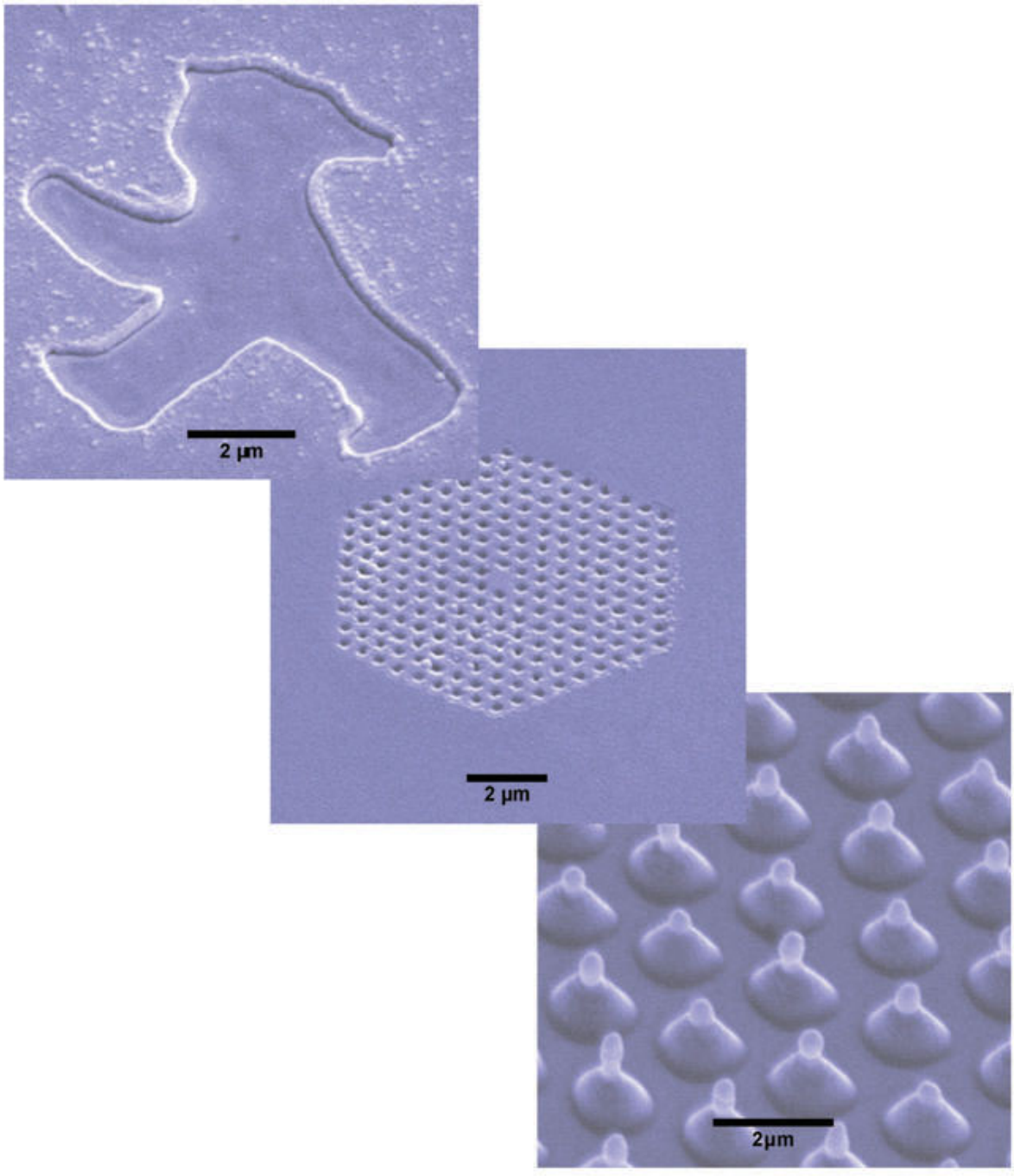
Frank Korte

Nanostrukturierung mit Femtosekundenlaserpulsen



Cuvillier Verlag Göttingen

Nanostrukturierung mit Femtosekundenlaserpulsen

Vom Fachbereich Physik der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Phys. Frank Korte
geboren am 16. Mai 1971 in Thuine

2003

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek
Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.ddb.de abrufbar.
1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2003
Zugl.: Hannover, Univ., Diss., 2003
ISBN 3-89873-895-7

Referent:	Prof. Dr. H. Welling, Universität Hannover
Korreferent:	Prof. Dr. A. Tünnermann, Friedrich-Schiller-Universität Jena
Tag der Promotion:	24. Juli 2003

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2003
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, 2003
Gedruckt auf säurefreiem Papier

ISBN 3-89873-895-7

Kurzzusammenfassung

Frank Korte

Nanostrukturierung mit Femtosekundenlaserpulsen

Der Femtosekundenlaser hat sich in der präzisen Mikromaterialbearbeitung als geeignetes und effizientes Werkzeug erwiesen. Bei geeigneter Wahl der Laserparameter lassen sich aufgrund der kurzen Wechselwirkungszeit thermische und mechanische Schädigungen wie z.B. Aufschmelzung, Grat- und Rissbildung weitgehend unterdrücken. Somit ermöglicht der Femtosekundenlaser eine extrem feine Mikrostrukturierung zwischen einem und einigen hundert Mikrometern, wobei er für nahezu alle Festkörpermaterialien universell einsetzbar ist. Dagegen war das Potenzial des Femtosekundenlasers für die hochpräzise Nanostrukturierung zu Beginn dieser Arbeit noch weitgehend unbekannt.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, die Grundlagen der Laserablation von Festkörpern auf der Nanometerskala mit Femtosekundenlaserpulsen zu untersuchen und das Anwendungspotenzial für die Nanostrukturierung zu ermitteln.

Ein entscheidender physikalischer Parameter für den Wechselwirkungsprozess und damit verbunden für den Energietransport vom Elektronen- zum Ionensystem ist die Elektron-Phonon-Kopplung. Dieser Einfluss wird detailliert untersucht, wobei sich zeigt, dass Metalle mit schwacher Kopplung im Nanovolumen mit einem einzelnen Laserpuls aufgeschmolzen werden, während Metalle mit starker Kopplung ohne Aufschmelzung abgetragen werden. Mit Hilfe eines Zwei-Temperatur-Modells, das die thermische Entwicklung zwischen dem Elektronen- und Ionensystem beschreibt, werden die experimentellen Ergebnisse numerisch untermauert und ein tieferes Verständnis für den Wechselwirkungsprozess und den zeitlichen und räumlichen Wärmetransport gewonnen.

Zur Erzeugung von Nanostrukturen deutlich unterhalb des Beugungslimits kann die bei Femtosekundenlaserpulsen typische, exakt definierte Abtragsschwelle genutzt werden, indem die Spitzenfluenz eines fokussierten Laserpulses gerade oberhalb der Abtragsschwelle gewählt wird. In diesem Fall kann nur der zentrale Teil des Strahls das Material modifizieren und somit lassen sich Strukturen weit unterhalb der verwendeten Wellenlänge realisieren. Es wird gezeigt, dass sich unter Verwendung von 800 nm Laserwellenlänge Strukturen von nur 100 nm Breite in Chrom erzeugen lassen.

Nahe der Abtragsschwelle werden thermische Akkumulationseffekte untersucht, die entscheidenden Einfluss auf die Strukturqualität haben können. Untersuchungen an dünnen Metallschichten demonstrieren, dass es bei der Nanostrukturierung entgegen der Mikromaterialbearbeitung zu keiner Wärmeakkumulation zwischen den einzelnen Laserpulsen kommt. Für den Fall der Nanostrukturierung kann dies mit einem besseren Wärmeabfluss aus dem Bearbeitungsvolumen erklärt werden. Allerdings werden in beiden Fällen unterhalb der Abtragsschwelle Gefügeveränderungen im Metall induziert.

Im Gegensatz zu Metallen erfolgt die Absorption von Femtosekundenlaserpulsen in transparenten Materialien durch Multi-Photonenprozesse. Dabei wird beobachtet, dass bei der Nanostrukturierung die realisierbare Strukturgröße direkt von der energetischen Bandlücke des Materials abhängt. Es ist erstmals gezeigt, dass der für die Mikromaterialbearbeitung typische universelle Charakter für die Nanostrukturierung nicht mehr gilt.

Zusammenfassend zeigen die Untersuchungen, dass sich der Femtosekundenlaser auch für die präzise Nanostrukturierung eignet. Anders als bei der Mikromaterialbearbeitung müssen allerdings die Verfahren und die verwendeten Laserparameter stärker auf die einzelnen Materialien abgestimmt werden. Hieraus kann sich aber in Zukunft eine nicht-lineare, hochauflösende Femtosekundenmaterialbearbeitung entwickeln.

Schlagworte: Ultrakurze Laserpulse, Laserablation, Mikromaterialbearbeitung, Nanostrukturierung

Abstract

Frank Korte

Nano-structuring with femtosecond laser pulses

The femtosecond laser has proven itself as an ideal and efficient tool for precise micro-machining. Due to the short interaction time, thermal and mechanical damages such as melting and the formation of burrs and cracks can be suppressed using certain laser parameters. Therefore, the femtosecond laser allows high quality micro-structuring between one and a few hundred micrometers, and is universally applicable for nearly all solid materials. In comparison, the potential of femtosecond lasers for high precise nano-structuring was not clear at the beginning of this work.

Thus, the goal of this work has been to study the fundamentals of femtosecond laser ablation of solid materials on the nanometer scale, and to determine the potential of this technology for nano-structuring.

An important physical parameter for the interaction process, and therefore for the energy transport from the electron to the ion sub-system, is the electron-phonon-coupling-constant. The influence of this parameter is investigated in detail and it is shown that metals with weak coupling can be molten by a single laser pulse, whereas metals with strong coupling can be ablated without melting. Using a two-temperature-model, which describes the thermal coupling between the electron and ion sub-systems, the experimental results are numerically modeled, and a deeper understanding of the interaction process and the temporal and spatial heat transfer is obtained.

By taking advantage of the well-defined ablation threshold, one can overcome the diffraction limit by choosing the peak laser fluence slightly above the threshold value. In this case, only the central part of the beam can modify the material, and it becomes possible to produce sub-wavelength structures. It is shown that by using laser light with wavelength of 800 nm, structure sizes down to 100 nm can be fabricated in chromium.

Close to the ablation threshold, thermal accumulation effects are studied, which can influence the structure quality. Investigations on thin metal films show that contrary to micro-machining, no heat accumulation between the laser pulses arises for nano-structuring. This is explained by better heat loss from the processing volume for nano-structuring. However, in both cases structural modifications are induced below the ablation threshold.

In contrast to metals, the absorption of femtosecond laser pulses in transparent materials takes place using multi-photon processes. In the course of the investigations, it is observed that for nano-structuring the realized structure size depends directly on the energy band gap. It is shown for the first time, that the typical universal character for femtosecond micro-machining is not valid for nano-structuring.

In conclusion, femtosecond lasers have proven to be successful for precise nano-structuring. However, in contrast to micro-machining, the nano-processing technology and laser parameters have to be carefully adjusted for certain materials. Using this, non-linear, high resolution femtosecond material processing can be developed in the near future.

Key words: ultrashort laser pulses, laser ablation, micro-machining, nano-structuring

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Grundlagen **5**

2.1 Mikromaterialbearbeitung mit ultrakurzen Laserpulsen 5

2.2 Absorption ultrakurzer Laserpulse 8

2.3 Ablationsprozess 13

2.4 Theoretische Beschreibung 15

2.5 Numerische Beschreibung des Zwei-Temperatur-Modells 19

2.6 Deformations- und Ablationsschwelle 23

2.7 Auflösungsvermögen und minimale Strukturgröße 24

3 Experimentelle Grundlagen **29**

3.1 Ultrakurze Laserpulse 29

3.1.1 Die Generierung ultrakurzer Laserpulse 29

3.1.2 Die Verstärkung ultrakurzer Laserpulse 34

3.1.3 Regenerativer Verstärker und Multipass-Verstärker 35

3.2 Lasersysteme 38

3.2.1 Das Oszillatorsystem 38

3.2.2 Das Verstärkersystem 39
3.3 Charakterisierung der Laserpulse 42
3.3.1 Messung der Laserpulsdauer 43
3.3.2 Pulsfrontverkippung 45
3.3.3 Astigmatismus 48
3.4 Strahlformung ultrakurzer Laserpulse 49
3.4.1 Fokussierung mit refraktiven Optiken 50
3.4.2 Fokussierung mit reflektiven Optiken 51
3.4.3 Geometrische Abbildung 54
3.5 Experimentelle Methoden 56
3.5.1 Charakterisierung des Laserfokus 56
3.5.2 Messung der Pulsenergie und Laserfluenz 57
3.5.3 Probenpräparation 57
3.5.4 Debris 58
3.5.5 Probeninspektion 59

4 Experimentelle Untersuchungen zur Nanostrukturierung 61

4.1 Sub-Mikrometerstrukturierung von Metallschichten 61
4.1.1 Defektakkumulation in dünnen Metallschichten 62
4.1.2 Charakterisierung der Strukturgrößen 68
4.1.3 Verringerung der Strukturgröße durch Airy-Verteilung 70
4.1.4 Maskenabbildung 73
4.1.5 Zusammenfassung 76
4.2 Energieakkumulation in dünnen Metallschichten 77

4.2.1 Schwellenfluenz von Gold 79
4.2.2 Vergleich zwischen der Mikro- und Nanostrukturierung 82
4.2.3 Numerische Berechnung zu dünnen Schichten 85
4.2.4 Numerische Berechnung zur Akkumulation 88
4.2.5 Zusammenfassung 90
4.3 Verflüssigen von Nanovolumen in Metallen 90
4.3.1 Typisierung der Metalle 91
4.3.2 Nanoschmelze und Nanospitzen 94
4.3.3 Modell zur Schmelzedynamik 97
4.3.4 Zusammenfassung 99
4.4 Ablation von transparenten Materialien 100
4.4.1 Minimale Strukturgröße 100
4.4.2 Abtragsschwellen 104
4.4.3 Materialabhängigkeit 106
4.4.4 Zusammenfassung 109

5 Anwendungen **111**
5.1 Maskenherstellung 111
5.2 Optische Antennen 113
5.3 Photonische Nanostrukturen 115
5.4 Messsysteme 118
5.5 Integrierte Optik 120
5.6 Zusammenfassung 121

6 Zusammenfassung und Ausblick **123**

Literaturverzeichnis **127**

A Thermophysikalische Parameter ausgewählter Metalle **137**

B Programmcode Zwei-Temperatur-Modell **139**

B.1 Einfacher Code für Volumenmaterial 139

B.2 Erweiterter Code für dünne Metallschichten 142

Liste eigener Publikationen **145**

1. Einleitung

Internationale Studien wie „Harnessing Light - Optical Science and Engineering for the 21st Century“ und nationale Studien wie die „Deutsche Agenda - Optische Technologien für das 21. Jahrhundert“ haben eindrucksvoll demonstriert, dass die Integration von optischen und elektronischen Bauelementen mit ihrem rapiden Fortschritt in den letzten Jahren der Innovationsmotor des 21. Jahrhunderts sein wird. Zur Umsetzung dieser Zukunftstechnologie wird die Modifikation von Werkstoffen in der Größenordnung optischer Wellenlängen erforderlich. Derzeit werden Nanostrukturen im Bereich von 100 nm überwiegend durch Photolithographie bzw. Ionenstrahllithographie hergestellt. Die Lithographie ist aber aufgrund ihrer zahlreichen Prozessstufen, wie z.B. Beschichten, Belichten, Ätzen und Passivieren, sehr aufwendig und benötigt daher breitgefächerte, kostenintensive Betriebsmittel.

Neben der Lithographie wird eine neue, einfache, schnelle und präzise, aber trotzdem variable Nanostrukturierungstechnolgie zur Prototypenherstellung benötigt. Ein potentielles Instrument ist hier der Laser, der schon kurz nach seiner Erfindung in vielen Bereichen der Industrie und Medizin als geeignetes und effizientes Werkzeug erfolgreich zur Strukturierung eingesetzt wurde. Er fand jedoch lange Zeit keinen Zugang in die präzise Mikromaterialbearbeitung, da thermische und mechanische Schädigungen nicht vermieden werden konnten. Der Durchbruch gelang in den letzten Jahren mit dem Ultrakurzpulslaser mit Pulsdauern kleiner als zehn Pikosekunden. Aufgrund der kurzen Laser-Materie-Wechselwirkungszeit eignet er sich, um höchste Präzision sowie schädigungsfreie und reproduzierbare Bearbeitung zu gewährleisten. Sekundäreffekte wie z.B. Aufschmelzung, Grat- und Rissbildung sind unterdrückt. Dieses System erlaubt für nahezu alle Festkörper einen universellen Einsatz. Dagegen ware das Potenzial des Ultrakurzpulslasers für die hochpräzise Nanostrukturierung zu Beginn dieser Arbeit noch weitgehend unbekannt.

Die Vorteile dieser Lasersysteme insbesondere des Femtosekundenlasers ($\tau < 150$ fs) werden in der vorliegenden Arbeit genutzt, um erstmals die Grundlagen der Laser-Materie-Wechselwirkung auf der Nanometerskala zu studieren.

Aufgrund der minimalen thermischen Einwirkung der Laserpulse ist es erstmals möglich, den Einfluss physikalischer Konstanten wie z.B. die Bandlücke eines Kristalls aber auch die Wirkung thermo-physikalischer Parameter wie z.B. die Elektron-Phonon-Kopplung auf das Abtragsergebnis hin zu untersuchen. Weiter können thermische sowie mechanische Akkumulationseffekte ohne störende Nebeneffekte in direkter Beziehung zum einwirkenden Laserpuls betrachtet werden.

Auf der Basis eines Zwei-Temperatur-Modells, welches den extremen Nichtgleichgewichtszustand zwischen den Elektronen und dem Ionensystem beschreibt, erfolgt eine Erweiterung des Modells für dünne (bis einige 100 nm) Metallschichten. Anhand des erweiterten Zwei-Temperatur-Modells werden grundlegende experimentelle Untersuchungen verifiziert.

Die für Femtosekundenlaserpulse typische, exakt definierte Abtragsschwelle ermöglicht es, Strukturen unterhalb des Beugungslimits der verwendeten Laserstrahlung zu erzeugen. Hieraus ergeben sich zwei wichtige Ziele, die im Rahmen dieser Arbeit verfolgt werden: Wie zuverlässig kann die Nanostrukturierung mit Femtosekundenlaserpulsen realisiert werden? Wo befinden sich die physikalischen und technischen Grenzen der Nanostrukturierung mit Femtosekundenlaserpulsen?

Die Arbeit gliedert sich wie folgt:

Zunächst werden im folgenden Kapitel die Grundlagen für die Materialbearbeitung mit Femtosekundenlaserpulsen veranschaulicht und theoretisch beschrieben. Im Anschluss folgt eine für dünne Metallschichten erweiterte, numerische Beschreibung des Zwei-Temperatur-Modells. Weiterhin wird eine Diskussion über die Modifikations- und Abtragsschwelle sowie über das Auflösungsvermögen und die minimale Strukturgröße geführt.

Im dritten Kapitel werden die experimentellen Grundlagen vorgestellt. Die Erzeugung und Verstärkung von Femtosekundenlaserpulsen werden anhand der verwendeten Lasersysteme beschrieben. Die für die Nanostrukturierung extrem wichtige Laserpulscharakterisierung und Laserpulsformung sind ebenfalls in diesem Kapitel zusammengestellt.

Kapitel 4 befasst sich mit den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten experimentellen Untersuchungen zur Nanostrukturierung an dünnen Metallschichten und transparenten Materialien. Thermische Akkumulationseffekte werden anhand des erweiterten Zwei-Temperatur-Modells diskutiert. Das Schmelzen von Material im Nanovolumen wird dargestellt und ein anschauliches Modell für die Dynamik der Schmelze gegeben.

Im fünften Kapitel werden schließlich mögliche Anwendungen für die Nanostrukturierung mit Femtosekundenlaserpulsen aus den unterschiedlichen Bereichen, wie Lithographie, Metrologie, Optik und Photonik, vorgestellt.

2. Grundlagen

2.1 Mikromaterialbearbeitung mit ultrakurzen Laserpulsen

In den letzten Jahren wird verstärkt daran gearbeitet, ultrakurze Laserpulse (Pulsdauer < 10 Pikosekunden) in der Mikromaterialbearbeitung einzusetzen. Gegenüber der Materialbearbeitung mit Mikrosekunden- und Nanosekundenlaserpulsen, deren Anwendungsgebiete aufgrund thermischer und mechanischer Schädigung begrenzt sind, haben ultrakurze Laserpulse entscheidende Vorteile: Bei der Bearbeitung mit ultrakurzen Laserpulsen entstehen z.B. keine Risse und Grate, die Bildung von Schmelze ist unterdrückt und eine Veränderung des Materialgefüges tritt nicht auf.
Weltweit wird daher in unterschiedlichen Gruppen die Wechselwirkung zwischen ultrakurzen Laserpulsen und Materie untersucht. Materialbearbeitung wurde in der Vergangenheit sowohl an dielektrischen Materialien [KSt88, DLK94, PDD95, SFH96, VAR97, AVR98, LKS98, LSo00] als auch an Metallen [PDS95a, KKa95, MCN96, NMJ97, FKM98, WHG99] durchgeführt.
Die Untersuchungsergebnisse lassen den Schluss zu, dass der Ultrakurzpulslaser ein exzellentes und universelles Werkzeug für die Mikromaterialbearbeitung ist. Alle Festkörper wie Metalle, Halbleiter, Dielektrika, Polymere etc. können bearbeitet werden; dabei spielt es keine Rolle ob die Materialien transparent oder opak, hart oder weich sind. Das Material an den Kanten der laserbearbeiteten Struktur ist weder zerstört noch verändert worden. Eine Nachbearbeitung der erzeugten Strukturen ist nicht notwendig.
Parallel zu den Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden wichtige praktische Erfahrungen auf dem Gebiet der Mikromaterialbearbeitung mit ultrakurzen Laserpulsen

sammeln. Die folgenden drei Abbildungen zeigen Strukturierungsergebnisse unterschiedlicher Materialien, wie Metall, Glas und Polymer. Die Anwendungsbeispiele verdeutlichen das Potential und das Anwendungsspektrum.
Abbildung 2.1 zeigt ein metallisches Beschleunigungsgitter für den Einsatz in Photokathoden und Streakkameras. Im Detail können diese z.B. aus einer periodisch he-

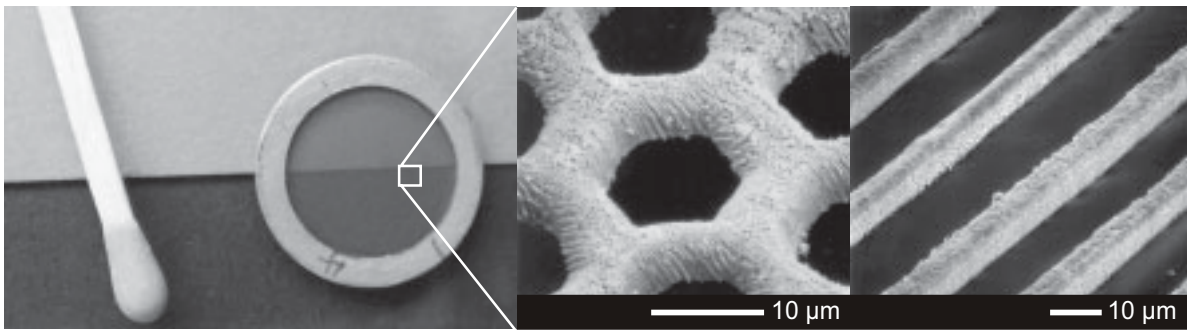


Abbildung 2.1: Beschleunigungsgitter aus einer 10 μm dicken Nickelfolie gespannt auf einen Stahlring (links) und ein Streichholz zum Größenvergleich. Vergrößerte Ansichten der periodisch hexagonalen Gitterstruktur (Mitte) und periodischen Liniengitterstruktur (rechts) [KNC99, COK01].

xagonalen Gitterstruktur oder einer periodischen Liniengitterstruktur bestehen, wie in der Vergrößerung dargestellt. Das Beschleunigungsgitter wurde mit ultrakurzen Laserpulsen in Kombination mit der Maskenabbildungstechnik aus einer 10 μm dicken Nickelfolie hergestellt. Die periodischen Strukturen sind gleichmäßig über die Fläche des Ringes mit 10 mm Durchmesser erzeugt. Das Beschleunigungsgitter zeigt deutlich das Potential zur reproduzierbaren Herstellung von Mikrostrukturen mit ultrakurzen Laserpulsen.
Eine weitere Anwendung ist das Ausschneiden von Miniaturspiegeln z.B. für Faserlaser. Mit Standardbeschichtungsanlagen werden in der Regel wegen der erschwerten Handhabung keine Spiegel kleiner als 0,5 Zoll beschichtet. Aus diesem Grund müssen die Spiegel in die erforderliche Größe geschnitten werden. Während bei einer mechanischen Trennung Probleme, wie das Zerkratzen der Spiegeloberfläche, auftreten und beim Laserschneiden mit langen Pulsen die Spiegelbeschichtung aufschmilzt oder abplatzt, kann mit ultrakurzen Laserpulsen eine schädigungsfreie Trennung durchgeführt werden. In Abbildung 2.2 (rechts) ist ein beidseitig beschichteter Spiegel dargestellt, der in Hochleistungsfaserlasern eingesetzt wird. Der Durchmesser des Spiegels beträgt 2,3 mm und passt genau in einen Standard-SMA-Faserstecker. Zur Kennzeichnung der Spiegelausrichtung sind Markierun-

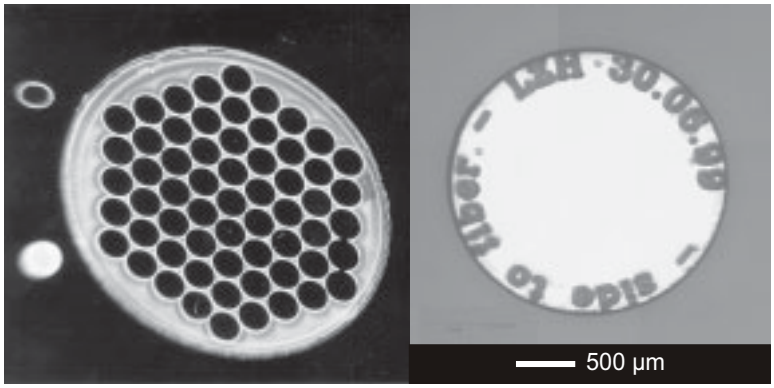


Abbildung 2.2: Restteil eines doppelseitig beschichteten 1-Zoll-Spiegelsubstrats (links) und ein 2,3 mm Spiegel mit Seitenmarkierung (rechts) [KNC99].

gen gesetzt. 61 Spiegel wurden aus einem 100 μm dicken 1-Zoll-Spiegel mit fokussierten ultrakurzen Laserpulsen herausgeschnitten. Zur Demonstration der geringen Schädigung ist der restliche Teil des 1-Zoll-Spiegels in der Abbildung 2.2 (links) gezeigt.
Ein weiteres Anwendungsbeispiel ist die Qualitätsverbesserung von Polymerkontaktlinsen für die Fehlsichtigkeitskorrektur. Die Tragezeit einer Kontaktlinse ist aufgrund reduzierter Sauerstoffversorgung der Hornhaut begrenzt. Zur Erhöhung der Tragezeit werden Glaskontaktlinsen im Randbereich mit 100 - 200 μm Löchern mechanisch perforiert (siehe Abbildung 2.3, Mitte). Durch die Löcher im Randbereich wird die Zirkulation der Tränenflüssigkeit erhöht. Mechanisch ist dies in dem Polymer einer Kontaktlinse nicht möglich.

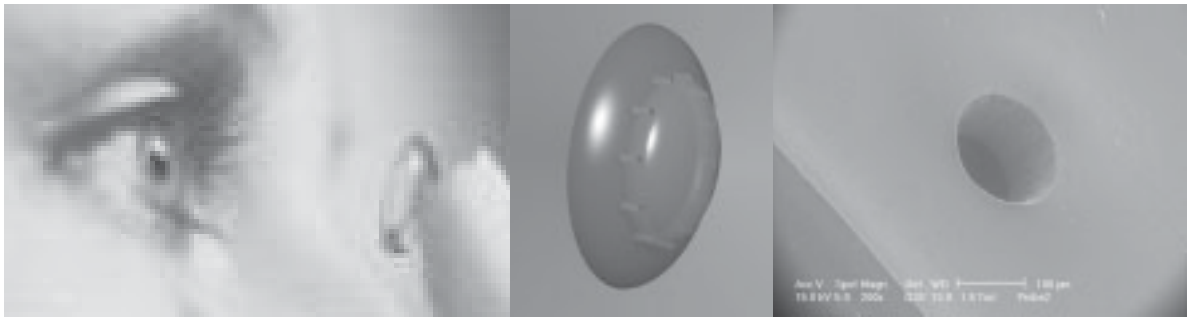


Abbildung 2.3: Bohrung in einer Polymerkontaktlinse (rechts) zur Erhöhung der Sauerstoffzirkulation in der Tränenflüssigkeit. Die Bohrungen sind kreisförmig im Randbereich der Kontaktlinse angeordnet (Mitte).

Abbildung 2.3 (rechts) zeigt eine mit ultrakurzen Laserpulsen hergestellte Bohrung mit einem Durchmesser von 150 μm in einer Polymerkontaktlinse. Die Bohrungskante ist gratfrei und es gibt keine geschmolzenen Bereiche um das Bohrungsloch.

Die Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Laserpulsen verschiedener Festkörper kann reproduzierbar durchgeführt werden. Jedoch sind die physikalischen und technischen Grenzen der Strukturgröße noch ungeklärt. In der Vergangenheit wurden einige Versuche unternommen, Sub-Mikrometerstrukturen mit ultrakurzen Laserpulsen [PDS95, SIh96, NCW99, CCG03] herzustellen. Allerdings besteht hier immer noch ein hoher Forschungsbedarf. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen tragen dazu bei, ein besseres Verständnis zu bekommen, wie klein mit ultrakurzen Laserpulsen strukturiert werden kann und wie anwendungsfreundlich und zuverlässig diese Technik ist. Der Einfluss physikalischer Parameter des Materials werden auf der Nanometerskala untersucht und in Zusammenhang mit dem Strukturierungsergebnis gebracht.

2.2 Absorption ultrakurzer Laserpulse

Die Absorption von ultrakurzen Laserpulsen erfolgt im Elektronensystem mit anschließendem Energietransfer ins Ionengitter. Die Voraussetzung für die Absorption ist eine ausreichend hohe Dichte von freien Elektronen im Material. In Metallen ist die erforderliche Dichte bereits durch das Elektronengas gegeben und die Laserenergie wird durch freie Elektronen aufgrund von inverser Bremsstrahlung absorbiert. Anders ist es in anderen Materialien, wie Halbleitern, Polymeren, etc., wo die Elektronen fest im Kristall eingebunden sind. Hier müssen erst freie Elektronen durch Multi-Photonenionisation und Stoßionisation generiert werden. Im Folgenden werden die Absorptionsmechanismen und die optische Eindringtiefe in Materialien beschrieben.

Inverse Bremsstrahlung

Die Emission und Absorption von Photonen beschränkt sich nicht auf die gebundenen Elektronen der Atome oder auf die Atomkerne, sondern auch freie Elektronen können unter gewissen Nebenbedingungen Photonen emittieren und absorbieren [BSc93].
Wie aus der Elektrodynamik bekannt ist, strahlt eine beschleunigte Ladung elektromagnetische Wellen ab. Bei einem Stoß wird ein Elektron beschleunigt und emittiert Photonen. Nach dem Stoß besitzt das Elektron eine geringere Energie. Die bei diesem Prozess emittierte Energie wird Bremsstrahlung genannt und entspricht genau dem Energieverlust des

Elektrons.
Der umgekehrte Prozess ist gleichfalls möglich. Im Laserfeld oszilliert ein freies Elektron. Dieses stößt mit einem in der Nähe sich aufhaltenden Ion zusammen, wodurch aus der gerichteten Schwingungsbewegung eine ungerichtete Bewegung wird und die Laserenergie wandelt sich in thermische Energie. Dieser Vorgang wird *inverse Bremsstrahlung* genannt. Die Bremsstrahlungsprozesse können nur in der Nähe von Ionen oder Atomen stattfinden. Der Prozess wird auch als Drei-Stoß (Elektron, Ion, Photon) bezeichnet. Das dritte Teilchen ist für die Impulserhaltung notwendig, denn klassisch betrachtet nimmt ein freies Elektron im Mittel keine Energie auf, sondern oszilliert entsprechend der Feldstärke zwischen einem Maximalwert und Null.

Multi-Photonen-, Feld- und Stoßionisation

Dielektrische Materialien und Halbleiter weisen in der Regel eine schwache Absorption auf. Ihre Bandlücke E_g, entsprechend der minimalen Energiedifferenz zwischen dem Valenzband und dem Leitungsband, ist für die meisten Materialien größer als die eingestrahlte Photonenenergie $E = h\nu$ im ultravioletten, sichtbaren oder infraroten Bereich. Im Leitungsband befinden sich bei Raumtemperatur durch thermische Anregung oder Fehlstellen im Gitter nur eine geringe Anzahl von freien Elektronen (typischerweise $10^8 - 10^{10}$ Elektronen pro cm^3). Freie Elektronen können aber durch Photoanregung erzeugt werden. Für hohe Intensitäten im Bereich von 10^{11} bis 10^{14} $\mathrm{W/cm}^2$ geschieht dies durch die Multi-Photonenionisation oder Feldionisation. Für die beiden Ionisationsprozesse ist der Keldysh-Parameter ein wichtiger Ausdruck [Kel65]. Bei sehr großem Parameter ist die Multi-Photonenionisation dominant, während bei kleinem Parameter reine Feldionisation vorliegt. Bei dem Prozess der Multi-Photonenionisation sind mehrere Photonen, deren individuelle Energie kleiner als die Bandlücke ist, beteiligt, um gebundene Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband zu bringen. Dieser Effekt ist aufgrund einer sehr kurzen Laserpulsdauer und somit hohen Intensität möglich. Bei sehr hohen elektrischen Feldern tritt Feldionisation auf, dabei wird der Potentialwall zwischen den Bändern durch das Feld so verformt, dass ein Elektron vom Valenzband in das Leitungsband tunneln kann. Durch Stoßionisation werden weitere freie Elektronen erzeugt. Zur Stoßionisation kommt es, wenn freie Ladungsträger im Leitungsband Laserstrahlung absorbieren und anschließend

durch Stösse weitere freie Elektronen erzeugen. Dieser Mechanismus kann noch während des Laserpulses zu einem lawinenartigen Anstieg der freien Elektronen im Leitungsband führen (Avalanche-Ionisation).

Ist infolge der Laserbestrahlung eine kritische Elektronendichte n_e^{th} erreicht und stehen somit ausreichend Elektronen zur Verfügung, so kann die weitere Absorption der Laserstrahlung analog zu der Absorption in Metallen beschrieben werden. Diese charakteristische Elektronendichte liegt typischerweise zwischen 10^{19} und 10^{21} Elektronen pro cm^3 [SFH96]. Die zeitliche Entwicklung der freien Elektronen in einem Halbleiter ist anhand eines 100 fs Pulses mit einer Intensität von $I = 1,2 \cdot 10^{13}$ W/cm^2 am Beispiel von Quarz in Abbildung 2.4 verdeutlicht. Aufgetragen ist die Dichte der freien Elektronen,

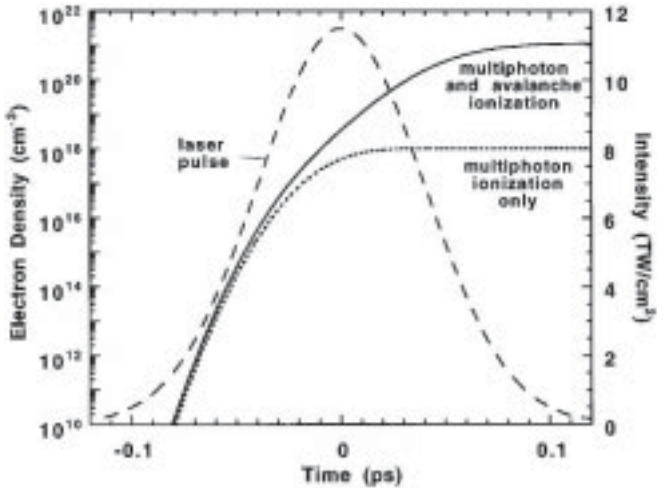


Abbildung 2.4: Darstellung der berechneten zeitlichen Entwicklung der freien Elektronendichte für einen 100 fs, 1053 nm Puls (gestrichelte Kurve) mit einer Spitzenintensität von $1,2 \cdot 10^{13}$ W/cm^2 in Quarz mit (durchgezogene Kurve) und ohne (gepunktete Kurve) Berücksichtigung der Stoßionisation [SFH96].

welche unter Wechselwirkung mit einem zeitlich gaußförmigen Laserpuls allein durch die Multi-Photonenionisation bzw. in Kombination mit der Stoßionisation generiert werden. Bis zum Maximum des Laserpulses werden hauptsächlich freie Elektronen durch Multi-Photonenionisation erzeugt. Erst ab diesem Zeitpunkt trägt die Stoßionisation extrem zum Anteil der freien Elektronen bei und sorgt schließlich dafür, dass eine kritische Elektronendichte n_e^{th} erreicht wird.

Der oben dargestellte Verlauf der Ladungsträgerdichte n_e im Leitungsband lässt sich durch eine Ratengleichung, die die Ladungsträgererzeugung im Leitungsband durch Stoßionisa-

tion und durch Multi-Photonenionisation berücksichtigt, beschreiben. Das zeitliche Intensitätsprofil ist durch $I(t)$ gegeben [SFH96].

$$\frac{\mathrm{d}n_e}{\mathrm{d}t} = \beta\, I(t)\, n_e(t) + \gamma_q\, I(t)^q \tag{2.1}$$

Die Avalanche-Rate oder Stoßionisationsrate β ist physikalisch durch die Streurate und durch die Bandlücke im dielektrischen Material bestimmt [$\beta \approx 0,011\ \mathrm{cm^2\,ps^{-1}\,GW^{-1}}$ für Quarzglas [PSB99]). γ_q bezeichnet den Absorptionskoeffizienten für q Photonen und beinhaltet die anfängliche atomare Dichte und den Ionisationsquerschnitt. q ist die minimale Anzahl von Photonen, die für den Übergang zwischen Valenz- und Leitungsband benötigt wird ($q \cdot h\nu \geq E_g$). Der erste Term beschreibt die Stoßionisation und ist daher proportional zur Anzahl der freien Elektronen. Der zweite Term beschreibt die q-Photonenionisation. Für ultrakurze Laserpulse können Verlustmechanismen, wie z.B. Rekombination und Diffusion, in der Ratengleichung vernachlässigt werden. Bei hohen Laserintensitäten treten sowohl Multi-Photonenionisation als auch Stoßionisation gleichzeitig auf. In diesem Fall kann die Ratengleichung nur numerisch gelöst werden.
Im Grenzfall der reinen Stoßionisation lässt sich die Gleichung (2.1) sehr einfach lösen und man erhält für die Elektronendichte den Ausdruck

$$n_e(\tau) = n_0 \cdot \exp\left(\beta \int_0^\tau I(t)\,\mathrm{d}t\right) = n_0 \cdot \exp\left(\beta\, F\right) \tag{2.2}$$

Die Fluenz ist durch $F = \int_0^\tau I(t)\,\mathrm{d}t$ gegeben. Die Schwellenfluenz ist somit in Abhängigkeit von der kritischen Elektronendichte durch

$$F_{th} = \frac{1}{\beta}\,\ln\left(\frac{n_e^{th}}{n_0}\right) \tag{2.3}$$

bestimmt. In diesem Grenzfall ist der Schwellenwert für den optische Durchbruch daher unabhängig von der Laserpulsdauer. Dieser Grenzfall existiert aber nur für lange Pulsdauern (ns).Da hier aber wieder Verlustmechanismen berücksichtigt werden müssen, gilt somit der bekannte Zusammenhang $F_{th} \sim \sqrt{\tau}$.
Die Größe n_0 in Gleichung (2.2) ist die anfängliche Elektronendichte im Leitungsband. Wie bereits zur Abbildung 2.4 für ultrakurze Laserpulse ausgeführt, ist im reellen Fall die anfängliche Elektronendichte allein durch die Multi-Photonenionisation gegeben, und der lawinenartige Prozess zur Erhöhung freier Elektronen startet erst nach dem Maximum des Laserpulses. Der Wert für n_0 steigt bei höheren Intensitäten rapide an, wodurch bei kürzeren Laserpulsdauern die Schwellenfluenz aus der Stoßionisation immer weniger

Einfluss nimmt. Somit lässt sich der zweite Grenzfall definieren, bei dem die Anzahl der freien Ladungsträger nahezu ausschließlich durch die Multi-Photonenionisation gegeben ist. Im Grenzfall der q-Photonenionisation hat die Ratengleichung die Lösung

$$n_e(\tau) = n_0 + \gamma_q \int_0^\tau I^q(t)\,\mathrm{d}t. \tag{2.4}$$

Zur Vereinfachung der weiteren Betrachtung wird ein zeitlicher Rechteckpuls der Intensität I_0 angenommen; es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Fluenz F und der Intensität I_0 des Pulses ($F = I_0 \cdot \tau$). Für die Ablationsschwelle ergibt sich somit:

$$F_{th} = \left[\frac{n_e^{th} - n_0}{\gamma_q}\right]^{\frac{1}{q}} \cdot \tau^{\frac{q-1}{q}} \tag{2.5}$$

Die Ablationsschwelle für sehr kurze Laserpulse ist also proportional zur Pulsdauer $\tau^{\frac{q-1}{q}}$ und die q-Photonenionisation ist der dominante Prozess zur Generierung freier Elektronen. Für extrem kurze Laserpulse ($\tau < 30$ fs) ist die Multi-Photonenionisation der alleinige Prozess, um die kritische Elektronendichte zu erreichen [SFH96].

Eindringtiefe der Elektronen

Die Absorption der Laserpulsenergie in Lichtausbreitungsrichtung z wird durch das Lambert-Beer-Gesetz beschrieben

$$I(z) = I_0 \cdot \exp(-\alpha z) \tag{2.6}$$

α ist dabei der Absorptionskoeffizient und sein Kehrwert $\delta = 1/\alpha$ die optische Eindringtiefe. δ ist also die Tiefe, bei der die Intensität der einfallenden Strahlung auf 1/e abgefallen ist. Die optische Eindringtiefe hängt mit dem Imaginäranteil des Brechungsindex, dem Extinktionskoeffizienten κ, über

$$\delta = \frac{\lambda}{4\pi\kappa(\lambda)} \tag{2.7}$$

zusammen, wobei κ wellenlängenabhängig ist. Typische Werte für die optische Eindringtiefe von Metallen liegen in der Größenordnung von 10 nm.

Durch Photon-Elektron-Stösse stark beschleunigte Elektronen können jedoch auch in größere Tiefen vordringen. Die Modifikation der optischen Eindringtiefe um δ_{ball} berücksichtigt diesen ballistischen Transport näherungsweise [HMW97]. Für die Eindringtiefe $\hat{\delta}$ gilt dann

$$\hat{\delta} = \delta + \delta_{ball} \tag{2.8}$$

δ_{ball} ist dabei stark materialabhängig. So ergeben sich z. B. für Gold und Kupfer Werte von 100 nm, während sich die Eindringtiefe für Chrom oder Ruthenium nicht aufgrund ballistischer Vorgänge ändert ($d_{ball} \approx 0$ nm) [BDF00].

2.3 Ablationsprozess

Bei der Wechselwirkung von Laserstrahlung mit Festkörpern treten viele unterschiedliche Prozesse auf. Die Absorption von ultrakurzen Laserpulsen, die ausschlaggebend für die Modifikation und Ablation von Festkörpern ist, ist in dem Intensitätsbereich von $I < 10^{16}$ W/cm^2 durch die inverse Bremsstrahlung, Resonanzabsorption und Multiphotonenabsorption dominiert. Bei Metallen ist der entscheidende Wechselwirkungsprozess die inverse Bremsstrahlung [Kru88], wohingegen in Halbleitern und Isolatoren oder auch in transparenten Materialien zur Generierung von freien Elektronen die Multiphotonen- und Feldionisationen die initiierenden Prozesse sind. Durch Stoßionisation werden weitere freie Elektronen erzeugt.
Stehen ausreichend freie Elektronen zur Verfügung, d.h. erreicht die Elektronendichte die Größenordnung der kritischen Elektronendichte n_e, so kann die weitere Absorption der Laserstrahlung analog zu der Absorption in Metallen beschrieben werden.
Die Physik zur Ablation von Metallen und anderen Festkörpern wie Dielektrika oder Polymere mit Ultrakurzpulslasern ist im Wesentlichen gleich. Der einzige Unterschied ist, dass bei Metallen die Elektronendichte während der Ultrakurzpulswechselwirkung als konstant angesehen werden darf. In den anderen Materialien ändert sich während der Ultrakurzpulswechselwirkung die Elektronendichte aufgrund von Interbandübergänge, Multiphotonenionisation und Elektronen-Stoßionisation (Avalanche Ionisation). Erst im Anschluss absorbieren die freien Elektronen die gesamte Energie aus dem Laserpuls und es erfolgt der optische Durchbruch, was die Generierung eines Plasmas bedeutet.
Die Ablation von Festkörpern mit ultrakurzen Laserpulsen erfolgt durch die im Folgenden beschriebenen Schritte [Nol99, KNC99].
Zu Beginn wird die Laserstrahlung durch gebundene und freie Elektronen in der Oberflächenschicht absorbiert. Dieses wird durch Anregung und Ionisation des Materials sowie Aufheizen der freien Elektronen durch inverse Bremsstrahlung begleitet. Zu diesem Zeitpunkt ist die gesamte Laserenergie in dem Elektronensystem deponiert.

Nach diesem schnellen Absorptionsprozess erfolgt ein Energietransfer von dem Elektronensystem zum Festkörpergitter. Dieses ist mit einem Aufbrechen der Atom- und Molekülbindungen und einer Materialausdehnung verbunden. Wird ein ultrakurzer Laserpuls auf eine Probe fokussiert, so bildet sich ein Plasma im Festkörpervolumen. Dies ist schematisch in Abbildung 2.5 dargestellt. In dem Fall eines dielektrischen Materials ist

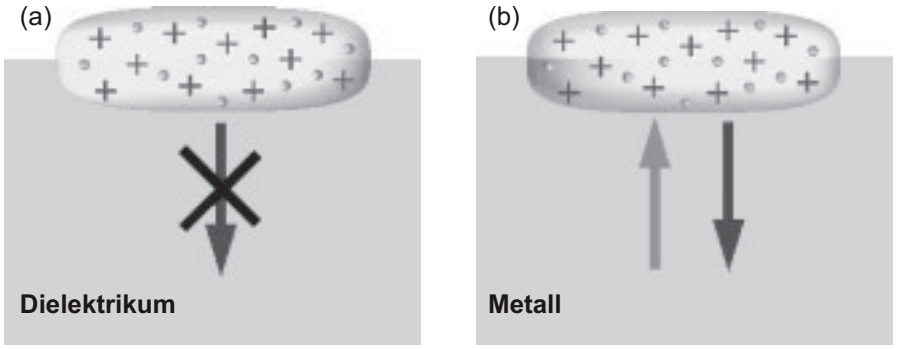


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Ablation mit ultrakurzen Laserpulsen und der Wärmetransport in einem dielektrischen (a) and metallischen (b) Festkörper.

der Elektronenwärmetransport in den Festkörper unterdrückt, denn Elektronen können aufgrund der neutralen Plasmaladung nicht in den Festkörper entweichen. In Metallen ist jedoch ein Elektronenwärmetransport erlaubt. Während die heißen Elektronen sich in den Festkörper bewegen, werden sie durch kalte Elektronen aus dem angrenzenden Bereich ersetzt. Es liegt ein Rückwärtsstrom der Elektronen vor. Trotz dieses Phänomens gibt es noch weitere physikalische Effekte, die zu einem reduzierten Elektronentransport in Metallen führen. Weitere Ausführungen zum reduzierten Elektronentransport in Metallen werden in Abschnitt 2.4 gegeben.

Da der Energietransport von den Elektronen zum Ionengitter auf der Pikosekundenzeitskala erfolgen, ist für Laserfluenzen nahe der Ablationsschwelle eine thermische Diffusion in das Material gewöhnlich zu vernachlässigen. Aus diesem Grunde erfolgt die Ablation ohne die Ausbildung von Wärme- und Schockwellenzonen. In Wärmezonen kann es bei zu geringer Wärmeabfuhr zu Materialaufschmelzungen kommen, während es in Schockwellenzonen sogar zu Rissen und Materialbruch kommen kann.

