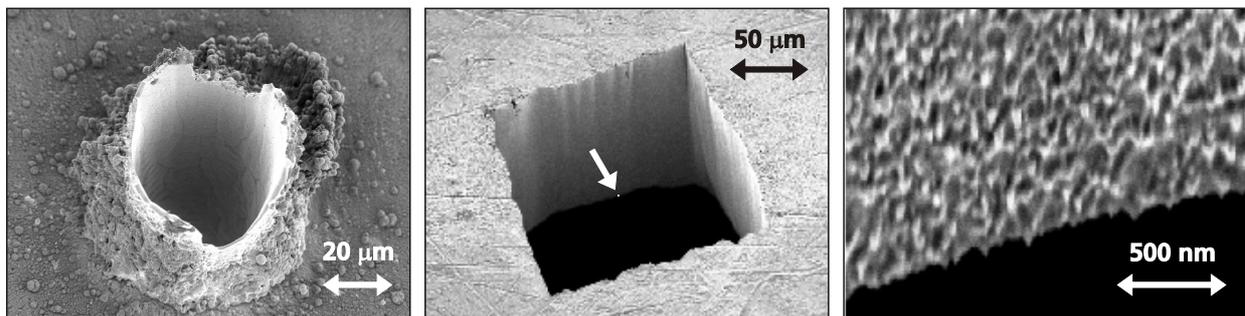


# 5. Ablation von Metallfilmen

## 5.1. Einführung

Die Experimente, die in diesem Kapitel vorgestellt werden, ermöglichen einen weiteren Zugang zur Temperaturdynamik von Metallen nach Kurzpulsanregungen. Die Experimente basieren auf dem Vorschlag von Corkum *et al.* [5], die Ablation als Technik zur Bestimmung der Elektron–Phonon–Kopplungskonstante  $g$  zu benutzen. Da diese Kopplung die Diffusionslänge der absorbierten Energie limitiert, bestimmt sie auch die Energiedichte in der Probe und damit die Ablationsschwelle. Die Untersuchungen können entweder pulslängenabhängig durchgeführt werden wie Stuart *et al.* [125] es gemacht haben oder in Abhängigkeit der Filmdicke. Letzterer Weg wird hier vorgestellt nach einer Diskussion der Ergebnisse von [125].



**Abbildung 5.1.:** Vergleich der Ablation mit fs- zu der mit ns-Pulsen in Stahl. **Links:** Loch geschossen mit  $\tau = 25 \text{ ns}/\lambda = 248 \text{ nm}$ -Pulsen. **Mitte:** Struktur, die mit  $\tau = 120 \text{ fs}$ -Pulsen der gleichen Wellenlänge erzeugt wurde. **Rechts:** Ausschnittvergrößerung der Unterkante aus der mittleren Abbildung. Die Bilder wurden freundlicherweise von der Fimea GmbH [126] zur Verfügung gestellt.

Aus technologischer Sicht unterscheiden sich diese Ablationsverfahren von fs- und ns-Pulsen deutlich. In der Anwendung und insbesondere in der Mikrostrukturierung liegt das Interesse an der Materialbearbeitung mit Laserpulsen in der hohen erreichbaren Präzision der Schnitt- und Lochkanten zusammen mit einer geringen thermischen und mechanischen Schädigung des umgebenden Materials. Verschmutzungen durch Schmelz- und Ablationsprodukte reduzieren die erreichbaren Strukturschärfen. Wie im folgenden besprochen wird, werden diese Anforderungen von der Ablation mit fs-Pulsen erfüllt [127–132], während die ns-Ablation zu geringeren Energiedichten, größeren Ablationsbereichen und stärkeren Verschmutzungen führt. Dies ist in Abb.(5.1) illustriert. Gezeigt ist links ein Loch, das mit  $\tau = 25 \text{ ns}$ -Pulsen ( $\lambda = 248 \text{ nm}$ ) in Stahl geschossen wurden, in der Mitte eine wesentlich schärfere Struktur, die mit  $\tau = 120 \text{ fs}$ -Pulsen der gleichen Wellenlänge erzeugt wurde,

rechts ist der durch einen weißen Pfeil gekennzeichnete Bereich vergrößert dargestellt. Hohe Bearbeitungsgenauigkeiten ohne Grat- und Rißbildungen sowie Abplatzungen machen die Anwendung von fs-Pulsen z.B. in der Lithographie, Datenspeicherung, Zahn- und Augenheilkunde und allgemein Mikrochirurgie und -biologie interessant [129]. Der zweite große Vorteil der fs-Pulse liegt in den wesentlich geringeren Fluenzen, die für die Ablation benötigt werden [9, 69, 125, 127, 132]. Die geringeren Schwellen führen nicht nur zu einer Energieeinsparung, sondern auch zu der Möglichkeit, kompaktere Lasersysteme zu verwenden, wodurch einige Anwendungen erst möglich werden.

Ziel dieser Experimente ist die Bestimmung von  $g$  und weiteren Konstanten des  $TTM$ , die Untersuchung der Natur der Zerstörung an Gold, Nickel, Chrom und Molybdän und die Verifizierung der in Kap.(1.3.3)<sub>22</sub> beschriebenen Diffusionslängen und Schwellfluenzen.

## 5.2. Theorie und Technik

Ebenso wie die in Kap.(3)<sub>47</sub> vorgestellte Methode der *Dip*-Messung, werden auch die Ablationsmessungen im thermischen Gleichgewicht zwischen Elektronen und Gitter durchgeführt. Der experimentelle Aufbau besteht im wesentlichen aus der Probe, einer Fluenzregulierung der applizierten *pump*-Pulse und einer Nachweistechnik, um den aktuellen Zustand der Probe zu untersuchen. Während der Messung wird die Fluenz sukzessive erhöht bis eine Zerstörung des Materials nachgewiesen werden kann und damit eine Schwellfluenz festgelegt ist. Daher wird mit der minimal notwendigen Energie die Zerstörung herbeigeführt, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Zerstörung im Gittertemperaturmaximum stattfindet. Dieser Sachverhalt ermöglicht den Zugang zum Vergleich von Experiment und Theorie. Entsprechend der Abb.(1.15)<sub>29</sub> wird in den theoretischen Berechnungen zu den Schwellfluenzen daher das Gittertemperaturmaximum angepasst.

Wird die Zerstörung des Materials identifiziert als Schmelzen der Probe, so muss die absorbierte Energiedichte zur Zerstörung den kritischen Wert  $C_l \cdot (T_m - T_0)$  überschreiten; dabei ist  $T_m$  die Schmelztemperatur,  $T_0$  die Start- bzw. Raumtemperatur und  $C_l$  die Wärmekapazität des Gitters. Unter Vernachlässigung von  $T_0$  folgt daraus für die Schwellfluenz Gl.(1.34)<sub>27</sub>:  $F_{th} = C_l \cdot T_m \cdot L_c$  mit der Diffusionslänge der heißen Elektronen  $L_c$ . Zusammen mit Gl.(1.35)<sub>27</sub> lässt sich diese schreiben [32] als

$$F_{th} = \left( \frac{128}{\pi} \right)^{1/8} \left( \frac{K_{e,0}^2 \cdot C_l^5 \cdot T_m^3}{A_e \cdot g^2} \right)^{1/4}, \quad (5.1)$$

womit der Zusammenhang zwischen Ablationsschwelle, Elektron-Phonon-Kopplung und Schmelztemperatur hergestellt ist.

Wie in Kap.(1.3.3)<sub>22</sub> dargestellt, hatten Corkum *et al.* [5] vorgeschlagen, die Unterscheidung zwischen Ablationsexperimenten mit kurzen und langen Pulsen durch den Übergang des die Diffusionslänge bestimmenden Energietransports festzulegen. Wie in Kap.(1.3.3)<sub>22</sub> gezeigt, ist die Diffusionslänge nach Anregung durch ns-Pulse bestimmt durch die übliche

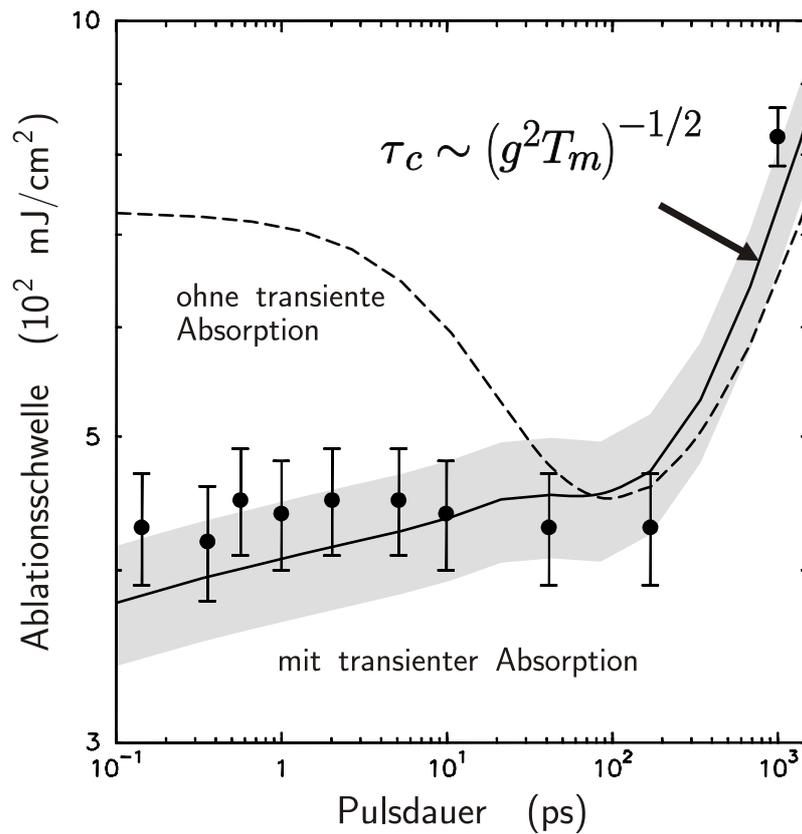
Diffusionsgleichung (Ein–Temperatur–Modell), Gl.(1.8)<sub>13</sub>. Eine Zerstörung würde hier eintreten, wenn das Gitter die Schmelztemperatur erreicht, die Diffusionslänge ist dann  $L_{th, T_{max}} \sim \sqrt{\tau}$ , siehe Gl.(1.29)<sub>22</sub>. Werden kürzere Laserpulse verwendet, so lässt sich die Diffusionslänge nicht mehr durch  $L_{th}$  beschreiben, sobald die Pulslänge in den Zeitbereich der Nichtgleichgewichtsdynamik kommt. In diesen Zeiten befinden sich Elektronengas und Gitter nicht im Gleichgewicht und die in Abb.(1.1)<sub>7</sub> skizzierten Prozesse führen zu dem Energietransport durch die Diffusion heißer Elektronen, die die Reichweite der deponierten Energie bestimmt. Darüber wurde in Gl.(1.35)<sub>27</sub> die Reichweite  $L_c$  definiert. Der Übergang in Bezug auf die Pulslänge von  $L_c$  zu  $L_{th}$  wurde in Gl.(1.37)<sub>27</sub> mit der Pulslänge  $\tau_c$  definiert. Die Diffusionslängen, wie sie aus den Berechnungen mit dem TTM für ns- und fs–Anregungen folgen, sind in Abb.(1.11)<sub>23</sub> und Abb.(1.12)<sub>25</sub> gegenübergestellt und die charakteristischen Größen  $L_c$  und  $\tau_c$  gekennzeichnet.

In der Abb.(5.2)<sub>90</sub> sind die Messwerte von Stuart *et al.* aus [125] gezeigt, die mit  $\lambda = 1053\text{ nm}$ –Pulsen an einem 200 nm dicken Goldgitter die Ablationsschwellen in Abhängigkeit der Pulslänge (von  $\tau = 140\text{ fs}$  bis 1 ns) bestimmt haben. Für jeden Datenpunkt wurden 600 Schüsse auf die Probe gegeben und die Ablationsschwelle nachträglich mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops bestimmt. Außerdem sind in Abb.(5.2)<sub>90</sub> die Ergebnisse von Berechnungen mit dem TTM eingetragen, bei denen die in Tab.(3.2)<sub>66</sub> aufgelisteten Werte für Gold verwendet wurden. Darüberhinaus wurde die transiente Änderung der Absorption unter Verwendung des bereits vorgestellten theoretischen Modells berücksichtigt, siehe Kap.(1.4)<sub>30</sub>. Die schattierte Fläche berücksichtigt dabei den Fehler der Werte und zeigt damit eine sehr gute Interpretation der Daten von Stuart. Der verwendete Wert für die Elektron–Phonon–Kopplung von  $g = 2.2 \cdot 10^{16} \text{ Wm}^{-3} \text{ K}^{-1}$  ist sechzehn mal kleiner als der von Stuart aus seinen Experimenten extrahierte Wert für die Kopplung von  $g = 35 \cdot 10^{16} \text{ Wm}^{-3} \text{ K}^{-1}$ , der auch von anderen Literaturwerten stark abweicht, die im Bereich von  $(2 - 4) \cdot 10^{16} \text{ Wm}^{-3} \text{ K}^{-1}$  liegen [36].

Die gestrichelte Linie in Abb.(5.2)<sub>90</sub> ist das Ergebnis der gleichen Berechnungen mit dem TTM wie für die durchgezogene Linie, nur dass der transiente Absorptionscharakter nicht berücksichtigt wurde. Dies zeigt deutlich, dass es nicht ausreicht, die applizierte Fluenz zur Berechnung der Ablationsschwelle zu benutzen, sondern dass die interne Fluenz inklusive der Selbstbeeinflussung des heizenden Pulses berücksichtigt werden muss. Dies ist ein Nachteil der pulslängenabhängigen Messungen, wie Corkum [5] bzw. [133] und Stuart [125] sie durchgeführt haben. Damit wird der Vorteil gegenüber den transienten Messungen nicht – wie in den *Dip*–Messungen und den hier vorgestellten Ablationsexperimenten – genutzt, mit der Auswertung unabhängig von einem Modell der dielektrischen Funktion zu sein.

In der Abbildung ist außerdem die kritische Pulslänge  $\tau_c$  durch einen Pfeil markiert, die die Bereiche trennt, die durch thermische Diffusion bzw. Diffusion heißer Elektronen bestimmt werden. Da  $\tau_c \sim 1/g$  liegt dieser Übergang bei kürzeren Pulslängen für Metalle mit größeren  $g$ –Werten, wie z.B. den Übergangsmetallen. Dazu sind in der Tab.(5.1)<sub>91</sub> für die in Tab.(3.2)<sub>66</sub> aufgelisteten Werte die Reichweite  $L_c$  und die Pulsdauer  $\tau_c$  nach Gl.(1.35)<sub>27</sub> und Gl.(1.37)<sub>27</sub> angegeben.

Um die Diffusionslänge zu untersuchen, wurde in dieser Arbeit die Pulslänge konstant gehalten und stattdessen die Filmdicke variiert. Die Diffusionslänge ist insofern von beson-



**Abbildung 5.2.:** Ablationsschwelle in Abhängigkeit der Pulslänge an einem Goldgitter. Die experimentellen Daten sind Stuart *et al.* [125] entnommen. Die Linien sind Berechnungen mit dem TTM, wobei für die gestrichelte Linie eine konstante Absorption angenommen wurde. Die sehr gute Übereinstimmung zeigt die Anwendbarkeit des Modells für die Berechnung von Ablationsschwellen und die Notwendigkeit der Berücksichtigung der transienten Absorption.

derem Interesse, als dass sie die Zerstörungszone im Material und damit die mögliche Präzision der Materialbearbeitung bestimmt. Bei Filmdicken, die kleiner als die Diffusionslänge sind,  $d < L$ , wird die Diffusion durch die Filmrückseite behindert und die Eindringtiefe limitiert, siehe Abb.(5.3)<sub>92</sub>. Dadurch steigt die Energiedichte linear mit abnehmender Filmdicke, ebenso wie die Ablationsschwelle linear sinkt. Bei dicken Filmen,  $d \gg L$  sollte die Ablationsschwelle unabhängig von der Filmdicke sein, da die Eindringtiefe und die Energiedichte nur noch durch  $L$  bestimmt sind:  $L = L(g) \neq L(d)$ . Für ns-Pulse wurde dieser Sachverhalt in [63, 68, 71, 72] diskutiert und mit dem thermischen Diffusionsmodell erklärt.

In dieser Arbeit wurden für die Ablationsmessungen Pulslängen von  $\tau \approx 200 \text{ fs}$  verwendet, was deutlich kürzer als die Werte der kritischen Pulslänge  $\tau_c$  ist. Wie in Kap.(1.3.3)<sub>22</sub> beschrieben, wird die Diffusionslänge  $L$  zum Zeitpunkt der Ablation daher durch die Eindringtiefe der Elektronen  $L_c$  bestimmt, was hier experimentell bestätigt wird.

### 5.3. Messungen an Au, Ni, Cr, Mo

Die Messung der Ablationsschwelle wird hier – wie bereits angesprochen – über eine sukzessive Erhöhung der applizierten Fluenz und der Beobachtung des Zustandes des Probenmate-

**Tabelle 5.1.:** Auflistung der theoretischen Diffusionslänge  $L_c$  nach Gl.(1.35)<sub>27</sub>, der kritischen Pulslänge  $\tau_c$  nach Gl.(1.37)<sub>27</sub> und der erwarteten Schwellfluenz  $F_{th}$  nach Gl.(5.1)<sub>88</sub>. Die Werte sind in Abb.(5.27)<sub>121</sub> graphisch dargestellt.

	$L_c$ (nm)	$\tau_c$ (ps)	$F_{th}$
Au	443	771	148 (115)
Ni	31	93	22
Mo	66	45	53
Cr	23	8	11

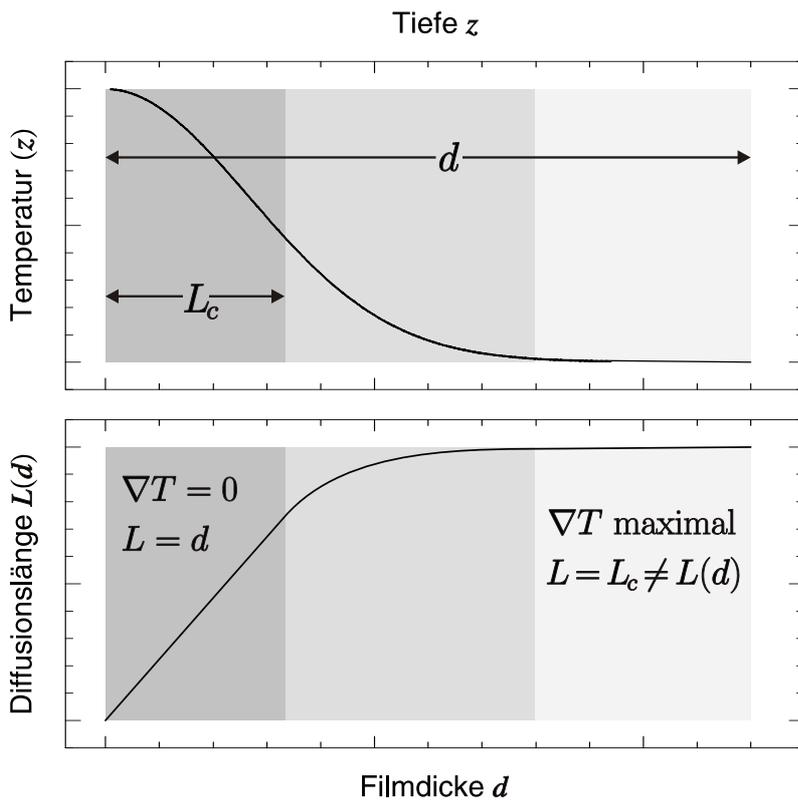
rials gemacht. Letztere Beobachtung kann durch eine nachträgliche Untersuchung gemacht werden, wie in [125, 127–129]. Der Nachweis der Zerstörung erfolgt in den hier vorgestellten Ablationsexperimenten sowohl *ex situ* mit verschiedenen Mikroskopietechniken (SEM, SFM, optisches Mikroskop, siehe Kap.(5.3.2)<sub>96</sub>) als auch *in situ* durch die Aufnahme der gestreuten (in den Winkelbereich  $30^\circ - 60^\circ$ ), transmittierten und reflektierten Anteile des Laserlichts, [9, 10]. Typische Messkurven sind in Kap.(5.3.1) in der Abb.(5.5)<sub>94</sub> gezeigt.

