



Niko Bärsch

**Femtosekundenlaserbearbeitung
tetragonalen Zirkoniumdioxids
zur Mikrostrukturierung
und Erzeugung von Nanopartikeln**



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag





**Femtosekundenlaserbearbeitung
tetragonalen Zirkoniumdioxids
zur Mikrostrukturierung
und Erzeugung von Nanopartikeln**

Von der Fakultät für Maschinenbau
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur
genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. Niko Bärsch
geboren am 07.12.1972 in Rüsselsheim

2011

**Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2011

Zugl.: Hannover, Univ., Diss., 2011

978-3-86955-965-0

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2011

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2011

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86955-965-0

- | | |
|---------------|---|
| Vorsitzender: | Prof. Dr.-Ing. Peter Wriggers |
| 1. Referent: | Prof. Dr.-Ing. Dr.-Ing. E.h. mult.
Dr. med. h.c. Heinz Haferkamp |
| 2. Referent: | Prof. Dr.-Ing. Lutz Rissing |
| 3. Referent: | Prof. Dr.-Ing. Stephan Barcikowski |

Tag der Promotion: 22.09.2011

Vorwort

Dieses Buch basiert auf meinen Arbeiten im Rahmen meiner Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Laser Zentrum Hannover e. V. (LZH). Die Arbeiten wurden vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) unterstützt.

Ich danke Herrn Professor Heinz Haferkamp für seine Unterstützung und die Ermöglichung meiner Promotion sowie für die Übernahme des ersten Referats. Mein besonderer Dank gilt Professor Stephan Barcikowski für die jahrelange intensive und freundschaftliche Zusammenarbeit, für die vielen Ideen, die auch in meine Arbeiten eingeflossen sind und für die Übernahme eines Prüfungsreferats. Ebenfalls dankbar bin ich Herrn Professor Rissing für die Übernahme eines Prüfungsreferats und Herrn Professor Wriggers für den Prüfungsvorsitz. Die angenehme Atmosphäre in der Prüfung durch alle genannten Professoren hat mich sehr gefreut.

Ich danke zudem allen Kollegen der Gruppe Nanomaterialien von 2004 bis 2010 und vielen anderen LZH-Kollegen, die sich neben der fachlichen Zusammenarbeit auch um die wichtigste Basis des Tagesgeschäfts verdient gemacht haben: das Arbeitsklima.

Für ihre konkrete Hilfe danke ich zudem:

- meinen ehemaligen Kollegen Frank Siegel und Ramin Sattari für ihre gründliche Durchsicht und Diskussion des Manuskripts zu dieser Arbeit,
- der unermüdlich hilfsbereiten Kirsten Moldenhauer für das Beschaffen eines Großteils der in den Referenzen angegebenen Literaturstellen,
- den Koordinatoren des BMBF-Projektes „Forceramus“ an der Poliklinik für Zahnärztliche Prothetik der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität Frankfurt am Main, Kristian Werelius und Dr. Paul Weigl, für die gute Zusammenarbeit,
- dem Zahntechnikermeister Uwe Bußmeier für die gute Zusammenarbeit bei der Planung und Durchführung der Versuche zum Zahnkronenhaftverbund (Kapitel 8.1),
- Herrn Prof. Bernd-Arno Behrens und Herrn Dr. Sven Hübner für die Durchführung der Streifenziehversuche am IFUM (Kapitel 7.3).

Am meisten habe ich meiner Frau Christiane zu verdanken, die mich jahrelang unterstützt und motiviert hat, sowie meinen Eltern, ohne die mein gesamter Lebensweg nicht möglich gewesen wäre.

Hannover, im Dezember 2011



Kurzfassung

Tetragonales Zirkoniumdioxid wird aufgrund seiner Biokompatibilität und mechanischen Eigenschaften für Implantate verwendet, die starken Beanspruchungen ausgesetzt sind. Alle konventionellen Bearbeitungsverfahren, auch unter Verwendung von Lasern bis in den Nanosekundenbereich, gehen jedoch mit Qualitätseinbußen am Endprodukt einher.

Femtosekundenlaser dagegen ermöglichen einen präzisen schädigungsarmen Materialabtrag. Die Produktivität des Verfahrens wird an drei Anwendungsfeldern untersucht: der Mikrostrukturierung von Oberflächen, dem Ausschneiden von Materialblöcken sowie der Erzeugung von Nanopartikeln in Flüssigkeiten. Für jeden dieser Bereiche werden optimale Prozessbedingungen und Bearbeitungsparameter bestimmt. Erstmals demonstriert und untersucht wird unter anderem die Erzeugung stabiler Zirkoniumdioxidnanopartikel durch Femtosekundenlaserabtrag in Flüssigkeiten.

Anwendungsschwerpunkt der untersuchten Verfahren ist die Mikrostrukturierung der Innenfläche von Zahnkronen: Durch lasererzeugte Gräben wird die Verklebung zwischen Probekörpern und einem Dentalbefestigungszement nachweislich verbessert.

Schlagwörter: Zirkoniumdioxid, Femtosekundenlaser, Mikrobearbeitung, Nanopartikel.

Abstract

Due to its biocompatibility and mechanical properties, tetragonal zirconia is used for implants that are subject to strong operational demands. However, all conventional machining tools, including lasers with pulse durations down to the nanosecond regime, cause quality losses of the final product.

Femtosecond lasers allow to process material precisely and with low damage. The productivity is investigated at three application fields: microstructuring of surfaces, cutting removal of material blocks, and generation of nanoparticles in liquids. For each of these fields, optimal processing conditions and parameters are determined. The generation of stable zirconia nanoparticles by femtosecond laser ablation in liquids is demonstrated and investigated for the first time.

Main applicational focus of the processes is the microstructuring of dental crowns at the inner surface: by means of laser-ablated trenches, the bonding between zirconia samples and dental adhesive cements is demonstrably improved.

Keywords: zirconia, femtosecond laser, micromachining, nanoparticles.



Inhaltsverzeichnis

KURZFASSUNG.....	V
INHALTSVERZEICHNIS.....	VI
FORMELZEICHEN UND ABKÜRZUNGEN.....	1
Formelzeichen	1
Abkürzungsverzeichnis	2
1 EINLEITUNG.....	3
2 STAND DER WISSENSCHAFT UND TECHNIK.....	4
2.1 Tetragonales Zirkoniumdioxid	4
2.1.1 Werkstoffeigenschaften	4
2.1.2 Herstellung	9
2.1.3 Medizinische Anwendungen.....	10
2.1.4 Technische Anwendungen.....	12
2.1.5 Bearbeitungsverfahren	13
2.2 Der Laserabtragsprozess	15
2.2.1 Absorption von Laserpulsen.....	15
2.2.2 Materialabtrag.....	18
2.2.3 Abtragsprodukte.....	20
2.3 Mikrobearbeitung	23
2.4 Nanopartikelerzeugung.....	24
3 ZIELSETZUNG UND VORGEHEN.....	28
3.1 Ziele der Arbeit.....	28
3.2 Vorgehensweise.....	29
4 VERSUCHSTECHNIK.....	30
4.1 Lasertechnik	30
4.1.1 Femtosekundenlaser-Verstärkersystem.....	30
4.1.2 Strahlführung und Material- bzw. Werkstückhandhabung	31
4.2 Analysentechnik	32
4.2.1 Lichtmikroskopie.....	32
4.2.2 Elektronenmikroskopie	33
4.2.3 Dynamische Lichtstreuung.....	33

5	IDENTIFIKATION SIGNIFIKANTER EINFLÜSSE.....	35
5.1	Prozessparameter	35
5.1.1	Laserparameter.....	35
5.1.2	Fokussierung.....	37
5.1.3	Puls-zu-Puls-Abstand.....	39
5.2	Werkstoff.....	40
5.3	Justage.....	40
5.4	Umgebungseinflüsse.....	41
6	ENTWICKLUNG VON ABTRAGSSTRATEGIEN	42
6.1	Oberflächenstrukturen	42
6.1.1	Abtragsraten.....	42
6.1.2	Linienstrukturen	44
6.1.3	Debris.....	47
6.1.4	Farbzentren.....	51
6.1.5	Zwischenfazit.....	53
6.2	Ausschneiden von Blöcken.....	53
6.3	Kolloide	57
6.3.1	Abtragsraten.....	58
6.3.2	Partikelgeometrien	62
6.3.3	Stabilität	64
6.3.4	Zwischenfazit.....	68
7	ANWENDUNG DER ABTRAGSVERFAHREN	69
7.1	Haftverbund von Dentalrestorationen.....	69
7.1.1	Hintergrund.....	69
7.1.2	Flachproben.....	70
7.1.3	Zahnkronen	73
7.1.4	Kostenabschätzung.....	80
7.2	Formgebung von Zahnkronen.....	81
7.3	Verschleißschutz durch Nanopartikel	82
8	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	86
9	LITERATUR.....	89



Formelzeichen und Abkürzungen

Formelzeichen

α	Absorptionskoeffizient
A	Bauteilfläche
c	Lichtgeschwindigkeit
E_λ	optische Extinktion
E_p	Pulsenergie
F	Fluenz
f	Brennweite
f_p	Pulswiederholrate
h	Schichtdicke
I	Intensität
k	Extinktionskoeffizient
L	Pulsabtragstiefe
M^2	Beugungsmaßzahl
m	Masse
n	Brechungsindex; Anzahl von Verfahrenwegen
q	Volumenanteil
ρ	Dichte
R_z	mittlere Rautiefe
τ_p	Pulsdauer
t	Bearbeitungszeit
t'	Bearbeitungszeit pro Verfahrenweg
t_E	Stellzeit
v	Verfahrgeschwindigkeit
w	Strahlradius
z_R	Rayleighlänge



Abkürzungsverzeichnis

BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
CAD	computer-aided design (computergestützte Konstruktion)
CCD	charge-coupled device (ladungsgekoppeltes Elektronikbauteil)
CPA	chirped pulse amplification (Verstärkung zeitlich gestreckter Pulse)
DAC	Diammoniumcitrat
DLS	dynamische Lichtstreuung
DLVO	Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek
EDX	energy dispersive X-ray spectroscopy (energiedispersive Röntgenspektroskopie)
ELPI	electrical low-pressure impactor (Niederdruckimpaktor)
EOM	elektro-optischer Modulator
ESEM	environmental scanning electron microscopy (Umgebungsdruckelektronenmikroskopie)
FSZ	fully stabilised zirconia (vollständig kubisch stabilisiertes Zirkoniumdioxid)
HIP	hot isostatic postcompaction (heißisostatisches Nachverdichten)
KrF	Krypton-Fluorid
Mg-PSZ	partially magnesia-stabilised zirconia (magnesiumoxidstabilisiertes Zirkoniumdioxid)
NC	numerical control (numerische Steuerung)
Nd:YAG	neodymdotierter Yttrium-Aluminium-Granat
NIR	nahes Infrarot (780 – 3000 nm)
PE	Polyethylen
PEI	Polyetherimid
PMMA	Polymethylmethacrylat
PSZ	partially stabilised zirconia (teilstabilisiertes Zirkoniumdioxid)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
STEM	scanning transmission electron microscopy (Rastertransmissionselektronenmikroskopie)
t-m	tetragonal-monoklin
Ti:Saphir	titandotierter Saphir
TZP	tetragonal zirconia polycrystal (tetragonales Zirkoniumdioxid)
UV	ultraviolett (< 380 nm)
YAG	Yttrium-Aluminium-Granat
Y-TZP	yttria-stabilised tetragonal zirconia polycrystal (tetragonales Zirkoniumdioxid)

1 Einleitung

Tetragonales Zirkoniumdioxid ist eine biokompatible Keramik mit hoher Festigkeit, die erst seit den 70er Jahren des 20. Jahrhunderts genutzt wird. Der Werkstoff wird seit Ende des Jahrhunderts industriell erzeugt und kommt insbesondere bei medizinischen Implantaten zum Einsatz.

Die Formgebung erfolgt bisher überwiegend am Grünling durch Spritzgießen oder Fräsen mit anschließendem Sintern und heißisostatischem Pressen. Durch isotrope Verdichtung in einer tetragonalen Phase entsteht eine weiße, harte, sehr homogene Keramik, die mit konventionellem Werkzeug schwer zu bearbeiten ist.

Zur weiteren Bearbeitung bietet sich daher der Einsatz von Femtosekundenlasern an. Diese ionisieren aufgrund der hohen im Laserfokus erzielbaren Intensitäten die Atome des Kristallgitters und initiieren so einen Materialabtrag ohne Wärmeentwicklung.

Die Präzision dieses Materialabtrags machen sich Femtosekundenlaserbearbeitungsprozesse zunutze. Die starke Zunahme ihrer industriellen Relevanz im Laufe von zehn Jahren geht auf eine große Nachfrage nach Mikrobearbeitungstechnologien für zumeist metallische und halbleitende Werkstoffe zurück. Tetragonales Zirkoniumdioxid stellt als dielektrischer Werkstoff andere Anforderungen an den Abtragsprozess, der in der vorliegenden Arbeit bei der Erzeugung von Oberflächenstrukturen sowie von Mikroschnitten untersucht und optimiert wird.

Neben der präzisen Formgebung durch Entfernen von Material ergibt sich als zweites Einsatzgebiet die Nutzung der Abtragsprodukte selbst. Diese sind fast ausschließlich nanopartikulär und damit von Interesse für nanotechnologische Material- und Produktentwicklungen. Erfolgt der Abtrag von Zirkoniumdioxid in einem flüssigen Medium, können die Abtragsprodukte darin dispergiert werden und stehen als Kolloid zur Weiterverarbeitung zur Verfügung.

Vorarbeiten mit Pikosekundenlaserpulsen haben gezeigt, dass beim Ultrakurzpuls-laserabtrag tetragonalen Zirkoniumdioxids in Flüssigkeiten die entstehenden Nanopartikel ebenfalls eine tetragonale Struktur besitzen. Bisher unbekannt ist die Produktivität und Qualität von Zirkoniumdioxid-dispersionen aus einem Femtosekundenlaserabtrag. Derartiges Nanomaterial ist kommerziell bisher nicht erhältlich und wird im Rahmen dieser Arbeit erstmals bewertet.



2 Stand der Wissenschaft und Technik

2.1 Tetragonales Zirkoniumdioxid

2.1.1 Werkstoffeigenschaften

Zirkoniumdioxid gehört in die Gruppe der oxidkeramischen Werkstoffe. Diese werden nicht nur von nichtoxidischen Keramiken, sondern meist auch von Silikatkeramiken mit überwiegend amorphem Aufbau abgegrenzt [Sch85, BaS08, CaL05, HTW05].

Keramiken bestehen aus versintertem anorganischem Pulver und weisen eine hohe Härte und Hochtemperaturfestigkeit sowie eine geringe Löslichkeit in Wasser auf. Für den Laserabtrag ist insbesondere ihre Bandlücke relevant: die energetische Distanz zwischen Valenzband und Leitungsband, die auch mit einer geringen elektrischen Leitfähigkeit des Materials einhergeht. Für die tetragonale Phase reinen Zirkoniumdioxids beträgt sie beispielsweise 5,22 eV [AHS03].

Während nicht-oxidische Keramiken (Karbide und Nitride) opak und dunkel sind, zeichnen sich Oxidkeramiken durch eine helle Farbe oder hohe Transluzenz aus, die auf ihren meist einphasigen, durchgängig kristallinen Aufbau zurückgehen. Die Energie eines Photons im Bereich sichtbaren und infraroten Lichts genügt im Allgemeinen nicht, um die Bandlücke zu überwinden. An Stelle der klassischen Absorption von Licht an der Materialoberfläche macht sich die Femtosekundenlaserbearbeitung daher Multiphotonenprozesse zunutze (siehe Kapitel 2.2.1).

Neben Aluminiumoxid, der für technische Anwendungen weitestverbreiteten Oxidkeramik, gehört Zirkoniumdioxid zu den wichtigsten Oxidkeramiken. Dies geht vor allem auf seine Polymorphie, die Existenz mehrerer Kristallstrukturen, zurück, die die Möglichkeit der im Folgenden erläuterten Transformationsverstärkung mit sich bringt. Diese kann durch eine Stabilisierung mit anderen Metalloxiden ausgelöst werden. Bei der meistverbreiteten Stabilisierung mit Yttriumoxid treten im Kristallgitter Yttriumionen mit einer Oxidationsstufe von 3 an die Stelle von Zirkoniumionen mit der Oxidationsstufe 4 und sorgen für die Ausbildung von Sauerstofffehlstellen. Die resultierende Sauerstoffionenleitfähigkeit ist teilweise für die technische Anwendung des Materials relevant: Sie wird etwa bei der Abgasregelung von Benzinmotoren zur Messung von Sauerstoffpartialdrücken genutzt (siehe Kapitel 2.1.4).

Die Polymorphie von Zirkoniumdioxid erlaubt drei Modifikationen, bei denen die Zirkoniumatome, wie in Abbildung 2.1 skizziert, im Raumgittersystem von Bravais eine monokline, kubische oder tetragonale Anordnung einnehmen. Die drei Achsen des kubischen Gitters besitzen die gleiche Länge und drei rechte Winkel. Im tetragonalen Gitter weist eine der drei Achsen, bei ebenfalls drei rechten Winkeln, eine andere Länge auf, das Gitter ist stets auch raumzentriert darstellbar. Das monokline Gitter besitzt drei unterschiedliche Achsenlängen und ist in einer Raumrichtung geneigt, besitzt also zwei rechte Winkel.

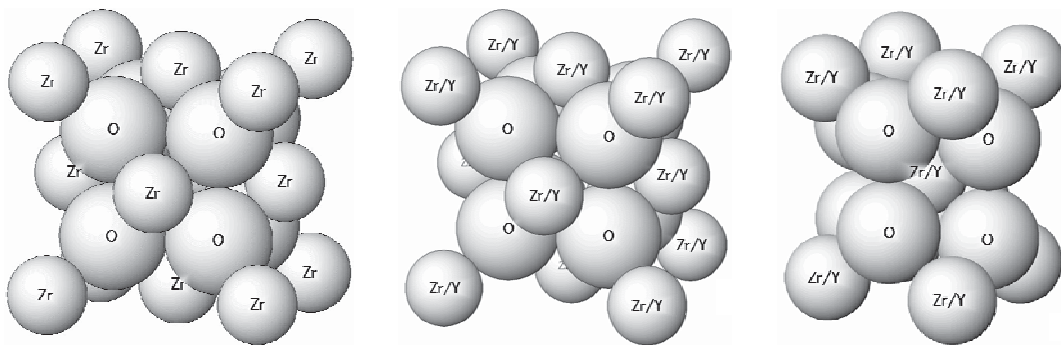


Abbildung 2.1: Gitteraufbau der Modifikationen von Zirkoniumdioxid: monoklin (links), kubisch (Mitte), tetragonal (rechts)

In Abbildung 2.2 ist das Phasendiagramm des Materials dargestellt [Sco75, CGD07]. Daraus geht unter anderem hervor, dass das resultierende Kristallgitter bei ausreichend hohem Yttriumoxidgehalt ausschließlich kubischen Aufbaus ist. Eine solche Stabilisierung der kubischen Phase bei Raumtemperatur mittels Metalloxiden wurde erstmals bereits 1929 gezeigt [RuE29]. Zirkoniumdioxid mit einem Yttriumoxidanteil von 20 % wird daher als „fully stabilised zirconia“ (FSZ) bezeichnet und besitzt keinen tetragonalen Anteil, der eine monokline Umwandlung erfahren kann.

Der in dieser Arbeit als „tetragonales Zirkoniumdioxid“ bezeichnete Werkstoff wird in der Literatur „tetragonal zirconia polycrystal“ (TZP) genannt. Er besitzt als „Y-TZP“ meist einen Yttriumoxidanteil von 2-5 % und enthält durch einen Sinterprozess bei hohen Temperaturen und Drücken hauptsächlich tetragonale Kristallite. Der Anteil der kubischen Phase liegt bei den etablierten TZP-Werkstoffen in der Größenordnung von 15 % [CGD07].

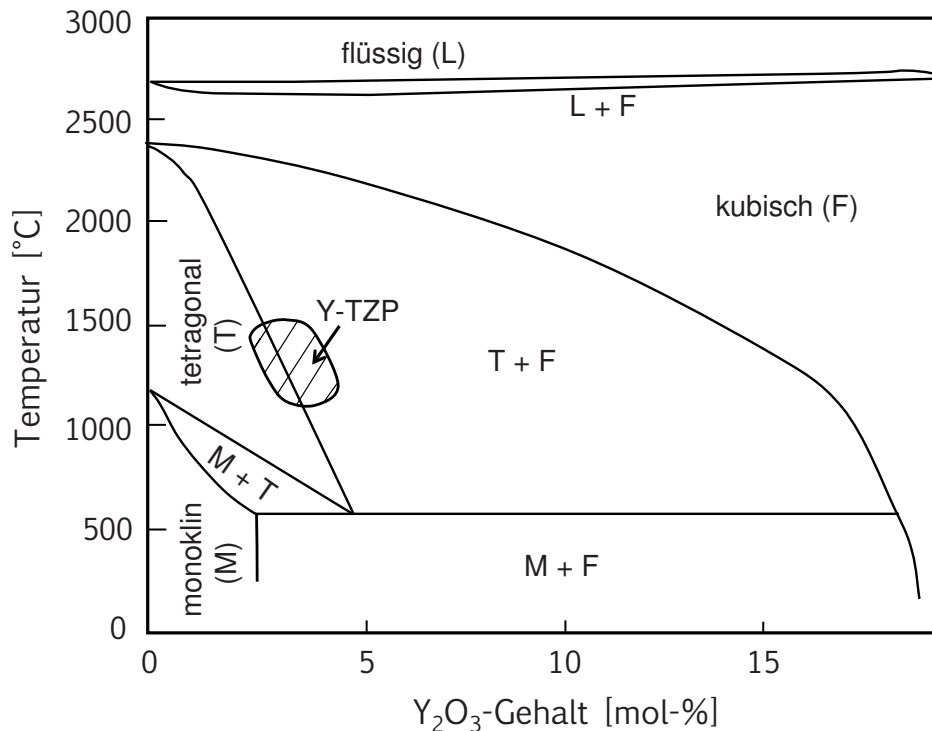


Abbildung 2.2: Phasendiagramm yttriumdotierten Zirkonumdioxids [nach Sco75]

Tetragonales Zirkoniumdioxid weist unter den keramischen Werkstoffen herausragende Eigenschaften auf: Es ist in hohem Maße biokompatibel und von besonders hoher Biegefestigkeit und Bruchzähigkeit. Tabelle 2.1 gibt einen Überblick mechanischer Kennwerte im Vergleich mit magnesiumoxidstabilisiertem kubischem Zirkoniumdioxid (Mg-PSZ) und mit Aluminiumoxid (Al_2O_3) [PiM99].

Tabelle 2.1: Materialeigenschaften von Hochleistungsoxidkeramiken [PiM99, HaW09]

	Y-TZP	Mg-PSZ	Al_2O_3
Dichte [g/cm^3]	6,05 – 6,09	5,74 – 6	3,98
Elastizitätsmodul [GPa]	210	200	380 – 420
Vickers-Härte [HV 0,1]	1200	1200	2200
thermische Leitfähigkeit [W/mK]	2	2	30
Bruchzähigkeit [$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$]	7 – 10	7 – 15	4 – 6
Biegefestigkeit [MPa]	900 – 1300	450 – 700	400 – 560

Die hohe Bruchzähigkeit und Biegefestigkeit gehen auf den Effekt der Umwandlungsverfestigung durch eine Phasentransformation bei mechanischer Beanspruchung zurück, die 1975 entdeckt [GHP75, Sco75] und in den folgenden Jahrzehnten genau untersucht und beschrieben wurde [KFK81, But85, Ste86, GeF99, PiM99, WGL99, Eic04, Bas05, BeR05, CGD07, ISO08]. Reines Zirkoniumdioxid liegt bei Raumtemperatur stets in einer monoklinen Phase (m) vor und erhält erst oberhalb von 1170 °C eine tetragonale Struktur (t), die bis zu einer weiteren Umwandlung in eine kubische Struktur bei 2370 °C stabil ist. Werden Zirkoniumdioxid in der Schmelzphase (oberhalb von 2680 °C) einige Massenprozent an Yttrium-, Magnesium- oder Calciumoxid zugesetzt, bleibt bei einer Abkühlung auf Raumtemperatur allerdings ein Gemisch von kubischen, tetragonalen und monoklinen Kristalliten erhalten. Interessant ist dabei die metastabile tetragonale Phase: Diese wandelt sich unter mechanischer Spannung in eine stabile monokline Phase um, die ein um 3 bis 5 % größeres Volumen besitzt. An der Spitze von Mikrorissen unterbindet dieser Effekt durch die dabei auftretenden Druckspannungen die weitere Ausbreitung der Risse.

Abbildung 2.3 stellt die Phasenumwandlung von der tetragonalen in die monokline Phase („t-m-Transformation“) im Belastungsfall dar. Die Rissaufweitung geht auf die anliegenden Zugspannungen zurück, die senkrecht auf die Rissebene wirken. Das aus der Phasenumwandlung resultierende Spannungsfeld um die Rissspitze lässt sich durch den Spannungsintensitätsfaktor K_I charakterisieren. Der kritische Spannungsintensitätsfaktor K_{Ic} , bei dem es zum Bruch kommt, entspricht der in Tabelle 2.1 angegebenen Bruchzähigkeit [BaS08].

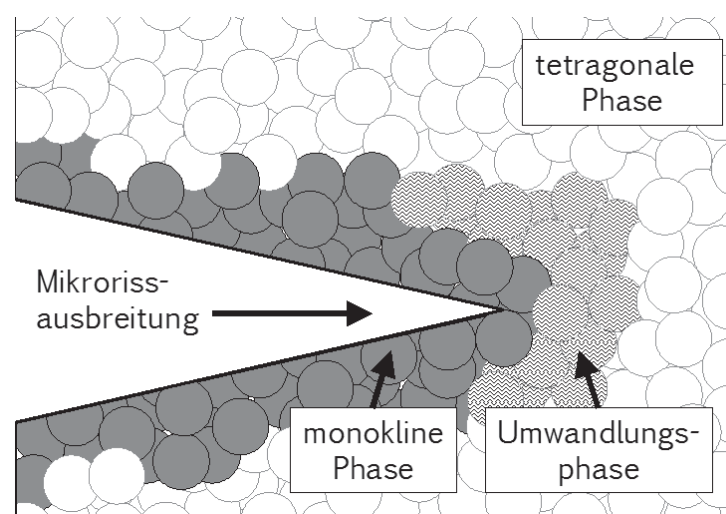


Abbildung 2.3: Transformationsverfestigung yttriumdotierten Zirkoniumdioxids [nach But85, PiM99]

Einmal transformierte Kristallite behalten jedoch ihre monokline Struktur und führen bei künftigen mechanischen Beanspruchungen nicht mehr zu einer Transformationsverfestigung. Ziel der Materialhersteller ist daher ein Werkstoff, der einen hohen Anteil tetragonaler Phase enthält, die t-m-Transformationen bei intensiver mechanischer Beanspruchung über lange Zeiträume ermöglicht. Die tetragonalen Kristallite sollen gegen eine Phasenumwandlung jedoch so resistent wie möglich sein, damit die Umwandlung ausschließlich zur Transformationsverstärkung bei großen Belastungen erfolgt. Als Ergebnis der Forschung über drei Jahrzehnte verwendet man heute hauptsächlich nanokristallines Zirkoniumdioxid mit sehr geringen Korngrößen, dessen tetragonale Stabilisierung über einen Yttriumoxidanteil von etwa 3 % erfolgt. Der Unterschied zwischen möglichen Korngrößen wird in den REM-Aufnahmen in Abbildung 2.4 deutlich.

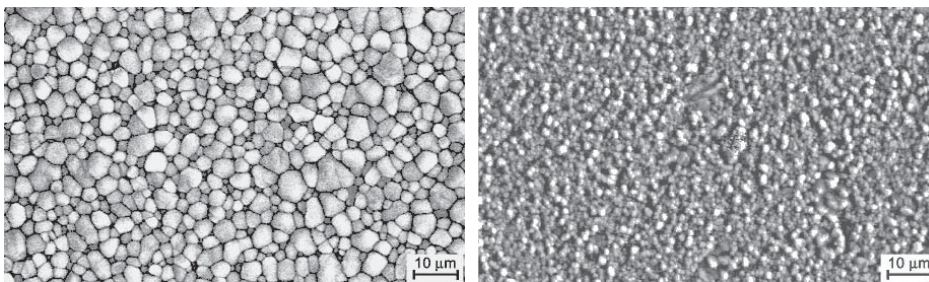


Abbildung 2.4: REM-Aufnahmen von tetragonalem Zirkoniumdioxid mit Korngrößen im Mikrometerbereich (links) und Nanometerbereich (rechts) (Quelle: Verband der Keramischen Industrie e.V., www.keramverband.de)

Kleine Korngrößen haben dabei eine höhere Stabilität der tetragonalen Phase zur Folge, die in der Literatur in Anlehnung an die martensitische Umwandlung von Stahl erklärt wird [Bas05]: Dass nanokristalline Keramiken auf das Kornvolumen bezogen größere Phasengrenzflächen aufweisen, reduziert demnach ihre Neigung zur Phasenumwandlung. Ein höherer Yttriumoxidanteil steigert ebenfalls die Stabilität der tetragonalen Phase gegen mechanisch oder thermisch induzierte t-m-Transformation und erhöht zugleich den kubischen Anteil. Dies reduziert Alterungsprozesse, jedoch ebenfalls die Härte des Materials. Höchste Kerbschlagzähigkeiten von bis zu $14 \text{ MPa m}^{1/2}$ wurden für Yttriumoxidanteile zwischen 1,5 und 2 % bei sehr geringen Korngrößen ermittelt [VSS03].

Die Transformierbarkeit der tetragonalen Phase hängt zudem von inneren Spannungen im Werkstück ab. Diese gehen auf Anisotropien des thermischen

Expansionskoeffizienten zurück. Die Anisotropie kann sich erstens über die gesamte tetragonale Phase erstrecken: ein Effekt, der erfahrungsgemäß mit Hilfe eines höheren Yttriumoxidanteils reduziert wird. Zweitens variiert der thermische Expansionskoeffizient zwischen der Kristallitmatrix und dem Bereich der Korngrenzen, die typischerweise eine geringere thermische Expansion erfahren. Dies führt zu Spannungen innerhalb und in der Umgebung einzelner tetragonaler Körner, kann aber durch Ausgangspulver mit hoher Reinheit teilweise vermieden werden [Bas05].

Bei Anwendungen im Hochtemperaturbereich ist zu beachten, dass eine thermisch induzierte Phasenumwandlung nanokristallinen Zirkoniumdioxids bei einem Yttriumoxidgehalt von 0,5 % bereits bei 350 bis 450 °C erfolgt. Bei höherem Gehalt steigt diese Temperaturgrenze. Geringe Korngrößen wirken sich dagegen nachteilig auf die Temperaturbeständigkeit aus [EvC86, SMP03]. Um die entscheidende tetragonale Phase bei hohen Temperaturen zu erhalten, sind damit Materialien zu wählen, bei denen Korngröße und Yttriumoxidanteil nicht zu gering ausfallen.

Zu einer Phasenumwandlung kommt es analog dazu auch bei einer Bearbeitung mit konventionellen Lasern, die tetragonales Zirkoniumdioxid im Bereich um den Laserfokus über die Umwandlungstemperatur hinaus erwärmen. Dies geht mit Volumenzunahme und Rissbildung sowie einem Verlust der herausragenden mechanischen Eigenschaften einher [KA092, LHC98]. Nicht so bei Femtosekundenlaserabtragsprozessen: Der in Kapitel 2.2 beschriebene Laserabtrag mit ultrakurzen Pulsen erfolgt weitgehend erwärmungsfrei und ermöglicht so als einziger Laserprozess die Formgebung an tetragonal stabilisiertem Zirkoniumdioxid unter weitgehendem Erhalt der Kristallstruktur.

2.1.2 Herstellung

Am Anfang der Herstellung tetragonalen Zirkoniumdioxids stehen klassische keramische Produktionsschritte: Zirkoniumdioxid wird zunächst auf chemischem Wege in Pulverform synthetisiert. Das Pulver wird zu einem Grünling gepresst, bei Bedarf spanend weiter bearbeitet und anschließend in zumeist zwei Schritten gesintert. Ein Schleifprozess schließt den Herstellungsprozess ab [Spu89, RKW07].

Ausgangsstoff für die Gewinnung von Zirkoniumdioxid ist das umgangssprachlich oft damit verwechselte Zirkon (Zirkoniumsilikat, ZrSiO_4), das zu den in der Natur am



häufigsten vorkommenden Mineralen zählt. Durch Wasch- und Brennprozesse wird das Silikat von Verunreinigungen getrennt und in Zirkonoxid überführt.

Zur Bereitstellung hochreiner Zirkonoxidpulver mit Submikrometer-Korngrößen enger Verteilung und einem definierten Yttriumoxidgehalt wurden im vergangenen Jahrzehnt zahlreiche neue Syntheseverfahren entwickelt, darunter Hydrolyse-, Mikroemulsions- und Sol-Gel-Verfahren [Bas05]. Die etabliertesten Verfahren stellen die Kopräzipitation yttriumoxid-dotierter Pulver aus Chloridlösungen sowie die Plasmasynthese von Zirkonoxid mit anschließender Yttriumoxid-Beimischung dar. Ihre Produkte sind kommerziell erhältlich, weisen aber unterschiedliche Homogenitäten auf, die trotz identischer Korngrößen und Yttriumoxidgehalte die mechanischen Eigenschaften des Endprodukts beeinflussen können [SGL96, Bas05].

Zur Weiterverarbeitung der Zirkonoxidpulver kommen ausschließlich Hochdruckprozesse zum Einsatz, andere keramische Verarbeitungstechniken wie Pultrusions- und Schlickergießverfahren sind für Bauteile mit hohen Qualitätsansprüchen ungeeignet. Die Formgebung zum Grünling erfolgt daher im Allgemeinen durch Formpressen oder isostatisches Pressen. Anschließend werden die Formteile bei Temperaturen zwischen 1400 und 1600 °C für bis zu zwei Stunden gesintert und durch heißisostatisches Nachverdichten darüber hinaus weiter homogenisiert. Diese „hot isostatic postcompaction“ (HIP) verringert den Porenanteil noch einmal deutlich und verbessert im Fall einer Stabilisierung mit Yttriumoxid wesentlich die Stabilität der tetragonalen Phase und die Lebenserwartung der Bauteile [RKW07].

2.1.3 Medizinische Anwendungen

Zirkonoxid ist für lebendes Gewebe unbedenklich und wird daher als „biokompatibel“ bezeichnet [WiH98, PiM99, ThR04]. Es gehört zu den wichtigsten Werkstoffen für medizinische Implantate und wird heutzutage fast ausschließlich in der tetragonal stabilisierten Form verwendet. Die größte Verbreitung hat es bei Hüftgelenköpfen gefunden [PiM99, ThR04, HaW09], wie in Abbildung 2.5 links dargestellt. Hier wird yttriumstabilisiertes Zirkonoxid bereits seit den achtziger Jahren klinisch eingesetzt, zumeist in Kombination mit Hüftgelenkspfannen aus Polyethylen (PE).

Dieses erste sehr verbreitete Einsatzgebiet der neuen Hochleistungskeramik führte zu einem großen Interesse an seiner Langzeitbelastbarkeit [PiM99]. Auswertungen standardisierter Ring-Scheibe-Verschleißprüfungen [ISO94] zeigten in den neunziger

Jahren signifikante Festigkeitsverluste der Prüfkörper und legten nahe, den Werkstoff aufgrund des großen Verschleißes wieder zu verwerfen [WFP96]. Die Untersuchungen verwendeten jedoch zwei Reibpartner aus demselben Material und setzten als Schmiermittel zudem meist Wasser ein, womit sie auf die klinische Anwendung im Ergebnis nicht übertragbar waren. Oberflächenanalysen an Implantat-Prüfkörpern mit Serum als Schmiermittel [MLB92] und an realen explantierten Hüftgelenksköpfen [SVC04] zeigten für den Einsatz mit PE-Gelenkpfannen wichtige praxisrelevante Einflussfaktoren auf: Die Wärmeleitfähigkeit des Implantats, die im Fall von Zirkoniumdioxid sehr gering ist, sowie das Schmiermittel wirken sich demnach wesentlich auf die Abnutzung der Gelenkkugeln und -pfannen aus. Im Ergebnis wurde für die wichtigsten Hüftgelenksmaterialien Aluminiumoxid, Cobalt-Chrom und Zirkoniumdioxid ein insgesamt vergleichbares Verschleißverhalten festgehalten. Weitere Untersuchungen verschiedener Forschergruppen kamen hinsichtlich der Langzeitbelastbarkeit von Zirkoniumdioxid-Hüftgelenksköpfen zu sehr widersprüchlichen Aussagen [OUO96, VCB02, PBR03, SFW05]. Dabei verwendeten sie jedoch unterschiedliche Materialien: Da das heute vorherrschende tetragonal stabilisierte Zirkoniumdioxid auf Korngrößen von wenigen hundert Nanometern basiert und mittels heißisostatischen Pressens mit minimalem Porenvolumen versintert wird, wird die Übertragbarkeit früherer Studien auf moderne Implantate bezweifelt [Eic04, CGP06].

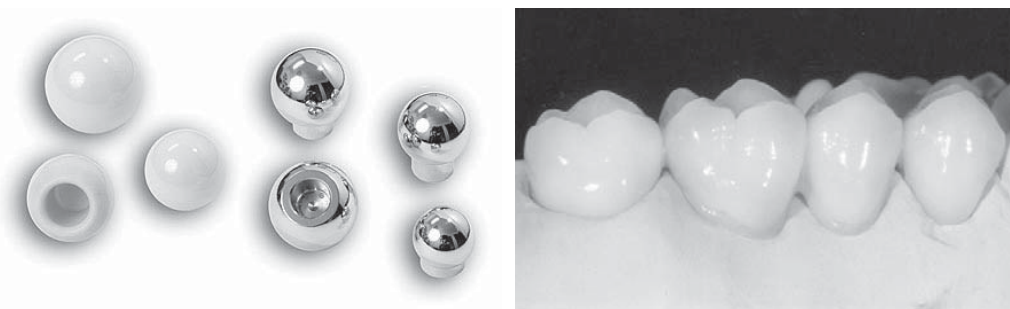


Abbildung 2.5: Medizinische Anwendungen von tetragonalem Zirkoniumdioxid;
links: Hüftgelenksköpfe (Quelle: Consensus Orthopedics, www.consensusortho.com),
rechts: Zahnkronen (Quelle: All Dental Studios, www.alldentalstudios.com)

Die Biokompatibilität und herausragende Bruchzähigkeit (siehe Kapitel 2.1.1) sorgen für eine weitere Verbreitung des Werkstoffs, und die kontinuierlich verbesserte Materialqualität lässt einen dauerhaft ermüdungsfreien Einsatz erhoffen.



