Kapitel 4

Spektroskopische Untersuchungen

4.1 Vorstellung der Proben

Für die Untersuchungen zur laserinduzierten Ablation mit ultrakurzen Laserpulsen wurden handelsübliche optische Gläser mit polierten Oberflächen verwendet. Von den Proben wurde jeweils direkt nach Lieferung ein Transmissionsspektren an einem Zwei-Strahl-Spektralphotometer PerkinElmer Lambda 900 aufgenommen (Abbildung 4.1). Die stofflichen Zusammensetzungen der Gläser sind — soweit bekannt — in Tabelle 4.1 zusammengefaßt.

Als Absorptionsfilter wurde das breitbandig absorbierende Phosphatglas BG 18 der Firma Schott ausgewählt. Die Absorptionsbande dieses Filters hat ihr Maximum bei etwa 900 nm, was auf den Einbau von Kupferionen in die Glasstruktur zurückzuführen ist (siehe zum Beispiel [Coo82]). Das Transmissionsspektrum eines 1 mm dicken BG 18-Filters in Abbildung 4.1 zeigt ein Maximum bei etwa 500 nm, was ihm eine grünliche Färbung verleiht. Das Filterglas besitzt eine Massendichte von $\rho = 2.68$ g/cm³ und einen Schmelzpunkt¹ von $T_m = 732$ K.

Die chemische Zusammensetzung des undotierten Phosphatglases PK 50 (Schott) ist der des Filterglases BG 18 sehr ähnlich. Allerdings fehlen die Kupferionen, die dem BG 18 die Färbung verleihen (vergleiche in Tabelle 4.1). Aus Abbildung 4.1 geht hervor, daß PK 50 im Gegensatz zu BG 18 über den gesamten sichtbaren und nahen infraroten Spektralbereich transparent ist. Die Massendichte dieses Glases beträgt $\rho = 2.59$ g/cm³ und der Schmelzpunkt liegt bei $T_m = 769$ K.

Zusätzlich wurde ein ebenfalls transparentes BBS²-Glas (Typ 7059 von Corning) als Referenz herangezogen. Trotz der stark abweichenden chemischen Zusammensetzung im Bezug auf die Phosphatgläser (siehe Tabelle 4.1) und der deutlich höheren Schmelztemperatur von $T_m = 1160$ K weist dieses Glas vergleichbare optische Materialeigenschaften auf (siehe Abbildung 4.1). Die Massendichte von Corning 7059 beträgt $\rho = 2.76$ g/cm³.

Aus den Absorptionskanten im UV-Bereich wurden die jeweiligen Energien der Bandlücke E_{qap} durch einen Fit nach

$$\sqrt{\alpha E_{ph}} \sim (E_{ph} - E_{gap}) \tag{4.1}$$

berechnet (siehe eingesetztes Bild in Abbildung 4.1) [Tau66, Sai00]. Dabei bezeichnen

¹Als Schmelzpunkt sei hier der Verarbeitungspunkt (Viskosität $\leq 10^4$ dPas) bezeichnet.

²BBS...<u>B</u>arium<u>b</u>oro<u>s</u>ilikat



Abbildung 4.1: Transmissionsspektren der untersuchten Glas-Proben $(z_d = 1 \text{ mm})$

| | Anteil [%] | | | | | |
|-------------------|--------------|----------------|--------------|--|--|--|
| | Schott BG 18 | Schott PK 50 | Corning 7059 | | | |
| SiO_2 | < 1 | | 49 | | | |
| B_2O_3 | 1-10 | 1-10 | 15 | | | |
| Al_2O_3 | 1-10 | 1-10 | 10 | | | |
| Na ₂ O | 1-10 | | | | | |
| K_2O | 1-10 | 10-20 | | | | |
| Li_2O | < 1 | | | | | |
| BaO | < 1 | | 25 | | | |
| CaO | < 1 | | | | | |
| MgO | 1-10 | 1-10 | | | | |
| ZnO | < 1 | | | | | |
| As_2O_3 | < 1 | 1-10 | 1 | | | |
| CuO | 1-10 | | | | | |
| Ce_2O_3 | < 1 | | | | | |
| P_2O_5 | 70-80 | 60-70 | | | | |