Der verwendete Aufbau ist in Abb.(5.4)<sub>93</sub> skizziert. Diese Anordnung schließt sich an das kommerzielle Lasersystem, das in Kap.(2)<sub>37</sub> besprochen wurde, an und ersetzt den in Abb.(2.5)<sub>45</sub> gezeigten Aufbau (gestrichelter Kasten auf der linken Seite). Zum Heizen und Zerstören des Probenmaterials wird die im OPA Frequenzverdoppelte verwendet, das heißt Pulse mit  $\lambda = 400\text{ nm}$ ,  $\tau \approx 200\text{ fs}$  und einer Repetitionsrate von  $\nu_{rep} = 15\text{ kHz}$ . Typische laterale Pulsdurchmesser lagen im Bereich von  $d = 20\text{ }\mu\text{m}$ , wurden aber angepasst, um den Fluenzbereich optimal mit Hilfe der  $\lambda/2$ -Platte/Polarisator-Kombination, siehe S.44, aufzulösen. Zusätzlich zu den drei Dioden für reflektiertes, transmittiertes und gestreutes Licht wurde eine Referenzdiode zur Kalibrierung der Fluenz benutzt. Letztere zeigt die Abhängigkeit der applizierten Fluenz vom Drehwinkel  $\alpha$  der  $\lambda/2$ -Platte mit  $F(\alpha) \sim \sin^2(2\alpha)$ . Durch die Normalisierung dieses Signals auf die *ex situ*, kalorimetrisch gemessene Leistung  $W_0$  der Pulse wurde eine optimale Bestimmung der externen Fluenz ermöglicht. Die Signale aller Dioden wurden mit LockIn-Technik ausgewertet, die Chopper-Frequenz lag wie bei allen hier gezeigten Experimenten bei  $\approx 800 - 900\text{ Hz}$ . Die Messungen wurden an Luft und bei Raumtemperatur durchgeführt.

Bei allen untersuchten Proben handelt es sich um polykristalline Filme auf einem  $20 \times 10 \times 1\text{ mm}$ -Quarzsubstrat. Die meisten Filme wurden von [104] bezogen, nur ein  $500\text{ nm}$ - und ein  $700\text{ nm}$ -Molybdän-Film wurden von Siemens-München hergestellt und uns im Rahmen einer Kooperation zur Verfügung gestellt. Die untersuchten Filmdicken sind in Tab.(5.2)<sub>92</sub> aufgelistet.

### 5.3.1. In situ-Messungen

In der Abb.(5.5)<sub>94</sub> sind am Beispiel der  $d = 100\text{ nm}$ -Filme Gold, Nickel, Chrom und Molybdän die "Rohdaten" gezeigt, die in einer typischen Messung aufgenommen werden. Abwechselnd wurden pro Datenpunkt ca. 7500 Laserschüsse auf die Probe gegeben und die Fluenz erhöht. Aufgetragen sind die Signale der Messdioden für Reflektivität  $R$ , Transmis-



**Abbildung 5.3.:** Wirkung der Filmdickenveränderung im Bereich der Diffusionslänge der deponierten Energie. Diese Diffusionslänge gibt die Tiefe einer konstanten Temperaturverteilung an, die die gleiche Energie wie die vorhandene Temperaturverteilung enthält und an der Oberfläche die gleiche Temperatur hat:  $L \cdot T(z=0) \stackrel{!}{=} \int_0^\infty T(z) dz$ . Wird die Energie "eingesperrt" in einem Film mit einer Dicke, die kleiner ist als die *bulk*-Diffusionslänge, so erhöht sich die Energiedichte. Dabei wird der Temperaturgradient und der Diffusionsprozess reduziert,  $L \rightarrow d$ .

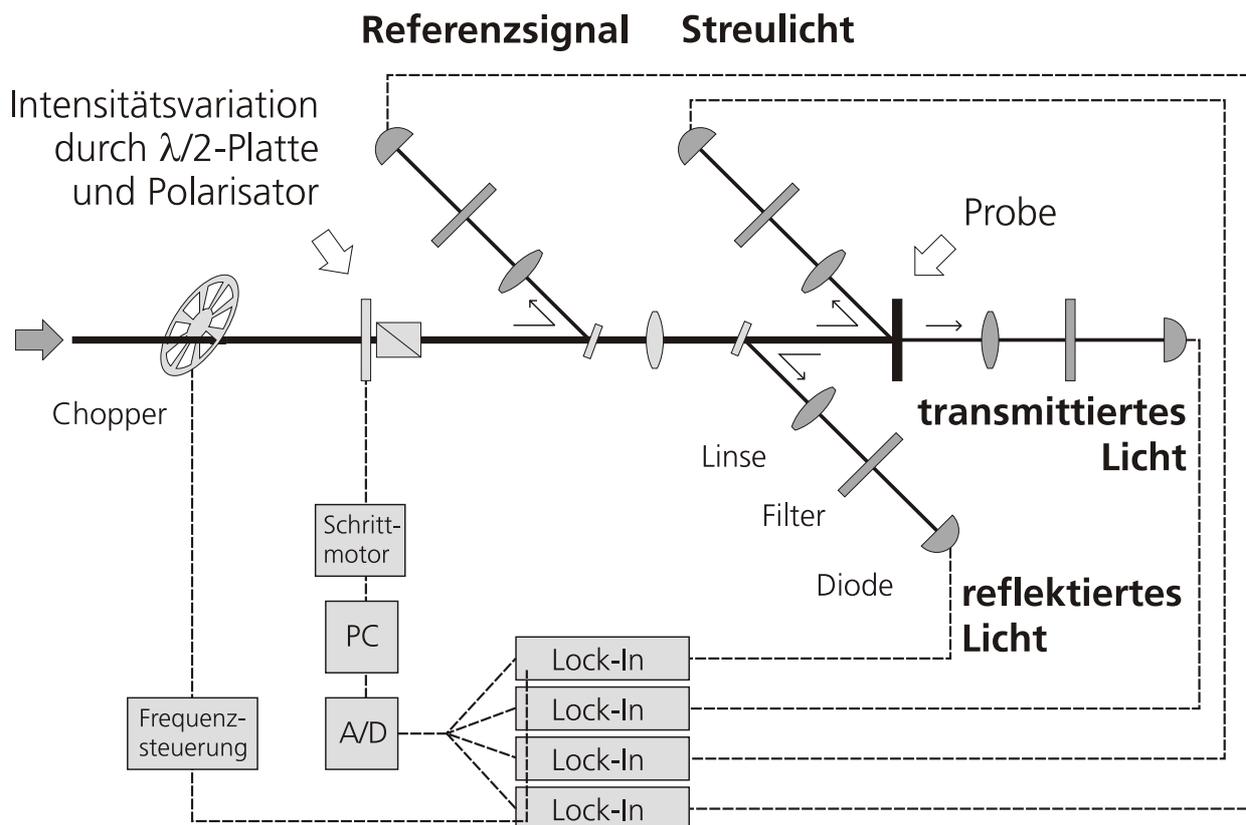
**Tabelle 5.2.:** Auflistung der bei den Ablationsexperimenten verwendeten Filmdicken.

	$\Delta d = 10 \text{ nm}$	$\Delta d = 100 \text{ nm}$	weitere
Au	10 - 100	100 - 1000	1500
Ni	10 - 100		200
Cr	10 - 100		5, 135, 150, 200
Mo	10 - 100	100 - 500	5, 135, 150, 700, 1000

sion  $T$  und Streulicht  $S$ . Die Sättigung bei hohen Fluenzen im Streusignal bei Au und Cr ist nur durch eine Sättigung der Nachweiselektronik verursacht und hat keine Bedeutung für die Auswertung<sup>1</sup>.

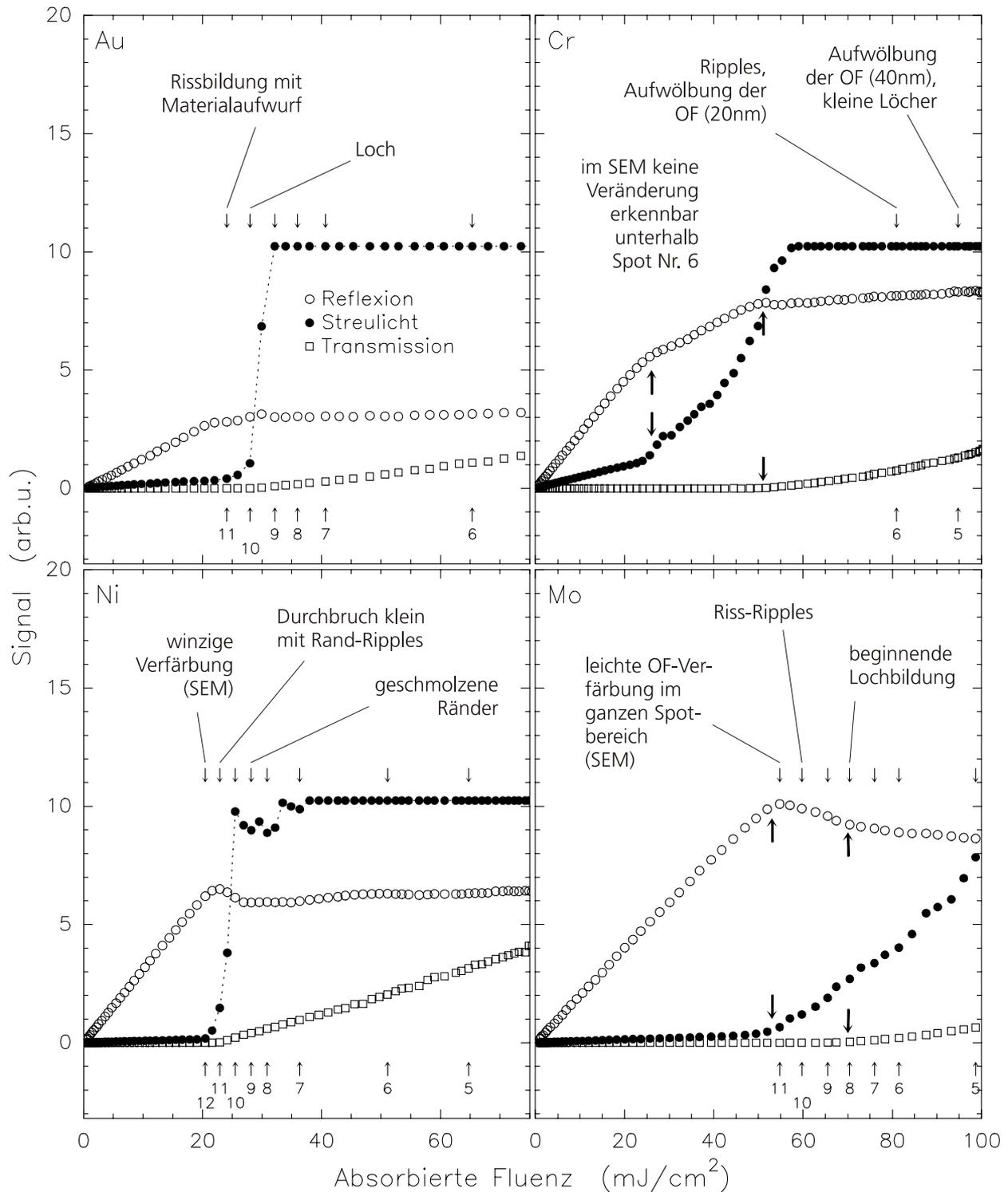
Für die in Abb.(5.5)<sub>94</sub> gezeigten Kurven, wurde die Fluenz über einen großen Bereich verändert. In den aufgenommenen Signalen können Phasenübergänge des entsprechenden Materials identifiziert werden. Bei den duktilen Materialien Gold und Nickel sind diese Übergänge besonders deutlich. Bei Gold liegt die Schwelle, wie sie aus dem Streulichtsignal ermittelt werden kann (für den gezeigten 100 nm-Film), bei  $25 \text{ mJ/cm}^2$ , für Nickel bei  $21 \text{ mJ/cm}^2$ . Diese Beobachtung kann auch durch die beiden anderen aufgenommenen Signale bestätigt werden: bei Zerstörung des Materials setzt die Transmission ein und die Reflexion

<sup>1</sup> Genaugenommen haben die Signale die Einheit einer Spannung, die am A/D-Wandler anliegt, der die Signale der vier LockIns über einen GPIB-Bus an den Computer übermittelt. Der A/D-Wandler ist auf  $\approx 10 \text{ V}$  begrenzt, was die Sättigung erklärt.



**Abbildung 5.4.:** Skizze des bei den Ablationsexperimenten verwendeten Aufbaus. Die vom Lasersystem generierten Pulse werden mit einem *Chopper* frequenzmoduliert, um die Lock-In-Technik für die Auswertung von reflektiertem, transmittiertem und gestreutem Licht zu ermöglichen. Zur Kalibrierung wird zusätzlich eine Referenzdiode verwendet; die Fluenzregulierung wird über die Kombination  $\lambda/2$ -Platte/Glan-Prisma erreicht.

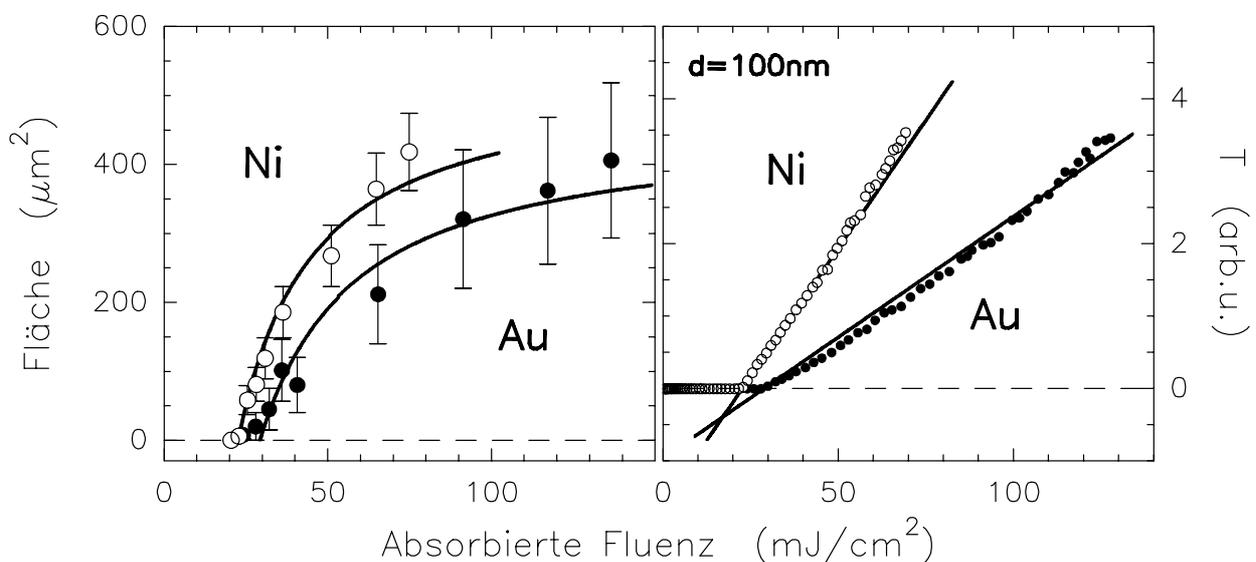
## 5. Ablation von Metallfilmen



**Abbildung 5.5.:** Fluenzabhängige Messung der gestreuten (Punkte), reflektierten (Kreise) und transmittierten (Quadrate) Anteile des Laserlichts. Gezeigt sind exemplarisch die Messungen für die  $d = 100\text{nm}$ -Filme der Materialien Au, Ni, Cr und Mo. Eingezeichnet sind außerdem die Abbildungsnummern, die auf die entsprechenden mikroskopischen Aufnahmen referieren sowie die wichtigsten Merkmale, die aus den *ex situ*-Aufnahmen zu erkennen sind.

der Oberfläche nimmt ab.

Chrom und Molybdän sind anders als Gold und Nickel spröde Materialien. Dies wirkt sich auf die Charakteristik des Phasenübergangs aus und ist in Abb.(5.5) als eine schwächere Änderung im Streusignal an der Übergangsfleuz zu erkennen. Trotzdem kann auch für diese Metalle eine Schwellfleuz festgelegt werden. Für Mo liegt diese bei  $F = 53 \text{ mJ/cm}^2$ , was sich in Streusignal und Reflexion zeigt und in der Abbildung durch dicke Pfeile gekennzeichnet ist. Die Transmission setzt deutlich später ein, was darauf hindeutet, dass bei diesem Material deutlich zwischen einer Oberflächenveränderung und einer Schädigung über die ganze Filmdicke unterschieden werden muss, siehe dazu Diskussion in Kap.(5.3.4)<sub>112</sub>. Über die in Kap.(5.3.5)<sub>115</sub> diskutierten Anpassungen mit dem *TTM* können die beobachteten Übergänge an Au, Ni und Mo eindeutig als Schmelzen interpretiert werden.



**Abbildung 5.6.:** Links: Freigelegte Quarzflächen in Abhängigkeit von der Fluenz an Gold und Nickel, wie sie aus Abb.(5.7)<sub>97</sub> und Abb.(5.10)<sub>100</sub> abgeschätzt wurden. Die durchgezogenen Linien sind Fits der Transmissionsfunktion  $T(F) \sim 1 - F_{\text{th}}/F$  an die Daten. Rechts: Transmissionsignal für Gold und Nickel ( $d = 100 \text{ nm}$ ) aus Abb.(5.5) sowie die nach den gefitteten Transmissionsfunktionen zu erwartende Transmission (Linien).

Bei Cr zeigt sich eine etwas andere Charakteristik. Zusätzlich zu einem Übergang bei  $\approx 51 \text{ mJ/cm}^2$  in Streu- und Transmissionsignal, der wiederum als ein Schmelzübergang identifiziert werden kann, zeigt sich in Streu- und Reflexionssignal eine Zustandsänderung bei einer niedrigeren Fluenz von  $\approx 26 \text{ mJ/cm}^2$ . Diese ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf einen spröde-duktil-Übergang zurückzuführen, der bei allen spröden Metallen auftritt<sup>2</sup>. Nach [107] ist dieser ca. bei 2/3 der Schmelztemperatur zu erwarten, die Autoren geben für Cr eine Temperatur von  $T_{\text{sd}} \approx 1600 \text{ K}$  an. In [63] werden Ablationsmessungen an Cr mit ns-Pulsen vorgestellt und eine Übergangstemperatur von  $T_{\text{sd}} = 1940 \text{ K}$  gefunden. Aus den Anpassungen mit dem Zwei-Temperatur-Modell wird hier ein Wert von  $T_{\text{sd}} \approx 1606(100) \text{ K}$  gefunden, der in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem Wert von [107] ist.

In den Cr-Kurven aus Abb.(5.5) kann aus dem stärkeren Anstieg mit zunehmender Fluenz im Streusignal unterhalb der ersten Schwelle auf eine höhere Rauheit der Cr-Oberfläche

<sup>2</sup>Eine mögliche Ausnahme von dieser Regel könnten nach [107] Metalle mit fcc-Struktur bilden.

geschlossen werden.

Die Form des Reflexionssignals am Ni und Mo für Fluenzen unmittelbar oberhalb der Ablationsschwelle, bestehend aus einem Maximum, einer Signalreduzierung sowie einem Knick zu dem einigermaßen konstanten Signallevel, könnte auf den Evaporierungsprozess bzw. den Prozess des Auslösens der geschmolzenen Masse zurückzuführen sein. Diese Vermutung wird von dem gleichzeitigen Auftreten von dem zweiten Knick im Reflexionssignal nach der Ablationsschwelle und dem Einsetzen des Transmissionssignals unterstützt. Insbesondere beim Mo ist zu erkennen, dass diese Übereinstimmung auch zutrifft, wenn das Transmissionssignal stärker verzögert beginnt, siehe fett gedruckte Pfeile. Eine andere Ähnlichkeit in diesem Fluenzbereich bei diesen beiden Metallen zeigen die mikroskopischen Aufnahmen im nächsten Kapitel.

Eine systematische und quantitative Auswertung der *in situ*-Messungen wird in Kap.(5.3.5)<sub>115</sub> gegeben.

### 5.3.2. Ex situ-Beobachtungen mit SEM, SFM und optischer Mikroskopie

Um einen bildlicheren Eindruck der Morphologie der Materialien während des Zerstörungsprozesses zu bekommen, wurden an den gleichen Filmen weitere Löcherreihen geschossen, bei denen jeweils mit einer zunehmenden Fluenzobergrenze der Laserpulszug unterbrochen wurde, um den Zustand mit der entsprechenden Fluenz zu konservieren und eine nachträgliche Untersuchung zu ermöglichen. Die geschossenen Löcher wurden entsprechend der erreichten Fluenz markiert und mit verschiedenen abbildenden Mikroskopen untersucht. Dies war, um einen ersten Eindruck von der Zerstörung zu bekommen, ein optisches Mikroskop im Fachbereich [134]. Für die höher auflösende Oberflächenuntersuchung wurde zunächst ein Rasterelektronenmikroskop benutzt, das zum Fachbereich Biologie gehört und mit der freundlichen Hilfe von Fr. Drescher benutzt werden konnte [135]. Von besserer Qualität sind die in Adlershof in der Firma Fimea gemachten Aufnahmen. Unter Anleitung von Herrn Herbst [126] konnten dort an einem SEM von Zeiss<sup>3</sup> viele Proben untersucht werden. Da an einem SEM das bildgebende Signal durch die räumlich aufgelöste Emissionsfähigkeit gegeben ist, ist die Morphologie nur durch Interpretation aus den Aufnahmen zu extrahieren. Eine direktere und für die vertikale Vermessung tauglichere Methode ist im Rasterkraftmikroskop realisiert. Ein solches konnte am Max-Born-Institut mit Hilfe von Dr. Rosenfeld [136] benutzt werden. Ein einfacheres Gerät zur systematischen Vermessung von Lochtiefen und -geometrien ist das Profilometer.

