinreichend geringe Dicke (einige 10 nm) und glatte Oberfläche für elektronenmikroskopische Untersuchungen auf. Das zugängliche Gebiet wurde durch Senkung des Einstrahlwinkels der Argonionen von beispielsweise 10° auf 6° genau im Moment des ersten Durchbruchs weiter ausgedehnt. Soweit keine Störung der Analytik zu erwarten war, schloss sich zur Vermeidung elektrostatischer Aufladungen am Elektronenmikroskop das Aufdampfen einer dünnen, elektrisch leitenden Schicht aus amorphem Kohlenstoff an. Insbesondere wird die Detektion von Silizium dadurch nicht gestört.

Das Füllstoffe enthaltende Material ließ sich schwieriger präparieren. Die unterschiedlichen Abtragraten unter Ionenstrahlbeschuss führten an vielen Probenstellen zu steilen, nicht elektronentransparenten Ufern. Auch zeigten die eingebrachten Teilchen insbesondere bei niedrigen Pyrolysetemperaturen (siehe Teil 2) keine gute Haftung an die polymerabgeleitete Matrix. Teilweise entstanden zahlreiche kleinste Durchbrüche in Probenmitte durch Partikelausbruch unter Ionenbeschuss.

Zur Präparation von Pulversubstanzen (vergleiche Teil 2) wurde zunächst eine kleine Menge in einer Glasschale mit Ethanol aufgeschwemmt und verrührt. Durch das anschließende Ultraschall-Wasserbad konnte eine homogene Vertei-

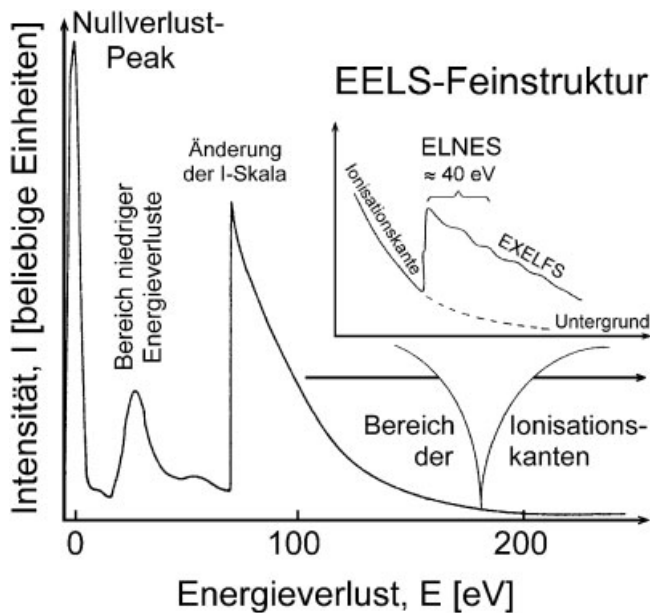
lung erreicht werden. Danach wurde die Suspension über eine Pinzette mit einem Kohlefilm/Kupfer-Lochnetz mehrfach aufgesiebt, um damit das Haften hinreichend vieler Teilchen an den Maschen sicherzustellen.

## 5 Untersuchungsverfahren

In Teil 1 der vorliegenden Arbeit wurden Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS: Electron Energy-Loss Spectroscopy) in Ionisationskantennähe (ELNES: Energy-Loss Near-Edge Structure) und energiegefilterte Durchstrahlungselektronenmikroskopie (EFTEM: Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy) zur mikroanalytischen Charakterisierung des pyrolytisch abgeleiteten Materials verwendet. Dazu stand ein Transmissionselektronenmikroskop (TEM) vom Typ Philips CM 20 FEG (Beschleunigungsspannung 200 kV) mit für Hochauflösung und Analytik wegen der hohen Strahlhelligkeit und scharfen (monochromatischen) Energieverteilung besonders geeigneter Kaltfeldemissionskanone (FEG: Field-Emission Gun) zur Verfügung, das mit einem Parallelspektrometer (ortsempfindlicher CCD-Detektor: PEELS) und Abbildungsfilter (Imaging Filter, GIF: EFTEM) von Gatan ausgerüstet war.

### 5.1 ELNES-Chemical Mapping

Abb. 2 zeigt schematisch die allgemeine Form eines Elektronenenergieverlustspektrums [18-20]. An das durch rein elastische Streuprozesse charakterisierte Hauptmaximum (rauschfreie abbildende TEM) schließt sich die verlustarme Zone bis etwa 50 eV an, die vorwiegend von Plasmonenstreuung herrührt und damit von der Probedicke abhängt. Für die chemische Analyse und Phasenidentifikation mit Nanometerauflösung (Strahldurchmesser) eignet sich der Bereich der Ionisationskanten [21, 22]. Diese hohen Energieverluste ab ca. 100 eV entstehen durch Anregung stärker gebundener Elektronen der Targetatome aus inneren Schalen in freie Zustände oberhalb des Fermi-niveaus. Man teilt die resultierende EELS-Feinstruktur in die Bereiche starker kantennaher (ELNES) und schwacher erweiterter Oszillationen (EXELFS: Extended Energy-Loss Fine Structure) ein (siehe Ausschnitt-diagramm in Abb. 2). Da die grundlegenden Wechselwirkungen nicht vollkommen verstanden sind, gestatten nur Vergleiche der aufgenommenen Nahverlustkantenstruktur mit ELNES-Fingerprints von bekannten Referenzsubstanzen quantitative Aussagen über den Bindungszustand der untersuchten Atome [20]. Diese noch recht junge Methode des