Tabelle 4.1: Chemische Zusammensetzungen der untersuchten Proben

| Material | $E_{gap} [eV]$ | k |
|--------------------|-----------------|---|
| Schott BG 18 | 3.3 | 3 |
| Schott PK 50 | 4.0 | 3 |
| Corning 7059 | 3.6 | 3 |
| ${ m TiO}_2$ | 3.3 | 3 |
| Ta_2O_5 | 3.8 | 3 |
| HfO_{2} | 5.1 | 4 |
| Al_2O_3 | 6.5 | 5 |
| SiO_2 | 8.3 | 6 |

Tabelle 4.2: Bandlücken-Energien E_{gap} der untersuchten Proben und zugehörige kleinstmögliche Ordnung k der MPI für 790-nm-Laserstrahlung

 α den linearen Absorptionskoeffizienten und E_{ph} die Photonenenergie. Die ermittelten Bandlücken-Energien sind Tabelle 4.2 zu entnehmen. Demzufolge ist bei der Bestrahlung mit einer Wellenlänge um 790 nm ($E_{ph} = 1.57 \text{ eV}$) für alle drei Gläser ein 3-Photonen-Prozeß zur Ionisation notwendig.

Darüber hinaus wurde anhand dielektrischer Einzelschichten der Einfluß der elektronischen Bandlücke auf die laserinduzierte Ablation untersucht. Sowohl die optische Dicke von $6\frac{\lambda}{4}$ ($\lambda = 790$ nm) als auch das Herstellungsverfahren durch Ionenstrahl-Sputtern (IBS) im Laserzentrum Hannover e.V. war bei allen Beschichtungen gleich. Als Substrat diente jeweils ein 6 mm dickes Quarzglas.

Für die in dieser Arbeit gezeigten Messungen wurden oxidische Beschichtungsmaterialien ausgewählt, die für die Herstellung hochreflektierender Spiegel üblicherweise verwendet werden — nämlich SiO₂, Al₂O₃, HfO₂, Ta₂O₅ und TiO₂. Die Bandkanten der Schichtmaterialien unterscheiden sich recht deutlich voneinander. Die jeweilige kleinste mögliche Ordnung k für die Mehrphotonen-Ionisation bei 790-nm-Laserbestrahlung variiert zwischen drei und sechs in Abhängigkeit von der Energie der Bandlücke. Die entsprechenden Werte für die untersuchten Materialien in Festkörperform sind in Tabelle 4.2 zusammengefaßt (aus [Mer03]).

4.2 Bildung von Farbzentren

Die Anwendung ionisierender Strahlung auf transparente Gläser kann zur Bildung elektronischer Defekte führen [Sch62, Fow68, Ito82a]. Dabei werden die bei der Ionisation entstandenen Elektronen und Löcher von strukturellen Anomalien des Festkörpers eingefangen und räumlich lokalisiert (trapping). Darüber hinaus können sich solche Defekte auch spontan bilden (self-trapping). Durch diese Prozesse werden zusätzliche Elektronenzustände erzeugt, die innerhalb der Energiebandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband liegen. Die gebildeten Defekte erhöhen die Lichtabsorption auf charakteristischen Wellenlängen, weshalb sie auch als Farbzentren bezeichnet werden.

Die Bildung von Farbzentren durch fs-Laserpulse wurde bereits in blei- und alkalihaltigen



Abbildung 4.2: Mikroskopische Aufnahme eines mit Fluenzen unterhalb der Ablationsschwelle bestrahlten Bereiches in transparentem Phosphatglas PK 50 ($F_0 = 1 \text{ J/cm}^2$, $w_0 = 138 \ \mu\text{m}$, $\nu_{rep} = 5 \text{ Hz}$, $\tau_G = 30 \text{ fs}$, $v_{scan} = 200 \ \mu\text{m/s}$)

Gläsern untersucht [Efi98, Efi99, Lon03, Dic04]. Die dabei beobachtete Generation von Weißlicht weist auf das Wirken nichtlinearer optischer Prozesse hin.

