

Materialbearbeitung von
Halbleitern und Nitridkeramiken
mit ultrakurzen Laserpulsen

vorgelegt von
Diplom-Physiker
Jörn Olaf Bonse
aus Berlin

Von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften -
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -
genehmigte Dissertation

Promotionsausschuß:

Vorsitzender:	Prof. Dr. E. Sedlmayr
Berichter:	Prof. Dr. H. Weber
Berichter:	Prof. Dr. A. Tünnermann
Berichter:	Prof. Dr. C. Thomsen
Berichter:	Priv. Doz. Dr. W. Kautek

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 02.05.2001

Berlin 2001

D 83

Abstract

Durch die zunehmende kommerzielle Verbreitung von immer kürzer werdenden Pulsdauern steigt auch das industrielle Interesse an einem breitgefächerten Einsatz ultrakurzer Laserpulse in der Materialbearbeitung. Im Vergleich zu den bisher genutzten Nanosekunden-Laserpulsen bieten Pulsdauern im Sub-Pikosekundenbereich eine erhöhte zeitliche und räumliche Lokalisierung der in das Werkstück eingetragenen optischen Energie. Auf diese Weise kann eine Vielzahl technischer Werkstoffe mit erhöhter lateraler und vertikaler Präzision berührungslos und ohne mechanischen Werkzeugverschleiß strukturiert werden.

Trotz erheblicher Fortschritte im Verständnis der Licht-Materie-Wechselwirkung mit ultrakurzen Laserpulsen in den letzten Jahren sind viele Prozesse bei der Materialbearbeitung noch ungeklärt. Insbesondere sind die Auswirkungen der Bestrahlung mit mehreren aufeinanderfolgenden Femtosekunden-Pulsen weitgehend unerforscht. Die vorliegende Arbeit verfolgt zwei Ziele. Zum einen soll ein geeignetes allgemeines Konzept für die quantitative Beschreibung von Modifikations- und Ablationsprozessen infolge der Bestrahlung mit einzelnen und mehreren Pulsen vorgestellt werden. Zum anderen dient die Arbeit der Verbesserung des Verständnisses chemischer und physikalischer Abläufe bei der Materialbearbeitung mit ultrakurzen Ti:Saphir-Laserpulsen. Dazu werden grundlegende experimentelle Untersuchungen an ausgewählten technischen Werkstoffen wie Halbleitern (Si, InP) und Keramiken (TiN, ZrN, VN, AlN) vorgestellt. Besonderer Schwerpunkt liegt neben der Ablation auf der Erzeugung und Charakterisierung verschiedener chemischer, kristallstruktureller und morphologischer Oberflächenmodifikationen mit Pulsdauern von typischerweise 130 fs.

Die untersuchten Halbleiter zeigen als Folge der Femtosekunden-Laserbestrahlung verschiedene Fluenzschwellen des Schmelzens mit anschließender Amorphisierung bzw. Rekristallisation und der Ablation. Zudem werden als universelle morphologische Phänomene bei der Einzelpuls-Bestrahlung laserinduzierte Blasen und bei der Mehrpuls-Bestrahlung die Ausbildung von räumlich periodischen Oberflächenstrukturen (Ripples) beobachtet. Für den technologisch bedeutenden Halbleiter Silizium konnten erstmals Laserpulse mit Dauern zwischen 5 und 400 fs eingesetzt werden, um den bekannten Bereich der Pulsdauer-abhängigkeit der Ablationsschwelle um eine Größenordnung zu erweitern. Die Ergebnisse erlauben einen Rückschluß auf den dominanten Energieeintrags-Mechanismus bei der Mehrpuls-Bestrahlung. Zusätzlich wird die für das Material charakteristische Bildung von Mikrometergroßen Säulen als Folge der Mehrpuls-Bestrahlung untersucht. Als weiterer Werkstoff wurde der III-V-Verbindungshalbleiter Indiumphosphid ausgewählt, dessen Modifikations- und Ablationsverhalten unter der Einwirkung von fs-Laserpulsen bisher nicht systematisch untersucht worden ist. Die vorliegenden Analysen zeigen, daß für die Einzelpuls- und die Mehrpuls-Bestrahlung unterschiedliche Prozesse beim Materialabtrag wirksam sind.

Bei der Mikromaterialbearbeitung technisch relevanter Nitridkeramiken liegt das besondere Augenmerk auf den chemischen Materialveränderungen des Schichtwerkstoffes Titanitrid. Die Arbeit behandelt die Fragestellung, ob bei der Ultrakurzpulsablation von Verbindungswerkstoffen die Umgebungsatmosphäre eine Rolle spielt und inwiefern eine bevorzugte Ablation eines der Bestandteile der Verbindung auftritt. Durch den Einsatz einer Vielzahl sich ergänzender oberflächenanalytischer Methoden gelingt es, zwei unterschiedliche Fluenzschwellen der Modifikation (Oxidation) und der Ablation zu identifizieren und auf das Zusammenwirken chemischer und physikalischer Mechanismen während der Bearbeitung rückzuschließen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
2	Grundlagen	7
2.1	Materialwechselwirkungen	7
2.1.1	Zweitemperaturmodell	8
2.1.2	Pulsdauerabhängigkeit der Schmelzschwelle	11
2.1.3	Multi-Photonenabsorption und Avalanche-Ionisation	12
2.2	Konsequenzen für die Materialbearbeitung	13
3	Experimentelle Methoden	17
3.1	Experiment und Auswertung	18
3.1.1	Fluenzbestimmung	18
3.1.2	Ablation mit Gaußschen Laserpulsen	20
3.1.3	Beschreibung des Akkumulationsverhaltens	22
3.1.4	Bestimmung der lateralen Präzision	23
3.1.5	Bestimmung der vertikalen Präzision	25
3.2	Oberflächenanalytische Verfahren	27
4	Experimenteller Aufbau	31
4.1	Lasersystem	31
4.1.1	Aufbau und Funktionsweise des verwendeten Lasersystems	32
4.1.2	Charakterisierung der Laserstrahlung	34

5	Bearbeitung von Halbleitern	41
5.1	Silizium	45
5.1.1	Einzelpuls-Bearbeitung	46
5.1.2	Mehrpus-Bearbeitung	54
5.2	Indiumphosphid	63
5.2.1	Einzelpuls-Bearbeitung	66
5.2.2	Mehrpus-Bearbeitung	80
5.3	Ablations-Modell der fs-Bearbeitung von Halbleitern	90
5.3.1	Bestrahlung mit einzelnen Laserpulsen	90
5.3.2	Morphologische Phänomene	92
6	Bearbeitung von Nitridkeramiken	96
6.1	Titannitrid	96
6.1.1	Probencharakterisierung	97
6.1.2	Laserbearbeitung	99
6.1.3	Ablations-Modell für die fs-Bearbeitung	112
6.2	Andere Nitridkeramiken	118
6.2.1	ZrN	118
6.2.2	AlN	119
7	Zusammenfassung und Ausblick	122
A	Anhang: Oberflächenanalytische Methoden	126
A.1	Lichtmikroskopie (LM)	126
A.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	126
A.3	Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)	127
A.3.1	Oberflächenanalyse	127
A.3.2	Elementverteilungen: SAM	128
A.4	Photoelektronen-Spektroskopie (SS-ESCA)	128
A.4.1	Oberflächenanalyse	129
A.4.2	Tiefenprofile	129
A.5	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	130

A.5.1	Topographie	132
A.5.2	Materialkontraste	133
A.6	Spektralellipsometrie (SE)	135
A.7	Mikro-Raman-Spektroskopie (μ -RS)	135
A.7.1	Raman-Effekt in Halbleitern	135
A.7.2	Experimenteller Aufbau	136
A.8	Röntgendiffraktometrie (XRD)	138
Literaturverzeichnis		140

1 Einleitung

Schon bald nach der experimentellen Realisierung des Lasers im Jahr 1960 wurde sein Potential für die Materialbearbeitung erkannt. Seitdem wird die Wechselwirkung von Laserstrahlung mit Festkörpern intensiv untersucht. Daraus ergaben sich eine Vielzahl von technischen und medizinischen Anwendungen, welche die besonderen Eigenschaften der intensiven monochromatischen und kohärenten Strahlung ausnutzen.

Die hohe räumliche Kohärenz ermöglicht beispielsweise die gute Fokussierbarkeit der Laserstrahlung, so daß ihre Energie sehr effizient räumlich konzentriert werden kann. Die Pulsbarkeit der Laserstrahlungsquellen ermöglicht zudem durch hohe Photonen-Dichten eine zeitliche Konzentration der Energie, so daß auch große Intensitäten ($I > 10^{12}$ W/cm²) experimentell realisiert werden können. Auf diese Weise wird eine berührungslose Materialstrukturierung mit einer Bearbeitungspräzision im sub-Mikrometerbereich möglich.

Durch die stürmischen Fortschritte im Bereich der Laserentwicklung war es schon Ende der 60er Jahre möglich, Pulsdauern von einigen Pikosekunden (10^{-12} s) zu erzeugen. Das "ultrakurze" sub-Pikosekunden-Regime wurde Mitte der 70er Jahre erschlossen. Derzeit stehen Strahlungsquellen mit Laserpulsdauern von wenigen Femtosekunden (10^{-15} s) zur Verfügung. Untersuchungen der Ablation mit ultrakurzen Lichtpulsen haben gezeigt, daß im Vergleich zu längeren (Nanosekunden-) Pulsdauern die Fluenschwellen für Materialzerstörung und -abtrag häufig signifikant reduziert sind. Außerdem werden wesentlich kleinere thermische Schädigungen in der unmittelbaren Umgebung der Bearbeitungszone beobachtet.

Trotz erheblicher Fortschritte im Verständnis der Licht-Materie-Wechselwirkung mit ultrakurzen Laserpulsen in den letzten Jahren sind viele Prozesse bei der Ablation noch ungeklärt. Insbesondere sind die Auswirkungen der Bestrahlung mit mehreren aufeinanderfolgender Femtosekunden-Laserpulsen weitgehend unerforscht. Die vorliegende Arbeit verfolgt zwei Ziele. Zum einen soll ein geeignetes allgemeines Konzept für die quantitative Beschreibung von Modifikations- und Ablationsprozessen infolge der fs-Laserbestrahlung mit einzelnen und mehreren Pulsen vorgestellt werden. Zum anderen dient die Arbeit der Verbesserung des Verständnisses chemischer und physikalischer Abläufe bei der Materialbearbeitung mit ultrakurzen Ti:Saphir-Laserpulsen. Dazu wur-

den grundlegende experimentelle Untersuchungen an ausgewählten technischen Werkstoffen wie Halbleitern (Si, InP) und Keramiken (TiN, ZrN, VN, AlN) durchgeführt. Da für industrielle Anwendungen ein möglichst einfacher Bearbeitungsprozeß erstrebenswert ist, erfolgten die meisten Untersuchungen an Luft. Besonderes Augenmerk lag auf der Erzeugung und Charakterisierung verschiedener chemischer und kristallstruktureller Oberflächenmodifikationen mit Pulsdauern von typischerweise 130 fs.

Aufgrund ihrer großen technischen Bedeutung wurde die Einwirkung von ultrakurz- en Laserpulsen auf sehr definiert und mit hoher Reinheit herstellbare Halbleiter wie Silizium schon zu Beginn der 80er Jahre eingehend untersucht. Allerdings lag der Schwerpunkt dieser Studien auf der Untersuchung des laserinduzierten Schmelzprozesses. Bis heute existieren jedoch nur relativ wenige Arbeiten, die sich systematisch mit dem Materialabtrag unter der Einwirkung mehrerer aufeinanderfolgender Femtosekunden-Laserpulse beschäftigen. Während für wichtige Werkstoffklassen wie Metalle oder Dielektrika die Pulsdauerabhängigkeit der Zerstörschwelle bereits eingehend untersucht worden ist, war zu Beginn der vorliegenden Arbeit noch völlig ungeklärt, wie die Ablationsschwelle von Halbleitermaterialien für sehr kurze Laserpulse ($\tau \leq 100$ fs) mit der Pulsdauer skaliert und welche physikalischen Mechanismen der Energieeinkopplung in diesem Regime bei der Einzelpuls- bzw. Mehrpuls-Bestrahlung von Halbleitern dominieren. Ein weiterer aktueller Forschungsgegenstand ist die Untersuchung der laserinduzierten Mikrosäulenbildung in Silizium, welche die erreichbare Bearbeitungsqualität für dieses wichtige Material bei der Bearbeitung mit vielen Pulsen limitiert.

Häufig besteht die praktische Anforderung darin, auch weniger definiert hergestellte technische Materialien präzise zu strukturieren. Ein Beispiel sind funktionale Schichtwerkstoffe wie Nitridkeramiken, die industriell beispielsweise zum Verschleißschutz oder für dekorative Zwecke eingesetzt werden. Die herkömmliche mechanische Bearbeitung solcher Systeme mit Mikrometergenauigkeit ist aufgrund der großen Härte und Sprödhheit solcher Schichten und den häufig sehr unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften von Schicht- und Substratwerkstoff extrem schwierig. Einen Ausweg bietet die fs-Laserbearbeitung, denn damit können thermisch und mechanisch induzierte innere Spannungen in der unmittelbaren Umgebung der bestrahlten Regionen weitgehend vermieden werden.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt:

- Zunächst werden in **Kapitel 2** theoretische Grundlagen der Wechselwirkung von Lichtpulsen mit Festkörpern dargelegt. Dabei wird insbesondere auf die prinzipiellen Unterschiede zwischen kurzen (Nanosekundenbereich) und ultrakurz- en (Femtosekundenbereich) Laserpulsen hingewiesen und auf die daraus folgenden Konsequenzen für die Materialbearbeitung eingegangen.

- Im anschließenden **Kapitel 3** wird ein quantitatives Modell zur Beschreibung der lateralen und vertikalen Bearbeitungspräzision unter Berücksichtigung von Laser- und Materialparametern vorgestellt. Zusätzlich werden die experimentellen Methoden erläutert, die zur Analyse des Modifikations- und Ablationsverhaltens der verschiedenen Werkstoffe herangezogen wurden.
- Das **Kapitel 4** befaßt sich mit der Erzeugung und Charakterisierung der eingesetzten Femtosekunden-Laserpulse.
- Das **Kapitel 5** beschreibt die fs-Laserbearbeitung von zwei verschiedenen Halbleitermaterialien (Silizium und Indiumphosphid). Für *Silizium* (Si) konnten erstmals ultrakurze Laserpulse mit Dauern zwischen 5 und 400 fs eingesetzt werden, um den bekannten Bereich der Pulsdauerabhängigkeit der Ablationsschwelle um eine Größenordnung nach unten hin zu erweitern. Die Ergebnisse erlauben einen Rückschluß auf den dominanten Energieeintrags-Mechanismus bei der Mehrpuls-Bestrahlung dieses indirekten Halbleiters. Zusätzlich wird die Bildung von Mikrosäulen als Folge der Mehrpuls-Bestrahlung von Si an Luft hinsichtlich der Fluenzabhängigkeit untersucht. Als weiterer Werkstoff wurde der direkte III-V-Verbindungshalbleiter *Indiumphosphid* (InP) ausgewählt, dessen Modifikations- und Ablationsverhalten unter der Einwirkung von fs-Laserpulsen bisher nicht systematisch untersucht worden ist. Die vorliegenden Analysen zeigen, daß bei der Einzelpuls- und bei der Mehrpuls-Bestrahlung unterschiedliche Prozesse beim Materialabtrag wirksam sind.
- Im **Kapitel 6** werden Ergebnisse der Mikromaterialbearbeitung diverser Nitridkeramiken (TiN, ZrN, VN, AlN) erörtert. Besonderes Augenmerk liegt auf den chemischen Materialveränderungen des Schichtwerkstoffes *Titannitrid* (TiN) infolge der fs-Laserbearbeitung. Das Kapitel erhellt die Fragestellung, ob bei der Ultrakurzpulsablation von Verbindungswerkstoffen die Umgebungsatmosphäre eine wichtige Rolle spielt und inwiefern eine bevorzugte Ablation eines der Konstituenten der Verbindung auftritt. Durch den Einsatz einer Vielzahl sich ergänzender oberflächenanalytischer Methoden gelingt es, zwei verschiedene Fluenzschwellen der Modifikation und der Ablation zu identifizieren und auf das Zusammenwirken chemischer und physikalischer Mechanismen während der Bearbeitung rückzuschließen.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden grundlegende physikalische Aspekte der Licht-Materie-Wechselwirkung mit Laserstrahlung für verschiedene Pulsdauerregime und unterschiedliche Werkstoffklassen erörtert. Für hochabsorbierende Materialien kann das *Zweitemperaturmodell* verwendet werden (Abschnitt 2.1.1), während für schwachabsorbierende Werkstoffe das Konzept des laserinduzierten *optischen Durchbruchs* benutzt wird (Abschnitt 2.1.3). Zusätzlich werden die Besonderheiten ultrakurzer Laserpulse im Hinblick auf die Laser-Materialbearbeitung beleuchtet (Abschnitt 2.2).

2.1 Materialwechselwirkungen

Im Rahmen dieser Arbeit sollen Laserpulse mit einer Dauer von $\tau < 1$ ps (volle Halbwertsbreite, FWHM) als *ultrakurz* bezeichnet werden. Ein “typischer” ultrakurzer Lichtpuls der Dauer $\tau = 100$ fs = 10^{-13} s stellt ein oszillierendes elektromagnetisches Feld dar, das in seiner Ausbreitungsrichtung räumlich auf einen Bereich von nur etwa $30 \mu\text{m}$ beschränkt ist.

Unabhängig von dem exakten physikalischen Mechanismus der Energieeinkopplung in das Werkstück kommt es bei der partiellen Reflexion der einfallenden ultrakurzen Lichtpulse an der Festkörperoberfläche kurzzeitig zu einer mechanischen Belastung des Materials infolge des *Lichtdruckes*. Dieser Druck p_L läßt sich aus der Reflektivität R der Oberfläche, der eingestrahelten Laser-Fluenz Φ (Flächenenergiedichte der Strahlung) und der Laserpulsdauer τ abschätzen (c : Lichtgeschwindigkeit) [WEI98]:

$$p_L \approx \frac{(1 + R) \cdot \Phi}{c \cdot \tau} \quad (2.1)$$

Dabei wird angenommen, daß sich die Reflektivität während des Laserpulses nicht verändert. Unter den typischen Bearbeitungsbedingungen, die im Rahmen dieser Arbeit gewählt wurden ($R \approx 50$ %, $\tau = 100$ fs, $\Phi = 0.1\text{-}10$ J/cm²) ergeben sich Lichtdrücke p_L zwischen 50 MPa und 5 GPa. Diese Werte können also durchaus die Druckfestigkeit von Festkörpern erreichen (allerdings nur sehr kurzzeitig).

2.1.1 Zweitemperaturmodell

In stark absorbierenden Materialien hat sich das sog. *Zweitemperaturmodell* für die Beschreibung der Licht-Materie Wechselwirkung für ultrakurze Laserpulse als geeignet herausgestellt. Es wurde erstmals 1974 durch Anisimov et al. auf die Beschreibung der Bestrahlung von Metallen angewendet [ANI74], aber ebenso erfolgreich auch bei Halbleitern eingesetzt [PRO96].

In Metallen wird die Energie der elektromagnetischen Strahlung hauptsächlich durch die Leitungselektronen des Festkörpers absorbiert. Wenn die Laserpulsdauer τ wesentlich kürzer ist als die Zeit des Energieübertrages zwischen dem Elektronensystem und dem Festkörpergitter, so wird zwischen diesen Systemen ein Nicht-Gleichgewichtszustand erzeugt und sie müssen separat durch eine Elektronentemperatur T_e und eine Gittertemperatur T_l beschrieben werden.

Unmittelbar zu Beginn der optischen Anregung bildet sich innerhalb des Elektronensystems ein Nicht-Gleichgewichtszustand (eine Temperatur kann zu diesem Zeitpunkt noch nicht definiert werden) und die Elektronen bewegen sich ballistisch mit Geschwindigkeiten in der Größenordnung 10^6 m/s [WEL99]. Das angeregte Elektronensystem relaxiert hauptsächlich durch Elektron-Elektron-Stöße innerhalb von 10 fs bis 1 ps (τ_e) zu einer Fermi-Dirac-Verteilung ("heißes Elektronen-Gas"). Wenn sich die Elektronen untereinander im thermischen Gleichgewicht befinden ($T_e \gg T_l$) dringen sie durch Diffusion mit Geschwindigkeiten $< 10^4$ m/s in den Festkörper ein. Ein Energieübertrag zwischen dem angeregten Elektronensystem und dem Festkörpergitter findet - abhängig von der Stärke der Kopplung zwischen Elektronen und Gitter (Phononen) - durch eine größere Anzahl von Elektron-Phonon-Wechselwirkungen in typischen Zeitintervallen zwischen 1 und 100 ps (τ_{e-ph}) statt. Der Energietransfer dauert solange an, bis Elektronen und Festkörpergitter dieselbe Temperatur erreichen ($T_e = T_l$). Ab diesem Zeitpunkt dissipiert die Anregungsenergie durch gewöhnliche Wärmediffusion in das Umgebungsmaterial. Zu diesem Zeitpunkt betragen die Elektronengeschwindigkeiten etwa $< 10^2$ m/s.

Die Zeitkonstante τ_{e-ph} dient üblicherweise zu einer Klassifizierung der beobachteten physikalischen Mechanismen. Prozesse, die schneller ablaufen als τ_{e-ph} werden in der Literatur als *athermisch* bezeichnet.

Für eine quantitative mathematische Analyse lassen sich die zeit- (t) und orts-abhängigen (\vec{x}) Temperaturfelder durch einen Satz gekoppelter Wärmeleitungsgleichungen beschreiben [BÄU00], [WEL99].

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \overbrace{\nabla(\kappa_e \nabla T_e)}^{\text{Diffusion (e)}} - \overbrace{\Gamma_{e-ph}(T_e - T_l)}^{\text{Kopplung (e-ph)}} + \overbrace{Q(\vec{x}, t)}^{\text{Quellterm}} \quad (2.2)$$

$$C_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = \underbrace{\nabla(\kappa_l \nabla T_l)}_{\text{Diffusion (ph)}} + \underbrace{\Gamma_{e-ph}(T_e - T_l)}_{\text{Kopplung (e-ph)}} \quad (2.3)$$

Darin bezeichnen C_e und C_l die Wärmekapazitäten (je Volumeneinheit) der Elektronen bzw. des Festkörpergitters, κ_e und κ_l die entsprechenden thermischen Wärmeleitfähigkeiten und Q den Wärme-Quellterm infolge der absorbierten Laserstrahlung. Die Elektronen-Phononen-Kopplungskonstante Γ_{e-ph} ist die kritische Größe, welche den Bereich der Diffusion heißer Elektronen festlegt und dadurch auch den Energieverlust in das Materialvolumen und die thermisch geschädigte Zone bestimmt.

Wenn der Strahldurchmesser des anregenden Laserpulses größer ist als die Eindringtiefe der Laserstrahlung (i.a. erfüllt für Metalle), so ist eine eindimensionale Vereinfachung des Differentialgleichungssystems gerechtfertigt ($\vec{x} \rightarrow z$) und der Quellterm läßt sich in erster Näherung durch $Q(z, t) = \alpha(1 - R)I(t) \exp\{-\alpha z\}$ beschreiben [NOL99a]. Die Funktion $I(t)$ stellt darin den zeitlichen Intensitätsverlauf, α den linearen Absorptionskoeffizienten und R die Reflektivität der Oberfläche dar. Da in Metallen die thermische Wärmeleitung im wesentlichen durch Elektronen erfolgt, kann der Diffusionsterm in Gleichung (2.3) in guter Näherung vernachlässigt werden.

Abbildung 2.1 zeigt als Beispiel die durch eine numerische Integration des so vereinfachten eindimensionalen Zweitemperaturmodells erhaltenen zeitlichen Temperaturentwicklungen des Elektronengases und des Festkörpergitters in einer dünnen Goldschicht (Dicke 100 nm), welche durch einen fs-Laserpuls ($\tau = 200$ fs, $\lambda = 400$ nm, $\Phi \approx 23$ mJ/cm²) angeregt wurde [WEL98].

Das dargestellte Modell nimmt die Gültigkeit der Wärmeleitungsgleichung auch für das fs-Zeitregime an. Es ignoriert den Energietransport im Festkörper durch *ballistische Ladungsträger*, die aufgrund hoher kinetischer Energien zunächst nahezu ungehindert in den Festkörper eindringen können. Dieser Mangel kann aber durch einen modifizierten Wärme-Quellterm Q behoben werden [WEL99]. Ebenfalls unberücksichtigt bleiben zunächst die thermische Emission von Elektronen, der Photoeffekt, Gitterdeformationen, thermodynamische Phasenübergänge und die Ablation. Um über das Schmelzen hinaus auch den Ablationsprozeß ansatzweise in das Modell zu integrieren, können im Zweitemperaturmodell als zwei zusätzliche Gleichungen die hydrodynamische *Newtonsche Bewegungsgleichung* (Navier-Stokes-Gleichung) und die *Kontinuitätsgleichung* (Massenerhaltung) ergänzt werden. In den Gleichungen (2.2) und

(2.3) müssen dann ebenfalls druck- und geschwindigkeitsabhängige Zusatzterme hinzugefügt werden [KOR99].

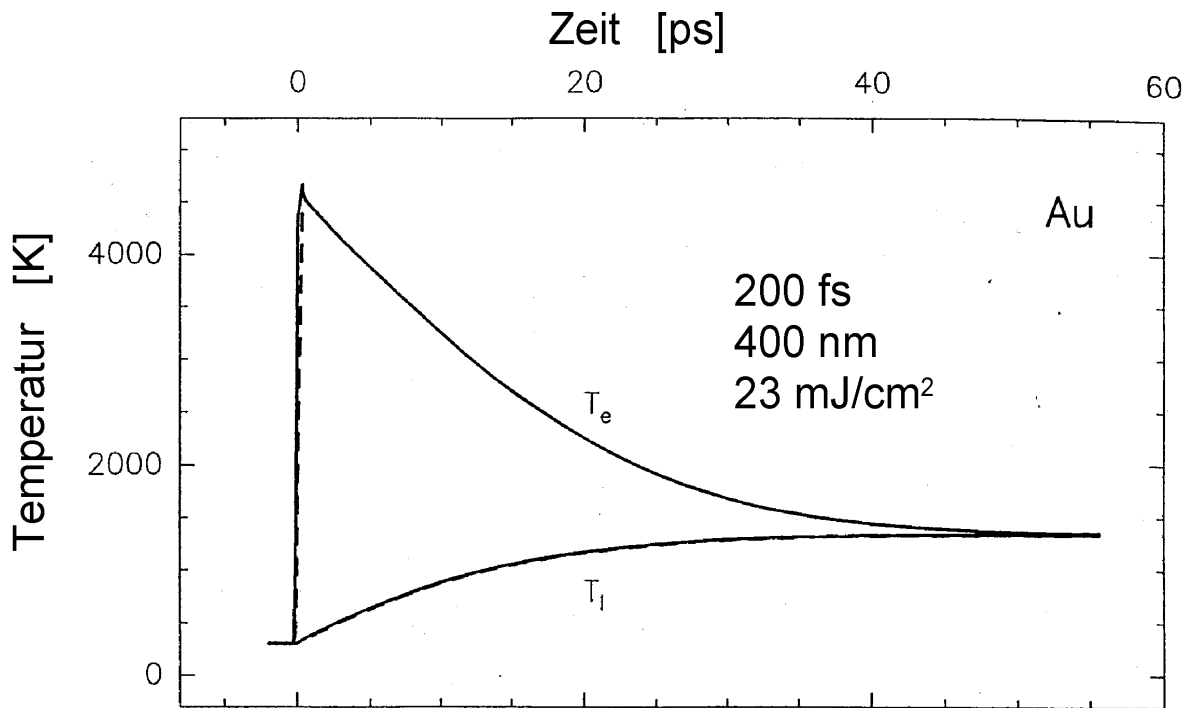


Abbildung 2.1: Zeitliche Abhängigkeit der Elektronentemperatur T_e und der Gittertemperatur T_l nach Anregung einer 100 nm dicken Gold-Schicht mit einem ultrakurzen Laserpuls ($\tau = 200$ fs, $\lambda = 400$ nm, $\Phi \approx 23$ mJ/cm²) (aus [WEL98]).

Im Rahmen dieser Modellvorstellungen werden auch die Gitterdeformationen berücksichtigt. Anschaulich führen die hohen transienten Elektronentemperaturen ($T_e \approx 10^5$ K) infolge der Ultrakurzpuls-Bestrahlung zu einem großen festkörperinternen Elektronendruck, der zu inneren Zugspannungen von bis zu einigen Mbar (10^{11} Pa) mit anschließender Materialausdehnung führt. Dies bewirkt letztlich eine Zerstörung der Materialstruktur, wenn die auftretenden Spannungen größer sind als die Bindungskräfte des Festkörpers [NOL99b], [BÄU00]. Das heiße Elektronengas erzeugt also lokalisierte innere Spannungen, welche zu einem Bruch des Festkörpermateriale und anschließender Ablation führen können (makroskopisches Bild der mikroskopischen Elektron-Phonon-Wechselwirkung).

Hinweise auf ein durch innere Spannungen im Material herbeigeführtes Ermüdungsverhalten unter fs-Laserbestrahlung werden durch die in den Kapiteln 5 und 6 dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse untermauert.

2.1.2 Pulsdauerabhängigkeit der Schmelzschwelle

Das Zweitemperaturmodell berücksichtigt auch den Fall der Wechselwirkung bei großen Pulsdauern (z.B. ns-Laserpulse). Gilt $\tau \gg \tau_{e-ph}$, so erfolgt ein Aufheizen des Festkörpergitters schon während des Laserpulses. Das Elektronen- und das Gittersystem lassen sich dann durch eine gemeinsame Temperatur $T = T_e = T_l$ beschreiben und das Differentialgleichungs-System reduziert sich unter Vernachlässigung der Wärmekapazität der Elektronen ($C_e \ll C_l$) zu der parabolischen Wärmeleitungsgleichung (*Eintemperaturmodell*):

$$C_l \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa_e \Delta T + Q(\vec{x}, t) \quad (2.4)$$

Zusätzlich wird angenommen, daß die Wärmeleitung in Metallen im wesentlichen durch die Elektronen erfolgt ($\kappa_l \ll \kappa_e$). Die Lösung dieser Gleichung muß für den Fall eines zeitlich Gaußschen Laserpulses durch numerische Integration ermittelt werden. Als Maß für die räumliche Ausdehnung der durch die Bestrahlung thermisch beeinflussten Zone (*Wärmeeinflußzone, WEZ*) ergibt sich zum Zeitpunkt der Materialschädigung eine *thermische Diffusionslänge* $L_{th} = \sqrt{2 \cdot \frac{\kappa_e}{C_l} \cdot \tau}$. Auf dieser Längenskala reduziert sich die Temperatur um den Faktor $e^{-1/2}$. Für die Bestrahlung von Metallen (Au, Ni) mit Laserpulsen einer Dauer von $\tau = 14$ ns wurden Werte von $L_{th} \approx 1 \mu\text{m}$ ermittelt [MAT94]. Eine $\sqrt{\tau}$ -Abhängigkeit von der Laserpulsdauer zeigt auch die Schmelzschwelle $\Phi_m \approx C_l \cdot T_{l,m} \cdot L_{th}$ des Materials, d.h. die kritische Energiedichte, oberhalb welcher das Schmelzen und damit auch die Zerstörung des Festkörpers einsetzt ($T_{l,m}$: Schmelztemperatur des Materials).

Detaillierte Untersuchungen zur (numerischen) Lösung des kompletten Zweitemperaturmodells (Gleichungen (2.2) und (2.3)) haben gezeigt, daß es eine kritische Pulsdauer τ_c gibt, oberhalb derer die Schmelzschwelle mit $\Phi_m \propto \sqrt{\tau}$ skaliert [COR88]. Für Pulsdauern kleiner als τ_c ist die Schwelle nahezu konstant. Der Wert von τ_c hängt stark von der Elektronen-Phononen-Kopplungskonstante ab:

$$\tau_c = \left(\frac{8}{\pi}\right)^{1/4} \cdot \sqrt{\frac{C_l^3}{C_e' T_{l,m}}} \cdot \frac{1}{\Gamma_{e-ph}} \quad (2.5)$$

Die Konstante C_e' ist darin durch die Beziehung $C_e = C_e' \cdot T_e$ definiert. Eine experimentelle Bestimmung von τ_c durch die Messung der Pulsdauerabhängigkeit der Schmelzschwelle ermöglicht daher die Bestimmung von Γ_{e-ph} .

Wenn die thermische Diffusionslänge $L_{th}(\tau)$ die lateralen Ausdehnungen des Laserspots überschreitet, ist eine eindimensionale Vereinfachung des Zweitemperaturmodells nicht mehr gerechtfertigt, ein dreidimensionaler Wärmetransport muß berücksichtigt werden. Für derartig lange Laserpulse ($\tau > 10 \mu\text{s}$) wächst die Schmelzschwelle dann linear mit der Pulsdauer an ($\Phi_m \propto \tau$) [BÄU00].

2.1.3 Multi-Photonenabsorption und Avalanche-Ionisation

Für “schwach” absorbierende Werkstoffe wie Dielektrika oder auch Halbleiter, deren Bandlücke E_g (minimale Energiedifferenz zwischen Valenzband (VB) und Leitungsband (LB)) größer ist als die Energie $h\nu$ der eingestrahlten Photonen, hat sich ein anderes Konzept zur Beschreibung der Materialzerstörung als erfolgreich herausgestellt: In vielen solcher Materialien sind freie Ladungsträger im Leitungsband unter Normalbedingungen nur in geringer Anzahl vorhanden (typ. 10^8 - 10^{10} cm^{-3}), können jedoch durch die Photoanregung erzeugt werden. Dies geschieht für hohe Intensitäten im Bereich zwischen 10^{11} und 10^{14} W/cm^2 zum einen durch die (1) nichtlineare *Multi-Photonenabsorption* oder zum anderen durch die (2) Absorption der Strahlung durch bereits im LB vorhandene Elektronen (Free-Carrier-Absorption) mit anschließender *Stoßionisation* (*Avalanche-Ionisation*). Unter “Ionisation” wird in diesem Zusammenhang die Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares verstanden. Der Mechanismus (2) kann noch während der Laserpuls-Anregung zu einem lawinenartigen Anstieg der Anzahl von Elektronen im LB führen.

Man spricht von einem *optischen Durchbruch* (“*Laser-Induced Breakdown*”), wenn im Leitungsband des Festkörpers infolge der Bestrahlung eine kritische Elektronendichte $N_e^{(kr)}$ überschritten wird, die dann letztlich zur Materialzerstörung führt [BLO74]. Diese charakteristische Ladungsträgerdichte ist materialabhängig und liegt typischerweise zwischen 10^{19} cm^{-3} und 10^{21} cm^{-3} [BÄU00].