2.4 Theoretische Beschreibung

In diesem Abschnitt folgt eine theoretische Beschreibung des Ablationsprozesses von Metallen. In Fall von Metallen wird die Laserenergie durch freie Elektronen in Form von inverser Bremsstrahlung absorbiert. Anschließend erfolgt ein schneller Energieausgleich innerhalb des Elektronensystems sowie eine thermische Diffusion und ein Energieübertrag an das Festkörpergitter aufgrund der Elektronen-Phononen-Wechselwirkung. Hierbei wird der Wärmetransport im wesentlichen durch die Elektronen getragen.
Wird eine große Probenoberfläche bestrahlt, so werden zur theoretischen Beschreibung der räumlichen und zeitlichen Entwicklung der Elektronen- und der Gittertemperatur (T_e und T_i) in einer dünnen Oberflächenschicht mit resultierender Materialausdehung die folgenden vier eindimensionalen Gleichungen benötigt:

$$C_e \frac{\mathrm{d}T_e}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial Q(z)}{\partial z} - \mu(T_e - T_i) + S - P_e \frac{\partial u}{\partial z} \tag{2.9}$$

$$C_i \frac{\mathrm{d}T_i}{\mathrm{d}t} = \mu\,(T_e - T_i) - (P_i + P_c)\frac{\partial u}{\partial z} \tag{2.10}$$

$$\varrho \frac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t} = -\frac{\partial}{\partial z}(P_c + P_e + P_i) \tag{2.11}$$

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \frac{\partial \varrho\, u}{\partial z} = 0 \tag{2.12}$$

In den Gleichungen (2.9) bis (2.12) ist z die Richtung senkrecht zur Probenoberfläche, $\mathrm{d}/\mathrm{d}t = \partial/\partial t + u\,\partial/\partial z$ und C_e und C_i sind die Wärmekapazitäten pro Einheitsvolumen vom Elektronen- und Festkörpergittersystem. Der Parameter μ steht für die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante, beschreibt also den Energieaustausch zwischen Elektronen- und Gittersystem. ϱ und u sind die Dichte und Geschwindigkeit des verdampften Materials. Die thermischen Elektronen- und Ionendrücke sind mit P_e und P_i bezeichnet, und P_c ist der elastische (oder kalte) Druck, der im Fall einer Zugspannung negative Werte annimmt. Der Term

$$Q(z) = -\kappa_e(T_e)\,\frac{\partial T_e}{\partial z} \tag{2.13}$$

beschreibt den Wärmefluss und

$$S = I(t)\,A\,\alpha\,\exp(-\alpha\,z) \tag{2.14}$$

ist der Wärme-Quellterm durch die absorbierte Laserstrahlung. $I(t)$ entspricht der Laserintensität und $A = 1 - R$ und α bezeichnen die Oberflächenabsorption sowie den

Oberflächenabsorptionskoeffizienten. κ_e ist die Wärmeleitfähigkeit der Elektronen.
Die Gleichungen (2.9) und (2.10) beschreiben die Energieerhaltung für das Elektronen- und Ionensystem sowie den Energieaustausch zwischen beiden Systemen. Die Gleichung (2.11) drückt die Newtonsche Bewegungsgleichung aus, und die Kontinuitätsgleichung (2.12) beschreibt die Massenerhaltung.
Eine Abschätzung der Ablationsschwelle für ultrakurze Laserpulse ist möglich über die Druckverhältnisse im Material. Während der Wechselwirkung des Laserpulses mit dem Material kann sich die Elektronentemperatur bis in den Bereich von einigen 10 eV ($\sim 10^5$ K) aufheizen [NMC99]. In Gleichung (2.11) wird dann der Elektronendruck dominant, wodurch eine Zugspannung entsteht, die wiederum zur Materialausdehnung führt. Ein Materialabtrag (Ausdehnung bis ins Unendliche) findet dann statt, wenn die Zugspannung größer als die Bindungskräfte des Festkörpers ist, die durch die Gradienten des elastischen Druckes definiert sind. Daher muss der Elektronendruck für die Ablation einen bestimmten Schwellwert überschreiten. Dieser Schwellwert entspricht ungefähr $P_{th} \simeq \varrho_0 c_0^2$ [NMC99], wobei ϱ_0 die Festkörperdichte und c_0 die Schallgeschwindigkeit im Festkörper bezeichnet. Ist $P_e \geq P_{th}$, so überwinden die Atome die Gitterbindungen und werden frei. Als Abschätzung der Laser-Schwellenfluenz F_{th} für die Ablation mit ultrakurzen Laserpulsen erhält man $F_{th} = P_{th}\delta/2$, wobei $\delta = 1/\alpha$ die Absorptionslänge beschreibt. Für Metalle ergeben sich bei typischen Werten ($\varrho_0 \approx 10$ g/cm^3, $c_0 \approx 5 \cdot 10^5$ cm/s, $\delta \approx 10$ nm) ein Schwellendruck von $P_{th} \approx 2$ Mbar und eine Schwellenfluenz von $F_{th} \approx 100$ mJ/cm^2. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit den Experimenten in [PDS95a] und [NMJ97].
Zu vielen Parametern der hydrodynamischen Gleichungen (2.9) - (2.12) existieren heutzutage noch keine zuverlässigen Informationen. Es ist daher nicht möglich über die Zustandsgleichungen die Entwicklungen der Elektronentemperatur, Ionentemperatur und des elastischen Druckes zu beschreiben. Weiter gibt es noch Unsicherheiten in der Elektron-Phonon-Kopplung und bei den Elektronenrelaxationsraten. Aus diesem Grund bleibt es weiterhin problematisch mit den einfachen Gleichungen die Ultrakurzpulslaserablation zu simulieren.
Ein einfaches Modell für die Ultrakurzpulslaserablation kann aufgestellt werden, wenn die Materialausdehnung komplett vernachlässigt wird und angenommen wird, dass ein definierter Energiewert notwendig ist, um den Ablationsprozess zu starten. In diesem Fall entfallen die letzten Terme in den Gleichungen (2.9) und (2.10) und man erhält aus den hydrodynamischen Gleichungen das bekannte Zweitemperaturmodell. Theoretisch wur-

de die Ultrakurzpulslaserablation bereits anhand des Zweitemperaturmodells in [NMJ97] untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit wird die räumlichen und zeitlichen Entwicklungen der Elektronen- und Gittertemperaturen mit dem Zwei-Temperatur-Modell durch die Momentemethode (siehe Abschnitt 2.5) bestimmt.
Da die Wärmekapazität der Elektronen wesentlich kleiner als die des Ionengitters ist, werden die Elektronen während des Laserpulses auf extrem hohe transiente Temperaturen aufgeheizt.
Für den Fall, dass $k_B\,T_e$ kleiner als die Fermi-Energie $E_F = m\,v_F^2/2$ ist, kann die Elektronenwärmekapazität C_e und die thermische Leitfähigkeit der Elektronen k_e durch [AMe76]

$$C_e \simeq \frac{\pi^2}{2}\frac{k_B\,T_e}{E_F} n_e\,k_B \tag{2.15}$$

und

$$k_e = \frac{1}{3} C_e\,v_F^2\,\tau. \tag{2.16}$$

beschrieben werden. n_e ist die Elektronendichte und τ ist die Relaxationszeit der Elektronen, die bestimmt wird durch die Elektron-Phonon- und Elektron-Elektron-Stösse

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{e\,ph}} + \frac{1}{\tau_{e\,e}}. \tag{2.17}$$

Ist die Gittertemperatur größer als die Debye-Temperatur,

$$T_i \geq \Theta = \frac{\hbar\,\omega_D}{k_B}, \tag{2.18}$$

wobei ω_D die Debye-Frequenz, die maximale Phononfrequenz, bezeichnet, so sind alle Oszillationsmoden des Gitters angeregt. In diesem Fall kann als gute Näherung für die Elektron-Phonon-Stoßfrequenz [Abr88]

$$\frac{1}{\tau_{e\,ph}} \simeq \frac{k_B\,T_i}{\hbar} \tag{2.19}$$

geschrieben werden, und die Elektron-Elektron-Stoßfrequenz wird abgeschätzt durch [Abr88]

$$\frac{1}{\tau_{e\,e}} \simeq \frac{k_B^2\,T_e^2}{\hbar\,E_F}. \tag{2.20}$$

Bei Materialbearbeitung mit langen Pulsen (ns) sind die Temperaturen des atomaren und elektronischen Systems im Gleichgewicht $T_i = T_e$. In diesem Fall ist die Bedingung $1/\tau_{e\,ph} < 1/\tau_{e\,e}$ oder $\tau \simeq \tau_{ph}$ erfüllt. Wohingegen bei ultrakurzen Laserpulsen zunächst eine

starke Überhitzung des elektronischen Systems vorherrscht ($T_e \gg T_i$) und die Elektron-Phonon-Relaxationszeit größer als die Elektron-Elektron-Relaxationszeit ($\tau_{e\,ph} > \tau_{e\,e}$) werden kann. In diesem Regime wird die Elektron-Relaxation durch die Elektron-Elektron-Kollisionen bestimmt. Dies bedeutet $\tau \simeq \tau_{e\,e} \propto T_e^{-2}$, und so gelten die Abhängigkeiten für die Wärmeleitfähigkeit $k_e \propto T_e^{-1}$ und die thermische Diffusivität $D = k_e \,/\, C_e \propto T_e^{-2}$. Diese resultiert, im Gegensatz zur gewöhnlichen Wärmeleitung in Metallen, in einen rapiden Abfall der thermischen Diffusivität und des thermischen Leitfähigkeit der Elektronen mit ansteigender Elektronentemperatur bzw. eingestrahlter Laserfluenz [KSI98]. Dieser Effekt erklärt den sauberen Abtrag von Metallen mit ultrakurzen Laserpulsen.
Eine angenäherte Lösung für die Elektronen- und Ionentemperatur der Gleichungen (2.9) und (2.10) ist nach [NMJ97, LAL01]

$$T_e(t,z) = T_e^S(t)\frac{1}{\delta - l_e(t)}\left[\delta\,\exp(-z/\delta) - l_e(t)\,\exp(-z/l_e(t)\right], \tag{2.21}$$

$$T_i(t,z) = T_i^S(t)\frac{1}{\delta - l_i(t)}\left[\delta\,\exp(-z/\delta) - l_i(t)\,\exp(-z/l_i(t)\right], \tag{2.22}$$

wobei $T_e^S(t)$ und $T_i^S(t)$ die zeitabhängigen Oberflächentemperaturen der Elektronen und Ionen, $\delta = 1/\alpha$ die optische Eindringtiefe und $l_e(t)$ und $l_i(t)$ die Wärmeeindringtiefe der Elektronen und Ionen sind.
Wird die Elektron-Phonon-Kopplung während des Laserpulses vernachlässigt und wird angenommen, dass die Elektronenwärmekapazität konstant ist, so ergibt sich für die Oberflächentemperatur der Elektronen für $t \leq \tau_L$

$$\begin{aligned} T_e^S(t) &= \frac{1}{\delta + l_e(t)}\,\frac{1}{C_e}\int_0^t (1-R)\,I_L(\tau)\,\mathrm{d}\tau, \\ T_e^S(\tau_L) &= \frac{1}{\delta + l_e(\tau_L)}\,\frac{(1-R)\,F_L}{C_e}, \end{aligned} \tag{2.23}$$

mit F_L als Laserfluenz. Diese Ausdrücke resultieren direkt aus dem Energieerhaltungsgesetz. Dominiert die Wärmeeindringtiefe über die optische Eindringtiefe, so ist die Oberflächentemperatur der Elektronen bestimmt durch $T_e^S(\tau_L) \sim F_L/l_e(\tau_L)$.
Für ein starkes Elektronen-Gitter-Ungleichgewicht wurde beobachtet, dass die Wärmeeindringtiefe in Metallen bei Bestrahlung mit ultrakurzen Laserpulsen proportional zur Zeit ist [BFI87]. Die Konsequenz aus einem linearen Zusammenhang ist, dass die Wärmeeindringtiefe $l_e(\tau_L) \sim \tau_L$ ist und somit die maximale Oberflächentemperatur der Elektronen $T_e^S(\tau_L)$ durch $I_L = F_L/\tau_L$ bestimmt wird.

2.5 Numerische Beschreibung des Zwei-Temperatur-Modells durch Temperaturmomente

Zur direkten numerischen Berechnung des Zwei-Temperatur-Modells werden komplizierte Algorithmen benötigt. Jedoch reicht die übliche Rechenkapazität heutiger Rechner immer noch nicht aus, um das Problem in seiner vollen Komplexität zu lösen. Zur näherungsweisen Lösung ist es daher notwendig, analytische Vereinfachungen durchzuführen.
Auf Grundlage des nicht-stationären Mittelns (Momentemethode) [Zwi89] und mit geschickter Wahl der Lösungsfunktionen lassen sich die nicht-linearen Wärmegleichungen des Zwei-Temperatur-Modells in vier gewöhnliche Differentialgleichungen umformen und somit lösen [LAL01, ALu02].
Im Rahmen dieser Arbeit wurde dieser semi-analytische Ansatz verwendet, um die Entwicklungen der Elektronen- und Ionentemperaturen in dünnen Metallschichten bei Einstrahlung von ultrakurzen Laserpulsen zu untersuchen. Im Folgenden wird eine numerische Beschreibung des phänomenologischen Zwei-Temperatur-Modells durch die Einführung von Temperaturmomente vorgestellt.
Das Hauptmerkmal bezüglich der nicht-stationären Effekte bei der Ablation mit ultrakurzen Laserpulsen ist der große Unterschied zwischen den charakteristischen Wechselwirkungszeiten der Elektronen und des Gitters. Diese hat zur Folge, dass die Ablation typischerweise erst lange nach dem Abklingen des Laserpulses erfolgt. Die Gleichungen (2.9) und (2.10) des hydrodynamischen Modells lassen sich auf der Zeitskala des Laserpulses und der Abkühldauer der Elektronen vereinfachen, wenn die Materialausdehnung komplett vernachlässigt, die thermische Leitfähigkeit des Gitters ignoriert wird und die Annahme besteht, dass ein definierter Energiewert notwendig ist, um den Abtragsprozess zu starten. In diesem Fall ist das Zwei-Temperatur-Modell reduziert auf

$$C_e \frac{\mathrm{d}T_e}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\kappa_e \frac{\partial T_e}{\partial z}\right) + S - \mu(T_e - T_i) \tag{2.24}$$

$$C_i \frac{\mathrm{d}T_i}{\mathrm{d}t} = \mu(T_e - T_i). \tag{2.25}$$

Die Parameter entsprechen denen in Abschnitt 2.4, wobei für

$$S = -\frac{\partial I}{\partial z} = \alpha I, \quad I\Big|_{z\geq 0} = I^S \tag{2.26}$$

gilt. Hierbei ist I^S ist die Bestrahlungsintensität an der Probenoberfläche ($z = 0$). Der Anteil der Oberflächenintensität $I^S(t) = AI(t)$ ist von der Form des Laserpulses und von

Excimerpuls	$I(t) = I_0 \, \frac{t}{t_1} \, \exp\left(-\frac{t}{t_1}\right)$	$t_{FWHM} = 2,445 \, t_1$
Gauß-Puls	$I(t) = I_0 \, \exp\left(-\frac{2(t-t_1)^2}{t_1^2}\right)$	$t_{FWHM} = \sqrt{2 \, ln \, 2} \, t_1$
Rechteckpuls	$I(t) = I_0 \, \Theta(t - t_1) \, \Theta(t)$	$t_{FWHM} = t_1$

Tabelle 2.1: Beispiele möglicher Laserpulsprofile und deren Halbwertsbreite

der Materialabsorption $A = 1 - R$ (R: Reflexionskoeffizient) abhängig. Mögliche zeitliche Pulsprofile sind in Tabelle 2.1 aufgeführt.

Ein wichtiger Teil der Momentemethode ist die Wahl geeigneter Lösungsansätze. Die Gleichungen (2.21) und (2.22) sind aus experimentellen Untersuchungen genäherte Lösungen für die Elektronen- und Ionentemperatur [NMJ97, LAL01]. Zur Veranschaulichung sind sie hier noch einmal dargestellt.

$$T_e(t,z) = T_e^S(t) \frac{1}{\delta - l_e(t)} \left[\delta \, \exp(-z/\delta) - l_e(t) \, \exp(-z/l_e(t)\right], \tag{2.27}$$

$$T_i(t,z) = T_i^S(t) \frac{1}{\delta - l_i(t)} \left[\delta \, \exp(-z/\delta) - l_i(t) \, \exp(-z/l_i(t)\right], \tag{2.28}$$

Die Lösungsansätze beinhalten vier unbekannte, zeitabhängige Funktionen: Die charakteristischen Oberflächentemperaturen der Elektronen $T_e^S(t)$ und der Ionen $T_i^S(t)$ und die charakteristischen thermischen Eindringtiefen der Elektronen $l_e(t)$ und der Ionen $l_i(t)$. Die erste Exponentialfunktion in den Temperaturansätzen berücksichtigt die optische Eindringtiefe, während durch die zweite Exponentialfunktion die thermische Eindringtiefe ausgedrückt wird.

Für das System gelten die zeitlichen Randbedingungen

$$T_e\Big|_{t=0} = T_i\Big|_{t=0} = l_e\Big|_{t=0} = l_i\Big|_{t=0} = 0 \tag{2.29}$$

und aufgrund einer begrenzten Schichtdicke d_L und der Energieerhaltung die räumlichen Randbedingungen

$$T_e\Big|_{z \geq d_L} = T_i\Big|_{z \geq d_L} = 0. \tag{2.30}$$

In der Regel sind die Koeffizienten C_e, C_i, κ_e, A, α und μ temperaturabhängig. Beispielsweise variiert die Wärmekapazität der Elektronen linear mit der Elektronentemperatur $C_e = \gamma \, T_e$. Während die Wärmekapazität der Ionen C_i oberhalb der Debye-Temperatur praktisch konstant ist, können bei detaillierter Betrachtung Phasenübergänge

hinzugenommen werden, wodurch die C_i temperaturabhängig wird. Das gleiche gilt, wie in [HMW97, Ret00] beschrieben, für die Wärmekapazität der Elektronen κ_e. Die Reflektivität R und der Absorptionskoeffizient $\alpha = 1/\delta$ (δ: optische Eindringtiefe) sind im Allgemeinen von den Temperaturen T_e und T_i abhängig. Dies muss bei der Auswertung von experimentellen Daten, wie später gezeigt wird, beachtet werden. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten numerischen Berechnungen sind die Parameter als konstant betrachtet worden. Die verwendeten Parameter für unterschiedliche Metalle sind in Anhang A zusammengestellt.

Entsprechend der Methode werden vier Momente der Elektronen- und Ionentemperatur eingeführt

$$\begin{aligned} M_0 &= \int_0^{d_L} T_e \,\mathrm{d}z, & M_1 &= \int_0^{d_L} T_e \, z \,\mathrm{d}z, \\ N_0 &= \int_0^{d_L} T_i \,\mathrm{d}z, & N_1 &= \int_0^{d_L} T_i \, z \,\mathrm{d}z, \end{aligned} \tag{2.31}$$

wobei die obere Grenze der Integrale durch die Randbedingung (2.30) gegeben ist.

Durch Integration der Gleichungen (2.24) und (2.25) über die Raumkoordinate z lassen sich die Differentialgleichungen der Momente herleiten:

$$C_e \frac{\mathrm{d}M_0}{\mathrm{d}t} = I^S - I^G - \mu\,(M_0 - N_0), \tag{2.32}$$

$$C_e \frac{\mathrm{d}M_1}{\mathrm{d}t} = k_e\,(T_e^S - T_e^G) + \delta\, I^S - (\delta + d_L)\, I^G - \mu\,(M_1 - N_1), \tag{2.33}$$

$$C_i \frac{\mathrm{d}N_0}{\mathrm{d}t} = \mu\,(M_0 - N_0), \tag{2.34}$$

$$C_i \frac{\mathrm{d}N_1}{\mathrm{d}t} = \mu\,(M_1 - N_1). \tag{2.35}$$

Hierbei steht $I^G(t) = I^S(t)\exp(-d_L/\delta)$ für die Intensität und $T_e^G(t) = T_e^S(t)/(\delta - l_e(t)) \cdot (\delta\,\exp(-d_L/\delta) - l_e(t)\,\exp(-d_L/l_e(t)))$ für die Temperatur an der Rückseite der Metallschicht oder, auf die experimentelle Realisierung bezogen, an der Grenze zwischen Metallschicht und Probenträgeroberfläche.

Zur Herleitung der vier neuen Differentialgleichungen in Abhängigkeit von $T_e^S(t)$, $T_i^S(t)$, $l_e(t)$ und $l_i(t)$ werden die Temperaturen T_e und T_i in den Gleichungen (2.31) bis (2.35) durch die Gleichungen (2.27) und (2.28) substituiert.

Die vier neuen Differentialgleichungen sind umfangreich und daher hier nicht aufgeschrieben. In Anhang B.2 findet ein komplettes Maple-Programm, welches die Substitutionen durchführt und die Differentialgleichungen herleitet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das

Maple-Programm geschrieben und zur Berechnung der Elektronen- und Ionentemperaturen verwendet. Abbildung 2.6 zeigt exemplarisch den zeitlichen und räumlichen Verlauf

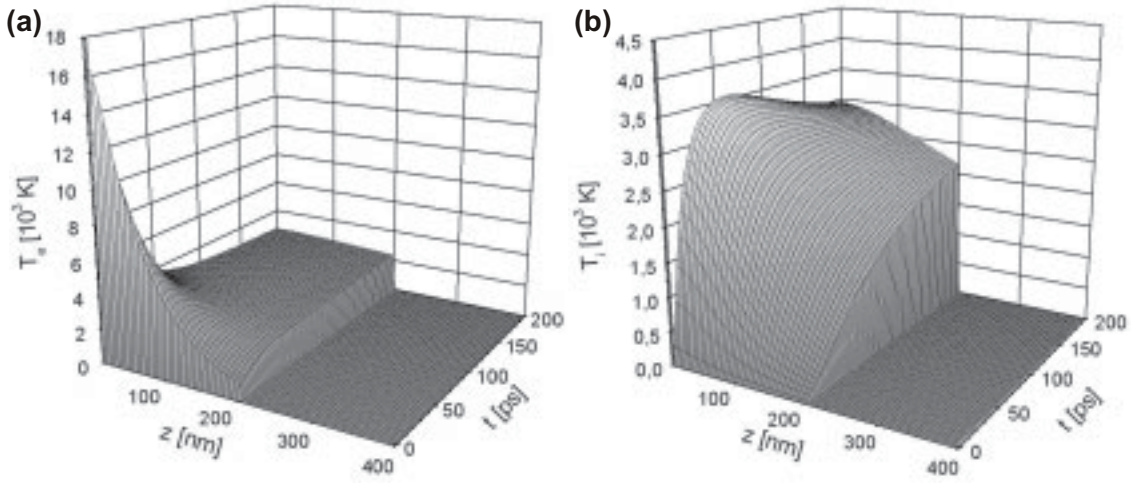


Abbildung 2.6: Zeitliche und räumliche Entwicklung der Temperatur der Elektronen (a) und des Ionengittersystems (b) in einer 200 nm dünnen Metallschicht.

der Elektronen und des Ionengittersystems in einer 200 nm dicken Metallschicht. Für die Berechnung wurden die Parameter von Aluminium, aufgeführt in Anhang A, benutzt. Beim Übergang zum Volumenmaterial ($d_L \to \infty$) vereinfachen sich die Gleichungen (2.31) bis (2.35). Alle Terme, die die Intensität und Temperaturen auf der Rückseite der Metallschicht beschreiben, entfallen. Das zugehörige Maple-Programm ist in Anhang B.1 aufgeführt. In diesem Fall sind auch die vier neuen Differentialgleichungen für das verein-

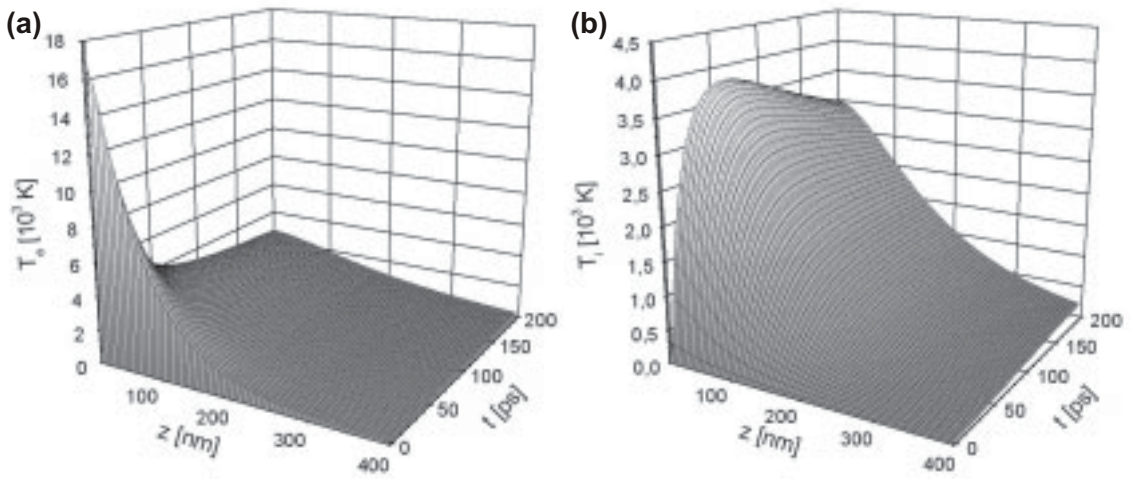


Abbildung 2.7: Zeitliche und räumliche Entwicklung der Temperatur der Elektronen (a) und des Ionengittersystems (b) in einem ausgedehnten Metallkörper.

fachte System dargestellt. Die zeitliche und räumliche Entwicklung der Elektronentemperatur und der Ionentemperatur in einem ausgedehnten Metall ist in Abbildung 2.7 gezeigt. Es wurden dieselben Parameter für Aluminium, wie zur Abbildung 2.6, verwendet.
Es ist ein deutlicher Unterschied für Volumenmaterial und dünne Metallschichten im zeitlichen und räumlichen Verhalten der Temperaturen zu erkennen. Dies wird in den Abschnitten 4.2 und 4.3 detaillierter diskutiert.

2.6 Deformations- und Ablationsschwelle

Die Wechselwirkung von ultrakurzen Laserpulsen mit Festkörpern kann durch zwei Schwellenwerte, die Deformationsschwelle F_{th}^{d} und die Ablationsschwelle F_{th}^{a}, charakterisiert werden. Diese Schwellen sind für Metallen unabhängig von der Pulsdauer und daher durch die Laserfluenz, d.h. den Anteil der absorbierten Energie pro cm^2, bestimmt. Für ultrakurze Laserpulse reduzieren sich die Schwellenwert in Dielektrika mit abnehmender Pulsdauer weiter und sind somit von der Intensität abhängig [SFH96]. Die Deformationsschwelle F_{th}^{d} beschreibt das Auftreten von Schmelze, was einer Zerstörung des Materials gleichkommt. Ist die Laserfluenz größer als die Ablationsschwelle F_{th}^{a}, so kommt es zu einem Materialabtrag:

$$F > F_{th}^{a} > F_{th}^{d} \tag{2.36}$$

Grundlegende Untersuchungen zur Abhängigkeit der Zerstörschwelle von der Pulsanzahl N bei der Bestrahlung mit Nanosekundenlaserpulsen (τ = 10 ns, λ = 1064 nm) sind von Jee *et al.* [JBW88] an verschiedenen Metall-Einkristallen mit unterschiedlicher Kristallorientierung durchgeführt worden. Es wurde gezeigt, dass bei konstanter Laserfluenz eine Reduzierung der Zerstör- und Abtragsschwelle in Abhängigkeit der Pulsanzahl auftritt. Dieses Phänomen wird auf ein mechanisches Ermüdungsverhalten des bestrahlten Materials zurückgeführt. Bei der Verwendung von Femtosekundenlaserpulsen wird dies Phänomen auch in [WGH98, BWK00, BBK99] beschrieben.
Im Rahmen dieser Arbeit wird demonstriert, dass sowohl die Deformationsschwelle - oder auch Zerstörschwelle - als auch die Ablationsschwelle von der verwendeten Pulsanzahl abhängig sind. Aufeinander folgende Laserpulse führen aufgrund von mehrfachen Heiz- und Abkühlprozessen zu einem Anstieg der laserinduzierten Materialdefekte. Anders ausgedrückt kommt es bei aufeinander folgenden Laserpulsen zum lokalen Schmelzen und

anschließender Wiedererstarren, welches die Morphologie des Metalls modifiziert.
Die Abhängigkeiten der Deformations- und Ablationsschwellen von der Pulsanzahl können beschrieben werden durch [KAE00]:

$$\begin{aligned} F_{th}^{d,a} &= F_{d,a}\left(\frac{1}{N},\tau\right) \\ &\simeq F_{d,a}(0,\tau) + \frac{F_{d,a}^{'}(0,\tau)}{N} + O(\frac{1}{N^2}), \end{aligned} \tag{2.37}$$

wobei $F_{d,a}(0,\tau)$ für die ultimative Deformations- bzw. Ablationsschwelle für eine unendliche Anzahl von Laserpulsen, τ für die Laserpulsdauer und

$$F_{d,a}^{'}(0,\tau_p) = \lim_{N\to\infty} \frac{\partial F_{d,a}}{\partial(1/N)} > 0 \tag{2.38}$$

für eine materialspezifische Konstante steht. Ähnliche Effekte wurden von Rosenfeld *et al.* [RLS99] in transparenten Materialien beobachtet. Hier wurde gezeigt, dass bei Einstrahlung von Mehrfachpulsen die Oberflächenzerstörschwelle aufgrund von Inkubationseffekten, d.h. Zunahme von Farbzentren, drastisch fällt.

2.7 Auflösungsvermögen und minimale Strukturgröße

Die Auflösung eines fokussierten Laserstrahls, d.h. der kleinstmöglich zu erzeugende Fokus, kann anhand des Auflösungsvermögens abbildender optischer System betrachtet werden.
Zur Diskussion des Auflösungsvermögens abbildender optischer Geräte geht man davon aus, dass der geometrisch optische Teil eine perfekt scharfe Abbildung liefert. Ein Objektiv soll also sphärisch und chromatisch vollkommen korrigiert sein. So ein Objektiv liefert aber keinesfalls eine ideale Abbildung. Es bildet einen Punkt nicht als Punkt ab, sondern infolge der Beugung des Lichtes an der Begrenzung der Objektivlinse als Lichtscheibchen (Airy-Scheibchen).
Nach dem Rayleigh-Kriterium lassen sich zwei benachbarte Objekte noch voneinander unterscheiden, wenn das Maximum des zum einen Objekts gehörenden Airy-Scheibchens auf die erste Nullstelle des zweiten Airy-Scheibchens fällt. Dies ist schematisch in Abbildung 2.8 skizziert. Die gestrichelte Kurve gibt die Summe der beiden Airy-Kurven wieder, so wie

sie der durch ein Objektiv beobachteten Intensität entspricht. Es ist zu erkennen, dass die beiden Objekte sich gerade noch voneinander trennen lassen. Nach Helmholz kann somit

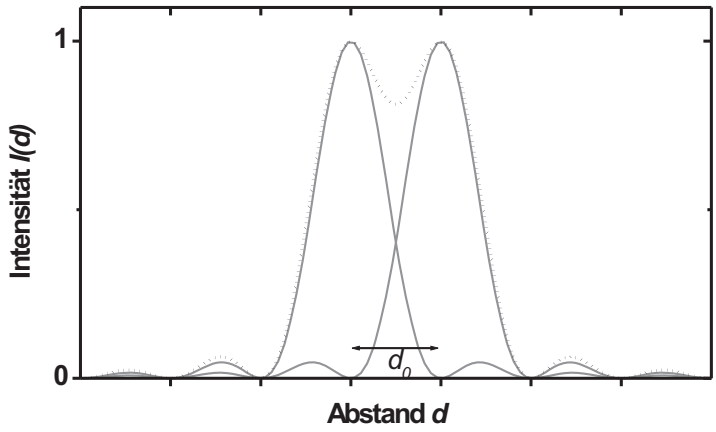


Abbildung 2.8: Auflösungsvermögen nach Rayleigh und Helmholz. Zwei Objekt lassen sich gerade noch voneinander trennen, wenn das Beugungsmaximum des ersten Objektes auf das erste Beugungsminimum des zweiten Objektes fällt. In diesem Fall hat das Gesamtsignal (gestrichelte Linie), das die Summe der Einzelsignale darstellt, gerade noch zwei getrennte Maxima.

das Auflösungsvermögen eines optischen Systems mit der numerischen Apertur $NA \simeq r/f$ (r: Objektivradius, f: Brennweite) zu

$$d = 0,61 \cdot \frac{\lambda}{NA} \qquad \text{Rayleigh/Helmholz} \tag{2.39}$$

abgeschätzt werden. Die eingestrahlte Wellenlänge ist mit λ bezeichnet.
Abbe machte eine andere Abschätzung für das Auflösungsvermögen. Er betrachtete die Abbildung eines Gitters durch ein Objektiv. Nach seiner Theorie der Bildentstehung ist das Auflösungsvermögen so definiert, dass die 0-te und $\pm$1-te Ordnung innerhalb des Öffnungswinkels des Objektivs fallen müssen. Damit ergibt sich bei einer senkrechten Beleuchtung des Objektivs

$$d = \frac{1}{2}\,\frac{\lambda}{NA} \qquad \text{Abbe} \tag{2.40}$$

Bei einem gaußschen Strahl ist der minimale Fokusdurchmesser durch die Strahltaille ω_0 gegeben. Dies hat zur Folge, dass die minimale Auflösung bei einem gaußschen Strahl durch

$$d = \frac{2}{\pi}\,\frac{\lambda}{NA} \qquad \text{Gauss TEM} \tag{2.41}$$

gegeben ist. Wird die Gleichung 2.41 noch mit dem Strahlparameter M^2 multipliziert, wobei M^2 das Verhältnis des realen Strahls (mit höheren Moden und Phasenfluktuationen) zum idealen gaußschen Strahl bezeichnet, so kann das Auflösungsvermögen für einen

beliebigen Laserstrahl angegeben werden.
Aus den Gleichungen (2.39), (3.12) und (2.41) folgt der allgemeine Zusammenhang des Auflösungsvermögen:

$$d = k\,\frac{\lambda}{NA} \approx \lambda \qquad \text{mit } k = 0,5 \ldots 1. \tag{2.42}$$

Hieraus ist ersichtlich, dass bei der Lasermaterialbearbeitung der konventionelle Weg zur Reduzierung der Strukturgröße die Verwendung von kürzeren Wellenlängen und Optiken mit höherer numerischen Aperturen ist.

Reduktion der Spitzenintensität

Bei der Materialbearbeitung mit ultrakurzen Laserpulsen ist die Ablationsschwelle exakt definiert [PDS95]. Die minimale erreichbare Bestrahlungsfläche oberhalb der Ablationsschwelle, und damit verbunden die absolute Auflösung, kann bei einem scharf fokussierten Laserstrahl durch Herabsetzen der Spitzenintensität eingestellt werden. Somit ist es möglich auch Strukturgrößen unterhalb des Beugungslimits herzustellen. In Abbildung 2.9 (links) ist dies schematisch anhand der gaußschen Intensitätsverteilung dargestellt. Die Ablationsschwelle ist ohne Beschränkung der Allgemeinheit auf 0,5 der normierten Spitzenintensität I_0 gesetzt. Die Ablationsbedingung eines gaußschen Laserpulses lautet:

$$F = F_0 \cdot \exp\left(-\frac{d^2}{d_0^2}\right) \geq F_{th} \tag{2.43}$$

Hieraus ergibt sich für die minimale Strukturgröße d in Abhängigkeit von der eingestrahlten Fluenz F und der Schwellenfluenz F_{th}:

$$d = d_0 \cdot \sqrt{\ln\left(\frac{F}{F_{th}}\right)} \tag{2.44}$$

Der Parameter d_0 beinhaltet die Fokussierbarkeit des Laserstrahls sowie die Eigenschaften der verwendeten Optik und ist gleichzusetzen mit (2.42). Der Verlauf der minimale Strukturgröße d ist in Abbildung 2.9 (rechts) aufgetragen. Die eingetragenen Punkte sind in der Abbildung links wiederzufinden.

Faltung der Spitzenintensität

Dielektrischen Materialien besitzen eine energetische Bandlücke. Es gibt nur aufgrund thermischer Anregung und vorhandene Fehlstellen im Kristall eine geringe Anzahl von

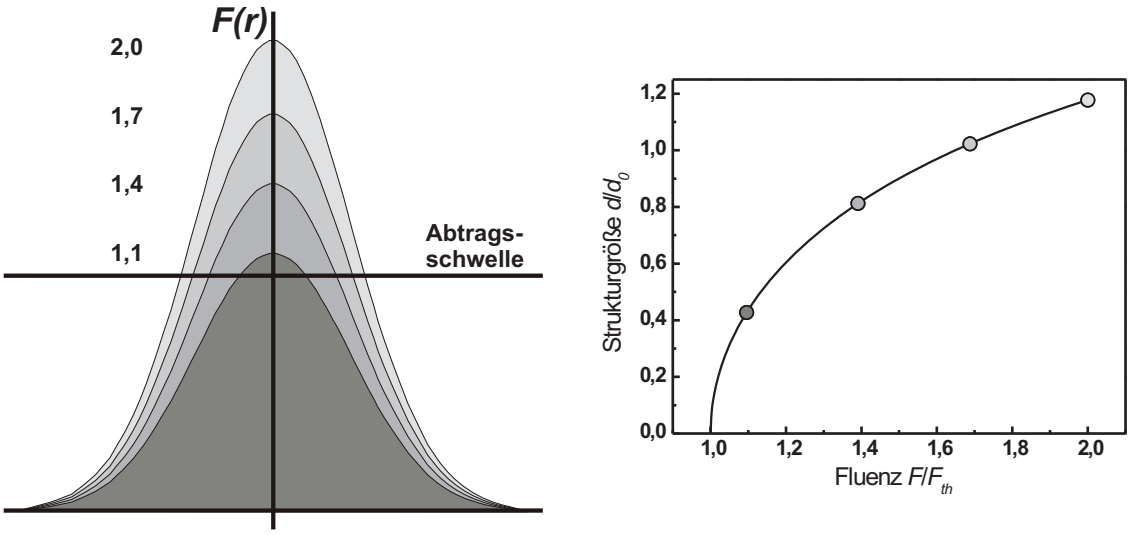


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Fluenzverteilung $F(r)$ im Fokus. Die exakt definierte Ablationsschwelle macht es möglich, Strukturen kleiner als des Beugungslimit zur realisieren. Aufgetragen ist die minimale Strukturgröße d normiert auf d_0 als Funktion der auf den Schwellenwert normierten Fluenz.

freien Elektronen im Leitungsband. Die übrigen Elektronen sind im Kristallgitter gebunden. Frei Elektronen zur Absorption der Laserstrahlung müssen während des Laserpulses generiert werden. In Abschnitt 2.2 wurde dargestellt, dass die Ionisation in Bandlückenmaterialien bei ultrakurzen Laserpulsen < 30 fs fast ausschließlich durch Multi-Photonenionisation gegeben ist. Zur Erzeugung eines freien Elektrons sind q Photonen erforderlich, um die energetischen Bandlücke $E = q \cdot h\,\nu$ zu überwinden.

Wird ein Laserstrahl fokussiert, so werden nur dort frei Elektronen generiert, wo die Intensität ausreichend hoch ist. Die ist in der Regel im Zentrum eines fokussierten Laserstrahls. Ist die kritische Elektronendichte erreicht, so erfolgt weitere Absorption der Laserstrahlung. Bezüglich des Multi-Photonenprozesses ist das für die Ablation effektiv genutzte Intensitätsprofil eine q-fach gefaltete Funktion des fundamentalen Strahlprofils ($I(r) \rightarrow I^q(r)$). Dies führt zu einer effektiv kleineren Wechselwirkungsquerschnitt im Fokus.

In Abbildung 2.10 (links) ist die Faltung des fundamentalen Strahlprofils für 1, 2, 4 und 9 Photonen skizziert. Die Spitzenintensität ist für jede Faltung normiert. Die Ablationsschwelle ist ohne Beschränkung der Allgemeinheit auf $0,5 \cdot I_0^q$ gesetzt.

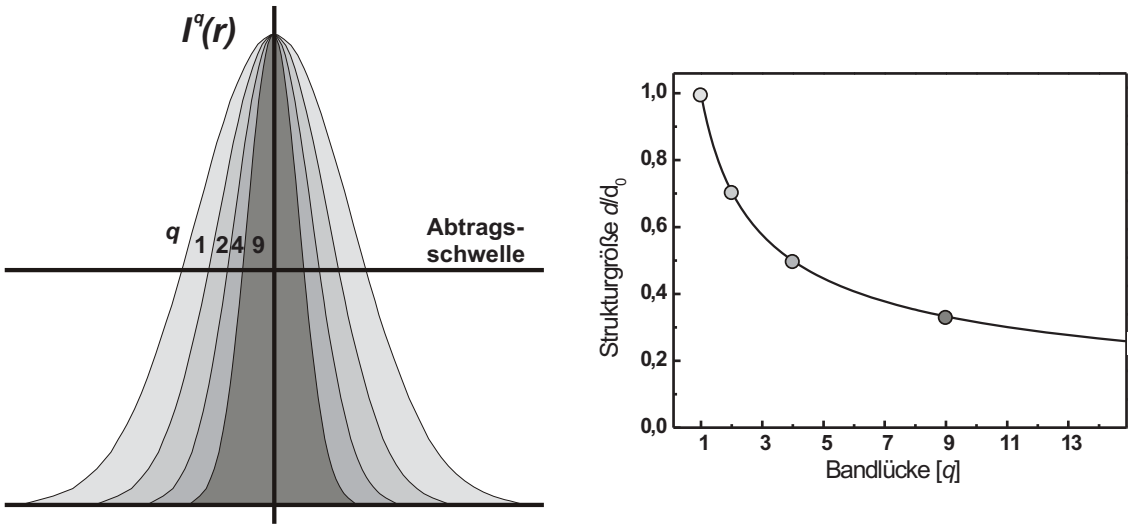


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der q-fach gefalteten Intensitätsverteilung $I^q(r)$ im Fokus. Aufgetragen ist die minimale Strukturgröße d normiert auf die Strukturgröße des fundamentalen Strahlprofils ($q = 1$) als Funktion der Photonenanzahl q, die zum Überwinden der Bandlücke erforderlich sind.

Die minimale Strukturgröße d skaliert mit dem Kehrwert der Quadratwurzel von q:

$$d \sim \frac{1}{\sqrt{q}} \tag{2.45}$$

Dieses Verhalten ist in Abbildung 2.10 (rechts) für die links skizzierten Faltungen dargestellt. Dies ist eine idealisierte Darstellung, denn der Wert q ist aufgrund der Quantennatur des Lichtes ein ganzzahliger Wert. Im Experiment muss daher eine Treppenstufenfunktion vorliegen. In Abschnitt 2.7 werden experimentelle Untersuchungen zur Reduktion der Strukturgröße in Dielektrika aufgrund der nichtlinearen Multi-Photonenionisation vorgestellt.

3. Experimentelle Grundlagen

3.1 Ultrakurze Laserpulse

Zur Durchführung der Experimente werden ultrakurze Laserpulse bzw. Femtosekundlaserpulse mit hoher Pulsspitzenleistungen, die nicht mit herkömmlichen Ultrakurzpulsoszillatoren generiert werden können, verwendet. Aus diesem Grund muss eine Verstärkung der Laserpulse erfolgen.
Die Erzeugung von fs-Laserpulsen in einem Oszillator bildet die Grundlage für den nachfolgenden Verstärkungsprozess. Eine eingehende Charakterisierung der Pulse ist Voraussetzung für die Modellierung und Deutung der physikalischen Zusammenhänge der durchgeführten Experimente.

3.1.1 Die Generierung ultrakurzer Laserpulse

Laserpulse mit Pulsdauern im Pikosekunden- bis Femtosekundenbereich werden als ultrakurz bezeichnet. Die Erzeugung dieser Pulse erfolgt durch Modenkopplung. Hierbei nutzt man die Kohärenz des Laserprozesses aus, d.h., dass eine Lasermode mit einer bestimmten Phase schwingt. Im Ortsraum betrachtet, ist eine einzelne Mode eine kontinuierlich andauernde Schwingung der Grundfrequenz. Besitzt das Verstärkungsmedium des Lasers eine relativ grosse Bandbreite $\delta\nu$ des Laserübergangs, d.h., ein breites Verstärkungsprofil, und befinden sich keine modenselektiven Elemente im Resonator, so können zahlreiche longitudinale Resonatormoden, jedoch ohne feste Phasenbeziehung, simultan oszillieren. Sind alle Phasen ϕ stochastisch verteilt, so kommt es aufgrund von Interferenzen lediglich zu einer zeitlich fluktuierenden Intensitätsverteilung, wie in Abbildung 3.1(a) am Beispiel von 15 Moden dargestellt. Bei konstanter Phasenbeziehung zwischen den Moden (o.B.d.A.

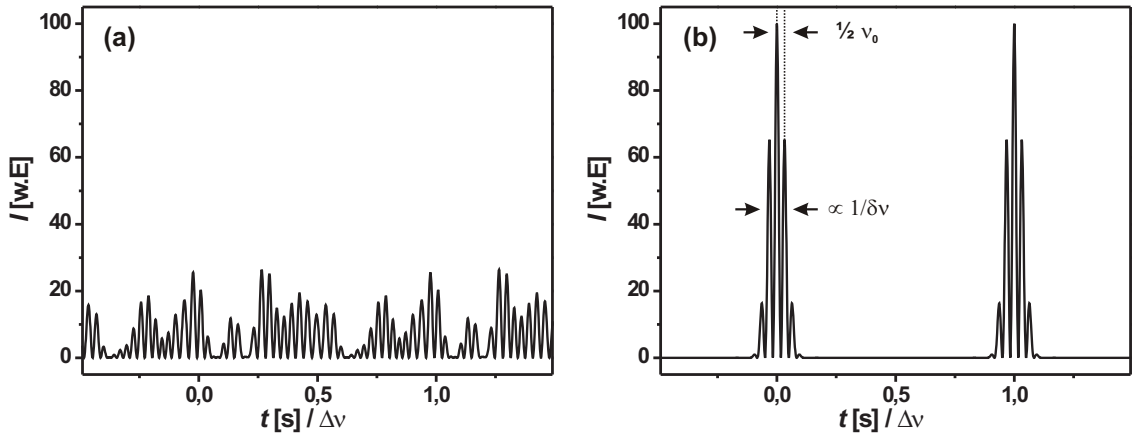


Abbildung 3.1: Intensitätsverteilung im Resonator bei 15 Moden mit (a) zufälliger Phasenverteilung und (b) Phasenkopplung $\Delta\phi = 0$.

$\Delta\phi = 0$) bildet sich durch konstruktive Interferenz der einzelnen Moden ein periodisch im Resonator umlaufender Puls, mit einem zeitlichen Abstand von $2d/c$, also der Resonatorumlaufzeit, wobei d die Resonatorlänge ist, aus. Dieser Fall ist für 15 phasenstarr gekoppelten Moden in Abbildung 3.1(b) dargestellt. Bei vorgegebener Resonatorlänge d ist die Zahl der Moden prinzipiell durch die Verstärkungsbandbreite des aktiven Mediums $\delta\nu$ beschränkt, denn es können aufgrund der Resonanzbedingungen innerhalb der Bandbreite nur $\delta\nu/\Delta\nu$ Moden mit dem Abstand $\Delta\nu = 2d/c$ schwingen.
Die Unschärferelation gibt für das Verhältnis von spektraler Breite und Pulsdauer die theoretischen Grenzen vor. Somit wird für einen Laserpuls das sogenannte Puls-Bandbreiten-Produkt (PBP) definiert:

$$t_{Puls}\,\Delta\lambda \geq \frac{K\,\lambda^2}{c} \tag{3.1}$$

t_{Puls} und $\Delta\lambda$ sind die Halbwertsbreiten des zeitlichen bzw. spektralen Intensitätsprofils. Die Konstante K ist abhängig von der Pulsform. Für einen zeitlich gaußförmigen Puls beträgt K 0,441 [DRu96].
Um die Modenkopplung praktisch durchführen zu können, ist es notwendig, in einem laseraktiven Medium mit einem breiten Verstärkungsprofil möglichst viele Moden mit konstanter Phasendifferenz zu erzeugen. Hierzu gibt es verschiedene Methoden, die sich in aktive und passive Modenkopplung einteilen lassen. Bei der aktiven Modenkopplung werden durch einen extern gesteuerten Modulator die Verluste oder die Verstärkung geregelt und somit die Modenkopplung erzwungen. Mit diesen beiden Verfahren lassen sich aber nur Pulsdauern bis in den Pikosekundenbereich bzw. einige 100 Femtosekundenbe-

reich realisieren [KSi95]. Anders hingegen ist es bei der passiven Modenkopplung. Hier lassen sich Pulsdauern von wenigen Femtosekunden realisieren. Die gewünschten Verluste werden durch den Puls selber generiert. Das verlusterzeugende Element wird als schneller stättigbarer Absorber bezeichnet.

Während die Modenkopplung bei Farbstofflasern auf dem Ausbleichen eines Farbstoffes und der Sättigung der Verstärkung basiert, wird zur Kurzpulserzeugung in den Festkörperlasern üblicherweise die sogenannte Kerr-Linsen-Modenkopplung verwendet. Hierbei wird der nichtlineare Kerr-Effekt, d.h. die Intensitätsabhängigkeit des Brechungsindexes [BSc93]

$$n = n_0 + n_2\, I \tag{3.2}$$

ausgenutzt. Der nichtlineare Brechzahlkoeffizient

$$n_2 = \frac{3}{4\, c\, \varepsilon_0\, n_0} \chi^{(3)}, \tag{3.3}$$

der mit der nichtlinearen Suszeptibilität dritter Ordnung $\chi^{(3)}$ verknüpft ist, ist im Allgemeinen positiv [Dul95]. Passiert ein hochintensiver Laserstrahl mit gauß'förmiger Intensitätsverteilung (TEM_{00}) ein Kerr-Medium, so ist die Brechzahl des Mediums aufgrund der räumlichen Intensitätsverteilung nicht konstant. Infolge der höheren Intensität in der Strahlmitte ist dort die Brechzahl größer als am Rand. Folglich laufen die Randstrahlen schneller durch das Medium als der mittlere Anteil des Strahls. Das Strahlungsfeld wird fokussiert. Dieser Effekt wird Selbstfokussierung genannt und ist schematisch in Abbildung 3.2 dargestellt. Das Kerr-Medium wirkt wie eine Gradienten-Index-Linse und wird deshalb auch als Kerr-Linse bezeichnet.

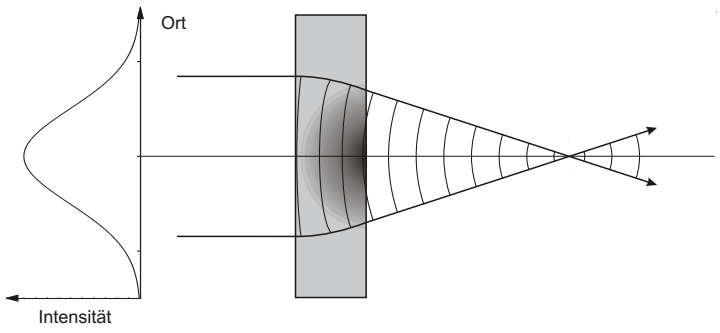


Abbildung 3.2: Bei der Selbstfokussierung von ultrakurzen Laserpulsen führt die hohe Intensität im Zentrum des Lichtbündels zu einer Erhöhung des Brechungsindexes. Dadurch wird das Lichtbündel fokussiert [ZKo98].

Der Kerr-Effekt ist im cw-Betrieb vernachlässigbar, da n_2 sehr klein ist. Nur ein gepulster Laserstrahl, bei dem hohe Intensitäten vorliegen, wird fokussiert. Wird nun eine Blende in den Fokus der Kerr-Linse gestellt, und kann der fokussierte, gepulste Strahl die Blende passieren, während die cw-Strahlung teilweise geblockt wird, so erfährt der cw-Betrieb Verluste, wodurch der Pulsbetrieb begünstigt wird. Als Blende kann sowohl eine harte Apertur (z.B. ein Spalt) aber auch eine weiche Apertur (z.B. das Pumpvolumen) gewählt werden.

Analog zur Selbstfokussierung tritt bei einer zeitlichen Struktur des Strahlungsfeldes eine Änderung der zeitlichen Amplitudenverteilung auf. In diesem Fall wirkt die Nichtlinearität des Brechungsindexes über die Wellenzahl $k = 2\pi n/\lambda$ direkt auf die Phase des Laserpulses und der Puls moduliert sich selbst.

Die daraus resultierenden Eigenschaften werden im Folgenden am Beispiel eines Laserpulses mit gaußförmiger Intensitätsverteilung verdeutlicht. Der Intensitätsverlauf eines solchen Pulses ist in Abbildung 3.3.a (gestrichelte Kurve) skizziert. Der Puls hat an der Stelle z im Medium eine Amplitude des elektrischen Feldes von:

$$E(t,z) = E_0 \exp\left(-\frac{t^2}{\Delta t^2}\right)\cos(-\varphi(t,z)). \tag{3.4}$$

Dabei ist die Phase φ gegeben durch:

$$\varphi(t,z) = -\omega_0 t + kz = -\omega_0 t + \frac{2\pi n_0 z}{\lambda_0} + \frac{2\pi n_2 I(t) z}{\lambda_0} \tag{3.5}$$

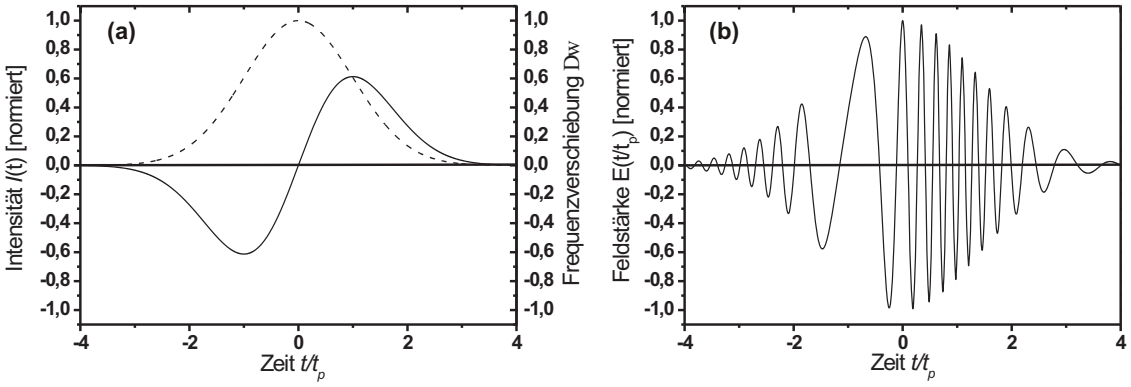


Abbildung 3.3: Selbstphasenmodulation von Laserpulsen. Der Zeitverlauf der Intensität (a, gestrichelte Kurve) führt über den nichtlinearen Brechungsindex $n = n_0 + n_2\, I$ zu einer Zeitabhängigkeit der Frequenz (a). Als Folge der Selbstphasenmodulation ändert sich der Frequenzverlauf (b) des Pulses.

Berechnet man nun die Momentanfrequenz $\omega(t)$ des Feldes, so erhält man:

$$\omega(t) = -\frac{\partial\varphi(t,z)}{\partial t} = \omega_0 - \frac{2\pi n_2 z}{\lambda_0} \cdot \frac{\partial I(t)}{\partial t} \tag{3.6}$$

Die Frequenzänderung $(\omega(t) - \omega_0)$ ist in der Abbildung 3.3.a für einen Laserpuls mit gaußscher Intensitätsverteilung in dem Graphen aufgetragen. Wie in Abbildung 3.3.b zu erkennen, fällt am Anfang $(t < 0)$ des Laserpulses die Frequenz ab, das Licht wird rotverschoben. Im Bereich des Maximums nimmt dann die Frequenz zu und fällt am Ende $(t > 0)$ des Laserpulses auf den Wert ω_0 ab. Über die Selbstphasenmodulation wird also das Spektrum des Laserpulses verbreitert. Der zuvor bandbreitenbegrenzte Puls ist nach Durchlaufen des Mediums nicht mehr bandbreitebegrenzt. Seine Dauer entspricht nicht mehr dem minimal möglichen Wert, der sich nach Gleichung (3.1) aus der spektralen Breite errechnet. Der Grund hierfür ist die oben beschriebene Phasenstörung durch das Medium.

Während der Transmission ultrakurzer Laserpulse durch Materie, aber auch durch die Reflexion an dielektrischen Spiegeln, kommt es aufgrund der Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GVD group velocity dispersion) dagegen zu einer Pulsdauerverlängerung. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit eines aus mehreren Frequenzen bestehenden Laserpulses ist durch die Gruppengeschwindigkeit v_g definiert:

$$v_g(\omega) = \frac{\mathrm{d}\omega}{\mathrm{d}k} \tag{3.7}$$

Da nun die Gruppengeschwindigkeit frequenzabhängig ist, d.h. $\mathrm{d}v_g/\mathrm{d}\omega \neq 0$, benötigen verschiedene Frequenzanteile eines Pulses unterschiedlich lange für die Transmission, wodurch ein Frequenzgang (Chirp) entsteht. Es kommt zu einer Variation der Mittenfrequenz entlang des Pulses. Bei Medien mit positiver GVD nimmt die Mittenfrequenz entlang des Pulses zeitlich ab und es kommt somit zu einem positiven Chirp, bei dem die roten Frequenzanteile den blauen vorauseilen. Bei Medien mit negativer GVD wird die Mittenfrequenz entlang des Pulses dagegen größer, d.h. die blauen Anteile eilen den roten voraus, und somit liegt ein negativer Chirp vor.

Durch Einfügen von optischen Elementen in den Resonator mit variabler anormaler GVD, wie eine geeignete Anordnung von Prismen, Gittern oder geschickt konstruierte, gechirpte, dielektrische Spiegel, lässt sich der Chirp kompensieren.