Ein solches sollte zur Vermessung der an einer Siemens-Kooperation beteiligten Mo-Filme benutzt werden. Bevor jedoch Aufnahmen mit befriedigender Auflösung gemacht werden konnten, sind die Filme auf Seiten von Siemens/München verlorengegangen<sup>4</sup>

Um einen möglichst guten Überblick über die Aufnahmen zu behalten, wurden die

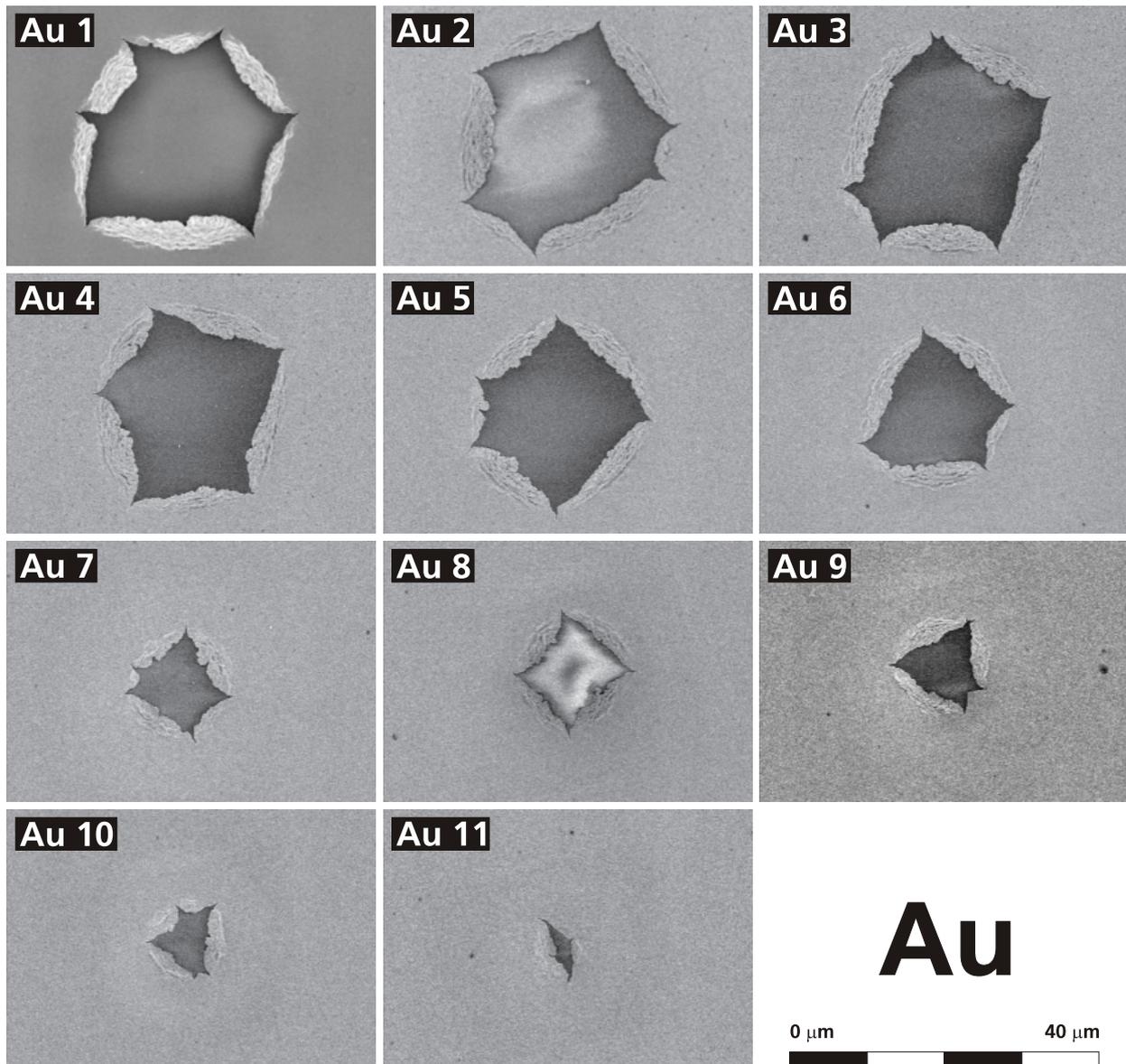
---

<sup>3</sup> Gemini DSM 982

<sup>4</sup> Die leider nicht systematisch zugeordneten Profile, wie sie bei Siemens in einem ersten Versuch gemacht wurden, sind in Abb.(A.4)<sub>130</sub> gezeigt.

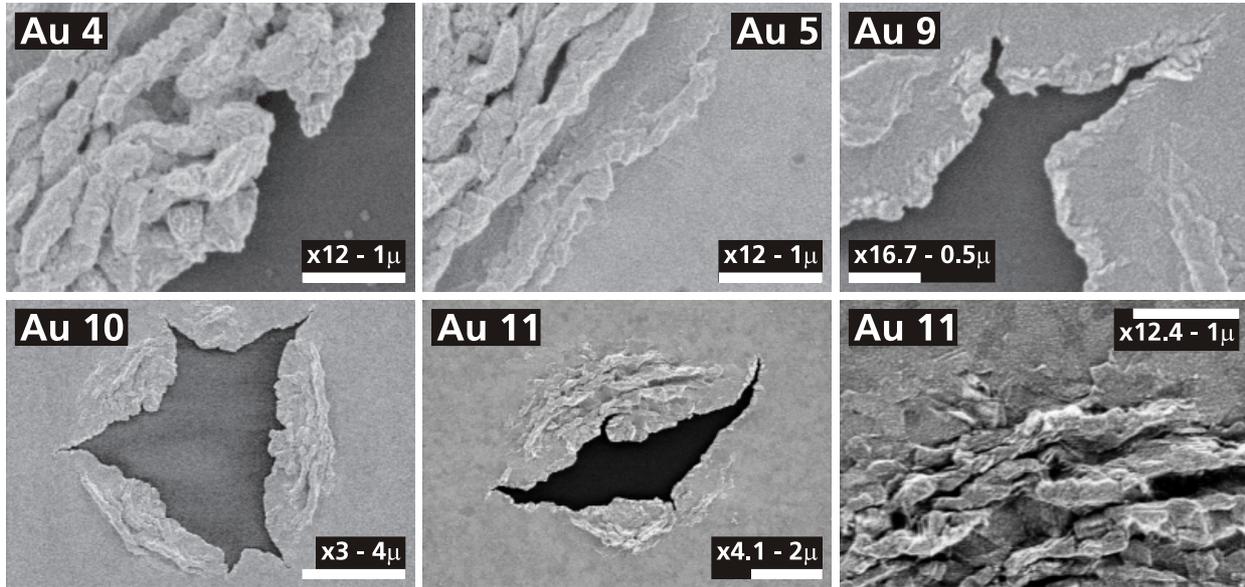
**Tabelle 5.3.:** Zuordnung der Ablationsbildnummern und den internen, absorbierten Einzel-schussfluenzen. Die Fluenzen sind in  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  angegeben.

#	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Au	150	148	137	117	91	65	41	36	32	28	24	
Ni		84	82	75	65	51	36	31	28	26	23	20
Cr			103	102	95	81						
Mo	158	158	145	124	99	81	76	70	66	60	55	



**Abbildung 5.7.:** Bilderserie von Löchern in Gold,  $d=100\text{ nm}$ , die mit verschiedenen Fluenzen erzeugt wurden. Die Fluenz wird von links oben nach rechts unten kleiner, Au#11 ist an der Ablationsschwelle aufgenommen. Die Aufnahmen wurden an einem SEM gemacht. Die angegebenen Nummern entsprechen einem Loch und können mit Tab.(5.3) einer Fluenz zugeordnet werden, vergleiche auch mit Abb.(5.5)<sub>94</sub>.

einzelnen Löcher nummeriert. Jedes Bild ist mit Stoffsymbol und Nummer beschriftet. Wenn nicht anders angegeben, handelt es sich um einen Film der Dicke 100 nm. Die Zuordnung der Nummer zur absorbierten Fluenz erfolgt in Tab.(5.3)<sub>97</sub>. Nur die wichtigsten Bilder sind im Text gezeigt. Ergänzende Aufnahmen befinden sich im Anhang A.

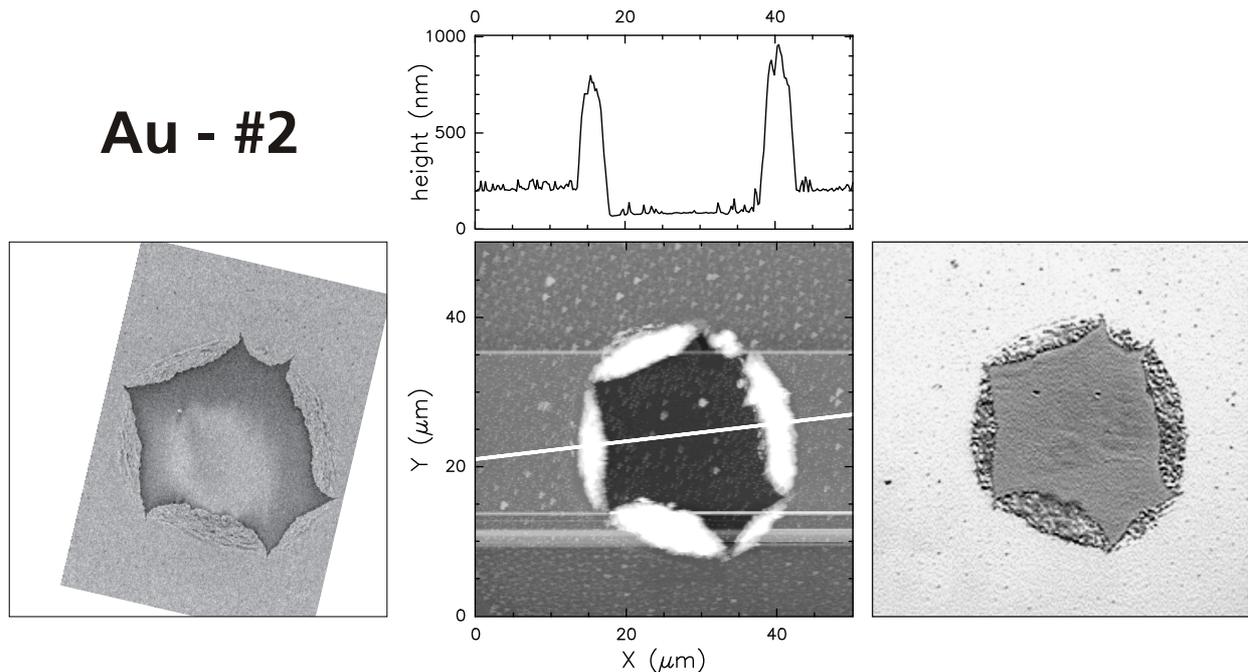


**Abbildung 5.8.:** Vergrößerungen relevanter Ausschnitte der Aufnahmen an Gold, die in Abb.(5.7)<sub>97</sub> gezeigt sind. Der angegebene Vergrößerungsfaktor bezieht sich auf diese Aufnahmen, der zweite Wert ist die Länge des Maßstabs (weißer Balken) in Metern. Es ist zu erkennen, dass Gold an der Ablationsschwelle weich wird (Schmelzpunkt) und sich aufgrund von Spannungen nach dem Entstehen von Rissen zusammenzieht.

Um die Einordnung der Bilder in Bezug auf die Auswertung der (*in situ*-) Streulicht-, Reflexions- und Transmissionssignale zu erleichtern, sind in Abb.(5.5)<sub>94</sub> die Fluenzen mit Pfeilen und Nummern markiert, bei denen die Bilder aufgenommen wurden. Außerdem sind in der Abbildung bereits die wichtigsten Merkmale, die den Bildern entnommen werden konnten, wiedergegeben.

Verwunderlich scheinen bei der Interpretation der Kurven in Abb.(5.5)<sub>94</sub> zunächst die linearen Anstiege des Transmissionssignals besonders beim Gold und Nickel zu sein. Wenn unwahrscheinlicher Weise an der Schwelle direkt ein konstant großes Loch geschossen wurde, das sich nicht mehr in der Größe ändert, dann sollte die Abhängigkeit  $T(F)$  nicht nur linear, sondern auch proportional sein. Die beobachtete Linearität im Transmissionssignal  $F \cdot T(F) = m \cdot F - n$  verlangt, dass sich das Transmissionsvermögen – gegeben nur durch Risse, Löcher, etc. – durch  $T(F) \sim m - n/F$  beschreiben lässt. Die aus den Abb.(5.7)<sub>97</sub> und Abb.(5.10)<sub>100</sub> abgeschätzten Flächen, in denen das Quarz “freigelegt” wurde, sind in Abhängigkeit der Pulsfluenz in Abb.(5.6)<sub>95</sub>, links, für Nickel und Gold, aufgetragen. Die Kurven sind ein Fit der erwarteten Transmissionsfunktion an die Daten<sup>5</sup>. Damit können sowohl

<sup>5</sup> Für die Golddaten wurden nur die Werte bis 140 mJ/cm<sup>2</sup> benutzt, da die Werte für die Flächen darüber aufgrund der aus Abb.(5.7)<sub>97</sub> deutlich zu erkennenden Rissbildung zu stark streuen.

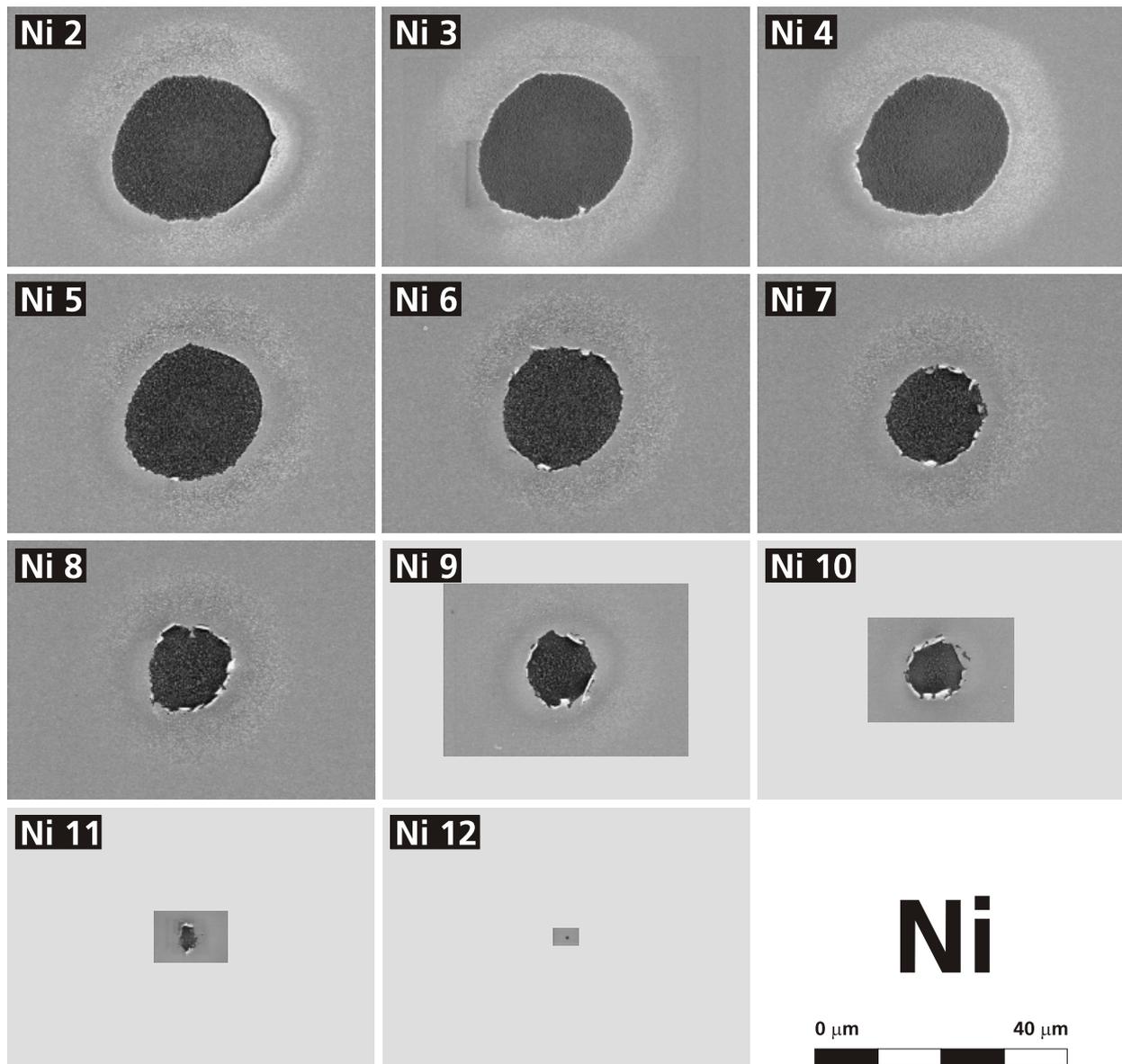


**Abbildung 5.9.:** Vergleich der verschiedenen Mikroskopietechniken an Gold. In allen Aufnahmen ist das Loch Au#2 gezeigt, links mit dem SEM aufgenommen, in der Mitte mit einem SFM, dem auch das Profil darüber entnommen ist, und rechts mit einem optischen Mikroskop in Reflexion. Die horizontalen Streifen in dem SFM-Bild sind verursacht durch eine lokale Erhöhung auf der Probe, die die Steuerungsmechanik des SFM nicht kompensieren konnte, so dass sich SFM-Spitze und Oberfläche berührt haben und das Signal übersteuert ist.

die Freiflächen (links), als auch die Transmissionsignale (rechts in der Abbildung) erklärt werden, wobei die funktionalen Zusammenhänge nur als Abschätzung zu verstehen sind und die Ausprägungen der Lochrandmorphologien nicht berücksichtigt wurden.

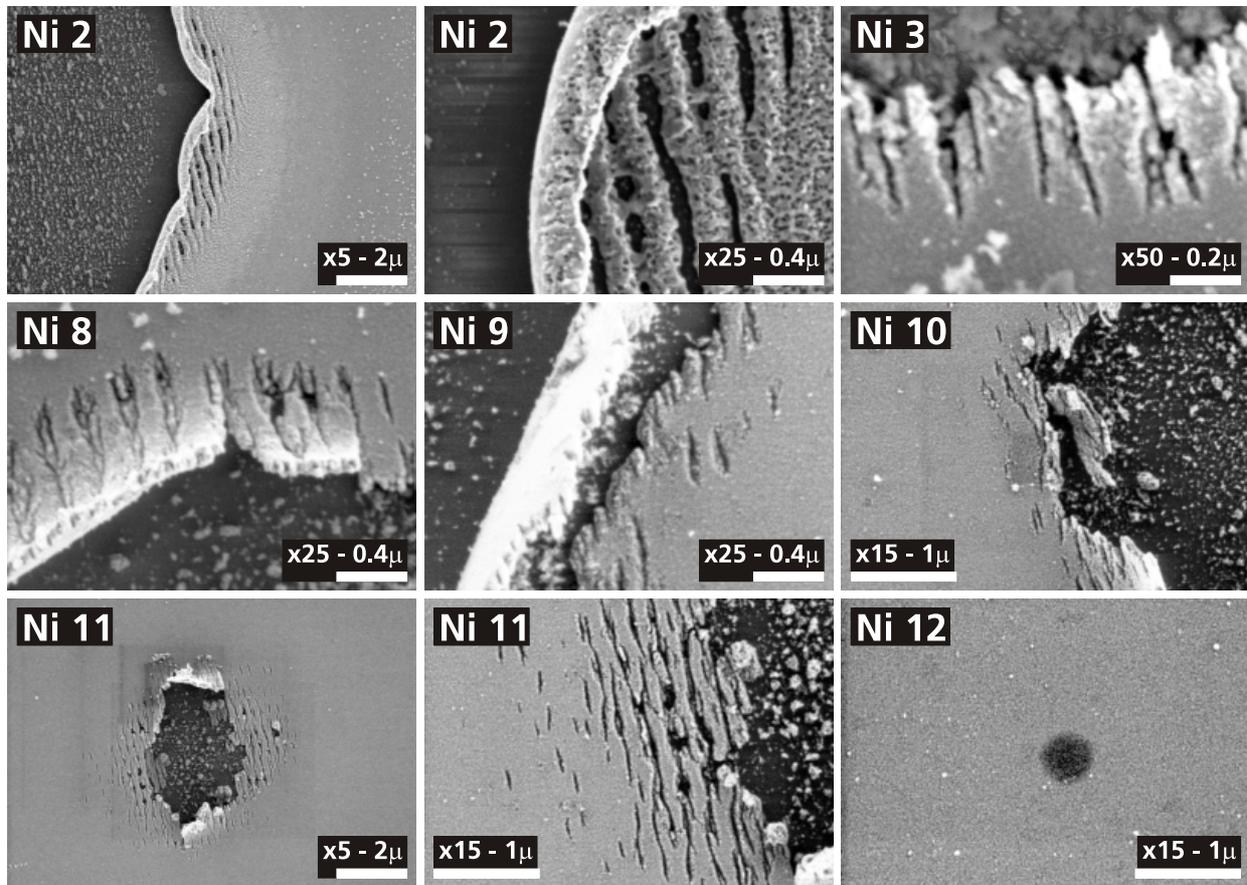
Der Ursprung dieser Transmissionsfunktion kann mit der (einfachen) Annahme verstanden werden, dass der Laserstrahl das Material bis zu dem Radius  $r$  zerstört bzw. evaporiert, der im lateralen Intensitätsprofil  $F(r)$  des Strahls der Schwellfluenz  $F_{\text{th}}$  entspricht:  $F'(r) = F \cdot e^{-r^2} \stackrel{!}{=} F_{\text{th}}$ . Die freigelegte Fläche  $A$ , also unter den einfachen Annahmen dieser Abschätzung die Transmissionsfunktion, hängt damit logarithmisch von der Fluenz ab:  $A(F) \sim \ln(F/F_{\text{th}})$  bzw. lässt sich mit dem Anfang einer Potenzreihenentwicklung durch den bereits formulierten Zusammenhang  $A(F) \sim T(F) \sim 1 - F_{\text{th}}/F$  beschreiben.