Für ein quantitatives Verständnis dieser Effekte läßt sich die zeitliche Entwicklung der Ladungsträgerdichte N_e der Elektronen im Leitungsband als Folge der Einwirkung eines Laserpulses mit einem Intensitätsverlauf $I(t)$ durch eine Ratengleichung beschrieben, die sowohl die Ladungsträgererzeugung im Leitungsband durch Avalanche-Ionisation (AI) als auch durch die Multi-Photonenabsorption (MPA) berücksichtigt [STU96]:

$$\frac{dN_e}{dt} = \underbrace{\epsilon_{av} \cdot I(t) \cdot N_e(t)}_{\text{AI}} + \underbrace{\gamma_m \cdot I^m(t)}_{\text{MPA}} \quad (2.6)$$

Darin bezeichnen ϵ_{av} den Avalanche-Koeffizienten und γ_m den Koeffizienten für die Absorption von m Photonen. Dabei ist m die minimale Anzahl von Photonen, die für einen Übergang zwischen Valenz- und Leitungsband benötigt wird ($m \cdot h\nu \geq E_g$). In der Ratengleichung wurden Verlustmechanismen (z.B. Diffusion oder Rekombination) vernachlässigt, was insbesondere für ultrakurze Laserpulse gerechtfertigt ist. Die Gleichung (2.6) kann in den beiden Grenzfällen der reinen AI oder der reinen MPA durch *Trennung der Variablen* gelöst werden. Dieses Vorgehen erlaubt in beiden Fällen eine Aussage über das zeitliche Skalierungsverhalten der Zerstörschwelle Φ_{th} mit der Laserpulsdauer τ . Bei großen Strahlungsintensitäten treten die beiden Effekte (AI und MPA)

häufig jedoch gleichzeitig auf, so daß die Ratengleichung dann numerisch gelöst werden muß. Insbesondere stellt die MPA für Materialien mit großer Bandlücke wie Fused Silica (SiO_2 ; $E_g \approx 9$ eV) bei sehr kleinen Pulsdauern ($\tau \approx 10$ fs) einen effizienten Mechanismus zur Erzeugung von Seed-Elektronen für den anschließenden Avalanche-Prozeß dar [LEN99b].

Im Grenzfall der reinen Avalanche-Ionisation erhält man unmittelbar nach der Laserpulsanregung als Lösung von Gleichung (2.6) den Ausdruck $N_e(\tau) = N_0 \cdot \exp\{\epsilon_{av} \int_0^\tau I(t) dt\}$, d.h. es kommt zu einem lawinenartigen (exponentiellen) Anstieg der Elektronenkonzentration. Die Größe N_0 ist die zum Beginn des Laserpulses im LB vorhandene Anzahl von Elektronen. Der Ausdruck $\int_0^\tau I(t) dt$ stellt die Fluenz Φ des Laserpulses dar (vgl. Gleichung 3.1). Die kritische Elektronendichte $N_e^{(kr)}$ wird also gerade bei der Fluenzschwelle

$$\Phi_{th}(\tau) = \frac{1}{\epsilon_{av}} \cdot \ln\left(\frac{N_e^{(kr)}}{N_0}\right) = \text{Const.} \quad (2.7)$$

überschritten. Im Falle der reinen AI ist die Zerstörschwelle daher *unabhängig* von der Laserpulsdauer.

Im Grenzfall der reinen m -Photonenabsorption ergibt sich für Ratengleichung (2.6) die Lösung $N_e(\tau) = N_0 + \gamma_m \cdot \int_0^\tau I^m(t) dt$. Nimmt man zur Vereinfachung der mathematischen Analyse einen zeitlichen Rechteckpuls der Intensität I_0 an, so existiert ein linearer Zusammenhang zwischen Fluenz Φ und Intensität I_0 des Pulses ($\Phi = I_0 \cdot \tau$). Damit läßt sich die zeitliche Abhängigkeit der Zerstörschwelle ableiten:

$$\Phi_{th}(\tau) = \gamma_m^{-1/m} \cdot [N_e^{(kr)} - N_0]^{1/m} \cdot \tau^{\frac{m-1}{m}} \quad (2.8)$$

Die Zerstörschwelle Φ_{th} skaliert also mit $\tau^{\frac{m-1}{m}}$. Für $m = 1$ (lineare Absorption) ist sie unabhängig von der Pulsdauer. Es ist an dieser Stelle interessant zu bemerken, daß die reine Zwei-Photonenabsorption ($m = 2$) ebenfalls zu einem $\sqrt{\tau}$ -Gesetz führt (vgl. Abschnitt 2.1.2).

Lineare Absorptionsmechanismen bewirken eine konstante Zerstörschwelle, während die Multi-Photonenabsorption für kürzere Laserpulse zu sinkenden Schwellen führt. Eine experimentelle Bestimmung von $\Phi_{th}(\tau)$ erlaubt daher Rückschlüsse auf die physikalischen Zerstörmechanismen. Dieser Ansatz wurde im Falle der Mehrpuls-Bearbeitung von Silizium verfolgt (Abschnitt 5.1.2), indem die Abhängigkeit der Ablationsschwelle im Pulsdauerbereich zwischen 5 und 400 fs untersucht wurde.

2.2 Konsequenzen für die Materialbearbeitung

Die Wechselwirkung von Materie mit Laserpulsen einer Dauer $\tau \ll \tau_{e-ph}$ hat noch weitere sehr wichtige Konsequenzen für die Materialbearbeitung. In diesem Falle

setzt nämlich ein Materialabtrag (Ablation) i.a. erst ein, wenn die Bestrahlung des Werkstückes vorbei ist. Dabei kann unter geeigneten Bedingungen ein Plasma mit u.U. sehr großen kinetischen Ionenenergien bis zu 10 keV gebildet werden [KÖS97]. Der Energieeintrag der Laserstrahlung in den Festkörper und der anschließende Ablationsprozeß sind in diesem Falle zeitlich entkoppelt (Abbildung 2.2a).

Demgegenüber kommt es für Pulsdauern $\tau \gg \tau_{e-ph}$ durch das noch während des Pulses expandierende Plasma (typ. kinetische Ionenenergie bei ähnlichen Energiedichten < 50 eV) zu einer Abschirmung des Targets von dem bearbeitenden Laserstrahl (Abbildung 2.2b).

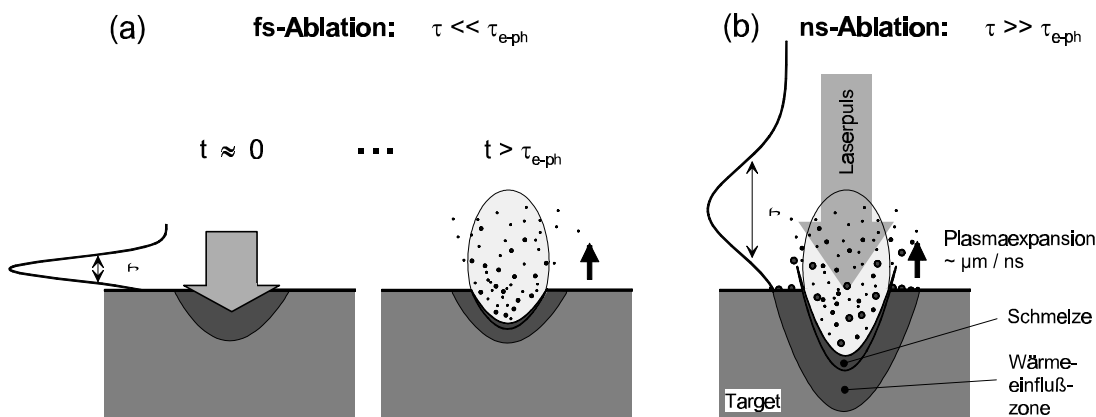


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Unterschiede in der Materialwechselwirkung zwischen (a) fs- und (b) ns-Laserpulsen (Plasma-Abschirmung).

Die einfallende Strahlung kann durch die mit Geschwindigkeiten zwischen 10^3 und 10^5 m/s von der Oberfläche ablatierende Plasmawolke defokussiert, gestreut oder absorbiert werden. Die Absorption erfolgt zumeist durch die freien Ladungsträger im Plasma (inverse Bremsstrahlung). Als Konsequenz ist die Energieeinkopplung in das Werkstück reduziert, d.h. nur ein Teil der bereitgestellten Strahlung ist für den Bearbeitungsprozeß nutzbar. Untersuchungen mit ns-Pulsdauern haben gezeigt, daß bei eingestrahnten Intensitäten von $2 \cdot 10^{10}$ W/cm² nur noch etwa 20 % der Laserpulsenergie das Werkstück erreichen [YOO00].

Als weitere Folge werden die Ablationsraten durch die *Plasma-Abschirmung* von den Fokussierungsbedingungen (Brennweite, Größe des Laserspots) abhängig. Dieses wurde für verschiedenste Materialien durch Ablationsuntersuchungen im Vakuum mit ps- bzw. fs-Pulsen durch den direkten Vergleich mit ns-Pulsdauern eindrucksvoll bestätigt [BEU90], [WOL95]. Im Falle der ns-Bestrahlung steigen die Ablationsraten (Tiefe/Puls)

mit kleiner werdenden Laserspot-Durchmessern an. Für fs-Pulsdauern sind die Ablationsraten dagegen unabhängig von der Spotgröße des fokussierten Laserstrahls.

Die "Lebensdauer" der Plasmawolke bestimmt sowohl für kurze (ns) als auch für ultrakurze (fs) Laserpulse die obere Grenze der Pulsfolgefrequenz (Repetitionsrate) bei der Bearbeitung. Es muß vermieden werden, daß ein Laserpuls noch mit dem Plasma wechselwirken kann, das durch den vorausgehenden Puls erzeugt wurde. Unabhängig von der Verfügbarkeit entsprechender Laserstrahlungsquellen bieten sich daher für die Materialbearbeitung Repetitionsraten im Bereich zwischen kHz und einigen MHz an.

Die Pulsfolgefrequenz hat auch dann Einfluß auf die Laser-Materialbearbeitung, wenn der zeitliche Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Pulsen kleiner ist, als die Lebensdauer von optisch angeregten Zuständen im Werkstoff (z.B. Farbzentren in Dielektrika). Untersuchungen zur Auswirkung der Repetitionsrate auf die Zerstörschwelle sind derzeit im Ultrakurzpuls-Regime ein aktueller Forschungsgegenstand, insbesondere im Hinblick auf dielektrische Materialien, die für Beschichtungen bei Optiken eingesetzt werden (z.B. SiO_2 , Ta_2O_5).

Abschließend werden noch einmal die Besonderheiten und typischen Charakteristika *ultrakurzer* Laserpulse sowie daraus folgende Konsequenzen für die Materialbearbeitung aufgelistet:

1. In typischen Intensitätsbereichen 10^{12} - 10^{14} W/cm² lassen sich nahezu beliebige Materialien (Metalle, Halbleiter, Keramiken, Polymere, Dielektrika und Kompositwerkstoffe) erfolgreich strukturieren.
2. Es existiert eine definierte Zerstörschwelle.
3. Die Energiedeposition im Festkörper findet extrem schnell und räumlich lokalisiert statt (*Lokalisierung thermischer Energie*). Dies führt im Vergleich zur ns-Ablation zu verhältnismäßig geringen Schwellen.
4. Die starke Energielokalisierung führt zu einer kleinen thermisch beeinflussten Zone (häufig < 100 nm) und somit zu einer hohen lateralen und vertikalen Bearbeitungspräzision. Dadurch lassen sich im Vergleich zur ns-Bearbeitung deutlich kleinere Strukturgrößen erreichen.
5. In den unbestrahlten Bereichen des Werkstückes treten nur geringe laserinduzierte innere Spannungen auf, so daß die mechanisch geschädigten Umgebungsbereiche sehr klein sind (*Lokalisierung mechanischer Energie*).
6. Es gibt während der Laserpulse keine Plasma-Abschirmung, so daß die Abtragsraten unabhängig von den Fokussierungsbedingungen sind und die verfügbare Pulsenergie effektiv genutzt werden kann.

7. Im Vergleich zu längeren Laserpulsen ($\tau > \text{ns}$) ist der Auswurf von Schmelzgut und die Menge des in der Umgebung der Bearbeitungszone redeponierten Materials (Debris) i.a. reduziert.

Durch die genannten Vorteile haben sich eine Reihe von Einsatzfeldern für die fs-Materialbearbeitung eröffnet. So kann der fs-Laser heute neben einer Vielzahl wissenschaftlicher Anwendungen in der Halbleiterindustrie zur Reparatur von Lithographiemasken [HAI98], [SHA98b] und zum Bohren von Einspritzdüsen für Kraftfahrzeuge [KOR99] eingesetzt werden. Daneben gibt es eine Reihe potentieller medizintechnischer Anwendungen, wie die Fertigung von Gefäßwandstützen (Stents) aus biokompatiblen Werkstoffen [MOM99] oder der Einsatz in der Augenheilkunde [BIR87], [STE89], [LUB00] oder in der Zahnmedizin [MOM98b], [KRÜ99a].

Derzeitig bestehen die Nachteile dieser Technologie noch in den hohen Anschaffungskosten der fs-Verstärkersysteme sowie deren Komplexität in Aufbau und Bedienung. Dadurch werden zumeist Spezialisten für den Betrieb und die Wartung benötigt. Durch die zahlreichen Forschungsaktivitäten im Bereich der Ultrakurzpuls-Laserentwicklung ist jedoch zu erwarten, daß sich in den nächsten Jahren diese Situation verändert und "wartungsfreie Table-Top-Systeme" mit Terawatt-Pulsspitzenintensitäten verfügbar werden.

Es muß an dieser Stelle noch bemerkt werden, daß im Einzelfall entschieden werden muß, ob es hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit und der Materialbearbeitungsproblematik sinnvoll ist, ultrakurze Laserpulse einzusetzen. Häufig lassen sich auch durch ns-Laserpulse exzellente Bearbeitungsergebnisse erzielen. Eine Möglichkeit zur Verbesserung der Bearbeitungsqualität (Präzision) besteht in der Wahl einer Laserwellenlänge, bei der das Probenmaterial sehr stark absorbiert. Dadurch ist ebenfalls die gewünschte Energielokalisierung gewährleistet.

3 Experimentelle Methoden

Die Laser-Materialbearbeitung ist durch eine Reihe verschiedener material- und laserabhängiger Parameter beeinflusst. Es war eine zunächst empirische Beobachtung, daß bei den meisten Werkstoffen eine Materialzerstörung einsetzt, sobald die der Oberfläche angebotene Flächenenergiedichte (*Fluenz*) eine (häufig sehr scharf definierte) kritische Schwellfluenz Φ_{th} überschreitet. Von *Zerstörung* wird im folgenden die Rede sein, wenn durch die Laserbestrahlung auf der Probenoberfläche eine irreversible Veränderung (*Modifikation*) erzeugt wird. Dies kann mit Materialabtrag (*Ablation*) verknüpft sein, schließt aber auch chemische oder kristallstrukturelle Veränderungen mit ein.

Um Zerstörschwellen zu untersuchen, wurde eine Reihe experimenteller In- und Ex-Situ-Techniken entwickelt, welche zumeist auf einer Analyse des ablatierten Materials basieren, oder die Veränderungen der Oberflächeneigenschaften infolge der Laserbestrahlung ausnutzen.

Bei der Untersuchung ablatierenden Materials läßt sich beispielsweise die optische Emission oder Absorption eines angeregten laserinduzierten Plasmas mit Hilfe spektroskopischer Techniken analysieren [PET96]. Im Vakuum ablatierende Teilchen können direkt mit Hilfe der Massenspektrometrie nachgewiesen werden [CAV99]. Auch die Erzeugung von Schallwellen und der Nachweis der Ablation mittels akustischer Methoden (z.B. durch ein Mikrophon) sind erfolgreich eingesetzt worden [CHA97b]. Zudem wurden Strahlablenkungs-Methoden (*Beam-Deflection-Methods*) etabliert, welche auf der räumlich ablenkenden oder defokussierenden Wirkung eines laserinduzierten Brechzahlgradienten knapp oberhalb der Probenoberfläche in der Ablationsregion basieren (akustischer Mirage-Effekt) [PET96].

Demgegenüber wurden bei der Detektion von Oberflächenveränderungen zeit- und ortsaufgelöste Pump-Probe-Techniken eingesetzt, welche die linearen oder nichtlinearen optischen Oberflächeneigenschaften abfragen und analysieren können und so eine Charakterisierung der Schmelzdynamik in Festkörpern gestatten [SOK91], [LIN00]. Auch die Analyse von Veränderungen in der Ausbreitung von laserinduzierten akustischen Oberflächenwellen (*Surface Acoustic Waves, SAW*) kann für die Bestimmung von Schmelz- und Ablationsschwellen eingesetzt werden [GUS95]. Ebenso läßt sich die veränderte Lichtstreuung infolge einer modifizierten Oberflächentopographie (Rauheit)

mit einfachen Mitteln für den experimentellen Nachweis der Materialzerstörung nutzen [ISO96b].

Bei solchen Experimenten ist häufig die Laser-Pulsenergie oder -Leistung eine direkt zugängliche und korrelierbare Meßgröße, während die Flächenenergiedichte bzw. die Intensität in der geschädigten Region von den Fokussierungsbedingungen für die Laserstrahlung abhängt und zumeist nur indirekt ermittelt werden kann. Es werden daher zusätzlich Methoden benötigt, welche eine Bestimmung der lokalen Fluenz auf den Probenoberfläche ermöglichen.

In den folgenden Teilen dieses Kapitels werden zunächst verschiedene Methoden der Fluenzbestimmung beschrieben und es wird auf die jeweiligen Vor- und Nachteile hingewiesen (Abschnitt 3.1.1), bevor die in dieser Arbeit verwendete Methode ausführlich diskutiert wird (Abschnitt 3.1.2). Darüberhinaus wird ein universelles Verfahren zur Bestimmung von Zerstörschwellen nahezu beliebiger Materialien vorgestellt. Es ist insbesondere geeignet im Hinblick auf eine quantitative Beschreibung der lateralen und vertikalen Bearbeitungspräzision unter Berücksichtigung von Mehrpulseinflüssen (Akkumulation/Inkubation). In dem abschließenden Abschnitt 3.2 werden die oberflächenanalytischen Methoden erörtert, die zur Analyse und Bewertung der Bearbeitungsergebnisse verwendet wurden, und ihre Einsatzbereiche werden aufgezeigt.

3.1 Experiment und Auswertung

Die Durchmesser und Tiefen der durch die Laserstrahlung veränderten Oberflächenbereiche sind wesentlich durch das räumliche Strahlprofil bestimmt. Sie können zum einen für eine Fluenzbestimmung genutzt werden, und zum anderen für eine quantitative Charakterisierung des Bearbeitungsprozesses (z.B. die Ablationsschwellen und -raten).

3.1.1 Fluenzbestimmung

Ganz allgemein erhält man für ein beliebiges zeitliches und räumliches Intensitätsprofil der Laserstrahlung $I(x, y, z = z_0, t)$ in einer beliebigen Ebene $z = z_0$ (Angabe im folgenden unterdrückt) senkrecht zur Strahlausbreitungsrichtung die zugehörige *Fluenz* (Flächenenergiedichte) durch eine Integration über den zeitlichen Verlauf des Pulses:

$$\Phi(x, y) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(x, y, t) dt \quad (3.1)$$

Eine weitere Integration über die zur Propagationsrichtung des Pulses senkrechten Raumkoordinaten stellt den Zusammenhang mit der verhältnismäßig einfach zu mes-

senden Pulsenergie E_{Puls} her:

$$E_{\text{Puls}} = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(x, y) \, dx dy \quad (3.2)$$

Da die lokale Fluenz in der Bearbeitungsebene von den Fokussierungsbedingungen abhängt, ist sie i.a. keine unmittelbar zugängliche experimentelle Größe. Um Fluenzen aus den direkt meßbaren Pulsenergien E_{Puls} der Laserstrahlung ermitteln zu können, wurde eine Reihe von Verfahren entwickelt, welche es gestatten, den Durchmesser des Laserstrahls ($1/e^2$ -Abfall des räumlichen Intensitätsprofils) am Ort der zu bearbeitenden Probe abzuschätzen und daraus Fluenzwerte zu bestimmen. Für ein räumlich veränderliches Fluenzprofil $\Phi(x, y)$ ist es bei solchen Wertangaben üblich, sich auf den (in der Ebene $z = z_0$) auftretenden Maximalwert Φ_0 zu beziehen.

Bei der *Methode der bewegten Messerschneide* (*Moving-Knife-Edge-Method*, *MKEM*) wird anstelle der Probe eine scharfkantige Schneide, z.B. eine Rasierklinge, im Strahlengang positioniert und senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Laserstrahles so durch dessen Kaustik (Äquiintensitäts-Flächen) verschoben, daß ein Teil des Laserstrahles ausgeblendet wird [ARN71], [ISO96a]. In Abhängigkeit von der Positionskoordinate der Schneidenkante wird hinter der Schneide die verbleibende Energie des Laserpulses gemessen. Die erste Ableitung des so gemessenen Energieverlaufes nach der Positionskoordinate ergibt ein quantifizierbares Maß für das Intensitätsprofil des Laserstrahls in x -Richtung, integriert über die dazu senkrechte y -Richtung. Das Verfahren besitzt allerdings den Nachteil der räumlichen Integration, so daß viele radialsymmetrische Strahlprofile (z.B. Gaußprofil oder Flat-Top-Profil) sehr ähnliche (sigmoidale) Energie-Transmissionskurven ergeben. Häufig reichen die experimentelle Meßgenauigkeit und die Laserstabilität nicht aus, um zwischen den verschiedenen Strahlprofilen zu unterscheiden. Zudem werden im Falle sehr stark fokussierter Strahlung (Strahldurchmesser $\leq 20 \mu\text{m}$) hohe Anforderungen an das Experiment gestellt (Energieabschwächung, Positionierung der Schneidenkante etc.).

Eine alternative Methode, welche die Schwierigkeiten der räumlichen Integration vermeidet, stellt die direkte Abbildung des räumlichen Intensitätsprofils auf eine CCD-Kamera dar (*Abbildungstechnik*). Da die typische laterale Ausdehnung der einzelnen CCD-Pixel im Bereich $1\text{-}2 \mu\text{m}$ liegt, muß im Falle einer stark fokussierten Laserstrahlung eine Zusatzlinse verwendet werden, welche das räumliche Strahlprofil in der Fokalregion vergrößernd auf den Bildsensor der Kamera abbildet. Dieses Vorgehen stellt sicher, daß zum einen die Intensitäten auf dem CCD-Chip ausreichend klein sind und zum anderen die Bildauffösung genügend groß ist. Das so erhaltene räumliche Intensitätsprofil kann dann in einem zusätzlichen Normierungsschritt auf Fluenzen umgerechnet werden,

sofern die Pulsenergie bekannt ist oder gemessen wurde. Das Verfahren ist jedoch aufwendig, da sichergestellt sein muß, daß das Strahlprofil exakt in der Bearbeitungsebene erfaßt und visualisiert wird.

Um derartige Schwierigkeiten zu umgehen, wurde in dieser Arbeit die im folgenden beschriebene Alternativmethode eingesetzt, welche auf der zerstörenden Wechselwirkung von Laserstrahlung mit Materie bei hinreichend großen Fluenzen basiert. Dabei wird ausgenutzt, daß das räumliche Intensitätsprofil in der Bearbeitungsregion z.B. mit der Abbildungstechnik charakterisiert wurde und daher bekannt ist. Im Abschnitt 4.1.2 wird gezeigt, daß die genutzte fs-Laserstrahlung unter den gewählten Fokussierungsbedingungen in der Bearbeitungsebene in guter Näherung ein Gaußsches Strahlprofil aufweist. Dieses bildet die Grundlage der im folgenden näher erläuterten Methode der Fluenzbestimmungen für Gaußsche Laserstrahlen. Darüberhinaus gelingt mit der Methode gleichzeitig eine quantitative Bestimmung der Schwellwerte der eingestrahlten Fluenz, die für eine Materialzerstörung (oder -modifikation) überschritten werden muß.

3.1.2 Ablation mit Gaußschen Laserpulsen

Für einen räumlich radialsymmetrischen Gaußschen Strahl (Einzelpuls) mit einem $1/e^2$ -Radius w_0 und einer Maximalfluenz Φ_0 ist das radiale Fluenzprofil gegeben durch

$$\Phi_{\text{Gauß}}(r) = \Phi_0 \cdot \exp \left\{ -2 \left(\frac{r}{w_0} \right)^2 \right\}. \quad (3.3)$$

Eine räumliche Integration nach Gleichung (3.2) über die zur Propagationsrichtung z senkrechte $x - y$ -Ebene liefert für ein Gaußsches Fluenzprofil einen linearen Zusammenhang zwischen der eingestrahlten Maximalfluenz Φ_0 und der Pulsenergie E_{Puls} :

$$\Phi_0 = \frac{2 \cdot E_{\text{Puls}}}{\pi \cdot w_0^2} \quad (3.4)$$

An dieser Beziehung wird deutlich, daß für die Berechnung der Maximalfluenzen aus den gemessenen Pulsenergien eine möglichst exakte Bestimmung des Gaußschen Strahlradiuses unabdingbar ist, da dieser quadratisch in die Gleichung eingeht. Es wird also ein zuverlässiges Verfahren benötigt, mit dem w_0 in der Probenebene bestimmt werden kann. Ein solches basiert auf der Analyse der geschädigten Bereiche, die mit dem zu charakterisierenden Gaußschen Strahl erzeugt wurden.

Schwellfluenzen

Unter Annahme einer definierten materialabhängigen Schwellfluenz Φ_{th} läßt sich Gleichung (3.3) nutzen, um einen analytischen Zusammenhang zwischen dem Durchmesser D der geschädigten Zone und der Maximalfluenz Φ_0 anzugeben. Dieser Zusammenhang

basiert darauf, daß Schädigung (räumlich) nur dort einsetzt, wo lokal die Schwellfluenz überschritten wird. Aus der Bedingung, daß am Rand der geschädigten Zone gerade die Schwellfluenz erreicht wird ($\Phi_{\text{Gauß}}(r_{th}) = \Phi_{th}$), folgt dann unmittelbar die Beziehung

$$D^2 = 2 \cdot w_0^2 \cdot \ln \left(\frac{\Phi_0}{\Phi_{th}} \right) . \quad (3.5)$$

Diese Zusammenhänge werden in Abbildung 3.1 für den Fall der Schädigung infolge von Materialabtrag (Ablation) illustriert. Durch die Bestrahlung wird ein Ablationskrater mit einem Durchmesser D und einer maximalen Tiefe h erzeugt.

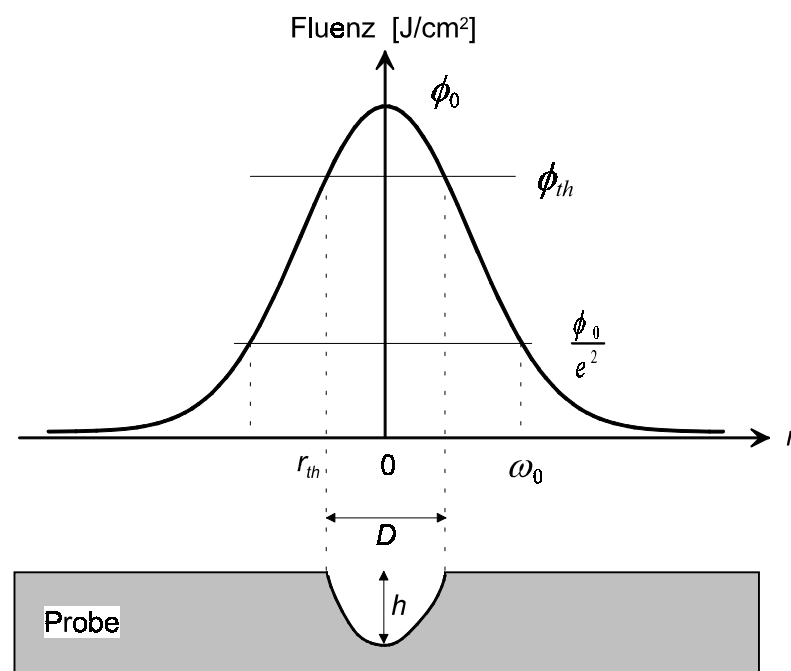


Abbildung 3.1: Ablation mit einem räumlich Gaußschen Strahlprofil.

Da ein linearer Zusammenhang zwischen der Pulsenergie und der Maximalfluenz existiert, läßt sich die letzte Gleichung (3.5) zur Fluenzbestimmung nutzen, indem die experimentell ermittelten und quadrierten Schädigungsdurchmesser D^2 semi-logarithmisch über der Pulsenergie E_{Puls} aufgetragen werden. In dem vorgestellten Modell ergeben sich in dieser (nichtlinearen) Darstellung Geraden, deren Steigung nur durch den Gaußschen Strahlradius bestimmt sind. Aus einer Anpassung nach der *Methode der kleinsten Quadrate* läßt sich dieser Wert w_0 direkt ermitteln. Er kann danach mit Hilfe von Gleichung (3.4) dazu verwendet werden, aus den experimentell gemessenen Pulsenergien die zugehörigen Maximalfluenzen Φ_0 in der Probenoberfläche zu berechnen.

Die Zerstörschwelle Φ_{th} des Materials kann nun aus der halblogarithmischen Darstellung von D^2 als Funktion von Φ_0 erhalten werden, indem die experimentellen Daten nach $D \rightarrow 0$ extrapoliert werden.

Die hier vorgestellte Methode der Fluenz- und Zerstörschwellen-Bestimmung wurde erstmals 1982 beschrieben und diente ursprünglich der schnellen und einfachen Charakterisierung von fokussierten Gaußschen Strahlprofilen [LIU82]. Gegenüber den anderen beschriebenen Methoden bietet dieses Verfahren einige entscheidende Vorteile:

- Die Fluenz wird prinzipiell exakt in der Ebene der Probenoberfläche ermittelt. Andere Verfahren (s.o.) besitzen die Unsicherheit, daß die Meßebeene durch experimentelle Unzulänglichkeiten nicht notwendigerweise mit der Probenebene identisch sein muß.
- Die Methode ist auch für dünne Schichten (Dicke $< 1 \mu\text{m}$) geeignet, bei denen die herkömmliche Methode der Extrapolation von Kratertiefen ($h(\Phi_0) \rightarrow 0$) nur sehr schwer möglich ist. Zudem ist es häufig einfacher, laterale statt vertikale Ausdehnungen von Kratern zu bestimmen (z.B. im Lichtmikroskop).
- Neben der Ablationsschwelle können auch andere Modifikationsschwellwerte erfaßt werden, sofern die Veränderungen auf der Probenoberfläche eine sichtbare Signatur hinterlassen und eindeutig identifizierbar sind. Beispiele für solche Modifikationen werden in den Abschnitten 6.1 (chemische Oxidation) und 5.2 (Amorphisierung und Rekristallisation) beschrieben.
- Das Verfahren der Schwellenbestimmung durch Energievariation (je Stelle auf der Probe) kann zudem auf eine beliebige Pulsanzahl N verallgemeinert werden und gestattet so die Untersuchung der Abhängigkeit der Schwellen von N .

Der letztgenannte Vorteil ist besonders interessant, weil er eine Möglichkeit bietet, die Materialmodifikationen und ihr Akkumulationsverhalten in der Nähe der Schwellen systematisch zu untersuchen und auf zugrundeliegende physikalische Mechanismen rückzuschließen.

3.1.3 Beschreibung des Akkumulationsverhaltens

In der Literatur werden Zerstörschwellen zumeist für eine bestimmte Pulsanzahl angegeben (bei fixierter Pulsdauer und -wiederholrate, Wellenlänge, Fokussierungsbedingung und Bearbeitungsumgebung).

Von grundlegendem physikalischen Interesse sind dabei die Einzelpulsschwellen $\Phi_{th}(1)$, da sie Einblick in die (bisher noch nicht vollständig verstandenen) Prozesse

bieten, die sich infolge der Laserbestrahlung ergeben, ohne daß sich komplizierende Mehrpuls-Effekte bemerkbar machen können. Im Hinblick auf eine industrielle Materialbearbeitung mit Laserpulsen sind jedoch auch Mehrpulsschwellen $\Phi_{th}(N)$ und eine genaue Charakterisierung der Ablationsraten von Bedeutung, da sich viele Materialveränderungen oder Bearbeitungsergebnisse erst durch Anwendung einer großen Anzahl von Pulsen verwirklichen lassen. Es muß daher häufig ein Kompromiß zwischen der eingestrahnten Laserpulsenergie, der Anzahl der Pulse je Stelle und der Pulswiederholrate gefunden werden.

In der Literatur gibt es nur relativ wenige Arbeiten, die sich mit der Abhängigkeit der Zerstörschwellen von der Pulsanzahl N beschäftigen. Eine sehr grundlegende und wichtige Arbeit stammt von Y. Jee und Mitarbeitern, in der die Zerstörschwellen von Metall-Einkristallen (Kupfer, Aluminium) unterschiedlicher Kristallorientierung unter Laserbestrahlung mit ns-Pulsdauern ($\tau = 10$ ns, $\lambda = 1064$ nm) untersucht werden [JEE88]. Darin wird bei konstanter Laser-Fluenz eine Reduzierung der Zerstörschwelle als Funktion der Anzahl der Laserpulse je Stelle beschrieben, was auf ein mechanisches Ermüdungsverhalten des bestrahlten Materials zurückgeführt wird.

Die Tatsache, daß die Zerstörschwelle von der Anzahl der Laserpulse abhängt, sich die Materialbelastung also aufakkumuliert, bevor es zur Schädigung kommt, wird im folgenden *Akkumulation* genannt.

In [JEE88] wurde ein Potenzgesetz beschrieben, das die Einzelpulsschwelle $\Phi_{th}(1)$ mit der Mehrpulsschwelle $\Phi_{th}(N)$ verknüpft:

$$\Phi_{th}(N) = \Phi_{th}(1) \cdot N^{\xi-1} \quad (3.6)$$

Der materialabhängige Exponent $\xi \in [0, 1]$ charakterisiert darin die Stärke der Akkumulation. Für $\xi = 1$ hängt die Schwelle nicht von der Pulsanzahl N ab.

Interessanterweise hat sich die Beziehung (3.6) auch als geeignet herausgestellt, im Pulszahlbereich $N < 1000$ die Materialzerstörung infolge der Bestrahlung mit ultrakurzen (fs-) Laserpulsen für eine Vielzahl sehr unterschiedlicher Materialien (Metalle [WEL98], Halbleiter [BON00b], Keramiken [BON00a] und Polymere [BAU99], [BAU00a]) erfolgreich zu beschreiben.

3.1.4 Bestimmung der lateralen Präzision

Das Akkumulationsverhalten bestimmt maßgeblich die erreichbare laterale und vertikale Bearbeitungspräzision. So ist anschaulich klar, daß mit sinkender Zerstörschwelle bei konstanter eingestrahelter Fluenz sowohl der Schädigungsdurchmesser als auch die Schädigungstiefe je Puls zunehmen.

In dem vorgestellten Modell lassen sich diese Effekte durch die Kombination der Gleichungen (3.5) und (3.6) auch quantitativ beschreiben:

$$D(N, \Phi_0) = w_0 \cdot \sqrt{2 \cdot \ln \left(\frac{\Phi_0}{\Phi_{th}(1)} \cdot \frac{1}{N^{\xi-1}} \right)} \quad (3.7)$$

Der Schädigungsdurchmesser D hängt zum einen von Materialparametern ($\Phi_{th}(1)$, ξ) und zum anderen von Laserparametern (w_0 , Φ_0 , N) ab. Zur weiteren Vereinfachung dieser Beziehung soll hier ein *lateraler Präzisionsparameter* χ (dimensionsloser Schädigungsdurchmesser) definiert werden, indem ein Fluenzparameter $\eta := \frac{\Phi_0}{\Phi_{th}(1)} > 1$ eingeführt und der Lochdurchmesser in Vielfachen des Gaußschen Strahlradius w_0 gemessen wird. Nach elementaren Umformungen erhält man

$$\chi := \frac{D(N, \Phi_0)}{w_0} = \sqrt{2 \cdot \left[\underbrace{\ln(\eta)}_{\text{Fluenz-abhängig}} + \underbrace{(1 - \xi) \cdot \ln(N)}_{\text{Pulsanzahl-abhängig}} \right]}. \quad (3.8)$$

Zur Illustration dieser Beziehung ist in Abbildung 3.2 die Änderung von χ als Funktion der Pulsanzahl N für unterschiedliche Werte des Fluenzparameters η (a) und für unterschiedliche Werte des Akkumulationsparameters ξ (b) dargestellt (es wurden typische Bedingungen gewählt).