**Abb. 2.** Schematische Darstellung eines Elektronenenergieverlustspektrums [19]; das Ausschnittsdiagramm zeigt die Form einer Ionisationskante (Verstärkungsänderung)

**Fig. 2.** Schematic representation of an electron energy-loss spectrum [19]; the inset shows the shape of an ionisation edge (gain change)

Chemical Mappings wurde insbesondere von *Woltersdorf* und Mitarbeitern für verschiedene Elemente [23-25], speziell zur Charakterisierung von Siliziumverbindungen [11, 26-29], erfolgreich eingesetzt. Im Folgenden dient die Si-L<sub>2,3</sub>-Ionisationskante zur nanochemischen Phasenanalyse nach dem Fingerprint-Verfahren.

## 5.2 EFTEM-Elemental Mapping

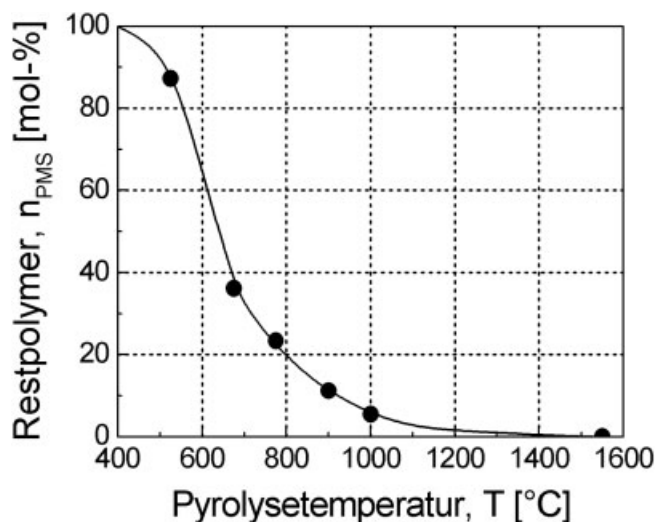
Legt man schmale Energiefenster von nur einigen eV Breite über einzelne Ionisationskanten (siehe *Abb. 2*, Ausschnittsdiagramm), so lassen sich Elementverteilungen bestimmen [27, 29-32]. Durch Ausblenden des übrigen Spektrums tragen dann zur Bildentstehung allein die Elektronen mit charakteristischem Energieverlust bei. Wegen ihres geringen Anteils wird eine große Helligkeit des Primärstrahls benötigt (FEG). Bei hinreichender Energieverschiebung der Ionisationskante kann durch die Fensterlage auch zwischen chemischen Verbindungen desselben Elements (z.B. oxidischer oder carbidischer Bindungszustand) unterschieden werden; grundsätzlich eignet sich dazu allerdings eher eine ELNES-Analyse (siehe Abschnitt 5.1). Energiegefilterte und abbildende Durchstrahlungselektronenmikroskopie besitzen ähnlich hohe Ortsauflösung. Die EFTEM-Technik wird heute häufig zur Strukturanalyse von Halbleiterbauelementen eingesetzt. Bei den folgenden Untersuchungen wurden für Silizium, Kohlenstoff und Sauerstoff die Si-L<sub>2,3</sub>-, C-K- und O-K-Verlustkanten zur Aufnahme von Elementverteilungsbildern genutzt.

## 6 Ergebnisse und Diskussion

In Teil 1 der vorliegenden Arbeit soll vor allem die Phasenzusammensetzung und der Bindungszustand von Silizium in füllstofffrei umgesetztem Polymethylsiloxan bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen untersucht werden. *Abb. 3* zeigt die durch den PMS-Restgehalt charakterisierte Probenlage gemäß *Tabelle 1*. Ab einer Temperatur von etwa 800 °C liegt (weitgehend) vollständig pyrolysiertes, wasserstofffreier fester Rückstand vor.

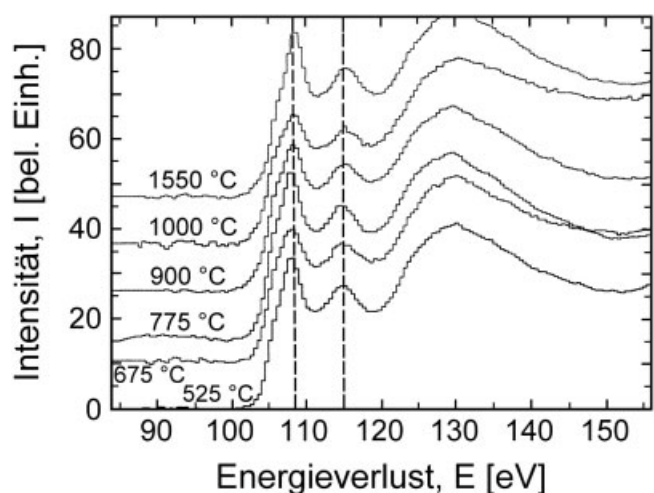
### 6.1 ELNES-Analyse der PMS-Pyrolysate