Zu den optischen Eigenschaften von Zirkoniumdioxid gehört seine partielle Lichtdurchlässigkeit, die so genannte Transluzenz. Diese hat Zirkoniumdioxid seit Ende der neunziger Jahre auch bei Zahnkronen und -brücken zum interessantesten Werkstoff gemacht, da es den hohen ästhetischen Ansprüchen an Dentalrestaurationen gerecht wird [Ard02, Lut05, Jan07, MED07, HaW09]. Die Transformationsverfestigung der tetragonal stabilisierten Keramik ist auch hier entscheidend, da Y-TZP zugleich höheren Belastungen standhält als die konkurrierenden Dentalkeramiken Siliciumdioxid, Aluminiumoxid und Silikatkeramiken.

Letztere werden aufgrund ihrer zahnschalenähnlichen optischen und physikalischen Eigenschaften zum Beispiel bei Inlays (Einlagefüllungen) und Veneers (Aufsatzschalen) bevorzugt. Obwohl physikalische Eigenschaften solcher Feldspatkeramiken durch Zugabe von Karbonaten und Phosphaten (Schmelztemperatur) oder Leuzit (Ausdehnungskoeffizient) beeinflusst werden können, sind sie für Restaurationen mit hoher Kaubelastung nicht geeignet. Siliciumdioxid und Aluminiumoxid dagegen werden durchaus für die Herstellung von Kronen und Brücken verwendet [LSR99, StC05, Jan07]. Diese sind meist weiß und opak und werden aus ästhetischen Gründen abschließend mit Silikatkeramiken verblendet. Zu den mechanisch am stärksten beanspruchbaren Dentalkeramiken, aus denen auch Brücken mit mehr als drei Gliedern gefertigt werden, gehören neben Zirkoniumdioxid auch Aluminiumoxide, die oft mit Zirkonium- und Siliciumdioxid verstärkt werden. Die höchste Bruchzähigkeit aller nicht-metallischen Dentalwerkstoffe wird jedoch von tetragonal stabilisiertem Zirkoniumdioxid erreicht, das dabei aufgrund seiner Farbe auch ohne zusätzliche Verblendung eingesetzt werden kann [Kap96, Pos04, Jan07].

2.1.4 Technische Anwendungen

Kommerziellen Einsatz findet tetragonales Zirkoniumdioxid auch in nicht-medizinischen Anwendungen, bei denen die Biokompatibilität des Materials kein Auswahlkriterium, dafür aber insbesondere eine hohe Hitzebeständigkeit gefragt ist. Zu solchen technischen Anwendungen gehören Extrusionsdüsen, Pumpenelemente, Schneidwerkzeugeinsätze, Messer und Scheren für Spezialanwendungen sowie Mahlmedien, die sich die Härte der Keramik zunutze machen [HuW98, Bas05]. Beispiele sind in Abbildung 2.6 dargestellt.

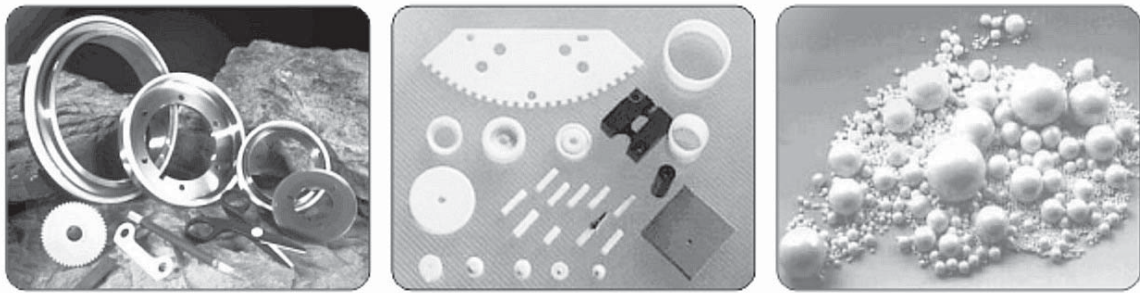


Abbildung 2.6: Technische Anwendungen von tetragonalem Zirkoniumdioxid: Schneiden, Glasfaserverbindungselemente, Mahlmedien (Quelle: Dynamic Ceramic, www.dynacer.com)

Einige Anwendungen nutzen yttriumdotiertes Zirkoniumdioxid aufgrund seiner Sauerstoffionenleitfähigkeit als Feststoffelektrolyt, so etwa Festoxidbrennstoffzellen, die bei Temperaturen von bis zu 1000 °C hohe Wirkungsgrade erzielen [Bru05]. Bei der Abgasregelung von Benzinmotoren werden mit Zirkoniumdioxidelektrolyten Sauerstoffpartialdrücke gemessen [RNW02, Lee03]. Auch bei diesen Anwendungen werden heute Materialien mit tetragonalem Anteil aufgrund der besseren mechanischen Eigenschaften gegenüber kubisch stabilisiertem Zirkoniumdioxid bevorzugt.

2.1.5 Bearbeitungsverfahren

Zur Herstellung von Präzisionsteilen, wie sie insbesondere in der Dentaltechnik verlangt werden, kommen Fertigungsverfahren zum Einsatz, die eine Formgebung an Unikaten mit Toleranzen in der Größenordnung von 10 µm ermöglichen [LSR99, Pos04, Lut05].

Das dabei etablierte CAD-Mikrofräsen von individuellen Geometrien könnte prinzipiell durch Grünbearbeitung im Anschluss an das Formpressen, durch Weißbearbeitung im Anschluss an einen Vorbrand oder durch Hartbearbeitung der fertig gesinterten Keramik erfolgen [Spu89]. Im letzten Fall ist das gesinterte, tetragonal stabilisierte Werkstück, obwohl sich danach meist sogar noch eine heißisostatische Nachverdichtung anschließt, bereits so hart, dass Zeitbedarf und Werkzeugverschleiß bei der Bearbeitung mit Diamantwerkzeugen oft als zu hoher Aufwand gelten [Ber92, LLB97, FLS98]. Andererseits ist im ersten Fall der spanenden Bearbeitung von Grünkörpern die Eigenfestigkeit der Keramikrohlinge sehr gering, was die Präzision der Endgeometrie einschränkt. Der Ansatz der Weißbearbeitung von Zirkoniumdioxid, das

bereits einen Brennvorgang durchlaufen hat, ist daher der meistverbreitete Weg bei der Herstellung individueller Kronen und Brücken [FKW01, Pos04].

Der zunehmende Wunsch nach Restaurationen höchster Präzision verstärkt aber zugleich die Bemühungen, die Formgebung erst an der fertig gesinterten Keramik vorzunehmen. Dabei wird sogar eine mechanische Schwächung des Werkstoffs in Folge von t-m-Transformationen in Kauf genommen [Ber92, KOJ99, LHS02, LSR04]. Einige Studien befassen sich mit der Optimierung von Bearbeitungsparametern wie des Schneidenanpressdrucks und mit einer manuellen Nachbearbeitung durch Polituren, um die Schädigung der tetragonalen Phase zu begrenzen [KOJ99, CST09].

Ein präziser Materialabtrag mit Femtosekundenlaserpulsen, wie in Kapitel 2.2 vorgestellt, erfolgt verschleißfrei und schädigungsarm und bietet sich daher für die Hartbearbeitung tetragonalen Zirkoniumdioxids als Alternative zu mechanischen Bearbeitungsverfahren an.

Tabelle 2.2 gibt eine Übersicht über die Bearbeitungsverfahren für tetragonales Zirkoniumdioxid mit einer qualitativen Bewertung der Bearbeitungsgeschwindigkeit und des Werkzeugverschleißes (wirtschaftlicher Aspekte) sowie der erzielbaren Präzision und der mechanischen Eigenschaften des Endbauteils (qualitativer Aspekte).

Tabelle 2.2: Bewertung von Bearbeitungsverfahren für tetragonales Zirkoniumdioxid, von hoch bis niedrig: + + / + / o / - / - -

	Grünfräs- bearbeitung	Weißfräs- bearbeitung	Hartfräs- bearbeitung	Laser- bearbeitung
Geschwindigkeit	+ +	+	-	o
Werkzeugschonung	+	o	- -	+ +
Präzision	- -	o	+	+
mech. Eigenschaften	+	+	-	+

Die Fräsbearbeitung am Grünling ist wegen der mangelhaften Präzision des gesinterten Bauteils für Mikrostrukturen nicht praxistauglich, und die Hartbearbeitung kommt aufgrund des Werkzeugverschleißes nur für kleinere Korrekturarbeiten in Frage. Es verbleiben die Weißbearbeitung und der Femtosekundenlaserabtrag als praxisrelevante Alternativen für die Serienfertigung, von denen das Laserverfahren seine Vorteile dann ausspielt, wenn es um hohe Präzisionen geht.

2.2 Der Laserabtragsprozess

2.2.1 Absorption von Laserpulsen

Ein wichtiger Parameter bei der Wahl einer Laserstrahlquelle für die Materialbearbeitung ist die Laserwellenlänge, da diese bei konventionellen Laserprozessen vom Werkstoff absorbiert werden muss. Die optische Extinktion E_λ nach Lambert-Beer ist für Zirkoniumdioxid aus der Literatur jeweils für bestimmte Wellenlängenbereiche bekannt (siehe Formel 2-1, mit transmittierter Intensität I , eingestrahelter Intensität I_0).

$$E_\lambda = -\lg \frac{I}{I_0} \quad \text{Formel 2-1}$$

Als Anhaltswerte veranschaulicht Abbildung 2.7 Messungen aus den 80er Jahren an Zirkoniumdioxid mit einem Yttriumoxidanteil von 12 % [BuP83] in einem zusammengefassten Graphen über einen großen Wellenlängenbereich.

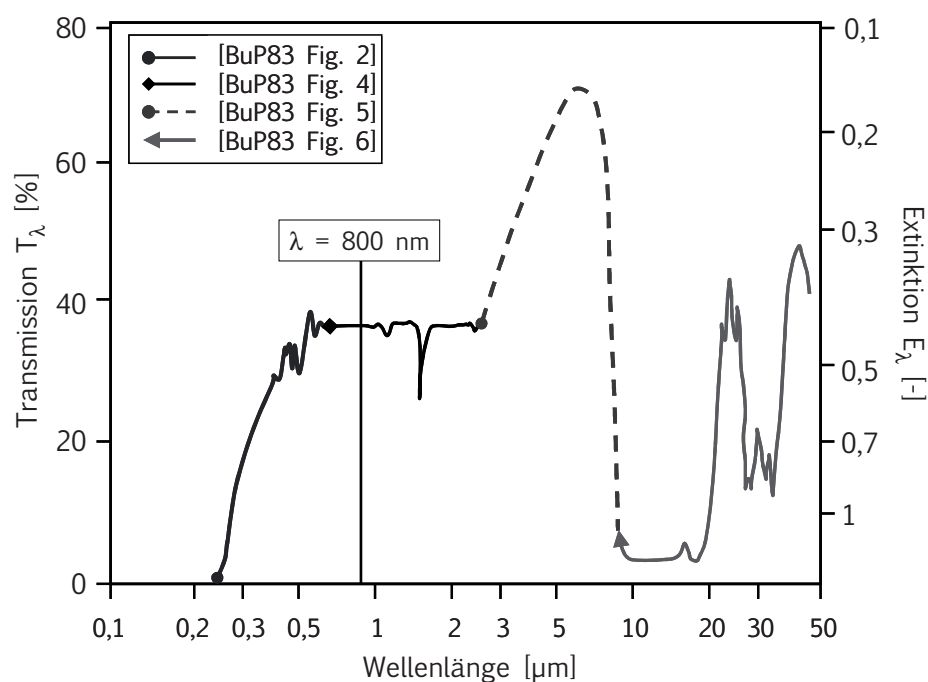


Abbildung 2.7: Transmission yttriumstabilisierten Zirkoniumdioxids [nach BuP83]

Einzelne Studien messen für andere Zirkoniumdioxidmodifikationen abweichende Werte und geben statt der Extinktion E_λ den Extinktionskoeffizienten k an, der den Imaginärteil des Brechungsindex darstellt (siehe Formel 2-2, mit Vakuum- und



Mediumlichtgeschwindigkeit c_0 und c_M , Brechungsindex-Realteil n_R). Während die Extinktion von der Messstrecke abhängig ist (im Allgemeinen 10 mm), ist der Extinktionskoeffizient eine materialspezifische Größe. Die Extinktion ist mit ihm über den Brechungsindex des Materials und die Lichtwellenlänge verknüpft.

$$n = \frac{c_0}{c_M} = n_R + i \cdot k \quad \text{Formel 2-2}$$

Die optischen Eigenschaften von Zirkonoxid hängen unter anderem vom Yttriumoxidgehalt, von zusätzlichen Dotierungen und von der Temperatur ab [BuP83, WNK90, NWC06].

Bei Infrarotbestrahlung ist die Extinktion von Zirkonoxid sehr gering. Lediglich im fernen Infrarot um ca. 10 bis 20 μm steigt sie auf Werte von $E_\lambda > 1$. Für den Extinktionskoeffizienten errechnen jüngere Studien auf Basis von Reflektionsmessungen an tetragonalem Zirkonoxid mit 7 % Yttriumoxid im Bereich zwischen 12 μm und 25 μm Werte von bis zu $k = 7$ [NWC06]. Jedoch sind in diesem Wellenlängenbereich keine kommerziellen Laserstrahlquellen verfügbar, und eine Bearbeitung wäre aufgrund mangelnder Präzision und hohen Wärmeeintrags nicht praktikabel. Über den Bereich des sichtbaren Lichts absorbiert yttriumstabilisiertes Zirkonoxid als transluzenter, weißer Werkstoff auf gleichmäßig niedrigem Niveau. Zwischen 350 nm und 250 nm nimmt der Absorptionskoeffizient dann um eine Größenordnung zu, und das eingestrahlte Licht wird nahezu vollständig absorbiert.

Naheliegender für einen effizienten Abtrag kleiner Strukturen ist damit der Einsatz von UV-Lasern, deren Energie oberflächennah absorbiert wird und die eine hohe Strukturauflösung erlauben. Entsprechend gering ist die Schwellenfluenz für einen Abtrag von teilstabilisiertem Zirkonoxid mit Excimer-Laserpulsen: Sie beträgt bei einem KrF-Laser (248 nm) nur 0,48 J/cm² im Gegensatz zu 97 J/cm² bei Abtrag mit einem Nd:YAG-Laser (1064 nm) [Law02]. Neben mäßig erfolgreichen Versuchen zur Strukturierung von Zirkonoxid mit Nd:YAG-Lasern [DSW08, WSD08, SaD09] wurden daher insbesondere Excimer-Laser verwendet und so Geometrien im Mikrometerbereich erzeugt [MiM90, IsC93, EPB95]. Oberflächen- und Kristallstrukturanalysen ergaben jedoch, dass bei allen Verfahren die Werkstückerwärmung, wie am Ende von Kapitel 2.1.1 erläutert, zu Phasenumwandlungen führt [HoD91, SMS01], die die Festigkeit herabsetzen.

Auf anderen Mechanismen basiert der in dieser Arbeit behandelte Materialabtrag mit ultrakurzen Laserpuls. Diese werden aufgrund der hohen Intensitäten im Fokus auch dann effizient absorbiert, wenn ihre Wellenlänge, die bei kommerziellen Femtosekundenlasersystemen (siehe Kapitel 4.1.1) meist im nahen Infrarot liegt, nicht dem Absorptionsbereich des Werkstoffs entspricht.

Erklärt wird der Ultrakurzpuls laserabtrag von Dielektrika in der Literatur analog zum leichter beschreibbaren Abtrag von Metallen. Der Abtragsverlauf unterscheidet sich hauptsächlich darin, dass die (bei Metallen bereits vorhandenen) freien Elektronen zunächst unter anderem durch Multiphotonenionisationsprozesse und Stoßionisationsprozesse erzeugt werden müssen [Kru88, MQG04]. Ab einer kritischen Elektrodichte kann die weitere Absorption der Pulsenergie dann analog zu der Absorption in Metallen oder Plasmen beschrieben werden [Nol99, GRL02]. Beim Abtrag von Keramiken ist daher von höheren Abtragsschwellen auszugehen, da ein Anteil der Pulsenergie zur Überwindung der Elektronenbandlücke benötigt wird [FSL02].

Die freien Elektronen absorbieren daraufhin einen weiteren Anteil der Pulsenergie. Es folgt eine schnelle Energierelaxation innerhalb des Elektronensystems, deren Dauer in der Größenordnung der Elektronenstoßzeiten von etwa zehn Femtosekunden liegt. Erst im Anschluss kommt es aufgrund des Wärmeübertrags in das Festkörperlattice durch die Elektronen-Phononen-Kopplung zum Materialabtrag [RSL04].

Zur anschaulichen Beschreibung der zeitlichen und räumlichen Temperaturentwicklung hat sich ein vereinfachtes, eindimensionales Zwei-Temperatur-Modell etabliert, das die Energierelaxation zwischen Elektronen und Ionengitter bereits in den fünfziger Jahren für den Einsatz sehr großer Stromstärken erklären konnte [KLT57]. Für die Betrachtung einer Laserbestrahlungsdauer in der Größenordnung von 100 fs ergeben sich zur Lösung seiner Differentialgleichungen wesentliche Vereinfachungen aufgrund der langen Elektronen-Abkühlzeit ($\tau_e > 1$ ps) und der noch wesentlich längeren Gitteraufheizzeit ($\tau_i > 100$ ps), womit die Kopplung zwischen Elektronen- und Gittersystem vernachlässigt werden kann [CMN96]. Eine weitere Vereinfachung ergibt sich bei geringen Energiedichten durch die kleine Wärmeindringtiefe gegenüber der optischen Eindringtiefe des Laserpulses. Die Bedingung für einen Materialabtrag lässt sich in der Folge in Abhängigkeit von der Pulsenergie formulieren [Nol99, Bia00]: Ein Materialabtrag durch Sublimation tritt dann ein, wenn die im Material deponierte Energiemenge größer als seine Verdampfungsenergie ist.

Als Ergebnis erhält man eine einfache Abschätzung der Abtragsschwelle, die nur von der Pulsenergie, der bestrahlten Fläche und der optischen Eindringtiefe abhängt (siehe Formel 2-3, mit Abtragsschwellenfluenz F_a , Verdampfungsschwellenfluenz F_{th} , Absorptionskoeffizient α , Eindringtiefe z).

$$F_a \geq F_{th} \cdot e^{\alpha \cdot z} \quad \text{Formel 2-3}$$

Von der Pulsdauer ist die Abtragsschwelle dagegen unabhängig, was den Ultrakurzpulsabtrag grundlegend von einem Laserabtrag mit „langen“ Laserpulsen im Nanosekunden-Regime unterscheidet. Da das Erreichen der kritischen Dichte freier Elektronen zu Beginn der Wechselwirkung bereits deutlich unterhalb der Abtragsschwelle gewährleistet ist, sind die Schlussfolgerungen auch auf den Abtrag von Keramiken übertragbar: So sind etwa bei einer Pulsdauer von 100 oder 200 fs bei gleicher Pulsenergie und gleicher bestrahlter Fläche dieselben Abtragsraten zu erwarten (siehe Formel 2-4, mit Pulsabtragstiefe L , Absorptionskoeffizient α , Abtragsschwellenfluenz F_a).

$$L \cong \frac{1}{\alpha} \cdot \ln \frac{F_a}{F_{th}} \quad \text{Formel 2-4}$$

2.2.2 Materialabtrag

Die in Kapitel 2.2.1 vereinfacht dargestellten physikalischen Vorgänge beim Femtosekundenlaserabtrag von Dielektrika beschreiben den Abtragsprozess in seiner energetischen Bilanz. Im Detail haben in den vergangenen zwei Jahrzehnten zahlreiche Studien die Dynamik des resultierenden Materialabtrags ausgeführt, indem sie theoretische Modelle mit zeitlich hochauflösenden Messverfahren abglichen.

Beim Laserabtrag mit hohen Intensitäten, wie sie insbesondere mit verstärkten Femtosekundenpulsen erzielt werden, wurde bereits zum Ende des 20. Jahrhunderts die Phasenexplosion, eine Explosion im Mikrometerbereich, als Hauptmechanismus identifiziert. Demnach kommt es bei kurzen Laserpulsen und hohen Fluenzen an Stelle des für den Laserabtrag sonst üblichen, mikroskopisch unregelmäßigen Schmelz- und Verdampfungsvorgangs zu einer schlagartigen, homogenen Verdampfung oberflächennahen Materials aus einer metastabilen flüssigen Phase heraus [KeM95, MiK99, BuB02, Mar02, PeL03, YZZ07, PIS08]. Diese führt zur Freisetzung flüssigen und gasförmigen Materials aus dem Werkstück.

Im Laserplasma wurden beim Abtrag metallischer Werkstoffe auf Basis hochauflösender Spektrallinienmessungen Temperaturen bis zu 10 000 Kelvin festgestellt [GHP05]. Bei hohen Pulsenergien um 500 μJ wurde ein Temperaturanstieg eines Werkstücks aus Kupfer von 21 °C auf bis zu 42 °C gemessen, was einer Umsetzung von über 50 % der Laserleistung in Wärme entsprach [LTZ07]. In der Praxis der Femtosekundenlaserbearbeitung treten demnach auch thermische Prozesse auf.

Auch beim Abtrag von Dielektrika kommt es bei hohen Fluenzen zu Phasenexplosionen. Bei geringeren Fluenzen dominiert hier jedoch der Prozess der Coulomb-Explosion [HSA00, Sto00, SRA02, Kor03, XJS06]. Im Gegensatz zur thermisch initiierten Phasenexplosion basiert die Coulomb-Explosion auf einer Kollision der lasererzeugten freien Ladungsträger und ist nur bei dielektrischen Materialien relevant, weil es in Halbleitern und Metallen zu einem schnelleren Ladungsausgleich kommt. Beim Abtrag nichtleitender Materialien mit Fluenzen unterhalb von 10 J/cm^2 und Pulsdauern um 100 fs ist mehr als 10 % des abgetragenen Materials geladen [HSA00]. In unmittelbarer Nähe des Abtragsbereichs kommt es zu Stoßionisationen, die positiv geladene Teilchen und Elektronen aus der Oberfläche herauslösen. Im Zuge eines Lawineneffektes führen die Stoßionisationsprozesse zu signifikanten Materialabträgen. Für die Bearbeitung von Keramiken mit Femtosekundenlasern bedeutet dieser als Coulomb-Explosion bezeichnete Effekt, dass in einem bestimmten Fluenzbereich ein besonders schadigungsarmer Materialabtrag möglich ist, der im Bereich des Laserfokus im Gegensatz zu anderen Materialien nicht mit dem Auftreten einer flüssigen Phase einhergeht.

Relevant für die Qualität und Effizienz des Femtosekundenlaserabtrags sind zudem die Absorptionseigenschaften transparenter dielektrischer Materialien, in denen es zu intensitätsabhängigen Brechungsindexänderungen kommen kann. Ferner spielen Gitterdefekte eine wichtige Rolle, an denen es leichter zu Stoßionisationen kommt. Insbesondere bei größeren Abtragsdurchmessern können daher aufgrund einer höheren Gitterdefektwahrscheinlichkeit die Abtragsraten bei gleichbleibender Fluenz zunehmen [MHL03, MQG04, Cos06, KSJ09].

Parallel zur grundlagenorientierten Untersuchung der Abtragsprozesse wurde im Rahmen anwendungsbezogener Forschung der Materialabtrag mit Femtosekundenlasern für viele Materialien und in unterschiedlichen Medien quantifiziert [Dau03, Riz03, DaH08]. Der Schwerpunkt lag dabei auf der Mikrostrukturierung metallischer Werkstoffe an Luft, für die bei typischen Fokussierungen mit Fluenzen von 10 bis



100 J/cm² Abtragstiefen in der Größenordnung von 10 bis einigen 100 nm pro Puls gemessen wurden [ShM98, KKG99, SCD99]. Die im Vergleich unterschiedlicher Lasertypen höchste Abtragseffizienz im Sinne eines auf die Pulsenergie bezogenen Volumenabtrags ergibt sich dabei für den Femtosekundenbereich [SCD99, SSW02].

Auch Dielektrika sind bereits häufig mit Femtosekundenpulsen bearbeitet worden, zum Beispiel um in Quarzglas gezielte Brechungsindexänderungen zu erzeugen [KBK08] oder Mikrokanäle zu bohren [VAR97] oder um in Keramiken Mikrostrukturen abzutragen [KKG99, BRK00, Rud01, DRW02, Kor03, PRG05, TFI07]. Auch Schneidanwendungen an Dielektrika und Halbleitern sind mit ultrakurzen Pulsen demonstriert worden [KGK97, BKO03, DLL04], wurden jedoch erst mit leistungsstärkeren Pikosekundenlasern wirtschaftlich [OKK05, Wei07].

Für den Abtrag yttriumstabilisierten Zirkoniumdioxids mit Titan-Saphir-Femtosekundenlasern sind bisher Schwellenfluenzen von ca. 1,4 und 1,64 J/cm² ermittelt worden [DMY08, HKL10]. Die Werte waren von der Oberflächenrauigkeit des Probenkörpers unabhängig. Die von Metallen bekannte höhere Abtragseffizienz des Femtosekundenlasers wurde bei Verwendung unterschiedlicher Lasertypen auch für kubisch stabilisiertes Zirkoniumdioxid bestätigt. Bei Angabe der Abtragstiefe lag sie für Fluenzen von 10 J/cm² bei ca. 450 nm pro Puls [HKL10].

2.2.3 Abtragsprodukte

Ein wesentlicher sicherheitstechnischer Aspekt bei der Laserbearbeitung sind Stäube, die beim Materialabtrag als Prozessnebenprodukt entstehen. Diese Stäube sind, insbesondere bei ultrakurz gepulsten Laserprozessen, fast ausschließlich nanopartikulär. Sie werden von der bearbeiteten Oberfläche emittiert und verteilen sich aufgrund ihres Feinstaubcharakters schnell und gleichmäßig in der Umgebung des bearbeiteten Werkstücks. Das birgt Gefahren für den Bediener, die vom Material, von der Menge und insbesondere von der Größe der frei gesetzten Partikel abhängen [HBV88, Die96, BBP04]. Das Gefährdungspotential wird besonders dann diskutiert, wenn die Partikelgrößen unterhalb von einigen hundert Nanometern liegen, da solchen Partikeln eine hohe Lungengängigkeit zugeschrieben wird und ihr großer Anteil an Oberflächenatomen zugleich die Reaktivität steigert [BoK04, BHC07].

Bei der Untersuchung femtosekundengepulster Laserabträge an tetragonalem Zirkoniumdioxid wurde die partikuläre Prozessemission in eigenen Vorarbeiten mit einem elektrischen Niederdruckimpaktor („electrical low-pressure impactor“, ELPI) analysiert, der den Aufprall von Partikeln auf 12 Detektorstufen erfasst und die gemessenen elektrischen Ströme in eine absolute Anzahl von Partikeln im jeweiligen Größenbereich umrechnet. Abbildung 2.8 zeigt die sich ergebende Partikelgrößenverteilung für einen typischen Abtrag an Luft, bei dem eine Zirkoniumdioxid-Oberfläche mit hohen Pulsenergien von 800 μJ bei einer Pulswiederholrate von 1 kHz bearbeitet wurde [BBB08].

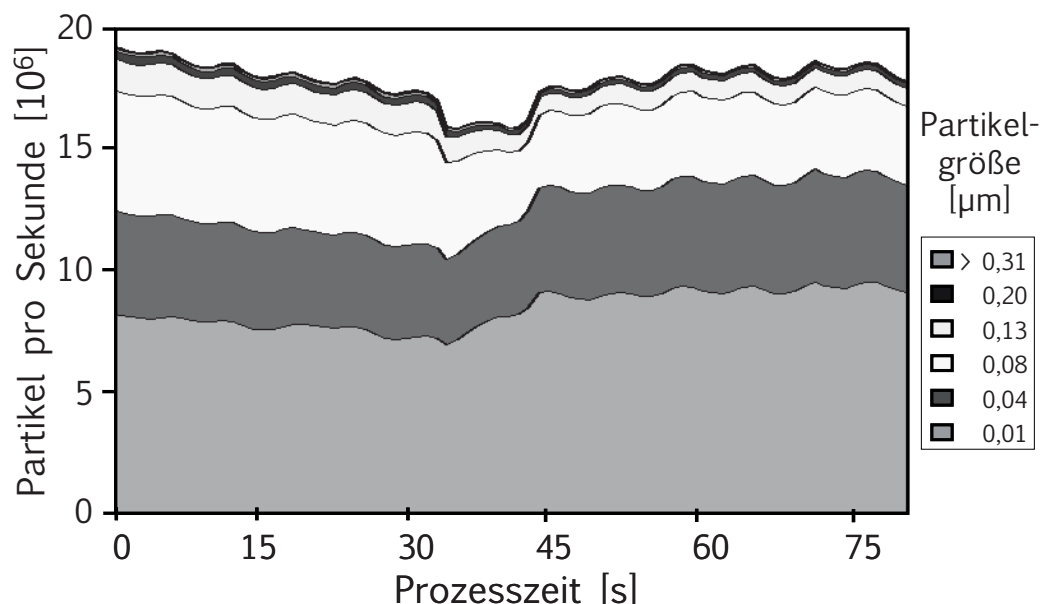


Abbildung 2.8: Partikuläre Emission während eines Femtosekundenlaserabtrags von tetragonalem Zirkoniumdioxid (Pulsenergie: 800 μJ) an Luft, an unbearbeiteter Oberfläche (0-40 s) und bei erneuter Bearbeitung derselben Fläche (40-80 s) [BBB08]

In allen Messungen war die Größe der Mehrheit der Partikel deutlich im Nanometerbereich: Über 90 % der detektierten Partikel waren kleiner als 100 nm. Bei der Bearbeitung von Oberflächen, die bei vorangegangenen Abtragsschritten bereits aufgeraut worden waren, nahm die partikuläre Emission tendenziell zu, und der Anteil ultrafeiner Partikel unter 100 nm stieg gegenüber unbearbeiteten Oberflächen deutlich an. Die Abtragsrate partikulären Materials unterhalb von 6 μm belief sich auf etwa 50 mg/min. Für Partikel unterhalb von 100 nm lagen die Abtragsraten in der Größenordnung von 400 $\mu\text{g}/\text{min}$.



Für Femtosekundenlaserabtragsprozesse wie die Mikrostrukturierung tetragonalen Zirkoniumdioxids ist damit der Schutz von Anlagenbedienern vor dem Einatmen der entstehenden Aerosole wichtig. Nanopartikel in Luft weisen bei üblichen Umgebungsbedingungen mit leichten Luftbewegungen keine messbare Absetzgeschwindigkeit auf. Eine effiziente Absaugung in unmittelbarer Nähe des Werkstücks ist notwendig, um eine Kontamination des Arbeitsplatzes zu vermeiden.

Bedeutenden Einfluss auf die Eigenschaften der Nanopartikel hat das umgebende Medium, in dem der Laserabtrag erfolgt. Vorangegangene Untersuchungen haben gezeigt, dass der Einsatz von Wasser auf der Abtragsoberfläche zu kleineren Partikelgrößen führt. Die Größenfraktion unter 10 nm nimmt deutlich zu [BWB07]. Auch in Gasen ist die Wahl des Umgebungsmediums für die Abtragsmechanismen relevant und beeinflusst damit die Prozesseffizienz wie auch die Eigenschaften der emittierten Partikel. So wurde der Einfluss von Prozessgasen auf die Partikelgrößenverteilung abgetragener Metalle untersucht: Beim Abtrag von Titan wies die Mehrheit der Partikel einen Durchmesser um 100 nm auf, wenn der Abtrag an Luft erfolgte, und unter 10 nm, wenn stattdessen Stickstoff verwendet wurde [BHC07].

Grund für die nanopartikulären Abtragsprodukte sind die in Kapitel 2.2.2 beschriebenen Prozesse, die zur Materialemission aus der Oberfläche führen. So sind auch für Dielektrika bereits Winkel und Geschwindigkeiten abgetragener Partikel untersucht worden, und die Ergebnisse lieferten für eine andauernde Bestrahlung mit verstärkten Femtosekundenpulsen Anhaltspunkte für das Auftreten von Phasenexplosionen [HSA00, Cos06].

Aufgrund der Fluenzabhängigkeit der Abtragsprozesse empfiehlt sich für einen gleichmäßigen, kontrollierten Materialabtrag theoretisch an Stelle des Gauß-Profiles die Nutzung von Flat-Top-Strahlprofilen mit räumlich konstanter Fluenz [Mar02]. Diese lassen sich jedoch in der Praxis nur schwierig auf einem Fokusbereich im Mikrometerbereich abbilden und gehen mit hohen Leistungsverlusten einher. Eine breite Verteilung der emittierten Partikelgrößen ist also meist unvermeidbar.

Am Beispiel von Messinglegierungen konnte gezeigt werden, dass der Femtosekundenlaserabtrag nicht zur Element-Fraktionierung des Materials führte [Mar02]. Eine stöchiometrische Abbildung der Elemente kann bei der gezielten Erzeugung von Nanopartikeln insbesondere auch für den Abtrag von dotierten Keramiken interessant sein, wie etwa bei tetragonalem Zirkoniumdioxid aufgrund seines Gehaltes an Yttriumoxid.

2.3 Mikrobearbeitung

Unter der Mikrobearbeitung mit Lasern wird die Erzeugung von Strukturen mit lateralen Abmessungen im Mikrometerbereich verstanden, das heißt im Bereich von einem bis wenigen hundert Mikrometern. Der Begriff bezieht sich meist auf abtragende Verfahren, bei denen Schnitte, Bohrungen oder Oberflächenstrukturen erzeugt werden und die Abmessungen der entfernten oder verbleibenden Materialbereiche in mindestens einer Dimension im Mikrometerbereich liegen. Die meisten Mikrobearbeitungsanwendungen stellen zur präzisen Strahlfokussierung hohe Ansprüche an Strahlformung und relevante Prozessparameter (siehe Kapitel 5).

Zahlreiche Lasertypen eignen sich zur Mikrobearbeitung und werden, meist abhängig von ihrer Wellenlänge, zur Strukturierung unterschiedlicher Materialien eingesetzt [Hüg92, Hel08, SaD09]. Die industrielle Relevanz der Femtosekundenlasertechnik für die Mikrobearbeitung hat dabei im Laufe eines Jahrzehnts stark zugenommen und zugleich die kommerziell erhältlichen Systeme zu einer größeren Reife geführt [Riz03, DLL04, RLP07].

Bereits in den 90er Jahren wurden unter anderem am Laser Zentrum Hannover die für die Mikrobearbeitung relevanten Zusammenhänge des Femtosekundenlaserabtrags am Beispiel von Metallen untersucht [MNC97, Nol99]. Im Anwendungsfeld hochpräziser Mikrobohrungen, die etwa für Einspritzdüsen relevant sind, wurden in Stahlfolien gratfreie Bohrungen mit Durchmessern unter 100 µm ohne Nachbearbeitung demonstriert. Mit Hilfe einer Polarisationsdrehung wurde auch die Laseraustrittsseite rund ausgeformt. Lochraster in Kupfer demonstrierten die Reproduzierbarkeit des Mikroabtragsprozesses. In den folgenden Jahren wurde der Prozess durch Trepaniertechniken und eine Fokusnachführung für Bohrungen mit großen Aspektverhältnissen zur Anwendungsreife geführt [KBO03].

Auch bei dielektrischen Materialien machte man mit Mikrobohrungen bereits frühzeitig Erfahrungen und wies für den Femtosekundenlaserabtrag in Vergleich zu längeren Pulsen einen kontrollierbareren, reproduzierbareren und schädigungsärmeren Abtrag von Mikrokanälen in Quarzglas nach [VAR97].

Oberflächliche Mikrostrukturen wurden mit Hilfe von Maskenabbildungen anfangs ebenfalls ohne Verwendung von Scanoptiken oder Werkstückbewegungen erzeugt [MNC97, Nol99]. Mit Hilfe von Scan- und Verfahrenssystemen wurden die Einsatzbereiche des Femtosekundenlaserabtrags auf 2D-Strukturen beliebiger Geometrie



und größerer Ausdehnung erweitert. Zahlreiche Untersuchungen wurden so in den letzten zehn Jahren auch zur Strukturierung von Nichtmetallen durchgeführt. Sie betreffen Halbleiter [BKO03, OKK05, RKH05], nicht-oxidische Keramiken [BRK00, DRW02, TFI07] sowie auch Oxidmaterialien [PRG05, YZZ05] und belegen die wellenlängenunabhängige Universalität des Femtosekundenlaserabtrags für die Mikrostrukturierung.

Neben Oberflächenstrukturen und Mikrobohrungen waren auch Mikroschnitte Gegenstand von Untersuchungen [BKO03, DLL04]. So hat sich für das Ausschneiden von Gefäßimplantaten, so genannten Stents, aus zylindrischen Ausgangsgeometrien der Femtosekundenlaserabtrag nach langjährigen Forschungsarbeiten für einige Materialien als Standardverfahren etabliert [Nol99, Bau05].

Neben zahlreichen Verbesserungen durch Anpassung von Laser- und Prozessparametern für den Abtrag vieler Materialien an Luft ist auch eine Unterstützung des Abtrags durch eine Flüssigkeitsschicht auf der Bauteiloberfläche gezeigt worden. Am Beispiel des Abtrags von Silicium wurde bei Verwendung einer Wasserschicht eine deutliche Steigerung der Abtragsraten demonstriert. Diese wurde teilweise auf die effiziente Entfernung von Debris, den sich aus der Luft wieder absetzenden Abtragsprodukten, aus dem Prozessbereich zurückgeführt [RKH05]. Dass durch den Abtransport des abgetragenen Materials eine wässrige Nanopartikel-Dispersion entstand, spielte dabei für die Anwendung keine Rolle.

2.4 Nanopartikelerzeugung

Trägt man Material mit Femtosekundenlaserpulsen ab, so entstehen Kolloide in Form nanopartikulärer Feststoffteilchen, die sich im umgebenden Dispersionsmedium verteilen. Der Laserabtrag bietet damit zugleich das Potenzial zur physikalischen Erzeugung von Nanopartikeldispersionen mit großer Materialvielfalt.

Die bei einem Laserabtrag an Luft entstehenden Nanopartikel verteilen sich, sofern sie nicht durch geeignete Absaugmaßnahmen aufgefangen werden, wie in Kapitel 2.2.2 erläutert in der Umgebungsluft [HSA00, JOK04, LeC04, BBO05]. Dagegen führt ein Abtrag in Flüssigkeiten zu einer räumlich stärker begrenzten Dispersion, da die Partikel nicht über die Phasengrenze hinaus in die Luft gelangen.

Dies bietet große Vorteile für die Handhabung und Weiterverarbeitung von Nanopartikeln.

