

Untersuchungen zur UV-Strahlungsfestigkeit optischer
Schichten unterhalb der kritischen Energiedichte

DIPLOMARBEIT

FRIEDRICH-SCHILLER-UNIVERSITÄT JENA

PHYSIKALISCH-ASTRONOMISCHE-
FAKULTÄT

eingereicht von: Sven Martin
geboren am : 28.2.1974 in Erfurt

Jena, am 4. August 1999

1.Gutachter : PD Dr. rer. nat. habil. Eberhard Welsch

2.Gutachter : Prof. Dr. rer. nat. Roland Sauerbrey

Tag der Verleihung des Diploms :

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	4
2.1	Wechselwirkung von Laserstrahlung mit optischen Komponenten	4
2.1.1	Absorption	5
2.1.2	Akkumulation	7
2.2	Dielektrische Schichten	8
2.2.1	Spezielle Eigenschaften von Schichten	9
2.2.2	Aufbau hochreflektierender optischer Schichten	9
2.2.3	Wirkungsweise optischer Schichten	11
2.2.4	UV-Schichtmaterialien	13
2.2.5	Laserinduzierte Funktionsbegrenzung in optischen Komponenten . .	16
2.3	Meßverfahren	17
2.3.1	Überblick	17
2.3.2	Mehrschußuntersuchungen	18
2.3.3	Photothermische Meßmethoden	19
2.3.4	Absorptionsmessung mit rein optischen Meßmethoden	26
3	Experimenteller Aufbau	28
4	Meßergebnisse und Interpretation	31
4.1	Multishot-Untersuchungen	31
4.1.1	Abhängigkeit der Zerstörfluenz von der Schußzahl	31
4.1.2	Abhängigkeit der Zerstörfluenz von der Repetitionsrate	34
4.2	Untersuchung der Laserstrahlungsfestigkeit bei 248nm und 193nm mit gepulster Thermal-Lens-Technik	36
4.2.1	Veränderungen der Signalform an der Zerstörschwelle	36

4.2.2	Abhängigkeit der Signalgröße von der Laserfluenz und deren Verhalten an der Zerstörschwelle	38
4.2.3	DC-Änderung	41
4.2.4	Zeitverhalten des Thermal-Lens-Signals	43
4.3	Nachweis der Absorptionsverringerung durch Konditionierung unter Nutzung der Thermal-Lens-Methode	47
4.4	Messung nichtlinearer Absorptionseffekte in dielektrischen Schichten	49
4.4.1	Aussagen über die Absorption in Schichten unter Nutzung der Thermal-Lens-Technik	49
4.4.2	Aussagen über die absolute Absorption dielektrischer Schichten durch Messung der transmittierten und reflektierten Laserstrahlung und Vergleich mit der Thermal-Lens-Technik	52
5	Zusammenfassung	56
	Literaturverzeichnis	65
	Abbildungsverzeichnis	67

Kapitel 1

Einleitung

Seit der Erfindung des ersten Rubinlasers¹ erlebte dieses Gerät eine stürmische Entwicklung. Das von einem Laser emittierte Licht zeichnet sich im Allgemeinen durch eine hohe Frequenzschärfe und Kohärenz sowie gute Fokussierbarkeit aus, was ein breites Anwendungsspektrum eröffnet. So reichen die Einsatzbereiche des Lasers von hochgenauer Entfernungsmessung über die Spektroskopie und medizinische Anwendungen bis hin zu inzwischen alltäglichen Geräten der Unterhaltungselektronik oder den Laserdruckern.

Mit Hochleistungslasern können Intensitäten bzw. Leistungen erreicht werden, die innerhalb extrem kurzer Pulse die der Sonne und herkömmlicher großer Kraftwerke bei weitem übertreffen. Dies bietet ungeahnte Möglichkeiten für die Forschung.

Im ultravioletten Spektralbereich spielt derzeit noch der Excimerlaser² die wichtigste Rolle. Die optischen Eigenschaften der von dieser Laserart emittierten Strahlung sind nicht so gut wie beispielsweise bei Festkörperlasern. Besonders die Kohärenz läßt zu wünschen übrig. Die hohen Strahlungsintensitäten, die in diesem Spektralbereich bisher nur mit Excimerlasern möglich sind, machen diese Laser besonders für die Halbleiterindustrie unentbehrlich. Eine Steigerung des Integrationsgrades mikroelektronischer Schaltkreise ist nur noch durch eine verbesserte Auflösung der eingesetzten Lithografieverfahren möglich, so daß die Entwicklung von leistungsfähigen Lasersystemen bei immer kürzeren Wellenlängen hier von höchstem Interesse ist [1].

Die hohe Photonenenergie des UV-Lichtes ermöglicht ein chemisches Aufbrechen organischer Bindungen unter geringer thermischer Belastung des umgebenden Gewebes. Dies läßt präzise Operationsmethoden in der Medizin, z.B. in der Augenchirurgie, zu [2].

Die Bauteile eines Lasers wie Resonatorspiegel und aktive Medien sind einer starken optischen als auch thermischen Belastung ausgesetzt. In leistungsfähigen und hochspezifizier-

¹LASER = Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation

²excimer = excited dimer

ten Lasersystemen werden zusätzliche Komponenten zur Strahlformung oder -umlenkung sowie optische Verstärker benötigt. Die Leistungsfähigkeit eines Lasersystems wird nicht zuletzt durch die Qualität dieser optischen Komponenten bestimmt, die den Intensitäten eines Hochleistungslasers standhalten müssen.

Die Entwicklung resonanter optischer Dünnschichtsysteme hat hier zur Leistungssteigerung immens beigetragen. In diesen Bauelementen treten andere Effekte auf als in einem chemisch identischen kompakten Festkörper. Dies ist begründet durch die geringen Ausmaße mit Dicken kleiner als die Lichtwellenlänge. Außerdem treten an den Grenzflächen Wechselwirkungseffekte auf. Nur eine ständige Verbesserung der Eigenschaften dieser Schichtsysteme kann zu einer weiteren Erhöhung der Leistungsfähigkeit der immer diffizileren Hochleistungslasersysteme führen. Dazu ist eine exakte Charakterisierung der in den einzelnen Komponenten ablaufenden Prozesse unabdingbar. Zu diesem Zweck mußten hochempfindliche und aussagekräftige Meßmethoden entwickelt werden.

Ein besonderes Augenmerk ist hierbei der optischen Absorption zu widmen. Die durch sie entstehenden Verluste wirken nicht nur direkt auf die Laserleistung, sondern verursachen durch die Auslösung thermischer bzw. thermoelastischer Prozesse zusätzliche Leistungsminderungen, was sogar zur Zerstörung des entsprechenden Bauteils führen kann. Bei den weiter steigenden Intensitäten und kürzeren Wellenlängen spielen inzwischen auch nichtlineare, d.h. intensitätsabhängige Effekte eine immer bedeutendere Rolle.

Bisher wurden Absorptionsuntersuchungen im *Kleinsignalbereich bei sehr geringen Strahlungsintensitäten* durchgeführt. Dabei konnte die Absorption sehr genau ermittelt werden [3, 4, 5, 6]. Nachteil dieser Methoden ist, daß keine nichtlinearen Effekte untersucht werden können, da diese erst bei viel höheren Intensitäten wirksam werden. Außerdem mußte die Absorptionsbestimmung getrennt von Untersuchungen zur Strahlungsfestigkeit durchgeführt werden, so daß keine direkten Zusammenhänge zwischen Absorptionsänderung und Zerstörung der Proben hergestellt werden konnten [7, 8, 9].

Die Weiterentwicklung photothermischer Meßmethoden erlaubte bei gepulster Anregung die Untersuchung der Absorption *in der Nähe der Zerstörschwelle*, d.h. bei Strahlungsenergien pro Fläche (Fluenzen), die eine funktionelle Unbrauchbarkeit der Komponente bewirken. Es konnten nichtlineare Effekte beobachtet und auf Abhängigkeiten der Strahlungsfestigkeit von linearer als auch nichtlinearer Absorption geschlossen werden [10, 11, 12].

Inzwischen wurden diese Meßmethoden weiter verfeinert, so daß deren hohe Empfindlichkeit nun auch Absorptionsänderungen *deutlich unterhalb der für die Zerstörung kritischen Energiedichte* zu messen erlaubt. Dies eröffnet die Möglichkeit, die Entwicklung von Mehrphotonen- und Akkumulationseffekten in Abhängigkeit von der Intensität über

einen weiten Bereich zu untersuchen [13, 14, 15, 16, 17, 18, 19]. Zusätzlich können thermische Eigenschaften der Materialien bestimmt werden [20].

Ziel dieser Arbeit ist es, an einer bestehenden photothermischen Meßapparatur [21] die Empfindlichkeit für Messungen weit unterhalb der Zerstörschwelle zu erhöhen, um über einen breiten Fluenzbereich Änderungen der Absorption bzw. Mehrphotonenprozesse nachweisen zu können.

In vielen Fällen entwickelten sich interessante Fragestellungen auf diesem Gebiet aus Diskussionen mit Schichtherstellern, die auch vor der Bereitstellung von Proben mit exotischen Schichtkonfigurationen nicht zurückschreckten. In Zusammenarbeit mit der Quarterwave GmbH Berlin wurde in Mehrschußmessungen der Einfluß des Substrates auf die thermischen Eigenschaften von optischen UV-Schichtsystemen untersucht. Gemeinsam mit dem Fraunhofer Institut für Angewandte Optik und Feinmechanik Jena und dem Laserzentrum Hannover wurde die hochempfindliche photothermische Meßmethode zur Untersuchung des Einflusses von Konditionierungs- und Absorptionseffekten sowie der Schichtdicke auf die Strahlungsfestigkeit optischer Schichten genutzt.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Wechselwirkung von Laserstrahlung mit optischen Komponenten

Wird Laserstrahlung in Materialien absorbiert, so kann dies zu reversiblen oder irreversiblen physikalischen und chemischen Veränderungen führen. Es kann dabei zu thermoelastischen Verformungen und strukturellen Veränderungen bis hin zur Zerstörung der Probe kommen. Die Art des Wechselwirkungsprozesses sowie dessen Effizienz hängt von verschiedenen Parametern ab:

- Photonenenergie, also der Wellenlänge der Laserstrahlung im Vergleich zur Bandlücke,
- Pulsdauer, Anzahl der Laserpulse am selben Ort und Repetitionsrate¹ der Laserpulse, sowie deren Verhältnis zu den Transfer- und Abklingzeiten des Systems,
- Intensität² bzw. Fluenz³ der Laserstrahlung,
- sowie materialspezifische Eigenschaften.

Wechselwirkungsprozesse eines Materials mit Laserstrahlung sind immer im Zusammenhang mit diesen Parametern zu betrachten.

Für die Laserlithographie zur Strukturierung im Mikrometerbereich [1], wie sie in der Halbleitertechnik weit verbreitet ist, sowie für das Ätzen von Polyimiden [22] ist die Ablation der wichtigste Zerstörmechanismus. Ein statisches Modell der Ablation ist in Ref. [23] ausführlich beschrieben. Für eine zylinderförmige räumliche Energieverteilung im Fokus

¹Wiederholffrequenz

²Energie pro Fläche und Zeit

³Energie pro Fläche

auf der Probenoberfläche (tophat-Profil⁴) bewirkt die Absorption der Laserstrahlung die Deponierung einer bestimmten Energiemenge in einem Volumen B dz. Dabei ist B die bestrahlte Fläche, z gibt die Tiefe an. Die Ablationstiefe z_{thr} kann nach

$$z_{thr} = \frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{F_0}{F_{thr}} \right) \quad (2.1)$$

bestimmt werden. Hierbei ist β der Absorptionskoeffizient und F_0 die Fluenz der Laserstrahlung. Die Zerstörfluenz F_{thr} stellt die materialspezifische Ablationsschwelle dar.

2.1.1 Absorption

Optische Absorption kann allgemein als die Umwandlung von Lichtstrahlung in eine andere Energieform angesehen werden. In den meisten Fällen wird die Strahlung in Wärme umgewandelt. Thermisch induzierte Zerstörung tritt umso eher ein, je mehr Strahlung eine Probe absorbiert. In optischen Komponenten für leistungsstarke Lasersysteme ist es deshalb dringend erforderlich, die Absorption möglichst gering zu halten.

Zur Beschreibung der Absorption bestehen verschiedene Theorien, die auch die Mehrphotonenabsorption in Festkörpern berücksichtigen. Für Halbleiter bietet das Modell von Keldysh die beste Übereinstimmung mit den Experimenten [24]. Dieses Modell wird auch für das Verhalten von Isolatoren verwendet [25, 26]. Nach diesem Modell steigt der Absorptionskoeffizient an den Grenzen, an denen die Photonenenergie $\hbar\omega$ gleich einem ganzzahligen Teil der Energielücke E_{gap} ⁵ zwischen Valenz- und Leitungsband ist,

$$\hbar\omega = \frac{E_{gap}}{N} \quad (2.2)$$

um mehrere Größenordnungen an. Zwischen diesen Grenzen ist die Absorption sehr gering [25]. Für Isolatorkristalle wird angenommen, daß vornehmlich Mehrphotonenabsorption auftritt, wenn ein ganzzahliges Vielfaches der Photonenenergie die Energiebandlücke übertrifft [27, 28]:

$$N \cdot \hbar\omega > E_{gap} \quad (2.3)$$

Dabei stellt N die Anzahl der am kohärenten Wechselwirkungsprozeß innerhalb eines Atoms beteiligten Photonen dar. Die Wahrscheinlichkeit solcher Mehrphotonenprozesse sinkt mit ansteigender Ordnung. Für Mehrphotonenabsorption mit $N \geq 5$ sind die Absorptionsquerschnitte, die ein Maß für die Wahrscheinlichkeit der jeweiligen Prozesse

⁴tophat(engl.)=zylinderförmig

⁵gap (engl.)...Stufe, Lücke

darstellen, so klein, daß solche Prozesse mit herkömmlichen Methoden nicht nachweisbar sind [29]. Im folgenden wird eine makroskopische Beschreibung der Absorption gegeben. Aus der Wurzel der komplexen Dielektrizitätskonstante ε läßt sich die dimensionslose Absorptionskonstante k nach

$$\sqrt{\varepsilon} = n_0 - ik \quad (2.4)$$

mit der Brechzahl n_0 im Realteil ableiten. Der Absorptionskoeffizient β pro Länge z ist beschrieben durch

$$\beta(z) = Q_{Abs}^L \cdot \Gamma(z) \quad (2.5)$$

als Produkt des linearen Absorptionsquerschnitts Q_{Abs}^L und der Anzahl der Absorptionszentren $\Gamma(z)$. Die Absorptionskonstante k steht durch die Beziehung

$$\beta = 4\pi \frac{k}{\lambda_0} \quad (2.6)$$

mit λ_0 als der optischen Wellenlänge im Zusammenhang mit β .

Unter Verwendung der Intensität I als Energie pro Fläche und Zeit gilt in einem absorbierenden Material

$$-dI(z) = \beta I(z) dz. \quad (2.7)$$

Die Integration dieser Gleichung führt zum Beerschen Gesetz [30]

$$I(z) = I_0 e^{-\beta z}. \quad (2.8)$$

Im Falle von Zweiphotonenabsorption ist der nichtlineare Absorptionskoeffizient⁶ β_{TPA} nach

$$I(z)\beta_{TPA}(z) = Q_{Abs}^{TPA} \cdot \Gamma(z) \quad (2.9)$$

mit dem Absorptionsquerschnitt für Zweiphotonenprozesse Q_{Abs}^{TPA} einzuführen. Gleichung (2.7) ergänzt sich dabei zu [27, 31]

$$-dI(z) = [\beta I(z) + \beta_{TPA} I(z)^2] dz. \quad (2.10)$$

In Ref. [8] ist die absolute Absorption A unter der Bedingung $\beta \cdot z \ll 1$, das heißt für eine optisch dünne Probe, für lineare Prozesse hergeleitet. Für Zweiphotonenabsorption bei Laserpulsen der Länge τ_{Puls} mit $I = \frac{F}{\tau_{Puls}}$ ändert sich A zu

$$A = \left| \int \frac{-dI}{I} \right| = \int [\beta + \beta_{TPA} \frac{F(z)}{\tau_{Puls}}] dz. \quad (2.11)$$

⁶TPA...Two Photon Absorption

Zweiphotonenprozesse bewirken somit bei fester Pulsdauer linear von der Fluenz abhängige Absorption. Mehrphotonenabsorption bewirkt eine fluenzabhängige Absorptionserhöhung, deren Ordnung durch den Grad der Mehrphotonenprozesse bestimmt ist [31]. Der lineare Anteil mit β als Koeffizient hängt nicht von der Laserfluenz ab.

Bei einer Wellenlänge von $\lambda=193\text{nm}$ ist für CaF_2 das Verhältnis

$$\frac{\beta}{\beta_{TPA}} \sim 5 \frac{\text{MW}}{\text{cm}^2}. \quad (2.12)$$

Bei einer Intensität von $I = 0,5 \frac{\text{MW}}{\text{cm}^2}$ (entspricht bei einer Pulsdauer von $\tau_{Puls} = 30\text{ns}$ einer Fluenz von $F = 0,015 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$) ist das Verhältnis der Absorptionsquerschnitte

$$\frac{Q_{Abs}^L}{Q_{Abs}^{TPA}} \sim 10, \quad (2.13)$$

so daß die lineare Absorption um den Faktor 10 überwiegt.

Bereits bei Intensitäten von $I = 5 \frac{\text{MW}}{\text{cm}^2}$ ($F = 0,15 \frac{\text{J}}{\text{cm}^2}$) ist der Absorptionsquerschnitt für die Zweiphotonenabsorption etwa gleich dem linearen

$$\frac{Q_{Abs}^L}{Q_{Abs}^{TPA}} \sim 1. \quad (2.14)$$

Bei noch größeren Intensitäten bzw. Fluenzen überwiegen die Zweiphotonenprozesse.

2.1.2 Akkumulation

Die Bestrahlung einer Oberfläche mit einer Anzahl von Laserpulsen mit einer bestimmten Folgefrequenz kann zu verschiedenen Effekten führen. Zum einen kann jeder Schuß eine irreversible Veränderung hervorrufen, die sich entweder bereits beim ersten Laserpuls zeigen, oder auch erst nach einer bestimmten Anzahl von Pulsen.

Zum anderen können die Laserpulse reversible Veränderungen bewirken, die innerhalb einer charakteristischen Zeitspanne τ_{resp} wieder abklingen. In diesem Fall muß man nun wiederum unterscheiden, ob die Abklingzeiten der laserinduzierten Veränderungen kürzer oder länger als die Zeitspanne zwischen den Laserpulsen ist.

Im ersten dieser Fälle hat jeder Laserpuls die gleiche Wirkung auf die Probe. Sind allerdings die Abklingzeiten der Störungen länger als die Zeitspanne bis zum nächsten Laserpuls kommt es zu einer Summation der Veränderungen, die dann zu irreversiblen Prozessen führen kann.

Auch die Laserpulsdauer hat Einfluß auf die Akkumulationseffekte [32, 33, 34]. Wenn die Pulsdauer die Responzeiten des Materials übertrifft, können transiente Akkumulationseffekte auch während eines einzigen Laserpulses ausgelöst werden [35, 13, 36].

Inkubation

Wird eine Probe durch Bestrahlung mit einer großen Anzahl von Laserpulsen bei Fluenzen unterhalb der Zerstörschwelle geschädigt, spricht man von Inkubation. Dieser Effekt beruht auf der Tatsache, daß ein Laserpuls irreversible Veränderungen bewirken kann, die mit herkömmlichen Methoden nicht meßbar sind. Die optische Komponente ist in diesem Zustand noch voll funktionstüchtig. Wird aber diese bereits mikroskopisch geschädigte Probe weiter bestrahlt, kann es zur Ausweitung des Defektes bis zur Störung der Funktion kommen [32, 35, 14, 29, 13].

Aus diesem Grund muß man bei der Angabe von Zerstörfluenzen auch auf das Ermittlungsverfahren eingehen und zwischen Einzel- und Mehrschußzerstörsschwellen sowie zwischen unterschiedlichen Schußzahlen und Repetitionsraten unterscheiden.

Konditionierung

Ein Akkumulationseffekt muß nicht zwingend die Laserfestigkeitsschwelle senken. Speziell in Dielektrika kann es bei einer Bestrahlung mit Laserpulsen unterhalb der Zerstörschwelle zu einer qualitativen Verbesserung des Schichtmaterials kommen, was zu einer Erhöhung der Strahlungsfestigkeit führen kann [37, 38, 39]. Die dabei in optischen Schichten ablaufenden Prozesse können Nachoxidation oder Dehydratation des Schichtmaterials sowie das Ausheizen von Kohlenwasserstoffen sein.

2.2 Dielektrische Schichten

Dielektrika verfügen über eine große Energiebandlücke von teilweise mehr als 10eV. Das bewirkt eine äußerst geringe Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung über einen breiten Spektralbereich. Die Absorptionskoeffizienten sind um Größenordnungen niedriger als in Metallen. Aus diesen Gründen besitzen dielektrische Materialien ein breites Anwendungsgebiet in optischen Systemen. Für die untersuchten Materialien zeigt Tab.2.1 die Bandgap-Werte sowie die Wellenlänge für Strahlung entsprechender Photonenenergie für lineare Absorption. Die Photonenenergien der verwendeten Laserwellenlängen liegen bei 5eV ($\lambda=248\text{nm}$) bzw. 6,4eV ($\lambda=193\text{nm}$). Lineare Absorption ist für diese Materialien folglich ausgeschlossen. Aber bereits mit Zweiphotonenprozessen kann die Bandlücke der meisten Materialien überwunden werden.

Material	Bandlücke (E_{gap}) [eV]	entsprechende Wellenlänge [nm]	thermischer Ausdehnungskoeffizient [K^{-1}]	thermische Leitfähigkeit [W/m/K]
HfO_2	5,2	240	$3,8 \cdot 10^{-6}$	1,63
SiO_2	7,8	159	$0,5 \cdot 10^{-6}$	1,18
Al_2O_3	8,8	141	$5,9 \cdot 10^{-6}$	0,004
LaF_3	9,2	135	$4,6 \cdot 10^{-6}$	5,11
CaF_2	10,0	124	$24 \cdot 10^{-6}$	9,72
MgF_2	11,0	113	$16 \cdot 10^{-6}$	14,7

Tabelle 2.1: *Einige Eigenschaften der wichtigsten UV-Materialien nach Scott [40]*

2.2.1 Spezielle Eigenschaften von Schichten

Dielektrische Dünnschichtmaterialien werden nach ihrer optischen, mechanischen und chemischen Verwendbarkeit ausgesucht. Mit verschiedenen Strukturen lassen sich die Schichten an unterschiedliche Aufgaben anpassen. Es gibt HR⁷-Schichten, die Reflektivitäten von bis zu 99,99% zulassen, als auch AR⁸-Schichten, die die Reflexion an Grenzflächen unterdrücken. Zusätzlich muß eine relevante Depositionstechnik anwendbar sein, die das entsprechende Schichtdesign umsetzt. Die auf dem Substrat entstehende Realstruktur der Schicht weicht in ihren Eigenschaften beträchtlich von einem entsprechenden kompakten Material ab [41]. Die Strahlungsfestigkeit dieser Schichtstrukturen wird maßgeblich durch zusätzliche extrinsische Absorptionszentren sowie durch die veränderten thermophysikalischen Eigenschaften bestimmt.

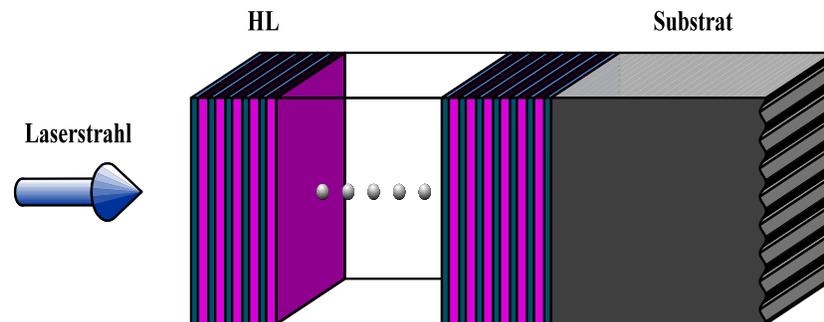
2.2.2 Aufbau hochreflektierender optischer Schichten

In Abb.2.1 ist der prinzipielle Aufbau eines hochreflektierenden Schichtsystems dargestellt. Dabei bezeichnet H eine Schicht mit hoher Brechzahl und L eine solche mit vergleichsweise geringer Brechzahl. Die optische Dicke⁹ beträgt jeweils $\frac{\lambda}{4}$, wobei λ die Laserwellenlänge angibt. Die optimale Anzahl dieser HL-Paare für möglichst hohe Reflektivität und Strahlungsfestigkeit ist abhängig von der Absorption und Streuung der Schichten selbst. Eine

⁷HR...high reflecting(engl.)=hochreflektierend

⁸AR...antireflecting(engl.)=nicht reflektierend

⁹Produkt aus geometrischer Dicke d und Brechzahl n



H ... hochbrechende $\lambda/4$ Schicht

L ... niedrigbrechende $\lambda/4$ Schicht

Abbildung 2.1: Aufbau eines hochreflektierenden Schichtsystems

große Bedeutung hat aber auch die Qualität der Grenzflächen. Durch unterschiedliche Beschichtungstechniken kann auf die Eigenschaften der einzelnen Schichten und die Grenzflächenbeschaffenheit als bestimmende Faktoren für das gesamte Schichtsystem Einfluß genommen werden.