*Abb. 4* fasst zunächst die gemessenen ELNES-Feinstrukturen der Si-L<sub>2,3</sub>-Ionisationskante für die untersuchten Proben



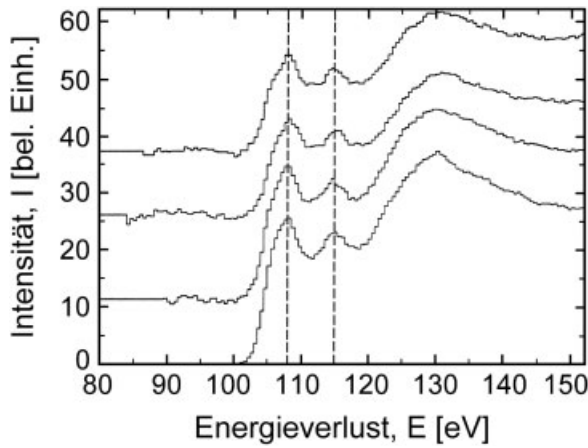
**Abb. 3.** Fortschritt der Pyrolyse des reinen Siliconharzes Polymethylsiloxan und Probenahme gemäß *Tabelle 1*

**Fig. 3.** Progress of pyrolysis of the pure silicone resin polymethylsiloxane and sampling according to *Table 1*



**Abb. 4.** Si-L<sub>2,3</sub>-ELNES (Untergrund abgezogen) der pyrolysierten PMS-Proben

**Fig. 4.** Si-L<sub>2,3</sub> ELNES (background subtracted) of the pyrolyzed PMS samples



**Abb. 5.** Si-L<sub>2,3</sub>-ELNES (Untergrund abgezogen) an unterschiedlichen Bereichen der bei 1000 °C pyrolysierten PMS-Probe

**Fig. 5.** Si-L<sub>2,3</sub> ELNES (background subtracted) at various positions of the PMS sample pyrolyzed at 1000 °C

**Tabelle 2.** Charakteristische Merkmale von Si-L<sub>2,3</sub>-ELNES-Fingerprints

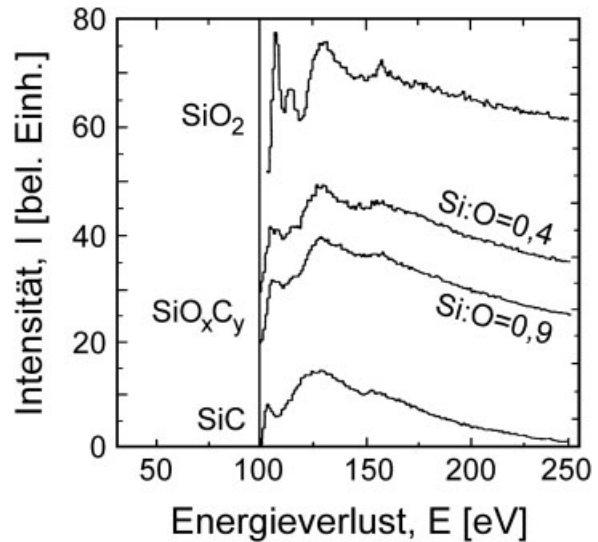
**Table 2.** Characteristic features of Si-L<sub>2,3</sub> ELNES fingerprints

	SiC	SiO <sub>x</sub> C <sub>y</sub>	SiO <sub>2</sub>
Onset	101 eV	102 eV	105 eV
Erster Peak	105 eV	106 eV	108 eV
Zweiter Peak	—	(115 eV)	115 eV

aus reinem Polymethylsiloxan zusammen. Um die Intensitäten zu isolieren, wurde der Untergrund (siehe *Abb. 2*, Ausschnittsdiagramm) durch einen inversen Potenzausdruck ( $I \propto E^{-\nu}$ ) angepasst und abgezogen. Bei dem festen Rückstand handelt es sich bis zu Zersetzungstemperaturen von 1000 °C um ein im Nanometerbereich homogenes Material. Dies zeigt *Abb. 5* exemplarisch für vier verschiedene Probenstellen des bei 1000 °C abgeleiteten Pyrolysats. Stets liegt die gleiche Linienform mit denselben typischen Merkmalen vor.

Für die ELNES-Analyse sind Referenzspektren der verschiedenen Siliziumverbindungen (Oxid, Carbid, Oxycarbid) erforderlich. Diese Fingerprints sind in *Abb. 6* wiedergegeben [26]. Ihre charakteristischen Merkmale fasst *Tabelle 2* zusammen: Onset (Ansatz) und Energie des ersten Peaks steigen von SiC über SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> nach SiO<sub>2</sub> an. Die Maxima bei 108 und 115 eV gehen auf tetraedrische SiO<sub>2</sub>-Bindungen zurück. Die Stärke des Peaks bei 115 eV verringert sich daher mit abnehmendem Oxidationsgrad des Siliziums und er tritt schließlich bei SiC nicht mehr auf. Diese Informationen ermöglichen die folgende Feinstrukturanalyse.