Die aus dem Laserabtragsprozess hervorgehenden Nanopartikeldispersionen besitzen zudem ein hohes negatives Zetapotenzial von bis zu etwa - 80 mV. Das Zetapotenzial gibt das elektrokinetische Potenzial zwischen dem positiv geladenen Nanopartikel und der umgebenden Flüssigkeit an, in der die darin gelösten Ionen um das Partikel eine Stern-Doppelschicht ausbilden [Ste24]. Der Wert bezieht sich auf den Abstand von der Partikeloberfläche, in dem die Helmholtz-Schicht fest gebundener Ionen endet und die diffuse Schicht beweglicher Ionen beginnt. Damit bestimmt die Zetapotenzialverteilung einer Dispersion die elektrostatische Abstoßung zwischen beweglichen Nanopartikeln und ist ein Maß für die Stabilität geladener Kolloide [OBW78, RSS92, MAK08].

Aufgrund der beschriebenen Materialvielfalt, Handhabungsvorteile und Stabilität der Dispersionen hat sich der Laserabtrag in Flüssigkeiten zu einem expandierenden Forschungsfeld entwickelt [Yan07, BDM09, HBW10].

Flüssige Nanopartikeldispersionen werden bislang üblicherweise aus Sol-Gel- oder Salzfällungsprozessen gewonnen, für die jeweils ein System von Reagenzien entwickelt werden muss, um das Material zu synthetisieren [BrS90, GVH04]. Die Existenz geeigneter chemischer Vorläufersubstanzen (Präkursoren) wie Metallalkoholate und Carbonylverbindungen ist in der Kolloidchemie eine Voraussetzung für jeden Syntheseprozess. Die Oxidation von Metallen oder die Hydroxylierung von Keramiken ist bei der Nanopartikelsynthese dabei oftmals unvermeidbar, und Reste der chemischen Vorläufer oder ihrer Reaktionsprodukte verbleiben, ebenso wie Additive, häufig als Verunreinigung im kolloidalen Endprodukt [Sch85, DMH07]. Aufgrund der zunehmenden Zahl biomedizinischer Nanotechnologie-Anwendungen, die auf hochreine Nanopartikel angewiesen sind, werden heute große Anstrengungen für eine abschließende Aufreinigung solcher Kolloide unternommen [SWH06, DMH07, LCD08]. Trotz Fortschritten im Bereich der Nasschemie sind die Möglichkeiten der Sol-Gel-Technologie dabei, insbesondere in Hinblick auf Produktvielfalt, bislang nicht ausgeschöpft.

Pulver aus Zirkoniumdioxidnanopartikeln werden chemisch über Hochtemperaturprozesse ausgehend von Zirkoniumverbindungen wie $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder ZrOCl_2 erzeugt [JSA97, LGG98, RPP00]. Zur Herstellung gut dispergierbarer Zirkoniumdioxidnanopartikel mit Yttriumoxidstabilisierung existieren auch Ansätze mit Prozessstempe-



raturen unter 200 °C, die kubische Kristallstrukturen hervorbringen [GGL09]. Von undotierten Zirkoniumdioxid-Nanopartikeln mit tetragonaler Kristallstruktur wurde im Rahmen eines Präkursoren-Plasmasprühverfahrens berichtet. Aufgrund ihrer Oberflächenenergie behielten bei Abkühlung jedoch nur solche Partikel ihre tetragonale Struktur bei, die kleiner waren als 9 nm [CKB00]. Mittels Sol-Gel-Routen mit abschließender Kalzinierung bei Temperaturen zwischen 400 und 800 °C wurden Zirkoniumdioxidnanopartikel mit stabiler tetragonaler Kristallstruktur (siehe Kapitel 2.1.1) auch mit Größen zwischen 15 und 45 nm erzeugt [GVH04, ShS04].

Meist jedoch sind Nanopartikel aus harten Keramiken wie Alpha-Korund oder tetragonalem Zirkoniumdioxid über chemische Syntheserouten nur schwer zugänglich. Nicht möglich ist es bisher insbesondere, die Agglomeration solcher Nanopartikel in Folge ihrer Erhitzung und Trocknung zu vermeiden.

Auch mittels mechanischer Mahlverfahren können derartige harte Werkstoffe nicht in nanopartikuläre Dispersionen überführt werden, da die notwendigen Kräfte mit abnehmendem Partikeldurchmesser exponentiell zunehmen. Mahlverfahren führen zudem zu Verunreinigungen durch das Mahlmedium, für das beispielsweise ebenfalls yttrium-stabilisiertes Zirkoniumdioxid eingesetzt wird [MSP04, KwS07].

Der Laserabtrag in Flüssigkeiten unterliegt diesen Einschränkungen nicht. Mit diesem physikalischen Verfahren wird seit über zehn Jahren die Erzeugung hochreiner und disperser, insbesondere metallischer Nanopartikel ohne Einsatz chemischer Präkursoren untersucht [MKT00, KaM03, SFB04, BHK07, LHC07, Yan07, AmM09, BJW09, Sem10]. Es ermöglicht die Herstellung neuer Nanomaterialien mit vergleichsweise geringem Aufwand.

Jedoch bestehen nach wie vor Wissensdefizite im Bereich der physikalischen und chemischen Vorgänge zum Zeitpunkt des Materialabtrags und der Ausbildung der Nanopartikel [KeM95, MKT03, MMM08]. Dies betrifft insbesondere die Verwendung von Femtosekundenlaserpulsen, deren Propagation durch flüssige Medien aufgrund der hohen Intensitäten nichtlinearen Effekten unterliegt. Dabei kommt es zu einer Plasmabildung an einer Fokusposition, die von der eines klassischen, linearen Strahlverlaufs deutlich abweicht, und zu einer Strahlfilamentierung [Mar75, LKG03, BSN07, CoM07].

Dennoch sprechen für ultrakurze Laserpulse im Femtosekundenbereich folgende Vorteile:

1. **Unabhängigkeit vom Absorptionsspektrum:** Aufgrund der hohen Intensitäten ist eine Absorption des Ausgangsmaterials im NIR-Bereich keine Voraussetzung für den Materialabtrag (siehe Kapitel 2.2.1).
2. **Geringe thermische Einflusszone:** Nanopartikel lassen sich auch direkt in entzündbaren Medien wie organischen Lösungsmitteln oder in Lösungen mit empfindlichen Biomolekülen erzeugen [BHC08, PeB09].
3. **Erhalt der Stöchiometrie:** Für den Abtrag in der Gasphase wie auch in Flüssigkeiten ist mittels EDX nachgewiesen worden, dass die stöchiometrische Zusammensetzung des Ausgangsmaterials in den Nanopartikeln bei Femtosekundenlasern besser erhalten bleibt als bei Lasern im Nanosekundenbereich [Mar02, KBH04, BHG10, Sem10].
4. **Erhalt der Kristallstruktur:** Auch die Kristallstruktur von mittels Femto- und Pikosekundenlaserpulsen abgetragenen Nanopartikeln entspricht der Morphologie des Ausgangsmaterials. Dies wurde unter anderem an Halbleiterpartikeln nachgewiesen [SLP09] sowie im Rahmen von eigenen Abtragsversuchen am LZH auch mittels Pikosekundenlaserabtrag von tetragonalem Zirkoniumdioxid [BJW09], wie aus der Kristallstrukturanalyse in Abbildung 2.9 hervorgeht.

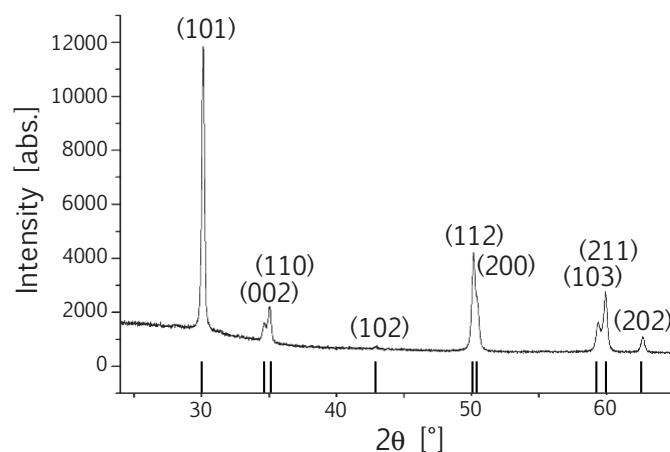


Abbildung 2.9: Röntgendiffraktometrische Analyse tetragonaler Zirkoniumdioxidnanopartikel, abgetragen mit Pikosekundenlaserpulsen [BJW09]. Die Daten entsprechen Raumgruppe $P4_2/nmc$ und weisen damit eine tetragonale Kristallstruktur nach.

Sehr kurze Laserpulse sind damit das ideale Werkzeug zur Umwandlung eines Werkstoffs in morphologisch ähnliche Nanopartikel und können insbesondere auch tetragonales Zirkoniumdioxid in nanopartikulärer Form erzeugen.



3 Zielsetzung und Vorgehen

3.1 Ziele der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es, den Femtosekundenlaserabtrag tetragonalen Zirkoniumdioxids insbesondere hinsichtlich der Abtragseffizienz zu verbessern. Den Schwerpunkt bilden dabei drei Anwendungsfelder:

1. Mikrostrukturierung von Oberflächen:

Die Mikrostrukturierung basiert meist auf einem Laserabtrag an Luft mit geringen Aspektverhältnissen. Wichtige Grundlage zur Optimierung ist die Kenntnis der **Abtragsraten** und ihrer **Einflussfaktoren**. Es sollen Maßnahmen aufgezeigt werden, um Mikrostrukturen hoher Qualität mit maximaler Produktivität in Bauteile aus tetragonalem Zirkoniumdioxid einzubringen.

2. Ausschneiden von Materialblöcken:

Schnittfugen mit tiefen Aspektverhältnissen ermöglichen das Ausschneiden ganzer Materialblöcke aus einem fertig gesinterten Grundkörper für eine abtragende Formgebung an Keramikbauteilen. Die Wahl der Prozessparameter und -schritte ist entscheidend für das **pro Zeit ausschneidbare Werkstoffvolumen**. Die Maximierung dieser Schnittraten ist der erste Schritt für eine künftige vollautomatische Formgebung mittels CAD und Femtosekundenlaserabtrags.

3. Erzeugung von Nanopartikeln in Flüssigkeiten:

Ein Abtrag in Flüssigkeiten ermöglicht die Erzeugung dispergierter Nanopartikel aus yttriumoxiddotiertem Zirkoniumdioxid. Durch geeignete Wahl der Prozessparameter sind die **Eigenschaften des Kolloids** beeinflussbar. Hinsichtlich der Prozesseffizienz ist die Konzentration dispergierter Nanopartikel dabei die entscheidende Größe. Es soll aufgezeigt werden, inwiefern mittels Variation von Laser- und Verfahrensparametern die Konzentration, Partikelgröße und Stabilität derartiger oxidkeramischer Nanopartikeldispersionen beeinflussbar sind.

3.2 Vorgehensweise

Die Bearbeitung der Aufgabenstellung erfolgt wie in Abbildung 3.1 dargestellt.

Die Arbeit beginnt mit einer Bestandsaufnahme der zur Verfügung stehenden Prozess- und Analystechnik, stellt die für die zu betrachtenden Laserprozesse signifikanten Einflussgrößen vor und untersucht die Optimierbarkeit der für die vorgestellten Anwendungsfelder einsetzbaren Abtragsprozesse.

Die entwickelten Abtragsstrategien werden anschließend auf praktische Anwendungsbeispiele übertragen, und die industrielle Einsetzbarkeit wird bewertet.

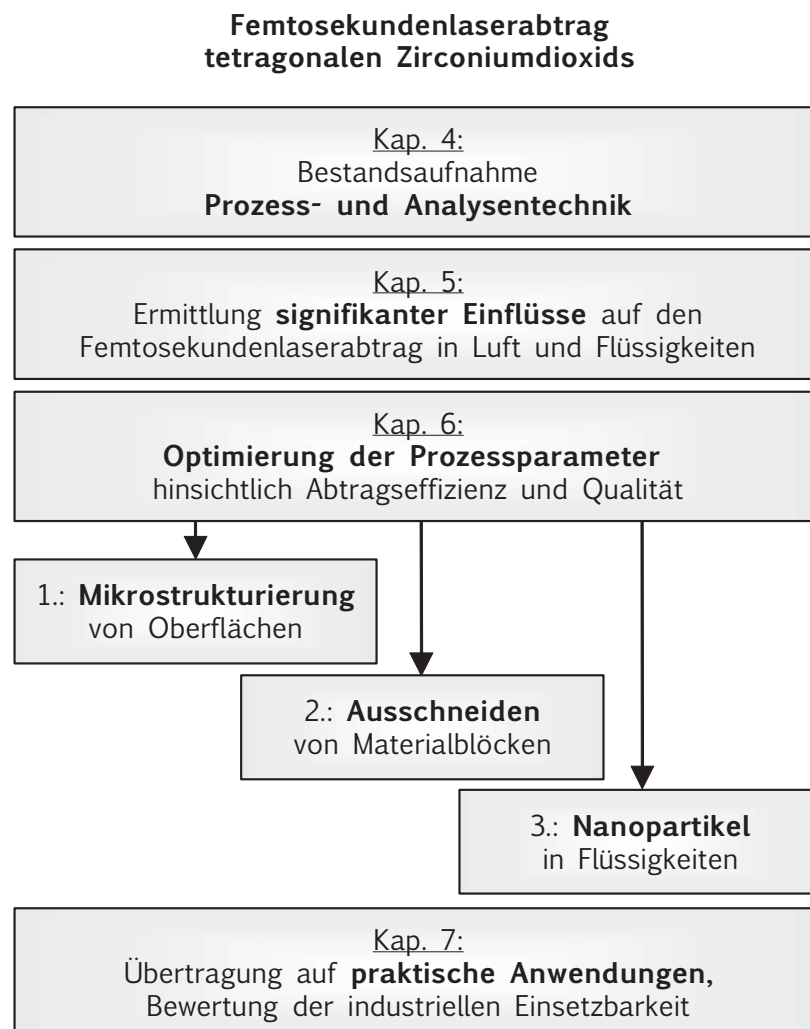


Abbildung 3.1: Vorgehensweise zur Verbesserung des Femtosekundenlaserabtrags von tetragonalem Zirkoniumdioxid



4 Versuchstechnik

4.1 Lasertechnik

4.1.1 Femtosekundenlaser-Verstärkersystem

Femtosekundenlaser für Anwendungen in der Materialbearbeitung sind fast ausschließlich Verstärkersysteme. Solche Systeme enthalten zusätzlich zur eigentlichen Ultrakurzpulsstrahlquelle, dem Oszillator, noch eine Verstärkereinheit, in der einzelne aus dem Oszillatorpulszug herausgepickte Femtosekundenpulse in einem separaten Laserresonator verstärkt werden. Obwohl die mittlere Ausgangsleistung der wenigen verstärkten Pulse oft nicht höher ist als die aller vom Oszillator erzeugten Pulse, kann eine Materialbearbeitung nur mit den verstärkten Pulsen erfolgen, die erst die Abtragsschwelle des Materials überwinden (siehe Kapitel 2.2 und Abbildung 4.1).

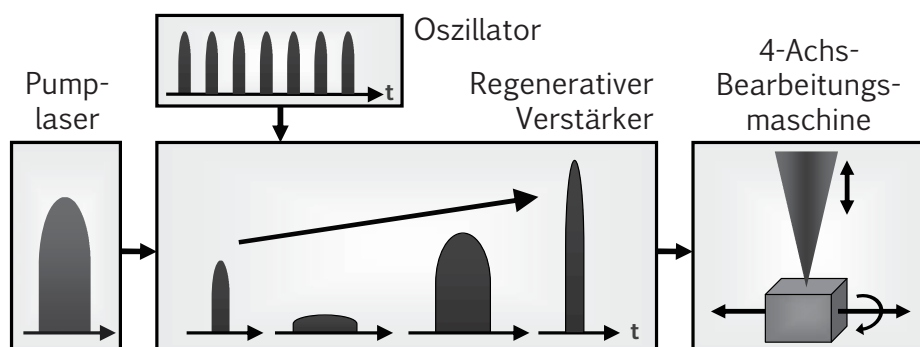


Abbildung 4.1: Komponenten zur Femtosekundenlasermaterialbearbeitung

Während Repetitionsraten von Oszillatoren im Megahertz-Bereich liegen, werden dabei nur einige Tausend bis Zehntausend Pulse pro Sekunde verstärkt. Diese Pulse werden von einem optischen Güteschalter, dem elektro-optischen Modulator (EOM), mittels schneller Polarisationsdrehung in den Resonator eingekoppelt, während die Energie der anderen Oszillatorpulse ungenutzt bleibt. Zur Auskopplung eines Pulses aus dem Resonator kommt ein zweiter EOM zum Einsatz, dessen Schaltzeitpunkt für eine maximale Verstärkung des umlaufenden Pulses vor der Auskopplung sorgt. Vor der Verstärkung der Pulse erfolgt außerdem eine zeitliche Streckung, die abschließend wieder aufgehoben wird. So kann die Verstärkung, die mit einem

Durchgang durch zahlreiche optische Komponenten verbunden ist, bei niedrigeren Intensitäten erfolgen, was höhere Pulsenergien ermöglicht und unter dem Begriff „Chirped Pulse Amplification“ (CPA) bekannt ist. Die Streckung und Kompression erfolgt mittels optischer Gitter, die sich die große spektrale Breite ultrakurzer Pulse zunutze machen: Unterschiedliche Wellenlängen legen im „Stretcher“ unterschiedliche Weglängen zurück und werden dann im Kompressor räumlich wieder zusammengeführt.

Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Femtosekundenlaser nutzt einen für heutige kommerzielle Systeme typischen Titan-Saphir-Kristall, der Pulse um 800 nm (mit einer spektralen Breite um 10 nm) verstärkt und dafür von einem frequenzverdoppelten Festkörperlaser bei 532 nm gepumpt wird. Der Ultrakurzpuls-Verstärker ist auf eine vom Pumplaser vorgegebene Pulswiederholrate von 5 kHz optimiert. Die emittierten Pulsenergien liegen bei bis zu 500 μJ , abhängig von der Pumpleistung, dem Auskopplungszeitpunkt aus dem Titan-Saphir-Resonator, dem Justagezustand des Verstärkers und der Integrität aller optischen Komponenten. Eine gezielte Abschwächung auf geringere Pulsenergien erfolgt erst hinter dem Strahlaustritt mittels eines teildurchlässigen Drehrad-Spiegels mit variablem Transmissionsgrad. Die verwendete Pulsdauer beträgt 120 fs.

4.1.2 Strahlführung und Material- bzw. Werkstückhandhabung

Der vom Lasersystem emittierte Rohstrahl hat einen Durchmesser von 5 mm. Mittels breitbandig reflektierender 45-Grad-Spiegel für den NIR-Bereich, die für die verwendeten Laserpulse eine Reflektivität von jeweils 99 % besitzen, wird er zur Fokussieroptik umgelenkt. Da das Lasersystem keine Leistungsregelung beinhaltet, erfolgt eine Strahlabschwächung mittels eines teilreflektierenden Spiegels. Ein kontinuierlich abnehmender Reflektionsgrad erlaubt unter Abgleich mit Messwerten eines thermisch arbeitenden Leistungsmesskopfs die manuelle Einstellung der mittleren Leistung auf den gewünschten Sollwert.

Zur Handhabung der Werkstücke kommt ein 4-Achs-System des Unternehmens 3D-Micromac zum Einsatz, dessen Linearachsen vom Unternehmen Aerotec stammen. Die Erzeugung der in dieser Arbeit untersuchten Teststrukturen erfolgt mittels NC-Programmen, die übliche G-Code-Verfahrensbefehle mit maschinenspezifischen Parametern kombinieren. In den meisten Fällen werden dabei zweidimensionale



Werkstückbewegungen in der horizontalen Ebene ausgeführt, während die vertikale Verfahrachse die Position der Fokussieroptik und somit des Laserfokus einstellt.

Zur Herstellung von Nanopartikeln in Flüssigkeiten wird im Rahmen dieser Arbeit ein offenes Glasgefäß in den Versuchsaufbau integriert und auf dessen Bodenfläche das Abtragsmaterial platziert. Die erforderliche Relativbewegung zwischen Laserfokus und Materialoberfläche bei senkrecht einfallendem Strahl erfolgt mittels eines entsprechenden Zwei-Achs-NC-Programms durch spiralenförmige Bewegungen des Glasgefäßes. Gegenüber einem geradlinigen Abtrag ermöglicht dies über die Fläche der Spiralbahn eine längere durchgängige Abtragsspur mit gleichmäßigem Puls-zu-Puls-Abstand ohne Stellzeiten und Umkehrbeschleunigungen.

4.2 Analystechnik

4.2.1 Lichtmikroskopie

Zur qualitativen Beurteilung, Dokumentation und Vermessung von Oberflächenstrukturen in der Größenordnung von Mikrometern genügt die Auflichtmikroskopie mit Weißlicht den meisten Ansprüchen bei der Mikrobearbeitung. Aufnahmen und Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden an verschiedenen Lichtmikroskopen mit typischen, 20- oder 50-fachen Objektivvergrößerungen durchgeführt. Diese waren zusätzlich zu den Okularen mit einer CCD-Kamera ausgestattet, um digitale Aufnahmen zu machen. Der Objektisch war mit einem Linearmesssystem versehen, um Strukturabmessungen mikrometergenau zu bestimmen.

Eine Variante der Weißlichtmikroskopie ist die Konfokalmikroskopie mit einem Profilometer, das Topographien dreidimensional erfasst. Das System „atos PLμ“ der ATOS GmbH, die inzwischen nicht mehr am Markt ist, vermisst die Topographie einer ausgewählten Fläche durch computergesteuertes, rasterndes Verfahren der Probe auf einem Präzisionsmesstisch und stellt die Messergebnisse zwei- oder dreidimensional graphisch dar.

4.2.2 Elektronenmikroskopie

Analog zur konfokalen Lichtmikroskopie stellt auch die Rasterelektronenmikroskopie ein Verfahren zur Erfassung von Oberflächentopographien dar, ermöglicht jedoch aufgrund der Abbildungsgenauigkeit eines gebündelten Elektronenstrahls Auflösungen deutlich unterhalb der Lichtwellenlänge.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Rasterelektronenmikroskope eingesetzt, die typischerweise im Hochvakuum betrieben wurden, um eine Wechselwirkung der Elektronen mit Gasmolekülen zu vermeiden. Keramische Bauteile müssen dabei zuvor mittels Kathodenzerstäubung mit einer leitenden Schicht, im Allgemeinen aus Gold, versehen werden, damit die Elektronen bei Anlegen einer Hochspannung in Richtung der Probenoberfläche beschleunigt werden. Die dabei emittierten Sekundärelektronen werden von einem Detektor erfasst und die Signale zu einem dreidimensionalen Abbild der Probenoberfläche zusammengesetzt. Das System CamScan S2 aus dem Baujahr 1987 kommt dabei auf eine Auflösung von 5 nm. Das zum Zeitpunkt der Nanopartikelanalyse verfügbare System „Quanta 400“ der Firma FEI aus dem Jahr 2009 mit Beschleunigungsspannungen von 1 bis zu 30 kV erlaubt Aufnahmen mit noch höherer Auflösung und erschließt mit Hilfe von Zusatzmodulen unter anderem die Möglichkeiten von Transmissionsaufnahmetechniken mittels STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) oder Aufnahmen bei annäherndem Atmosphärendruck mittels ESEM (Environmental Scanning Electron Microscopy) [Wan03].

Beide Systeme erlauben mittels EDX (energiedispersiver Röntgenstrahlanalyse) zudem eine Elementbestimmung an analysierten Proben. Dabei wird die charakteristische Röntgenstrahlung von Elektronenübergängen erfasst, wenn in der Probe kernnahe Elektronen aus Atomen herausgelöst und aus einem höheren Orbital substituiert werden. Für das verwendete tetragonale Zirkoniumdioxid zeigen sich dabei unter anderem charakteristische Röntgenübergänge von Zirkonium, Yttrium und Sauerstoff.

4.2.3 Dynamische Lichtstreuung

Bei der dynamischen Lichtstreuung (DLS) handelt es sich um eine weit verbreitete Kolloidanalysemethode. Sie erfasst die Intensitätsfluktuationen des an den Partikeln gestreuten Laserlichts und schließt auf Basis der anzugebenden Dichtedifferenz zwischen den Partikeln und dem Dispersionsmedium auf die Brownsche Bewegung.



Daraus ergeben sich der Diffusionskoeffizient des Kolloids sowie die Größe und, unter Anlegen einer Spannung, das Zetapotenzial der Nanopartikel (siehe Kapitel 2.4). Bei der ermittelten Partikelgröße handelt es sich um den hydrodynamischen Durchmesser und damit den äußeren Durchmesser der unbeweglichen Helmholtz-Schicht, an der die diffuse Ionenschicht bei einer Bewegung durch das Medium abgeschert wird [Bat67]. Der für diese Arbeit verwendete „Zetasizer“ des britischen Unternehmens Malvern Instruments wertet dafür die unter einem Winkel von 173° erfasste Rückstreuung aus und erhöht damit gegenüber klassischen 90° -Detektoren nach eigenen Angaben die Empfindlichkeit um zwei Größenordnungen, was insbesondere Messungen an Proben mit geringen Konzentrationen zugute kommt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das System zur Größenbestimmung an lasererzeugten Nanopartikeln aus Zirkoniumdioxid in Wasser verwendet.

5 Identifikation signifikanter Einflüsse

Soll das Ergebnis eines Lasermaterialabtrags verändert werden, stellt die Pulsenergie die erste Stellschraube dar. Gehen die Ansprüche über die Anpassung von Abtragsraten hinaus, wird zumeist die räumliche Fokussierung der Laserpulse verändert und der Puls-zu-Puls-Abstand auf der Werkstückoberfläche räumlich oder zeitlich variiert.

Über diese üblichen Prozessparameter hinaus gilt es, weitere Einflüsse zu identifizieren, die das Ergebnis des Femtosekundenlaserabtrags signifikant beeinflussen können. Mögliche Fehlerquellen, die eine reproduzierbare Materialbearbeitung erschweren, sind abweichende Eigenschaften des Werkstoffs oder des Umgebungsmediums, fehlerhaft justierte oder defekte optische und mechanische Komponenten sowie Umgebungseinflüsse wie das Raumklima. Menschliche Einflüsse wie Bedienungsfehler bei der Versuchsdurchführung, Messfehler sowie Interpretationsfehler können die Auswertung von Versuchsreihen darüber hinaus verfälschen.

5.1 Prozessparameter

5.1.1 Laserparameter

Die meisten nachverstärkten Femtosekundenlaser (siehe Kapitel 4.1.1) arbeiten heute nach wie vor mit Titan-Saphir-Kristallen und emittieren Laserstrahlung mit einer fest vorgegebenen zentralen **Wellenlänge** λ zwischen 780 und 800 nm [Nol99, RLP07]. Vom Lasersystem vorgegeben ist ferner die für die Fokussierbarkeit entscheidende **Strahlqualität**, die über die Beugungsmaßzahl M^2 angegeben wird [EDE04]. Bei den durchgeführten Versuchen betrug die Beugungsmaßzahl 1,4.

Innerhalb des Radius w eines Gaußstrahls wird der Anteil von $1/e^2$ der insgesamt emittierten Laserenergie transportiert (siehe Formel 5-1 mit Radius w und Intensität I). Bei den Strahlqualitäten üblicher gaußscher Profile ist der **Rohstrahldurchmesser** d_s dabei über kurze Distanzen annähernd konstant [ISO99]. Um schärfere Fokussierungen zu ermöglichen, kann der Strahldurchmesser mittels optischer Aufweitungen angepasst werden.



$$\frac{1}{e^2} = \frac{\int_0^w I \cdot dr}{\int_0^\infty I \cdot dr}$$

Formel 5-1

Aufgrund des CPA-Aufbaus ist nur die Verstärkung eines begrenzten Bruchteils der vom Oszillator üblicherweise im Megahertz-Bereich emittierten Seed-Pulse möglich. Die **Pulswiederholrate** f_p wird vom Hersteller der Lasersysteme auf wenige Kilohertz begrenzt, um dem Anwender stets die maximal erreichbare Pulsenergie zur Verfügung zu stellen. Üblich ist lediglich eine Reduktion der Wiederholrate durch den Anwender ohne Zugewinn an Pulsenergie. Für die Materialbearbeitung bedeutet das höchstmögliche Abtragsraten, beim verwendeten „Spitfire Pro“-System beispielsweise mit Pulsenergien von 500 µJ und Wiederholraten bis zu 5 kHz.

Die **Pulsdauer** τ_p ist variabel. Eine Justage über die Position eines Kompressor-gitters erfolgt dabei jedoch lediglich qualitativ, um abhängig vom gewählten Auskoppelzeitpunkt der nachverstärkten Pulse die Pulsdauer auf die maximale Kompression nachjustieren zu können. Eine quantitative Pulsdauermessung kann lediglich hinter dem Strahlausgang durch den Bediener erfolgen: In einer Autokorrelation legen dabei hinter einem Strahlteiler zwei Teilpulse eine unterschiedliche Strecke zurück und werden in einem nichtlinearen Kristall parallel überlagert. Die Messung des dabei erzeugten Summenfrequenzsignals erlaubt einen Rückschluss auf die Pulsdauer. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Femtosekundenlaserpulse haben eine Dauer von ca. 120 fs.

Der in der Praxis wichtigste Laserparameter, die **Pulsenergie** E_p , wird durch eine nachträgliche Abschwächung hinter dem Strahlausgang eingestellt. Möglich sind ein teildurchlässiger Spiegel, der mit Abstrichen bei der Symmetrie des Strahlprofils auch mit variablem Reflektionsgrad erhältlich ist und so über einen großen Bereich eine genaue Einstellung der Pulsenergie ermöglicht, oder eine Kombination aus einer $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte zur Polarisationsdrehung und einem anschließenden Polarisationsfilter. Letztere erlaubt aufgrund der stets linearen **Polarisation** der Titan-Saphir-Laser ebenfalls eine freie Pulsenergieeinstellung. Durch Einführen eines im Allgemeinen thermisch arbeitenden Leistungsmesskopfes in den Strahlengang wird die mittlere Leistung des abgeschwächten Strahls erfasst und über die Puls-wiederholrate auf die Pulsenergie geschlossen.

5.1.2 Fokussierung

Die räumliche Fokussierung der Laserpulse wird entscheidend von der Wahl und der Justage der Fokussieroptik bestimmt. Achromatische Linsensysteme, die die chromatische Aberration, einen bei breitbandigen Lasern nicht zu vernachlässigenden Abbildungsfehler, kompensieren, ermöglichen bei kürzeren **Brennweiten** f die Arbeit mit kleineren Fokusradien. Die bei scharfer Fokussierung abnehmende Rayleigh-Länge z_R (siehe Formel 5-2 mit Fokusradius w_0 , Wellenlänge λ) erhöht jedoch den Justageaufwand und die Ansprüche an die Homogenität der Probenoberfläche.

$$z_R = \frac{\pi \cdot w_0^2}{\lambda} \quad \text{Formel 5-2}$$

Der erzielbare minimale Abtragsdurchmesser d_a entspricht dabei nicht dem rechnerischen Fokusradius d_0 . Letzterer ergibt sich bei einem gaußförmigen Strahlprofil per Definition als der Durchmesser, innerhalb dessen in der Fokusebene der Anteil von $1/e^2$ der gesamten Pulsenergie vorliegt. Der Fokusradius hängt somit nur vom Strahlengang, nicht jedoch von der Pulsenergie ab (siehe Formel 5-3 mit Fokusradius w_0 , Wellenlänge λ , Brennweite f , Rohstrahlradius w_s , Beugungsmaßzahl M^2).

$$w_0 = \frac{\lambda \cdot f}{\pi \cdot w_s} \cdot M^2 \quad \text{Formel 5-3}$$

Relevant für den Abtragsdurchmesser auf einem Werkstück ist dagegen ein Zusammenspiel mehrerer Parameter, die die Materialoberfläche im Bereich um den Fokuspunkt beeinflussen, darunter neben dem Fokusradius insbesondere die Pulsdauer und die Fluenz. Die **Fluenz** F beschreibt die räumliche Kompression der Pulsenergie: Sie ist das zeitliche Integral der Intensität im Fokuspunkt über die Pulsdauer (siehe Formel 5-4, mit Pulsdauer τ , maximaler Intensität in der Strahlachse $I_{\max}$). Das entspricht im einfachsten Fall eines Flat-top-Strahlprofils der Pulsenergie pro bestrahlter Fläche.

$$F = \int_{\tau} I_{\max} dt \quad \text{Formel 5-4}$$



Für gaußförmige Strahlen ergibt sich die Fluenz $F_{\text{Gauß}}$ als das Zweifache der Pulsenergie geteilt durch die Fläche des Strahls in der Werkstückebene [Liu82, Hüg92] (siehe Formel 5-5, mit Pulsenergie E_p , Strahlradius w).

$$F_{\text{Gauß}} = \frac{2 \cdot E_p}{\pi \cdot w^2} \quad \text{Formel 5-5}$$

In wissenschaftlichen Publikationen zur Materialbearbeitung mit ultrakurzen Pulsen gilt die Fluenz, obwohl sie vielfach auf unterschiedliche Weise und mit unterschiedlichem Ergebnis ermittelt wird, als Pflichtangabe, da sie etwa mit den Abtragsraten in engerem Zusammenhang steht als andere Kenngrößen. Erfolgt eine Ermittlung der Fluenz über das Messen des Abtragsdurchmessers, ist dabei jedoch mit falschen Ergebnissen zu rechnen, sofern für den Strahldurchmesser des betreffenden Laserprozesses keine Korrekturfaktoren vorliegen [FaG06, MOF07]. Dies gilt insbesondere für Rückschlüsse aus Veränderungen der Pulsenergie, da diese den Abtragsdurchmesser unmittelbar beeinflusst.

Da ein Laserabtrag in der Praxis selten im Vakuum erfolgt, sind für den Strahlverlauf auch Beugungseinflüsse des Umgebungsmediums zu beachten, das die Propagation ultrakurzer Laserpulse zudem nichtlinearen Effekten unterwirft. Während diese Effekte an Luft geringere Auswirkungen haben, sind sie in flüssigen Medien nicht vernachlässigbar [ABC05, BSN07, CoM07]. So führt der nichtlineare Anteil des **Brechungsindex** n (siehe Formel 2-2) bei hohen Laserintensitäten unter anderem zur so genannten Selbstfokussierung und verlagert die Fokusebene in Richtung der Strahlquelle [Cha81, DTD02, MWS07].

Ein weiterer wichtiger Parameter für viele Laserabtragsprozesse ist die **Fokusposition** in Relation zur Werkstückoberfläche: Die Zunahme des Strahlradius w mit der Entfernung von der Fokusebene hängt, sofern Einflüsse des Mediums vernachlässigbar sind, neben dem Fokusabstand nur von der Rayleighlänge ab (siehe Formel 5-6, mit Fokusradius w_0 , Fokusabstand in Axialrichtung z , Rayleighlänge z_R) [Hüg92, EDE04].

$$w = w_0 \cdot \left(1 + \frac{z^2}{z_R^2}\right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Formel 5-6}$$

Während die Rayleighlänge bei vorgegebenem Rohstrahl nur durch die Auswahl der Fokussieroptik beeinflussbar ist, erlaubt die relative Verschiebung von Optik und Werkstück eine gezieltere Anpassung der Wechselwirkungsfläche. Eine Material-

bearbeitung außerhalb der Fokusebene kommt daher beispielsweise zum Einsatz, um Schnittbreiten flexibel anzupassen. Eine andere Anwendung ist die Nachführung der Fokusebene, um Bohrungen und Schnitte mit großem Aspektverhältnis zu optimieren. Wird während eines tiefen Schnittes der Fokus in das Materialinnere nachgeführt, sind Abschirmungseffekte an der Eintrittsseite des Laserstrahls zu berücksichtigen.

5.1.3 Puls-zu-Puls-Abstand

Der Abstand Δx zweier aufeinander folgender Pulse auf dem Werkstück ist meist von entscheidendem Einfluss auf das Bearbeitungsergebnis, denn in der unmittelbaren Umgebung eines bereits erfolgten Abtrages kommt es im Werkstoff zu Eigenschaftsveränderungen (etwa zu Erwärmung oder Spannungsrissen) und im Medium zu Druckveränderungen und zur Verteilung abgetragenen Materials. Insbesondere Letzteres ist auch bei ultrakurzen Pulsen mit Wiederholraten im Kilohertz-Bereich für die Materialbearbeitung relevant, da das abgetragene Material die Propagation und Absorption nachfolgender Laserpulse beeinflussen kann.

Bei einem Abtrag in flüssigen Medien kommt dem Puls-zu-Puls-Abstand besondere Bedeutung zu, da sich im Laserfokus eine **Kavitationsblase** ausbildet. Diese plasmainduzierte Blase kann Ausdehnungen in der Größenordnung von Zehntelmillimetern erlangen, bevor sie nach einer Lebensdauer im Millisekundenbereich kollabiert. Nachfolgende Pulse, die auf eine Kavitationsblase auftreffen, leisten aufgrund der Streuung an der Blase nahezu keinen Beitrag zum Abtrag [VLF08, SSC10].

Die Variation des Puls-zu-Puls-Abstandes Δx erfolgt naheliegend über die **Geschwindigkeit** v , mit der der Laserstrahl relativ zur Materialoberfläche bewegt wird (Scan-geschwindigkeit des Strahls oder Verfahrensgeschwindigkeit des Werkstücks) oder durch den zeitlichen Abstand zwischen den Pulsen. Bei gleichbleibender Repetitionsrate f_p ändert sich der Puls-zu-Puls-Abstand bei der Materialbearbeitung in der Praxis damit allein mit der gewählten Scan- oder Verfahrensgeschwindigkeit v (siehe Formel 5-7).

$$\Delta x = \frac{v}{f_p}$$

Formel 5-7



5.2 Werkstoff

Keramische Werkstoffe weisen aufgrund ihrer Sinterstruktur stets **Inhomogenitäten** auf. Je nach Ausprägung ist so ein mikro- bis makroskopischer Einfluss des Gefüges auf das Abtragsergebnis möglich. Dies gilt ebenso für eine **Vorschädigung** des Materials, zu der auch Gefügeveränderungen in Folge eines vorausgegangenen Bearbeitungsprozesses gehören können.

Ferner ist die Qualität von Keramiken von den Korngrößen des Ausgangsmaterials und von den Parametern der **Sinterprozesse** abhängig, sodass zwischen vergleichbaren Materialien verschiedener Hersteller und zwischen unterschiedlichen Chargen desselben Herstellers Unterschiede bestehen können.

Eine mangelhafte Reproduzierbarkeit der Ergebnisse von Abtragsversuchen bei ansonsten konstanten Prozess- und Umgebungsparametern kann auf derartige Materialabweichungen zurückzuführen sein. Für die Durchführung belastbarer Parameterstudien werden daher stets neue Materialproben aus derselben Produktionscharge verwendet.

5.3 Justage

Die Justage insbesondere **optischer Komponenten** ist bei Laserprozessen ein kritischer Faktor, dessen Einfluss mit der Komplexität der Strahlführung stark zunimmt und sowohl Komponenten innerhalb des Lasers als auch die externe Strahlführung betrifft.