Von den mikroskopischen Aufnahmen werden hier zum größten Teil die Aufnahmen gezeigt, die mit Rasterelektronenmikroskopen (SEM) gemacht wurden. Die Abbildungen fassen die Aufnahmen für Gold (Abb.(5.7)<sub>97</sub>, Abb.(5.8) und Abb.(5.9)), Nickel (Abb.(5.10)<sub>100</sub>, Abb.(5.11)<sub>101</sub> und Abb.(5.12)<sub>102</sub>), Molybdän (Abb.(5.13)<sub>103</sub>, Abb.(5.14)<sub>104</sub> und Abb.(5.15)<sub>105</sub>) und Chrom (Abb.(5.16)<sub>105</sub> und Abb.(5.17)<sub>107</sub>) zusammen. Es werden jeweils zunächst in einem Maßstab systematisch die Löcher gezeigt, die mit zunehmender Fluenz geschossen wurden. Details dieser Aufnahmen werden in einer weiteren Abbildung gezeigt. In der dritten Abbildung zu jedem Metall wird außerdem ein Vergleich von SEM, SFM und optischem Mikroskop gegeben (bei Cr fehlt aufgrund der kleinen Anzahl der



**Abbildung 5.10.:** Bilderserie von Löchern in Nickel,  $d=100$  nm, die mit verschiedenen Fluenzen erzeugt wurden. Die Fluenz wird von links oben nach rechts unten kleiner, Ni#12 ist an der Ablationsschwelle aufgenommen.

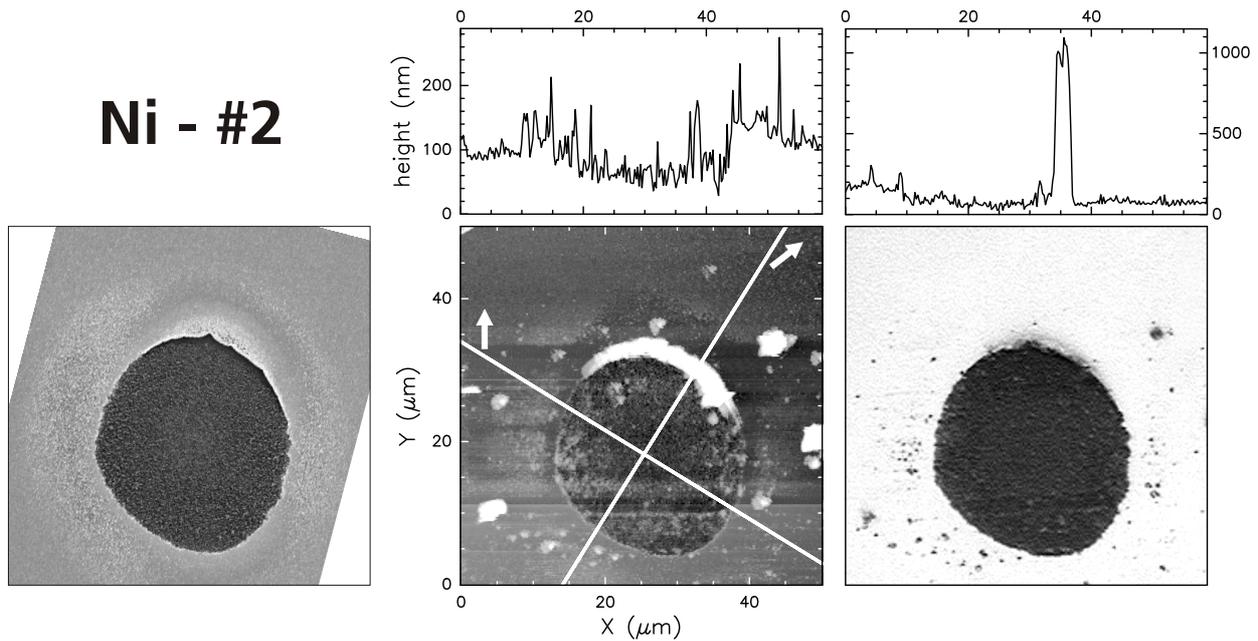
systematischen Bilder die Fluenzübersicht).



**Abbildung 5.11.:** Vergrößerungen exemplarischer Ausschnitte der Aufnahmen an Nickel, die in Abb.(5.10) gezeigt sind. Nickel ablatiert aufgrund seines duktilen Charakters in Kacheln, ist aber deutlich spröder als Gold. Eine Ähnlichkeit zu Molybdän im Bereich der Ablationsschwelle ist zu beobachten, vergleiche Ni#11 mit Mo#10 aus Abb.(5.14)<sub>104</sub>. *Ripples* zeigen sich bei allen Fluenzen in unterschiedlichen Formen.

In diesen Abbildungen äußert sich der Unterschied der duktilen und spröden Metalle Gold und Nickel bzw. Molybdän und Chrom. Die Lochbildung beim Gold beginnt schon bei kleinen Fluenzen mit dem Reißen des Films aufgrund von thermischen Spannungen, die zu einer schlagartigen Öffnung führen (Au#11 in Abb.(5.8)<sub>98</sub>). Das Filmmaterial ist weich und schiebt sich wellenartig ineinander. Nickel bildet bei der Zerstörung zwar wie die spröden Metalle auch Bruchstücke und zeigt Frakturen, löst sich aber in Kacheln vom Substrat, die duktil thermisch verformt sind (Ni#11 in Abb.(5.11)). An den Lochrändern zeigen sich Schmelzspuren (Ni#9), die sich bei höheren Fluenzen deutlicher ausbilden (Ni#2). Wie in den in Abb.(5.9)<sub>99</sub> und Abb.(5.12)<sub>102</sub> gezeigten Profilen von jeweils einem Loch in Au und Ni, die aus den rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen gewonnen wurden, zu sehen ist, erreichen die Schmelzkanten bei diesen beiden Metallen eine Höhe von etwa  $1\ \mu\text{m}$ , was der zehnfachen Filmdicke entspricht.

Anders verhalten sich Molybdän und Chrom. Makroskopische Veränderungen des Materials bestehen bei allen Fluenzen aus Ensembles von mikroskopischen Modifikationen: es

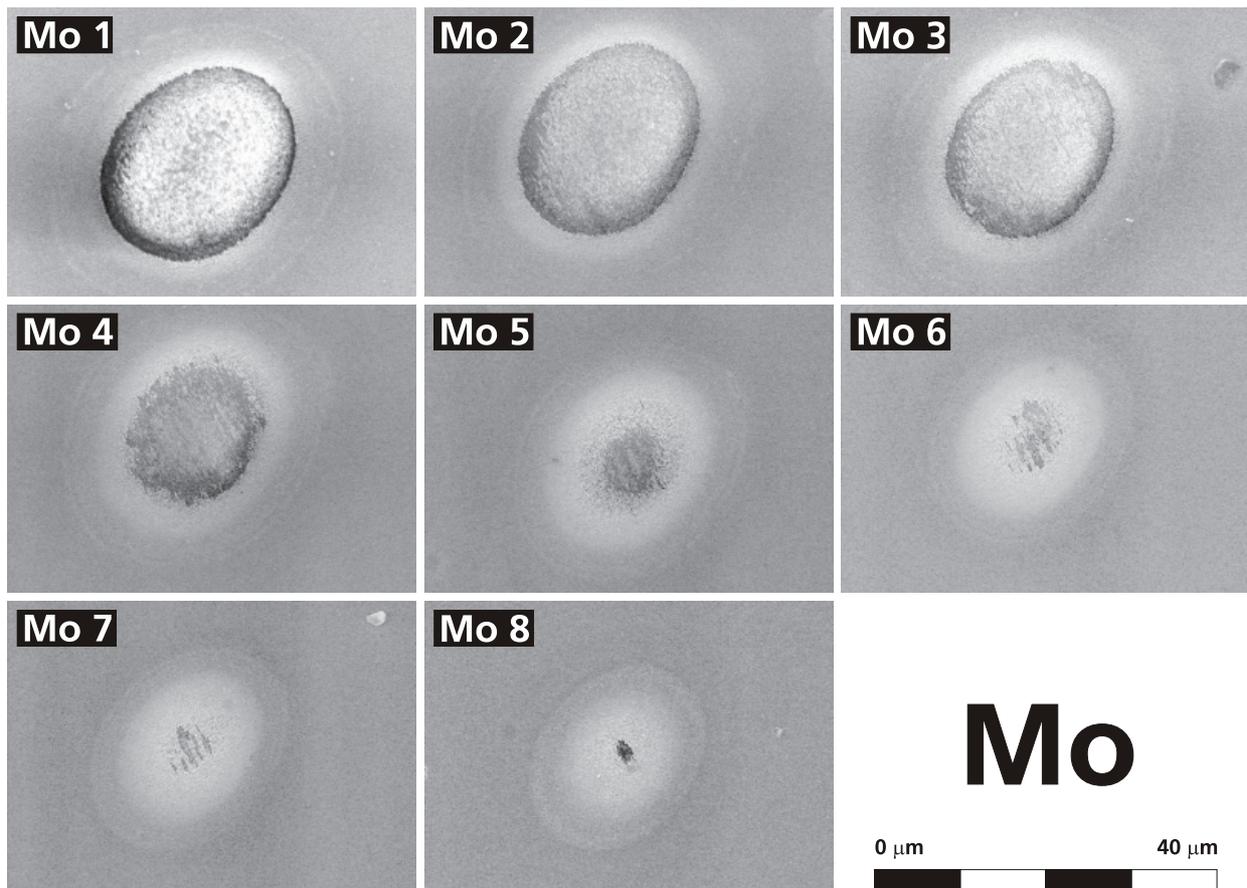


**Abbildung 5.12.:** Vergleich der verschiedenen Mikroskopietechniken an Nickel. In allen Aufnahmen ist das Loch Ni#2 gezeigt, links mit dem SEM aufgenommen, in der Mitte mit einem SFM, dem auch die Profile entnommen sind (durch die Pfeile zu unterscheiden), und rechts mit einem optischen Mikroskop in Reflexion.

sind keine langen, zusammenhängenden Risse zu erkennen und es bilden sich keine Kacheln aus. Stattdessen entstehen die Löcher durch Abtrag einer körnigen Struktur, die sich ausgebildet hat. Diese Körner haben bei den untersuchten Filmen mit einer Filmdicke von 100 nm Abmessungen in der Größenordnung von  $100 \times 300 \text{ nm}^2$ . Die Lochumgebung erhöht sich durch ausgelöstes Material um nicht mehr als die einfache Filmdicke.

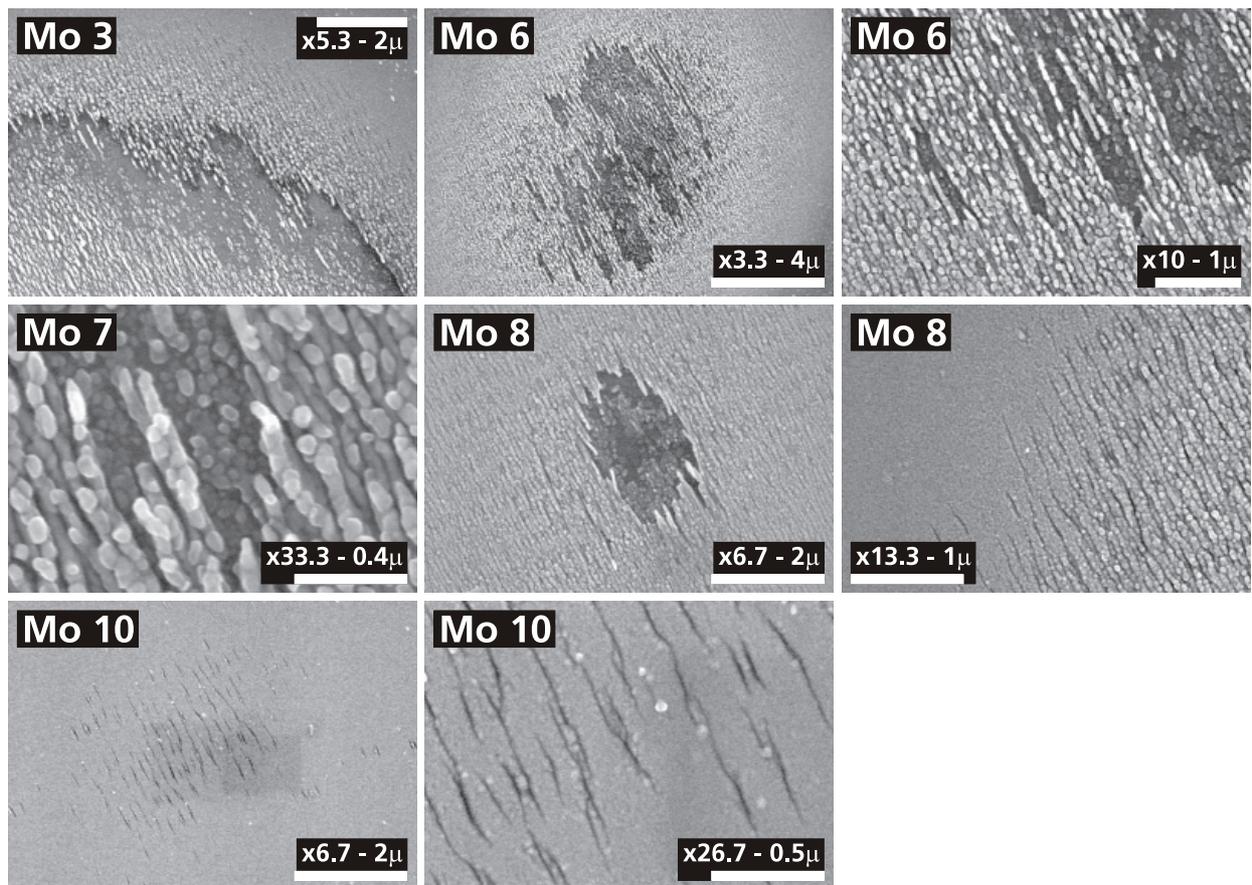
Im Vergleich mit den *in situ*-Daten in Abb.(5.5)<sub>94</sub> wird dieses unterschiedliche Ablationsverhalten zwischen duktilen und spröden Materialien widerspiegelt. Während bei Au und Ni die Zerstörung genau determiniert ist durch das Aufreißen des Films bzw. durch das Ablösen von Kacheln, was zu einer scharfen Schwelle im Streulichtsignal führt, zeigt sich das allmähliche Abtragen der Kornstruktur an Mo und Cr in einer etwas schwächeren Änderung im Streulichtsignal.

Die Änderung der Reflexionssignale in Abb.(5.5)<sub>94</sub> von Ni und Mo haben große Ähnlichkeit. In Kap.(5.3.1)<sub>91</sub> wurde vermutet, es könnte sich dabei um eine angeschmolzene Oberflächenschicht handeln. Unabhängigkeit von der letzten Erklärung der Ähnlichkeit, scheint sie auf eine vergleichbare Initiierung des Ablationsprozesses zurückzuführen zu sein. Die Aufnahmen aus dem Bereich der Ablationsschwelle (Ni#11 in Abb.(5.11)<sub>101</sub> und Mo#10 in Abb.(5.14)<sub>104</sub>) zeigen Risse mit einem Abstand von 150 – 300 nm. Die Breite der Kerben liegt bei 50 nm für Nickel und bei 10 nm für Molybdän. Andererseits nimmt der Mo-Film bei höheren Fluenzen eher die Struktur von Cr an, bei dem die Oberflächenveränderung mit der Bildung von sogenannten *Ripples*, die sich in Form von parallelen Wellenzügen ausbilden, beginnt. Die Periode der *Ripples* am Cr liegt nach Abb.(5.16)<sub>105</sub> und Abb.(5.17)<sub>107</sub> (Cr#4 und Cr#6) bei 300(50) nm, genauso wie die Periode der am Mo (500 nm-Film) (Mo#A in Abb.(A.3)<sub>129</sub>) und Ni (Ni#2 und Ni#8 in Abb.(5.11)<sub>101</sub>) beobachteten *Ripples*. Strukturen

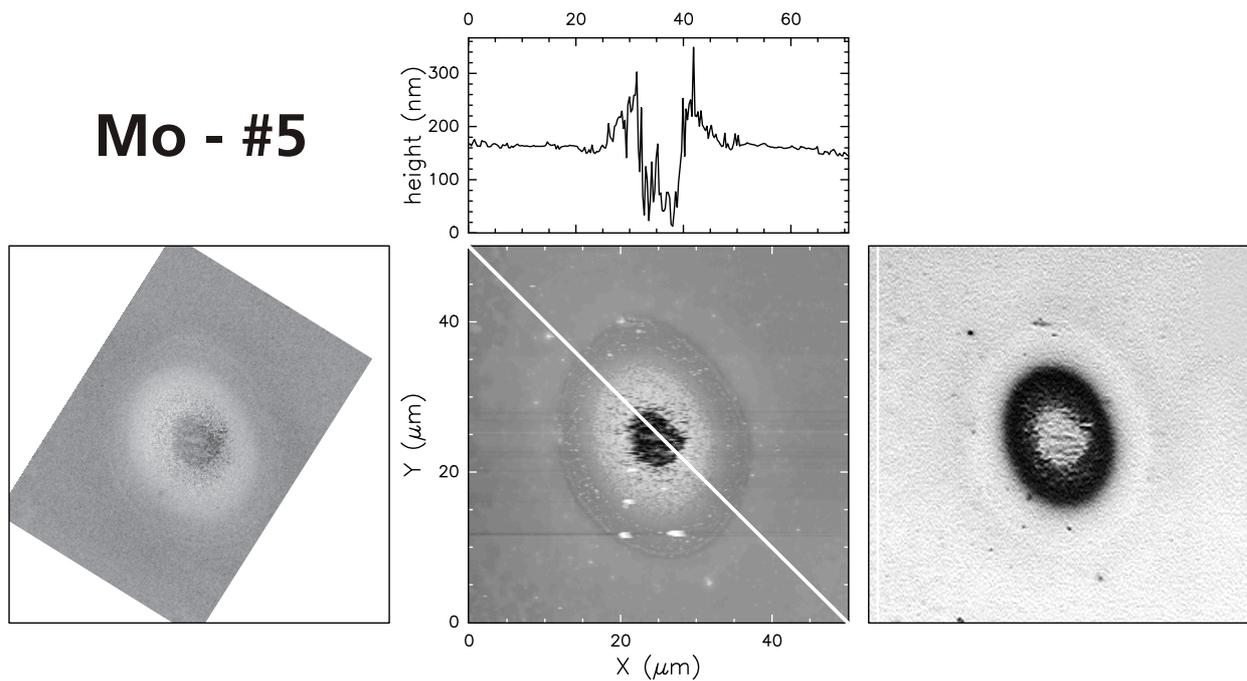


**Abbildung 5.13.:** Bilderserie von Löchern in Molybdän,  $d=100$  nm, die mit verschiedenen Fluenzen erzeugt wurden. Die Fluenz wird von links oben nach rechts unten kleiner, bei Mo#8 setzt das Transmissionssignal ein, vergleiche mit Abb.(5.5)<sub>94</sub>. Am Schmelzpunkt bei einer Fluenz von  $55 \text{ mJ/cm}^2$  (Mo#11) ist in den mikroskopischen Aufnahmen noch keine Veränderung der Morphologie zu beobachten.