Aus *Abb. 4* lässt sich zunächst wegen der ausgeprägten Maxima bei 108 und 115 eV entnehmen, dass Silizium im PMS-abgeleiteten Si-O-C(-H)-Material überwiegend oxidisch gebunden vorliegt (siehe *Tabelle 1*). Dies gilt auch für nahezu unpyrolysiertes Polymethylsiloxan (Probe bei 525 °C,  $n_{\text{PMS}}=87,2$  mol-%) und unterstreicht den, die thermische Umsetzung begünstigenden, präkeramischen Charakter des Prekursors (Si-O-Si-Hauptkette). Die ELNES-Kurven in *Abb. 4* weisen ferner mit ca. 102 eV einen gegenüber SiO<sub>2</sub> zu kleineren Energien hin verschobenen Onset und eine leichte

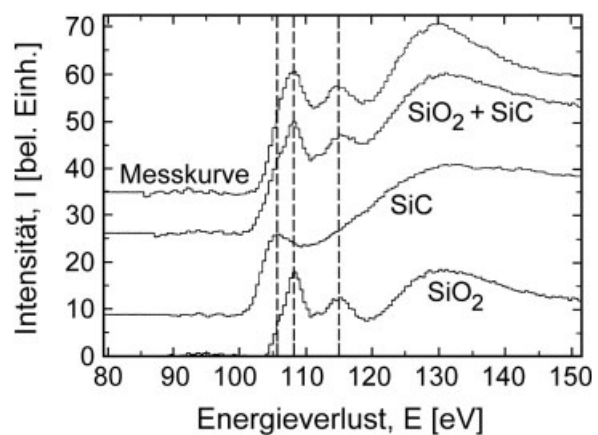


**Abb. 6.** Si-L<sub>2,3</sub>-ELNES (Untergrund abgezogen) verschiedener Siliziumverbindungen [26]

**Fig. 6.** Si-L<sub>2,3</sub> ELNES (background subtracted) of various silicon compounds [26]

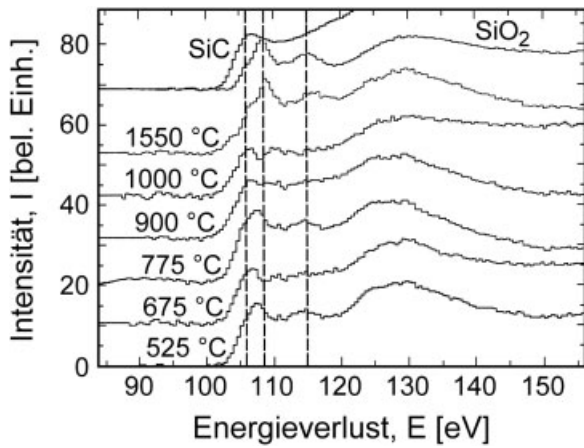
Schulter bei 106 eV auf. Dieser zusätzliche carbidische Bindungsanteil wird im Folgenden näher analysiert: In *Abb. 7* liefert ein beispielhaft für eine Pyrolysetemperatur von 675 °C durchgeführter Vergleich des PMS-Spektrums mit einer Überlagerung der Si-L<sub>2,3</sub>-ELNES-Standards von SiO<sub>2</sub> und SiC gute Übereinstimmung der Verläufe. Damit lassen sich die in der ELNES-Referenz für SiO<sub>2</sub> nicht erscheinende Schulter (erster Peak für SiC bei 105 eV) und der verschobene Onset (SiC: 101 eV) der Messkurve erklären.

Quantitativ sind in *Abb. 7* allerdings kleine Abweichungen in der Form des Spektrums von PMS und der Überlagerung von SiO<sub>2</sub> und SiC erkennbar. Dieser Unterschied zeigt sich deutlicher bei einem Vergleich der um ihren überwiegenden SiO<sub>2</sub>-Anteil reduzierten ELNES-Messkurven mit dem SiC-Standard. *Abb. 8* gibt das Ergebnis für die in *Abb. 4* dargestellten Verläufe wieder: Bis zu einer Pyrolysetemperatur von



**Abb. 7.** Vergleich der gemessenen Si-L<sub>2,3</sub>-ELNES (PMS, 675 °C) mit einer Überlagerung von SiO<sub>2</sub> und SiC

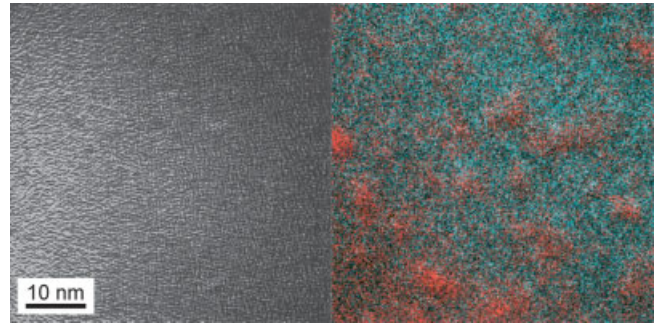
**Fig. 7.** Comparison of the measured Si-L<sub>2,3</sub> ELNES (PMS, 675 °C) with a superposition of SiO<sub>2</sub> and SiC