Moderne Femtosekundenlaser-Verstärkersysteme reduzieren mittels unempfindlicher Optikhalterungen die Gefahr einer ungewollten Dejustage von Komponenten innerhalb des Lasergehäuses infolge äußerer, etwa klimatischer, Einflüsse. Dennoch unterliegt bei dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten System die Verstärkung der aus dem Oszillator-Pulszug herausgepickten Laserpulse Schwankungen in Folge thermischer Einflüsse. Vor jedem Versuch empfiehlt sich daher eine Überprüfung und oftmals Nachjustage des Auskopplungszeitpunkts aus dem Titan-Saphir-Resonator sowie eine Anpassung der Pulskompression.

Die Strahlführung nach Austritt aus dem Lasergehäuse erfolgt entsprechend Kapitel 4.1.2. Zu den Fehlerquellen gehört dabei eine ungenaue **Zentrierung** des Strahls, durch die äußere Bereiche des Strahlprofils an einem der Spiegel

abgeschnitten werden und Beugungseffekte auftreten können. Eine Strahlumlenkung in anderen Winkeln als 45° kann aufgrund höherer Absorption zur Abnahme der effektiv genutzten Pulsenergie und zu intensitätsabhängigen Strahlprofiländerungen führen. **Verschmutzungen** der Spiegelflächen führen zu Defekten im Strahlprofil und einer möglichen Absorption, die mangelhafte Homogenität des Abtrags und im schlimmsten Fall Schädigungen der Spiegel zur Folge haben. Sie sind dabei um so schwieriger als Fehlerquelle auszumachen, je zahlreicher und unzugänglicher die Umlenkspiegel im Strahlengang sind. Besonders wichtig ist für die meisten Mikrostrukturierungsanwendungen die **senkrechte Ausrichtung** des Laserstrahls zur Fokussieroptik sowie zur Oberfläche und zur Verfahrensebene des Werkstücks, um symmetrische und berechenbare Abtragsgeometrien zu erhalten. Abweichungen zeigen sich oft erst unter elektronenmikroskopischer Betrachtung der Ergebnisse.

5.4 Umgebungseinflüsse

Auf einen Bearbeitungsprozess wirken auch Parameter, deren Ursprünge außerhalb des Bearbeitungssystems liegen, die also ursächlich weder auf die Funktion oder Justage der Laser- und Strahlführungskomponenten noch auf die Beschaffenheit und Handhabung des Werkstücks zurückgehen, sondern diese nur mittelbar beeinflussen.

Hierzu gehört insbesondere das **Raumklima**. Ohne anderweitige Veränderung an einem Versuchsaufbau können Temperatur und Luftfeuchtigkeit etwa die Justage eingespannter optischer Komponenten und die Absorption eines Materials teilweise irreversibel beeinflussen, sodass die Labore zu klimatisieren sind. Ferner sind **Vibrationen** zu vermeiden bzw. vibrierende Bauteile wie externe Wasserkühler schwingungstechnisch vom Strahlengang zu trennen, da eine Dejustage optischer Komponenten während eines laufenden Prozesses die Fokussierung bzw. die Vorschubpräzision auf der Werkstückoberfläche beeinträchtigt.



6 Entwicklung von Abtragsstrategien

6.1 Oberflächenstrukturen

Der Erzeugung von Mikrostrukturen liegt bei oberflächlicher Betrachtung (auch im wörtlichen Sinne) die Bearbeitung makroskopisch ebener Flächen mit geringen Aspektverhältnissen zugrunde. Das Abtragsvolumen ist im Verhältnis zur bearbeiteten Grundfläche gering. Dennoch sind die Abtragsraten pro Puls im Allgemeinen deutlich geringer als die angestrebten Strukturtiefen. Daher empfiehlt sich auch eine sprichwörtlich tiefer gehende Betrachtung der Abtragseffizienzen, wenn mit Femtosekundenlaserpulsen beispielsweise Linienstrukturen erzeugt werden. Das Kapitel geht dabei auf Besonderheiten der Femtosekundenlasermikrostrukturierung von tetragonalem Zirkoniumdioxid ein.

6.1.1 Abtragsraten

Als Kenngröße zur Quantifizierung der Abtragseffizienz für unterschiedliche Materialien hat sich die Abtragstiefe pro Puls etabliert. Die bestgeeignete Bezugsgröße beim Abtrag mit Femtosekundenlasern ist die Fluenz, deren genaue Bestimmung jedoch nichtlineare Effekte im Strahlengang in der Praxis erschweren (siehe Kapitel 2.2.2 und 5.1.2). Sie bezieht die Pulsenergie auf die bestrahlte Fläche und ist somit ein Maß für die im Bereich des tiefsten Abtrags eingebrachte Energie.

Zur Bestimmung der Abtragsraten von tetragonalem Zirkoniumdioxid für Titan-Saphir-Femtosekundenpulse wurden unter Verwendung einer achromatischen Optik mit einer Brennweite von 80 mm jeweils 50 Laserpulse auf die Probenoberfläche fokussiert. Die Abtragstiefe wurde mittels konfokaler Mikroskopie mit einer Genauigkeit von wenigen Mikrometern bestimmt, was bei einem Aspektverhältnis des Abtragskraters von weniger als 1 mit lichtmikroskopischen Methoden problemlos möglich ist. Neben der allgemein üblichen Variation der Pulsenergie (in diesem Fall mit Werten von 5 bis 280 μJ) wurde für jede Pulsenergie zudem die Position der Fokussieroptik zur Oberfläche variiert, um den Wert der Fluenz durch Variation der bestrahlten Fläche zu verändern. Für eine annähernd lineare Strahlpropagation an Luft ergeben sich dann für die Fokussierung eines Rohstrahldurchmessers von 2,5 mm die angegebenen Fluenzen (siehe Kapitel 5.1.2).

Die Pulsabtragsrate nimmt im betrachteten Bereich über die logarithmisch aufgetragene Fluenz linear zu und verläuft unter Einbeziehung einer Beugungsmesszahl von $M^2 = 1,4$ entsprechend Abbildung 6.1 für alle verwendeten Pulsenergien und Fokuspositionen deckungsgleich.

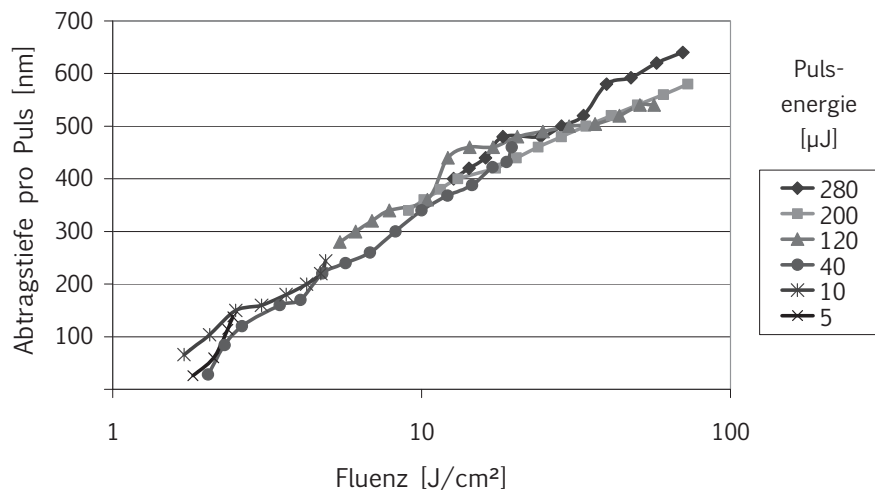


Abbildung 6.1: Femtosekundenlaserabtragskurve für tetragonales Zirkoniumdioxid: Abtragsraten pro Puls bei Bearbeitung mit 50 Laserpulsen

Es handelt sich dabei um denselben Fluenzbereich, für den aus der Literatur bei anderen Keramiken ein nichtlinearer Verlauf des Graphen bekannt ist [HSA00]. Für Gamma-Korund wurde dort bei einem Wert von 10 J/cm² der Übergang von nicht-thermischen, von Coulomb-Explosionen geprägten zu thermischen, von Phasenexplosionen dominierten Abtragsmechanismen ermittelt, bei dem sich die Steigung des Abtragsratenverlaufs ändert. Für tetragonales Zirkoniumdioxid deutet der ermittelte Verlauf darauf hin, dass für den betrachteten Fluenzbereich ein durchgehend nicht-thermischer Abtrag vorliegt (siehe Kapitel 2.2.2). Das Ergebnis steht in Übereinstimmung mit Studien zum Femtosekundenlaserabtrag yttriumstabilisierten Zirkoniumdioxids, in denen zur Bestimmung von Schwellenfluenzen die Abtragsdurchmesser betrachtet wurden und anhand von REM-Aufnahmen ein nicht-thermischer Abtrag nachgewiesen wurde [DMY08]. Die Schwellenfluenz wurde dabei zu 1,6 J/cm² bestimmt.

Die hier ermittelten Werte haben Gültigkeit für eine Pulsdauer von 130 fs und eine Zentralwellenlänge von 800 nm. Durch Variation der Pulsenergie kann bei der betrachteten Keramik somit unter typischen Rahmenbedingungen für eine Mikro-



strukturierung die Abtragstiefe pro Puls für oberflächliche Mikrostrukturen linear angepasst werden.

6.1.2 Linienstrukturen

Die Effizienz eines Femtosekundenlaserabtrags nimmt bei zunehmendem Aspektverhältnis der Strukturen ab. Dies ist von anderen Materialien bekannt und geht insbesondere darauf zurück, dass sich der Abtragsgrund im Verlauf der Bearbeitung nicht mehr in der Fokusebene befindet [Bau05]. Auch ein Nachfahren der Fokusebene in das Werkstück hinein durch Absenken der Fokussieroptik schafft hinsichtlich der Abtragseffizienz nur bedingt Abhilfe, da dann an der Eintrittsöffnung der erzeugten Bohrung oder Schnittfuge der äußere Bereich des Strahls abgeschirmt wird. Mikrobohrungen mit hoher Präzision sind daher mit Femtosekundenlasern zwar demonstriert worden, erfordern aber viel Zeit [KBO03].

Als praktikabler erweist sich die Erzeugung linearer oder flächiger Mikrostrukturen unter Verwendung eines definierten Vorschubs. Geradlinige Grabenstrukturen stehen bei der Beurteilung der Machbarkeit und Effizienz unterschiedlicher Strukturierungsansätze im Mittelpunkt des Interesses. Grundsätzliche Schlüsse über Qualität und Effizienz eines Abtrags sind so für unterschiedliche Parametersätze leicht vergleichbar.

Zur Beurteilung der erzielbaren Ergebnisse wurden die Laserpulse (Pulsenergie), die Fokussierung (Brennweite, Fokusbereich) und die Werkstückhandhabung (Verfahrensgeschwindigkeiten, Wiederholungszahl) variiert. Die Auswertung erfolgte unter anderem mittels REM-Aufnahmen und konfokaler Mikroskopie zur optischen Vermessung von Tiefenprofilen.

Dabei ließen sich in tetragonalem Zirkoniumdioxid schädigungsfreie Strukturen mit hohen Kantenqualitäten erzeugen. Abbildung 6.2 stellt Abträge dar, die mittels 16-fachem Verfahren einer Probe bei einer mittleren Ausgangsleistung von 800 mW (links, $F = 80 \text{ J/cm}^2$) und 50 mW (rechts, $F = 60 \text{ J/cm}^2$) entstehen.

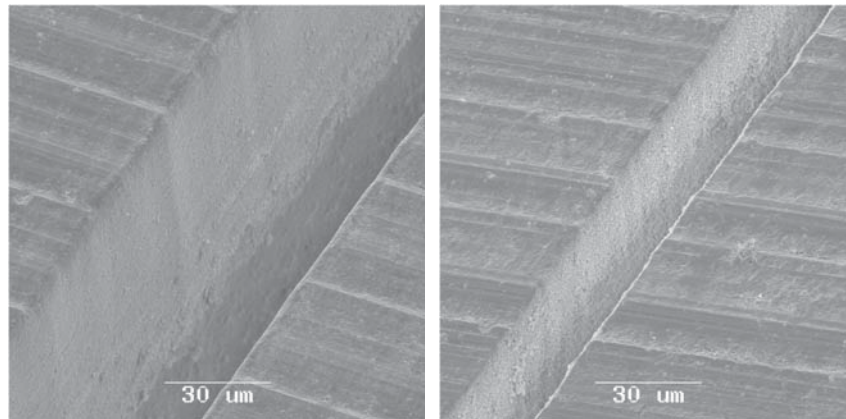


Abbildung 6.2: Beispielhafter Linienabtrag mit hoher Ausgangsleistung (800 mW, links) und geringerer Ausgangsleistung (50 mW, rechts) bei 16 Werkstücküberfahrten

Den Einfluss der Wiederholungsschritte bei identischen Laser- und Fokussierungsparametern verdeutlicht Abbildung 6.3: Im Vergleich mit der 16-fachen Bearbeitung einer Grabenstruktur mit einer Verfahrgeschwindigkeit von 80 mm/min (links) verbleiben bei einer nur 4-fachen Bearbeitung mit einer entsprechend geringeren Verfahrgeschwindigkeit von 20 mm/min (rechts) bei insgesamt gleichem Energieeintrag deutlich mehr Unebenheiten im Abtragsgraben.

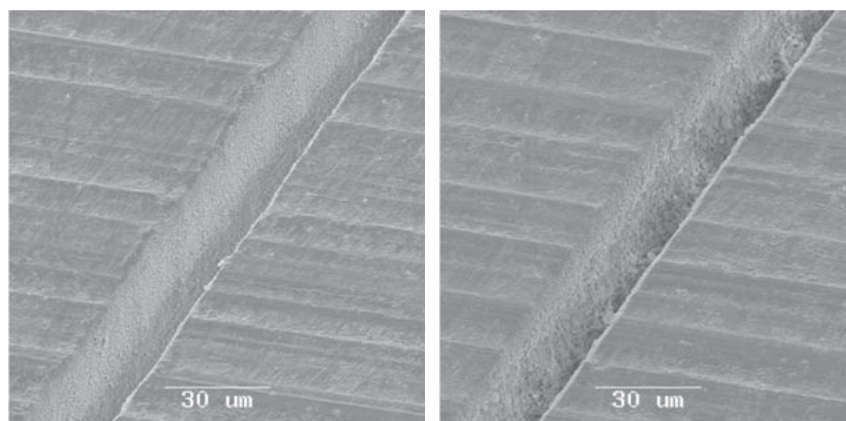


Abbildung 6.3: Linienabtrag bei 16 Überfahrten mit 80 mm/min (links) und 4 Überfahrten mit 20 mm/min (rechts) bei gleichem Energieeintrag

Analog zum verbreiteten „Polieren“ von Laserschnittfugen, bei dem der Laserstrahl nach Fertigstellen eines Schnittes weiter durch die Fuge geführt wird, ist somit eine Verbesserung sogar ohne Verlängerung der Prozesszeit möglich, indem bei häufigerem Verfahren die Verfahrgeschwindigkeit erhöht wird. Dieser Ansatz zur Qualitätsverbesserung findet seine Grenze in der Wiederholgenauigkeit der Linear-

achsen, die bei hohen Geschwindigkeiten nicht mehr gewährleistet ist. Die Fugenqualität steigt sowohl mit der Anzahl der Bearbeitungsschritte als auch mit der Präzision der Bearbeitungsmaschine. Bei dem verwendeten Achssystem lag die Grenze bei ca. 1 m/min.

Abbildung 6.4 stellt das Ergebnis einer Profilmessung grafisch dar. Die Probe wurde mit einer Ausgangsleistung von 500 mW bei einer Fluenz von 75 J/cm² bearbeitet, indem sie im Laserfokus bei einer Pulswiederholrate von 1 kHz viermal mit einer Geschwindigkeit von 320 mm/min verfahren wurde. Eine Analyse am zentralen Abtragsgrund ergibt bei einem Messpunktabstand von 3,5 µm eine Rauheit von $R_z \approx 0.045 \mu\text{m}$.

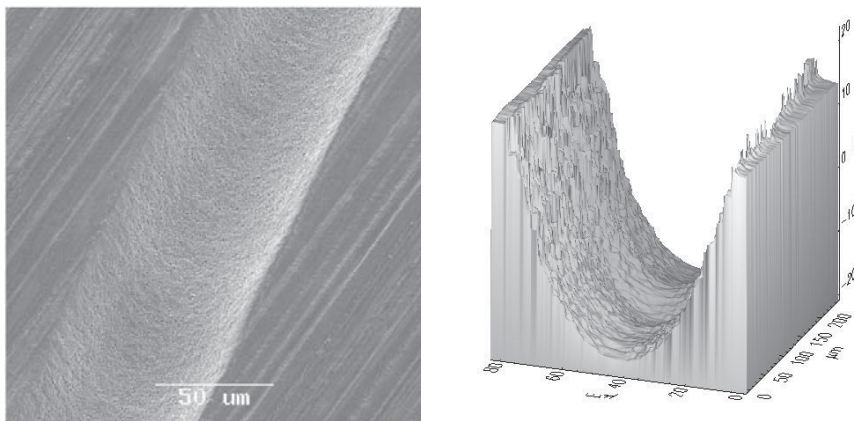


Abbildung 6.4: Linienabtrag bei 4 Überfahrten mit 500 mW und 320 mm/min: REM (links) und Darstellung einer Profilmessung des Abtragsgrundes (rechts)

Das Beispiel zeigt anhand der Strukturierungstiefe von 30 µm zugleich auf, dass die Abtragstiefe pro Puls bei stationärem Abtrag (siehe Kapitel 6.1.1) rechnerisch nicht auf die Abtragstiefe von Linienstrukturen übertragbar ist. Die Prozessparameter des Abtrags in Abbildung 6.4 führen zu einem rechnerischen Fokussdurchmesser von 20,6 µm (siehe Kapitel 5.1.2). Dies bedeutet bei einer Bearbeitungsgeschwindigkeit von insgesamt 1,33 mm/s eine Bestrahlungsrate von 15 Pulsen pro Punkt. Bei 75 J/cm² hätte eine vergleichbare stationäre Bestrahlung bei einer Pulsabtragsrate von etwa 600 nm (siehe Kapitel 6.1.1) zu einer Abtragstiefe kleiner 10 µm geführt, bei der Linienstrukturierung liegt sie mit 30 µm jedoch deutlich darüber.

Grund ist die geringere Abschirmung der Pulsrandbereiche: Bei einer Mikrobohrung, wie sie bei stationärem Abtrag entsteht, bleibt ein größerer Anteil der Pulsenergie ungenutzt, indem der Bereich geringer Intensitäten die Abtragsschwelle des Materials

nicht überschreitet. Beim Abtrag eines bewegten Werkstücks dagegen gelangt ein deutlich höherer Anteil der gesamten Pulsenergie in den Fokuspunkt und leistet seinen Beitrag zum Abtragsprozess.

Zur gleichmäßigen Strukturierung von Oberflächen stellen parallel nebeneinander gesetzte Linienabträge eine einfache und effiziente Methode dar. Für derartige Strukturierungen muss in der Praxis der zeitliche Aufwand einer flächigen Strukturierung abgewogen werden: Dieser erhöht sich, wenn die Linienabstände kleiner werden (bis zur durchgehenden Strukturierung der gesamten Oberfläche) und die eingebrachte Energie pro Strecke zunimmt (durch geringere Verfahrensgeschwindigkeiten oder Mehrfachbearbeitung).

6.1.3 Debris

Bei hohem Pulsüberlapp, also einem Puls-zu-Puls-Abstand, der den Abtragsdurchmesser deutlich unterschreitet, zeigt tetragonales Zirkondioxid ein für die Ultrakurzpulsbearbeitung ungewohntes Verhalten der Wiederanlagerung abgetragenen Materials (Debris), das vor allem bei flächiger Strukturierung zu einer harten, unregelmäßigen Schicht oberhalb der Abtragsfläche führt. Zielführende Ansätze, diesen Effekt zu unterdrücken, ohne die Probe nachbearbeiten zu müssen, wurden in der Veränderung der Fokusslage und der Verwendung einer Oberflächenbenetzung mit Flüssigkeiten gefunden. Abbildung 6.5 demonstriert das Auftreten einer solchen versinterten Debris-Schicht (links) und ihre Vermeidung mittels einer Verlagerung des Fokus in den Bereich oberhalb der Werkstückoberfläche (rechts) am Beispiel von Pulsen mit 10 μJ und einem Linienabstand von 5 μm . Der Unterschied zwischen beiden Proben besteht in einer Fokusverlagerung um 300 μm nach oben. Abtragsprodukte oberhalb der Probe werden so mit Hilfe der plasmainduzierten Druckwelle aus dem Bearbeitungsbereich entfernt, ohne zu versintern.

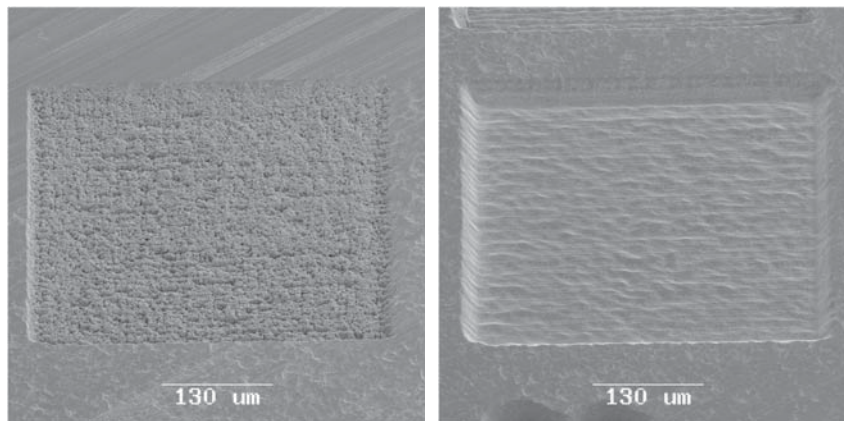


Abbildung 6.5: *Flächige Bearbeitung durch Abfahren eines Linienrasters mit 50 mW Ausgangsleistung in der Fokusebene (links) und unterhalb der Fokusebene (rechts)*

Insbesondere bei größeren Abtragsvolumina lohnt sich eine Alternative, um Rückstände aus dem Abtragsprozess bereits während der Bearbeitung aus dem Prozessbereich zu entfernen: der Einsatz einer oberflächlichen Flüssigkeitsschicht. Die in Abbildung 6.6 dargestellten Gräben wurden unter Verwendung identischer Laser- und Prozessparameter erzeugt, wobei im zweiten Fall die Ansammlung von Debris im Abtragsgraben durch kontinuierliches Aufsprühen einer Wasserschicht auf die Oberfläche verhindert wurde. Das Ergebnis sind eine glattere Schnittkante und die vollständige Entfernung des abgetragenen Materials aus der Fuge.

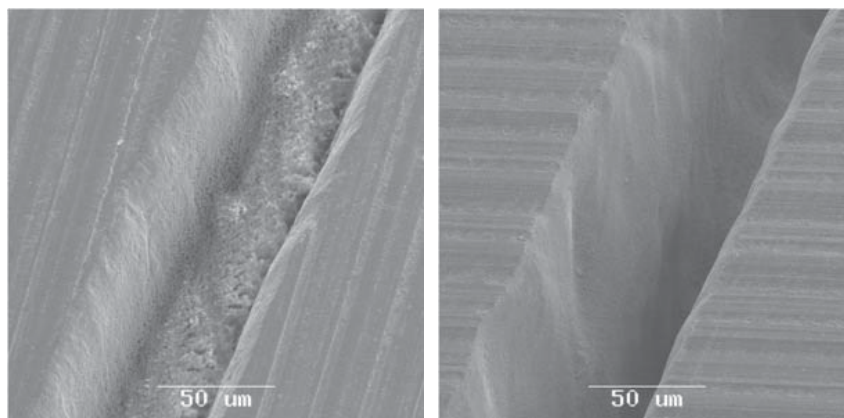


Abbildung 6.6: *Linienabtrag unter Verwendung von 400 mW Ausgangsleistung an Luft (links) und durch eine Wasserschicht (rechts)*

Im Beispiel des flächigen Materialabtrags in Abbildung 6.7 wurden Linien im Abstand von 5 µm mit Vorschubgeschwindigkeiten von 80 mm/min in die Zirkoniumdioxid-Oberfläche eingebracht. Die beiden Proben wurden mit identischen Laser- und

Prozessparametern bearbeitet, wobei im linken Bild abgetragenes Material zu einer harten oberflächlichen Schicht versinterte und im rechten Bild eine dünne Wasserschicht auf der Oberfläche das Einbringen einer tiefen Kavität ermöglichte.

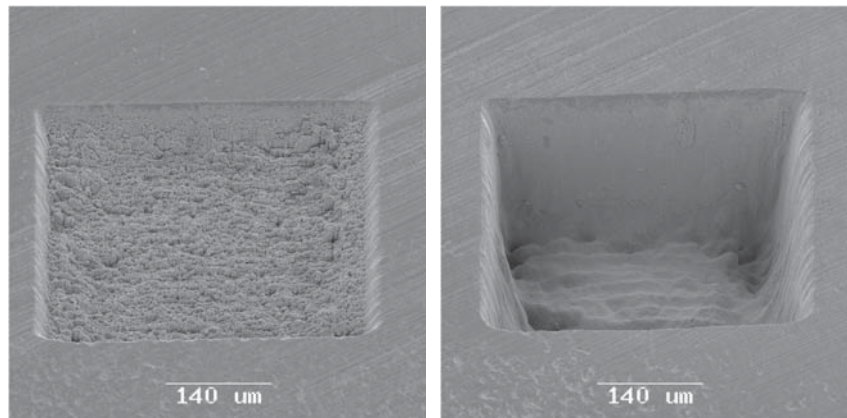


Abbildung 6.7: Flächige Bearbeitung durch Abfahren eines Linienrasters (horizontal) mit 100 mW Ausgangsleistung an Luft (links) und durch eine Wasserschicht (rechts)

Abbildung 6.8 zeigt am Beispiel von Aceton die Übertragbarkeit des Ansatzes auf den Einsatz von Lösungsmitteln. Aufgrund der geringeren Oberflächenspannung ist die Höhe der verwendeten Flüssigkeitsschicht so präziser einstellbar und messbar. Die Beispiele demonstrieren, dass die geringste durchgängige Flüssigkeitsschicht (0,28 mm) das qualitativ und quantitativ beste Abtragsergebnis liefert: Bei zunehmender Flüssigkeitssäule führen die unter anderem auf Absorption und Selbstfokussierung zurückgehenden Veränderungen der Strahlpropagation zu einem unregelmäßigeren Materialabtrag.

Der quantitative Vorteil dieser Abtragsvariante erschließt sich durch gravimetrische Differenzwägung. Die Massendifferenzen des Werkstücks vor und nach dem Laserprozess sind in Abbildung 6.9 zusammengefasst: Unter Verwendung der für den Abtrag an Luft optimalen Linsenposition (Fokus auf der Werkstückoberfläche) steigt die Masse des entfernten Materials gegenüber dem Abtrag an Luft zunächst sogar um 30 % an. Diese Arbeit demonstriert damit erstmals die Steigerung der Femtosekundenlaserabtragsraten von Zirkoniumdioxid mittels einer Benetzung der Oberfläche mit Flüssigkeiten. Grund ist die Dispergierung von Debris in der Flüssigkeit und die effiziente Entfernung des Materials aus dem Abtragsbereich.

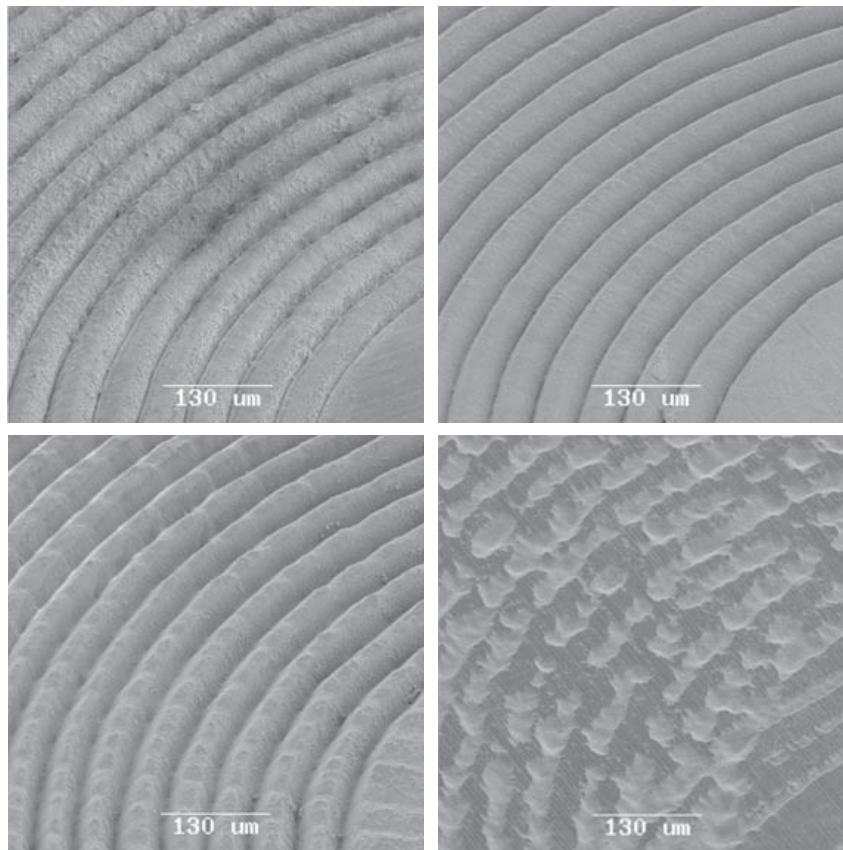


Abbildung 6.8: Abtrag mit 1,4 W an Luft (links oben) und durch eine Acetonschicht von 280 μm (oben rechts), 750 μm (unten links) und 1,65 mm (unten rechts)

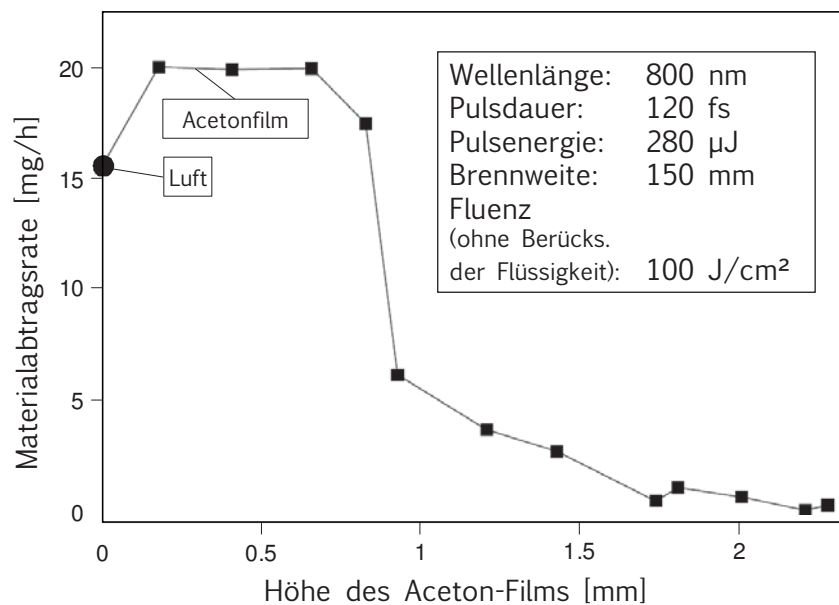


Abbildung 6.9: Abtragsraten an Luft (erster Wert) und durch eine Acetonschicht (0,2 bis 2,3 mm)

Die Werte wurden unter Verwendung einer vergleichsweise langen Brennweite von 150 mm ermittelt. Eine solche schwache Fokussierung führt zu einer Rayleigh-Länge von über 1 mm und hat damit aufgrund des in Fokuspnähe nahezu parallelen Strahls nur geringe lineare Brechungsindexänderungen in der Flüssigkeit zur Folge.

Die schnelle Abnahme der Abtragseffizienz ab einem Acetonfilm von 0,8 mm geht dennoch auf Fokussierungseffekte im Flüssigkeitsfilm zurück, denn bei Eintritt in das optisch dichtere Medium kommt es bei hohen Intensitäten auch zu nichtlinearen Effekten wie einer Selbstfokussierung. Wird mit Pulsenergien von mehreren hundert Mikrojoule und einem Flüssigkeitsfilm von wenigen Millimetern gearbeitet, ist zudem ein kontrollierter Abtrag auch dann nicht möglich, wenn die Fokussierung der nichtlinearen Propagation angepasst wird: Bei hohen Intensitäten beeinträchtigt die vom Plasmapunkt ausgehende Druckwelle die Flüssigkeitsoberfläche und beeinflusst damit den Strahlverlauf.

6.1.4 Farbzentren

Insbesondere bei hohen Pulsenergien kommt es während der Femtosekundenlaserbearbeitung zu einer sichtbaren Verfärbung des Materials, die nicht auf die Ablagerung von Debris zurückführbar ist. Die Farbveränderungen würden die Eignung der Laserbearbeitung von tetragonalem Zirkoniumdioxid für Anwendungen, die auf die optischen Eigenschaften des Materials angewiesen sind, in Frage stellen. Bei Erwärmung in einem Ofen geht die Verfärbung jedoch zurück.

Abbildung 6.10 zeigt am Beispiel von Dentalkronenprobekörpern (siehe auch Kapitel 7.1.3) das Ausmaß der sichtbaren Verfärbung bei einer flächigen Laserstrukturierung mit parallelen Mikronuten, die nach dem Laserprozess mit Propanon abgespült und abgerieben worden sind, sowie im Vergleich dazu nach anschließender Erwärmung auf 200 °C für zehn Minuten.

Dass Debris für die Verfärbung nicht verantwortlich ist, demonstriert Abbildung 6.11 anhand von REM-Aufnahmen der Proben: An der Werkstückoberfläche sind im Bereich des Laserabtrags keine oberflächlichen Veränderungen in Folge der Erwärmung nachweisbar, die zu einem anderen Farbeindruck führen könnten.

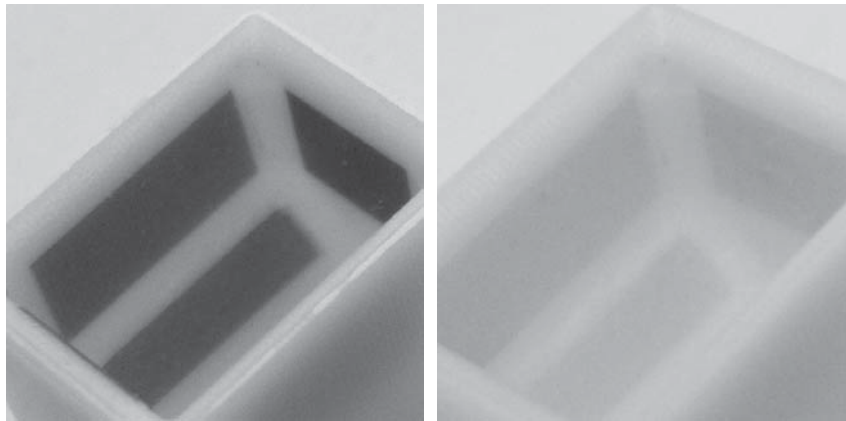


Abbildung 6.10: Verfärbung der Oberfläche tetragonalen Zirkoniumdioxids nach der Laserbearbeitung (links) und nach anschließender Erwärmung (rechts)

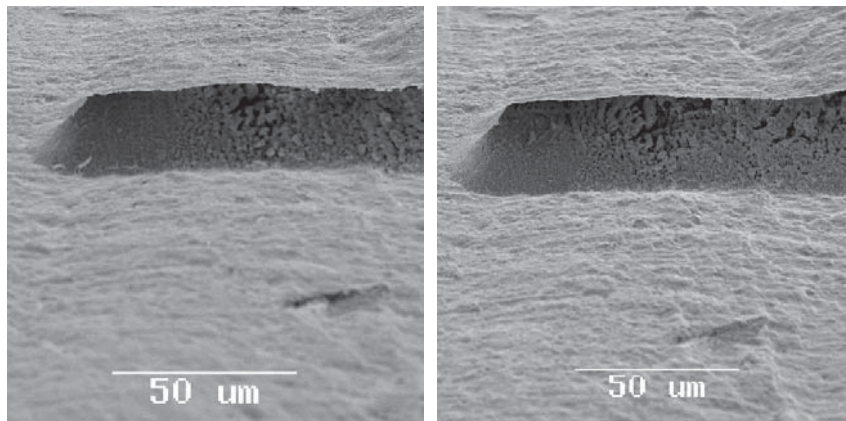


Abbildung 6.11: REM-Detailaufnahme ohne erkennbaren Unterschied nach der Laserbearbeitung (links) und nach anschließender Erwärmung (rechts)

Für die Verfärbung sind demnach keine Ablagerungen, sondern Farbzentren verantwortlich, die durch Gitterdefekte entstehen [ScC62] und bei hohen Laserintensitäten durch Ionisierung in Kristallen auftreten können [AOL04]. Von kubischem yttriumstabilisiertem Zirkoniumdioxid ist bekannt, dass es sich dabei um Elektronen-Farbzentren handelt. Diese gehen auf Sauerstofffehlstellen zurück, die direkt an Yttriumionen angrenzen und ein ungebundenes Elektron einschließen [STS85, PPC89]. Die an den Proben vorgenommene Reoxidation bei 200 °C wird in der Literatur der Annihilation der Farbzentren oberhalb einer Energieschwelle von 1,6 eV zugeschrieben [BeT91, DHW96].

6.1.5 Zwischenfazit

Für die Femtosekundenlaserbearbeitung von tetragonalem Zirkoniumdioxid zur Erzeugung von Oberflächenstrukturen lassen sich damit folgende Prozesscharakteristika zusammenfassen:

- Die Abtragsraten sind für Fluenzen in einem typischen Bereich von 1 bis 100 J/cm² über die Pulsenergie linear skalierbar.
- Bei der Erzeugung von Mikrogräben und Schnittfugen erhöht sich die Kantenqualität bei gleichem Gesamtenergieeintrag, wenn mittels höherer Verfahrgeschwindigkeiten in derselben Zeit eine höhere Anzahl an Bearbeitungsschritten erfolgt.
- Das Problem der Versinterung von Debris bei großem Pulsüberlapp oder dicht aneinander liegenden Abtragsspuren wird am besten behoben, indem man die Werkstückoberfläche mit einem dünnen Flüssigkeitsfilm benetzt. Ist dies nicht praktikabel, kann bei geringen Pulsenergien auch ein Anheben der Fokusebene über die Materialoberfläche zum Erfolg führen, indem die um das Plasma entstehende Druckwelle das abgetragene Material aus dem Bearbeitungsbereich entfernt.
- Dunkle Verfärbungen des Bearbeitungsbereichs gehen auf reversible Defekte zurück, die das Laserplasma im Kristallgitter auslöst. Durch Erwärmung der Proben auf einige hundert Grad für wenige Minuten werden Sauerstofffehlstellen wieder aufgefüllt, und das Zirkoniumdioxid erhält seine ursprüngliche helle Farbe zurück.

