

Kapitel 2

Grundlagen

Die Wechselwirkung von Laserstrahlung mit Materie wird durch die pro Volumenelement eingetragene Energie bestimmt. Für lineare Absorption ist dafür die Fluenz (Energie pro Fläche) eine charakteristische Größe. Bei Auftreten nichtlinearer Prozesse ist die Intensität (Leistung pro Fläche) zu betrachten. Diese beiden Größen sind nicht direkt meßbar, sondern werden aus der Laserenergie, dem räumlichen Strahlprofil sowie dem zeitlichen Intensitätsverlauf bestimmt.

Für gepulste Laserstrahlung lassen sich die Zusammenhänge zwischen Pulsenergie E_p , Fluenz F und Intensität I ganz allgemein wie folgt darstellen:

$$E_p = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} F(x, y) dx dy, \quad (2.1)$$

$$F(x, y) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x, y, t) dt. \quad (2.2)$$

Die Variablen x und y spannen dabei ein orthogonales Koordinatensystem senkrecht zur Ausbreitungsrichtung z auf. Mit t wird die Zeit bezeichnet.

2.1 Gauß'sche Laserpulse

2.1.1 Räumliche Abhängigkeiten — Energie und Fluenz

Werden die Koordinatenachsen (x, y) entlang der Achsen eines elliptischen Strahlprofils gelegt, dann kann die räumliche Verteilung der Fluenz durch

$$F(x, y) = F_0 e^{-2\frac{x^2}{x_0^2}} e^{-2\frac{y^2}{y_0^2}} \quad (2.3)$$

beschrieben werden. Dabei stellt F_0 die Maximalfluenz dar. Die Parameter x_0 und y_0 bezeichnen die Breiten der Gauß'schen Funktion in Richtung der Ellipsenachsen entsprechend $F(x_0, y_0) = F_0 e^{-2} e^{-2}$. Die Pulsenergie nach Gleichung (2.1) beträgt in diesem Fall

$$E_p = 4F_0 \int_0^{\infty} e^{-2\frac{x^2}{x_0^2}} dx \int_0^{\infty} e^{-2\frac{y^2}{y_0^2}} dy. \quad (2.4)$$

Unter Nutzung des Lösungsansatzes [Bro91]

$$\int_0^{\infty} e^{-\gamma^2 x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2\gamma} \quad (\text{wenn } \gamma > 0) \quad (2.5)$$

erhält man den Zusammenhang zwischen der Maximalfluenz F_0 und der Pulsenergie E_p in einem elliptischen Gauß'förmigen Strahlprofil von

$$F_0 = \frac{2E_p}{\pi x_0 y_0}. \quad (2.6)$$

In einem radialsymmetrischen Gauß'schen Strahlenbündel läßt sich die räumliche Fluenzverteilung in Zylinderkoordinaten durch

$$F(r) = F_0 e^{-2\frac{r^2}{w_0^2}} \quad (2.7)$$

beschreiben. Dabei gibt r den Abstand von der optischen Achse an. Der Gauß'sche Strahlradius w_0 ist hier durch $F(w_0) = F_0 e^{-2}$ definiert und wird auch als $1/e^2$ -Radius bezeichnet. Aus der Lösung von Gleichung (2.1) berechnet sich die Spitzenfluenz F_0 bei Kenntnis der Gesamtenergie des Pulses E_p und des Strahlparameters w_0 nach

$$F_0 = \frac{2E_p}{\pi w_0^2}. \quad (2.8)$$

2.1.2 Zeitliche Zusammenhänge — Intensität

Die zeitliche Verteilung der Intensität in einem Gauß'förmigen Laserpuls läßt sich durch $I(t) = I_0 e^{-4\ln(2)\frac{t^2}{\tau_G^2}}$ mit der Spitzenintensität I_0 darstellen. Die Pulsdauer τ_G entspricht hier der Halbwertsbreite (FWHM¹) mit $I(\frac{\tau_G}{2}) = \frac{I_0}{2}$. Durch Einsetzen einer solchen Intensitätsverteilung in Gleichung (2.2) erhält man

$$F_0 = 2I_0 \int_0^{\infty} e^{-4\ln(2)\frac{t^2}{\tau_G^2}} dt. \quad (2.9)$$

Auch hier ist der Lösungsansatz aus Gleichung (2.5) nützlich. Man erhält

$$I_0 = \frac{2F_0}{\tau_G} \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \quad (2.10)$$

für die Abhängigkeit der Spitzenintensität I_0 von der Maximalfluenz F_0 . Bei bekanntem Strahlradius w_0 (beziehungsweise x_0 und y_0) läßt sich die Intensität I_0 unter Nutzung der Beziehungen in Abschnitt 2.1.1 aus der Pulsenergie E_p berechnen. Dabei nutzt man

$$I_0 = \frac{4}{\tau_G x_0 y_0} \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi^3}} E_p \quad (2.11)$$

für ein elliptisches Strahlprofil
entsprechend den Gleichungen (2.6)
und (2.10) oder

$$I_0 = \frac{4}{\tau_G w_0^2} \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi^3}} E_p \quad (2.12)$$

für ein radialsymmetrisches Strahlprofil
entsprechend den Gleichungen (2.8)
und (2.10).

¹Full Width at Half Maximum

2.2 Absorption von Laserstrahlung

2.2.1 Lineare Absorption

Die Änderung der Intensität I in Ausbreitungsrichtung z beim Passieren eines homogen absorbierenden Mediums wird durch das Lambert'sche Gesetz beschrieben:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I. \quad (2.13)$$

Die wellenlängenabhängige Materialkonstante α wird als Absorptionskoeffizient bezeichnet. Die Lösung der Differentialgleichung (2.13) ergibt eine Intensitätsverteilung innerhalb des Absorbers von

$$I(z) = I_{in} e^{-\alpha z} \quad (2.14)$$

mit der eingestrahltten Intensität I_{in} . Bei konstanter Pulsdauer τ_G kann die Intensität nach Gleichung (2.10) durch die Fluenz ersetzt werden und es gelten

$$\frac{dF}{dz} = -\alpha F \quad (2.15)$$

und

$$F(z) = F_{in} e^{-\alpha z}. \quad (2.16)$$

In der Spektroskopie wird zur Charakterisierung eines Absorbers oft die optische Dichte (OD) oder auch Extinktion genutzt. Es handelt sich dabei um den negativen dekadischen Logarithmus des Transmissionsgrades einer Probe der Dicke z_d :

$$OD = -\lg \left(\frac{F(z_d)}{F_{in}} \right) = \frac{\alpha z_d}{\ln(10)}. \quad (2.17)$$

Für ein Material mit mehreren absorbierenden Komponenten setzt sich α aus der Summe der einzelnen Absorptionskoeffizienten α_i zusammen. Das Beer'sche Gesetz besagt, daß α_i proportional zur jeweiligen Konzentration C_i ist. Mit Gleichung (2.17) gilt somit für die optische Dichte einer Komponente

$$OD_i \sim C_i. \quad (2.18)$$

2.2.2 Mehrphotonen-Absorption

Betrachtet man die gleichzeitige Absorption mehrerer Photonen (Mehrphotonenabsorption der Ordnung k) ist Gleichung (2.13) zu ersetzen durch

$$\frac{dI}{dz} = - \sum_k \alpha_k I^k. \quad (2.19)$$

Eine analytische Lösung dieser Differentialgleichung läßt sich für einzelne Spezialfälle ermitteln. Dazu zählen $k = 1$ (siehe Gleichung (2.14)) sowie das Zusammenwirken von linearer und 2-Photonen-Absorption (siehe [Die96, Krü99]). Unter der Voraussetzung, daß

jeweils nur eine Ordnung beteiligt ist, läßt sich Gleichung (2.19) auch für beliebige $k > 1$ explizit lösen. Dabei beträgt die Intensitätsverteilung im Absorber [Sim89, Pre93]

$$I(z) = ((k-1)\alpha_k z + I_{in}^{1-k})^{\frac{1}{1-k}}. \quad (2.20)$$

Für die Fluenz gelten dann

$$\frac{dF}{dz} = - \sum_k \alpha_k \left(\frac{2}{\tau_G} \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \right)^{k-1} F^k \quad (2.21)$$

und

$$F(z) = \left[\left(\frac{\tau_G}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln(2)}} \right)^{1-k} (k-1)\alpha_k z + F_{in}^{1-k} \right]^{\frac{1}{1-k}}. \quad (2.22)$$

2.3 Laserinduzierte Ablation

Als laserinduzierte Ablation sei im Folgenden der Abtrag von Material durch die Einwirkung von Laserstrahlung bezeichnet. Die dazu nötige Energieaufnahme erfolgt durch Absorption der Photonenenergie.