3.1.2 Die Verstärkung ultrakurzer Laserpulse

Ultrakurze Laserpulse bzw. Femtosekundenlaserpulse, welche durch die Modenkopplung generiert wurden, haben in der Regel sehr geringe Einzelpulsenergien (einige nJ) und sehr hohe Repetitionsraten ($\sim 10^8$ Hz). Für viele experimentelle Untersuchungen und Anwendungen reicht diese Pulsenergie aber nicht aus oder die Repetitionsrate ist entschieden zu hoch, so dass extrem thermische Akkumulationseffekte auftreten können.
Während der nicht-lineare Kerr-Effekt bei der Erzeugung ultrakurzer Pulse zur Modenkopplung verwendet wird, begrenzt er die direkte Nachverstärkung der Pulse. Ist die Strahlungsleistung pro Fläche zu hoch, so kommt es durch den Kerr-Effekt zur Verzerrung der Phasenfront, Selbstfokussierung, Selbstphasenmodulation und Strahlfilamentierung. Unter anderem können diese Phänomene zur Zerstörung der optischen Komponenten im Verstärker führen. Lange Zeit war dieses Problem nur durch eine Vergrößerung des Strahlquerschnittes zu beheben, wodurch sich wiederum der Aufbau der Ultrakurzpulslasersysteme aufwendiger gestaltete.
Um die Schwierigkeiten bei der Verstärkung von ultrakurzen Laserpulsen zu vermeiden,

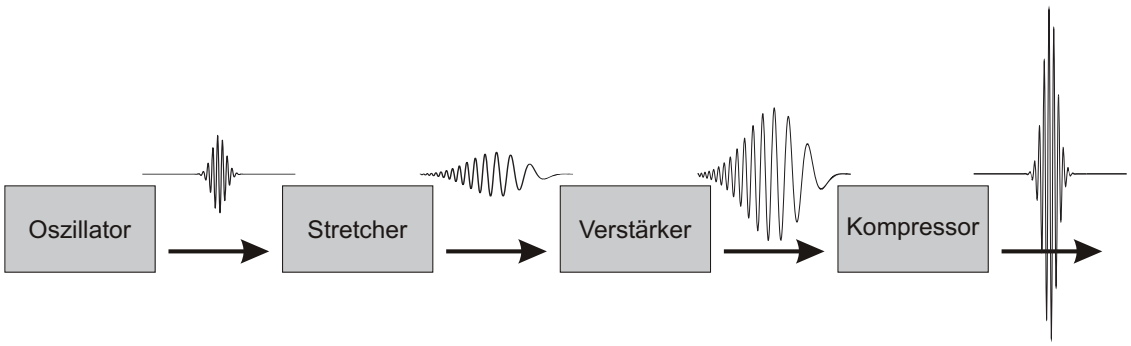


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der CPA-Technik (Chirped Pulse Amplification).

wird das Verfahren der CPA-Technik (Chirped Pulse Amplification) angewandt. Das Verfahren hat sich in der Radartechnik [Bro85] als erfolgreich erwiesen und ist bereits 1985 in den optischen Bereich übertragen worden [SMo85]. Die CPA-Technik ist schematisch in Abbildung 3.4 illustriert.
Die Grundidee der CPA-Technik ist recht unkompliziert, jedoch unterliegt dem Schema eine ganze Reihe von physikalischen Phänomenen. Ein ultrakurzer Laserpuls wird zunächst, wie in Abschnitt 3.1 beschrieben, mit niedriger Intensität in einem Oszillator generiert. Die Pulse werden anschließend in einem Stretcher reversibel gedehnt, dabei bleibt die starre

Phasenbeziehung der spektralen Pulskomponenten erhalten. Während der Pulsstreckung werden die Pulse von 10 - 100 fs auf ungefähr 100 - 400 ps gedehnt, wobei die Intensität entsprechend um mehrere Größenordnungen reduziert wird. Anschließend durchläuft der Laserpuls eine Verstärkerstufe und kann so unter Vernachlässigung nichtlinearer Effekte auf einige mJ nachverstärkt werden. Im Kompressor wird der Puls dann zeitlich wieder komprimiert, so dass am Ausgang dieser Kette ein Puls mit hoher Intensität zur Verfügung steht.

3.1.3 Regenerativer Verstärker und Multipass-Verstärker

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurden verstärkte Laserpulse, die sowohl mit einem Multipass-Verstärker sowie mit einem regenerativen Verstärker generiert wurden, verwendet. Die beiden Systeme weisen in ihrem Aufbau und in ihren Systemeigenschaften deutliche Unterschiede auf, weshalb im Folgenden kurz die wichtigen Merkmale der Systemaufbauten skizziert und im Anschluss die Systemeigenheiten gegenüber gestellt werden.
Ein komplettes Verstärkersystem ist aus mehreren einzelnen Modulen aufgebaut. Wie bereits in Abschnitt 3.1.2 erwähnt, werden bei der CPA-Technik die im Oszillator generierten ultrakurzen Laserpulse zur Pulsdauerverlängerung durch einen Stretcher geführt

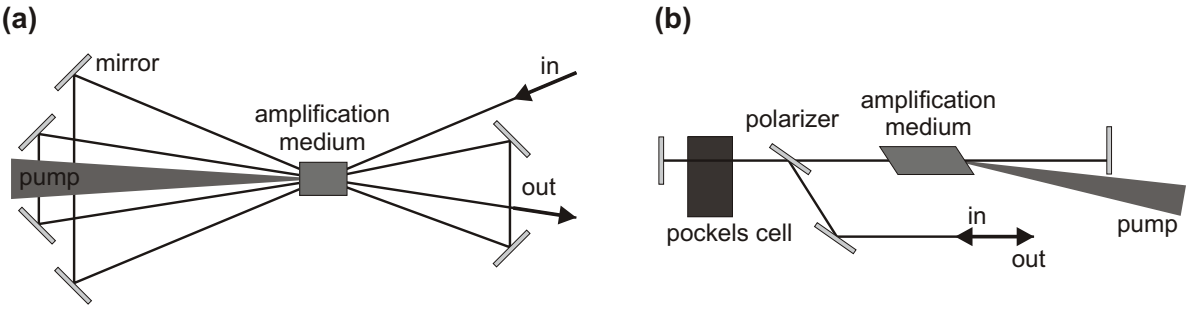


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung zum typischen, optischen Aufbau eines Multipass-Verstärkers (a) und eines Regenerativen Verstärkers (b) [FGS03].

und am Ende in einem Kompressor wieder auf nahezu ursprüngliche Pulsdauer komprimiert. Zwischen Stretcher und Kompressor befindet sich die Verstärkerstufe, die aus einem Multipass- oder einem regenerativem Verstärker aber auch aus einer Kombination beider Verstärkersysteme bestehen kann.

Ein Multipass-Verstärker ist relativ simpel aufgebaut. Er besteht im Wesentlichen aus einem Verstärkungsmedium, planaren und gekrümmten Spiegeloptiken bzw. Linsen zur Abbildung und gegebenenfalls einen elektrooptischen Schalter (Pulspicker). Der Pulspicker selektiert aus einer Pulskette den zeitlich gestreckten Laserpuls. Dieser wird mit Hilfe der Optiken mehrfach durch das Verstärkungsmedium geführt und im Anschluss dem Kompressor zugeführt. Schematisch ist der Multipass-Verstärker in Abbildung 3.5(a) skizziert. In einem regenerativen Verstärker wird der zeitlich gestreckte Laserpuls mit Hilfe eines elektro-optischen Schalters (Pockelszelle) durch eine Polarisationsdrehung in den Verstärker eingekoppelt und kann so im Resonator umlaufen. Während jedes Zyklusses passiert er die Pockelszelle, einen Dünnschichtpolarisator und das Verstärkungsmedium. Die Energie des Pulses erhöht sich bei jedem Passieren des Verstärkungsmediums und wird schließlich nach typischerweise 30 bis 40 Durchgängen, wenn die maximale Intensität erreicht ist, durch eine weitere Polarisationsdrehung der Pockelszelle ausgekoppelt und dem Kompressor zugeführt. In Abbildung 3.5(b) ist der Aufbau eines möglichen regenerativen Verstärkers dargestellt.
Technisch kann der regenerative Verstärker gegenüber dem Multipass-Verstärker einfacher realisiert werden, denn in der Regel sind die Durchläufe durch das Verstärkungsmedium nicht begrenzt. Aus diesem Grunde, kann das Verstärkungsmedium weit entfernt von der Zerstörschwelle gepumpt werden. Dies ist anders bei Multipass-Verstärker, denn die Zahl der Durchläufe ist schon durch den optischen Aufbau eingeschränkt. Eine möglichst effiziente Verstärkung pro Durchlauf ist erwünscht, weswegen das Verstärkungsmediums nahe der Zerstörschwelle gepumpt wird. Die Lebensdauer des Systems kann dadurch eingeschränkt sein.
Im Idealfall kompensiert der Kompressor nach der Verstärkung die Dispersion des Streckers. Die ursprüngliche Pulsdauer ist somit wieder gegeben. Problematisch ist, dass die Verstärker Materialdispersion zweiter Ordnung aufweisen, und diese werden der Materialdispersion der Streckerdispersion hinzugefügt. Der Kompressor kann als Folge die Laserpulse nicht wieder auf die ursprüngliche Pulsform bringen, da die Dispersion höherer Ordnungen nicht mehr zum System passt. Für Pulsdauern größer als 100 fs werden die Phasenfehler der Bandbreite höchstens die zeitliche Pulsform beeinflussen, aber die minimale Pulsdauer (FWHM) nicht entscheidend verändern. Um jedoch kleinere Pulsdauern zur Verfügung zu stellen, muss die Bandbreite bedeutend verbreitert werden, und die Phasenfehler höherer Ordnungen begrenzen somit die Halbwertsbreite des Laserpulses.

Obwohl die Verluste der Pockelszelle und des Polarisators durch mehr Umläufe im Resonator kompensiert werden müssen, wird der regenerative Verstärkersysteme bei Pulsdauern > 100 fs verwandt. Für Systeme kleinerer Pulsdauer bietet der Multipass-Verstärkers die entscheidene Vorteile, da der Anteil des optischen Materials im Strahlengang des Verstärkers bis auf das Verstärkungsmedium und den Pulspicker reduziert werden kann. Daher sind die Grundlagen für den Aufbau eines Multipass-Verstärkers: Dünnes Material mit hoher Verstärkung sowie geringe Anzahl von Durchläufen durch das Verstärkungsmedium und andere optische Komponenten.
Die Strahlqualität ist bei einem regenerativen Verstärker allein durch den Resonator gegeben. Modenblenden sorgen dafür, dass eine stabile transversale TEM_{00} vorliegt. Ein räumlicher Chirp, der durch eine schlechte Justage des Stretcher hervorgerufen werden kann, wird durch den Verstärker homogenisiert. Bei einem Multipass-Verstärker jedoch wird die räumliche Strahlqualität und ein räumlicher Chirp des Seedpulses durch den Verstärker beibehalten.
Die Stabilität der Laserstrahlrichtung (Pointing Stability) ist bei einem regenerativen Verstärker durch die Resonatorkomponenten limitiert. Wohingegen bei einem Multipass-Verstärker neben den Verstärkerkomponenten die Laserstrahlrichtung bis zum Oszillator zurückgeführt werden kann. Auch eine Instabilität des Verstärkerpumplasers kann geringe Veränderungen der thermischen Linse im Verstärkermedium hervorrufen und somit die Laserstrahlrichtung beeinflussen. Die heutigen Verstärkerpumplaser (diodengepumpte Systeme) weisen jedoch bei guter Justage und stabiler Raumtemperatur extrem geringe Schwankungen auf.
Die Justage eines Multipass-Verstärkers ist aufwendig, denn jeder einzelne Durchgang muss für sich stimmen. Ist ein Durchgang schlecht justiert, so zieht sich die Neujustage durch alle folgenden Durchgänge. Der Resonator eines regenerativen Verstärkers muss optimal eingestellt sein, womit alle Durchgänge optimal sind.
Die meisten Nachteile eines Multipass-Verstärkers gegenüber eines regenerativen Verstärkers lassen sich durch eine genaue Justage und Überwachung des Lasersystems beseitigen. Will man zu sehr kurzen, verstärkten Laserpulsen kommen, ist dies momentan nur mit Multipass-Verstärkern möglich.

3.2 Lasersysteme

Zur Durchführung der in dieser Arbeit dargestellten, experimentellen Untersuchungen wurden zwei unterschiedliche, kommerziell erhältliche Ultrakurzpulslasersysteme verwendet. Das breitbandige Multipass-Femtosekundenpuls-Lasersystem *Femtopower Compact Pro* der Firma Femtolasers Produktions GmbH, Wien, wird im folgenden detailliert beschrieben, während für das Femtosekundenpuls-Lasersystem *Spitfire* der Firma Spectra-Physics Inc., Mountain View, CA, USA, mit seinem regenerativen Verstärkersystem eine detaillierte Beschreibung in [Nol99] zu finden ist. Am Ende dieses Kapitels werden die Systemparameter der beiden Systeme tabellarisch gegenübergestellt.

3.2.1 Das Oszillatorsystem

In Abbildung 3.6 ist der Aufbau des verwendeten Femtosekunden-Oszillators *Femtosource* der Firma Femtolasers Produktions GmbH, Wien, schematisch dargestellt. Als Pumplaser dient ein diodengepumpter, frequenzverdoppelter(LBO) Nd:YVO_4-Laser (Millennia V, Firma Spectra-Physics Inc., Mountain View, CA, USA) mit einer Ausgangsleistung von 4 Watt und einer Wellenlänge von 532 nm. Die Dispersionskontrolle erfolgt über gechirpte dielektrische Spiegel (DM). Eine detaillierte Beschreibung des Systems ist in [SLS95] zu finden.

Ist der Resonator für Kerrlinsen-induzierte Amplitudenmodulation optimiert, so kann der Pulsbetrieb durch leichtes Klopfen an einen Resonatorspiegel, welches durch einen mechanischen Taster von außen geschieht, gestartet werden. Anschließend bleibt der Laser

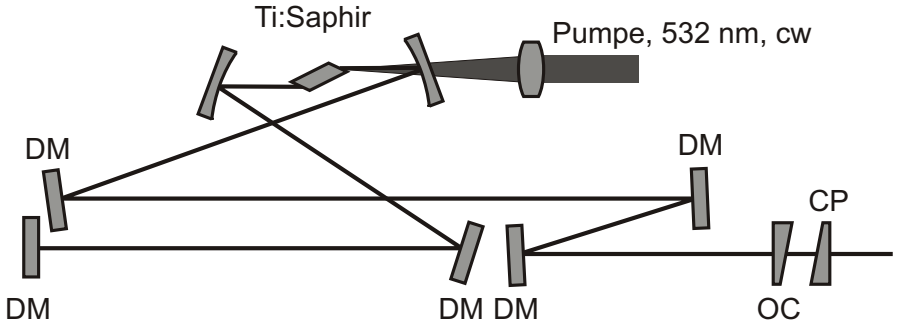


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des Oszillators *Femtosource*.

stabil im modengekoppelten Zustand.
Der Oszillator wird bei einer Mittenwellenlänge von 796 nm und einer spektralen Bandbreite von ~ 130 nm betrieben. Die Ausgangsleistung ist 420 mW, die Pulsdauer < 12 fs und die Repetitionsrate 74,5 MHz. Dies entspricht einer Pulsenergie von ca. 6 nJ.

3.2.2 Das Verstärkersystem

Das verwendete Verstärkersystem *Femtopower Compact Pro* besteht aus einem Stretcher, einem Multipassverstärker und einem Prismenkompressor. Ein Vorgänger des Verstärkersystems ist in [SCL97, LSW95] veröffentlicht, wohingegen eine Beschreibung des Kompressors in [SLK95] zu finden ist. In Abbildung 3.7 ist eine schematische Darstellung des Verstärkersystems mit Stretcher und Kompressor zu sehen. Die Positionen der Pumplaser

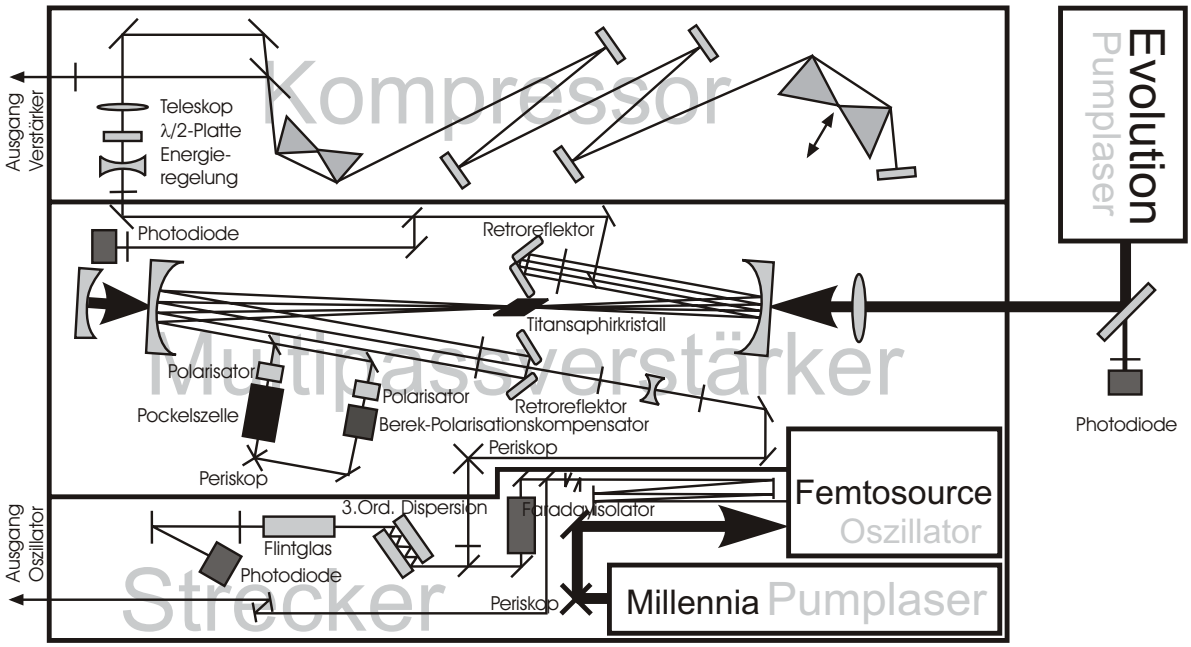


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung des Verstärkersystems *Femtopower Compact Pro*.

und des Oszillators sind eingezeichnet.
Als aktives Medium wird ein titandotierter Saphirkristall verwendet, der von einem gütegeschalteten, frequenzverdoppelten Nd:YLF Laser (Evolution X, 10 Watt, Spectra-Physics Lasers Ltd) bei einer Repetitionsrate zwischen 10 Hz und 1 kHz gepumpt wird. Das Verstärkersystem wird durch einen breitbandigen ($\Delta\lambda \sim 130$ nm) Femtosekundenpulsoszillator (s. 3.2.1) geseedet. Die Pulsverstärkung geschieht nach einem modifizierten Prinzip

der CPA-Technik (Chirped Pulse Amplification) [SMo85].
Zur Pulsverbreiterung passiert der Laserpuls vor der Verstärkung zweimal einen 5 cm langen Stab aus Flintglas (SF57, Schott). Der Puls ist anschließend auf ~ 20 ps gestreckt. Zur Vorkompensation der dritter Dispersionsordnung wird der Strahl bis zu 50mal an gechirpten, dielektrischen Spiegeln reflektiert. Die Erläuterung hierfür ist weiter unten zur Pulskompression gegeben.
Der eigentliche Verstärker besteht aus einem titandotierten Saphirkristall in einem Z-angeordneten, konfokalen, für Astigmatismus kompensierten Spiegelaufbau. Die beiden gekrümmten Spiegel sind in konfokaler Geometrie aufgebaut, so dass sich ihre Foki im Ti:Saphirkristall überlagern. Durch zwei Retroreflektoren wird der Strahl viermal durch den Kristall geführt, wobei der Strahl parallel in der horizontalen Ebene um einige Millimeter verschoben wird. Erst nach dem vierten Durchgang wird ein einzelner Laserpuls mit einer Pockelszelle und zwei gekreuzten Polarisatoren selektiert. Durch diese Technik reduziert sich der Energieanteil der verstärkten Spontanemission im Ausgangsstrahl. In Kombination mit den gekreuzten Polarisatoren wurde ein (*Berek-Polarisationskompensator*) verwandt, um mögliche Vor- und Nachpulse zu unterdrücken. Nach weiteren fünf Durchgängen durch den Ti:Saphirkristall ist der Einzelpuls auf 1,2 mJ verstärkt worden.
Nach Durchlaufen des Multipass-Verstärkers werden die breitbandigen Laserpulse in einen Prismenkompressor komprimiert. Das Prinzip der Prismen-Kompressionsstrecke ist in Abbildung 3.8 dargestellt. Am Prismenpaar (1) wird der Laserpuls aufgrund der Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindexes spektral räumlich aufgeteilt. Die Winkeldi-

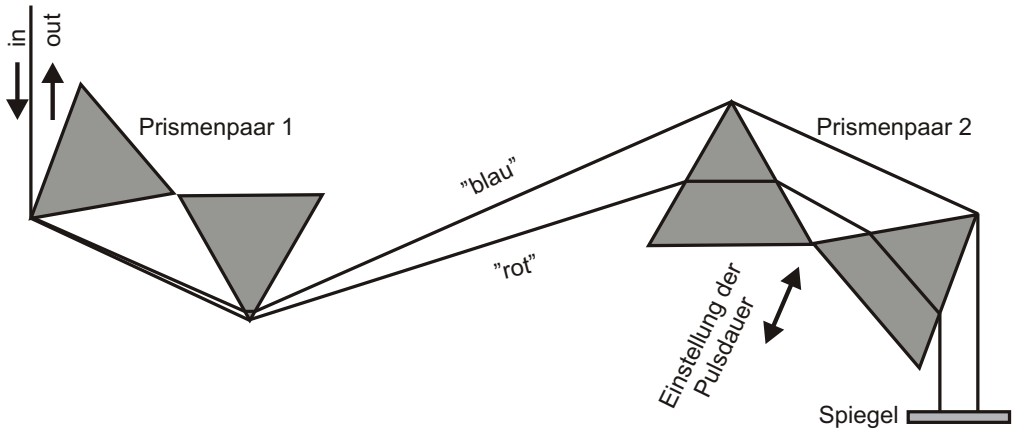


Abbildung 3.8: Schematischer Aufbau des Prismenkompressors.

spersion bewirkt eine negative Gruppengeschwindigkeitsdispersion, die proportional zum Abstand der beide Prismenpaare (1) und (2) ist [DRu96]. Aufgrund der positiven Materialdispersion lässt sich über die Größe des optischen Weges in dem Prismenpaar (2) eine Feineinstellung der Gesamtdispersion durchführen. Um die unterschiedlichen Pulsanteile räumlich wieder zusammenzuführen, muss das Licht auf demselben Weg wieder durch die Prismen zurückgeführt werden. Dieses erzeugt nochmals die gleiche negative Dispersion. Der zurückgeführte Strahl ist in der Höhe minimal versetzt, wodurch sich das ausgehende vom eingehenden Licht trennen lässt.
Durch Verschieben des einen Prismenpaars kann die Pulsdauer bis zu 200 fs verlängert werden. Zwar muss eine relativ lange Wegstrecke zwischen den Prismen realisiert werden, dennoch hat das Kompressorsystem einige Vorteile. Aufgrund des relativ geringen Anteils der Gruppengeschwindigkeitsdispersion kann ein Prismenmaterial mit einem niedrigen Wert für die Gruppengeschwindigkeitsdispersion ausgewählt werden, welches dazu führt, dass die Dispersion dritter Ordnung auch auf einen niedrigem Niveau gehalten wird. Wird die gesamte Gruppengeschwindigkeitsdispersion mit den Prismen auf Null gebracht, so ist jedoch die Dispersion dritter Ordnung, die aus dem Verstärker durch optische Materialien und Spiegel resultiert, überkompensiert. Hierfür werden schon vor dem Verstärkungsprozess zur Vorkompensation des Seedstrahls als zusätzliche Komponenten gechirpte, dielektrische Spiegel mit negativer Gruppengeschwindigkeitsdispersion und positiver Dispersion dritter Ordnung verwendet. Das Verhältnis zwischen der Gruppengeschwindigkeitsdispersion und der Dispersion dritter Ordnung des gesamten Systems wird durch die Anzahl der Reflexionen auf diesen Spiegeln eingestellt. Die Leistungsverluste innerhalb des Kompressors sind $< 15\,\%$.
Eine kontinuierliche Energievariation ist mit Hilfe einer vor dem Kompressor eingefügten Halbwellenplatte möglich, wodurch sich die Polarisationsrichtung des Laserstrahls drehen lässt. Der Kompressor wirkt aufgrund seiner im Brewsterwinkel angeordneten Prismen wie ein Polarisator. Hierdurch kann die Pulsenergie kontinuierlich variiert werden, ohne dass die Strahlqualität oder die Pulsdauer, wie z.B. beim Einsatz von Neutralfiltern, beeinträchtigt werden.
Ein An- und Ausschalten der verstärkten Laserpulse ist durch Unterbrechen und Freigabe der Pockelszelle möglich. Dies geschieht durch Schalten des Pockelszellentriggersignals, womit Einzelpulse vom Lasersystem zu generieren sind. Der Vorteil dieser Technik gegenüber mechanischen Verschlüssen (Shutter) ist, die Unabhängigkeit von mechanischen

Schaltzeiten, die im Bereich von 1 ms relativ schwer zu realisieren sind. Außerdem müssen keine raumaufwendigen mechanischen Komponenten ins Lasersystem integriert werden. Die wesentlichen Parameter beider verwendeter Lasersysteme sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Lasersystem	Femtopower Compact Pro Femtolasers Productions GmbH	Spitfire Spectra-Physics Lasers
Pulsdauer	$<$ 30 fs - 200 fs	120 fs - 30 ps
Wellenlänge	796 nm	780 nm
Bandbreite	40 nm	10 nm
Repetitionsrate	1 kHz	1 - 5 kHz
Pulsenergie	800 μJ (1 kHz)	2 mJ (1 kHz) 0,5 mJ (5 kHz)
Spitzenintensität	$>$ 30 GW	$>$ 16 GW (1 kHz) $>$ 4 GW (5 kHz)
Strahldurchmesser ($1/e^2$)	15 mm	9 mm
Kontrastverhältnis	$>$ 1000:1	$>$ 1000:1
Polarisation	linear, horizontal	linear, vertikal
Puls-zu-Puls-Stabilität	$<$ 2%	$<$ 3 %
Fokussierbarkeit	$M^2 < 2$ (TEM_{00})	$M^2 = 1{,}6$ (TEM_{00})

Tabelle 3.1: Daten der verwendeten Lasersysteme.

3.3 Charakterisierung der Laserpulse

Zur Herstellung von Strukturgrößen kleiner als einen Mikrometer und zur Beurteilung und Deutung der experimentellen Ergebnisse ist es notwendig, die Laserpulse und somit das verwendete Lasersystem genauestens zu charakterisieren. Störende Einflüsse aus dem Verstärkungsprozess wie z.B. verstärkte Spontanemission (ASE, amplified spontaneous emission), Vor- und Nachpulse, müssen beseitigt bzw. weitgehend unterdrückt werden. Eine bestmögliche Langzeitstabilität des Lasersystems muss gewährleistet sein, aber auch die Energieschwankungen von Laserpuls zu Laserpuls dürfen den vorgegebenen Rahmen nicht überschreiten. Mindestens bis zur dritten Ordnung sind Dispersionseffekte zu

kompensieren. Weiter hat z.B. eine gekippte Pulsfront störende Effekte bei der Generierung kleinstmöglicher Strukturen. Ebenso sind offensichtliche Eigenschaften wie die Wellenlänge, die Pulsdauer, die Pulsenergie und die Pulswiederholrate zu kennen. Im Folgenden werden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Messsysteme zur Charakterisierung der Laserpulse bzw. des Lasersystems beschrieben.

3.3.1 Messung der Laserpulsdauer

Die Bestimmung der Pulsdauer um einige 10 fs ist mit den üblichen Photodetektoren wie Photodioden oder Photomultipliern nicht durchführbar, da deren Anstiegs- und Abfallzeiten für eine zeitliche Auflösung der Pulsform zu lang sind. Aus diesem Grund muss die Pulslänge eines Femtosekundenpulses mittels der Autokorrelationstechnik ermittelt werden [FMi96]. Dabei wird die Pulsdauer nicht direkt gemessen, sondern lediglich die Breite der Autokorrelationsfunktion bestimmt. Aus ihr kann dann die Pulsdauer unter Annahme einer Pulsform bestimmt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Autokorrelationsverfahren verwendet. Die Vermessung der Laserpulsdauer am Femtosekundenlaser *Spitfire* (Spectra Physics) erfolgte mit der im nächsten Abschnitt beschriebenen Intensitätsautokorrelation. Wohingegen am Femtosekundenlaser *Femtopower* (Femtolasers) die interferometrische Autokorrelation angewandt worden ist. Diese wird im zweiten Abschnitt dargestellt.

3.3.1.1 Intensitätsautokorrelation

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Bestimmung der Pulsdauer am *Spitfire* ein untergrundfreier Autokorrelator zweiter Ordnung [JCG77, SGR87] genutzt. Dieser wurde im Einzelschussbetrieb verwendet, was eine einfache Einstellung der Pulsdauer ermöglicht. Eine schematische Darstellung des verwendeten Aufbaus und des Funktionsprinzips zeigt Abbildung 3.9(a). Aufgrund eines kleinen Winkels zwischen den Strahlen aus den Armen des Autokorrelators ist das Autokorrelationssignal, das auf der Winkelhalbierenden liegt, untergrundfrei.
Durch die räumliche Ausdehnung der Strahlen und den kleinen Winkel zwischen ihnen

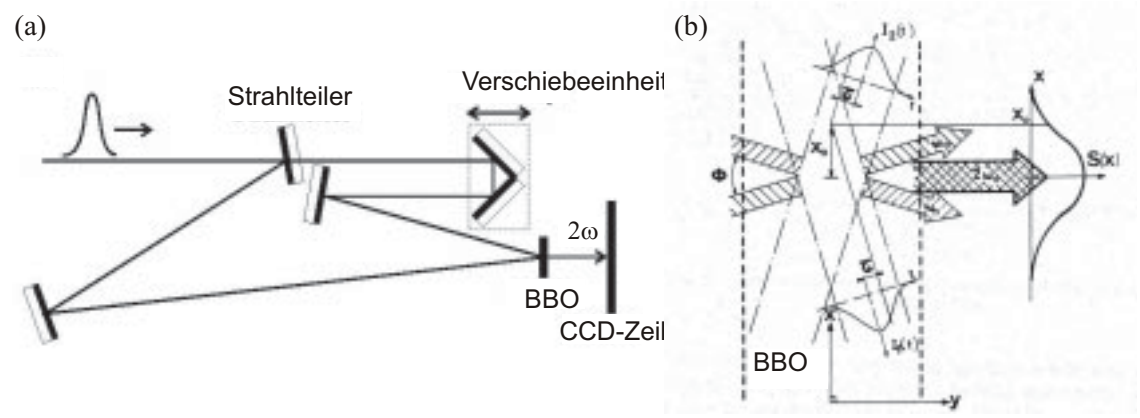


Abbildung 3.9: (a) Aufbau des untergrundfreien Einzelschuss-Autokorrelators zweiter Ordnung und (b) Wechselwirkung zweier nichtkollinearer, räumlich ausgedehnter, Femtosekundenlaserpulse in einem nichtlinearen Kristall [SGR87].

kommt es zur räumlichen Abbildung der Autokorrelationsfunktion (s. Abbildung 3.9(b)). Diese kann z.B. mittels einer CCD-Zeile bei einem einzelnen Laserpuls aufgenommen werden. Wie in [SGR87] dargelegt, ist der Verlauf des räumlichen Signals direkt proportional zur Autokorrelationsfunktion. Eine Kalibrierung des Autokorrelators kann durch definierte Verzögerung des Pulses aus einem Arm gegen den anderen mit Hilfe der Verzögerungsstrecke erfolgen. Aus der gemessenen Autokorrelationsfunktion lässt sich unter Annahme einer Pulsform die Pulsdauer berechnen. So ergibt sich z.B. kein Unterschied zwischen der Autokorrelationsbreite und der tatsächlichen Pulsdauer für eine rechteckige Pulsform. Für einen gaußförmigen Pulsverlauf muss dagegen ein Korrekturfaktor von 0,7071 [Dul95], für eine $sech^2$-Pulsform ein Korrekturfaktor von 0,6482 [Dul95] (der bei allen Messungen im Rahmen dieser Arbeit angenommen wurde) berücksichtigt werden.
Zusätzlich kann anhand des Autokorrelationssignals eine Aussage über die Qualität der Strecker- und Kompressorjustage erfolgen. Treten im Autokorrelationssignal seitliche Flügel auf , so sind höhere Dispersionsordnungen nicht vollständig kompensiert [SGR87].

3.3.1.2 Interferometrische Autokorrelation

Zur Bestimmung von Pulsdauern am *Femtopower* ist ein Aufbau zur interferometrischen Autokorrelationsmessung verwandt worden. Schematisch ist der Aufbau in Abbildung 3.10 dargestellt. Zur Realisierung wird der einlaufende Puls ($\lambda \sim 800$ nm) an einem 50/50-Strahlteiler in zwei identische Teilpulse aufgespalten. Diese werden an breitban-

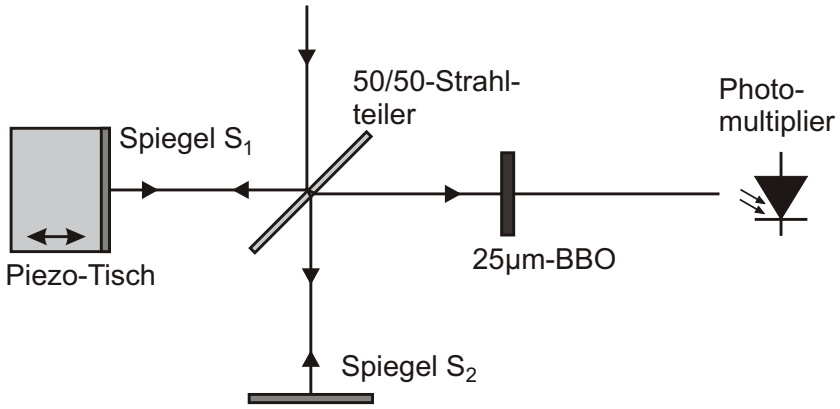


Abbildung 3.10: Michelson-Aufbau zur interferometrischen Autokorrelation.

digen dielektrischen Spiegeln reflektiert und im Strahlteiler wieder kollinear überlagert. Die Pulse passieren einen BBO-Kristall und generieren hier, je nach zeitlicher Überlagerung, ein unterschiedlich starkes Signal der zweiten Harmonischen ($\lambda = 400$ nm). Das Signal wird mit einem Photomultiplier detektiert. Der Spiegel S2 ist zum Längenabgleich der Autokorrelationswege auf einem Verschiebetisch montiert. Der andere Spiegel S1 ist auf einem Piezoverschiebetisch angebracht, so dass die Länge diese Armes über ein elektrisches Signal variiert werden kann.
In Abbildung 3.11(a) ist die interferometrische Autokorrelation eines nahezu bandbreitenbegrenzten sub-30 fs Laserpulses dargestellt. Die Pulsdauer wird nach:

$$t_{Puls} = \frac{N \cdot \Delta\tau}{B} \tag{3.8}$$

bestimmt. N ist die Gesamtzahl der Interferenzperioden innerhalb der Halbwertsbreite (FWHM) (Intensität 4,5 w.E.). Der zeitliche Interferenzabstand $\Delta\tau = \lambda_0/c$ kann durch die Mittenwellenlänge λ_0 des in Abbildung 3.11(b) dargestellten Spektrums abgeschätzt werden. Unter der Annahme, dass der Puls ein gaußsches Profil aufweist, ist der Korrekturfaktor $B = 1,414$, wohingegen bei einem sech^2-Profil der Korrekturfaktor $B = 1,897$ ist.

3.3.2 Pulsfrontverkippung

Bei einem perfekt ausgerichteten Pulsstrecker oder -kompressor sind die Gitter absolut parallel angeordnet. In dieser Anordnung lässt sich nur die Pulsdauer variieren. Eine geringe Abweichung von dieser Parallelität führt zu einer räumlich-zeitlichen Verzerrung,

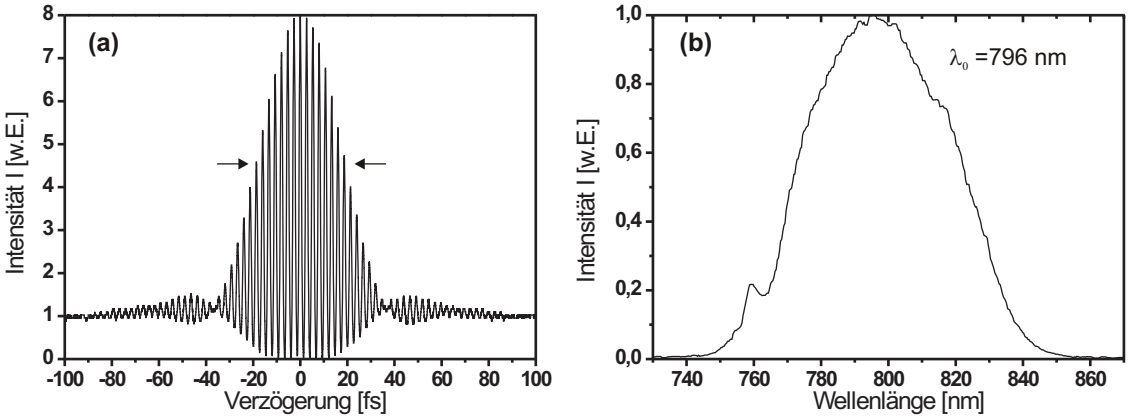


Abbildung 3.11: (a) Interferometrische Autokorrelation eines nahezu bandbreitenbegrenzten sub-30 fs Laserpulses und (b) dessen Spektrum mit der Mittenwellenlänge bei 796 nm.

so dass die Pulsausbreitungscharakteristik verändert wird [SMD01]. Die Pulsfront ist gegenüber der Ausbreitungsrichtung verkippt. Ein solcher Puls lässt sich im Vergleich zu einem Puls ohne verkippter Pulsfront schlechter fokussieren. Ein weiterer Effekt beim Fokussieren der Laserstrahlung ist eine örtliche Verlängerung der Pulsdauer im Bereich nahe des Fokus (siehe Abbildung 3.12(a). Dies führt dazu, dass die Pulsspitzenintensität im Fokus signifikant kleiner sein kann (siehe Abbildung 3.12(b)) als sich aus einfacher Kalkulation mit räumlicher und zeitlicher Trennung ergibt [PKW00].

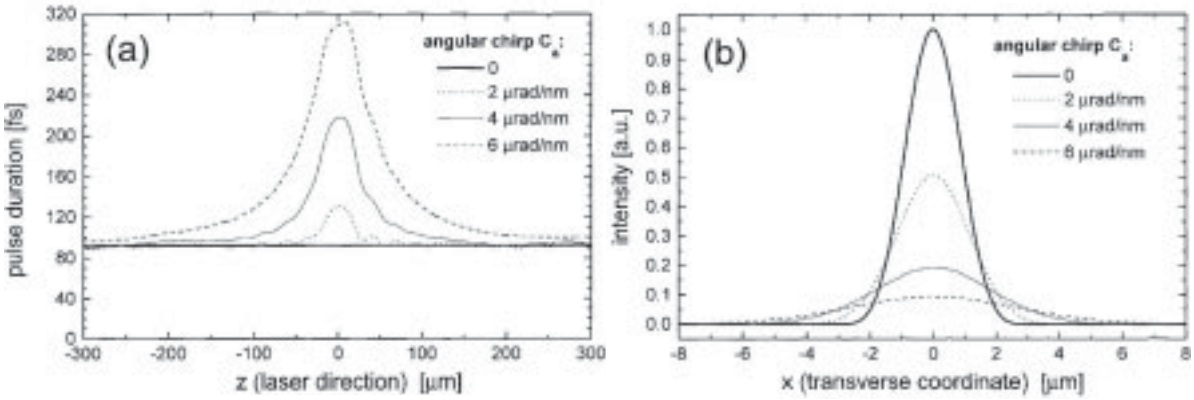


Abbildung 3.12: Verhalten im fokalen Bereich eines fokussierten Laserpulses mit unterschiedlicher Pulsfrontverkippung (gaußsches räumliches Strahlprofil und 10 nm Bandbreite). (a) Pulsdauer entlang der optischen Achse: Mit stärkerer Pulsfrontverkippung nimmt die Pulsdauer in der Fokusebene zu. (b) Intensitätsverteilung im Fokus: Mit zunehmender Pulsfrontverkippung vergrößert sich der Fokusdurchmesser; dies führt in Kombination mit der Pulsdauerverlängerung zur signifikanten Verringerung der Intensität [PKW00].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Beseitigung einer eventuell auftretenden verkippten Pulsfront ein TPF-SSAC (tilted pulse front single shot autocorrelator) der Firma Light Conversion, Wilna, Litauen verwendet. Der entscheidene Vorteil dieses Systems ist, dass die Beseitigung einer gekippten Pulsfront in Echtzeit am laufenden System durchgeführt werden kann.
Das Funktionsprinzip des TPF-SSAC ist dem eines untergrundfreien Autokorrelators (siehe Abschnitt 3.3.1) sehr ähnlich. Es unterscheidet sich jedoch bei der Anzahl der Reflexion, die ein Puls durchläuft, bevor er sich mit einem zweiten Puls im nichtlinearen Kristall kreuzt. Jede Reflexion kehrt die Parität des Pulses um: Eine Reflexion in der Horizontalen tauscht den linken und den rechten Teil des Pulses aus. Eine Reflexion in der Vertikalen wendet den oberen und unteren Teil des Pulses. Der Aufbau des Autokorrelators ist in Abbildung 3.13 skizziert.

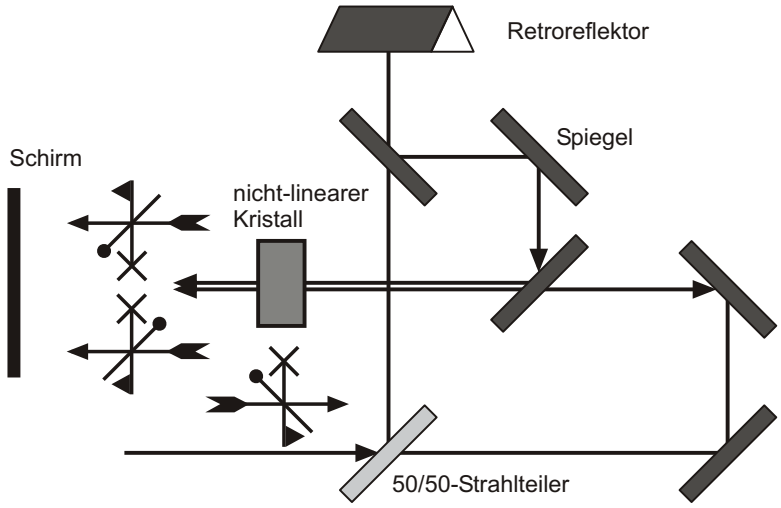


Abbildung 3.13: Schematischer Aufbau eines Verkippte-Pulsfront-Autokorrelators. Die Pfeile zeigen die Parität der Pulse bei Eintritt in den Autokorrelator und beim Kreuzen in dem nichtlinearen Kristall an [SMD01].

Zur Justierung der horizontalen bzw. vertikalen Verkippung müssen sich die Strahlen in dem Autokorrelator vertikal bzw. horizontal kreuzen. Eine Pulsfrontverkippung liegt vor, wenn die Achse des Signals der Zweiten Harmonischen nicht rechtwinkelig zur Geraden ist, die von den zwei kreuzenden Strahlen gebildet wird. Abbildung 3.14 zeigt schematisch die Ausrichtung des Signals der Zweiten Harmonischen ohne Pulsfrontverkippung (a) und mit Pulsfrontverkippung (b).

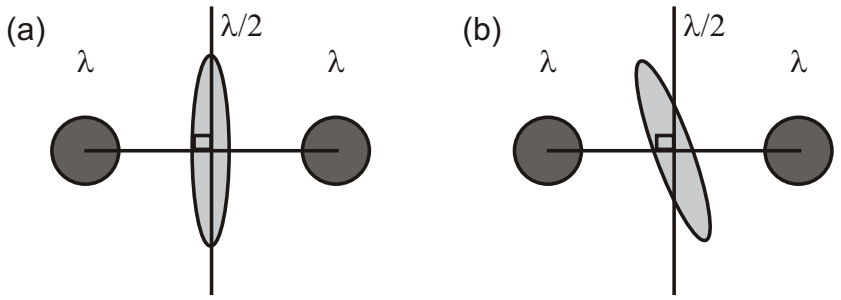


Abbildung 3.14: Verkippte-Pulsfront-Autokorrelationssignal, $\lambda/2$ wird durch die Kreuzung von zwei Einzelpulsen λ erzeugt. (a) ohne Pulsfrontverkippung, (b) mit Pulsfrontverkippung, [SMD01].

3.3.3 Astigmatismus

Der Begriff des Astigmatismus (Punktlosigkeit) wird häufig mit Linsen, bzw. Linsenfehlern in Verbindung gebracht. Er steht für die Abbildung eines einfallenden Lichtbündels in zwei senkrecht zueinander stehende Brennlinien in verschiedenen Abständen von der Linse (siehe Abbildung 3.15) und tritt z.B. bei schrägem Einfall auf sphärischen Linsen auf. Astigmatismus entsteht aber auch bei vielen anderen optischen Elementen, wie z.B.

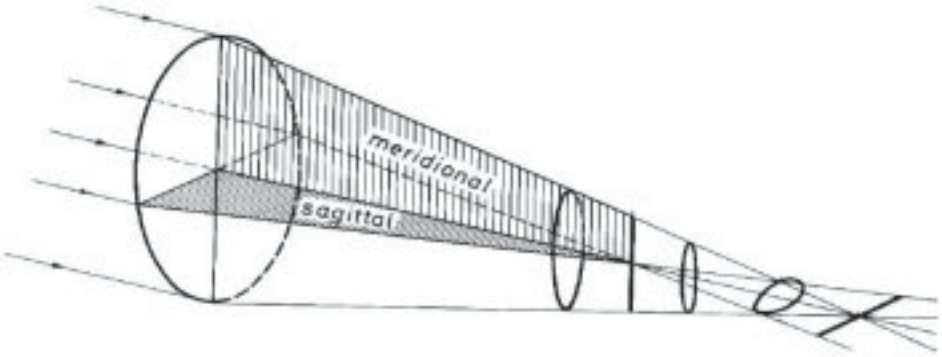


Abbildung 3.15: Schematische Darstellung eines astigmatischen Laserstrahls im Fokus [RPf77].

Gittern, Prismen oder gekrümmten Spiegeln, immer dann, wenn es ein unterschiedliches Verhalten in zwei verschiedenen Ebenen gibt. Bei divergenter Laserstrahlung wird die Erzeugung von Astigmatismus noch begünstigt.
Ein gaußscher Strahl ist astigmatisch, wenn die Strahlradien, Krümmungsradien der Wellenfront und Position der Strahltaille für zwei senkrecht zueinander stehenden Richtungen verschieden sind [Han69].
Für die Materialbearbeitung bedeutet ein astigmatischer Laserstrahl einen entscheidenden Nachteil. Bohrungen werden in der Regel je nach Stärke des Astigmatismus elliptisch.

Bei fokussierter Laserstrahlung lässt sich nicht der kleinstmögliche Durchmesser erzeugen. Dies wirkt sich extrem nachteilig bei der Herstellung von Sub-Mikrometerstrukturen aus. Der Laserstrahl kann durch folgendes Vorgehen auf Astigmatismus untersucht werden. Mit geringer Intensität wird die Laserstrahlung durch eine langbrennweitige Linse (geringe numerische Apertur) fokussiert. Der Fokus, in diesem Fall die kleinste kreisförmige Intensitätsverteilung, wird mit Hilfe einer CCD-Kamera dargestellt. Die Intensitätsverteilung entlang der Strahlausbreitungsrichtung muss ebenfalls kreisförmig sein. Bei einer elliptischen Verteilung, wobei sich die große Hauptachse der Ellipse vor und nach dem Fokus um 90 Grad dreht, ist ein astigmatischer Laserstrahl vorhanden.
Bei dem verwendeten Lasersystem Femtopower Compact Pro (Abschnitt 3.2.2) ist es notwendig die Strahllage im Kompressor auf einen symmetrischen Durchgang durch die Prismen zu überprüfen. Gegebenenfalls muss die geringe Divergenz zu Beginn des Kompressors durch ein Teleskop reduziert werden.
Auch beim Lasersystem Spitfire (Abschnitt 3.2) kann Astigmatismus auftreten. Dies beruht meistens auf verkippte Kompressionsgitter oder Retroreflektoren. Eine Untersuchung der Pulsfrontverkippung (Abschnitt 3.3.2) und damit verbundener Aufrichtung der Pulsfront beseitigt gleichzeitig die aus dem Kompressor resultierenden astigmatischen Störquellen.

3.4 Strahlformung ultrakurzer Laserpulse

Die räumliche Formung von Laserstrahlung ist auf unterschiedliche Art und Weise möglich. Für kleinere Abmessungen ($< 40\ \mu$m) kann die Laserstrahlung mit Linsen bzw. Linsensystemen (refraktive Optiken) oder gekrümmten Spiegeln bzw. Spiegelsystemen (reflektive Optiken) fokussiert werden. Komplizierte Formen werden großflächig mit Masken oder Blenden geometrisch abgebildet. Eine beliebige Strahlformung ebenfalls mit diffraktiven Optiken machbar [Nol99]. Die jeweiligen Vor- und Nachteile der Strahlformung sind von der konventionellen Lasermaterialbearbeitung bekannt und werden daher nicht weiter diskutiert. Jedoch entstehen bei der Strahlformung von ultrakurzen Laserpulsen noch weitere Effekte, diese werden im Folgenden beschrieben. Diffraktive Optiken spielen für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen eine untergeordnete Rolle und

werden daher nicht weiter beschrieben; eine detaillierte Beschreibung ist aber in [Nol99] zu finden.

3.4.1 Fokussierung mit refraktiven Optiken

Mit Linsen lässt sich je nach tatsächlicher Strahlform eine mehr oder weniger gaußförmige Intensitätsverteilung im Fokus erzeugen. Da für einen Materialabtrag ein bestimmter Schwellwert überschritten werden muss, ist die Strukturgröße direkt abhängig von der Pulsenergie. Dies ist ein allgemein gültiger Effekt auch aus der konventionellen Lasermaterialbearbeitung. Abgesehen hiervon und von üblichen Linsenfehlern hat bei der Verwendung von ultrakurzen Laserpulsen die Pulsfrontverzögerung und Gruppengeschwindigkeitsdispersion noch entscheidenden Einfluss auf den Puls im Fokus. Die Pulsfront, d.h. das Maximum des Pulses, bewegt sich mit der Gruppengeschwindigkeit und wird daher in dispersiven Medien gegenüber der Phasenfront verzögert. Durch die über den Querschnitt einer Linse variierenden optischen Wege ist diese Verzögerung

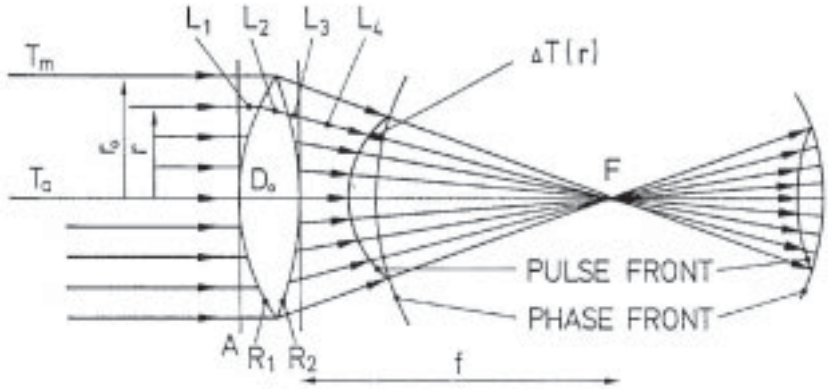


Abbildung 3.16: Durch den Unterschied zwischen Gruppen- und Phasengeschwindigkeit verursachte Verzögerung der Pulsfront gegenüber der Phasenfront (aus [Bor88]).

abhängig vom Abstand r zur Linsenmitte. Für eine einzelne Linse ergibt sich die Pulsfrontverzögerung in paraxialer Näherung durch einfache geometrische Überlegungen (siehe dazu Abbildung 3.16) als Funktion von r zu [Bor88, Bor89]

$$\Delta T(r) = \frac{r_0^2 - r^2}{2\,cf(n-1)} \left(-\lambda \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}\lambda}\right). \tag{3.9}$$

Nach 3.9 ist die Pulsfrontverzögerung direkt proportional zur Dispersion $\mathrm{d}n/\mathrm{d}\lambda$. In herkömmlichen optischen Materialien ist die Dispersion im sichtbaren Spektralbereich

negativ, womit die Pulsfrontverzögerung positiv ist, d.h. die Pulsfront ist gegenüber der Phasenfront verzögert. Die Verzögerung ist für die achsennahen Strahlen am größten. Dies führt zu einer effektiven Verlängerung der Pulsdauer im Fokus. Je nach Spektralbereich des Laserpulses kann die Pulsdauerverlängerung bis zu einigen Pikosekunden betragen.
Aufgrund von Gruppengeschwindigkeitsdispersion bekommt ein ultrakurzer Laserpuls beim Durchgang durch Materie einen Chirp (siehe dazu Abschnitt 3.1.2) und es kommt somit zu einer Pulsdauerverlängerung. Diese variiert wegen der unterschiedlichen Linsendicke entlang des Radius. Ein ungechirpter Puls der spektralen Breite $\Delta\lambda$ erfährt nach [Bor88, Bor89] eine radialabhängige Pulsdauerverlängerung

$$\Delta\tau(r) = \frac{\lambda \cdot \Delta\lambda}{c} \frac{r_0^2 - r^2}{2\,cf(n-1)} \frac{\mathrm{d}^2 n}{\mathrm{d}\lambda^2}. \tag{3.10}$$

Gegenüber der Pulsdauerverlängerung durch die Pulsfrontverzögerung ist die Pulsdauerverlängerung durch die Gruppengeschwindigkeitsdispersion bei der Fokussierung mit einfachen Linsen zu vernachlässigen.
Beim Einsatz von Achromaten ist die Pulsfrontverzögerung und die Gruppengeschwindigkeitsdispersion über den Linsenquerschnitt konstant [Bor88, Bor89]. Die Pulsfront ist zur Phasenfront gleichmäßig verzögert und es kommt daher zu keiner Pulsdauerverlängerung. Der durch die Gruppengeschwindigkeitsdispersion verursachte Chirp kann durch eine entsprechende Einstellung des Kompressors bereits vorkompensiert werden.