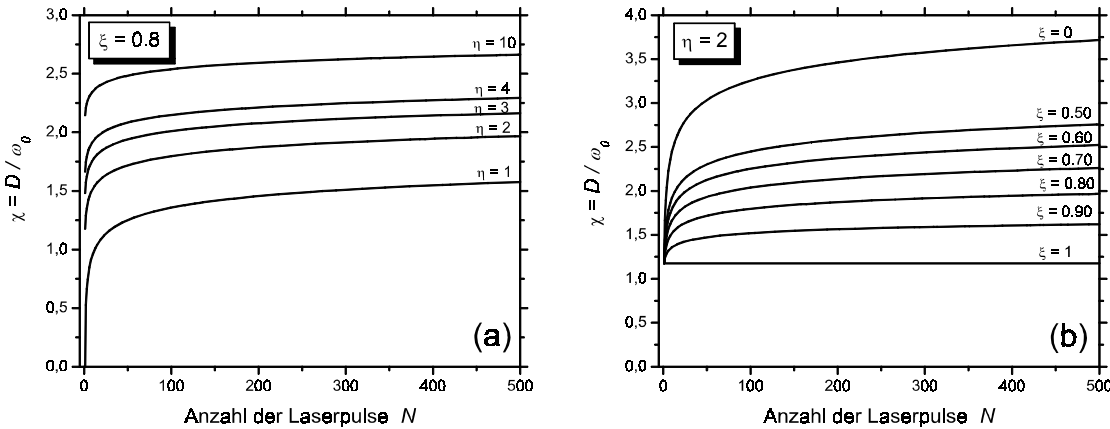


Abbildung 3.2: Änderung des dimensionslosen Schädigungsdurchmessers χ nach Gleichung (3.8) als Funktion des Fluenzparameters η (a, für $\xi = 0.8$) und des Akkumulationsparameters ξ (b, für $\eta = 2$).

Als Funktion der Pulsanzahl zeigt der dimensionslose Schädigungsdurchmesser ein charakteristisches “Sättigungsverhalten” (Krateraufweitung). Der Abbildungsteil (a) zeigt die Änderung von χ mit N bei konstantem Akkumulationsparameter $\xi = 0.8$ für verschiedene Fluenzparameter zwischen $\eta = 1$ und 10. Nur für Fluenzen nahe der Schwelle

($\eta < 3$) und für kleine Pulszahlen ($N < 100$) lassen sich Schädigungsdurchmesser realisieren, die kleiner sind als der Gaußsche Strahldurchmesser ($\chi < 2$). Der Abbildungsteil (b) zeigt die Variation von $\chi(N)$ bei einer konstanten Laser-Fluenz zweifach über der Zerstörschwelle für veränderliche Akkumulationsparameter ξ zwischen 0 (starke Akkumulation) und 1 (keine Akkumulation). In Abwesenheit von Akkumulationseffekten bleibt der Schädigungsdurchmesser konstant, während für $\xi < 1$ eine Krateraufweitung zu beobachten ist.

Die Akkumulationseffekte verhindern also, daß sich in direkter Fokussierung mit dem Laser durch eine hinreichend exakte Wahl der eingestrahlten Fluenz beliebig kleine Strukturen erzeugen lassen.

3.1.5 Bestimmung der vertikalen Präzision

In ähnlicher Weise wirkt sich die Reduktion der Zerstörschwelle auch auf die Kratertiefen und Ablationsraten aus. Betrachtet man ganz allgemein die Kratertiefe h als Funktion der Anzahl der applizierten Pulse N , so läßt sich h für den praktischen Gebrauch in der folgenden Form schreiben:

$$h(N) = d(N) \cdot (N - N_0) \quad (3.9)$$

Diese Gleichung definiert die Pulsanzahl-abhängige Funktion $d(N)$. Die Größe N_0 bezeichnet die Anzahl der *Inkubationspulse*, die benötigt wird, um einen signifikanten Materialabtrag zu erreichen. Physikalische Ursachen für ein solches Verhalten ($N_0 > 0$) können z.B. in einer chemischen Materialmodifikation, in veränderten optischen Eigenschaften oder in einer erhöhten Oberflächenrauheit infolge der ersten Laserpulse liegen. Wenn d unabhängig von N ist, hat jeder Puls dieselbe Wirkung auf die Ablation ($N > N_0$). Im allgemeinen wird d aber von der Anzahl der Laserpulse abhängen.

Für den Fall einzelner Laserpulse führen einfache Betrachtungen zur *linearen Absorption* der einfallenden Strahlung in dem zu bearbeitenden Material zu folgendem Ausdruck für die Ablationsrate d :

$$d(\Phi_0) = \kappa \cdot \ln\left(\frac{\Phi_0}{\Phi_{th}}\right) \quad (3.10)$$

Im Vakuum und für Metalle sollte der Proportionalitätsfaktor κ annähernd den Wert der *Lichteindringtiefe* $1/\alpha$ in dem entsprechenden Material annehmen [PRE95]. In Analogie kann κ in anderen Medien als *effektive Lichteindringtiefe* bezeichnet werden. Anhand von Gleichung (3.10) kann die Größe κ aber auch als Einzelpuls-Ablationsrate bei einer Fluenz, die e -fach über dem Schwellwert liegt, interpretiert werden.

Nutzt man nun die Pulszahlabhängigkeit der Zerstörschwelle $\Phi_{th}(N)$ nach Gleichung (3.6), so können die Gleichungen (3.9) und (3.10) miteinander kombiniert werden, um explizit eine Beziehung zwischen der Kratertiefe und der Anzahl der Laserpulse zu erhalten:

$$h(N) = \kappa \cdot \ln \left\{ \frac{\Phi_0}{\Phi_{th}(1) \cdot N^{\xi-1}} \right\} \cdot (N - N_0) \quad (3.11)$$

Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß dieser Ausdruck für die Bearbeitung an Luft nur Gültigkeit für kleine Pulszahlen und Lochtiefen ($h < 50 \mu\text{m}$) besitzt, denn oberhalb einer kritischen Kratertiefe wird das ablatierte Material nicht mehr komplett aus dem Loch ausgestoßen und redeponiert partiell an den Kraterwänden. Auch im Hinblick auf die endliche Ausdehnung des Bereiches ausreichend fokussierter Strahlung ist daher zu erwarten, daß für hinreichend große Kratertiefen ein Sättigungsverhalten in $h(N)$ einsetzt.

Mit den bereits eingeführten Abkürzungen läßt sich ebenfalls ein *vertikaler Präzisionsparameter* ζ (dimensionslose Lochtiefe) definieren, welcher die Kratertiefe in Vielfachen von κ mißt:

$$\zeta := \frac{h(N)}{\kappa} = [\ln \{\eta\} + (1 - \xi) \cdot \ln \{N\}] \cdot (N - N_0) \quad (3.12)$$

Das hier beschriebene Konzept zur Schwellfluenz-Bestimmung und Analyse der Kraterdimensionen hat sich für eine Vielzahl - auch sehr unterschiedlicher Materialien - als geeignet herausgestellt (Halbleiter, Keramiken, Polymere, Metalle). Bei all diesen Proben wurde die Pulsenergie oberhalb der Zerstörschwelle um mehr als eine Größenordnung variiert und bei konstanter Energie jeweils $N = 1, 5, 10$ und 100 Pulse je Stelle in direkter Fokussierung ($f = 60 \text{ mm}$, zumeist an Luft) auf die Probenoberfläche eingestrahlt. Die Messung der Energie erfolgte dabei vor der Bearbeitungslinse mit einem pyroelektrischen Detektor (Bestec GmbH, Berlin, Modell PM 200). Die Meßwerte wurden anschließend zur Berücksichtigung der Linsentransmission korrigiert.

Die so erzeugten lasermodifizierten und ablatierten Bereiche besaßen laterale Ausdehnungen von typischerweise $< 100 \mu\text{m}$ und wurden nach den Ablationsexperimenten mit einer Reihe sehr verschiedener oberflächenanalytischer Methoden untersucht. Diese dienen zum einen der direkten vergrößernden Abbildung der Oberfläche und konnten zum anderen lokale Informationen über mechanische Eigenschaften (Rauheit, Reibungskoeffizient), Kristallstruktur oder die veränderte chemische Oberflächenszusammensetzung (Elementverteilung, chemischer Bindungszustand) liefern.

Die im Rahmen dieser Arbeit genutzten Verfahren und ihr Einsatzgebiet werden in dem folgenden Abschnitt kurz beschrieben, konkrete Bearbeitungsergebnisse werden in den Kapiteln 5 und 6 vorgestellt.

3.2 Oberflächenanalytische Verfahren

Die Auswahl der jeweils geeigneten Untersuchungsmethoden hängt von den Eigenschaften der bearbeiteten Werkstoffe, dem benötigten Auflösungsvermögen und der zu verfolgenden wissenschaftlichen Fragestellung ab.

Für eine optische Visualisierung der laserbestrahlten Regionen und den darin entstandenen Oberflächenstrukturen ist die *Lichtmikroskopie* (LM, s. Anhang A.1) das einfachste und verbreitetste Verfahren. Allerdings ist das Auflösungsvermögen der Methode durch die Lichtwellenlänge nach unten beschränkt, so daß für stark vergrößernde Abbildungen häufig die *Rasterelektronenmikroskopie* (REM, s. Anhang A.2) eingesetzt wird. Diese setzt jedoch eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit des Probenmaterials voraus, so daß ggf. eine zusätzliche Präparation (Beschichtung der Probenoberfläche mit einer sehr dünnen leitfähigen Deckschicht) erforderlich wird. Derartige zusätzliche Maßnahmen benötigt die *Rasterkraftmikroskopie* (AFM, s. Anhang A.5) nicht. Sie gestattet es, die Oberflächentopographie als quantitatives Höhenprofil $z(x, y)$ darzustellen. Die Methode ermöglicht es, laterale und vertikale Strukturgrößen bis in den Nanometerbereich zu erfassen und stellt so ein äußerst empfindliches Instrument dar, um auch geringste Materialabträge zu quantifizieren (A.5.1). Dies ist besonders interessant für die Bearbeitung mit einzelnen Laserpulsen, wo eine Überlagerung mit störenden Mehrpuls-Effekten vermieden werden kann. Neben einer hochpräzisen Bestimmung der Kraterdimensionen (Tiefe h , Durchmesser D , ablatiertes Volumen V) können mit AFM auch Veränderungen im Profil $h(x)$ erfaßt werden. Auf diese Weise ist es möglich, mathematische Modelle für den Materialabtrag zu testen und Informationen über physikalische oder chemische Prozesse bei der Materialzerstörung zu erhalten (Abschnitt 5.2.1 und 6.1.2). Weiterhin können mit der Rasterkraftmikroskopie sowohl die Modulationstiefen, als auch die räumlichen Perioden $\bar{\Lambda}$ von laserinduzierten periodischen Oberflächenstrukturen (Abschnitt 5.2.2) und die Oberflächenrauheit in der Bearbeitungszone bewertet werden .

Neben Informationen über die Oberflächentopographie können durch spezielle Varianten der Rasterkraftmikroskopie noch zusätzliche Materialkontraste mit hoher Ortsauflösung sichtbar gemacht werden (z.B. lokale Reibungs- oder Leitfähigkeitskontraste, s. Anhang A.5.2). Diese Verfahren sind besonders interessant für eine Bewertung von lokalen physikalischen Oberflächenveränderungen infolge der Laserbestrahlung, insbesondere wenn sie in Kombination mit weiteren chemisch sensitiven oberflächenanalytischen Methoden verwendet werden.

Als solche werden für ausreichend elektrisch leitfähige Proben standardmäßig die *Auger-Elektronen-Spektroskopie* (AES, s. Anhang A.3) und die *Photoelektronen-Spektroskopie* (XPS, SS-ESCA s. Anhang A.4) eingesetzt. Die Photoelektronen-

Spektroskopie liefert mögliche Informationen über den chemischen Bindungszustand in der untersuchten Region. Allerdings fehlt dem Verfahren auch in der räumlich "hochauflösenden" Variante *Small-Spot-ESCA* (SS-ESCA) das benötigte laterale Auflösungsvermögen (bedingt durch die schlechte Fokussierbarkeit der dabei eingesetzten Röntgenstrahlung), um chemische Veränderungen innerhalb einer etwa 100 μm großen Kraterstruktur sichtbar zu machen (vgl. Tabelle 3.1). Dies gelingt jedoch mit Hilfe der *Scanning Auger Microscopy* (SAM, s. Anhang A.3.2), welche lokale Änderungen der oberflächlichen Elementkonzentrationen mit ausreichender Ortsauflösung abzubilden vermag. Dadurch lassen sich laserinduzierte Veränderungen im Krater und seiner Umgebung visualisieren und unterscheiden, so daß Rückschlüsse auf chemische Begleitprozesse bei der Ablation ermöglicht werden (Abschnitt 6.1.2).

Neben chemischen Oberflächenveränderungen können durch die Laserbestrahlung auch kristallstrukturelle Modifikationen erzeugt werden. Solche Modifikationen (z.B. amorphe oder polykristalline Bereiche in Halbleitern) können durch die *Mikro-Raman-Spektroskopie* (μ -RS, s. Anhang A.7) identifiziert werden. Das Verfahren bietet neben einer lateralen Ortsauflösung im Mikrometerbereich für bestimmte Proben auch die Möglichkeit, innere mechanische Spannungszustände nachzuweisen. Diese haben Einfluß auf thermophysikalische Festkörpereigenschaften (z.B. die Schmelztemperatur) und spielen daher bei der Bestrahlung mit mehreren aufeinanderfolgenden Laserpulsen eine wichtige Rolle im Hinblick auf das Akkumulationsverhalten (Reduktion der Zerstörschwellfluenz).

Ergänzend zu den ortsaufgelösten Verfahren können auch räumlich integrierende Methoden eingesetzt werden, etwa um Probeneigenschaften vor der Laserbearbeitung zu charakterisieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurde beispielsweise die *Spektralellipsometrie* (SE, s. Anhang A.6) verwendet, um für einige der Proben optische Eigenschaften wie die Reflektivität R oder den linearen Absorptionskoeffizienten α zu bestimmen. Als weiteres integrales Verfahren wurde für ausgewählte Proben die *Röntgendiffraktometrie* (XRD) zur Bestimmung von kristallinen Volumeneigenschaften (Phasenzusammensetzung, Textur) genutzt (s. Anhang A.8).

In der folgenden Tabelle 3.1 sind für die eingesetzten oberflächenanalytischen Meßmethoden die Art der gewonnenen Information und die Werte der lateralen und vertikalen Auflösung zusammengefaßt, wie sie unter den hier realisierten Einsatzbedingungen gelten. Eine ausführliche Diskussion der verschiedenen Verfahren ist in Anhang A zu finden.

Methoden	laterale Auflösung	vertikale Auflösung	Art der Information
LM	$\approx 1 \mu\text{m}$	$0.5 \mu\text{m}$	Ausdehnungen (D), Tiefen (h)
REM	2 - 9 nm	$0.5 - 1 \mu\text{m}$	Morphologie, Potentialkontrast
AES	$< 1 \mu\text{m}$	$\approx 3 \text{ nm}$	Elementkonzentrationen
SS-ESCA	$250 \times 1000 \mu\text{m}$	5 - 10 nm	chemischer Bindungszustand
AFM	2 - 200 nm pro Pixel	$< 2.5 \text{ nm}$ (Digitalisierung)	Topographie, mech. Kontraste, Rauheit, Ablationsvolumen (V)
SE	$\approx 2 - 3 \text{ mm}$	$\approx \frac{1}{\alpha}$	optische Konstanten (R, α)
μ -RS	$\approx 2 \mu\text{m}$	$\approx \frac{1}{2\alpha}$	Kristallstruktur, Spannungen
XRD	4 - 12 mm	$< 30 \mu\text{m}$	Phasenzusammensetzung, Textur

Tabelle 3.1: Gegenüberstellung der angewandten Methoden zur Oberflächenanalyse. Meßbedingungen und Details s. Anhang A.

In den Kapiteln 5 und 6 werden die Ergebnisse der Oberflächenanalysen von Halbleitermaterialien und Nitridkeramiken vorgestellt, die mit fs-Laserpulsen bearbeitet wurden. Diese sind aus Gründen des Zusammenhangs und zur besseren Überschaubarkeit teils nach Untersuchungsmethoden und teils nach Sachpunkten gegliedert.

Für die fs-Mikromaterialbearbeitung von Halbleitern (Kapitel 5) wurden neben der LM und REM schwerpunktmäßig rasterkraftmikroskopische Verfahren und die Mikro-Raman-Spektroskopie eingesetzt. Die Rasterkraftmikroskopie konnte für den Verbindungshalbleiter Indiumphosphid erfolgreich dazu genutzt werden, um mit Hilfe eines geeigneten physikalischen Modells der Einzelpuls-Ablation aus einem AFM-Kraterprofil den Zwei-Photonenabsorptionskoeffizienten des Materials zu ermitteln. Die Fourier-Analyse von AFM-Topographien ermöglichte die Untersuchung der Entstehung von periodischen Oberflächenstrukturen (Ripples) schon während der ersten Laserpulse. Durch den Einsatz der μ -RS gelang in den Krater-Randzonen der Nachweis von kompressiven mechanischen Spannungen, die eine wichtige Rolle bei der Mehrpuls-Bestrahlung spielen.

Im Falle der fs-Laserbearbeitung von Nitridkeramiken (Kapitel 6) erfolgt im Rahmen dieser Arbeit erstmals eine umfassende Charakterisierung der Bearbeitungsergebnisse mit mehreren sehr unterschiedlichen Methoden (u.a. mit der derzeit nicht kommerziell verfügbaren dynamischen Reibungsmikroskopie (AFM: HM-LFM)). Die Korrelation der erhaltenen physikalischen und chemischen Informationen gestattet eine sachliche Dif-

ferenzierung zwischen verschiedenen Modifikationsschwellen (Oxidation und Ablation), verbunden mit einer quantitativen Zuordnung von Schwellwerten.

Die abschließende Tabelle 3.2 bietet einen “Leitfaden” durch die Arbeit, indem sie zeigt, welche Analysen-Methoden auf die verschiedenen bearbeiteten Materialien angewendet wurden.

Material	Methoden	Abschnitt
Silizium (Si)	LM, REM, AFM, SE, μ -RS	5.1
Indiumphosphid (InP)	LM, REM, AES, AFM, μ -RS	5.2
Titannitrid (TiN)	LM, REM, AES, SS-ESCA, AFM, SE, XRD	6.1
Zirkoniumnitrid (ZrN)	REM	6.2.1
Aluminiumnitrid (AlN)	REM, EDX, XRD	6.2.2

Tabelle 3.2: *Übersicht über die laserbearbeiteten Materialien und die daran durchgeführten Oberflächenanalysen.*

4 Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel werden das eingesetzte Ultrakurzpuls-Lasersystem und die für die Mikromaterialbearbeitung eingesetzten experimentellen Aufbauten beschrieben. Zusätzlich erfolgt eine Charakterisierung der für die fs-Materialbearbeitung wichtigen Strahlungseigenschaften (zeitliche Pulscharakteristik, Stabilität der Pulsenergie und räumliches Strahlprofil in der Bearbeitungsebene).

4.1 Lasersystem

Den Schlüssel zu der Erzeugung von ultrakurzen Laserpulsen stellen die Techniken der aktiven und passiven *Modenkopplung* dar, welche möglichst viele verschiedene longitudinale Moden des Laserresonators phasenstarr miteinander verkoppeln [KOE99]. Häufig besitzen die so erzeugten optischen Pulse für spezielle Anwendungen (z.B. Materialbearbeitung) keine ausreichende Energie, so daß eine Nachverstärkung der Pulse erforderlich wird.

Für die Verstärkung kurzer optischer Pulse auf hohe Pulsenergien müssen einige Grundvoraussetzungen erfüllt sein. Erstens muß die Verstärkungsbandbreite des aktiven Mediums größer sein als die spektrale Bandbreite des zu verstärkenden Pulses. Zweitens muß das aktive Medium die zugeführte Pumpenergie ausreichend lange speichern können und drittens muß die Laserintensität während des Verstärkungsprozesses niedrig genug sein, um Wellenfrontstörungen infolge nichtlinearer Effekte zu vermeiden.

Bis 1985 war die optische Verstärkung von ultrakurzen Laserpulsen auf den Einsatz aktiver Medien auf Farbstoff- oder Excimer-Basis beschränkt. Diese Medien wiesen eine große Verstärkungsbandbreite und eine geringe Sättigungsenergiedichte auf. Eine direkte Verstärkung der Laserpulse in aktiven Festkörpermedien (z.B. Nd:Glas, Alexandrit) gelang aufgrund optischer Nichtlinearitäten, wie Selbstphasenmodulation und Selbstfokussierung nicht befriedigend. Diese Situation wurde 1985 durch die *Chirped Pulse Amplification-Technik* (CPA) grundlegend verändert [STR85]. Diese Technik ermöglicht durch eine zwischenzeitliche Reduktion der auftretenden Intensitäten den Einsatz von aktiven Festkörpermedien mit einer großen Energiespeicherzeit. Auf diese Weise gelang es Puls-Spitzenleistungen im Terawatt-Bereich experimentell zu realisieren.

4.1.1 Aufbau und Funktionsweise des verwendeten Lasersystems

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Lasersysteme (fs-Oszillator und -Verstärker) basieren auf Titan-dotiertem Saphir als aktives Lasermedium. In den beiden folgenden Teilabschnitten werden Aufbau und Funktionsweise dieser kommerziell erhältlichen Systeme (Spectra-Physics Lasers) erläutert und auf einige technische Erweiterungen hingewiesen, welche zur Optimierung der Laserbearbeitungsexperimente vorgenommen wurden.

Fs-Oszillator

Als fs-Oszillator diente ein modengekoppeltes Lasersystem (Modell Tsunami 3960-M3S), das auf der Technik der *Kerr-Linsen-Modenkopplung* (KLM) basiert [SPE91], [KOE99]. Als Pumplaser für den fs-Oszillator wurde ein diodengepumpter, resonatorintern frequenzverdoppelter ($\lambda \approx 532$ nm) Nd:YVO₄-Laser (Modell Millennia) eingesetzt, der bei einer optischen Dauerstrich-Ausgangsleistung von etwa 5 W betrieben wird. Der fs-Oszillator emittiert bei einer Zentralwellenlänge von $\lambda = 800$ nm ultrakurze Pulse mit einer Dauer zwischen 80 und 100 fs. Es ergeben sich typische mittlere optische Ausgangsleistungen von 750 mW, was bei der Repetitionsrate von ca. 82 MHz einer Pulsenergie in der Größenordnung von 10 nJ entspricht. Weitere technische Daten des fs-Oszillators und eine ausführliche Beschreibung des Aufbaus sind in [TSU95] zu finden.

Regenerativer Verstärker

Die optische Nachverstärkung der Seed-Pulse erfolgte in einem *regenerativen Verstärkersystem* (Modell Spitfire-F-1K), basierend auf der CPA-Technik. Dieses Verstärkersystem wird von einem gütegeschalteten, resonatorintern frequenzverdoppelten Nd:YLF-Pulslaser mit einer mittleren optischen Leistung von ca. 8 W gepumpt (Modell Merlin: $\tau \approx 250$ ns, $\lambda = 527$ nm, 1 kHz, Multi-Mode). Abbildung 4.1 zeigt eine schematische Darstellung des verwendeten fs-Lasersystems (fs-Oszillator und regenerativer Verstärker).

Nach dem Durchlaufen der Seed-Strahlung durch eine Kombination aus Hohlspiegel und Beugungsgitter (Puls-Stretcher) ist der Laserpuls zeitlich von etwa 100 fs auf eine Dauer von ca. 200 ps verlängert. Die eigentliche Nachverstärkung erfolgt dann innerhalb eines z-förmig gefalteten "schaltbaren" Laserresonators in dem optisch gepumpten Ti:Saphir-Kristall. Dieser Resonator besitzt hochreflektierende Spiegel. Die Ein- und Auskopplung des Laserpulses erfolgt über zwei separate Pockelszellen (PZ1, PZ2), die durch einen elektronischen Puls- und Delay-Generator angesteuert werden.

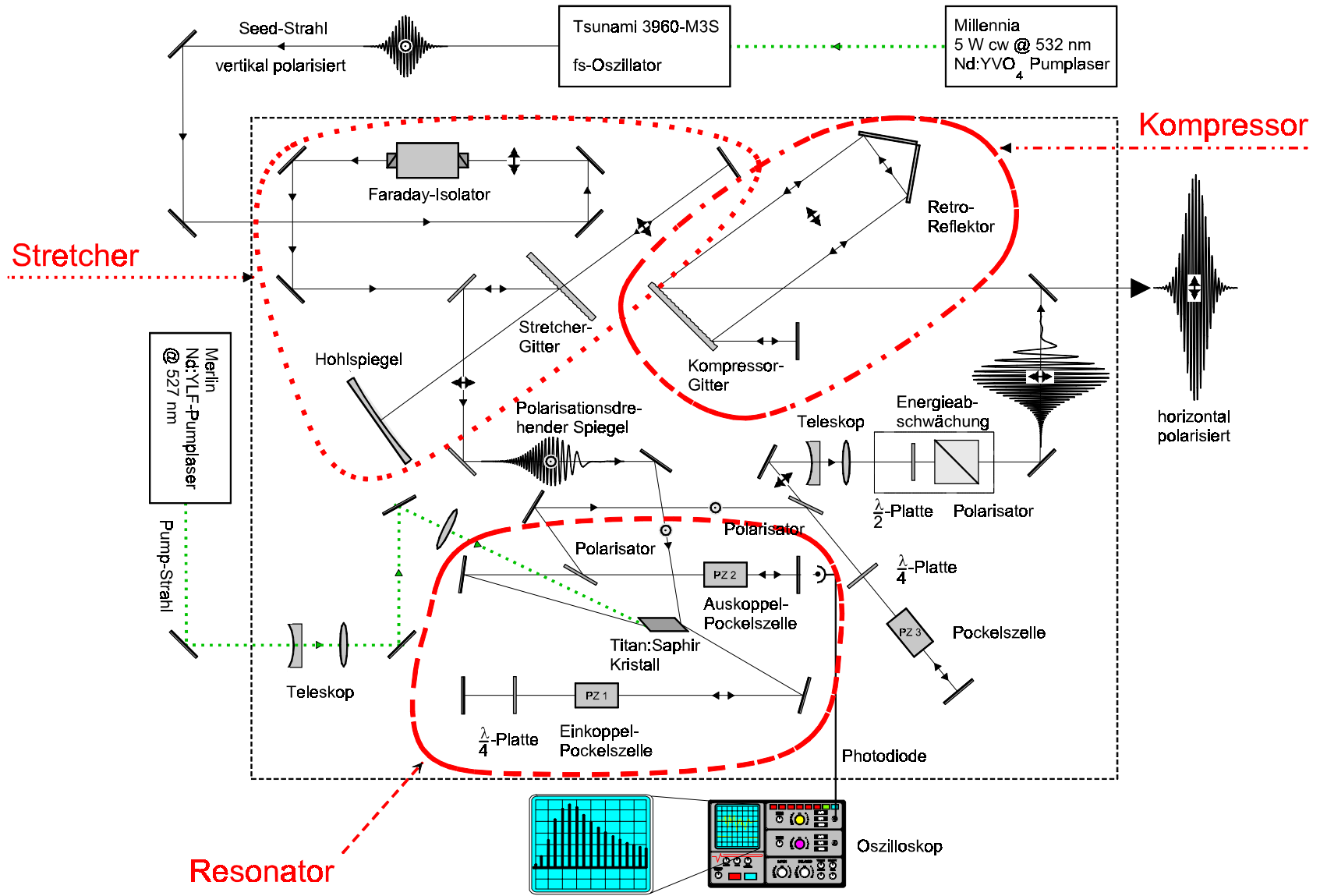


Abbildung 4.1: Aufbau des verwendeten fs-Laser-Systems.

Zusätzlich wird eine zeitliche Synchronisation des Seed-Pulszuges (Tsunami: 82 MHz) mit dem Pump-Pulszug (Merlin: 1 kHz) vorgenommen, wobei die Pulswiederholrate des verstärkten ultrakurzen Laserpulses diskontinuierlich zwischen 1 kHz und 1 Hz gewählt werden kann. Durch die Pockelszelle PZ1 wird aus dem Pulszug des Oszillators ein einzelner zuvor zeitlich verlängerter Seed-Puls ausgewählt und in etwa 20 Resonatorumläufen von Pulsenergien einiger nJ auf Werte um 0.75 bis 1 mJ verstärkt, bevor der Laserpuls wieder aus dem Resonator des regenerativen Verstärkers ausgekoppelt wird (PZ2). Um Energieschwankungen zu reduzieren, wird der Auskoppelzeitpunkt so gewählt, daß eine Sättigung der optischen Verstärkung eingesetzt hat. Die elektronische Ansteuerung einer dritten Pockelszelle (PZ3) außerhalb des Resonators ermöglicht in Kombination mit einer zusätzlichen Viertelwellenplatte ($\lambda/4$ -Plättchen) für den verstärkten Puls eine Vor- bzw. Nachpulsunterdrückung mit einem Kontrastverhältnis von $10^5:1$. Solche Vor- und Nachpulse entstehen im Verstärker durch Reflexionen an optischen Komponenten und durch das endliche Kontrastverhältnis der polarisierenden optischen Elemente. Sämtliche im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Ablationsexperimente wurden mit der Vorpulsunterdrückung durchgeführt, um störende Einflüsse insbesondere bei großen Pulsenergien zu vermeiden.

Um bei Experimenten die Laserpulsenergie bei sonst unveränderten Parametern kontinuierlich verändern zu können, wurde vor dem Puls-Kompressor eine Kombination aus Halbwellenplatte ($\lambda/2$ -Plättchen) und Linearpolarisator in das Verstärkersystem integriert. Die lineare Dispersion dieser zusätzlichen optischen Komponenten kann im anschließenden Schritt der Puls-Kompression weitgehend ausgeglichen werden.

Durch Variation des räumlichen Abstandes zwischen Gitter und Spiegeln (Retroreflektor, s. Abbildung 4.1) im Puls-Kompressor kann die Pulsdauer der verstärkten Laserpulse variabel zwischen etwa 130 fs und 30 ps verändert werden. Bandbreitenbegrenzte Laserpulse ergeben sich jedoch nur für einen bestimmten Abstand. In allen anderen Fällen besitzt der emittierte Puls einen Chirp, der jedoch in den meisten Fällen bei der Materialbearbeitung nur eine untergeordnete Rolle spielt.

4.1.2 Charakterisierung der Laserstrahlung

Im folgenden Teilabschnitt werden die Eigenschaften der fs-Laserstrahlung analysiert. Da für die Materialbearbeitung vor Beginn der Ablationsuntersuchungen weitgehend ähnliche Charakterisierungen vorgenommen werden müssen, erfolgt schon an dieser Stelle eine Beschreibung des verwendeten experimentellen Aufbaus.

Experimenteller Aufbau

Abbildung 4.2 zeigt den experimentellen Aufbau, wie er zur Charakterisierung, Überwachung und Durchführung der Laserbearbeitungsexperimente verwendet wurde.

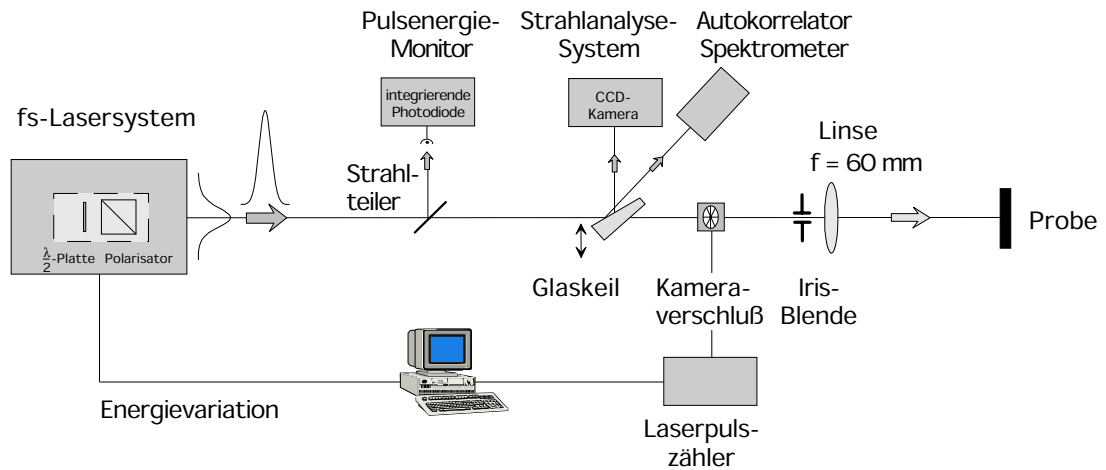


Abbildung 4.2: *Experimenteller Aufbau für die Laser-Materialbearbeitung.*

Es erfolgte eine klare Trennung zwischen der Überwachung/Charakterisierung der emittierten Strahlung des fs-Lasersystems und dem eigentlichen Bearbeitungsexperiment. Dazu wurde ein externer *Kameraverschluß* im Strahlengang vor dem Experiment angeordnet, der durch einen speziell an das fs-Lasersystem angepaßten elektronischen *Laserpuls-zähler* angesteuert werden kann. Auf eine direkte Ansteuerung der Pockelszellen im regenerativen Verstärker wurde verzichtet, um größtmögliche Laserstabilität während der Bearbeitung zu gewährleisten.

Durch einen *Pulsenergie-Monitor* konnte die Energiestabilität während des Experimentes überwacht werden. Ein in den optischen Strahlengang einklappbarer Glaskeil erzeugt durch seine beiden Grenzflächen zwei Strahlungsreflexe, die zur Charakterisierung des räumlichen Intensitätsprofils mit einem *Strahlanalyse-System* (Modell LBA-300 der Firma Spiricon) und gleichzeitig auch zur Messung der Pulsdauer mit einem *Scanning-Autokorrelator* (Modell PulseScope der Firma Angewandte Physik und Elektronik GmbH (APE), Berlin) genutzt werden. Der Autokorrelator gestattet durch den Einsatz eines Spektrometers zudem die Überwachung und Aufzeichnung des Pulsspektrums und dessen Zentralwellenlänge.

Die vor der Materialbearbeitung hinsichtlich der Pulsdauer τ , der Zentralwellenlänge λ und der Laserpulsenergie E_{Puls} charakterisierte fs-Laserstrahlung wurde durch eine Gradientenindex-Bearbeitungslinse (Gradium GPX085 der Firma Lightpath, Brennweite $f = 60$ mm) direkt auf die Probenoberfläche fokussiert. Unmittelbar vor

der Linse wurde eine Iris-Blende positioniert, welche einen möglichst homogenen Teil des zentralen Bereiches des räumlichen Strahlprofils transmittieren ließ. Neben der räumlichen Strahlformung diente die Blende auch der Minderung zeitlicher Pulsverbreiterungseffekte (siehe [BOR88]). Um den Einfluß der Iris-Blende auf das räumliche Strahlprofil in der Bearbeitungsebene festzustellen, wurden zusätzliche Untersuchungen durchgeführt (s.u.).