Die zur Deposition am häufigsten eingesetzten Techniken sind

- Widerstandsbedampfung (RE¹⁰),
- Elektronenstrahlbedampfung (EB¹¹),
- Laserunterstützte Elektronenstrahlbedampfung (LEBE¹²),
- Ionenstrahlunterstützte Bedampfung (IAD¹³) wie z.B. IBS¹⁴,
- Plasmaionenunterstützte Bedampfung (PIAD¹⁵) wie z.B. APS¹⁶.

Durch Vorheizen des Substrates auf bestimmte Temperaturen kann der Beschichtungsprozeß zusätzlich optimiert werden.

¹⁰Resistant Evaporation

¹¹Electron Beam evaporation

¹²Laser assisted Electron Beam Evaporation

¹³Ion Assisted Deposition

¹⁴Ion Beam Sputtering

¹⁵Plasma Ion Assisted Deposition

¹⁶Advanced Plasma Source

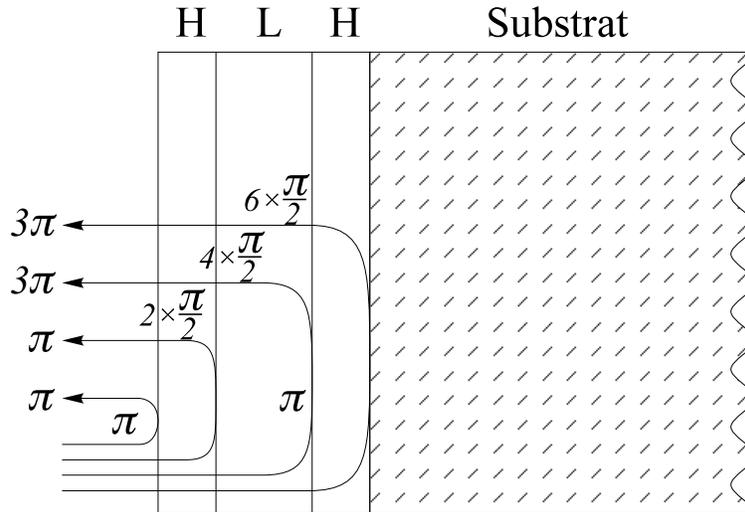


Abbildung 2.2: Prinzip der Wirkungsweise hochreflektierender Schichten. H und L bezeichnen hoch- und niedrigbrechende $\frac{\lambda}{4}$ -Schichten

2.2.3 Wirkungsweise optischer Schichten

Die Wirkungsweise eines hochreflektierenden Schichtsystems ist in Abb.2.2 zu sehen. An jeder Grenzfläche wird ein Teil des einfallenden Lichtes reflektiert. Die Reflexion an einer jeweils höherbrechenden Schicht (Luft \rightarrow H oder L \rightarrow H) ist mit einem Phasensprung um π verbunden. Die an den Grenzflächen vom hoch- zum niedrigbrechenden Material (H \rightarrow L oder H \rightarrow Substrat) reflektierte Strahlung weist diesen Phasensprung nicht auf. Im Zusammenspiel mit den optischen Dicken der Schichten von $\frac{\lambda}{4}$ sorgt dies dafür, daß die Phasenverschiebung der sich an der Oberfläche überlagernden Strahlung genau einem ungeradzahligen Vielfachen von π entspricht. Die Überlagerung aller an den Grenzflächen reflektierten Teilstrahlen ist also konstruktiv.

Innerhalb des Schichtsystems bildet sich ein stationäres Feld, welches in Abb.2.3 dargestellt ist. Man sieht, daß die Feldstärke an den Übergängen von H nach L maximal und an denen von L nach H minimal wird. Das bedeutet, daß an die H \rightarrow L-Grenzflächen die größten Qualitätsansprüche gesetzt werden sollten. In den obersten Schichten ist die Amplitude des elektrischen Feldes überhöht, d.h. sie ist in diesem Bereich größer als in der umgebenden Luft (vgl. Abb.2.3). Die Strahlungsfestigkeit des gesamten Schichtsystems hängt entscheidend von diesen Bereichen der Probe ab.

Sind Absorption und Streuung vernachlässigbar, hängt das Reflexionsvermögen R dielek-

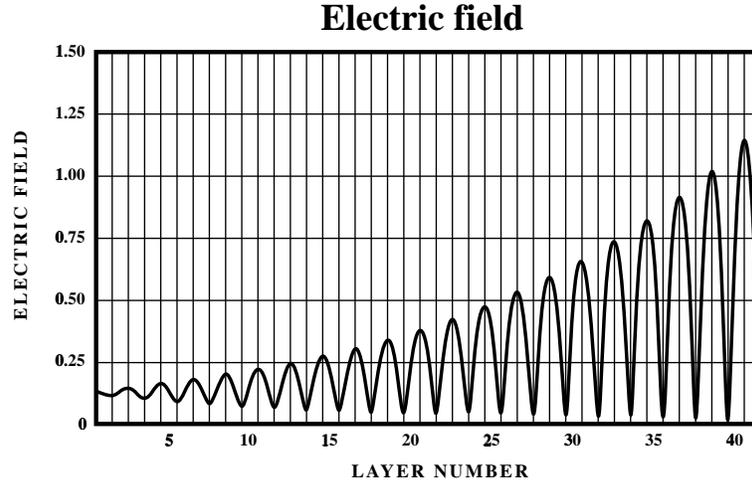


Abbildung 2.3: Elektrische Feldverteilung in einem Al_2O_3/SiO_2 -HR-Schichtsystem (elektrisches Feld ist normiert, 41 Schichten in aufsteigender Folge vom Substrat nummeriert)

trischer $\frac{\lambda}{4}$ -Schichtsysteme bei ihrer Resonanzwellenlänge nur von der Anzahl der HL-Paare N , dem Verhältnis der Brechzahlen von hoch- und niedrigbrechenden Materialien $\frac{n_H}{n_L}$ und in geringem Maße noch von der Brechzahl des Substrates n_S ab [42].

$$R = \left(\frac{1 - \left(\frac{n_H}{n_L}\right)^{2N} \left(\frac{n_H^2}{n_S}\right)}{1 + \left(\frac{n_H}{n_L}\right)^{2N} \left(\frac{n_H^2}{n_S}\right)} \right)^2 \quad (2.15)$$

Aus Gleichung (2.15) ist ersichtlich, daß die Reflektivität mit wachsender Anzahl N der HL-Schichtpaare (siehe auch Seite 13f. in Ref. [43]) sowie bei zunehmendem Verhältnis $\frac{n_H}{n_L}$ ansteigt. Bei größerer Schichtanzahl nehmen auch die optischen Verluste in den Schichten und Grenzflächen zu. Außerdem ist die Haftfestigkeit der Schichten untereinander als auch des gesamten Schichtpakets auf dem Substrat begrenzt. Deshalb ist es technologisch günstiger, Materialien auszuwählen, die ein großes Brechzahlverhältnis $\frac{n_H}{n_L}$ zueinander aufweisen, anstatt die Schichtanzahl zu erhöhen.

Die Wellenlängenabhängigkeit des Reflexionsvermögens dielektrischer Schichtsysteme ist in Abb.2.4 aufgetragen. In einem Bereich um die Zentralwellenlänge λ_0 ist die Reflexion sehr hoch und nimmt bei größeren und kleineren Wellenlängen stark ab, wobei Nebenmaxima sichtbar sind. Die Breite des hochreflektierenden Spektralbereiches Δg ist nach

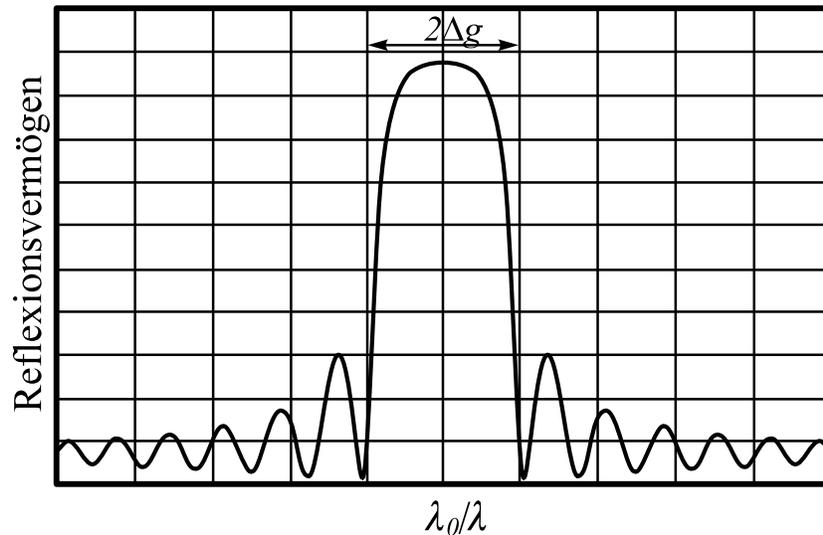


Abbildung 2.4: Abhängigkeit des Reflexionsvermögens einer Al_2O_3/SiO_2 -HR-Schicht von der reziproken Wellenlänge

Macleod [42]

$$\Delta g = \frac{2}{\pi} \arcsin \left(\frac{n_H - n_L}{n_H + n_L} \right). \quad (2.16)$$

Je größer des Brechzahlverhältnis $\frac{n_H}{n_L}$ der Schichtmaterialien ist, um so größer ist auch die Bandbreite des Schichtsystems.

2.2.4 UV-Schichtmaterialien

Im UV-Bereich ist die Photonenenergie so groß, daß selbst bei vielen dielektrischen Materialien die Bandlücke übersprungen werden kann, so daß nur noch wenige Materialien wie Al_2O_3 , SiO_2 , HfO_2 sowie einige Fluoride wie CaF_2 oder MgF_2 eine entsprechend niedrige Absorption zeigen.

Die Brechzahlunterschiede dieser UV-Materialien sind vergleichsweise gering. Da die Reflektivität eines HR-Schichtsystems entsprechend Gl.(2.15) vom Brechzahlverhältnis $\frac{n_H}{n_L}$ sowie von der Anzahl der Schichtpaare abhängt, muß man in diesem Spektralbereich die Anzahl der HL-Paare erhöhen. Damit steigt die Menge der Grenzflächen, deren Beschaffenheit sich drastisch auf die Strahlungsfestigkeit als auch auf die Streueigenschaften des Gesamtsystems auswirkt. Die Folge ist, während im IR- und VIS-Spektralbereich wenige

Schichtpaare für Reflektivitäten bis zu 99,99% ausreichen, ist im UV-Bereich mit ~ 20 Schichtpaaren nur etwa 98% Reflektivität erreichbar. Die Einzelschußzerstörungsschwellen der derzeit besten dielektrischen HR-Schichtsysteme bei einer Wellenlänge von $\lambda=193\text{nm}$ und einer Pulsdauer im Nanosekundenbereich liegen bei maximal 5 bis $6\text{J}/\text{cm}^2$. Für dielektrische Spiegel im sichtbaren Spektralbereich hingegen sind bei etwa gleicher Laserpulsdauer Zerstörfluenzen von 50 bis $70\text{J}/\text{cm}^2$ durchaus üblich.

Nach Gleichung (2.16) ist auch die spektrale Breite des hochreflektierenden Bereiches vom Brechzahlverhältnis $\frac{n_H}{n_L}$ der Schichtkomponenten abhängig. Aus oben genannten Gründen sind die hochreflektierenden Bereiche für UV-Schichten vergleichsweise schmal.

Deshalb liegt die Vermutung nahe, daß aufgrund der hohen Energiedichten laserinduzierte Prozesse zu einer Verstimmung dieser Schichtsysteme führen können. An einem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -HR-System auf Quarz konnte bereits ein drastisches Absinken der reflektierten Laserenergie im Bereich der Zerstörungsschwelle gezeigt werden [43]. Eine Variation der optischen Dicke $\delta(nd) = \delta n \cdot d + n \cdot \delta d$ kann durch Änderung der Brechzahl n oder der geometrischen Dicke d erfolgen.

Der Einfluß von Brechzahländerungen ist für ein $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -HR-System auf Quarz bei einer Wellenlänge von $\lambda=248\text{nm}$ unter Beachtung der Feldverteilung in Ref. [43] ausführlich beschrieben. Die resultierende Reflexionsänderung beträgt nach Ettrich für Laserintensitäten von $\sim 10^{14}\text{W}/\text{cm}^2$ (entspricht für die in dieser Arbeit verwendete Apparatur einer Fluenz von $\sim 2 \cdot 10^6\text{J}/\text{cm}^2$) nur wenige tausendstel Prozent. Dieser Bereich liegt aber weit oberhalb der Zerstörfluenz solcher Systeme. Die Brechzahländerung unterhalb der Zerstörfluenz ist also vernachlässigbar.

Eine weitere Möglichkeit ist, daß aufgrund der absorptionsbedingten Temperaturerhöhung die thermische Ausdehnung der Schichten eine Schichtdickenvariation bewirkt. Für ein $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -HR-Schichtsystem auf Quarz mit einer Resonanzwellenlänge von $\lambda=193\text{nm}$, wie es auch zur späteren Absorptionsmessung genutzt wurde, ist in Abb.2.5 die Änderung der Reflektivität bei Erhöhung der physischen Dicke der $\frac{\lambda}{4}$ -Schichten dargestellt. Die Resonanzeigenschaften sind optimal für Schichtdicken von 26,8nm (Al_2O_3 -Schichten) bzw. 30,9nm (SiO_2 -Schichten). Man sieht, daß für eine fünfprozentige Reflexionsänderung eine Schichtdickenvariation von 2nm nötig ist.

Unter Verwendung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten für Bulk¹⁷-Materialien von $5,9 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$ für Al_2O_3 bzw. $0,5 \cdot 10^{-6}\text{K}^{-1}$ für SiO_2 nach Tab.2.1 kann man eine Temperaturabhängigkeit der Reflektivität darstellen (siehe Abb.2.6). Für eine meßbare Änderung der Reflektivität von einigen Prozent ist eine Temperaturerhöhung von mehr als 5000K

¹⁷bulk(engl.) = Masse, Menge; kompakter Festkörper

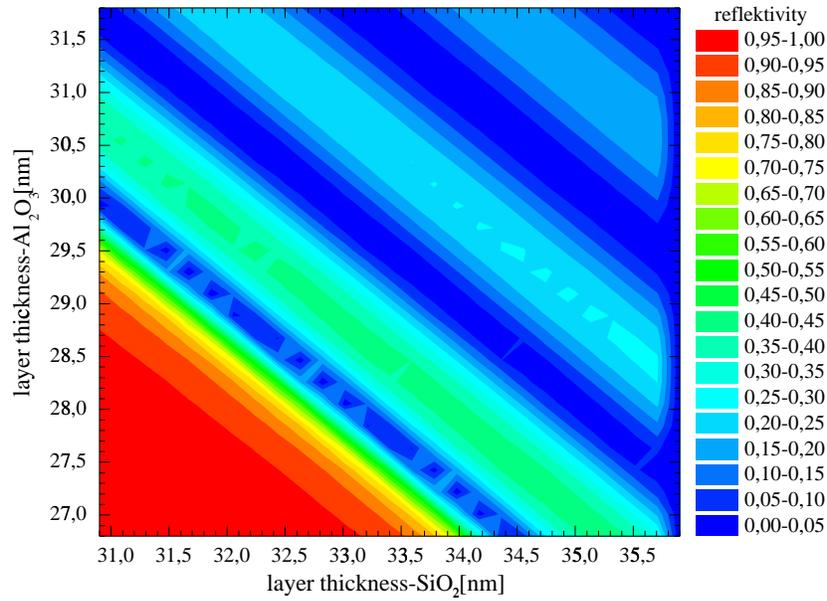


Abbildung 2.5: Abhängigkeit des Reflexionsvermögens eines Al_2O_3/SiO_2 -HR-Schichtsystems für 193nm von der Dicke der Al_2O_3 - und SiO_2 -Einzelschichten

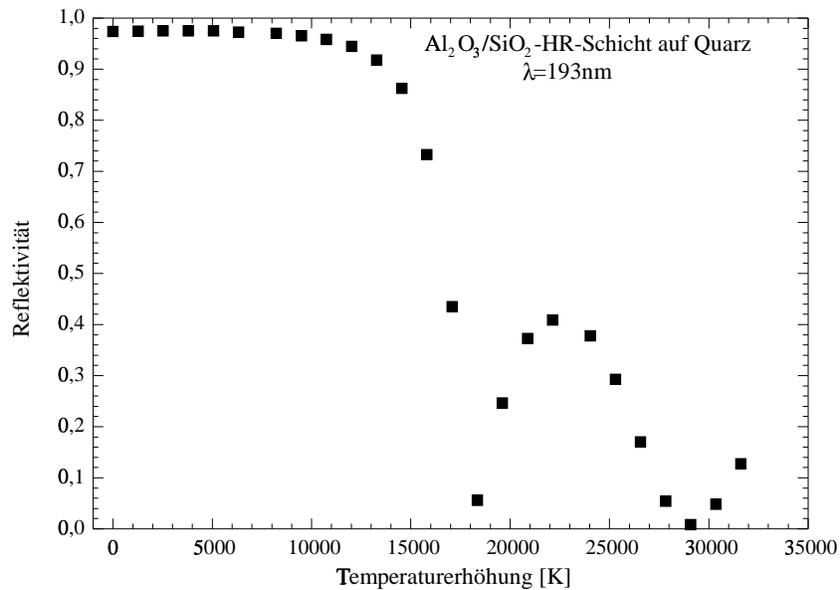


Abbildung 2.6: Abhängigkeit des Reflexionsvermögens eines Al_2O_3/SiO_2 -HR-Schichtsystems von der Temperaturänderung

notwendig, was deutlich größer als die Schmelztemperaturen von SiO_2 ($T_m=1980K$) und Al_2O_3 ($T_m=2320K$) [40] ist. Auch hier zeigt sich also, daß die Verstimmung des Schichtsystems unterhalb der Zerstörschwelle vernachlässigbar ist. Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß diesen Abschätzungen Materialkonstanten der kompakten Festkörper zugrunde liegen und somit nur für Schichten gelten, deren Ausdehnungskoeffizienten in der gleichen Größenordnung wie die Bulk-Werte liegen.

2.2.5 Laserinduzierte Funktionsbegrenzung in optischen Komponenten

Laserinduzierte Veränderungen in dielektrischen Schichtsystemen können dessen Funktionstüchtigkeit mehr oder minder beeinträchtigen. Ausgangspunkt für die Betrachtung von Funktionsbegrenzungen an dielektrischen Dünnschichtsystemen sei eine nach ihrer Herstellung vollkommen funktionstüchtige Probe.

Die Ablation, wie sie in Abschnitt 2.1 behandelt wurde, ist für Dielektrika von geringer Bedeutung, da diese Materialien aufgrund ihrer großen Bandlücken kaum absorbieren. Daher ist im allgemeinen erst weit oberhalb der für eine Funktionsuntüchtigkeit kritischen Fluenz ein Materialabtrag in defektfreien Schichten zu verzeichnen.

Die Zerstörung in Dielektrika findet statt, wenn eine kritische Elektronendichte im Leitungsband überschritten wird [44]. Die kritische Elektronendichte kommt für längere Laserpulse ($>ps$) im wesentlichen durch lawinenartige Ionisation („Avalanche-Ionisation“) zustande. Unter zusätzlicher Berücksichtigung der Elektron-Ion-Rekombination und der Elektronendiffusion ist eine Abhängigkeit der Zerstörfluenz dielektrischer Materialien von der Pulslänge feststellbar [45, 46]. Dabei gilt [47, 34]

- für lange Pulse ($> 300\mu s$): $F_{thr} \sim \tau_{Puls}$,
- bei Pulslängen von $4ps - 8\mu s$: $F_{thr} \sim \sqrt{\tau_{Puls}}$,
- im Ultrakurzbereich ($\tau_{Puls} < 100fs$): F_{thr} unabhängig von τ_{Puls} .

Strukturfehler wirken in den Kristallen als Zentren erhöhter Absorption. Diese Absorptionszentren können bei Bestrahlung der Probe mit intensiven Laserpulsen zu lokalen Zerstörungen sowie zur Vergrößerung der Defekte führen. Solche Vorgänge verursachen nicht zwingend eine sofortige Funktionsstörung der optischen Komponente, bei einer größeren Anzahl von Laserschüssen kann es aber dazu kommen (siehe Abschnitt 2.1.2).

Mehrphotonenabsorption bewirkt eine Absorptionserhöhung bei hohen elektrischen Feldstärken. Dadurch ist einerseits eine direkte Schädigung der Probe möglich, andererseits

kann dies auch zu erhöhter thermischer Belastung oder zur Bildung stabiler Farbzentren durch self-trapped Excitonen, die sich ihrerseits wieder wie Defekte verhalten, führen [29, 13].

Über einen längeren Zeitraum können sich zusätzlich weitere Absorptionszentren bilden. So ist bei längerer Lagerung von Oxiden die Einlagerung von Wasser und in Fluoriden die Aufnahme von Kohlenwasserstoffen in das Schichtsystem bekannt [48, 18]. Durch Bestrahlung mit geringen Fluenzen können diese Verunreinigungen zum Teil wieder entfernt werden [37, 38, 39], was zu einer Konditionierung der Proben führt.

In Hochleistungslasern werden optische Komponenten benötigt, die der dort herrschenden hohen optischen und thermischen Beanspruchung standhalten können. Für eine effektive Optimierung dieser Bauteile ist es erforderlich, die funktionsmindernden Vorgänge zu verstehen. Die Auswahl des Materials muß dabei ebenso berücksichtigt werden wie unterschiedliche Herstellungsmethoden.

Es genügt allerdings nicht, nur die Einzelschußzerstörschwelle zu bestimmen, da bereits bei Fluenzen unterhalb dieser Zerstörschwelle in Mehrschußexperimenten Akkumulationseffekte nachgewiesen werden können [14, 35]. Untersuchungen zur Absorption dieser Komponenten können verständlicherweise nur unterhalb der Zerstörfluenz vorgenommen werden. Da Mehrphotonenabsorption ein intensitätsabhängiger Prozess ist, müssen solche Messungen bei Fluenzen begonnen werden, in denen lineare Absorption dominiert. Soll Absorption höherer Ordnung als Zerstörursache detektiert werden, ist eine drastische Änderung der optischen Eigenschaften bereits unterhalb der Zerstörschwelle zu erwarten. Um Alterungs- und Konditionierungseffekte zeigen zu können, müssen die Untersuchungen nach entsprechender Lagerung bzw. nach der Konditionierung wiederholt werden.

Entsprechend empfindliche Meßverfahren, die zum Nachweis solcher Effekte nötig sind, werden im folgenden diskutiert.

2.3 Meßverfahren

2.3.1 Überblick

Zum Verständnis laserinduzierter Materialveränderungen und deren Abhängigkeit von den eingangs erwähnten Parametern ist man bestrebt, Meßverfahren zu entwickeln, bei denen möglichst viele dieser Parameter einzeln und unabhängig voneinander variiert werden können. Die Komplexität der Methode hängt von der erwünschten Erkenntnis ab.

Makroskopische Zerstörungen lassen sich im Allgemeinen recht einfach durch Beobach-

tung der Materialoberfläche ermitteln. Die verschiedenen Arten der Mikroskopie, angefangen bei optischen Mikroskopen, über die Elektronenmikroskopie (SEM, TEM, REM) und die Rastertunnelmikroskopie (RTM) bis zur atomaren Kraftmikroskopie (AFM), bieten entsprechend der gewünschten Auflösung und der Materialeigenschaften (Elektronen- und Rastertunnelmikroskopie sind nur an metallischen Oberflächen möglich) schnelle Ergebnisse. Räumliche Strukturveränderungen können durch die LEED¹⁸-, RHEED¹⁹, Debye-Scherrer- und Drehkristallverfahren ermittelt werden. Die hohe Empfindlichkeit dieser Verfahren erlaubt eine vollständige Beschreibung der durch die Laserstrahlung veränderten Strukturen [49].