3.4.2 Fokussierung mit reflektiven Optiken

Für die Fokussierung von ultrakurzen Laserpulsen können ebenfalls reflektierende Optiken, wie z.B. Hohlspiegel, eingesetzt werden. Die im vorherigen Kapitel beschriebenen Effekte wie Pulsfrontverzögerung und Gruppengeschwindigkeitsdispersion treten nicht auf, da der Puls kein optisches Material durchlaufen muss und somit kommt es auch zu keiner Pulsdauerverlängerung im Fokus. Der Nachteil von Hohlspiegeln ist aber, dass sie gegenüber Achromaten vergleichsweise hohe Anschaffungskosten haben. Entscheidender ist aber für die experimentellen Untersuchungen, dass Hohlspiegel im Bezug auf Justage sehr sensitiv sind, denn eine minimale Dejustage erzeugt bereits einen starken Astigmatismus (siehe Abschnitt 3.3.3).
Das Justageproblem kann aber mit Hilfe eines *Schwarzschildobjektivs*, welches Anfang des

19. Jahrhunderts von Karl Schwarzschild entwickelt wurde, gelöst werden. Das Abbildungssystem besteht aus zwei sphärischen Spiegeln und bildet bei geeigneter Wahl der Krümmungsradien und ihrer Anordnung zueinander, ein reales Bild von einem Objekt ins Unendliche ab, wobei drei der primären Aberrationen (sphärische Aberration, Leuchtfleckverzerrung bzw. Coma und Astigmatismus) korrigiert sind [BLe90]. Das Schwarzschildobjektiv gewährleistet sowohl im infraroten als auch im ultravioletten Wellenlängenbereich eine hohe Transmission. Dispersionseffekte treten nicht auf.
Die Spiegel sind konzentrisch angeordnet und haben Krümmungsradien von $(\sqrt{5}-1)$ und $(\sqrt{5}+1)$ multipliziert mit der gewünschten Brennweite. Für eine Brennweite $f = 10$ mm bedeutet dies Radien von 12,36 mm und 32,36 mm und einen Abstand von $2 \cdot f = 20$ mm [BLe90]. Die Spiegelanordnung sowie der optische Weg für dieses Schwarzschildobjektivs sind in Abbildung 3.17 dargestellt.
Der Aufbau des Schwarzschildobjektivs ist ein invertiertes Telephotodesign. Dadurch entsteht der Vorteil einer großen numerischen Apertur und eines extrem langen Arbeitsabstandes. Dies bedeutet aber, dass das Objektiv sehr groß ist, da die verwendeten Spiegeldurchmesser mehrfach die gewünschte Brennweite betragen. Die physikalischen Dimensionen sind häufig ein Limitierungsfaktor. Anhand der Abbildung 3.17 ist zu erkennen, dass beim Schwarzschilddesign der zentrale Teil des eintretenden Laserstrahls geblockt wird; er wird nicht vom kleineren Spiegel auf den größeren Ringspiegel reflektiert. Dies bedeutet je nach Objektiv nicht selten eine Transmission von nur 80 % für einen Laser-

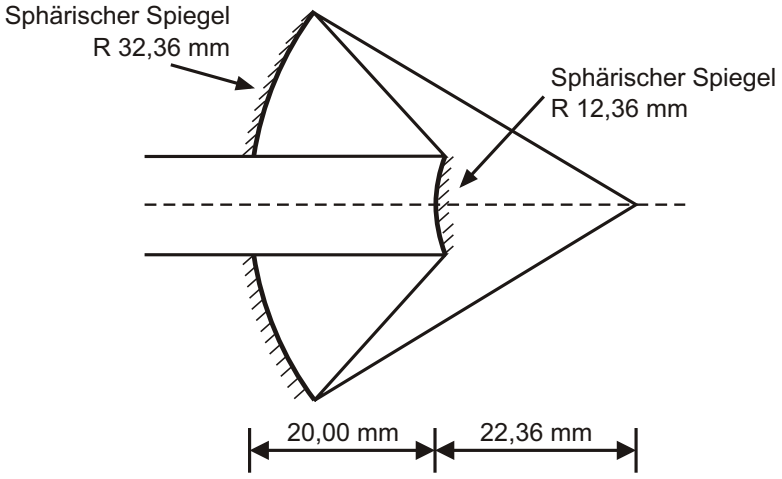


Abbildung 3.17: Schematischer Aufbau eines Schwarzschildobjektivs mit Brennweite 10 mm [BLe90].

strahl mit homogener Intensitätsverteilung und noch größere Verluste für eine gaußsche Intensitätsverteilung. Der kleinere Spiegel wird in der Regel von drei oder vier Streben gehalten. Diese werden möglichst dünn gefertigt, um die Transmission nicht zu reduzieren und Beugungseffekte gering zu halten, sie müssen aber gleichzeitig eine ausreichende Stabilität gewähren.

Das verwendete Schwarzschildobjektiv (Coherent-Ealing Europe Ltd) hat einen Abbildungsmaßstab von 36, eine numerische Apertur von 0,5 und einen Arbeitsabstand von 8,6 mm. Die Spiegel sind silberbeschichtet. Der kleinere Spiegel wird von drei Streben getragen. Die räumliche Intensitätsverteilung des fokussierten Laserstrahls am Ausgang des Objektivs ist wie in Abbildung 3.18.a dargestellt. Die drei Teilstrahlen werden im

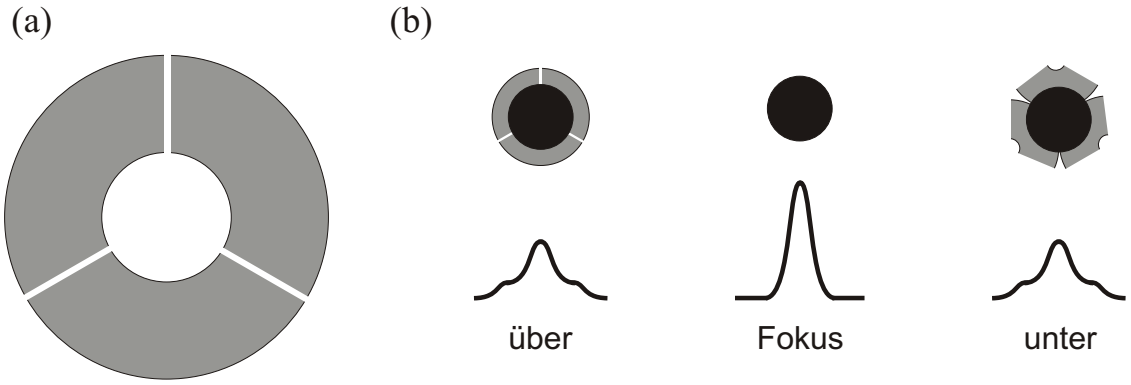


Abbildung 3.18: Überlagerungsverhalten der Teilstrahlen eines Schwarzschildobjektivs; (a) Geometrische Anordnung der Teilstrahlen am Ausgang, (b) Geometrische Anordnung der Teilstrahlen und Intensitätsverteilung nahe des Fokus.

Fokus zusammengeführt. Einige Mikrometer vor und nach dem Fokus überlagern sich die drei Strahlen nur zum Teil (siehe Abbildung 3.18.b). Wie anhand von Abbildung 3.19 zu erkennen ist, ist die Halbwertsbreite, der sich überlagernden Strahlen im kompletten Überlagerungsbereich gleich. Eine leichte Asymmetrie der Spitzenintensität vor und hinter dem Fokus ist in Abbildung 3.19 zu erkennen. Dies ist auf die Überlagerung der drei Teilstrahlen zurückzuführen. Während vor dem Fokus sich achsennahe Strahlen überlagern, treffen hinter dem Fokus achsenferne Strahlen aufeinander. Anschaulich bedeutet dies, dass der Strahldurchmesser variiert und sich die NA des optischen Systems vor und hinter dem Fokus leicht ändert.

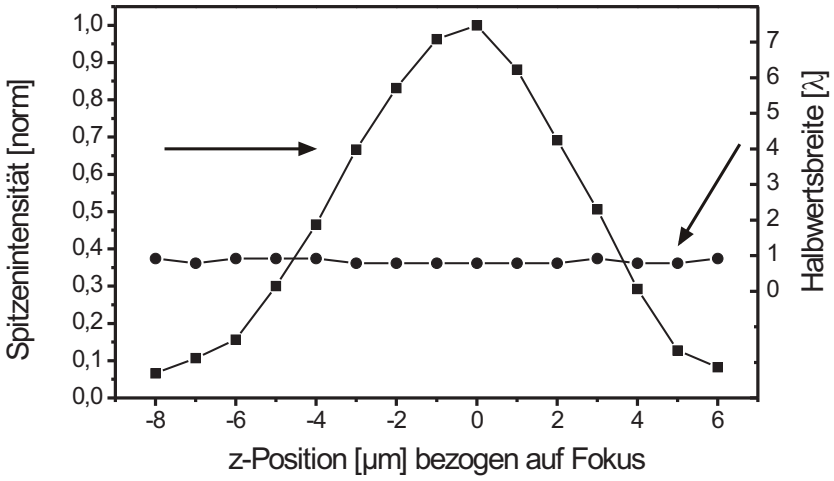


Abbildung 3.19: Spitzenintensität und Halbwertsbreite (FWHM) nahe des Fokus eines Schwarzschildobjektivs. Die Zentralwellenlänge des Femtosekundenlaserpulses ist 800 nm. Die Messwerte sind mit dem im Abschnitt 3.5.1 beschriebenen Verfahren, ermittelt.

3.4.3 Geometrische Abbildung

Mit Hilfe der geometrischen Abbildung lassen sich bestimmte Abtragsgeometrien aber auch definierte Intensitätsverteilungen erzeugen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde unter anderem das Maskenabbildungsverfahren (Abbildung 3.20) verwendet. Dazu wird eine Blende in den Laserstrahl gestellt, die z.B. mit Hilfe einer einfachen Linse, eines Achromates oder eines Mikroskopobjektivs geometrisch abgebildet wird. Ein wichtiger Aspekt

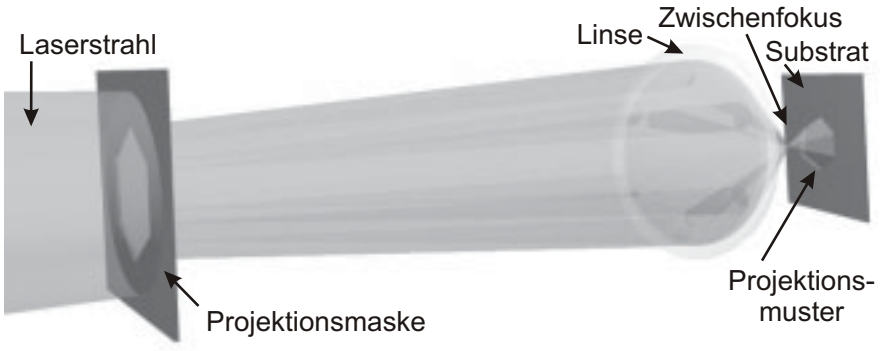


Abbildung 3.20: Prinzipielle Aufbau für die Maskenabbildung. Die Maskenabbildung erlaubt eine definierte Intensitätsverteilung

optischer Abbildungen ist die Möglichkeit, die Größe des Bildes (Größe des Projektionsmusters) zu verändern und so Vergrößerungen und Verkleinerungen zu erhalten. Unter Vergrößerung versteht man das Verhältnis V von Gegenstandsgröße G und Bildgröße B;

beide Größen sind senkrecht zur optischen Achse gemessen [ZKo98]. Für die absoluten Abbildungsverhältnisse gilt:

$$V = \frac{B}{G} = \frac{b}{g} = \frac{f}{g-f} = \frac{b-f}{f} \tag{3.11}$$

Der Gegenstandsabstand und der Bildabstand sind durch g bzw. b gegeben. f bezeichnet die Brennweite der verwendeten Optik. Bei der Verwendung von Mikroskopobjektiven und deren dazugehörigen, angepassten Abbildungsoptiken eines Mikroskops ist es möglich Verhältnis der Abbildung von 1:100 zu realisieren.

Eine entscheidende Eigenschaft der Abbildungstechnik ist, dass bei homogener Beleuchtung in der Bildebene eine nahezu homogene Intensitätsverteilung mit scharf definierten Rändern vorliegt. Hiermit lassen sich, wie noch später in dieser Arbeit gezeigt wird, im Gegensatz zu einem Gauß-Profil Schwellenwertphänomene beeinflussen bzw. unterdrücken. In Abbildung 3.21 ist die Intensitätsverteilung eines Flattop-Profils und eines Gauß-Profils dargestellt. Im Idealfall ist das Flattop-Profil ein Stufenprofil, die dargestellte Kurve spiegelt aber den reellen Fall wieder, da in der Regel höhere Beugungsordnungen bei der Abbildung verloren gehen.

Ein Nachteil bei der optischen Abbildung unter der Verwendung von ultrakurzen Laserpulsen ist jedoch der Zwischenfokus, der zwischen Optik und Bildebene entsteht. An diesem Punkt kann es aufgrund des intensitätsabhängigen Brechungsindexes (vgl. Gleichung 3.2) zur Selbstfokussierung, Selbstphasenmodulation und Strahlfilamentierung kommen. Au-

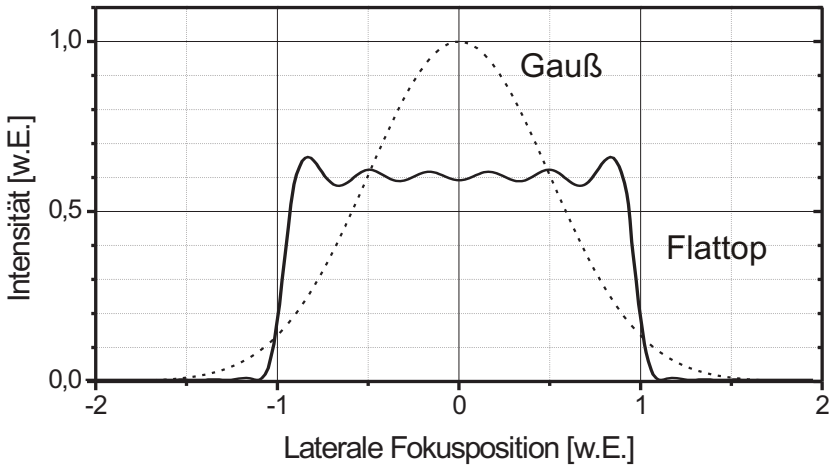


Abbildung 3.21: Vergleich der Intensitätsverteilung (2D) im Fokus bei einem Gauß-Profil und einem realistischen Flattop-Profil. Die Kanten der Intensitätsverteilung sind bei dem Flattop-Profil nahezu scharf definiert, während sie bei dem Gauß-Profil weich auslaufen.

ßerdem kann es bei sehr hohen Intensitäten auch zur Ionisation der Luft und damit zur Plasmabildung führen, wodurch die Strahlqualität entschieden beeinträchtigt wird.

3.5 Experimentelle Methoden

3.5.1 Charakterisierung des Laserfokus

Da die Abtragsschwelle bei der Materialbearbeitung mit ultrakurzen Laserpulsen sehr scharf definiert ist, ist die räumliche Energieverteilung in einem fokussierten Laserstrahl oder in der Bildebene bei der Maskenabbildung ausschlaggebend für das Abtragsergebnis. Die Berechnung des Fokusdurchmessers bei einem nahezu gaußschen Laserstrahlprofil und damit verbunden die Energieverteilung kann nach Gleichung (2.41) erfolgen. Bei einem breitbandigen ultrakurzen Laserpuls ist es somit möglich, anhand der Mittenwellenlänge den Fokusdurchmesser abzuschätzen, wobei aber noch vorausgesetzt ist, dass der Strahlparameter M^2 bekannt ist. Ein sicheres Verfahren ist aber die direkte Vermessung der Energieverteilung im Fokus oder in der Bildebene.
Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Aufbau zur Vermessung der Energieverteilung ist in Abbildung 3.22 gezeigt. Die für die Nanostrukturierung zu realisierenden Fokus-

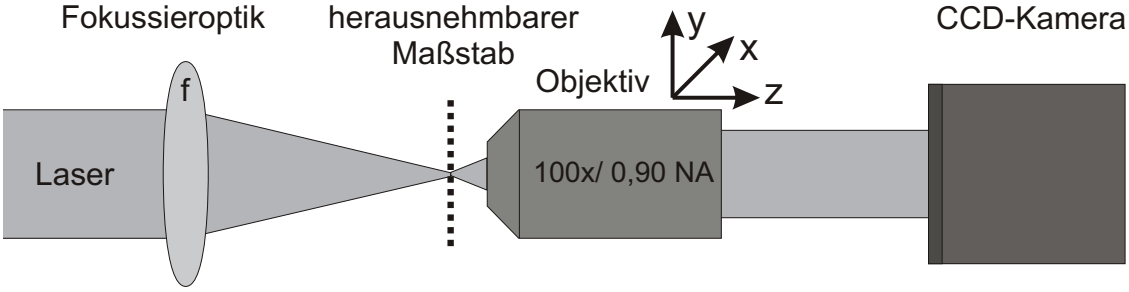


Abbildung 3.22: Schematischer Aufbau zur Vermessung der Energieverteilung im Fokus oder in der Bildebene bei der Maskenabbildung.

durchmesser sind in der Größenordnung der verwendeten Laserwellenlänge. Um diesen Bereich aufzulösen, wird der Fokus mit einem Mikroskopobjektiv (Zeiss, 100x, 0,90 NA) auf den Chip einer CCD-Kamera (Spiricon, Pollux TM765E, $11 \cdot 11$ μm^2 Pixelgröße) abgebildet. Zur Justage kann das Mikroskopobjektiv über Mikrometerschrauben in alle Richtungen verschoben werden. Mit einer Verschiebung entlang der optischen Achse

kann neben der Bestimmung der Energieverteilung außerhalb des Fokus der Strahlparameter bestimmt werden. Zur Kalibrierung des Systems wird ein Maßstab, der seitlich mit einer Kaltlichtquelle beleuchtet wird, in den Fokus gestellt. Die Signalauflösung der CCD-Kamera ist 110 nm/Pixel. Das mit der CCD-Kamera aufgezeichnete Intensitätsprofil wird über eine Fitroutine ausgewertet und der Fokusdurchmesser bestimmt. Zum Schutz gegen Überbelichtung oder Zerstörung wurden Neutralfilter vor der Kamera eingesetzt.

3.5.2 Messung der Pulsenergie und Laserfluenz

Zur Bestimmung der Laserpulsenergie wird die Leistung des Laser ermittelt und durch die Pulswiederholrate dividiert. Die Laserleistung wird mit dem Leistungsmessgerät (*Spectra-Physics 407A-2*, Messbereich 1 mW bis 30 W) einschließlich thermischem Messkopf gemessen. Für die verwendeten Lasersysteme mit einer Pulswiederholrate bis zu 1 kHz kann somit eine Pulsenergie von 1 μJ bis 1 mJ bestimmt werden. Geringere Pulsenergien werden durch Einfügen von Neutralfiltern in den Strahlengang erzeugt. Bei Pulswiederholraten < 400 Hz ist eine direkte Laserpulsenergiemessung bis hinunter in den Pikojoulebereich mit dem Universal-Radiometer *Polytec Rm-6600* möglich.
Die Fluenz F des Lasers wird durch die Formel:

$$F = \frac{2}{\pi\,\omega_0^2} \cdot E_{Puls} = \frac{4\ln 2}{\pi\,d_{FWHM}^2} \cdot E_{Puls} \tag{3.12}$$

bestimmt. E_{Puls} ist die Energie des Laserpulses. ω_0 ist der Fokusradius bzw. d_{FWHM} ist die Halbwertsbreite des Fokusdurchmessers.

3.5.3 Probenpräparation

Die Proben wurden vor der Laserbearbeitung von Verunreinigungen befreit. Dieses geschieht in der Regel mit einer Ultraschallbehandlung in Alkohol oder Aceton. Anschließend werden die Proben mit einem in Alkohol oder Aceton getränkten Linsenputztuch abgezogen. Bei nur geringer Anzahl von Staubpartikeln auf der Probe genügt das Abblasen mit Inertgasen (Argon, Stickstoff) oder technischer Druckluft. Um sicher zu gehen, dass nur eine saubere Probe mit dem Laser bearbeitet wird, wird die Probe noch einer optischen Inspektion durch ein Auflichtmikroskop im Dunkelfeld unterzogen.

Nach der Laserbearbeitung wurden manche Proben zur Entfernung des Auswurfs im Ultraschallbad mit Aceton oder mit einem Aceton getränkten Linsenputztuch gereinigt. Es ist auch möglich, während der Bearbeitung mit einem Gasstrahl über die Probe zu blasen. Bei den Experimenten, bei denen während der Bearbeitung ein Gasstrahl oder anschließend eine Nachbehandlung der Targets durchgeführt wurde, ist dieses in den Bildunterschriften vermerkt.

3.5.4 Debris

Das Debris (Materialauswurf) tritt in der Regel bei jeder Materialbearbeitung an normaler Atmosphäre auf. Mehrere Ursachen sind für die Entstehung von Debris anzugeben. Zum einen treten nach der Laser-Material-Wechselwirkung sehr hohe Energiedichten und hohe Drücke im Material auf; dies kann dazu führen, dass Partikel explosionsartig aus dem Probenmaterial herausgebrochen und weggeschleudert werden. Die Partikel lagern sich kreisförmig um die bearbeitet Stelle ab. Weiter entsteht bei der Laser-Material-Wechselwirkung ein heißes Plasma. In diesem Plasma liegen Teile des bearbeiteten Material in ionisierter Form vor, welche im Anschluss kondensieren oder oxidieren. Das Kondensat schlägt sich ebenfalls kreisförmig um die bearbeitete Stelle nieder; in der Regel ist der Radius des Kondensats größer als der Radius der Partikel. Die Haftung auf der Probenoberfläche unterscheidet sich deutlich. Während die Partikel nur auf der Probenoberfläche aufliegen und sich mühelos mit einem Gasstrahl beseitigen lassen, haftet das Kondensat zum Teil extrem auf der Probenoberfläche und hat sich in manchen Fällen wieder mit dem Probenmaterial verbunden.
Die Bewertung von Debris ist ein wichtiges Vorgehen zur Charakterisierung des Ablationsprozesses. Durch die Größe der Partikel und die Menge des Kondensats lässt sich auf die Dynamik nach dem Materialabtrag zurückschließen.
Die Entstehung von Debris kann in einer Schutzatmosphäre oder im Vakuum reduziert bzw. ganz vermieden werden.
Die Beseitigung des Debris erfolgt wie in Abschnitt 3.5.3 beschrieben.

3.5.5 Probeninspektion

Die Probeninspektion nach der Laserbearbeitung erfolgt je nach Erfordernis mit drei verschiedenen Mikroskopsystemen.
Für eine optische Visualisierung wird das *Lichtmikroskop* (LM) verwandt. Es können sehr schnell 2D-Bilder erzeugt werden, womit eine erste Beurteilung des Strukturierungsergebnisses möglich ist. Unterschiedliche Modi wie Auflicht und Durchlicht in Kombination mit Hellfeld- oder Dunkelfeldbeleuchtung machen das Lichtmikroskop zu einem unentbehrlichen Werkzeug für die Materialbearbeitung. Der Differential-Interferenz-Kontrast-Modus sorgt für eine bessere Darstellung sehr kontrastschwacher Strukturen oder erlaubt die Inspektion von Brechungsindexunterschieden in transparenten Materialien.
Allerdings ist das Auflösungsvermögen des Lichtmikroskops durch die Wellenlänge des verwendeten Lichtes begrenzt (siehe Abschnitt 2.7). Aus diesem Grund wird für hohe Vergrößerungen ein *Rasterelektronenmikroskop* (REM) einsetzt. Mit dem System können in Echtzeit Aufnahmen der laserbearbeiteten Oberflächen hergestellt werden. Außerdem lassen sich Hinterschneidungen in den Strukturen darstellen. Der Einsatz des Rasterelektronenmikroskops setzt aber eine ausreichende Leitfähigkeit des Probenmaterials voraus, so dass gegebenenfalls eine zusätzliche dünne Metallschicht (z.B. Gold oder Platin-Palladium) auf die bearbeitete Probe aufgebracht werden muss.
3D-Aufnahmen ohne eine metallische Beschichtung der Probe können mit einem *Rasterkraftmikroskop* (AFM, atomic force microscope) realisiert werden. Die Topologie der Oberflächenbearbeitung wird mit Hilfe einer Sonde (z.B. Siliziumspitze) mit Nanometerauflösung gescannt. Das Rasterkraftmikroskop stellt somit ein äußerst sensibles Instrument dar, um auch geringste Materialabträge zu bestimmen. Leider lassen sich mit Rasterkraftmikroskopen keine Hinterschneidungen auflösen, außerdem ist die Bildgenerierung im Vergleich zu den beiden anderen Verfahren sehr zeitaufwendig. In Tabelle 3.2 sind die wichtigsten Parameter der verwendeten drei Mikroskopsysteme zusammengestellt.

Methode	Lichtmikroskop (LM)	Rasterelektronen-mikroskop (REM)	Rasterkraftmikroskop (AFM)
Modell	Zeiss Axiotech Vario, Leica DM LMP	Cam Scan S2	Nanonics NSOM-100, ParkSI Autoprobe cp
Modus	Auf- und Durchlicht, Hell- und Dunkelfeld, Interferenzkontrast	Mikroskopie, Energiedispersive Röntgenmikroanalyse	Kontakt, Non-Kontakt, optisches Nahfeld
Lateral- und Vertikalauf-lösung	1 μm 1 μm	5 nm 5 nm	1 nm 1 nm
Vergrößerung	50 - 1.500 fach	20 - 150.000 fach	800 - 800.000 fach
Vorteile	- schnelles Bild - 2D-Bild - keine Probenauf-arbeitung durch Metallbeschichtung - hoher Kontrast	- hohe Tiefenschärfe - hohe Vergrößerung - Probe verkippbar - Echtzeit Bild - relativ schnelles Bild - chemische Analyse	- Topologiescan - 3D-Informationen - hohe Vergrößerung - keine Probenauf-arbeitung durch Metallbeschichtung

Tabelle 3.2: Gegenüberstellung der angewandten Methoden zur Probeninspektion.

4. Experimentelle Untersuchungen zur Nanostrukturierung

Die materialspezifische Abtragsschwelle ist bei der Wechselwirkung mit Femtosekundenlaserpulsen scharf definiert. Dies wird bei der Nanostrukturierung in erster Linie genutzt, um Strukturen unterhalb des Beugungslimits herzustellen, denn nur der zentrale Teil eines fokussierten Laserstrahls oberhalb der Abtragsschwelle trägt zum Strukturierungsergebnis bei [PDS95]. Bei Dielektrika kommt hinzu, dass die Bandlücke des Materials die erzielbare Strukturgröße mitbeeinflusst.
Im Gegensatz zur Mikromaterialbearbeitung mit Femtosekundenlaserpulsen treten bei der Nanostrukturierung Puls-zu-Puls-Akkumulationseffekte stärker in den Vordergrund und sind hinsichtlich des Strukturierungsergebnisses zu berücksichtigen. Untersuchungen, die im Rahmen dieser Arbeit zur Nanostrukturierung von Metallen und Dielektrika mit Femtosekundenlaserpulsen durchgeführt wurden, werden im folgenden beschrieben.

4.1 Sub-Mikrometerstrukturierung von Metallschichten

Die Untersuchungen zur Sub-Mikrometerstrukturierung mit Femtosekundenlaserpulsen wurden an homogenen, dünnen Metallschichten durchgeführt. Die Herstellung von reinen, ebenen Festkörperoberflächen (Volumenmaterial) ist technisch nur unter hohem Aufwand zu realisieren, da die erzielbare Oberflächenrauigkeit von herkömmlichen Zerspanwerkzeugen zu groß ist und durch ein weiteres Polieren der Oberfläche Verunreinigungen durch Poliermitteleinschlüsse in das Material eingebracht werden. Aus diesem Grund wurden

dünne Metallschichten durch ein Bedampfungsverfahren (sputtern) auf einen Quarzglasträger aufgebracht. Mit dem Bedampfungsverfahren lassen sich bis zu einigen 100 nm Schichtdicke gleichmäßige Schichten herstellen.
Bei der Ablation von dünnen Metallschichten unter normalen atmosphärischen Bedingungen lassen sich grob drei Bearbeitungsregime erkennen. Diese Regime sind anhand von ausgewählten Energien in Abbildung 4.1 dargestellt. Im ersten Regime,

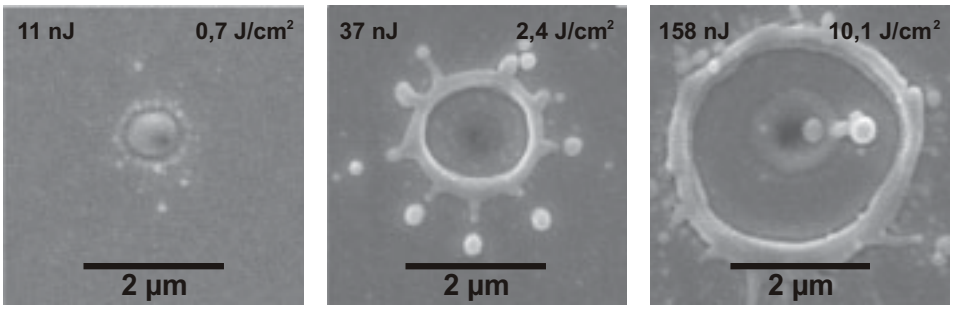


Abbildung 4.1: Darstellung dreier unterschiedlicher Energieregime bei der Einzelpulsablation, (links) Pulsenergie 11 nJ, Fluenz 0,7 J/cm^2, (Mitte) Pulsenergie 37 nJ, Fluenz 2,4 J/cm^2, (rechts) Pulsenergie 158 nJ, Fluenz 10,1 J/cm^2

bei der Einstrahlung von niedriger Laserenergie (Abbildung 4.1, links), ist eine Sub-Mikrometermaterialbearbeitung möglich. Der Ablationsprozess wird von Oberflächendefekten begleitet. Bei höherer Energie (Abbildung 4.1, Mitte) werden Materialschmelze am Ablationsrand sowie kleine Tropfen beobachtet. Bei steigender Laserenergie nimmt die ablatierte Struktur an Größe zu. Dieser Effekt wird später noch zur Charakterisierung der Ablationsergebnisse verwendet. Schließlich, im dritten Bearbeitungsregime (Abbildung 4.1, rechts), wenn die Ablationsschwelle von Glas erreicht ist, ist sogar eine Sub-Mikrometermaterialbearbeitung von Glas möglich.
Anhand dieser Darstellung ist erkennbar, dass eine Sub-Mikrometermaterialbearbeitung von dünnen metallischen Schichten auf Glasträgern nur bei geringen Fluenzen möglich ist. Aus diesem Grund werden im folgenden das zweite und dritte Regime bei der Ablation von metallischen Schichten nicht weiter betrachtet.

4.1.1 Defektakkumulation in dünnen Metallschichten

Ein fokussierter Laserstrahl mit einem kleinen Strahlparameter $M^2 \geq 1$, besitzt im Fokus eine nahezu gaußsche Intensitätsverteilung, d.h. die Intensität nimmt von der Mitte zum

Rand stetig ab. Die Auswertung der Abtragsergebnisse in Abbildung 4.1 führt zu der Annahme, dass Fluenzen unterhalb der Abtragsschwelle noch zu Modifikationen auf der Probenoberfläche führen. Diese können sowohl durch thermische als auch durch Akkumulationseffekte hervorgerufen werden.

Für die Untersuchungen zu Akkumulationseffekten in dünnen Metallschichten wurde ein stark fokussierter Laserstrahl mit gaußschem Intensitätsprofil und einer Strahltaille von $\omega_0 \sim 1$ μm genutzt. Auf der einen Seite wurde das gaußsche Profil gewählt, weil die Intensität im Fokus von der Mitte zum Rande stetig abnimmt, aber auf der anderen Seite Sub-Mikrometerstrukturen hergestellt werden können, die noch mit einem herkömmlichen Rasterelektronenmikroskop aufzulösen sind.

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde das Lasersystem *Spitfire* verwendet. Die Mittenwellenlänge betrug 780 nm, die Pulsdauer war 130 fs und die Pulsfolgefrequenz war 1 kHz. Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 4.2 skizziert dargestellt. Der Strahl-

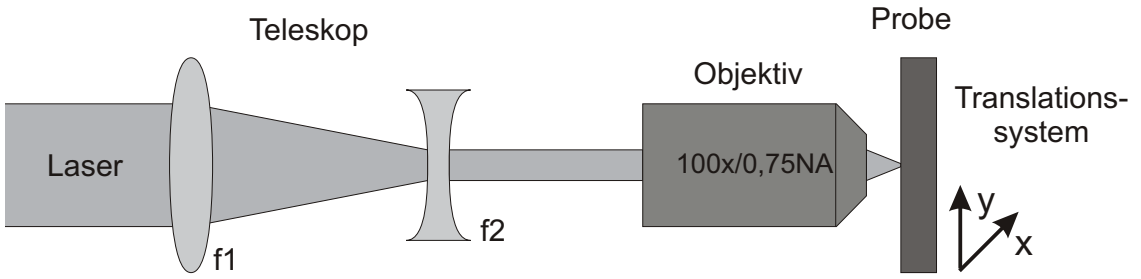


Abbildung 4.2: Experimenteller Aufbau zur Ablation von Metallfilmen.

durchmesser von 9 mm wurde über ein Galilei-Teleskop, welches aus einer konvexen (f1) und einer konkaven (f2) Linse aufgebaut war, verkleinert. Mit diesem Teleskopaufbau wurde sichergestellt, dass kein Zwischenfokus vorlag und somit wurden Strahlfilamentierung ausgeschlossen. Die verwendeten Linsen hatten eine Brennweite von 120 mm bzw. -40 mm, so dass sich ein Strahldurchmesser von $\sim$ 3 mm ergab. Der Laserstrahl konnte somit die 3 mm Apertur des 100fach Mikroskopobjektivs (Zeiss, Epiplan) mit einer numerischen Apertur von 0,75 voll passieren und somit lag im Fokus die geforderte gaußsche Intensitätsverteilung vor. Der ermittelte Fokusdurchmesser d_{FWHM} war 830 nm $\pm$10% ($\omega_0 = 710$ nm$\pm$10%). Zur Bestimmung des Fokusradius siehe Abschnitt 3.5.1. Die Energie der Ausgangspulse wurde durch Neutralfilter abgeschwächt, so dass mit dem Energiesteller die Pulsenergie im Fokus stufenlos zwischen 1 nJ und 200 nJ eingestellt werden konnte. Die Pulsanzahl konnte durch einen computergesteuerten Verschluss beliebig gewählt wer-

den.

Die Untersuchungen wurden auf einer 100 nm dicken, reinen Chromschicht durchgeführt. Die „Chrom auf Glas“-Proben sind kommerziell erhältlich und werden in der Computerchipherstellung als Basismaterial für Photolithographiemasken verwendet. Vor dem Experiment wurde die Chromoberfläche, wie in Abschnitt 3.5.3 beschrieben, gereinigt. Die Probe konnte mit einem XY-Achsensystem (Physik-Instrumente, zwei gekreuzte M-126.DG Lineartische) senkrecht zum Laserstrahl bewegt werden. Der konfokale Parameter des verwendeten Mikroskopobjektivs ist kleiner als zwei Mikrometer. Dies bedeutet für das verwendete Positioniersystem sehr hohe mechanische Anforderungen, denn für die Nanostrukturierung ist es erforderlich, dass sich der Laserfokus immer exakt auf der Probenoberfläche befindet. Mit einer Positioniergenauigkeit (Schrittweite) von 100 nm konnten diese Anforderungen erfüllt werden. Alle Experimente wurden an normaler Atmosphäre bei Raumtemperatur durchgeführt.

Die Ergebnisse werden im Folgenden vorgestellt. In Abbildung 4.3 (links) ist in der REM-Aufnahme eine blasenartige Oberflächenmodifikation zu erkennen, welche nach der Einstrahlung von 1.000 Pulsen mit einer Energie von 2,5 nJ (Fluenz 0,32 J/cm^2) auftritt. Bei geringerer Pulsanzahl und gleicher Pulsenergie wurde keine Modifikation beobachtet, wobei mit höherer Pulsanzahl und niedriger Pulsenergie wiederum eine Modifikation be-

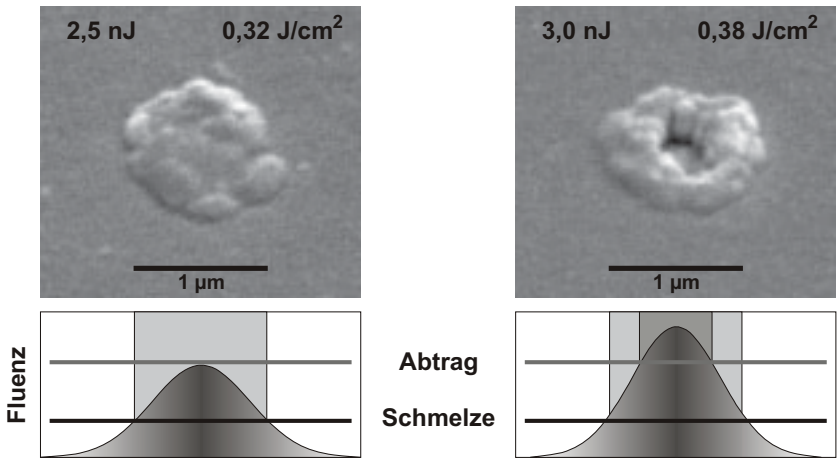


Abbildung 4.3: REM-Aufnahmen von Oberflächenmodifikationen auf einer 100 nm Chromschicht erzeugt durch 1.000 Laserpulse. Die blasenartige Aufschmelzung (links) ist mit einer Pulsenergie von 2,5 nJ (Fluenz 0,32 J/cm^2) und das Sub-Mikrometerloch (rechts) ist mit 3,0 nJ (Fluenz 0,38 J/cm^2) erzeugt. Schematisch ist die Laserfluenz mit der zugehörigen Schmelz- und Ablationsschwelle unterhalb der REM-Aufnahmen dargestellt.

obachtet werden konnte (siehe dazu Abbildung 4.6.a bei 10.000 Pulsen). Der Grund für die Veränderung des Materials besteht darin, dass es ab einer bestimmen Laserfluenz mit jedem Puls sukzessiv zum Schmelzen und anschließender Wiedererstarrung kommt, welches zu örtlichen Defekten im Gefüge führt und sich von Puls zu Puls akkumuliert. Die Stärke des Gefügedefekts pro Puls ist von der eingestrahlten Laserfluenz abhängig. Bei genügend hoher Defektakkumulation erscheint diese dann als volumenvergrößerte, blasenartige Oberflächenzerstörung. In diesem Fall ist die Laserpulsfluenz, wie schematisch in Abbildung 4.3 dargestellt, zwischen der Schmelzschwelle und der Abtragsschwelle. Wurde die Pulsenergie auf 3,0 nJ (Fluenz 0,38 J/cm^2) erhöht, so trat nach der Einstrahlung von 1.000 Pulsen ein Sub-Mikrometerloch in der Mitte der bestrahlten Fläche auf. Die Oberflächenmodifikation hatte ein torusförmiges Erscheinungsbild. In diesem Fall war die Spitzenfluenz des Laserpulses knapp oberhalb der Abtragsschwelle. In Abbildung 4.3 (rechts) ist schematisch die Fluenzverteilung im Fokus unter der zugehörigen REM-Aufnahme mit dem Sub-Mikrometerloch dargestellt.

Bei Erhöhung der Laserpulsenergie nahm die Größe des zentralen Loches und die torusförmige Struktur zu. Zur Illustrierung ist in Abbildung 4.4 eine Serie von REM-Aufnahmen mit unterschiedlichen Energien gezeigt. Die exakten Werte für die Schmelz-

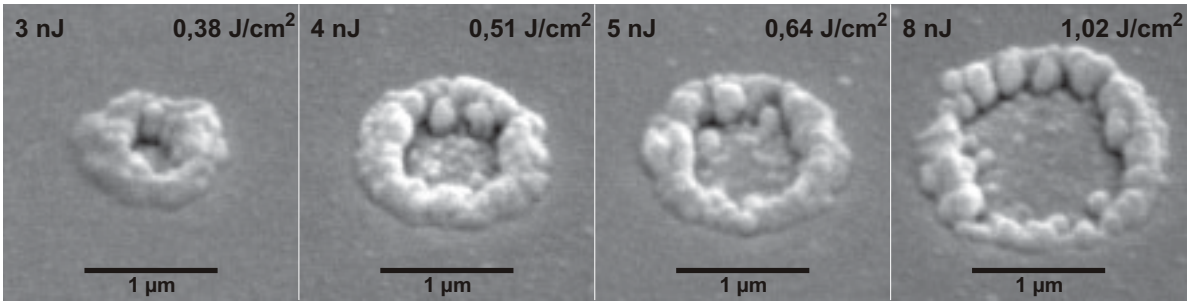


Abbildung 4.4: REM-Aufnahmensequenz von Oberflächenmodifikationen auf einer 100 nm Chromschicht, erzeugt durch 1.000 Laserpulse und unterschiedlichen Laserpulsenergien.

und Abtragsschwelle sind von der Oberflächenqualität, von der Metallschichtdicke und von der Pulsanzahl abhängig.

Der blasenartige Rand eines Sub-Mikrometerloches kann reduziert werden, indem weniger laserinduzierte Defekte eingebracht werden, d.h., für die Strukturierung muss eine geringere Pulsanzahl verwendet werden. In Hinblick auf die Sub-Mikrometerfabrikation ist dies sogar vorteilhaft, da weniger Laserpulse pro Struktur eine kürzere Prozesszeit bedeuten. Realisiert werden kann die Strukturierung mit einer niedrigeren Pulsanzahl durch

eine geringe Erhöhung der Pulsenergie. In Abbildung 4.5 ist eine REM-Aufnahmesequenz zur Entwicklung eines Loches in Abhängigkeit der Pulsanzahl bei konstanter Pulsenergie 5,0 nJ (Fluenz 0,64 J/cm^2) gezeigt. Wie zu erkennen ist, können ähnliche Ergebnisse wie

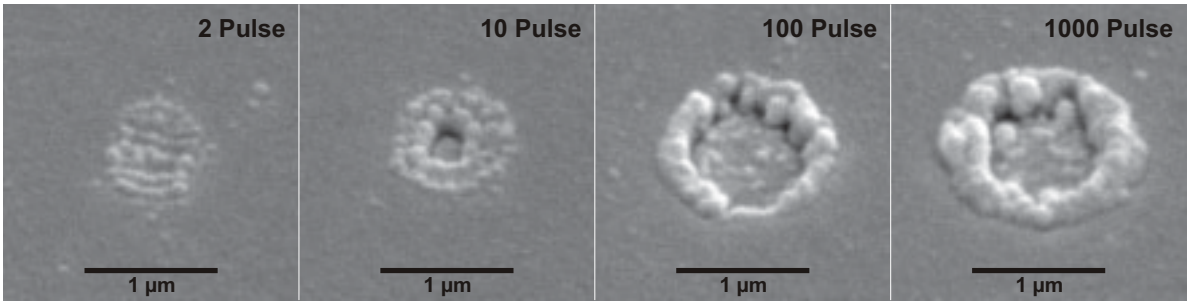


Abbildung 4.5: REM-Aufnahmensequenz von Oberflächenmodifikationen auf einer 100 nm Chromschicht erzeugt durch unterschiedliche Laserpulsanzahl bei 5 nJ (Fluenz 0,64 J/cm^2) Pulsenergie.

in Abbildung 4.3 bereits nach zwei bzw. zehn Pulsen erzielt werden. Jedoch handelt es sich bei der Modifikation nicht um Schmelzen und Wiedererstarren des Metalls, sondern um einen Materialabtrag, der geringer als die 100 nm Metallschicht ist. Eine blasenartige Struktur konnte für zwei bzw. zehn Pulse nicht aufgelöst werden. Eine höhere Pulsanzahl führt dazu, dass der bei zehn Pulsen noch als Modifikation erkennbare Bereich, wie anhand der REM-Aufnahme zu 100 Pulsen zu sehen ist, komplett abgetragen wird; jedoch entsteht der blasenartige Rand und wird mit zunehmender Pulsanzahl (siehe 1.000 Pulse) breiter.

Die radiale Ausdehnung des deformierten, blasenartigen Bereiches mit zunehmender Fluenz ist in Abbildung 4.6(a) zu 100, 1.000 und 10.000 Pulsen dargestellt. Die Mittelwerte sind gegeben durch

$$r_{melt}(N) = \frac{d_0}{2} \cdot \left[\ln\left(\frac{F}{F_{melt}(N)}\right) - \ln\left(\frac{F}{F_{abla}(N)}\right) \right] = \frac{d_0}{2} \cdot \ln\left(\frac{F_{abla}(N)}{F_{melt}(N)}\right), \qquad (4.1)$$

wobei $d_0 = 1200$ nm beträgt und die Schmelz- (F_{melt}) und Abtragsschwellen (F_{abla}) von der Pulsanzahl N abhängig sind. Die Wahl der Fitgeraden weichen von dem in Abschnitt 2.7 beschriebenen Verlauf ab; eine detaillierte Begründung hierfür findet sich in Abschnitt 4.1.2.

Es ist gezeigt, dass sich mit zunehmender Pulsanzahl der blasenartige Randbereich vergrößert. Die ermittelten Abtrags- und Schmelzschwellen sind in Abhängigkeit der Pulsanzahl N in Abbildung 4.6(b) aufgetragen. Für zwei bzw. zehn Pulse beträgt die Abtrags-

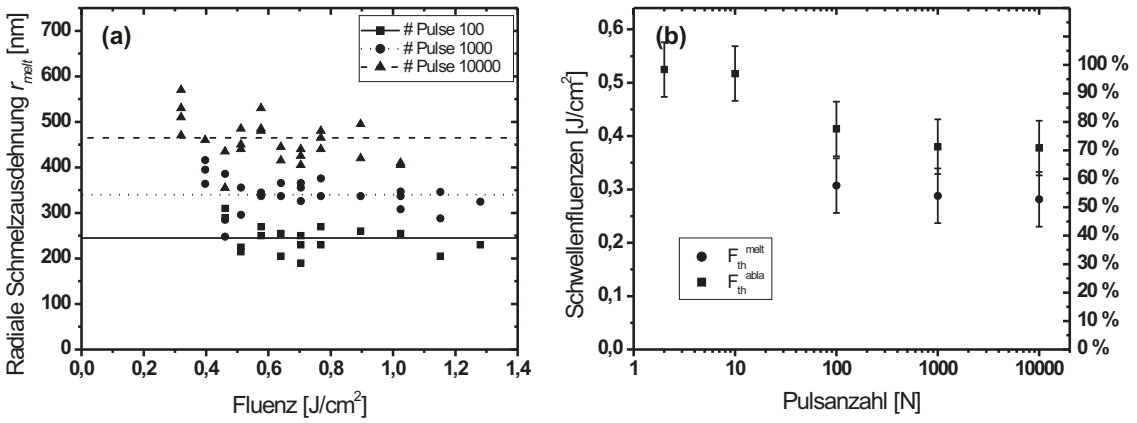


Abbildung 4.6: (a) Radiale Ausdehnung des deformierten, blasenartigen Bereiches bei Bestrahlung einer 100 nm Chromschicht mit verschiedener Pulsanzahl. (b) Schmelz- und Abtragsschwellen in Abhängigkeit von der Pulsanzahl für eine 100 nm Chromschicht.

schwellenfluenz für 100 nm Chrom auf Glas ca. 0,5 J/cm^2. Eine Schmelzschwelle konnte nicht bestimmt werden. Die Abtragsschwelle reduziert sich bei Einstrahlung von 10.000 Pulse um ca. 40 %. Die Schmelzschwelle liegt ca. 20 % unterhalb der jeweiligen Abtragsschwelle.

Die Herstellung von Löchern kleiner als das Beugungslimit ist ebenfalls mit ein oder zwei Pulsen möglich, siehe Abbildung 4.7. Die optimale Pulsenergie zum Abtragen der 100 nm Schicht liegt bei 6,0 nJ (Fluenz 0,76 J/cm^2). Der Lochdurchmesser nimmt mit steigender Pulsenergie schnell zu.

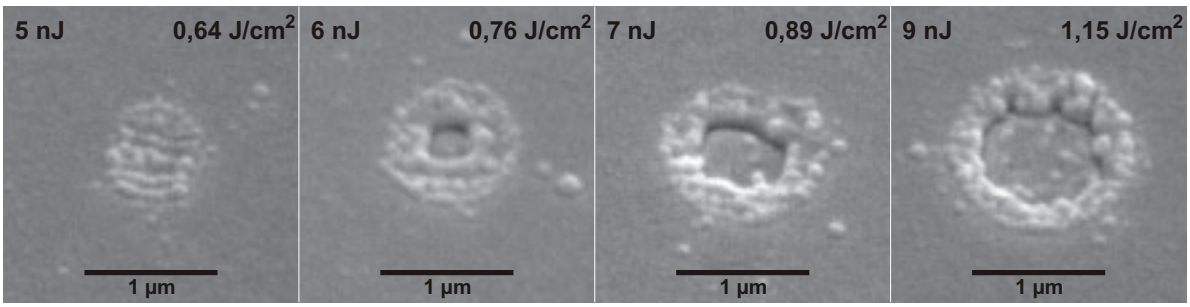


Abbildung 4.7: REM-Aufnahmensequenz von Oberflächenmodifikationen auf einer 100 nm Chromschicht, erzeugt durch je zwei Laserpulse und unterschiedliche Laserpulsenergien.

4.1.2 Charakterisierung der Strukturgrößen

Die im Abschnitt 4.1 beschriebenen Strukturierungsergebnisse des ersten Regimes werden anhand der Lochdurchmesser d_{abla} in Abhängigkeit zur eingestrahlten Laserpulsenergie E beschrieben. Nach Abschnitt (2.7) ist für den Lochdurchmesser

$$d_{abla} = \frac{d_0}{\sqrt{2}} \sqrt{\ln\left(\frac{E}{E_{th}^{abla}}\right)} \tag{4.2}$$

mit $d_0 = 2\,\omega_0$ zu erwarten. In Abbildung 4.8 sind die experimentellen Daten für die Ab-

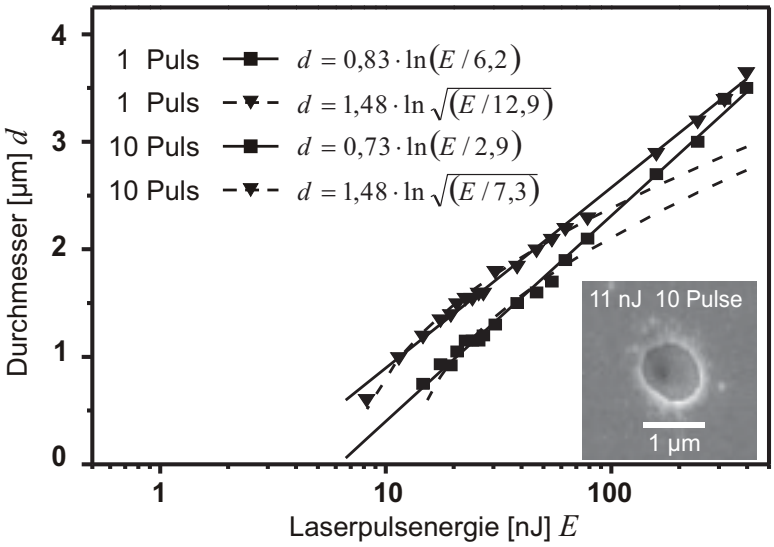


Abbildung 4.8: Abhängigkeit der Strukturgröße von der Laserpulsenergie für die Ablation mit einem Puls und zehn Pulsen. Unten rechts, Ablationsergebnis für zehn Pulse und 11 nJ.

lation mit einem einzigen Puls bzw. 10 Pulsen dargestellt. Das kleinste reproduzierbare Loch, welches mit dem Mikroskopobjektiv hergestellt werden konnte, hatte einen Durchmesser von ~ 500 nm.

Die Fitkurven nach der obigen Gleichung (4.2) sind gestrichelt aufgetragen. Es zeigt sich jedoch, dass die experimentellen Daten bei hohen Energien erheblich besser durch

$$d_{abla} = \frac{d_0}{\sqrt{2}} \ln\left(\frac{E}{E_{th}^{abla}}\right) \tag{4.3}$$

angepasst werden können. Der verantwortliche Mechanismus für die beobachtete lineare Abhängigkeit kann durch nichtlineare Effekte und Aberrationen in dem refraktiven Mikroskopobjektiv erklärt werden.

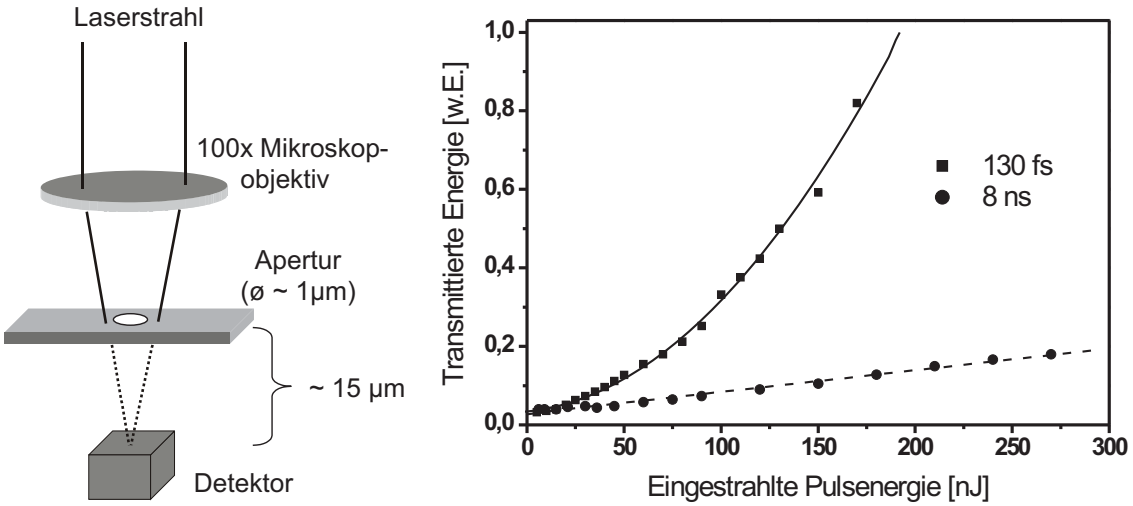


Abbildung 4.9: Versuchsaufbau zur Untersuchung der nichtlinearen Aberration im Mikroskopobjektiv (links) und die zugehörigen experimentellen Ergebnisse (rechts).