In Festkörpern werden elektromagnetische Wellen im sichtbaren sowie im nahen infraroten (NIR) und ultravioletten (UV) Spektralbereich von den äußeren Elektronen der Atome absorbiert. Die Energie wird durch die Wechselwirkungen der Elektronen mit Phononen an das Gitter weitergeleitet. Die nachfolgende Erwärmung sowie die Bildung von thermisch induzierten Verspannungen verursachen schließlich den Materialabtrag. [Bäu00]

2.3.1 Energetische Betrachtung

Geht man davon aus, daß die gesamte von der Probe absorbierte Laserenergie in Wärme Q umgewandelt wird, dann gilt im Volumenelement dV unter Vernachlässigung der Wärmediffusion

$$\frac{dQ}{dV} = - \frac{dE_p}{dV}. \quad (2.23)$$

Die eingetragene Wärmeenergie führt zu einer Temperaturerhöhung ΔT nach

$$\frac{dQ}{dV} = \rho c_p \Delta T \quad (2.24)$$

mit der Massendichte ρ und der spezifischen Wärmekapazität c_p des Probenmaterials. In Gleichung (2.1) ist der allgemeine Zusammenhang zwischen der Pulsenergie E_p und der Fluenzverteilung $F(x, y)$ im Strahlquerschnitt dargestellt. Für die von der Probe im Volumenelement dV absorbierte Energie gilt folglich

$$- \frac{dE_p}{dV} = - \frac{dE_p}{dx dy dz} = - \frac{dF}{dz}. \quad (2.25)$$

Die Intensitätsänderung beim Durchlaufen eines absorbierenden Mediums wird durch das Lambert'sche Gesetz beschrieben (siehe Abschnitt 2.2). Durch Einsetzen in die Energiebilanz aus Gleichung (2.23) erhält man bei der laserinduzierten Absorption k -ter Ordnung

eine Temperaturerhöhung von

$$\Delta T = \frac{1}{\rho c_p} \sum_k \alpha_k \left(\frac{2}{\tau_G} \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \right)^{k-1} F(z)^k. \quad (2.26)$$

Für die Betrachtung einer festen Ordnung k von Mehrphotonenprozessen unter Ausschluß aller anderen Ordnungen ist die explizite Form der Fluenzverteilung in einem absorbierenden Medium durch die Gleichungen (2.16) und (2.22) gegeben. Daraus folgt für die lineare Absorption ($k = 1$)

$$\Delta T = \frac{\alpha_1}{\rho c_p} F_{in} e^{-\alpha_1 z} \quad (2.27)$$

und für Mehrphotonenprozesse ($k > 1$)

$$\Delta T = \frac{\alpha_k}{\rho c_p} \left(\frac{2}{\tau_G} \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \right)^{k-1} \left[\left(\frac{\tau_G}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln(2)}} \right)^{1-k} (k-1)\alpha_k z + F_{in}^{1-k} \right]^{\frac{k}{1-k}}. \quad (2.28)$$

Bei Verwendung eines räumlich Gauß'förmigen Strahlprofils entsprechend Gleichung (2.7) ergeben sich mit $F_{in}(r) = F_{in0} e^{-2\frac{r^2}{w_0^2}}$

$$\Delta T = \frac{\alpha_1}{\rho c_p} F_{in0} e^{-2\frac{r^2}{w_0^2}} e^{-\alpha_1 z} \quad (2.29)$$

für die lineare, sowie

$$\Delta T = \frac{\alpha_k}{\rho c_p} \left(\frac{2}{\tau_G} \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \right)^{k-1} \left[\left(\frac{\tau_G}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln(2)}} \right)^{1-k} (k-1)\alpha_k z + F_{in0}^{1-k} e^{-2(1-k)\frac{r^2}{w_0^2}} \right]^{\frac{k}{1-k}} \quad (2.30)$$

für die Mehrphotonen-Absorption.

Der größte Anteil der absorbierten Energie wird an der Oberfläche deponiert. Die Absorption nimmt dabei umso stärker mit der Tiefe z ab, je höher die Ordnung k des Prozesses ist.

In Abbildung 2.1 ist die berechnete Temperaturerhöhung infolge von Mehrphotonen-Absorption in einem BBS²-Glas (Corning 7059) dreidimensional dargestellt. Die spezifische Wärmekapazität $c_p = 0.837$ J/g/K und die Dichte $\rho = 2.76$ g/cm³ entsprechen den Herstellerangaben. Weiterhin wurden eine Pulsdauer von $\tau_G = 30$ fs, eine Strahlgröße von $w_0 = 100$ μ m und eine Fluenz von $F_{in0} = 2.3$ J/cm² gewählt. Entsprechend der Bestrahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 790$ nm wurde $k = 3$ angesetzt. Bei den Messungen in [Len98] wurde für dieses BBS-Glas $s_3 = \frac{\alpha_3}{3E_{ph}} = 7 \cdot 10^{17}$ cm⁻³ps⁻¹(cm²/TW)³ bestimmt. Der Absorptionskoeffizient läßt sich daraus zu $\alpha_3 = 0.52$ cm⁻¹(cm²/TW)² berechnen (siehe Abschnitt A.2.2). Die Schmelztemperatur des Materials beträgt $T_m = 1160$ K. Bei einer Raumtemperatur von 293 K wird folglich mit einer Temperaturerhöhung von $\Delta T_m = 867$ K die Schmelztemperatur erreicht. Aus Abbildung 2.1 geht hervor, daß dieser Wert unter den oben angegebenen Laserparametern an der Probenoberfläche bereits erreicht wird. Weiterhin zeigt sich, daß die Temperatur entsprechend der intensitätsabhängigen 3-Photonen-Absorption mit wachsender Tiefe stark abnimmt.

²BBS...Bariumborosilikat

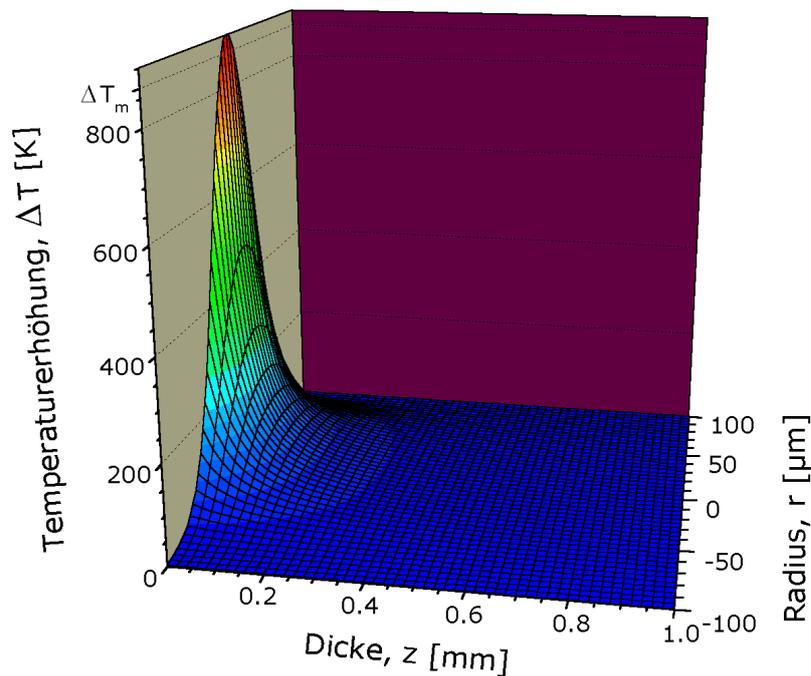


Abbildung 2.1: Nach Gleichung (2.30) berechneter Temperaturanstieg durch 3-Photonenabsorption in BBS-Glas nach einem Laserpuls mit einer Fluenz von 1.6 J/cm^2 und einer Dauer von 30 fs

2.3.2 Mehrphotonen- und Avalanche-Ionisation

In einem idealen, defektfreien Dielektrikum sind am absoluten Nullpunkt ($T = 0 \text{ K}$) alle Elektronen gebunden und befinden sich in ihrem energetischen Grundzustand — im Valenzband (VB). Durch Absorption von Laserstrahlung, durch Aufnahme thermischer Energie oder durch Stöße mit anderen Elektronen wird ein Elektron in einen anderen energetischen Zustand versetzt.