Pulsdauercharakteristik

Die experimentelle Ermittlung von Pulsdauern im Bereich von 100 fs ist derzeit nur mit Korrelationstechniken möglich. Dabei erfolgt mit Hilfe interferometrischer Methoden die Messung von sog. *Autokorrelationsfunktionen*, aus deren Halbwertsbreite unter Annahme eines mathematischen Modelles für die zeitliche Pulsform dann eine entsprechende Pulsdauer abgeschätzt werden kann.

In dem vorliegenden Fall wurde die zeitliche Laserpulsdauer durch die Bestimmung der *untergrundfreien Intensitäts-Autokorrelationsfunktion 2. Ordnung (AKF)* abgeschätzt [DIE96]. Zu diesem Zwecke wurde die volle Halbwertsbreite τ_{AKF} der Autokorrelationsfunktion gemessen. Der eingesetzte Autokorrelator besitzt eine zeitliche Auflösung von ca. 6 fs und einen Linearitätsfehler $< 1\%$. Die Wellenlängen-Auflösung des zugehörigen Spektrometers ist kleiner als 0.5 nm.

Eine nähere Untersuchung zur Übereinstimmung der experimentell ermittelten AKF's mit verschiedenen Modellen des zeitlichen Pulsverlaufes ergab die beste Übereinstimmung für ein zeitlich Gaußsches Pulsprofil $I_G(t) = I_0 \cdot \exp\{-4 \ln(2) \left(\frac{t}{\tau_G}\right)^2\}$. Mit dieser Definition kann die Pulsdauer aus der Halbwertsbreite der AKF durch $\tau_G = \tau_{AKF}/1.414$ abgeschätzt werden [DIE96]. Im folgenden wird für die Pulsdauer nur noch τ anstelle von τ_G verwendet.

Energiestabilität

Um grundlegende Untersuchungen zum Ablationsprozeß durchführen zu können, muß eine ausreichende Pulsenergiestabilität über den Zeitraum des Experimentes gewährleistet sein. Daher wurden die zeitlichen Schwankungen in der Energie der emittierten fs-Laserpulse untersucht.

Dazu wurde der regenerative Verstärker (Spitfire) bei seiner maximalen Repetitionsrate von 1 kHz betrieben, um mit einem minimalen Zeitaufwand eine maximale Anzahl von Laserpulsen erfassen zu können. Die zeitliche Stabilität der Ausgangsenergie wurde mit einem Pulsenergiemeßgerät (EMS-300 der Firma BESTEC GmbH) kontrolliert, welches auf einer per Sample & Hold-Schaltung verknüpften zeitlich integrierenden Photodiode basiert. Das EMS-300-Spannungssignal wurde bei konstanter Pulsdauer

und Wellenlänge ($\tau = 130$ fs, $\lambda = 800$ nm) über drei verschieden große Zeiträume mit unterschiedlichen Signalerfassungsraten (Samples pro Sekunde: S/s) aufgezeichnet (Abbildung 4.3).

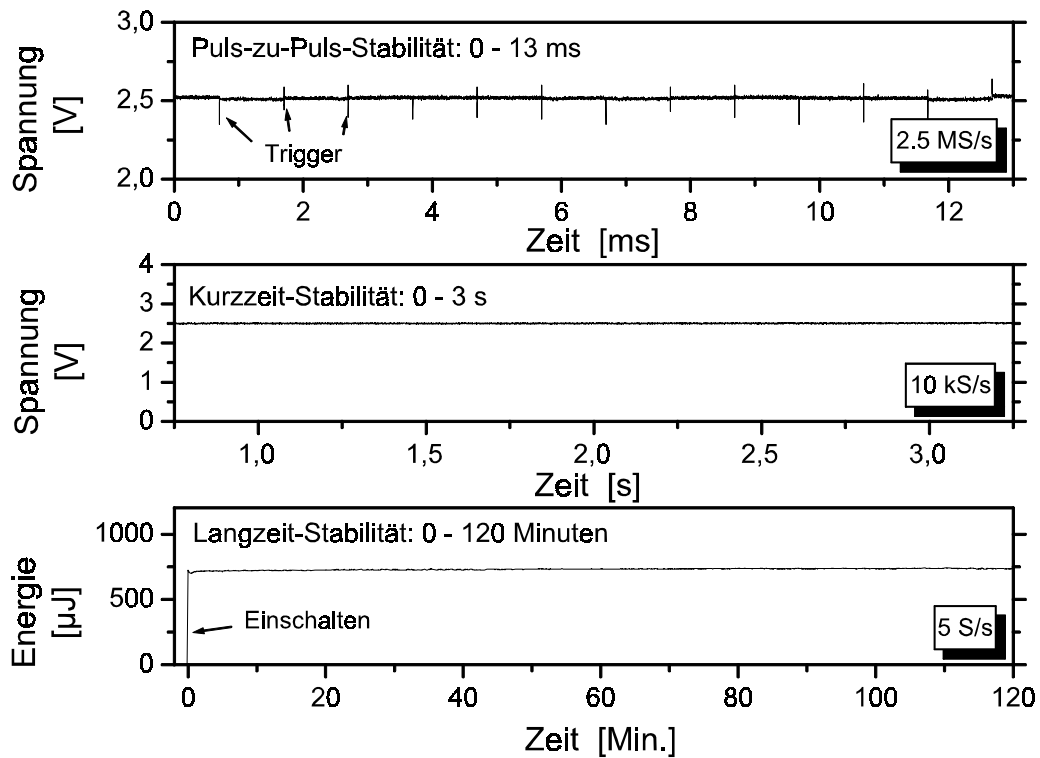


Abbildung 4.3: Zeitliche Stabilität der Laser-Pulsenergie.

Im oberen Abbildungsteil ist die *Puls-zu-Puls-Stabilität* gezeigt, die über einen Zeitraum von 13 ms (13 Laserpulse) aufgezeichnet wurde. Durch das Meßprinzip bedingt ist eine Treppenfunktion sichtbar, bei welcher der jeweils innerhalb einer Millisekunde konstant gehaltenen Spannungswert ein direktes Maß für die Pulsenergie darstellt (Spannung \propto Pulsenergie). Zwischen den einzelnen Spannungsstufen sind Einflüsse des elektronischen Triggersignals sichtbar. Durch die geringen Puls-zu-Puls-Schwankungen in der Energie sind die einzelnen Spannungsstufen der Treppenfunktion kaum voneinander zu unterscheiden. Die *Kurzzeit-Stabilität* wurde über einen Zeitraum von 3,5 s (3500 Laserpulse) erfaßt (mittlerer Teil), während die *Langzeit-Stabilität* über ein zeitliches Intervall von 120 Minuten (ca. 7,2 Millionen Pulse) dokumentiert wurde (unterer Abbildungsteil). Eine Normierung des über 2 Stunden aufgezeichneten Pulsenergie-Verlaufes auf den Mittelwert in diesem Zeitraum ergibt für die Langzeit-Stabilität Energieschwankungen von weniger als $\pm 2,5$ %. Die Pulsenergie des fs-Lasersystems ist also für die typische Zeitdauer eines Bearbeitungsexperimentes ausreichend konstant.

Charakterisierung des räumlichen Strahlprofils in der Fokalebene der Bearbeitungslinse

Zur Untersuchung des Einflusses der eingesetzten Iris-Blende auf das Strahlprofil wurde mit einer probenunabhängigen Methode die räumliche Strahlcharakteristik in der Bearbeitungsebene (zuvor ermittelte Fokalebene der Bearbeitungslinse, $f = 60$ mm) bestimmt.

Zu diesem Zweck wurde anstelle der zu bearbeitenden Probe ein AGAR-Dünnstegnetz (REM-Gitter aus Kupfer, Typ 1000 Mesh Thin Bar der Firma Plano, Wetzlar; Gitterperiode $25.4 \mu\text{m}$) in der Fokalebene der Linse positioniert. Dieses Objekt wurde mit einer Halogenlampe beleuchtet und mit einer zusätzlichen Linse (Brennweite $f = 40$ mm) auf eine CCD-Kamera (Strahlanalyse-System Spiricon LBA-300) vergrößernd abgebildet. Der Abbildungsmaßstab wurde so gewählt, daß der CCD-Chip eine Region der Größe von etwa $130 \mu\text{m} \times 140 \mu\text{m}$ in der Objektebene erfaßte. Die Aquisition eines Bildes des abgebildeten Dünnstegnetzes bekannter lateraler Dimension gestattet so die unmittelbare Bestimmung des Abbildungsmaßstabes und damit eine laterale Kalibrierung ($\mu\text{m}/\text{Pixel}$) des CCD-Chips. In einem zweiten Schritt wurde das Dünnstegnetz entfernt und stattdessen der abgeschwächte fokussierte Laserstrahl aus der Bearbeitungsebene auf die kalibrierte CCD-Kamera abgebildet. Das räumliche Strahlprofil der fokussierten Laserstrahlung in der Fokalebene der Bearbeitungslinse ist in Abbildung 4.4 dargestellt.

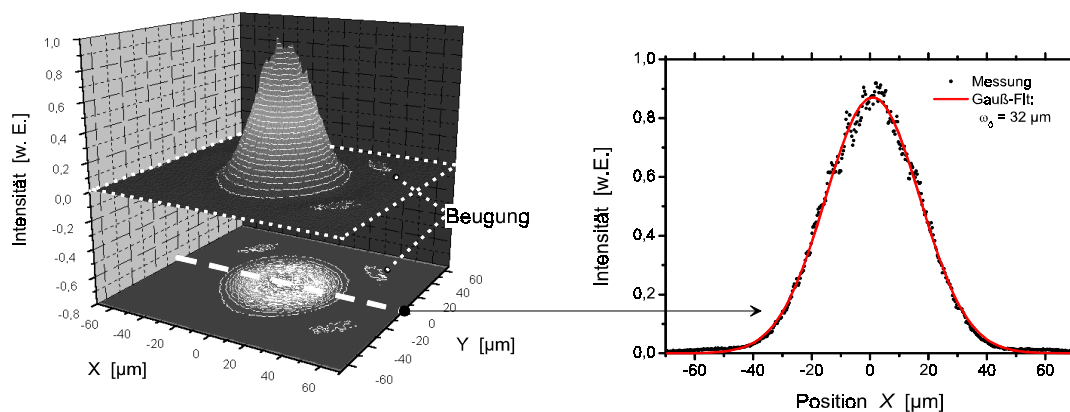


Abbildung 4.4: *Typisches räumliches Strahlprofil in der Bearbeitungsebene.*

Im linken Abbildungsteil ist eine 3-dimensionale Darstellung eines typischen räumlichen Strahlprofils gezeigt. Es ist eine nahezu kreisrunde Intensitätsverteilung zu erkennen, die in den Randzonen geringe Beugungseffekte aufweist. Aufgrund der Vierfachsymmetrie dieser Erscheinung ist es möglich, daß sie auf Beugung im Strahlengang des regenerativen Verstärkers (Spitfire) zurückzuführen ist (z.B. an der begrenzenden Apertur

der Pockelszellen). Detaillierte numerische Simulationen zum Ausbreitungsverhalten der Laserstrahlung unter den hier vorliegenden experimentellen Bedingungen zeigen jedoch, daß diese Randzonen-Effekte eher auf Beugung an der verwendeten Iris-Blende vor der fokussierenden Linse zurückzuführen sind [BAU00b].

In der klassischen Optik ergibt sich in der Näherung der Fraunhofer-Beugung einer ebenen Welle an einer kreisrunden strahlbegrenzenden Apertur der Linse ein *Airysches Beugungsmuster* in ihrer Fokalebene [BOR97]. Der zentrale Bereich des Intensitätsverlaufes läßt sich aus Gründen der Praktikabilität gut durch ein *räumlich Gaußsches Strahlprofil* annähern. Für die weitere quantitative Auswertung wurde ein Zentralschnitt parallel zur x -Koordinatenachse herangezogen (rechter Abbildungsteil). An diese Daten wurde ein räumlich Gaußsches Strahlprofil mit der Methode der kleinsten Quadrate angepaßt. Im vorliegenden Fall ergibt sich daraus der $1/e^2$ -Strahlradius von $w_0 = 32 \mu\text{m}$ und eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

Die räumliche Intensitätsverteilung der Laserpulse in der Bearbeitungsebene ist also für die direkte Fokussierung in guter Näherung als Gaußscher Strahl zu beschreiben. Die Ablationsmodelle in Kapitel 3 sind dementsprechend formuliert. Unter typischen Bearbeitungsbedingungen lagen die jeweiligen Strahlradien w_0 zwischen 20 und etwa $30 \mu\text{m}$. Bei eingesetzten Pulsenergien $< 50 \mu\text{J}$ und Laserpulsdauern um 100 fs ergeben sich damit im Fokus Spitzenintensitäten von maximal 10^{13} bis 10^{14} W/cm^2 .

Bei der Fokussierung von ultrakurzen Laserpulsen durch Linsen können zeitliche Pulsverbreiterungseffekte auftreten, die unmittelbar mit der spektralen Breite der Pulse, der Dispersion des Linsenmaterials und mit dem Unterschied zwischen Gruppen- und Phasengeschwindigkeit verknüpft sind und einen Einfluß auf das zeitliche und räumliche Propagationsverhalten der Pulse haben [BOR88], [DIE96]. Eine Abschätzung der zeitlichen Pulsverbreiterung infolge der direkten Fokussierung ergab für die experimentell genutzten Laserpulse ($\tau = 130 \text{ fs}$, $\lambda = 800 \text{ nm}$) unter den gewählten Bedingungen ($f = 60 \text{ mm}$, Aperturdurchmesser der Iris-Blende $\approx 1 \text{ mm}$) und für BK7-Glas als Linsenmaterial keine signifikanten zeitlichen Pulsverbreiterungseffekte (zusammen $\Delta\tau/\tau < 1 \%$). Die Pulsdauer in der Brennebene der Linse (Bearbeitungsebene) ist also in guter Näherung identisch mit der Dauer der vom fs-Lasersystem emittierten Pulse.

Eine weitere Auswirkung der Materialdispersion der Linse ist ein räumliches Aufspreizen der optischen Energie in der Nähe des Fokus, denn die unterschiedlichen Spektralkomponenten des Laserpulses werden durch die Linse in verschiedenen Punkten auf der optischen Achse fokussiert. Für die fokale Aufspreizung entlang der Lichtausbreitungsrichtung erhält man nach der in [DIE96] gegebenen Abschätzung mit den genannten experimentellen Parametern einen Wert von etwa $17 \mu\text{m}$. Dies ist für nahezu beugungsbegrenzte Strahlung mit einem minimalen Strahlradius von $w_0 = 25 \mu\text{m}$ klein

gegenüber der *Rayleigh-Länge* $z_R = \frac{\pi \cdot w_0^2}{\lambda} = 2.5$ mm. Die fokale Aufspreizung durch die fokussierende Linse ist daher im vorliegenden Fall ebenfalls zu vernachlässigen.

Die folgende Tabelle 4.1 faßt die wesentlichen Charakteristika des verwendeten fs-Lasersystems zusammen.

Parameter	Spitfire (Spectra-Physics Lasers)
Pulsdauer (Gauß-Puls)	130 fs bis 30 ps
Zentralwellenlänge	800 nm
Polarisation	linear
Repetitionsrate	1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000 Hz
Pulsenergie	< 750 μ J
Kontrastverhältnis	$10^5 : 1$
Langzeit-Stabilität	< ± 2.5 % (2h, 1 kHz)
Strahlqualität	$M^2 \approx 1.5$

Tabelle 4.1: *Technische Parameter des verwendeten fs-Lasersystems.*

Zusammenfassend stellt das verwendete fs-Lasersystem eine zeitlich stabile Strahlungsquelle dar, welche systematische Untersuchungen des Einflusses verschiedener Laserparameter auf die Ablation und Mikromaterialbearbeitung von nahezu beliebigen Materialien im Ultrakurzpulsbereich gestattet. Als solche wurden im Rahmen dieser Arbeit Halbleiter und Nitridkeramiken ausgewählt.

5 Bearbeitung von Halbleitern

Halbleiter spielen in vielen Bereichen der modernen Mikro- und Optoelektronik eine zentrale Rolle. Sie treten in vielen verschiedenen chemischen Zusammensetzungen und mit einer großen Anzahl von möglichen Kristallstrukturen auf. Aufgrund ihrer großen industriellen Bedeutung wurde die Licht-Materie Wechselwirkung dieser sehr definiert herstellbaren Werkstoffe mit den jeweils verfügbaren Laserstrahlungsquellen intensiv erforscht. Durch den Einsatz von fs-Laserpulsen wurde es erstmals möglich, einige der zugrundeliegenden physikalischen Prozesse mit ausreichender Zeitauflösung zu untersuchen (s. z.B. [SHA83], [SOK95]). Daneben wurde aber auch die Materialbearbeitung dieser Werkstoffe mit stets kürzer werdenden Pulsdauern verfolgt. Obwohl Ti:Saphir-Lasersysteme bereits seit geraumer Zeit verfügbar sind, ist das Verhalten der meisten Halbleitermaterialien hinsichtlich der Mikrostrukturierung mit fs-Ti:Saphir-Laserpulsen ($\tau \approx 100$ fs und kürzer) bisher nicht systematisch untersucht worden. Insbesondere war zu Beginn dieser Arbeit völlig ungeklärt, ob sich die Fluenzschwelle bei der Ablation von Halbleitern für Pulsdauern unterhalb von 100 fs noch signifikant reduziert (wie z.B. in Dielektrika) oder konstant ist (wie in Metallen). Weitere offene Fragen bestanden darin, wie sich die Bestrahlung von Halbleiteroberflächen mit mehreren aufeinanderfolgenden ultrakurzen Laserpulsen auf deren Zerstörschwelle auswirkt und mit welchen Konzepten sich dieses Mehrpuls-Verhalten quantitativ beschreiben läßt.

Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden mit *Silizium* und *Indiumphosphid* zwei chemisch sehr unterschiedliche halbleitende Materialien mit kubischer Kristallstruktur ausgewählt, um sie im Hinblick auf das grundlegende Verhalten bei der Bestrahlung mit ultrakurzen Ti:Saphir-Laserpulsen zu charakterisieren. Besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Möglichkeit der Modifikation der Oberflächen, die Beschreibung der erzeugten morphologischen Phänomene und eine quantitative Analyse der Abhängigkeit der Zerstörschwelle von der Pulsanzahl gerichtet. In Abschnitt 5.1 werden die Ergebnisse der fs-Laserbearbeitung von Silizium beschrieben. Schwerpunkte liegen dabei auf der Untersuchung der Ablationsschwelle für Pulsdauern zwischen 5 und 400 fs (bisher nur bekannt für $\tau \geq 80$ fs) und auf der Eigenschaft von Si, bei der Laserbestrahlung besonders ausgeprägte mikrometergroße hervorstehende Säulen auszubilden, wodurch die erzielbare Bearbeitungsqualität beeinträchtigt wird. Abschnitt 5.2 faßt die Bearbeitungsergebnisse von Indiumphosphid zusammen, dessen Modifikations-

und Abtragsverhalten unter der Bestrahlung mit fs-Laserpulsen in der Literatur bisher nicht beschrieben wurde. Untersuchungsschwerpunkte liegen daher in diesem Material auf der Identifikation von laserinduzierten Phasenübergängen, den zugehörigen Schwellfluenzen und der Charakterisierung der lateralen bzw. vertikalen Bearbeitungspräzision (800 nm, 130 fs). Zusätzlich wird ein neues und einfaches Verfahren für eine quantitative Abschätzung des Zwei-Photonenabsorptionskoeffizienten in InP vorgestellt.

Materialdaten

Elementares Silizium (Si, IV. Hauptgruppe des Periodensystems) weist bei 1.15 eV einen indirekten Bandübergang auf, der binäre III-V-Verbindungshalbleiter Indiumphosphid (InP) einen direkten Bandübergang bei einer Energie von 1.34 eV. Dies hat zur Folge, daß sich die linearen Absorptionskoeffizienten der Materialien bei der Ti:Saphir-Bearbeitungswellenlänge ($\lambda = 800$ nm, entspricht einer Photonenenergie von 1.55 eV) etwa um den Faktor 30 unterscheiden, während die Reflektivitäten annähernd gleich groß sind. Die folgende Tabelle 5.1 faßt die Herkunft und die wichtigsten Eigenschaften der eingesetzten Probenmaterialien zusammen (Herstellerangaben und Informationen aus [PAL85], [BÄU00]).

	Silizium (Si)	Indiumphosphid (InP)
Hersteller / Vertrieb	Werk für Fernsehelektronik Berlin, Deutschland	American Xtal Technology Fremont, USA
Kristallorientierung	c-Si(111)	c-InP(100)
Kristallstruktur	Diamant	Zinkblende
Dotierung	P: $\approx 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, <i>n</i> -Typ	S: $> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, <i>n</i> -Typ
Bandlücke E_g / Übergang	1.15 eV, indirekt	1.34 eV, direkt
Reflektivität $R(800 \text{ nm})$	33 %	31 %
Absorption $\alpha(800 \text{ nm})$	$1.1 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$3.3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$
Schmelztemperatur T_m	1690 K	1330 K
Materialdichte ρ	2.32 g/cm^3	4.79 g/cm^3

Tabelle 5.1: *Eigenschaften der untersuchten Halbleiter-Proben (Wafer) unter Normalbedingungen.*

Den erzielten Bearbeitungsergebnissen der beiden verwendeten Probenmaterialien soll ein kurzer Überblick über die bekannten Effekte infolge einer Photoanregung von Halbleitern mit ultrakurzen Laserpulsen vorangestellt werden, bei der im Festkörper ein dichtes Ensemble von Elektronen-Loch-Paaren (Dichte $N_{e-h} > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) gebildet wird.

Photoanregung von Halbleitern mit ultrakurzen Laserpulsen

Die fundamentalen physikalischen Mechanismen bei der Anregung von Halbleitern durch elektromagnetische Strahlung lassen sich im quantenmechanischen Bild der *Teilchenwechselwirkung* folgendermaßen zusammenfassen:

Bei ausreichender Photonenenergie wird die einfallende Laserstrahlung durch die Elektronen des Festkörpers absorbiert, und zwar je nach Peak-Intensität infolge von Ein-, Zwei- oder Multi-Photonenabsorption. Durch Elektronen-Übergänge zwischen Valenz- und Leitungsband werden in dem Halbleiter Elektron-Loch-Paare ($e-h$) erzeugt, wobei die Differenz zwischen der Energie der absorbierten Photonen und der Energie der Bandlücke den erzeugten Ladungsträgern (Elektronen und Löcher) in Form von kinetischer Energie zur Verfügung steht. Zugleich setzt die räumliche Diffusion der erzeugten Ladungsträger ein. Im Leitungsband (LB) entsteht zunächst eine Nichtgleichgewichtsverteilung angeregter Elektronen, welche weitere Energie aus dem Laserpuls aufnehmen können. Die Absorption der einfallenden Strahlung durch diese "freien" Elektronen wird *inverse Bremsstrahlung* oder auch *free-carrier absorption* genannt. Der Effekt hängt von der Anzahl der bereits im LB vorhandenen Elektronen ab und ist daher ein sekundärer Energietransfer-Mechanismus. Weitere mögliche Effekte sind die Erzeugung von *Auger-* oder *Sekundärelektronen* durch Stoßionisation (*Avalanche-Ionisation*), wobei ein Teil der Energie der hochangeregten Elektronen zur Generation dieser *neuen* Elektronen im Leitungsband verwendet wird. Setzt sich dieser Prozeß lawinenartig fort und wird dabei eine kritische Elektronendichte im Leitungsband überschritten, so tritt die Zerstörung des Festkörperverbundes ein [PRO98].

Unmittelbar nach der ultrakurzen Laserpulsanregung befinden sich die Leitungsbandelektronen in einem Nichtgleichgewichtszustand. Durch elastische Stöße der Elektronen untereinander findet eine Umverteilung ihrer Impulsvektoren statt. Die mittlere Zeit zwischen solchen Stößen liegt dabei in der Größenordnung 10 fs. Die Elektronen thermalisieren durch Stöße zu einer Fermi-Dirac-Verteilung. Dies geschieht typischerweise auf einer Zeitskala τ_e von 10 bis 100 fs, während sie einen Teil ihrer Energie durch die Anregung optischer Phononen verlieren und so auf das Festkörpergitter übertragen [GRA96]. Die Thermalisierungsdauer ist dabei maßgeblich durch die Dichte N_{e-h} der erzeugten Elektron-Loch-Paare beeinflusst (die zeitliche Energieverlustrate durch Kollisionen ist proportional zu N_{e-h} [YOF80]).

Der Energieübertrag zwischen den heißen Ladungsträgersystemen und dem anfänglich noch kalten Gittersystem findet typischerweise auf einer Zeitskala τ_{e-ph} von einigen Pikosekunden statt [PRO96]. Die Energietransferrate ist durch die materialspezifischen Phononenenergien beeinflusst, denn diese bestimmen die Zeit, innerhalb der die Anregungsenergie auf das Gittersystem übertragen wird: Größere Phononenenergi-

en führen zu einem schnelleren Energieübertrag, da pro Phonon mehr Energie aus dem Elektronensystem transferiert werden kann (“effizientere Kühlung der Elektronen”). Die generierten Phononen relaxieren ihrerseits innerhalb von einigen Pikosekunden zu einer Bose-Einstein-Verteilung [LIN80]. Die auf das Festkörperrgitter übertragene Energie kann dann zu thermischen Phänomenen wie Schmelzen, Verdampfen oder Ablation führen.

Der Prozeß des *thermischen Schmelzens* geht einher mit dem Verlust der Kristallsymmetrie und einem Übergang in eine flüssige Phase mit veränderten optischen Eigenschaften. Er findet typischerweise innerhalb von 10 bis 100 ps statt [SOK00]. Demgegenüber wurde bei der Anregung mit großen Laser-Fluenzen bei vielen Halbleitern (Si, GaAs, InSb) das Phänomen des *athermischen Schmelzens* beobachtet. Für e - h -Dichten oberhalb von $N_{crit} \approx 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ (etwa 10 % der gesamten Valenzbandpopulation) können sich die linearen und die nichtlinearen optischen Eigenschaften der optisch angeregten Region im sub-Pikosekunden-Bereich verändern [SOK00]. Damit kann sich - ähnlich wie beim Avalanche-Effekt - die Energieeinkopplung der Laserstrahlung in das zu bearbeitende Halbleitermaterial noch während des Laserpulses verändern.

Um auch den räumlichen Transport der Energie einschließlich der Phänomene des Schmelzens, Verdampfens und der Ablation zu beschreiben, wird in Halbleitern üblicherweise entweder das *Zweitemperaturmodell* verwendet, welches zwischen einer Elektronen- und einer Gitter-Temperatur unterscheidet (s. Abschnitt 2.1.1) oder es werden klassische Modelle des Wärmetransportes in einem Kontinuum benutzt [CAV99], [KEL99]. Durch den räumlichen Energietransport entsteht im Halbleiter in der Umgebung der optischen Anregung eine thermisch beeinflusste Zone (“*Wärmeeinflußzone*”), welche häufig die Bearbeitungsqualität limitiert.

Auch für den Abkühlungsprozeß der lokal rapide aufgeschmolzenen Halbleiter spielt die Zeitskala eine entscheidende Rolle. So gelingt es durch die extrem großen Heiz- und Kühlraten (10^{15} K/s) bei geeigneter Wahl der Laserparameter das Material entweder zu amorphisieren oder sogar aus dem amorphen Zustand zu rekristallisieren (*Pulsed Laser Annealing, PLA*) [SHT75]. Diese Rekristallisation ist unter dem Gesichtspunkt technischer Anwendungen besonders interessant für Halbleiter der Gruppe IV (z.B. Si) und III-V-Verbindungen (z.B. InP), die zuvor durch Ionen-Implantation gezielt dotiert und dabei auch amorphisiert wurden. Mit PLA lassen sich so mono- oder polykristalline Oberflächen mit Dotierungskonzentrationen von bis zu 10^{21} cm^{-3} erreichen, da im Gegensatz zu dem konventionellen thermischen Annealing die Heizraten so groß sind, daß eine Diffusion der Dotierungsatome in das Volumen des Festkörpers vermieden werden kann [SHT75], [RUB96]. Laserinduzierte Veränderungen in der Festkörperstruktur sind jedoch weiterhin von großem Interesse hinsichtlich neuer Konzepte für die wie-

derholbare optische Datenspeicherung. So wurde schon sehr früh darauf hingewiesen, daß sich die deutlichen Unterschiede in der optischen Reflektivität von Halbleitern in verschiedenen Kristallphasen (amorph bzw. kristallin) für die Repräsentation einzelner Datenbits nutzen lassen [LIU79]. Die gute räumliche Lokalisierbarkeit von Laserstrahlung und die zu erwartende Reduktion von thermischen Einflüssen durch die Verwendung von Pulsdauern $\tau < \tau_{e-ph}$ lassen daher die Modifikation von Halbleiteroberflächen mit fs-Laserpulsen hinsichtlich der räumlichen Integrierbarkeit (Speicherdichte) und der Reversibilität der Phasenwechsel (amorph \leftrightarrow kristallin) insbesondere in Verbindungshalbleitern sehr interessant erscheinen.

Die beschriebenen physikalischen Mechanismen der Photoanregung von Halbleitern manifestieren sich häufig auch in irreversiblen Veränderungen der bestrahlten Oberfläche. Diese Veränderungen können zur Identifikation einiger Prozesse und ihrer Schwellen benutzt werden. In dem folgenden Kapitel wird systematisch das Modifikations- und Ablationsverhalten von Silizium (Abschnitt 5.1) und Indiumphosphid (Abschnitt 5.2) für die Bestrahlung mit einzelnen und multiplen ultrakurzen Laserpulsen beschrieben.

5.1 Silizium

Der unzweifelhaft bekannteste, meistgebrauchte und bestuntersuchte Halbleiter ist das Silizium. Wegen der großen technologischen Bedeutung des Materials wurde die Laserbestrahlung von Si in den letzten Jahrzehnten intensiv erforscht. Als technische Anwendung sei an dieser Stelle nur exemplarisch die polykristalline Rekristallisation von Si für die Herstellung von *Dünnschicht-Transistoren* (*Thin Film Transistors*, *TFT's*) genannt [FOR00].

Entsprechend der jeweiligen Verfügbarkeit von geeigneten Laserquellen wurde für die Untersuchungen des Materials ein weiter Bereich von Pulsdauern vom ns-, über das ps- bis in das fs-Regime eingesetzt. Im Regime der ultrakurzen Laserpulse wurde besonderes Augenmerk auf verschiedene Aspekte der Laser-Material-Wechselwirkung gerichtet, wie etwa die fs-Mikromaterialbearbeitung mit unterschiedlichen Laserparametern [KAU94], [HER96], [CHI96], [PRO96], die Erzeugung von submikrometergroßen Strukturen wie optische Gitter [SIM97] oder Mikrosäulen [HER98], die fundamentalen physikalischen Prozesse infolge der optischen Anregung [YOF80], [SHA83], [STA95], [SOK00] und die Ablation [PRO98], [WEI99], [LIN00] von Silizium.

Ablationsuntersuchungen an dotierten Silizium-Einkristallen mit Laserpulsen einer Dauer von 20 ps ($\lambda = 532$ nm) haben gezeigt, daß die Ablationsschwelle für *n*-Si und *p*-Si weder von der elektrischen Leitfähigkeit noch von der Dotierungskonzentration

on abhängt [LIU81]. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Siliziumwafer waren n -leitend und wiesen Phosphor-Dotierungskonzentrationen in der Größenordnung von $\approx 10^{18}$ Fremdatomen je cm^3 auf (Tabelle 5.1). Es ist auch hier zu erwarten, daß die Dotierung der Proben für die Ablation eine eher untergeordnete Rolle spielt.

Spektralellipsometrische Messungen (Anhang A.6) unter variierenden Einfallswinkeln haben gezeigt, daß die Oberfläche der verwendeten Silizium-Wafer mit einer nativen Oxidschicht einer Dicke von etwa 2.7 nm bedeckt war.

Der folgende Teil des Kapitels beschreibt die Mikrostrukturierung von Silizium mit ultrakurzen Ti:Saphir-Laserpulsen ($\lambda \approx 800$ nm) an Luft im Hinblick auf Zerstör- und Modifikationsschwellen, die laterale und vertikale Bearbeitungspräzision, Akkumulationseffekte sowie laserinduzierte morphologische- und Kristallstrukturveränderungen für Pulsdauern τ zwischen 5 und 400 fs, Pulsanzahlen $N \leq 100$ und für Peak-Fluenzen $\Phi_0 < 7.7$ J/cm². Diese Untersuchungen wurden teilweise in einer Kooperation zwischen der BAM und der Technischen Universität (TU) Wien (Dr. M. Lenzner) durchgeführt. Die in den beiden Laboratorien verwendeten Lasersysteme und auch die Bearbeitungsbedingungen unterschieden sich in einigen Punkten. Während an der BAM ein kommerziell erhältliches CPA-Ti:Saphir-Lasersystem eingesetzt wurde (s. Abschnitt 4.1), kam an der TU Wien ein speziell für die Erzeugung sehr kurzer fs-Laserpulse optimiertes regeneratives Verstärkersystem zum Einsatz, dessen Aufbau und Funktionsweise ausführlich in [SAR97] beschrieben ist. Zur Vermeidung der Pulsdauererweiterung infolge von Dispersionseffekten wurde dort für die Fokussierung der Laserstrahlung ein sphärischer Silberspiegel (Krümmungsradius 100 mm) eingesetzt. Um nichtlineare Effekte in der Luft infolge hoher Puls-Spitzenintensitäten zu vermeiden, wurden die verwendeten Si-Proben für Einzelpulsuntersuchungen bei hohen Fluenzen und Pulsdauern von 5 fs in einer leicht evakuierten Kammer ($p \approx 10^{-4}$ mbar) bearbeitet.

Durch diese Experimente konnte der aus der Literatur bekannte Bereich der Ablationsschwellen $\Phi_{abl}(\tau)$ von Silizium um *mehr als eine Größenordnung* erweitert werden [BON00e].

5.1.1 Einzelpuls-Bearbeitung

Typische Schädigungsbereiche in einer mit einzelnen Laserpulsen unterschiedlicher Fluenz an Luft bearbeiteten Si-Oberfläche sind in Abbildung 5.1 dargestellt ($\tau = 130$ fs, $\lambda = 800$ nm). Man erkennt in den lichtmikroskopischen Aufnahmen deutlich verschiedene Zonen, die sich mit steigender Fluenz ausbilden.