Zur Untersuchung der nichtlinearen Aberration in dem Mikroskopobjektiv ist das Experiment, wie in Abbildung 4.9 links skizziert, durchgeführt worden.
Eine mit Femtosekundenlaserpulsen hergestellte ca. einen Mikrometer große Blende wurde ca. 15 μm oberhalb des Mikroskopobjektivfokus positioniert. Die eingestrahlte Laserpulsenergie wurde für unterschiedliche Pulsdauern variiert und die transmittierte Energie aufgezeichnet. Während für Nanosekundenlaserpulse die transmittierte Energie linear mit der eingestrahlten Energie skaliert, wird für Femtosekundenlaserpulse ein nichtlinearer Anstieg des transmittierten Signals beobachtet. Dieses Verhalten kann durch Selbstfokussierung im Mikroskopobjektiv erklärt werden.
Zur Vermeidung von nichtlinearer Aberration im Mikroskopobjektiv und zur Überprüfung der Annahme wurden die Experimente zur Herstellung kleinster Lochdurchmesser mit einem Spiegel-Objektiv (Schwarzschild-Objektiv mit 36-facher Verkleinerung und 0,5 numerische Apertur) wiederholt. Der Fokusdurchmesser (FWHM) betrug 850 nm. In diesem Fall kann ein reproduzierbares Loch von 100 nm Durchmesser (Abbildung 4.10 rechts) in der Chromschicht erzeugt werden. Außerdem kann die in Gleichung (4.2) vorhergesagte Quadratwurzelabhängigkeit der Strukturgröße von der Laserpulsenergie (Abbildung 4.10 links) beobachtet werden. Die Ausgleichsfunktion lautet $d = 1,75/\sqrt{2} \cdot \sqrt{\ln(F/0,71)}$.
Der REM-Aufnahme in Abbildung 4.10 ist zu entnehmen, dass das 100 nm Loch von Oberflächenmodifikationen umgeben ist. Diese Modifikation kann Materialabtrag, Materialauswurf aber auch geschmolzenes Material sein. Für die Sub-Mikrometerstrukturierung

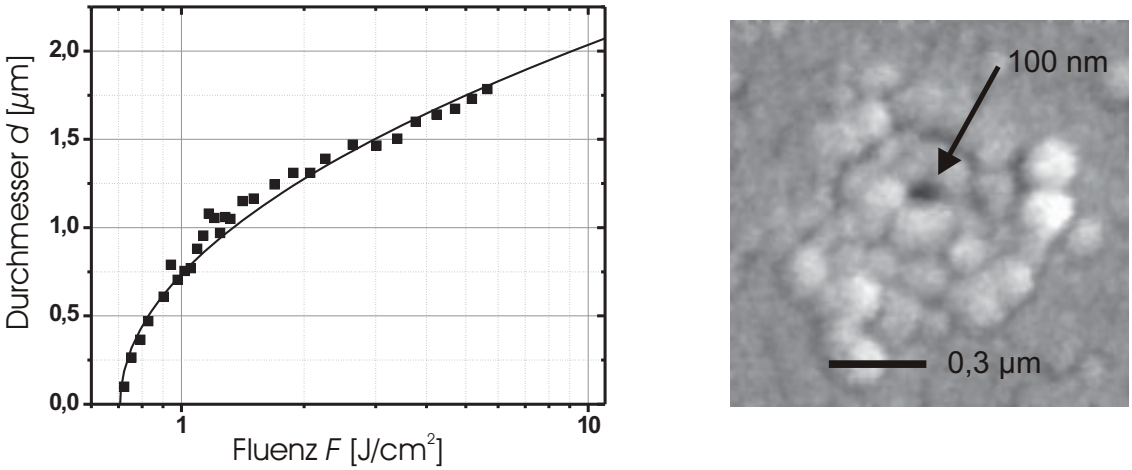


Abbildung 4.10: Abhängigkeit der Strukturgröße von der Laserfluenz (links) für die Ablation mit 10 Pulsen realisiert mit einem Schwarzschild-Objektiv. Die Ausgleichsfunktion ist $d = 1,75/\sqrt{2} \cdot \sqrt{\ln(F/0,71)}$. Ablationsergebnis für zehn Laserpulse (rechts). Der minimale Lochdurchmesser ist 100 nm. Der Rand des Loches weist starke Oberflächenmodifikationen auf.

ist dieses Phänomen von Nachteil. Eine detaillierte Untersuchung ist daher erforderlich.

4.1.3 Verringerung der Strukturgröße durch Airy-Verteilung

Die im vorherigen Kapitel beschriebene Schmelzschwelle beschränkt die Sub-Mikrometer-Strukturierung. Das Ziel ist es, möglichst scharfkantige Abtragsränder zu realisieren. Die Argumentation der Schmelzbreite über weich auslaufende Flanken des gaußschen Intensitätsprofils im Fokus führt zu dem Schluss, dass die Schmelzbreite reduziert werden kann, wenn steilere Flanken im Intensitätsprofil erzeugt werden.

Durch eine homogenere Ausleuchtung der Objektivpupille (Apertur) können steilere Flanken realisiert werden. Trifft eine ebene Wellenfront auf ein fokussierendes Element, so liegt in der Fokalebene eine Intensitätsverteilung vor, die als Airy-Funktion beschrieben werden kann (siehe Abbildung 4.11 [BWo97]. Unter der Annahme gleicher Spitzenintensität fallen die Flanken schneller ab als bei einer gaußschen Intensitätsverteilung.

Dieser Effekt wird unter anderem bei Lichtmikroskopen ausgenutzt, um die Auflösung des Systems zu erhöhen. Grundsätzlich hat die Airy-Verteilung eine geringere Halbwertsbreite als die Gaußverteilung. Kleinere Strukturgrößen sollten daher möglich sein.

Das Verhältnis des Laserstrahldurchmessers $(1/e^2)$ zum Pupillendurchmesser wird als Überstrahlfaktor T bezeichnet. Die Intensitätsverteilung an einer 3 mm Objektivpupille

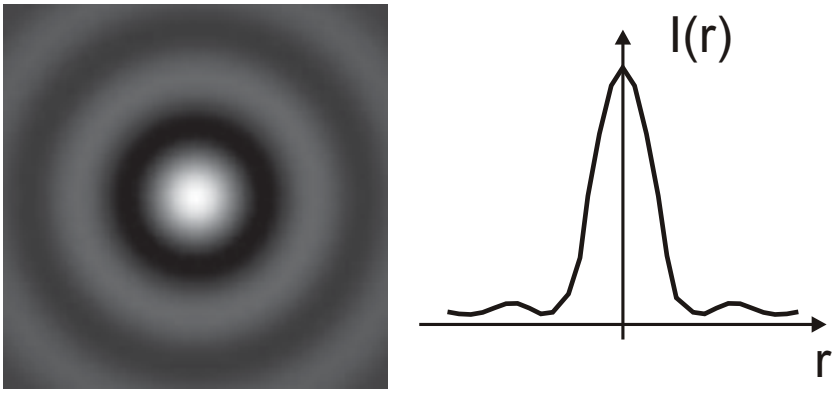


Abbildung 4.11: Intensitätsverteilung eines Airy-Verteilung.

ist in Abbildung 4.12(a) für die Überstrahlfaktoren $T = 0{,}5$, 1,0 und 4,0 dargestellt. Bei Kenntnis der Intensitätsverteilung auf einer Linse ist es möglich, durch Fouriertransformation die Intensitätsverteilung im Fokus zu bestimmen. In Abbildung 4.12(b) ist die Intensitätsverteilung im Fokus (jeweils normiert auf 1) zu den angegebenen Überstrahlfaktoren dargestellt. Die Berechnungen ergaben, dass ab einem Überstrahlfaktor $T = 3$ der Airy-Charakter überwiegt und bei weiter gesteigerter Überstrahlung kein Auflösungsgewinn und keine steileren Flanken mehr zu verzeichnen sind.
Das Verhalten der Strukturgröße in Abhängigkeit von dem Überstrahlfaktor T ist in Abbildung 4.13 dargestellt. Die unterschiedlichen Kurven zeigen die Strukturgröße unter der Annahme, dass die Ablationsschwelle bei 25 %, 50 % bzw. 75 % der Spitzenintensität liegt. Wird der Überstrahlfaktor von 1 auf 0,5 reduziert, ergibt sich eine ca. 150 % größere

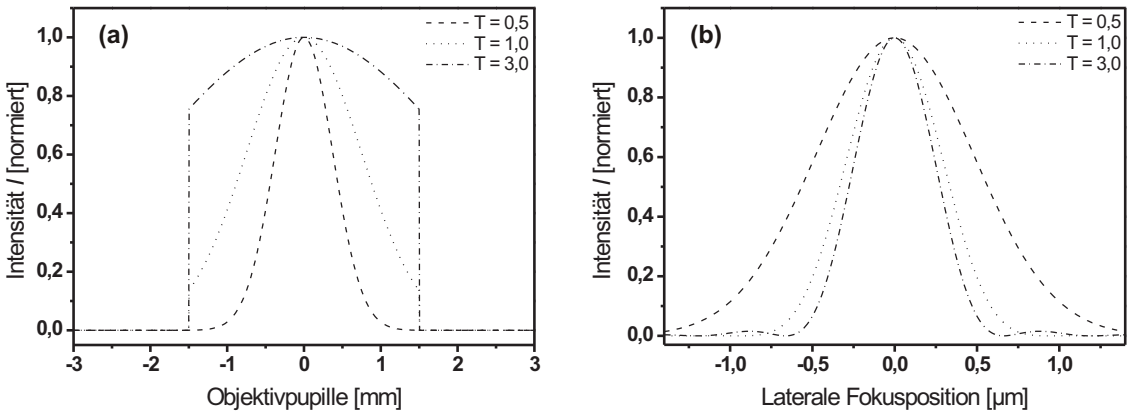


Abbildung 4.12: Intensitätsverteilung an einer 3 mm Objektivpupille (a) und durch Fouriertransformation berechnete Intensitätsverteilung im Fokus (b) für die Überstrahlfaktoren $T = 0{,}5$, 1,0 und 3,0.

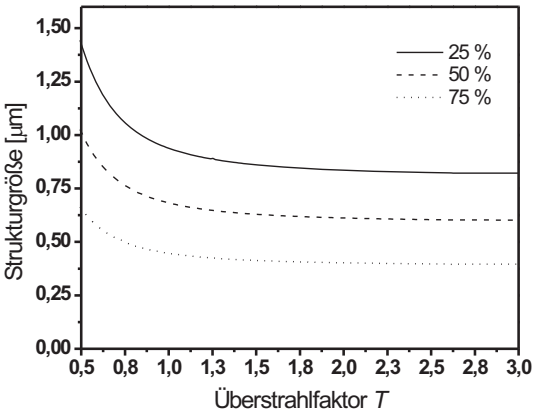


Abbildung 4.13: Berechnete Strukturgröße in Abhängigkeit vom Überstrahlfaktor T unter den drei verschiedenen Annahmen, dass die Ablationsschwelle bei 25 %, 50 % bzw. 75 % der Spitzenintensität liegt.

Struktur. Für den Fall, dass T auf 3 erhöht wird, reduziert sich die Struktur auf 85 %.
Für die Untersuchungen zur Verringerung der Strukturgröße und der Schmelzbreite durch Variation des Überstrahlfaktors wurde der in Abschnitt 4.1 beschriebene Versuchsaufbau in modifizierter Form verwendet. Das Vergrößerungsverhältnis des verwendeten Teleskops wurde variiert, so dass es möglich war, die 3 mm Apertur des Objektivs mit verändertem Laserstrahldurchmesser auszuleuchten. Es wurden vier unterschiedliche Überstrahlfaktoren T realisiert: 0,7 ($f1 = 120, f2 = 25$), 1,0 ($f1 = 120, f2 = 40$), 1,3 ($f1 = 120, f2 = 30$) und 3 ($f1, f2$ entfallen). Das Objektiv konnte somit beginnend mit einer gaußförmigen Intensitätsverteilung bis zu einer nahezu homogenen Intensitätsverteilung ausgeleuchtet werden. Bei den untersuchten Überstrahlfaktoren war es problematisch, einen direkten Vergleich zwischen den verwendeten Pulsenergien bzw. Fluenzen zu ziehen. Zum einen waren, wie oben beschrieben, die Intensitätsprofile unterschiedlich, was eine Bestimmung der Fluenz erschwert. Zum anderen unterscheiden sich die Spitzenintensitäten bei gleicher Pulsenergie aufgrund verschiedener Intensitätsverteilungen. Die Pulsenergie wurde hinter dem Objektiv mit einem Universal-Radiometer (Polytec Rm-6600, Polytec RjP-668) gemessen.
Die pulsanzahlabhängige Abtragsschwelle war für alle Überstrahlfaktoren innerhalb der 10%igen Messgenauigkeit gleich. Sie stimmen mit den in Abschnitt 4.1.1 beschriebenen Werten überein. Bei den Untersuchungen konnte keine Verkleinerung der Strukturgröße beobachtet werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei der Sub-Mikrometerstrukturierung immer mit der Intensitätsspitze abgetragen wird und, wie

anhand der Berechnung in Abbildung 4.13 gezeigt, schon bei 75% der Spitzenintensität keine Strukturverkleinerung mehr zu erwarten ist.
In Abhängigkeit der Pulsanzahl konnte eine Veränderung der Breite des modifizierten Randes beobachtet werden. Dies ist in Abbildung 4.14 dargestellt. Die Randbreite nimmt

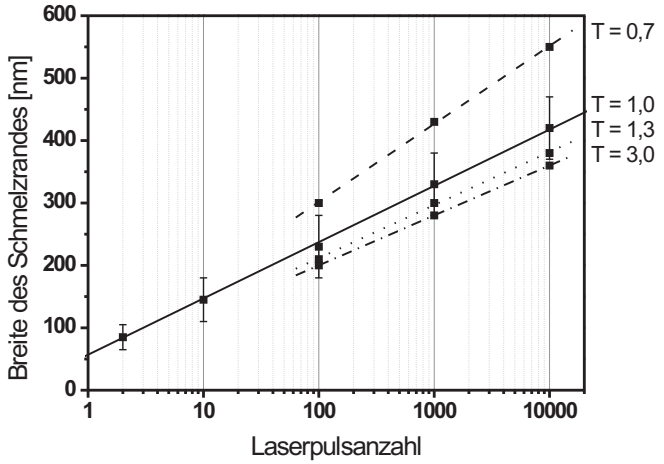


Abbildung 4.14: Breite des modifizierten Lochrandes in Abhängigkeit von der Pulsanzahl bei unterschiedlichem Überstrahlfaktor. Die Fehlerbalken sind wegen der Übersichtlichkeit nur für $T = 1,0$ aufgetragen.

annähernd linear mit dem Logarithmus der Pulsanzahl zu. Wurde die Objektivpupille nicht vollständig ausgeleuchtet ($T = 0,7$), so entstand gegenüber $T = 1,0$ bei den Pulsanzahlen 100, 1.000, 10.000 ein jeweils um ca. 30 % verbreiterter Schmelzbereich. Wurde die Objektivpupille nahezu homogen ausgeleuchtet ($T = 3,0$), so konnte der Schmelzbereich um ca. 15 % reduziert werden. Für kleine Pulsanzahlen konnte kein Unterschied zwischen den Überstrahlfaktoren beobachtet werden.

4.1.4 Maskenabbildung

Die vorliegende Intensitätsverteilung an einer Maske wird durch die Abbildungstechnik auf die Oberfläche einer Probe projiziert. Dabei liegt auf der Probenoberfläche im Idealfall ein Flattop-Profil in der Geometrie der Maske vor. Durch die Wahl der Optik wird der Abbildungsmaßstab festgelegt (siehe Abschnitt 3.4.3).
Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Strukturierung von dünnen Metallschichten mit der Maskenabbildung untersucht. Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 4.15 skizziert.

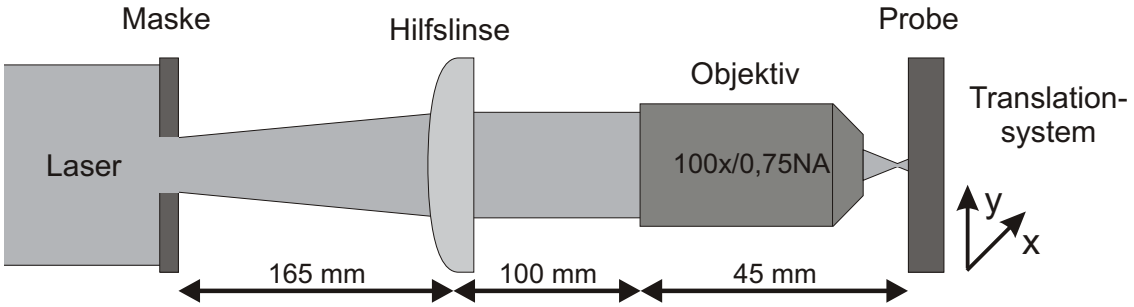


Abbildung 4.15: Experimenteller Aufbau für die Maskenabbildung mit 100fach Objektiv.

Der Aufbau entspricht dem eines gängigen Mikroskops, welcher jedoch, um eine Verkleinerung der Maske zu bekommen, in umgekehrter Weise genutzt wird. Da ein modernes Mikroskopobjektiv so konstruiert ist, dass es ins Unendliche abbildet, wird eine zusätzliche Linse (Tubuslinse) für die Abbildung verwendet.
Es wurde ein Abbildungsverhältnis von 100:1 gewählt, denn zum einen lassen sich durch die Mikrostrukturierung mit Femtosekundenlaserpulsen sehr einfach, qualitativ hochwertige Masken mit Strukturdurchmessern kleiner als 50 μm aus Metallblech schneiden und zum anderen können Abtragsstrukturen bis zum Beugungslimit untersucht werden. Das verwendete, 100fach Objektiv von der Firma Carl Zeiss weist eine numerische Apertur von 0,75 auf.
In Abbildung 4.16 ist der Zusammenhang zwischen der Maskengröße und der Größe der abgetragenen Struktur gezeigt. Bei einer Abbildung oberhalb des Beugungslimits skaliert

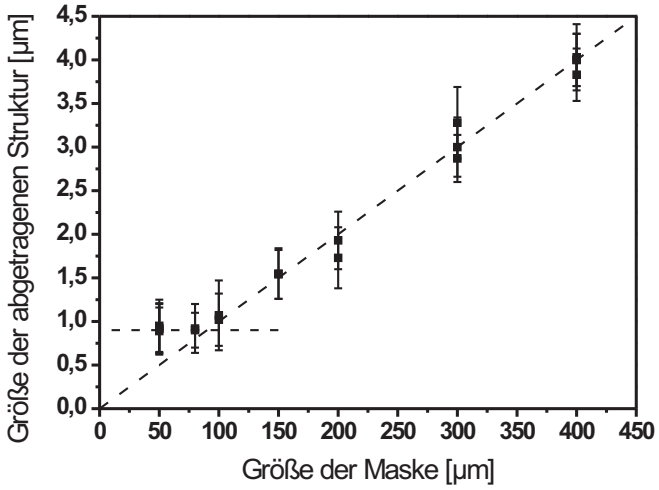


Abbildung 4.16: Größe der Abtragsstruktur in Abhängigkeit von der Maskengröße. Die Fehlerbalken resultieren aus der Variation und Qualität des Randstruktur.

die Größe der Abtragsstruktur linear zum Abbildungsverhältnis (diagonale Ausgleichsgerade). Wie theoretisch zu erwarten und in dem Bereich kleiner Masken (50 - 80 μm) zu erkennen ist, können mit der Abbildungstechnik keine Strukturen kleiner als das Beugungslimit hergestellt werden. Bei der Verwendung von einer 80 μm Lochblendenmaske und der Einstrahlung von nur 10 Pulsen konnte auf der 100 nm Chromschicht ein Loch mit einem Durchmesser von 900 nm erzeugt werden. Dies ist in Abbildung 4.17 (links) dargestellt. Die Ausbildung eines modifizierten Randes konnte vermieden werden, wohingegen bei der Einstrahlung von 100 Pulsen ein deformierter Rand von $\sim$ 150 nm entstand (siehe Abbildung 4.17 (rechts)). Eine Verbesserung der Randqualität für die Einstrahlung

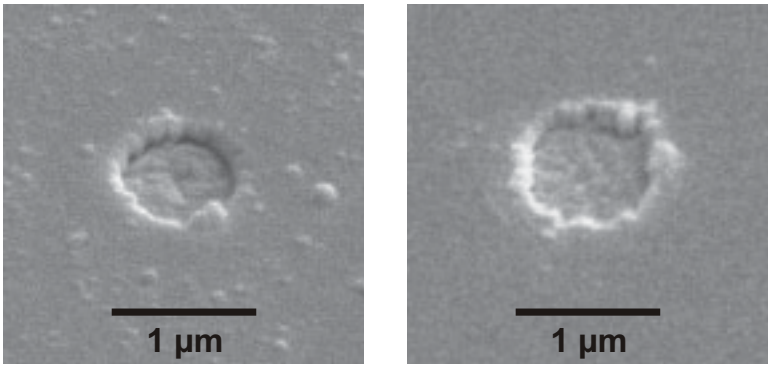


Abbildung 4.17: Abtrag einer 100 nm Chromschicht auf Glas durch Abbildung einer 80 μm Lochblende. links: 10 Pulse, rechts: 100 Pulse.

von mehr als 100 Pulsen ist nicht zu erwarten, da sich rechnerisch die Intensitätsverteilung in der Bildebene als die Summe vieler Airy-Verteilungen ergibt. Die schärfste Intensitätsflanke in der Bildebene ist demnach die einer Airy-Verteilung.
Obwohl die Randqualität bei Einstrahlung von mehreren Pulsen abnimmt, ist aber der Vorteil der Maskenabbildung, dass großflächige, komplizierte Strukturen abgetragen werden können (siehe Abbildung 4.18, links), ohne das Metallschichtträgermaterial (Quarzglas) zu zerstören. Im Abschnitt 5.1 ist eine aufwendige Struktur als Anwendungsbeispiel gezeigt. Abbildung 4.18 (rechts) zeigt unterschiedliche Intensitätsverteilungen zum Erzeugen gleicher Strukturgrößen in dünnen Metallschichten. Wird ein Gaußprofil mit großem Fokusdurchmesser (1) gewählt, so erzeugen die flachen Flanken die Ausbildung eines starken Schmelzrandes. Bei der Einstellung eines kleinen Fokus (2) ist zur Realisierung der gleichen Strukturgröße eine hohe Spitzenintensität zu wählen, wobei wiederum die Abtragsschwelle des Trägermaterial überschritten wird. Das Intensitätsprofil der Maskenab-

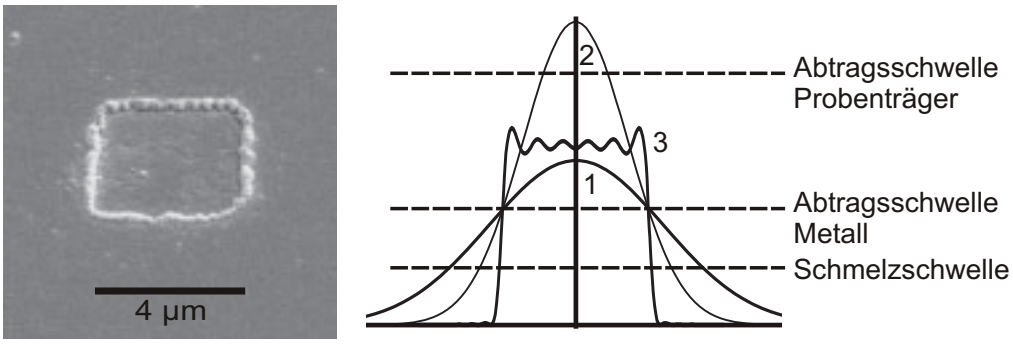


Abbildung 4.18: Abtragsergebnis einer 400 μm Rechteckmaske bei Einstrahlung von 100 Pulsen (links). Schematische Darstellung unterschiedlicher Intensitätsverteilungen zum Erzeugen gleicher Strukturgrößen in dünnen Metallschichten (rechts), Gaußprofile mit großem (1) und kleinem (2) Fokusdurchmesser und ein nahezu Flattopprofil bei der Maskenabbildung (3).

bildung (3) erlaubt steile Flanken, ohne jedoch die Abtragsschwelle des Trägermaterials zu überschreiten.

4.1.5 Zusammenfassung

Bei der Bearbeitung von dünnen Metallfilmen wird eine Schmelzschwelle beobachtet. Phänomenologisch lässt sich der modifizierte Bereich dadurch erklären, dass aufeinander folgende Laserpulse aufgrund mehrfachen Erwärmens und Abkühlens zu einem Anstieg der laserinduzierten Defekte führt. Das Material schmilzt durch die Wechselwirkung des Laserpulses lokal auf und erstarrt im Anschluss wieder. Je mehr Defekte erzeugt werden, desto deutlicher bildet sich der modifizierte Bereich aus. Die Schmelzschwelle liegt für eine 100 nm dicke Chromschicht ca. 20 % unterhalb der Ablationsschwelle. Die Ablationsschwelle für eine 100 nm dicke Chromschicht und einen Einzelpuls liegt bei ca. 0,5 J/cm^2. Die Ablationsschwelle reduziert sich um bis zu 40 %, wenn die Pulsanzahl auf 1.000 erhöht wird. Mit einem scharf fokussierten Laserstrahl ist eine scharfkantige Nanostrukturierung der Metallfilme nur möglich, wenn eine geringe Zahl von Pulsen (1 – 10 Laserpulse) pro Struktur verwendet wird.
Liegt im Fokus anstatt einer Gaußverteilung eine Airy-Verteilung vor, so reduziert sich rein rechnerisch die Halbwertsbreite des mittleren Peaks und damit verbunden der resultierende Lochdurchmesser. Experimentell konnte aber keine Reduktion der Ablationsgröße festgestellt werden. Die Breite des modifizierten Randes konnte aber um ca. 15 % verrin-

gert werden.
Mit der Maskenabbildungstechnik können Strukturen bis hinunter zum Beugungslimit abgetragen werden. Die Maskenabbildung ist ein hervorragendes Werkzeug um großflächige, komplizierte Strukturen herzustellen. Ein Trägermaterial mit höher Abtragsschwelle als die Metallschicht bleibt dabei unverändert.

4.2 Energieakkumulation in dünnen Metallschichten

Obwohl bei der Strukturierung von Festkörpern mit Femtosekundenlaserpulsen bis hinunter zu Strukturgrößen von einigen zehn Mikrometern der Wärmeeintrag ins angrenzende Material in erster Näherung vernachlässigt werden kann [CMN96], könnten aber für die Nanostrukturierung Temperaturveränderungen im Material sowohl in der Abtragszone als auch im Randbereich von ein bis zwei Mikrometern [NMJ97] beeinflussende Parameter sein. Würde ein Laserpuls auf eine Probe unterhalb der Abtragsschwelle eingestrahlt und wäre der Wärmetransport von dem bestrahlten Volumen ins umliegende Probenmaterial langsamer als der Wärmeeintrag, so würde sich die Temperatur im bestrahlten Volumen erhöhen. Nachfolgende Pulse würden die Temperatur im bestrahlten Volumen weiter erhöhen, bis schließlich die Ionentemperatur gleich der Schmelz- oder Verdampfungstemperatur des Materials ist und eine Oberflächenmodifikation bzw. ein Materialabtrag stattfindet. Rückschlüsse auf die Energieakkumulation im Material und den Wärmefluss lassen sich also über die Schmelz- oder Abtragsschwelle machen, denn in diesem Fall ist die Ionentemperatur im Material vergleichbar groß (siehe dazu Abschnitt 2.4).
Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss von akkumulierter Wärme anhand von dünnen Metallschichten untersucht. Metalle haben gegenüber dielektrischen Materialien eine hohe Wärmekapazität und eine hohe Wärmeleitfähigkeit und sind somit für die Wärmeakkumulationsexperimente gut geeignet. Die verwendeten Metallschichten aus Gold wurden von der Firma Layertec durch ein Magnetonsputterverfahren auf 0,5 Zoll Quarzglassubstrate, welche ausgezeichnete Oberflächenqualität und ebene Oberfläche ($\lambda/10$ bei 532 nm über der gesamten Probenoberfläche) aufwiesen, aufgebracht. Die Schichtdicken betragen 20, 35, 60, 75, 100, 200, 350, 500, 1.000, 1.500, 2.000 und 2.500 nm. Die Abtragsschwelle von Gold wurde in Abhängigkeit der eingestrahlten Pulsanzahl bestimmt. Die verwendeten Pulsanzahlen waren eins, fünf, zehn, 50, 100, 500 und 1.000.

Metalle haben in der Regel eine weitaus geringere Abtragsschwelle als dielektrische Werkstoffe, womit gewährleistet ist, dass das Trägermaterial bei den Untersuchungen nicht zerstört wird und hierdurch keine experimentellen Fehler auftreten.
Zur Untersuchung unterschiedlicher Volumina, und der damit verbundenen unterschiedlichen räumliche Geometrien für den Wärmefluss, wurden zwei verschieden große Flächen auf den Goldproben mit dem Laser bestrahlt. Der Durchmesser der kleinen Bestrahlungsfläche ist in der Größenordnung der Goldschichtdicken, während der Durchmesser der großen Fläche viel größer als die Goldschichtdicke ist. Mit der kleineren Bestrahlungsfläche kann, wie in Abbildung 4.19, links skizziert, ein radialer Wärmetransport von der Metalloberfläche ins Metall realisiert werden. Bei einer großen Bestrahlungsfläche hingegen ist der Wärmetransport, abgesehen vom Randbereich, im Idealfall eindimensional und nur von der Metalloberfläche in Richtung des Quarzglasprobenträgermaterials möglich (Abbildung 4.19, rechts). Experimente mit kleiner Bestrahlungsfläche werden im Folgenden mit „kleiner Fokus“ und Experimente mit großer Bestrahlungsfläche mit „großer Fokus“

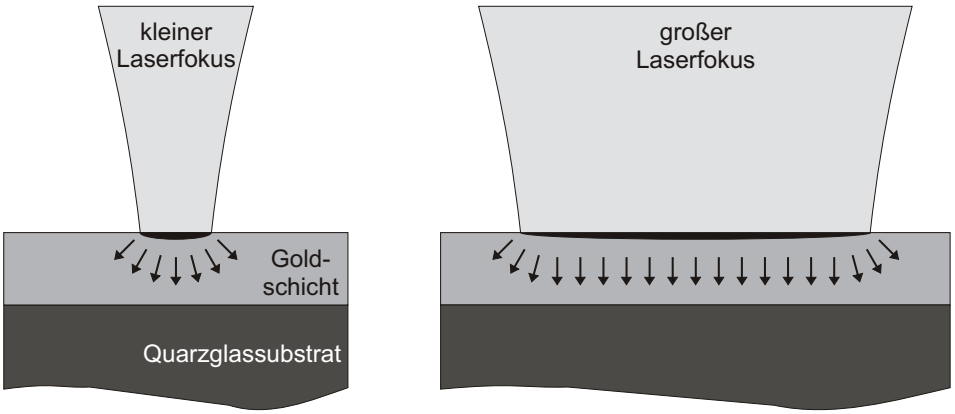


Abbildung 4.19: Wärmetransport bei einem kleinen Fokus (links) und einem großen Fokus (rechts). Der Wärmetransport ist durch Pfeile dargestellt.

bezeichnet. Ein kleiner und ein großer Fokus bei den Untersuchungen erlaubte somit einen Vergleich zwischen der Wärmeakkumulation bei der Nano- und Mikro-Strukturierung.
Zur Durchführung der Experimente wurde das Femtosekundenlasersystem *Compact Pro* mit 30 fs Pulsdauer verwandt. Die Fokusdurchmesser wurden, wie in Abschnitt 3.5.1 beschrieben, ermittelt. Für 800 nm Laserwellenlänge wurde zur Erzeugung eines großen Fokusdurchmessers (17 μm) ein Achromat mit 400 mm Brennweite eingesetzt. Für 400 nm Laserwellenlänge wurde eine Quarzlinse mit 150 mm Brennweite genutzt, womit sich ein

großer Fokusdurchmesser von 20 μm erzeugen ließ. Ein größerer Fokus bei der zweiten Harmonischen trotz kürzerer Brennweite ist auf die Verwendung verschiedener Linsentypen, aber besonders auf die verschlechterte Strahlqualität (M^2) aufgrund der Frequenzkonversion zurückzuführen. Die Bereitstellung eines kleinen Fokus erfolgte für beide Laserwellenlängen mit dem in Abschnitt 3.4.2 beschriebenen Schwarzschildobjektiv. Somit betrug für 800 nm der kleine Fokusdurchmesser 780 nm und für 400 nm der kleine Fokusdurchmesser 460 nm. Die Positionierung der Proben mit dünnen Goldschichten erfolgte mit einem XY-Achsensystem (Physik Instrumente, zwei gekreuzte M-126.DG Lineartische). Der Laserfokus lag bei den Experimenten immer auf der Oberfläche der Metallschicht.

4.2.1 Schwellenfluenz von Gold

Im folgenden Abschnitt werden die Untersuchungsergebnisse zum Abtragsschwellenverhalten mit kleinem und großem Fokus auf dünnen Metallschichten beschrieben. Die Abtragsschwelle ist so definiert, dass nach Wechselwirkung des Laserpulses mit der Metallschicht eine sichtbarer Abtrag erkennbar ist. Der sichtbare Abtrag ließ sich in der Dunkelfeldeinstellung eines optischen Mikroskops einfach bestimmen.

Bestrahlungsfläche (FWHM) $\gg$ Schichtdicke d - Großer Fokus

Die ermittelten Abtragsschwellen für einen großen Fokus sind in Abbildung 4.20 links für 800 nm und rechts für 400 nm Laserwellenlänge dargestellt. Zur übersichtlichen Darstellung sind nur die Daten für einen, zehn, 100 und 1.000 Pulse aufgetragen. Weiter sind Ausgleichskurven für Schwellenwerte mit gleicher Pulsanzahl eingezeichnet.
Das schichtdickenabhängige Verhalten ist für die verwendeten Pulsanzahlen gleich. Mit zunehmender Schichtdicke steigt die Abtragsschwelle stark an, bis sie schließlich ab einer Schichtdicke von ca. 350 nm schichtdickenunabhängig wird und somit konstant bleibt. Dieses Verhalten wurde sowohl für 800 nm als auch für 400 nm Laserwellenlänge beobachtet. Die experimentellen Daten für Schichtdicken > 1500 nm sind nicht mehr aufgetragen.
Die Abtragsschwellen für einen Puls sind am größten. Mit steigender Pulsanzahl nimmt die Abtragsschwelle ab. Dies ist deutlich für Schichtdicken > 350 nm erkennbar, aber auch schon bei kleineren Schichtdicken aufzulösen.

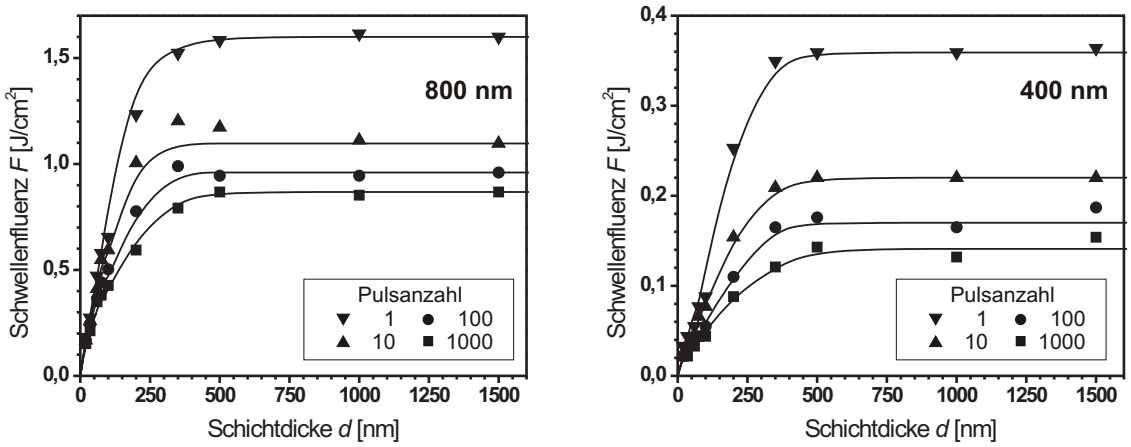


Abbildung 4.20: Schwellenfluenzen von dünnen Goldschichten auf Quarzglas. Der Fokusdurchmesser war größer als die untersuchten Schichten. Links sind die Ergebnisse für 800 nm und rechts für 400 nm Laserwellenlänge aufgetragen.

Bei der Einstrahlung von 800 nm Laserwellenlänge ist die Abtragsschwelle ca. viermal so groß wie bei 400 nm. Die Diskussion zu den Schwellenwerten in Abhängigkeit der Wellenlängen wird in den folgenden Abschnitten geführt.

Bestrahlungsfläche (FWHM) $\simeq$ Schichtdicke d - Kleiner Fokus

In Abbildung 4.21 sind die Schwellenwerte für Gold bei Einstrahlung mit einem kleinen Fokus dargestellt. Im linken Graph sind die Ergebnisse zu 800 nm und im rechten Graph

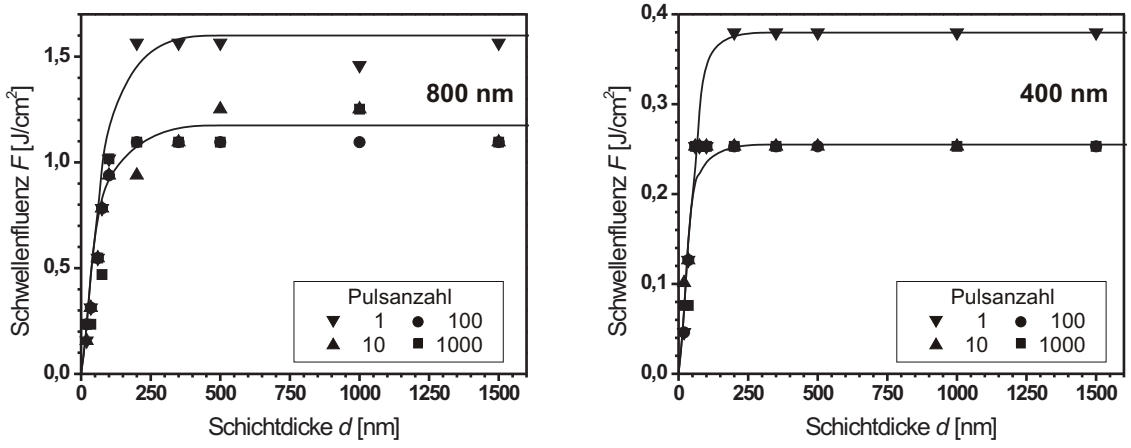


Abbildung 4.21: Schwellenfluenzen von dünnen Goldschichten auf Quarzglas. Der Fokusdurchmesser war im Bereich der untersuchten Schichtdicken. Links sind die Ergebnisse für 800 nm und rechts für 400 nm Laserwellenlänge aufgetragen.

die Ergebnisse zu 400 nm Laserwellenlänge für die Pulsanzahlen eins, zehn, 100 und 1.000 aufgetragen. Für die übersichtliche Darstellung sind Ausgleichskurven eingezeichnet.
Die Schwellenwerte steigen mit zunehmender Schichtdicke rapide an und bleiben ab ca. 200 nm konstant. Ab dieser Dicke ist der Schwellwert schichtdickenunabhängig. Für fünf bis 1.000 Pulse waren die Schwellenwerte identisch. Lediglich die Einzelpulsschwellen waren für beide Laserwellenlängen ca. 40 % höher. Für 800 nm Laserwellenlänge war die Einzelpulsschwelle ca. viermal so groß wie für 400 nm Wellenlänge.

Wellenlängenabhängige Abtragsschwelle

Der große Unterschied zwischen den Schwellen beider Wellenlängen bei Gold lässt sich qualitativ durch die Reflektivität und die optische Eindringtiefe erklären. Diese sind in Abbildung 4.22 in Abhängigkeit der eingestrahlten Wellenlänge aufgetragen; außerdem ist die spektrale Breite der Laserpulse gekennzeichnet. Gold zeigt als gelb-rötliches Metall eine hohe Reflektivität für Wellenlängen größer 600 nm. Im kurzwelligeren Bereich

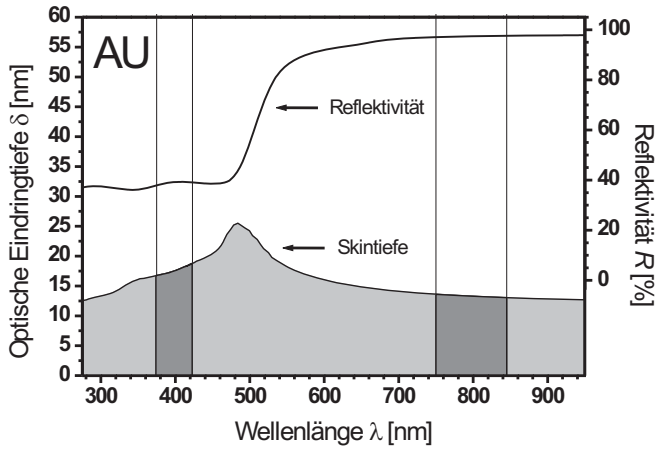


Abbildung 4.22: Reflektivität und optische Eindringtiefe δ von Gold in Abhängigkeit der Wellenlänge [WKL78].

reflektiert es dagegen deutlich weniger. Für 800 nm Wellenlänge beträgt die Reflektivität 97 %, während für 400 nm nur noch etwa 40 % des eingestrahlten Lichtes reflektiert werden. Die optische Eindringtiefe hingegen ist für 800 nm geringer. Sie beträgt nur 13,5 nm, während die optische Eindringtiefe 17,5 nm für 400 nm Laserwellenlänge beträgt. Da nun die 400 nm Laserstrahlung tiefer ins Metall eindringt, muss der Laserpuls höhere Energie haben, um die kritische Ionentemperatur für die Schwelle zu erreichen. Quantitativ

ist diese Erklärung noch nicht ausreichend, da der Unterschied der Schwellen geringer ausfällt als sich aus den nicht reflektierten Intensitätsanteilen und unterschiedlichen optischen Eindringtiefen zusammen ergeben würde.
Die Untersuchungen an den Goldproben wurden nicht unter Reinraumbedingungen, sondern an normaler Atmosphäre durchgeführt, wobei es möglich ist, dass sich auf den Proben im Laufe der Zeit Öle, Feuchtigkeit und Schwebestoffe aus der Luft in Form eines sehr dünnen Films abgesetzt haben. Ein möglicher Ansatz zur Deutung der restlichen Diskrepanz wäre daher ein von der Wellenlänge abhängiges, verändertes Absorptionsverhalten durch den sehr dünnen Film.

4.2.2 Vergleich zwischen der Mikro- und Nanostrukturierung

Abgesehen von den absoluten Werten ist das Schwellenverhalten für die eingestrahlten Laserwellenlängen tendenziell gleich. Ein deutlicher Unterschied zeigt sich aber beim Vergleich zwischen kleinem und großem Fokus.
Zusammenfassend aus den vorherigen Abschnitten lassen sich zwei wesentliche Unterschiede erkennen. Zum einen bleibt bei einem kleinen Fokus schon bei einer ungefähr 200 nm dicken Schicht die Schwelle konstant, während für einen großen Fokus erst ab ungefähr 350 nm die Schwelle schichtdickenunabhängig wird. Zum anderen ist bei einem kleinen Fokus die schichtdickenunabhängige Schwelle ebenfalls pulsanzahlunabhängig, wohingegen bei einem großen Fokus mit zunehmender Pulsanzahl der Schwellwert sinkt.
Der sich bei einer dünneren Metallschicht reduzierende Schwellwert ist durch die gesamte Wechselwirkungstiefe des Laserpulses zu verstehen. Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, beträgt bei Gold die tatsächliche Eindringtiefe ca. 100 nm [BDF00]. Diese setzt sich zusammen aus der optischen Eindringtiefe des Laserpulses und der thermischen Eindringtiefe der Elektronen. Die thermische Eindringtiefe wird auch in der Literatur als ballistische Eindringtiefe bezeichnet [Hoh98]. Wie in Abbildung 4.23 sowohl für einen kleinen als auch für einen großen Fokus zu erkennen ist, stimmt dies gut mit dem linear ansteigenden Schwellwert bis ca. 100 nm überein. Die Breite des Intervalls bis zum schichtdickenunabhängigen Bereich ist durch Energieabfluss aus dem bestrahlten Volumen zu verstehen. Während bei einem kleinen Fokus der Energieabfluss kugelförmig ($\sim r^3$) ist, ist bei einem großen Fokus der Energieabfluss nur eindimensional ($\sim r$) in Richtung der Trägermate-

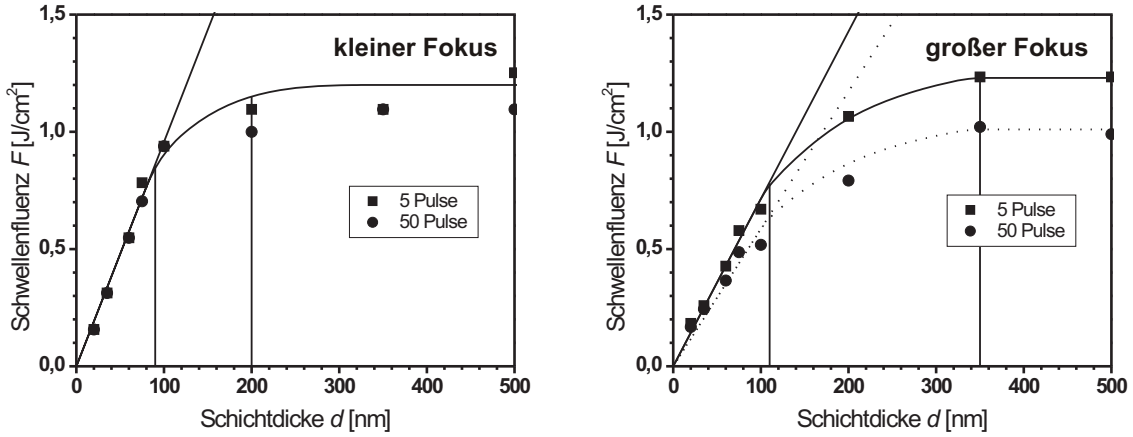


Abbildung 4.23: Einfluss der optischen Eindringtiefe bei einem kleinen und einem großen Fokus. Aufgetragen sind die Schwellenwerte für fünf und 50 Pulse bei 800 nm Laserwellenlänge.

rialoberfläche. Dies bedeutet, dass bei einem großen Fokus der Energieabfluss noch tiefer ins Material stattfindet muss.

Für die Diskussion des schichtdickenunabhängigen Bereiches sind in Abbildung 4.24 die Schwellenfluenzen F_{th} für einen kleinen und großen Fokus gemittelt über die Schichtdicken von 500 nm bis 2500 nm und normiert auf die Schwellenfluenz für einen kleinen Fokus sowohl für 800 nm (links) als auch für 400 nm (rechts) in Abhängigkeit von der Pulsanzahl N dargestellt. Die jeweiligen Einzelpulsschwellenwerte sind identisch für den kleinen und den großen Fokus. Jedoch weichen sie von dem beschriebenen Pulsanzahlverhalten ab. Dies ist jedoch zu verstehen, da bei jedem Laser-Materie-Wechselwirkungsexperiment der erste Puls eine Sonderstellung einnimmt. Die noch unbehandelte und möglicherweise leicht verschmutzte Metalloberfläche wird durch den ersten Puls verändert oder gereinigt. Dieser Effekt wird auch bei der Laserreinigung von Oberflächen ausgenutzt [TLZ92]. Für die nachfolgenden Laserpulse gelten somit andere Anfangsbedingungen; die Oberfläche hat ein verändertes Absorptionsverhalten. Für die weitere Diskussion zu den Schwellenwerten werden daher die experimentellen Daten eines einzelnen Laserpulses ausgenommen.

Dass bei einem kleinen Fokus die Schwellenfluenz konstant bleibt, während sie bei einem großen Fokus mit zunehmender Pulsanzahl sinkt, lässt sich, wie erwartet, allein mit der Wärmeakkumulation in der Metallschicht erklären. Während bei einem kleinen Fokus die in das Metall eingebrachte Wärme radial ($\sim r^3$) abfließen kann, ist bei dem großen Fokus der Wärmefluss hauptsächlich senkrecht ($\sim r$) zur Quarzglasoberfläche gerichtet. Die Wärme kann zwischen den Laserpulsen nicht vollständig abfließen und somit kommt es

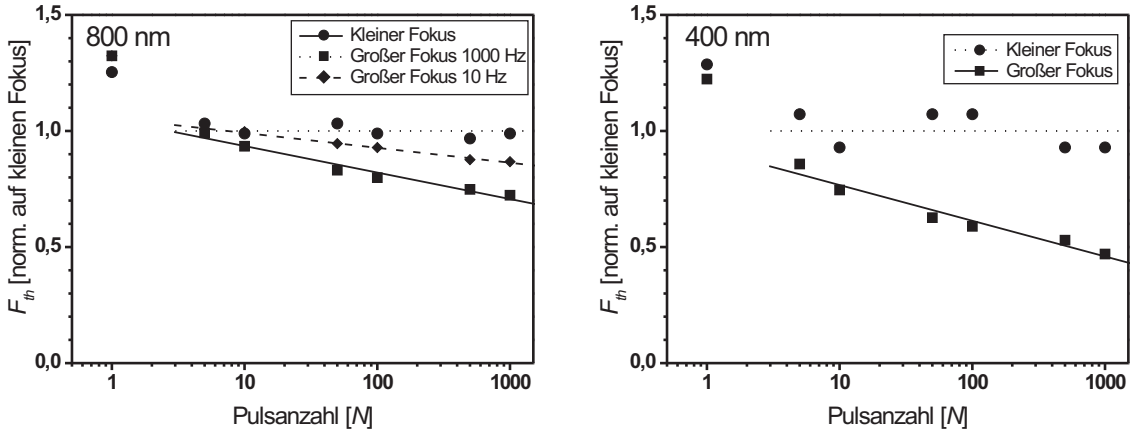


Abbildung 4.24: Aus den Schichtdicken von 500 nm bis 2500 nm gemittelte Abtragsschwellen für 800 nm und 400 nm Laserwellenlänge. Im jeweiligen Graphen sind die Abtragsschwellen für den großen und den kleinen Fokus aufgetragen.

zu einem Aufheizen der Metallschicht im Fokusbereich. Daher wird weniger Pulsenergie benötigt, um die kritische Ionentemperatur zu erreichen und die Schwellenfluenz sinkt. Hat das Material zwischen den Laserpulsen mehr Zeit zum Abkühlen, so gleicht sich die Schwellenfluenz für einen großen Fokus wieder an die des kleine Fokus an. Dies ist in Abbildung 4.24 für 800 nm im Vergleich zwischen 10 Hz und 1.000 Hz gezeigt. Jedoch sind die Schwellenwerte für 10 Hz noch nicht absolut identisch mit denen des kleinen Fokus, was darauf hindeutet, dass trotz der langen Zeit zwischen den Pulsen immer noch Wärme akkumuliert wird. Um diesen Punkt zu bestätigen, wurden Untersuchungen mit noch geringere Repetitionsrate durchgeführt, diese wiesen jedoch wegen der langen Messzeit zu starke experimentelle Fehler auf. Die ultimative Schwelle, also der Wert unter dem, trotz steigender Pulsanzahl, keine Modifikation oder kein Abtrag möglich ist, ist durch das Gleichgewicht zwischen Wärmeabfuhr und pro Laserpuls neu eingebrachter Energie gegeben.

Die empirisch ermittelte Ausgleichsfunktion zur Beschreibung der pulsanzahlabhängigen Schwellenfluenz lautet:

$$F_{th}(N) = A_1 \cdot \exp(-A_2 \cdot N) + \frac{B_1}{1 + B_2 \cdot \sqrt{N}} + C \tag{4.4}$$

Durch den ersten Term wird das Abkühlen des bestrahlten Volumens zwischen den einzelnen Laserpulsen beschrieben. Im zweiten Term werden alle Änderungen im Reflexions- und Absorptionsverhalten, sowie der optische Eindringtiefe aufgrund der Temperaturerhöhung und elastischen Oberflächenmodifikation zusammengefasst. Die Konstante C

beschreibt die ultimative Abtragsschwelle für eine unendliche Pulsanzahl. In Tabelle 4.1 sind die ermittelten Daten für die Ausgleichskurve von 800 nm und 400 nm Laserwellenlänge zusammengefasst. Mit den bisherigen Untersuchungen kann der zweite Term

Wellenlänge λ	A_1	A_2	B_1	B_2	$C = F_{th}(N_\infty)$ [J/cm^2]	$F_{th}(N = 1)$ [J/cm^2]
400 nm	0,11	0,15	0,10	0,07	0,12	0,31
800 nm	0,14	0,15	0,46	0,21	0,82	1,32

Tabelle 4.1: Anhand der Ausgleichsfunktion (4.4) ermittelte Konstanten sowie die ultimativen und Einzelpuls-Schwellenfluenzen von dünnen Goldschichten bei 800 nm und 400 nm Laserwellenlänge.

nicht weiter aufgeschlüsselt werden. Weiterführende Experimente, die das Reflexion- und Absorptionsverhalten während des Laserpulses oder die Änderung der elastischen Oberflächenmodifikation untersuchen, wären hierzu notwendig.
Durch die Ausgleichsfunktion (4.4) können aber anhand experimenteller Daten Aussagen über die Abtragsschwelle eines einzelnen Laserpulses sowie über die ultimative Abtragsschwelle getroffen werden. Sie sind in Tabelle 4.1 eingetragen. Das in verschiedenen Veröffentlichungen verwendete Potenzgesetz von Jee [JBW88]

$$F_{th}(N) = F_{th}(1) \cdot N^{\varepsilon - 1}, \tag{4.5}$$

mit ϵ im Intervall zwischen 0 und 1, welches die Einzelpulsschwelle mit der Mehrpulsschwelle verknüpft, stimmt gut mit der Ausgleichsfunktion überein. Die Konstanten nach Jee sind $F_{th}(1) = 1,31$ J/cm^2 und $\epsilon = 0,94$ für 800 nm und $F_{th}(1) = 0,30$ J/cm^2 und $\epsilon = 0,88$ für 400 nm. Mit dem Potenzgesetz kann jedoch keine ultimative Schwelle bestimmt werden. Diese muss jedoch immer existieren, da anderenfalls ein unphysikalischer Prozess vorliegen würde, bei dem bei einer noch so geringen Laserpulsenergie ab einer bestimmten Pulsanzahl Materialabtrag stattfinden würde.