In idealen Halbleitern und Dielektrika bestehen zwischen Valenz- und Leitungsband (LB) keine erlaubten Zustände. Dieser Bereich wird als Bandlücke („band gap“) bezeichnet. Die Bandlücken-Energien E_{gap} von Dielektrika sind in der Größenordnung von einigen Elektronenvolt (eV), was den Energien von Photonen im sichtbaren sowie im nahen UV-Bereich entspricht. Für den Interbandübergang eines Elektrons ins Leitungsband muß die absorbierte Energie größer als E_{gap} sein. Ist die Photonenenergie E_{ph} geringer als die Bandlücke, kann dies nur über einen Mehrphotonenprozeß erfolgen.

Leitungsband-Elektronen können bei Intraband-Übergängen auch kleinere Photonenenergien als E_{gap} absorbieren und akkumulieren. Die gesammelte Energie kann durch Stöße mit Gitteratomen an Valenzband-Elektronen abgegeben werden, die dann ihrerseits die Bandlücke überwinden. Dabei steigt die Elektronendichte im Leitungsband an. Bei ausreichend hoher Energiezufuhr (zum Beispiel durch Laserbestrahlung) kann im betrachteten Volumen die Ionisationsrate die Verluste durch Rekombination und Diffusion übersteigen. Dabei kann es zu einem lawinenartigen Anstieg der Leitungsband-Elektronen kom-

men, sodaß das ursprünglich transparente Dielektrikum hochabsorbierend wird. Diese Avalanche³-Ionisation kann schließlich zum elektrischen Durchbruch führen (siehe zum Beispiel [O'D64]).

Auch die laserinduzierte Zerstörung transparenter Gläser kann mittels dieses Prinzips der lawinenhaften Stoßionisation (Elektronen-Avalanche) beschrieben werden. Dabei wird das Ablationsverhalten durch die statistische Wahrscheinlichkeit, mit dem Laserstrahl ein LB-Elektron zu treffen, bestimmt. In realen dielektrischen Festkörpern ist bei Raumtemperatur stets eine Dichte von etwa 10^8 cm^{-3} Elektronen im Leitungsband vorhanden [Blo74]. Bei einer mittleren Atomdichte von 10^{23} cm^{-3} befindet sich demnach in jedem 10^{15} ten Atom ein Elektron im Leitungsband. Für die Bestrahlung mit einem Strahlradius von $100 \mu\text{m}$ bedeutet dies, daß beim Durchlaufen eines Materials mit einer Dicke von etwa einem Mikrometer gerade mal ein LB-Elektron angetroffen wird. Zudem muß dieses Elektron, bevor es die Energie bei der Wechselwirkung mit Phononen wieder verliert, ausreichend Laserenergie absorbieren und ein weiteres Valenzband-Elektron durch Stoßionisation anregen [Bas72]. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist jedoch sehr gering.

Durch Mehrphotonen-Absorption erhöht sich die Elektronendichte im Leitungsband, wodurch ein Starten des Elektronen-Avalanche ermöglicht werden kann. Der Mehrphotonenprozeß generiert dabei die sogenannten Seed⁴-Elektronen für die Avalanche-Ionisation. Für das Zeitverhalten der LB-Elektronen kann eine Fokker-Planck-Gleichung der Form

$$\frac{\partial f(u, t)}{\partial t} + \frac{\partial J(u, t)}{\partial u} = S(u, t) \quad (2.31)$$

aufgestellt werden [Hol72, Stu96]. Dabei stellt f die Verteilungsfunktion der Leitungsbandelektronen dar. Die bezüglich der unteren Grenze des Leitungsbandes gemessene Energie der Ladungsträger wird durch u beschrieben. Im Energiefluß J sind die Verluste durch Rekombination ins Valenzband, Ladungsträger- und Wärmediffusion sowie durch Wärmeleitung enthalten. Der Quellterm S in Gleichung (2.31) beschreibt die Erzeugung von Leitungsbandelektronen durch Mehrphotonen- und Avalanche-Ionisation.

Durch Integration von Gleichung (2.31) über alle Energiezustände u erhält man eine Ratengleichung der Form [Blo74, Stu95]

$$\frac{dn(t)}{dt} + J(t) = \left(\frac{dn(t)}{dt} \right)_{MPI} + \left(\frac{dn(t)}{dt} \right)_{AI} \quad (2.32)$$

mit der Dichte der Elektronen im Leitungsband

$$n(t) = \int_0^{\infty} f(u, t) du. \quad (2.33)$$

Der Quellterm $S(t)$ läßt sich nach der Integration über u als Summe der Erzeugungsraten von Mehrphotonen- (MPI) und Avalanche-Ionisation (AI) darstellen.

Die Rate für die Erzeugung von LB-Elektronen durch einen Mehrphotonenprozeß der Ordnung k beträgt (siehe Abschnitt A.2.2)

$$\left(\frac{dn(t)}{dt} \right)_{MPI} = \frac{\alpha_k}{k E_{ph}} I(t)^k. \quad (2.34)$$

³avalanche — Lawine (engl.)

⁴seed — Keim, Saat (engl.)

Dabei bezeichnen α_k den k-Photonen-Absorptionskoeffizient und E_{ph} die Photonenenergie.

Für die Avalanche-Ionisation wird ein exponentieller Anstieg der Elektronendichte mit der Zeit vorausgesetzt. Diese Abhängigkeit konnte anhand numerischer Berechnungen für konstante Intensität I bestätigt werden [Stu96]. Für die Verteilungsfunktion der Leitungsband-Elektronen wird eine Änderung der Amplitude unter Beibehaltung der Gestalt $g(u)$ angenommen, das heißt

$$f(u, t) = g(u) \exp \left(\int_{-\infty}^t \beta(t') dt' \right) \quad (2.35)$$

mit $\int_{-\infty}^{\infty} g(u) du = 1,$

wobei β die Avalanche-Ionisationsrate beschreibt [Fra73, Blo74].

Weiterhin wird vorausgesetzt, daß die absorbierte Laserenergie vollständig zur Produktion von Leitungsbandelektronen verwendet wird. Dies bedeutet, daß eine Stoßionisation ohne Verzögerung erfolgt, sobald ein LB-Elektron ausreichend Energie absorbiert hat, um ein weiteres aus dem Valenzband über die Bandlücke zu heben (auch als flux-doubling⁵ bezeichnet). Daraus folgt, daß die Avalanche-Ionisationsrate β proportional zur Intensität ist [Fra73, Sto00a]:

$$\beta(t) = a I(t). \quad (2.36)$$

Der Avalanche-Koeffizient a ist dabei ein materialabhängiger Parameter. Die Rate für die Erzeugung von Leitungsbandelektronen durch diesen Avalanche-Effekt berechnet sich folglich nach

$$\left(\frac{dn(t)}{dt} \right)_{AI} = a I(t) n(t). \quad (2.37)$$

Ist die Pulsdauer kürzer als die im Pikosekundenbereich liegenden Zeiten für die Abgabe der absorbierten Energie an das Gitter [Lin97, Ret04], können die Prozesse für die Erzeugung von Leitungsband-Elektronen getrennt von der thermischen Relaxation betrachtet werden. Bei der Verwendung ultrakurzer Laserpulse ($\tau_G \leq 1$ ps) sind somit die thermischen Verluste J während des Laserpulses vernachlässigbar. Die Ratengleichung (2.32) vereinfacht sich in diesem Fall zu

$$\frac{dn(t)}{dt} = aI(t)n(t) + \frac{\alpha_k}{kE_{ph}} I(t)^k. \quad (2.38)$$

Die Gültigkeit dieser Vereinfachung wurde durch numerische Berechnungen im Vergleich mit Lösungen der vollständigen kinetischen Gleichung (2.31) von Stuart et al. [Stu96] gezeigt.

⁵flux-doubling — Flußverdoppelung (engl.)

2.3.3 Coulomb-Explosion

Bei der Bestrahlung von Dielektrika mit ultrakurzen NIR-Laserpulsen konnten in zeitaufgelösten Messungen der Ionenemission zwei Ablationsphasen festgestellt werden. Diese unterschieden sich sowohl in den Emissionsraten als auch in den Verteilungen der kinetischen Energie der Ionen [Sto00a]:

- In der „gentle phase“ war die Anzahl der emittierten Ionen gering, deren kinetische Energie aber recht hoch. Die erzeugten Ablationskrater waren dabei sehr flach.
- Die „strong phase“ zeichnete sich im Gegensatz dazu durch eine starke Ionenemission und damit verbundene hohe Abtragsraten aus. Die Energieverteilung war zu niedrigen Geschwindigkeiten verschoben.