Die Untersuchung der Zerstörursachen sowie von elementaren Prozessen während der Bestrahlung ist aufwendiger. Klassische Methoden erlauben die Untersuchung von Materialeigenschaften wie Absorption mit hoher Genauigkeit bei sehr kleinen Strahlungssintensitäten [8, 29]. Zur Detektion von Veränderungen der Eigenschaften durch intensive Laserstrahlung sind zeitaufgelöste Messungen bei hohen Fluenzen notwendig. Aussagen über die Zeitdauer der Wechselwirkung läßt die Pump-Probe-Beam Technik zu [50]. Photothermische Meßmethoden bieten die Möglichkeit, Veränderungen der optischen und thermischen Eigenschaften im Frequenz- als auch im Zeitbereich mit hoher Empfindlichkeit nachzuweisen. Wenn Streuung vernachlässigt werden kann, lassen sich auf rein optischem Wege durch Messung der reflektierten und transmittierten Laserstrahlung Aussagen über Absorptionsänderungen machen.

2.3.2 Mehrschußuntersuchungen

In der praktischen Anwendung optischer Schichten spielt meist weniger die Einzelschußzerstörschwelle als die Strahlungsfestigkeit gegenüber einer Menge von Laserpulsen die bedeutendere Rolle. Bei Mehrschußmessungen haben dann auch Akkumulationseffekte (siehe Abschnitt 2.1.2) einen Einfluß auf die Zerstörfluenz. Die gängigsten Methoden zur Bestimmung von Mehrschußzerstörsschwellen sind [37, 51, 52, 53]:

- S-on-1²⁰: Eine bestimmte Stelle der Probe wird mit einer bestimmten Anzahl S von Laserpulsen bei einer konstanten Fluenz bestrahlt, danach wird die Fluenz mit jedem Puls erhöht, bis Zerstörung sichtbar ist,

¹⁸LEED...Low Electron Energy Diffraction

¹⁹RHEED...Relected High Electron Energy Diffraction

²⁰Shot on 1 spot

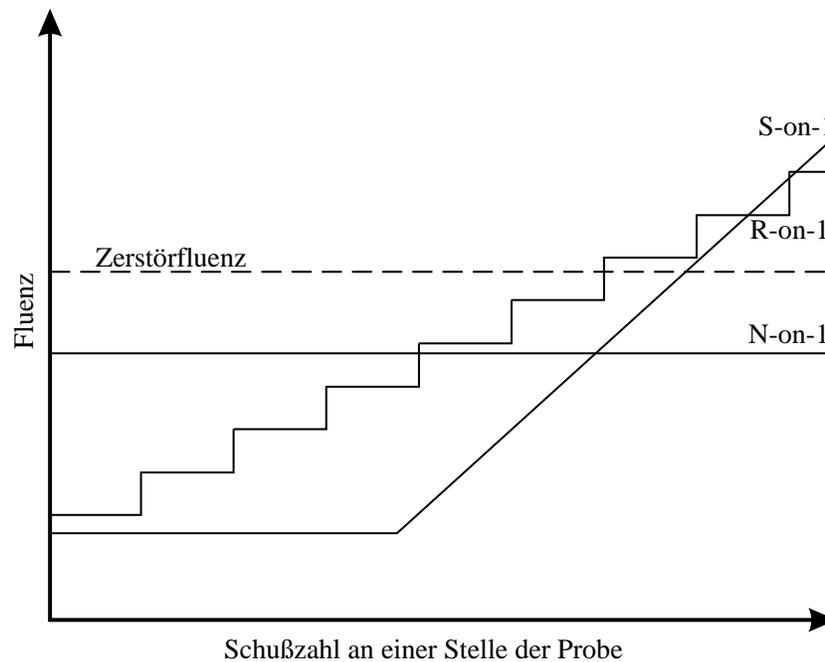


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der wichtigsten Mehrschußmeßmethoden

- R-on-1²¹: Eine bestimmte Stelle der Probe wird mit einer bestimmten Anzahl R von Laserpulsen bestrahlt, wobei die Fluenz jeweils nach einigen Pulsen erhöht wird,
- N-on-1²²: Eine bestimmte Stelle der Probe wird mit einer bestimmten Anzahl N von Laserpulsen bei konstanter Fluenz bestrahlt.

In Abb.2.7 sind diese Meßmethoden schematisch dargestellt.

Im Allgemeinen werden diese Messungen an verschiedenen Stellen auf der Probe und mit variierten Parametern (Fluenz, Anzahl der Pulse oder Repetitionsrate) durchgeführt, um eine exakte Bestimmung der Zerstörschwelle zu gewährleisten.

2.3.3 Photothermische Meßmethoden

Photothermische Meßverfahren geben Auskunft über thermoelastische Veränderungen im Material, die durch Erwärmung aufgrund von Absorption der Strahlungsenergie erzeugt werden [54]. Im Fluenzbereich weit unterhalb der Zerstörschwelle können mittels modu-

²¹Ramp on 1 spot

²²Number of shots on 1 spot

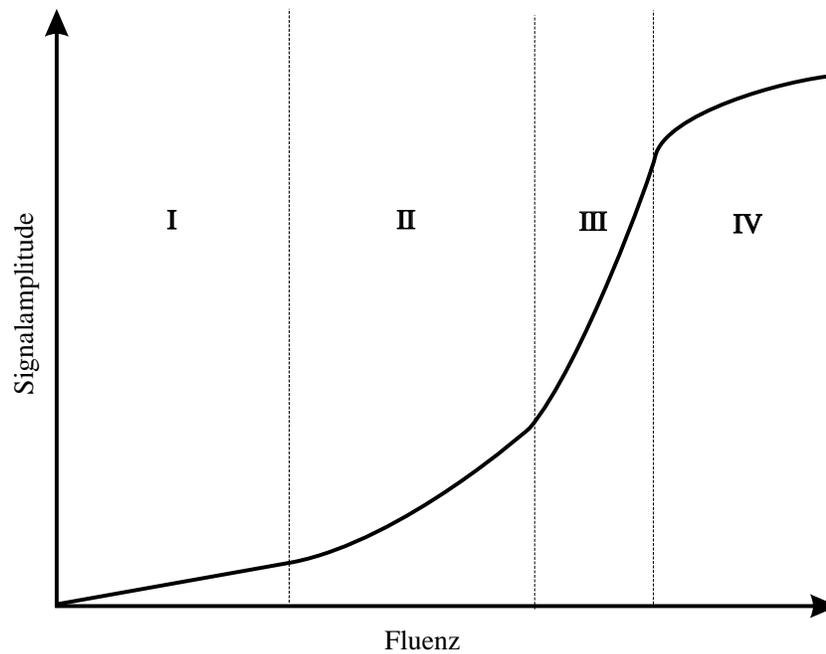


Abbildung 2.8: Prinzipielle Abhängigkeit eines photothermischen Meßsignals von der Fluenz

liert kontinuierlicher Laseranregung Absorptionsmessungen im Frequenzbereich durchgeführt werden [55]. Unter Nutzung von Laserpulsen sind direkte photothermische Absorptionsuntersuchungen im Zeitbereich auch bei Fluenzen in der Größenordnung der Zerstörfluenz möglich. Ist die Empfindlichkeit der Meßmethode hoch genug, kann eine zerstörungsfreie Früherkennung von Veränderungen in der Probe erfolgen.

Den typischen Kurvenverlauf einer photothermischen Messung in Abhängigkeit von der Laserfluenz zeigt Abb.2.8. Man kann vier Bereiche unterscheiden:

- linearer Bereich (I),
- Bereich II mit quadratischer Abhängigkeit des photothermischen Signals von der Fluenz (Zweiphotonenabsorption),
- Absorption höherer Ordnung und einsetzende Zerstörung (III),
- Sättigungsbereich (IV).

Photothermische und photoakustische Meßmethoden bieten die Möglichkeit, bereits unterhalb der Zerstörschwelle auftretende reversible Veränderungen zu detektieren, sowie auch deren zeitliches Verhalten zu untersuchen [56]. Dies läßt Rückschlüsse auf Schichtei-

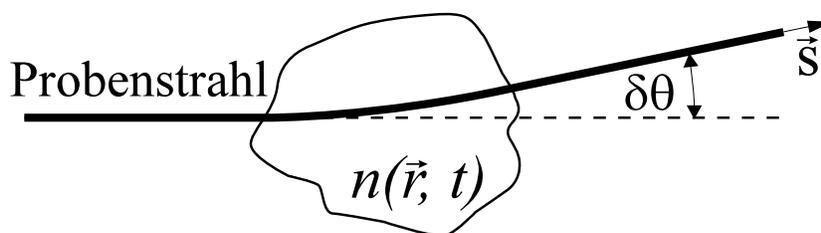


Abbildung 2.9: Prinzip des Mirage-Effektes

genschaften, wie z.B. die thermische Diffusionslänge μ_{th} oder auch Absorptionskoeffizienten in Schichten zu, die stark von Bulk-Eigenschaften chemisch gleicher Stoffe abweichen können [20, 57, 58, 48].

Eine ausführliche Zusammenfassung der üblichen photothermischen Meßmethoden wie Displacement-, Mirage-, Thermal-Lens- und Thermoreflexionsmessungen ist in den Referenzen [59] und [60] gegeben.

Mirage-Effekt

Für Untersuchungen der zeitlichen Veränderung der Oberflächentemperatur einer bestrahlten Probe wird oft der MIRAGE-Effekt²³ genutzt [61, 11].

Hierbei wird das Brechzahlgefälle in der Luft über einer erwärmten Oberfläche zur Ablenkung eines parallel über diesen Bereich geführten Probenstrahles (i.A. ein HeNe-Laserstrahl) ausgenutzt. Die laterale Ausdehnung des Meßstrahles wird als klein gegenüber der räumlichen Inhomogenität der Brechzahl angesehen, so daß der Brechzahlgradient innerhalb des Probenstrahles vernachlässigt werden kann.

In Abb.2.9 ist der Mirage-Effekt schematisch dargestellt. Diese Meßmethode erlaubt die Unterscheidung zwischen diffusivem Wärmetransport und einsetzender Konvektion über der Probenoberfläche. Mittels des Mirage-Verfahrens sind unterschiedliche Zerstörmechanismen sowie Einflüsse der Schichtdicke auf die Zerstörschwelle meßbar [62].

Nach einer absoluten Kalibrierung der Temperatur können Aussagen über Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit in Schichten getroffen werden [21].

²³auch als transversale Teststrahlrefraktion (Probe Beam Refraction PBR) bezeichnet

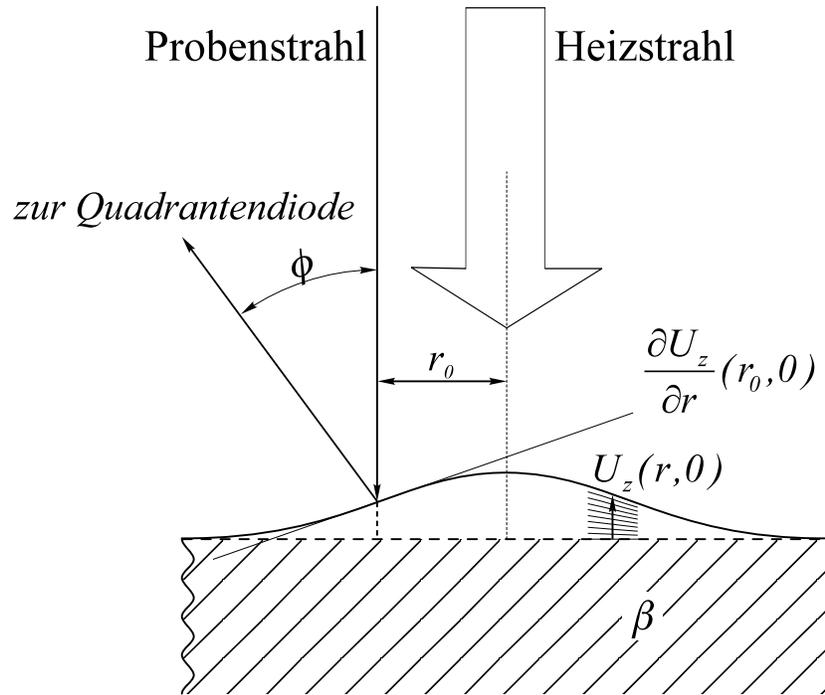


Abbildung 2.10: Ablenkung eines Probenstrahles an einer Aufwölbung (Displacement-Effekt)

Displacement-Messungen

Reversible als auch irreversible Oberflächendeformationen können mit Hilfe von Displacement²⁴-Messungen ermittelt werden. Abb.2.10 zeigt das Prinzip des Displacement-Effektes. Ein Teststrahl trifft in einem bestimmten Winkel auf die Probenoberfläche. Wird die Oberfläche deformiert, so ändert sich der Reflexionswinkel des Probenstrahls. Mittels eines positionsempfindlichen Detektors kann man die durch die Oberflächenaufwölbung bedingte Ablenkung messen.

Eine dreidimensionale theoretische Betrachtung photothermischer Deformation bei gepulster Anregung wurde von Li [63] vorgestellt. Unter der Voraussetzung, daß die thermische Leitfähigkeit der Luft um die Probe klein gegenüber der der Probe ist, kann der Brechzahl-effekt der Luft vernachlässigt werden und der Ablenkungswinkel ϕ ist direkt proportional zur Neigung der Oberfläche (Abb.2.10) [64, 55, 65, 66, 63]:

$$\phi = 2 \frac{\partial u_z}{\partial r} \Big|_{z=0}. \quad (2.17)$$

²⁴Displacement (engl.) = Deformation oder Verschiebung; auch als PTD(Photothermal Displacement) bezeichnet

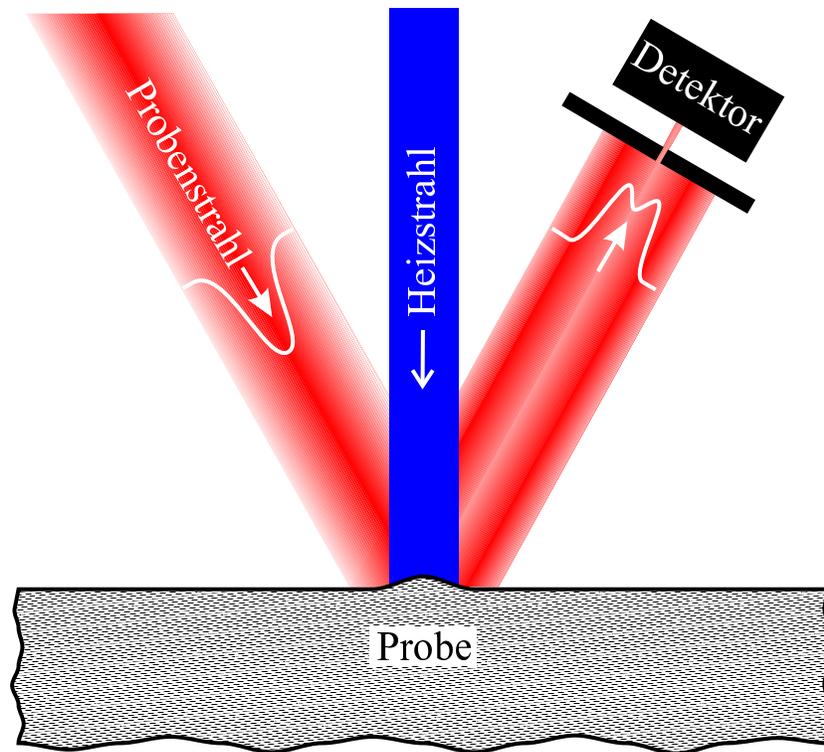


Abbildung 2.11: Änderung der Intensitätsverteilung des Probenstrahles an einer Aufwölbung (Thermal-Lens-Effekt)

Thermal-Lens-Methode

Als eine leicht zu handhabende und trotzdem sehr empfindliche photothermische Meßmethode wurde die Thermal-Lens-Technik (STL²⁵) [67] stetig weiterentwickelt. Wu et al. [68] stellte eine Meßapparatur vor, die sehr stabile und reproduzierbare Signale für cw-Laser-Anregung mit Gaußprofil aufwies.

Thermal-Lens-Messungen an Oberflächen nutzen den Displacement-Effekt mit einem aufgeweiteten Probenstrahl, dessen Beugung auf der Oberfläche der Probe bei der Berechnung der Intensität in der Detektorebene zu berücksichtigen ist. Besonders im Falle der gepulsten Anregung mit einem tophat-förmigen Heizstrahlprofil besitzt die Thermal-Lens-Technik

²⁵Surface Thermal Lensing

prinzipiell eine deutlich höhere Empfindlichkeit als andere photothermische Meßmethoden [69, 70]. Damit ist es möglich, das predamage²⁶-Verhalten optischer Schichten weit unterhalb der Zerstörfluenz zu untersuchen und damit dieses Verfahren zur frühzeitigen Erkennung von Veränderungen in der Probe zu nutzen.

Das Prinzip der Thermal-Lens-Messungen an Oberflächen ist aus Abb.2.11 ersichtlich. Wie bei der Displacement-Technik trifft ein Probenstrahl in einem bestimmten Winkel auf die Probe. Bei der Thermal-Lens-Methode wird allerdings der Strahldurchmesser des Probenstrahles so gewählt, daß er den Durchmesser des Heizstrahles um mindestens Faktor zwei übertrifft. Eine Oberflächenwölbung im bestrahlten Gebiet wirkt nun wie eine Zerstreuungslinse auf einen Teil des Probenstrahles, was sich im Strahlprofil als eine Absenkung der Intensität in diesem Teil, sowie als gestiegene Intensität im Bereich um diese thermische Linse herum, zeigt. Aus dem an der Probenoberfläche reflektierten Thermal-Lens-Strahl wird mittels eines Pinholes nur der Teil herausgefiltert, in dem die Linsenwirkung der Oberflächendeformation sichtbar ist, und dessen Intensität während der UV-Bestrahlung zeitaufgelöst gemessen.

Die ideale Anordnung von Probenstrahl zu Heizstrahl ist gewährleistet, wenn das Maximum der laserinduzierten Deformation eine Änderung im Bereich der maximalen Intensität des Probenstrahlprofiles erzeugt. Wegen der gaußförmigen Intensitätsverteilung des HeNe-Teststrahles sollte die Deformation demzufolge möglichst in der Mitte des Thermal-Lens-Strahles detektiert werden. Um dies zu gewährleisten, wurde darauf Wert gelegt, daß die Mittelpunkte der radialen Intensitätsprofile von Heiz- und Probenstrahl an der Probenoberfläche möglichst genau deckungsgleich sind.

Die Größe des Thermal-Lens-Effekts hängt von verschiedenen Parametern des experimentellen Aufbaus ab [15]. Li et al. zeigte Unterschiede zwischen Nah- und Fernfeld-Detektion und daß die maximale Empfindlichkeit des Thermal-Lens-Signals mit einem tophat-Profil des Heizstrahles bis zu einem Faktor zwei größer ist als bei einem Gaußprofil. Zum weiteren untersuchte Li et al. den Einfluß der Entfernung des Detektors von der Probenoberfläche und das optimale Verhältnis von Probe- zu Heizstrahlradius bei verschiedenen Pinholegrößen.

Für Nahfelddetektion läßt sich danach die optimale Entfernung l_{opt} des Detektors von der Probe mittels

$$l_{opt} = \frac{m}{2m+1} \frac{\pi r_H^2}{\lambda} \quad (2.18)$$

²⁶predamage (engl.) = vor der Zerstörung

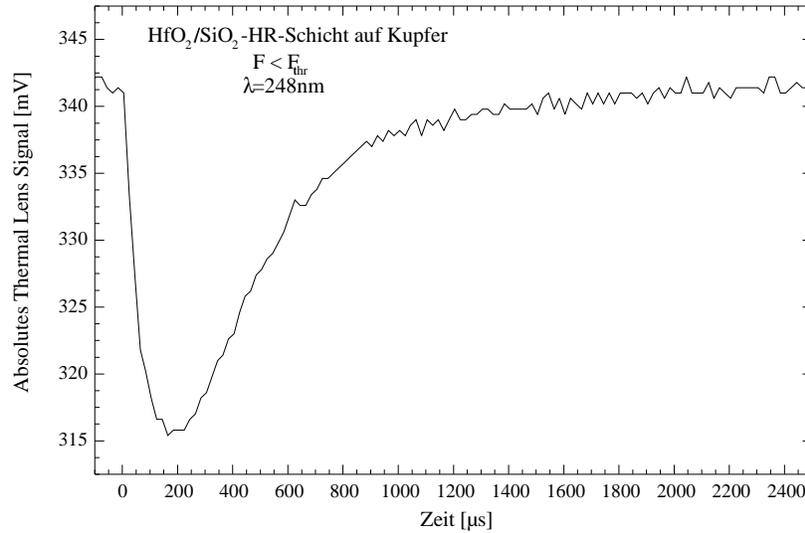


Abbildung 2.12: Absolute Thermal-Lens-Amplitude in Abhängigkeit von der Zeit an einer HfO_2/SiO_2 -HR-Schicht auf Kupfer

bestimmen und ist durch $m = \left(\frac{r_P}{r_H}\right)^2$ vom Verhältnis der Strahlradien von Probenstrahl r_P und Heizstrahl r_H abhängig. λ ist die Wellenlänge des Probenlasers.

Die maximale relative Thermal-Lens-Amplitude bei Nahfelddetektion läßt sich nach Li et al. durch

$$S_{max} = \frac{2m}{2m+1} \frac{2\pi}{\lambda} 2\delta d_{max} \quad (2.19)$$

berechnen. Dabei ist δd_{max} die maximale Höhe der Oberflächendeformation.

In Abb.2.12 ist ein typisches Thermal-Lens-Signal für Fluenzen unterhalb der Zerstörungsschwelle gezeigt. Die relative²⁷ Amplitude des Signales gibt Auskunft über reversible Deformationen. Irreversible Zerstörungen zeigen sich dadurch, daß das Ausgangsniveau nach dem TL-Signal nicht wieder erreicht wird. Die Dauer des Signals läßt Rückschlüsse auf den Wärmetransport in der Probe [71] bzw. die Tiefe der zur Deformation an der Oberfläche beitragenden Probenvolumina zu.

Reduziert man die Amplitude des Thermal-Lens-Signals nicht nur auf das Ausgangssignal sondern zusätzlich auf die Laserfluenz bzw. -intensität, können Änderungen innerhalb der Probe deutlicher nachgewiesen werden. Nach Gl.(2.19) gilt $S_{TL} \sim \delta d$. Vollziehen sich keine thermischen oder strukturellen Veränderungen in der Probe ist die Thermal-Lens-

²⁷Der von der Diode registrierte Intensitätsabfall wird auf die Ausgangsintensität normiert

Amplitude somit proportional zur absorbierten Laserenergie. Aus diesem Grund wird dieses auf die Laserfluenz reduzierte relative Thermal-Lens-Signal im folgenden als „relative Absorption“ bezeichnet.

Eine absolute Kalibrierung für die Absorptionsmessung mittels photothermischer Meßverfahren ist aufgrund der unbekanntenen thermischen Eigenschaften in Schichten mit sehr großen systematischen Fehlern behaftet [65, 43, 11, 12, 72, 6].

Absolutwerte der linearen Absorption im Kleinsignalbereich können mittels anderer Methoden genau gemessen und unter Beachtung der Schichtdicke und der Laserpulslänge zur Skalierung des Thermal-Lens-Signales herangezogen werden. Die so ermittelten linearen Absorptionswerte sind als Ausgangspunkt des fluenzabhängigen Absorptionsverhaltens bei $F_0 = 0 J/cm^2$ anzusehen.

Eine absolute Meßmethode für nichtlineare Absorption in bulk-Materialien bietet die Laserkalorimetrie [10, 73].

Der Vorteil der photothermischen Methoden zur Absorptionsbestimmung besteht in der zeitaufgelösten Messung in einem breiten Fluenzbereich von weit unterhalb der Zerstörschwelle bis darüber.

Von besonderem Interesse ist allerdings, das Absorptionsverhalten knapp unterhalb bzw. direkt an der Zerstörschwelle zeitaufgelöst zu messen. Dies kann Aufschluß über den Einfluß der nichtlinearen Absorption als Zerstörursache geben.