Langlebige Verfärbungen zeigten sich auch in alkalifreiem Silikatglas (BBS) sowie in transparentem Phosphatglas (PK 50) nach der Bestrahlung mit 30 fs-NIR-Laserpulsen bei Fluenzen unterhalb der Zerstörschwelle. Im Filterglas BG 18 hingegen konnte dieser Effekt nicht beobachtet werden.

Zur Untersuchung der laserinduzierten Absorption wurde zunächst ein größerer Bereich der Proben bestrahlt und anschließend die dadurch hervorgerufene Änderung der Transmission gemessen. Die Bestrahlung erfolgte bei fest voreingestellten Laserparametern (Fluenz F_0 , Pulsdauer τ_G , Strahlgröße w_0 und Repetitionsrate ν_{rep}), wobei die Probe senkrecht zur Strahlachse mit konstanter Geschwindigkeit v_{scan} verschoben wurde. Durch die Wiederholung dieses Vorgangs im Abstand von etwa einem Strahldurchmesser $2w_0$ entstand ein 1×1 cm² großes bestrahltes Gebiet. In Abbildung 4.2 wird das Mikroskopbild eines derartigen Bereiches des transparenten Phosphatglases gezeigt. Die laserinduzierten Farbzentren zeichnen sich darin als dunkle horizontale Linien ab. Die hellen Bereiche dazwischen bedeuten, daß der Radius, innerhalb dessen die Verfärbung erzeugt wird, kleiner als der Strahlradius w_0 ist.

Bei den in Abbildung 4.2 genutzten Einstellungen für Strahlgröße, Repetitionsrate und Scangeschwindigkeit wurde jede Probenstelle mit etwa sieben Laserpulsen beaufschlagt. Die Ablationsschwelle des Materials für 10-on-1 betrug $F_{th} = 1.7 \text{ J/cm}^2$. Durch die bei der Bestrahlung benutzte Fluenz von $F_0 = 1 \text{ J/cm}^2$ war daher sichergestellt, daß keine



Abbildung 4.3: Transmissionsmessung an BBS-Glas nach Bestrahlung mit 30fs-Laserpulsen ($F_0 = 1 \text{ J/cm}^2$, $w_0 = 138 \ \mu\text{m}$, $v_{scan} = 200 \ \mu\text{m/s}$)

Ablation stattfand.

Die Transmissionsmessung in den bestrahlten Gebieten erfolgte für 250 nm $\leq \lambda \leq$ 2500 nm in einem Zweistrahl-Spektralphotometer (Lambda 900 von PerkinElmer, USA). Den Bereich von $\lambda = 2500 - 25000$ nm deckte ein FT-IR-Spektrometer (Model 800 von Nicolet, USA) ab. Zu jeder Spektralanalyse der laserbestrahlten Proben wurde das Referenzspektrum einer unbestrahlten Stelle aufgezeichnet.

In Abbildung 4.3 sind Transmissionsspektren von bestrahltem BBS-Glas im Vergleich zum unbestrahlten Material dargestellt. Dabei zeigt sich, daß die Laserbestrahlung eine Reduzierung der Transmission im Wellenlängenbereich von $\lambda < 1000$ nm verursacht, während im infraroten Spektralbereich keine Transmissionsänderung feststellbar ist. Durch Variation der Repetitionsrate wurde die Anzahl der Laserpulse pro Probenort und damit die Bestrahlungsdosis $N \cdot F_0$ geändert. Alle anderen Laserparameter (F_0, w_0, τ_G) sowie die Scangeschwindigkeit blieben dabei konstant. Die laserinduzierte Absorption ist umso deutlicher, je höher die Repetitionsate und somit die Bestrahlungsdosis ist.