Die „gentle phase“ trat nur bei geringen Pulszahlen und Fluenzen auf und wurde auf eine Coulomb-Explosion zurückgeführt [Sto00b, Hen00]. Dabei absorbieren die Elektronen so viel Energie, daß sie das Material verlassen können. Die Coulomb-Abstoßung innerhalb der nun positiv geladenen Oberfläche kann zu deren Destabilisierung und schließlich zur Emission von Ionen führen [Kno78, Ito82b, Wil87]. Dieser Prozeß findet regional stark begrenzt statt, wodurch die Coulomb-Explosion eine sehr flache Oberflächenabtragung bewirkt.

Bei steigender Fluenz oder Pulszahl nahm die Anzahl der langsamen (thermisch emittierten) Ionen zu. In dieser sogenannten „strong phase“ war eine deutlich höhere Ionenemission als in der „gentle phase“ meßbar, was sich auch in tieferen Ablationskratern widerspiegelte. Dabei hatte die Energieverteilung der Ionen ihr Maximum bei geringeren Werten.

Bei langen Pulsen ($\tau_G \sim 3$ ps) konnte nur die thermische Ablation der „strong phase“ festgestellt werden. Dies wurde durch die Ladungsträgerdiffusion aus dem Festkörper erklärt, die der Coulomb-Explosion im bestrahlten Bereich entgegenwirkt.

2.3.4 Schwelle der laserinduzierten Ablation (LIDT)

Die Schwelle für das Einsetzen der laserinduzierten Zerstörung LIDT⁶ kann als Schwellfluenz F_{th} oder -intensität I_{th} angegeben werden. Dabei sei im Rahmen dieser Arbeit die Bezeichnung laserinduzierte Zerstörung im Sinne von Materialabtrag (Ablation) zu verstehen.

Aus den energetischen Betrachtungen in Abschnitt 2.3.1 läßt sich aus den Gleichungen (2.29) und (2.30) jeweils eine Schwellfluenz F_{th} ermitteln. Für einen Temperaturanstieg bis zum Erreichen der Schmelztemperatur ΔT_m durch lineare Absorption erhält man an der Probenoberfläche ($z = 0, r = 0$)

$$F_{th} = \frac{\rho c_p}{\alpha_1} \Delta T_m. \quad (2.39)$$

Damit wird die Schwelle allein von den Materialeigenschaften bestimmt. Die Mehrphotonen-Absorption hingegen ist intensitätsabhängig, sodaß F_{th} zusätzlich von der Pulsdauer

⁶Laser Induced Damage Threshold

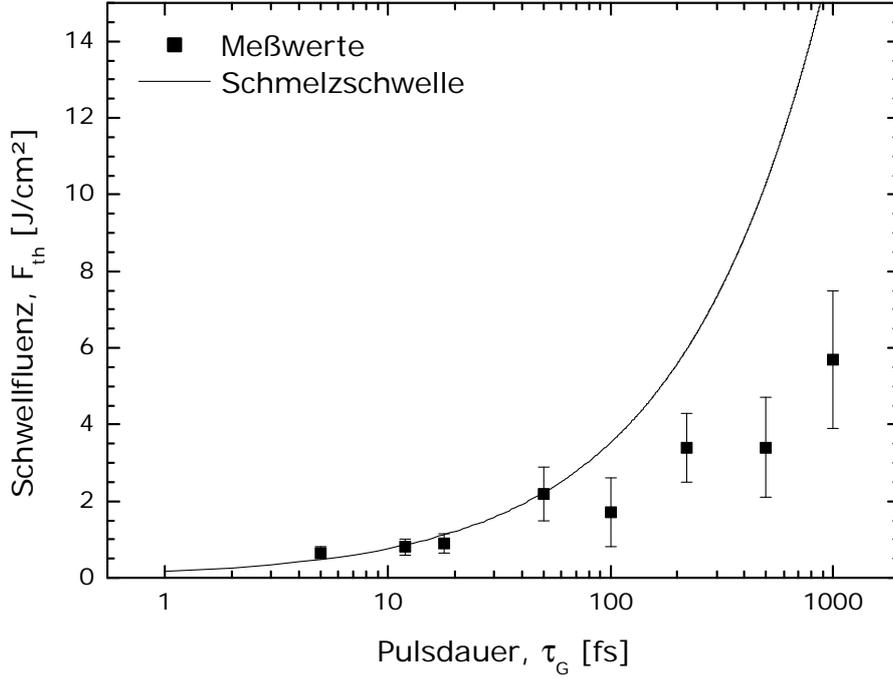


Abbildung 2.2: Ablationsschwellen für Silikatglas aus [Len98] mit berechneter Schwellfluenz für das Erreichen der Schmelztemperatur an der Oberfläche durch 3-Photonen-Absorption (Schmelzschwelle)

der genutzten Laserstrahlung beeinflusst wird. In diesem Fall berechnet sich die Schmelzschwelle nach

$$F_{th} = \sqrt[k]{\frac{\rho c_p \Delta T_m}{\alpha_k} \left(\frac{\tau_G}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln(2)}} \right)^{k-1}}. \quad (2.40)$$

Abbildung 2.2 zeigt die Abhängigkeit der Schmelzschwelle von der Pulsdauer nach Gleichung (2.40) für das bereits in Abschnitt 2.3.1 angeführte BBS-Glas bei $k = 3$. Zum Vergleich sind die Ablationsschwellen eingefügt, auf denen die Bestimmung des verwendeten Absorptionskoeffizienten für dieses Material beruht [Len98].

Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gemessenen Schwellfluenzen bis zu einer Pulsdauer von etwa $\tau_G = 50$ fs. In diesem Pulsdauerbereich reicht offensichtlich die MPI aus, um die Schmelzschwelle des Glases zu erreichen und die laserinduzierte Ablation läßt sich durch die simple Betrachtung der deponierten Energiemenge beschreiben.

Die Abweichungen für $\tau_G > 50$ fs in Abbildung 2.2 können durch das Wirken zusätzlicher Zerstörmechanismen wie der Avalanche-Ionisation erklärt werden, da in Gleichung (2.40) nur die MPI berücksichtigt wird.

Bei der elektronendynamischen Betrachtungsweise entsprechend Abschnitt 2.3.2 wird die Zerstörschwelle durch die Intensität definiert, bei der die Elektronendichte während des Laserpulses einen kritischen Wert überschreitet. Dabei wird die Strahlung für $n \sim 10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ bereits signifikant abgeschwächt [Yab72]. Bei $n \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ist die

durch die Elektronen absorbierte Energie so hoch, daß ein deutlicher Temperaturanstieg erfolgt [Blo74]. Inzwischen hat sich die plasmakritische Elektronendichte als Kriterium für die laserinduzierte Zerstörung etabliert. Dabei wird die Plasmafrequenz der erzeugten Ladungsträger gleich der Frequenz des Laserfeldes. In diesem Fall kann das ursprünglich transparente Dielektrikum als Absorber betrachtet werden. Diese Bedingung ist für die verwendete Laserwellenlänge von $\lambda = 790$ nm bei einer kritischen Elektronendichte von $n_{cr} \approx 10^{21}$ cm⁻³ erfüllt. Mit Hilfe dieses Modells konnten zahlreiche Zerstörschwellen-Meßreihen an Dielektrika mit Laserpulsdauern von unter 10 fs bis einigen 10 ps erklärt werden [Stu95, Var96, Len98, Tie99].

Die während eines Laserpulses durch Avalanche-Ionisation erzeugte Elektronendichte wird nach Gleichung (2.37) durch die Energiedichte der Laserstrahlung bestimmt. Die Schwellfluenz ist somit von der Pulsdauer unabhängig, wenn nur dieser Prozeß zur Zerstörung beiträgt.

Die durch Mehrphotonen-Ionisation erzeugte LB-Elektronendichte läßt sich aus der Raten-gleichung (2.38) unter Vernachlässigung der Avalanche-Ionisation ermitteln und beträgt

$$\frac{dn(t)}{dt} = \frac{\alpha_k}{kE_{ph}} I(t)^k \quad (2.41)$$

mit
$$I(t) = \frac{2F_0}{\tau_G} \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \exp\left(-4 \ln 2 \frac{t^2}{\tau_G^2}\right)$$

für einen zeitlich Gaußförmigen Laserpuls mit der Pulsdauer τ_G . Als Lösung dieser Differentialgleichung erhält man die LB-Elektronendichte nach dem Puls entsprechend

$$n = \frac{2^k}{\sqrt{4k}} \left(\frac{\ln(2)}{\pi}\right)^{\frac{k-1}{2}} \frac{\alpha_k}{kE_{ph}} \frac{F_0^k}{\tau_G^{k-1}}. \quad (2.42)$$

Die Schwelle für das Erreichen der kritischen Elektronendichte von $n_{cr} = 10^{21}$ cm⁻³ berechnet sich nach

$$F_{th} = \frac{1}{2} \sqrt[k]{\sqrt{4k} \left(\frac{\pi}{\ln(2)}\right)^{\frac{k-1}{2}} \frac{kE_{ph}}{\alpha_k} n_{cr} \tau_G^{k-1}}. \quad (2.43)$$

Dabei zeigt sich, daß die Schwellfluenz bei steigender Pulsdauer größer wird. Im Vergleich zum Avalanche-Prozeß ist somit der Einfluß der Mehrphotonen-Ionisation auf die Ablationsschwelle für die kürzesten Pulse am stärksten.