Bei Auswertung aller Informationen, die das TL-Signal gibt, kann man nun mit nur einer Meßmethode reversible als auch irreversible Deformationen aufspüren und voneinander unterscheiden, sowie zusätzlich Änderungen der thermischen Diffusionslänge μ_{th} [20] (z.B. deren obere Grenze) und der Absorption feststellen [15].

2.3.4 Absorptionsmessung mit rein optischen Meßmethoden

Die Photothermischen Meßmethoden zur Untersuchung der Absorption bieten eine hohe Empfindlichkeit über einen Fluenzbereich von weit unterhalb bis oberhalb der Zerstörschwellen optischer Komponenten. Ihr Nachteil besteht darin, daß stets optische und thermische Veränderungen vereint auftreten und durch zusätzliche Messungen voneinander getrennt werden müssen.

Will man die Absorption als rein optischen Prozeß untersuchen, ist es zweckmäßig, thermische Effekte bereits meßtechnisch auszuschließen. Die Absorption A ist durch die Beziehung

$$R + T + A + S = 1 \quad (2.20)$$

mit der Reflexion R , der Transmission T und der Streuung S verknüpft. Für Fluenzen unterhalb der Zerstörschwelle kann die Streuung in dielektrischen Schichtmaterialien als konstant angesehen werden, sodaß sie bei der Untersuchung von Absorptionsänderungen vernachlässigt werden kann. Damit läßt sich A durch Bestimmung von T und R ermitteln. Diese Methode wird bereits von kommerziellen Geräten wie dem Spektralphotometer Lambda19 im Kleinsignalbereich genutzt. Durch den Einsatz von Spektrallampen als Strahlungsquelle in diesen Geräten und durch eine exakte Eichung sind die optischen Eigenschaften von Materialien über einen breiten Wellenlängenbereich ermittelbar. Zur Messung intensitätsabhängiger Absorptionseffekte wie der Zweiphotonenabsorption wird allerdings der Einsatz eines leistungsfähigen Lasers mit einer variablen Intensität notwendig. Durch den Einsatz UV-empfindlicher schneller Photodioden ist es möglich, die transmittierte und reflektierte Energie während der Laserpulse zeitlich aufgelöst zu messen.

Kapitel 3

Experimenteller Aufbau

In Abb.3.1 ist der Aufbau des Thermal-Lens-Meßplatzes mit zusätzlichen Detektoren für die Messung der transmittierten und reflektierten Heizstrahlintensität schematisch dargestellt.

Als Strahlungsquelle dient ein Excimerlaser EMG 203 MSC der Firma LAMBDA PHYSIK. Mit Gasfüllungen von KrF und ArF läßt sich dieser Laser bei Wellenlängen von $\lambda=248\text{nm}$ bzw. $\lambda=193\text{nm}$ betreiben. Die Pulse der Ausgangsstrahlung haben eine Länge von $\tau=29\text{ns}$ (FWHM¹) und eine Energie von $E\leq 400\text{mJ}$ (bei $\lambda=248\text{nm}$) bzw. $E\leq 250\text{mJ}$ (bei $\lambda=193\text{nm}$). Dieser Laser kann mit Repetitionsraten von bis zu 300Hz betrieben werden. Bei Wiederholraten über 100Hz läßt allerdings die Pulsenergie nach.

Mittels eines variablen dielektrischen Abschwächers läßt sich die Energie zwischen 4% und 93% der Ausgangsenergie stufenlos regulieren.

Ein Homogenisierungsarray der Firma MICROLAS erzeugt ein homogenes Intensitätsprofil der Laserstrahlung. Am Ort des homogenisierten Feldes befindet sich eine Maske in Form einer Irisblende, die aus dem Strahl einen kreisförmigen Teil mit einem Durchmesser von etwa $\varnothing=4\text{mm}$ ausschneidet.

Die Blende wird durch eine Quarzlinse mit einer Brennweite von $f=50\text{mm}$ im Maßstab 10:1 raumfest abgebildet. Das Bild hat einen Durchmesser von $\varnothing=450\mu\text{m}$ bei $\lambda=248\text{nm}$ bzw. $\varnothing=400\mu\text{m}$ bei $\lambda=193\text{nm}$. In der Probenebene werden Fluenzen bis $15\text{J}/\text{cm}^2$ erreicht, was für die untersuchten Proben völlig ausreichend ist.

Mit dieser Strahlformung wird ein Heizstrahlprofil erzeugt, das sich durch stark ansteigende Flanken, gute Homogenität und radiale Symmetrie auszeichnet. Ein solches Profil wird als tophat-Profil bezeichnet und ist aufgrund seiner homogenen Fluenzverteilung ideal zur Untersuchung optischer Systeme geeignet.

Über einen Strahlteiler, der einen pyroelektrischen Meßkopf ausleuchtet, kann die Energie

¹FWHM...Full Width at Half Maximum (engl.) = Halbwertsbreite

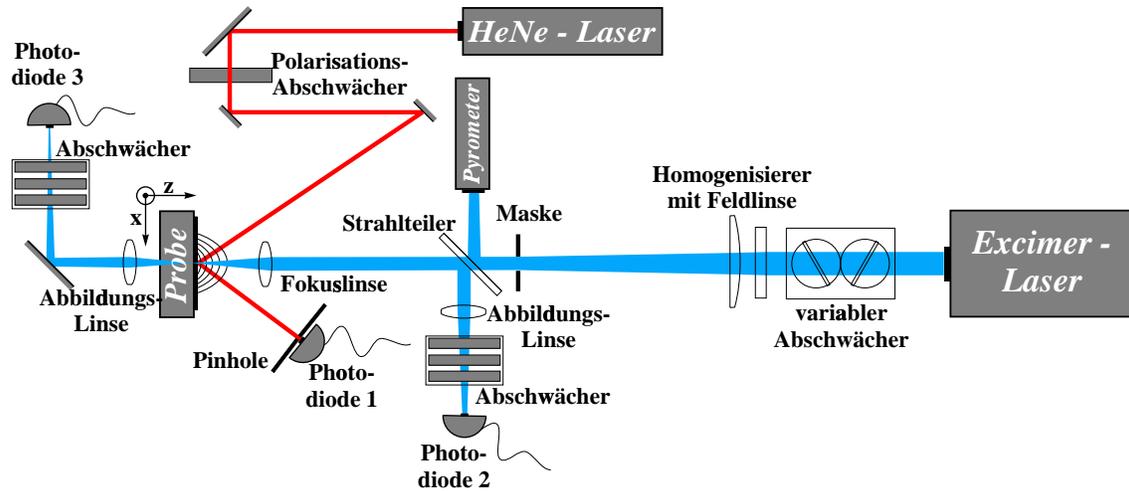


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau des Meßplatzes für Thermal Lens- sowie für Transmissions- und Reflexionsmessungen

jedes einzelnen Pulses gemessen werden. Die lineare Charakteristik des Energiemessers ermöglicht eine einfache Eichung auf die Fluenz an der Probenoberfläche. Zusätzlich kann der bestrahlte Bereich auf der Probe über eine CCD-Zeile, die an einen Monitor angeschlossen ist, beobachtet werden (Aus Gründen der Übersichtlichkeit habe ich darauf verzichtet, dies in der Abbildung einzuzeichnen).

Die Probenhalterung ist so konzipiert, daß sie der Heizstrahl ungehindert passieren kann. Dadurch ist es möglich, die transmittierte Laserstrahlung hinter der Probe zu messen. Durch eine Quarzlinse wird zunächst die durch die Abbildung der Fokuszlinse stark divergierende Strahlung gebündelt. Ein dielektrischer Spiegel lenkt den Heizstrahl durch mehrere Abschwächer auf eine im UV-Bereich empfindliche Photodiode. Die Abschwächung ist wegen der hohen Empfindlichkeit der Diode erforderlich. Zudem wurde festgestellt, daß die Diode nur in einem begrenzten Bereich linear mißt (vgl. Abb.3.2). Um einen ausreichend großen Meßbereich zu erhalten, müssen die Abschwächer für jede Probe neu angepaßt werden. Dadurch ist eine absolute Eichung schwierig.

Für die Reflexionsmessungen wird der bereits zur Pulsenergiemessung genutzte Strahlteiler verwendet. Die daran ausgespiegelte Strahlung wird von einer weiteren Quarzlinse auf eine zusätzliche Photodiode abgebildet. Diese Diode ist baugleich zu der für die Transmissionsmessungen. Auch hier muß die Laserstrahlung stark abgeschwächt werden.

Als Probenstrahl für die Thermal-Lens-Messungen dient ein HeNe-Laser bei $\lambda=633\text{nm}$ mit einem Strahldurchmesser von $\varnothing=1\text{mm}$ (FWHM an der Probe). Dieser trifft unfokussiert

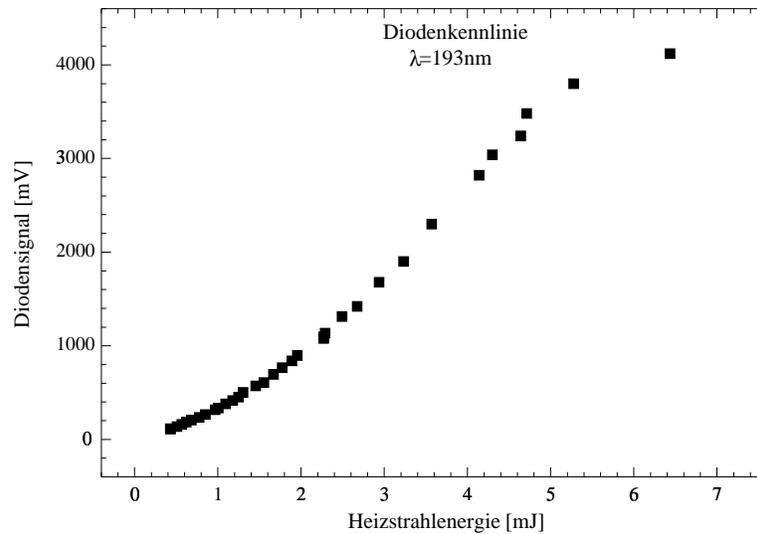


Abbildung 3.2: Kennlinie der UV-Photodioden; Diodensignal in Abhängigkeit von der Heizstrahlenergie

auf die vom Heizstrahl erwärmte Stelle. Aus der an der Probenoberfläche reflektierten Komponente des HeNe-Strahles wird mittels eines Pinholes mit einem Durchmesser von $\varnothing=150\mu\text{m}$ in etwa 30cm Entfernung von der Probe der zentrale Teil herausgeschnitten. Ein Photodetektor mißt die Intensitätsänderungen des Probenstrahles hinter dem Pinhole während der Bestrahlung (vgl Abb.2.11).

Kapitel 4

Meßergebnisse und Interpretation

4.1 Multishot-Untersuchungen

Zur Untersuchung der Abhängigkeit von Inkubationseffekten vom Substratmaterial bzw. der Substratoberfläche wurde ein HfO_2/SiO_2 -HR-Schichtsystem auf einem Quarz- sowie einem Kupfersubstrat aufgebracht. Das Schichtsystem umfaßt 15 HL-Paare mit einer zusätzlichen L Schicht zur besseren Wärmeableitung. Um eine Abhängigkeit vom Schichtmaterial zu untersuchen, stand zusätzlich ein Al_2O_3/SiO_2 -HR-System auf Kupfer zur Verfügung.

Die Mehrschußmessungen wurden ausschließlich im N-on-1-Verfahren durchgeführt. Das heißt, eine Position auf der Probenoberfläche wurde mit N Laserpulsen konstanter Fluenz bestrahlt. Die Bestrahlung wurde an verschiedenen Positionen mit unterschiedlichen Fluenzen wiederholt. Bei dieser Vorgehensweise können Konditionierungseffekte ausgeschlossen werden.

Zur Bestimmung der Zerstörschwellen (LIDT¹) wurden die bestrahlten Stellen unter einem Lichtmikroskop auf Veränderungen (z.B. Rißbildung, Defektvergrößerung oder Verfärbung) untersucht. Als LIDT wurde jeweils der Mittelwert aus der niedrigsten Fluenz, die die Probe veränderte und der höchsten Fluenz, bei der die Probe unberührt blieb, bezeichnet.

4.1.1 Abhängigkeit der Zerstörfluenz von der Schußzahl

Bei konstanter Repetitionsrate von 10Hz wurden die Zerstörfluenzen aller drei Proben in Abhängigkeit von der Schußzahl N bestimmt (siehe Abb.4.1,4.2 und 4.3).

Für alle drei Proben zeigt sich eine deutliche Absenkung der LIDT mit der Schußzahl.

¹LIDT...Laser Induced Damage Threshold

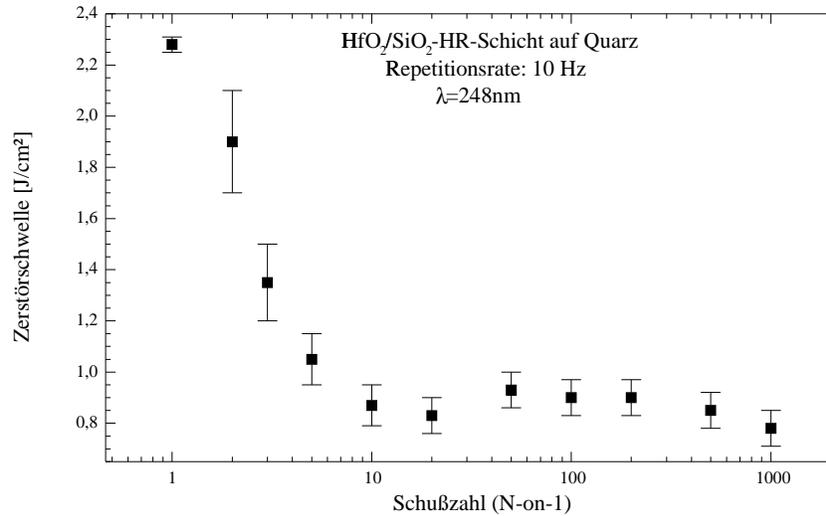


Abbildung 4.1: LIDT eines HfO_2/SiO_2 -HR-Schichtsystems auf Quarz in Abhängigkeit von der Schußzahl

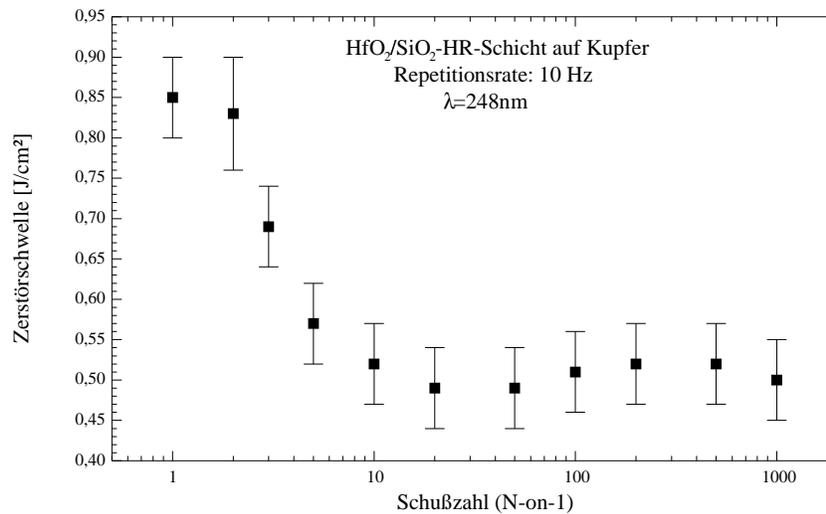


Abbildung 4.2: LIDT eines HfO_2/SiO_2 -HR-Schichtsystems auf Kupfer in Abhängigkeit von der Schußzahl

Innerhalb der ersten zehn Laserpulse erreicht die Zerstörschwelle einen Sättigungswert. Erhöht man die Anzahl der Schüsse weiter bis zu 1000, bleibt die LIDT nahezu konstant. Daraus folgt, daß die im Einzelschußbetrieb noch nicht sichtbaren irreversiblen Veränderungen innerhalb weniger Laserschüsse zu einer sichtbaren Zerstörung führen. Für Aussagen über die Strahlungsfestigkeit eines Schichtsystems im dauerhaften Betrieb bei den

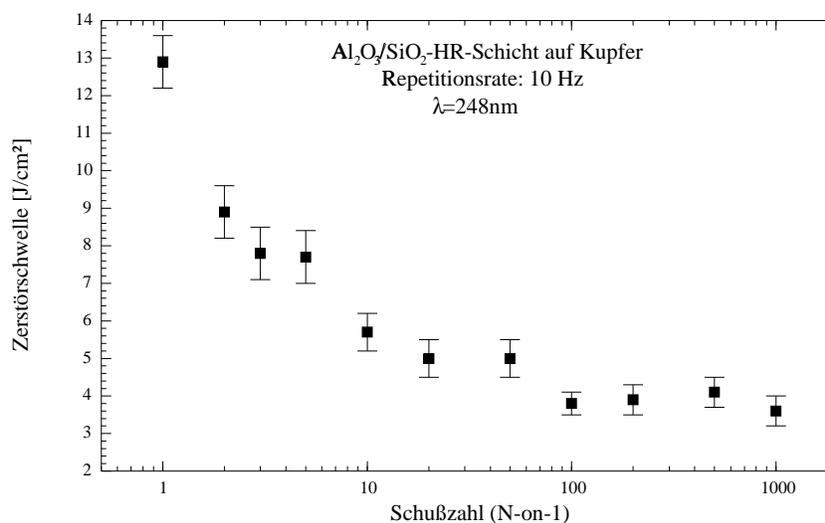


Abbildung 4.3: LIDT eines Al_2O_3/SiO_2 -HR-Schichtsystems auf Kupfer in Abhängigkeit von der Schußzahl

hier verwendeten Repetitionsraten und einer Pulsdauer im Nanosekundenbereich ist somit die Untersuchung der Zerstörfluenz bei Schußzahlen bis zu 100 völlig ausreichend.

Der Einfluß der Substrateigenschaften auf die Zerstörschwellen läßt sich aus einem Vergleich der beiden HfO_2/SiO_2 -Proben (Abb.4.1 und 4.2) ableiten [14]. Es ist zu vermuten, daß die höhere Leitfähigkeit des Kupfers und der damit verbundene bessere Wärmetransport vom Schichtsystem weg die Strahlungsfestigkeit der Probe auf dem Kupfersubstrat erhöht [35]. Doch das Gegenteil ist der Fall. Die Einzelschußzerstörschwelle der Probe auf Kupfer ($F_{thr}^{1on1} = (0,85 \pm 0,05) J/cm^2$) ist deutlich niedriger als die der Probe auf Quarz ($F_{thr}^{1on1} = (2,28 \pm 0,05) J/cm^2$). Eine vorzeitige Zerstörung des Substratmaterials und die damit verbundene Schichtablösung bei Fluenzen unterhalb der Zerstörfluenz des Schichtsystems aufgrund der deutlich niedrigeren Zerstörschwelle des Kupfers läßt sich ausschließen, da die Schichten ja nur eine Transmission von wenigen Prozent aufweisen. Die an der Kupferoberfläche ankommende Fluenz liegt folglich deutlich unter der Zerstörfluenz.

Betrachtet man den Einfluß der Grenzfläche zwischen der Schicht und dem Substrat, ist die geringere Zerstörschwelle der Kupferprobe durch schlechtere Haftbedingungen erklärbar. Zusätzlich kann es zur Ausbildung einer thermischen Barriere kommen, die einen Wärme- fluß in das Substrat behindert. Die guten thermischen Eigenschaften des Kupfersubstrats kämen demzufolge durch die schlechte Leitfähigkeit der Grenzfläche gar nicht zum tragen und die Schicht würde durch die stärkere Temperaturerhöhung bei niedrigeren Fluenzen zerstört.

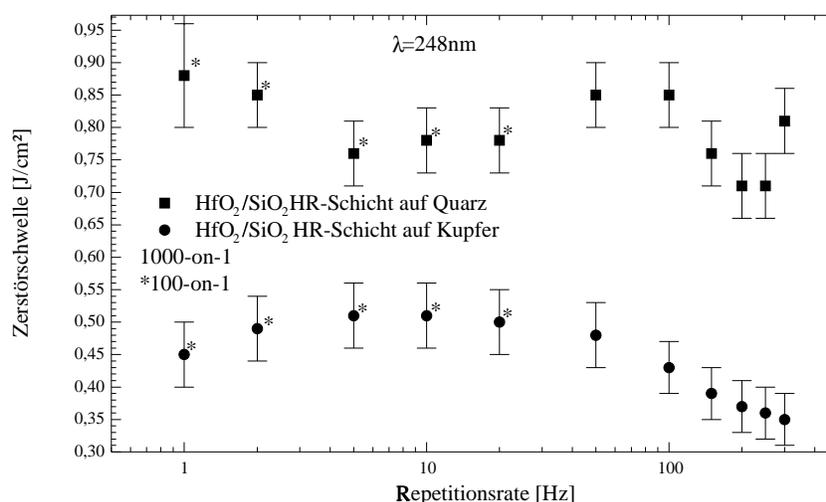


Abbildung 4.4: LIDT eines HfO_2/SiO_2 -HR-Schichtsystems auf Quarz bzw. auf Kupfer in Abhängigkeit von der Repetitionsrate

Für die Al_2O_3/SiO_2 -HR-Schicht auf Kupfer (Abb.4.3) findet man deutlich höhere Zerstörfluenzen als bei den anderen beiden Proben. Ein Vergleich mit den HfO_2/SiO_2 -Systemen ist leider nur bedingt möglich, da diese Proben eine andere Herkunft haben.

Die Hafteigenschaften des Al_2O_3/SiO_2 -Schichtsystems auf diesem Kupfersubstrat sind offensichtlich recht günstig, anderenfalls wären nicht so hohe Zerstörfluenzen erreichbar. Es ist weiterhin zu vermuten, daß die Grenzflächen zwischen den Al_2O_3 - und den SiO_2 -Schichten von hoher Qualität sind. Defekte oder schlechte Haftung würden die Zerstörschwelle drastisch senken.

Ein Vergleich mit einer identischen Probe auf Quarzsubstrat könnte die gezogenen Schlüsse bekräftigen. Leider stand eine solche Probe nicht zur Verfügung.

4.1.2 Abhängigkeit der Zerstörfluenz von der Repetitionsrate

Um Aussagen über die Zeitkonstanten der Relaxation eines Schichtsystems inklusive Substrat machen zu können, kann man bei konstanter Schußanzahl die LIDT über der Wiederholfrequenz auftragen. Bei geringeren Repetitionsraten wurden die Proben mit nur 100 statt 1000 Laserpulsen bestrahlt, um die Meßzeit zu verkürzen. Auf Basis der Untersuchungen zur Pulszahlabhängigkeit der Zerstörfluenz (siehe Abb.4.1,4.2 und 4.3), in denen zwischen den Werten der Zerstörschwelle für 100-on-1 und 1000-on-1 keine Differenzen zu

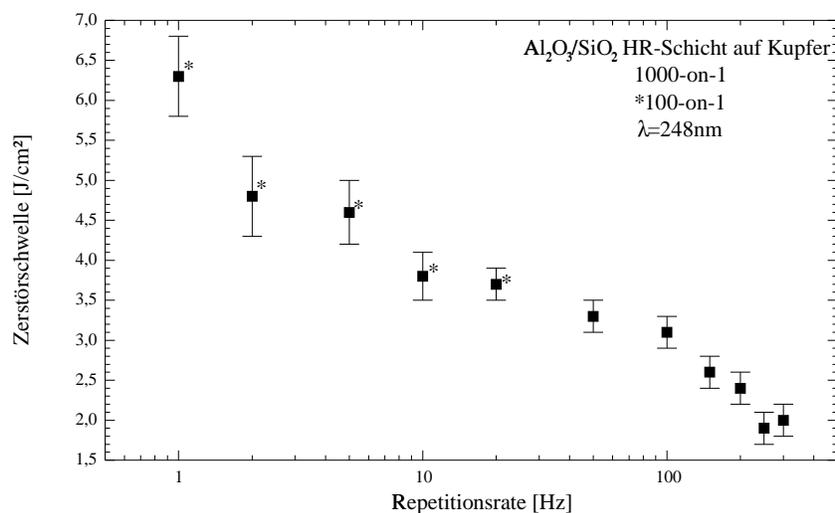


Abbildung 4.5: LIDT eines Al_2O_3/SiO_2 -HR-Schichtsystems auf Kupfer in Abhängigkeit von der Repetitionsrate

sehen waren, sind die Meßwerte trotzdem vergleichbar.