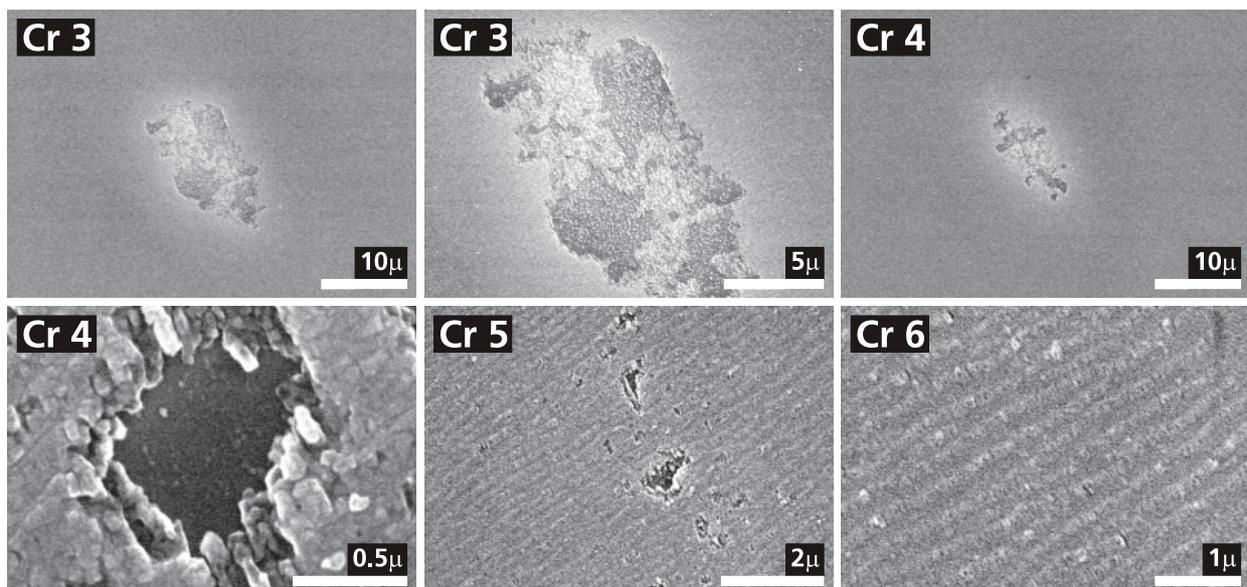
wie diese wurden schon vielfach beobachtet, siehe z.B. [137–139] und in der umfangreichen Referenzliste in [140]. Die Periode des sich ausbildenden (und selbst verstärkenden) Gitters ist nach van Driel *et al.* [139] bei  $cw$ -Anregungen intensitätsabhängig und ist bestimmt durch Wärmefluss, Oberflächenspannungen und Unterschiede in den optischen Konstanten von geschmolzenem und festem Material. Für hohe Fluenzen geht die Periode gegen die Wellenlänge des einfallenden Feldes. Für kurze Pulse ( $\tau < \text{ps}$ ) ist nach [139] die Periode durch die Interferenz von Streulicht und einfallendem Feld bestimmt und ebenfalls auf die Lichtwellenlänge festgelegt. Die verwendete Wellenlänge für alle Ablationsmessungen ist  $\lambda = 400$  nm und liegt damit höher als alle hier beobachteten *Ripple*-Perioden. Eine solche Abweichung zu kürzeren Perioden kann durch eine Einfallswinkelabhängigkeit verursacht werden, allerdings nicht in dem Maße wie sie hier beobachtet wird [140]. Die beobachtete Ausrichtung der *Ripples* ist parallel zur Laserpolarisation in Übereinstimmung mit der Literatur. Aus dem Profil von Cr#6 in Abb.(5.17)<sub>107</sub> kann eine Tiefe der *Ripples* von 20 nm abgelesen werden. Es ist unmittelbar einsichtig, dass die Bildung von *Ripples* zu einer deutlichen Änderung von Streu- und Reflexionssignal führt. Da die *Ripples* erst entstehen können, wenn das Material lokal durch Zufuhr von Wärme die starre Phase verlässt, was bei Au, Ni, Mo die feste Phase,



**Abbildung 5.14.:** Vergrößerungen relevanter Ausschnitte der Aufnahmen an Molybdän, die in Abb.(5.13)<sub>103</sub> gezeigt sind. Wie in der sich ausbildenden Kornstruktur zu erkennen ist, handelt es sich um ein sprödes Metall. Mo#10 liegt zwischen Ablations- und Transmissionsschwelle.



**Abbildung 5.15.:** Vergleich der verschiedenen Mikroskopietechniken an Molybdän. In allen Aufnahmen ist das Loch Mo#5 gezeigt, links mit dem SEM aufgenommen, in der Mitte mit einem SFM, dem auch das Profil entnommen ist, und rechts mit einem optischen Mikroskop in Reflexion. Das Profil zeigt, dass sich – anders als bei Au und Ni – keine hoch herausragenden Kacheln oder Aufwürfe bilden, sondern so wie beim Cr sich ablatiertes Material am Lochrand gleichmäßig verteilt abgelagert. Zur Festigkeit dieser Ablagerungen siehe Abb.(A.2)<sub>128</sub>.



**Abbildung 5.16.:** SEM–Aufnahmen der Löcher in Chrom bei unterschiedlichen Fluenzen und in unterschiedlichen Vergrößerungen. Von Cr#3 bis Cr#6 nimmt die Fluenz ab. Alle in dieser Arbeit definierten Schwellen liegen unterhalb der Fluenzen, bei denen diese Bilder gemacht wurden.

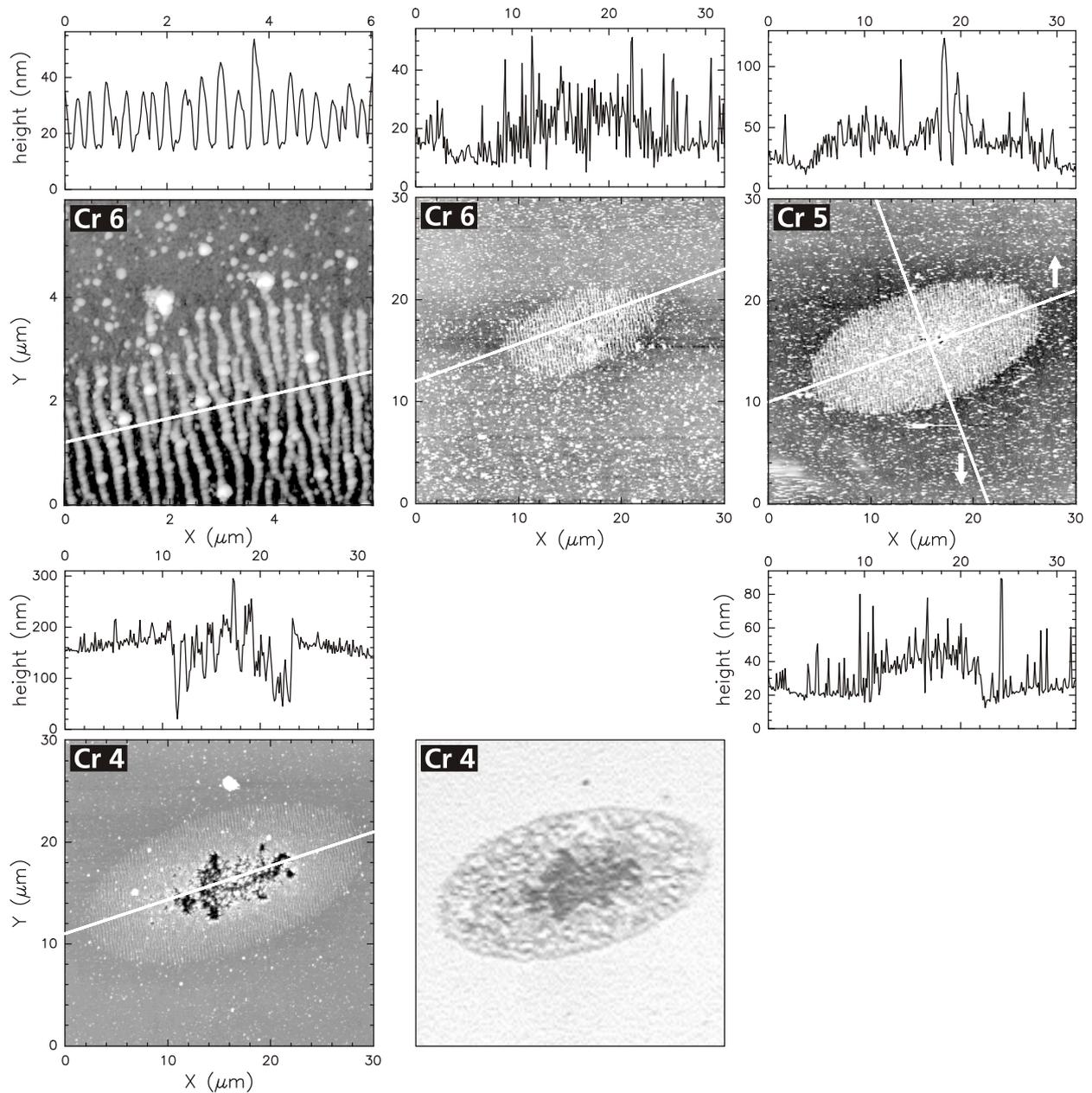
bei Cr die spröde Phase ist, sind sie mit verantwortlich für die gute Detektierbarkeit dieses Übergangs.

Die Ähnlichkeit von Cr- und Mo-Ablation beruht auf der bei beiden Metallen beobachtbaren entstehenden körnigen Struktur und auch auf der Bildung einer ähnlichen *Ripple*-Struktur, die am Mo allerdings erst bei einem 500 nm dicken Film auftritt. In den Bildern Mo#A, #B, #C und #G in der Abb.(A.3)<sub>129</sub> ist dies gezeigt. Aus diesen Aufnahmen geht auch hervor, dass die entstehenden länglichen Zapfen und Körner nicht unabhängig von der ausgebildeten *Ripple*-Struktur sind.

Während sich beim Mo die Körner entlang der *Ripples* und Risse ausrichten (siehe Mo#8 und Mo#10 in Abb.(5.14)<sub>104</sub>), bilden sich beim Chrom feine Risse in den *Ripples* quer zu deren Ausrichtung. Die Orientierung dieser Risse stimmt überein mit der der sich ausbildenden Körner (siehe Cr#4 und Cr#6 in Abb.(5.16)<sub>105</sub>), die damit anders als im Mo rechtwinklig zu den *Ripples* orientiert sind.

Die Interpretation der in Abb.(5.5)<sub>94</sub> gezeigten Signale ist stimmig mit den aus den mikroskopischen Aufnahmen zu entnehmenden Zuständen der Filme aus Gold, Nickel und Molybdän. Beim Chrom gibt es eine Diskrepanz zwischen *in-* und *ex situ*-Untersuchungen. Zumindest ist die Interpretation nicht so direkt wie bei den anderen Metallen möglich. Die ersten Löcher im Cr-Film sind in Cr#5 zu beobachten. Nach Tab.(5.3)<sub>97</sub> entspricht das einer Fluenz von  $95 \text{ mJ/cm}^2$ . Das Transmissionssignal setzt aber bereits etwas über  $50 \text{ mJ/cm}^2$  ein. Außerdem sind unterhalb von  $81 \text{ mJ/cm}^2$  gar keine Oberflächenveränderungen mit Hilfe der verwendeten Mikroskope beobachtet worden, obwohl die Ablationsschwelle bereits bei  $26 \text{ mJ/cm}^2$  detektiert wurde. Die Untersuchung der Löcher mit einem (niedrigauflösenden) optischen Mikroskop in Transmission sowie unter streifendem Lichteinfall bestätigt die Fluenzskalen. An dieser Stelle wäre eine höherauflösende Mikroskopiertechnik in Transmission sinnvoll, um die angesprochenen Haarrisse in den *Ripples* näher zu untersuchen. Die Tatsache, dass weder mit dem SFM noch dem SEM Oberflächenveränderungen bei niedrigeren Fluenzen aufgezeigt werden konnten, schließt deren Auflösbarkeit nicht unbedingt aus: es kann sein, dass die beschossenen Stellen schlichtweg nicht gefunden wurden, was bei geringen Defekten durchaus möglich ist, da diese in den "Such-Modi" der Mikroskop-Steuerungen nicht aufgelöst werden.

Einen Hinweis auf bei niedrigeren Fluenzen entstandene Oberflächenveränderungen geben zum einen die bereits sehr deutlich und mit relativ großer Amplitude ausgebildeten *Ripples* an der Einschussstelle Cr#6. Zum anderen zeigen die Cr-Filme eine Besonderheit, die in den Profilen der SFM-Aufnahmen zu erkennen ist: die mit dem Laserpuls beschossene Fläche hat sich aufgewölbt. Die Aufnahmen zeigen eine Erhöhung im Maximum der Aufwölbung von 30-40 nm in Cr#5 und 20 nm in Cr#6. Da eine reine thermische Ausdehnung in der Größenordnung von 20-40% ausgeschlossen werden kann, ist anzunehmen, dass sich der Film vom Substrat gelöst hat. In welcher Weise sich das auf das Transmissionssignal auswirkt und welche ausgezeichneten Fluenzen in den *in situ*-Kurven den Stadien der Ablösung zugeordnet werden können, geht allerdings aus den Messungen nicht hervor. Die erfolgreiche Beschreibung der Ablationsschwellen mit dem Zwei-Temperatur-Modell in Kap.(5.3.5)<sub>115</sub> gibt zwar keinen Aufschluss auf den Zerstörungsprozess, zeigt aber, dass die funktionalen Zusammenhänge des Energietransports, auf den sich diese Arbeit konzentriert, auch im Chrom gut beschrieben werden können.



**Abbildung 5.17.:** Untersuchung der Cr-Löcher mit dem SFM. Die kleinste Fluenz, bei der eine Oberflächenveränderung gefunden werden konnte, sind  $81 \text{ mJ/cm}^2$  (Cr#6). Hier sind *Ripples* zu erkennen mit einer Höhe von 20 nm. In den Profilen zeigt sich außerdem, dass sich die Oberfläche bis zu 40 nm angehoben hat, woraus auf eine Ablösung vom Substrat geschlossen werden kann.

Chrom wird häufig als Haftvermittler verwendet [104], um sich leicht lösende Materialien stärker an ein Substrat zu binden. Daher ist es hier um so erstaunlicher, dass sich bei Chrom als einzigem Film eine Ablösung von der Unterlage in den SFM-Bildern beobachten lässt. Bevor diese Bilder gemacht wurden, sind weitere Ablationsmessungen an Gold-Filmen durchgeführt worden, die im Unterschied zu den schon beschriebenen Filmen ebenfalls auf einen solchen Cr-Haftvermittler von 2 nm Stärke aufgebracht wurden. Es sollte damit überprüft werden, in welcher Art und Weise sich der Ablationsprozess der Au-Filme ändert, da in Abb.(5.8)<sub>98</sub> zu erkennen ist, dass sich das Material bei der Zerstörungsschwelle über das Substrat zusammengezogen und damit keine starke Haftung gezeigt hat. In Au#A in Abb.(A.1)<sub>127</sub> ist zu erkennen, dass sich dadurch in der Lochgeometrie kaum etwas ändert. Die Bilder Au#B und #C wurden an einem 500 nm dicken Au-Film, ebenfalls mit Cr-Haftvermittler gemacht. Hier zeigt sich lediglich eine stärkere Klumpenbildung als Folge von der größeren Schmelzmenge.

Damit zeigt weder der 2 nm-Vermittler noch der 100 nm-Cr-Film eine ausgeprägte Haftung an das Substrat.

### 5.3.3. Berücksichtigung von Inkubationseffekten

Wenn in der Messung die Schwellfluenz erreicht ist und das Material zerstört wird, sind auf die gleiche Stelle bereits mehrere tausend Laserschüsse gefallen. Bei Applikation nur eines einzigen Pulses reicht diese Fluenz möglicherweise nicht zur Zerstörung aus, wenn Inkubationseffekte bei dem Zerstörungsprozess eine Rolle spielen [141–144]. In dieser Arbeit wird der Ansatz von Jee *et al.* [141] verfolgt, diese möglichen Inkubationseffekte zu berücksichtigen und auf eine Einzelschussfluenz schließen zu können. Dies ist sinnvoll, da die Theorie im Sinne von Gl.(5.1)<sub>88</sub> keine Inkubationseffekte berücksichtigt und daher auch keine Vergleichbarkeit mit den Multischusschwellen ermöglicht. In [141] wird die Verbindung zwischen Multischuss-  $F_N$  und Einzelschusschwelle  $F_1$  durch

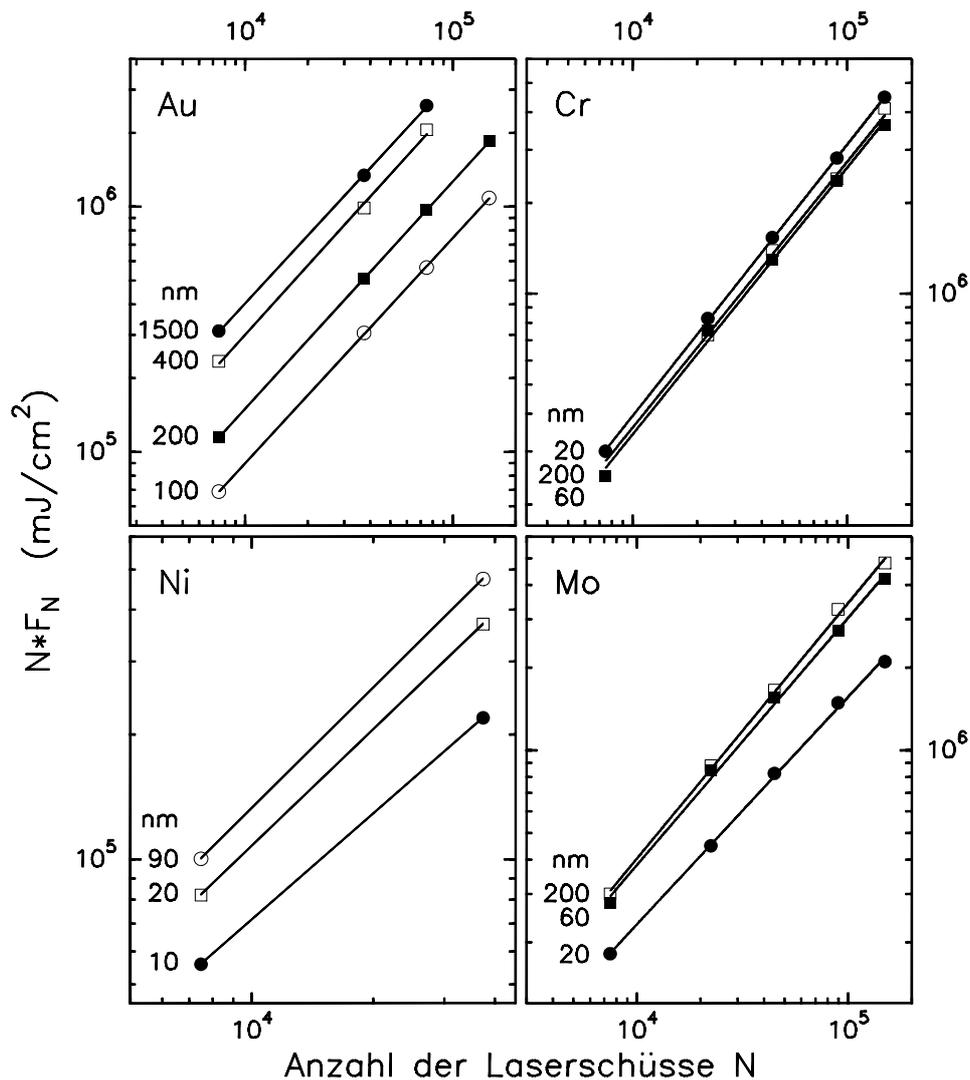
$$F_N = F_1 \cdot N^{S-1} \quad (5.2)$$

hergestellt, wobei  $N$  die Anzahl der Schüsse ist und  $S$  den Grad der Inkubation charakterisiert. Für  $S < 1$  liegt dabei eine Inkubation vor, für  $S > 1$  eine Aushärtung des Materials und für  $S = 1$  muss kein derartiger Effekt berücksichtigt werden:  $F_N = F_1$ . Der Koeffizient  $S$  lässt sich aus der Steigung der Geraden in einer doppellogarithmischen Auftragung von  $F_N \cdot N$  gegen  $N$  ermitteln,

$$\ln(F_N \cdot N) = S \cdot \ln(N) + \ln(F_1) \quad (5.3)$$

wie sie in Abb.(5.18) für die vier untersuchten Metalle gezeigt ist.