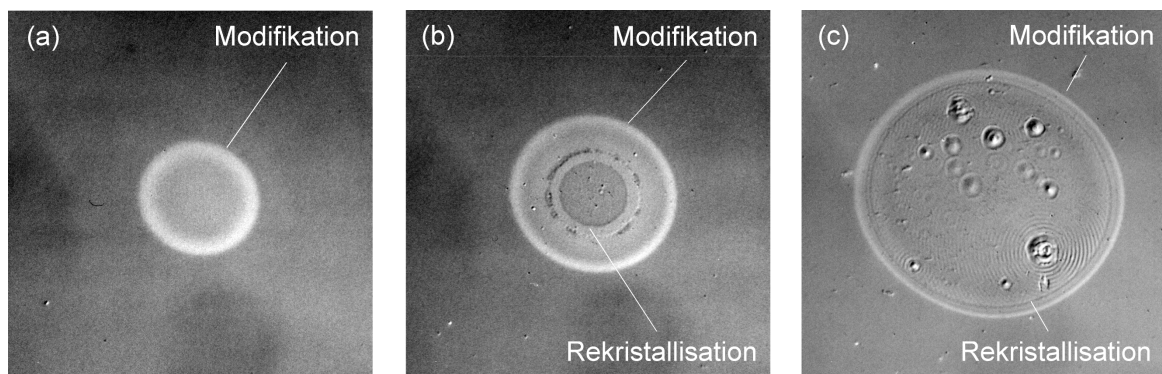


Abbildung 5.1: *Lichtmikroskopische Aufnahmen (differentieller Interferenzkontrast) von Silizium-Oberflächen nach der Ultrakurzpuls-Ablation an Luft mit einzelnen Laserpulsen unterschiedlicher Peak-Fluenz ($\tau = 130$ fs, $\lambda = 800$ nm, $N = 1$, $\Phi_0 = 0.42$ (a), 0.64 (b) und 3.7 J/cm² (c), linear polarisiert). Die Bilder zeigen jeweils einen Ausschnitt der Größe $70 \mu\text{m} \times 70 \mu\text{m}$.*

Nach der Behandlung mit Laser-Fluenzen bei etwa der doppelten Zerstörschwellfluenz erscheint die modifizierte Oberfläche einheitlich und glatt (a: $\Phi_0 = 0.42$ J/cm²). Diese Modifikation ist eine Amorphisierung der Oberfläche [LIU79], die zusätzlich durch eine Oxidation begleitet sein kann. Bei etwa der dreifachen Schwellfluenz bildet sich im zentralen Bereich eine zusätzliche Zone mit einer ringförmigen Berandung aus (b: $\Phi_0 = 0.64$ J/cm²), die als Rekrystallisationsbereich interpretiert wird [LIU79]. Infolge der Bearbeitung mit einem räumlich Gaußschen Strahlprofil nähern sich für steigende Peak-Fluenzen beide Schädigungsdurchmesser (Modifikation, Rekrystallisation) einander an. Zusätzlich kommt es in dem zentralen Bereich des bestrahlten Siliziums zu Schmelzen und Blasenbildungen, welche sich nach dem Abkühlen gerade in den Randbereichen der rekrystallisierten Zone durch erstarrte Kapillarwellen manifestieren. Diese erstrecken sich jedoch nicht bis in den äußeren modifizierten Bereich hinein (c: $\Phi_0 = 3.7$ J/cm²). Zum Zeitpunkt des “Einfrierens” der Kapillarwelle befand sich dieser modifizierte Bereich also bereits in einem festen Zustand. Derartige Blasenbildung konnte nur für Fluenzen oberhalb von etwa 1 J/cm² beobachtet werden ($\approx 4 \cdot \Phi_{th}$) und weist auf einen “explosiven” Ablationsprozeß hin (in Übereinstimmung mit den Beobachtungen aus [SHA83]).

Schwellen

Eine quantitative Auswertung der lichtmikroskopisch ermittelten Außendurchmesser der Modifikations- und Rekrystallisationsbereiche in Abhängigkeit von der Laser-Fluenz ergibt die in Abbildung 5.2 dargestellten Verläufe.

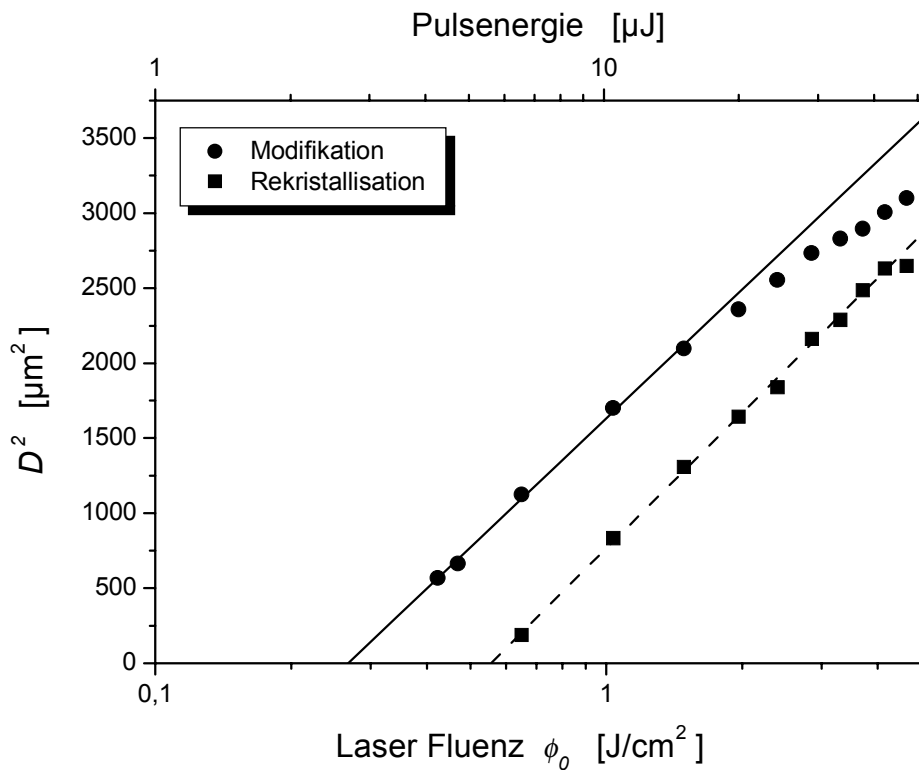


Abbildung 5.2: *Abhängigkeit der quadrierten Durchmesser unterschiedlicher Schädigungszonen in Silizium von der eingestrahnten Maximalflu-
enz ($\tau = 130$ fs, $\lambda = 800$ nm, $N = 1$, linear polarisiert). Die
Bearbeitung erfolgte an Luft.*

Die experimentellen Daten gehorchen in guter Näherung der theoretischen Vorhersage aus Gleichung (3.5), d.h. in der gewählten semi-logarithmischen Darstellung ergeben sich Geraden. Sie zeigen eine annähernd gleiche Steigung, aus denen ein Gaußscher $1/e^2$ -Strahlradius von $w_0 \approx 26$ µm ermittelt werden kann. Die bei hohen Fluenzen auftretenden Abweichungen vom linearen Verlauf sind auf Abweichungen vom idealen räumlichen Gaußprofil zurückzuführen. Aus der Extrapolation der Geraden ergeben sich für $D^2 \rightarrow 0$ zwei unterschiedliche Schwellflu-
enzen von $\Phi_{th}(1) = 0,26$ J/cm² für die Modifikation und $\Phi'_{th}(1) = 0,55$ J/cm² für die Rekristallisation.

Morphologie

Die für $\tau = 130$ fs beobachtete Blasenbildung konnte auch noch bei der Bestrahlung von Si mit wesentlich kürzeren Ti:Saphir-Laserpulsen durch AFM-Untersuchungen nachgewiesen werden. Abbildung 5.3 zeigt einen mit einem einzelnen 5-fs Ti:Saphir-Laserpuls an der TU Wien (Dr. M. Lenzner) erzeugten Ablationskrater ($\tau = 5$ fs, $\lambda = 780$ nm, $\Phi_0 = 7,7$ J/cm², $p \approx 10^{-4}$ mbar). Die AFM-Charakterisierung im Tapping-Modus erfolgte an der Fachhochschule Jena (G. Pfeiffer).

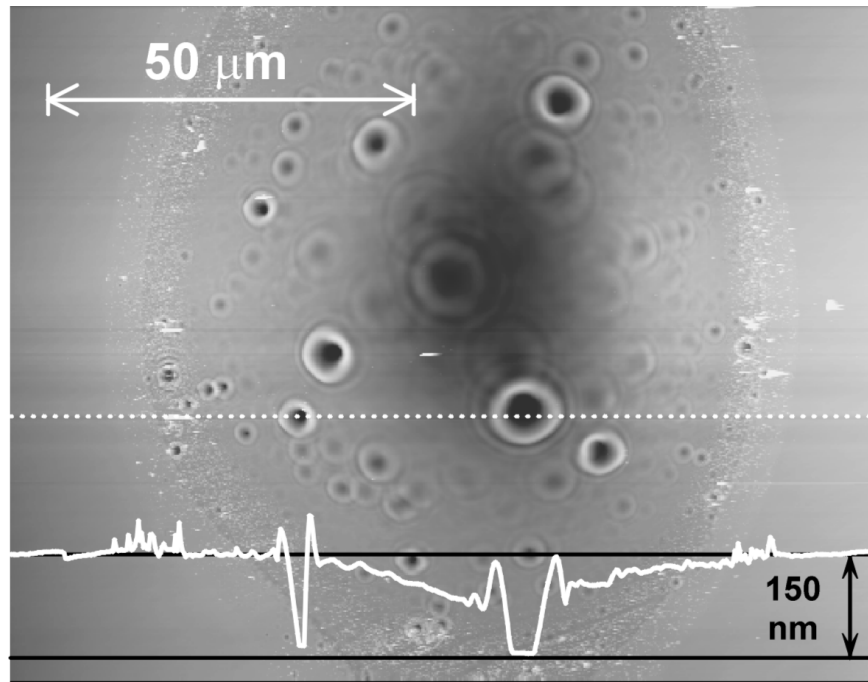


Abbildung 5.3: *AFM-Topographie eines Ablationskraters in Silizium, der mit einem einzelnen Ti:Saphir Laserpuls erzeugt wurde ($\tau = 5$ fs, $\lambda = 780$ nm, $N = 1$, $\Phi_0 = 7.7$ J/cm², linear polarisiert). Das Kraterprofil entlang der gestrichelten Linie ist im unteren Bildteil als weiße Kurve dargestellt.*

Innerhalb des Kraters sind zusätzliche kreisrunde Lochstrukturen zu erkennen, die auf eine lokale Blasenbildung zurückgeführt werden. Mit steigender Laser-Fluenz nimmt die Anzahl dieser Löcher und auch ihre Ausdehnung zu. Der physikalische Ursprung der Blasen ist nicht vollständig geklärt. Die Bildung der inhomogen verteilten Oberflächenstrukturen infolge von “Hot-Spots” im räumlichen Strahlprofil (die dann zu lokal unterschiedlicher Absorption führen) kann jedoch ausgeschlossen werden, da das eingesetzte fs-Lasersystem der TU Wien durch die Verwendung einer effizient räumlich filternden wellenleitenden Hohlleiter ein extrem glattes Strahlprofil aufweist [SAR97].

Trotzdem ist eine *lokal erhöhte Absorption* der Laserstrahlung denkbar, z.B. infolge von mikroskopisch kleinen Oberflächendefekten (Partikel, Kratzer etc.), welche letztlich zu lokal unterschiedlicher Ablation führt [MOS01]. Für die in Abbildung 5.3 gezeigten Blasenstrukturen ist dieser Mechanismus der inhomogenen Ablation durch Defekte jedoch auszuschließen, wie die folgende Argumentation zeigen wird: Unter der Annahme der indirekten Zwei-Photonenabsorption mit einem Koeffizienten von nur 1 cm/GW [REI73] als dominantem Mechanismus der Ladungsträgererzeugung läßt sich die Tiefe abschätzen, bis zu der die Laserstrahlung eindringt. Unter den angegebenen experimentellen Bedingungen ergibt sich für die Strahlungsintensität eine 1/e-Eindringtiefe von etwa 17 nm. Mit Hilfe der aus dem AFM-Bild ermittelten Lochfläche kann so ein absor-

bierendes Volumen errechnet werden. Es zeigt sich, daß in diesem Volumen ca. $7 \cdot 10^{12}$ Silizium-Atome enthalten sind. Diese Atomanzahl ist um mehr als zwei Größenordnungen kleiner als die Anzahl der eingestrahelten Photonen. Es läßt sich daraus schließen, daß die Absorption der Laserstrahlung stark gesättigt ist, so daß lokale Unterschiede in der Absorption durch Defekte keine Rolle mehr spielen können.

Die folgende Betrachtung zeigt, daß sich an der bestrahlten Silizium-Oberfläche infolge der Ultrakurzpuls-Anregung leicht sehr hohe Temperaturen in der Größenordnung 10^4 K einstellen können: Aus der in Abbildung 5.3 gezeigten AFM-Topographie des Ablationskraters läßt sich unmittelbar ablesen, daß die Energie der Laserstrahlung mindestens 150 nm in den Festkörper eingedrungen ist. Nimmt man anstelle der o.g. Abschätzung der $1/e$ -Eindringtiefe eher konservativ an, daß die optische Strahlung $d_{ex} = 1 \mu\text{m}$ tief in das Silizium vordringt, so läßt sich aus einer Energiebilanz unter Berücksichtigung des Schmelzens bei einer Temperatur von $T_m = 1690$ K eine anfängliche Oberflächentemperatur der Schmelze im Kraterzentrum abschätzen. Dabei wird ein Energietransport durch Wärmediffusion oder durch Ablationsprozesse vernachlässigt. Es ergibt sich daraus eine Mindesttemperatur $T_S = T_0 + \frac{(1-R) \cdot \Phi_0}{d_{ex} \cdot \rho_L \cdot c_L} - \frac{\Delta H_m}{\rho_L \cdot c_L}$. Mit der Umgebungstemperatur $T_0 = 300$ K, der spezifischen Schmelzwärme $\Delta H_m = 4200$ J/cm³ von Si [BÄU00] und der Reflektivität $R = 33\%$ [PAL85] ergibt sich mit $\rho_L \cdot c_L = 2.4$ J/cm³ · K [BÄU00] und der eingestrahelten Laser-Fluenz von $\Phi_0 = 7.7$ J/cm² ein Wert von $T_S \approx 2 \cdot 10^4$ K. Diese Temperatur liegt damit bei etwa der 5- bis 6-fachen Verdampfungstemperatur von Silizium unter Normalbedingungen ($T_v = 3510$ K) und ist somit deutlich größer als die kritische Temperatur T_{cr} , die für die meisten Materialien bei $(3..4) \cdot T_v$ anzusiedeln ist [ALL95].

Vor diesem Hintergrund ist die *Phasenexplosion* [MAR74] einer stark überhitzten Schmelzzone im optisch angeregten Silizium als Erzeugungsmechanismus der in Abbildung 5.3 gezeigten Blasen zu favorisieren: Durch die Einwirkung des Laserpulses wird die entstehende Schmelze auf Temperaturen nahe der kritischen Temperatur (T_{cr}) aufgeheizt. Sie zerfällt bei $T \approx 0.9 \cdot T_{cr}$ in einem explosionsartigen Prozeß in Phasengemisch aus Dampf und Flüssigkeitströpfchen [MIO99]. Je nach Menge der eingetragenen und (latent) gespeicherten Energie bilden sich so in der verbleibenden Schmelzschicht bis zum Zeitpunkt ihres Erstarrens unterschiedlich große Blasenstrukturen aus (größere Ausdehnungen bei höheren Fluenzen).

Eine zusätzlicher Aspekt bei der Entstehung der Blasen könnte für moderate Fluenzen in der auf dem Silizium vorhandenen nativen Oxidschicht liegen (s.o.). Diese Deckschicht ist bei der Bearbeitungswellenlänge nahezu transparent, behindert aber für geringe Fluenzen den Materialabtrag aufgrund ihrer größeren thermischen Stabilität (*“frustrierte Ablation”*). Ein derartiges Verhalten der durch eine Oxidschicht behinder-

ten fs-Ablation ($\tau = 100$ fs, $\lambda = 620$ nm) von Silizium wurde mit Hilfe der Kurzzeit-Photoemissions-Elektronenmikroskopie (PEEM) beobachtet [WEI98]. Erst oberhalb einer bestimmten Fluenz (s.o.) wird der lokale thermisch erzeugte Druck durch die Ablation so groß, daß die Oxidschicht aufplatzt (vgl. Abbildung 5.1c). Als Analogie wäre die Haut auf kochender Milch zutreffend, wenn sie von Dampfblasen durchdrungen würde.

Die Ausbildung von Blasen in Silizium ist also - unabhängig von der Pulsdauer - ein universelles thermisches Phänomen bei der Ultrakurzpuls-Bestrahlung. Es paßt zu der durch zeitlich und räumlich aufgelöste Untersuchungen gemachten Beobachtung der Plasmabildung in fs-bestrahltem Silizium, daß die Materialzerstörung durch einen Materietransport auf einer wesentlich längeren Zeitskala als der Laserpulsdauer eintritt, d.h. lange nachdem die Bestrahlung der Si-Oberfläche stattgefunden hat [LIN00].

μ -Raman-Spektroskopie

Um die Veränderungen in der Kristallstruktur infolge der Ultrakurzpuls-Laserbestrahlung beobachten zu können, wurden an repräsentativen Einzelpuls-Kraterstrukturen Mikro-Raman-spektroskopische Analysen durchgeführt. Diese erfolgten im Wellenzahlbereich zwischen 100 und 1300 cm^{-1} mit optischen Anregungsleistungen eines Ar^+ -Lasers von $P(\lambda = 514.5 \text{ nm}) = 10$ mW. Die zugehörigen Strahlungsintensitäten auf der Probe betragen etwa 110 kW/cm^2 (s. Anhang A.7).

Identifikation von Kristallphasen

Abbildung 5.4 zeigt Mikro-Raman-Spektren aus typischen Oberflächenbereichen der mit einem einzelnen Laserpuls bearbeiteten Si-Oberfläche ($\tau = 130$ fs, $\lambda = 800$ nm, $\Phi_0 = 0.42 \text{ J}/\text{cm}^2$). Im oberen Abbildungsteil ist das Referenzspektrum einer unbestrahlten Probenregion (Pos. 1) dargestellt, während im unteren Teil das unter identischen Meßbedingungen aufgezeichnete Raman-Signal aus dem zentralen Kraterbereich (Pos. 2) abgebildet ist.

Beide Spektren werden in der gewählten Anregungsgeometrie durch das intensive Raman-aktive Signal der $\Gamma_{25'}$ -TO-Mode des *monokristallinen Wafermaterials* c-Si(111) dominiert [TEM73]. Dieses Signal erscheint im Referenzspektrum der unbearbeiteten Oberfläche bei einer Wellenzahl von $\tilde{\nu}_{\text{TO}} = 520.5 \text{ cm}^{-1}$ (Abbildung 5.4, Pos. 1).

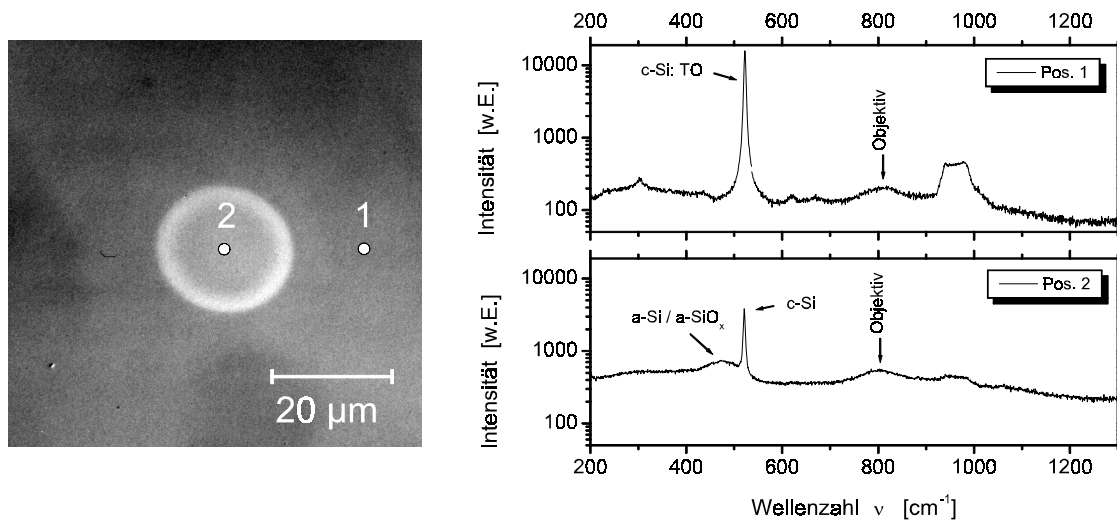


Abbildung 5.4: Mikro-Raman-Spektren ($P = 10 \text{ mW}$) der mit einem einzelnen fs-Laserpuls bearbeiteten Si(111)-Oberfläche ($\tau = 130 \text{ fs}$, $\lambda = 800 \text{ nm}$, $\Phi_0 = 0.42 \text{ J/cm}^2$). Zur Orientierung ist zusätzlich eine lichtmikroskopische Aufnahme (differentieller Interferenzkontrast) des Laserkraters mit einer Zuordnung der Analysepositionen und der Meßfleck-Größen gezeigt (Abbildung 5.1a).

In der laserbearbeiteten Zone (Pos. 2) kann zusätzlich eine breite asymmetrische Raman-Bande mit einem Maximum bei etwa 473 cm^{-1} nachgewiesen werden. Diese ist entweder auf die Existenz einer amorphen Silizium-Phase (a-Si) oder auch auf amorphe Siliziumoxide (a-SiO_x) zurückzuführen [ROO91], [RIN00]. Da jedoch der Wirkungsquerschnitt für Raman-Streuung in a-SiO_x mit steigendem Sauerstoffgehalt geringer wird, ist es in dem vorliegenden Fall wahrscheinlich, daß das Signal dieser Raman-Bande durch a-Si erzeugt wird [KUC96]. Ein Beitrag von Siliziumoxiden ist jedoch nicht auszuschließen. Die breite Bande um 810 cm^{-1} ist nicht durch die Probe verursacht, sondern vom eingesetzten Mikroskop-Objektiv.

Die Koexistenz von Signalen amorpher und kristalliner Phasen im Raman-Spektrum weist darauf hin, daß das monokristalline Substratmaterial durch eine dünne amorphisierte Schicht bedeckt ist, die von der anregenden Ar⁺-Laserstrahlung durchdrungen werden kann. Aus dieser Tatsache läßt sich unter Annahme einer einheitlichen Deckschicht aus reinem a-Si mit den gemessenen Raman-Intensitäten des TO-Peaks (c-Si) eine Schichtdicke im Zentrum der laserbearbeiteten Region berechnen (Pos. 2). Unter Verwendung des Lambert-Beerschen-Absorptionsgesetzes ($\exp(-2 \cdot \alpha \cdot d_a) = I_{TO}(\text{Pos. 2})/I_{TO}(\text{Pos. 1})$) ergibt sich mit Hilfe des linearen Absorptionskoeffizienten $\alpha(\text{a-Si}, 514.5 \text{ nm}) = 2.5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ [PAL85] aus dem experimentell ermittelten Peakhöhen-Verhältnis $I_{TO}(\text{Pos. 2})/I_{TO}(\text{Pos. 1}) \approx 0.22$ (vgl. Abbildung 5.4) ein Wert

von $d_a \approx 30$ nm. Infolge der fs-Laserbestrahlung ist auf dem einkristallinen Silizium also eine sehr dünne amorphe Deckschicht entstanden. Dies ist konsistent mit den lichtmikroskopisch beobachteten Unterschieden in den modifizierten Bereichen (Abbildung 5.1), denn im sichtbaren Spektralbereich unterscheiden sich die Reflektivitäten von amorphem und kristallinem Silizium (z.B. gilt bei der größten spektralen Empfindlichkeit des Auges für $\lambda = 555$ nm: $R(\text{a-Si}) = 43$ % und $R(\text{c-Si}) = 36$ % [PAL85]). Die laserinduzierte Amorphisierung konnte ebenfalls bei der Bestrahlung von Silizium mit ps-Pulsdauern beobachtet werden [LIU79]. Dort wurden übereinstimmend Schichtdicken von $d_a \approx 30$ nm nachgewiesen (c-Si(111), $\tau = 20$ ps, $\lambda = 266$ nm).

Mechanische Spannungen

In den laserbearbeiteten Zonen, in denen neben kristallinen zugleich auch amorphe Phasen nachgewiesen wurden, konnten zusätzlich Verschiebungen des TO-Signals zu größeren Wellenzahlen beobachtet werden (bis zu 3 cm^{-1}). Für kristallines Silizium existiert nach Gleichung (A.7) eine lineare Beziehung zwischen der Verschiebung des Raman-Signals der TO-Mode $\Delta\tilde{\nu}_{\text{TO}}$ gegenüber der ungestörten Position (s.o.) und der (uniaxialen) inneren Spannung σ . Die Proportionalitätskonstante hat für c-Si den Wert $\psi_{\text{TO}} \approx -0.5 \text{ GPa/cm}^{-1}$, d.h. eine Signalverschiebung zu größeren Wellenzahlen ($\Delta\tilde{\nu}_{\text{TO}} > 0$) weist auf *kompressive mechanische Spannungen* hin [DEW98]. Die detektierten Wellenzahlverschiebungen $\leq +3 \text{ cm}^{-1}$ deuten also auf innere Spannungen von bis zu -1.5 GPa hin, was etwa einem Fünftel der kritischen Bruchbelastung von $\approx 7 \text{ GPa}$ entspricht. Die beobachteten Werte sind damit deutlich größer als die üblicherweise verbleibenden inneren Spannungen in thermisch ($900\text{-}1200 \text{ }^\circ\text{C}$) oxidierten SiO_2 -Schichten auf Si (-0.2 bis -0.3 GPa) oder in polykristallinen Silizium-Schichten auf Si (-0.1 bis -0.3 GPa) [HU91]. Eine mögliche Ursache für die mechanischen Spannungen im bestrahlten Probenbereich ist die Veränderung der Materialdichte von Silizium bei dem Übergang von der kristallinen in die amorphe Phase. So wurde beispielsweise eine Dichteverkleinerung um etwa 1.8 % bei der Amorphisierung von c-Si durch Ionen-Implantation beobachtet [ROO91]. Die zugehörige Zunahme des spezifischen Volumens erzeugt dann kompressive innere Spannungen. Zusätzlich bewirken die gegenüber c-Si geringeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten von a-Si bzw. a- SiO_2 beim Abkühlen des amorphisierten Bereiches ebenfalls kompressive Spannungen in der Übergangszone zwischen dem Wafermaterial und der modifizierten Deckschicht [HU91], [VOL93].

Die Untersuchung der zentralen Kraterbereiche (mit steigender Peak-Fluenz erzeugt) ergab, daß für ausreichend große Fluenzen $\Phi_0 \geq 0.64 \text{ J/cm}^2$ keine amorphen Signalanteile mehr nachgewiesen werden konnten und in diesem Falle auch keine TO-Peak-Verschiebungen zu beobachten waren. Zugleich wurde allerdings eine Vergrößerung der Halbwertsbreite des TO-Signals um einen Faktor von etwa 1.3 beobachtet.

In Kombination sprechen diese Beobachtungen für eine (wahrscheinlich mikrokristalline) *Rekristallisation* des während der Laserbearbeitung aufgeschmolzenen Siliziums.

Die hier beschriebenen Ergebnisse der Amorphisierung bzw. Rekristallisation sind konsistent mit den Beobachtungen von J.M. Liu und seinen Mitarbeitern, die einen Fluenzbereich zwischen 0.2 und 0.26 J/cm² für die Amorphisierung von c-Si(111) im Falle der Bestrahlung mit ps-Laserpulsen ($\tau = 20$ ps, $\lambda = 532$ nm) angeben [YEN82]. Ähnliche Beobachtungen ($\Phi_a \in [0.2, 0.3]$ J/cm²) wurden auch bei der Bestrahlung von c-Si(100) mit ns-Laserpulsen im ultravioletten Spektralbereich gemacht ($\tau = 2.5$ ns, $\lambda = 347$ nm) [THO83].

5.1.2 Mehrpuls-Bearbeitung

Neben der Bestrahlung von Si mit einzelnen fs-Laserpulsen wurde auch das Ablationsverhalten bei der Anwendung mehrerer Laserpulse ($N < 500$) je Stelle charakterisiert. Die beiden folgenden Teilabschnitte beleuchten zum einen die Mehrpuls-Zerstörschwellen des Materials im Hinblick auf ein *Akkumulationsverhalten* und zum anderen die in Silizium beobachteten morphologischen Erscheinungen wie periodische *Ripple-Strukturen* und eine besonders stark ausgeprägte *Mikrosäulenbildung*. Zusätzlich wird auch die Tiefe der beeinflussten Ablationsbereiche untersucht, die mit mehreren Laserpulsen bestrahlt wurden.

Akkumulationsverhalten

In Analogie zu den beschriebenen Einzelpuls-Experimenten wurde zunächst die Entwicklung des Durchmessers der verschiedenen Schädigungszonen in Abhängigkeit von der eingestrahnten Laser-Fluenz bei unterschiedlicher Pulsanzahl N pro Stelle untersucht. Wenn mehrere Pulse je Probenort eingestrahlt werden, lassen sich aufgrund morphologischer Veränderungen und gleichzeitiger Redeposition ablatierten Materials die verschiedenen Modifikationszonen in den bestrahlten Bereichen nicht mehr ausreichend deutlich unterscheiden. Deswegen wurde in der nachfolgenden Analyse nur noch der stets zugängliche Außendurchmesser der geschädigten Bereiche im Hinblick auf eine Bestimmung der Zerstörschwelle $\Phi_{th}(N)$ ausgewertet.

Dabei wurde beobachtet, daß die *Zerstörschwelle* von Si mit steigender Pulsanzahl je Stelle sinkt. Die folgende Abbildung 5.5 verdeutlicht dieses *Akkumulationsverhalten*, indem $N \cdot \Phi_{th}(N)$ doppelt-logarithmisch als Funktion von N dargestellt ist (s. Abschnitt 3.1.3). Nach Gleichung (3.6) zeigt sich in der gewählten Darstellung eine Gerade, deren Steigung ξ ein Maß für die Stärke der Akkumulation ist.

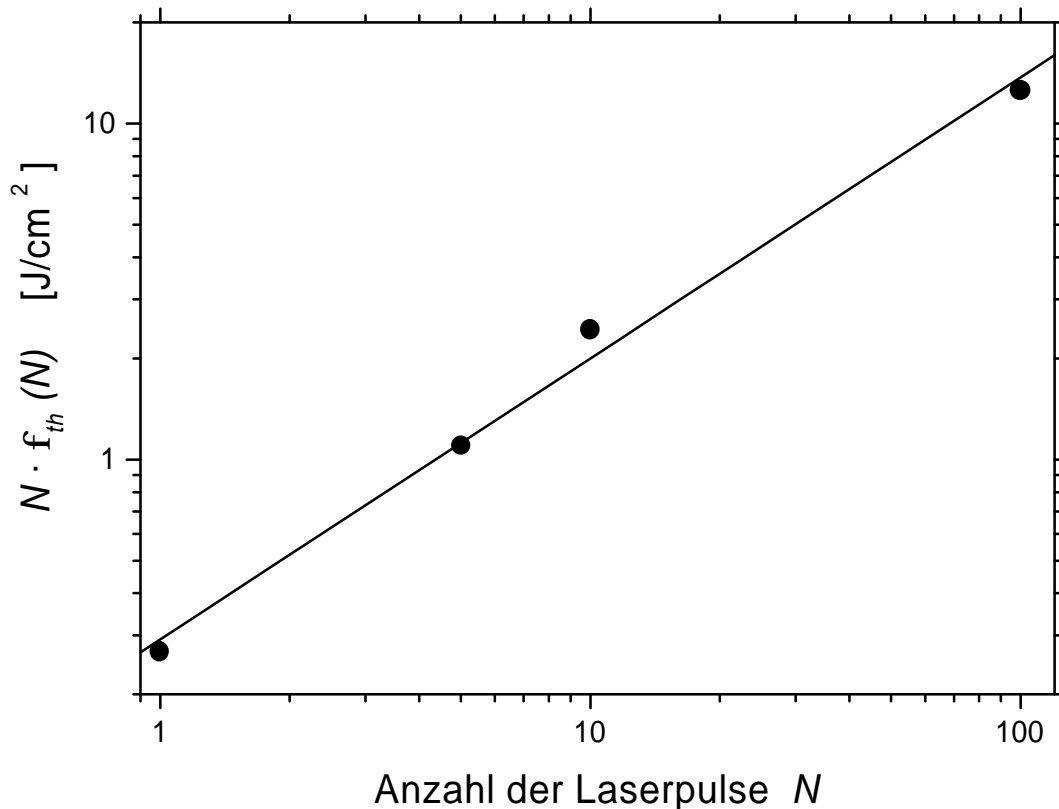


Abbildung 5.5: *Akkumulierte Fluenz $N \cdot \Phi_{th}(N)$ an der Zerstörschwelle von Silizium in Abhängigkeit von der Pulsanzahl N ; bearbeitet an Luft mit ultrakurzen Laserpulsen ($\tau = 130$ fs, $\lambda = 800$ nm, 10 Hz, linear polarisiert).*

In dem vorliegenden Fall ergibt sich für Silizium mit $\xi = 0.84$ ein deutlich von 1 abweichender Wert. Dies weist klar darauf hin, daß auch in dem Halbleiter Silizium innere Spannungen (nachgewiesen durch μ -RS) bei der Materialzerstörung eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielen. Diese Spannungen können zur Schädigung infolge einer Materialermüdung bei repetitiver Bestrahlung der gleichen Probenstelle führen, aber auch direkt auf die thermophysikalischen Materialeigenschaften wirken. So besitzt beispielsweise unter kompressiven Spannungen stehendes Silizium reduzierte Schmelz- und Verdampfungstemperaturen.

Ablationsschwelle

Für große Pulsanzahlen bilden sich Krater mit scharfen Kanten aus, welche eine experimentelle Bestimmung der *Ablationsschwelle* Φ_{abl} gestatten. Daher wurde eine Pulsanzahl von $N = 100$ Laserpulsen je Probenstelle gewählt, um über die Kraterdurchmesser die Pulsdauerabhängigkeit der Ablationsschwelle mit zwei unterschiedlichen Ti:Saphir-Lasersystemen (TU Wien / BAM) an identischem Probenmaterial zu untersuchen. Die Auswertung erfolgte nach dem bereits für die Einzelpuls-Modifikationen vorgestellten Verfahren. Abbildung 5.6 zeigt die Ergebnisse dieser Analyse.

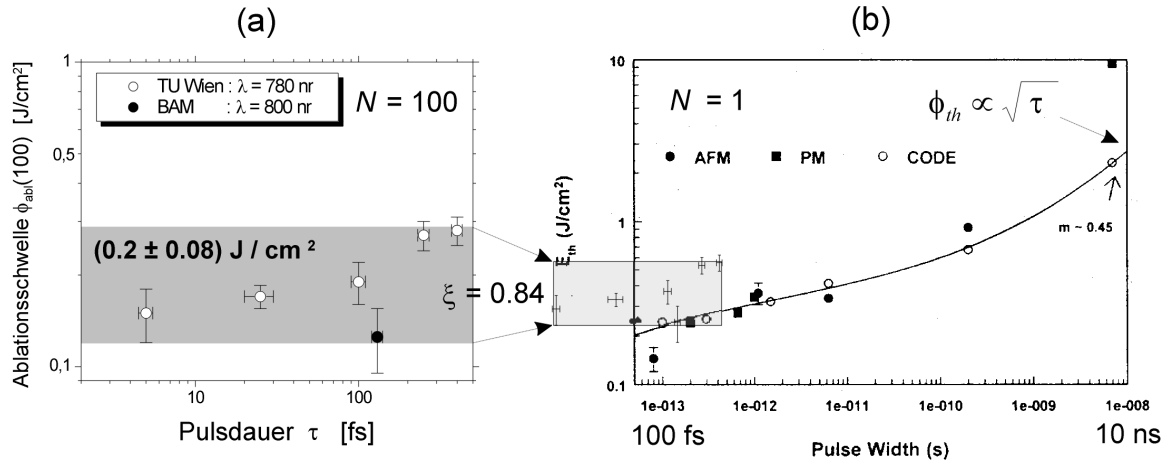


Abbildung 5.6: *Pulsdauerabhängigkeit der Schwellfluenz für die Ablation von n -Si(111) mit $N = 100$ Laserpulsen je Stelle an Luft (a). Ein Vergleich mit Werten aus [PRO96] ist in (b) dargestellt. Weitere Erläuterungen s. Text.*

Im linken Abbildungsteil (a) sind die an Luft beobachteten Ablationsschwellen von n -Si(111) für $N = 100$ Laserpulse je Stelle im Pulsdauerbereich zwischen 5 und 400 fs dargestellt (offene Kreissymbole: $\lambda = 780$ nm, volles Kreissymbol $\lambda = 800$ nm). Die beobachtete Ablationsschwelle ist nahezu konstant und liegt im Bereich $\Phi_{abl}(100) = (0.20 \pm 0.08) \text{ J/cm}^2$ (a, grau unterlegt).