6.2 Ausschneiden von Blöcken

Der Materialabtrag mit Femtosekundenlasern erfolgt im Vergleich mit konventionellen, spanenden Bearbeitungsverfahren sehr langsam. Die Alleinstellung des Femtosekundenlasers zur schädigungsarmen Formgebung tetragonalen Zirkoniumdioxids rechtfertigt bei Anwendungen mit hoher Wertschöpfung dennoch die Überlegung, ob eine Bearbeitung auch vergleichsweise großer Bauteilvolumina wirtschaftlich möglich ist.

Außer durch Oberflächenmikrostrukturen kann eine Formgebung auch mit Hilfe von Schnitten erfolgen, die ganze Segmente vom Werkstück abtrennen. Abbildung 6.12 zeigt unterschiedliche Vergrößerungen einer Kante tetragonalen Zirkoniumdioxids, aus der mit zwei senkrecht aufeinander stehenden Schnitten ein Block ausgeschnitten wurde.

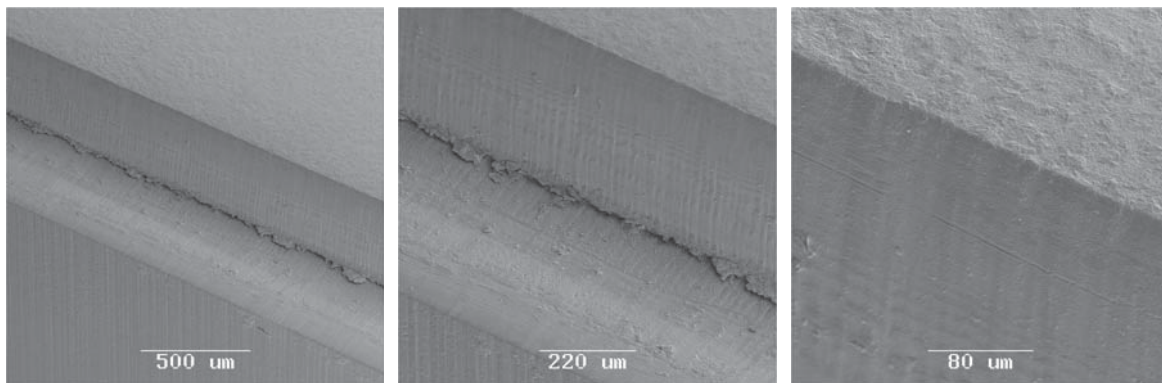


Abbildung 6.12: Detailaufnahmen nach dem Herausschneiden eines Blockes mittels zweier senkrecht aufeinander stehender Schnitte

Auf Basis dieses Ansatzes wurden Schnitttiefenmessungen durchgeführt (siehe Abbildung 6.13) und mit diesen die Maxima für das erzielbare Abtragsvolumen pro Zeit ermittelt. Die Ermittlung von Schnitttiefen erfolgte lichtmikroskopisch an Zirkoniumdioxidblöcken, die mit unterschiedlichen Verfahrensgeschwindigkeiten und einer unterschiedlichen Anzahl an Wiederholungen bearbeitet worden waren.

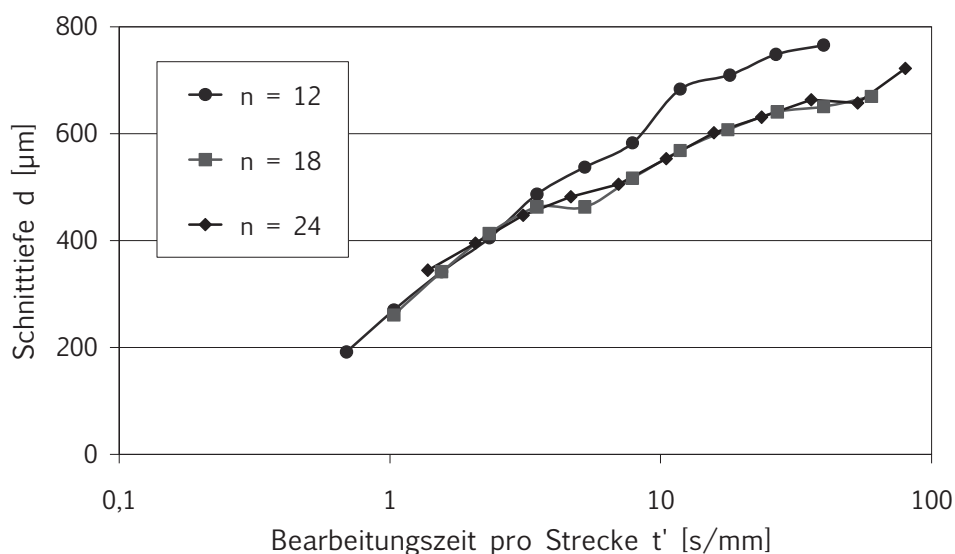


Abbildung 6.13: Erzielte Schnitttiefen bei einer Laserleistung von 2 W

Die Pulsenergie betrug 400 μJ . Die verwendeten Verfahrensgeschwindigkeiten des Werkstücks, das dafür unter dem ortsfesten Laserfokus in Luft bei einer Brennweite von 100 mm bewegt wurde, ergeben sich jeweils aus der Anzahl der Verfahrbewegungen n und den Angaben zur Gesamtbearbeitungszeit pro Millimeter Verfahrweg t' . Die Ergebnisse haben Gültigkeit für den Materialabtrag mit dem eingesetzten Femtosekundenlasersystem bei Verwendung einer mittleren Ausgangsleistung von 2 W.

Der erzielbare Volumenabtrag pro Zeit basiert auf der Annahme zweier senkrecht aufeinander stehender Schnitte der ermittelten Tiefe d . Das ausgeschnittene Volumen ergibt sich damit aus dem Produkt des Schnitttiefenquadrats d^2 und der bearbeiteten Schnittlänge.

Das in Abbildung 6.14 dargestellte Ergebnis für das Abtragsvolumen pro Zeit V_{ex}/t entspricht der erzeugten Querschnittsfläche geteilt durch das Doppelte der Bearbeitungszeit pro Strecke, da zwei Schnitte erforderlich sind (siehe Formel 6-1, mit entferntem Volumen V_{ex} , Schnitttiefe d , streckenbezogener Laserbearbeitungszeit t').

$$\frac{V_{\text{ex}}}{t} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d^2}{t'} \quad \text{Formel 6-1}$$

Die ermittelten Werte sind ein Praxisbeleg dafür, dass für jeden Satz von Laserparametern eine Bearbeitungszeit pro Strecke ermittelt werden kann, bei der die effizienteste Entfernung von Materialvolumen in Blöcken erfolgen kann. Die Abbildung zeigt Ergebnisse bei einer mittleren Ausgangsleistung von 2 W. Dabei weist das Abtragsvolumen bei einer Bearbeitungszeit von ca. 1,4 s/mm, entsprechend einer Bearbeitungsgeschwindigkeit von ca. 0,7 mm/s, ein Maximum auf. Die Schnitttiefe liegt bei diesem Wert bei ca. 350 μm , das damit entfernbare Materialvolumen pro Stunde beträgt über 150 mm^3 .

Für die Bearbeitung tetragonalen Zirkoniumdioxids zur Herstellung von Zahnkronen lässt dieses Ergebnis die Abschätzung zu, dass ein typisches Materialvolumen von 1 cm^3 mit einem Femtosekundenlaser bei 2 W mittlerer Ausgangsleistung innerhalb einer Laserprozesszeit t_{Laser} von 6:21 Stunden entfernt werden kann (siehe Formel 6-2, mit insgesamt entferntem Bauteilvolumen V_{ges} , Volumenentfernungsrate V_{ex}/t).

$$t_{\text{Laser}} = V_{\text{ges}} \cdot \left(\frac{V_{\text{ex}}}{t}\right)^{-1} \quad \text{Formel 6-2}$$

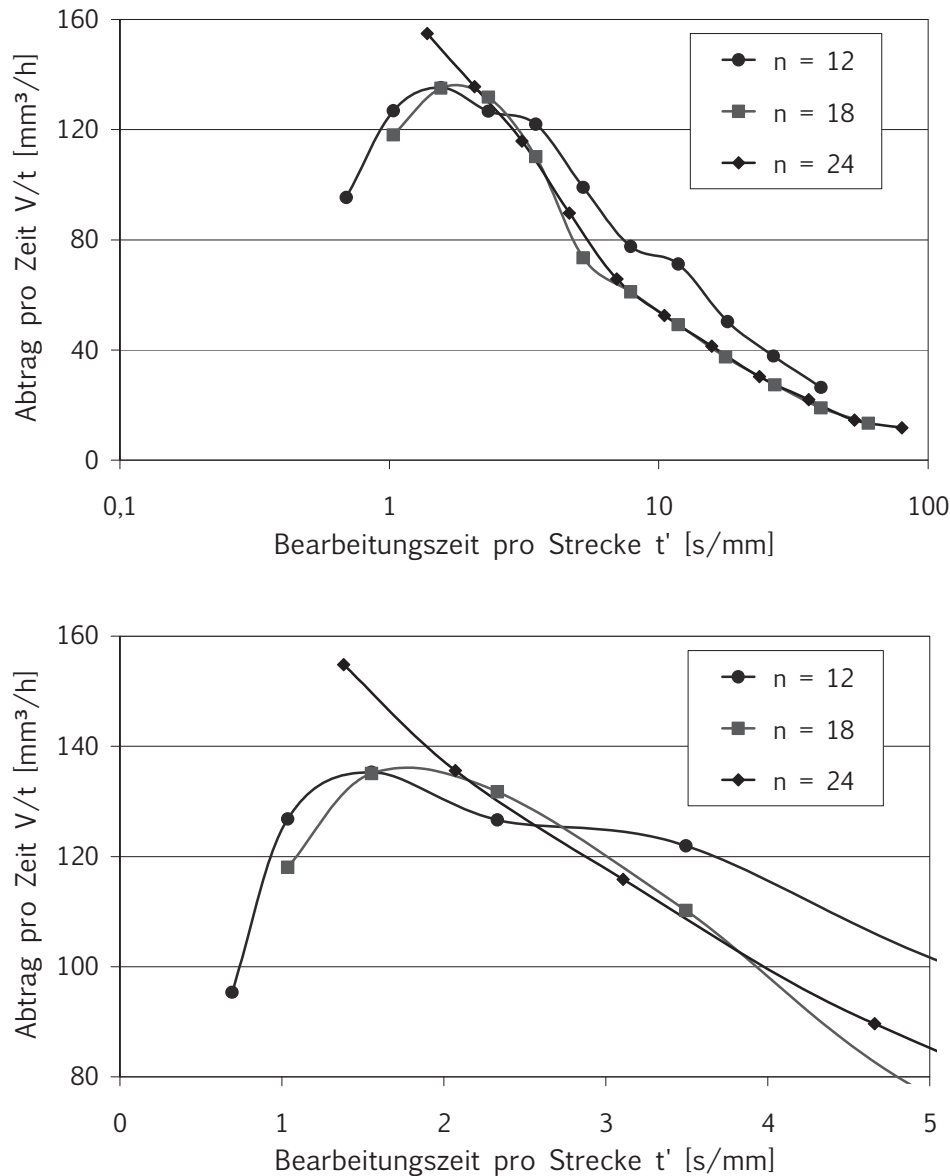


Abbildung 6.14: Erzielbares Abtragsvolumen beim Ausschneiden von Blöcken bei einer Laserleistung von 2 W: logarithmisch (oben) und linearer Ausschnitt (unten)

Nicht berücksichtigt sind dabei Stellzeiten zwischen den einzelnen Laserabträgen. Bei einer Schnitttiefe von $350 \mu\text{m}$ ergeben sich pro mm^2 Querschnitt 16,3 Einzelschnitte, zwischen denen Stellwege zurückzulegen sind. Diese fallen jedoch nicht stark ins Gewicht: Liegt die mittlere Stellzeit im Produktionssystem beispielsweise bei einer Sekunde und wird ein Würfel mit 10 mm Kantenlänge mit durchgehenden Abtragsbahnen vollständig abgetragen (mittlere Schnittlänge von 10 mm), so summieren sich die Stellzeiten t_{Stell} des Gesamtprozesses auf 27 Minuten (siehe Formel 6-3, mit Einzelschnittanzahl n_s , mittlerer Bahnzwischenstellzeit t_e , entferntem Bauteilvolumen V_{ges} , mittlerer Schnittlänge s_m , Schnitttiefe d).

$$t_{\text{Stell}} = n_s \cdot t_E = 2 \cdot \frac{V_{\text{ges}}}{s_m \cdot d^2} \cdot t_E \quad \text{Formel 6-3}$$

Die Gesamtprozesszeit t_{ges} lässt sich damit wie in Formel 6-4 zusammenfassen, in die die Laserbearbeitung mit der streckenbezogenen Laserbearbeitungszeit t' eingeht und die mittleren Stellzeiten zwischen den Laserabträgen mit t_E angegeben sind.

$$t_{\text{ges}} = 2 \frac{V_{\text{ges}}}{d^2} \left(t' + \frac{t_E}{s_m} \right) \quad \text{Formel 6-4}$$

Das beschriebene empirische Vorgehen zur Ermittlung des pro Zeit erzielbaren maximalen Abtragsvolumens ist für andere Parameterbereiche und Lasersysteme skalierbar: Mit der gleichen Strategie kann so für eine Bearbeitungsmaschine mit abweichenden Laserparametern die betreffende optimale Strahlzeit pro Strecke ermittelt werden, um in möglichst kurzer Zeit Blöcke eines möglichst großen Volumens aus einem Werkstück herauszuschneiden. Auf die praktische Verwertung geht Kapitel 7.2 ein.

6.3 Kolloide

In Kapitel 6.1.3 wurde gezeigt, dass eine Werkstückbenetzung mit einem Lösungsmittel in Folge des Abtransports von Debris zu höheren Massenabnahmen durch den Laserabtrag führt. Bei dem auf diese Weise von der Werkstückoberfläche entfernten Material handelt es sich um das gesinterte, tetragonal stabilisierte Zirkoniumdioxid, von dem bekannt ist, dass es bei einem Ultrakurzpulslaserabtrag seine tetragonale Kristallstruktur beibehält. Ein Beleg wurde in einer vorangegangenen Arbeit am Beispiel eines Pikosekundenlaserabtrags erbracht, mit dem eine ausreichende Menge für eine röntgendiffraktometrische Analyse bereitgestellt werden konnte [BJW09].

Die im Folgenden dargestellte Untersuchung erfolgte mit einer Pulsenergie von 200 μJ bei einer mittleren Ausgangsleistung von 1 Watt. Zur Erzeugung einer Dispersion mit praxisrelevanten Konzentrationen in der Größenordnung von 100 ppm (bezogen auf die Masse, entsprechend 100 mg/l) empfahl sich bei den erzielten Abtragsraten von wenigen Mikrogramm pro Minute die Erzeugung von Einzelchargen von Dispersionen mit geringer Flüssigkeitsmenge. Der Laserabtrag erfolgte daher über einen Zeitraum von 10 Minuten an der Oberfläche einer Zirkoniumdioxidscheibe in einem Gefäß mit 2 ml Wasser, das die Oberfläche des Blockes mit einer



Wasserhöhe von 3 mm bedeckte. Eine spiralförmige Bewegung des Gefäßes unter den mit einer Brennweite von 40 mm senkrecht fokussierten Laserpulsen sorgte für einen gleichmäßigen Puls-zu-Puls-Abstand von 200 nm während des Laserprozesses.

Aus Veröffentlichungen zum Ultrakurzpulsabtrag in Wasser ist das Ausdehnungsverhalten von Kavitationsblasen bekannt, die sich in Folge des Plasmas an der Werkstückoberfläche ausbilden. Die Expansion beginnt nach ca. 20 ps und erreicht innerhalb einiger hundert Mikrosekunden Größen im Mikrometerbereich [SNG02]. Aufgrund der geringen Repetitionsrate von 5 kHz ist von einem Kollabieren der Blase bis zur Emission des nächsten Laserpulses auszugehen. Für den Fall einer längeren Lebensdauer der Kavitationsblase erlaubt der CPA-Aufbau des Femtosekundenlasersystems zwar die manuelle Herabsetzung von Pulswiederholraten, dies erhöht jedoch nicht die Pulsenergie. Für eine maximale Ausbeute abgetragenen Materials empfiehlt sich daher immer die maximal verfügbare Repetitionsrate.

Die Ausdehnung der Blasen ist viel geringer als bei längeren Pulsen: Bei einer Pulsenergie von 1 μJ beträgt der Durchmesser der Kavitationsblasen bei Femtosekundenpulsen ca. 7 μm , bei Pikosekundenpulsen dagegen mehrere hundert Mikrometer [SNG02]. Der deutlich geringere Puls-zu-Puls-Abstand von 200 nm wurde mit einem Werkstückvorschub von 1 mm/s erzeugt, bei dem sich die Flüssigkeitshöhe über der Probe durch Zentripetalbeschleunigungen nicht merklich veränderte. Gegenüber einer schnelleren Laserstrahlbewegung mittels eines Scankopfes bietet die Bewegung des Abtragsgefäßes erstens den Vorteil flexiblerer Brennweiten, da auf diese Weise mit einer schärferen Fokussierung höhere Fluenzen erzielbar sind als mit typischen F-Theta-Planfeldobjektiven. Zweitens gewährleistet sie eine gleichmäßigere Fokussierung über die gesamte Abtragsfläche: Beim Scanverfahren ist die Korrektur üblicher F-Theta-Objektive nicht für Änderungen des Strahlwinkels in Folge eines Flüssigkeitseintritts ausgelegt. Bei Femtosekundenlaserpulsen verstärkt sich dieser Nachteil in Folge nichtlinearer Strahlpropagation.

6.3.1 Abtragsraten

Beim Femtosekundenlaserabtrag in Flüssigkeiten ist der Fokus für jeden propagationsrelevanten Parametersatz in einer separaten Versuchsreihe auf die Werkstückoberfläche zu positionieren. Dies gilt insbesondere für Änderungen am Brechungsindexübergang (Wert des Brechungsindex, Höhe der Flüssigkeit,

Brennweite) und an den Laserparametern (Pulsenergie, Pulsdauer, Rohstrahldurchmesser). Es handelt sich nicht um eine Fokusbestimmung wie an Luft, bei der der vertikale Vorschub der Fokussieroptik der Veränderung der Fokusposition entspricht. Stattdessen erfolgt die Bewegung der Optik relativ zur Position des Brechungsindexübergangs und bewirkt somit eine Veränderung des Strahlverlaufs. Die Intensitätsabhängigkeit des Brechungsindex in Folge des Kerr-Effekts [Mar75, ABC05] führt bei einem späteren Flüssigkeitseintritt zu einer stärkeren Selbstfokussierung. Die gewählte Flüssigkeitssäule sollte für eine scharfe Fokussierung und geringe Absorptionsverluste idealerweise klein sein, jedoch nicht so klein, dass die Fluenz in der Ebene der Flüssigkeitsoberfläche hoch genug ist, um ein Plasma auszubilden.

Zur Bestimmung des Fokus kann dabei, im Gegensatz zur Mikrobearbeitung an Luft, nicht der minimale Abtragsdurchmesser herangezogen werden. Hauptgrund ist erneut der Kerr-Effekt, der nicht nur vor, sondern intensitätsabhängig auch noch hinter dem Fokus auftritt und der plasmainduzierten Dilatation des Strahls entgegenwirkt. Bei hohen Intensitäten führt dieses Zusammenspiel von Ausdehnung und Fokussierung zu einer Strahlfilamentierung, die über längere Distanzen weitgehend gleichbleibende Abtragsdurchmesser erzeugt (siehe Abbildung 6.15).

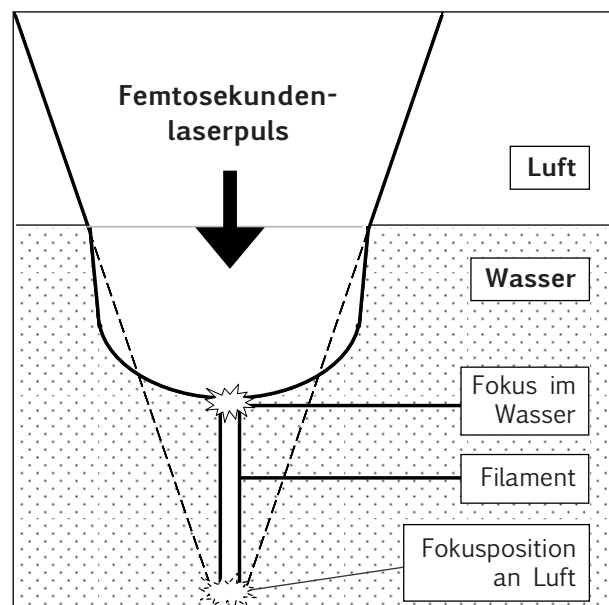


Abbildung 6.15: Propagation fokussierter Femtosekundenlaserpulse in flüssigen Medien

Da die Pulsenergie dabei jedoch aufgrund von Absorptions- und Streuverlusten abnimmt, erzielt ein Abtrag im Fokus die höchsten Abtragsraten. Die Abtragsrate ist somit der Parameter der Wahl zur Positionierung des Laserfokus und kann über die Massendifferenz der Probe erfasst oder über die Abtragstiefe angenähert werden.

Unter den gegebenen Bedingungen bei einer Wasserhöhe von 3 mm über der Probe stellt Abbildung 6.16 den Massenabtrag an der verwendeten Zirkoniumdioxidprobe bei vertikaler Verschiebung der Linse dar. Nullpunkt der Abszissenachse ist die Position der Linse, bei der die Probenoberfläche bei Abwesenheit einer Wassersäule, das heißt bei Abtrag an Luft, in der Fokusebene liegt. Damit die erzeugten Nanopartikel nicht unmittelbar durch Agglomeration in Folge von Van-der-Waals-Kräften ausfallen (siehe Kapitel 6.3.3), wurden dem Wasser zur Stabilisierung 0,07 Massenprozent Natriumcitrat zugegeben: ein Anhaltswert, der sich in Versuchen bei der Stabilisierung von lasererzeugten Metallpartikeln mit Konzentrationen um 100 mg/l bereits als geeignet erwiesen hatte.

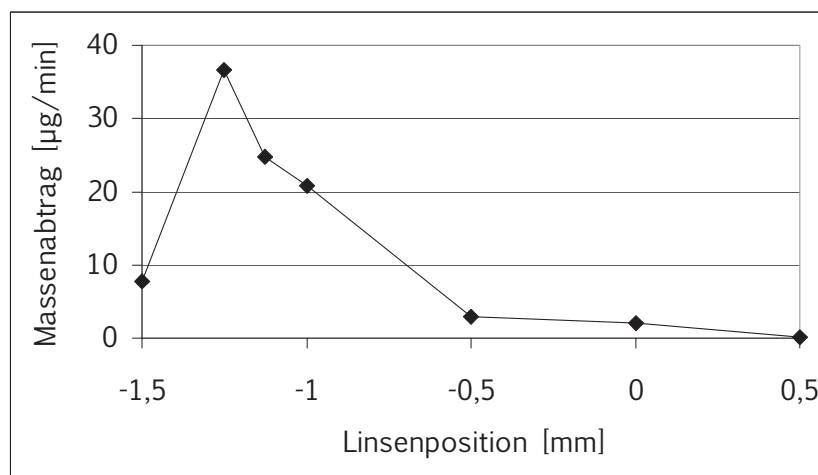


Abbildung 6.16: Massenabtragsraten in 3 mm Wasser bei verschiedenen Positionen der Fokussierungsoptik

Im Ergebnis ist für den betrachteten Fall die Fokussierungsoptik bei Zugabe einer 3 mm hohen Wassersäule etwa um 1,25 mm in Richtung der Probe zu bewegen, um den Massenabtrag zu maximieren. Diese Bewegungsrichtung der Linse widerspricht Erwartungen auf Grundlage der linearen Brechungstheorie, nach der sich der Fokus in Folge eines Übergangs in ein optisch dichteres Medium von der Flüssigkeitsoberfläche entfernen und die Linse zur Kompensation nach oben bewegt werden müsste.

Dass für die Position des Fokus in erster Linie die Selbstfokussierung der ultrakurzen Pulse ausschlaggebend ist, zeigt sich ferner auch in der unsymmetrischen Schärfe des Fokus: Ausgehend vom Maximum bewirkt eine Verschiebung der Fokussierungsoptik um 0,25 mm nach unten eine Abnahme der abgetragenen Masse auf 25 %, bei einer Verschiebung um 0,25 mm nach oben wird dagegen noch über 50 % des Maximalwertes abgetragen.

Befindet sich die Linse weiter oben, so liegt die Probenoberfläche unterhalb des Fokus. Die Abtragsraten unterliegen einer Pulsenergieabnahme infolge von Absorptions- und Streuverlusten während der Strahlpropagation im Filament, die sich näherungsweise mit dem Lambert-Beerschen Extinktionsgesetz beschreiben lässt (siehe Formel 2-1). Befindet sich die Linse weiter unten, so liegt die Probenoberfläche in dem Bereich, in dem die Numerische Apertur und damit der Fokussierungswinkel aufgrund der intensitätsabhängigen Selbstfokussierung am größten ist. Bereits ein geringer Abstand vom Fokus lässt den Strahldurchmesser erheblich zunehmen. Die für die Beschreibung der Strahlpropagation üblicherweise verwendete Rayleighlänge mit einer ausgeprägten, symmetrischen Strahltaile hat somit beim Auftreten nichtlinearer Effekte keine Relevanz.

Die im Rahmen der Fokusbestimmung erzeugten Zirkoniumdioxidkolloide wurden hinsichtlich ihrer Partikelgrößenverteilung und ihres Zetapotenzials untersucht. Abbildung 6.17 zeigt für die untersuchten Fokussierungseinstellungen den Betrag des, stets negativen, Zetapotenzials der erzeugten Kolloide und ihren mittleren hydrodynamischen Partikeldurchmesser.

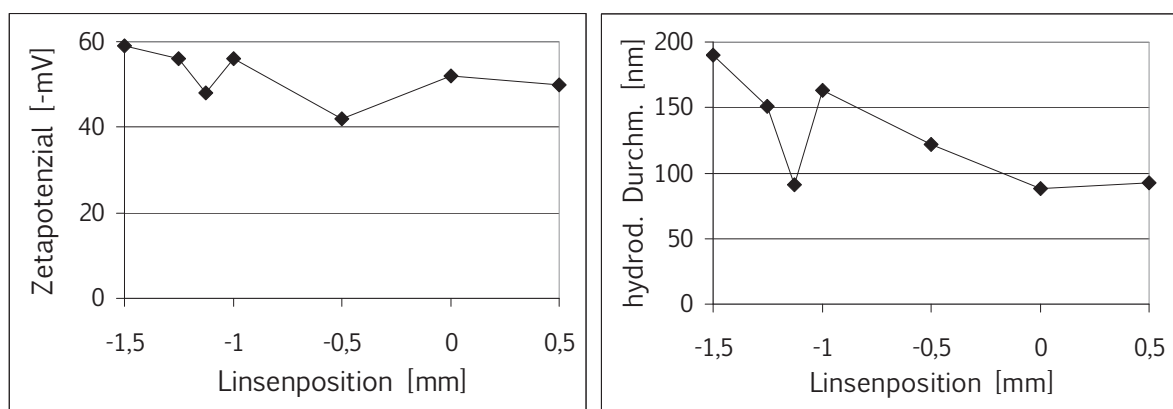


Abbildung 6.17: Zetapotenziale (links) und hydrodynamische Partikeldurchmesser (rechts) bei verschiedenen Positionen der Fokussierungsoptik

Der hohe Wert des Zetapotenzials von durchweg über -40 mV deutet auf stabile Kolloide hin, die nicht zur Agglomeration neigen. Aufgrund ihrer Größe von teilweise deutlich über 100 nm können die Partikel jedoch einer Sedimentation unterliegen, in Folge derer die Neigung zur Agglomeration zunehmen kann.

Das Verfahren stellt somit Partikeldispersionen im Nanometerbereich zur Verfügung, für die jedoch ein konsistenter Zusammenhang mit der Fokusposition und damit mit der Fluenz in der Abtragsebene nicht ersichtlich ist. Für die Linsenposition mit dem effizientesten Abtrag ($-1,25$ mm) ergibt sich neben einem mittleren hydrodynamischen Partikeldurchmesser von 151 nm zugleich das zweithöchste Zetapotenzial der Messreihe (-56 mV), was eine ausgezeichnete kolloidale Stabilität erwarten lässt.

Um stabile Nanopartikeldispersionen aus Zirkonoxid möglichst effizient durch einen Femtosekundenlaserabtrag in Wasser zu erzeugen, sollte der Abtrag damit in der Fokusebene erfolgen, die sich im Dispersionsmedium durch nichtlineare Effekte einstellt und die mit Hilfe von Messreihen über die Abtragsrate zu bestimmen ist.

6.3.2 Partikelgeometrien

Eine typische Verteilung der hydrodynamischen Partikeldurchmesser in einer durch Femtosekundenlaserabtrag erzeugten Zirkonoxidnanopartikeldispersion ist in Abbildung 6.18 dargestellt.

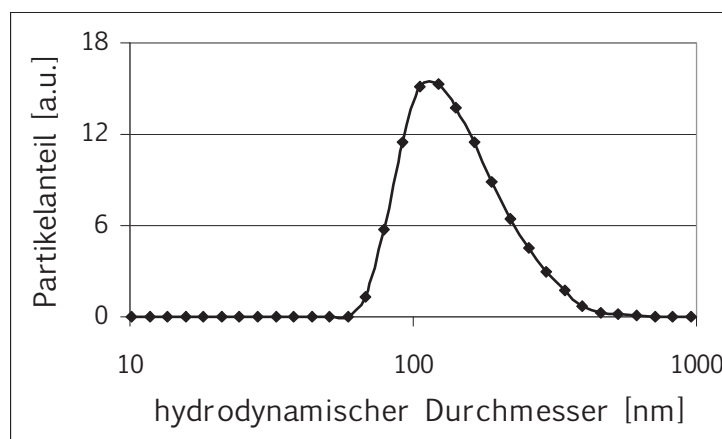


Abbildung 6.18: Verteilung der hydrodynamischen Partikeldurchmesser in einer wässrigen Zirkonoxidnanopartikeldispersion bei Abtrag in der Fokusebene

Es ist die Auswertung dynamischer Lichtstreuung (siehe Kapitel 4.2.3) an einer entsprechend dem vorangegangenen Kapitel erzeugten Probe bei Abtrag in der Fokusebene. Der in Abbildung 6.17 angegebene Durchmesser ist der Mittelwert aller erfassten Partikel je Probe. Abbildung 6.18 zeigt, dass die am häufigsten enthaltene Partikelgröße bei 122 nm liegt: aufgrund der unsymmetrischen Größenverteilung ein geringerer Wert als der Mittelwert der Probe von 151 nm.

Da der hydrodynamische Durchmesser nur dann auf den Primärpartikeldurchmesser der Dispersion schließen lässt, wenn keine Aggregate vorliegen, wurden zur Beurteilung der Qualität REM-Aufnahmen der erzeugten Nanopartikel herangezogen. Die in Abbildung 6.19 dargestellten, stichprobenartigen Aufnahmen des aus der wässrigen Dispersion abgeschiedenen Materials zeigen zahlreiche nicht agglomerierte Partikel mit einer Größe bis 200 nm und einer Sphärizität, die für lasererzeugte Nanopartikel typisch ist. Darüber hinaus erkennt man aber insbesondere im linken Bild auch zahlreiche nicht-sphärische Partikel derselben Größenordnung, die vom Nanopartikelabtrag metallischer Materialien nicht bekannt sind.

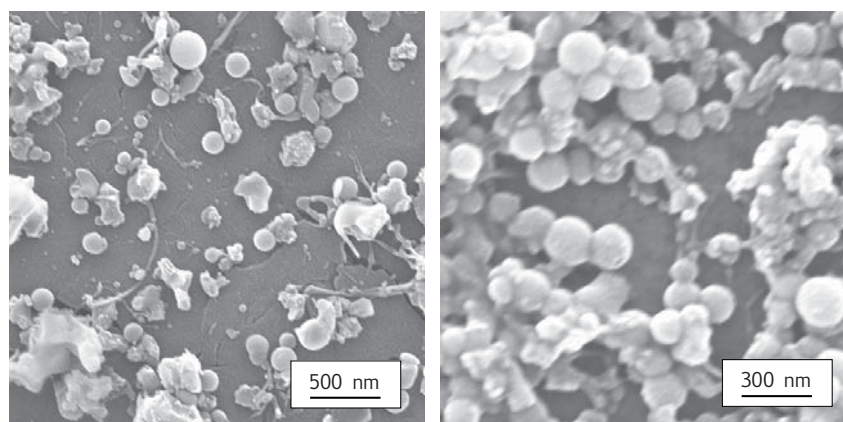


Abbildung 6.19: Femtosekundenlasererzeugte Zirkondioxidnanopartikel

Die Aufnahmen lassen aufgrund der Partikelgrößen und des geringen Grades an Versinterungen zwischen den Partikeln den Schluss zu, dass die mittels DLS gemessenen hydrodynamischen Durchmesser zum Großteil auf nicht aggregierte Primärpartikel zurückgehen, die im Wasser stabil dispergiert sind.

Die in der Dispersion ebenfalls vorhandenen kantigen Partikel deuten auf einen zweiten Abtragsmechanismus hin, der neben der im Laserplasma stattfindenden, von Metallen bekannten Partikelnukleation existiert. Aufgrund der Druckwellen im Bereich

des Abtragsplasmas ist von einem Herausbrechen partikulären Materials aus der Keramikoberfläche auszugehen, dessen Produkte sich neben den sphärischen Partikeln aus dem Abtragsplasma in der Dispersion wiederfinden.

Abbildung 6.20 zeigt dazu die Oberfläche der Keramik vor der Laserbearbeitung und nach dem Femtosekundenlaserabtrag in Wasser. Zu erkennen sind Strukturen mit Abmessungen im zwei- bis dreistelligen Nanometerbereich, die denen des beobachteten kolloidalen Materials entsprechen. Diese Erkenntnis legt die Vermutung nahe, dass auch die tetragonale Phase lasererzeugten Nanomaterials, die in früheren eigenen Versuchen mit Pikosekundenpulsen nachgewiesen wurde [BJW09], auf derartige Abtragsbestandteile zurückgeht. Mittels Femtosekundenlaserabtrag tetragonalen Zirkoniumdioxids in Wasser sind somit kolloidale Dispersionen herstellbar, die zwei morphologische Partikelfractionen ähnlicher Größe beinhalten und mittlere hydrodynamische Durchmesser zwischen 100 und 200 nm aufweisen.

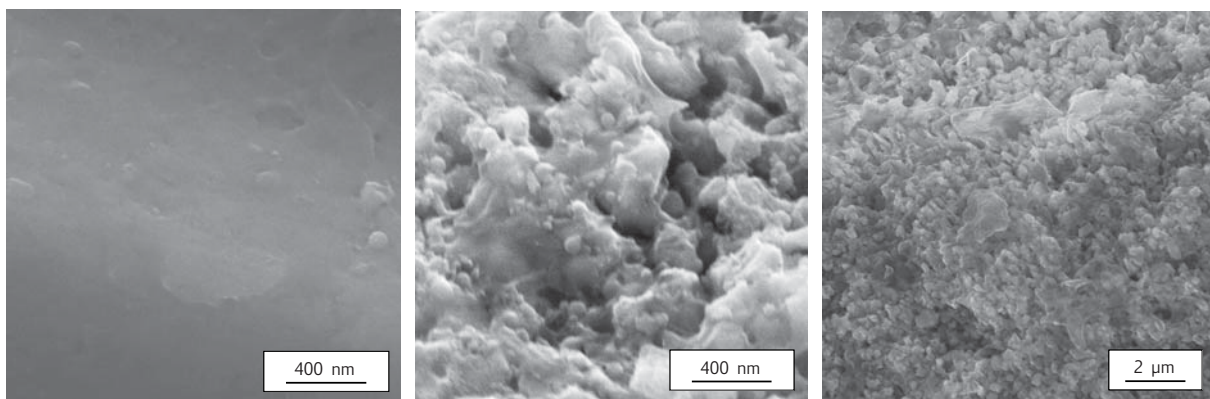


Abbildung 6.20: Oberfläche einer Zirkoniumdioxidprobe vor der Bearbeitung (links) und nach einer Femtosekundenlaserbearbeitung in Wasser (Mitte und rechts)

6.3.3 Stabilität

Eine kolloidale Verteilung der an der Probe im Abtragsoptimum gemessenen Zetapotenziale (siehe Kapitel 4.2.3), deren Mittelwert in Abbildung 6.17 mit -56 mV dargestellt ist, gibt Abbildung 6.21 wieder. Das Zetapotenzial der erzeugten Nanopartikel weist, ähnlich den Partikelgrößen, eine breite Verteilung auf. Eine Agglomeration der Partikel, die durch langsame Entladungen in Folge von Umwelteinflüssen erfolgt, wird sich daher anfangs auf Teile der dispergierten Partikel beschränken.

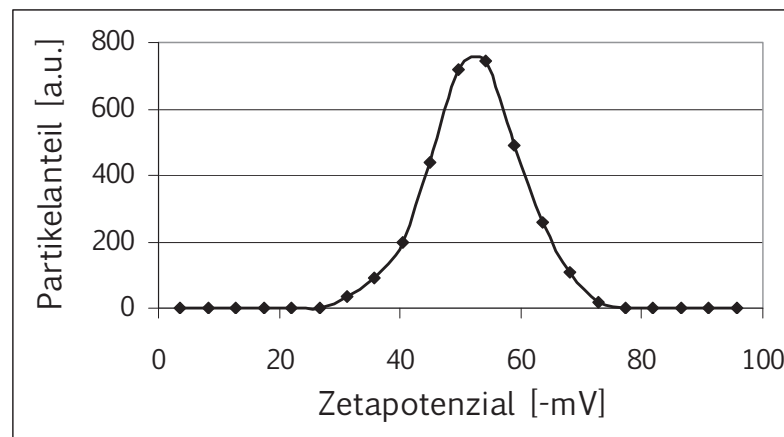


Abbildung 6.21: Verteilung der Zetapotenziale in einer wässrigen Zirkoniumdioxid dispersion bei Abtrag in der Fokusebene

Für die Stabilität von Kolloiden bedeutet eine breite Verteilung einen Agglomerationsprozess, der sich über einen längeren Zeitraum erstreckt: Einerseits kann eine erste Agglomeration unter ungünstigen Umgebungsbedingungen frühzeitig beginnen, andererseits bleiben Teile der Kolloide auch nach einem Auftreten erster Sedimentations- und Aggregationserscheinungen noch auf längere Sicht dispergierbar und für nanotechnologische Anwendungen nutzbar.