Daraus folgt die Einzelschusschwelle mit  $F_1 = F_N \cdot N^{1-S}$  bzw. der Faktor  $\xi = F_1/F_N = N^{1-S}$  zwischen Einzel- und Multischusschwelle. Die Ergebnisse sind in Tab.(5.4)<sub>110</sub> zusammengestellt. Zu Erkennen in der Abb.(5.18) ist die Filmdickenunabhängigkeit von  $S$  für Au und Ni. Im Fall von Cr und Mo ändern sich die Steigungen leicht zwischen den Filmdicken, was einen starken Einfluss auf den Faktor  $\xi$  hat. Zur Verdeutlichung ist in Abb.(5.19)<sub>110</sub> für diese beiden Metalle der Faktor  $\xi$  in Abhängigkeit der Schussanzahl aufgetragen, wie er



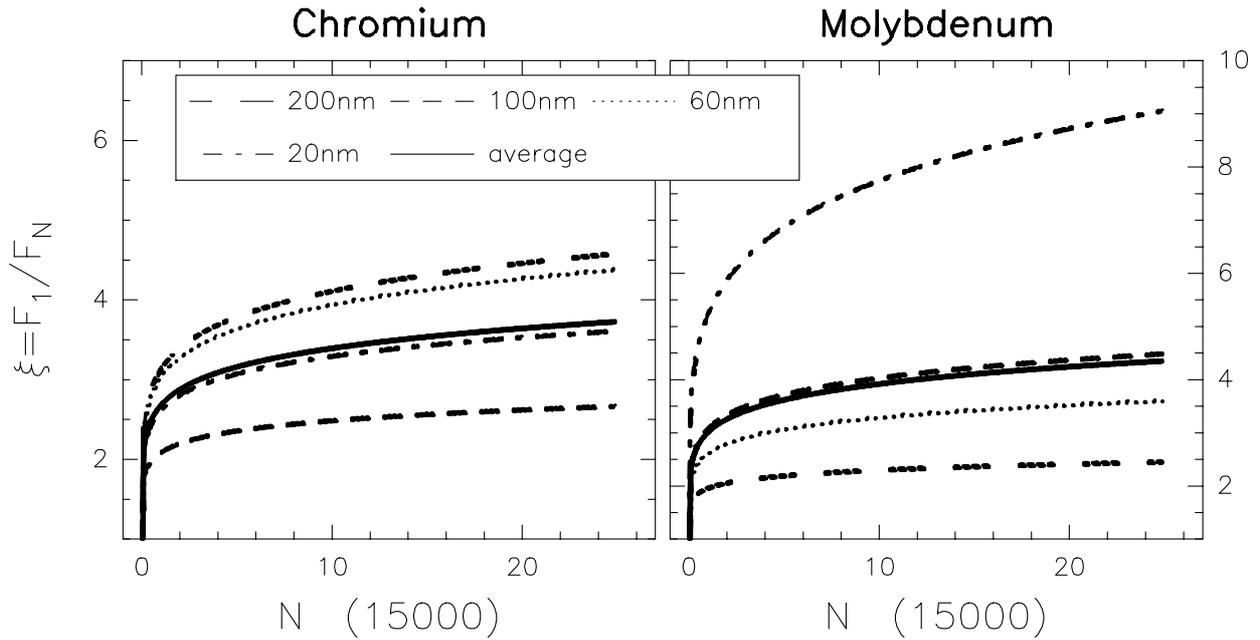
**Abbildung 5.18.:** Anpassung der Inkubationsfaktoren für Au, Ni, Mo und Cr nach der Theorie von Jee *et al.* [141]. Aus der logarithmischen Auftragung kann entsprechend der Gl.(5.3) der Faktor  $S$  extrahiert werden, der zur Berechnung der Einzelschussschwellen verwendet wird.

aus den aus Abb.(5.18) ermittelten Steigungen folgt. Aus der Auftragung in Abb.(5.20)<sub>111</sub> lässt sich keine systematische Filmdickenabhängigkeit der Inkubation erkennen, weshalb für die Berechnung der Einzelschussschwellen von Cr und Mo im Weiteren nur der Mittelwert verwendet wird. Diese Unsicherheit muss in der Fehlerberechnung der Ablationsschwellen berücksichtigt werden, liegt aber in einem akzeptablem Bereich für die Vielfalt der verwendeten Filmdicken.

Der in Tab.(5.4)<sub>110</sub> aufgelistete Faktor  $S$  liegt für alle untersuchten Metalle nahe Eins. Die verwendeten Filme zeigen also nur einen kleinen Inkubationseffekt. Dies war auch zu erwarten nach den linearen Anstiegen des Reflexionssignals unterhalb der Ablationsschwelle, wie in Abb.(5.5)<sub>94</sub> gezeigt ist, die für eine inerte Oberfläche sprechen. Mit den angegebenen Werten können aus den Messungen in der beschriebenen Weise die Einzelschussfluenzen berechnet werden, die in allen Abbildungen als “absorbierte Fluenz” bezeichnet ist. In die Berechnung dieser Fluenz geht neben dem Absorptionsvermögen der Probe auch die bestrahlte

**Tabelle 5.4.:** Ergebnisse der in Abb.(5.18)<sub>109</sub> gezeigten Bestimmung der Inkubationsfaktoren an den vier untersuchten Metallen.  $S$  ist nach Gl.(5.2)<sub>108</sub> der den Grad der Inkubation angegebende Exponent,  $\xi$  der Faktor, um den die Einzelschusschwelle  $F_1$  höher liegt als die Multischusschwelle  $F_N$ .

	Au	Ni	Cr	Mo
$S$	0.922(2)	0.965(2)	0.90(3)	0.89(3)
$\xi$	2.01(4)	1.37(3)	2.5(7)	2.8(8)



**Abbildung 5.19.:** Darstellung des Inkubationsfaktors  $\xi$  über der Anzahl der applizierten Laserpulse  $N$  an Cr und Mo. Die verschiedenen Faktoren folgen aus den Steigungsunterschieden in der Auftragung in Abb.(5.18)<sub>109</sub> für diese beiden Metalle. Es ist zu erkennen, dass die Schwankung zu stark unterschiedlichen Werten von  $\xi$  und damit  $F_1$  führt.

Fläche  $\pi r^2$  ein, die mit der auf S.43 besprochenen Rasierklagen–Methode vermessen wurde. Durch diesen Term entsteht ein weiterer Fehler bei der Berechnung der Fluenz, da die Radiusbestimmung dieses Spots zum einen auf der Annahme eines idealen Gauß–Profils beruht und zum zweiten der Radius  $r$  quadratisch in die Fluenz eingeht:

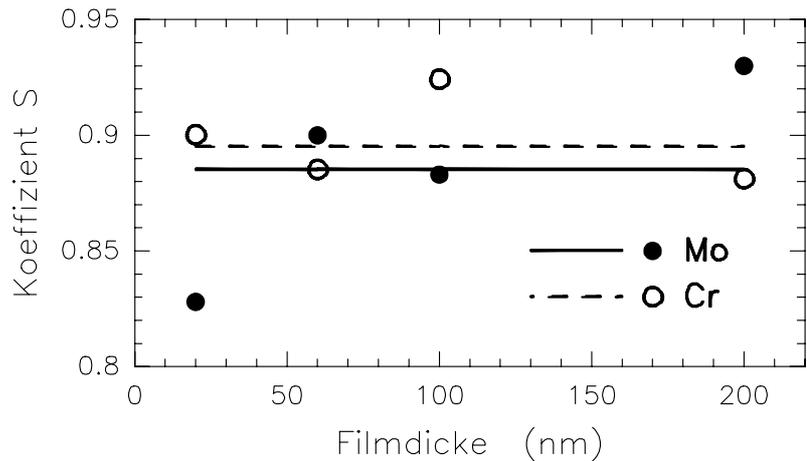
$$F_1 = \underbrace{W_0 \cdot \frac{I_{\text{ref}}(\alpha_{\text{th}})}{I_{\text{ref}}(45^\circ)} \cdot \frac{1}{v_{\text{rep}}}}_{\text{ext. Leistung}} \cdot \underbrace{\frac{1}{\pi r^2}}_{\text{int. Einzelschussfluenz}} \cdot \underbrace{A(d)}_{\text{ext. Energie pro Puls}} \cdot N^{1-S} \quad (5.4)$$

int. Multischussfluenz  $F_N$

Das zweite Produkt in Gl.(5.4) ist der mit Hilfe des Referenzsignals bei dem Ablationswinkel

**Abbildung 5.20.:**

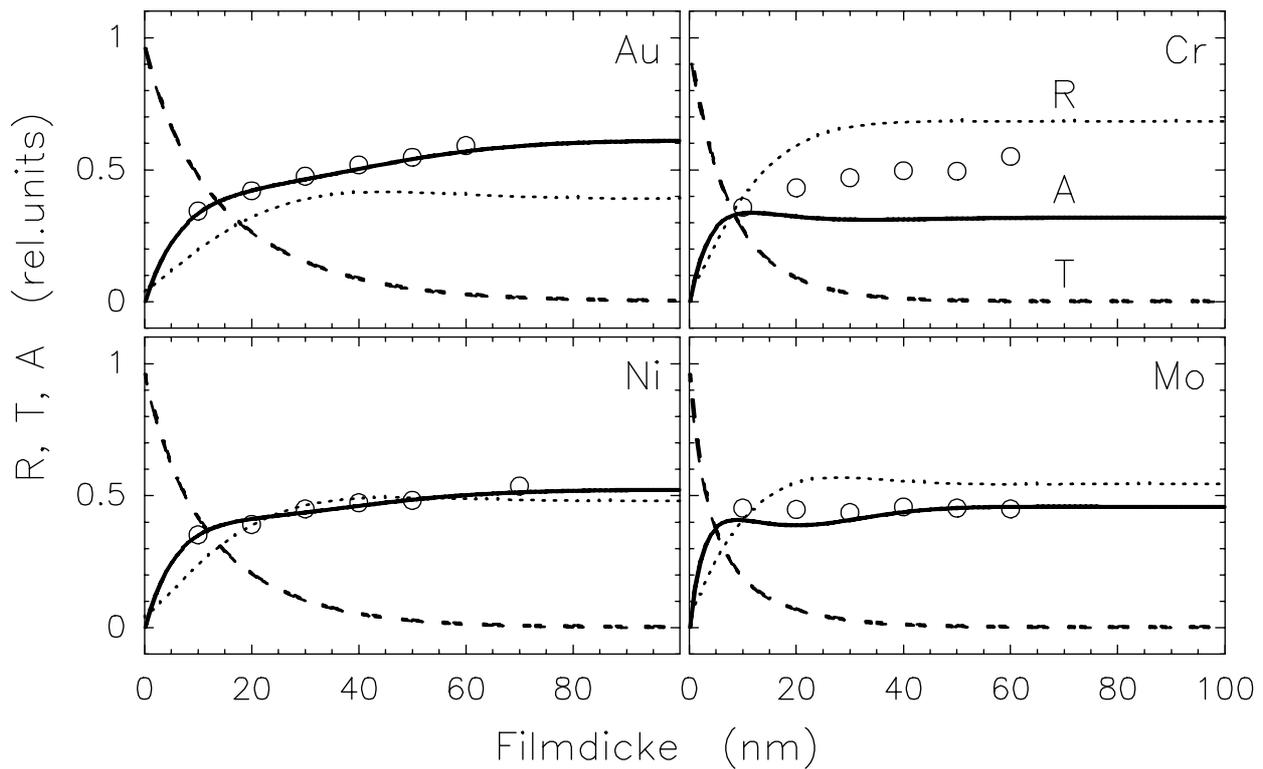
Filmdickenabhängigkeit der Inkubationsfaktoren an Cr und Mo: es ist keine Systematik zu erkennen. Daher wird für die Berechnung der Einzelschussschwellen in dieser Arbeit der Mittelwert von  $S$  bei beiden Metallen verwendet.



$\alpha_{th}$  bestimmte Bruchteil der Maximalleistung  $W_0$ ,  $A(d)$  ist das Absorptionsvermögen,  $v_{rep}$  die Repetitionsrate der Pulse. Die Filmdickenabhängigkeit der Absorption ist in Abb.(5.21)<sub>112</sub> für  $\lambda = 400$  nm gezeigt, berücksichtigt Mehrfachreflexionen im Film und beruht auf den optischen Konstanten für die *bulk*-Materialien aus [78]. Der Einfluss der Filmdickenabhängigkeit auf die interne Fluenz ist offensichtlich und verdeutlicht die Notwendigkeit der Berücksichtigung von Mehrfachreflexionen im Filmmaterial bei der Berechnung von absorbierten Energiedichten.

Da im folgenden Kapitel explizit die Filmdickenabhängigkeit der Ablationsschwelle untersucht wird, um darüber einen Zugang zu den die Energiedynamik bestimmenden Parametern zu erhalten, ist die Verwendung der korrekten Absorption der Filme von entscheidender Bedeutung für die Berechnung der für die Zerstörung notwendigen Fluenz. Wie gezeigt wird, gilt das nicht für die spätere Anwendung der in dieser Arbeit untersuchten Zusammenhänge.

Um die genaue Auswertung sicherzustellen, wurden daher die zu untersuchenden Filme in einem kommerziellen Spektrometer der Firma Beckman vermessen. Dazu wurden sowohl die Transmission als auch die Reflexion von Au, Ni, Cr, Mo als Funktion der Filmdicke aufgenommen. Eine genauere Beschreibung dieser Messung, insbesondere der Reflexionsmessung, findet sich ebenso wie die Spektren in Anhang B. Das Ergebnis der Untersuchungen ist, dass die hier gemessenen experimentellen Daten sehr gut mit den der Literatur [78] entnommenen *bulk*-Daten übereinstimmen, nachdem diese mit der theoretischen Filmdickenabhängigkeit multipliziert wurden. Wellenlängen- und Filmdickenabhängigkeit stimmen sehr gut überein beim Au, Ni und Mo. Cr zeigt stärkere Abweichungen, insbesondere bei den dickeren Filmen, siehe Abb.(B.4)<sub>134</sub>. Während sich die Abweichung beim 10 nm-Film kaum negativ äußert, da die Literatur-Reflexion etwas zu groß und die Transmission etwas zu klein ist und dadurch die Absorption annähernd gleich bleibt, führen die zu kleinen gemessenen Reflektivitäten bei den dickeren Filmen zu einer Unterschätzung der Ablationsschwelle, da die Absorption als zu klein angenommen wird. Die aus Abb.(1.20)<sub>34</sub>, Abb.(B.2)<sub>132</sub>, Abb.(B.3)<sub>133</sub> und Abb.(B.4)<sub>134</sub> entnommenen Absorptionsdaten bei  $\lambda = 400$  nm ( $A = 1 - R - T$ ), sind in der Abb.(5.21)<sub>112</sub> durch Kreise gekennzeichnet. Deutlich ist hier der Unterschied in den Cr-Daten zwischen Literatur und Messung mit dem Beckman-Spektrometer zu erkennen. Es ist zwar in der Dickenabhängigkeit eine leichte Senke in der Reflexion um  $d = 40$  nm zu erwarten, siehe Abb.(5.21)<sub>112</sub>, aber insbesondere die kleinen Reflexionswerte über den ganzen



**Abbildung 5.21.:** Reflexions- (gepunktete Linie), Transmissions- (gestrichelt) und Absorptionsvermögen (durchgezogen) von Au, Ni, Mo und Cr bei  $\lambda = 400 \text{ nm}$  in Abhängigkeit der Filmdicke wie es aus den *bulk*-Literaturwerten der optischen Konstanten [78] zusammen mit der Berücksichtigung von Vielfachreflexionen folgt. Die Kreise zeigen die experimentellen Werte der Absorption wie sie aus den in Abb.(1.20)<sub>34</sub>, Abb.(B.2)<sub>132</sub>, Abb.(B.3)<sub>133</sub> und Abb.(B.4)<sub>134</sub> gezeigten spektroskopischen Messungen folgen.

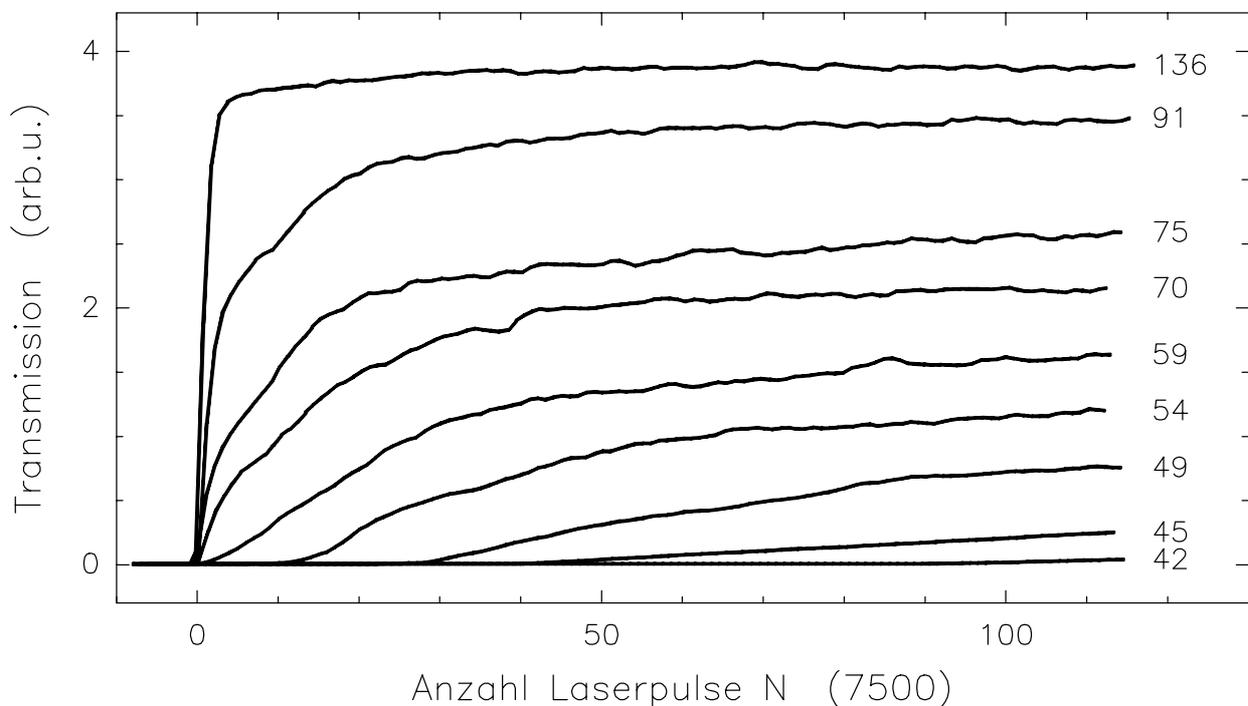
Wellenlängenbereich für den 50 nm und den 60 nm-Film am Cr, die aus Abb.(B.4)<sub>134</sub> zu erkennen sind, deuten darauf hin, dass hier eine nicht berücksichtigte Fehlerquelle liegt.

Während bei den anderen Materialien die sehr gute Übereinstimmung und konsistente Beschreibung als Bestätigung von theoretischer Filmdickenabhängigkeit, verwendeter Absorption zur Berechnung der internen Fluenz und der Filmqualität benutzt werden kann, muss aus den Messungen für die Chrom-Filme ein weiterer Faktor für die Fehlerberechnung der Ablationsschwellen berücksichtigt werden. Die Abweichung in der Abb.(5.21) in der Cr-Absorption führt bei dickeren Filmen zu einem Fehler von ca. 80% in der Ablationsschwelle, die im folgenden Kapitel besprochen wird.