Aus den Transmissionen von bestrahlter und unbestrahlter Probe wurden die Reintransmissionen der Farbzentren berechnet, deren negative dekadische Logarithmen den optischen Dichten der Verfärbungen (Defekt-OD) entsprechen. Bei der Bildung mehrerer Absorptionszentren mit Gauß'förmiger spektraler Verteilung (Zentralwellenlänge λ_i mit der Halbwertsbreite $\Delta \lambda_i$) wird eine Defekt-OD von

$$OD(\lambda) = \sum_{i} OD_{i} \cdot e^{-4\ln(2)\frac{(\lambda-\lambda_{i})^{2}}{\Delta\lambda_{i}^{2}}}$$
(4.2)

erzeugt. Die einzelnen Maxima OD_i sind entsprechend der Beziehung (2.18) proportional



Abbildung 4.4: Defekt-OD an transparentem Phosphatglas (PK 50) nach Bestrahlung mit 30-fs-Laserpulsen ($F_0 = 1 \text{ J/cm}^2$, $\nu_{rep} = 5 \text{ Hz}$, $w_0 = 138 \ \mu\text{m}$, $v_{scan} = 200 \ \mu\text{m/s}$)

zur Konzentration der jeweiligen Farbzentren.

4.2.1 Farbzentren in Phosphatglas

Die optische Dichte der laserinduzierten Absorption im transparenten Phosphatglas PK 50 ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Bei der Anwendung von Gleichung (4.2) auf die Meßdaten wurden drei Absorptionszentren bei $\lambda_1 = 293$ nm, $\lambda_2 = 397$ nm und $\lambda_3 = 516$ nm ermittelt. Die jeweiligen Bandbreiten betrugen $\Delta \lambda_1 = 118$ nm, $\Delta \lambda_2 = 79$ nm und $\Delta \lambda_3 =$ 146 nm.

Bei ähnlichen Wellenlängen (300 nm, 430 nm und 540 nm) wurde die optische Absorption des POHC-Zentrums in verschiedenen Phosphatgläsern nach UV-Laser-Bestrahlung identifiziert [Ehr00]. Dieses Farbzentrum kann offensichtlich auch in PK 50 durch unterschwellige Bestrahlung mit fs-NIR-Laserpulsen entstehen. POHC-Zentren bilden sich an Phosphoratomen mit jeweils zwei nichtbindenden Sauerstoffatomen (NBO³), in deren Orbitalen Elektronenfehlstellen lokalisiert werden [Gri83].

Die hier gebildeten Farbzentren erlauben zusätzliche Elektronenübergänge bei Photonen-Energien von $E_{ph1} = 4.2 \text{ eV}, E_{ph2} = 3.1 \text{ eV}$ und $E_{ph3} = 2.4 \text{ eV}$. Speziell für E_{ph3} bedeutet dies, daß in den POHC-Zentren die kleinste Ordnung der möglichen Mehrphotonenprozesse bei 790-nm-Laserbestrahlung auf k = 2 reduziert wird. In diesen Bereichen des Glases sind somit geringere Intensitäten für die Mehrphotonenabsorption notwendig, was

 $^{^{3}}$ NBO...<u>N</u>on-<u>B</u>ridging <u>O</u>xygen



Abbildung 4.5: Optische Dichte von ionendotiertem Phosphatglas (unbestrahlt) — die jeweiligen Defektmaxima aus PK 50 wurden in "BG 18+Maximum1-3" addiert

zu einer Reduzierung der Zerstörschwelle führen kann.

Die Bestrahlung des ionendotierten Phosphatglases BG 18 unter den gleichen Bedingungen wie bei PK 50 verursachte keine sichtbare Verfärbung. Dabei ist fraglich, ob sich in dem Filterglas keine Farbzentren bilden oder ob deren Wirkung durch die hohe lineare Absorption überdeckt wird.