**Abb. 8.** Subtraktion des SiO<sub>2</sub>-Bindungsanteils von der gemessenen Si-L<sub>2,3</sub>-ELNES nach Abb. 4

**Fig. 8.** Subtraction of the SiO<sub>2</sub> bonding part from the measured Si-L<sub>2,3</sub> ELNES according to Fig. 4

1000 °C liefern die erhaltenen Kurven qualitativ das eingetragene SiC-Referenzspektrum. Als auffälligste Abweichung verbleibt allerdings ein leichtes Maximum bei 115 eV, das zwar bei SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>, nicht aber bei SiC auftritt. Dieses Resultat kann als Hinweis darauf interpretiert werden, dass bis zu einer Pyrolysetemperatur von 1000 °C Siliziumatome auch oxycarbidisch, d. h. zugleich an Sauerstoff und Kohlenstoff, gebunden sind [33]. In Abb. 8 zeigt ferner die Kurve für 1550 °C den hier noch stärker dominierenden oxidischen Bindungsanteil. Die in Gleichung (2) beschriebene Phasentrennung während der Pyrolyse bei höheren Temperaturen wird im Folgenden mittels energiegefilterter Durchstrahlungselektronenmikroskopie charakterisiert.

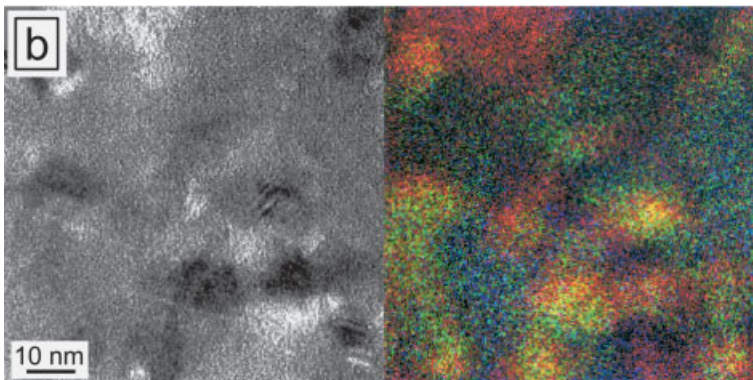
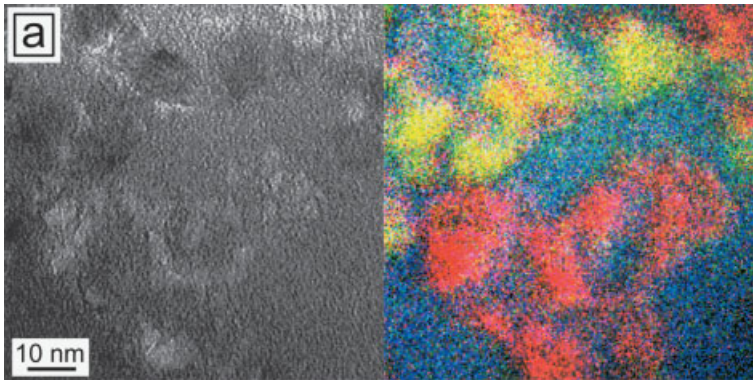


**Abb. 9.** TEM-Hellfeldaufnahme und EFTEM-Elementverteilung (grün: Si, rot: C) der bei 1550 °C pyrolysierten PMS-Probe

**Fig. 9.** TEM bright field image and EFTEM elemental distribution (green: Si, red: C) of the PMS sample pyrolyzed at 1550 °C

## 6.2 EFTEM-Elementverteilungsbilder

Zunächst wurde das bei 1550 °C aus reinem Polymethylsiloxan pyrolytisch abgeleitete Material untersucht. Abb. 9 gibt eine entsprechende TEM-Hellfeldaufnahme und die an gleicher Probenstelle gewonnene EFTEM-Elementverteilung in überlagerter Farbdarstellung wieder. Dabei lagen die Energiefenster über der Si-L<sub>2,3</sub>- und der C-K-Ionisationskante. Die inhomogene Verteilung des Kohlenstoffs (rot) im Material ist deutlich erkennbar. Die Graphitisierung nach Gleichung (2) ist jedoch nicht abgeschlossen. Nach der relativ kurz gewählten Pyrolysezeit von 4 Stunden verbleibt in der Matrix noch merklich Restkohlenstoff. Eine direkte EFTEM-Detektion von SiC ist hier wegen der gegenüber der Probendicke von einigen 10 nm zu geringen Ausdehnung dieser Teilchen



**Abb. 10.** TEM-Hellfeldaufnahme und EFTEM-Elementverteilung (grün: Si, rot: C, blau: O; gelb: SiC, blaugrün: SiO<sub>2</sub>) an zwei Stellen der mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gefüllten, bei 1500 °C pyrolysierten PMS-Probe: (a) Si-O-C-Bereich nahe Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Teilchen; (b) Si-O-C-Bereich weiter entfernt von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Teilchen

**Fig. 10.** TEM bright field image and EFTEM elemental distribution (green: Si, red: C, blue: O; yellow: SiC, blue-green: SiO<sub>2</sub>) at two positions of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-loaded PMS sample pyrolyzed at 1500 °C: (a) Si-O-C region near Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle; (b) Si-O-C region further from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particle

nicht möglich, da die benachbarten Matrixbereiche einen zu großen, störenden Beitrag zum energiegefilterten Bild liefern.