### 5.3.4. Inkubationseffekte oberhalb der Ablationsschwelle

In dieser Arbeit wird die Energiedynamik in homogenen Metallfilmen untersucht. Die Auswertung der mikroskopischen Aufnahmen dient der Unterstützung der Interpretation der die Ablation auslösenden physikalischen Vorgänge. So wird auch der Einfluss von Inkubationseffekten mit der phänomenologischen Theorie von Jee *et al.* [141] zusammengefasst. Insbesondere zum Verständnis der Transmission und damit des eigentlichen Prozesses der Ablation und des ‐Loch-Bohrens‐ wird hier eine weitere Untersuchung angeschlossen, die die

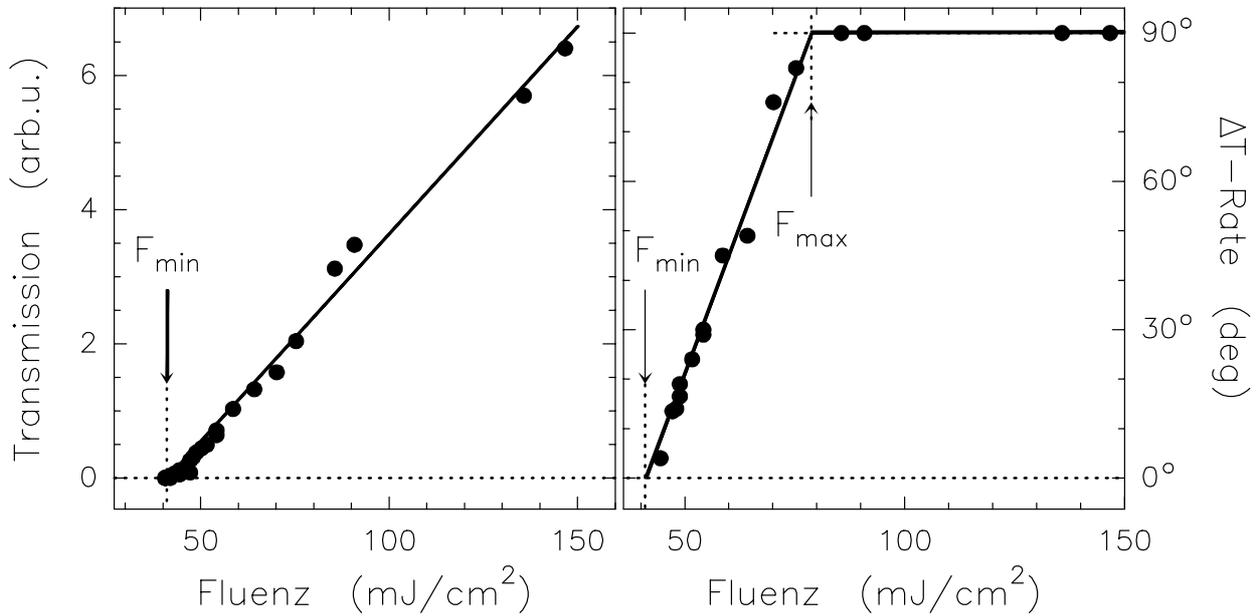
Inkubation oberhalb der Ablationsschwelle beleuchtet. Wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben wurde, wird die Ablationsschwelle über das Streulichtsignal festgelegt. Dies ist die kleinste Fluenz, bei der mit einer großen Anzahl von Laserpulsen das Probenmaterial zerstört werden kann. In den in Abb.(5.5)<sub>94</sub> gezeigten Daten wird nach Erreichen der Schwelle die Fluenz weiter erhöht und die *R*-, *T*- und *S*-Signale weiter protokolliert. Durch dieses Vorgehen wird die oberhalb der Schwelle sehr viel stärkere Inkubation mit der Variation der Fluenz überlagert. Um diesen Prozess des Materialabtrags quantitativ genauer zu untersuchen, wurde bei einem Set jeweils konstanter Fluenzen eine 500 nm dicke Mo-Probe über einen Zeitraum von einigen Sekunden mit der Repetitionsrate des Lasersystems von  $\nu_{\text{rep}} = 15 \text{ kHz}$  beschossen. Die in der Abbildung zu erkennende Differenz zwischen Schwelle und Einsetzen des Transmissionssignals am Chrom und Molybdän markiert den bei der folgenden Betrachtungen interessierenden Fluenzbereich.



**Abbildung 5.22.:** Transmissionssignal für verschiedenen Fluenzen an Mo, 500 nm, über der Anzahl der Laserpulse. Die Fluenz ist rechts in  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  angegeben. Ausgewertet werden das Endniveau der Transmissionssignale (Abb.(5.23)<sub>114</sub>-links), die Steigung nach Einsetzen des Signals (Abb.(5.23)<sub>114</sub>-rechts) und das Einsetzen der Transmission (Abb.(5.24)<sub>115</sub>).

In Abb.(5.22) sind die Transmissionsdaten dieser Messungen über der Anzahl der applizierten Pulse gezeigt. Eine sehr große Fluenz führt nach Öffnen des *Shutters* direkt zur Ablation des Films und zum Erreichen des Endtransmissionslevels. Je kleiner die Fluenz der Pulse ist, desto weniger instantan ist zum einen das Einsetzen der Transmission und zum anderen die Änderung des Transmissionssignals mit der Anzahl der Pulse. Wenn die Endniveaus der gezeigten Kurven der Transmission ohne Rückstände auf dem Quarzsubstrat entsprechen, also einem ausgebildeten Loch, so müssen diese mit den Pulsfluenz skalieren. Dies wird mit der Linearität in Abb.(5.23)<sub>114</sub>-links bestätigt. Aus dieser Geraden kann eine minimale Fluenz  $F_{\text{min}}$  abgelesen werden, die zum vollständigen Durchdringen des 500 nm-Mo-Films notwen-

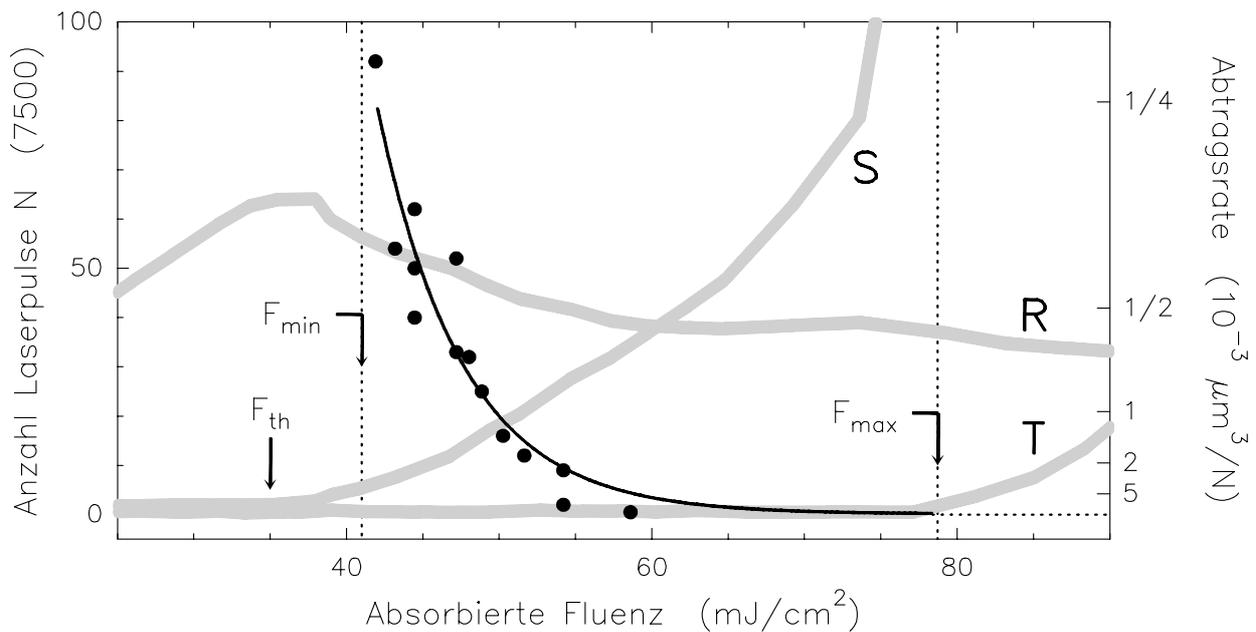
dig ist. Sie liegt bei  $F_{\min} = 41 \text{ mJ/cm}^2$ . Die Ablationsschwelle dieses Films liegt aber bei nur  $F_{\text{th}} = 35 \text{ mJ/cm}^2$ , siehe Abb.(5.26)<sub>120</sub> (Dreieck) und Abb.(5.24). Die Ablationsschwelle definiert also nur die Fluenz, bei der das Filmmaterial oberflächenzerstört wird, reicht aber nicht, um aus einem 500 nm–Krater das Metall auszulösen.



**Abbildung 5.23.:** Links: Linearität in dem erreichten Transmissionslevel über der Fluenz, was zu erwarten ist, wenn der Film nach der entsprechenden Anzahl Laserpulse vollständig durchgeschossen ist. Rechts: Der Winkel der Transmissionsänderung aus Abb.(5.22)<sub>113</sub> ist hier über der Fluenz aufgetragen, wodurch  $F_{\min}$  bestätigt und  $F_{\max}$  definiert wird. Die Linearität ist hier nur eine grobe Näherung der mit zunehmender Fluenz steigenden Abtragsrate, beschreibt die experimentellen Daten aber sehr gut.

Aus Abb.(5.22)<sub>113</sub> lässt sich außerdem eine fluenzabhängige Transmissions–Rate ablesen, die aus der Steigungen der Kurven nach Einsetzen eines  $T$ –Signals folgt und in Abb.(5.23)–rechts (in Winkleinheiten) gezeigt ist. Diese Daten bestätigen die links in der Abbildung ablesbare Schwelle  $F_{\min}$ . Die Linearität in der Transmissions–Rate (rechts) lässt einen  $1/\tan(F - F_{\min})$ –Zusammenhang für die Abtragsrate der Pulse vermuten. Diese Abtragsrate kann aus der Auftragung der Pulsanzahl bei Einsetzen der Transmission über der Fluenz, wie es in Abb.(5.24) gezeigt ist, bestimmt werden. Die Daten lassen sich allerdings besser durch einen exponentiellen Abfall beschreiben: zu hohen Fluenzen konvergiert die Anzahl der zum Durchdringen notwendigen Pulse schneller gegen die instantane Zerstörung. Mit der einfachen Annahme, dass ein Laserpuls jeweils eine flache Zylinderscheibe Material mit konstantem Radius aus dem Metallfilm abträgt, kann die in der rechten Skala gezeigte Abtragsrate berechnet werden (mit der Einheit *Volumen/Schuss*). Die mikroskopischen Aufnahmen haben natürlich gezeigt, dass diese Annahme eine zu starke Vereinfachung ist, wenn die Lochgeometrie mit in Betracht gezogen wird, vergleiche mit Abb.(5.6)<sub>95</sub>. Diese Rate kann trotzdem einen Eindruck der mittleren Bohrleistung vermitteln.

In der Abb.(5.24) sind außerdem, ebenso wie in Abb.(5.5)<sub>94</sub>, ausschnittsweise die Messdaten von Streulicht, Transmission und Reflexion eingetragen, woraus ersichtlich wird, in welcher Weise der Prozess des Bohrens durch die Wahl der Fluenz beeinflusst wird (die



**Abbildung 5.24.:** Charakteristische Größen für den Bohrprozess in einem 500 nm–Mo–Film oberhalb der Ablationsschwelle  $F_{th}$ . Die linke Ordinate bezeichnet die zum Einsetzen des T–Signals notwendige Pulsanzahl, rechts ist daraus eine Abtragsrate definiert. Grau eingetragen sind – wie in Abb.(5.5)<sub>94</sub> – das Streulicht-, Reflexions- und Transmissionsignal. Die durchgezogene Linie ist ein exponentieller Fit an die aus Abb.(5.22)<sub>113</sub> gewonnenen Daten und demonstriert die Bedeutung von  $F_{min}$  und  $F_{max}$ .

Messdaten sind ohne Skalen gezeigt). Neben der Ablationsschwelle wurde die charakteristische Schwelle  $F_{min}$  definiert, oberhalb derer sich die bis zur Transmission nötige Pulsanzahl für zunehmende Fluenz verringert sowie die Schwelle  $F_{max}$ , die dem Fluenzwert für die Transmissions–Rate von  $90^\circ$  aus der Abb.(5.23)–rechts entspricht. Da die Variation der Fluenz für eine Messung wie in Abb.(5.24) im Vergleich zu der Inkubation von Defekten<sup>6</sup> schnell erfolgt, setzt das Transmissionssignal nur sehr kurz vor  $F_{max}$  ein. Diese Abbildung belegt, dass die Interpretationen der Vorgänge sowie die Definition der verschiedenen Schwellen auf dieser phänomenologischen Ebene sehr konsistent sind.

Interessant, aber in den vorgestellten Experimenten nicht aufgelöst, wäre die Untersuchung der Vorgänge in dem Material zwischen den gut definierten Fluenzen  $F_{th}$  und  $F_{min}$ , da in diesem Bereich zwar Oberflächenablation aber kein (auf diesen 500 nm–Mo–Film bezogen erfolgreicher) Bohrprozess stattfindet.

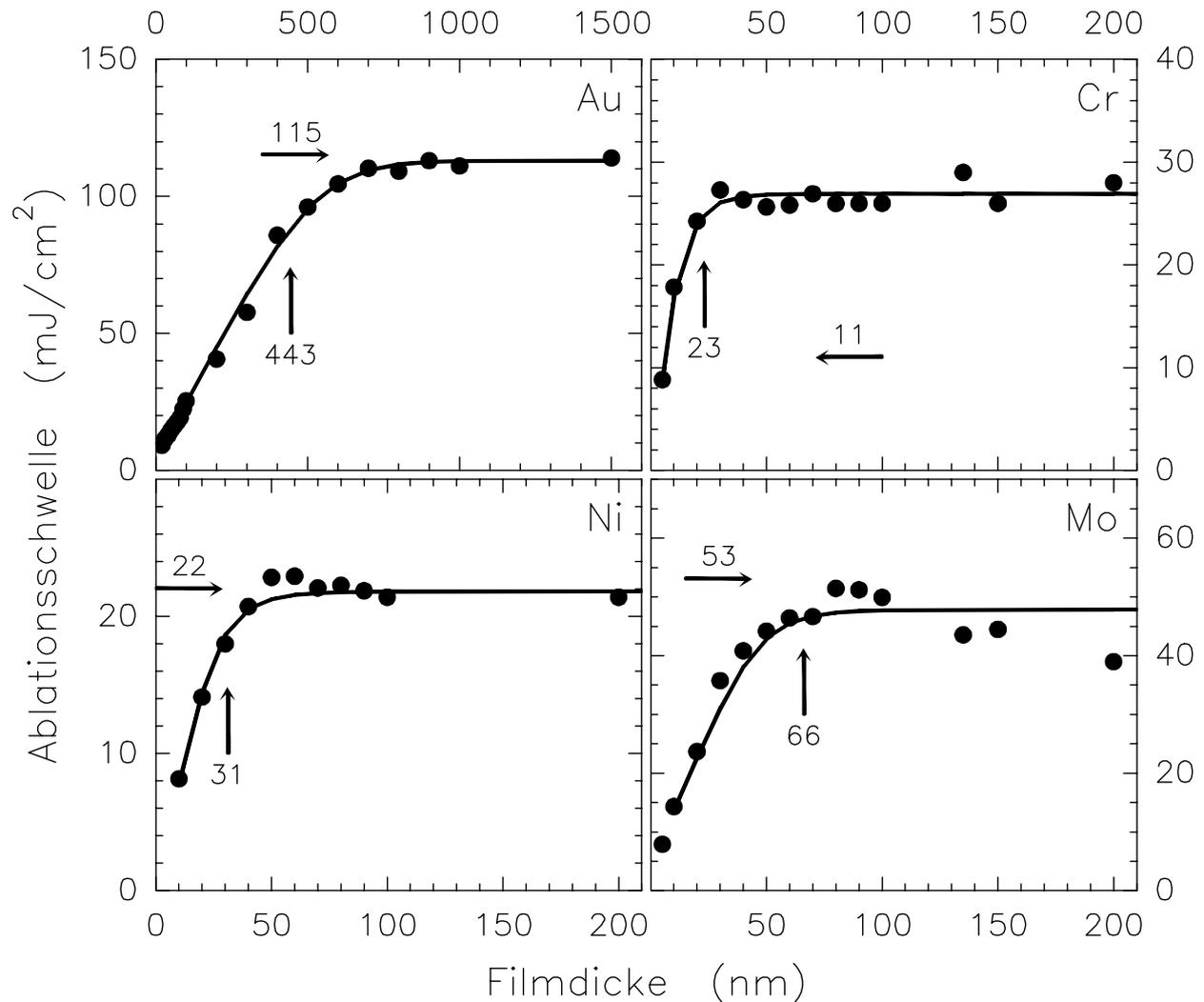
### 5.3.5. Filmdickenabhängigkeit

Mit diesen Vorbetrachtungen insbesondere der ausführlichen Beschreibung der erwarteten Zusammenhänge der Diffusionslänge der heißen Elektronen  $L_c$ , Gl.(1.35)<sub>27</sub>, und der Ablationsschwelle  $F_{th}$ , Gl.(5.1)<sub>88</sub>, in Kap.(1.3.3)<sub>22</sub> sowie der Zusammenfassung in Kap.(5.2)<sub>88</sub>, werden

<sup>6</sup> Vergleiche mit Abb.(5.22)<sub>113</sub>: die Filme werden mit einer Repetitionsrate von 15 kHz beschossen. Da für die Signalauswertung mit der LockIn–Technik ein Chopper in den Strahlengang gebracht wird, der die Anzahl der applizierten Pulse halbiert, entsprechen die Zahlen an der Abzisse in dieser Abbildung Sekunden Wartezeit.

in diesem Kapitel die Ergebnisse der experimentellen Überprüfung gezeigt.

Die Messungen, die exemplarisch in Abb.(5.5)<sub>94</sub> für die 100 nm–Filme gezeigt worden sind, können jetzt für alle vorhandenen Filmdicken wiederholt und die Ergebnisse mit der Theorie von Corkum *et al.* [5] verglichen werden. Das wichtigste Ziel dieser Untersuchungen ist es, einen Wert für die Elektron–Phonon–Kopplungskonstante  $g$  aus den Daten zu gewinnen.



**Abbildung 5.25.:** Filmdickenabhängigkeit der Ablationsschwelle an Au, Ni, Cr und Mo. Horizontale Pfeile kennzeichnen den nach Gl.(5.1)<sub>88</sub> berechneten Wert der erwarteten Fluenz  $F_{th}$ , vertikale Pfeile den Wert der Eindringtiefe der Elektronen nach Gl.(1.35)<sub>27</sub>. Die Linien sind Anpassungen mit dem Zwei–Temperatur–Modell, die die experimentellen Daten ausgezeichnet beschreiben können.

In der Abb.(5.25) sind die aus Kurven wie in Abb.(5.5)<sub>94</sub> bestimmten Ablationsschwellen in Abhängigkeit der Filmdicke aufgetragen. Bei allen untersuchten Metallen zeigen die Ablationsschwellen das erwartete Verhalten: unterhalb einer gewissen Filmdickengrenze nimmt die Ablationsschwelle linear mit der Filmdicke zu und bei großen Filmdicken sättigt die Ablationsschwelle bei einem Grenzwert. Dies wurde allgemein im Zusammenhang mit

Abb.(5.3)<sub>92</sub> diskutiert. Filme mit  $d < L$  sind homogen geheizt, und eine Veränderung der Filmdicke in diesem Bereich führt zu einer proportionalen Energiedichteveränderung:  $\partial F \sim \partial d$ . Ist die Filmdicke deutlich größer als die Reichweite der deponierten Energie  $d \gg L$ , so hat sie keinen Einfluss mehr auf die Energiedichte und damit die Ablationsschwelle. Mit  $L_c$ , definiert in Gl.(1.35)<sub>27</sub>, wurde ein analytischer Ausdruck für die theoretische Eindringtiefe bei Anregung mit kurzen Laserpulsen ( $\tau < \tau_c$ ) gegeben, der die mit Hilfe des TTM berechnete numerische Eindringtiefe sehr gut auf einen charakteristischen Term reduziert, vergleiche Abb.(1.12)<sub>25</sub>. In Abb.(5.3)<sub>92</sub> ist das mit den Literaturwerten aus Tab.(3.2)<sub>66</sub> berechnete und in Tab.(5.1)<sub>91</sub> aufgelistete  $L_c$  gekennzeichnet. Diese sehr gute Übereinstimmung von  $L_c$  mit dem Ende des linearen Bereichs von  $F_{th}(d)$  ist eine Bestätigung der Theorie von Corkum [5].

Aus der ausgeprägten Filmdickenabhängigkeit der Messung der Ablationsschwelle unterhalb von  $d = 50$  nm für Ni und Cr, unter 70 nm bei Mo und unter 700 nm beim Au kann bereits eine Richtlinie für die anwendungsbezogene Materialbearbeitung abgeleitet werden: Filme mit  $d < L_c$  können mit geringeren Pulsenergien bearbeitet werden.

Auffällig beim Vergleich der verschiedenen Metalle ist insbesondere die sehr viel höhere Ablationsschwelle  $F_{th}$  und die größere Eindringtiefe  $L_c$  beim Gold im Vergleich zu den Übergangsmetallen. Dies spiegelt wie erwartet die unterschiedlich starken Elektron–Phonon–Kopplungen wider. Große Werte von  $g$  führen durch die im Zusammenhang mit dem *Dip* diskutierten Energiebindung zu hohen Energiedichten in den oberflächennahen Regionen, siehe dazu Abb.(1.13)<sub>26</sub>. So wird die Eindringtiefe beim Gold von 440 nm im Vergleich zu den anderen Metallen mit Werten von  $L_c \ll 100$  nm durch das kleinere  $g$  verursacht. Auch die Bedeutung der ballistischen Elektronen kann aus dieser Messung beurteilt werden:  $L_c(\text{Ni}) \approx 30$  nm schließt einen Diffusionsanteil der ballistischen Elektronen aus, bzw. reduziert ihn auf vernachlässigbar kleine Werte.

Im Weiteren kann aus der sehr guten Beschreibung der Daten durch das Zwei–Temperatur–Modell mit der Annahme der Schmelztemperatur als Phasenübergangstemperatur (für Au, Ni und Mo) geschlossen werden, dass es sich bei den beobachteten Ablationsschwellen um rein thermisch induzierte Übergänge handelt. Das ist beim Mo nicht unbedingt naheliegend, da es sich dabei um ein sprödes Metall handelt.