In Abb.4.4 ist die Repetitionsratenabhängigkeit der Zerstörfluenz für die HfO_2/SiO_2 -HR-Systeme auf Quarz und auf Kupfer dargestellt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ist keine Änderung bis zu Repetitionsraten von 300Hz erkennbar. Die Relaxationszeiten dieses Systems sind also kürzer als 3ms. Der Einfluß des Quarzes als schlechter Wärmeleiter ist in diesem Frequenzbereich mit diesem Schichtsystem nicht sichtbar.

Ein anderes Bild zeigt sich bei dem Al_2O_3/SiO_2 -HR-System in Abb.4.5. Selbst auf der thermisch gut leitenden Kupferunterlage ist ein deutlicher Abfall der Zerstörfluenz mit steigender Wiederholfrequenz des Lasers zu beobachten. Bereits bei einer Erhöhung der Repetitionsrate von 1Hz auf 2Hz ist ein Abfall der LIDT meßbar. Diese Probe verfügt also über recht lange Zeitkonstanten von bis zu 1s, was auch hier darauf hindeutet, daß die thermischen Eigenschaften des Substrates keinen Einfluß auf die Strahlungsfestigkeit eines HR-Schichtsystems haben. Der starke Abfall der Zerstörfluenz mit der Repetitionsrate liegt höchstwahrscheinlich in der schlechten thermischen Leitfähigkeit des Al_2O_3 begründet (siehe Tab.2.1).

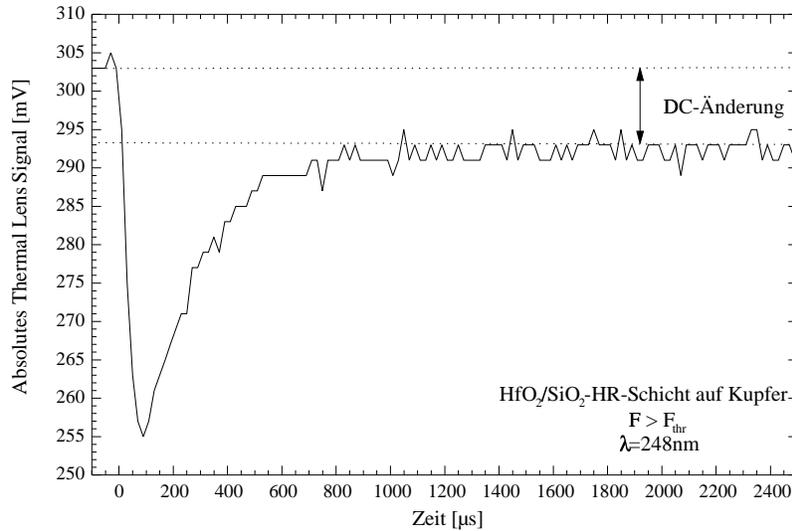


Abbildung 4.6: Typisches Thermal-Lens-Signal oberhalb der Zerstörschwelle an einem HfO_2/SiO_2 -HR-Schichtsystem auf Kupfer ($F=0,96 J/cm^2$)

4.2 Untersuchung der Laserstrahlungsfestigkeit bei 248nm und 193nm mit gepulster Thermal-Lens-Technik

Das Thermal-Lens-Signal bietet die Möglichkeit der Auswertung von drei Anteilen, die jeweils unterschiedliche Informationen über das Verhalten der Probe geben. Dabei gibt die Signalamplitude entsprechend Gl.2.19 die Höhe der Deformation wider. Die DC-Änderung zeigt irreversible Veränderungen der Oberflächenform auf und könnte dadurch zur Messung der Ablationstiefe benutzt werden [22]. Durch Messung der Halbwertsbreite des Thermal-Lens-Signals sind Rückschlüsse auf die thermischen Abklingzeiten des Systems und damit auf den Wärmetransport in der Probe möglich [20]. Die hohe Empfindlichkeit der Thermal-Lens-Technik läßt die Auswertung aller drei Informationen über einen breiten Fluenzbereich von deutlich unterhalb bis oberhalb der Zerstörschwelle zu.

4.2.1 Veränderungen der Signalform an der Zerstörschwelle

Bei irreversiblen Veränderungen der Proben verändert sich auch die Form des Thermal-Lens-Signals. Ein reversibles Signal an einer HfO_2/SiO_2 -HR-Schicht war in Abb.2.12 dargestellt. Wie die Signalform oberhalb der Zerstörschwelle aussieht, ist in Abb.4.6 zu sehen. Die Zerstörung zeigt sich als eine DC-Änderung, die mit steigender Fluenz zunimmt,

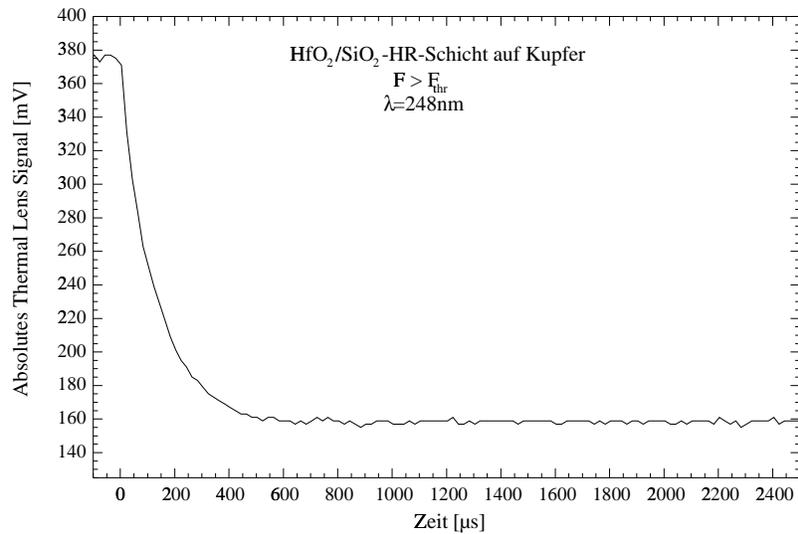


Abbildung 4.7: Typisches Thermal-Lens-Signal oberhalb der Zerstörschwelle an einem HfO_2/SiO_2 -HR-Schichtsystem auf Kupfer ($F=1,06 J/cm^2$)

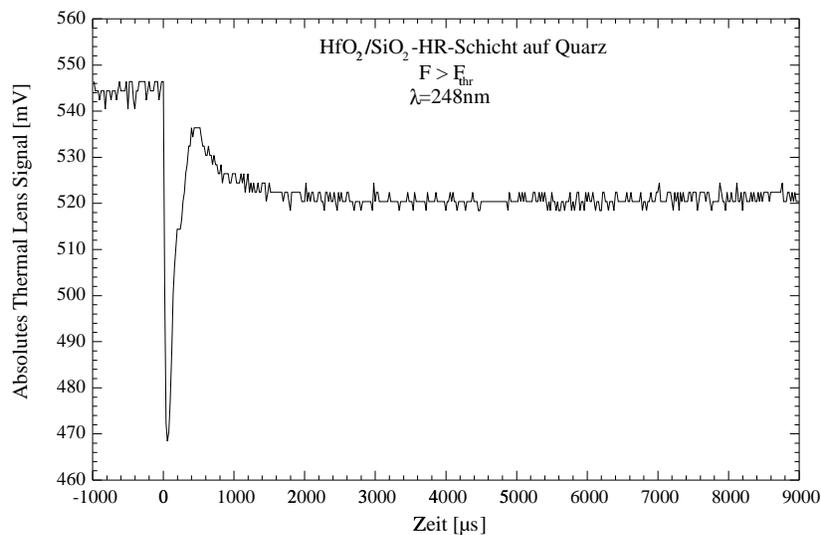


Abbildung 4.8: Typisches Thermal-Lens-Signal oberhalb der Zerstörschwelle an einem HR-Schichtsystem auf Quarz ($F=4,09 J/cm^2$)

bis das Signal bei ablatierender Schicht vollständig irreversibel ist (Abb.4.7).

Dieses Verhalten läßt sich durch die bereits in Kapitel 4.1 diskutierten Zerstörmechanismen

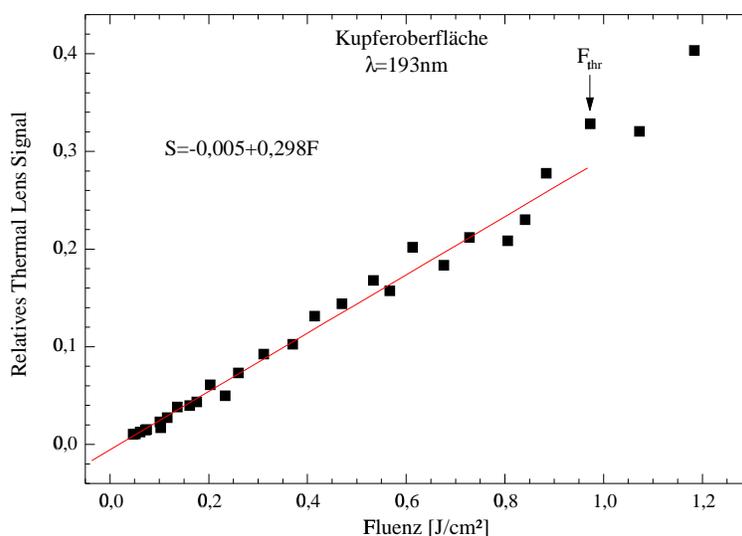


Abbildung 4.9: Thermal-Lens-Signal in Abhängigkeit von der Fluenz an einer Kupferoberfläche

an diesem Schichtsystem erklären. An der Zerstörschwelle und bei Fluenzen leicht darüber hebt sich die HR-Schicht aufgrund der schlechten Haftung vom Substrat ab, so daß nach dem Abtransport der laserinduzierten Wärme eine Restdeformation bleibt. Oberhalb der Ablationsschwelle wird die Schicht vollständig vom Kupfer entfernt.

Die Signalform an der zerstörten Quarzoberfläche in Abb.4.8 zeigt eine Überlagerung eines kurzen, sehr großen Signals mit einem deutlich kleineren irreversiblen Anteil. Es ist zu vermuten, daß das kurze Signal durch einen Thermal-Lens-Effekt der ablatierten Teilchenwolke über der Probe verursacht wird. Ihr Zeitverhalten entspricht in der Größenordnung dem der Miragesignale oberhalb der Ablationsfluenz (siehe Ref. [74, 75]). Dies würde die kurze Dauer und die Reversibilität oberhalb der Zerstörschwelle erklären. Der irreversible Teil entspricht dann dem eigentlichen Thermal-Lens-Signal der Schichtoberfläche.

4.2.2 Abhängigkeit der Signalgröße von der Laserfluenz und deren Verhalten an der Zerstörschwelle

Nach Gl.2.19 ist das auf das DC-Niveau normierte relative Thermal-Lens-Signal proportional zur Deformationshöhe und damit direkt von der absorbierten Energiedichte abhängig [70]. Wenn lineare Absorption dominiert und die thermischen und optischen Eigenschaften während des Laserpulses konstant sind, sollte das TL-Signal proportional

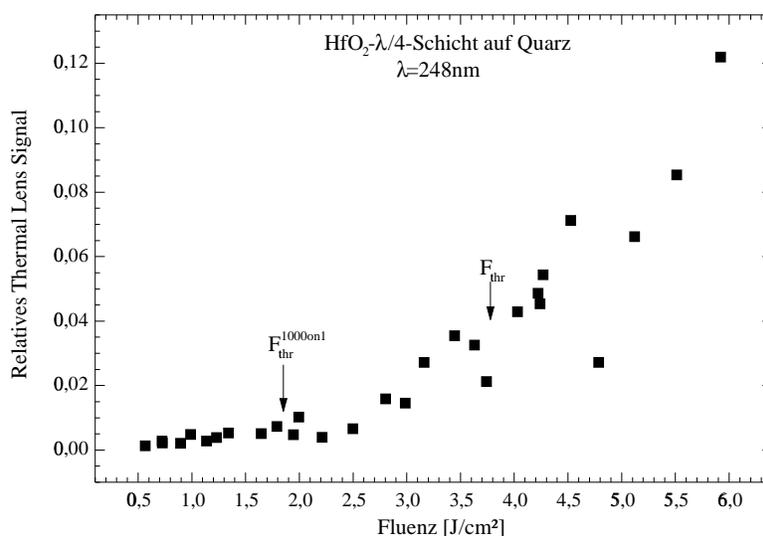


Abbildung 4.10: Thermal-Lens-Signal in Abhängigkeit von der Fluenz an einer $\lambda/4$ -Schicht auf Quarz

zur Fluenz ansteigen.

Um dies zu prüfen, wurde die Thermal-Lens-Technik im Einzelschußbetrieb zunächst an einer polierten Kupferoberfläche getestet. In Abb.4.9 ist das Thermal-Lens-Signal über der Fluenz für diese Probe aufgetragen. Es ist eine direkte Proportionalität zur Laserfluenz sogar bis oberhalb der Zerstörschwelle meßbar, was das lineare Verhalten der Meßmethode bestätigt.

Ein vollkommen anderes Verhalten zeigt sich hingegen bei optischen Schichten. Zum Vergleich ist in Abb.4.10 die Messung an einer $\lambda/4$ -Schicht auf Quarz dargestellt. Unterhalb der Zerstörschwelle ist nur ein leichter Anstieg des Thermal-Lens-Signals mit der Laserfluenz sichtbar. Oberhalb einer bestimmten Fluenz ändert sich das Verhalten drastisch, was nur durch eine Änderung der optischen oder strukturellen Merkmale der Schicht erklärt werden kann, da noch keine Oberflächenzerstörung feststellbar ist. Daß sich in diesem Fluenzbereich aber trotzdem irreversible Veränderungen des Materials vollziehen, wird durch die Tatsache bestätigt, daß sich dieser Knick nahezu an der Mehrschußzerstörschwelle² $F_{thr}^{1000on1}$ vollzieht. Ursache für dieses Verhalten kann die Bildung von Absorptionszentren durch nichtlineare Effekte sein, die zu noch nicht sichtbaren aber doch irreversiblen Veränderungen in der Schicht führen (siehe auch Ref. [43]).

Diese Messung zeigt auch die hohe Empfindlichkeit dieses Verfahrens. Gerade an Einzelschichten war es mit den bisherigen photothermischen Meßverfahren wie Mirage- oder

²N-on-1; 1000 Schuß bei 100Hz

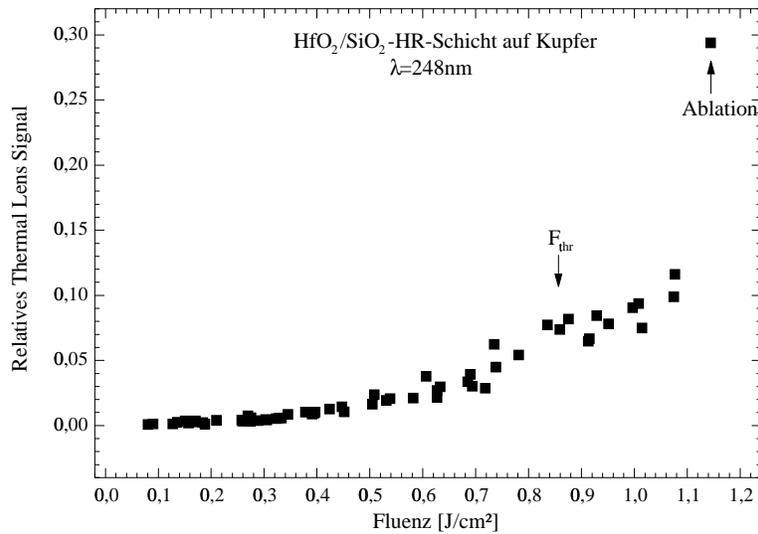


Abbildung 4.11: Thermal-Lens-Signal in Abhängigkeit von der Fluenz an einem HR-Schichtsystem auf Kupfer

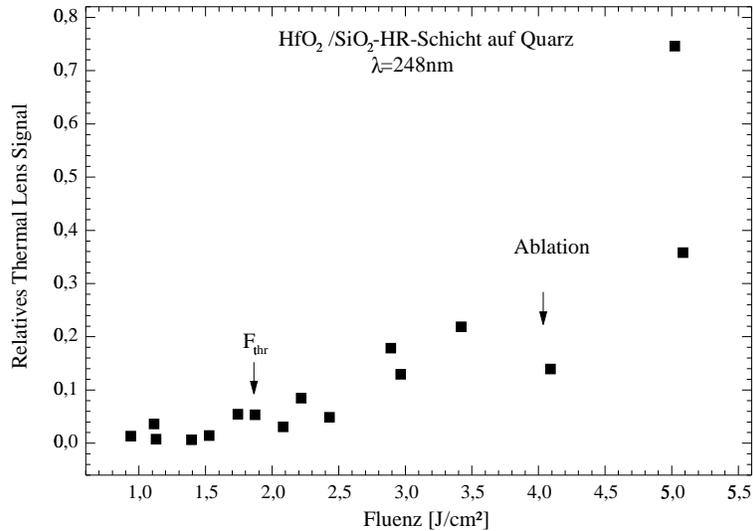


Abbildung 4.12: Thermal-Lens-Signal in Abhängigkeit von der Fluenz an einem HR-Schichtsystem auf Quarz

Displacementtechnik i.A. sehr schwierig, Signale unterhalb der Zerstörschwelle auflösen zu können [43, 21].

Um Unterschiede zwischen identischen Schichten auf verschiedenen Substraten festzustellen, wurde das TL-Signal für die in Abschnitt 4.1 untersuchten HfO_2/SiO_2 -HR-Schichten

auf Quarz und auf Kupfer aufgenommen (Abb.4.11,4.12). Für die Probe auf Kupfer zeigt sich an der Zerstörschwelle eine leichte Erhöhung des Signales, ohne daß sich der Anstieg merklich verändert. Erst wenn das Schichtsystem ablatiert, steigt das TL-Signal deutlich an.

Bei der Schicht auf einem Quarzsubstrat ist ein deutlicher Anstieg des Signals bereits im Bereich zwischen der Zerstör- und der Ablationsschwelle sichtbar. Oberhalb der Ablationsfluenz ist das Verhalten des TL-Signals aufgrund der zunehmenden Streuung nicht mehr auf thermoelastische Verformungen zurückführbar.

Das bemerkenswerte Verhalten des HfO_2/SiO_2 -Schichtsystems auf dem Kupfersubstrat (Abb.4.11) läßt sich durch die bei den Mehrschußmessungen und anhand der Signalform oberhalb der Zerstörfluenz bereits vermutete schlechte Haftung an der Grenzfläche Schichtpaket \Leftrightarrow Substrat erklären. Oberhalb der Zerstörschwelle wird die Schicht vom Substrat abgehoben, ist aber in sich noch stabil genug, um nicht zu ablatieren. Dies führt zu einer stärkeren Deformation und damit zu einem erhöhten Thermal-Lens-Signal im Vergleich zum Bereich unterhalb von F_{thr} . Bei Fluenzen oberhalb der Ablationsschwelle steigt das Signal durch das sich ablösende Schichtsystem und die zusätzlich steigende Streuung stark an.

4.2.3 DC-Änderung

Eine Änderung des DC-Niveaus des Thermal-Lens-Signals im Vergleich vor und nach der Bestrahlung (gemessen als Differenz vor und nach dem Thermal-Lens-Signal vgl. Abb.4.6) ist ein Indikator für eine irreversible Änderung der Reflektivität (bei der Wellenlänge des Probenstrahles $\lambda=633\text{nm}$) oder für Ablation. Klarheit darüber, welcher dieser beiden Effekte Grund für die gemessene Differenz ist, kann allerdings nur die Untersuchung der jeweiligen Stellen mittels eines Mikroskops geben.

Auf dem Kupfersubstrat ohne Beschichtung beginnen irreversible Veränderungen bereits unterhalb der Zerstörschwelle (Abb.4.13). Unter dem Mikroskop ließ sich an den entsprechenden Stellen keinerlei Zerstörung feststellen, so daß nur eine Reduzierung der Reflektivität in Frage kommt. Ein leichtes Aufschmelzen und Wiedererstarren könnte zu einer veränderten Kristallstruktur und somit zu einem anderem Reflexionsvermögen beigetragen haben.

Bei einer Wellenlänge von $\lambda=248\text{nm}$ konnte für typische Metallschichten wie Gold, Nickel, Chrom oder Titan eine solche Reflexionsänderung bei Fluenzen unterhalb der sichtbaren Zerstörung bisher nicht gefunden werden [76].

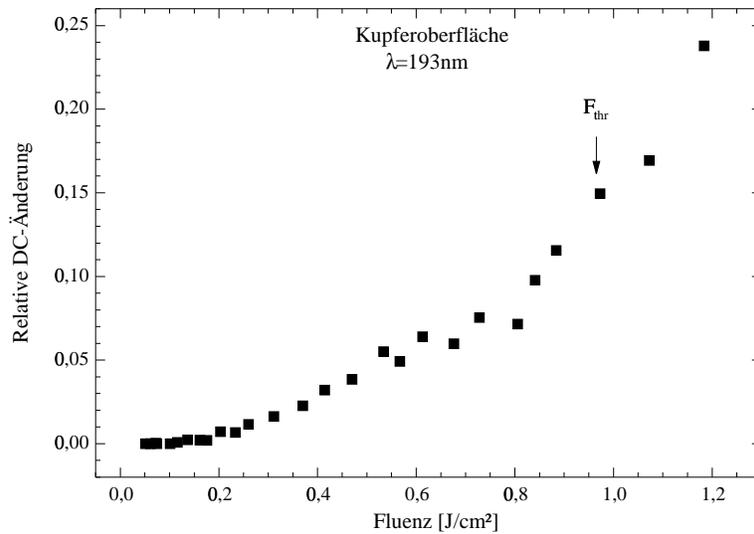


Abbildung 4.13: Relative DC-Änderung in Abhängigkeit von der Fluenz an einer Kupferoberfläche

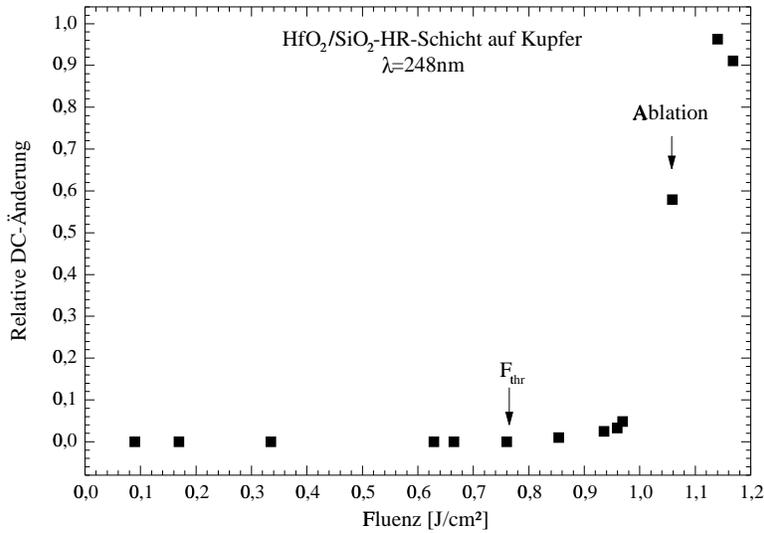


Abbildung 4.14: Relative DC-Änderung in Abhängigkeit von der Fluenz an einem HfO_2/SiO_2 -HR-Schichtsystem auf Kupfer

Sichtbare Zerstörungen zeigen sich oberhalb F_{thr} in Form kleiner Verwerfungen. Bei diesen Fluenzen wird der Anstieg des irreversiblen Signals durch die inzwischen auch unter dem Mikroskop erkennbaren Veränderungen steiler.