In Quarzglas (amorphes SiO₂) ist bei einer Laserwellenlänge von $\lambda = 1053$ nm ein 8-Photonenprozeß notwendig, um die Bandlücke zu überwinden. Dabei hat sich gezeigt, daß die Mehrphotonen-Ionisation bei 100 fs Pulsdauer noch nicht ausreicht, um allein die kritische Elektronendichte zu erreichen [Stu95]. Für einen Ti:Saphir-Laser bei $\lambda \approx 800$ nm genügen sechs Photonen, um die Bandlücke von SiO₂ zu überwinden. Auch in diesem Fall zeigt sich die Dominanz des Elektronen-Avalanche bis in den sub-10 fs-Bereich [Len98, Tie99]. Erst bei etwa 5 fs kann die Zerstörung allein durch 6-Photonen-Ionisation erfolgen (siehe Abbildung 2.3).

Bei steigender Pulsdauer nimmt die durch Mehrphotonen-Ionisation erzeugte Elektronendichte entsprechend Gleichung (2.42) immer weiter ab. Wenn n_{cr} durch die MPI nicht

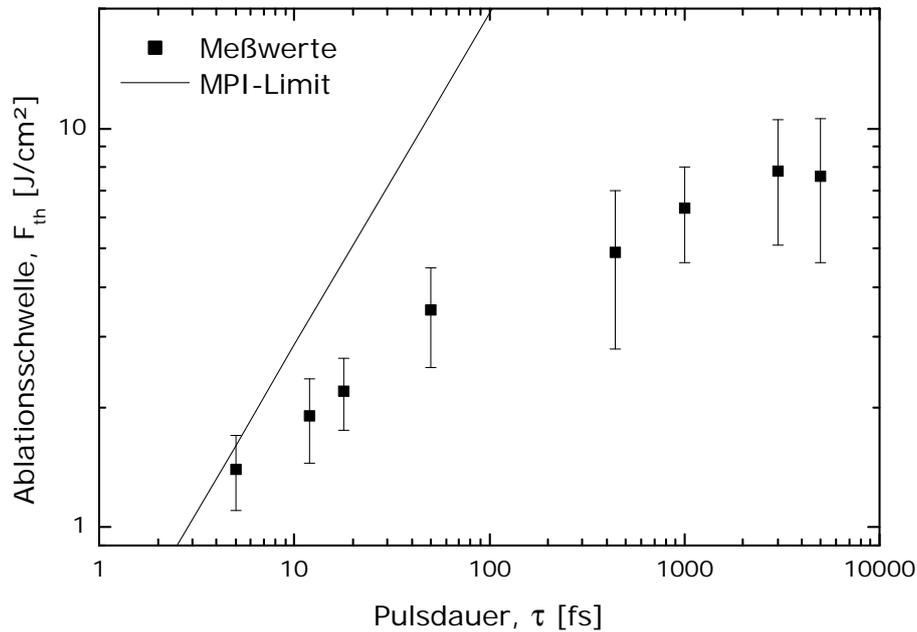


Abbildung 2.3: Ablationsschwellen für Quarzglas aus [Len98] mit berechneter Schwellfluenz für 6-Photonenionisation (MPI-Limit)

mehr erreicht wird, können die dabei erzeugten LB-Elektronen jedoch ausreichen, um den Avalanche-Prozess zu starten, der dann den dielektrischen Durchbruch des Materials herbeiführt. Bei weiterer Verlängerung der Pulsdauer werden immer weniger Seed-Elektronen durch Mehrphotonen-Ionisation erzeugt und das Starten der Avalanche-Ionisation wird von den bereits vorhandenen Elektronen im Leitungsband abhängig. Deren Vorkommen im bestrahlten Gebiet ist zufällig, was sich sowohl in größeren Schwankungen bei der Bestimmung der Zerstörschwellen als auch in der Morphologie widerspiegelt [Bas72]. Für kürzere Pulse sind die Ablationskrater deutlich glatter und die Schwellfluenz unterliegt geringeren Schwankungen [Len99b].

Wenn die Pulsdauer die Zeiten für die Diffusion von Ladungsträgern und Wärme übersteigt, müssen diese Verluste bei der Erzeugung von Leitungsbandelektronen in Gleichung (2.32) einbezogen werden. Dabei lassen sich folgende Abhängigkeiten der Schwellfluenz von der Pulsdauer ermitteln [Woo86, Wei94, Nie95]:

$$F_{th} \sim \sqrt{\tau_G} \quad \text{wenn } 10 \text{ ps} \leq \tau_G \leq 10 \text{ } \mu\text{s} \quad (2.44)$$

und

$$F_{th} \sim \tau_G \quad \text{wenn } \tau_G \geq 10 \text{ } \mu\text{s}. \quad (2.45)$$

2.3.5 Ablationstiefe

Je mehr Energie in einem Volumenelement deponiert wird, umso mehr Material kann abgetragen werden. Dementsprechend ist die Ablationstiefe h von der Laserfluenz abhängig.

Bei der Ablation mit ns-Laserpulsen werden drei Fluenzbereiche unterschieden [Bäu00]:

1. Für geringe Fluenzen bis hin zur Ablationsschwelle folgt die Ablationstiefe einem arrheniusartigen Gesetz $h \sim \exp(-\frac{1}{F_0})$. Ablation dieser Art zeigt sich meist nur in Form von Aufrauung der Oberfläche, es kann sich sogar eine Aufwölbung ausbilden.
2. Übersteigt die Laserfluenz die Zerstörschwelle, gilt ein linearer Zusammenhang von $h \sim F_0$.
3. Bei hohen Fluenzen ist eine Abschirmung der Probenoberfläche durch das ablatierte Material zu beachten, die als „screening“ bezeichnet wird. Dadurch wird die Ablationstiefe reduziert und folgt in diesem Fluenzbereich einem logarithmischen Gesetz: $h \sim \ln(1 + F_0)$

Der „screening“-Effekt ist nicht für $\tau_G < 100$ ps zu erwarten, da in diesen Fällen der Materialabtrag erst nach Ende des Laserpulses einsetzt [Beu90, Bäu00]. Zudem können Energieverluste während der Bestrahlung mit fs-Laserpulsen vernachlässigt werden (siehe Abschnitt 2.3.2). Es ist davon auszugehen, daß die gesamte absorbierte Energie zum Materialabtrag genutzt wird. Die Ablationstiefe ist dabei durch die Eindringtiefe der Strahlung in das Material begrenzt.

Die Fluenzverteilung in einem Absorber wird durch das Lambert'sche Gesetz beschrieben (siehe Abschnitt 2.2). Für das Erreichen der Ablationsschwelle F_{th} in der Tiefe h gilt bei linearer Absorption nach Gleichung (2.16)

$$F_{th} = F_0 \cdot e^{-\alpha_1 h}. \quad (2.46)$$

Die Abhängigkeit der Ablationstiefe von der Laserfluenz F_0 beträgt danach

$$h = \frac{1}{\alpha_1} \ln \left(\frac{F_0}{F_{th}} \right). \quad (2.47)$$

Bei Mehrphotonenprozessen wird die Ablationsschwelle F_{th} nach Gleichung (2.22) in der Tiefe h erreicht, wenn

$$F_{th} = \left[\left(\frac{\tau_G}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln(2)}} \right)^{1-k} (k-1)\alpha_k h + F_0^{1-k} \right]^{\frac{1}{1-k}} \quad (2.48)$$

gilt. Danach erhält man für die Ablationstiefe:

$$h = \frac{F_{th}^{1-k} - F_0^{1-k}}{\alpha_k(k-1)} \left(\frac{2}{\tau_G} \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \right)^{1-k}. \quad (2.49)$$

2.3.6 Einfluß von Defekten

Gewöhnlich setzen Materialdefekte die Zerstörschwelle herab. Für optische Elemente in Hochleistungslasern wird daher eine hohe Reinheit gefordert. Auch die untersuchten Gläser können nicht als frei von Defekten und Unregelmäßigkeiten angesehen werden.