Die Zugabe des Inertfüllstoffpulvers (40 Vol.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , siehe *Tabelle 1*) begünstigt die Kristallisation des PMS-abgeleiteten Materials durch heterogene Keimbildung. *Abb. 10* zeigt TEM-Hellfeldaufnahmen mit den zugehörigen farbigen EFTEM-Bildern (Energiefenster über der  $\text{Si-L}_{2,3}$ , C-K- und O-K-Ionisationskante) an zwei Probenstellen (a/b: nahe/entfernt von einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Teilchen) des bei einer Temperatur von  $1500^\circ\text{C}$  ebenfalls für 4 Stunden pyrolysierten festen Rückstands. Die dargestellten Elementverteilungen, insbesondere die Aufnahme des Si–O–C-Materials in unmittelbarer Umgebung eines Füllstoffpartikels (*Abb. 10a*), lassen deutlich drei charakteristische Bereiche der Ausdehnung um jeweils 10 nm (und darüber) mit stark ausgeprägter C- (rot), Si/C- (gelb) und Si/O-Anreicherung (blaugrün) erkennen. Daraus geht hervor, dass sich im Verlauf der eindeutig nachgewiesenen Kristallisation nach Gleichung (2) bei höheren Pyrolysetemperaturen zunächst neben Graphit auch SiC-Ausscheidungen bilden. Wegen der vorliegenden, bereits deutlich größeren Teilchendurchmesser gelingt die Phasentrennung mit der EFTEM-Technik. Die ursprünglich gemäß  $\text{SiO}_{1,5}\text{C}_{0,65}$  zusammengesetzte Matrix verarmt während der Kristallisation zunehmend an Kohlenstoff und Silizium. Sie erreicht schließlich die Stöchiometrie von  $\text{SiO}_2$ , womit die Phasentrennung abgeschlossen ist.

## 7 Zusammenfassung

Im vorliegenden Teil 1 dieser Arbeit wurde die Pyrolyse von Polymethylsiloxan (PMS) in Neutralgasatmosphäre mittels analytischer Durchstrahlungselektronenmikroskopie untersucht. Mit Hilfe einer quantitativen ELNES-Analyse der  $\text{Si-L}_{2,3}$ -Ionisationskante im EELS-Spektrum konnte zunächst gezeigt werden, dass der aus reinem PMS abgeleitete feste Rückstand bis zu einer Temperatur von  $1000^\circ\text{C}$  als homogen strukturiertes Material vorliegt, in dem Silizium überwiegend oxidisch mit einem zusätzlichen carbidischen Anteil gebunden ist. Aus der Phasentrennung geht hervor, dass es sich um eine hochdisperse Mischung handelt, die aus  $\text{SiO}_2$  und kohlenstoffhaltigen Verbindungen zusammengesetzt ist. Die ELNES-Fingerprintanalyse ergab zudem Hinweise auf einen oxycarbidischen Bindungsbeitrag. Dieser Anteil lässt sich durch Siliziumatome erklären, die auch in Abwesenheit von Wasserstoff zugleich an Sauerstoff und Kohlenstoff gebunden sind (metastabile Glasphase).

Bei über  $1000^\circ\text{C}$  steigender Pyrolysetemperatur nimmt der oxidische Bindungscharakter weiter zu. Die verstärkte einsetzende Phasentrennung in  $\text{SiO}_2$ , C und SiC wurde durch die Aufnahme von EFTEM-Elementverteilungsbildern eindeutig nachgewiesen. Die amorphe Si–C–O-Matrix nähert sich dabei durch Verarmung an Kohlenstoff und Silizium infolge Ausscheidung von Graphit und SiC immer mehr der Stöchiometrie von  $\text{SiO}_2$  an. Dieser Kristallisationsprozess (Entglasung) konnte durch die Zugabe des Inertfüllstoffs  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in feiner Pulverform deutlich beschleunigt werden. Der steigende Anteil an feinstverteiltem nanostrukturiertem SiC zeichnet technische Anwendungsmöglichkeiten des entstehenden verbundkeramischen Werkstoffs aus. Die genaue Kenntnis der Phasenzusammensetzung des festen Rückstands während fortschreitender thermischer Zersetzung des Polymers, wie sie hier für ein als Modellprekursor besonders geeignetes Siliconharz (PMS) abgeleitet wurde, stellt eine wesentliche Voraus-

setzung für die Definition der chemischen Reaktionen von zugesetzten aktiven Füllstoffen im Verlauf der Pyrolyse (AFCOP) dar. Die Charakterisierung der Gefügeentwicklung erfolgt in Teil 2 der vorliegenden Arbeit.