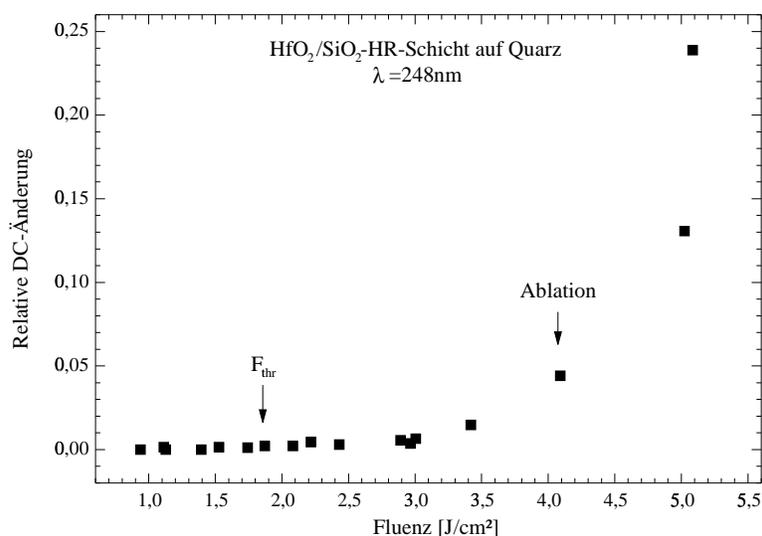


Abbildung 4.15: Relative DC-Änderung in Abhängigkeit von der Fluenz an einem HfO_2/SiO_2 -HR-Schichtsystem auf Quarz

Auch hier zeigen die HR-Schichten ein anderes Verhalten als das Metall (siehe Abb. 4.14 und 4.15). Bei Fluenzen unterhalb der Zerstörschwelle ist keine Veränderung zu beobachten. Selbst wenn an der Oberfläche bereits Zerstörung detektiert werden kann, ist die irreversible Änderung der Probenstrahlintensität marginal. Erst wenn fast die gesamte bestrahlte Fläche ablatiert, ist steiler Anstieg erkennbar. Hier zeigt sich, daß sich die Reflektivität des Schichtsystems für die Wellenlänge des Probenstrahls kaum ändert. Erst massive Ablation ist als Änderung im Signal sichtbar. Das Material des Substrates hat keinen Einfluß auf das Verhalten der DC-Änderung. Die Aufnahme dieser Informationen des Thermal-Lens-Signals sind zur Unterstützung bei Damagemessungen sowie zur Bestimmung der Ablationstiefe gut geeignet. Über die Schichteigenschaften gibt es allerdings keine Auskunft.

4.2.4 Zeitverhalten des Thermal-Lens-Signals

Die Länge des Thermal-Lens-Signals wird allein durch die thermischen Eigenschaften des Materials beeinflusst. Es sind Rückschlüsse auf die thermische Leitfähigkeit möglich [71]. Bei optischen Schichten kann man zusätzlich noch Aussagen über die thermische Diffusionslänge treffen, wenn man den Einfluß unterschiedlicher Substrate auf das zeitliche

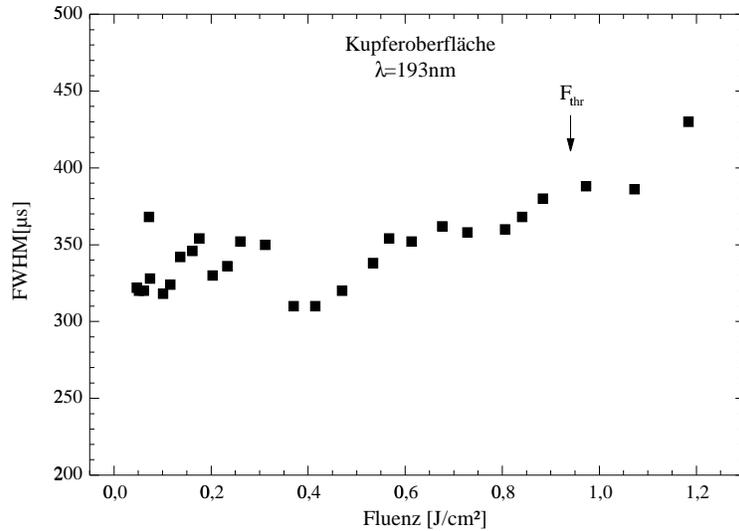


Abbildung 4.16: FWHM des Thermal-Lens-Signals in Abhängigkeit von der Fluenz an einer Kupferoberfläche

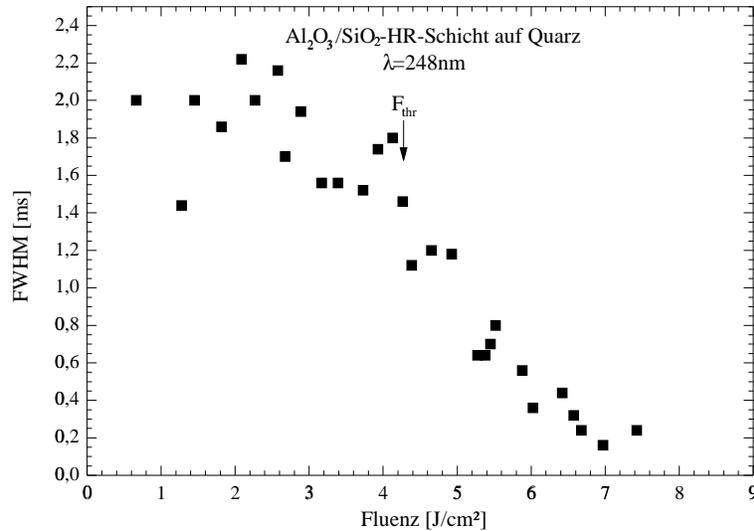


Abbildung 4.17: FWHM des Thermal-Lens-Signals in Abhängigkeit von der Fluenz an einem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2\text{-HR-Schichtsystem}$ auf Quarz

Verhalten des thermoelastischen Signals bei unterschiedlichen Schichtdicken untersuchen kann. Voraussetzung dafür ist allerdings, daß die Laserenergie ausschließlich im Schichtsystem absorbiert wird. Einzelschichten eignen sich aufgrund ihrer hohen Transmission für

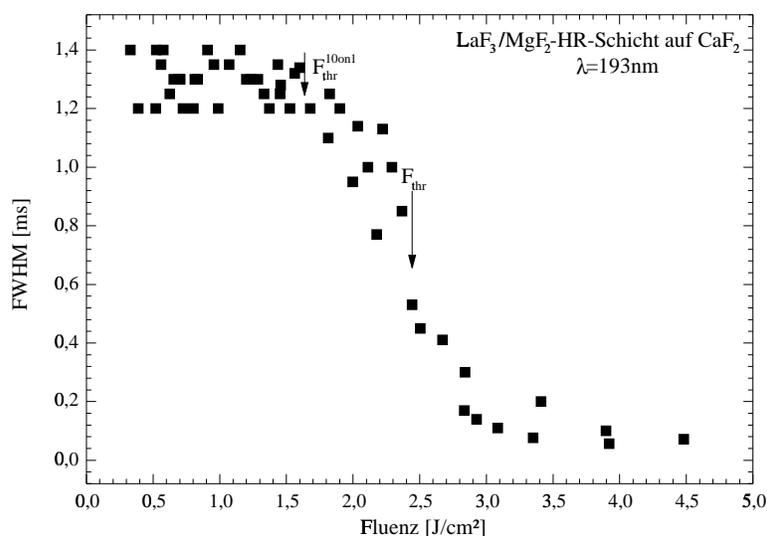


Abbildung 4.18: FWHM des Thermal-Lens-Signals in Abhängigkeit von der Fluenz an einem LaF_3/MgF_2 -HR-Schichtsystem auf Quarz

solche Untersuchungen nicht.

In vielen Fällen ist die räumliche und zeitliche Verteilung der im Material absorbierten Energie während und nach dem Laserpuls ausschlaggebend für die Strahlungsfestigkeit [11]. Um die thermischen Eigenschaften im Zeitbereich von $t > \tau_{Puls}$ zu untersuchen, wurde die Dauer des Thermal-Lens-Signals (vgl. Abb.2.12) in Form der Halbwertsbreite (FWHM) in Abhängigkeit von der Fluenz untersucht.

Für die Kupferoberfläche ist die FWHM in Abhängigkeit von der Fluenz in Abb.4.16 dargestellt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit und unter Beachtung der Positionsabhängigkeit der Probeneigenschaften sieht man, daß die Dauer des thermoelastischen Signals unterhalb der Zerstörschwelle konstant bleibt. Selbst bei Fluenzen $\geq F_{thr}$ ist kaum eine Änderung im zeitlichen Verhalten der laserinduzierten Prozesse in der Probe meßbar. Die thermischen Eigenschaften dieser Probe ändern sich folglich nicht. Bei weiter steigenden Fluenzen war der irreversible Anteil im Signal dominant (wie in Abb.4.7), so daß eine Messung der FWHM nicht mehr möglich war.

Ein anderes Bild zeigt sich bei optischen Schichten (Abb.4.17 und 4.18). Zuerst ist festzustellen, daß die Zeitkonstanten im Vergleich zum Kupfer deutlich länger sind. Grund dafür ist die deutlich geringere thermische Leitfähigkeit dielektrischer Materialien gegenüber Metallen. Unterhalb der Zerstörschwelle ändert sich auch bei diesen Proben die Dauer des Signals nicht, was die Konstanz der thermischen Eigenschaften auch für Schichtsysteme

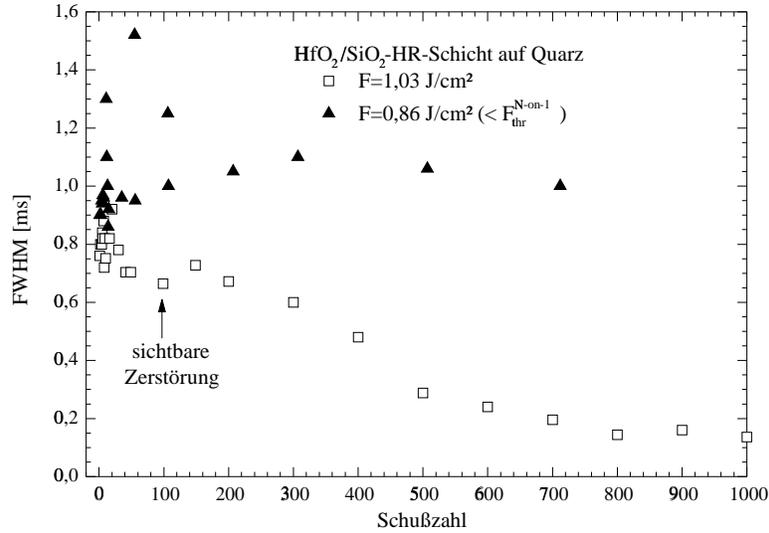


Abbildung 4.19: FWHM des Thermal-Lens-Signals in Abhängigkeit von der Schußzahl an einem HR-Schichtsystem auf Quarz

me beweist. Das Zeitverhalten ändert sich erst bei Einsetzen irreversibler Veränderungen bei Fluenzen im Bereich der Zerstörschwelle. Die Signale werden ab diesem Fluenzbereich deutlich kürzer. Die Ursache dafür kann sein, daß das Thermal-Lens-Signal der Plasmawolke des ablatierten Materials, wie bereits in Abschnitt 4.2.1 vermutet, einen immer größeren Einfluß auf die Messung hat. Die Austrittsgeschwindigkeit der aus der Oberfläche herausgelösten Teilchen ist um so größer, je höher die eingestrahelte Fluenz ist. Daraus ergeben sich kürzere Signale.

Bei einem weiteren Experiment wurde die Halbwertsbreite des Thermal-Lens-Signals in Abhängigkeit von der Schußzahl untersucht (Abb.4.19). An einer HfO_2/SiO_2 -HR-Schicht auf Quarz wurde jeweils eine bestimmte Stelle bei nahezu konstanter Fluenz mit einer wachsenden Anzahl von Laserpulsen bestrahlt.

Um den Bereich vor, während und nach der Zerstörung abdecken zu können, wurde eine Fluenz zwischen Einzel- und Mehrschußzerstörschwelle gewählt. Man sieht für die ersten 200 Schuß keine markante Änderung des zeitlichen Verhaltens. Selbst wenn erste Zerstörungen auftreten, gibt es noch keine zusätzlichen Effekte. Allerdings ist bei weiterer Erhöhung der Schußzahl und damit stärkerer Zerstörung wieder ein Absinken der FWHM sichtbar. Zum Vergleich wurde die Messung an einer anderen Stelle wiederholt, allerdings diesmal mit einer Fluenz, die niedriger als die Mehrschußzerstörschwelle F_{thr}^{N-on-1} war. Nachdem die Meßwerte aufgrund von möglichen Konditionierungseffekten innerhalb des Schichtsy-

stems bei den ersten 100 Schuß stark schwankten, zeigte sich dann das zu erwartende Bild für das Verhalten unterhalb der Zerstörschwelle, nämlich eine nahezu konstante FWHM, ungeachtet der Schußzahl.

Alle diese Messungen zeigen deutlich, daß die Änderungen im zeitlichen Verhalten des thermoelastischen TL-Signals allein durch Zerstörung des Materials und die damit verbundene Veränderung der optischen und thermischen Eigenschaften der Schichtsysteme einschließlich Substrat hervorgerufen werden.

4.3 Nachweis der Absorptionsverringering durch Konditionierung unter Nutzung der Thermal-Lens-Methode

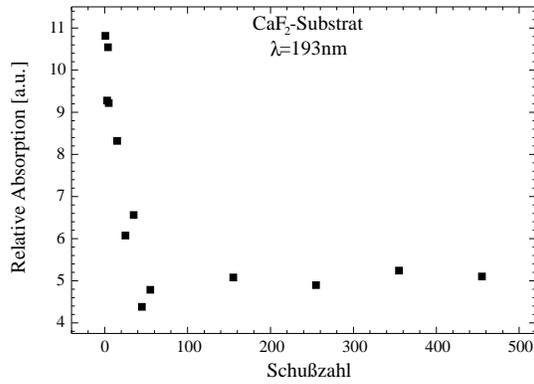
Die Konditionierung von Fluoriden bei einer Wellenlänge von $\lambda=193\text{nm}$ basiert zum überwiegenden Teil auf der Ausheizung von Kohlenwasserstoffen, die zusätzliche Absorptionszentren im Material ausbilden [39].

Die Thermal-Lens-Methode bietet die Möglichkeit, relative Absorptionsänderungen messen zu können. Zur Untersuchung der Konditionierung an Fluoriden wurden zunächst zwei unterschiedliche kristalline Materialien (CaF_2 und MgF_2) ausgewählt. Zusätzlich wurden zwei für HR-Systeme bei dieser Wellenlänge oft genutzte Schichtmaterialien (LaF_3 und MgF_2) als Einzelschichten auf CaF_2 vermessen und schließlich die Konditionierung an zwei vollständigen HR-Schichtsystemen ($\text{LaF}_3/\text{MgF}_2$ und $\text{LaF}_3/\text{AlF}_3$) untersucht (Abb.4.20). Die Messungen wurden an jeweils einer einzigen Stelle bei konstanten Fluenzen deutlich unterhalb der Mehrschußzerstörschwelle vorgenommen. Die Schußanzahl gibt die Zahl der insgesamt fortlaufend auf diese Stelle abgegebenen Laserpulse an. Begonnen wurde jeweils mit Einzelschüssen. Die Meßwerte bei höheren Schußanzahlen geben entsprechende Durchschnittswerte für 10 bzw. 100 Pulse an.

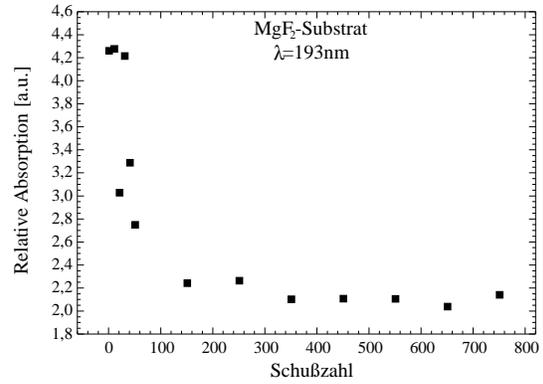
An allen 6 Proben konnte der Konditionierungseffekt deutlich nachgewiesen werden (siehe Abb.4.20). Die Absorption sinkt bei allen Proben stark ab und erreicht einen konstanten Sättigungswert.

An den Substraten in den Abbildungen 4.20.1 und 4.20.2 sinkt die relative Absorption durch die Laserbestrahlung auf etwa die Hälfte des Ausgangswertes ab.

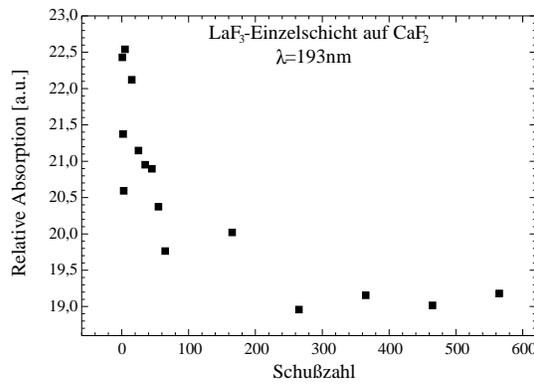
Vergleicht man die Absorptionssenkung des MgF_2 -Substrates in Abbildung4.20.2 mit der der MgF_2 -Schicht (Abb.4.20.4), sieht man, daß die Laserkonditionierung an der Schicht einen deutlich geringeren Einfluß auf die Absorption als beim kompakten Kristall hat. Dies ist auch bei der LaF_3 -Schicht auf CaF_2 in Abbildung 4.20.3 der Fall. Das Verhältnis rever-



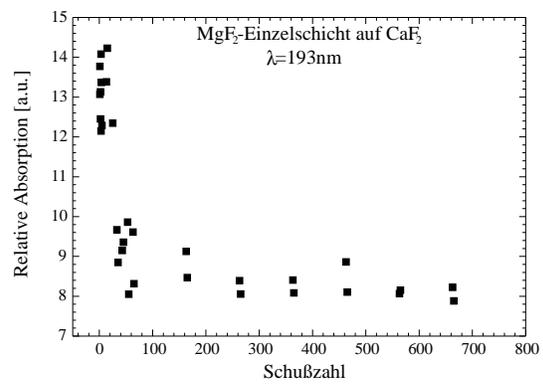
4.20.1: CaF_2 -Substrat



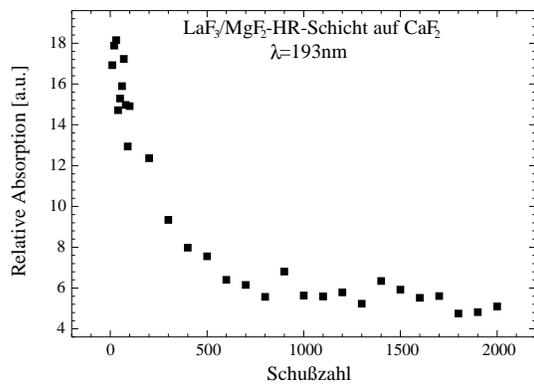
4.20.2: MgF_2 -Substrat



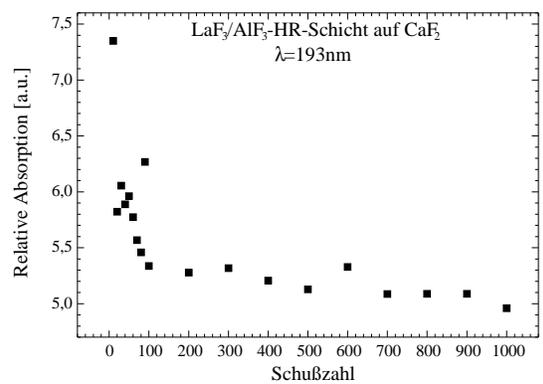
4.20.3: LaF_3 -Schicht auf CaF_2



4.20.4: MgF_2 -Schicht auf CaF_2



4.20.5: LaF_3/MgF_2 -HR-System auf CaF_2



4.20.6: LaF_3/AlF_3 -HR-System auf CaF_2

Abbildung 4.20: Senkung der Absorption durch Konditionierung an Fluoriden bei einer Wellenlänge von $\lambda=193\text{nm}$

sibler (konditionierbarer) Absorptionszentren zu irreversiblen (die sich durch Bestrahlung nicht ausheilen lassen) $\frac{\Gamma_{rev}}{\Gamma_{irr}}$ ist folglich in den untersuchten Schichten geringer als in den Substraten. Daraus folgt, daß sich in der Realstruktur der Beschichtungen bzw. an den Grenzflächen vornehmlich solche Zentren erhöhter Absorption ausbilden, die durch Laserkonditionierung nicht entfernbar sind. Für die Substrate sind vermutlich Verunreinigungen auf der Oberfläche entscheidend, die durch die Bestrahlung desorbiert werden können.

Das vollständige LaF_3/MgF_2 -HR-System in Abb.4.20.5 zeigt eine Absorptionsminderung auf nur noch ein Drittel des Ausgangswertes. Das LaF_3/AlF_3 -HR-Schichtsystem weist hingegen nur eine Absenkung der Absorption um 30-40% auf. Alterungseffekte können hier nur bedingt eine Rolle spielen, da beide Proben etwa zur gleichen Zeit hergestellt wurden.

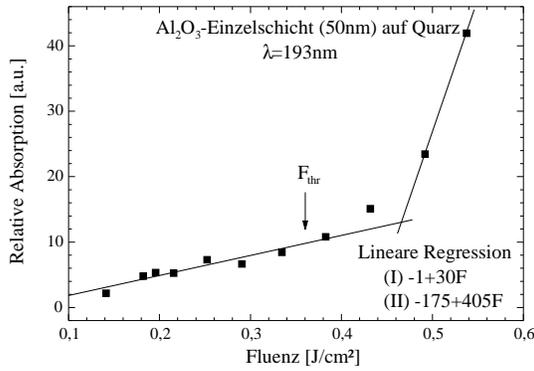
4.4 Messung nichtlinearer Absorptionseffekte in dielektrischen Schichten

4.4.1 Aussagen über die Absorption in Schichten unter Nutzung der Thermal-Lens-Technik

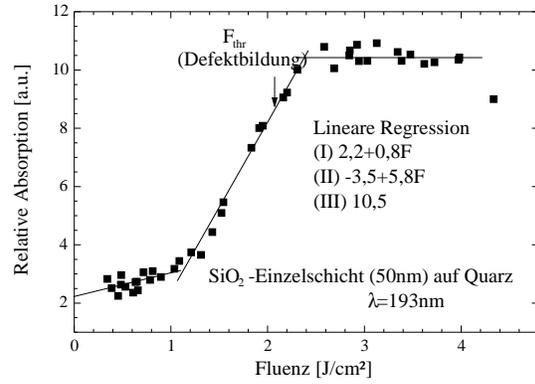
Die relative Absorption wurde im Einzelschußbetrieb zunächst an Al_2O_3 - und SiO_2 -Einzelschichten verschiedener Dicke bei einer Laserwellenlänge von $\lambda=193\text{nm}$ untersucht. In Abb.4.21 sind die Abhängigkeiten der Absorption von der Heizstrahlfluenz für alle sechs Proben dargestellt.

Für alle Schichtdicken ist zwischen den beiden Materialien ein deutlicher Unterschied im Verhalten der Absorption im Bereich der Zerstörschwelle sichtbar. An den Al_2O_3 -Schichten ist ein Absorptionsanstieg erst an der Zerstörschwelle beobachtbar. Die Absorption an den SiO_2 -Einzelschichten hingegen zeigt bereits unterhalb der Zerstörfluenz einen plötzlichen Anstieg. Bei Fluenzen $\geq F_{thr}$ bleibt die relative Absorption dann nahezu konstant. Außerdem ist die Absorption der SiO_2 -Schichten niedriger als die der Al_2O_3 -Einzelschichten.