Eine Kontrollmessung an derselben Dispersion nach zwei Wochen bestätigt dies durch eine mittlere Partikelgröße von 129 nm und ein mittleres Zetapotenzial von -42 mV. Gegenüber den Werten am Tag der Herstellung von 151 nm bzw. -56 mV signalisiert der geringere Betrag des Zetapotenzials eine Abnahme der Stabilität. Die scheinbar geringere mittlere Partikelgröße steht damit in Einklang, da Teile der Dispersion zu diesem Zeitpunkt bereits ausgefallen sind und sich in Form von Mikropartikeln sichtbar im wässrigen Medium verteilen, wenn dieses geschüttelt wird. Zur Vermessung der verbliebenen kolloidalen Dispersion wird daher lediglich der Überstand herangezogen, der kleinere Partikel enthält und eine milchige Trübung aufweist.

Gegenüber reinem Wasser ist dabei aufgrund der verwendeten Citratbeigabe bereits von einer höheren Stabilität auszugehen. In reinem Wasser kommt es an der Partikeloberfläche zur Adsorption von Hydroxidionen, die den Partikeln hydrophile Eigenschaften verleihen [JPF08] und eine Agglomeration auf Basis von Wasserstoffbrückenbindungen fördern.

Für eine Stabilisierung yttriumoxiddotierten Zirkoniumdioxidnanopulvers sind aus der Literatur Werte von wässrigen Dispersionen bekannt. Diese gehen auf Versuche zurück, Pulver mit Primärpartikeldurchmessern um 30 nm mit Hilfe von Ultraschall und Rühren zu dispergieren und mehrere Stabilisierungsadditive zu vergleichen [FX00]. Die kleinsten auf diese Weise erzielten hydrodynamischen Partikeldurchmesser, die ein Maß für die verbliebene Aggregation der Partikel sind, lagen dabei durchweg bei 200 bis 300 nm. Bei einer Zugabe von Makromolekülen (PMMA und PEI) oder Diammoniumcitrat (DAC) war eine Stabilisierung mit dem Citrat am erfolgreichsten: Die Partikelgröße blieb vom pH-Wert der Lösung in weiten Bereichen (von pH 4 bis pH 12) unbeeinflusst, und der Betrag des Zetapotenzials nahm sein Maximum bei Werten um pH 6 bis pH 9 ein.

Über die Beigabe unterschiedlicher Mengen eines Citrats zum wässrigen Abtragsmedium bei pH 7 wird daher in einem weiteren Versuch die Beeinflussbarkeit der aus dem Laserabtrag hervorgehenden Zetapotenzialwerte untersucht. Die für maximale Abtragsraten ermittelte Fokussierlinsenposition wird dazu beibehalten. Unter Verwendung desselben Versuchsaufbaus und derselben Laser- und Bearbeitungsparameter werden erneut die Veränderungen der Massenabtragsraten sowie der mittleren hydrodynamischen Durchmesser und mittleren Zetapotenziale gemessen. Das Hauptinteresse gilt dabei dem Zetapotenzial, das durch die Anzahl der Ionen in einer wässrigen Natriumcitratlösung beeinflusst wird. Abbildung 6.22 zeigt, dass sich unter den gegebenen Versuchsbedingungen bei einer Natriumcitratkonzentration von 0,07 % ein Maximalwert einstellt.

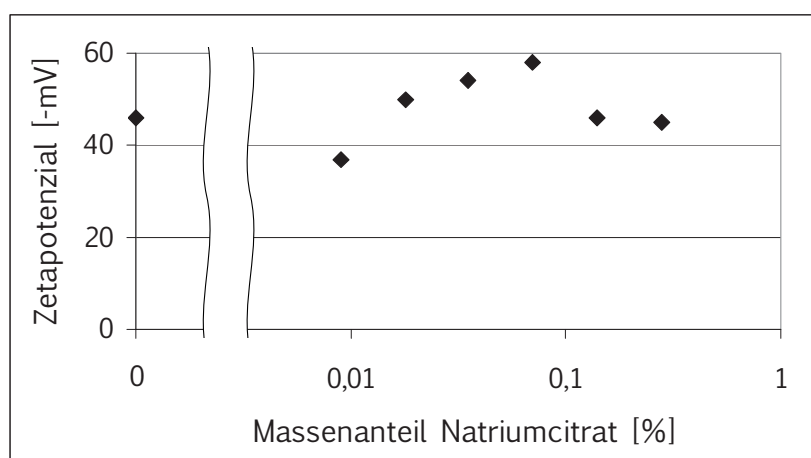


Abbildung 6.22: Zetapotenziale unter Zugabe verschiedener Mengen von Natriumcitrat

Der Verlauf entspricht den Erwartungen entsprechend der DLVO-Theorie (nach Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek), die das Zusammenspiel von Van-der-Waals-Kräften und elektrostatischen Kräften in Anwesenheit einer elektrochemischen Doppelschicht an den Partikeloberflächen beschreibt [VeO48].

Eine sehr geringe Zugabe von Natriumcitrat (0,009 %) übt gegenüber reinem Wasser zunächst eine destabilisierende Wirkung aus, indem das resultierende mittlere Zetapotenzial statt -46 mV nur noch -37 mV beträgt. Bei zunehmendem Citratgehalt bildet sich an den Partikeloberflächen eine stärker geladene Doppelschicht aus, durch die das Zetapotenzial zunimmt. Bei Natriumcitratgehalten über 0,07 % kommt es entsprechend der DLVO-Theorie zu einer Abnahme der kolloidalen Stabilität: Bei einer zunehmenden Ladungsträgerdichte im Medium reduziert sich die geometrische Ausdehnung der Ionen-Doppelschicht an der Partikeloberfläche. Die elektrostatische Abstoßung zwischen den Partikeln wird daraufhin erst in einem Abstand effektiv, in dem die van-der-Waalsschen Wechselwirkungen diese bereits kompensieren, sodass eine Agglomeration einsetzt [EvW94].

Der Effekt ist auch von Zirkoniumdioxidnanopartikeln bekannt [FX00] und wurde beim Femtosekundenlaserabtrag, der mit hohen Partikelladungen einhergeht, bisher am Beispiel von Metallpartikeln gezeigt [SPK04].

Aus Abbildung 6.23 ist ersichtlich, dass der Massenabtrag tendenziell demselben Zusammenhang folgt: Einem steten Anstieg der Abtragsraten mit zunehmender Citratmenge folgt eine Abnahme des Abtrags oberhalb eines Citratgehalts von 0,15 %. Der mittlere hydrodynamische Durchmesser der erzeugten Partikel liegt dabei weitgehend konstant im Bereich zwischen 120 und 145 nm und damit stets geringfügig niedriger als in reinem Wasser.

Die Versuchsreihen belegen, dass nicht nur hinsichtlich der Fokussierung, sondern auch hinsichtlich einer elektrostatischen Stabilisierung mittels Citratzugabe ein Parametersatz existiert, für den die Nanopartikelausbeute und -stabilität optimal sind.

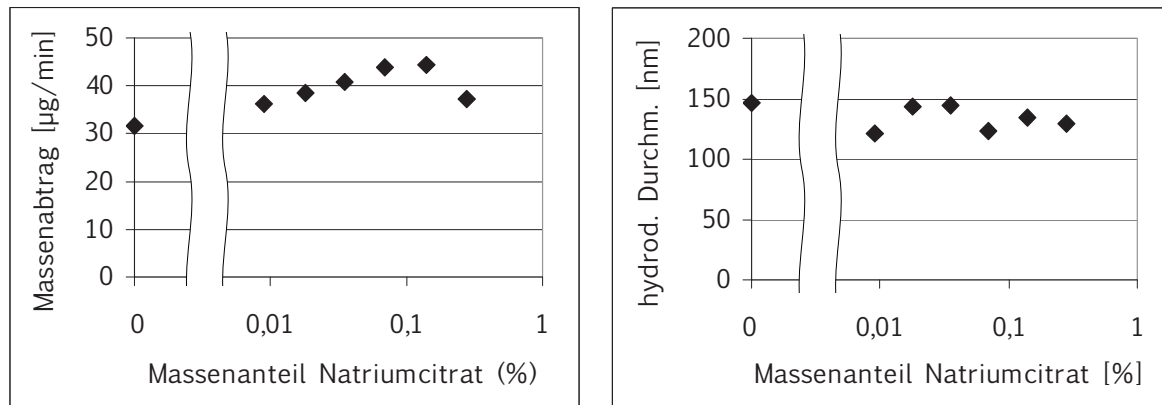


Abbildung 6.23: Massenabtragsraten (links) und hydrodynamische Partikeldurchmesser (rechts) unter Zugabe verschiedener Mengen von Natriumcitrat

6.3.4 Zwischenfazit

Soll tetragonales Zirkoniumdioxid durch einen Femtosekundenlaserabtrag mit maximaler Ausbeute in ein stabiles Kolloid überführt werden, lassen sich dafür folgende Empfehlungen zusammenfassen:

- Die Probenoberfläche wird mit einer Flüssigkeitssäule von wenigen Millimetern bedeckt. Diese Flüssigkeitshöhe wird abhängig von der zur Verfügung stehenden Pulsenergie und Fokussierung gerade so hoch gewählt, dass bei einem Abtrag des Zirkoniumdioxids in der Fokusebene kein Plasma an der Flüssigkeitsoberfläche gezündet wird.
- Zur genauen Positionierung der Linse erfolgen Massenabtragsbestimmungen mit einer Präzisionswaage. Das optimale Ergebnis hinsichtlich Produktivität und Qualität erhält man bei typischen Femtosekundenlasersystemen bei der Fokussierungseinstellung, für die der höchste Massenabtrag ermittelt wird.
- Zur weiteren Optimierung von Stabilität und Abtragseffizienz führt die Beimischung von Natriumcitrat bei einem Abtrag in Wasser zur Anwesenheit stabilisierender Ionen. Ein Anhaltswert ist die im vorliegenden Experiment ermittelte Massenkonzentration von 0,07 % an Natriumcitrat.

7 Anwendung der Abtragsverfahren

Die in Kapitel 6 entwickelten Verfahren zur effizienten Bearbeitung tetragonalen Zirkoniumdioxids erschließen Femtosekundenlasern sehr unterschiedliche praktische Anwendungsbereiche. Kapitel 7 stellt für den Bereich der Oberflächenstrukturierung ein praktisches Beispiel vor, das im Rahmen einer Kooperation mit industrieller Relevanz bearbeitet worden ist: Mit der Erzeugung von Mikrostrukturen im Inneren von Zahnkronen wird deren Wirksamkeit zur Steigerung des Haftverbundes anhand von Testgeometrien nachgewiesen.

Für die Bereiche des Ausschneidens von Blöcken und der Erzeugung von Nanopartikeln wird anschließend ein Ausblick auf weitere Anwendungen des Femtosekundenlaserabtrags von tetragonalem Zirkoniumdioxid gegeben. Die drei Abschnitte schließen jeweils mit einer Abschätzung zur Wirtschaftlichkeit der vorgestellten Anwendung.

7.1 Haftverbund von Dentalrestorationen

7.1.1 Hintergrund

Zahnkronen aus yttriumstabilisiertem Zirkoniumdioxid mit tetragonaler Kristallstruktur weisen die in Kapitel 2.1.3 benannten hervorragenden mechanischen und optischen Eigenschaften auf, können jedoch mit dentalen Befestigungszementen nicht so zuverlässig verklebt werden wie andere Dentalwerkstoffe. Wesentliche Voraussetzung für die Anwendung in der Dentaltechnik ist aber ein zuverlässiger Haftverbund zwischen der Dentalkeramik und dem Befestigungskomposit, der die künstliche Zahnkrone auf dem Zahnstumpf oder einem Dentalimplantat permanent fixiert. Vorbehandelte Metalle und geätzte Glaskeramiken erzielen hier einen stärkeren Kraftschluss als die Oberfläche tetragonalen Zirkoniumdioxids. Ein besserer Verbund zwischen den Keramikkrone und dem Zement würde die Haftung des gesamten Verbundes erhöhen [Nke93, KeW98, Pos04]. Eine naheliegende Maßnahme sind daher Vorbehandlungen der Keramikoberfläche. Die damit einhergehende Phasenumwandlung kann jedoch zu langfristigen Materialschädigungen und Festigkeitsverlusten führen.



Zahlreiche Studien in der Dentaltechnik haben sich mit der Befestigung von Zirkoniumdioxid beschäftigt. Schwerpunktmäßig wurden einerseits die mechanische Festigkeit der Zirkoniumdioxidkeramik und des Haftverbundes untersucht [Ber92, Kew98, KOJ99, LHS02, Eic04, LSR04] sowie die Alterung des Verbundes durch Umgebungseinflüsse wie Temperatur und Feuchtigkeit [WIF84, Law95, COF99, Ard02, Eic04, WLW07]. Andererseits wurden Oberflächen zur Verbesserung der Haftbeständigkeit gezielt vorbehandelt, bisher allerdings hauptsächlich mittels chemischer Verfahren, insbesondere durch Ätzen [MSR00, QYK07], sowie mittels mechanischer Aufrauung der Keramikoberfläche durch Strahlmittel im Sandstrahlverfahren [KeW98, QYK07, ThS07]. In der Praxis wird eine langfristige Schwächung der Keramik durch ein Abstrahlen der Grenzfläche, das mit unerwünschten Phasenumwandlungen einhergehen kann, sogar bewusst toleriert, um die Haftung zu verbessern [MED07, WLW07].

Die hohe Wertschöpfung beim Einsatz von Hochleistungskeramiken kann jedoch auch zeit- und kostenaufwändigere Vorbehandlungen von Zahnkronen und Brücken rechtfertigen, um diese zuverlässiger mit dem Befestigungsmaterial zu verbinden. Zur Nachbearbeitung einer fertig angepassten Zahnkrone bietet sich eine schädigungsarme Innenstrukturierung mittels Femtosekundenlaserabtrag an. Durch Mikroretentionen mit einer Tiefe in der Größenordnung der Verklebungsschichtdicke, die in die Innenfläche der Zahnkronen eingearbeitet werden, entstehen im Zuge des Aushärtens mikroskopische Verzahnungen, die als formschlüssige Verbindung für eine deutliche Festigkeitssteigerung des Haftverbundes sorgen.

7.1.2 Flachproben

Zum Nachweis einer Verbesserung des Haftverbunds wurden für eine erste Versuchsreihe quaderförmige Probekörper aus tetragonalem Zirkoniumdioxid flächig mit definierten Linienabträgen strukturiert, wie Abbildung 7.1 demonstriert. Abschätzungen der Bearbeitungszeiten und zu erwartenden Reibhaftung aufgrund der Zunahme der Gesamtfläche führten zu einem Strukturierungskonzept mit schmalen Strukturen und Aspektverhältnissen im Bereich zwischen 0,5 und 1,5 [BBB08]. Die flächenbezogene Fertigungsgeschwindigkeit betrug unter Verwendung mittlerer Laserleistungen bis zu 400 mW zwischen 0,4 und 15 mm²/min.

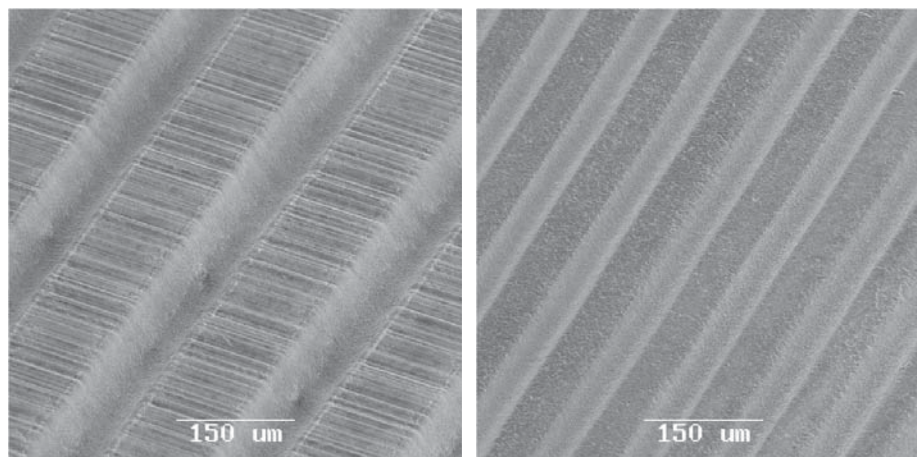


Abbildung 7.1: Linienabträge mit einer Breite von $50\text{ }\mu\text{m}$ und einem Aspektverhältnis von 0,5

Die Belastungen realer Zahnkronen sind vielfältig und bestehen je nach den anliegenden Kaukräften aus einer Kombination von Scher- und Zugbeanspruchungen, die auf die unterschiedlichen Bereiche der Verklebung wirken. Mikrostrukturierte, flache Zirkoniumdioxidproben wurden daher zunächst auf jeweils zwei Arten miteinander verklebt, um die Ablösekräfte bei Scher- und bei Zugbeanspruchung zu vergleichen (siehe Abbildung 7.2 und Abbildung 7.3). Aufgrund der verfügbaren Werkstückgeometrien und Versuchstechnik wurden die Messungen nicht nach genormten Verfahren [EiK05], sondern mit den skizzierten Probenanordnungen durchgeführt, um identische Verklebungen ohne und mit Mikrostrukturierungen miteinander zu vergleichen.

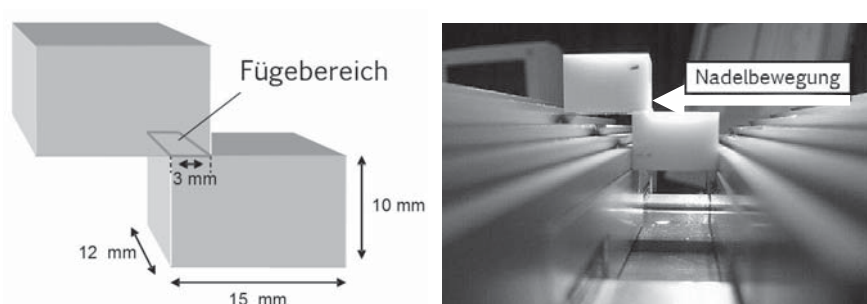


Abbildung 7.2: Verklebung und Bond-Tester-Scherversuch

Die Scherversuche erfolgten an einem multifunktionalen Bond-Tester, indem bei Fixierung eines unteren Zirkoniumdioxidblocks eine vertikale Sensornadel mit einer Prüfgeschwindigkeit von $50\text{ }\mu\text{m/s}$ wie in Abbildung 7.2 dargestellt gegen den oberen

Block gefahren wurde. Die zum Zeitpunkt des Bruchs der Verbindung durch den Sensor erfasste Schubspannung wurde für jeden Versuch festgehalten.

Für die Zugversuche wurden die entsprechend Abbildung 7.3 verklebten Proben in einer Zugprüfmaschine mit einem der Probengeometrie angepassten Adapter bei Kräften in der Größenordnung von 1 bis 3 kN voneinander getrennt.

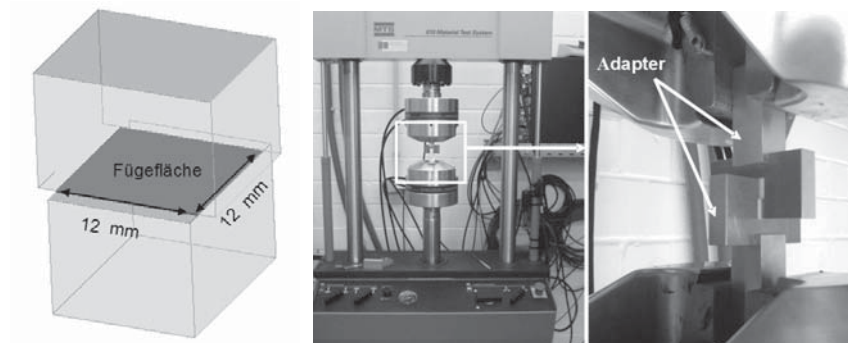


Abbildung 7.3: Verklebung und Zugprüfversuch

Unter Verwendung von Mikrostrukturen mit einem Aspektverhältnis von 0,5 wurden so in über 200 Scher- und Zugversuchen mittlere Haftfestigkeiten ermittelt.

Als Befestigungsmaterial ist für Zirkoniumdioxidkeramiken insbesondere das dual härtende Adhäsivkomposit Panavia von Bedeutung [Pos04, MED07, WLW07]. Abbildung 7.4 zeigt für dieses die Festigkeitssteigerung bei einer Mikrostrukturierung mit 50 μm und 100 μm breiten Nuten. Für einen Vergleich mit konventionell aufgerauten Oberflächen wurden zusätzlich alle Oberflächen mit Aluminiumoxid-mikrokugeln bestrahlt und auf die gleiche Weise verklebt und getrennt. Auch dabei nahm die Festigkeit der Verklebungen, die mit dem Laser mikrostrukturiert worden waren, deutlich zu. Bei den Zugversuchen betrug die Zunahme der Haftung aufgrund der Mikrostrukturierung 93 %, in Kombination mit konventionellem Sandstrahlen lag sie sogar bei 146 %.

Der Ansatz, die Zugfestigkeit des Verbundes über die Rauheit des schlechter verklebbaren Zirkoniumdioxids zu erhöhen, geht demnach auf: Die in Folge der Oberflächenvergrößerung zunehmende Haftreibung führt zu höheren Scher- und Zugfestigkeiten. Bei einer Kombination aus flächigem Sandstrahlen und dem Femtosekundenlaserabtrag von Mikrogräben werden die besten Ergebnisse erzielt.

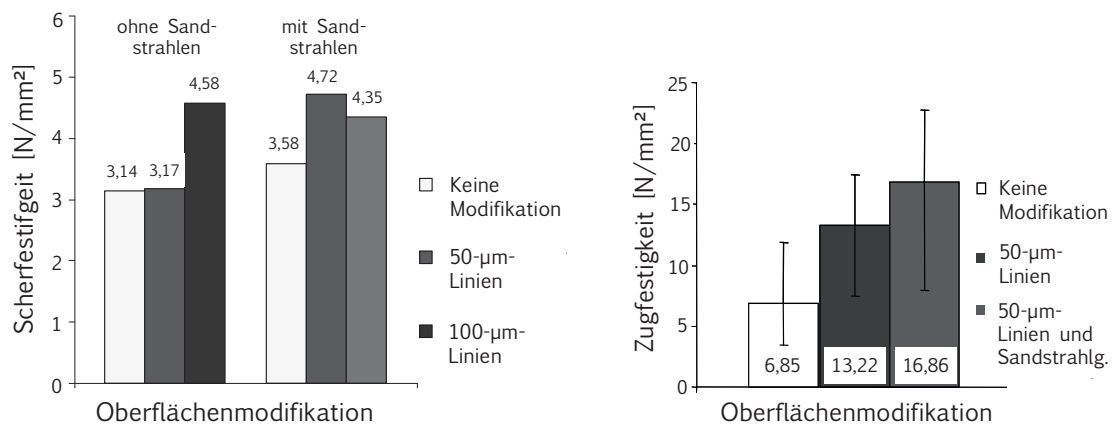


Abbildung 7.4: Flächenbezogene Scherkräfte (links) und Zugkräfte (rechts) beim Trennen von verklebten laserstrukturierten Zirkondioxidblöcken

7.1.3 Zahnkronen

Die Strukturierung ebener Probekörper ist auf Innenstrukturen in Zahnkronen übertragbar, indem diese dort in einem Winkel zur Materialoberfläche eingebracht werden. Typische Rayleighlängen bei der Laserbearbeitung mit Brennweiten um 100 mm liegen in der Größenordnung eines halben Millimeters. Eine typische Zahnkrontopographie ist dabei kein Hindernis für die Einbringung gleichmäßiger linienförmiger Innenstrukturen. Abbildung 7.5 demonstriert dies anhand von Teststrukturen im Inneren einer Zahnkrone aus tetragonalem Zirkondioxid, die mit Femtosekundenlaserpulsen erzeugt wurden.

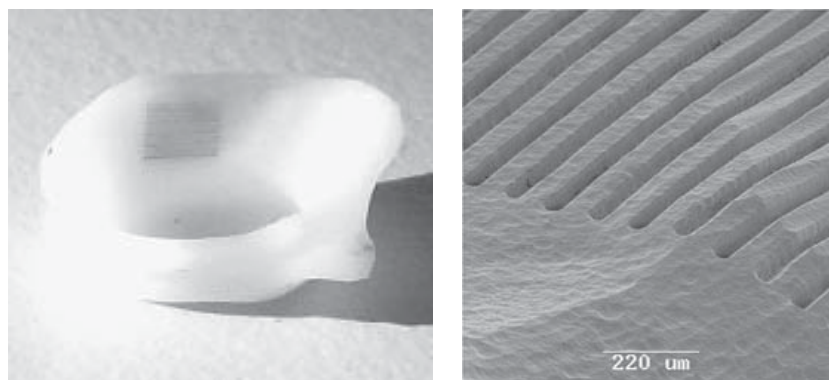


Abbildung 7.5: Demonstration lasererzeugter Linienstrukturen an der Innenseite einer Zirkondioxidzahnkrone: Foto (links) und REM-Detailaufnahme (rechts)

Darauf aufbauend wurde in einer zweiten Versuchsreihe mit einem Schwerpunkt auf Praxisrelevanz und Reproduzierbarkeit der Haftverbund zwischen metallischen Probekörpern (stellvertretend für ein Implantat) und zahnkronenähnlichen, mikrostrukturierten Probekörpern aus tetragonalem Zirkoniumdioxid untersucht. Die keramischen Testkörper wurden dabei durch Femtosekundenlaserabtrag in einem 45°-Winkel mit unterschiedlichen Anordnungen von Mikrostrukturen versehen. Nach Verkleben und anschließendem Lösen der Verbindung mit einer Zugprüfmaschine erfolgte ein Nachweis der formschlüssigen Verklebung mittels Rasterelektronenmikroskopie. Die aufgenommenen Zugkräfte dienen als Indiz für die praktische Wirksamkeit der Kompositverzahnung.

Zu Beginn wurden dafür, wie in Abbildung 7.6 dargestellt, sechs Vorlagen einer makroskopisch identischen Zahnstumpf-Testgeometrie aus Edelstahl gefräst, die zur Einspannung in die Zugprüfmaschine unten mit einer Angriffsfläche von $40 \times 15 \text{ mm}^2$ versehen wurden. Die Gegengeometrie der Zahnkronen hat eine Gesamtabmessung von $10 \times 7 \times 8 \text{ mm}^3$ und besitzt bei rechteckiger Grundfläche eine Konizität von 2° mit abgerundeten Kanten und Ecken. An der Oberseite wurde eine Schräge angebracht.

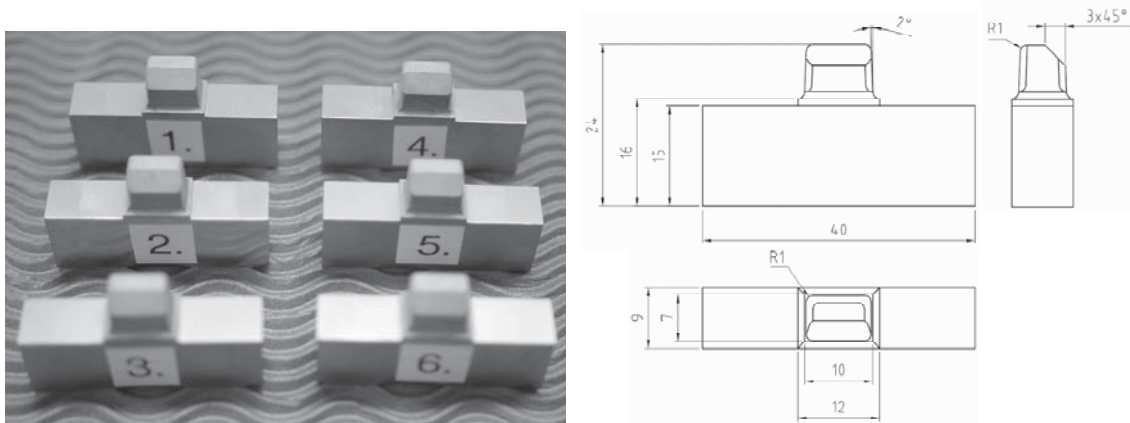


Abbildung 7.6: Edelstahlvorlagen für den Scan- und Fräsprozess der Gegenstücke aus tetragonalem Zirkoniumdioxid: Foto (links) und Abmessungen (rechts)

Die Oberflächen der Metallkörper wurden inklusive ihrer Fräsungenauigkeiten mit einem Dentscanner eingelesen. Anhand dieser Daten wurden von einem Fräslabor jeweils fünf einheitliche Gegengeometrien aus tetragonalem Zirkoniumdioxid produziert (siehe Abbildung 7.7). Die Keramikkörper wurden dabei oben mit einer Angriffsfläche für die Kraftübertragung bei der späteren Zugbeanspruchung versehen.

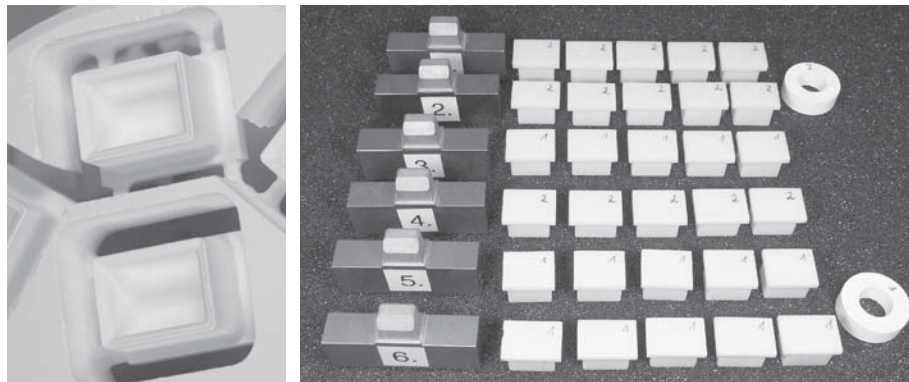


Abbildung 7.7: Sechs Edelstahlvorlagen mit jeweils fünf Prüfkörpern und zwei Kalibrierringe (rechts), hergestellt aus Fräsrohlingen (links)

Unter einem Einfallswinkel von 45° zum senkrechten Laserstrahl wurden bei gleichzeitiger Absaugung der Prozessemissionen Mikrogräben in die angeschrägte Fläche und die vier seitlichen Innenflächen der Testkörper eingearbeitet, die jeweils ein Rechteck ausfüllten. Die Abträge wurden bei einer Pulsenergie von $40 \mu\text{J}$ (schmale Linien) und $100 \mu\text{J}$ (breitere Linien) und einer Brennweite von 100 mm erzeugt. Abbildung 7.8 zeigt die Farbe der Proben im Bereich der laserbearbeiteten Innenflächen vor und nach einer Erwärmung im Ofen. Entsprechend den Ausführungen in Kapitel 6.1.4 behebt eine Erwärmung die Gitterfehlstellen und damit die Verfärbungen in der Keramik.

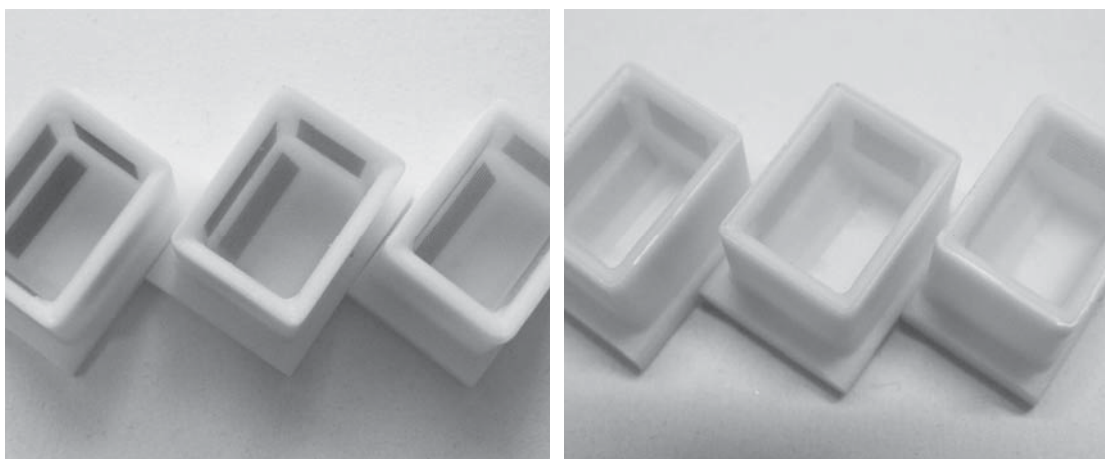


Abbildung 7.8: Mikrostrukturierung der Innenflächen: Verfärbung durch die Laserbearbeitung (links), Rückgang der Verfärbung durch Erwärmen (rechts)



Es wurden jeweils drei Testkörper identisch strukturiert. Sechs der insgesamt neun Strukturierungsvarianten bestanden aus Mikrogräben, die im rechten Winkel zu einer Zugbelastung angeordnet waren und damit die größtmögliche Angriffsfläche zur Kraftaufnahme boten (entsprechend Probenziffer 1 bis 6 in Tabelle 7.1). Drei weitere (entsprechend Probenziffer 1 bis 3) wurden parallel zur Zugkraft eingebracht und konnten die Haftfestigkeit damit in erster Linie durch eine größere Kontaktfläche zwischen Keramik und Zement erhöhen. Das Aspektverhältnis aller Grabenquerschnitte wurde auf einen Wert von 1 eingestellt, gemessen in der Mitte der im 45°-Winkel eingebrachten Gräben. Ein letzter Satz von drei Referenztestkörpern erhielt keine Innenstrukturierung.

Tabelle 7.1: Anordnung der in die Zahnkronen-Testkörper eingebrachten Linienstrukturen in Querrichtung (1 bis 6) und Längsrichtung (1 bis 3)

Probenziffer	1	2	3	4	5	6
Linienabstand [μm]	50	100	200	100	200	400
Abtragsbreite [μm]	35	35	35	70	70	70

Die so präparierten Zahnkronentestkörper wurden mit ihren metallischen Gegenständen adhäsiv verbunden. Die Oberflächen der Metallkörper wurden hierfür vor jeder Verklebung durch Bestrahlung mit Aluminiumoxid-Mikrokugeln mit einem Durchmesser von 110 μm bei einem Druck von 3,5 bar konditioniert. Zur Verklebung kam als dual härtender Befestigungszement das Produkt „G-CEM Capsule“ zum Einsatz. Die Vernetzung erfolgte entsprechend den Herstelleranweisungen und unter einheitlichem Druck durch Beschweren mit 1 kg für 1 min. Die verklebten Testkörper wurden unter Verwendung eines Adapters für die Keramikappen eingespannt, und der Kraftverlauf wurde bei einer konstanten Zuggeschwindigkeit von 1 mm/min über die Wegstrecke aufgezeichnet.

Ein Vergleich elektronenmikroskopischer Aufnahmen identischer Strukturen vor und nach dem verklebten Zustand zeigt, dass das Haftverhalten wesentlich von den Mikrostrukturen und ihrer Orientierung relativ zur Beanspruchungsrichtung geprägt ist: Im Bereich um die Mikrovertiefungen ist auch nach dem Zugversuch kaum anhaftender Zement zu erkennen, sondern fast ausschließlich die Keramikoberfläche mit ihrer mikroskopischen Grabenstruktur, die auf die Fräsbearbeitung vor dem Sinterprozess zurückgeht (siehe Abbildung 7.9). Die Vertiefungen sind hingegen mit

Zement gefüllt. Beim Trennen der Verbindung erfolgt zusätzlich zur Ablösung des Befestigungskomposits durch eine Scherbeanspruchung demnach ein Bruch durch das Komposit in den Vertiefungen. Detailaufnahmen von Mikrostrukturen mit engem Abstand demonstrieren ebenso die gleichmäßige Verklebung und Befüllung der Mikrogräben (siehe Abbildung 7.10).

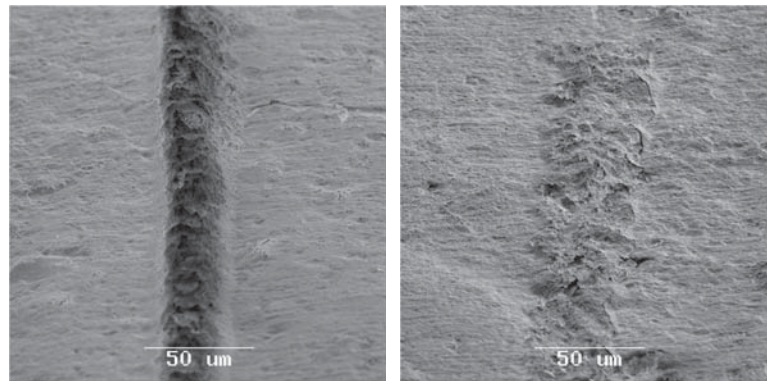


Abbildung 7.9: Detailaufnahme einer parallel zur Zugrichtung eingebrachten Mikrovertiefung vor der Verklebung (links) und nach dem Zugversuch (rechts)

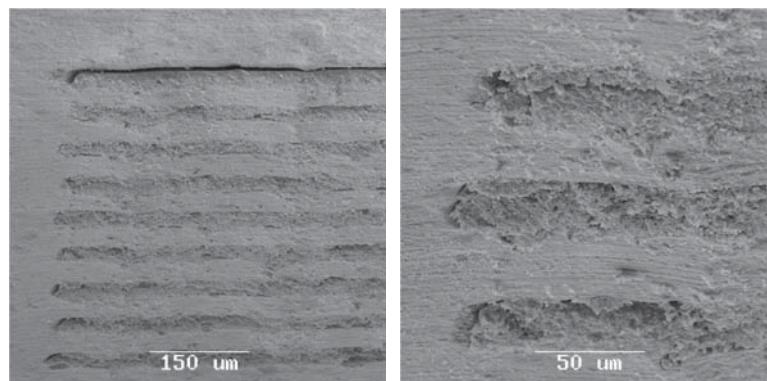


Abbildung 7.10: Detailaufnahmen von Mikrogräben quer zur Zugrichtung nach einem Bruch des Zementverbundes an den Vertiefungen infolge des Abziehens

Die Zugkräfte, die zum Lösen des Verbundes nötig sind, belegen, dass die Haftung des verwendeten Befestigungsmaterials am Zirkoniumdioxid dentaltechnischen Ansprüchen genügt. Die Zugkräfte liegen bei der Verklebung einer unstrukturierten Keramik im Mittel bei 1 kN und steigen im Zuge der Innenstrukturierung im Einzelfall auf bis zu 2,8 kN an. Abbildung 7.11 zeigt die Mittelwerte der maximal gemessenen Kräfte während des Zugversuchs für jeweils bis zu drei identisch strukturierte und verklebte Proben. Der dritte Probensatz mit Strukturen senkrecht zur Kraftrichtung („Querstruktur 3“) war dabei aufgrund einer fehlerhaften Vorbehandlung der Metall-

oberfläche nicht auswertbar, was auch für zwei Exemplare der „Querstruktur 2“ und ein Exemplar der „Querstruktur 4“ gilt.