Die defektbedingte Zerstörung beginnt stets punktuell an den Defektstellen und breitet sich von dort weiter aus. Dies ist für eine homogene Materialbearbeitung hinderlich. Andererseits können gezielt aufgebrachte Störstellen zur Mikro- oder sogar Nanostrukturierung genutzt werden [Mos01, Mün02].

Eine Defektstelle bewirkt im regionalen elektronischen System eines Halbleiters oder Dielektrikums, daß zusätzliche Elektronenzustände möglich werden. Liegen diese Defektzustände innerhalb der Bandlücke, können sie von Valenzband-Elektronen als „Sprungbrett“ ins Leitungsband genutzt werden. Auf diese Weise können Photonen mit Energien kleiner als der Bandlücke linear absorbiert werden. Durch die gezielte Einbringung von Metallionen in transparente Gläser ist es möglich, die Absorption dieser Materialien in bestimmten Wellenlängenbereichen zu erhöhen.

Grundlegende numerische Berechnungen für die laserinduzierte Erwärmung absorbierender Einschlüsse in Glas führten Hopper und Ullmann [Hop70] bereits im Jahre 1970 durch. Dabei wurde eine Bestrahlung mit ns-Laserpulsen vorausgesetzt. Die für metallische Einschlüsse bei einem 30 ns-Puls mit 20 J/cm^2 prognostizierten Temperaturen betragen bis zu 10000 K. Der daraus resultierende Druck auf das umgebende Glas liegt dann in der Größenordnung von 1 GPa.

Für die durch den Defekt absorbierte Energie ist weiterhin seine Größe bedeutsam. Am Beispiel von Silizium konnte die Größe wirksamer Defekte abgeschätzt werden. Dabei wurde festgestellt, daß Einschlüsse mit einem Radius von weniger als 10 nm erst dann meßbare Temperaturerhöhungen erzeugen, wenn die elektrische Feldstärke so hoch ist, daß ohnehin schon ein dielektrischer Durchbruch durch Avalanche-Ionisation im reinen Festkörper erfolgt. Ein signifikanter Einfluß des Einschlusses ist erst ab einem Radius von etwa 100 nm zu erwarten. [Blo73]

Bloembergen [Blo73] analysierte auch den Einfluß verschiedener nichtabsorbierender Defekte auf die Verteilung des elektrischen Feldes im Glas. Es wurden drei unterschiedliche Geometrien untersucht: schmale tiefe Kratzer, zylindrische Gräben und runde Poren. Jeweils in Bestrahlungsrichtung am Ende der Defekte ließ sich eine Feldstärkenerhöhung in Abhängigkeit von der Brechzahl des Glases und der Form der Störung berechnen. Auch für diese Defekte ist aber eine Größe von mindestens 100 nm nötig, um ausreichend Energie für die Zerstörung absorbieren zu können.

Ein phänomenologisches Modell zur Beschreibung der defektbedingten Zerstörung wurde 1973 von DeShazer et al. [DeS73] vorgestellt. Diese Beschreibung basiert auf der Annahme einer intrinsischen Schwellfluenz F_i für das defektfreie Material sowie von zufällig an der Oberfläche verteilten Defektstellen mit der Zerstörschwelle F_d . Ausgangspunkt ist eine Poisson-Funktion P , die die Wahrscheinlichkeit beschreibt, daß N_d Punktdefekte in einer beliebigen Fläche πr^2 liegen:

$$P(N_d) = \frac{(\rho\pi r^2)^{N_d}}{N_d!} e^{-\rho\pi r^2}. \quad (2.50)$$

Der Parameter $\rho = \frac{1}{d_0^2}$ beschreibt die Flächendichte der Defekte mit einem mittleren Abstand von d_0 zueinander. Die Wahrscheinlichkeit, in einem Kreis mit dem festen Radius r keinen Defekt anzutreffen, ist folglich

$$P(0) = e^{-\frac{\pi r^2}{d_0^2}}. \quad (2.51)$$

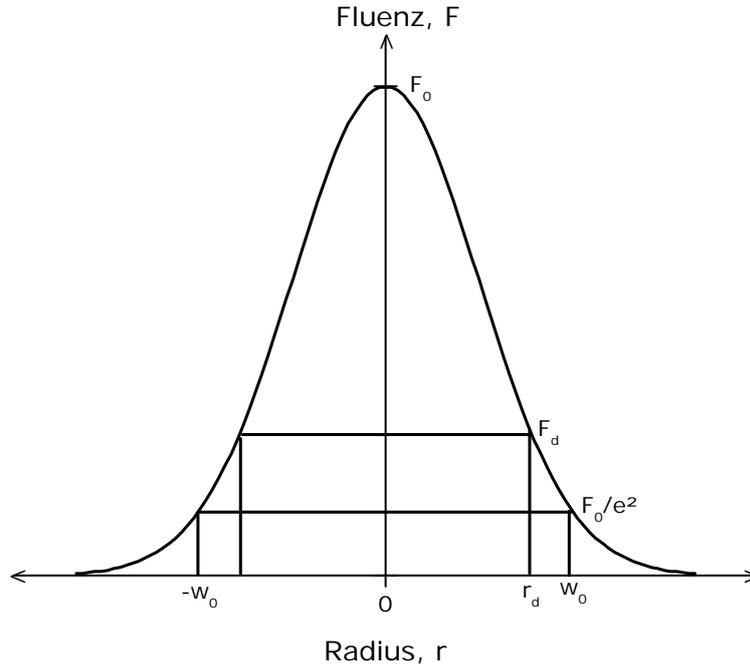


Abbildung 2.4: Fluenzverteilung in einem räumlich Gauß'förmigen Strahlprofil

Ein Defekt führt nur dann zur Zerstörung, wenn er mit einer Fluenz von $F \geq F_d$ bestrahlt wird. In einem Gauß'förmigen Laserprofil entsprechend Gleichung (2.7) mit der Spitzenfluenz F_0 und dem Strahlradius w_0 ist diese Bedingung innerhalb des Radius' r_d erfüllt (siehe Abbildung 2.4), der definiert ist durch

$$F_d = F_0 e^{-2\frac{r_d^2}{w_0^2}} \quad (2.52)$$

$$\Rightarrow r_d^2 = \frac{w_0^2}{2} \ln\left(\frac{F_0}{F_d}\right). \quad (2.53)$$

Die Wahrscheinlichkeit, einen oder mehrere Defekte mit einer Fluenz über der Zerstörungsschwelle F_d zu treffen, beträgt

$$P = 1 - P(0) = 1 - e^{-\frac{\pi r_d^2}{d_0^2}}. \quad (2.54)$$

Sei r_d variabel, dann gilt

$$dP = \frac{2\pi r_d}{d_0^2} e^{-\frac{\pi r_d^2}{d_0^2}} dr_d. \quad (2.55)$$

Für Fluenzen kleiner als F_d ist keine Zerstörung zu erwarten, selbst wenn ein Defekt getroffen wird. Darüber hinaus erfolgt bei Fluenzen von $F_0 \geq F_i$ ohnehin eine Zerstörung durch den intrinsischen Durchbruch. Für den Einfluß der Defekte auf die Zerstörungsschwelle betrachten wir deshalb nur den Fluenzbereich von $F_d \leq F_0 < F_i$.

Der Radius für die Defektzerstörung r_d variiert dabei in einem Bereich von $0 \leq r_d^2 < \frac{w_0^2}{2} \ln \frac{F_i}{F_d}$. Die Wahrscheinlichkeit, einen oder mehrere Defekte mit einer Fluenz über der Zerstörschwelle zu treffen, berechnet sich somit nach

$$P(w_0) = \int_0^{\sqrt{\frac{w_0^2}{2} \ln \frac{F_i}{F_d}}} \frac{2\pi r_d}{d_0^2} e^{-\frac{\pi r_d^2}{d_0^2}} dr_d, \quad (2.56)$$

$$P(w_0) = 1 - \left(\frac{F_i}{F_d} \right)^{-\frac{\pi w_0^2}{2d_0^2}}. \quad (2.57)$$

Die zu erwartende Schwellfluenz F_{th} für $F_0 > F_d$ läßt sich aus den Schwellen F_i , F_d und der Wahrscheinlichkeit P folgendermaßen bestimmen [DeS73]:

$$F_{th} = F_d \cdot P(w_0) + F_i \cdot (1 - P(w_0)). \quad (2.58)$$

Durch Zusammenführen der Gleichungen (2.57) und (2.58) erhält man

$$F_{th} = \left(1 - \left(\frac{F_i}{F_d} \right)^{-\frac{\pi w_0^2}{2d_0^2}} \right) F_d + \left(\frac{F_i}{F_d} \right)^{-\frac{\pi w_0^2}{2d_0^2}} F_i. \quad (2.59)$$

Daraus wird ersichtlich, daß die Schwellfluenz F_{th} von der Strahlgröße w_0 abhängig ist. Diese Abhängigkeit gilt für Defekte an der Probenoberfläche mit einem mittleren Abstand von d_0 und einer Zerstörschwelle von $F_d < F_i$.