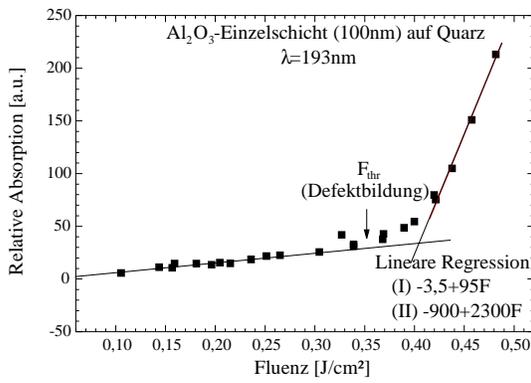
Betrachtet man nur die Al_2O_3 -Schichten (Abb.4.21.1, 4.21.3 und 4.21.5) sieht man, daß die Anstiege der relativen Absorption unterhalb der Zerstörschwelle mit wachsender Schichtdicke zunehmen. Die nichtlineare Absorption steigt somit mit der Dicke der Al_2O_3 -Schicht an, was nach Gl.2.11 auch verständlich ist. Außerdem hat das Quarzsubstrat bei diesen Schichtdicken offensichtlich keinen Einfluß auf die optischen Eigenschaften des Gesamtsystems, da die hohe Absorption des Al_2O_3 die Substrateinflüsse überdeckt. Die Einzelschußzerstörschwelle hingegen ist für alle drei Schichtdicken trotz zunehmender Absorption nahezu konstant. Die erhöhte nichtlineare Absorption in den dickeren Schichten führt nicht



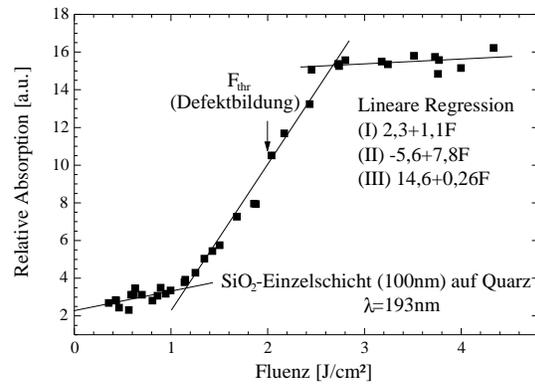
4.21.1: Al₂O₃-Schicht (50nm) auf Quarz



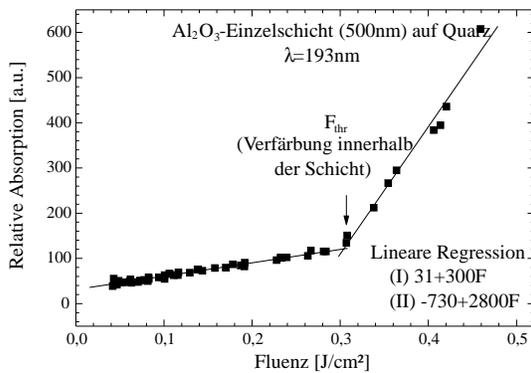
4.21.2: SiO₂-Schicht (50nm) auf Quarz



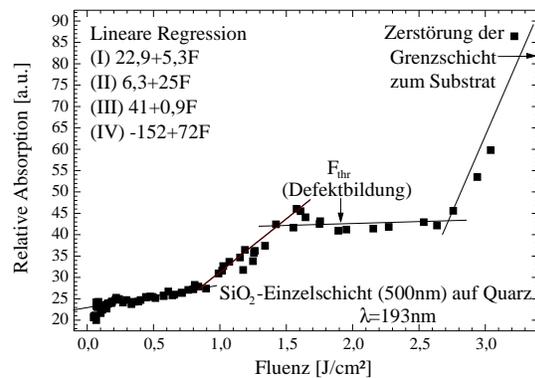
4.21.3: Al₂O₃-Schicht (100nm) auf Quarz



4.21.4: SiO₂-Schicht (100nm) auf Quarz



4.21.5: Al₂O₃-Schicht (500nm) auf Quarz



4.21.6: SiO₂-Schicht (500nm) auf Quarz

Abbildung 4.21: Relative Absorption in Abhängigkeit von der Fluenz an Einzelschichten bei λ=193nm

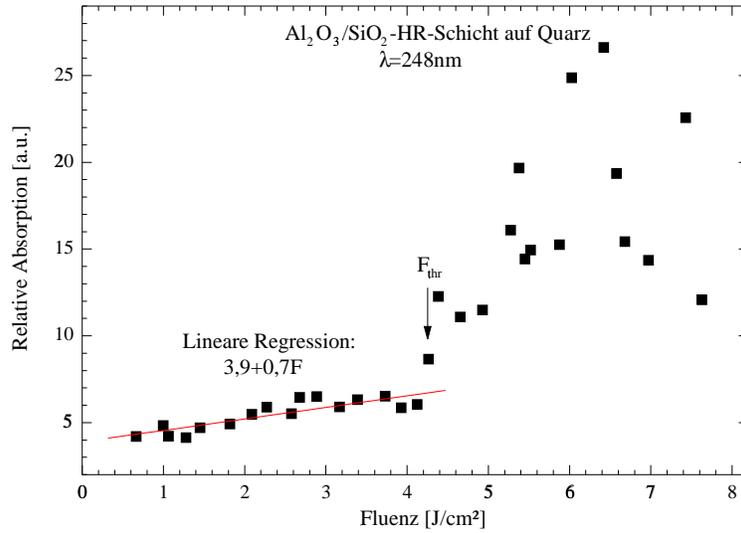


Abbildung 4.22: Relative Absorption in einem Al_2O_3/SiO_2 -HR-Schichtsystem auf Quarz bei $\lambda=248\text{nm}$

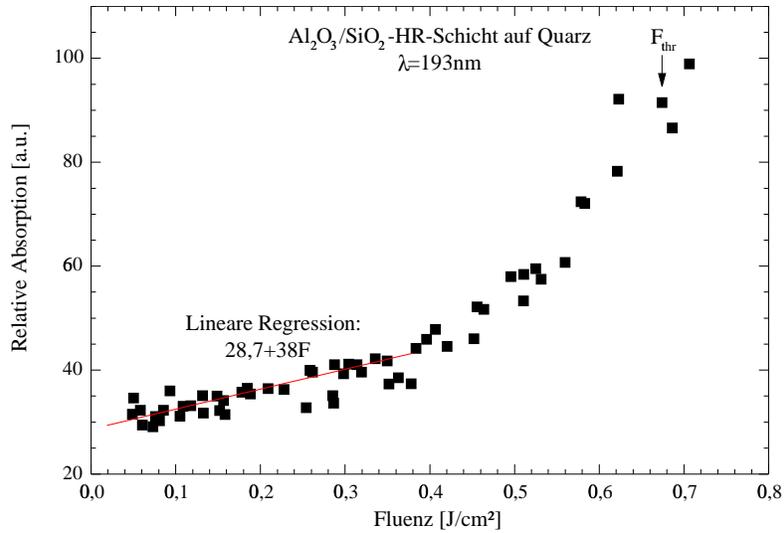


Abbildung 4.23: Relative Absorption in einem Al_2O_3/SiO_2 -HR-Schichtsystem auf Quarz bei $\lambda=193\text{nm}$

zu einer niedrigeren Zerströfluenz, so daß vermutet werden kann, daß die Ursachen für die Zerstörungen an den Grenzflächen der Schicht zu suchen sind.

An den SiO_2 -Einzelschichten (Abb.4.21.2, 4.21.4 und 4.21.6) ist ersichtlich, daß das Verhalten der Absorption bei Schichtdicken von 50nm und 100nm nahezu identisch ist. Bei einer

Dicke von 500nm ist eine deutlich höhere nichtlineare Absorption meßbar. Für Schichten mit einer Dicke von weniger als 100nm sind folglich die Substrateigenschaften dominant. Auch bei diesen Schichten ist die Zerstörschwelle nicht von der Dicke abhängig, was auch hier Vorgänge an den Grenzflächen als Zerstörursache impliziert. Unter dem Mikroskop konnte festgestellt werden, daß bei diesen Schichten die sichtbare Zerstörung ausschließlich durch Bildung sichtbarer Defekte beginnt.

Zur Untersuchung der Wellenlängenabhängigkeit der nichtlinearen Absorption wurden zwei Al_2O_3/SiO_2 -HR-Schichtsysteme ausgewählt, die für Wellenlängen von $\lambda=248$ nm bzw. $\lambda=193$ nm konzipiert sind.

In den Abb.4.22 und 4.23 ist für diese Proben die relative Absorption über der Fluenz aufgetragen. Die Absolutwerte sind wegen der mangelnden absoluten Eichung der Meßwerte leider nicht vergleichbar.

Offensichtlich ist allerdings, daß an dem Schichtsystem für 248nm (Abb.4.22) die Absorption unterhalb der Zerstörschwelle nur sehr leicht ansteigt. Erst bei Laserfluenzen oberhalb F_{thr} steigt die relative Absorption stark an, was allerdings auch auf andere Effekte wie Streuung und Abschirmung des Probenstrahls durch das bei der Ablation entstehende Plasma zurückzuführen ist. In diesem Fall kann nichtlineare Absorption als Zerstörursache angenommen werden.

Ein anderes Verhalten zeigt sich an der HR-Schicht bei einer Laserwellenlänge von 193nm (Abb.4.23). Zuerst ist auch nur ein recht flacher Anstieg der Absorption sichtbar, doch ab einer bestimmten Fluenz wird die nichtlineare Absorption noch unterhalb der Zerstörschwelle von einem weiteren Effekt überlagert, der zu einer drastischen Absorptionserhöhung führt. Mit diesem starken Absorptionsanstieg läßt sich dann auch die vergleichsweise sehr niedrige Zerstörfluenz dieses Schichtsystems bei $\lambda=193$ nm erklären. Nichtlineare Absorption kommt in diesem Fall nicht als Zerstörursache in Frage.

4.4.2 Aussagen über die absolute Absorption dielektrischer Schichten durch Messung der transmittierten und reflektierten Laserstrahlung und Vergleich mit der Thermal-Lens-Technik

Die Untersuchung von Absorptionsänderungen mittels photothermischer Meßmethoden kann durch eine Änderung der thermischen Eigenschaften beeinflusst sein. Thermisch bedingte Reflexionsänderungen von HR-Schichtsystemen durch einen Detuning-Effekt³, der auf einer thermisch bedingten Änderung der optischen Dicke beruht, können nach der

³detuning (engl.) = Verstimmung

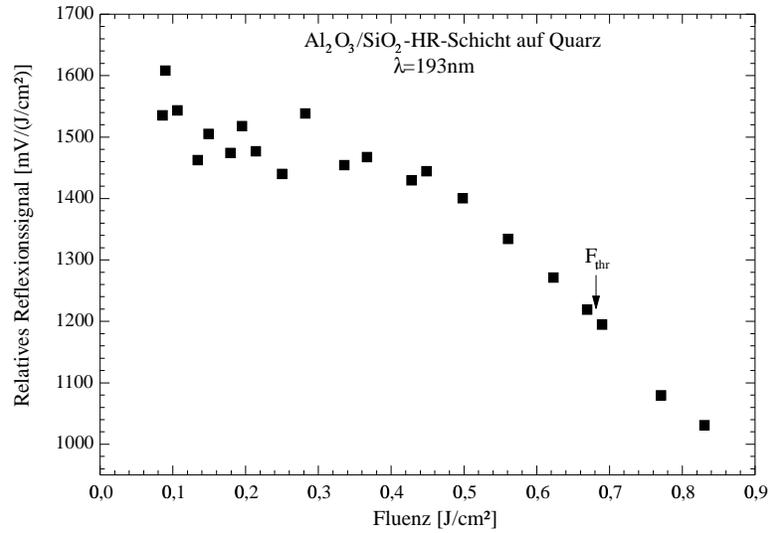


Abbildung 4.24: Relative Reflexion an einem Al_2O_3/SiO_2 -HR-Schichtsystem auf Quarz

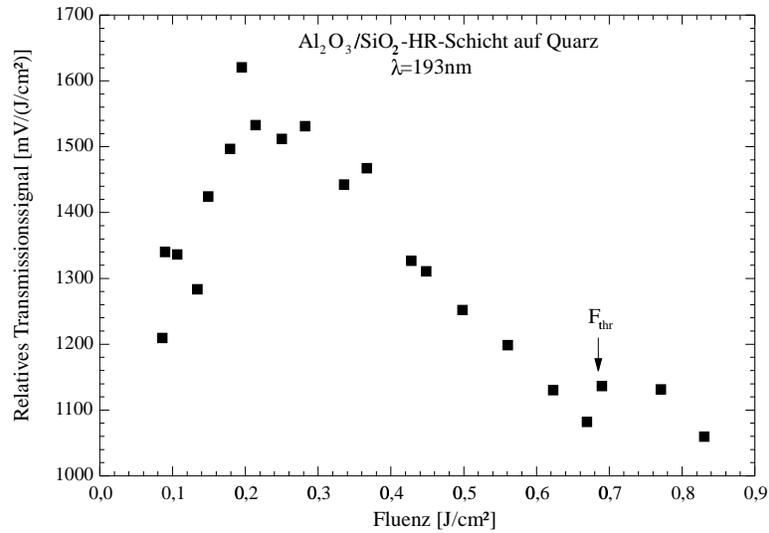


Abbildung 4.25: Relative Transmission an einem Al_2O_3/SiO_2 -HR-Schichtsystem auf Quarz

Abschätzung in Abschnitt 2.2.4 vernachlässigt werden.

Um diese thermischen Effekte auszuschließen, wurde auf rein optischem Wege das transiente Absorptionsverhalten eines Al_2O_3/SiO_2 -HR-Spiegels für $\lambda=193\text{nm}$ durch Messung der transmittierten und reflektierten Laserenergie in Abhängigkeit von der Laserfluenz un-

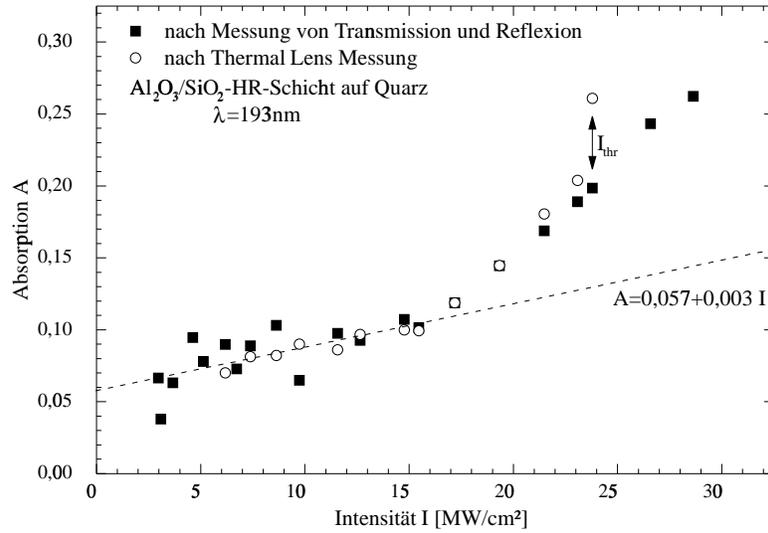


Abbildung 4.26: Absolute Absorption an einem Al_2O_3/SiO_2 -HR-Schichtsystem auf Quarz in Abhängigkeit von der Intensität; Gegenüberstellung von Thermal Lens Methode und Transmissions- und Reflexionsmessung

tersucht. Hierzu wurde die Probe verwendet, deren Absorptionsverhalten auf Basis einer Thermal-Lens-Messung bereits in Abb.4.23 dargestellt ist.

Nach Gl.2.20 läßt sich die Absorption unter Vernachlässigung der Streuung durch

$$A = 1 - R - T \tag{4.1}$$

ermitteln. R, T und A geben dabei die absoluten Werte der Reflexion, Transmission und Absorption an. Zum Vergleich wurde diese Messung von einer nochmaligen Aufnahme der Thermal-Lens-Signale begleitet.

In den Abb.4.24 und 4.25 sind die auf die Heizstrahlfluenz reduzierten Reflexions- bzw. Transmissionssignale dargestellt. Sowohl die Reflexion als auch die Transmission zeigen ein deutliches Absinken bereits unterhalb der Zerstörschwelle. Dies deutet auf einen deutlichen Anstieg der Absorption hin, wie er bereits in Abschnitt 4.4.1 gemessen wurde.

Leider war auch in diesem Fall eine absolute Eichung der Meßinstrumente nicht möglich. Der Grund dafür war der Mangel an einem in diesem Wellenlängen- und Fluenzbereich kalibrierten Detektor.

Trägt man allerdings die relative Absorption über der Intensität $I = \frac{F}{\tau_{Puls}}$ auf, ist eine Kalibrierung der Meßwerte nach Gl.2.11 bei Kenntnis der linearen Absorption möglich.

An einem Spektralphotometer Lambda19 im Fraunhofer Institut für Angewandte Optik und Feinmechanik in Jena wurde die Transmission und Reflexion der verwendeten Probe bei einer Lichtwellenlänge von $\lambda=193\text{nm}$ bestimmt.

Die Messung des Schichtsystems ergab

- 94,1% Reflexion
- 0,2% Transmission.

Daraus folgt eine lineare Absorption von $A_0(I = 0) = 0,057$.

In Abb.4.26 ist das auf diese Weise kalibrierte Absorptionsverhalten des Al_2O_3/SiO_2 -HR-Schichtsystems über der Laserintensität aufgetragen. Es zeigt sich eine Übereinstimmung der durch zwei verschiedene Meßmethoden ermittelten Werte bis zur Zerstörschwelle I_{thr} . Dies zeigt, daß thermische Effekte unterhalb der Zerstörintensität auf eine photothermische Absorptionsbestimmung an dieser Probe keinen Einfluß haben. Das Ergebnis aus Abschnitt 4.4.1, daß die Zweiphotonenabsorption ab einer bestimmten Intensität von einem weiteren Effekt, der zur Zerstörung führt, überlagert wird, konnte bestätigt werden. Durch die erfolgte Kalibrierung ist es nun auch möglich, aus einer linearen Regression des Bereiches dominierender Zweiphotonenabsorption, die Absorptionskoeffizienten β und β_{TPA} für dieses Schichtsystem als Mittelung über die Gesamtdicke zu ermitteln. Da nach Abb.4.24 und 4.25 nicht von einer Verstimmung der HR-Schicht auszugehen ist, kann die Absorption des Substrates vernachlässigt werden. Die Dicke des gesamten Schichtsystems beträgt $d_{ges} = 1,154\mu\text{m}$, sodaß für die in Abb.4.26 dargestellte Regression nach Gl.2.11

$$\beta = \frac{A_0}{d_{ges}} = \frac{0,057}{1,154 \cdot 10^{-4}\text{cm}} = 5 \cdot 10^2 \text{cm}^{-1} \quad (4.2)$$

für den linearen und

$$\beta_{TPA} = \frac{dA}{dI} \frac{1}{d_{ges}} = 0,003 \frac{\text{cm}^2}{\text{MW}} \cdot \frac{1}{1,154 \cdot 10^{-4}\text{cm}} = 26 \frac{\text{cm}}{\text{MW}} \quad (4.3)$$

für den Zweiphotonen-Absorptionskoeffizienten gilt.

Für den Absorptionsanstieg bei Intensitäten zwischen etwa $17 \frac{\text{MW}}{\text{cm}}$ und der Zerstörschwelle können als Ursachen Mehrphotonenabsorption höherer Ordnung sowie die Bildung zusätzlicher Absorptionszentren in Betracht kommen.

Die differierenden Absorptionswerte der beiden Meßmethoden oberhalb von I_{thr} lassen sich durch die unterschiedlichen Zeitbereiche erklären. So kann die Thermal-Lens-Messung im Mikro- und Millisekundenbereich durch ablatiertes Material sowie durch Luftkonvektion beeinflusst werden. Die Transmissions-/Reflexionsmessung, die nur Änderungen während des Laserpulses von $\tau_{Puls} = 29\text{ns}$ detektieren kann, empfängt solche Vorgänge nicht.

Kapitel 5

Zusammenfassung

An zahlreichen dielektrischen Dünnschichtmaterialien wurde der Einfluß ihrer thermischen und optischen Eigenschaften auf die Strahlungsfestigkeit im ultravioletten Spektralbereich untersucht.

Dabei konnte in Mehrschußuntersuchungen nachgewiesen werden, daß die Zerstörfestigkeit eines dielektrischen HR-Schichtsystems nicht von den thermischen Materialeigenschaften des darunterliegenden Substrates beeinflußt wird. Ferner wurde festgestellt, daß Inkubationseffekte innerhalb weniger Laserpulse zu einer sichtbaren Zerstörung führen. Durch Variation der Repetitionsrate war eine grobe Abschätzung der Transfer- und Abklingzeiten thermischer Prozesse in den untersuchten Schichtsystemen möglich.

Mit der Thermal-Lens-Technik stand eine für optische und thermoelastische Veränderungen bereits bei Einzelpulsanregung sehr empfindliche photothermische Meßmethode zur Verfügung. Sie ermöglichte es, einen direkten Zusammenhang zwischen Signalform bzw. -abklingzeit und einsetzender irreversibler Veränderung des Materials herzustellen.

Die hohe Empfindlichkeit der Thermal-Lens-Messungen bei niedrigen Intensitäten erlaubte weiterhin die Untersuchung laserstrahlungsinduzierter Absorptionsänderungen bei Fluenzen weit unterhalb der für die Zerstörung kritischen Energiedichten. So konnte die absorptionsmindernde Wirkung der Laserkonditionierung an fluoridischen Schicht- und auch Bulk-Materialien während des Konditionierungsprozesses nachgewiesen werden.

Weiterhin war es möglich, nichtlineare Absorption dielektrischer Schichten in Abhängigkeit von der eingestrahnten Laserfluenz in Einzelschußmessungen qualitativ darzustellen. Der Anstieg der Absorption mit der Schichtdicke wurde an Einzelschichten für zwei typische UV-Schichtmaterialien gezeigt.

Darüber hinaus konnten Rückschlüsse auf die Bedeutung der nichtlinearen Absorption als Zerstörursache von HR-Schichtsystemen in Hinblick auf die Wellenlänge der Laserstrahlung gezogen werden. An einem oxidischen HR-Schichtsystem wurde bei $\lambda = 248nm$ Zwei-

photonenabsorption als Hauptursache für die einsetzende Zerstörung erkannt, während bei einer Wellenlänge von $\lambda = 193nm$ an einer vergleichbaren Probe andere Zerstörursachen wirken müssen.

Nach einer absoluten Kalibrierung ist es gelungen, die Koeffizienten der linearen als auch der Zweiphotonenabsorption einer dielektrischen HR-Schicht mit Hilfe der Thermal-Lens-Technik quantitativ zu bestimmen.

Durch eine direkte Messung der transmittierten und reflektierten Strahlungsenergie während des Laserpulses war es zudem möglich, die Absorptionskoeffizienten auf rein optischem Wege zu bestimmen. Die Ergebnisse dieser Untersuchung bestätigten die photothermisch ermittelten Werte.

Unter Nutzung der Thermal-Lens-Methode konnte die Leistungsfähigkeit photothermischer Meßmethoden zur Untersuchung optischer, thermischer und struktureller Veränderungen im Zeitbereich unterstrichen werden. Diese Technik bietet die Möglichkeit, Änderungen der Absorption sowie von Materialeigenschaften in einem Intensitätsbereich von deutlich unterhalb bis oberhalb der Zerstörschwelle zu charakterisieren. Dadurch sind intensitätsabhängige Prozesse wie z.B. Mehrphotonenabsorption mittels eines relativ simplen Meßaufbaus explizit darstellbar. Unter Kenntnis der Absolutwerte für die lineare Absorption und der Schichtdicke ist zudem die Ermittlung der Absorptionskoeffizienten für Mehrphotonenprozesse möglich. Wird die Thermal-Lens-Messung durch die Ermittlung der von der Probe transmittierten und reflektierten Pulsenergie unterstützt, können thermische Effekte von optischen getrennt oder sogar ausgeschlossen werden.