## 8 Literatur

1. *Reed, J. S.*, Introduction to the Principles of Ceramic Processing, John Wiley & Sons, New York (1988).
2. *Bill, J., Wakai, F., Aldinger, F.* (Hrsg.), Precursor-Derived Ceramics, Wiley-VCH Verlag, Weinheim (1999).
3. *Seibold M., Greil, P.*, Thermodynamics and Microstructural Development of Ceramic Composite Formation by Active Filler-controlled Pyrolysis (AFCOP), J. Europ. Ceram. Soc., 11 (1993) 105–113.
4. *Erny, T., Seibold, M., Jarchow, O., Greil, P.*, Microstructure Development of Oxycarbide Composites during Active-Filler-Controlled Polymer Pyrolysis, J. Am. Ceram. Soc., 76 (1993) 207–213.
5. *Greil, P.*, Active-Filler-Controlled Pyrolysis of Pre-ceramic Polymers, J. Am. Ceram. Soc., 78 (1995) 835–848.
6. *Greil, P.*, Polymerkeramik. In: *Kriegesmann, H.* (Hrsg.), Technische Keramik, Verlag Deutscher Wirtschaftsdienst, Köln (1998) S. 1–56.
7. *Greil, P.*, Near Net Shape Manufacturing of Polymer Derived Ceramics, Key Eng. Mater., 132–136 (1997) 1981–1984.
8. *Noll, W.*, Chemie und Technologie der Silicone, Wiley-VCH Verlag, Weinheim (1984).
9. *Greil, P., Suttor, D., Erny, T.*, Keramische Verbundwerkstoffe nach dem Reaktionspyrolyseverfahren. In: *Petzow, G., Tobolski, J., Telle, R.* (Hrsg.), Hochleistungskeramiken: Herstellung, Aufbau, Eigenschaften, Wiley-VCH Verlag, Weinheim (1994) S. 63–74.
10. *Franck, A.*, Kunststoff-Kompendium, Vogel Buchverlag, Würzburg (2000).
11. *Scheffler, M., Wei, Q., Pippel, E., Woltersdorf, J., Greil, P.*, Si–C–O Ceramics from Pre-ceramic Polymers: Reaction Mechanism between the Si-Filler and the Polymer Derived Matrix during Pyrolytic Conversion, Key Eng. Mater., 206–213 (2002) 289–292.
12. *Wild, M. J., Buhler, P.*, On the Phase Composition of Polymethylsiloxane Derived Ceramics, J. Mat. Sci., 33 (1998) 5441–5444.
13. *Ruff, O., Korschak, M.*, Arbeiten im Gebiet hoher Temperaturen, Z. Elektrochem., 32 (1926) 515–554.
14. *Brunner, R.*, Gleichgewicht in den Systemen Kieselsäure, Kalk und Tonerde mit Kohle, Z. Elektrochem., 38 (1932) 55–68.
15. *Danes, F., Saint-Aman, E., Coudurier, L.*, The Si–C–O System, Part I: Representation of Phase Equilibria, J. Mat. Sci., 28 (1993) 489–495.
16. *Danes, F., Saint-Aman, E., Coudurier, L.*, The Si–C–O System, Part II: Isobaric Evolution of the System, J. Mat. Sci., 28 (1993) 6524–6530.
17. *Erny, T.*, Herstellung, Aufbau und Eigenschaften polymer abgeleiteter Verbundkeramik des Ausgangssystems  $\text{MeSi}_2/\text{Polysiloxan}$ , Fortschr.-Ber. VDI Reihe 5: Grund- und Werkstoffe, Nr. 461, VDI Verlag, Düsseldorf (1996).
18. *Williams, D. B.*, Practical Analytical Electron Microscopy in Materials Science, Verlag Chemie International, Deerfield Beach (1984).
19. *Goodhew, P. J., Humphreys, F. J.*, Elektronenmikroskopie: Grundlagen und Anwendung, McGraw-Hill, Maidenhead (1991).
20. *Williams, D. B., Carter, C. B.*, Transmission Electron Microscopy, Plenum Press, New York (1996).
21. *Schneider, R., Lichtenberger, O., Woltersdorf, J.*, Phase Identification in Composite Materials by EELS Fine Structure Analysis, J. Microsc., 183, Pt. 1 (1996) 39–44.