2.4 Ablation mit Pulszügen — Inkubation

Bei der Bestrahlung mit mehreren Laserpulsen können Zerstörungen bereits bei Fluenzen unterhalb der Einzelpuls-Zerstörschwelle auftreten. Die Ursache dafür sind Materialveränderungen durch die unterschweligen Pulse. Dieses Phänomen wird als Inkubation bezeichnet. Nur der erste Laserpuls „sieht“ das zu bearbeitende Material mit den bekannten Eigenschaften, für jeden folgenden können sich die Materialeigenschaften bereits verändert haben. Die zuvor beschriebenen Ablationsmodelle sind somit nur für Einzelpuls-Experimente gültig.

Bei der Angabe einer Zerstör-, Ablations- oder Modifikationsschwelle muß folglich stets auch die Anzahl der applizierten Laserpulse berücksichtigt werden. Es hat sich dabei die Nomenklatur *N-on-1* bzw. *Non1* durchgesetzt. Dabei bezeichnet *N* die Anzahl der auf eine Probenstelle mit jeweils gleicher Fluenz abgegebenen Laserpulse.

Eine Verringerung der Zerstörschwelle bei wachsender Pulsanzahl kann durch verschiedene physikalische Prozesse verursacht werden. Dabei sind die Akkumulation von Wärme, thermischen Verspannungen und mikroskopisch kleinen Zerstörungen zu berücksichtigen. In transparenten Medien sind darüber hinaus Änderungen in der elektronischen Struktur durch Einengung des verbotenen Bereiches [Sai00] und die Bildung von Defektstellen mit Energien innerhalb der Bandlücke wie etwa STEs⁷ und Farbzentren möglich [Wil78].

⁷Self Trapped Exciton

2.4.1 Mechanische Ermüdung

Die Pulszahlabhängigkeit der laserinduzierten Zerstörschwelle von Metallen bei ns-Laserbestrahlung konnte durch ein phänomenologisch gefundenes Potenzgesetz beschrieben werden [Jee88]:

$$F_{th}(N) = F_{th}(1) \cdot N^{\xi-1}. \quad (2.60)$$

Der Parameter ξ ist ein Maß für die Stärke der Inkubation. Für $\xi = 1$ ist die Zerstörschwelle nicht von der Anzahl der Pulse abhängig. Je kleiner ξ wird, umso stärker ist der Inkubationseffekt. Werte von $\xi > 1$ würden bedeuten, daß die Zerstörschwelle mit der Anzahl der Laserpulse steigt, d.h. daß die Zerstörungen der ersten Pulse durch die nachfolgenden wieder „geheilt“ würden. Eine Erhöhung der Zerstörschwelle (Konditionierung) unter Laserbestrahlung ist bisher nur bei Fluenzen unterhalb der Mehrpulszerstörschwelle beobachtet worden. Diese Konditionierungseffekte beruhen auf der Glättung der Oberfläche oder auf der Entfernung von Defekten und Einlagerungen (zum Beispiel: Wasser in Dünnschichtsystemen) [Giu72, Eva96, Li02].

Es wurde festgestellt, daß die Ermüdungszerstörung von Metallen durch wiederholte Belastung mit mechanischen Spannungen ein analoges Verhalten wie Gleichung (2.60) zeigt [Jee88]. Die Pulszahlabhängigkeit der laserinduzierten Zerstörschwelle (LIDT) konnte dabei mit der Akkumulation thermisch induzierter Spannungen korreliert werden. Auch bei Untersuchungen mit ultrakurzen Laserpulsen konnte dieses Modell zur Beschreibung des Inkubationsverhaltens von Halbleitern, Polymeren und Keramiken erfolgreich genutzt werden [Bau99, Bon00, Bon01b].

2.4.2 Laserinduzierte Defekte

Die Bestrahlung transparenter dielektrischer Materialien mit ionisierender Strahlung wie Elektronen-, Röntgen-, γ - oder UV-Laser-Strahlung kann zu strukturellen Veränderungen führen [Sch62, Fow68, Tay88]. Diese Defektstellen erlauben zusätzliche energetische Übergänge für die Elektronen und erhöhen die Absorption des Dielektrikums auf charakteristischen Lichtwellenlängen, weshalb sie oft auch als Farbzentren bezeichnet werden. Dieser Prozeß tritt besonders deutlich in Alkalihalogeniden auf, konnte aber auch auf die Mehrphotonenanregung bei fs-Laserbestrahlung von blei- und alkalihaltigen Gläsern übertragen werden [Lon03, Dic04].

Die bei der Ionisation entstandenen Elektron-Loch-Paare können in einen lokalisierten Zustand übergehen und STEs bilden. Die Lebensdauer von STEs bei Raumtemperatur liegt im Nanosekunden-Bereich [Wil89]. Danach erfolgt entweder eine Rekombination des Elektron-Loch-Paares oder es bilden sich langlebige Farbzentren.

Für den Verfärbungsprozeß an Kalk-Natron-Glas ($E_{gap} = 4.6$ eV) durch Ultrakurzpulslaserbestrahlung wurde eine Absorptionsbande bei etwa 620 nm festgestellt und mittels eines cw-HeNe-Lasers untersucht. Bei Fluenzen von $F_0 = 0.62$ J/cm² eines 130 fs-800 nm-Lasers sank die 633 nm-Transmission der Probe innerhalb der ersten 1000 Pulse auf etwa 60 % des Ausgangswertes. Weitere 3000 Laserpulse reduzierten die Transmission nur noch unwesentlich. Die Farbzentrenbildung war also besonders im Anfangsbereich am effektivsten. Die Transmissionsänderung durch den ersten Puls zeigte zudem eine viel stärkere Abhängigkeit von der Intensität, als dies für einen 3-Photonenprozeß zu

erwarten wäre. Diese Diskrepanz wird für dieses Farbzentrum durch die Erzeugung in einem Mehrstufenprozeß aus anderen laserinduzierten Defekten erklärt. Darüber hinaus zeigte sich, daß die Transmission zwischen zwei aufeinanderfolgenden Pulsen mit dem Abstand von einer Millisekunde wieder leicht ansteigt, was auf eine bereits einsetzende Rekombination hinweist. [Lon03]

Solche elektronischen Defekte wurden ebenso in oxidischen Gläsern gefunden [Tan83, Efi98, Efi99]. Für SiO_2 konnte bei unterschwelliger Bestrahlung mit 120 fs-Laserpulsen über mehrere Minuten ein dauerhafter Absorptionsanstieg bei den Wellenlängen 220 nm und 240 nm gemessen werden [Gui96]. Diese Wellenlängen korrespondieren mit den Absorptionsbändern des STEs ($E = 5.2$ eV) und des E'_1 -Zentrums ($E = 5.8$ eV). Das E'_1 -Zentrum ist ein permanenter Defekt, der durch eine ionisierte Sauerstofflücke und das zugehörige Sauerstoffatom auf einem Zwischengitterplatz gebildet wird [Tan83]. Auch im sichtbaren Spektralbereich ließen sich Verfärbungen nach fs-Laser-Bestrahlung mit Fluenzen unterhalb der Zerstörschwelle beobachten [Len99a].

Über zeitaufgelöste Messungen der Phasenverschiebung von 60 fs-Laserpulsen nach dem Passieren von drei verschiedenen oxidischen Dielektrika wurde festgestellt, daß unterhalb der Einzelpuls-Zerstörschwelle die STE-Konzentration proportional zu I^k ist [Qué01]. Der Koeffizient k entsprach jeweils der zu erwartenden Ordnung der Mehrphotonen-Absorption. Bei steigender Intensität stellt sich nach Überschreiten der Zerstörschwelle eine Sättigung ein. Daraus schließt man, daß bis zum Erreichen der Schwellintensität die Erzeugung von Leitungsband-Elektronen durch die Mehrphotonen-Ionisation bestimmt ist. Das Sättigungsverhalten kann dadurch interpretiert werden, daß die Anzahl der STE-Zustände in einem bestimmten Volumen begrenzt ist und daß durch die einsetzende Zerstörung weitere elektronische Zustände gebildet werden, die von den Elektronen eingenommen werden können.

Die Bildung von Farbzentren führt zu regional begrenzten Volumenveränderungen. Die damit verbundenen mechanischen Spannungen im Festkörper können ihrerseits eine Zerstörung des Materials herbeiführen und damit die Ablationsschwelle senken.