4.2.3 Numerische Berechnung zu dünnen Schichten

Bei der Wechselwirkung Femtosekundenlaserpulse mit Festkörpern kommt es zu einem starken Ungleichgewicht zwischen den Elektronen und dem Ionengitter. Die Temperaturen der Elektronen und der Ionen können mit dem Zwei-Temperatur-Modell berechnet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Zwei-Temperatur-Modell verwendet, um die

Temperaturverteilung in dünnen Metallschichten zu bestimmen.
Die Grundlagen und die numerische Vorgehensweise zur Berechnung des Zwei-Temperatur-Modells für dünne Metallschichten sind in Abschnitt 2.5 detailliert beschrieben. Der benutzte Programmcode ist in dem Anhang B.2 zu finden. Für die Berechnungen wurden die in Anhang A zusammengestellten Parameter für Aluminium verwendet. Die Laserpulsdauer betrug 100 fs und die verwendete Fluenz war 0,2 J/cm^2.
Entscheidend für den Abtragsprozess ist die Ionentemperatur. Das räumliche und zeitliche Verhalten der Ionentemperatur wird im Folgenden anhand von unterschiedlich dicken Metallschichten diskutiert. Die gewählten Schichtdicken sind 100 nm, 150 nm, 200 nm und 500 nm, wobei für Schichtdicken $>$ 500 nm keine nennenswerten Änderungen mehr festzustellen sind und somit diese Dicke bereits stellvertretend für das Volumenmaterial steht.
Abbildung 4.25 zeigt das zeitliche Verhalten der gewählten Schichtdicken jeweils an vier unterschiedlichen Positionen der Schicht. Aufgetragen sind die Ionentemperaturen auf der Oberfläche, einem Viertel der Schichtdicke, auf der Hälfte der Schichtdicke sowie auf der Rückseite der Schicht.
Beim Volumenmaterial (500 nm) ist die maximale Ionentemperatur auf der Probenoberfläche zu finden. Sie ist nach 54 ps erreicht und nimmt aufgrund des Wärmetransportes ins Material wieder ab. Die maximale Temperatur in den anderen Schichttiefen wird erst zu einem späteren Zeitpunkt erreicht. Nach ca. 1500 ps hat sich die Wärme über die Schicht verteilt und ist überall nahezu gleich. Bei einer dünneren Schicht (200 nm) ist der maximale Temperaturwert auf der Probenoberfläche nicht mehr so stark ausgeprägt. Die homogene Temperatur über die gesamt Schichtdicke liegt bereits nach 300 ps vor. Die maximale Temperatur ist bei 150 nm und 100 nm Schichtdicke auch zuerst auf der Oberfläche erreicht, der Wärmetransport erfolgt unmittelbar in die tieferen Schichten. Mit abnehmender Schichtdicke nimmt die homogen verteile Endtemperatur in der Schicht zu, denn die gleiche Energie muss sich auf eine geringeres Volumen verteilen.
Abbildung 4.26 zeigt die Ionentemperatur in Abhängigkeit von der Schichttiefe zu festen Zeitpunkten (1, 5 10, 25 und 50 ps). Unmittelbar nach Einstrahlen des Laserpulses (1 ps) ist die Ionentemperatur in der gesamten Schicht noch sehr gering. Sie nimmt auf der Oberfläche rapide zu und verteilt sich schnell in dem Schichtvolumen. Beim Volumenmaterial (500 nm) ist nach 50 ps in einer Schichttiefe von 400 nm ein Temperaturanstieg zu erkennen. Wie es für das Modell zu erwarten ist, ist bei den dünneren Schichten beim

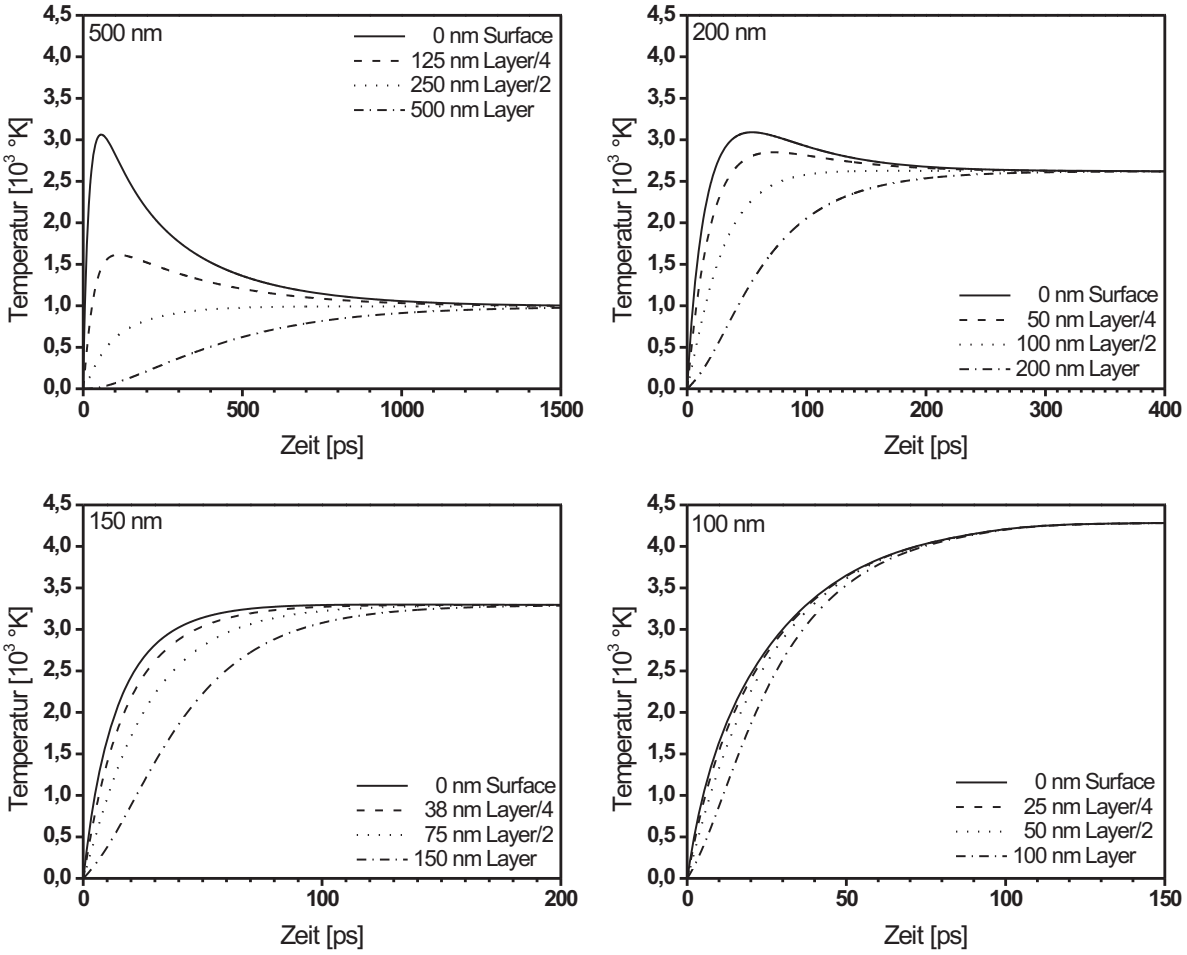


Abbildung 4.25: Numerische Berechnung mit dem Zwei-Temperatur-Modell. Ionentemperatur in Aluminium in Abhängigkeit der Zeit bei verschieden Schichtdicken (100, 150, 200 und 500 nm) in unterschiedlichen Schichttiefen.

Übergang zum Trägermaterial ein Temperatursprung erkennbar. Je dünner die Schicht ist, desto schneller hat sich die Ionentemperatur homogenisiert.

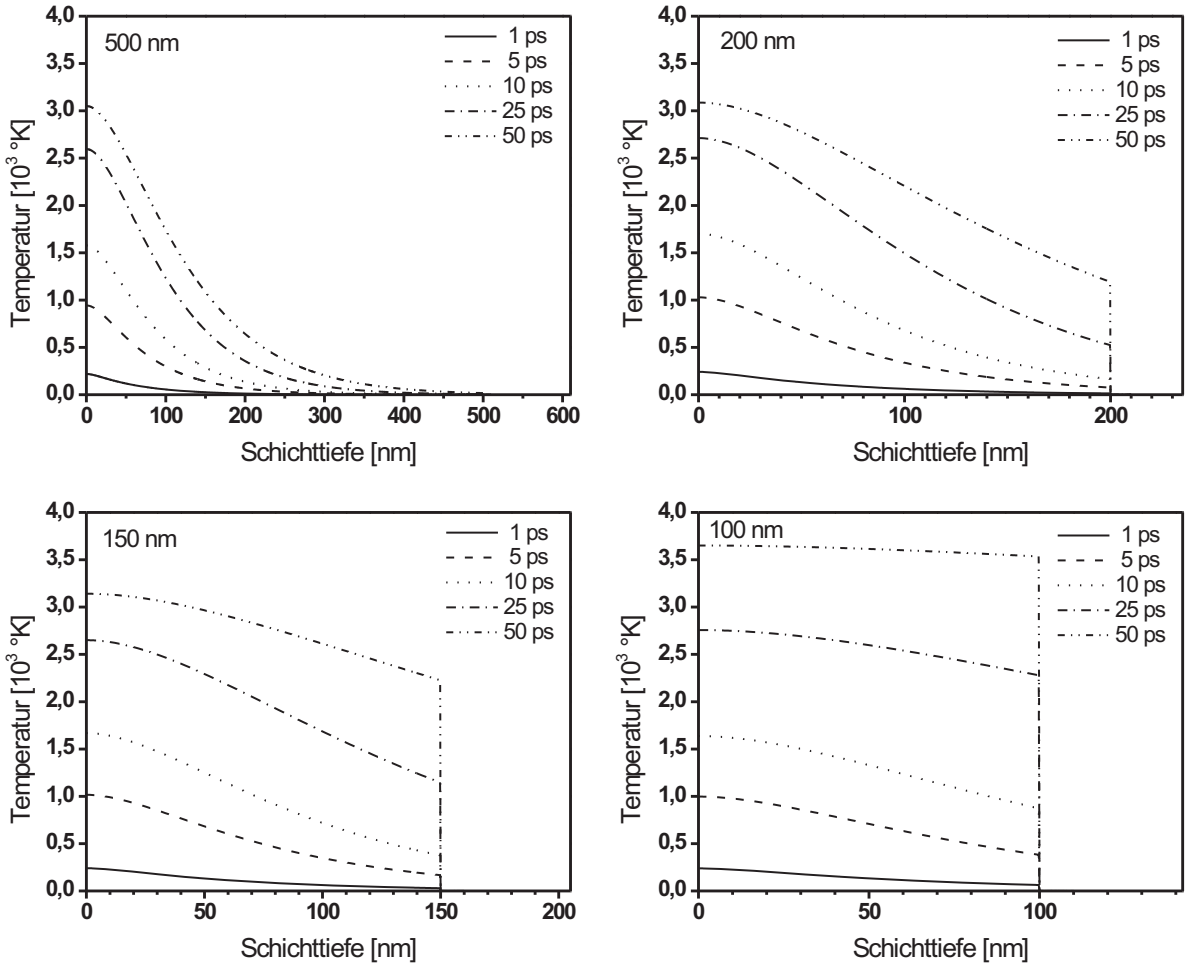


Abbildung 4.26: Numerische Berechnung mit dem Zwei-Temperatur-Modell. Ionentemperatur in Aluminium in Abhängigkeit der Schichttiefe bei verschieden Schichtdicken (100, 150, 200 und 500 nm).

4.2.4 Numerische Berechnung zur Akkumulation

Mit Hilfe des Zwei-Temperatur-Modells wurde das Schwellenverhalten simuliert. Für die Simulation wurde das numerische Verfahren aus [ALu02] auf dünne Metallschichten erweitert. Die Erweiterungen sind detailliert in Abschnitt 2.5 beschrieben.

In Anhang A sind die thermo-physikalischen Parameter der Berechnung zusammengefasst. Die meisten Parameter sind temperaturabhängig [ALu02, Ret00], sie werden im Modell aber, um den Algorithmus überschaubar zu halten und um die Rechnungen auf eine herkömmlichen PC durchzuführen, als konstante Parameter verwandt. Mit dem Modell können daher keine absoluten Werte bestimmt werden, sondern es erlaubt nur eine Abschätzung (Fehler bis 30 %). Der Trend des Schwellenverhaltens in Abhängigkeit der

Schichtdicke kann aber ermittelt werden.
In der Berechnung wurde jeweils für eine bestimmte Schichtdicke die Fluenz ermittelt, bei der die Ionentemperatur gleich der Siedetemperatur des Metalls war. Die Fluenzen wurden bis zu einer Schichtdicke von 1500 nm bei unterschiedlichen Probenanfangstemperaturen bestimmt. Schichtdicken kleiner als 60 nm können mit dem Algorithmus nicht mehr berechnet werden, da die Grenzen der Rechengenauigkeit erreicht werden.
Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Abbildung 4.27 dargestellt. Wie bereits im Ex-

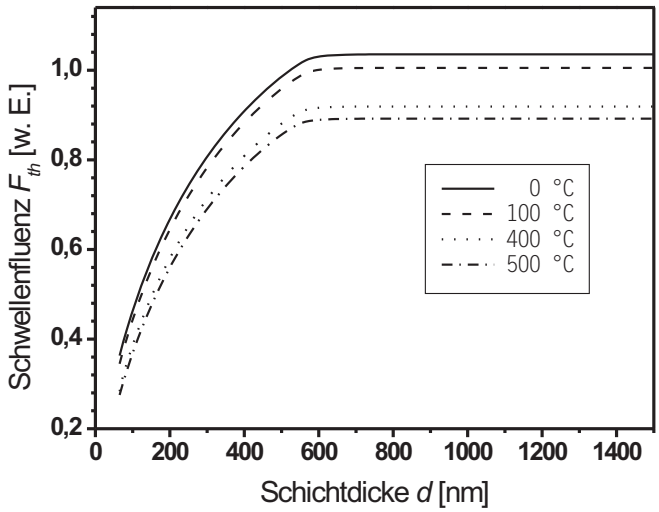


Abbildung 4.27: Numerische Berechnung mit dem Zwei-Temperatur-Modell zum Verhalten des Schwellenwertes in Abhängigkeit von der Schichtdicke und der Anfangstemperatur der Metallprobe.

periment ermittelt, steigt die Schwellenfluenz mit zunehmender Schichtdicke stetig an. Ab einem festen Wert bleibt der Schwellenwert konstant und ist somit schichtdickenunabhängig. Der berechnete Wert liegt bei ca. 550 nm. Er weicht leicht von dem experimentell ermittelten Wert ab, was auf den oben genannten Fehler, aber auch auf die Eindimensionalität des Modells zurückzuführen ist. Die Schwellenfluenzen wurden bezogen auf dickere Schichten bei 0° Materialtemperatur normiert. Die Wärmeakkumulation aufgrund vorangegangener Laserpulse wurde durch eine höhere Anfangstemperatur simuliert. Wie in der Abbildung 4.27 zu sehen ist, nehmen die Schwellenfluenzen ab. Das Verhalten in Abhängigkeit der Schichtdicke bleibt aber erhalten.

4.2.5 Zusammenfassung

Werden Femtosekundenlaserpulse in Metall eingestrahlt, so ist Wärmeakkumulation im Material möglich. Die Wärme kann zwischen den einzelnen Laserpulsen nicht vollständig abfließen, wodurch die Modifikations- bzw. Abtragsschwellen reduziert werden.
Ein Schwellenwertvergleich zwischen der Mikro- und Nano-Strukturierung wurde anhand von dünnen Metallschichten angestellt. Bei der Mikro-Strukturierung ist der Fokusdurchmesser viel größer als die zu bearbeitende Schichtdicke, während bei der Nano-Strukturierung der Fokusdurchmesser in der gleichen Größenordnung wie die Schichtdicke ist. Es zeigt sich für die Mikro-Strukturierung eine deutliche Reduktion des Schwellenwertes mit zunehmender Pulsanzahl. Die Reduktion des Schwellenwertes ist von der Repetitionsrate des Lasersystems abhängig. Die Schwelle bei der Nano-Strukturierung ist hingegen pulsanzahlunabhängig. Wärmeakkumulation im Metall ist daher bei der Nano-Strukturierung zu vernachlässigen. Eine Erklärung ergibt sich aus der geometrischen Betrachtung des Wärmetransportes.
Mit zunehmender Schichtdicke bis 100 nm Dicke steigt der Schwellwert für Gold linear an, danach ist der Schwellwert sowohl für die Mikro- als auch für die Nanostrukturierung schichtdickenunabhängig. Der Bereich des linearen Anstiegs ergibt sich aus der optischen Eindringtiefe des Laserpulses und der thermischen Eindringtiefe der Elektronen in Gold. Mit dem eindimensionalen Zwei-Temperatur-Modell kann das Verhalten bei Änderung der Schichtdicke analytisch beschrieben werden. Eine höhere Anfangstemperatur im Modell beschreibt das Wärmeakkumulationsverhalten.
Die Untersuchungen wurden für 400 nm und 800 nm Laserwellenlänge durchgeführt. Das tendenzielle Schwellenverhalten ist für beide Wellenlängen gleich, jedoch liegt der absolute Schwellwert für 400 nm viermal niedriger als für 800 nm Laserwellenlänge.

4.3 Verflüssigen von Nanovolumen in Metallen

In den vorherigen Kapiteln wurden Akkumulationseffekte beschrieben, die beeinflussend auf die Nanostrukturierung mit Femtosekundenlaserpulsen wirken können. Gitterdefekte, welche sich von Puls zu Puls akkumulieren, modifizieren das Material und tragen eindeutig zu einem veränderten Ergebnis bei. Dagegen entsteht bei der Nanostrukturierung

mit mehreren Laserpulsen und einer Repetitionsrate von 1 kHz nahezu keine störende Wärmeakkumulation im Material.
Die Strukturierung mit einem einzelnen Laserpuls unterbindet jegliche Akkumulationseffekte. Abgesehen von den Parametern des Laserpulses ist nur noch die bestrahlte Probe ausschlaggebend für das Strukturierungsergebnis. Ist die Laserpulsdauer kürzer als die Relaxationszeit der Elektronen im Metall (einige hundert Femtosekunden), so wird die erzeugte Struktur nur noch durch den Energietransfer von den Elektronen zum Ionengitter bestimmt. Der thermophysikalische Parameter ist die Elektron-Phonon-Kopplung μ. Unter Berücksichtigung dieses Aspektes stellen sich folgende Fragen: Inwiefern kann über die Kopplungskonstante eine Aussage über das Strukturierungsergebnis gemacht werden? Gibt es eine Auswahl von Metallen, die besser für die Nanostrukturierung geeignet sind als andere?

4.3.1 Typisierung der Metalle

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Metalle mit verschieden starken Elektron-Phonon-Kopplungen μ nano-strukturiert. Die Untersuchungen wurden an Edelmetallen (Silber $\mu = 2,2 \cdot 10^{16}\,\mathrm{W\,m^{-3}\,K^{-1}}$ [BKM90] und Gold $\mu = 2,3 \cdot 10^{16}\,\mathrm{W\,m^{-3}\,K^{-1}}$ [BKM90]) und Übergangsmetallen (Aluminium $\mu = 4,1 \cdot 10^{16}\,\mathrm{W\,m^{-3}\,K^{-1}}$ [LAL01], Kupfer $\mu = 10,0 \cdot 10^{16}\,\mathrm{W\,m^{-3}\,K^{-1}}$ [BDF00], Wolfram $\mu \approx 15,0 \cdot 10^{16}\,\mathrm{W\,m^{-3}\,K^{-1}}$ [BKM90] und Chrom $\mu = 42,0 \cdot 10^{16}\,\mathrm{W\,m^{-3}\,K^{-1}}$ [BDF00]) durchgeführt. In der Regel besitzen Edelmetalle im

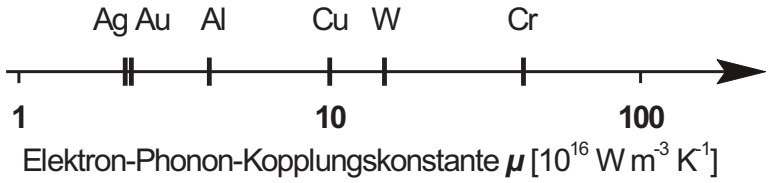


Abbildung 4.28: Elektron-Phonon-Kopplung μ von Silber, Gold, Aluminium, Kupfer, Wolfram und Chrom.

Gegensatz zu Übergangsmetallen eine niedrigere Kopplung zwischen dem Elektronen- und Ionengitter. Die verschiedenen Metalle wurden für die Experimente in Form dünner Schichten von einigen zehn bis hundert Nanometer auf ein Trägermaterial (Quarzglas) aufgedampft. Die Untersuchungen wurden mit Einzelpulsen der Fundamentalen 800 nm und der zweiten Harmonischen 400 nm des Femtosekundenlasersystem *Compact Pro* durch-

geführt. Zur Fokussierung der Laserstrahlung wurde das in Abschnitt 3.4.2 beschriebene Schwarzschildobjektiv verwandt. Für beide Wellenlängen betrug der Fokusdurchmesser (FWHM) ca. 780 nm. Die Positionierung der Proben erfolgte mit einem XY-Achsensystem (Physik Instrumente, zwei gekreuzte M-126.DG Lineartische). Der Fokus lag auf der Probenoberfläche. Da das Schwarzschildobjektiv mit einer Schrittweite von 250 nm in Z-Richtung bewegt werden konnte, wurde der gesamte Bereich des konfokalen Parameters gescannt.

Die Untersuchungen zwischen den Wellenlängen ergaben keinen erkennbaren Modifikationsunterschied. Aus diesem Grund werden stellvertretend für beiden Wellenlängen die Ergebnisse für 800 nm beschrieben.

Die Metalle konnten aufgrund des Erscheinungsbildes in zwei Gruppen eingeteilt werden. Die typischen Modifikationen sind in Abbildung 4.29 dargestellt. Zum Vergleich der Metalle wurden die Oberflächenmodifikationen an 100 nm dicken Schichten untersucht. Die Pulsenergien betrugen ca. 160 % des Abtragsschwellwertes für beide Laserwellenlängen. Für die Metalle Wolfram und Chrom findet im bestrahlten Bereich ein eindeutiger Materialabtrag statt. Der Randbereich ist durch ungleichmäßigem Materialabtrag gekennzeichnet. Bei Kupfer ist dieser Randbereich leicht angeschmolzen. Das Abtragsbild für Kupfer ist ebenfalls von [SIh96] beobachtet worden. Die übrigen untersuchten Metallen Silber,

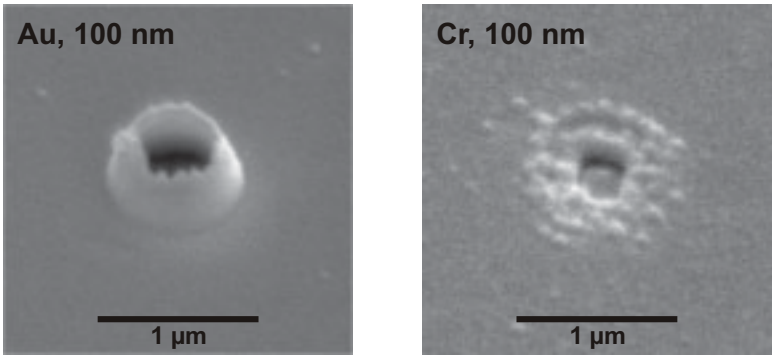


Abbildung 4.29: Oberflächenmodifikationen auf 100 nm dicken Metallschichten erzeugt mit einem Femtosekundeneinzelpuls. Die verwendeten Pulsenergien betrugen ca. 160 % des Abtragsschwellwertes. Die linke REM-Aufnahme zeigt einen hochgezogenen, aufgeschmolzenes Metallrand. Dies ist typisch für die untersuchten Metalle: Silber, Gold, Aluminium. Die anderen untersuchten Metalle Kupfer, Wolfram und Chrom, weisen in diesem Sinne keinen aufgeschmolzenen Rand auf. Das typische Erscheinungsbild ist in der rechten REM-Aufnahme zu sehen. Der Randbereich ist durch ungleichmäßigem Materialabtrag gekennzeichnet.

Gold und Aluminium besitzen einen hochgezogenen, aufgeschmolzenes Metallrand.
Dieses, für Femtosekundenlaserpulse, ungewöhnliche Aufschmelzverhalten lässt sich auf die materialspezifische Elektron-Phonon-Kopplung zurückführen, denn sie ist verantwortlich für die Zeitdauer des Energietransfers vom Elektronengitter zum Ionengitter.
Für die verschiedenen Metalle wurde mit dem in Abschnitt 2.5 beschriebenen Zwei-Temperaturmodell die Zeitdauer bis zum Erreichen der maximalen Elektronen- und Ionentemperatur an der Metalloberfläche nach Einstrahlung des Laserpulses berechnet. Für die Berechnungen wurden die in Anhang A aufgeführten thermo-physikalischen Parameter verwendet. Die berechneten Zeiten sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Die eingestrahlte Laserfluenz betrug 0,15 J/cm^2, die Pulsdauer war 100 fs. Nach 0,3 ps ist für alle Metalle die maximale Elektronentemperatur erreicht. Die Zeiten bis zur maximalen Ionentempe-

Material		Elektronengitter	Ionengitter
Silber	Ag	0,3 ps	70 ps
Gold	Au	0,3 ps	56 ps
Aluminium	Al	0,3 ps	54 ps
Kupfer	Cu	0,3 ps	23 ps
Wolfram	W	0,3 ps	17 ps
Chrom	Cr	0,3 ps	9,8 ps

Tabelle 4.2: Mit dem Zwei-Temperatur-Modell für unterschiedliche Metalle berechnete Zeiten der maximalen Elektronen- und Ionentemperatur. Die verwendeten thermo-physikalischen Parameter sind in Anhang A zusammengestellt. Die eingestrahlte Laserfluenz betrug 0,15 J/cm^2. Die Pulsdauer war 100 fs.

ratur liegen im Intervall von 9,8 ps bis 70 ps. Die maximale Ionentemperatur der Metalle, die keine Aufschmelzungen haben, ist schon unterhalb von 20 ps erreicht, während alle Metalle, die einen hochgezogenen Schmelzrand aufweisen, erst nach mehr als 50 ps die maximale Ionentemperatur erlangt haben. Bei Kupfer, wo eine eindeutiger Materialabtrag aber auch ein leicht aufgeschmolzener Randbereich erkennbar war, liegt der Zeitpunkt zwischen den beiden Intervallen bei 23 ps. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit [Nol99].
Findet der Energietransfer vom Elektronengitter ins Ionengitter langsam statt, so dass die maximale Ionentemperatur nach $\sim$ 50 ps erreicht wird, kann ein Metall vom festen in den flüssigen Zustand übergehen. Ist der Energietransfer sehr schnell und die maximale Ionen-

temperatur bereits nach ~ 20 ps erzielt, so findet ein Sprung von der festen Phase zum Plasma statt. Im Intervall zwischen den angebenden Zeiten ist sowohl explositionsartiger Abtrag wie auch Schmelzen möglich.

4.3.2 Nanoschmelze und Nanospitzen

Das Schmelzen von Metall mit einem Femtosekundenlaserpuls nahe der Abtragsschwelle ist, wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, nur bei ausgewählten Materialien möglich. Das Phänomen tritt deutlich bei der Nanostrukturierung auf dünnen Schichten in den Vordergrund. Das Aufkommen und die Dynamik der Schmelze im Nanovolumen ist bisher in anderen Forschungsarbeiten noch noch nicht untersucht worden. Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit werden im Folgenden vorgestellt.
Als einfach zu schmelzendes Metall wurde Gold verwandt. Die Goldschichten waren 30, 60, 100, 350, 500, 1.000 und 1.500 nm dick. Die Herstellung und die Parameter der Proben sind in Abschnitt 4.2 detailliert beschrieben. Die beobachteten Phänomene waren identisch für 400 nm und 800 nm. Aus diesem Grund beziehen sich die genannten Energien und Fluenzen auf die Grundwellenlänge des Lasers.
In Abbildung 4.30 ist eine Serie von REM-Aufnahmen dargestellt, die erstarrte Oberflächenmodifikationen auf einer 100 nm dicken Schicht mit zunehmender Laserfluenz zeigen. Nahe der Schwellenfluenz ist in der Metallschicht eine blasenartige Struktur (1) entstanden. Mit zunehmender Fluenz vergrößert sich die Blase (2), bis sich eine kleine hervorstehende Metallspitze (3 und 4) bildet. Bei weiter steigender Fluenz ist die Metallspitze nicht mehr vorhanden und es bildet sich eine kraterartige Öffnung in der Blase (5), dessen Durchmesser sich mit zunehmender Fluenz weiter vergrößert (6). In den Abbildungen (5) und (6) ist zu erkennen, dass die Blase im Inneren hohl ist.
Das gleiche Verhalten besteht ebenfalls bei den anderen dickeren Goldschichten. Dies ist im Vergleich mit der Serie von REM-Aufnahmen von der 500 nm dicken Goldschicht in Abbildung 4.31 zu erkennen. Um gleiche Modifikationen herzustellen, müssen bei dickeren Schichten die Fluenzen jedoch höher gewählt werden. Diese Beobachtung ist bereits in Abschnitt 4.2.1 beschrieben worden. Im Vergleich zu den Strukturen auf einer 100 nm dicken Goldschicht weisen die Strukturen auf einer 500 nm Goldschicht stärkere Unregelmäßigkeit auf; dies ist auf eine stärkere Inhomogenität der dickeren, gesputterten Goldschicht

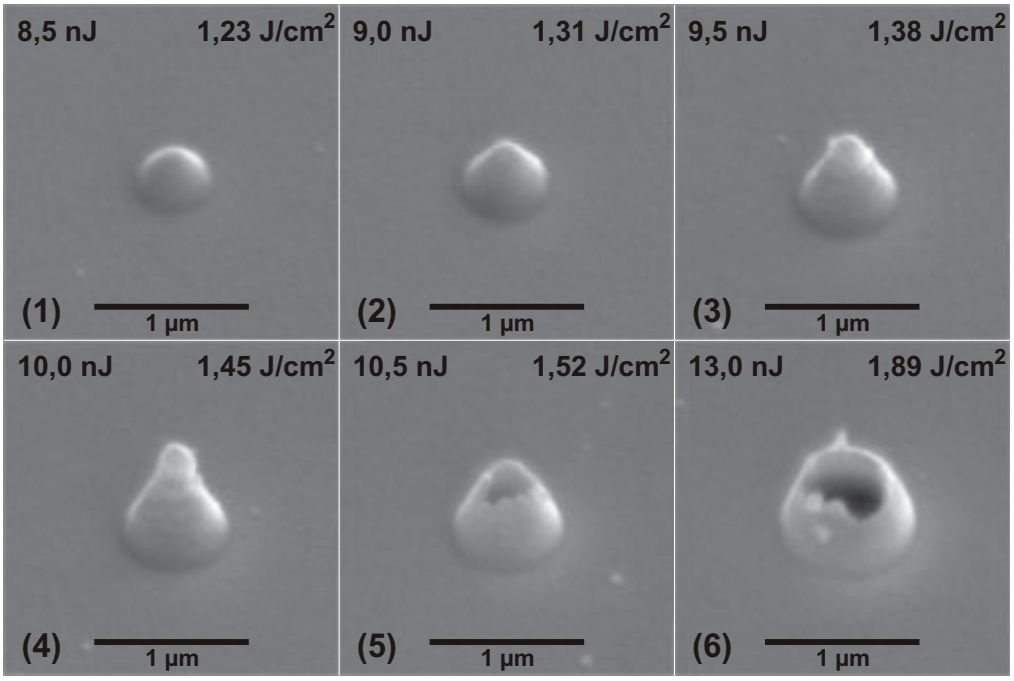


Abbildung 4.30: Oberflächenmodifikationen auf einer 100 nm dicken Goldschicht erzeugt durch einen Einzelpuls bei unterschiedlichen Fluenzen.

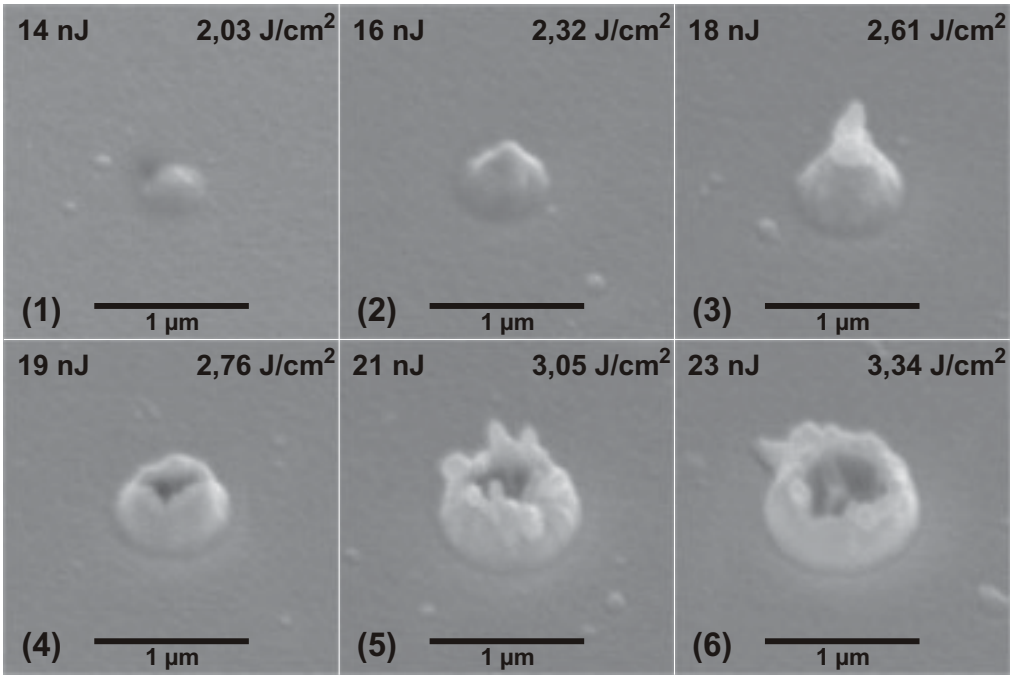


Abbildung 4.31: Oberflächenmodifikationen auf einer 500 nm dicken Goldschicht erzeugt durch einen Einzelpuls bei unterschiedlichen Fluenzen.

zurückzuführen.

Die Oberflächenmodifikationen auf Schichten kleiner als 100 nm sind ebenfalls homogen. Abbildung 4.32 zeigt die Modifikation mit zunehmender Fluenz auf einer 60 nm dicken Goldschicht. Während bei Fluenzen nahe der Schwelle die typische blasenartige Struktur (1 und 2) entsteht und mit zunehmender Fluenz sich eine kleine Spitze (3) ausbildet,

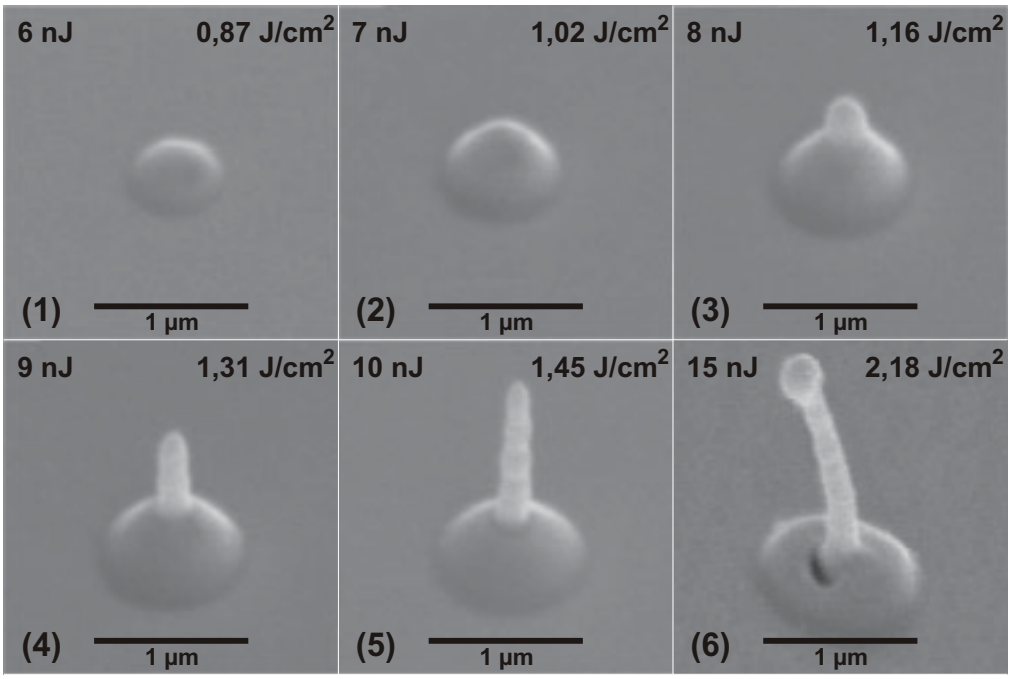


Abbildung 4.32: Oberflächenmodifikationen auf einer 60 nm dicken Goldschicht erzeugt durch einen Einzelpuls bei unterschiedlichen Fluenzen.

wächst die Spitze bei noch höheren Fluenzen (4 und 5) immer weiter in die Höhe. Wird die Fluenz noch weiter erhöht, so reißt die untere Blase auf (6) und die lange Spitze bricht ein. In der REM-Aufnahme (6) ist zu sehen, dass die Blasenstruktur von innen hohl ist. Die längste, gleichmäßige Nanospitze, realisiert auf einer 60 nm Goldschicht, war 1600 nm lang. Die verwendete Laserfluenz betrug 1,89 J/cm^2 (13 nJ). Bei Einstrahlung höherer Fluenzen rissen die Blasenstrukturen auf oder die Spitzen brachen ab.

Die Abmessungen der Nanospitzen wurden am Rasterelektronenmikroskop ermittelt. Stellvertretend für eine gut ausgebildete Nanospitze ist in Abbildung 4.33, nebst REM-Aufnahme der Nanospitze, ein skizzierter Querschnitt mit Längenangaben dargestellt. Die Wandstärke der Blase konnte an aufgerissenen Strukturen gemessen werden. Aufgrund der Rotationssymmetrie der Nanospitze ließ sich das Volumen der kompletten Goldstruktur zu ca. $6 \cdot 10^7 \mathrm{nm}^3$ bestimmen. Das Volumen der bestrahlten 60 nm Goldschicht betrug

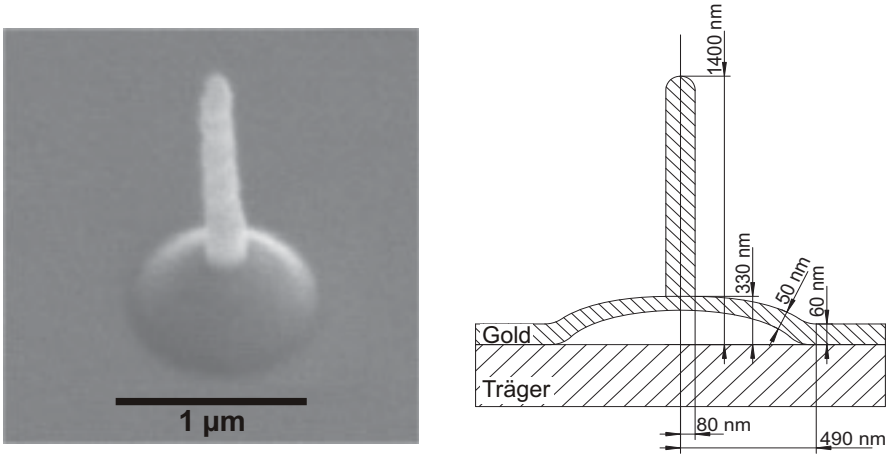


Abbildung 4.33: Typische Nanospitze auf einer 60 nm Goldschicht (links). Skizzierter Querschnitt durch eine Nanospitze mit Maßangabe (rechts), die Darstellung ist nicht maßstabsgetreu.

dagegen nur $4,5 \cdot 10^7 \mathrm{nm}^3$. Somit hat das Goldvolumen der Nanospitze um den Faktor 1,3 zugenommen. Eine Erklärung hierfür ist bei dem Herstellungsverfahren der gesputterten Goldschichten zu finden: Durch das Magnetonsputtern schlagen die Goldatome im Beschichtungsprozess mit hoher kinetischer Energie auf und die erzeugte Goldschicht ist daher dichter als im kristallinen Zustand. Der Abstand zweier Goldatome im kristallinen Zustand beträgt 407,82 pm, während der minimale Atomabstand in einer Goldschicht 288,40 pm betragen kann. Wird die dichtere Goldschicht geschmolzen, so haben die Goldatome nach dem Wiedererstarren einen größeren Abstand und folglich nimmt das Gold ein größeres Volumen ein.

4.3.3 Modell zur Schmelzedynamik

Bevor die Nanospitze in Goldfilmen erstarrt, bewegt sich das flüssige Metall, welches zuvor durch den Femtosekundenlaserpuls geschmolzen wurde, nach einem bestimmten Muster. Anhand der REM-Aufnahmen unterschiedlicher Fluenzen und Schichtdicken war es möglich, ein anschauliches Modell der Schmelzebewegung zu entwickeln. Die Schmelzedynamik, beginnend beim Einstrahlen des Laserpulses bis zum Erstarren der Schmelze, wird in diesem Abschnitt beschrieben.

Der Laserpuls mit einer räumlich gaußschen Energieverteilung schmilzt das Metall im Fokus. Durch die Energieverteilung im Pulsprofil kommt es zu einem Temperaturgradienten. In der Mitte der Schmelze ist die Temperatur am höchsten und fällt radial zum Rand ab.

Folglich wird die Schmelze in Form einer Welle zum Rand getrieben, wo es am Übergang zum festen Metall zur Reflexion der Welle kommt. Diese bewegt sich wieder radial zum Zentrum. Nach unten, in Richtung des Probenträgers, ist die Schmelze blockiert. Sie kann sich jedoch in entgegengesetzter Richtung in die freie Umgebung bewegen und dort als metallische Spitze erstarren. Der Bewegungsablauf ist vergleichbar mit der Dynamik einer Wasseroberfläche, nachdem ein Wassertropfen hineingefallen ist.
Der Unterschied zwischen der Schmelzedynamik in Schichten dünner als 100 nm und der Schmelzedynamik in Schichten dicker als 100 nm ist, dass bei den dünnen Schichten das Gold bis hinunter zum Probenträgermaterial geschmolzen wird. Die Bewegung der Schmelze findet auf dem ebenen Träger statt (Abbildung 4.34, links), während bei den dicken Schichten das Gold abhängig vom Energieprofil des Laserpulses nur bis zu einer gewissen Tiefe geschmolzen wird und die Schmelze sich in einem Becken mit gekrümmten Boden bewegen kann (Abbildung 4.34, rechts). Die Schmelzewelle wird am Übergang zur

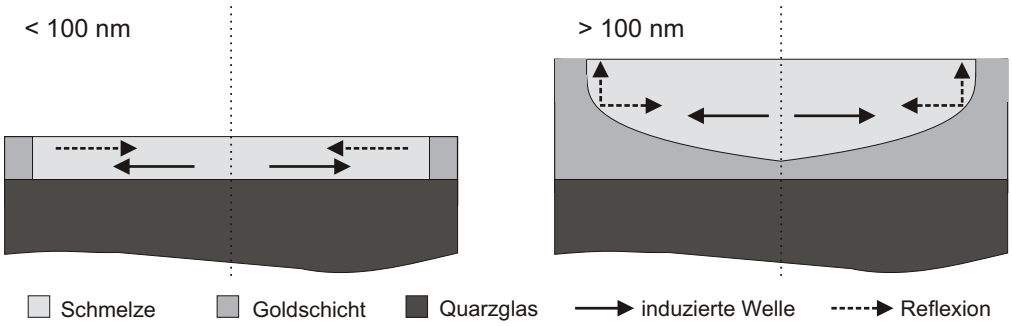


Abbildung 4.34: Skizzierter Schnitt durch das aufgeschmolzene Volumen in Schichten, die dünner (links) und dicker (rechts) als 100 nm sind.

festen, dünnen Metallschicht fast vollständig rückreflektiert, während sie am Übergang zur festen, dicken Schicht teils rückreflektiert und teils nach oben herausgeschoben wird, wodurch sich ein Krater bilden kann.
Bei höherer Laserfluenz ist mehr Energie in der Schmelze deponiert. Die höhere Bewegungsenergie führt zur Ausbildung einer längeren Nanospitze oder zur stärkeren Aufweitung des Schmelzekraters.

4.3.4 Zusammenfassung

Bei der Nanostrukturierung von Metallen mit Femtosekundenlaserpulsen sind die resultierenden Strukturierungsergebnisse entscheidend abhängig von der Wahl des Materials. Dieses wurde durch die Einstrahlung eines einzelnen Laserpulses, wobei Akkumulationseffekte im Material auszuschließen sind, auf verschiedenen, dünnen Metallschichten untersucht. Anhand der Oberflächenmodifikation lässt sich die Wechselwirkung des Laserpulses mit der Metallschicht studieren. Ein reiner Materialabtrag mit Laserfluenzen nahe der Abtragsschwelle ist bei Metallen mit starker Elektron-Phonon-Kopplung, wie z.B. Chrom oder Wolfram, möglich. Metalle mit schwacher Kopplung, wie beispielsweise Silber, Gold oder Aluminium, weisen nahe der Abtragsschwelle eine starke Bildung von Schmelze auf. Kupfer wurde als Metall identifiziert, das neben dem Materialabtrag eine geringe Schmelzebildung besitzt.
Im Bild der scharf definierten Schmelzschwelle und Abtragsschwelle bedeutet dies, dass bei Materialien mit schwacher Kopplung der Abstand der zwei Schwellen groß ist, während bei einer sehr starken Kopplung die Schwellen nahezu identisch sind.
Anhand des Zwei-Temperatur-Modells konnte der Zeitpunkt berechnet werden, wann die maximale Ionentemperatur im Metall, die entscheidend für den Materialabtrag ist, erreicht ist. Ist die Kopplung stark, so wird das Ionengitter nach Einstrahlung eines Femtosekundenlaserpulses schnell (< 20 ps) aufgeheizt. Dies bedeutet, dass, wenn die Abtragsschwelle schnell überschritten wird, ein reiner Materialabtrag nahezu ohne thermische Wechselwirkung folgt. Bei einer schwachen Kopplung wird die maximale Ionentemperatur später ($>$ 50 ps) erreicht. Das Metall hat genügend Zeit zu schmelzen. Ein Materialabtrag findet dann immer zusammen mit einem hohen Aufkommen von Schmelze statt. Das Intervall zwischen den angegeben Zeiten ist ein Übergangsbereich, in dem sowohl Abtrag wie auch Schmelzen des Materials möglich ist.
Für die Nanostrukturierung kann sich die Schmelze nachteilig auswirken. Sie gibt aber auch die Chance, Metallspitzen, die kleiner als einen Mikrometer sind, sog. Nanospitzen, aus der Oberfläche herauszuziehen. Die längste realisierte, symmetrische Nanospitze mit einem Durchmesser von ca. 150 nm war 1600 nm lang.
Die Form der hergestellten Nanospitzen ist neben der eingestrahlten Laserfluenz auch von der Dicke der Metallschicht abhängig.

4.4 Ablation von transparenten Materialien

Transparente, kristalline Festkörper besitzen eine energetische Bandlücke zwischen dem Leitungsband und dem Valenzband. Sie werde daher auch Bandlückenmaterialien genannt. Obwohl die Energie eines einzelnen Photons nicht ausreichen würde, um die energetische Bandlücke zu überwinden, können mit Femtosekundenlaserpulsen bei ausreichend hohen Intensitäten aufgrund des Multi-Photonenprozesses freie Elektronen generiert werden. Nur beim Vorhandensein von freien Elektronen ist eine weitere Absorption des Laserpulses und damit verbunden Materialabtrag möglich. Die experimentellen Untersuchungen zu dem in Abschnitt 2.7 vorgestellte Zusammenhang zwischen der Breite der Bandlücke und der minimalen Strukturgröße werden im Folgenden beschrieben. Gleichzeitig werden die Abtragsergebnisse unterschiedlicher Bandlückenmaterialien verglichen und die Abtragsschwellen bestimmt.

4.4.1 Minimale Strukturgröße

Für die Experimente wurde das Femtosekundenlasersystem *Compact Pro* mit einer Pulsdauer von 30 fs verwendet. Aufgrund der kurzen Pulsdauer wurden freie Elektronen in erster Linie durch Multi-Photonenprozesse erzeugt (siehe dazu Abschnitt 2.2). Zur Fokussierung der 800 nm und 400 nm Laserstrahlung wurde das in Abschnitt 3.4.2 beschriebene Schwarzschildobjektiv verwandt. Der Fokusdurchmesser (FWHM) wurde für 800 nm auf 780 nm und für 400 nm auf 460 nm mit jeweils $\pm$ 10 % Abweichung bestimmt. Die Positionierung der zu untersuchenden Proben erfolgte mit einem XY-Achsensystem (Physik Instrumente, zwei gekreuzte M-126.DG Lineartische). Um einen Fokus direkt auf der Probenoberfläche zu gewährleisten, konnte das Schwarzschildobjektiv mit 250 nm Schrittweite in Z-Richtung bewegt werden.
Elf Materialien mit Energiebandlücken E_g zwischen 1,1 eV und 13,6 eV wurden untersucht. Die Energie eines einzelnen Photons bei 800 nm Wellenlänge entspricht 1,55 eV, somit sind für die Ionisation der untersuchten Materialien zwischen ein und neun Photonen erforderlich. Bei 400 nm Wellenlänge besitzt das Photon eine Energie von 3,1 eV, die Bandlücke wird daher durch ein bis fünf Photonen überwunden. Die Materialien und ihre Bandlückenenergien sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Die Werte

Material		$\mathbf{E_g}$
Silizium	Si	1,1 eV
Galliumnitrid	GaN	3,5 eV
Lithiumniobat	$LiNbO_3$	4,0 eV
Kaliumbromid	KBr	7,6 eV
Kaliumchlorid	KCl	8,4 eV
Quarzglas	SiO_2	8,5 eV

Material		$\mathbf{E_g}$
Natriumchlorid	NaCl	9,0 eV
Saphir	Al_2O_3	9,9 eV
Calciumfluorid	CaF_2	10,0 eV
Magnesiumfluorid	MgF_2	10,8 eV
Lithiumfluorid	LiF	13,6 eV

Tabelle 4.3: Übersicht der untersuchten Materialien mit entsprechenden Bandlücken E_g. Die Werte sind [Klo91] entnommen.

für die Energiebandlücken wurden [Klo91] entnommen. Die kommerziell erhältlichen Proben waren in der Regel auf optische Qualität polierte Einkristalle. Stark hydrophile Materialien, die nicht in polierter Form vorlagen, wie z.B. Lithiumfluorid, wurden entlang einer Kristallachse gebrochen, so dass eine glatte Oberfläche entstand. Die glatte Oberfläche wurde dann senkrecht zum Laserstrahl ausgerichtet.

Bei der hier angegebenen Bandlücke für Silizium handelt es sich um eine indirekte Bandlücke, dies bedeutet, dass der Ionisationsprozess unter Mitwirkung von Phononen stattfindet. Die elektronische Anregung vom Valenz- in das Leitungsband ist damit nur bei Änderung des Impulses (k-Vektors) möglich.

Um die kleinsten Strukturgrößen zu realisieren, musste während der Versuchsreihe der Fokus des Schwarzschildobjektivs direkt auf der Probenoberfläche liegen. Geringe Verunreinigungen auf der Probenoberfläche sowie minimale Energieschwankungen im Lasersystem sind Ursachen für experimentelle Fehler. Um diese möglichst gering zu halten, wurden die Proben zehnmal an unterschiedlichen Stellen mit den gleichen Pulsenergien bestrahlt. Pro Stelle wurden zehn Pulse eingestrahlt, damit Puls-zu-Puls-Schwankungen und Strahllageschwankungen, die bei dem verwendeten Lasersystem allerdings sehr gering waren, herausgemittelt wurden.

Der Startwert der eingestrahlten Laserfluenz wurde weit oberhalb der Abtragsschwelle gewählt. Die Laserfluenz wurde schrittweise reduziert, wobei die Schrittweite in der Regel maximal 5 % der Abtragsschwellenenergie betrug.

Die Abtragsergebnisse wurden am Rasterelektronenmikroskop ausgewertet. Der Strukturdurchmesser wurde aus dem Mittelwert der zehn kleinsten, bei gleichen Parametern entstandenen, Lochdurchmesser ermittelt. Eindeutig identifizierbare Ausreißer, die z.B.

aufgrund von Verunreinigung der Oberfläche oder Kristallfehlstellen entstanden sind, wurden bei der Berechnung nicht berücksichtigt.
Die minimalen Lochdurchmesser in Abhängigkeit der Bandlücke sind für 800 nm Wellenlänge in Abbildung 4.35 und für 400 nm in Abbildung 4.36 dargestellt.

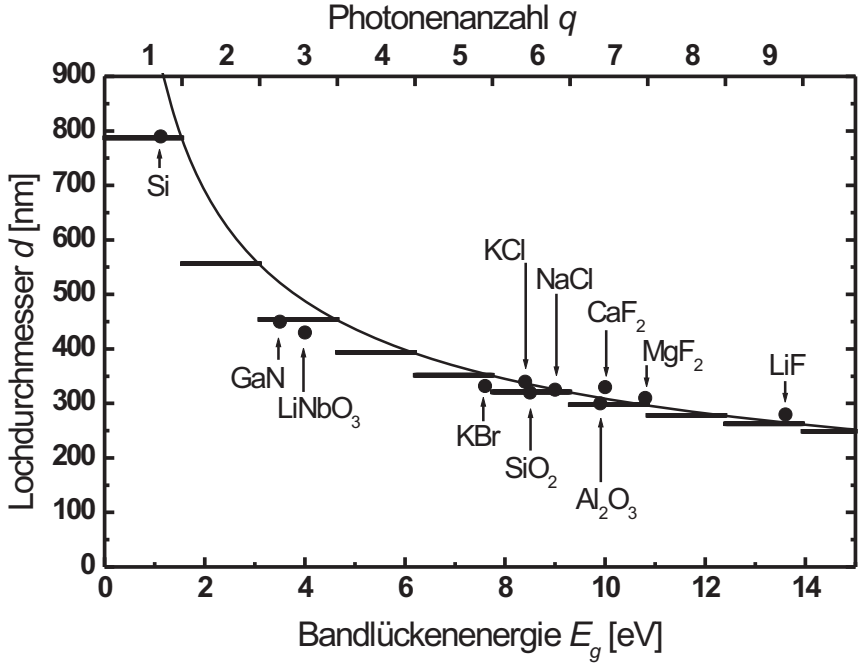


Abbildung 4.35: Experimentell bestimmte Strukturdurchmesser der Bandlückenmaterialien bei 800 nm Laserwellenlänge. Die $1/\sqrt{q}$-Abhängigkeit ist als durchgezogene Kurve eingezeichnet. Aufgrund der Quanteneigenschaft des Lichtes ist q jedoch ganzzahlig; die aus den experimentellen Werten berechnete Funktion ist daher eine Treppenstufenfunktion.