Mit der *Annahme*, daß der für $\tau = 130$ fs ermittelte Akkumulationsparameter $\xi = 0.84$ des Materials Silizium nicht von der Pulsdauer abhängt, lassen sich mit Hilfe von Gleichung (3.6) die für $N = 100$ ermittelten Ablationsschwellen auch in einen anderen Pulsanzahlbereich transformieren, um sie mit bereits publizierten Ablationsschwellfluenzen vergleichen zu können. Dieses Vorgehen ergibt für Pulsdauern zwischen 5 und 400 fs Einzelpuls-Ablations-Schwellfluenzen von $\Phi_{abl}(1) = (0.42 \pm 0.17) \text{ J/cm}^2$. Für den direkten Vergleich wurde dieses Fluenz-Intervall auch in den rechten Teil (b) der Abbildung 5.6 eingezeichnet, welcher die Pulsdauerabhängigkeit der Einzelpuls-Verdampfungsschwelle von Silizium im Pulsdauerbereich zwischen 80 fs und 10 ns für die Bearbeitungswellenlänge $\lambda = 800$ nm zeigt (aus [PRO96]).

Die vorgestellten Meßergebnisse beleuchten das akkumulative Zerstörungsverhalten ($\xi < 1$) von Silizium und erweitern den bisher bekannten Bereich der Pulsdauerabhängigkeit der Ablationsschwelle des Materials um mehr als eine Größenordnung. Ähnlich wie in Metallen (Gold) [WEL99] - jedoch anders als in transparenten Dielektrika [LEN99b] - ist die Schwellfluenz der Ablation von Silizium im fs-Pulsdauerbereich annähernd konstant.

Diese Konstanz der Ablationsschwelle läßt physikalische Rückschlüsse auf den dominanten Ladungsträgererzeugungs-Mechanismus zu, der die Materialzerstörung in Sili-

zium bewirkt. Im Gegensatz zu Metallen werden ausreichend viele freie Ladungsträger im Leitungsband (LB) in Halbleitern erst durch die Photoanregung erzeugt. Eine Zerstörung des Materials durch Ablation setzt ein, wenn eine kritische Anzahl von Ladungsträgern im Leitungsband überschritten wird (Si: $N_e^{(kr)} \approx 2 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, [PRO98]). Das zeitliche Skalierungsverhalten der Ablationsschwelle $\Phi_{abl}(\tau)$ unterscheidet sich jedoch für verschiedene Mechanismen der Erzeugung von Elektronen im LB. So führt die *Mehr-Photonenabsorption* mit kürzer werdenden Laserpulsen zu einer sinkenden Schwellfluenz, während die lineare Absorption oder der Mechanismus der *Avalanche-Ionisation* eine konstante Ablationsschwelle bewirken (Abschnitt 2.1.3).

Die sinkende Ablationsschwelle bei der Mehr-Photonenabsorption wird anschaulich klar, denn für kleinere Pulsdauern τ vergrößert sich bei konstanter Peak-Fluenz Φ_0 die Spitzenintensität I_0 der Laserstrahlung linear ($\Phi_0 \propto I_0 \cdot \tau$). Dadurch wächst die Wahrscheinlichkeit für die Mehr-Photonenabsorption ($\propto I_0^m$, m : Anzahl der absorbierten Photonen), d.h. die Anzahl der durch Multi-Photonenabsorption erzeugten Elektronen im LB steigt dann stark an. Eine konstante Elektronendichte $N_e^{(kr)}$ wird daher mit kleinerer Pulsdauer τ schon mit einer geringeren Fluenz erreicht. Eine exakte Analyse dieses physikalischen Prozesses liefert für die reine m -Photonenabsorption das zeitliche Skalierungsverhalten $\Phi_{abl}(\tau) \propto \tau^{\frac{m-1}{m}}$ (s. Gleichung (2.8)). Für $m = 1$ (lineare Absorption) ist die Ablationsschwelle unabhängig von der Laserpulsdauer.

Zusätzlich kann durch den Prozeß der inversen Bremsstrahlung die Avalanche-Ionisation eintreten, wenn schon während des Laserpulses eine ausreichende Anzahl von Seed-Elektronen im LB vorhanden ist. Die Rate für die Erzeugung solcher zusätzlicher Elektronen ist proportional zur einfallenden Intensität. Bei konstanter Peak-Fluenz wächst die Spitzenintensität proportional mit der Pulsdauer. Zugleich reduziert sich jedoch die für die Ladungsträgererzeugung (Avalanche-Ionisation) zur Verfügung stehende Zeit ebenfalls linear mit τ . Die Ablationsschwelle ist dann unabhängig von der Laserpulsdauer ($\Phi_{abl}(\tau) = \text{Const.}$, s. Gleichung (2.7)).

Aus den hier gezeigten Untersuchungen der Ablationsschwelle läßt sich daher ableiten, daß die Avalanche-Ionisation oder die lineare Absorption im Pulsdauerbereich zwischen 5 und 400 fs den dominanten Zerstörungs-Mechanismus für die Mehrpuls-Bestrahlung des gewählten Silizium-Materials darstellen. Dies bestätigt die Arbeiten von G. Mourou und Mitarbeitern im Pulsdauerbereich $\tau \geq 80$ fs [PRO98] und zeigt, daß die Multi-Photonenabsorption bis hin zu $\tau = 5$ fs nur eine untergeordnete Rolle spielt. In der zitierten Literaturstelle wird durch vergleichenden Untersuchungen bei unterschiedlichen Bearbeitungswellenlängen zudem gezeigt, daß die Avalanche-Ionisation bei der Materialzerstörung dominiert.

Die im gesamten untersuchten Pulsdauerbereich (5 bis 400 fs) beobachteten Phänomene der Amorphisierung, Rekristallisation und Blasenbildung sind in Silizium universelle thermische Begleiterscheinungen des Schmelzens und der Ablation, die jedoch zeitlich erst ablaufen, wenn der Laserpuls bereits vorbei ist ($\tau \ll \tau_{e-ph} < t$).

Morphologien

Die Bestrahlung einer Si-Oberfläche mit einer steigenden Anzahl von ultrakurzen Laserpulsen je Stelle führt zu einer Reihe morphologischer Oberflächenveränderungen, z.B. Ripples und Mikrosäulen.

Periodische Ripple-Strukturen

Für moderate Pulsanzahlen ($N \approx 5-10$) bilden sich bei linear polarisierter Strahlung charakteristische periodische Ripple-Muster aus (deren Gittervektor in der Polarisationssebene der Strahlung liegt). Dieses Phänomen konnte für die Bestrahlung mit einzelnen Pulsen nicht beobachtet werden, was auf einen Rückkopplungs-Mechanismus bei der Ausbildung dieser Oberflächenstrukturen hinweist. Abbildung 5.7 zeigt den zentralen Bereich einer typische Schädigungszone in Si, die mit 5 Laserpulsen erzeugt wurde ($\tau = 130$ fs, $\lambda = 800$ nm, $\Phi_0 = 0.42$ J/cm²).

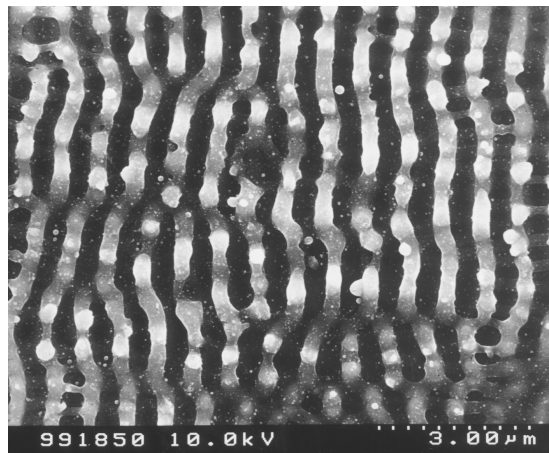


Abbildung 5.7: *REM-Aufnahme (0°) des zentralen Bereichs einer Schädigungszone in Si, die mit $N = 5$ linear polarisierten Laserpulsen an Luft erzeugt wurde ($\tau = 130$ fs, $\lambda = 800$ nm, 10 Hz, $\Phi_0 = 0.42$ J/cm²).*

Die Ripples weisen mittlere laterale Perioden $\bar{\Lambda}$ zwischen 650 und 750 nm auf, was vergleichbar mit der Laserbearbeitungswellenlänge ist. Zusammen mit der beobachteten Orientierung relativ zur eingestrahnten Polarisationssebene der Laserstrahlung, weist dieses Phänomen auf einen *Interferenzeffekt* mit anschließender lokaler Feldstärke-Überhöhung hin [GUO82]. Eine ausführlichere Diskussion solcher “Wellenlängen-Ripples” erfolgt im Abschnitt 5.2.2 anhand von Beobachtungen für das Material InP.

Die beschriebenen periodischen Oberflächenstrukturen zeigen sich auch noch bei der Bestrahlung mit Laserpulsen der Dauer 5 fs [BON00e].

Mikrosäulen

Eine weiter erhöhte Pulsanzahl ($N \approx 100$) führt in Silizium zu der Ausbildung von Mikrosäulen, die sogar über die ursprüngliche Probenoberfläche herausragen können. Dabei wurde beobachtet, daß eine gewisse Mindestanzahl von Laserpulsen je Stelle benötigt wird, um den Wachstumsprozeß der Säulen zu starten. Die Entwicklung solcher Säulenstrukturen bei fixierter Pulsanzahl je Stelle ($N = 100$) mit ansteigender Peak-Fluenz Φ_0 ist in Abbildung 5.8 gezeigt.

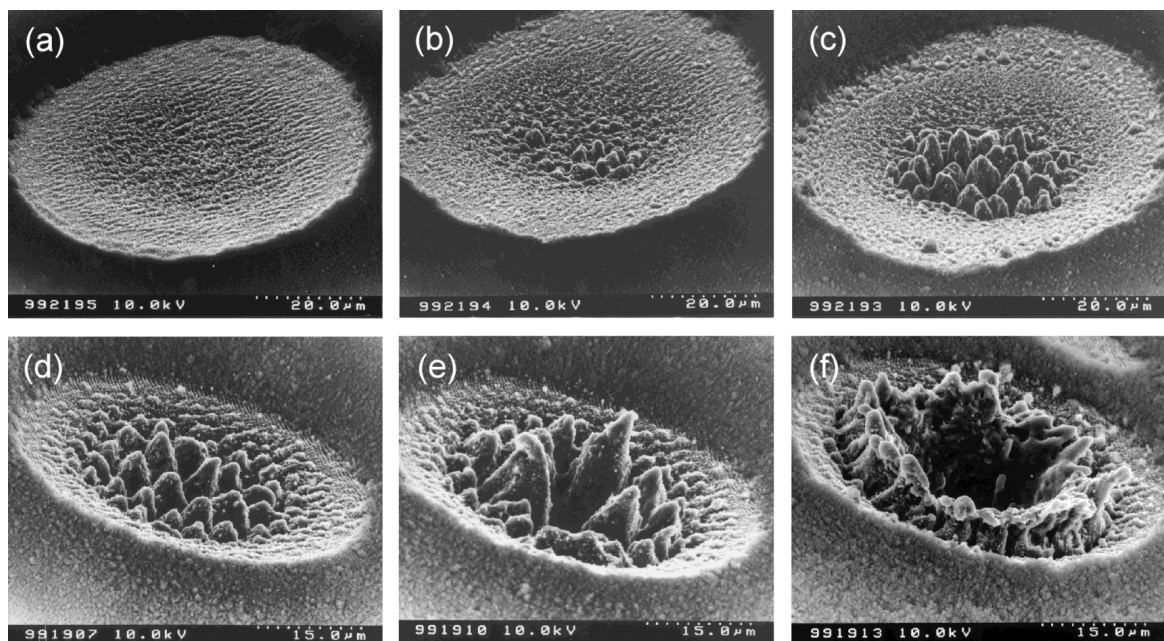


Abbildung 5.8: REM-Aufnahmen (60°) verschiedener Schädigungszonen in Si, die durch $N = 100$ linear polarisierte Laserpulse mit steigender Peak-Fluenz an Luft erzeugt wurden. Die Krater in (a-c) wurden an der TU Wien erzeugt ($\tau = 100$ fs, $\lambda = 780$ nm, 1 kHz, $\Phi_0 = 1.0$ (a), 1.3 (b), 1.8 J/cm² (c)), während die Strukturen (d-f) an der BAM generiert wurden ($\tau = 130$ fs, $\lambda = 800$ nm, 10 Hz, $\Phi_0 = 2.0$ (d), 2.8 (e), 4.1 J/cm² (f)).

Die Krater (a-c) stammen aus einem Experiment an der TU Wien ($\tau = 100$ fs, $\lambda = 780$ nm, $\Phi_0 = 1.0$ bis 1.8 J/cm²), während die Strukturen (d-f) an der BAM erzeugt wurden ($\tau = 130$ fs, $\lambda = 800$ nm, $\Phi_0 = 2.0$ bis 4.1 J/cm²). Bei einer vergleichsweise geringen Fluenz von 1 J/cm² (etwa 5..6-fach oberhalb der Ablationsschwelle) bildet sich ein gleichförmiger Krater mit einem rauhen Boden (a). Mit ansteigender Fluenz wachsen kleine konische Strukturen im zentralen Kraterboden auf, welche das Anfangsstadium der Mikrosäulen darstellen (b und c). Die laterale und vertikale Ausdehnung

dieser Strukturen hängt stark von der lokalen Fluenz ab. Im Zentrum der bestrahlten Fläche sind die Säulen breiter, höher und spärlicher gesät. In der Randregion erscheinen sie hingegen dichter gepackt und kleiner. Bis zu einer Fluenz von etwa $\approx 2 \text{ J/cm}^2$ werden die Säulen in der Kratermitte gebildet (c und d), während sie bei noch größeren Fluenzen ($\Phi_0 = 2.8 \text{ J/cm}^2$) ein eher “Kronen-artiges” Erscheinungsbild zeigen. In diesem Stadium können die Mikrosäulen sogar über die ursprüngliche Oberflächenebene herausragen (e), ein deutlicher Hinweis auf Redeposition. Für noch größere Fluenzen von $\Phi_0 \approx 4.1 \text{ J/cm}^2$ kann eine “Vulkan-ähnliche” Kraterstruktur beobachtet werden (f). Diese wird wahrscheinlich infolge nicht komplett aus dem Zentrum ausgestoßenen Materials gebildet, das sich an den inneren Kraterwänden ablagert, wenn bei der Bearbeitung an Luft eine kritische Lochtiefe überschritten wird.

Für eine quantitative Analyse der bereits beschriebenen Fluenzabhängigkeit der Säulenabstände wurde eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme (0°) einer Schädigungszone in Silizium ($\tau = 130 \text{ fs}$, $\lambda = 800 \text{ nm}$, 10 Hz , $N = 100$, $\Phi_0 = 1.5 \text{ J/cm}^2$) herangezogen (Abbildung 5.9).

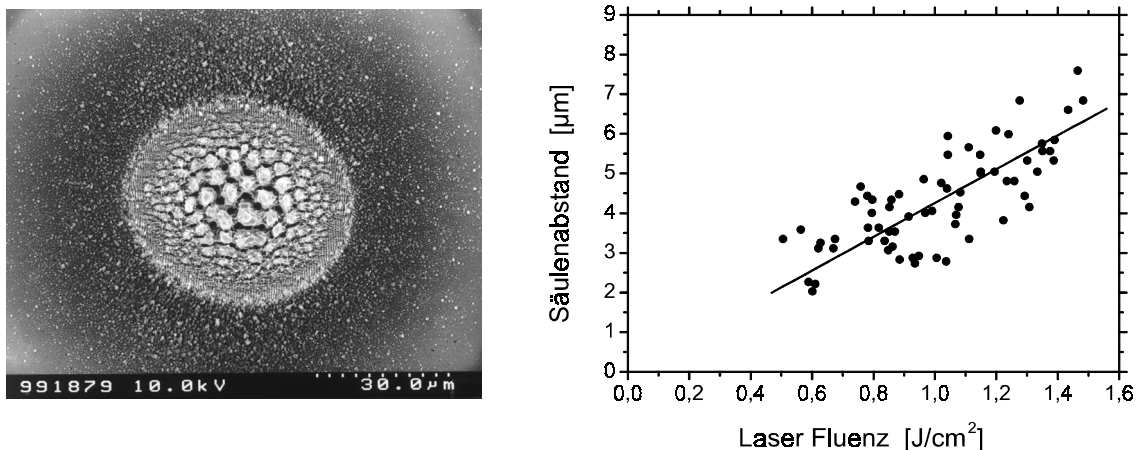


Abbildung 5.9: REM-Aufnahme (0°) einer Schädigungszone in Si ($\tau = 130 \text{ fs}$, $\lambda = 800 \text{ nm}$, 10 Hz , $N = 100$, $\Phi_0 = 1.5 \text{ J/cm}^2$, Bearbeitung an Luft). Der rechte Abbildungsteil zeigt eine Analyse der Säulenabstände in Abhängigkeit von der lokalen Fluenz (s. Text).

Aus den bekannten Parametern des verwendeten räumlich Gaußschen Strahlprofils (Φ_0 und w_0), läßt sich jedem Punkt der Oberfläche eindeutig eine lokale Fluenz zuordnen. Für die weitere Auswertung der Säulenabstände A_S wurde jedem Mittelpunkt der Verbindungsline zwischen zwei benachbarten Mikrosäulen ein Wertepaar (Φ , A_S) zugeordnet (rechter Teil der Abbildung). Es zeigt sich, daß eine Bildung von deutlich ausgeprägten Mikrosäulen unter den gewählten experimentellen Bedingungen nur oberhalb von etwa 0.5 J/cm^2 zu beobachten ist. Der Säulenabstand wächst annähernd linear bis zur eingestrahelten Maximalfluenz von $\Phi_0 = 1.5 \text{ J/cm}^2$.

Solch ein linearer Verlauf zwischen Säulenabstand A_S und lokaler Fluenz Φ wurde kürzlich für Fluenzen in der Nähe der Schmelzschwelle in einem theoretischen Modell zur Bildung periodischer Ablationsstrukturen in Halbleitern infolge der Einwirkung ultrakurzer Laserpulse vorhergesagt [EME00]:

$$A_S = \frac{\varepsilon}{c_v T_m + \Delta H_m} \cdot \Phi \quad (5.1)$$

Darin bezeichnen T_m die Schmelztemperatur, ΔH_m die spezifische Schmelzwärme und c_v die spezifische Wärmekapazität des unbestrahlten Materials. Der einheitenlose Parameter ε faßt weitere Abhängigkeiten von Festkörpereigenschaften des bestrahlten Materials zusammen, die im vorliegenden Fall jedoch experimentell nicht zugänglich waren. Daher wurde ε hier lediglich als anzupassende Konstante verwendet. Mit den experimentell ermittelten Säulenabständen und $T_m = 1.7 \cdot 10^3$ K, $\Delta H_m = 4200$ J/cm³ und $c_v = 3$ J/(cm³·K) für Silizium [EME00] liefert eine lineare Regression gemäß Gleichung (5.1) einen Wert von $\varepsilon \approx 4.0$ (durchgezogene Linie im rechten Teil der Abbildung 5.9).

Experimentelle Vergleichswerte zur Fluenzabhängigkeit der mittleren Säulenabstände stehen derzeit lediglich durch eine Untersuchung der Bildung von Si-Mikrosäulen in einer umgebenden SF₆-Atmosphäre zur Verfügung (n -Si(100), $\tau = 100$ fs, $\lambda = 800$ nm, 1 kHz, $N = 500$, $p_{SF_6} = 667$ mbar) [HER00]. In dieser Arbeit wird ein ähnliches Verhalten $A_S(\Phi)$ beschrieben. Die dort beschriebenen Mikrosäulen treten ebenfalls oberhalb von etwa 0.4 J/cm² auf, zeigen jedoch - im Gegensatz zur hier beschriebenen Bearbeitung an Luft - eine durch die lineare Polarisierung der Laserstrahlung verursachte Asymmetrie und wachsen nicht über die ursprüngliche Probenoberfläche hinaus. Wendet man in Analogie eine lineare Regression gemäß Gleichung (5.1) auf die in [HER00] im Fluenzbereich zwischen 0.4 und 0.95 J/cm² gezeigten experimentellen Daten an, so ergeben sich für ε Werte zwischen 5.7 und 6.8. Diese etwa 1.5-fach größeren Vergleichswerte werden vermutlich durch die unterschiedlichen Bearbeitungsbedingungen bedingt (SF₆-Atmosphäre, Strahldurchmesser ca. 200 μ m, Pulsanzahl).

In dem Gleichung (5.1) zugrundeliegenden Modell wird der folgende Mechanismus zur Erzeugung periodischer Ablationsstrukturen postuliert [EME00]: Der erste Laserpuls läßt die Oberfläche lokal aufschmelzen und hinterläßt infolge der schnellen Abkühlung eine modifizierte Deckschicht, in der Punktdefekte (Fehlstellen und Zwischengitterplatzbesetzungen) erzeugt worden sind. Wird dabei in der modifizierten Schicht eine kritische Defektkonzentration überschritten, so bildet sich infolge einer *“Defect-Strain”(DS)-Instabilität* eine räumlich periodische Ansammlung von Defekten, die zugleich auch mit einer Veränderung der Oberflächentopographie einhergeht. Dabei sammeln sich Zwischengitterplatzbesetzungen (verbunden mit lokalen Zugspannungen) in erhöhten Oberflächenbereichen an, während sich in den tieferliegenden Ober-

flächenregionen Fehlstellen (verbunden mit kompressiven inneren Spannungen) anreichern. Für diese Veränderungen sind defektkonzentrationsabhängige Kräfte verantwortlich [EME99]. In der Anwesenheit einer solchen periodischen DS-Oberflächenstruktur bewirkt schon der nächste Laserpuls ein inhomogenes Aufschmelzen der Oberfläche, weil sowohl die Schmelz- als auch die Verdampfungstemperatur von Silizium in den komprimierten Regionen erniedrigt und in den unter Zug stehenden Bereichen erhöht ist. Infolgedessen schmelzen und verdampfen alle nachfolgenden Laserpulse bevorzugt die tieferliegenden Regionen (Minima) des Oberflächenreliefs, was zu der Ausbildung einer zweidimensionalen Ablationsstruktur führt. Der Säulenabstand ist dann in etwa identisch mit der ursprünglichen lokalen Strukturperiode infolge der DS-Instabilität (fluenzabhängig).

Die experimentell für die Bildung der Mikrosäulen beobachtete Mindestanzahl von Laserpulsen wird durch die benötigte kritische Defektkonzentration erklärt. An dieser Stelle muß noch darauf hingewiesen werden, daß in dem beschriebenen Modell ein radialer Transport des ablatierten und wieder redeponierten Materials infolge der Mehrpuls-Bestrahlung keine Berücksichtigung findet. Die Mikrosäulenbildung kann also zusätzlich noch von den gewählten Fokussierungsbedingungen und der Pulsanzahl abhängen.

Bei der Entstehung der Mikrosäulen infolge der Mehrpuls-Bestrahlung sind noch weitere physikalische Aspekte zu berücksichtigen: An den vertikalen Kanten der gebildeten Oberflächenkorrugationen ist die lokale Fluenz durch den veränderten Einfallswinkel der Laserstrahlung reduziert. Daher findet die Ablation bevorzugt an den topographischen Minima und Maxima der Oberflächenstrukturen statt. In den tieferliegenden Furchen bildet sich ein Silizium-reicher Dampf, der sich während des Materialtransportes (Expansion der Dampfwolke) abkühlt und partiell an den hervorstehenden Oberflächenstrukturen rekondensieren kann. Durch wiederholte derartige Transportzyklen infolge von Mehrpuls-Bestrahlung können so deutlich über die ursprüngliche Oberfläche hervorstehende Mikrosäulen gebildet werden. Der Effekt wird zusätzlich dadurch verstärkt, daß infolge von Vielfachreflexionen an den Säulenkörpern die einfallende Laserstrahlung in die Furchen zwischen den Mikrosäulen "geführt" wird. Diese Regionen wirken daher verstärkt als Emitter von ablatiertem Material.

Es ist jedoch unzweifelhaft, daß auch chemische Reaktionen beim Säulenbildungsprozeß eine wichtige Rolle spielen. Das zeigen auch die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen. So weisen die unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen an Luft erzeugten Mikrosäulen in reinem Si (Abbildung 5.8e) und in einer zuvor mit TiN bedeckten Silizium-Oberfläche (Abbildung 6.10, $N = 100$) sehr unterschiedliche Aspektverhältnisse und Erscheinungsformen auf. Dies ist wahrscheinlich auf das chemisch hochreaktive Element Titan zurückzuführen, welches bei der Ablation von TiN

freigesetzt und neben oxidiertem Silizium mit in die Säulen eingebaut wird. Diese Annahmen konnten durch AES-Untersuchungen der Säulenrumpfe bestätigt werden.

Die Untersuchungen der Ablation von ZrN auf Silizium in einem Hochvakuum haben zusätzlich gezeigt, daß auch bei äußeren Luftdrücken $p < 1.3 \cdot 10^{-5}$ mbar im Silizium eine deutliche Säulenbildung zu beobachten ist. Diese Strukturen sehen trotz des reduzierten Umgebungsdruckes den Säulen im System TiN/Si an Luft recht ähnlich, auch wenn die Säulen unter vergleichbaren Bearbeitungsbedingungen nicht ganz so weit über die ursprüngliche Probenoberfläche herausragen. Dies läßt sich durch die vergleichsweise wenig behinderte Ablation im Vakuum erklären. Der direkte Vergleich der Abbildungen 6.10, 6.12 und 5.8 legt daher letztlich nahe, daß die Metallatome (Ti, Zr) einen entscheidenden chemischen Einfluß auf den Bildungsprozeß der Mikrosäulen und deren Aspektverhältnis haben.

Der Prozeß der Säulenbildung hängt von der Anzahl der Laserpulse, der eingestrahelten Fluenz und der Bearbeitungsatmosphäre ab. Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß beispielsweise für $N = 100$ ultrakurze Ti:Saphir-Laserpulse je Stelle an Luft ein Fluenzbereich für die Bildung von Mikrosäulen zwischen etwa 0.5 und 3 J/cm^2 existiert ($\tau = 130 \text{ fs}$, $\lambda \approx 800 \text{ nm}$). Einige der zitierten Untersuchungen haben zudem gezeigt, daß sowohl für ns- als auch für fs-Laserbestrahlung die chemische Bearbeitungs Umgebung ein zusätzlicher Schlüsselparameter ist [HER98], [PED99]. Oxidierende oder Halogen-haltige Atmosphären wie Luft, Sauerstoff oder SF_6 und Cl_2 unterstützen die Bildung von spitzen Säulen mit großen Aspektverhältnissen, während die Bearbeitung in Inertgasen (N_2 , He) oder im Vakuum eher zu stumpfen Säulen mit kleinen Aspektverhältnissen führt [HER98].

Andererseits zeigt die Literatur, daß der Prozeß der Säulenbildung eher unabhängig von der eingestrahelten Laserwellenlänge und der gewählten Pulsdauer ist. Einflüsse der Dotierungskonzentration konnten weder für fs- noch für ns-Pulsdauern beobachtet werden [HER98], [PED99]. Aufgrund der Untersuchungen erscheint jedoch eine chemische Kontrolle der Mikrosäulen-Dimensionen möglich [LOW00]. Die kontrollierte Herstellung von Si-Mikrosäulen mit großen Aspektverhältnissen würde eine Reihe verschiedener Anwendungsmöglichkeiten eröffnen, z.B. als Feldemissionsquelle in der Display-Technologie [HER98] oder als Mikronadeln für die schmerzfreie transdermale Verabreichung medizinischer Wirkstoffe [HEN98].

5.2 Indiumphosphid

Indiumphosphid (InP) gewinnt durch mögliche Anwendungen in der Mikro- und Optoelektronik zunehmend an Bedeutung [CHA97a]. Aufgrund der Ähnlichkeit der elektro-

nischen und kristallinen Struktur und der hohen Mobilität der Ladungsträger kann es in Verbindung mit ternären und quarternären III-V-Halbleiterverbindungen zur Herstellung von verschiedenen Transistor-Typen [SHA98a], [SON96], optischen Wellenleiterstrukturen [VER98] und Halbleiterlaserdioden [KAS99] verwendet werden. Durch seine ausreichende Transparenz im infraroten Spektralbereich wird InP auch für die Herstellung von Mikrolinsen eingesetzt, welche die Kollimation der Strahlung einzelner Laserdioden oder eine verlustarme Strahlungseinkopplung in optische Singlemode-Fasern auf Quarzglas-Basis (z.B. in dem “Transmissionsfenster für die Telekommunikation” bei $\lambda = 1.55 \mu\text{m}$) ermöglichen [MAT97].

Die Laserbearbeitung von InP erfolgt üblicherweise durch die Strahlung von Lasern mit ns-Pulsdauern. Neben dem Einsatz für die Strukturierung durch Ablation werden ns-Pulse auch erfolgreich für das laserunterstützte chemische Ätzen und andere technologische Bearbeitungsprozesse eingesetzt [BÄU00]. Bei hohen Fluenzen bewirkt die häufig bei der Bearbeitung mit ns-Pulsdauern auftretende thermische Zersetzung des Materials eine bevorzugte Ablation von Phosphor. Die Anreicherung von Indium an den bestrahlten Oberflächen limitiert daher die Anwendbarkeit dieser Technologie.

Der folgende Teil des Kapitels beschreibt die Mikrostrukturierung von InP mit ultrakurzen Ti:Saphir Laserpulsen ($\tau = 130 \text{ fs}$, $\lambda = 800 \text{ nm}$) an Luft im Hinblick auf verschiedene Zerstör- und Modifikationsschwellen, die laterale und vertikale Bearbeitungspräzision, Akkumulations- und Inkubationseffekte sowie auf laserinduzierte morphologische, kristallstrukturelle und chemische Oberflächenveränderungen im Pulsanzahlbereich $N < 500$ und für Peak-Fluenzen $\Phi_0 < 5.5 \text{ J/cm}^2$ [WRO00], [BON00b]. Derartige Zerstörungsschwellen-Untersuchungen sind beispielsweise für die mögliche Reparatur von optoelektronischen großflächigen Display-Komponenten (z.B. *Quantum-Well Infrared Photodetector Light Emitting Diodes*, *QWIP-LEDs*) von Bedeutung, da InP häufig als Substratmaterial für III-V-Heterostrukturen verwendet wird [DUP00].

Morphologie-Übersicht

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen (differentieller Interferenzkontrast) der Abbildung 5.10 erlauben einen Überblick über die verschiedenen an Luft erzeugten Kraterstrukturen in der laserbearbeiteten InP-Oberfläche. Diese Krater wurden mit jeweils 1, 5 und 10 linear polarisierten Laserpulsen je Stelle bei vier unterschiedlichen Maximalfluenzen erzeugt ($\Phi_0 = 0.24 \text{ J/cm}^2$: 1.1-1.3, $\Phi_0 = 0.39 \text{ J/cm}^2$: 2.1-2.3, $\Phi_0 = 1.8 \text{ J/cm}^2$: 3.1-3.3 und $\Phi_0 = 2.9 \text{ J/cm}^2$: 4.1-4.3). Der $1/e^2$ -Radius des annähernd Gaußschen räumlichen Strahlprofils betrug dabei $w_0 \approx 23 \mu\text{m}$.

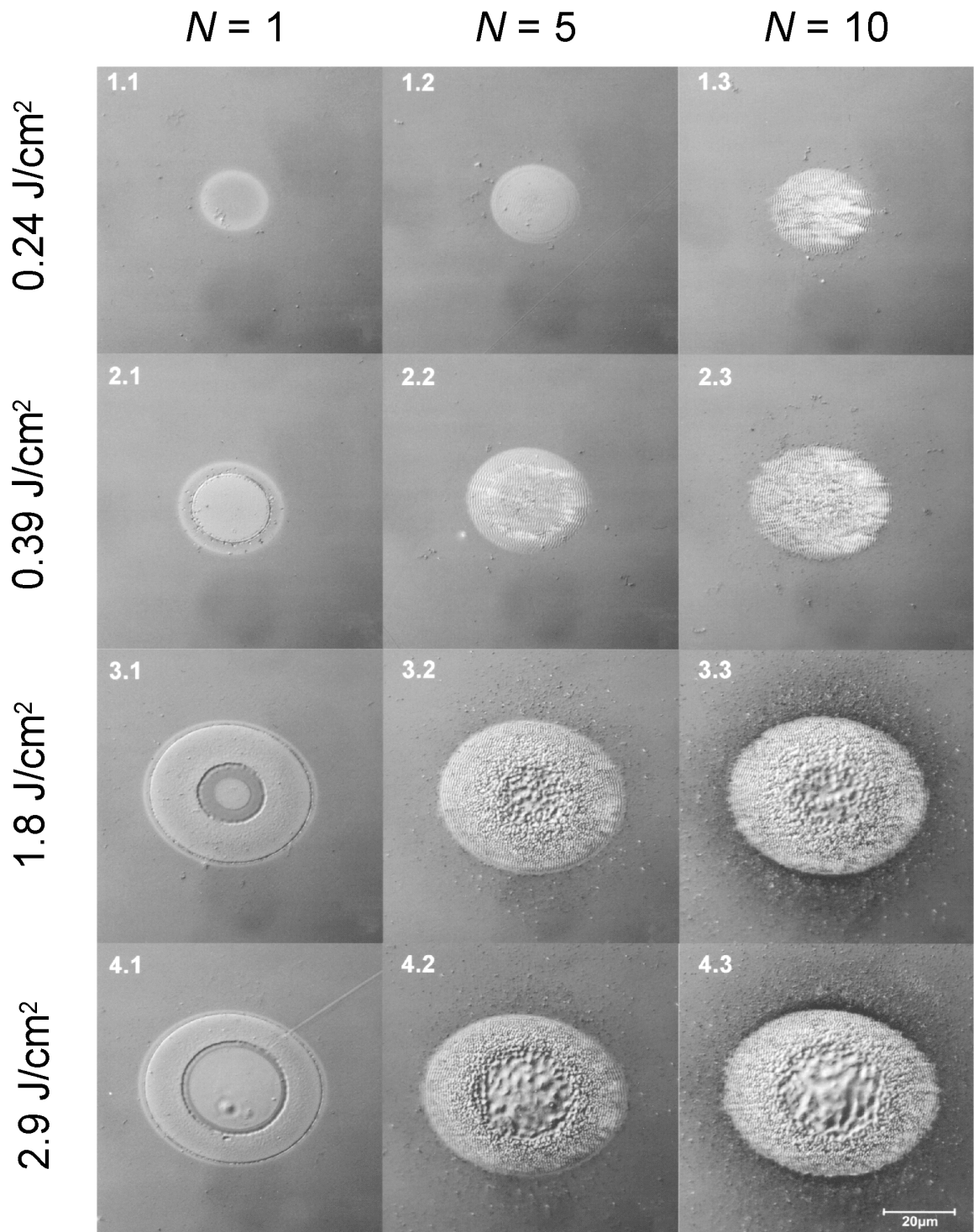


Abbildung 5.10: Lichtmikroskopische Aufnahmen (differenzieller Interferenzkontrast) von InP-Oberflächen nach der Ultrakurzpuls-Ablation an Luft mit unterschiedlichen Pulszahlen und Fluenzen ($\tau = 130 \text{ fs}$, $\lambda = 800 \text{ nm}$, 10 Hz , linear polarisiert). Die Bild-Zeilen korrespondieren mit den eingestrahlten Maximalfluenzen ($\Phi_0 = 0.24 \text{ J/cm}^2$, 0.39 J/cm^2 , 1.8 J/cm^2 und 2.9 J/cm^2), die Bild-Spalten mit der Pulsanzahl je Stelle ($N = 1, 5$ und 10).