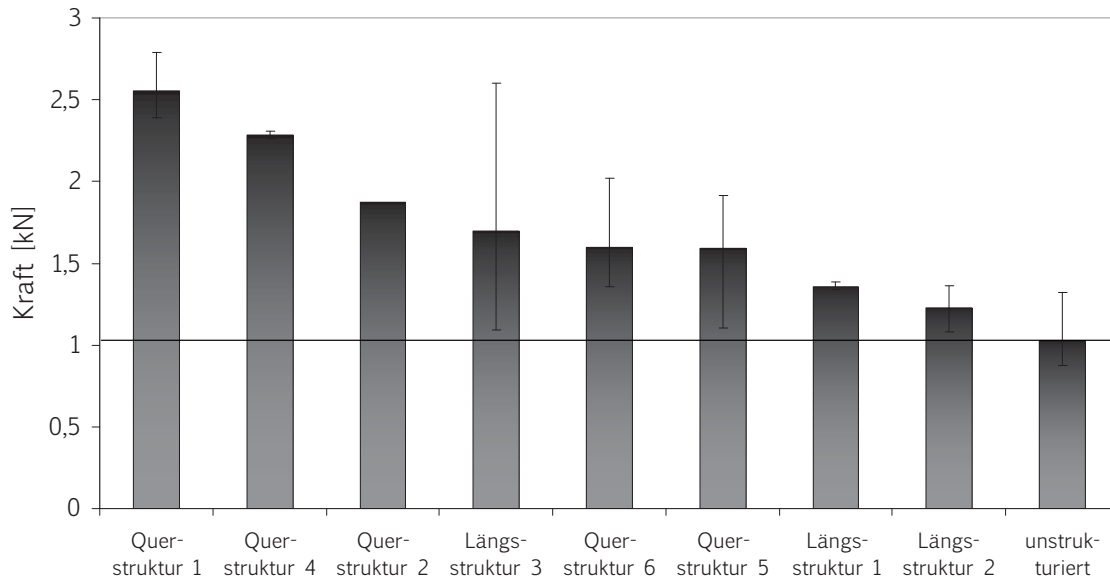


Abbildung 7.11: Maximale Zugkräfte beim Lösen der Zementverbindung zwischen Keramik- und Edelstahltestkörper (Mittelwerte aus bis zu drei Zugversuchen pro Strukturierung)

Mit Ausnahme eines Ausreißers bei einer der drei Längsstrukturierungen mit großem Linienabstand („Längsstruktur 3“) ist der Übersicht als klare Tendenz zu entnehmen, dass Mikrostrukturen quer zur Kraftrichtung die Haftfestigkeit am meisten steigern. Die größten Abziehkräfte liegen zudem bei den drei Proben mit den engsten Strukturierungen vor: Je mehr Quergräben in die Innenseiten der Keramik eingebracht werden, desto mehr Kraft kann von der Zementverklebung aufgenommen werden.

Abbildung 7.12 stellt beispielhaft vier typische Kraftverläufe dar, die den Einfluss der quer und längs zur Zugkraft ausgerichteten Mikrostrukturen auf den Haftverbund im Detail verdeutlichen. Bei den meisten querstrukturierten Proben wird, wie in den beiden ersten Beispielen, nach Beginn des Ablösens ein schneller Kraftabfall verzeichnet, der auf einen fast zeitgleichen Bruch der Zementierung in den Gräben zurückgeführt wird. Bei allen Proben mit in Zugrichtung eingearbeiteten Längsgräben treten dagegen während des Kraftabfalls mehrere deutliche Maxima auf. Der Ablösevorgang ist hier dem bei unstrukturierten Proben ähnlich, da die kraftschlüssige Verbindung dominiert und die Haftung hauptsächlich aufgrund der

vergrößerten Fläche zunimmt. Die formschlüssige Verbindung sorgt außerdem für eine kleine Kraft, die die Endflächen der Gräben in Zugrichtung ausüben.

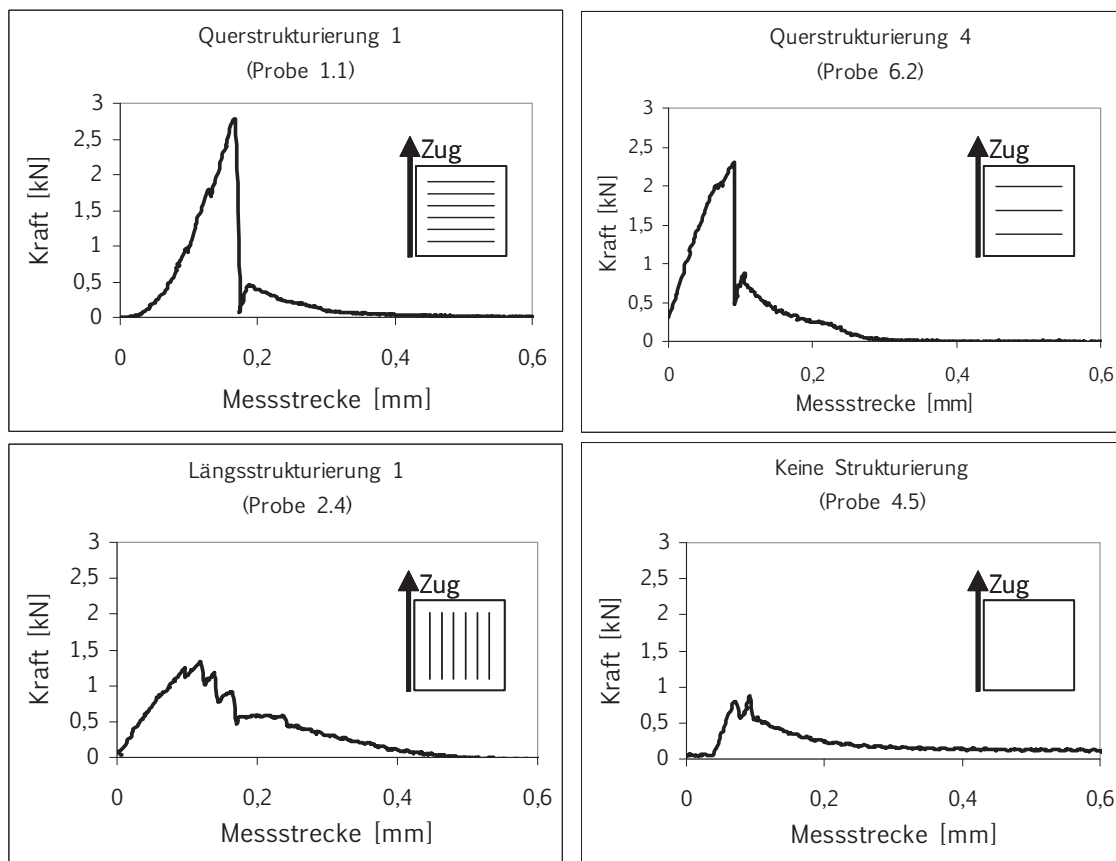


Abbildung 7.12: Kraftverläufe beim Trennen von Verklebungen mit Mikrogräben von 35 μm Breite in Querrichtung (Probe 1.1), 70 μm Breite in Querrichtung (Probe 6.2), 35 μm Breite in Längsrichtung (Probe 2.4) sowie ohne Mikrostrukturen (Probe 4.5)

Die Verklebung reißt sowohl bei längs- als auch bei querstrukturierten Proben nicht an allen Innenflächen gleichzeitig ab, sondern in zeitlichem Abstand von wenigen Sekunden (entsprechend einer Wegstrecke von wenigen zehn bis hundert Mikrometern). Der Grund sind Asymmetrien im Kraftangriffspunkt der Mikrostrukturen. Diese können auf geringe Abweichungen im Einspannungswinkel der Probe oder in der Ausrichtung der Mikrogräben sowie auf Inhomogenitäten der Verklebung zurückgehen. Dies ist die Ursache für abweichende Messergebnisse mit einigen Ausreißern und schlägt sich in der Kraft-Weg-Kurve im Auftreten mehrerer Maxima nieder, teilweise in Form sehr kleiner Ausschläge. Es reduziert eine initiale Maximalkraft zur Trennung der Verbindung jedoch meist nur geringfügig, sodass die gemessenen Maximalwerte eine gute Aussagekraft besitzen.



Am Beispiel der verwendeten Mikrogräbengeometrien wurde somit unter reproduzierbaren Versuchsbedingungen gezeigt, dass die Mikrostrukturierung von Kroneninnenflächen aus tetragonalem Zirkoniumdioxid mit einem Femtosekundenlaser die Festigkeit des Zementverbundes signifikant verbessert. Mit den gewählten Rahmenbedingungen (Bauteilgeometrien und Messparametern) können zudem bei Bedarf weitere Vergleichsstudien durchgeführt werden, sei es zur Optimierung der Innenstrukturen oder etwa zum Vergleich von Befestigungszementen.

Vertiefungen in Querrichtung zur Zugbelastung einer Krone erhöhen den vorliegenden Ergebnissen zufolge die Haftkräfte um so mehr, je enger der Abstand zwischen den Mikrostrukturen gewählt wird. Bei der Geometrie der Gräben ist eine Tendenz zu stärkerer Haftung bei kleineren Strukturen zu erkennen.

Für die nichtthermische und damit schädigungsarme Innenstrukturierung von Zahnkronen mittels Femtosekundenlaserabtrag wurden somit deutliche Vorteile nachgewiesen. Es ist davon auszugehen, dass durch eine Strukturierung auch Kronen und Brücken mit kurzen Zahnstümpfen, die wenig Friktion und Klebefläche aufweisen, besseren Halt finden können, sowie Flügelbrücken im Bereich der minimal invasiven Zahnmedizin [MED07].

7.1.4 Kostenabschätzung

Die Kosten für einen Einsatz der Technologie in der Zahntechnik werden wesentlich von den Investitions- und Betriebskosten des Lasers bestimmt. Die Abschätzung erfolgt unter Annahme eines Stundensatzes (inklusive Abschreibungskosten) von 50 Euro für die Nutzung einer Produktionsanlage, die aus einem typischen Lasersystem (aus Oszillator, Pumplaser und CPA-Verstärker inklusive Pockelszellen und Kühlaggregaten) sowie einer mehrachsigen NC-Verfahreinheit besteht. Die Annahme einer mindestens fünffachen Produktivität gegenüber den Abtragsraten in dieser Arbeit erscheint auf Basis der mittleren Leistung aktueller FemtosekundenLasersysteme mit Titan-Saphir-Verstärkern von 7 Watt gerechtfertigt (siehe Kapitel 8).

Wird das Lasersystem mittels einer angepassten Fokussierungs- und Verfahrrategie optimal ausgenutzt, ist bei einer durchgehenden Strukturierung ohne Linienzwischenräume von einer Bearbeitung mehrerer Quadratmillimeter pro Minute auszugehen. Für eine weitgehend vollständige Innenstrukturierung einer künstlichen Zahnkrone ist demnach je nach Strukturierungsdichte mit einem Zeitaufwand in der Größenordnung

von einer halben Stunde bis mehreren Stunden zu rechnen, entsprechend einem Anteil der direkten Kosten am Endprodukt in Höhe von 25 bis über 100 Euro.

Die Wirtschaftlichkeit für das Medizinprodukt wird bei kommerzieller Nutzung solcher Strukturierungen anhand zahlreicher Faktoren zu bewerten sein, die den Wert des medizinischen Nutzens für den Patienten und die Einsparung von Zahnersatz und Folgeoperationen infolge einer besseren Haltbarkeit in eine Gesamtwirtschaftlichkeitsrechnung einbeziehen.

7.2 Formgebung von Zahnkronen

Ein analog zu Kapitel 6.2 ermittelter Prozessparametersatz zum effizienten Ausschneiden von Materialblöcken aus tetragonalem Zirkoniumdioxid stellt die Arbeitsgrundlage einer in der Entwicklung befindlichen vollautomatischen Bearbeitungsstation zur Formgebung von Zahnkronen dar [WKW04]. Eine solche Anlage war Entwicklungsziel des vom BMBF geförderten Projekts „Forceramus“ unter Federführung der J.W.-Goethe-Universität Frankfurt am Main (Universitätszahnklinik) und unter Beteiligung des Laser Zentrums Hannover. Im Rahmen eines Anschlussprojekts wurde es fortgeführt, um auf Seiten der Maschinentechnik, Datenverarbeitung und Prozessregelung Voraussetzungen für eine wirtschaftliche Umsetzung zu schaffen.

Abbildung 7.13 zeigt schematisch den Gesamtaufbau der geplanten Bearbeitungsstation, die unter Verwendung eines hochpräzisen und hochdynamischen 5-Achs-Systems mit hohen Steifigkeiten die vollautomatische Laserbearbeitung tetragonaler Zirkoniumdioxidblöcke in einem geschlossenen Gehäuse umsetzen soll [BBB08].

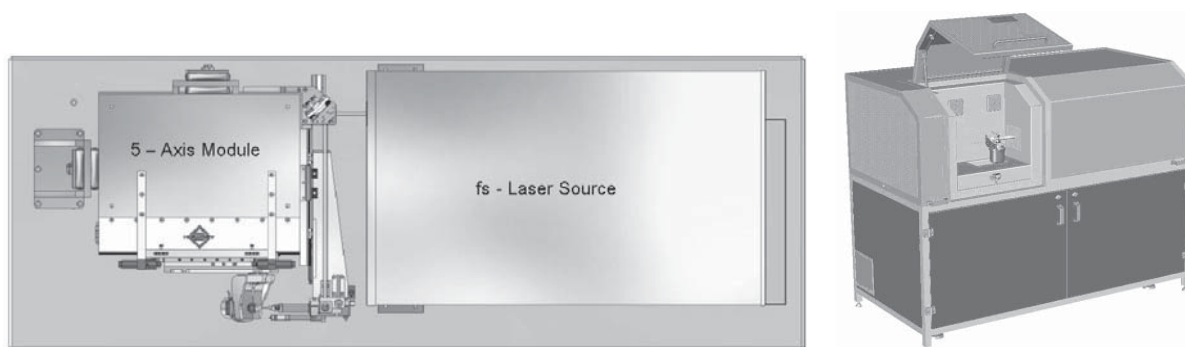


Abbildung 7.13: Schema einer geplanten Femtosekundenlaserpräzisionsbearbeitungsmaschine zur vollautomatischen Formgebung von Zahnkronen aus tetragonalem Zirkoniumdioxid (Quelle: Kugler GmbH)



Im ersten Bearbeitungsschritt soll zum schnellen Ausformen der groben Kontur einer Zahnkrone entsprechend der in Kapitel 6.2 vorgestellten Strategie ein geeigneter Parametersatz für die optimale Bearbeitungszeit pro Kantenlänge vorgegeben werden. Im Anschluss erfolgt an diesem Bauteil eine Präzisionsbearbeitung. Das Prinzip der Grob- und Feinbearbeitung ist in Abbildung 7.14 dargestellt.

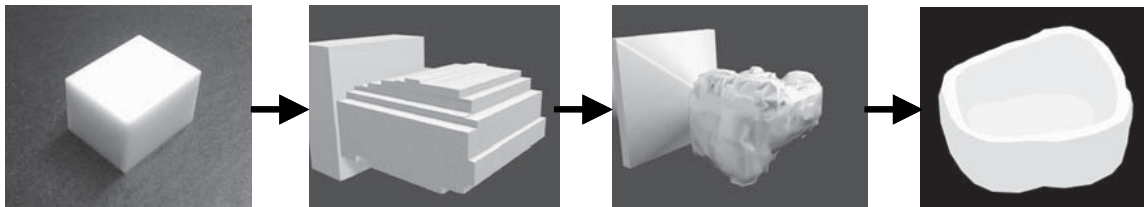


Abbildung 7.14: Prinzip der iterativen Formgebung an einem Zahnkronenrohling, v.l.n.r.: Rohling, Grob- und Feinbearbeitung (Quelle: Universitätszahnklinik Frankfurt), Endgeometrie

Das zu entfernende Materialvolumen pro Zahnkrone aus einem Zirkoniumdioxid-Block liegt in der Größenordnung von 500 mm^3 , der Zeitbedarf zur Erzeugung einer groben Zahnkronengeometrie liegt damit bei Verwendung einer Laserleistung von 2 W in der Größenordnung von 1 bis 2 Stunden. Wirtschaftlichkeitsberechnungen zufolge kann dies bereits rentabel sein [WKW04]. Unter Verwendung eines mittlerweile am Markt erhältlichen Femtosekundenlasersystems mit 5-facher mittlerer Ausgangsleistung bei vergleichbarer Wellenlänge und Pulsdauer ist damit eine Formgebung für mehrere Zahnkronen pro Tag technisch realistisch.

7.3 Verschleißschutz durch Nanopartikel

Die Forschung im Bereich der Nanopartikelerzeugung hat innerhalb des letzten Jahrzehnts weltweit einen Milliardenmarkt nanotechnologischer Produkte in sehr unterschiedlichen technischen Anwendungsbereichen erschlossen [ASB03, BCN05, GoF10]. Hauptanwendungsfeld von Nanopartikeln aus Oxidmaterialien ist dabei aufgrund ihres hohen Härtegrads, ihrer hohen Temperaturbeständigkeit und ihrer chemischen Inertheit die Beeinflussung tribologischer Eigenschaften wie Viskosität, Verschleiß und Hydrophobie [GoF10]. Insbesondere nanoskaliges Pulver aus Siliciumdioxid wird dabei vor allem für Massenprodukte genutzt. Nanopartikel aus Zirkoniumdioxid dagegen kommen beispielsweise an Werkzeugen und in technischen

Textilien zum Einsatz und sind aufgrund ihrer Biokompatibilität auch im Bereich medizinischer Implantate interessant.

Im Bereich kratz- und verschleißfester Beschichtungen von Scheinwerferbauteilen, Autoscheiben, optischen Linsen und auch Bodenbelägen haben sich bisher Zusätze mit Aluminiumoxidnanopartikeln etabliert [GoF10]. Nanoskaliges Zirkoniumdioxid kann derartige Beschichtungen für Bauteile mit hohen mechanischen Ansprüchen aufwerten, führt jedoch aufgrund seines abweichenden Brechungsindex nicht zur gleichen Transparenz in Lacken wie beispielsweise Aluminiumoxid. Für den praktischen Einsatz des Femtosekundenlaserabtrags zur Herstellung von Zirkoniumdioxidnanopartikeln für Bauteilbeschichtungen sind insbesondere folgende drei Kriterien entscheidend:

Erstens stellt die im Kolloid vorliegende **tetragonale Phase** der yttriumdotierten Keramik (siehe Kapitel 2.4) einen Vorteil gegenüber chemisch synthetisierten Oxidpartikeln aus Sol-Gel-Prozessen dar. Beschichtungen mit derartigen Partikeln lassen verbesserte mechanische Eigenschaften erwarten, zu denen insbesondere eine hohe Schlagzähigkeit gehört [ASB03, BCN05, GoF10].

Zweitens sind diese Partikel **in zahlreichen Flüssigkeiten homogen dispergierbar**. Das Laserverfahren lässt sich von Wasser wahlweise auf organische Lösungsmittel übertragen [DSV02, CSP03, GoC07], zu denen bei Verwendung ultrakurzer Pulse auch brennbare Flüssigkeiten gehören [BHC08, BJW09, SLP09]. Es erlaubt dabei die maßgeschneiderte Zugabe sterischer oder elektrostatischer Stabilisatoren [FXY00, MKT00, USS04] und ermöglicht so für unterschiedliche Werkstoffe die Erzeugung geeigneter, sehr dünner funktionaler Beschichtungen, die keine Agglomerate enthalten.

Das dritte Hauptkriterium für eine industrielle Nutzung ist mit den potenziellen technischen Vorteilen geeigneter Dispersionen abzuwiegen: Die **produktivitätsbezogenen Kosten** des Verfahrens liegen aufgrund der vergleichsweise geringen Abtragsraten des Femtosekundenlaserabtrags deutlich über den Kosten etablierter chemischer Kolloidsyntheseverfahren, sofern es sich um Anwendungen für Massenprodukte handelt.

Eine Kostenabschätzung erfolgt analog zu Kapitel 7.1.4 unter Annahme eines Stundensatzes von 50 Euro für den Betrieb einer Anlage mit fünffacher Ausgangsleistung gegenüber den Abtragsraten in dieser Arbeit. Basierend auf den in Kapitel 6.3 ermittelten Abtragsraten von knapp 50 µg/min wären damit im

kommerziellen Einsatz Produktivitäten von etwa 15 mg pro Stunde realistisch. Dies führt zu Kosten von 3 bis 4 Euro pro Milligramm reinen Nanomaterials.

Obwohl beim Laserabtrag von Keramiken in Flüssigkeiten mit anderen Lasern und spezialisierter Produktionstechnik bereits Produktivitäten von bis zu einem Gramm pro Stunde demonstriert worden sind [SSC10], kann sich der Femtosekundenlaserprozess für Anwendungsfälle, bei denen Bedarf an homogenen Beschichtungsdispersionen mit Partikeln tetragonaler Kristallstruktur besteht, dabei als wirtschaftlich erweisen.

Formel 7-1 nennt den auf das Volumen bezogenen Füllgrad q an Nanopartikeln in einer Beschichtung mit einer Anzahl n_{NP} an Nanopartikeln, einem Nanopartikel-durchmesser d_{NP} , einer beschichteten Fläche A und einer Dicke der Beschichtung h . Unter der beispielhaften Annahme, dass der Volumenanteil an Nanopartikeln in der Beschichtung 1 % betragen und die geometrische Projektion aller in der Beschichtung enthaltenen Nanopartikel auf die Bauteiloberfläche eine vollständige einlagige Belegung mit Partikeln ergeben soll, müsste die Dicke der Beschichtung demnach rechnerisch das 16,7-fache des Partikeldurchmessers betragen.

$$q = \frac{n_{NP} \cdot \frac{1}{6} \pi \cdot d_{NP}^3}{A \cdot h} \quad \text{Formel 7-1}$$

In diesem Fall ergäbe sich für Partikelgrößen von etwa 100 nm eine Beschichtungsdicke von annähernd 2 μm , bei der entlang des Lotes auf die Oberfläche in jedem Punkt rechnerisch ein Nanopartikel wirken kann. Bei einer Dichte ρ_{NP} des Zirkoniumdioxids von etwa 6 g/cm^3 ergibt sich daraus nach Formel 7-2 ein Bedarf an 1 mg reinen Nanomaterials (entsprechend einem Produktionskostenanteil von 3 bis 4 Euro) pro Quadratzentimeter Bauteilfläche.

$$\frac{m_{NP}}{A} = q \cdot \frac{1}{h} \cdot \rho_{NP} \quad \text{Formel 7-2}$$

Für kleine Bauteile mit hoher Wertschöpfung muss eine solche Beschichtung damit für das Endprodukt nicht kostenbestimmend sein. In vielen Fällen sind die technischen und wirtschaftlichen Aspekte der auf die Partikelherstellung folgenden Verarbeitungsschritte für die praktische Verwertbarkeit der Technologie entscheidend.

Nicht nur für Bauteilbeschichtungen, sondern auch in der **Umformtechnik** können die mechanischen Eigenschaften keramischer Nanopartikeldispersionen von Nutzen sein. In Zusammenarbeit mit dem Institut für Umformtechnik (IFUM) der Leibniz Universität Hannover wurde die Verwendbarkeit femtosekundenlasererzeugter Zirkoniumdioxidnanopartikel zur Verringerung des Reibwerts in der Blechumformung untersucht. Abbildung 7.15 stellt die Ergebnisse eines am IFUM durchgeführten Streifenziehversuches nach Witthüser dar. Dabei wird ein Blechstreifen in einem Winkel von 90° um einen drehbar gelagerten Probenkörper (Formrolle), bestehend aus dem zu untersuchenden Werkzeugwerkstoff, geführt. Ein vertikal angebrachter Hydraulikzylinder (maximale Ziehkraft: 12 kN) übt eine Zugkraft F_{SZ} auf den Blechstreifen aus, ein horizontaler Hydraulikzylinder bringt die Gegenkraft F_{SG} auf. Die bei der Umformung auftretende Reibkraft erhält man, indem man mit dem beschriebenen Aufbau zunächst mittels drehbarer Formrolle die Streifenbiegekraft $F_{SZ} - F_{SG}$ ermittelt und dann in einem zweiten Schritt bei arretierter Formrolle die Gesamtkraft aus Reib- und Streifenbiegekraft erfasst. Der Reibwert μ wird nach der Eytelweinschen Seilreibungsformel auf Basis der gemessenen Kräfte errechnet [Wit80].

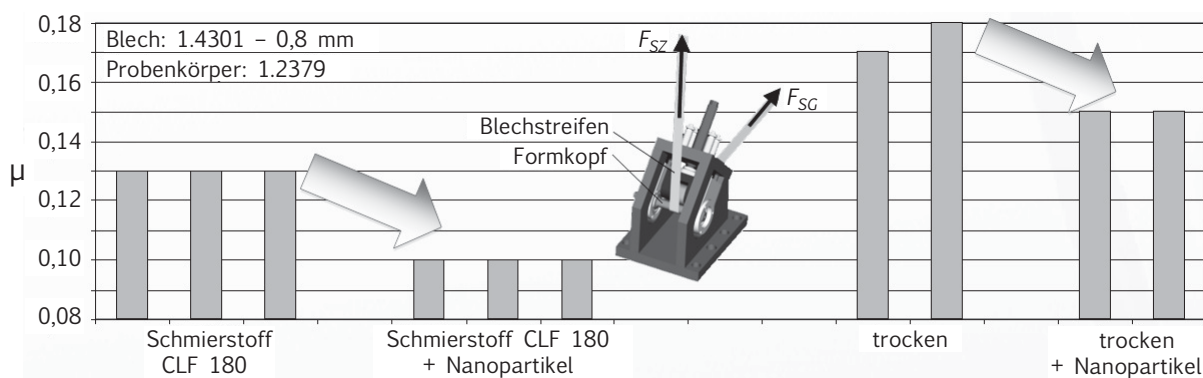


Abbildung 7.15: Reibwert μ in der Blechumformung mittels Streifenziehversuch nach Witthüser unter Verwendung femtosekundenlasererzeugter Zirkoniumdioxidnanopartikel
(Quelle: IFUM, Dr.-Ing. Sven Hübner, Prof. Dr.-Ing. B.-A. Behrens)

In dem durchgeführten Versuch wurden Blechstreifen ohne Schmierung sowie unter Verwendung des Schmierstoffs Raziol CLF 180 verformt. Die Zugabe einer wässrigen Nanopartikeldispersion bewirkte dabei eine Abnahme des Reibwerts um etwa 14 % (trocken) bzw. 23 % (geschmiert). Die Ergebnisse demonstrieren, dass die Nanopartikel aus Zirkoniumdioxid ähnlich einem Kugellager wirken und damit in Umformprozessen zur Reduzierung der reibungsbedingten Verlustleistung geeignet sind.



8 Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit gibt einen Überblick über technische Möglichkeiten und Anwendungen für den **Femtosekundenlaserabtrag tetragonalen Zirkoniumdioxids**. Während der Werkstoff in gesintertem und gepresstem Zustand mit konventionellen Werkzeugen und langen Laserpulsen nur mit hohem Verschleiß und Qualitätseinbußen verarbeitbar ist, zeigt die Arbeit zahlreiche Beispiele auf, die Femtosekundenlaser für Aufgaben in diesem Bereich qualifizieren. Die Ergebnisse demonstrieren:

- Prozessparameter zur effizienten Strukturierung der Keramik an Luft,
- den Aufwand zur Formgebung an einem Keramikblock durch das Heraustrennen von Material mit Laserschnitten,
- die Effizienz- und Qualitätsverbesserung für Mikrostrukturierungen unter Verwendung einer Flüssigkeitsschicht auf der Werkstückoberfläche und
- die Herstellung stabil dispergierter Zirkoniumdioxidnanopartikel durch einen Femtosekundenlaserabtrag in Flüssigkeiten.

Die Arbeit zieht dabei mit Blick auf Anwendungen der genutzten Abtragsmechanismen die im folgenden zusammengefassten Schlüsse.

Im für die **Mikrobearbeitung** typischen Fluenzbereich bis annähernd 100 J/cm^2 gilt: Der Materialabtrag tetragonalen Zirkoniumdioxids mit Femtosekundenlaserpulsen verhält sich zum Logarithmus der Fluenz weitgehend linear. Die Abtragstiefen sind berechenbar und ein thermischer Abtrag ist zu vernachlässigen. Werden durch Werkstück- oder Scanbewegungen Linienstrukturen abgetragen, erfolgt der Abtrag noch effizienter. Die Kantenqualitäten weisen dabei eine hohe Qualität auf und die Rauheit im Abtragsgrund kann unter 50 nm betragen. Der Ablagerung von Debris um den Abtragsbereich kann insbesondere bei hohen Fluenzen am besten mit einer der Werkstückoberfläche kontinuierlich zugeführten Flüssigkeitsschicht begegnet werden. Diese sorgt bei einer Höhe von mehreren hundert Mikrometern gegenüber dem Abtrag an Luft sogar für einen Anstieg der Abtragsraten.

Mit der **Verbesserung von Zahnersatz** wird die Wirksamkeit von Mikrostrukturen durch Femtosekundenlaserabtrag an einer Anwendung demonstriert, für die eine schädigungsfreie Materialbearbeitung entscheidend ist. Durch lasererzeugte Mikro-

gräben im Inneren von Zahnkronentestkörpern aus tetragonalem Zirkoniumdioxid wird der Haftverbund zwischen der Keramik und dem Dentalbefestigungszement verbessert. Dies wird durch eine Erhöhung der zum Lösen notwendigen Zugkräfte um bis zu 150 % nachgewiesen.

Auch eine Formgebung an Materialblöcken beispielsweise zur **Herstellung von Zahnkronen** ist mittels Femtosekundenlaserabtrag möglich. Zur Entfernung großer Materialvolumen aus quaderförmigem Ausgangsmaterial erfolgt ein Ausschneiden von Materialblöcken mittels senkrecht aufeinander stehender Schnitte. Am Beispiel einer mittleren Laserausgangsleistung von 2 W ergibt sich der effizienteste Abtrag bei Schnitttiefen von 350 μm , und das entfernbare Materialvolumen kann über 150 mm^3 pro Stunde betragen.

Ein Abtrag in flüssigen Medien ermöglicht die Erzeugung von stabil dispergierten **Nanopartikeln** mit mittleren Durchmessern von etwa 100 nm, die teils sphärisch und teils kantig sind. Die Abtragsraten liegen bei einer Laserleistung von 1 W in der Größenordnung von einigen zehn Mikrogramm pro Minute. Die Neigung wässriger Zirkoniumdioxidkolloide zur Agglomeration kann durch Zugabe von Natriumcitrat reduziert werden, die optimale Konzentration lag bei 0,07 %. Potenzielle Anwendungen liegen im Bereich kratz- und verschleißfester **Bauteilbeschichtungen** und der Reduzierung von Reibungsverlusten in der **Umformtechnik**. Die Nanopartikel können direkt in einem Dispersionsmedium erzeugt werden, das zur Verarbeitung zu Lacken und anderen Beschichtungsmaterialien oder zu Schmierstoffen geeignet ist.

Für die wirtschaftliche Verwertbarkeit und Wettbewerbsfähigkeit der Verfahren ist die **Produktivität** der Laserprozesse Maß aller Dinge. In vielen Fällen wird daher in Zukunft im so genannten Ultrakurzpulsbereich die Nutzung leistungstärkerer **Pikosekundenlaser** eine Option sein, um unter Verwendung abweichender Laserparameter vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. Zur schädigungsarmen Bearbeitung von Zirkoniumdioxid liegen erste Erkenntnisse vor, die eine Übertragbarkeit der Ergebnisse dieser Arbeit im Bereich der Mikrobearbeitung nahe legen [PSH09]. Inzwischen sind industrielle Pikosekundenlaser bereits mit mittleren Ausgangsleistungen von über 50 W kommerziell erhältlich [Wei08].

Leistungssteigerungen gibt es auch im Femtosekundenbereich: Die Weiterentwicklung der hier verwendeten **CPA-Systeme** auf Basis titandotierter Saphir-Kristalle hat bis heute kommerziell verfügbare Lasersysteme mit einer mittleren Ausgangsleistung von 7 Watt hervorgebracht (Newport Spitfire Pro XP, Quantronix Integra-HE). Ferner



existieren auch im Femtosekundenbereich bereits **neue Verstärkerkonzepte**, die andere laseraktive Medien nutzen. So sind mit Scheiben- und Slab-Lasern auf Basis ytterbiumdotierter YAG-Kristalle bereits mittlere Leistungen von mehreren 100 W demonstriert worden. Die zentrale Wellenlänge beträgt dabei 1030 nm, die Pulsenergien liegen im einstelligen Mikrojoule-Bereich [RMH10].

Eine Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Laser- und Prozessparameter wird dabei jeweils zu prüfen sein. Dies gilt unter anderem hinsichtlich der **Fokussierbarkeit** der Pulse: Nichtlineare Effekte bei hohen Laserintensitäten treten in transparenten Medien auf, zu denen nicht nur Luft, sondern insbesondere die vorgeschlagene Flüssigkeitsschicht zur Verbesserung des Materialabtrags sowie ein flüssiges Dispersionsmedium für die Erzeugung von Nanopartikel-Kolloiden gehören. Einen der wichtigsten Einflüsse hinsichtlich der Übertragbarkeit auf andere Lasersysteme übt auch die deutlich höhere **Repetitionsrate** aus, da der räumliche und zeitliche Puls-zu-Puls-Abstand insbesondere in flüssigen Medien das Abtragsergebnis maßgeblich beeinflusst.

Ist man sich der Einflüsse bewusst, kann die Bearbeitung tetragonalen Zirkoniumdioxids analog zu den erarbeiteten Ergebnissen unter Verwendung immer leistungstärkerer Femtosekundenlasersysteme zu immer wirtschaftlicheren Produktionsverfahren für Keramikbauteile und Kolloide ausgebaut werden. Die qualitative Überlegenheit der Ergebnisse gegenüber etablierten Technologien zur Mikrobearbeitung und Kolloidsynthese bieten beste Voraussetzungen für einen langfristigen Erfolg des Femtosekundenlaserabtrags.