Zur Klärung dieses Sachverhaltes wurden die optischen Dichten der im transparenten Glas gemessenen Farbzentren zu der des unbestrahlten Absorbers addiert. In Abbildung 4.5 sind die so berechneten Absorptionsspektren im Vergleich zum defektfreien Material dargestellt. Durch das Maximum 3 ist im Wellenlängenbereich von 400 nm bis 600 nm eine Erhöhung der OD um etwa 0.2 zu erwarten, was experimentell nicht bestätigt werden konnte. Dies bedeutet, daß die Konzentration der laserinduzierten POHC-Zentren im dotierten Phosphatglas BG 18 deutlich geringer ist als im transparenten PK 50. Solche Farbzentren werden durch eine lokalisierte Elektronenfehlstelle gebildet, die sich wie ein positiver Ladungsträger verhält. Das Filterglas unterscheidet sich in seiner chemischen Zusammensetzung hauptsächlich durch die zusätzlich vorhandenen Kupferionen (siehe Tabelle 4.1). Diese sind ebenfalls positiv geladen und können sich somit an den gleichen Gitterpositionen anlagern wie die Elektronenlöcher. Dadurch wird die Bildung von POHC-Zentren behindert.



Abbildung 4.6: Defekt-OD an BBS-Glas nach Bestrahlung mit 30-fs-Laserpulsen ($F_0 = 1 \text{ J/cm}^2$, $\nu_{rep} = 5 \text{ Hz}$, $w_0 = 138 \ \mu\text{m}$, $v_{scan} = 200 \ \mu\text{m/s}$)

4.2.2 Farbzentren in BBS-Glas

In Abbildung 4.6 ist die optische Dichte der laserinduzierten Absorption in BBS-Glas über der Wellenlänge aufgetragen. Aus dem besten Fit der Meßdaten mit Gleichung (4.2) wurden zwei Absorptionsmaxima bei $\lambda_1 = 258$ nm und $\lambda_2 = 455$ nm mit Halbwertsbreiten von $\Delta \lambda_1 = 160$ nm und $\Delta \lambda_2 = 257$ nm ermittelt. Die entsprechenden Übergangsenergien betragen $E_{ph1} = 4.8$ eV und $E_{ph2} = 2.7$ eV.

Der Absorptionsanstieg bei E_{ph1} liegt im Bereich der E_3^- und E_4^- -Zentren von Natrium-Silikatgläsern. Deren Absorptionsbanden befinden sich bei 4 eV (E_3^-) beziehungsweise 5.2 eV (E_4^-) mit Bandbreiten (FWHM) von jeweils mehr als 1 eV [Mac66, Coh83]. Die Bezeichnung E_i^- bedeutet dabei, daß es sich um lokalisierte (trapped) Elektronen handelt. Lochzentren werden hier mit H_i^+ bezeichnet. Mit dem Index *i* werden die Farbzentren entsprechend ihrer Position im Absorptionsspektrum nummeriert.

In Kalknatronglas bildete sich nach fs-Laserbestrahlung ein breites Absorptionsmaximum bei 460 nm aus, was als ein H_2^+ -Zentrum identifiziert werden konnte [Lon03, Dic04]. Dieser Defekt wird gebildet, wenn eine Elektronenfehlstelle an einem nichtbindenden Sauerstoff (NBO) lokalisiert wird. Die Ladung des NBOs wird durch ein in der Nähe befindliches Alkaliion kompensiert. Das gemessene Absorptionsmaximum bei λ_2 deutet darauf hin, daß sich solche Strukturen auch in dem hier untersuchten Barium-Borosilikatglas ausbilden können. Die gebildete Absorptionsbande bei E_{ph2} ermöglicht die Reduzierung des zur Ionisation bei 790 nm nötigen Mehrphotonenprozesses von k = 3 auf k = 2.

In einigen Silikatgläsern tritt ein weiteres Absorptionsmaximum bei 620 nm auf [Efi98,



Abbildung 4.7: Maxima der Defekt-OD von BBS-Glas in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis $N \cdot F_0$ ($w_0 = 138 \ \mu m$)

Lon03, Dic04], das auf die Bildung von H_3^+ -Zentren zurückgeführt wurde. Der strukturelle Aufbau eines solchen Farbzentrums ist durch zwei NBOs am selben Siliziumatom mit einer Elektronenfehlstelle zu beschreiben. Dies entspricht der Konstellation des POHC-Zentrums in Phosphatgläsern (siehe Abschnitt 4.2.1). H_3^+ -Zentren können sowohl durch thermische Konversion aus H_2^+ -Zentren als auch direkt aus passenden Strukturen, wie zum Beispiel einem Silikat-Tetraeder mit zwei NBOs und ohne Alkali in der Nähe, entstehen [Lon03]. In dem hier vorliegenden alkalifreien Silikatglas konnten keine Anzeichen für die Bildung von H_3^+ -Zentren gefunden werden.