Die Ablation mit einzelnen Laserpulsen ($N = 1$) führt bei der geringsten Fluenz ($\Phi_0 = 0.24 \text{ J/cm}^2$) zu einheitlich erscheinenden Oberflächenbereichen (Abbildung 5.10, 1.1). Bei erhöhten Fluenzen erscheint ein sehr schmaler Ring am Rand der Ablationsstruktur ($\Phi_0 = 0.39 \text{ J/cm}^2$, 2.1). Für deutlich größere eingestrahelte Laser-Fluenzen können drei verschiedene Zonen in dem erzeugten Krater beobachtet werden ($\Phi_0 = 1.8 \text{ J/cm}^2$, 3.1 und $\Phi_0 = 2.9 \text{ J/cm}^2$, 4.1).

Wie schon im Falle von Silizium wird auch für Indiumphosphid eine laserinduzierte Blasenbildung beobachtet, allerdings erst bei deutlich größeren Fluenzen. Die Ursachen für die Entstehung der verschiedenen Einzelpuls-Ablations-Morphologien wird in dem folgenden Abschnitt 5.2.1 untersucht.

Die Morphologie der mit mehreren linear polarisierten Laserpulsen erzeugten Ablationskrater zeigt dagegen charakteristische periodische Oberflächenstrukturen. Untersuchungen zur Entwicklung von Ripples mit der Anzahl der Laserpulse N und zum Einfluß von N auf die Kraterdimensionen (D, h) und die Zerstörschwelle (Φ_{th}) werden im Abschnitt 5.2.2 vorgestellt.

5.2.1 Einzelpuls-Bearbeitung

Die Bearbeitung von InP mit einzelnen Laserpulsen gestattet es, die auftretenden physikalischen Prozesse direkt und ohne die störende Überlagerung von Mehrpuls-Effekten (z.B. Redeposition von ablatiertem Material oder Inkubation) zu analysieren. Besonderes Augenmerk wird in den folgenden Teilabschnitten auf die Untersuchung der Zerstörschwelle, der entstehenden Oberflächenmorphologien, auf die Veränderungen in der Kristallstruktur und auf die Oberflächenchemie gerichtet.

Schwellen

Wie schon im Zusammenhang mit Abbildung 5.10 beschrieben, lassen sich im Lichtmikroskop verschiedene charakteristische Bereiche in der mit einzelnen Laserpulsen bestrahlten Waferoberfläche unterscheiden. Abbildung 5.11 zeigt die Änderung der quadrierten Außendurchmesser dieser unterschiedlichen Zonen in Abhängigkeit von der eingestrahelten Maximalfluenz.

In dieser semi-logarithmischen Darstellung zeigt sich für alle drei Bereiche ein linearer Verlauf (s. Gleichung (3.5)), d.h. allen Zonen läßt sich durch Extrapolation ($D^2 \rightarrow 0$) eine Schwellfluenz bzw. ein Fluenzbereich zuordnen. Die Einzelpuls-Zerstörschwelle von InP unter fs-Bestrahlung wird bei einer Fluenz von $\Phi_{th}(1) \approx 0.16 \text{ J/cm}^2$ überschritten. Oberhalb von $\Phi'_{th}(1) \approx 1.3 \text{ J/cm}^2$ und $\Phi''_{th}(1) \approx 1.7 \text{ J/cm}^2$ erscheinen zusätzliche Zonen.

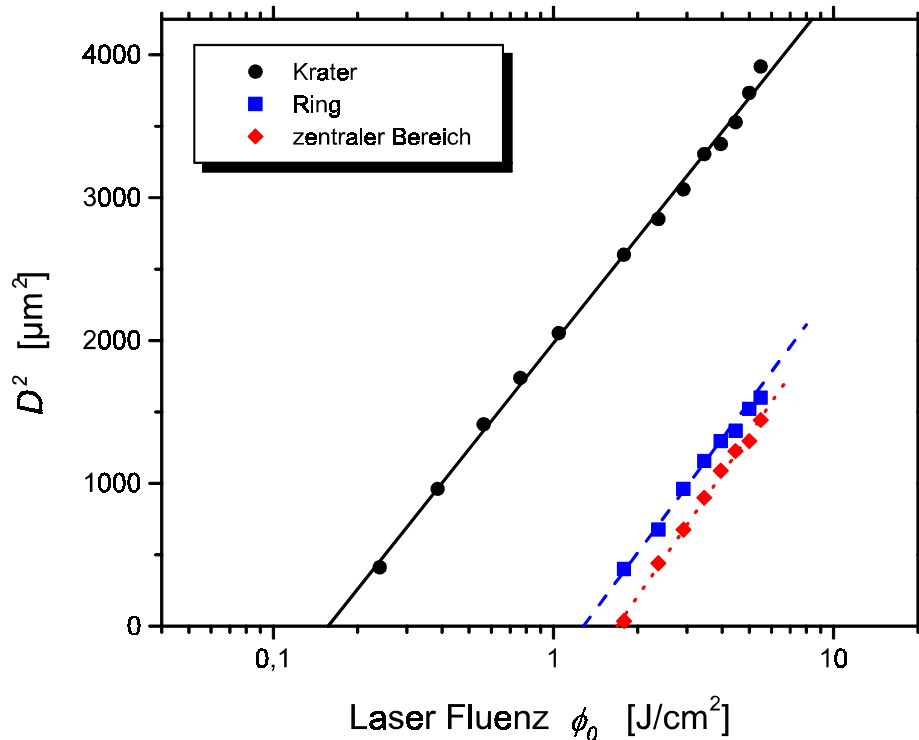


Abbildung 5.11: *Abhängigkeit der quadrierten Durchmesser unterschiedlicher Schädigungszonen in InP von der Peak-Fluenz ($\tau = 130$ fs, $N = 1$, $\lambda = 800$ nm, linear polarisiert). Die Bearbeitung erfolgte an Luft.*

Alle Geradensteigungen der drei gezeigten linearen Verläufe sind identisch mit dem zweifachen Quadrat des Gaußschen $1/e^2$ -Radius ($2 \cdot w_0^2 \approx 1060 \mu\text{m}^2$). Dies zeigt, daß es sich bei den Oberflächenmodifikationen in den verschiedenen Zonen um Prozesse handelt, die mit definierten Fluenschwellen verbunden sind.

Um die Natur dieser unterschiedlich erscheinenden Bereiche aufzuklären, wurde die Morphologie von Einzelpuls-Kratern mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie (AFM, s. Anhang A.5) untersucht.

Morphologie

Abbildung 5.12 zeigt die AFM-Topographie (Bildausschnitt: $60 \mu\text{m} \times 60 \mu\text{m}$) eines typischen Laserkraters, der an Luft mit einem linear polarisierten Einzelpuls durch ein räumlich Gaußsches Strahlprofil mit einem Strahlradius $w_0 = 23 \mu\text{m}$ und einer Maximalfluenz von $\Phi_0 = 2.4 \text{ J/cm}^2$ erzeugt wurde ($\tau = 130$ fs, $\lambda = 800$ nm). Zusätzlich zur Topographie ist das Kraterprofil dargestellt. In der Darstellung ist zu beachten, daß sich die Abbildungsmaßstäbe in x - und z -Richtung um nahezu drei Größenordnungen unterscheiden.

Der Krater besitzt einen Außendurchmesser von $D \approx 48 \mu\text{m}$ und eine maximale Tiefe von $h \approx 115 \text{ nm}$. Überraschenderweise ist einem "Gauß-ähnlichen" Kraterverlauf ein zusätzliches Stufenprofil so überlagert, daß die tiefsten Stellen nicht im Zentrum der Struktur erreicht werden, sondern weiter außen ringförmig ausgeprägt sind. An der Innenseite dieses Ringes wölbt sich Material auf ("Wulst"). Mit Hilfe der lichtmikroskopisch beobachteten Schwellen lassen sich diesen Kraterzonen unterschiedliche Fluenzbereiche zuordnen. Die äußere ringförmige Vertiefung entsteht im Fluenzbereich zwischen 0.16 J/cm^2 und 1.3 J/cm^2 . Oberhalb von 1.3 J/cm^2 zeigt sich die Materialaufwölbung (Wulst), die jedoch bis hin zu Fluenzen von 1.7 J/cm^2 ein anderes Erscheinungsbild hat als für noch höhere Fluenzwerte (bis zu 2.4 J/cm^2 im Kraterzentrum).

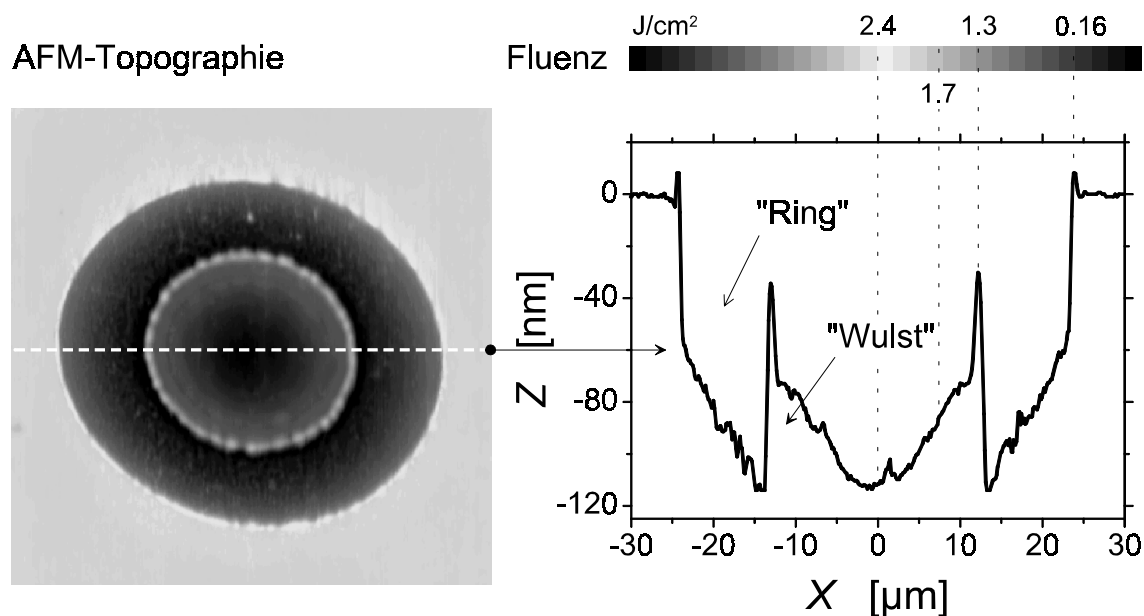


Abbildung 5.12: AFM-Topographie ($60 \mu\text{m} \times 60 \mu\text{m}$) eines mit einem einzelnen Laserpuls erzeugten Kraters in InP ($\tau = 130 \text{ fs}$, $\lambda = 800 \text{ nm}$, $N = 1$, $\Phi_0 = 2.4 \text{ J/cm}^2$). Die Abbildung zeigt rechts das Kraterprofil. Man beachte, daß sich die Abbildungsmaßstäbe in x - und z -Richtung um nahezu drei Größenordnungen unterscheiden.

Hochauflösende AFM-Detailaufnahmen (hier nicht gezeigt) weisen auf unterschiedliche Rauheiten innerhalb der verschiedenen Schädigungszonen hin. Der Wulstbereich, welcher während der Bearbeitung Fluenzen zwischen 1.3 und 1.7 J/cm^2 ausgesetzt war, besitzt eine deutlich glattere Oberfläche (arithmetischer Mittenrauhwert $R_a \approx 0.5 \text{ nm}$, quadratischer Mittenrauhwert $R_q \approx 0.7 \text{ nm}$) als das Zentrum der Kraterstruktur ($\Phi \approx 2.4 \text{ J/cm}^2$: $R_a \approx 1.1 \text{ nm}$, $R_q \approx 1.4 \text{ nm}$) und auch als die äußere Ringzone ($0.16 \text{ J/cm}^2 < \Phi < 1.3 \text{ J/cm}^2$: $R_a \approx 1.7 \text{ nm}$, $R_q \approx 2.3 \text{ nm}$). Dies ist auch der Grund für das im Lichtmikroskop unterschiedliche Erscheinungsbild der beiden Zonen innerhalb der Wulst (vgl. Abbildung 5.10, Krater 3.1 und 4.1).

Eine ähnliche Ausbildung von sehr glatten Oberflächen unter ganz bestimmten äußeren Randbedingungen wurde bei Untersuchungen von Schichtwachstums- und chemischen Ätzprozessen von binären III-V-Halbleitern beobachtet, bei denen die Verdampfungsrates eines der Konstituenten vernachlässigbar klein gegenüber der des anderen ist. So zeigt sich beispielsweise für InP, daß in einem Temperaturbereich zwischen 700 und 840 °C in einer Phosphor-haltigen Atmosphäre durch *Massentransport* infolge von Diffusionsprozessen eine glatte Probenoberfläche entsteht [LIA90]. Derartige Prozesse sind auch hier in lokalen Bereichen der bestrahlten Oberfläche zu vermuten, denn dort existiert durch den Energieeintrag des Laserpulses ein radialer Temperaturgradient in dem aufgeschmolzenen und sich wieder abkühlenden Indiumphosphid.

Zwei-Photonenabsorption

Durch die Möglichkeit der Rasterkraftmikroskopie sogar geringste Materialabträge mit hoher Ortsauflösung zu quantifizieren, kann die Ablation mit *einzelnen* Laserpulsen auch bei Fluenzwerten nahe der Zerstörschwelle untersucht werden. Unter diesen Voraussetzungen können physikalische Modelle getestet werden, die Rückschlüsse auf die bei der Ablation beteiligten Prozesse erlauben. Eine Beeinträchtigung der Analysen durch komplizierende Mehrpuls-Einflüsse (Oberflächenmodifikationen, Akkumulationseffekte) wird auf diese Weise vermieden.

Im vorliegenden Fall gestattet eine genaue Analyse der Kratertiefen für die fs-Einzelpuls-Bestrahlung von InP so eine Bestimmung des *Zwei-Photonenabsorptionskoeffizienten* (ZPAK) β bei der Bearbeitungswellenlänge $\lambda = 800$ nm und ermöglicht darüberhinaus auch eine Abschätzung für die Elektron-Lochpaar-Dichte N_{th} , die zur Zerstörung des Materials überschritten werden muß. Diese Abschätzungen basieren auf der Annahme, daß ausschließlich Ein- und Zwei-Photonenabsorption zum Ablationsprozeß beitragen. Unter diesen Umständen läßt sich die nichtlineare Differentialgleichung, welche die lokale Intensitätsänderung im angeregten Material beschreibt, analytisch lösen und daraus eine Ablationstiefe h ableiten. Für einen zeitlichen Rechteckpuls der Dauer τ ergibt sich mit den bereits eingeführten Größen α , R und der Einzelpuls-Ablationsschwelle Φ_{abl} der folgende Zusammenhang für die Fluenzabhängigkeit der Ablationstiefe [KRÜ99b]:

$$h(\Phi) = \frac{1}{\alpha} \cdot \ln \left\{ \frac{\frac{\alpha\Phi}{\Phi_{abl}} + \frac{\beta(1-R)\Phi}{\tau}}{\alpha + \frac{\beta(1-R)\Phi}{\tau}} \right\} \quad (5.2)$$

Dieser Ausdruck läßt sich auf ein räumlich Gaußsches Strahlprofil $\Phi = \Phi_0 \cdot \exp[-2(\frac{r}{w_0})^2]$ anwenden, so daß auch die radiale Abhängigkeit der Ablationstiefe beschrieben werden kann. Ebenso läßt sich anstelle eines zeitlichen Rechteckpulses ein Gaußsches Pulsprofil

berücksichtigen ($\tau \rightarrow \varsigma \cdot \tau$, mit $\varsigma = \sqrt{\frac{\pi}{4 \ln(2)}} \approx 1.06$). Wenige Umformungen liefern dann den Zusammenhang

$$h(r) = \frac{1}{\alpha} \cdot \ln \left\{ \frac{\frac{\Phi_0}{\Phi_{abl}} + \frac{\beta(1-R)\Phi_0}{\alpha\varsigma\tau}}{\exp \left[2 \left(\frac{r}{w_0} \right)^2 \right] + \frac{\beta(1-R)\Phi_0}{\alpha\varsigma\tau}} \right\}. \quad (5.3)$$

Diese Beziehung kann dazu verwendet werden, um den ZPAK β aus experimentell mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie ermittelten Einzelpuls-Kraterprofilen abzuschätzen. Da die Probenoberfläche bei der Laserbearbeitung mit einem räumlich Gaußschen Strahlprofil lokal unterschiedlichen Fluenzen ($0 \leq \Phi \leq \Phi_0$) ausgesetzt wird, kann zugleich die Qualität dieses Modells an *einem* zugehörigen Kraterprofil für viele verschiedene Fluenzwerte überprüft werden.

Abbildung 5.13b zeigt einen zentralen Schnitt (Lochtiefe) durch den in Abbildung 5.23a dargestellten Einzelpuls-Ablationskrater. Zum Vergleich ist zusätzlich im oberen Bildteil (a) der örtliche Verlauf des experimentell verwendeten räumlich und zeitlich Gaußschen Strahlprofils eingezeichnet ($\Phi_0 = 0.58 \text{ J/cm}^2$, $w_0 = 23 \text{ } \mu\text{m}$, $\tau = 130 \text{ fs}$). Dieser Krater wurde ausgewählt, da er eine Untersuchung des Materialabtrages bei moderaten Fluenzen $\Phi < 4 \cdot \Phi_{th}(1)$ ermöglicht. In dem gewählten Fluenzbereich bildet sich im zentralen Kraterbereich infolge der Laserbestrahlung noch keine Wulst aus, die eine mathematische Analyse zusätzlich kompliziert.

Mit den optischen Konstanten (α , R) von c-InP aus Tabelle 5.1 ergibt sich aus der Anpassung von Gleichung (5.3) nach der Methode der kleinsten Quadrate ein ZPAK von $\beta(800 \text{ nm}) \approx 90 \text{ cm/GW}$. Dabei wurde die nicht exakt bekannte Ablationsschwelle mit der lichtmikroskopisch bestimmten Zerstörschwelle $\Phi_{th}(1) = 0.16 \text{ J/cm}^2$ gleichgesetzt. Der zugehörige Verlauf der Ablationstiefe $h(r)$ gemäß dem diskutierten Modell ist ebenfalls im Abbildungsteil (b) gezeigt. Es ergibt sich über einen weiten Kraterbereich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der Theorie und den experimentellen Daten. Lediglich in den Randzonen treten Abweichungen auf. Der etwas geringere experimentell bestimmte Kraterdurchmesser (AFM) läßt sich durch die Verwendung der Zerstörschwelle anstelle der Ablationsschwelle erklären ($\Phi_{th} \leq \Phi_{abl}$). Weiterhin verläuft das AFM-Kraterprofil am Rand in einem steileren Winkel zur Oberflächennormale als durch das Modell vorhergesagt. Dies läßt sich nicht auf Abweichungen des realen Strahlprofils von dem angenommenen räumlich Gaußschen Profil zurückführen, denn unter den gewählten Bedingungen ($\Phi \leq 0.6 \text{ J/cm}^2$) stimmt die experimentell ermittelte Fluenzabhängigkeit der Kraterdurchmesser sehr gut mit dem durch Gleichung (3.5) vorhergesagten Verlauf überein (vgl. Abbildung 5.11). Als Erklärung wird hier daher ein räumlicher Transport der optisch eingetragenen Energie durch die Bewegung hochangeregter Elektronen ($t \leq \tau_{e-ph}$) im Leitungsband oder durch Wärmediffusion ($t \geq \tau_{e-ph}$) favorisiert. Derartige Energiedissipations-Mechanismen werden durch das

hier verwendete Modell der Zwei-Photonenabsorption nicht berücksichtigt. Die Energie bleibt also bis zum Zeitpunkt der Kraterbildung nicht vollständig lokalisiert, so daß insbesondere die Zonen im Bereich der Zerstörschwelle sehr sensitiv auf die Energieverluste reagieren.

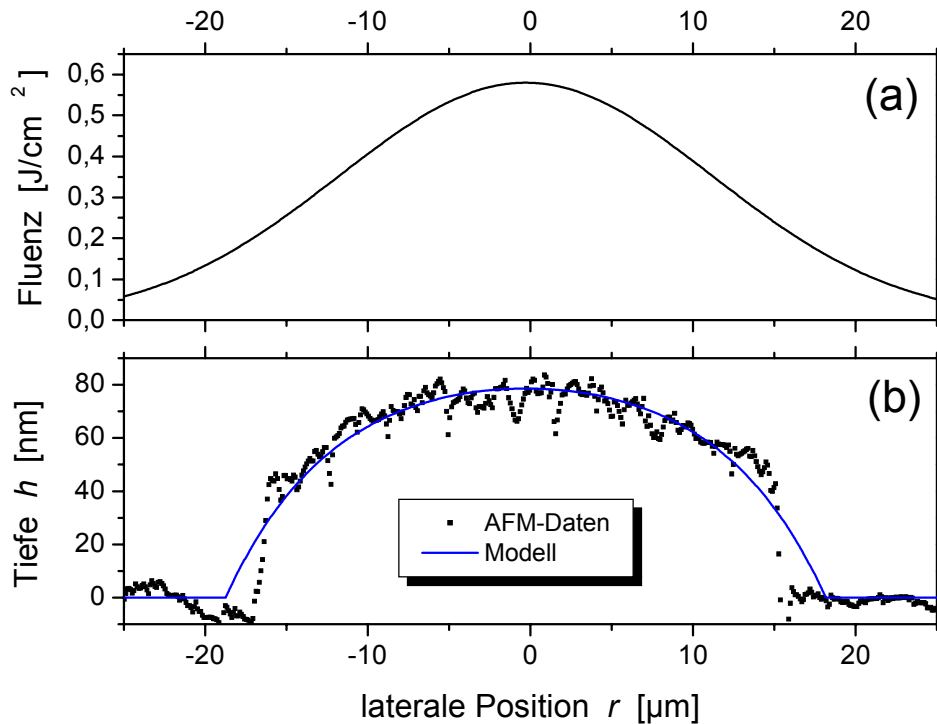


Abbildung 5.13: *Räumliches Strahlprofil (a) und resultierende Einzelpuls-Ablationstiefe (b) bei der Laserbearbeitung von c-InP an Luft ($\tau = 130$ fs, $\lambda = 800$ nm, $\Phi_0 = 0.58$ J/cm², linear polarisiert). Die durchgezogene Linie in (b) basiert auf einer Anpassung nach Gleichung (5.3) mit der Methode der kleinsten Quadrate.*

Der so für InP ermittelte ZPAK $\beta(800$ nm, 130 fs) wird im Folgenden mit theoretisch ermittelten Werten verglichen, da andere experimentelle Daten bei der Ti:Saphir-Laserwellenlänge ($\lambda = 800$ nm) derzeit nicht bekannt sind. Zum Vergleich wurde die Theorie von N.G. Basov unter Berücksichtigung nichtparabolischer Bänder herangezogen [VAI80]. Für die Bearbeitungswellenlänge von 800 nm ergibt sich daraus ein Wert von $\beta_B^{mp} \approx 163$ cm/GW, was etwa um einen Faktor 2 von dem gemessenen Wert abweicht. Berücksichtigt man die Photonenenergie-Abhängigkeit der genannten Theorie, so lassen sich experimentell für $\lambda = 1060$ nm ermittelte Werte von β auf $\lambda = 800$ nm extrapolieren. Diese Extrapolation der in [LEE74] und [DVO95] gemessenen Werte ergibt so ein zu erwartendes Intervall zwischen 90 und 260 cm/GW, an dessen unterer Grenze der in dieser Arbeit bestimmte Wert liegt.

Die Kenntnis von β ermöglicht nun in einem zweiten Schritt eine Abschätzung der Elektron-Lochpaar-Dichte N_{e-h} an der Probenoberfläche als Funktion der eingestrahlten Laser-Fluenz Φ_0 durch den folgenden Ausdruck [SOK95]:

$$N_{e-h}(\Phi_0) \approx (1 - R) \cdot \left[\underbrace{\alpha}_{\text{1-Photon}} + \underbrace{\beta(1 - R) \frac{\Phi_0}{\tau}}_{\text{2-Photonen}} \right] \cdot \frac{\Phi_0}{h\nu} \quad (5.4)$$

An der Zerstörschwelle ($\Phi_0 = \Phi_{th}(1)$) ergibt sich für die Elektron-Lochpaar-Dichte ein Wert von $N_{th} \approx 5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, was etwa fünffach über dem entsprechenden Wert für Silizium liegt ($\lambda = 620 \text{ nm}$, $\tau = 60\text{-}100 \text{ fs}$) [SOK95]. Anhand der Gleichung (5.4) lassen sich auch die Gewichtung der Beiträge von Ein- bzw. Zwei-Photonenabsorption zur Materialzerstörung bewerten. Der lineare Absorptionskoeffizient $\alpha \approx 3.3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ist schon an der Zerstörschwelle nur etwa halb so groß wie der Beitrag durch die Zwei-Photonenabsorption $\beta(1 - R) \frac{\Phi_{th}}{\tau} \approx 7.6 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Für größere Fluenzen nimmt dieser Anteil sogar noch zu. Das bedeutet, daß bei der Einzelpuls-Bearbeitung von InP mit Pulsdauern um 100 fs die Zwei-Photonenabsorption deutlich dominiert ($\lambda = 800 \text{ nm}$).

μ -Raman-Spektroskopie

Um die bei der Einzelpuls-Bearbeitung beobachteten charakteristischen Ringstrukturen näher zu identifizieren und ihnen physikalische Ursachen zuordnen zu können, wurden μ -Raman-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt (s. Anhang A.7).

In einem ersten Schritt wurde die unbearbeitete InP(100)-Oberfläche des dotierten Wafermaterials untersucht, um die optimalen Meßbedingungen (Anregungsleistung, Integrationsdauer) herauszufinden. Dazu wurde die mittlere Leistung P der anregenden Ar^+ -Laser-Strahlung bei konstanten Einstrahlbedingungen zwischen 0.1 und 12.5 mW variiert. Es zeigte sich eine überraschend starke Abhängigkeit der Raman-Spektren von der eingestrahlten optischen Anregungsleistung. Oberhalb von $P \approx 5 \text{ mW}$ konnten in dem Material infolge der vorhandenen freien Ladungsträger (Dotierung) Plasmonen-gekoppelte LO-Phononenmoden (LOCPM) angeregt werden. Derartige Beobachtungen für sehr ähnlich dotierte InP-Wafer sind ausführlich in [NAK84] und [CUS98] erörtert. In den laserbearbeiteten Probenbereichen wurde keine solche Abhängigkeit der Spektren von der Raman-Anregungsleistung gefunden.

Identifikation von Kristallphasen

Abbildung 5.14 zeigt Raman-Spektren ($P = 5 \text{ mW}$) von verschiedenen repräsentativen Stellen einer mit einem einzelnen fs-Laserpuls erzeugten Kraterstruktur, in der alle schon im AFM beobachteten Ablationszonen gekennzeichnet sind ($\tau = 130 \text{ fs}$, $\lambda = 800 \text{ nm}$, $\Phi_0 = 1.8 \text{ J/cm}^2$).

In dem Referenzspektrum der unbearbeiteten InP(100)-Oberfläche (Pos. 1) zeigen sich eine Reihe von Raman-Linien erster und zweiter Ordnung. Besonders charakteristisch für das Material sind der ausgeprägte LO-Peak (344.5 cm^{-1}) und der schwach erscheinende TO-Peak (306 cm^{-1}) sowie deren Oberton-Kombinationen (2TO: 620 cm^{-1} , LO+TO: 653 cm^{-1} , 2LO: 686 cm^{-1}). Die in dieser Anregungsgeometrie eigentlich Symmetrie-verbotene TO-Phononenmode wird schwach angeregt, was auf die mechanisch polierte Waferoberfläche und den nicht exakt senkrechten Lichteinfall auf die InP-Oberfläche infolge der Fokussierung der anregenden Ar^+ -Laserstrahlung zurückzuführen ist (s. Anhang A.7). In unmittelbarer Nähe der LO-Line ist auch bei etwas größeren Wellenzahlen (355 cm^{-1}) die bereits erwähnte LOCPM-Mode zu beobachten.

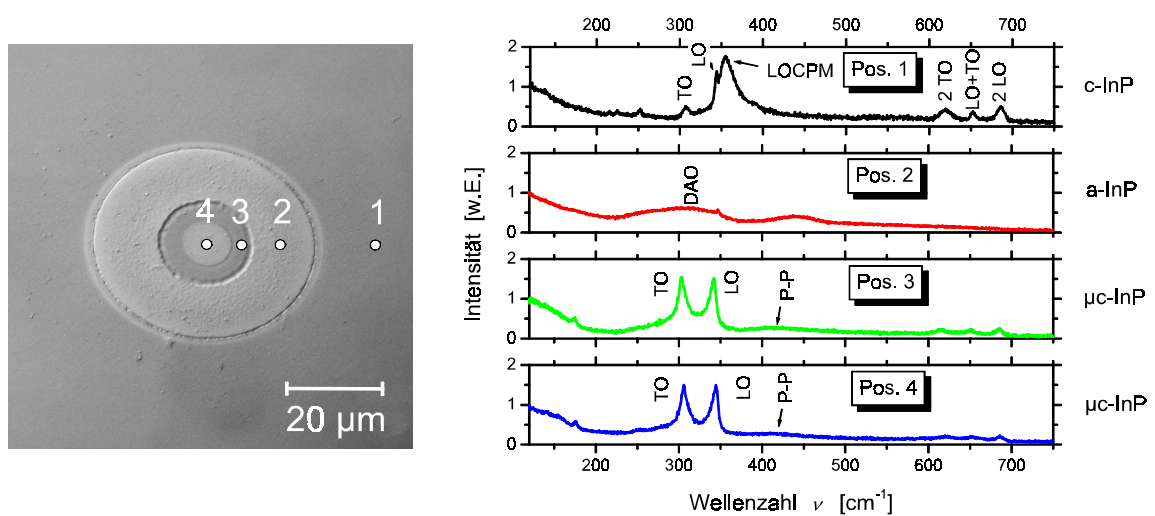


Abbildung 5.14: Mikro-Raman-Spektren ($P = 5 \text{ mW}$) der mit einem einzelnen fs-Laserpuls bearbeiteten InP(100)-Oberfläche ($\tau = 130 \text{ fs}$, $\lambda = 800 \text{ nm}$, $\Phi_0 = 1.8 \text{ J/cm}^2$). Zur Orientierung ist zusätzlich eine lichtmikroskopische Aufnahme (differentieller Interferenzkontrast) des Laserkraters mit einer Zuordnung der Analysepositionen und der Meßfleck-Größen gezeigt (Abbildung 5.10, Krater 3.1).

Demgegenüber zeigt das Raman-Spektrum aus dem tiefliegenden Ringbereich des Kraters (Pos. 2) einen völlig veränderten Intensitätsverlauf mit breiten Banden um 300 und 440 cm^{-1} . Derartige Spektren wurden bei der Bestrahlung von kristallinen InP-Oberflächen mit verschiedenen Ionen (z.B. Zn, kin. Energie 300 keV , Dosis $> 10^{13}$ Ionen/ cm^2) beobachtet. Die Bande um 300 cm^{-1} wird auf die Anregung von durch den Verlust der Kristallsymmetrie anregbaren longitudinal und transversal optischen Phononenmoden (*Disorder Activated Optical Modes, DAO*) in einer amorphen Kristallphase zurückgeführt, die neue Bande um 440 cm^{-1} auf amorphe Phosphor-Cluster [BED86a], [BED86b]. Aufgrund dieser Beobachtungen läßt sich aus den vorliegenden Raman-Spektren eindeutig schließen, daß es sich auch hier im Falle der fs-Laserbestrahlung um a-InP handelt.

Die Spektren von der wulstartigen Erhebung (Pos. 3) und dem Kraterzentrum (Pos. 4) zeigen sehr große Ähnlichkeiten. Die Tatsache, daß sowohl das LO- als auch das TO-Signal annähernd gleiche Intensität aufweisen, läßt auf eine Rekristallisation des aufgeschmolzenen InP mit statistisch verteilten Mikrokristalliten schließen ($\mu\text{c-InP}$). Um etwa 420 cm^{-1} zeigt sich erneut eine breite Bande, die ebenfalls auf die Schwingungsanregung von Phosphorbindungen (P-P) zurückgeführt wird.

Die Ausbildung einer amorphen Ringstruktur in Halbleiteroberflächen als Folge der Laserbestrahlung mit ps-Pulsdauern wurde bereits 1979 für das Material Silizium beschrieben [LIU79]. Die dort gegebene und später durch zusätzliche Experimente bestätigte Erklärung [YEN82] läßt sich auch auf die fs-Laserbestrahlung von Indiumphosphid übertragen.

Durch den Eintrag eines Laserpulses geeigneter Energie schmilzt die InP(100)-Oberfläche lokal in Gebieten auf, in denen die Schmelzschwelle Φ_m überschritten ist (dabei vergrößert sich die Materialdichte sprunghaft um etwa 7 % [LAN84]). In erster Näherung bestimmt dabei das räumlich Gaußsche Strahlprofil des Laserpulses auch die Tiefe des aufgeschmolzenen Bereiches und die Menge der darin deponierten Energie (ein Teil dieser Energie kann jedoch z.B. durch Verdampfen/Ablation auch in andere Formen umgewandelt werden). Daher ist zu erwarten, daß die Schmelztiefe (und auch die gesamte gespeicherte latente Wärme) im Zentrum des bestrahlten Gebietes am größten ist und zum Rande der Zone hin abnimmt. Kühlt sich die aufgeschmolzene Oberfläche nun ab, so erstarren zunächst die äußeren Randbereiche. Wenn die Zeit zwischen dem Aufschmelzen und dem Erstarrungsprozeß kurz genug ist, so bildet sich aus der Schmelze ein amorpher Zustand, andernfalls erstarrt die Schmelze mikrokristallin. Bei hinreichend langen Abkühlzeiten können die geschmolzenen Bereiche auch epitaktisch, d.h. am Wafermaterial orientiert oder sogar monokristallin rekristallisieren. Je nach Menge der lokal in der Schmelze latent gespeicherten Energie, kann der Abkühlungsprozeß durch die freiwerdende Kristallisationswärme gerade im zentralen Kraterbereich zusätzlich verzögert werden, was zu vergrößerten Kristallitausehnungen führt. Die beobachteten Kristallphasen sind daher eine direkte Folge unterschiedlicher Abkühlzeiten und -raten der geschmolzenen Oberflächenbereiche [LIU79].