Literaturverzeichnis

- [1] H.Endert, M.Kauf, E.E.Mayer, M.J.Scaggs, J.H.Fair, and D.Basting. Microstructuring with 157nm laser light. In *Proceedings of SPIE*, volume 3618, 1999. [2](#), [2.1](#)
- [2] E.E.Mayer, D.A.Gillet, J.H.Fair, M.J.Scaggs, H.Endert, and D.Basting. F_2 laser micromachining for medical device manufact. In *ICALEO Nov.98*, 1998. [2](#)
- [3] D.A.Pinnow and T.C.Rich. Development of a calorimetric method for making precision optical absorption measurements. *Appl.Opt.*, 12:984–988, 1973. [2](#)
- [4] U. Willamowski, T. Gross, D. Ristau, and H. Welling. Calorimetric measurement of optical absorption and transmission with sub ppm sensitivity. In *Proc. Internat. Symp. Opt. Design. and Prod.*, volume 2775. SPIE, 1996. [2](#)
- [5] E. Eva and K. Mann. High-resolution calorimetric absorption measurements on optical components for excimer lasers. In *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1996*. Harold E. Bennett, Arthur H. Guenther, Mark R. Kozlowski, Brian E. Newnam, M.J.Soileau, Editors, Proceedings of SPIE Vol. 2966, 48-55 (1996). [2](#)
- [6] E. Welsch, K. Ettrich, D. Ristau, and U. Willamowski. Absolute measurement of thermophysical and optical thin-film properties by photothermal methods for the investigation of laser damage. *International Journal of Thermophysics*, 20(3):965–976, 1999. [2](#), [29](#)
- [7] M. Reichling, A. Bodemann, and N. Kaiser. Defect induced laser damage in oxide multilayer coatings for 248nm. *Thin Solid Films*, 320:264–279, 1998. [2](#)
- [8] E.Welsch. Absorption measurements. In R.E.Hummel and K.H.Guenther, editors, *Thin Films for Optical Coatings*, chapter 9, pages 243–274. CRC Press Inc., 1995. [2](#), [8](#), [21](#)

- [9] S. Petzoldt, A.P. Elg, M. Reichling, J. Reif, and E. Matthias. Surface laser damage threshold determined by photoacoustic deflection. *Appl.Phys.Lett.*, 53(21):2005–2007, 1988. [2](#)
- [10] E. Eva and K. Mann. Calorimetric measurement of two-photon absorption and color-center formation in ultraviolet-window materials. *Appl.Phys.A*, 62:143–149, 1996. [2](#), [29](#)
- [11] E.Welsch, K.Ettrich, H.Blaschke, P.Thomsen-Schmidt, D.Schäfer, and N.Kaiser. Investigation of the absorption induced damage in ultraviolet dielectric thin films. *Opt.Eng.*, 36(2):504–514, 1997. [2](#), [25](#), [29](#), [4.2.4](#)
- [12] E.Welsch. Photothermal absorption measurement on optical thin films. *Laser und Optoelektronik*, 29(1):63–70, 1997. [2](#), [29](#)
- [13] R.Lindner, R.T.Williams, J.Güdde, and M.Reichling. Multi-photon self-trapped exciton luminescence and transient absorption in CaF_2 , BaF_2 and SrF_2 . In *Proceedings EXCON*, 1998. [2](#), [2.1.2](#), [2.1.2](#), [2.2.5](#)
- [14] H.Blaschke, S.Martin, A.Morak, Ch.Königsdörffer, M.Roth, B.C.Li, E.Welsch, R.Thielsch, and N.Kaiser. The influence of thermal substrate properties on the damage threshold of UV coatings. In *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1998*. Gregory J. Exarhos, Arthur H. Guenther, Mark R. Kozlowski, Keith L. Lewis, M.J.Soileau, Editors, Proceedings of SPIE Vol. 3578, 117-126 (1999). [2](#), [2.1.2](#), [2.2.5](#), [4.1.1](#)
- [15] B.C. Li, S. Martin, and E. Welsch. Pulsed top-hat beam thermal lens measurement on ultraviolet dielectric coatings. *Optics Lett.*, 24(20):1398–1400, 1999. [2](#), [28](#), [29](#)
- [16] B.C.Li, S.Martin, and E.Welsch. Thermoelastic influence of substrate on damage threshold of ultraviolet dielectric coatings. In *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1999*. Gregory J. Exarhos, Arthur H. Guenther, Mark R. Kozlowski, Keith L. Lewis, M.J.Soileau, Editors, Proceedings of SPIE Vol. 3902, 145-153 (2000). [2](#)
- [17] B.C.Li, S.Martin, E.Welsch, R.Thielsch, J.Heber, and N. Kaiser. Pulsed top-hat thermal lens: A simple and sensitive tool for in situ measurement on ultraviolet dielectric components. In *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1999*. Gregory J. Exarhos, Arthur H. Guenther, Mark R. Kozlowski, Keith L. Lewis, M.J.Soileau, Editors, Proceedings of SPIE Vol. 3902, 470-478 (2000). [2](#)

- [18] R.Thielsch, J.Heber, N.Kaiser, S.Martin, and E.Welsch. Critical issues on the assessment of laser induced damage thresholds of fluoride multilayer coatings at 193nm. In *Laser-induced damage in optical materials*, 1999. to be presented at 31st Annual Symposium on Optical Materials for High Power Lasers, Boulder Colorado, Oktober 4-7 1999. [2](#), [2.2.5](#)
- [19] H.Blaschke, W.Arens, D.Ristau, S.Martin, B.C.Li, and E.Welsch. Thickness dependence of damage thresholds for 193nm dielectric mirrors by predamage sensitive photothermal technique. In *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1999*. Gregory J. Exarhos, Arthur H. Guenther, Mark R. Kozlowski, Keith L. Lewis, M.J.Soileau, Editors, Proceedings of SPIE Vol. 3902, 242-249 (2000). [2](#)
- [20] G.L.Bennis, R.Vyas, R.Gupta, S.Ang, and W.D.Brown. Thermal diffusivity measurement of solid materials by the pulsed photothermal displacement technique. *J.Appl.Phys.*, 84(7):3602–3610, 1998. [2](#), [2.3.3](#), [29](#), [4.2](#)
- [21] H. Blaschke. Untersuchungen von Zerstörursachen dielektrischer Schichten mittels einer photothermischen Doppel-Probebeam-Technik. Master’s thesis, Friedrich-Schiller-Universität-Jena, 1996. [2](#), [25](#), [32](#)
- [22] S.Yousef. *Temporal studies on the effect of polarization of ultraviolet laser light on the ablation process and morphology of polyimide Kapton*. PhD thesis, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1998. [2.1](#), [4.2](#)
- [23] R.Sauerbrey and G.H.Pettit. Theory for the etching of organic materials by UV laser pulses. *Appl.Phys.Lett.*, 55(5):421–423, 1989. [2.1](#)
- [24] A.Maradudin. *Optical Properties of Highly Transparent Solids*. S.Mitra, B.Bendow, Hrsg., 1975. [2.1.1](#)
- [25] P.Liu, W.Smith, H.Lotem, J.Bechtel, and N.Bloembergen. Absolute two-photon absorption coefficients at 355 and 266nm. *Phys.Rev.B*, 17:4620–4632, 1978. [2.1.1](#), [7](#)
- [26] T.W. Walker, A.H. Guenther, and P.E. Nielsen. Pulsed laser-induced damage to thin-film optical coatings-part II:Theory. *IEEE J. of Quantum Electronics*, QE-17(10):2053–2065, 1981. [2.1.1](#)
- [27] A.J.Taylor, R.B.Gibson, and J.P.Roberts. Two-photon absorption coefficients at 248nm in ultraviolet window materials. *Opt.Lett.*, 13:814–816, 1988. [7](#), [8](#)

- [28] P.Simon, H.Gerhardt, S.Szatmári, J.Bechtel, and N.Bloembergen. Intensity-dependent loss properties of window materials at 248nm. *Opt.Lett.*, 14:1207–1209, 1989. [7](#)
- [29] M.Reichling. Laser ablation in optical components and thin films. In J.C.Miller and R.F.Maglurd jr., editors, *Laser Desorption and Ablation*. Academic Press, 1998. [7](#), [2.1.2](#), [2.2.5](#), [21](#)
- [30] R.W.Pohl. *Optik und Atomphysik*. Springer Verlag, 12. edition, 1967. [7](#)
- [31] E. Eva. Kalorimetrische Bestimmung der UV-Strahlungsabsorption an optischen Gläsern und dünnen Schichten unter besonderer Berücksichtigung laserinduzierter Änderungen. Master's thesis, Laser-Laboratorium Göttingen, 1994. [8](#), [8](#)
- [32] W.Kautek, J.Krüger, M.Lenzner, S.Sartania, Ch.Spielmann, and F.Krausz. Laser ablation of dielectrics with pulse durations between 20fs and 3ps. *Appl.Phys.Lett.*, 69(21):3146–3148, 1996. [2.1.2](#), [2.1.2](#)
- [33] M.Lenzner, J.Krüger, S.Sartania, Z.Cheng, Ch.Spielmann, G.Mourou, W.Kautek, and F.Krausz. Femtosecond optical breakdown in dielectrics. *Phys.Rev.Lett.*, 80(18):4076–4079, 1998. [2.1.2](#)
- [34] J.Krüger. *Ultrakurze Laserimpulse in der Mikromaterialbearbeitung*. PhD thesis, Brandenburgische Technische Universität Cottbus, 1999. [2.1.2](#), [2.2.5](#)
- [35] K. Mann, B. Granitza, and E. Eva. Multiple-pulse damage thresholds of optical components for excimer lasers. In *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1996*. Harold E. Bennett, Arthur H. Guenther, Mark R. Kozlowski, Brian E. Newnam, M.J.Soileau, Editors, Proceedings of SPIE Vol. 2966, 496-504 (1996). [2.1.2](#), [2.1.2](#), [2.2.5](#), [4.1.1](#)
- [36] K. Mann and O. Apel. Nichtlineare Absorptionsphänomene in oxidischen Schichten. Vortrag OPUS II Statustreffen „Beschichtungstechnologie“, Hannover, 21.1.1999. [2.1.2](#)
- [37] N. Kaiser, B. Anton, H. Jänchen, K. Mann, E. Eva, C. Fischer, R. Henking, D. Ristau, P. Weissbrodt, D. Mademann, L. Raupach, and E. Hacker. Laser conditioning of LaF₃/MgF₂ dielectric coatings for excimer lasers. In *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1994*. Harold E. Bennett, Arthur H. Guenther, Mark R. Kozlowski, Brian E. Newnam, M.J.Soileau, Editors, Proceedings of SPIE Vol. 2428, 400-409 (1994). [2.1.2](#), [2.2.5](#), [2.3.2](#)

- [38] E. Eva, K. Mann, N. Kaiser, B. Anton, R. Henking, D. Ristau, P. Weissbrodt, L. Mademann, L. Raupach, and E. Hacker. Laser conditioning of $\text{LaF}_3/\text{MgF}_2$ dielectric coatings at 248 nm. *Appl. Opt.*, 35:5613–5619, 1996. [2.1.2](#), [2.2.5](#)
- [39] J. Heber, R. Thielsch, H. Blaschke, N. Kaiser, U. Leinhos, and A. Görtler. Changes in optical interference coatings exposed to 193nm excimer laser radiation. In *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1998*. Gregory J. Exarhos, Arthur H. Guenther, Mark R. Kozlowski, Keith L. Lewis, M.J. Soileau, Editors, Proceedings of SPIE Vol. 3578, 83-95 (1999). [2.1.2](#), [2.2.5](#), [4.3](#)
- [40] M.L. Scott. A review of UV coating material properties. *NIST Spec. Publ.*, 688:329–339, 1985. [2.1](#), [19](#)
- [41] M. Oehring. Why are thin films different from the bulk? In *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1993*. Harold E. Bennett, Lloyd L. Chase, Arthur H. Guenther, Brian E. Newnam, M.J. Soileau, Editors, Proceedings of SPIE Vol. 2114, 624-639 (1993). [10](#)
- [42] H.A. Macleod. *Thin Film Optical Filters*. MacMillan, 1986. [2.2.3](#), [2.2.3](#)
- [43] K. Ettrich. *Wechselwirkung von hochreflektierenden dielektrischen Schichtsystemen mit ultravioletten Laserpulsen*. PhD thesis, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1996. [2.2.3](#), [2.2.4](#), [29](#), [32](#)
- [44] N. Bloembergen. Laser-induced electric breakdown in solids. *IEEE J. of Quantum Electronics*, QE-10(3):375–386, 1974. [2.2.5](#)
- [45] M.H. Niemz. Threshold dependence of laser-induced optical breakdown on pulse duration. *Appl. Phys. Lett.*, 66:1181, 1995. [2.2.5](#)
- [46] K. Starke, T. Groß, D. Ristau, W. Riggers, and J. Ebert. Laser-induced damage threshold of optical components for high repetition rate Nd:YAG lasers. In *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1998*. Gregory J. Exarhos, Arthur H. Guenther, Mark R. Kozlowski, Keith L. Lewis, M.J. Soileau, Editors, Proceedings of SPIE Vol. 3578, 584-593 (1999). [2.2.5](#)
- [47] E. Welsch, K. Mann, M. Reichling, and K. Ettrich. Time and frequency resolved investigation of thin film laser damage. In *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1993*. Harold E. Bennett, Lloyd L. Chase, Arthur H. Guenther, Brian E. Newnam, M.J. Soileau, Editors, Proceedings of SPIE Vol. 2114, 366-380 (1993). [2.2.5](#)

- [48] H.Blaschke, R.Thielsch, J.Heber, N.Kaiser, S.Martin, and E.Welsch. Laser resistivity and damage causes in coating materials for 193nm by photothermal methods. In *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1998*. Gregory J. Exarhos, Arthur H. Guenther, Mark R. Kozlowski, Keith L. Lewis, M.J.Soileau, Editors, Proceedings of SPIE Vol. 3578, 74-82 (1999). [2.2.5](#), [2.3.3](#)
- [49] U. Kaiser. *Strukturbedingter Verunreinigungseinbau in dünnen optischen Fluoridschichten*. PhD thesis, Humboldt-Universität Berlin, 1993. [21](#)
- [50] L.L.Chase. Laser ablation and optical surface damage. In J.C. Miller, editor, *Laser ablation*, volume 28 of *Springer Series in Material Sciences*, pages 53–84. Springer, 1994. [21](#)
- [51] J.Becker and A.Bernhardt. ISO 11254 an international standard for the determination of the laser induced damage threshold. In *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1993*. Harold E. Bennett, Lloyd L. Chase, Arthur H. Guenther, Brian E. Newnam, M.J.Soileau, Editors, Proceedings of SPIE Vol. 2114, 703-713 (1993). [2.3.2](#)
- [52] *Test method for laser induced damage threshold of optical surfaces Part I: 1-on-1 test, Part II: S-on-1 test*. ISO/DIS 11254. [2.3.2](#)
- [53] *Test method for absorptance of optical laser components*, 1996. ISO/FDIS 11551. [2.3.2](#)
- [54] A.C. Tam. Overview of photothermal spectroscopy. In J.A. Sell, editor, *Photothermal Investigations of solids and fluids*, pages 1–34. Academic Press, 1988. [2.3.3](#)
- [55] E. Welsch and M. Reichling. Micrometer resolved photothermal displacement inspection of optical coatings. *J.Mod.Opt.*, 40(8):1455–1475, 1993. [2.3.3](#), [26](#)
- [56] M. Reichling, J. Siegel, E. Matthias, H. Lauth, and E. Hacker. Photoacoustic studies of laser damage in oxide thin films. *Thin Solid Films*, 253:333–338, 1994. [2.3.3](#)
- [57] M. Dickmann, D. Ristau, U. Willamowski, and H. Schmidt. Measurement of thermal conductivity in dielectric films by the thermal pulse method. *SPIE*, 2253:712, 1994. [2.3.3](#)
- [58] M. Commandre and Roche P. Characterization of optical coatings by photothermal deflection. *Applied Optics*, 35(25):5021–5034, 1996. [2.3.3](#)
- [59] E. Welsch and D. Ristau. Photothermal measurements on optical thin films. *Appl.Opt.*, 34:7239–7253, 1995. [2.3.3](#)

- [60] Z.L.Wu, M.Thomsen, P.K.Kuo, Y.S.Lu, C.Stolz, and M.Kozlowski. Overview of photothermal characterization of optical thin film coatings. In *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1995*. Harold E. Bennett, Arthur H. Guenther, Mark R. Kozlowski, Brian E. Newnam, M.J.Soileau, Editors, Proceedings of SPIE Vol. 2714, 465-481 (1996). [2.3.3](#)
- [61] E.Welsch, K.Ettrich, H.Blaschke, and N.Kaiser. Excimer laser interaction with dielectric thin films. *Applied Surface Science*, 96-98:393–398, 1996. [25](#)
- [62] K.Ettrich, H.Blaschke, E.Welsch, P.Thomsen-Schmidt, and D.Schäfer. Uv-laser investigation of dielectric thin films. In *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1995*. Harold E. Bennett, Arthur H. Guenther, Mark R. Kozlowski, Brian E. Newnam, M.J.Soileau, Editors, Proceedings of SPIE Vol. 2714, 426-439 (1996). [25](#)
- [63] B.C. Li. Three-dimensional theory of pulsed photothermal deformation. *J.Appl.Phys.*, 68(2):482–487, 1990. [26](#)
- [64] E. Welsch. Photothermal surface deformation technique—a goal for nondestructive evaluation in thin-film optics. *J.Mod.Opt.*, 38(11):2159–2176, 1991. [26](#)
- [65] P. Zimmermann, D. Ristau, and E. Welsch. Potentiality of photothermal surface-displacement technique for the precisely performed absorption measurement of optical coatings. *Appl.Phys.A*, 58:377–383, 1994. [26](#), [29](#)
- [66] P. Zimmermann and E. Welsch. Modeling of signal detection by using the photothermal probe beam deflection technique. *Rev. Sci. Instrum.*, 65(1):97–101, 1994. [26](#)
- [67] J.P.Gordon, R.C.C.Leite, R.S.Moore, S.P.S.Porto, and J.R.Whinnery. Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples. *J.Appl.Phys.*, 36:3–8, 1965. [27](#)
- [68] Z.L.Wu, P.K.Kuo, Y.S.Lu, and S.T.Gu. Laser-induced surface thermal lensing for thin film characterizations. In *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1995*. Harold E. Bennett, Arthur H. Guenther, Mark R. Kozlowski, Brian E. Newnam, M.J.Soileau, Editors, Proceedings of SPIE Vol. 2714, 294-303 (1996). [27](#)
- [69] B.C.Li and E.Welsch. Configuration optimization and sensitivity comparison among thermal lens, photothermal deflection and interference detection techniques. In *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1998*. Gregory J. Exarhos, Arthur H. Guenther, Mark R. Kozlowski, Keith L. Lewis, M.J.Soileau, Editors, Proceedings of SPIE Vol. 3578, 594-603 (1999). [27](#)

- [70] B.C. Li and E. Welsch. Probe-beam diffraction in a pulsed top-hat beam thermal lens with a mode-mismatched configuration. *Appl. Opt.*, 38(24):5241–5249, 1999. [27](#), [4.2.2](#)
- [71] J.A.Jáuregui. *Die Anwendung interstationärer thermischer Gitter an Festkörperoberflächen zur Bestimmung von Temperaturleitwerten*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, 1992. [29](#), [4.2.4](#)
- [72] U. Willamowski, D. Ristau, and E. Welsch. Measuring the absolute absorptance of optical laser components. *Appl. Opt.*, 37(36):8362–8370, 1998. [29](#)
- [73] K.Mann, O.Apel, and E.Eva. Characterization of absorption and scatter losses on optical components for ArF excimer lasers. In *Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1998*. Gregory J. Exarhos, Arthur H. Guenther, Mark R. Kozlowski, Keith L. Lewis, M.J.Soileau, Editors, Proceedings of SPIE Vol. 3578, 614-624 (1999). [29](#)
- [74] H.Pietsch. Nachweis der UV-Polymer-Ablation mit Hilfe des Mirage-Effekts. Master's thesis, Freie Universität Berlin, 1991. [4.2.1](#)
- [75] K.Ettrich. Thermische und akustische Effekte bei der Ablation ausgewählter Materialien. Master's thesis, Friedrich-Schiller-Universität-Jena, 1993. [4.2.1](#)
- [76] J.Siegel. Schwellenbestimmung für die Excimerlaser-Ablation metallischer und dielektrischer Schichten. Master's thesis, Freie Universität-Berlin, 1994. [4.2.3](#)

Abbildungsverzeichnis

2.1	Aufbau von HR-Schichten	10
2.2	Prinzip von HR-Schichten	11
2.3	Feldverteilung in einem HR-Schichtsystem	12
2.4	Wellenlängenabhängigkeit des Reflexionsvermögens eines HR-Schichtsystems	13
2.5	Schichtdickenabhängigkeit des Reflexionsvermögens eines HR-Schichtsystems	15
2.6	Temperaturabhängigkeit des Reflexionsvermögens eines HR-Schichtsystems	15
2.7	Mehrschußmeßmethoden (schematisch)	19
2.8	Photothermisches Meßsignal (prinzipiell)	20
2.9	Mirage-Effekt (prinzipiell)	21
2.10	Displacement-Effekt (prinzipiell)	22
2.11	Thermal-Lens-Effekt (prinzipiell)	23
2.12	Typisches Thermal-Lens-Signal	25
3.1	Der Meßaufbau (schematisch)	29
3.2	Diodenkennlinie	30
4.1	LIDT in Abhängigkeit von der Schußzahl (HfO_2/SiO_2 auf Quarz)	32
4.2	LIDT in Abhängigkeit von der Schußzahl (HfO_2/SiO_2 auf Kupfer)	32
4.3	LIDT in Abhängigkeit von der Schußzahl (Al_2O_3/SiO_2 auf Kupfer)	33
4.4	LIDT in Abhängigkeit von der Repetitionsrate (HfO_2/SiO_2 auf QZ/Cu)	34
4.5	LIDT in Abhängigkeit von der Repetitionsrate (Al_2O_3/SiO_2 auf Kupfer)	35
4.6	Thermal-Lens-Signal $F \geq F_{thr}$ (HR-Schicht auf Kupfer)	36
4.7	Thermal-Lens-Signal $F > F_{thr}$ (HR-Schicht auf Kupfer)	37
4.8	Thermal-Lens-Signal $F > F_{thr}$ (HR-Schicht auf Quarz)	37
4.9	Thermal-Lens-Signal in Abhängigkeit von der Fluenz (Kupfer)	38
4.10	Thermal-Lens-Signal in Abhängigkeit von der Fluenz ($\lambda/4$ -Schicht auf Quarz)	39
4.11	Thermal-Lens-Signal in Abhängigkeit von der Fluenz (HR-Schicht auf Kupfer)	40
4.12	Thermal-Lens-Signal in Abhängigkeit von der Fluenz (HR-Schicht auf Quarz)	40

4.13 DC-Änderung in Abhängigkeit von der Fluenz (Kupfer)	42
4.14 DC-Änderung in Abhängigkeit von der Fluenz (HR-Schicht auf Kupfer) . . .	42
4.15 DC-Änderung in Abhängigkeit von der Fluenz (HR-Schicht auf Quarz) . . .	43
4.16 FWHM in Abhängigkeit von der Fluenz (Kupfer)	44
4.17 FWHM in Abhängigkeit von der Fluenz (Al_2O_3/SiO_2 -HR-Schicht auf Quarz)	44
4.18 FWHM in Abhängigkeit von der Fluenz (LaF_3/MgF_2 -HR-Schicht auf Quarz)	45
4.19 FWHM in Abhängigkeit von der Schußzahl (HR-Schicht auf Quarz)	46
4.20 Absorptionssenkung durch Konditionierung an Fluoriden	48
4.21 Absorption in Abhängigkeit von der Fluenz (Einzelschichten)	50
4.22 Absorption in Abhängigkeit von der Fluenz (HR-Schicht auf Quarz; $\lambda=248\text{nm}$)	51
4.23 Absorption in Abhängigkeit von der Fluenz (HR-Schicht auf Quarz; $\lambda=193\text{nm}$)	51
4.24 Relative Reflexion in Abhängigkeit von der Fluenz	53
4.25 Relative Transmission in Abhängigkeit von der Fluenz	53
4.26 Absolute Absorption in Abhängigkeit von der Intensität	54

Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Priv.-Doz. Dr. Eberhard Welsch für die Themenstellung. Seine Hilfe, Geduld und fachliche Unterstützung während der Betreuung ermöglichten mir diese Arbeit.

Zu besonderem Dank bin ich den Herren Holger Blaschke und Dr. Bincheng Li verpflichtet, die mir bei der Verbesserung des Meßplatzes mit Rat und Tat zur Seite standen.

Herrn Prof. Dr. Roland Sauerbrey danke ich für seine Bereitschaft, als Gutachter zur Verfügung zu stehen.

Für die Bereitstellung der Proben und für die aufschlußreichen Diskussionen bei der Bewertung der Meßergebnisse möchte ich den Herren Dr. Roland Thielsch und Jörg Heber (Fraunhofer IOF Jena), Dr. Detlef Ristau (Laser-Zentrum Hannover), Dieter Schäfer (Quarterwave GmbH Berlin) und Hartmuth Heyer (Layertec GmbH Mellingen) herzlich danken.

Für sein Interesse an diesem Thema und die daraus entstandenen aufschlußreichen Diskussionen möchte ich mich bei Herrn Dr. Michael Reichling (Frei Universität Berlin) bedanken. Weiterhin gilt mein Dank Herrn Wolfgang Ziegler für seine technische Unterstützung, ohne die es nicht möglich gewesen wäre, die Diplomarbeit im Rahmen der zur Verfügung stehenden Zeit erfolgreich abzuschließen. Er sorgte dafür, daß der Laser während der ganzen Zeit nicht ein einziges Mal den Dienst verweigerte.

Für die häufigen Diskussionen mit den Herren Anderas Morak und Ragnar Bödefeld, die immer eine große Bereicherung waren, möchte ich mich bedanken.

Ich danke den Herren Rainer Kind und Klaus Rühle für die technische Unterstützung im elektronischem Bereich.

Für die freundliche Arbeitsatmosphäre in der Gruppe möchte ich Frau Dr. Angela Unkroth und Frau Gabi Teufer danken.

An dieser Stelle sei ebenfalls Herrn Falk Ronneberger gedankt, der mit viel Geduld die stochastisch auftretenden Rechnerprobleme behob.

Schließlich möchte ich mich noch bei all denen bedanken, die sich bereit erklärten, nach hinterlistig versteckten Orthografie- und Grammatikfehlern zu forschen.

Ich erkläre, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Jena, am 4.8.1999