9 Literatur

- ABC05 Aközbek, N.; Becker, A.; Chin, S. L.: Propagation and Filamentation of Femtosecond Laser Pulses in Optical Media. In: *Laser Physics* 15 (2005), 607-615
- AHS03 Aita, C. R.; Hoppe, E. E.; Sorbello, R. S.: Fundamental optical absorption edge of undoped tetragonal zirconium dioxide. In: *Applied Physics Letters* 82 (2003), 677-679
- AmM09 Amendola, V.; Meneghetti, M.: Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 11 (2009), 3805-3821
- AOL04 Avanesyan, S. M., et al.: Generation of color centers by femtosecond laser pulses in wide-bandgap materials. In: *Proceedings of SPIE* 5352 (2004), 169-179
- Ard02 Ardlin, B. I.: Transformation-toughened zirconia for dental inlays, crowns and bridges: chemical stability and effect of low-temperature aging on flexural strength and surface structure. In: *Dental Materials* 18 (2002), 590-595
- ASB03 Ajayan, P. M.; Schadler, L. S.; Braun, P. V.: *Nanocomposite Science and Technology*. Weinheim, 2003. ISBN 3527303596.
- Bas05 Basu, B.: Toughening of yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics. In: *International Materials Reviews* 50 (2005), 239-256
- BaS08 Bargel, H.-J., Schulze, G.: *Werkstoffkunde*. 10. Auflage, Berlin/Heidelberg, 2008. ISBN 9783540792963.
- Bat67 Batchelor, G. K.: *An introduction to fluid dynamics*. Cambridge, 1967. ISBN 0521663962.
- Bau05 Bauer, T.: *Abtragen von bioresorbierbaren Magnesium-Implantatwerkstoffen mittels ultrakurzer Laserpulse*. Dissertation Universität Hannover, Garbsen, 2005
- BBB08 Bärsch, N.; Barcikowski, S.; Baier, K.: Ultrafast-Laser-Processed Zirconia and its Adhesion to Dental Cement. In: *Journal of Laser Micro/Nanoengineering* 3 (2008), 78-83
- BBO05 Barcikowski, S.; Bärsch, N.; Ostendorf, A.: Generation of nanoparticles during laser ablation – risk assessment of non-beam hazards during laser cleaning. In: *Springer Proceedings in Physics* 116 (2005), 631-640
- BBP04 Bunte, J., et al.: Secondary Hazards: Particle and X-Ray Emission. In: Dausinger, F.; Lichtner, F.; Lubatschowski, H. (Hrsg.): *Femtosecond Technology for Technical and Medical Applications*. Springer Topics in Applied Physics 96 (2004), 309-321
- BCN05 Burda, C., et al.: Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. In: *Chemical Reviews* 105 (2005), 1025-1102
- BDM09 Barcikowski, S.; Devesa, F.; Moldenhauer, K.: Impact and structure of literature on nanoparticle generation by laser ablation in liquids. In: *Journal of Nanoparticle Research* 11 (2009), 1883-1893
- Ber92 van den Berg, P. H. J. : *Zirconia Ceramics and Mechanical Surface Interactions*. Dissertation TU Eindhoven, 1992

- BeR05 Becher, P. F.; Rose, L. R. F.: Toughening Mechanisms in Ceramic Systems. In: *Materials Science and Technology* 11: Structure and Properties of Ceramics. Weinheim, 2005. ISBN 3527313958. 295-337
- BeT91 Ben-Michael, R.; Tannhauser, D. S.: Visual Observation of Chemical Diffusion in Stabilized Zirconia. In: *Applied Physics A* 53 (1991), 185-188
- BHC07 Barcikowski, S.; Hahn, A.; Chichkov, B.: Nanoparticles as potential risk during femtosecond laser ablation. In: *Journal of Laser Applications* 19 (2007), 65-73
- BHC08 Barcikowski, S.; Hustedt, M.; Chichkov, B.: Nanocomposite Manufacturing using Ultrashort-Pulsed Laser Ablation in Solvents and Monomers. In: *Polimery* 53 (2008), 657-662
- BHG10 Barcikowski, S., et al.: Biocompatibility of nanoactuators: stem cells grow on laser generated nickel titanium shape memory alloy nanoparticles. In: *Journal of Nanoparticles Research* (2010), DOI 10.1007/s11051-009-9834-4
- BHK07 Barcikowski, S., et al.: Properties of nanoparticles generated during femtosecond laser machining in air and water. In: *Applied Physics A* 87 (2007), 47-55
- Bia00 Bialkowski, J.: Femtosekunden-Laserinduzierter Materialabtrag. Dissertation Universität-Gesamthochschule Essen, Aachen, 2000
- BJW09 Bärsch, N., et al.: Pure colloidal metal and ceramic nanoparticles from high-power picosecond laser ablation in water and acetone. In: *Nanotechnology* 20 (2009), 445603
- BKO03 Bärsch, N., et al.: Ablation and cutting of planar silicon devices using femtosecond laser pulses. In: *Applied Physics A* 77 (2003), 237-242
- BoK04 Borm, P. J. A.; Kreyling, W.: Toxicological Hazards of Inhaled Nanoparticles - Potential Implications for Drug Delivery. In: *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 4 (2004), 521-531
- BRK00 Bonse, J., et al.: Femtosecond pulse laser processing of TiN on silicon. In: *Applied Surface Science* 154-155 (2000), 659-663
- BrS90 Brinker, C.; Scherer, G.: Sol-Gel Science – The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Boston, 1990. ISBN 0121349705.
- Bru05 de Bruijn, F.: The current status of fuel cell technology for mobile and stationary applications. In: *Green Chemistry* 7 (2005), 132-150
- BSN07 Bergé, L., et al.: Ultrashort filaments of light in weakly ionized, optically transparent media. In: *Reports on Progress in Physics* 70 (2007) 1633-1713
- BuB02 Bulgakova, N. M.; Bulgakov, A. V.: Phase explosion under ultrashort pulsed laser ablation: modeling with analysis of metastable state of melt. In: *Applied Surface Science* 197 (2002), 41-44
- BuP83 Buchanan, R. C.; Pope, S.: Optical and Electrical Properties of Yttria Stabilized Zirconia (YSZ) crystals. In: *Journal of the Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology* 130 (1983), 962-966
- But85 Butler, E. P.: Transformation-toughened zirconia ceramics. In: *Materials Science and Technology* 1 (1985), 417-432
- BWB07 Bärsch, N., et al.: Femtosecond laser microstructuring of hot-isostatically pressed zirconia ceramic. In: *Journal of Laser Applications* 19 (2007), 107-115
- CaL05 Cawley, J. D.; Lee, W. E.: Oxide Ceramics. In: Cahn, R. W.; Haasen, P.; Kramer, E.J. (Hrsg.): *Materials Science and Technology* 11: Structure and Properties of Ceramics. Weinheim, 2005. ISBN 3527313958. 47-117

- CGD07 Chevalier, J.; Gremillard, L.; Deville, S.: Low-Temperature Degradation of Zirconia and Implications for Biomedical Implants. In: *Annual Review of Materials Research* 37 (2007), 1-32
- CGP06 Clarke, I. C., et al.: 20 Years Experience of Zirconia Total Hip Replacements. In: D'Antonio, J. A.; Dietrich, M. (Hrsg.): *Ceramics in Orthopaedics: Bioceramics and Alternative Bearings in Joint Arthroplasty*. Darmstadt, 2005. ISBN 9783798515185. 79-83
- Cha81 Chang, T. Y.: Fast self-induced refractive index changes in optical media: a survey. In: *Optical Engineering* 20 (1981), 220-232
- CKB00 Chraska, T.; King, A. H.; Berndt, C. C.: On the size-dependent phase transformation in nanoparticulate zirconia. In: *Materials Science and Engineering A* 286 (2000), 169-178
- CMN96 Chichkov, B. N., et al.: Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids. *Applied Physics A* 63 (1996), 109-115
- COF99 Chevalier, J.; Olagnon, C.; Fantozzi, G.: Subcritical Crack Propagation in 3Y-TZP Ceramics: Static and Cyclic Fatigue. In: *Journal of the American Ceramic Society* 82 (1999), 3129-3138
- CoM07 Couairon, A.; Mysyrowicz, A.: Femtosecond filamentation in transparent media. In: *Physics Reports* 441 (2007), 47-189
- Cos06 Costache, F. A.: Dynamics of Ultra-short Laser Pulse Interaction with Solids at the Origin of Nanoscale Surface Modification. Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg, 2006
- CSP03 Compagnini, G.; Scalisi, A. A.; Puglisi, O.: Production of gold nanoparticles by laser ablation in liquid alkanes. In: *Journal of Applied Physics* 94 (2003), 7874-7877
- CST09 Coldea, A., et al.: Untersuchung des Einflusses verschiedener Keramikschleifersysteme auf Zirkoniumdioxid. in: *Quintessenz Zahntechnik* 35 (2009), 470-483
- DaH08 Dahotre, N. B.; Harimkar, S. P.: *Laser Fabrication and Machining of Materials*. New York, 2008. ISBN 9780387723433.
- Dau03 Dausinger, F.: Femtosecond technology for precision manufacturing: Fundamental and technical aspects. In: Miyamoto, I., et al. (Hrsg.): *LPM 2002. Proceedings of SPIE* 4830 (2003), 471-478
- DHW96 Dietrich, A.; Heimann, R. B.; Willmann, G.: The colour of medical-grade zirconia (Y-TZP). In: *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 7 (1996), 559-565
- Die96 Dierken, R.: Untersuchungen zur Entstehung von Emissionen bei der Laserstrahlmaterialbearbeitung und deren Entfernung bei abtragenden Verfahren. Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg, 1996
- DLL04 Dausinger, F.; Lichtner, F.; Lubatschowski, H.: Femtosecond Technology for Technical and Medical Applications. Berlin, 2004. Topics in Applied Physics 96. ISBN 3540201149.
- DMH07 Dahl, J. A.; Maddux, B. L. S.; Hutchison, J. E.: Toward Greener Nanosynthesis. In: *Chemical Reviews* 107 (2007), 2228-2269
- DMY08 Das, D. K., et al.: Femtosecond pulsed laser damage characteristics of 7% Y2O3-ZrO2 thermal barrier coating. In: *Applied Physics A* 91 (2008), 421-428

- DRW02 Dumitru, G., et al.: Femtosecond ablation of ultrahard materials. In: *Applied Physics A* 74 (2002), 729-739
- DSV02 Dolgaev, S. I., et al.: Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment. In: *Applied Surface Science* 186 (2002), 546-551
- DSW08 Dear, F. C., et al.: Pulsed Laser Micromachining of Yttria-Stabilized Zirconia Dental Ceramic for Manufacturing. In: *International Journal of Applied Ceramic Technology* 5 (2008), 188-197
- DTD02 Dubietis, A., et al.: Self-guided propagation of femtosecond light pulses in water. In: *Optics Letters* 28 (2003), 1269-1271. Erratum. In: *Optics Letters* 29 (2004), 519
- EDE04 Eichler, J.; Dünkel, L.; Eppich, B.: Die Strahlqualität von Lasern. In: *Laser Technik Journal* 2 (2004), 63-66
- Eic04 Eichler, J.: Mechanische Eigenschaften von nanokristallinem Zirkoniumdioxid. Dissertation TU Darmstadt, Aachen, 2004
- EPB95 Endert, H.; Pätzelt, R.; Basting, D.: Excimer laser: a new tool for precision micromachining. In: *Optical and Quantum Electronics* 27 (1995), 1319-1335
- EvC86 Evans, A. G.; Cannon, R. M.: Toughening of brittle solids by martensitic transformations. In: *Acta Metallurgica* 34 (1986), 761-800
- EvW94 Evans, F.; Wennerström, H.: The Colloidal Domain where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet. New York, 1994. ISBN 0471242470.
- FaG06 Farkas, B.; Geretovszky, Z.: On determining the spot size for laser fluence measurements. In: *Applied Surface Science* 252 (2006), 4728-4732
- FKW01 Filser, F., et al.: Zuverlässigkeit und Festigkeit vollkeramischen Zahnersatzes hergestellt im DCM-Verfahren. In: *International Journal of Computerized Dentistry* 4 (2001), 89-106
- FLS98 Filser, F., et al.: All-Ceramic Dental Bridges by Direct Ceramic Machining (DCM). In: Speidel, M. O.; Uggowitzer, P. J.: *Materials in Medicine*, Materials Day (1998), 165-189
- FSL02 Fan, C. H.; Sun, J.; Longtin, J. P.: Plasma Absorption of Femtosecond Laser Pulses in Dielectrics. In: *Journal of Heat Transfer* 124 (2002), 275-283
- FXY00 Fengqi, T., et al.: Effect of dispersants on surface chemical properties of nano-zirconia suspensions. In: *Ceramics International* 26 (2000), 93-97
- GeF99 Geis-Gerstorfer, J.; Fäßler, P.: Untersuchungen zum Ermüdungsverhalten der Dentalkeramiken Zirkondioxid-TZP und In-Ceram. In: *Deutsche Zahnärztliche Zeitung* 54 (1999), 692-694
- GGL09 Guiot, C., et al.: Nano Single Crystals of Yttria-Stabilized Zirconia. In: *Crystal Growth & Design* 9 (2009) 8, 3548-3550
- GHP75 Garvie, R. C.; Hannink, R. H.; Pascoe, R. T.: Ceramic steel? In: *Nature* 258 (1975), 703-704
- GHP05 Grojo, D.; Hermann, J.; Perrone, A.: Plasma analyses during femtosecond laser ablation of Ti, Zr, and Hf. In: *Journal of Applied Physics* 97 (2005), 063306
- GoC07 Golightly, J. S.; Castleman Jr., A. W.: Synthesis of Zirconium Nanoparticles by Ultrafast Laser Ablation. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 221 (2007), 1455-1468
- GoF10 Goesmann, H.; Feldmann, C.: Nanoparticulate Functional Materials. In: *Angewandte Chemie Internationale Ausgabe* 49 (2010), 1362-1395

- GRL02 Gamaly, E. G., et al.: Ablation of solids by femtosecond lasers: Ablation mechanism and ablation thresholds for metals and dielectrics. In: *Physics of Plasmas* 9 (2002), 949-957
- GVH04 Geuzens, E., et al.: Synthesis of Tetragonal Zirconia Nanoparticles via an Aqueous Solution-Gel Method. In: *Key Engineering Materials* 264-268 (2004), 343-346
- HaW09 Ha, S.-W.; Wintermantel, E.: Biokompatible keramische Werkstoffe. In: *Medizintechnik - Life Science Engineering*. 5. Auflage Berlin, 2009. 277-297
- HBV88 Haferkamp, H., et al.: Staub-, Aerosol- und Gasemissionen beim Laserschneiden. In: *Laser Magazin* (1988) 1, 23-25
- HBW10 Haferkamp, H., et al.: Kleine Teilchen mit großer Wirkung – Nanomaterialien ermöglichen den antibakteriellen Schutz von Medizinprodukten. In: *Unimagazin Hannover* (2010) 1/2, 44-48
- Hel08 Helvajian, H.: Laser Material Processing in the Micro and Nanometer Domains: Past, Present and Possibly the Future. In: *Proceedings of LPM*, Québec, Kanada (2008).
- HKL10 Heiroth, S., et al.: Laser ablation characteristics of yttria-doped zirconia in the nanosecond and femtosecond regimes. In: *Journal of Applied Physics* 107 (2010), 014908
- HoD91 Hontzopoulos, E.; Damigos, E.: Excimer Laser Surface Treatment of Bulk Ceramics. In: *Applied Physics A* 52 (1991), 421-424
- HSA00 Hertel, I. V., et al.: Surface and bulk ultra-short pulsed laser processing of transparent materials. In: *Proceedings of SPIE* 4088 (2000), 17-24
- HTW05 Hyde, B. G.; Thompson, J. G.; Withers, R. L.: Crystal Structures of Principal Ceramic Materials. In: Cahn, R. W.; Haasen, P.; Kramer, E.J. (Hrsg.): *Materials Science and Technology* 11. Weinheim, 2005. ISBN 3527313958. 1-45
- Hüg92 Hügel, H.: Strahlwerkzeug Laser. Stuttgart, 1992. ISBN 3519061341.
- HuW98 Hussey, R. J.; Wilson, J.: Advanced Technical Ceramics Directory and Databook. Berlin, 1998. ISBN 9780412803109.
- IsC93 Islam, M. U.; Campbell, G.: Laser Machining of Ceramics: A Review. In: *Materials and Manufacturing Processes* 8 (1993), 611-630
- ISO94 Norm ISO 6474:1994 *Implants for surgery - Ceramic materials based on alumina (akkreditiertes Verfahren)*.
- ISO08 Norm ISO 13356:2008 *Implants for surgery - Ceramic materials based on yttria-stabilized tetragonal zirconia (Y-TZP)*.
- ISO99 Norm ISO 11146:1999. *Lasers and laser-related equipment - Test methods for laser beam parameters - beam widths, divergence angle and beam propagation factor*.
- Jan07 Janda, R.: Vollkeramiken: Zusammensetzung, Eigenschaften, Anwendung, Wertung. In: *Quintessenz Zahntechnik* 33 (2007), 46-60
- JOK04 Jang, D.; Oh, B.; Kim, D.: Visualization of microparticle explosion and flow field in nanoparticle synthesis by pulsed laser ablation. In: *Applied Physics A* 79 (2004), 1149-1151
- JPF08 Jonschker, G., et al.: Matched to the medium. In: *European Coatings Journal* 10/2008, 46-51
- JSA97 Jiang, S., et al.: Electrical properties of ultrafine-grained yttria-stabilized zirconia ceramics. In: *Journal of Materials Research* 12 (1997) 9, 2374-2380

- KaM03 Kabashin, A. V.; Meunier, M.: Synthesis of colloidal nanoparticles during femtosecond laser ablation of gold in water. In: *Journal of Applied Physics* 94 (2003), 7941-7943
- KA092 Kokai, F., et al.: XeCl Laser Ablation of Yttria Stabilized Zirconia. In: *Applied Physics A* 54 (1992), 340-342
- Kap96 Kappert, H. F.: Vollkeramik - Werkstoffkunde, Zahntechnik, klinische Erfahrungen. Berlin, 1996. ISBN 9783876520889.
- KBH04 Koch, J., et al.: Particle size distributions and compositions of aerosols produced by near-IR femto- and nanosecond laser ablation of brass. In: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 19 (2004) 267-272
- KBK08 Kornfeld, A.; Bärsch, N.; Kracht, D.; Ostendorf, A.: Integrated optical micro structures for signal processing in the position metrology. *Microsystem Technologies* 14 (2007) 1955-1960
- KBO03 Kamlage, G., et al.: Deep drilling of metals by femtosecond laser pulses. In: *Applied Physics A* 77 (2003), 307-310
- KeM95 Kelly, R.; Miotello, A.: Comments on explosive mechanisms of laser sputtering. In: *Applied Surface Science* 96-98 (1996), 205-215
- KeW98 Kern, M.; Wegner, S. M.: Bonding to zirconia ceramic: adhesion methods and their durability. In: *Dental Materials* 14 (1998), 64-71
- KFK81 Kriven, W. M.; Fraser, W. L.; Kennedy, S. W.: The Martensite Crystallography of Tetragonal Zirconia. *Science and Technology of Zirconia*. In: Heuer, A. H.; Hobbs, L. W. (Hrsg.): *Advances in Ceramics* 3 (1981), 82-97
- KGK97 Kononenko, T. V., et al.: Laser ablation of metals and ceramics in picosecond to nanosecond pulsewidth in the presence of different ambient atmospheres. In: *Applied Surface Science* 109/110 (1997), 48-51
- KKA87 Kunz, M., et al.: Absorption and Emission Spectra of Yttria-Stabilized Zirconia and Magnesium Oxide. In: *Journal of Luminescence* 37 (1987), 123-131
- KKG99 Kononenko, T. V., et al.: Comparative study of the ablation of materials by femtosecond and pico- or nanosecond laser pulses. In: *Quantum Electronics* 29 (1999), 724-728
- KLT57 Kaganov, M. I.; Lifshitz, I. M.; Tanatarov, L. V.: Relaxation between Electrons and the Crystalline Lattice. *Journal of Experimental and Theoretical Physics* 4 (1957), 173-178
- KOJ99 Kosmaç, T., et al.: The effect of surface grinding and sandblasting on flexural strength and reliability of Y-TZP zirconia ceramic. In: *Dental Materials* 15 (1999), 426-433
- Kor03 Korte, F.: Nanostrukturierung mit Femtosekundenlaserpulsen. Dissertation Universität Hannover, Göttingen, 2003
- KRM90 Krishna, M. G.; Rao, K. N.; Mohan, S.: Optical and structural characterization of evaporated zirconia films. In: *Applied Physics Letters* 57 (1990), 557-559
- Kru88 Kruer, W. L.: The Physics of Laser Plasma Interactions. Addison-Wesley, Redwood City, USA, 1988.
- KSJ09 Kim, S. H.; Sohn, I.-B.; Jeong, S.: Ablation characteristics of aluminum oxide and nitride ceramics during femtosecond laser micromachining. In: *Applied Surface Science* 255 (2009), 9717-9720
- KwS07 Kwade, A., Schwedes, J.: Wet Grinding in Stirred Media Mills. In: *Handbook of Powder Technology* 12 (2007), 251-382

- Law95 Lawson, S.: Environmental Degradation of Zirconia Ceramics. In: *Journal of the European Ceramic Society* 15 (1995), 485-502
- Law02 Lawrence, J.: Contrasting the beam interaction characteristics of selected lasers with a partially stabilized zirconia bio-ceramic. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 35 (2002), 1828-1832
- LCD08 Lewinski, N.; Colvin, V.; Drezek, R.: Cytotoxicity of nanoparticles. In: *Small* 4 (2008), 26-49
- LeC04 Lee, D.-W.; Cheng, M.-D.: Investigations of nanoparticle generation during surface decontamination by laser ablation at low fluence. In: *Aerosol Science* 35 (2004), 1513-1526
- Lee03 Lee, J. H.: Review on zirconia air-fuel ratio sensors for automotive applications. In: *Journal of Materials Science* 38 (2003), 4247-4257
- LGG98 Li, W.; Gao, L.; Guo, J. K.: Synthesis of yttria-stabilized zirconia nanoparticles by heating of alcohol-aqueous salt solutions. In: *Nanostructured Materials* 10 (1998), 1043-1049
- LHC98 Landron, C., et al.: Contactless investigation on laser-heated oxides by synchrotron radiation. In: *Europhysics Letters* 44 (1998), 429-435
- LHC07 Liu, B.; Hu, Z.; Che, Y.: Nanoparticle generation in ultrafast pulsed laser ablation of nickel. In: *Applied Physics Letters* 90 (2007), 044103
- LHS02 Luthardt, R. G., et al.: Reliability and Properties of Ground Y-TZP-Zirconia Ceramics. In: *Journal of Dental Research* 81 (2002), 487-491
- Liu82 Liu, J. M.: Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes. In: *Optics Letters* 7 (1982), 196-198
- LKG03 Liu, W., et al.: Femtosecond laser pulse filamentation versus optical breakdown in H₂O. In: *Applied Physics B* 76 (2003), 215-229
- LLB97 Liao, T. W.; Li, K.; Breder, K.: Flexural strength of ceramics ground under widely different conditions. In: *Journal of Material Processing Technology* 70 (1997), 198-206
- LSR99 Luthardt, R. G.; Sandkuhl, O.; Reitz, B.: Zirconia-TZP and alumina - advanced technologies for the manufacturing of single crowns. In: *European Journal of Prosthodontics and Restorative Dentistry* 7 (1999), 113-119
- LSR04 Luthardt, R. G., et al.: CAD/CAM-machining effects on Y-TZP zirconia. In: *Dental Materials* 20 (2004), 655-662
- LTZ07 Lam, Y. C.; Tran, D. V.; Zheng, H. Y.: A study of substrate temperature distribution during ultrashort laser ablation of bulk copper. *Laser and Particle Beams* 25 (2007), 155-159.
- Lut05 Luthardt, R. G.: Ästhetische Restaurationen aus Zirkoniumdioxidkeramik in der zahnärztlichen Prothetik. In: *Zahnärztliche Mitteilungen* 95 (2005), 62-66.
- MAK08 Min, Y., et al.: The role of interparticle and external forces in nanoparticle assembly. In: *Nature Materials* 7 (2008), 527-538
- Mar75 Marburger, J. H.: Self-focusing: theory. In: *Progress in Quantum Electronics* 4 (1975), 35-110
- Mar02 Margetic, V.: Femtosecond Laser Ablation. Dissertation Universität Dortmund, Dortmund, 2002
- MED07 Mörmann, W. H., et al.: Zirkonoxidgerüste bei Kronen und Brücken: aktueller Stand. In: *Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift* 62 (2007), 141-148

- MHL03 Martin, S., et al.: Spot-size dependence of the ablation threshold in dielectrics for femtosecond laser pulses. In: *Applied Physics A* 77 (2003), 883-884
- MiK99 Miotello, A.; Kelly, R.: Laser-induced phase explosion: new physical problems when a condensed phase approaches the thermodynamic critical temperature. In: *Applied Physics A* 69 (1999), 67-73
- MiM90 Miyamoto, I.; Maruo, H.: Processing of ceramics by excimer lasers. In: *Proceedings of SPIE* 1279 (1990), 66-76
- MKT00 Mafuné, F., et al.: Formation and Size Control of Silver Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution. In: *Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000), 9111-9117
- MKT03 Mafuné, F., et al.: Formation of Stable Platinum Nanoparticles by Laser Ablation in Water. In: *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003), 4218-4223
- MLB92 McKellop, H.; Lu, B.; Benya, P.: Friction, lubrication and wear of cobalt-chromium, alumina, and zirconia hip prostheses compared on a joint simulator. In: *Transactions of the 38th Annual Meeting of the Orthopaedic Research Society* (1992), 402
- MMM08 Muto, H.; Miyajima, K.; Mafuné, F.: Mechanism of Laser-Induced Size Reduction of Gold Nanoparticles As Studied by Single and Double Laser Pulse Excitation. In: *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008), 5810-5815
- MNC97 Momma, C., et al.: Präzise Mikrobearbeitung mit Femtosekunden-Laserpulsen. In: *Laser und Optoelektronik* 29 (1997), 82-89
- MOF07 Mullan, C., et al.: Estimating spot size and relating hole diameters with fluence and number of shots for nanosecond and femtosecond laser ablation of polyethylene terephthalate. In: *Journal of Laser Applications* 19 (2007), 158-164
- MQG04 Mao, S. S., et al.: Dynamics of femtosecond laser interactions with dielectrics. In: *Applied Physics A* 79 (2004), 1695-1709
- MSR00 Martínez-Insua, A., et al.: Differences in bonding to acid-etched or Er:YAG-laser-treated enamel and dentin surfaces. In: *Journal of Prosthetic Dentistry* 84 (2000), 208-288
- MSP04 Mende, S., et al.: Production of sub-micron particles by wet comminution in stirred media mills. In: *Journal of Materials Science* 39 (2004), 5223-5226
- Nke93 Nkenke, C.: Zuverlässigkeit der Haftfestigkeit von Befestigungskompositen an Keramikoberflächen. Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg, 1993
- Nol99 Nolte, S.: Mikromaterialbearbeitung mit ultrakurzen Laserpulsen. Dissertation Universität Hannover, Göttingen, 1999
- NWC06 Nychka, J. A., et al.: Temperature-Dependent Optical Reflectivity of Tetragonal-Prime Ytria-Stabilized Zirconia. In: *Journal of the American Ceramic Society* 89 (2006), 908-913
- OBW78 O'Brian, R. W.; White, L. R.: Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle. In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2* (1978), 1607-1626
- OKB04 Ostendorf, A., et al.: Ablation of metals and semiconductors with ultrashort-pulsed lasers: improving surface qualities of microcuts and grooves. In: *Proceedings of SPIE* 5340 (2004), 153-163
- OKK05 Ostendorf, A., et al.: Femtosecond versus picosecond laser ablation. In: *Proceedings of SPIE* 5713 (2005), 1-8

- OUO96 Oonishi, H., et al.: Investigation of the Wear Behavior of Ceramic on Ceramic Combinations in Total Hip Prostheses. In: *Bioceramics* (1996), 503-506
- PBR03 Pecharromán, C., et al.: Percolative Mechanism of Aging in Zirconia-Containing Ceramics for Medical Applications. In: *Advanced Materials* 15 (2003), 507-511
- PeB09 Petersen, S.; Barcikowski, S.: In Situ Bioconjugation: Single Step Approach to Tailored Nanoparticle-Bioconjugates by Ultrashort Pulsed Laser Ablation. In: *Advanced Functional Materials* 19 (2009), 1167-1172
- PeL03 Perez, D.; Lewis, L. J.: Molecular dynamics study of ablation of solids under femtosecond laser pulses. In: *Physical Review B* 67 (2003), 184102
- PiM99 Piconi, C.; Maccauro, G.: Zirconia as a ceramic biomaterial. In: *Biomaterials* 20 (1999), 1-25
- PIS08 Povarnitsyn, M. E., et al.: Material decomposition mechanisms in femtosecond laser interactions with metals. In: *Physical Review B* 75 (2008), 235414
- Pos04 Pospiech, P.: Keramik-Vollkeramik – Ein Kompendium für die keramikgerechte Anwendung vollkeramischer Systeme in der Zahnmedizin. *Publikation 3M Espe* (2004)
- PPC89 PaiVerneker, V. R., et al.: Color-center-induced band-gap shift in yttria-stabilized zirconia. In: *Physical Reviews B* 40 (1989), 8555-8557
- PRG05 Perrie, W., et al.: Femtosecond laser micro-structuring of alumina ceramic. In: *Applied Surface Science* 248 (2005), 213-217
- PSH09 Parry, J. P., et al.: Laser Micromachining of Zirconia (Y-TZP) Ceramics in the Picosecond Regime and the Impact on Material Strength. In: *International Journal of Applied Ceramic Technology* (2009), im Druck
- QYK07 Quaas, A. C.; Yang, B.; Kern, M.: Panavia F 2.0 bonding to contaminated zirconia ceramic after different cleaning procedures. In: *Dental Materials* 23 (2007), 506-512
- Riz03 Rizvi, N. H.: Femtosecond laser micromachining: Current status and applications. In: *RIKEN Review* 50 (2003), 107-112
- RKH05 Ren, J.; Kelly, M.; Hesselink, L.: Laser ablation of silicon in water with nanosecond and femtosecond pulses. In: *Optics Letters* 30 (2005), 1740-1742
- RKW07 Rieger, W.; Köbel, S.; Weber, W.: Herstellung und Bearbeitung von Zirkonoxid-Keramiken für dentale Anwendungen. In: *Digital Dental News* 1, Mai 2007, 28-32 / Juni 2007, 8-14
- RLP07 Renner, T.; Lison, F.; Posthumus, J.: Advanced Femtosecond Lasers for Industry and Science. In: *Laser Technik Journal* 4 (2007), 45-48
- RMH10 Rußbüldt, P., et al.: Powerscaling of Ultrafast Lasers. In: *Laser Technik Journal* 7 (2010), 41-44
- RNW02 Riegel, J.; Neumann, H.; Wiedenmann, H.-M.: Exhaust gas sensors for automotive emission control. In: *Solid State Ionics* 152-153 (2002), 783-800
- RPP00 Ray, J. C.; Pati, R. K.; Pramanik, P. P.: Chemical synthesis and structural characterization of nanocrystalline powders of pure zirconia and yttria stabilized zirconia (YSZ). In: *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000), 1289-1295
- RQL03 Rudolph, H.; Quaas, S.; Luthardt, R. G.: CAD/CAM – Neue Technologien und Entwicklungen in Zahnmedizin und Zahntechnik. In: *Deutsche Zahnärztliche Zeitschrift* 58 (2003), 559-569

- RSL04 Rethfeld, B., et al.: Timescales in the response of materials to femtosecond laser excitation. In: *Applied Physics A* 79 (2004), 767-769
- RSS92 Russel, W. B.; Saville, D. A.; Schowalter, W. R.: Colloidal Dispersions. Cambridge, 1989. ISBN 0521341884.
- Rud01 Rudolph, P.: Physikalische Chemie der Laser-Material-Wechselwirkung mit Ba-Al-Borosilikatglas, AlN, SiC, SiC-TiC-TiB₂. Dissertation Freie Universität Berlin, Berlin, 2001
- RuE29 Ruff, O.; Ebert, F.: Beitrag zur Keramik hochfeuerfester Stoffe. I. Die Formen des Zirkondioxyds. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 80 (1929), 19-41
- SaD09 Samant, A. N.; Dahotre, N. B.: Laser machining of structural ceramics - A review. In: *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009), 969-993
- ScC62 Schulman, J. H.; Compton, W. D.: Color centers in solids. Pergamon Press, Oxford, 1962
- SCD99 Semerok, A., et al.: Experimental investigations of laser ablation efficiency of pure metals with femto, pico and nanosecond pulses. In: *Applied Surface Science* 138-139 (1999), 311-314
- SchH85 Schüller, K. H.; Hennicke, H. W.: Zur Systematik keramischer Werkstoffe. In: *Ceramic Forum International* 6/7 (1985), 259-263
- Sch85 Scherer, G. W.: Glasses and ceramics from colloids. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 73 (1985), 661-667
- Sco75 Scott, H. G.: Phase Relationships in the Zirconia-Yttria System. In: *Journal of Materials Science* 10 (1975), 1527-1535
- Sem10 Semaltianos, N. G.: Nanoparticles by Laser Ablation. In: *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 35 (2010), 105-124
- SFB04 Shafeev, G. A.; Freysz, E.; Bozon-Verduraz, F.: Self-influence of a femtosecond laser beam upon ablation of Ag in liquids. In: *Applied Physics A* 78 (2004), 307-309
- SFW05 Stewart, T., et al.: The Stability and Durability of Zirconia Femoral Heads. In: *51st Annual Meeting of the Orthopaedic Research Society* (2005), 1167
- SGL96 Singh, R., et al.: Sintering, microstructure and mechanical properties of commercial Y-TZPs. In: *Journal of Material Science* 31 (1996), 6055-6062
- ShM98 Shirk, M. D.; Molian, P. A.: A review of ultrashort pulsed laser ablation of materials. In: *Journal of Laser Applications* 10 (1998), 18-28
- ShS04 Shukla, S.; Seal, S.: Thermodynamic Tetragonal Phase Stability in Sol-Gel Derived Nanodomains of Pure Zirconia. In: *Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004), 3395-3399
- SHS10 Salminen, T., et al.: Picosecond pulse laser ablation of yttria-stabilized zirconia from kilohertz to megahertz repetition rates. In: *Applied Physics A* 101 (2010), 735-738
- SLP09 Semaltianos, N.G., et al.: II-VI semiconductor nanoparticles synthesized by laser ablation. In: *Applied Physics A* 94 (2009), 641-647
- SMP03 Suresh, A., et al.: Crystallite and Grain-Size-Dependent Phase Transformations in Yttria-Doped Zirconia. In: *Journal of the American Ceramic Society* 86 (2003), 360-362
- SMS01 Starbova, K., et al.: Phase transitions in excimer laser irradiated zirconia thin films. In: *Applied Surface Science* 173 (2001), 177-183

- SNG02 Schaffer, C. B., et al.: Dynamics of femtosecond laser-induced breakdown in water from femtoseconds to microseconds. In: *Optics Express* 10 (2002), 196-203
- SPK04 Sylvestre, J. P., et al.: Surface Chemistry of Gold Nanoparticles Produced by Laser Ablation in Aqueous Media. In: *Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004), 16864-16869
- Spu89 Spur, G.: Keramikbearbeitung. Leipzig, 1989. ISBN 3446156208.
- SRA02 Stoian, R., et al.: Surface Charging and Impulsive Ion Ejection during Ultrashort Pulsed Laser Ablation. In: *Physical Review Letters* 88 (2002), 097603
- SRM91 Suhail, M. H.; Rao, M. G; Mohan, S.: Studies on the properties of zirconia films prepared by direct current reactive magnetron sputtering. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 9 (1991), 2675-2677
- SSC10 Sajti, C. L., et al.: Gram Scale Synthesis of Pure Ceramic Nanoparticles by Laser Ablation in Liquid. In: *Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010), 2421-2427
- SSW02 Semerok, A., et al.: Femtosecond, picosecond, and nanosecond laser microablation: Laser plasma and crater investigation. In: *Laser and Particle Beams* 20 (2002), 67-72
- StC05 Stephan, M.; Corten, A.: Aluminiumoxid - der Korund. In: *Quintessenz Zahntechnik* 31 (2005), 128-133
- Ste24 Stern, O.: Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht. In: *Zeitschrift für Elektrochemie* 30 (1924), 508-516
- Ste86 Stevens, R.: Zirconia and zirconia ceramics. 2nd edition. Twickenham, Magnesium Electron Publication 133, 1986
- Sto00 Stoian, R.: Investigations of the Dynamics of Material Removal in Ultrashort Pulsed Laser Ablation of Dielectrics. Dissertation Freie Universität Berlin, Berlin, 2000
- STS85 Shinar, J.; Tannhauser, D. S.; Silver, B. L.: ESR study of color centers in yttria stabilized zirconia. In: *Solid State Communications* 56 (1985), 221-223
- SVC04 Santos, E. M., et al.: Examination of surface and material properties of explanted zirconia femoral heads. In: *Journal of Arthroplasty* 19 (2004), 30-34
- SWH06 Sweeney, S.; Wöhrle, G. H.; Hutchison, J. E.: Rapid Purification and Size Separation of Gold Nanoparticles via Diafiltration. In: *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006), 3190-3197
- TFI07 Tanabe, R.; Fukami, S.; Ito, Y.: Fabrication of Microstructures on Cemented Tungsten Carbide by a Femtosecond Laser. In: *Proceedings of LPM, Wien, Österreich* (2007).
- ThR04 Thamaraiselvi, T. V.; Rajeswari, S.: Biological Evaluation of Bioceramic Materials - A Review. In: *Trends in Biomaterials and Artificial Organs* 18 (2004), 9-17
- ThS07 Tholey, M. J.; Stephan, M.: Haftverbundmechanismen in dentalen Schichtsystemen. In: *Quintessenz Zahntechnik* 33 (2007), 160-168
- USS04 Usui, H., et al.: Photoluminescence of ZnO Nanoparticles Prepared by Laser Ablation in Different Surfactant Solutions. In: *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005), 120-124
- VAR97 Varel, H., et al.: Micromachining of quartz with ultrashort laser pulses. In: *Applied Physics A* 65 (1997), 367-373

- VCB02 Villiermaux, F.; Calès, B.; Blaise, L.: Reliability of zirconia hip joint heads: combination of wear and aging tests. In: *Key Engineering Materials* 218-220 (2002), 561-562
- VeO48 Verwey, E. J. W.; Overbeek, J. T. G.: Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. Amsterdam, New York, 1948. ISBN 0486409295.
- VLF08 Vogel, A., et al.: Femtosecond-Laser-Induced Nanocavitation in Water: Implications for Optical Breakdown Threshold and Cell Surgery. In: *Physical Review Letters* 100 (2008), 038102
- VSS03 Vasylykiv, O.; Sakka, Y.; Skorokhod, V. V.: Low-temperature processing and mechanical properties of zirconia and zirconia-alumina nanoceramics. In: *Journal of the American Ceramic Society* 86 (2003), 299-304
- Wei07 Weiler, S.: Laser micro processing of semiconductors and dielectrics. In: *Laser Technik Journal* 5 (2007), 40-42
- Wei08 Weiler, S.: Pikosekundenschnell in jedes Material. In: *Mikroproduktion* (2008), 28-30
- WFP96 Willmann, G.; Früh, H. J.; Pfaff, H. G.: Wear characteristics of sliding pairs of zirconia (Y-TZP) for hip endoprostheses. In: *Biomaterials* 17 (1996), 2157-2162
- WGL99 Wang, D., et al.: Crystal structure of zirconia by Rietveld refinement. In: *Science in China A* 42 (1999), 80-86
- WIF84 Watanabe, M.; Iio, S.; Fukuura, I.: Aging Behavior of Y-TZP. In: *Advances in Ceramics* 12 (1984), 391-398
- WiH98 Wintermantel, E.; Ha, S.-W.: Biokompatible Werkstoffe und Bauweisen. Berlin, 1998. ISBN 3540646566.
- Wit80 Witthüser, K.-P.: Untersuchung von Prüfverfahren zur Beurteilung der Reibungsverhältnisse beim Tiefziehen. Dissertation Universität Hannover, 1980
- WKW04 Weigl, P.; Kasenbacher, A.; Werelius, K.: Dental applications. In: Dausinger, F.; Lichtner, F.; Lubatschowski, H. (Hrsg.): *Femtosecond Technology for Technical and Medical Applications*. Springer Topics in Applied Physics 96 (2004), 167-187
- WLW07 Wolfart, M., et al.: Durability of the resin bond strength to zirconia ceramic after using different surface conditioning methods. In: *Dental Materials* 23 (2007), 45-50
- WNK90 Wood, D. L.; Nassau, K.; Kometani, T. Y.: Refractive index of Y2O3 stabilized cubic zirconia: variation with composition and wavelength. In: *Applied Optics* 29 (1990), 2485-2488
- WSD08 Wang, X., et al.: Optimized Nanosecond Pulsed Laser Micromachining of Y-TZP Ceramics. In: *Journal of the American Chemical Society* 91 (2008), 391-397
- XJS06 Xu, S. Z., et al.: Mechanisms of femtosecond laser-induced breakdown and damage in MgO. In: *Optics Communications* 259 (2006), 274-280
- Yan07 Yang, G. W.: Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals. In: *Progress in Materials Science* 52 (2007), 648-698
- YZZ05 Yuan, X., et al.: Practical applications of femtosecond laser micromachining and fabrication. In: Deng, S., et al. (Hrsg.): *Lasers in Material Processing and Manufacturing II*. Proceedings of SPIE 5629 (2005), 284-290
- YZZ07 Yang, J.; Zhao, Y.; Zhu, X.: Theoretical studies of ultrafast ablation of metal targets dominated by phase explosion. In: *Applied Physics A* 89 (2007), 571-578

Lebenslauf

Niko Bärsch

geboren am 07.12.1972 in Rüsselsheim

Gegenwärtige Position

- seit 2010: Particular GmbH (Hannover), Geschäftsführer

Laser Zentrum Hannover e. V.

- 2008-2010: EXIST-Forschungstransfer, Gründung der Particular GmbH
- 2004-2010: Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Gruppe Nanomaterialien
- 2001-2004: Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Gruppe Ultrakurzpulslaser

Studienbezogene Praktika

- 06/2000: Pixargus GmbH (Aachen): Optische Oberflächenprüfung, Konstruktion
- 09/1995: Esco Ltd. (Port Coquitlam, Kanada): Gießerei-Praktikum, QS
- 09/1994: RWE Energie AG, Kraftwerk Weisweiler (Eschweiler): Montage, Instandhaltung, Arbeitsvorbereitung
- 07/1993: Winkler + Dünnebier KG (Neuwied): Fertigungsverfahren

Ausbildung

- 2001: Diplom im Fachbereich Maschinenbau (Dipl.-Ing.), RWTH Aachen
- 1993-2001: Studium des Maschinenbaus an der RWTH Aachen, Vertiefungsrichtung Kunststofftechnik
- 1992: Abitur, Neuwied

bonding-Studenteninitiative e. V.

- 1995-1999: Ehrenamtliche Tätigkeit bei der bonding-Studenteninitiative
- 1996-1997: Vorsitzender der Hochschulgruppe Aachen, Projektleiter der „bonding-Messe 97“

Preise

- 2010: Science4Life Venture Cup (Particular, Preisträger Top 5)
- 2009: Businessplan Wettbewerb Medizinwirtschaft (Particular, 1. Platz)