Für die Berechnung mit dem TTM wurden in einem ersten Schritt die Werte der Gitter–Wärmekapazität  $C_l$  an den linearen Anstieg angefitet, da in diesem Bereich der Film homogen geheizt ist und damit die Steigung proportional  $C_l$  ist. Mit diesem Wert können dann die filmdickenunabhängigen Werte für  $K_e$ ,  $g$  und ein *Offset* bestimmt werden. Die Abbruchbedingung der Simulation ist die Übereinstimmung von maximaler Gittertemperatur und der Phasenübergangstemperatur, für Au, Ni und Mo die Schmelztemperatur. Beim Chrom wurde die Phasenübergangstemperatur als weiterer Fitparameter verwendet, um damit den spröde–duktilen Phasenübergang zu beschreiben.

Die physikalische Bedeutung in dem *Offset* liegt in der im Phasenübergang benötigten Energiedifferenz, die durch *Ripple*-, Riss–Bildung oder den Evaporierungsprozess verursacht wird. Mit Hilfe der Literaturwerte für die Schmelzenthalpie könnten daraus Schmelztiefen abgeschätzt werden. Für Au z.B. ergibt sich mit  $H_{Lit} = 1.21 \cdot 10^6 \text{ mJ cm}^{-3}$  [105] und dem *Offset* von  $I_{off} = 5(2) \text{ mJ cm}^{-2}$  eine Schichtdicke von ca. 40 nm. Da dieser Fitparameter aber einen relativ großen Fehler hat und auch keine Korrelationen zu dieser Tiefe in den mikroskopischen Aufnahmen gefunden werden konnten, wird der Aspekt dieser Abschätzung hier

nicht weiter untersucht.

Während für praktische Anwender mit dieser Bestätigung der Zusammenhänge die Möglichkeit der Berechnung von  $F_{\text{th}}$  und  $L_c$  durch Literaturwerte besonders wichtig ist, kann umgekehrt aus einer wie hier vorgestellten filmdickenabhängigen Messung von  $L_c$  mit Gl.(1.35)<sub>27</sub> auf  $g$  geschlossen werden, ohne weitere theoretische Modelle implementieren und ohne den absoluten Wert der absorbierten Fluenz bestimmen zu müssen.

Die Ergebnisse der Anpassungen der mit dem Zwei-Temperatur-Modell berechneten Ablationsschwellen an die mit dem in Abb.(5.4)<sub>93</sub> gezeigten Aufbau experimentell bestimmten Ablationsschwellen sind in der folgenden Auflistung zusammengefasst:

- Gold

- ▷  $g = 2.0(4) \cdot 10^{16} \text{ Wm}^{-3}\text{K}^{-1}$  ist in sehr guter Übereinstimmung mit den Werten aus den Messungen der transienten Reflektivitäten [11, 36] und den in Kap.(3)<sub>47</sub> gezeigten *Dip*-Messungen.
- ▷  $C_l = 1.9(8) \cdot 10^6 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$  stimmt mit  $C_l = 2.45 \cdot 10^6 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$  aus [105] überein.
- ▷  $F_{\text{th}} = 113(34) \text{ mJ cm}^{-2}$  entspricht sehr gut dem mit Gl.(5.1)<sub>88</sub> berechneten Wert, wenn der experimentell ermittelte Wert für  $C_l$  verwendet wird:  $F_{\text{th,theo}} = 115 \text{ mJ cm}^{-2}$ . Mit dem Literaturwert für  $C_l$  ergibt sich  $F_{\text{th,theo}} = 150 \text{ mJ cm}^{-2}$ , was sehr gut das Ergebnis aus [127] von  $F_{\text{th,theo}} = 140 \text{ mJ cm}^{-2}$  bestätigt. Dieser Unterschied in  $F_{\text{th}}$  und  $C_l$  kann durch eine zu klein berechnete Schwellfluenz verursacht sein. Diese Unsicherheit ist in dem  $\approx 30\%$ -Fehler enthalten, der durch die Einzel-schussextapolation (Kap.(5.3.3)<sub>108</sub>) und die Laserspotflächenbestimmung (S.43) entsteht.

- Nickel

- ▷  $g = 36(15) \cdot 10^{16} \text{ Wm}^{-3}\text{K}^{-1}$  dies entspricht der Hälfte des von [145] bestimmten Wertes, was eine normale Schwankung in der Ermittlung von  $g$  an unterschiedlichen Proben ist. Eine bessere Vergleichbarkeit wird erreicht, wenn die verschiedenen Techniken an einer Probe angewendet werden, wie die Übereinstimmung der  $g$ -Werte aus Gold-Messungen in transienter Reflektivität, *Dip* und Ablation demonstrieren.
- ▷  $F_{\text{th}} = 22(7) \text{ mJ cm}^{-2}$  ist in ausgezeichneter Übereinstimmung mit [69] und dem durch Gl.(5.1)<sub>88</sub> berechneten Wert.

- Molybdän

- ▷  $g = 13(5) \cdot 10^{16} \text{ Wm}^{-3}\text{K}^{-1}$  ist sechs mal größer als der von [5] ermittelte Wert. Das ebenfalls von [5] abgeleitete  $L_c$  kann aber nur mit dem hier bestimmten Wert von  $g$  mit den experimentellen Daten in Einklang gebracht werden. Außerdem liegt der von [5] mit dem gleichen Verfahren der Bestimmung der pulslängenabhängigen Ablationsschwelle ermittelte Kopplungswert von Kupfer um einen Faktor zehn

unter früheren Resultaten [23] und weicht um einen Faktor zwanzig von der theoretischen Erwartung nach [146] ab.

- ▷  $F_{\text{th}} = 48(15) \text{ mJ cm}^{-2}$  stimmt mit dem theoretischen Wert  $F_{\text{th}} = 53 \text{ mJ cm}^{-2}$  überein.

- Chrom

- ▷  $g = 42(17) \cdot 10^{16} \text{ Wm}^{-3} \text{ K}^{-1}$  stimmt ausgezeichnet mit dem Wert aus [58] überein.
- ▷  $C_l = 3.5(12) \cdot 10^6 \text{ Jm}^{-3} \text{ K}^{-1}$  stimmt mit dem Literaturwert von  $2.7 \cdot 10^6 \text{ Jm}^{-3} \text{ K}^{-1}$  überein [105]; auch die Gesamtwärmekapazität  $A_e \cdot T_e + C_l$  stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit den Literaturwerten überein, liegt aber systematisch etwas zu hoch.
- ▷  $F_{\text{th}} = 26 \text{ mJ cm}^{-2}$  liegt im Vergleich zu dem theoretischen Wert von  $11 \text{ mJ cm}^{-2}$  viel zu hoch. Siehe auch Abb.(5.27)<sub>121</sub>.
- ▷  $T_{\text{sd}} = 1606 \text{ K}$  stimmt sehr gut mit [107] überein.

Folgende Werte für Leitfähigkeit und Wärmekapazität stimmen mit den Literaturangaben überein und wurden daher auf die Literaturwerte fixiert:  $K_e(\text{Au}) = 318 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [105],  $K_e(\text{Ni}) = 91 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [105],  $C_l(\text{Ni}) = 3.8 \cdot 10^6 \text{ Jm}^{-3} \text{ K}^{-1}$  [69, 105] und  $C_l(\text{Mo}) = 2.8 \cdot 10^6 \text{ Jm}^{-3} \text{ K}^{-1}$  [105].

Der eventuell aus den in Abb.(5.25)<sub>116</sub> gezeigten Daten zu vermutende Abwärts-Trend der Mo-Ablationsschwellen für große Dicken kann bei Messungen an weiteren Probenreihen nicht bestätigt werden. Dazu sind in Abb.(5.26)<sub>120</sub> die Ergebnisse der Messungen an Mo-Filmen von Siemens mit den Dicken 500 und 700 nm (Dreiecke) sowie weiteren dickeren Mo-Filmen (Kreise) gezeigt, die nicht aus der gleichen Charge kommen wie die Filme mit  $d < 200 \text{ nm}$ , die in der Abbildung ausgefüllt dargestellt sind.

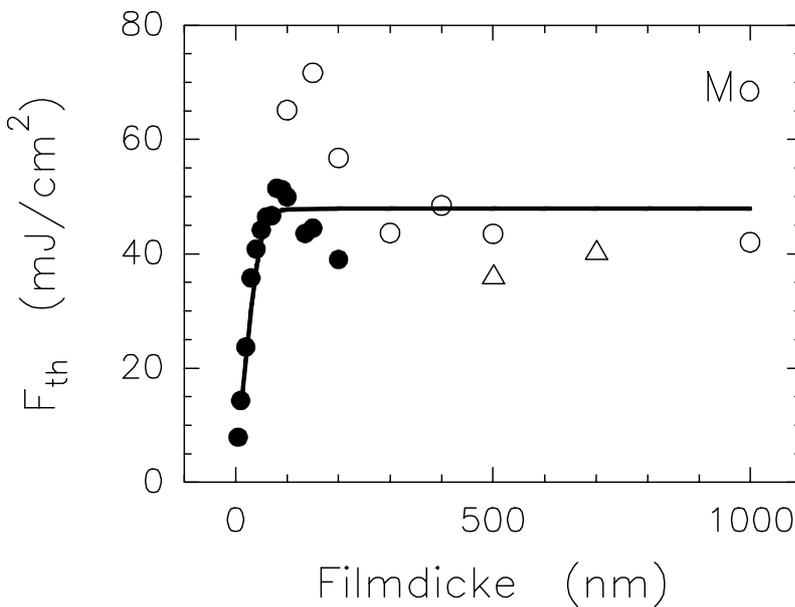
Um einen besseren Vergleich der verschiedenen Filmdickenabhängigkeiten der Ablationsschwellen zu ermöglichen, sind in Abb.(5.27)<sub>121</sub> die mit dem *TTM* berechneten Kurven aus Abb.(5.25)<sub>116</sub> noch mal in einer Graphik zusammengestellt. Zusätzlich sind die nach Gl.(5.1)<sub>88</sub> und Gl.(1.35)<sub>27</sub> berechneten Werte der Sättigungsablationsschwelle sowie der Eindringtiefe heißer Elektronen  $L_c$  eingetragen.

Im unteren Teil der Abbildung sind die Gold- und Nickel-Daten aus Abb.(5.25)<sub>116</sub> eingetragen, die mit 400 nm/200 fs-Pulsen bestimmt worden sind, zusammen mit Einzelschussablationsdaten, die in [68, 71] mit 248 nm/14 ns-Pulsen bestimmt worden sind. Die durchgezogenen Linien sind wieder die Berechnungen mit dem *TTM*, die gestrichelten Linien sind Berechnungen mit der normalen Wärmediffusionsgleichung [63], Gl.(1.8)<sub>13</sub>. Die Auftragung dient dem Vergleich der Ablationsschwellen induziert durch ns- und fs-Pulse, der besonders für technologische Anwendungen von Interesse ist.

Aus der Abbildung kann in guter Ergänzung zu den aus Abb.(5.25)<sub>116</sub> gewonnenen Zusammenhängen von  $F_{\text{th}}(d, g)$  und  $L_c(d, g)$  folgendes hervorgehoben werden:

- Die *bulk*-Ablationsschwelle reduziert sich am Nickel um einen Faktor 20, wenn statt 14 ns- 200 fs-Pulse verwendet werden, wie es schon in [69] berichtet wurde. Die gleiche Änderung der Pulslänge bewirkt am Gold nur eine Schwellfluenzänderung um einen Faktor 3.
- Mit der Verkürzung der Pulslänge nimmt die Diffusionslänge  $L_c$  in den Messungen am Nickel um einen Faktor 30 ab, beim Gold nur um einen Faktor 3.

Dies betont die Rolle der Elektron-Phonon-Kopplung bei der Ablation an Metallfilmen. Während sie – wie ausgiebig dargestellt – die Temperaturdynamik und damit den Schmelzprozess bei der Anregung mit fs-Pulsen bestimmt, hat sie bei der ns-Ablationen keinen Ein-

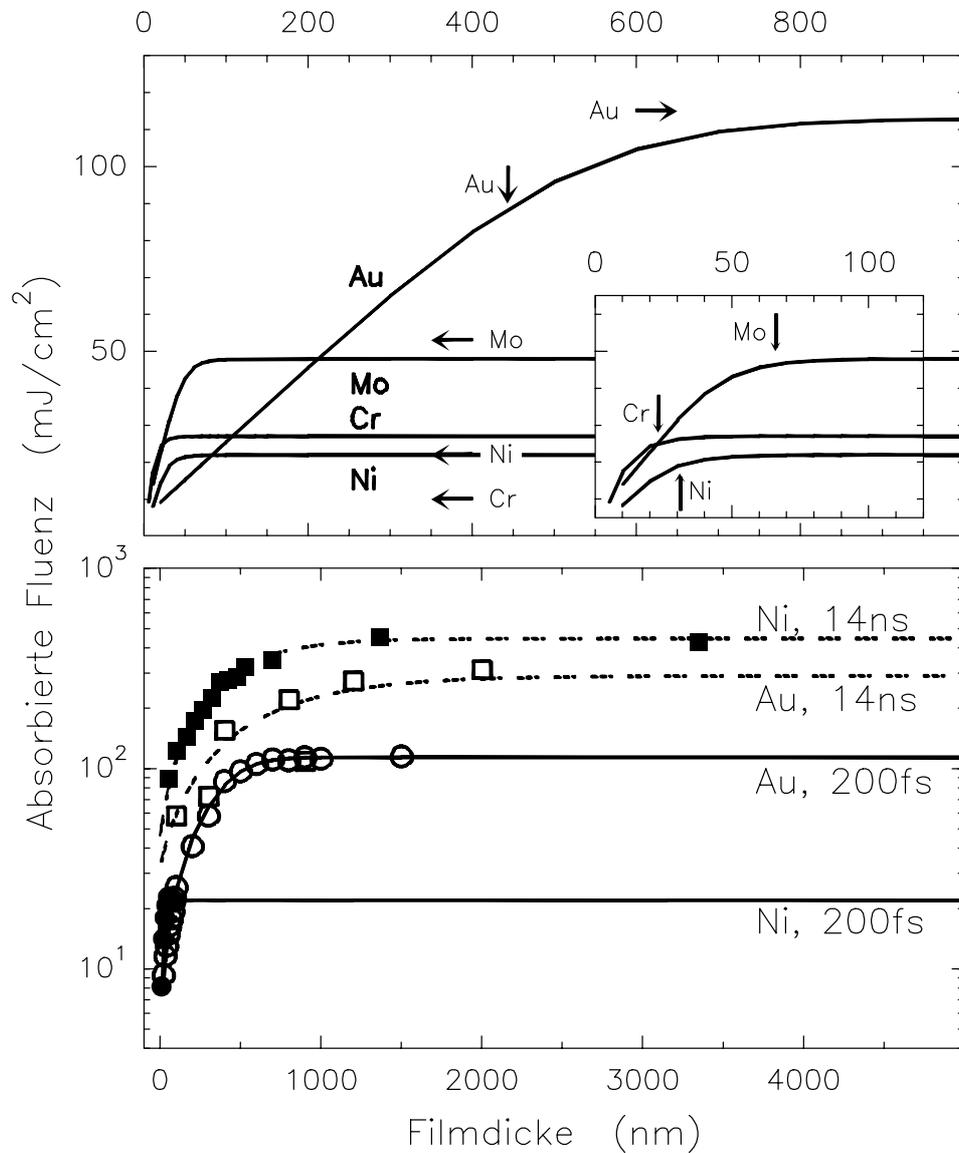


**Abbildung 5.26.:** Film-dickenabhängigkeit der Ablationsschwelle an Mo: die gefüllten Kreise sind der Abb.(5.25)<sub>116</sub> entnommen, die Kreise und Dreiecke zeigen weitere Messungen an Filmen aus anderen Chargen und mit größeren Filmdicken. Der in Abb.(5.25)<sub>116</sub> zu vermutende Trend der Ablationsschwelle kann nicht bestätigt werden.

fluss. Dies erklärt, warum die Unterschiede in  $F_{th}$  und  $L_c$  am Nickel so groß und im Vergleich am Gold so klein sind: Nickel hat eine starke Kopplung, Gold eine schwache. Formuliert für eine technologische Sichtweise: eine Verkürzung der Pulslänge führt besonders bei Metallen mit starken Kopplungen zur Reduzierung der Eindringtiefe, damit einer Erhöhung der Energiedichte und dadurch einer Reduzierung der Ablationsschwelle.

### 5.4. Zusammenfassung

Femtosekundenpulse (200 fs/400 nm) wurden benutzt um die Eindringtiefe der Energie und die Kopplung ans Gitter in Metallfilmen verschiedener Dicke zu untersuchen: Gold mit  $d < 1 \mu\text{m}$ , Nickel, Chrom mit  $d < 200\text{nm}$  und Molybdän mit  $d < 700\text{nm}$ . Mit Hilfe der Laserpulse wurden durch sukzessive Erhöhung der applizierten Fluenz die Ablation des Probenmaterial einer Schwellfluenz zugeordnet. Der Nachweis der Zerstörung wurde sowohl *in situ* mittels der Aufnahme von Streulicht, reflektiertem und transmittiertem Licht gemacht als auch *ex situ* durch die Untersuchung von beschossenen Stellen mittels verschiedener mikroskopischer Techniken. Die so ermittelten Multischussschwellen wurden über die in [141]



**Abbildung 5.27.:** **Oben:** Zusammenstellung der Berechnung mit dem TTM aus Abb.(5.25)<sub>116</sub>. Gekennzeichnet sind durch horizontale Pfeile die mit Gl.(5.1)<sub>88</sub> berechneten Ablationsschwellen  $F_{th}$  und durch vertikale Pfeile die mit Gl.(1.35)<sub>27</sub> berechneten Diffusionslängen heißer Elektronen  $L_c$ . **Unten:** Filmdickenabhängige Messung der Ablationsschwelle mit 248 nm/14 ns- und 400 nm/200 fs-Pulsen an Au und Ni. Die ns-Daten sind [68, 71] entnommen. Die durchgezogene Linien sind identisch mit den Au/Ni-Werten aus dem oberen Teil, die gestrichelten Linien sind Berechnungen mit der normalen Wärmediffusionsgleichung [63].

vorgestellte Theorie zu Einzelschussschwellen extrapoliert und darüber Inkubationseffekte berücksichtigt.

Da der kritische Parameter in Bezug auf den Beginn des Schmelzprozesses die erreichte Energiedichte ist, war eine Filmdickenabhängigkeit der Ablationsschwelle zu erwarten für Dicken die kleiner als die Diffusionslänge der deponierten Energie sind, was experimentell für alle Metalle bestätigt werden konnte. Es zeigt sich eine sehr gute Beschreibung der Ablationsschwelle und der Filmdickenabhängigkeit durch die in Gl.(1.35)<sub>27</sub> und Gl.(5.1)<sub>88</sub> definierten Größen an Au, Ni und Mo. Am Cr zeigt sich eine Abweichung in der berechneten Ablationsschwelle, die mit mehreren Auffälligkeiten einhergeht. So zeigt sich in den *in situ*-Messungen ein Transmissionssignal bei weit kleineren Fluenzen als dies die *ex situ*-Aufnahmen vermuten lassen würden. Außerdem konnte mit einem SFM die Ablösung des Cr-Films vom Substrat beobachtet werden, was eventuell Ursache der Differenz ist. Im Gegensatz dazu sind die mikroskopischen Aufnahmen an den anderen Metallen in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Interpretationen der *in situ*-Signale. Obwohl unsere bisherigen Erfahrungen mit den von [104] hergestellten Filmen auf Quarzsubstrat sehr gut waren, könnten die Cr-Daten auch als ein Hinweis auf mangelnde Filmqualität verstanden werden. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass die absoluten Werte für die Schwellfluenzen bei Wiederholung der Experimente an Filmen, die sich im Herstellungsverfahren, der Qualität oder der Substratoberflächenbeschaffenheit von den hier verwendeten unterscheiden, durchaus variieren können, während aber die funktionalen Ableitungen gültig bleiben.

Die Ablationsschwelle konnte mit Hilfe des Zwei-Temperatur-Modells eindeutig als Schmelzen von Au, Ni und Mo identifiziert werden. Beim Cr findet sich mit der Annahme des spröde-duktilen Phasenübergangs eine sehr gute Beschreibung der Daten. Sowohl die Pulslängen- als auch die Filmdickenabhängigkeit lässt sich mit dem *TTM* beschreiben, woraus auf die thermische Natur des Ablationsprozesses auch bei der Benutzung von Femtosekundenpulsen geschlossen werden kann. Aus den numerischen Anpassungen des Modells konnten die Werte der Wärmekapazität und der Elektron-Phonon-Kopplung extrahiert werden. Der Unterschied zwischen Edel- und Übergangsmetall in der Kopplungsstärke spiegelt sich in den Messungen wider.