In Abbildung 4.7 sind die optischen Dichten der Farbzentren OD_1 und OD_2 über der Bestrahlungsdosis $(N \cdot F_0)$ aufgetragen. Die Abhängigkeit der Defekt-ODs von $N \cdot F_0$ unterscheidet sich für diese Defekte nur um einen konstanten Faktor. Da die Konzentrationen der Absorptionszentren proportional zu deren optischer Dichte sind (siehe Abschnitt 2.2), erfolgt die Bildung der beiden Farbzentren bei $\lambda_1 = 258$ nm und $\lambda_2 = 455$ nm demnach mit dem gleichen Anstieg bezüglich der Bestrahlungsdosis.

4.3 Langzeitverhalten der Farbzentren

Farbzentren in Gläsern lassen sich meist unter Zuführung von Wärme ausheilen. Bei den hier untersuchten Proben zeigte sich bereits bei Lagerung unter normalen Laborbedingungen (20 °C, atmosphärische Luft, Tageslicht ausgeschlossen) ein Ausbleichen der Verfärbungen. In Abbildung 4.8 sind Messungen der laserinduzierten Absorption zu verschiedenen Zeiten nach der Bestrahlung dargestellt. Die Defekt-OD sinkt dabei mit



Abbildung 4.8: Optische Dichte der Defekte an BBS-Glas, gemessen zu verschiedenen Zeiten nach der Bestrahlung

wachsender Lagerungsdauer über den gesamten Spektralbereich. Besonders deutlich zeigt sich der Ausheilungsprozeß während des ersten Tages. Ein vollständiger Abbau der Farbzentren ist allerdings selbst nach mehr als einem Jahr noch nicht erfolgt.

Für jede dieser Messungen wurde eine Fitfunktion entsprechend Gleichung (4.2) berechnet. Die daraus resultierenden Mittenwellenlängen der Absorptionsbanden λ_1 und λ_2 sowie deren Bandbreiten waren im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant. Die Änderung der Maximalwerte der optischen Dichte OD_1 und OD_2 mit der Lagerungszeit ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Dabei zeigt sich, daß die Defekt-ODs und damit die Konzentrationen beider Absorptionszentren nach 386 Tagen Lagerungszeit nahezu halbiert wurden.

Die Rekombination der Farbzentren erfolgt nicht über einen exponentiellen Abklingprozeß. Stattdessen läßt sich ein kinetisches Modell der diffusionslimitierten Reaktion zweier Komponenten mit gleicher Konzentration anwenden, wobei ein Rekombinationspartner als stationär angesehen wird [Dic04]. Der andere bewegt sich auf einer zufälligen Bahn entsprechend seiner Freiheitsgrade δ . Sobald sich beide Reaktionspartner auf derselben Gitterposition befinden, beginnen unverzüglich die Rekombinationsvorgänge. Unter diesen Voraussetzungen ist die zeitliche Änderung der Konzentration einer Reaktionskomponente beschrieben durch [Zum85]:

$$C(t) = \frac{C_0}{1 + v_i C_0 t^{\frac{\delta}{2}}}.$$
(4.3)

Dabei ist C_0 die Anfangskonzentration und v_i ist ein Maß für die Bewegungsgeschwindigkeit des mobilen Partners im Gitter (<u>Anzahl der besuchten Gitterpositionen pro Zeit</u>). In regulären Kristallgittern ist die Anzahl der Freiheitsgrade δ stets eine natürliche Zahl, während sie



Abbildung 4.9: Abhängigkeit der Defekt-*OD* der Absorptionsmaxima in BBS-Glas von der Lagerungszeit nach der Bestrahlung

für die Bewegung in einem fraktalen Gitter positiv rationalzahlig ist. Wegen der Beziehung (2.18) gilt für die Defekt-OD eines Farbzentrums

$$OD(t) = \frac{OD_0}{1 + v_{OD} \ OD_0 \ t^{\frac{\delta}{2}}}$$
(4.4)

mit der Ausbleichgeschwindigkeit v_{OD} . Dabei ist OD_0 die optische Dichte des laserinduzierten Defektes direkt nach der Bestrahlung.