Die $1/\sqrt{q}$-Abhängigkeit ist in beiden Abbildungen als durchgezogene Linie eingezeichnet. Bei dem Wert q handelt es sich um die für den Ionisationsprozess benötigte Photonenanzahl, die aufgrund der Quanteneigenschaft des Lichtes ein ganzzahliger Wert ist. Die Bandlückenenergie entspricht nur im Spezialfall einem ganzen Vielfachen der Photonenenergie. In der Regel wird deshalb je Ionisationsprozess mehr Energie absorbiert als zur Anhebung eines Elektrons vom Valenzband ins Leitungsband nötig ist. Die Energiedifferenz zwischen der Multiphotonenenergie und der Ionisationsenergie bleibt dem Elektron als kinetische Energie. Die eigentliche Ausgleichsfunktion der experimentellen Strukturdurchmesser ist daher eine Treppenstufenfunktion mit den Ober- und Unterfunktionen $1/\sqrt{q}$ bzw. $1/\sqrt{q-1}$. Die Stufenlänge entspricht daher der Energie eines Photons.

Wie in Abbildung 4.35 anhand der eingezeichneten Treppenstufenfunktion zu erkennen ist, zeigt sich für 800 nm Laserwellenlänge eine gute Übereinstimmung mit der $1/\sqrt{q}$-Abhängigkeit. Für 400 nm Laserwellenlänge (s. Abbildung 4.36) streuen die Ergebnisse stärker. Aber auch hier lässt sich jedoch eine recht gute Übereinstimmung mit der Theorie erkennen. Die stärkere Streuung der Strukturdurchmesser kann wahrscheinlich

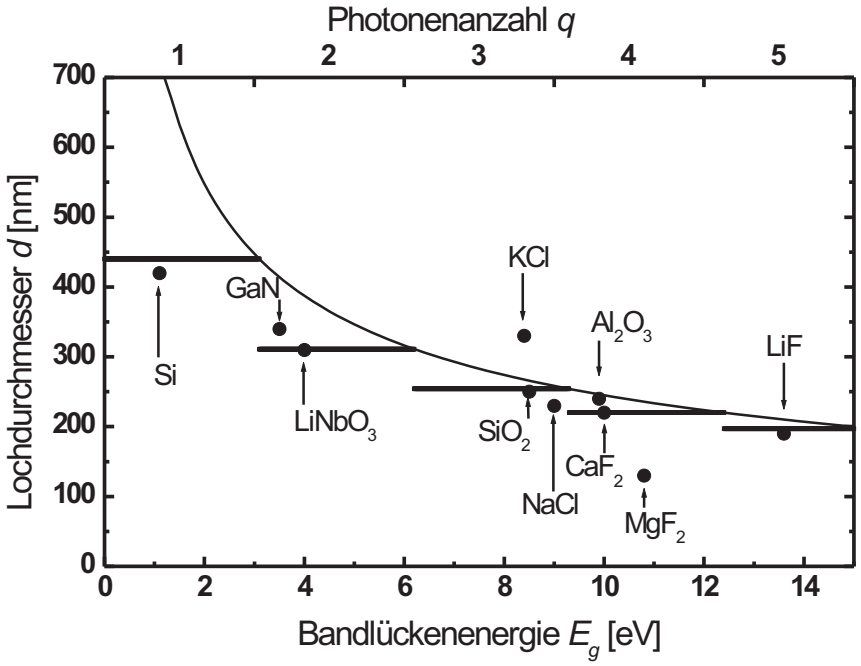


Abbildung 4.36: Experimentell bestimmte Strukturdurchmesser der Bandlückenmaterialien bei 400 nm Laserwellenlänge. Die $1/\sqrt{q}$-Abhängigkeit ist als gestrichelte Kurve eingezeichnet. Aufgrund der Quanteneigenschaft des Lichtes ist q jedoch ganzzahlig; die aus den experimentellen Werten berechnete Funktion ist daher eine Treppenstufenfunktion.

damit erklärt werden, dass bei sehr kleinem Fokus (für 400 nm ca. 460 nm FWHM) die Kristallstruktur des Materials mehr in den Vordergrund tritt. Weitere detaillierte Angaben zur Abtragsqualität folgen in Abschnitt 4.4.3.

Die experimentellen Daten können über die Funktion $d = d_1/\sqrt{q}$ angepasst werden, wobei $d_1 = k\lambda/\mathrm{NA}$ nach Gleichung (2.42) dem Auflösungsvermögen entspricht. Die Ausgleichskurven ergeben für den Strukturdurchmesser d der Einphotonenionisation ($q = 1$) die Werte von 790 nm ($\lambda = 800$ nm) und 440 nm ($\lambda = 400$ nm). Das verwendete Schwarzschildobjektiv hat eine numerische Apertur NA = 0,5 und somit beträgt der Proportionalitätsfaktor k 0,49 ($\lambda = 800$ nm) und 0,55 ($\lambda = 400$ nm). Der Wert für k wurde in Abschnitt 2.7 unter Vernachlässigung des Strahlparameters M^2 zwischen 0,5

und 1 angegeben. Die hier berechneten Werte liegen am unteren Ende des Intervalls. Dies zeigt, dass die erzielten Strukturgrößen neben der Bandlücke des Materials auch noch, wie es beim Strukturieren von Metallen deutlich wurde (Abschnitt 4.1.2), durch die verwendete Spitzenintensität bestimmt sind.
Nach Gleichung (2.42) liegt das Auflösungsvermögen für das verwendete Schwarzschildobjektiv (NA = 0,5) bei 800 nm Laserwellenlänge im Bereich von 800 nm bis 1600 nm und bei 400 nm Laserwellenlänge im Bereich von 400 nm bis 800 nm. Für Silizium ergeben sich hier Strukturen in der Größenordnung der verwendeten Laserwellenlänge. Dies ist leicht verständlich, denn bei Silizium handelt es sich um einen Ionisationsprozess mit einem einzigen Photon. Wie aber anhand der Abbildungen 4.35 und 4.36 zu sehen ist, ist für alle anderen Materialien die Unterschreitung des Beugungslimits deutlicher. Für 800 nm Laserwellenlänge konnte der kleinste Strukturdurchmesser von 280 nm in Lithiumfluorid erzeugt werden. Für 400 nm war der kleinste Strukturdurchmesser von 130 nm in Magnesiumfluorid möglich.

4.4.2 Abtragsschwellen

Neben der Bestimmung der minimalen Strukturgrößen konnten für die untersuchten Bandlückenmaterialien Abtragsschwellen sowohl für 400 nm als auch für 800 nm Laserwellenlänge bestimmt werden. Diese sind mit Fehlerbalken in Abbildung 4.37 dargestellt. Wegen der Übersichtlichkeit sind die exakten Werte nochmals in Tabelle 4.4 aufgelistet. Die Größe des Fehlers von ~ 20 % ergibt sich aus der Abschätzung des Fokusdurchmessersfehlers und des Energiefehlers.
Wie anhand des Graphen zu erkennen ist, skaliert die Schwellfluenz F_{th} linear mit der energetischen Bandlücke E_g. Laut Definition der Multi-Photonenionisationsenergie $E = h\nu \cdot q$ sollte die Schwellfluenz mit der Photonenanzahl q in Form einer Stufenfunktion skalieren, dies ist aber innerhalb der Fehlerschwankungen nicht aufzulösen. Die lineare Fitfunktion für 800 nm Laserwellenlänge lautet $F_{th}^{800nm} = 0,78 \cdot E_g$. Für 400 nm sind die Schwellenwerte in der Regel niedriger und die Fitfunktion ist mit $F_{th}^{400nm} = 0,51 \cdot E_g$ gegeben. Aufgrund der Multi-Photonenionisation wäre für 400 nm eine halb so große Schwelle wie für 800 nm zu erwarten, $F_{th}^{\omega} = 2\,F_{th}^{2\omega}$. Dies ist auch von [SFR95] in Fused-Silikatglas be-

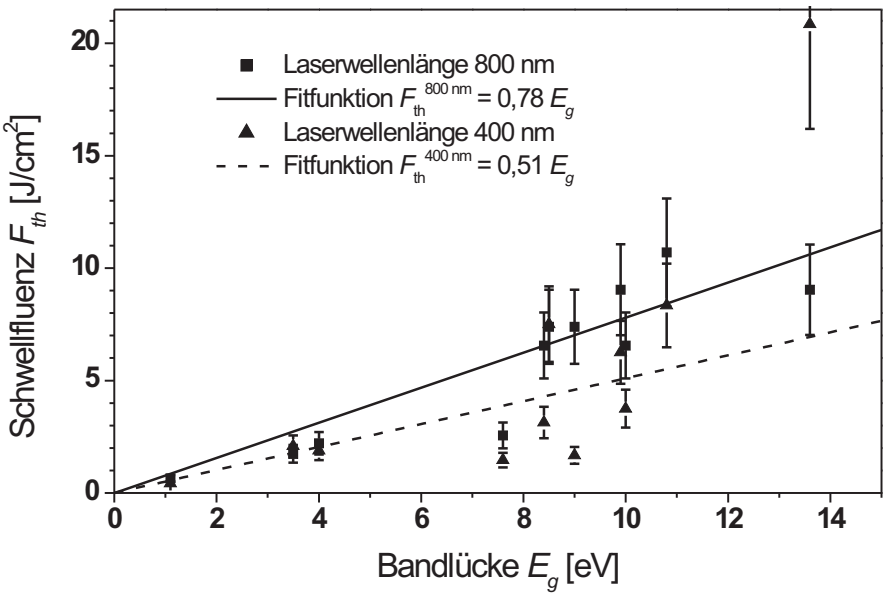


Abbildung 4.37: Abtragsschwellen F_{th} für unterschiedliche Materialien mit Bandlücken E_g zwischen 1,1 eV und 13,6 eV. Die eingestrahlten Laserwellenlängen waren 400 nm und 800 nm.

Material		**Wellenlänge 800 nm**	**Wellenlänge 400 nm**
Silizium	Si	0,65 J/cm^2	0,42 J/cm^2
Galliumnitrid	GaN	1,74 J/cm^2	2,09 J/cm^2
Lithiumniobat	$LiNbO_3$	2,21 J/cm^2	1,88 J/cm^2
Kaliumbromid	KBr	2,56 J/cm^2	1,46 J/cm^2
Kaliumchlorid	KCl	6,56 J/cm^2	3,13 J/cm^2
Quarzglas	SiO_2	7,39 J/cm^2	7,51 J/cm^2
Natriumchlorid	NaCl	7,39 J/cm^2	1,67 J/cm^2
Saphir	Al_2O_3	9,04 J/cm^2	6,26 J/cm^2
Calciumfluorid	Ca_2	6,56 J/cm^2	3,75 J/cm^2
Magnesiumfluorid	MgF_2	10,70 J/cm^2	8,34 J/cm^2
Lithiumfluorid	LiF	9,04 J/cm^2	20,85 J/cm^2

Tabelle 4.4: Übersicht der Abtragsschwellen der untersuchten Bandlückenmaterialien für 800 nm und 400 nm Laserwellenlänge.

obachtet worden. Die Abweichung von dem Faktor 2 kann auf die Pulsdauerverlängerung bei der Frequenzkonversion im 0,5 mm BBO-Kristall zurückgeführt werden. Die exakte Pulsdauer der 400 nm Laserstrahlung wurde nicht mittels einer Autokorrelation gemes-

sen, sie kann jedoch nach [DRu96] zwischen 50 fs und 80 fs abgeschätzt werden.
Die Schwellenwerte bei 400 nm Laserwellenlänge weichen stärker von der Ausgleichsgeraden ab. Dies kann ebenfalls, wie schon bei den stärker schwankenden Lochdurchmessern angeführt, darauf zurückgeführt werden, dass bei sehr kleinem Fokus aufgrund der Kristallstruktur materialabhängige Fehler hinzukommen.
Schwierig ist es, die ermittelten Abtragsschwellen mit Werten aus der Literatur zu vergleichen. Zum einen existieren zum heutigen Zeitpunkt für viele Gläser noch keine Veröffentlichungen mit Abtragsschwellen, zum anderen weichen die aus verschieden Veröffentlichungen bekannte Schwellenwerte stark voneinander ab. Dies soll im Folgenden durch das Beispiel Quarzglas verdeutlicht werden.
Wie den Veröffentlichungen [LSc96, HWG99, SMu99, LKK99, GRL02] zu entnehmen ist, schwankt die Abtragsschwelle für Quarzglas zwischen 1,7 J/cm^2 und 8,3 J/cm^2, wobei die verwendeten Laserwellenlängen zwischen 620 nm und 1220 nm angegeben sind. Es lassen sich noch weitere Veröffentlichungen mit weitaus höheren Schwellenwerten angeben, jedoch können in einigen Fällen die Werte nur über Rückrechung ermittelt werden, wodurch ein großer Fehler impliziert werden könnte. Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Werte für Quarzglas liegen, wie in Tabelle 4.4 aufgelistet, im oberen Bereich des Intervalls. Weiter ist anhand Abbildung 4.37 zu erkennen, dass die Abtragsschwelle von der Laserwellenlänge unabhängig ist. Eine entscheidende Fehlerquelle kann aber, neben den unterschiedlichen Methoden zur Bestimmung der Laserpulsenergie und des Fokusdurchmessers, die Definition des Schwellenwertes sein. Bei [LSc96] wird die Schwelle dadurch festgelegt, dass bei einem Pump-Probe-Experiment eine Plasmabildung auf der Materialoberfläche detektiert wird. In [LKK99] findet eine Bestimmung der Schwelle durch die Extrapolation des ablatierten Volumens auf Null statt. In [HWG99] ist die Änderung des Brechungsindexes das entscheidene Kriterium, wohingegen bei [GRL02] die Schwelle nur theoretisch abgeschätzt wird.

4.4.3 Materialabhängigkeit

Aufgrund der scharf definierten Ablationsschwelle bei Femtosekundenlaserpulsen ist es möglich, Strukturen unterhalb des Beugungslimits herzustellen (siehe Abschnitt 2.7). Im Prinzip könnten mit diesem Verfahren in allen Festkörpermaterialien beliebig kleine Struk-

turen erzeugt werden. In der Praxis ergibt sich jedoch trotzdem eine Grenze, die zum einen durch Intensitäts- und Strahllageschwankungen des verwendeten Lasersystems bedingt ist, aber zum anderen auch in dem zu strukturierenden Material begründet ist. Begünstigt wird dies noch zusätzlich durch die in der Regel vorhandenen Fehlstellen, Fremdatomeinschlüsse und Oberflächenunebenheiten des Probenmaterials.
Die unterhalb des Beugungslimits hergestellten Strukturen sind so klein, dass die Abtragsqualität durch die Kristallstruktur des Materials entschieden beeinflusst wird. Sie wirkt sich auf die Strukturform und auch auf ihre Größe aus. Dies macht sich schon bei 800 nm Wellenlänge bemerkbar, ist jedoch für 400 nm deutlicher ausgeprägt. Die stärkere Streuung der Strukturdurchmesser bei 400 nm ist hierauf zurückzuführen.
In Abbildung 4.38 sind Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von diversen Bandlückenmaterialien mit den jeweils kleinsten realisierten Strukturgrößen dargestellt. Die Struktu-

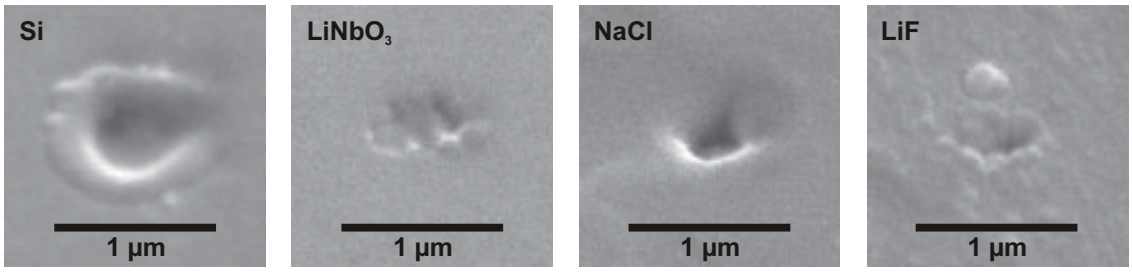


Abbildung 4.38: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von den kleinsten mit 800 nm Laserwellenlänge und zehn Pulsen hergestellt Lochdurchmessern in verschiedenen Bandlückenmaterialien. Die Bandlücke nimmt von links nach rechts zu. Auffällig sind die sehr unterschiedlichen, materialspezifischen Abtragsergebnisse. Silizium zeigt eine starke Randaufschmelzung. Natriumchlorid zeigt eine trichterförmige Locherweiterung. Bei Lithiumniobat und Lithiumfluorid besitzt das Loch eine scharfe Kante, wobei Lithiumfluorid starke tropfenförmige Debrisbildung aufweist.

ren wurden durch je zehn Pulse mit 800 nm Laserwellenlänge hergestellt. Die Bandlückenenergie nimmt von links nach rechts zu. Die Bilderreihe zeigt die materialabhängige Abtragsqualität.
Die untersuchten Materialien lassen sich grob in vier Klassen einteilen. Eine starke Randaufschmelzung kann bei Silizium beobachtet werden, während Natriumchlorid, Kaliumbromid und Kaliumchlorid eine trichterförmige Locherweiterung aufweisen. Die Lochkante bei allen weiteren untersuchten Materialien ist scharf, wobei Magnesiumfluorid und Lithiumfluorid eine starke tropfenförmige Debrisbildung zeigt.
Die materialabhängige Abtragsqualität ist auch noch mit größerem Abtragsvolumen pro

Puls deutlich erkennbar. Dies wird durch die zwei ausgewählten Materialien Kaliumbromid und Quarzglas in der Abbildung 4.39 demonstriert. Ein größeres Abtragsvolumen ist durch eine höhere Laserfluenz realisiert worden. Die verwendeten Fluenzen waren ca. 9, 3

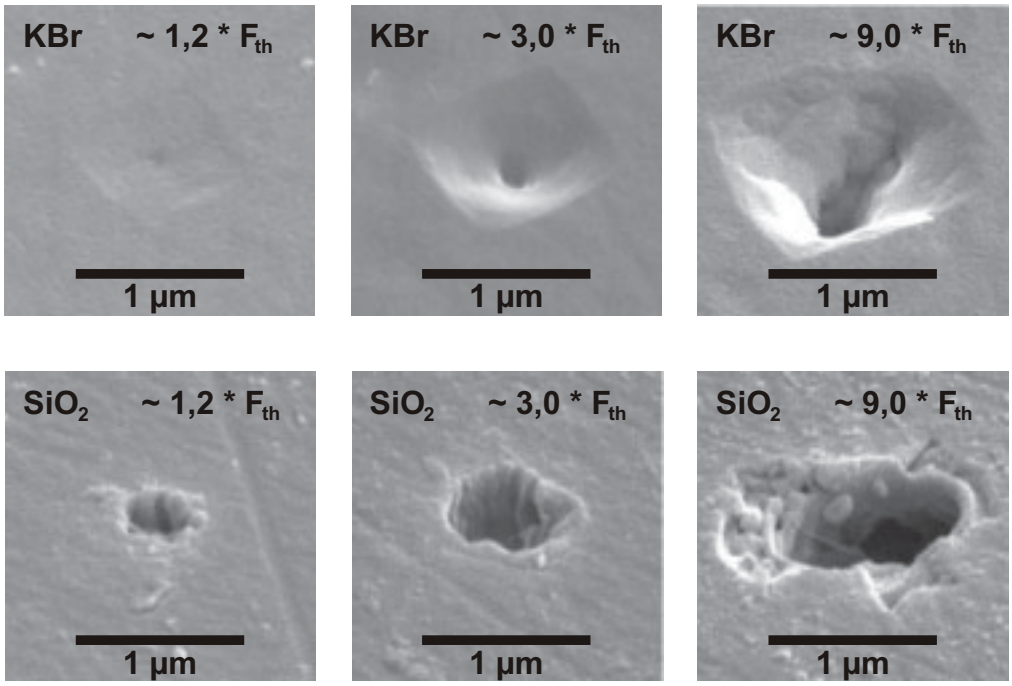


Abbildung 4.39: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Abtragsergebnissen für Kaliumbromid und Quarzglas mit steigender Energie von links nach rechts. Alle übrigen Parameter sind wie in Abbildung 4.38.

und 1,2 mal so hoch wie die Abtragsschwelle F_{th} des jeweiligen Materials. Die dargestellten Löcher wurden mit je zehn Laserpulsen bei 800 nm Wellenlänge hergestellt.
Bei Kaliumbromid bildete sich zwar in der Strukturmitte ein kreisförmiges Loch aus, die trichterförmige Locherweiterung blieb für Strukturgrößen von wenigen Mikrometern jedoch mit steigender Fluenz bestehen. In Quarzglas entstand schon mit niedriger Energie ein rundes Loch mit scharfem Rand. Mit steigender Energie nahm der Lochdurchmesser zu, und der Rand hatte noch eine scharfe Kante. Lag die Fluenz weit über der Schwellenfluenz, so kam es zu Rissen im Kristall und zu Materialausbrüchen. Erst mit Strukturen größer als einige zehn Mikrometer verschwand der deutliche Einfluss der inneren Kristallstruktur. Dies ist in den Abbildungen aber nicht mehr dargestellt.

4.4.4 Zusammenfassung

Durch die Experimente wurde gezeigt, dass in transparenten Materialien mit stark fokussierten, Femtosekundenlaserpulsen Strukturen deutlich unterhalb des Beugungslimits hergestellt werden können. Nur, wenn die Intensität für die Multi-Photonenionisation ausreichend hoch ist, können freie Elektronen in transparente Materialien erzeugt werden, um im Weiteren Laserenergie zu absorbieren und einen Materialabtrag zu erlauben.
Die Obergrenze der minimalen Strukturgröße eines Bandlückenmaterials ist proportional zu $1/\sqrt{q}$. Dabei ist q die Anzahl der Photonen, die zur Überwindung der Bandlücke zwischen Leitungsband und Valenzband benötigt wird. Aufgrund der Quanteneigenschaft des Lichtes ist q ein ganzzahliger Wert.
Die Abtragsschwellen hängen linear von den Bandlückenenergien ab. Bei transparenten Materialien liegen die Abtragsschwellen für 400 nm Laserwellenlänge unterhalb den Schwellenwerten für 800 nm Laserwellenlänge. Für beide Laserwellenlängen zeigt sich sowohl für die minimale Strukturgröße als auch für die Abtragsschwellen der Bandlückenmaterialien eine gute Übereinstimmung mit der Theorie. Die Werte für 400 nm streuen jedoch stärker. Dies ist höchstwahrscheinlich auf den verstärkten Einfluss der inneren Kristallstruktur des Bandlückenmaterials zurückzuführen. Ein Vergleich der Abtragsschwellen mit Literaturdaten ist schwierig, da zu vielen Materialien noch keine Werte existieren oder die angegebenen Werte über einen großen Bereich schwanken. Letzteres kann auf die unterschiedlichen Messtechniken zurückgeführt werden.
Ist der Femtosekundenlaser für die Mikro-Materialbearbeitung ein universelles Werkzeug, so ist bei der Nanostrukturierung die Abtragsqualität entscheidend von der Wahl des transparenten Materials abhängig.

5. Anwendungen

In den vergangenen Jahren wurde gezeigt, dass für die Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Laserpulsen ein großes Anwendungspotential besteht. Bei der Lasermaterialbearbeitung wird das angrenzende Material nur minimal thermisch und mechanisch geschädigt, womit die Bearbeitung mit ultrakurzen Laserpulsen extrem präzise wird. In vielen Bereichen der Industrie findet die Materialbearbeitung ihren Einsatz, aber auch in der medizinischen Forschung wie z.B. die Gehirnchirurgie und Ophthalmologie werden verstärkt ultrakurze Laserpulse eingesetzt. Die Nanostrukturierung mit ultrakurzen Laserpulsen ist aber dagegen wenig verbreitet. Im folgenden Kapitel sind potentielle Anwendungen ultrakurzer Laserpulse im Bereich der Sub-Mikrostrukturierung zusammengestellt.

5.1 Maskenherstellung

Für die Reparatur [HHL99] und Herstellung von Photolithographiemasken, die aus einer ca. 100 nm dicken Metallschicht (Chrom) auf einem Quarzglassubstrat bestehen, werden Möglichkeiten gesucht, um Sub-Mikrometerstrukturen exakt und definiert in die Chromschicht zu erzeugen. Solche Strukturen können mit Femtosekundenlaserpulsen um so kleiner hergestellt werden je kürzer die Laserwellenlänge ist. Ein andere Möglichkeit ist, die Spitzenfluenz des Laserpulses so zu wählen, dass sie gerade oberhalb der Abtragsschwelle liegt und nur der zentrale Teil eines fokussierten Strahl zum Abtrag beiträgt. Sollen mit Femtosekundenlaserpulsen aber große, zusammenhängende Flächen abgetragen werden, so erweist sich diese Technik als sehr zeitaufwendig. Mit Hilfe der Maskenabbildung ist es möglich, schnell definierte Strukturen in einem einzigen Schritt in der Chromschicht herzustellen ohne den Quarzglasträger zu zerstören. Abbildung 5.1 zeigt die Kontur eines ehemals ostdeutschen Ampelsignals (rechts), die durch eine 100-fach verkleinerte Abbil-

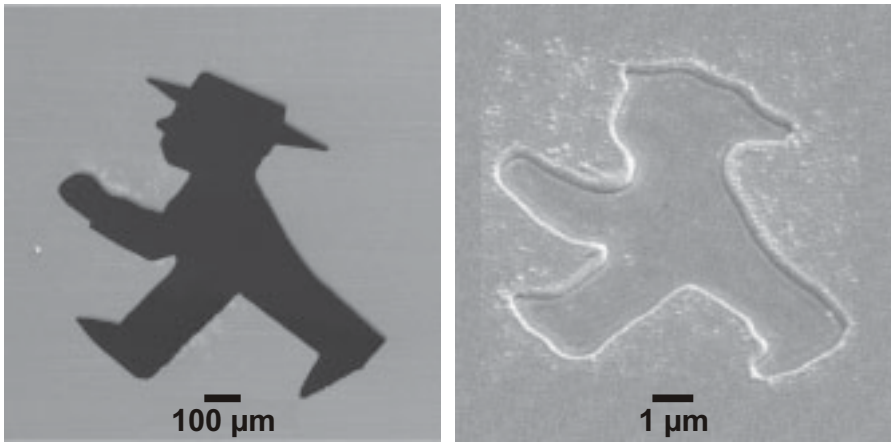


Abbildung 5.1: Beispiel für eine zur Abbildung verwendete Maske (links) und die durch das 100-fach verkleinerte Bild erzeugte Struktur (rechts). Die Maske wurde durch Direktstrukturierung mit Femtosekundenlaserpulsen aus einem 50 μm dicken Wolframblech hergestellt. Die in der Bildebene erzeugte Struktur wurde in einer 100 nm dicken Chromschicht auf Glas erzeugt. Die verwendete Laserfluenz war 0,7 J/cm^2.

dung einer Maske (links) realisiert wurde. Die Maske wurde durch Direktstrukturierung mit Femtosekundenlaserpulsen aus einem 50 μm dicken Wolframblech hergestellt (Achromat 60 mm Brennweite, Pulsenergie 30 μJ, 6 Laserlinienüberfahrten). Die abgebildete Struktur wurde an normaler Atmosphäre auf eine 100 nm dicke Chromschicht auf Glas projiziert. Die verwendete Laserfluenz auf der Chromschicht war 0,7 J/cm^2. Es wurden zwei Femtosekundenlaserpulse bei 800 nm Wellenlänge verwendet.
Die abgebildete Struktur ist 10 μm groß. Der Rand besteht aber aus vielen Details, die kleiner als die Laserwellenlänge sind. Jedoch ist anhand eines Vergleiches der Maske und der abgebildeten Struktur zu sehen, dass einzelne Details aus der Maske durch die Abbildung verloren gehen. Dies ist auf den Verlust höherer Beugungsordnungen zurückzuführen.
Sollen wesentlich größere Flächen, verbunden mit feinen, zwar beugungsbegrenzten Nanostrukturen, in der Chromschicht erzeugt werden, so kann auf eine Kombination zwischen der Maskenabbildung und einer Relativbewegung zwischen dem Bild und der Probe zurückgegriffen werden. Beispiele für solche komplizierten Strukturen sind periodische Gitterstrukturen oder Schattenmasken. Abbildung 5.2 (links) zeigt 4 μm breite Linien in einer 100 nm dicken Chromschicht auf Glas. Zur Herstellung wurde eine 400 μm $\cdot$ 400 μm Rechteckmaske mit einem 100-fach Objektiv (NA 0,75) abgebildet. Die Probe wurde unter atmosphärischen Bedingungen mit einer Geschwindigkeit von 0,1 mm/s relative zum Bild bewegt. Die Ränder der Strukturen weisen keine Aufschmelzungen auf (Mitte), je-

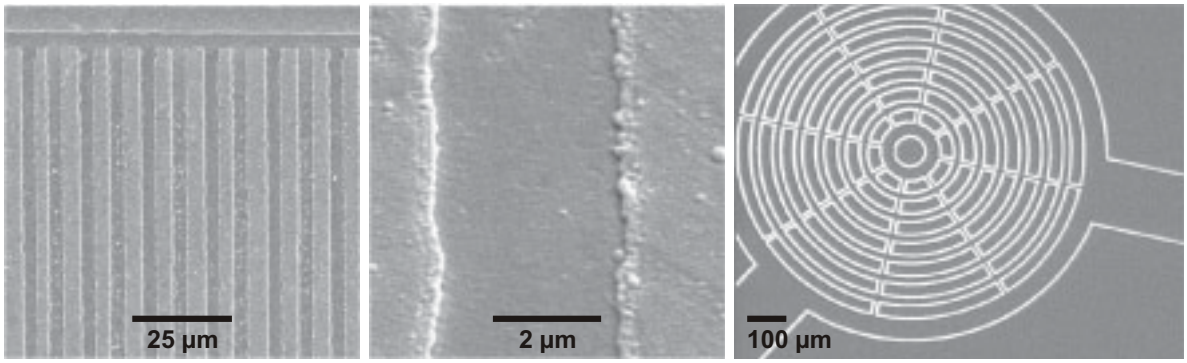


Abbildung 5.2: Beispiele für eine periodische Gitterstruktur (links) und eine Schattenmaske (rechts) in einer 100 nm dicken Chromschicht auf Glas. Die Probe wurde mit einer Geschwindigkeit von 0,1 mm/s relative zum Bild einer 400 μm · 400 μm großen Maske bewegt. Die verwendete Laserfluenz auf der Metalloberfläche war 0,7 J/cm^2. Die Ränder der Strukturen sind gratfrei und der Quarzglasträger ist unbeschädigt (Mitte).

doch sind sie leicht unregelmäßig, was auf die Verfahrgenauigkeit der verwendeten Achse zurückzuführen ist. Der Quarzglasträger weist keine Beschädigungen auf. Die gleichen Parameter wurden für die Schattenmaske, dargestellt in Abbildung 5.2 (rechts), verwendet. Die Linienbreite ist ebenfalls 4 μm.

5.2 Optische Antennen

Die optische Kommunikationstechnologie basiert heutzutage auf faseroptischen Netzwerken. Die hierfür verwendeten optischen Detektoren haben die Aufgabe das optische Signal in ein elektrisches Signal umzuwandeln. Sie arbeiten nach einem sogenannten photonischen Detektionsmechanismus, d.h. die Bandstruktur der verwendeten Materialien ist soweit angepasst worden, dass die beste Wellenlängenempfindlichkeit garantiert ist[DBo96]. Die Wahl des Designs und der physikalischen Abmessungen sowie die Wahl der Dotierung und ein präzises Herstellungsverfahren haben die Qualität und Funktionalität der Detektoren im Blick auf Empfangs- und Sendegeschwindigkeit extrem verbessert.
In den vergangenen Jahren wurde immer mehr Wert auf die Entwicklung von neuartigen Detektionstypen im infraroten Spektralbereich gelegt. Hier sind unter anderem die antennengekoppelten Detektoren entstanden. Das Funktionsprinzip wurde von Whiskerdioden übertragen. Ein wichtiger Fortschritt in der Realisierung von Bauteilen mit antennenge-

koppelten Detektoren war die Herstellung der Strukturen durch Elektronenstrahllithographie. Dieses Herstellungsverfahren zeichnet sich durch die Glätte der produzierten Metallstrukturen und der räumlichen Auflösung aus, ist jedoch sehr kostenintensiv.
Die antennengekoppelten Detektoren für den infraroten Spektralbereich werden immer mehr zu einer ausgereiften Technologie [FGC00]. Die Wechselwirkung von Licht mit den Detektoren ähnelt sehr dem Senden und Empfangen von Antennen im Radio- und Mikrowellenspektrum. Der Strom, der aufgrund der Strahlung in der Antenne induziert wird, wird detektiert und in ein elektrisches Signal umgewandelt, welches proportional zum eingestrahlten Licht ist. Die Geometrie und Anordnung der Antennen ist ähnlich zum klassischen Antennendesign, weshalb die Detektoren auch *optische Antennen* genannt werden.
Der Unterschied zur klassischen Antenne ist, dass in Abhängigkeit von Form und verwendetem Material in optischen Antennen Plasmonenresonanzen angeregt werden können. Diese Resonanzen sind extrem polarisationsabhängig. Der Effekt kann starke Feldüberhöhungen hervorrufen, welche mit klassischen Antennen nicht zu realisieren sind. Entscheidende Vorteile sind: Optische Antennen sind Punktdetektoren. Sie bieten aufgrund ihrer geringen Größe eine schnelle Antwortzeit. Genau wie Radioantennen sind sie polarisationsempfindliche Detektoren. Die Einstellung der spezifischen Wellenlänge ist möglich und außerdem lassen sie sich in einer Ausleseelektronik integrieren.
In Abschnitt 4.3.2 wurde demonstriert, dass sich mit Femtosekundenlaserpulsen aus dünnen Schichten bestimmter Metalle sogenannte Nanospitzen ziehen lassen. Diese Nanospitzen haben das Potential für den Einsatz als optische Antenne im infraroten Spektralbereich. Ein Array von Nanospitzen ist in Abbildung 5.3 (links) dargestellt. Die Nanospitzen wurden aus einer 60 nm dicken Goldschicht gezogen. Die Strukturen sind durch Einzelpulse mit 800 nm Laserwellenlänge, 30 fs Pulsdauer und 1,2 J/cm^2 (8,5 nJ Pulsenergie) hergestellt. Durch das Array wird die Reproduzierbarkeit der Technik demonstriert. Die Länge der mittleren Spitzen liegen um 500 ± 130 nm. Die Schwankungen sind auf die Puls-zu-Puls-Stabilität ($2 - 3\%$) zurückzuführen. Bei stabilerer Pulsenergie und geeigneter Wahl der Laserfluenz kann die Länge der Spitze ($\lambda/4$) festgelegt werden und somit auf die empfindliche Wellenlänge der optischen Antenne eingestellt werden. Im experimentellen Teil 4.3.2 wurde beschrieben, dass der Sockel der Nanospitze hohl ist; wieweit diese Tatsache den Einsatz der Nanospitzen als optische Antenne beeinflusst, muss noch geklärt werden. Die Flexibilität der Technik wird durch das verschachtelte Dreieckmuster

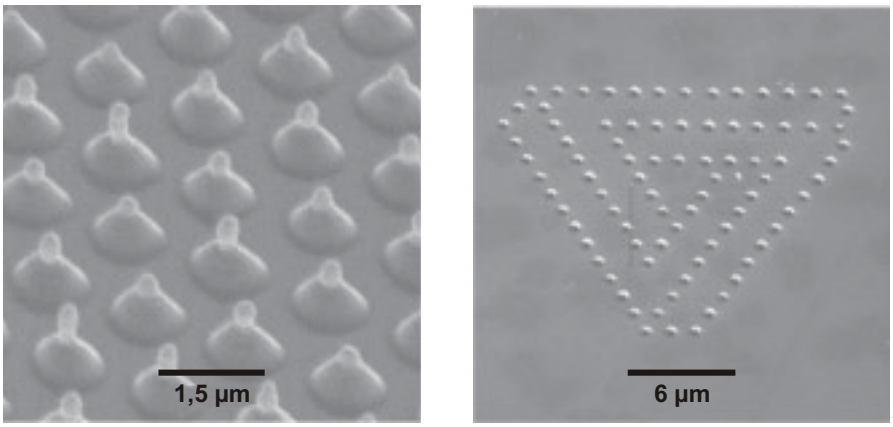


Abbildung 5.3: Array von Nanospitzen, hergestellt mit Femtosekundenlaserpulsen in einer 60 nm Goldschicht (links) für den potentiellen Einsatz als optische Antenne. Die Nanospitzen können mit dem Laser beliebig gesetzt werden (rechts).

in Abbildung 5.3 (rechts) demonstriert.
Im Gegensatz zur Elektronenstrahllithographie können die Strukturen mit Femtosekundenlaserpulsen kostengünstig hergestellt werden. Femtosekundenlaserpulse können sehr flexibel eingesetzt werden, und erlauben daher eine schnelle Prototypenherstellung und die Realisierung von kleinen Testchargen.

5.3 Photonische Nanostrukturen

Für das aktuelle Forschungsgebiet der Photonik sind Materialien, die auf einer mit optischen Wellenlängen vergleichbaren Skala periodische oder quasi-periodische Variationen des Brechungsindexes aufweisen, von großem Interesse. Die Wechselwirkung zwischen Licht und diesen Materialien führt in charakteristischer Weise zu einer veränderten Ausbreitung bzw. Lokalisierung des Lichts innerhalb einer solchen Struktur. Diese Strukturen werden *Photonische Kristalle* genannt. Der Vorteil von photonischen Kristallen liegt in der Möglichkeit, Materialien mit ganz spezifischen optischen Eigenschaften zu designen. Diese Werkstoffe unterscheiden sich deutlich von gewöhnlichen Metallen oder Dielektrika. Ähnlich wie Halbleiter für Elektronen besitzen photonische Kristalle für Photonen Bandlücken im Energiespektrum. Photonen mit Energien innerhalb der Bandlücken sind nicht erlaubt, d.h. das Licht kann sich in dem Material nicht ausbreiten. Dieser Effekt beruht auf Braggsche Reflexion und nicht etwa wie in Metallen auf einfacher Absorption.

Bei Einbau geeigneter *Defektstrukturen* lassen sich erlaubte Energiezustände innerhalb der Bandlücke realisieren. Hierdurch ergibt sich ein vielfältiges Anwendungspotenzial. Materialien können so konzipiert werden, dass nur Licht eines schmalen Frequenzbereichs ausbreitungsfähig ist. Ein geeignetes Defektdesign kann Licht führen und sogar um engste Radien lenken. Mikroresonatoren hoher Güte lassen sich realisieren und Strukturen, die eine spektrale Zerlegung des Lichts erlauben, sind möglich. Insbesondere könnten auf Basis photonischer Kristalle kompakte, integriert-optische und opto-elektronische Bauelemente realisiert werden.
Abbildung 5.4 zeigt als Beispiel für eine photonische Struktur den Ausschnitt des funktionalen Bereichs eines Frequenzfilters. Das Licht wird senkrecht zur Struktur im Defektbe-

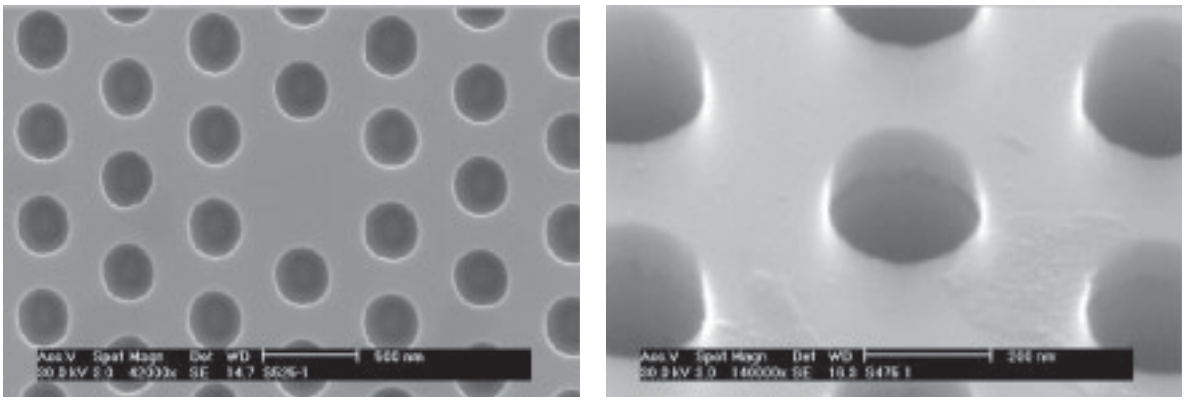


Abbildung 5.4: 2D-photonischer Kristall mit einer Defektkavität im Zentrum (links) und vergrößerte Darstellung eines Loches (rechts). Der photonische Kristall wurde in einer doppelten Hetero-Struktur aus $InP/In_{0,53}Ga_{0,47}As/InP$ hergestellt. Die Resonanzfrequenz liegt zwischen 1,49 und 1,6 μm und ist durch die Gitterparameter einzustellen. (Bildquelle: Eli Yablonovitch).

reich eingekoppelt. Nur eine bestimmte Frequenz kann aufgrund des periodischen Musters transmittieren. Der Lochabstand der Struktur entspricht in etwa der halben Wellenlänge des transmittierenden Lichtes.
Momentan ist es allein durch Lithographieprozesse möglich, die präzisen, photonischen Strukturen herzustellen. Die Lithographie ist jedoch ein sehr aufwendiges und kostenintensives Verfahren. Sie erfordert viele Einzelschritte wie das Beschichten, Belichten, Ätzen und Reinigen der Probe. Häufig müssen zur Herstellung komplizierter Strukturen die Arbeitschritte mehrfach wiederholt werden. Die Stückkosten und der Zeitaufwand sind daher für kleine Chargen extrem hoch. Aber gerade in der Grundlagenforschung wird häufig nur eine kleine Anzahl von Strukturen benötigt, wobei es jedoch notwendig ist, flexibel und

schnell neue Strukturen herzustellen und zu testen. Ein weiterer Nachteil der Lithographie ist, dass nicht beliebige Materialien strukturieren werden können, sondern eine geringe Auswahl für die ein komplexer Ätzprozess entwickelt wurde.
Mit Femtosekundenlaserpulsen lassen sich aber aufgrund der Multiphotonabsorption nahezu alle transparenten Materialien bearbeiten. Wie in Abschnitt 4.4 beschrieben, können mit Femtosekundenlaserpulsen Strukturgrößen unterhalb des Beugungslimits hergestellt werden. Abbildung 5.5 zeigt eine in Saphir erzeugte periodische Struktur [KKN02]. Sie besteht aus 216 Einzellöchern. Das zentrale Loch wurde ausgelassen. Der Lochabstand

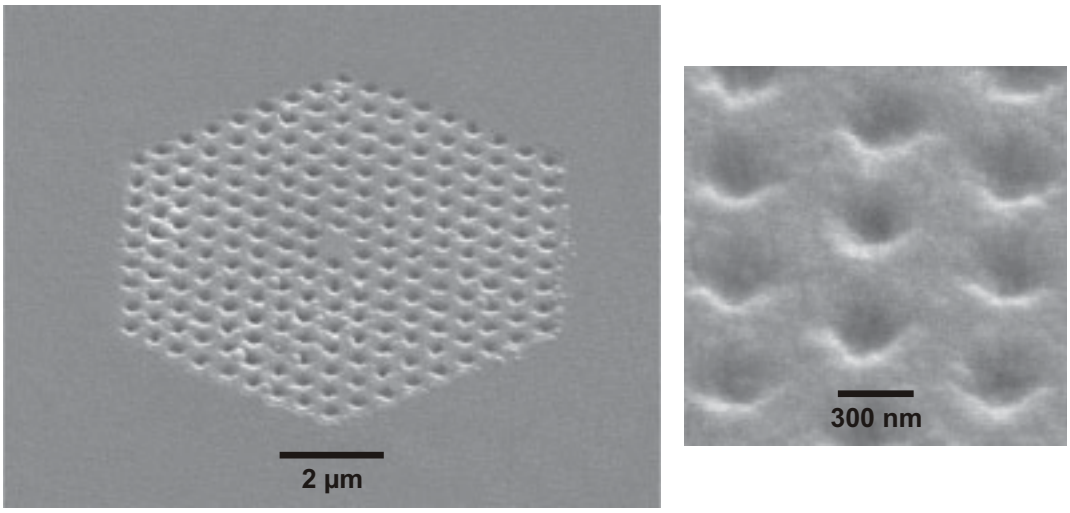


Abbildung 5.5: Beispiel für einen 2D-photonischer Kristall in Saphir hergestellt mit Femtosekundenlaserpulsen (links). Vergrößerter Ausschnitt mit neun Einzellöchern (rechts).

beträgt 750 nm und der Lochdurchmesser betragen ca. 300 nm. Die Lochtiefe von 80 nm wurde mit einem Rasterkraftmikroskop gemessen. Zur Herstellung der gesamten Struktur wurden 20 Sekunden benötigt. Pro Einzelloch wurden zehn Laserpulse mit 800 nm Laserwellenlänge verwendet. Die Löcher und ihre Anordnung sind sehr gleichmäßig. Hier zeigt sich das große, bislang ungenutzte Potenzial der Strukturierung mittels Femtosekundenlaserpulsen. Zur Reduzierung von Debrisablagerungen wurde während des Strukturierungsprozesses ein starker Luftstrom über die Probe geblasen. Die hergestellte periodische Strukturen wurden nicht hinsichtlich ihrer optischen Eigenschaften getestet. Eine genauere Parameterstudie zur Realisierung tiefer Löcher muss in Zukunft noch durchgeführt werden.

5.4 Messsysteme

Die Herstellung von Glasmaßstäben und Glasskalen für den metrologischen Einsatz z.B. in Positioniersysteme erfolgt heutzutage weitgehend durch lithographische Beschichtungs- und Ätzprozesse. Periodische Strichmuster aus Photolack oder dünnen Metallschichten auf Glasträgern mit einem Abstand von einigen Mikrometern und einer Strichbreite von einen Mikrometer werden für interferentielle Messsysteme verwendet. Die Messsysteme arbeiten berührungslos und gewährleisten eine hohe Messauflösung und sehr geringe Positionsabweichungen.
Um eine lange Lebensdauer und gute Funktionalität der Systeme zu gewährleisten, ist es notwendig, die Messsysteme vor Verschmutzung zu schützen, denn häufig ist eine Reinigung nicht möglich, da die lithographischen Strukturen durch Reinungssubstanzen aufgelöst oder verkratzt werden. Bei industriellen Meßvorrichtungen wird daher oft auf sehr teure, gekapselte Systeme zurückgegriffen.
In Abschnitt 4.4 wurde gezeigt, dass mit Femtosekundenlaserpulsen Oberflächen beliebiger Gläser nano-strukturiert werden können. Periodische Strichmuster können bei fixiertem Laserstrahl durch bewegen der Probe oder mit Hilfe eines Scannersystems auf die Glasprobe geschrieben werden. Abbildung 5.6 zeigt den Ausschnitt eines mit Femtosekundenlaserpulsen hergestellten Glasmaßstabes aus Quarzglas. Der Teilstrichabstand beträgt

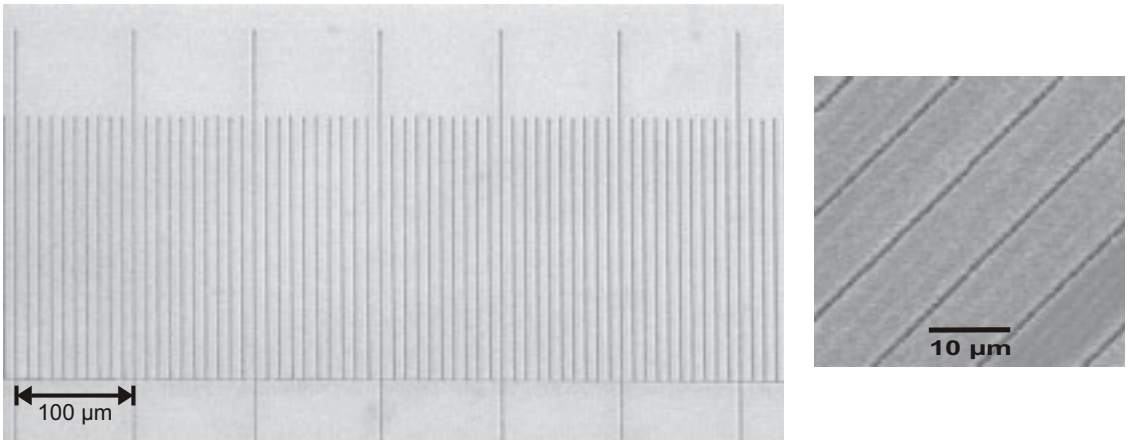


Abbildung 5.6: Auflichtmikroskopaufnahme eines Ausschnittes aus einem Glasmaßstab aus Quarzglas hergestellt mit einem Femtosekundenpulslaser. Der Teilstrichabstand beträgt 10 μm. Die Teilstrichbreite ist kleiner als 1 μm. Oben rechts stellt eine REM-Aufnahme den gedrehten Glasmaßstab vergrößert dar.

10 μm. Die einzelne Teilstrichbreite ist kleiner als 1 μm. Die Femtosekundenlaserpulse wurden mit einem Schwarzschild-Objektiv (NA 0,5) stark fokussiert. Die verwendete Laserwellenlänge war 400 nm. Die Pulsenergie betrug 27 nJ.
Zur Überprüfung der Qualität wurde der Glasmaßstab als Transmissionsgitter verwendet. Das erzeugte Beugungssignal eines HeNe-Laserstrahl wurde ausgewertet. In Abbildung 5.7 ist das Beugungssignal dargestellt. Der 10 μm Teilstrichabstand ist zu erkennen und

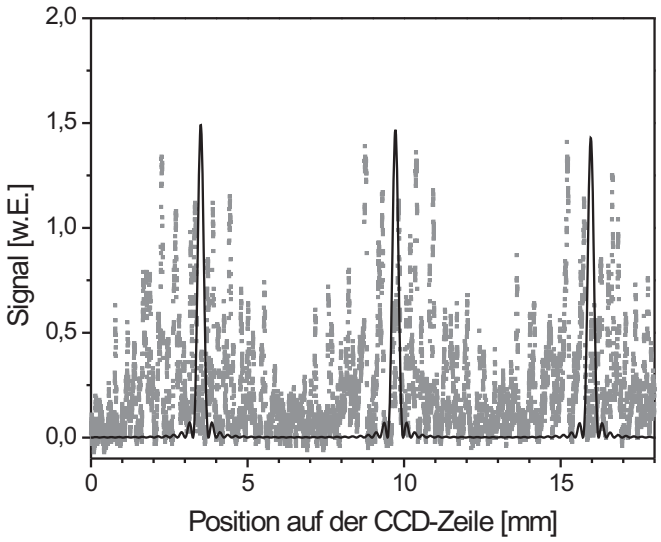


Abbildung 5.7: Beugungssignal von HeNe-Laserstrahlung an einem Glasmaßstab hergestellt mit einem Femtosekundenpulslaser (Punkte). Der 10 μm Teilstrichabstand ist zu erkennen und stimmt mit den Beugungsmaxima des rechnerisch bestimmten Beugungssignals (durchgezogene Kurve) überein.

stimmt mit den Beugungsmaxima des rechnerisch bestimmten Beugungssignals (durchgezogene Kurve) überein. Dem Signal ist eine zweites Beugungsbild überlagert, welches aus der Beugung am den einzelnen 1 μm-Schnitten resultiert. Weiter zeigt das Signal minimale Schwankung in der Periode. Diese resultieren aus der Mechanik des verwendeten Achsensystems. Die Qualität der Skala ist nicht durch den Laserprozess limitiert, sondern lediglich durch die Positioniergenauigkeit des verwendeten Achsensystems.
Entscheidende Vorteile dieser laserstrukturierten Glasmaßstäbe sind, das sie sehr robust sind und sich einfach reinigen lassen. Im Gegensatz zur Lithographie, bei der die Strukturierung nur auf ausgewählten Werkstoffen möglich ist, lassen sich mit Femtosekundenlaserpulsen auch Materialien mit geringem Wärmeausdehnungskoeffizienten bearbeiten und somit Messsysteme mit einer hohen Temperaturstabilität realisieren.
Liegt der Brennpunkt eines stark fokussierten Laserstrahls im Glas, so kann die Her-

stellung einer Skala auch im Festkörpermaterial erfolgen [SBG01]. Solche Glasmaßstäbe weisen eine noch höhere Robustheit auf und die Struktur ist extrem unanfällig gegen Verschmutzung.