22. *Schneider, R., Woltersdorf, J., Röder, A.*, Chemical-Bond Characterization of Nanostructures by EELS, *Microchimica Acta Suppl.*, *13* (1996) 545–552.
23. *Van Aken, P. A., Liebscher, B., Styras, V.*, Quantitative Determination of Iron Oxidation States in Minerals using Fe-L<sub>2,3</sub>-Edge Electron Energy-Loss Spectroscopy, *Phys. Chem. Minerals*, *25* (1998) 323–327.
24. *Lichtenberger, O., Woltersdorf, J., Hering, N., Riedel, R.*, Electron Energy Loss Spectra of 2,4-Carbodiimides, *Z. Anorg. Allg. Chemie*, *626* (2000) 1881–1891.
25. *Pippel, E., Woltersdorf, J., Gegner, J., Kirchheim, R.*, Evidence of Oxygen Segregation at Ag/MgO Interfaces, *Acta Mater.*, *48* (2000) 2571–2578.
26. *Lichtenberger, O., Schneider, R., Woltersdorf, J.*, Analyses of EELS Fine Structures of Different Silicon Compounds, *Phys. Stat. Sol. (a)*, *150* (1995) 661–672.
27. *Kimoto, K., Sekiguchi, T., Aoyama, T.*, Chemical Shift Mapping of Si L and K Edges Using Spatially Resolved EELS and Energy-Filtering TEM, *J. Electr. Microsc.*, *46* (1997) 369–374.
28. *Garrie, L. A. J., Buseck, P. R.*, Bonding in Silicates: Investigation of the Si L<sub>2,3</sub> Edge by Parallel Electron Energy-Loss Spectroscopy, *Am. Mineralogist*, *84* (1999) 946–964.
29. *Botton G. A., Phaneuf M. W.*, Imaging, Spectroscopy and Spectroscopic Imaging with an Energy-Filtered Field Emission TEM, *Micron*, *30* (1999) 109–119.
30. *Reimer, L.*, Energy Filtering Transmission Electron Microscopy, Springer-Verlag, Berlin (1995).
31. *Kimoto, K.*, Elemental Mapping Using Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy, *Materia Jpn.*, *36* (1997) 344–348.
32. *Quintana, C., Lechaire, J. P., Bonnet, N., Risco, C., Carrasosa, J. L.*, Elemental Maps from EFTEM Images using Two Different Background Subtraction Models, *Microsc. Res. and Technique*, *53* (2001) 147–156.
33. *Pippel, E., Lichtenberger, O., Woltersdorf, J.*, Identification of Silicon Oxycarbide Bondings in Si–C–O Glasses by EELS, *J. Mat. Sci. Letters*, *19* (2000) 2059–2060.

Anschrift: Dr. Jürgen Gegner, SKF GmbH, Ernst-Sachs-Strasse 5, D-97424 Schweinfurt

Eingangsdatum für endgültige Form: 12.11.02 [T 557]

## Photonischer Fortschritt durch Femtosekunden-Laser

Durch den rapiden Fortschritt in der Nanotechnologie können neue Komponenten oder Bauteile produziert werden, die aus periodisch angeordneten Nanostrukturen aufgebaut sind. Solche Nanostrukturen in optischen Materialien wie Quarz eröffnen völlig neue Wege in der Optik, z. B. durch Erzeugung sog. „photonischer Kristalle“ zur „Lichtleitung um die Ecke“ oder Filterung und Verzweigung von Strahlung in mikrooptischen Bauteilen.

Derzeit werden Nanostrukturen mit Hilfe von Elektronen- oder Ionenstrahlolithographie hergestellt. Diese Verfahren sind allerdings aufwendig und teuer. Daher wurde am LZH eine zukunftsweisende, laserbasierte Technologie entwickelt, die eine kostengünstige und flexible Herstellung von Nanostrukturen in dielektrischen Materialien ermöglicht. Dabei kommt der Femtosekundenlaser (fs-Laser) zum Einsatz.

Bei der nichtlinearen Wechselwirkung von fs-Laserpulsen mit transparenten Materialien werden mehrere Photonen simultan absorbiert. Durch die Multiphotonenabsorption werden freigesetzte Elektronen im Laserfeld weiter beschleunigt. Diese Elektronen führen zu einem Mikroplasma, welches nach Ausdehnung kleine Strukturen auf der Probenoberfläche hinterlässt.

Mit dem fs-Laser lassen sich Strukturgrößen bis hinunter zu 100 nm einfach und schnell ohne Vakuumtechnologie realisieren.

Für die Herstellung und Prototyping von künstlichen nanostrukturierten Materialien hat die Materialbearbeitung mit dem fs-Laser wegen ihrer Flexibilität und geringen Kosten entscheidende Vorteile. Zum Beispiel ist die gesamte Bearbeitungszeit für eine aus 216 Löchern bestehende Struktur auf einer Saphirkristalloberfläche beträgt weniger als 30 Sekunden. Die Struktur kann als zweidimensionaler, photonischer Kristall mit einer zentralen „Defect-cavity“ betrachtet werden. Ähnliche Nanostrukturen sind für viele Anwendungen in der Photonik notwendig.

Das Laser Zentrum Hannover e.V. (LZH) ist eine durch Mittel des niedersächsischen Ministeriums für Wirtschaft, Technologie und Verkehr unterstützte Forschungs- und Entwicklungseinrichtung auf dem Gebiet der Lasertechnik.

Für mehr Information: Laser Zentrum Hannover e.V., Herr Michael Botts, Hollerithallee 8, D-30419 Hannover, Tel.: +49 5 11 27 88-1 51, Fax: +49 5 11 27 88-1 00, E-mail: bt@lzh.de, <http://www.lzh.de>