Dieses Modell wurde auf die Absorptionsmaxima OD_1 und OD_2 der Farbzentren des BBS-Glases Corning 7059 angewendet. Abbildung 4.9 zeigt die entsprechenden Fitkurven nach Gleichung (4.4) für die zeitliche Änderung der Defekt-ODs. Die dabei genutzten Fitparameter betragen:

| | λ [nm] | OD_0 | $v_{OD} [1/d]$ | δ |
|-----------|----------------|--------|-----------------|------|
| Maximum 1 | 258 | 0.51 | 0.8 | 0.36 |
| Maximum 2 | 455 | 0.10 | 7 | 0.35 |

Die Dimensionalität des mobilen Partners δ ist für beide Farbzentren gleich. Das bedeutet, daß sich die Rekombinationspartner jeweils auf gleichen Bahnen bewegen. Darüber hinaus ist δ nicht ganzzahlig. Demzufolge ist die Bewegung der mobilen Komponenten in der amorphen Glasmatrix mit der in einem fraktalen Gitter zu vergleichen.

4.4 Zusammenfassung der spektroskopischen Untersuchungen

Dieses Kapitel beschäftigte sich zunächst mit der Vorstellung der Proben, die für die Bestrahlungstests mit 30-fs-Laserpulsen ausgewählt wurden. Es handelte sich dabei um drei verschiedene Gläser mit etwa der gleichen Massendichte und ähnlichen optischen Eigenschaften. Für die Überwindung der Bandlücke, waren bei einer Wellenlänge von 790 nm jeweils mindestens drei Photonen notwendig. Dabei wurden zwei Phosphatgläser und ein Bariumborosilikat-(BBS)-Glas untersucht. Der Hauptunterschied der beiden Phosphatgläser besteht in der Dotierung. So sind in Schott BG 18 Kupferionen in die Glasmatrix implementiert, wodurch der Filter die Laserwellenlänge stark absorbiert. Die restliche stoffliche Zusammensetzung und auch die Schmelztemperatur sind denen von Schott PK 50 sehr ähnlich. Das BBS-Glas Corning 7059 besitzt eine andere Zusammensetzung und der hohe Silikatanteil verleiht ihm eine deutlich höhere Schmelztemperatur als bei den Phosphatgläsern. Darüber hinaus wurden dielektrische Einzelschichten bestehend aus fünf verschiedenen Materialien mit jeweils unterschiedlicher Bandlückenenergie untersucht. Die Beschichtungen hatten alle die gleiche optische Dicke von $6\frac{\lambda}{4}$ ($\lambda = 790$ nm) und wurden jeweils auf äquivalenten Quarzglas-Substraten aufgebracht.

Bei den drei Glasproben erfolgten Untersuchungen zur Bildung von laserinduzierten Absorptionszentren bei der Bestrahlung mit Fluenzen unterhalb der Zerstörschwelle. Dabei konnten in den transparenten Gläsern Schott PK 50 und Corning 7059 Farbzentren registriert werden, die als lokalisierte Elektronen- oder Lochzustände in entsprechenden Gitterfehlstellen identifiziert werden konnten. Im dotierten Phosphatglas zeigten sich dagegen keine Anzeichen dafür. An den laserinduzierten Defekten im BBS-Glas wurden die Abhängigkeit der Konzentration von der Bestrahlungsdosis sowie das Ausbleichen unter normalen Laborbedingungen untersucht. Dabei trat jeweils die gleiche relative Änderung an beiden Absorptionszentren auf. Die Rekombination der Farbzentren läßt sich durch eine diffusionslimitierte Reaktion mit beweglichem Reaktionspartner in einem fraktalen Gitter beschreiben.