Die durch einen Laserpuls in einem Alkali-Halogenid erzeugte Dichte an F-Zentren Δn_F sei proportional zur Dichte der STEs und läßt sich beschreiben durch [Jon89]

$$\Delta n_F = C_1 F_0^k \exp(C_2 F_0^k + C_3 n_F). \quad (2.61)$$

Dabei sind F_0 die Laserfluenz und k die Ordnung des Mehrphotonenprozesses. Die Konstanten C_1 , C_2 und C_3 stellen frei wählbare Prozeßparameter dar. Dabei beschreibt C_1 die Erzeugung der Farbzentren aus STEs, C_2 ist durch den Aufbau thermomechanischer Spannungen durch Absorption der Laserstrahlung bestimmt und C_3 ist der Materialparameter für den Spannungsaufbau durch die F-Zentren. Die Änderung der F-Zentrendichte n_F mit der Pulszahl N ist entsprechend

$$\frac{dn_F}{dN} = C_1 F_0^k \exp(C_2 F_0^k + C_3 n_F). \quad (2.62)$$

Ab einer bestimmten kritischen Dichte an F-Zentren n_{Fcr} bewirken die im Festkörper erzeugten Spannungen eine Zerstörung des Materials. Die dafür nötige Anzahl an Laser-

pulsen ist nach

$$N_{th} = \frac{1 - e^{-C_3 n_{Fcr}}}{C_1 C_3} F_0^{-k} e^{-C_2 F_0^k} \quad (2.63)$$

beziehungsweise :

$$N_{th} = \frac{C_4}{F_0^k} e^{-C_2 F_0^k} \quad (2.64)$$

von der Laserfluenz F_0 abhängig, wobei in der Materialkonstante C_4 die Werte von C_1 , C_3 und n_{Fcr} zusammengefaßt sind. Gleichung (2.64) läßt analoge Rückschlüsse auf die Schwellfluenz $F_{th}(N)$ bei konstanter Pulszahl zu.

Für den Fall, daß die Spannungen infolge der Temperaturerhöhung durch Absorption der Laserstrahlung vernachlässigbar sind ($C_2 = 0$), vereinfacht sich Gleichung (2.64) zu:

$$N_{th} = \frac{C_4}{F_0^k}. \quad (2.65)$$

Durch die Substitution $k = \frac{1}{1-\xi}$ erhält man

$$F_0 = C_4^{1-\xi} N_{th}^{\xi-1} \quad (2.66)$$

in Analogie zu Gleichung (2.60). Betrachtet man hier die Schwellfluenz bei konstanter Pulszahl, so gilt $F_{th}(1) = C_4^{1-\xi}$.

2.4.3 Akkumulation von Wärme

Für die fs-Laser-Ablation an menschlichem Dentin wurde von Kim et al. [Kim00] ein thermisches Akkumulationsmodell vorgestellt. Dieses Modell berücksichtigt die Temperaturerhöhung im Material durch die absorbierte Energie und die Verluste durch Wärmediffusion. Der laserinduzierte Temperaturanstieg in der Probe ΔT wird bestimmt durch

$$\Delta T = \frac{F_{abs} w_0^2 \nu_{rep}}{2c_p \rho d K} \ln \left(\frac{4NK}{\nu_{rep} w_0^2} \right). \quad (2.67)$$

Dabei sind F_{abs} der absorbierte Anteil der Laserfluenz und w_0 der Strahlradius auf der Probenoberfläche. N beschreibt die Anzahl der Laserpulse, die pro Probenort mit der Repetitionsrate ν_{rep} auftreten, und d stellt die Probendicke dar. Die Materialkonstanten sind die spezifische Wärmekapazität c_p , die Dichte ρ und die thermische Diffusivität K . Die jeweils bis zum folgenden Laserpuls im bestrahlten Gebiet verbleibenden Wärmemengen werden aufsummiert. Bei Erreichen der Schmelz- bzw. Sublimationsenergie überschreitet die Temperatur einen kritischen Wert T_c und Zerstörung tritt auf. Läßt man alle anderen Parameter (Pulszahl, Repetitionsrate, ...) konstant, geschieht dies bei einer bestimmten Schwellfluenz F_{th} . Dementsprechend läßt sich Gleichung (2.67) umformen zu

$$F_{th} = \frac{4c_p \rho d K T_c}{a \nu_{rep} w_0^2 \ln \left(\frac{8NK}{\nu_{rep} w_0^2} \right)}. \quad (2.68)$$

Dieses Modell wurde genutzt, um bei Messungen der Mehrpuls-Ablationsschwellen an Dentin eine Abhängigkeit von der Fokusgröße w_0 und der Repetitionsrate ν_{rep} zu erklären [Kim00]. Für die laserinduzierte Ablation an dotierten wie undotierten Gläsern erwies sich dieses Modell jedoch als ungeeignet [Mar03, Her04].

2.4.4 Ablationsrate

In Abschnitt 2.3.5 wurden bereits die Zusammenhänge der Ablationstiefe von der Laserfluenz für einzelne Laserpulse diskutiert. Für die Mehrpulsbestrahlung wird dabei die Ablationsrate Δh_p (Ablationstiefe pro Puls) betrachtet.

Bei der Anwendung von Pulszügen bewirkt die Inkubation eine regional begrenzte Erhöhung des Absorptionskoeffizienten. Darüber hinaus ist es möglich, daß bereits abgetragenes Material wieder im bestrahlten Bereich abgelagert wird (Redeposition). Diese beiden Vorgänge reduzieren die Ablationsrate. Deshalb sei für die Mehrpulsbestrahlung der Ablationsparameter H eingeführt, der die effektive Eindringtiefe gemittelt über den gesamten Pulszug angibt. Die Ablationsrate Δh_p berechnet sich dann in Analogie zu Gleichung (2.47) nach

$$\Delta h_p = H \ln \left(\frac{F_0}{F_{th}} \right). \quad (2.69)$$

2.5 Zusammenfassung der theoretischen Grundlagen

Dieses Kapitel beschäftigte sich mit den grundlegenden Zusammenhängen der Wirkung ultrakurzer Laserpulse auf dielektrische Materialien. Dabei wurden zuerst die wichtigsten Größen für die Beschreibung Gauß'scher Laserpulse geklärt und die Abhängigkeiten bei der linearen sowie bei der Mehrphotonen-Absorption zusammengefaßt.

Die laserinduzierte Ablation von Dielektrika mit ultrakurzen Pulsen wird, dem aktuellen Erkenntnisstand folgend, durch das Zusammenwirken von Mehrphotonen- und Avalanche-Ionisation beschrieben. Dabei werden durch die MPI die zum Starten des Avalanche-Prozeß' notwendigen Leitungsbandelektronen bereitgestellt. Bei den kürzesten Laserpulsen von wenigen Femtosekunden Dauer kann die kritische Elektronendichte, bei der die Zerstörung einsetzt, bereits allein durch die Mehrphotonen-Absorption erreicht werden. In allen anderen Fällen wird der dielektrische Durchbruch erst durch das Zusammenwirken beider Vorgänge auslöst, was sich in einer leicht steigenden Schwellfluenz bei wachsender Pulsdauer zeigt. Dabei ist die Avalanche-Ionisation selbst pulsdauerunabhängig. Die Ablationstiefe bei der Bestrahlung mit Fluenzen über der Zerstörschwelle wird durch die Eindringtiefe bei linearer und Mehrphotonen-Absorption bestimmt.

Die Berücksichtigung von zufällig auf der Oberfläche verteilten Defekten mit einer geringeren Zerstörschwelle als das intrinsische Material zeigte eine Abhängigkeit der Schwellfluenz von der Strahlgröße auf. Die Größe der bestrahlten Fläche bestimmt dabei die Wahrscheinlichkeit, einen Defekt mit einer Fluenz über dessen Ablationsschwelle zu treffen. Es wird festgestellt, daß die Zerstörschwelle eines solchen defektbehafteten Dielektrikums sinkt, wenn der Strahldurchmesser den mittleren Defektabstand überschreitet.

Bei der Mehrpuls-Bestrahlung wird die Schwellfluenz zusätzlich durch Inkubationseffekte herabgesetzt. Dabei können in transparenten Dielektrika die Bildung von Farbzentren und die Akkumulation thermoelastischer Spannungen als deren Ursache angesehen werden. Für die Ablationstiefe pro Laserpuls (Ablationsrate) werden die Materialveränderungen dadurch berücksichtigt, daß die Absorptionstiefe der Einzelpulsbestrahlung jeweils durch einen Mittelwert für den gesamten Pulszug ersetzt wird.