5.5 Integrierte Optik

Die Integrierte Optik ist ein Teilgebiet der Photonik, die den Schwerpunkt hat, mehrere optische Bauelemente in miniaturisierter Form auf einem gemeinsamen Trägermaterial zu integrieren oder sogar mehrere optische Bauelemente zu einem Element zu kombinieren. Der Grund hierfür liegt darin, die Größe der optischen Geräte zu reduzieren, die Herstellungskosten zu senken und die Entwicklungszeiten optischer Komponenten herabzusetzen. Interessante Einsatzgebiete für integrierte mikro-optische Systeme finden sich in der Messtechnik, der Biosensorik sowie der Nachrichten- und Netzwerktechnologie. Neben den genannten betriebswirtschaftlichen Vorteilen bieten diese Systeme auch technische Vorteile wie beispielsweise eine hohe Bandbreitenübertragung, eine geringere Störanfälligkeit, ein verbesserte Abhörsicherheit, den Einsatz unter aggressiven Umweltbedingungen und geringere Signalverluste.
In der Lasermesstechnik werden für ein Interferometer in der Regel zwei phasengekoppelte Laserstrahlen benötigt. Ein Laserstrahl kann z.B. durch einen Polarisationsstrahlteiler oder durch einen halbdurchlässigen Spiegel in zwei Strahlen aufgeteilt werden. Zum Aufteilen der Laserstrahlung kann aber auch ein Transmissionsphasengitter verwendet werden, was z.B. bei der Laser-Doppler-Velocimetrie (LDV) [CHM93] genutzt wird. Die ersten Beugungsordnungen des Gitters sollten identische Leistungen haben, damit sie, im Messvolumen zur Interferenz gebracht, ein gutes Messsignal liefern.
Abbildung 5.8 zeigt die Kombination von zwei optischen Bauelementen. Ein Transmissionsgitter wurde mit Hilfe von stark fokussierten, Femtosekundenlaserpulsen auf die polierte Endfläche einer 400 μm dicken Quarzglasfaser geschrieben. Das Beugungsgitter überdeckt den 100 μm großen Kern der Faser komplett. Rechts in der Abbildung 5.8 ist ein vergrößerter Ausschnitt des Gitters dargestellt. Die Gitterperiode ist 2 μm, die Schnittfuge ist ca. 0,6 μm breit und 1 μm tief. Die verwendete Laserwellenlänge war 400 nm. Die Pulse mit einer Energie von 20 nJ wurden mit dem Schwarzschildobjektiv (NA 0,5) fokussiert. Während der Bearbeitung wurde die Faser mit einer Geschwindigkeit von 0,1 mm/s

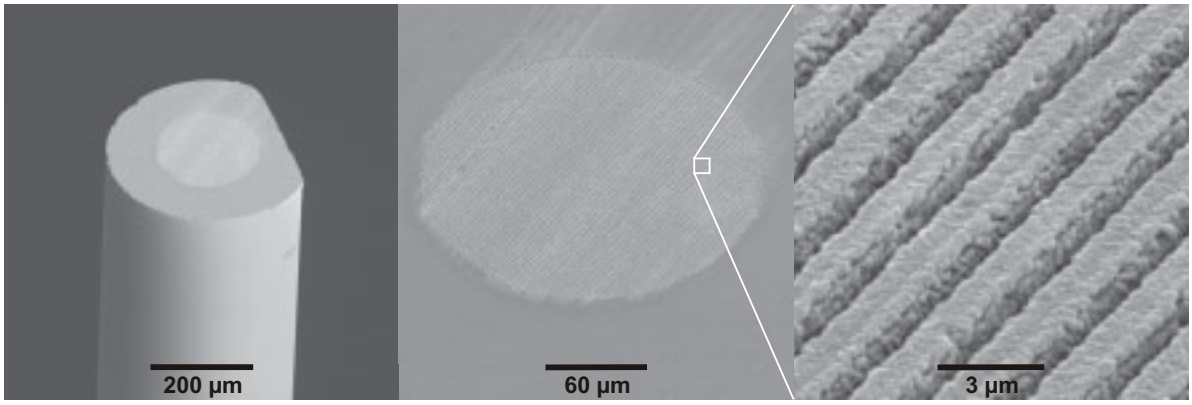


Abbildung 5.8: Mit Femtosekundenlaserpulsen hergestelltes Transmissionsgitter auf der Endfläche einer polierten Faser (links) und vergrößerte Darstellungen (Mitte, rechts). Die Periode des Gitters ist 2 μm. Die Schnittfuge ist 0,6 μm breit und 1 μm tief.

relativ zum Laser bewegt.
Die Intensitätsverteilung in den Beugungsordnungen eines laserstrukturierten Gitters wurde bestimmt. Zur Messung wurde ein einzelfrequenter Nd:YAG-Laser (Miser) bei 1064 nm Laserwellenlänge verwendet. 42 % der Strahlung befand sich in der nullten Ordnung, 20 % jeweils in den ersten Beugungsordnungen, 6 % jeweils in den zweiten Ordnungen und die restlichen 6 % waren auf alle höheren Beugungsordnungen verteilt. Die Leistung waren somit symmetrisch auf die Beugungsordnungen verteilt und somit kann das laserstrukturierte Gitter für die LDV Technik eingesetzt werden. Ein zukünftiges Ziel wäre, die die Intensität in den ersten Beugungsordnungen zu erhöhen. Eine Möglichkeit wäre hierzu das Profil der Schnittfuge z.B. das Verhältnis der Tiefe zur Breite entsprechend besserer Intensitätsverteilung anzupassen.

5.6 Zusammenfassung

Der Femtosekundenlaser ist ein geeignetes Werkzeug für die Sub-Mikromaterialbearbeitung von Metallen und dielektrischen Materialien. Um das Potential dieser zukunftsweisenden Technik herauszustellen, wurden stellvertretend für die unterschiedlichsten Bereiche fünf Anwendungen beschrieben.
Die Maskenherstellung aus dünnen Metallschichten auf Glas ist möglich, ohne den Glasträger zu beeinträchtigen. Bei der Einstrahlung von Einzelpulsen lassen sich metalli-

schen Nanospitzen aus bestimmten Metallen ziehen, diese könnten als optische Antennen eingesetzt werden. Periodische Strukturen in Größenordnung optischer Wellenlängen können in Oberflächen beliebiger Gläser produziert werden; sie bieten das Potential für photonische Kristalle. Messskalen mit Teilstrichbreiten kleiner als ein Mikrometer für die Metrologie können sowohl auf der Oberfläche als auch im Volumen von Gläsern geschrieben werden. Diese System sind robust und einfach zu reinigen. In der integrierten Optik kann durch Femtosekundenlaserpulse der Weg zur Miniaturisierung von optischen Baugruppen vorangetrieben werden.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Verbunden mit der fortschreitenden Miniaturisierung sowie geforderten Integration photonischer und elektronischer Bauelemente wird zukünftig eine Bearbeitung sowie Modifikation diverser Werkstoffe mit Strukturen in der Größenordnung optischer Wellenlängen und darunter notwendig sein. Für die Massenproduktion dieser Nanostrukturen ist die Lithographie heutzutage ein gängiges Verfahren, dagegen ist die Prototypenherstellung damit extrem kostenintensiv. Außerdem können mit dem Lithographieprozess nur bestimmte Werkstoffe bearbeitet werden, was den Einsatz deutlich limitiert. Hier bietet der Femtosekundenlaser ein hohes Potenzial für die Reduktion der Kosten in der Prototypenherstellung. Außerdem kann er in der präzisen Mikromaterialbearbeitung für nahezu alle Festkörpermaterialien eingesetzt werden. Aufgrund der kurzen Laser-Material-Wechselwirkungszeit ist die thermische und mechanische Schädigung weitgehend unterdrückt, was zu einer hohen Genauigkeit und Reproduzierbarkeit in der Bearbeitung führt. Aus diesen Gründen wurde im Rahmen dieser Arbeit der Femtosekundenlaser für die hochpräzise Nanostrukturierung eingesetzt und die Grundlagen der Laser-Material-Wechselwirkung erstmals auf der Nanometerskala untersucht.

Die Elektron-Phonon-Kopplung ist der entscheidende physikalische Parameter für den Energietransport von den Elektronen zum Ionengitter. Detaillierte Untersuchungen haben erstmals gezeigt, dass Metalle mit schwacher Kopplung (Gold, Silber, Aluminium) im Nanovolumen mit einem einzelnen Laserpuls aufgeschmolzen werden, während Metalle mit starker Kopplung (Chrom, Wolfram) ohne Aufschmelzung abgetragen werden. Mit Hilfe eines Zwei-Temperatur-Modells konnten die experimentellen Ergebnisse numerisch untermauert und ein tieferes Verständnis für den zeitlichen und räumlichen Wärmetransport gewonnen werden.

Die Dynamik der beobachteten Metallschmelze wurde detailliert an Gold studiert. Es

wurde ein anschauliches Modell entwickelt und mit einer Parameterstudie belegt. Bei Wahl geeigneter Parameter entstanden aufgrund der Flüssigkeitsdynamik aus einer 60 nm dicken Goldschicht 100 nm breite und 1600 nm hohe Spitzen.

Die Experimente an dünnen Chromschichten ergaben erstmals, dass bei der Nanostrukturierung mit Femtosekundenlaserpulsen neben der Abtragsschwelle noch eine Schmelzschwelle vorhanden ist, bei der Gefügeveränderungen im Material induziert werden. Während in anderen Arbeiten die Schmelzschwelle wegen Sekundäreffekten nicht aufgelöst werden konnte, war es in dieser Arbeit erstmals möglich, die Beziehung der Schwellenwerte zueinander exakt zu bestimmen.

Die für Femtosekundenlaserpulse typische, exakt definierte Abtragsschwelle ermöglicht es, dass Strukturen unterhalb des Beugungslimits realisiert werden konnten. Die Spitzenfluenz des Laserpulses wurde hierzu gerade oberhalb der Abtragsschwelle gewählt, so dass aufgrund der räumlichen Intensitätsverteilung ein Abtrag nur im zentralen Bereich des Fokusses stattfand. Es wurde zum ersten Mal demonstriert, dass sich mit einer Wellenlänge von 800 nm Strukturen von nur 100 nm Breite in Chrom realisieren lassen. Entsprechend theoretischer Vorhersage konnten die erzeugte Strukturgröße und die Qualität des Abtragsergebnisses über eine gezielte Wahl der Intensitätsverteilung im Fokus entscheidend beeinflusst und verbessert werden.

Untersuchungen nahe der Abtragsschwelle wurden an dünnen Metallschichten durchgeführt, um den Einfluss von thermischen Akkumulationseffekten auf die Strukturqualität zu untersuchen. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde gezeigt, dass es bei der Nanostrukturierung im Gegensatz zu der Mikromaterialbearbeitung zu keiner Wärmeakkumulation zwischen den einzelnen Laserpulsen kommt. Bei der Nanostrukturierung ist dies auf ein besseres Verhältnis zwischen dem Bearbeitungsvolumen und der Oberfläche zurückzuführen. Allerdings werden in beiden Fällen unterhalb der Abtragsschwelle Gefügeveränderungen im Metall induziert.

Im Gegensatz zu Metallen wird die Absorption von Femtosekundenlaserpulsen in transparenten Materialien durch Multi-Photonenprozesse (Überwindung der energetischen Bandlücke E_g) initiiert. Im Rahmen dieser Arbeit konnte erstmals gezeigt werden, dass in transparenten Materialien die realisierbare Strukturgröße im direkten Zusammenhang mit der Bandlücke des Materials steht. Die minimale Strukturgröße ist proportional zu

$1/\sqrt{E_g}$. Unter Ausnutzung dieses physikalischen Effektes konnten Strukturen mit nur 130 nm Durchmesser realisiert werden. Dabei weisen kristalline Festkörper neben stark unterschiedlicher Randschmelze auch extrem variierende Strukturqualitäten auf. Es konnte gezeigt werden, dass die Kristallstruktur des Festkörpers einen entscheidenden Einfluss auf das Abtragsergebnis hat.

Das Strukturierungsergebnis ist bei der Nanostrukturierung extrem materialabhängig; dies gilt sowohl für Metalle als auch für kristalline Festkörper wie Halbleiter und Isolatoren. Anders als bei der Mikromaterialbearbeitung müssen die Strukturierungsverfahren und die verwendeten Laserparameter stärker auf die einzelnen Materialien abgestimmt werden.

Ein zukünftiges Ziel ist die weitere Reduzierung der Strukturgrößen. Dies kann entweder im optischen Fernfeld durch Verwendung kürzerwelliger Femtosekundenlaserpulse realisiert werden oder aber durch eine Bearbeitung im optischen Nahfeld, bei der es möglich ist, eine Ortsauflösung von einigen Nanometern unabhängig von der verwendeten Laserwellenlänge zu realisieren. Dies sollte ein zukünftiger Schwerpunkt für Untersuchungen zur Nanostrukturierung mit Femtosekundenlaserpulsen sein.

Der Femtosekundenlaser ist ein vielversprechendes Werkzeug für die Nanostrukturierung und wird in Zukunft die Miniaturisierung sowie die Integration der Photonik mit der Elektronik vorantreiben. In vielen Bereichen können die Grenzen der Lithographie überwunden werden. Neue Anwendungsgebiete sind zu erwarten, da im Gegensatz zur Lithographie beliebige Materialien und Oberflächenkrümmungen bearbeitet werden können.

Die Nanostrukturierung mit Femtosekundenlaserpulsen ist Gegenstand aktueller Forschung, wird aber industriell bis heute noch nicht eingesetzt. Dies liegt nicht zuletzt an der hohen Komplexität handelsüblicher Ultrakurzpulslasersysteme und der hieraus resultierenden Betriebsstabilität. Mit Verbesserungen und Vereinfachungen der Lasersysteme sowie einer Optimierung des Strukturierungsprozesses ist auch der industrielle Einsatz des Femtosekundenlasers für die Nanostrukturierung zu erwarten.

Literaturverzeichnis

[Abr88] A. A. Abrikosov, *Fundamentals of the theory of Metals*, North-Holland, Amsterdam (1988).

[ALu02] S. I. Anisimov und B. S. Luk'yanchuk, *Selected Problems of Laser Ablation Theory*, Physics-Uspekhi **45**, S. 293–324 (2002).

[AMe76] N. W. Ashcroft und N. C. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, New York (1976).

[AVR98] D. Ashkenasi, H. Varel, A. Rosenfeld, S. Henz, J. Herrmann und E. E. B. Campbell, *Application of Self-Focusing of Ps Laser Pulses for Three-Dimensional Microstructuring of Transparent Materials*, Applied Physics Letters **72**, S. 1442–1444 (1998).

[BLe90] K. Barnes und G. Lewis, *Beam delivery via the reflecting objective*, Photonics Spectra S. 105–110 (May 1990).

[BBK99] S. Baudach, J. Bonse und W. Kautek, *Ablation experiments on polymide with femtosecond laser pulses*, Applied Physics A **69**, S. 395–398 (1999).

[BSc93] L. Bergmann und C. Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik - Band 3: Optik*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, 9 Aufl. (1993).

[BDF00] M. Bonn, D. N. Denzler, S. Funk, M. W. F. Haber, S. S. Wellershoff und J. Hohlfeld, *Ultrafast electron dynamics at metal surfaces: Competition between electron-phonon coupling and hot-electron transport*, Physical Review B **61**, S. 1101–1105 (2000).

[BWK00] J. Bonse, J. M. Wrobel, J. Krüger und W. Kautek, *Ultrashort-pulse laser ablation of Indium Phosphide in air*, Applied Physics A **72**, S. 89–94 (2001).

[Bor88] Z. Bor, *Distortion of Femtosecond Laser Pulses in Lenses and Lens Systems*, Journal of Modern Optics **35**, S. 1907–1918 (1988).

[Bor89] Z. Bor, *Distortion of Femtosecond Laser Pulses in Lenses*, Optics Letters **14**, S. 119–121 (1989).

[BWo97] M. Born und E. Wolf, *Principles of optics*, Cambridge University Press (1997).

[Bro85] E. Brookner, *Phased-Array Radars*, Scientific American **252(2)**, S. 76 (1985).

[BFI87] S. D. Brorson, J. G. Fujimoto und E. P. Ippen, *Femtosecond Electronic Heat-Transport Dynamics in Thin Gold Films*, Physical Review Letters **59**, S. 1962–1965 (1987).

[BKM90] S. D. Brorson, A. Kazeroonian, J. S. Moodera, D. W. Face, T. K. Cheng, E. P. Ippen, M. S. Dresselhaus und G. Dresselhaus, *Femtosecond Room-Temperature Measurement of Electron-Phonon Coupling Constant λ in Metallic Superconductors*, Physical Review Letters **64**, S. 2172–2175 (1990).

[CMN96] B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben und A. Tünnermann, *Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids*, Applied Physics A **63**, S. 109–115 (1996).

[COK01] B. N. Chichkov, A. Ostendorf, F. Korte und S. Nolte, *Femtosecond Laser Ablation and Nanostructuring*, ICALEO 2001 Conference Proceedings **90**, S. 3–12 (2001).

[CCG03] A. Chimmalgi, T. Y. Choi, C. P. Grigoropoulos und K. Komvopoulos, *Femtosecond laser aperturless near-field nanomachining of metals assisted by scanning probe microscopy*, Applied Physics Letters **82**, S. 1146–1148 (2003).

[SFR95] B. C.Stuart, M. D. Feit, A. M. Rubenchik, B. W. Shore und M. D. Perry, *Laser-Induced Damage in Dielectrics with Nanosecond to Subpicosecond Pulses*, Physical Review Letters **74**, S. 2248–2251 (1995).

[CHM93] J. Czarske, F. Hock und H. Müller, *Applications of diffraction gratings in the laser Doppler velocimetry*, Proceeding of SPIE **1983**, S. 654–655 (1993).

[LSo00] D. V. der Linde und K. Sokolowski-Tinten, *The Physical Mechanisms of Short-Pulse Laser Ablation*, Applied Surface Science **154-155**, S. 1–10 (2000).

[DBo96] E. L. Dereniak und G. D. Boreman, *Infrared Detectors and Systems*, Wiley (1996).

[DRu96] J.-C. Diels und W. Rudolph, *Ultrashort Laser Pulse Phenomena: Fundamentals, Techniques and Applications on a Femtosecond Time Scale*, Optics and Photonics, Academic Press (1996).

[DLK94] D. Du, X. Liu, G. Korn, J. Squier und G. Mourou, *Laser-Induced Breakdown by Impact Ionization in SiO_2 with Pulse Widths from 7 Ns to 150 Fs*, Applied Physics Letters **64**, S. 3071–3073 (1994).

[Dul95] I. N. Duling, *Compact sources of ultrashort pulses*, Cambridge University Press (1995).

[FGS03] M. F. Fermann, A. Galvanauskas und G. Sucha, *Ultrafast Lasers, Technology and Applications*, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel (2003).

[FKM98] M. Feuerhake, J.-H. Klein-Wiele, G. Marowsky und P. Simon, *Dynamic Ablation Studies of Sub-Micron Gratings on Metals with Sub-Picosecond Time Resolution*, Applied Physics A **67**, S. 603–606 (1998).

[FGC00] C. Fumeaux, M. A. Gritz, I. Codreanu, W. L. Schaich, F. J. Gonzalez und G. D. Boreman, *Measurement of the Resonant Lengths of Infrared Dipole Antennas*, Infrafred Physics and Technology **41**, S. 271–281 (2000).

[FTK99] K. Furusawa, K. Takahashi, H. Kumagai, K. Midorikawa und M. Obara, *Ablation characteristics of Au, Ag, and Cu metals using a femtosecond Ti:sapphire laser*, Applied Physics A **69**, S. 359–366 (1999).

[GRL02] E. G. Gamaly, A. V. Rode, B. Luther-Davies und V. T. Tikhonchuk, *Ablation of solids by femtosecond lasers: Ablation mechanism and ablation thresholds for metals and dielectrics*, Physics of Plasmas **9**, S. 949–957 (2002).

[HHL99] R. Haight, D. Hayden, P. Longo, T. Neary und A. Wagner, *MARS: Femtosecond Laser Mask Advanced Repair System in Manufacturing*, Journal of Vacuum Science and Technology B **17**, S. 3137–3143 (1999).

[Han69] D. C. Hanna, *Astigmatic gaussian beams produced by axially asymmetric laser cavities*, IEEE Journal of Quantum Electronics **QE-5**, S. 483–488 (1969).

[Hoh98] J. Hohlfeld, *Ultrafast electron-, lattice- and spin-dynamics in metals investigated by linear and nonlinear optical techniques*, Doktorarbeit (1998).

[HMW97] J. Hohlfeld, J. G. Müller, S.-S. Wellershoff und E. Matthias, *Time-resolved thermoreflectivity of thin gold films and its dependence on film thickness*, Applied Physics B **64**, S. 387–390 (1997).

[HWG99] D. Homoelle, S. Wielandy, A. Gaeta, N. F. Borrelli und C. Smith, *Infrared photosensitivity in silica glasses exposed to femtosecond laser pulses*, Optics Letters **24**, S. 1311–1313 (1999).

[JCG77] J. Janszky, G. Corradi und R. N. Gyuzalian, *On a possibility of analysing the temporal characteristics of short light pulses*, Optics Communications **23**, S. 293–298 (1977).

[JBW88] Y. Jee, M. F. Becker und R. M. Walser, *Laser-induced damage on single-crystal metal surfaces*, Journal of Optical Society of America B **5**, S. 648–659 (1988).

[KSI98] A. P. Kanavin, I. V. Smetanin, V. A. Isakov, Y. V. Afanasiev, B. N. Chichkov, B. Wellegehausen, S. Nolte, C. Momma und A. Tünnermann, *Heat Transport in Metals Irradiated by Ultrashort Laser Pulses*, Physical Review B **57**, S. 14698–14703 (1998).

[Kel65] L. V. Keldysh, *Ionization in the field of a strong electromagnetic wave*, Soviet Physics–JETP **20**, S. 1307–1314 (1965).

[Kit91] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, R. Oldenbourg, München, Wien (1991).

[Klo91] P. Klocek, *Handbook of Infrared Optical Materials*, Marcel Dekker Inc., New York (1991).

[KSi95] F. K. Kneubühl und M. W. Sigrist, *Laser*, B.G. Teubner, Stuttgart (1995).

[KAE00] F. Korte, S. Adams, A. Egbert, C. Fallnich, A. Ostendorf, S. Nolte, M. Will, J.-P. Ruske, B. N. Chichkov und A. Tünnermann, *Sub-diffraction limited structuring of solid targets with femtosecond laser pulses*, Optics Express **7**, S. 41–49 (2000).

[KKN02] F. Korte, J. Koch, S. Nolte, C. Fallnich und B. N. Chichkov, *Nanostructuring of transparent materials with femtosecond laser pulses*, Ultrafast Phenomena XIII, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York (2002).

[KNC99] F. Korte, S. Nolte, B. N. Chichkov, T. Bauer, G. Kamlage, T. Wagner, C. Fallnich und H. Welling, *Far-field and near-field material processing with femtosecond laser pulses*, Applied Physics A **69**, S. 7–11 (1999).

[Kru88] W. L. Kruer, *The physics of laser plasma interactions*, Addison-Wesley, Redwood City, CA (1988).

[KKa95] J. Krüger und W. Kautek, *Femtosecond-Pulse Laser Processing of Metallic and Semiconducting Thin Films*, Proceeding of SPIE **2403**, S. 436–447 (1995).

[KSt88] S. Küper und M. Stuke, *Ablation of Polytetrafluoroethylene (Teflon) with Femtosecond UV Excimer Laser Pulses*, Applied Physics Letters **54**, S. 4–6 (1988).

[LKK99] M. Lenzner, J. Krüger, W. Kautek und F. Krausz, *Incubation of laser ablation in fused silica with 5-fs pulses*, Applied Physics A **69**, S. 465–466 (1999).

[LKS98] M. Lenzner, J. Krüger, S. Sartania, Z. Cheng, C. Spielmann, G. Mourou, W. Kautek und F. Krausz, *Femtosecond Optical Breakdown in Dielectrics*, Physical Review Letters **80**, S. 4076–4079 (1998).

[LSW95] M. Lenzner, C. Spielmann, E. Wintner, F. Krausz und A. J. Schmidt, *Sub-20-fs, kilohertz-repetition-rate Ti:Sapphire amplifier*, Optics Letters **20**, S. 1379–1399 (1995).

[LAL01] B. S. Luk'yanchuk, S. I. Anisimov und Y. F. Lu, *Dynamics of Subpicosecond Laser Ablation, Examined by Moments Technique*, Proceeding of SPIE **4423**, S. 141–152 (2001).

[FMi96] A. Miller und D. M. Finlayson, *Laser sources and applications*, Institute of Physics, Bristol, Philadelphia (1996).

[MCN96] C. Momma, B. N. Chichkov, S. Nolte, F. von Alvensleben, A. Tünnermann, H. Welling und B. Wellegehausen, *Short-Pulse Laser Ablation of Solid Targets*, Optics Communication **129**, S. 134–142 (1996).

[Nol99] S. Nolte, *Mikromaterialbearbeitung mit ultrakurzen Laserpulsen*, Doktorarbeit, Fachbereich Physik der Universität Hannover (1999).

[NCW99] S. Nolte, B. N. Chichkov, H. Welling, Y. Shani, K. Liebermann und H. Terkel, *Nanostructuring with spatially localized femtosecond laser pulses*, Optics Letters **24**, S. 914–916 (1999).

[NMC99] S. Nolte, C. Momma, B. N. Chichkov und H. Welling, *Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Laserpulsen*, Physikalische Blätter **55(6)**, S. 41–44 (1999).

[NMJ97] S. Nolte, C. Momma, H. Jacobs, A. Tünnermann, B. N. Chichkov, B. Wellegehausen und H. Welling, *Ablation of metals by ultrashort laser pulses*, Journal of the Optical Society of America B **14**, S. 2716–2722 (1997).

[PSB99] M. D. Perry, B. C. Stuart, P. S. Banks, M. D. Feit, V. Yanovsky und A. M. Rubenchik, *Ultrashort-pulse laser machining of dielectric materials*, Journal of Applied Physics **85**, S. 6803–6810 (1999).

[PKW00] G. Petzler, A. Kasper und K. J. Witte, *Angular chirp and tilted light pulses in CPA lasers*, Applied Physics B **70**, S. 1–9 (2000).

[PDS95a] S. Preuss, A. Demchuk und M. Stuke, *Sub-Picosecond UV Laser Ablation of Metals*, Applied Physics A **61**, S. 33–37 (1995).

[PDD95] P. P. Pronko, S. K. Dutta, D. Du und R. K. Singh, *Thermophysical Effects in Laser Processing of Materials with Picosecond and Femtosecond Pulses*, Journal of Applied Physics **78**, S. 6233–6240 (1995).

[PDS95] P. P. Pronko, S. K. Dutta, J. Squier, J. V. Rudd, D. Du und G. Mourou, *Machining of sub-micron holes using a femtosecond laser at 800 nm*, Optics Communications **114**, S. 106–110 (1995).

[RPf77] L. Reimer und G. Pfefferkorn, *Rasterelektronenmikroskopie*, Springer Verlag, Heidelberg (1977).

[Ret00] B. Rethfeld, *Mikroskopische Prozesse bei der Wechselwirkung von Festkörpern mit Laserpulsen im Subpikosekundenbereich*, Doktorarbeit, Naturwissenschaftlichen Fakultät der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig (2000).

[RLS99] A. Rosenfeld, M. Lorenz, R. Stoian und D. Ashkenasi, *Ultrashort-laser-pulse damage threshold of transparent materials and the role of incubation*, Applied Physics A **69**, S. 373–376 (1999).

[SMD01] Z. Sacks, G. Mourou und R. Danielius, *Adjusting pulse-front tilt and pulse duration by use of a single-shot autocorrelator*, Optics Letters **26**, S. 462–464 (2001).

[SGR87] F. Salin, P. Georges, G. Roger und A. Brun, *Single-shot measurement of a 52-fs pulse*, Applied Optics **26**, S. 4528–4531 (1987).

[SCL97] S. Sartania, Z. Cheng, M. Lenzner, G. Tempea, C. Spielmann, F. Krausz und K. Ferencz, *Generation of 0.1-TW 5-fs optical pulses at a 1-kHz repetition rate*, Optics Letters **22**, S. 1562–1564 (1997).

[SBG01] C. B. Schaffer, A. Brodeur, J. F. Garcia und E. Mazur, *Micromachining bulk glass by use of femtosecond laser pulses with nanojoule energy*, Optics Letters **26**, S. 93–95 (2001).

[SIh96] P. Simon und J. Ihlemann, *Machining of Submicron Structures on Metals and Semiconductors by Ultrashort UV-Laser Pulses*, Applied Physics A **63**, S. 505–508 (1996).

[SLK95] C. Spielmann, M. Lenzner, F. Krausz und R. Szipöcs, *Compact, high-throughput expansion-compression scheme for chirped pulse amplification in the 10 fs range*, Optics Communications **120**, S. 321–324 (1995).

[SMu99] J. A. Squier und M. Müller, *Third-harmonic generation imaging of laser-induced breakdown in glass*, Applied Optics **38**, S. 5789–5794 (1999).

[SLS95] A. Stingl, M. Lenzner, C. Spielmann, F. Krausz, und R. Szipöcs, *Sub-10-fs mirror-dispersion-controlled Ti:Sapphire laser*, Optics Letters **20**, S. 602–604 (1995).

[SMo85] D. Strickland und G. Mourou, *Compression of amplified chirped optical pulses*, Optics Communications **56**, S. 219–221 (1985).

[SFH96] B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore und M. D. Perry, *Optical ablation by high-power short-pulse lasers*, Journal of Optical Society of America B **13**, S. 459–468 (1996).

[TLZ92] A. C. Tam, W. P. Leung, W. Zapka und W. Ziemlich, *Laser-cleaning techniques for removal of surface particulates*, Journal of Applied Physics **71**, S. 3515–3523 (1992).

[VAR97] H. Varel, D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, M. Wähmer und E. E. B. Campbell, *Micromachining of Quartz with Ultrashort Laser Pulses*, Applied Physics A **65**, S. 367–373 (1997).

[LSc96] D. von der Linde und H. Schüler, *Breakdown threshold and plasma formation in femtosecond laser-solid interaction*, Journal of Optical Society of America B **13**, S. 216–222 (1996).

[WLi90] R. C. Weast und D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Inc., Boca Raton (71^{st} ed. 1990).

[WKL78] J. H. Weaver, C. Krafka, D. W. Lynch, und E. E. Koch, *Optical Properties of Metals I: Transition Metals, Optical Properties of Metals II: Noble Metals*, Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik GmbH, Karlsruhe (1978).

[WGH98] S.-S. Wellershoff, J. Güdde, J. Hohlfeld, J. G. Müller und E. Matthias, *The role of electron-phonon coupling in femtosecond laser damage of metals*, Proceeding of SPIE **3343**, S. 378–387 (1998).

[WHG99] S.-S. Wellershoff, J. Hohlfeld, J. Güdde und E. Matthias, *The Role of Electron-Phonon Coupling in Femtosecond Laser Damage of Metals*, Applied Physics A **69**, S. 99–107 (1999).

[ZKo98] W. Zinth und H.-J. Körner, *Physik III, Optik, Quantenphänomene und Aufbau der Atome*, Oldenbourg Verlag, München Wien (1998).

[Zwi89] D. Zwillinger, *Handbook of Differential Equations*, Academic Press, Boston (1989).

A. Thermophysikalische Parameter

Parameter	Silber	Gold	Aluminium
Elektron-Phonon-Kopplungskonstante μ [10^{16} $Wm^{-3}K^{-1}$]	2,3	2,2	4,1
Konstante der spezifischen Wärmekapazität γ [$Jm^{-3}K^{-2}$]	71,0	62,6	134,5
Spez. Wärmekapazität der Elektronen [300^{o}K] $C_{e,300K}$ [10^3 $Jm^{-3}K^{-1}$]	20,31	18,78	40,35
Spezifische Wärmekapazität der Ionen [300^{o}K] C_i [10^6 $Jm^{-3}K^{-1}$]	2,30	2,45	2,43
Relaxationszeit der Elektronen τ [10^{-12} s]	0,883	0,854	1,000
Wärmeleitfähigkeit der Elektronen κ_e [$Wm^{-1}K^{-1}$]	428	318	237
Optische Eindringtiefe [800 nm] δ [nm]	12,7	12,1	65,8
Dichte ρ [$g\,cm^{-3}$]	19,32	10,49	2,70
Schmelzpunkt T_{melt} [K]	1337,6	1235,1	933,5
Siedepunkt T_{boil} [K]	3213	2485	2740

Tabelle A.1: Thermophysikalische Parameter von Silber, Gold und Aluminium. Daten aus: [BDF00, BKM90, FTK99, Kit91, LAL01, WLi90].

Parameter	Kupfer	Wolfram	Chrom
Elektron-Phonon-Kopplungskonstante μ [10^{16} $Wm^{-3}K^{-1}$]	10	15	42
Konstante der spezifischen Wärmekapazität γ [$Jm^{-3}K^{-2}$]	98	107	194
Spez. Wärmekapazität der Elektronen [300^{o}K] $C_{e,300K}$ [10^3 $Jm^{-3}K^{-1}$]	29,1	32,0	58,2
Spezifische Wärmekapazität der Ionen [300^{o}K] C_i [10^6 $Jm^{-3}K^{-1}$]	3,46	2,50	3,21
Relaxationszeit der Elektronen τ [10^{-12} s]	0,291	0,213	0,139
Wärmeleitfähigkeit der Elektronen κ_e [$Wm^{-1}K^{-1}$]	398	178	94
Optische Eindringtiefe [800 nm] δ [nm]	12,6	23,1	14,7
Dichte ρ [$g\,cm^{-3}$]	8,92	19,29	7,14
Schmelzpunkt T_{melt} [K]	1357,6	3680	2130
Siedepunkt T_{boil} [K]	2868	6200	2755

Tabelle A.2: Thermophysikalische Parameter von Kupfer, Wolfram und Chrom. Daten aus: [BDF00, BKM90, FTK99, Kit91, LAL01, WLi90].

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten thermo-physikalischen Parameter sind in den Tabellen A.1 und A.2 zusammengefasst.

B. Programmcode Zwei-Temperatur-Modell

Das Zwei-Temperatur-Modell, welches den extremen Nichtgleichgewichtszustand zwischen den Elektronen und dem Ionensystem beschreibt, wurde im Rahmen dieser Arbeit für dünne (bis 100 nm) Metallschichten erweitert. Eine detaillierte Beschreibung hierzu ist in Abschnitt 2.5 gegeben. Zur numerischen Umsetzung des Modells wurde das Computer-Algebra-System *Maple 7.00* genutzt. In den folgenden Abschnitten sind zwei *Maple*-Programme aufgeführt. Mit dem ersten Programm können Berechnungen des Zwei-Temperatur-Modells für Volumenmaterial durchgeführt werden. Das zweite Programm erlaubt die Berechnung des erweiterten Zwei-Temperatur-Modells für dünne Metallschichten. Im Folgenden wurde für den Programm-Code die Schrift „`Verbatim`“ verwendet. Kommentare sind in „Times“ geschrieben. „*Kursive Schrift*“ deutet auf thermophysikalische Parameter, die dem Anhang A zu entnehmen sind, hin.
Am Ende des „einfachen Codes für Volumenmaterial“ sind die zu lösenden vier Differentialgleichungen in Abhängigkeit von den Temperaturen $T_e^S(t)$, $T_i^S(t)$ und den thermischen Eindringtiefen $l_e(t)$, $l_i(t)$ aufgeführt. Das Differentialgleichungssystem für den „erweiterten Code für dünne Schichten“ ist wegen seiner Komplexität nicht dargestellt. Die Gleichungen ergeben sich aber aus dem Programmcode.

B.1 Einfacher Code für Volumenmaterial

Initialisierung und Freigabe des Speichers

```
restart:
```

Definition der Ansatz-Funktionen für $T_e^S(t,z)$ und $T_i^S(t,z)$

```
Te(t,z) := Tes(t)*(delta*exp(-z/delta)-le(t)*exp(-z/le(t)))
           /(delta-le(t)):
Ti(t,z) := Tis(t)*(delta*exp(-z/delta)-li(t)*exp(-z/li(t)))
           /(delta-li(t)):
```

Definition der Momente

```
M0(t)   := Tes(t)*(le(t)+delta):
M1(t)   := Tes(t)*(le(t)^2+delta*le(t)+delta^2):
N0(t)   := Tis(t)*(li(t)+delta):
N1(t)   := Tis(t)*(li(t)^2+delta*li(t)+delta^2):
```

Definition der vier Differentialgleichungen für die Momente

```
eqn1    := ce*diff(M0(t),t) = Is(t)-mu*(M0(t)-N0(t)):
eqn2    := ce*diff(M1(t),t) = ke*Tes(t)+delta*Is(t)-mu*(M1(t)-N1(t)):
eqn3    := ci*diff(N0(t),t) = mu*(M0(t)-N0(t)):
eqn4    := ci*diff(N1(t),t) = mu*(M1(t)-N1(t)):
```

Lösen der vier DGln nach den zeitlichen Ableitungen von T_e^S, T_i^S, l_e und l_i

```
diffeqn := solve({eqn1,eqn2,eqn3,eqn4},{diff(Tes(t),t),diff(le(t),t),
                  diff(Tis(t),t),diff(li(t),t)}):
```

Definition der thermophysikalischen Parameter

`gamma`	:= *materialspezifisch, siehe Anhang A* :	Konstante der spezifischen Elektronenwärmekapazität
`ce`	:= `gamma*TeMax`	Wärmekapazität bei maximaler Elektronentemperatur
`TeMax`	:= *materialspezifisch, abh. von der Fluenz* :	max. Elektronentemperatur
`ci`	:= *materialspezifisch, siehe Anhang A* :	Ionenwärmekapazität
`ke`	:= *materialspezifisch, siehe Anhang A* :	thermische Leitfähigkeit
`tau`	:= *materialspezifisch, siehe Anhang A* :	Relaxationszeit
`delta`	:= *materialspezifisch, siehe Anhang A* :	optische Eindringtiefe
`R`	:= `0:`	Reflektivität
`A`	:= `1-R:`	Absorption
`mu`	:= *materialspezifisch, siehe Anhang A* :	Kopplungskonstante
`Phi`	:= *variabel in [J/cm²]* :	Fluenz
`tp`	:= *variabel in [ps]* :	Pulsdauer

```
t1      := tp/sqrt(2*ln(2)):                    Zeitfaktor für den Gaußpuls
Is      := t->A*Phi/t1*exp(-2*(t-t1)^2/t1^2):   Gaußpuls
```

Startbedingungen für $T_e^S(0)$, $T_i^S(0)$, $l_e(0)$ und $l_i(0)$

```
start   := Tes(0) = 0.1,Tis(0) = 0.1,le(0) = 0.0001,li(0) = 0.0001:
result  :=dsolve([diffeqn[1], diffeqn[2], diffeqn[3], diffeqn[4],
                  start], numeric, method=rkf45);
```

Berechnung der Temperaturen $T_e^S(t)$, $T_i^S(t)$ und die thermischen Eindringtiefen $l_e(t)$, $l_i(t)$ zum Zeitpunkt t

```
Zeit:=( t );
result(Zeit);
```

Aus dem ursprünglichen Gleichungssystem der Momente und Schwerpunktsmomente (2.32) bis (2.32) ergeben sich im Laufe des Programms durch Substitution und Umformung das lösbare Differentialgleichungssystem:

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}T_e^S(t) &= \frac{1}{C_e\cdot l_e(t)\cdot\left[\,l_e(t)+2\,\delta\,\right]}\cdot\Big[T_i^S(t)\cdot\mu\cdot\left[\,2\,l_e(t)\,\cdot\left[\,l_i(t)+\delta\,\right]\,-l_e(t)^2\,\right]\\ &\quad -T_e^S(t)\cdot\mu\cdot l_e(t)\,\cdot\left[\,l_e(t)+2\,\delta\,\right]-\,T_e^S(t)\cdot k_e+2\,I^S(t)\cdot l_e(t)\Big] \qquad \text{(B.1)}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}T_i^S(t) &= \frac{1}{C_i\cdot l_i(t)\cdot\left[\,l_i(t)+2\,\delta\,\right]}\cdot\Big[T_e^S(t)\cdot\mu\cdot\left[\,2\,l_i(t)\,\cdot\left[\,l_e(t)+\delta\,\right]-l_i(t)^2\,\right]\\ &\quad -T_i^S(t)\cdot\mu\cdot l_i(t)\,\cdot\left[\,l_i(t)+2\,\delta\,\right]\Big] \qquad \text{(B.2)}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}l_e(t) &= \frac{1}{T_e^S(t)\cdot C_e\cdot l_e(t)\cdot\left[\,l_e(t)+2\,\delta\,\right]}\cdot\Big[T_i^S(t)\cdot\mu\,\cdot\left[\,l_i(t)^2\cdot\left[\,l_e(t)+\delta\,\right]\right.\\ &\quad \left.-\,l_e(t)^2\cdot\left[\,l_i(t)+\delta\,\right]\,\right]-\,T_e^S(t)\cdot k_e\cdot\left[\,l_e(t)+\delta\,\right]-I^S(t)\cdot l_e(t)^2\Big] \qquad \text{(B.3)}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}l_e(t) &= \frac{1}{T_i^S(t)\cdot C_i\cdot l_i(t)\cdot\left[\,l_i(t)+2\,\delta\,\right]}\cdot\Big[T_e^S(t)\cdot\mu\,\cdot\left[\,l_e(t)^2\cdot\left[\,l_i(t)+\delta\,\right]\right.\\ &\quad \left.-\,l_i(t)^2\cdot\left[\,l_e(t)+\delta\,\right]\,\right]\Big] \qquad \text{(B.4)}\end{aligned}$$

B.2 Erweiterter Code für dünne Metallschichten

Initialisierung und Freigabe des Speichers

```
restart:
```

Definition der Ansatz-Funktionen für $T_e^S(t,z)$ und $T_i^S(t,z)$ in einer dünnen Metallschicht (layer)

```
Te(t,z) := Tes(t)*(delta*exp(-z/delta)-le(t)*exp(-z/le(t)))
           /(delta-le(t))*Heaviside(layer-z):
Ti(t,z) := Tis(t)*(delta*exp(-z/delta)-li(t)*exp(-z/li(t)))
           /(delta-li(t))*Heaviside(layer-z):
```

Definition der Elektronen- und Ionentemperatur an der Grenzschicht der dünnen Metallschicht zum Trägermaterial

```
Teb(t)  := Tes(t)*(delta*exp(-layer/delta)-le(t)*exp(-layer/le(t)))
           /(delta-le(t)):
Tib(t)  := Tis(t)*(delta*exp(-layer/delta)-li(t)*exp(-layer/li(t)))
           /(delta-li(t)):
```

Definition der Momente

```
M0(t)   := Tes(t)* (delta^2*exp(-layer/delta)-le(t)^2*exp(-layer/le(t))
           +le(t)^2-delta^2)/(le(t)-delta):
M1(t)   := Tes(t)*((delta^2*layer+delta^3)*exp(-layer/delta)
           -(le(t)^2*layer +le(t)^3)*exp(-layer/le(t))+le(t)^3-delta^3)
           /(le(t)-delta):
N0(t)   := Tis(t)* (delta^2*exp(-layer/delta) -li(t)^2*exp(-layer/li(t))
           +li(t)^2-delta^2)/(li(t)-delta):
N1(t)   := Tis(t)*((delta^2*layer+delta^3)*exp(-layer/delta)
           -(li(t)^2*layer+li(t)^3)*exp(-layer/li(t))+li(t)^3-delta^3)
           /(li(t)-delta):
```

Definition der vier Differentialgleichungen für die Momente

```
eqn1    := ce*diff(M0(t),t) = Is(t)-Ig(t)-mu*(M0B(t)-N0B(t)):
eqn2    := ce*diff(M1(t),t) = ke*(Tes(t)-Teb(t))+delta*Is(t):
                              -(delta+layer)*Ig(t)-mu*(M1B(t)-N1B(t)):
eqn3    := ci*diff(N0(t),t) = mu*(M0(t)-N0(t)):
eqn4    := ci*diff(N1(t),t) = mu*(M1(t)-N1(t)):
```

Lösen der vier DGln nach den zeitlichen Ableitungen von T_e^S, T_i^S, l_e und l_i

```
diffeqn := solve({eqn1,eqn2,eqn3,eqn4},{diff(Tes(t),t),diff(le(t),t),
                    diff(Tis(t),t),diff(li(t),t)}):
```

Definition der thermophysikalischen Parameter

`gamma`	`:=` *materialspezifisch, siehe Anhang A* `:`	Konstante der spezifischen Elektronenwärmekapazität
`ce`	`:= gamma*TeMax`	Wärmekapazität bei maximaler Elektronentemperatur
`TeMax`	`:=` *materialspezifisch, abh. von der Fluenz* `:`	max. Elektronentemperatur
`ci`	`:=` *materialspezifisch, siehe Anhang A* `:`	Ionenwärmekapazität
`ke`	`:=` *materialspezifisch, siehe Anhang A* `:`	thermische Leitfähigkeit
`tau`	`:=` *materialspezifisch, siehe Anhang A* `:`	Relaxationszeit
`delta`	`:=` *materialspezifisch, siehe Anhang A* `:`	optische Eindringtiefe
`R`	`:= 0:`	Reflektivität
`A`	`:= 1-R:`	Absorption
`mu`	`:=` *materialspezifisch, siehe Anhang A* `:`	Kopplungskonstante
`Phi`	`:=` *variabel in [J/cm^2]* `:`	Fluenz
`tp`	`:=` *variabel in [ps]* `:`	Pulsdauer
`Ig`	`:= t->Is(t)*exp(-layer/delta):`	Grenzschichtintensität
`t1`	`:= tp/sqrt(2*ln(2)):`	Zeitfaktor für den Gaußpuls
`Is`	`:= t->A*Phi/t1*exp(-2*(t-t1)^2/t1^2):`	Gaußpuls

Startbedingungen für $T_e^S(0)$, $T_i^S(0)$, $l_e(0)$ und $l_i(0)$

```
start   := Tes(0) = 0.1,Tis(0) = 0.1,le(0) = 0.0001,li(0) = 0.0001:
result  :=dsolve([diffeqn[1], diffeqn[2], diffeqn[3], diffeqn[4],
                    start], numeric, method=rkf45);
```

Berechnung der Temperaturen $T_e^S(t)$, $T_i^S(t)$ und die thermischen Eindringtiefen $l_e(t)$, $l_i(t)$ zum Zeitpunkt t

```
Zeit:=( t );
result(Zeit);
```

Liste eigener Publikationen

- F. Korte, J. Serbin, J. Koch, A. Egbert, C. Fallnich, A. Ostendorf und B.N. Chichkov,
  Towards Nanostructuring with Femtosecond Laser Pulses,
  Applied Physics A **77**, S. 229–235 (2003).

- F. Korte, J. Koch, C. Fallnich, A. Ostendorf und B.N. Chichkov,
  Towards Nanostructuring with Femtosecond Laser Pulses,
  Proceeding of the SPIE **5118**, S. 93–100 (2003).

- F. Korte, J. Koch, S. Nolte, C. Fallnich, A. Ostendorf
  und B. N. Chichkov,
  Nanostructuring of Metal Layers and Transparent Materials with Femtosecond Laser Pulses,
  ICALEO 2002 Conference Proceedings **91**, Published on CD (2002).

- B.N. Chichkov, F. Korte, J. Koch, S. Nolte und A. Ostendorf,
  Femtosecond Laser Ablation and Nanostructuring,
  High-Power Laser Ablation IV, Proceeding of SPIE **4760-1**, S. 19–24 (2002).

- F. Korte, J. Koch, S. Nolte, C. Fallnich und B.N. Chichkov,
  Nanostructuring of transparent materials with femtosecond laser pulses,
  Ultrafast Phenomena XIII, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York (2002).

- A. Ostendorf, T. Bauer, F. Korte, J. Howorth, C. Momma, N. Rizvi,
  F. Saviot und F. Salin,
  Development of an industrial femtosecondlaser micro-machining system,
  Proceeding of SPIE **4633**, S. 128–135 (2002).

- K. Tönshoff, A. Ostendorf, F. Korte, J. Serbin und T. Bauer,
  Generation of periodic microstructures with femtosecond laser pulses,
  Proceeding of SPIE **4426**, S. 177–179 (2002).

- F. Korte, S. Nolte, B.N. Chichkov, C. Fallnich, A. Tünnermann und H. Welling,
  Submicron structuring of solid targets with femtosecond laser pulses,
  Proceeding of SPIE **4274**, S. 110–115 (2001).

- B. N. Chichkov, A. Ostendorf, F. Korte und S. Nolte,
  Femtosecond Laser Ablation and Nanostructuring,
  ICALEO 2001 Conference Proceedings **90**, S. 3–12 (2001).

- H. Tönshoff, A. Ostendorf, S. Nolte, G. Kamlage, T. Wagner,
  F. Korte und T. Bauer,
  New applications of Femtosecond lasers in Micromachining,
  Proceeding of EUSPEN **1**, S. 10–17 (2000).

- H. Tönshoff, A. Ostendorf, S. Nolte, F. Korte und T. Bauer,
  Micro-machining using femtosecond lasers,
  Proceeding of SPIE **4088**, S. 136–139 (2000).

- S. Nolte, G. Kamlage, T. Bauer, F. Korte, T. Wagner, C. Fallnich,
  A. Ostendorf und H. Welling,
  Precise ablation with femtosecond laser pulses,
  Nonlinear Optics **24**, S. 229–232 (2000).

- S. Nolte, G. Kamlage, F. Korte, T. Bauer, T. Wagner, A. Ostendorf,
  C. Fallnich und H. Welling,
  Microstructuring with femtosecond lasers,
  Advanced Engineering Materials **2**, S. 23–27 (2000).

- F. Korte, S. Adams, A. Egbert, C. Fallnich, A. Ostendorf, S. Nolte,
  M. Will, J.-P. Ruske, B.N. Chichkov und A. Tünnermann,
  Sub-diffraction limited structuring of solid targets with femtosecond laser pulses,
  Optics Express **7**, S. 41–49 (2000).

- F. Korte, T. Bauer, S. Nolte, A. Egbert, C. Fallnich und H. Welling,
  Microstructuring of periodic patterns with femtosecond laser pulses,
  Proceeding of CLEO Europe S. 207 (2000).

- F. Korte, A. Egbert, S. Nolte, B.N. Chichkov, C. Fallnich
  und H. Welling,
  Nanostructuring with femtosecond laser pulses,
  Proceeding of CLEO USA S. 374 (2000).

- F. Korte, S. Nolte, B.N. Chichkov, T. Bauer, G. Kamlage, T. Wagner,
  C. Fallnich und H. Welling,
  Far-field and near-field material processing with femtosecond laser pulses,
  Applied Physics A **69**, S. 7–11 (1999).

- S. Nolte, G. Kamlage, T. Bauer, F. Korte, C. Fallnich, A. Ostendorf
  und F. von Alvensleben,
  Mikrostrukturierung mit Femtosekundenlasern,
  LaserOpto **31(3)**, S. 2–6 (1999).

- M. Reich, F. Korte, C. Fallnich und H. Welling,
  Electrode geometries for periodic poling of ferroelectric materials,
  Optics Letters **23**, S. 1817–1819 (1998).

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Frank Korte
Geburtsdatum, -ort:	16. Mai 1971, Thuine, Niedersachsen
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	verheiratet seit dem 10. Mai 2001,
	Gertrud Korte-Drees, geb. Drees
Eltern:	Hermann Korte
	Hildegard Korte-Overberg, geb. Bahlmann

Schulausbildung

1977 - 1981	Öffentliche Grundschule Schwagstorf
1981 - 1983	Orientierungsstufe Ankum
1983 - 1987	Realschule Ankum
1987 - 1988	Berufsfachschule Wirtschaft Bersenbrück
1988 - 1991	Gymnasium Bersenbrück

Wehrdienst

07/1991 - 06/1992	3. Jägerbataillon 522, Fürstenau

Hochschulausbildung

10/1992 - 09/1998	Studium der Physik an der Universität Hannover
08/1996 - 02/1997	Auslandsstudium im Rahmen des ERASMUS-Programms
	an der Universität Kopenhagen, Niels Bohr Institut,
	Ørsted Laboratory
09/1998	Abschluss: Physik-Diplom
	Diplomarbeit: Feldinduzierte periodische Polung von
	Lithiumniobat, Laser Zentrum Hannover e.V.

Berufserfahrung

10/1995 - 07/1996	Hilfswissenschaftler am Institut für Mathematik
	der Universität Hannover
08/1997 - 03/1998	Hilfswissenschaftler am Laser Zentrum Hannover e.V.
seit 10/1998	Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Laser Zentrum Hannover e.V.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denen danken, die auf verschiedenste Art und Weise zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben, auch wenn sie nicht alle explizit erwähnt werden. Ohne sie hätten mir die experimentellen Untersuchungen und das Schreiben weitaus weniger Freude bereitet.

Ganz zu Beginn möchte ich mich bei meiner Familie bedanken. Meine Mutter, mein Stiefvater aber auch meine Geschwister und deren Partner waren immer für mich da und haben mich gestärkt. Danke sagen möchte ich ganz herzlich meiner Frau Gertrud. Sie hat mir den notwendigen Rückhalt gegeben, um stressige Tage der Promotion durchzustehen. Ihre vorbehaltlose Unterstützung hat mich immer wieder aufgebaut.

Herrn Prof. Dr. H. Welling gilt mein besonderer Dank für die Möglichkeit, diese Arbeit am Laser Zentrum Hannover e.V. durchführen zu können.

Herrn Prof. Dr. A. Tünnermann (Friedrich-Schiller-Universität Jena) danke ich für die spontane Bereitschaft, das Korreferat dieser Dissertation zu übernehmen.

Bei Herrn Prof. Dr. B.N. Chichkov möchte ich mich für die gute Betreuung in den vergangen Jahren bedanken. Seine Kreativität hat mich nachhaltig beeindruckt.

Als ehemaliger Leiter der Gruppe Kurzpulslaser hat Dr. Stefan Nolte (Friedrich-Schiller-Universität Jena) mir die Femtosekundenlasermaterialbearbeitung schmackhaft gemacht. Ich danke ihm dafür, dass er bis heute jederzeit zur Diskussion auftretender Fragen bereit war. Sein Scharfsinnigkeit und präzise Argumentation lassen mich immer wieder erstaunen.

Für viele Anregungen und interessante Vorschläge danke ich Dr. Carsten Fallnich ebenso wie für seine Hilfe, etwas kostspieligere Forschungsideen umzusetzen.

Für die tatkräftige Unterstützung bei den Experimenten möchte ich Samuel Adams und Jürgen Koch ganz herzlich danken. Ihre Begeisterung und unglaubliche Geduld während der Versuchsdurchführung haben entscheidend zu dieser Arbeit beigetragen.

Allen Mitgliedern und ehemaligen Mitgliedern der (Ultra-)Kurzpulsgruppe Thorsten Bauer, Niko Bärsch, André Egbert, Andreas Isemann, Günter Kamlage, Jürgen Koch, Stefan

Nolte, Beatrix Rahn, Jesper Serbin, Thilo Wagner und Björn Mader gilt mein Dank für die angenehme Teamarbeit besonders während der Aufbauphase der vielen Femtosekundenlaserlabore. Es war mir ein Vergnügen, mit Thorsten Bauer im selben Büro zu sitzen. Vielen Dank für die ertragreichen Diskussionen und anregenden Gespräche.

Dem Meister des Rasterelektronenmikroskops Herrn R. Gebauer danke ich für die vielen Stunden unermüdlicher Arbeit im abgedunkelten Raum sowie für die 2,5 GB REM-Bilder und die unzähligen Polaroids.

Allen Mitarbeitern des Laser Zentrums Hannover, insbesondere den Mitarbeitern der Abteilung Laserentwicklung, danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und der stets hilfsbereiten Zusammenarbeit.

Bei theoretische Fragen zu Femtosekundenlasern aber auch zur Systemjustage konnte ich immer auf das tiefe Wissen von Andreas Isemann, Peter Weßels, Holger Hundertmark, Peter Adel und Günter Kamlage zurückgreifen. Ihnen danke ich für die Unterstützung.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit bzw. von Teilen dieser Arbeit danke ich Peter Weßels, Stefan Nolte, Thorsten Bauer, Dieter Wandt, Andre Egbert und meiner Frau Gertrud.

Stellvertretend für die mechanische Werkstatt bedanke ich mich bei Herrn Klaus Kujawa besonders für die schnelle Umsetzung der kleinen Extrawünsche.

Um mal abzuschalten, waren die vielen kleinen Anekdoten, lustigen Einfälle und Späße besonders während des Mittagessens mit Dieter Wandt, Peter Weßels, Mario Auerbach, Martina Brendel und Martin Engelbrecht eine angenehme Abwechslung von der Arbeit.

Vielen Dank!