An dieser Stelle muß darauf hingewiesen werden, daß der Phasenübergang von Halbleitern in einen amorphen Zustand auch dann beobachtet wurde, wenn die Tiefe der aufgeschmolzenen Zone sehr klein ist ($< 20\text{ nm}$), so daß beim Erstarren der Schmelze die Kristallitgröße durch die Schichtdicke nach oben beschränkt wird [SAM91]. Im Falle der Bestrahlung mit ultrakurzen Laserpulsen ist ein derartiges Verhalten insbesondere durch zeitweilige Veränderungen der optischen Eigenschaften und durch Multi-Photonenabsorption infolge hoher Intensitäten denkbar. Es gibt im vorliegenden Fall

Hinweise darauf, daß die Dicke der amorphen Schicht an der untersuchten Stelle nur wenige zehn Nanometer beträgt.

Die μ -RS erlaubt im vorliegenden Fall der fs-Laserbearbeitung von InP eine eindeutige Zuordnung von kristallstrukturellen Phasen (c-InP, μ c-InP und a-InP) zu den mittels der Licht- und Rasterkraftmikroskopie beobachteten Ablationszonen. Für eine Erklärung der stufenartigen Veränderungen im AFM-Kraterprofil sind veränderte Materialdichten der amorphen gegenüber den kristallinen Phasen oder der räumliche Transport von geschmolzenem InP durch die sprungartige Dichteänderung beim Phasenübergang (*flüssig* \leftrightarrow *fest*) denkbar.

Eine solche Dichte-Relation $\rho(\text{a-InP}) > \rho(\text{c-InP})$ wurde für den Amorphisierungsprozeß von InP experimentell nachgewiesen [CLI94] und durch numerische Studien untermauert [LEW98]. Es zeigt sich, daß unmittelbar nach der Amorphisierung durch Ionen-Implantation die Materialdichte von a-InP um etwa (0.55 ± 0.05) % größer ist als die von c-InP [CLI94]. Dies führt infolge des geringeren spezifischen Volumens zu einer Kompaktierung des Materials. Die geringen Dichteänderungen sind jedoch nicht ausreichend, um einen Sprung von 40 nm im Kraterprofil zu erklären (dafür wäre eine ca. 7 μ m dicke a-InP Schicht erforderlich).

Die sprungartige Verringerung der beteiligten Materialdichten beim Erstarren des aufgeschmolzenen Bereiches bewirkt, daß zunächst noch flüssiges Material in der Lochmitte "zusammengeschoben" wird. Dies geschieht, da sich die Schmelze beim Erstarrensprozeß vom äußeren Rand nach innen hin und von unten in Richtung Oberfläche verfestigt und sich dabei zugleich das spezifische Volumen des Materials vergrößert. Die Abschätzung des Volumens der in Abbildung 5.12 gezeigten Wulst und der 7 %-igen Volumenzunahme einer wenige zehn Nanometer dicken homogen über die Kraterfläche verteilten Schmelzschicht zeigt, daß beide Werte in der gleichen Größenordnung liegen.

Die Bildung der amorphen und polykristallinen Phasen als Folge der Laserbearbeitung erklärt auch, daß bei den Raman-spektroskopischen Untersuchungen in diesen modifizierten Probenbereichen keine LOCPM-Moden beobachtet werden konnten (s.o.). Ursache dafür ist die erhöhte Anzahl von kristallstrukturellen Defekten in der modifizierten Festkörperstruktur, welche die Elektron-Loch-Rekombinationsrate so stark erhöhen, daß die Ausbildung einer Plasmonenschwingung durch freie Elektronen im Leitungsband unterdrückt wird.

Mechanische Spannungen

Um auch im vorliegenden Fall detailliertere Aussagen über innere Spannungszustände in den lasermodifizierten Bereichen des Indiumphosphids zu gewinnen, wurden die bereits gezeigten Raman-Spektren genauer analysiert. Die folgende Abbildung 5.15 zeigt einen

Ausschnitt der Mikro-Raman-Spektren aus der vorhergehenden Abbildung 5.14. Zum besseren Vergleich der Spektren wurde hier ein logarithmischer Auftrag der Raman-Intensität als Funktion der Wellenzahl gewählt.

Es ist bemerkenswert, daß das Spektrum aus dem Zentrum der laserbearbeiteten Zone (Pos. 4, $\mu\text{c-InP}$) und das Referenzspektrum der unbearbeiteten Oberfläche (Pos. 1, $\text{c-InP}(100)$) die gleiche Lage des LO-Phononen-Peaks bei $\tilde{\nu}_{\text{LO}} = 344.5 \text{ cm}^{-1}$ aufweisen (gestrichelte Linie in Abbildung 5.15). Demgegenüber kommt es in den Raman-Spektren aus dem Bereich der ringförmigen Wulst (Pos. 3, $\mu\text{c-InP}$) und in der benachbarten amorphen Zone (Pos. 2, a-InP) zu einer negativen bzw. einer positiven Verschiebung des LO-Signals. Die Proportionalitätskonstante aus Gleichung (A.7) hat für die Anregung von LO-Phononen unter hydrostatischem mechanischen Druck in kristallinem InP einen Wert von $\psi_{\text{LO}} \approx -0.19 \text{ GPa/cm}^{-1}$ [TRO80]. Wie schon im Falle von c-Si deuten auch hier Signalverschiebungen zu größeren Wellenzahlen auf *kompressive innere Spannungen* hin (Abbildung 5.15).

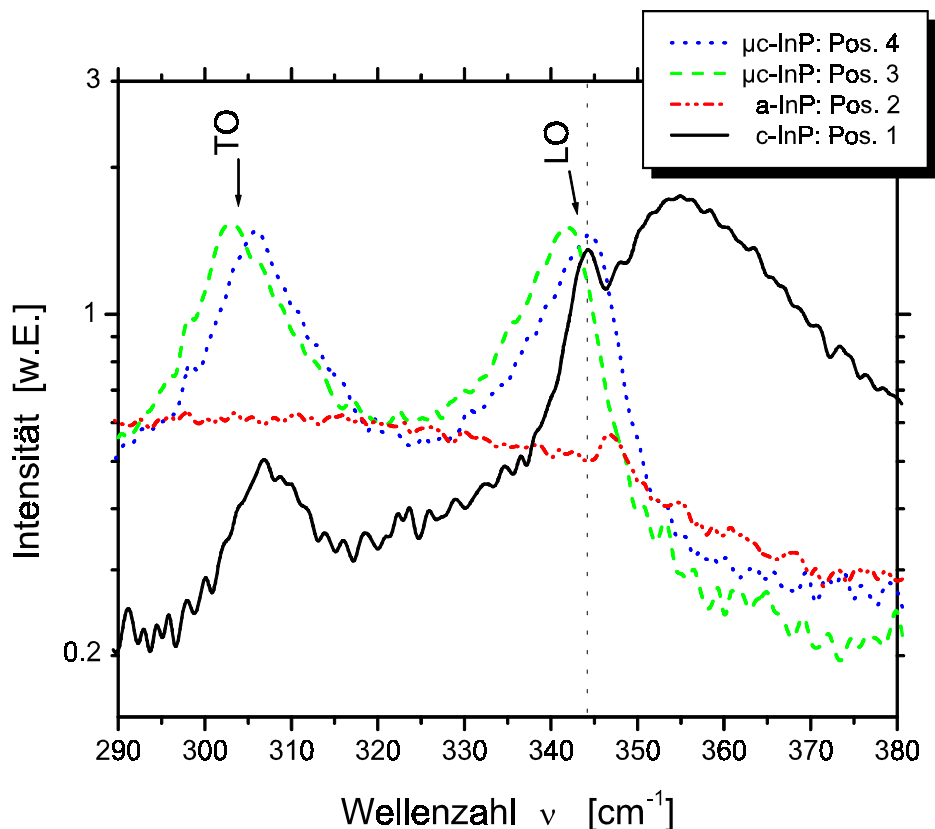


Abbildung 5.15: Mikro-Raman-Spektren der bestrahlten InP-Oberfläche (Ausschnitt aus Abbildung 5.14).

Der LO-Peak geringer Intensität im Spektrum des amorphen Indiumphosphids (Pos. 2) zeigt, daß die Eindringtiefe der anregenden Ar^+ -Laserstrahlung größer ist als die Dicke der amorphierten InP-Schicht. Es ist unwahrscheinlich, daß dieser Peak durch in eine

amorphe Matrix eingebettete Mikrokristallite erzeugt wird, denn in diesem Falle müßte (aufgrund der statistischen Richtungsverteilung solcher Bereiche) dem DAO-Spektrum ebenfalls ein TO-Signal ähnlicher Intensität überlagert sein. Gegenüber dem Referenzspektrum (Pos. 1) ist die Lage der LO-Mode um etwa $+2 \text{ cm}^{-1}$ verschoben. Dies zeigt, daß in der Übergangsregion der amorphen Deckschicht zum kristallinen Substratmaterial kompressive mechanische Spannungen ($\sigma \approx -0.4 \text{ GPa}$) entstanden sind. Der oben beschriebene Mechanismus der Wulstbildung liefert eine Erklärung für die beobachteten kompressiven Spannungen, denn durch die Volumenzunahme beim Phasenübergang *flüssig* \rightarrow *fest* werden von den später erstarrenden zentralen Kraterbereichen radial gerichtete Kräfte auf das weiter außen bereits verfestigte Material ausgeübt. Aus der Sichtbarkeit des LO-Peaks des Wafermaterials läßt sich mit Hilfe der optischen Konstanten von a-InP [STU72] die Dicke der amorphen Schicht abschätzen. Allerdings wird die Berechnung der Schichtdicke mit Hilfe des Lambert-Beerschen-Absorptionsgesetzes (analog zum Fall des Siliziums, Abschnitt 5.1.1) durch die Anregung der LOCPM-Moden im Bereich der ungestörten Probenoberfläche erschwert (Pos. 1). Daher wird hier nur die Größenordnung $1/(2 \cdot \alpha(\text{a-InP}, 514.5 \text{ nm})) \approx 17 \text{ nm}$ angegeben. Die tatsächliche Schichtdicke d_a kann an der untersuchten Stelle (Pos. 2) dem ein- bis dreifachen dieses Wertes entsprechen.

Im Raman-Spektrum aus dem mikrokristallinen Bereich der Wulst (Pos. 3) kommt es zu einer negativen LO-Signalverschiebung um etwa -2.5 cm^{-1} , die auf mechanische Zugspannungen ($\sigma \approx +0.5 \text{ GPa}$) hindeutet und deren Ursache vermutlich in einem Zusammenziehen des aufgeschmolzenen und polykristallin rekristallisierten Bereiches infolge der thermischen Abkühlung nach dem Erstarrungsprozeß zu suchen ist.

InP-Schwellen	physikalischer Mechanismus	Nachweis
$\Phi_{th}(1) = 0.16 \text{ J/cm}^2$	Schmelzen + Amorphisierung	μ -RS
$\Phi'_{th}(1) = 1.3 \text{ J/cm}^2$	Schmelzen + Rekristallisation	μ -RS
$\Phi''_{th}(1) = 1.7 \text{ J/cm}^2$	Materialtransport?	μ -RS, AFM

Tabelle 5.2: *Einzelpuls-Schwellen von laserbearbeitetem Indiumphosphid*
($\tau = 130 \text{ fs}$, $\lambda = 800 \text{ nm}$, 10 Hz , linear polarisiert).

Die Kombination der Rasterkraftmikroskopie und der μ -Raman-Spektroskopie erlaubt eine Identifikation der verschiedenen Schwellen des Materials (Tabelle 5.2). So muß die Zerstörschwelle $\Phi_{th}(1) = 0.16 \text{ J/cm}^2$ dem Prozeß des Schmelzens mit anschließender Amorphisierung zugeordnet werden ($\Phi_{th} = \Phi_a$). Die zweite beobachtete Schwellfluenz $\Phi'_{th}(1) \approx 1.3 \text{ J/cm}^2$ ist dem Mechanismus des Schmelzens mit anschließender Rekristallisation (Annealing) zuzuschreiben ($\Phi'_{th} = \Phi_{cr}$), während die dritte ermittelte Schwelle

$\Phi''_{th}(1) \approx 1.7 \text{ J/cm}^2$ an eine morphologische Oberflächenveränderung (Glättung) innerhalb des rekristallisierten Bereiches gekoppelt ist.

Es ist an dieser Stelle interessant anzumerken, daß eine Kraterbildung in Laserbearbeiteten Oberflächen nicht notwendig auf einen Ablationsprozeß zurückzuführen ist, sondern auch auf einer Materialverdichtung durch einen laserinduzierten Phasenübergang basieren kann, z.B. infolge der Amorphisierung des bestrahlten Materials. Eine Zuordnung der Ablationsschwelle aus der beobachteten Kraterbildung gelingt bei InP daher nicht eindeutig ($\Phi_{abl} \geq \Phi_a$).

Präferentielle Ablation

Ein weiterer interessanter Aspekt bei der Laserbearbeitung eines Verbindungshalbleiters ist die Frage, ob es auch bei der Bestrahlung mit fs-Pulsdauern infolge des Aufschmelzens der Oberfläche zu einer *präferentiellen Ablation* kommt, d.h. ob in diesem Falle eine der beiden Komponenten des InP bei der Laserbestrahlung bevorzugt ablatiert wird. Für die Bestrahlung mit ns-Laserpulsen ist bei diesem Material beobachtet worden, daß der Phosphor bevorzugt aus dem Festkörperverbund herausgelöst wird [MOI82]. Dieses Verhalten ist für einen thermischen Bearbeitungsprozeß auch aufgrund einer Betrachtung des Partialdruckes und der Verdampfungsenthalpien für verschiedene mögliche Prozesse zu erwarten: Das Schmelzen von InP setzt bei Temperaturen um etwa 1330 K ein und erfordert eine Schmelzenthalpie von $\Delta H_m \approx 14.8 \text{ kcal/mol}$. Demgegenüber muß für das Verdampfen der Bestandteile von InP mehr Energie aufgebracht werden. Je nach Prozeß müssen bis zu 159 kcal/mol aufgewendet werden (ΔH_v (InP(s) \rightarrow In(s) + $\frac{1}{4}$ P₄(g)) = 22.1 kcal/mol; ΔH_v (InP(s) \rightarrow In(s) + $\frac{1}{2}$ P₂(g)) = 36.0 kcal/mol; ΔH_v (InP(s) \rightarrow In(g) + P(g)) = 159 kcal/mol) [LAN82]. In einem rein thermischen Gleichgewichtsprozeß ist also das bevorzugte Verdampfen von 4-atomigen Phosphor-Clustern zu erwarten, was dann zu einer Anreicherung von Indium an der verbleibenden Festkörperoberfläche führt.

Ein schwacher Hinweis auf einen solchen Prozeß der Clusterbildung auch bei der fs-Laserablation konnte in den Raman-Spektren der mikrokristallin rekristallisierten zentralen Kraterbereiche (Abbildung 5.14, Pos. 2, 3 und 4) gefunden werden. Dort sind intensitätsarme Raman-Banden mit Maxima zwischen 420-440 cm^{-1} zu beobachten, welche auf die Schwingungsanregung von Phosphorbindungen (P-P) zurückgeführt werden.

Chemische Oberflächenveränderungen

Für eine detailliertere Untersuchung der chemischen Oberflächenveränderungen in einer laserbearbeiteten Zone mit Hilfe der Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES,

s. Anhang A.3) wurde ein Krater ausgewählt, der mit einem einzelnen Laserpuls bei einer hohen Maximalfluenz ($\Phi_0 = 2.9 \text{ J/cm}^2$, $N = 1$) erzeugt wurde. Abbildung 5.16 zeigt den ausgewählten Laserkrater und differenzierte AES-Spektren der untersuchten Elemente Indium (In), Phosphor (P) und Sauerstoff (O) von repräsentativen Stellen, an denen die chemische Zusammensetzung überprüft wurde.

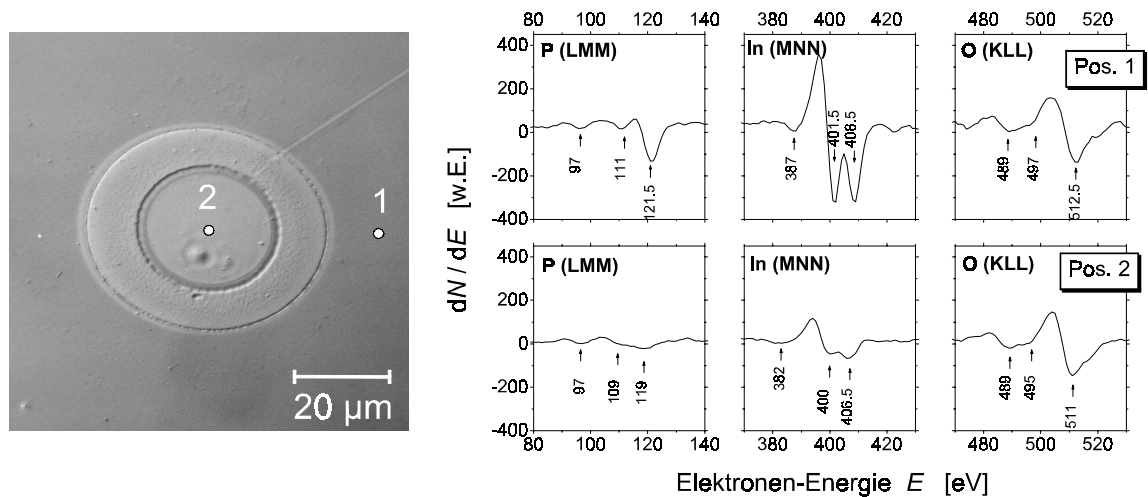


Abbildung 5.16: Differenzierte AES-Spektren der mit einem einzelnen fs-Laserpuls bearbeiteten InP-Oberfläche ($\tau = 130 \text{ fs}$, $\lambda = 800 \text{ nm}$, $\Phi_0 = 2.9 \text{ J/cm}^2$). Zur Orientierung ist zusätzlich eine lichtmikroskopische Aufnahme (differentieller Interferenzkontrast) des Laserkraters mit eingezeichneten Meßpositionen gezeigt (Abbildung 5.10, Krater 4.1).

In sämtlichen AES-Spektren konnten die Elemente In, P, O und C nachgewiesen werden. Diese Beobachtungen sind in guter Übereinstimmung mit früheren, die zeigen, daß InP-Oberflächen, welche der Luft ausgesetzt waren, durch eine dünne native Oxidschicht (Dicke $> 3 \text{ nm}$) bedeckt sind. Solche Deckschichten bestehen aus einer Reihe chemischen Verbindungen, einschließlich Indium- und Phosphoroxiden [BUR82], Indiumphosphidoxiden [HOE91] und Kohlenwasserstoff-Verbindungen [MAL94]. Die AES-Spektren der unbearbeiteten InP-Oberfläche (Pos. 1) sind zum Vergleich in der oberen Zeile in Abbildung 5.16 dargestellt. Der dominierende Indium-MNN-Peak ist in ein Dublett bei Energien von 402 eV und 409 eV aufgespalten [HED95]. Die LMM-Linie des Phosphors erscheint bei $\approx 121 \text{ eV}$ und hat etwa die Hälfte der Signalhöhe der Indium-Linien. Zwei weniger intensive Phosphor-Linien bei geringeren kinetischen Energien weisen auf die Anwesenheit anderer chemischer Verbindungen dieses Elementes hin. Die Linienform des In-Signals ist mit dieser Aussage konsistent. Zusätzlich erscheint auch auf der unbearbeiteten Oberfläche ein Sauerstoff-Signal (KLL-Übergang bei $\approx 512 \text{ eV}$).

Die untere Zeile in Abbildung 5.16 zeigt AES-Spektren aus der zentralen Kraterregion (Pos. 2), die als repräsentativ gelten dürfen, denn durch die AES-Untersuchungen konnten innerhalb des Kraters keine wesentlichen Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche nachgewiesen werden. Verglichen mit der unbearbeiteten Oberfläche zeigen sich in dem bestrahlten Bereich deutliche chemische Veränderungen. Als Ergebnis der Laserablation ist die relative Konzentration von Sauerstoff erhöht. Diese Oxidation manifestiert sich zusätzlich in einer Verschiebung (≈ 3 eV) der Indium-Linien (MNN) zu geringeren Energien hin [KAZ80], [SUN97], [GOR99]. Die Beobachtungen werden außerdem durch charakteristische Veränderungen der Peakhöhen-Verhältnisse und Linienformen untermauert, welche auf einen erhöhten Anteil von Indiumoxid und Phosphoroxid in dem AES-Analysevolumen hinweisen [HOE91].

Untersuchungen zur thermischen Oxidation von InP haben gezeigt, daß erst für Temperaturen oberhalb von ca. 340 °C signifikante Oxidationsraten erreicht werden [WAG80]. Im Temperaturbereich zwischen 350 und 550 °C wurden roter Phosphor, P_2O_5 , $InPO_4$ und In_2O_3 in den entstandenen Oxidschichten gefunden [WAG80], [SCH80]. Für Temperaturen oberhalb von 550 °C wurde $InPO_4$ als Hauptbestandteil der Deckschichten identifiziert [SCH80]. Es ist zu erwarten, daß all diese Spezies auch in dem vorliegenden Fall (infolge des laserinduzierten zeitlich und räumlich veränderlichen Temperaturfeldes) erzeugt werden. Allerdings gestattet die gewählte Methode keine spezifischere Zuordnung der AES-Spektren zu chemischen Verbindungen. Insbesondere verhindert die beobachtete Oxidation eine genauere Untersuchung der bevorzugten Ablation von Phosphor.

5.2.2 Mehrpuls-Bearbeitung

Neben der Bestrahlung von InP mit einzelnen fs-Laserpulsen wurde auch das Ablationsverhalten bei der Anwendung mehrerer Laserpulse ($N < 500$) je Stelle untersucht. Die beiden folgenden Teilabschnitte beleuchten zum einen die Entwicklung der Kraterdimensionen (D , h) mit der eingestrahnten Fluenz und der Anzahl der Pulse insbesondere im Hinblick auf ein Akkumulationsverhalten und zum anderen auch die dabei beobachteten Ablationsmorphologien, welche mittels REM und AFM charakterisiert wurden.

Akkumulationsverhalten

In Analogie zu den Einzelpuls-Experimenten wurde zunächst die Entwicklung des Kraterdurchmessers D in Abhängigkeit von der eingestrahnten Laser Fluenz Φ_0 bei unterschiedlicher Pulsanzahl N je Stelle untersucht. Abbildung 5.17 faßt die Ergebnisse zusammen.

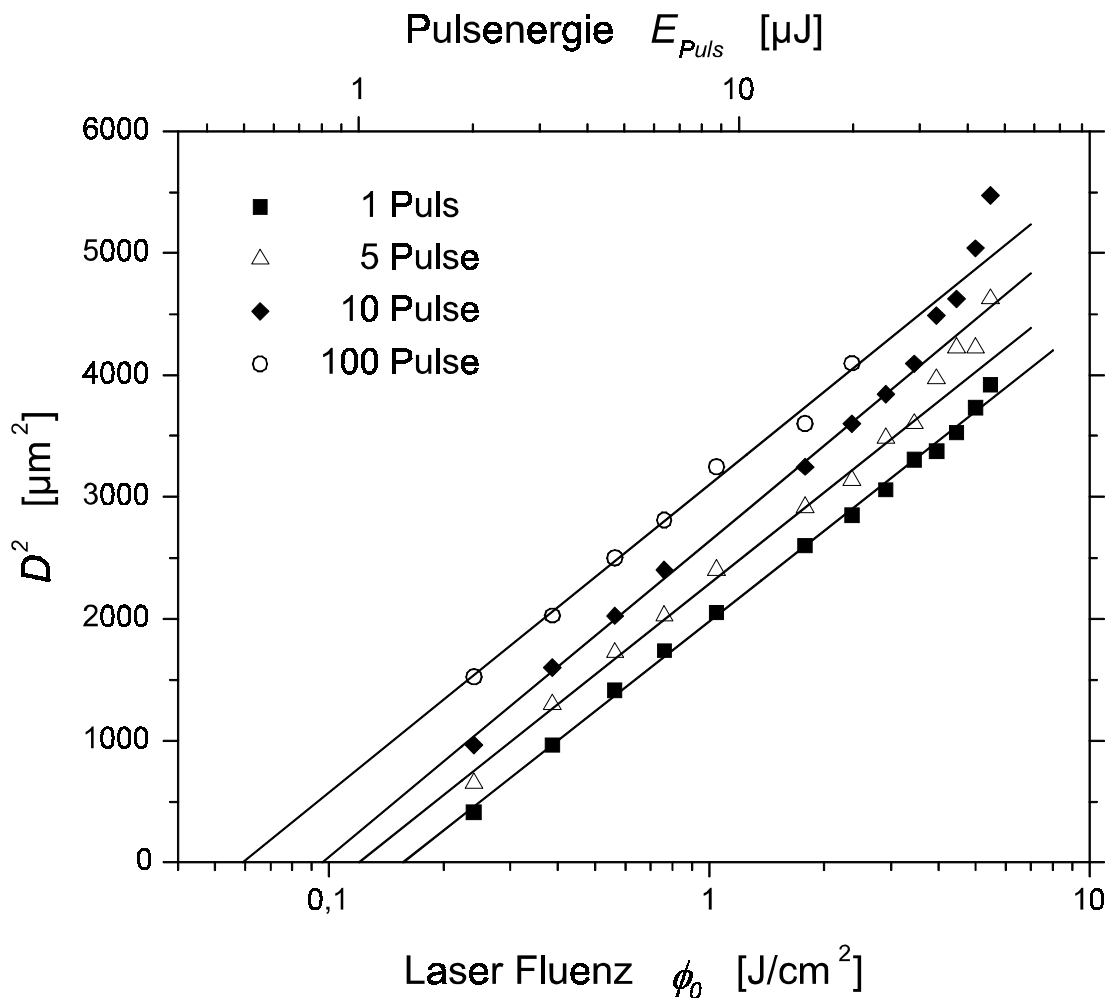


Abbildung 5.17: *Abhängigkeit der quadrierten Kraterdurchmesser in InP als Funktion der eingestrahnten Laser Fluenz für verschiedene Pulsanzahlen je Stelle ($\tau = 130$ fs, $\lambda = 800$ nm, 10 Hz, $N = 1, 5, 10, 100$, linear polarisiert).*

Für jeweils konstante Pulsanzahl kann auch in InP die Entwicklung von $D^2(\Phi_0)$ durch Gleichung (3.5) beschrieben werden. Nur im Bereich hoher Fluenzen ($\Phi_0 > 4$ J/cm²) zeigen sich in der gewählten Darstellung Abweichungen von dem linearen Verlauf, die auf ein verändertes Ablationsverhalten des Materials zurückgeführt werden (s.u.). Ähnlich wie in Silizium offenbart sich ein deutliches Akkumulationsverhalten, d.h. eine Verringerung der Zerstörschwelle Φ_{th} mit N , die aus der Extrapolation ($D^2 \rightarrow 0$) der experimentellen Daten erhalten werden kann.

Die folgende Abbildung 5.18 zeigt dieses Akkumulationsverhalten. Die akkumulierte Fluenz an der Zerstörschwelle $N \cdot \Phi_{th}(N)$ ist doppelt-logarithmisch als Funktion von N dargestellt (s. Abschnitt 3.1.3).

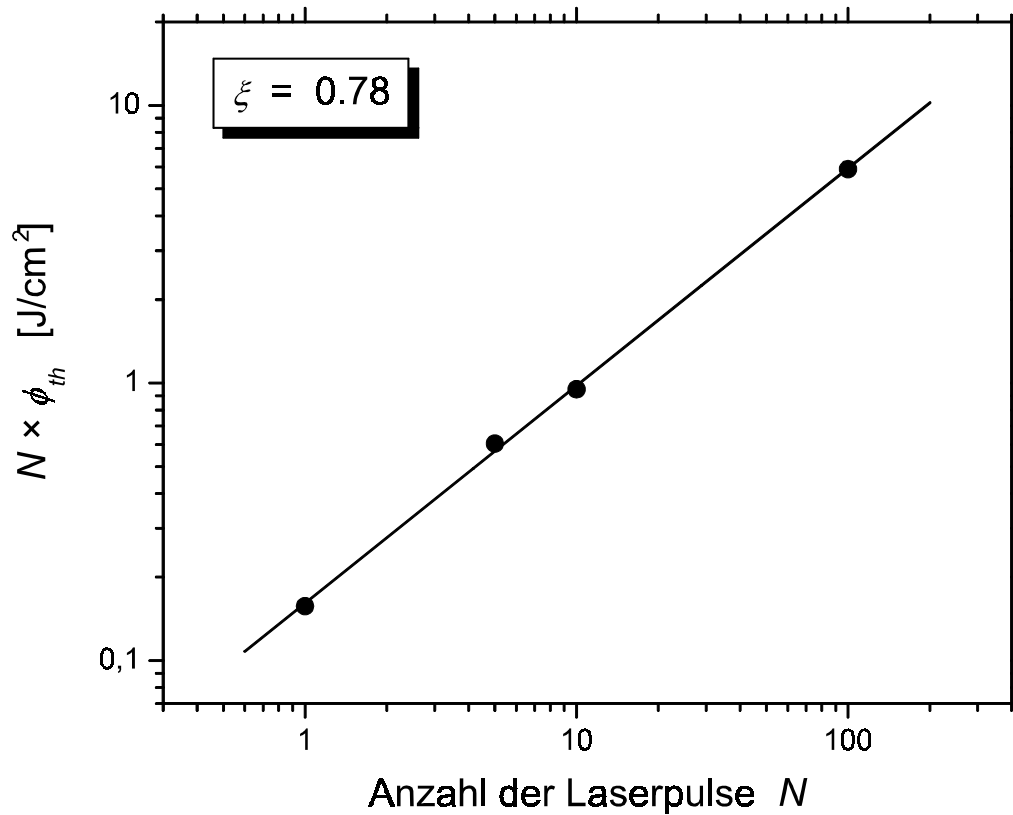


Abbildung 5.18: *Akkumulierte Fluenz an der Zerstörschwelle von InP $N \cdot \Phi_{th}(N)$ in Abhängigkeit von der Pulsanzahl N , welches an Luft mit ultrakurzen Laserpulsen bearbeitet wurde ($\tau = 130$ fs, $\lambda = 800$ nm, 10 Hz, linear polarisiert).*

Gemäß Gleichung (3.6) ergibt sich in der gewählten Darstellung eine Gerade, deren Steigung ξ den Grad der Akkumulation beschreibt. Für InP ergibt sich mit $\xi = 0.78$ ein ähnlicher Wert wie für Silizium ($\xi = 0.84$).

Laterale Präzision

Das Akkumulationsverhalten manifestiert sich ebenso in der Abhängigkeit der Kraterdurchmesser von der applizierten Anzahl der Laserpulse N je Stelle. Abbildung 5.19 zeigt die Durchmesser (D , χ) als Funktion von N für eine konstante Maximalfluenz von $\Phi_0 = 0.58$ J/cm², was etwa um den Faktor 3 über der Zerstörschwelle des Materials liegt ($\tau = 130$ fs, $\lambda = 800$ nm, 10 Hz).

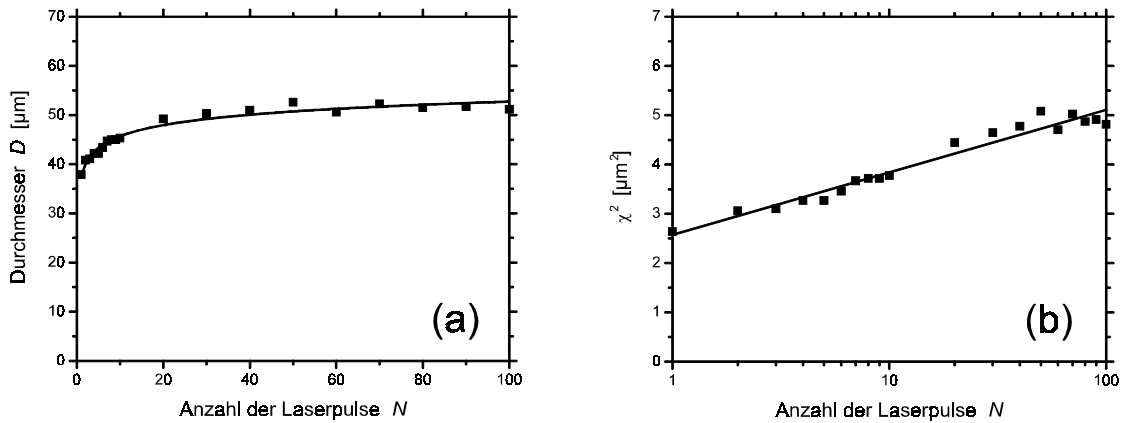


Abbildung 5.19: *Abhängigkeit des Kraterdurchmessers D (Teil a) und des quadrierten Präzisionsparameters χ^2 (Teil b) von der Anzahl der Laserpulse N für die fs-Ablation von InP an Luft ($\tau = 130$ fs, $\lambda = 800$ nm, 10 Hz, $\Phi_0 = 0.58$ J/cm²). Die durchgezogenen Linien repräsentieren Anpassungen nach den Gleichungen (3.7) und (3.8) mit der Methode der kleinsten Quadrate.*

In Abbildungsteil (a) ist der Verlauf von $D(N)$ dargestellt. Für Pulsanzahlen zwischen 20 und 100 sind die Durchmesser nahezu konstant. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine Anpassung gemäß Gleichung (3.7) mit der Methode der kleinsten Quadrate, die ebenfalls zu einer Bestimmung des Akkumulationsparameters ξ herangezogen werden kann. Dazu wurden die übrigen bereits bestimmten Parameter fixiert ($w_0 = 23 \mu\text{m}$, $\Phi_0 = 0.58$ J/cm², $\Phi_{th}(1) = 0.16$ J/cm²). Die Kurvenanpassung ergab damit $\xi \approx 0.71$, was befriedigend mit dem zuvor ermittelten Wert übereinstimmt.

In Abbildungsteil (b) ist der quadrierte laterale Präzisionsparameter $\chi^2 = (D/w_0)^2$ semi-logarithmisch über der Pulsanzahl N aufgetragen (auf der Basis der Daten von Teil (a)). Gemäß Gleichung (3.8) liegen die experimentellen Werte in dieser Darstellung auf einer Geraden, deren Steigung nur durch ξ und deren Achsenabschnitt eindeutig durch den Quotienten $\eta = \frac{\Phi_0}{\Phi_{th}(1)}$ bestimmt ist.

Vertikale Präzision

Weitere wichtige Informationen über das Ablationsverhalten des Materials lassen sich insbesondere im Hinblick auf die erreichbare vertikale Präzision der fs-Laserbearbeitung aus der Relation der Kratertiefe h zur Pulsanzahl N gewinnen. Abbildung 5.20 zeigt die Entwicklung für die bereits in den vorhergehenden Abbildungen beschriebene Kraterserie bei einer konstanten Fluenz von $\Phi_0 = 0.58$ J/cm². Die Lochtiefen wurden für flache Krater mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM) und für tiefe Krater mit einem Lichtmikroskop ermittelt.

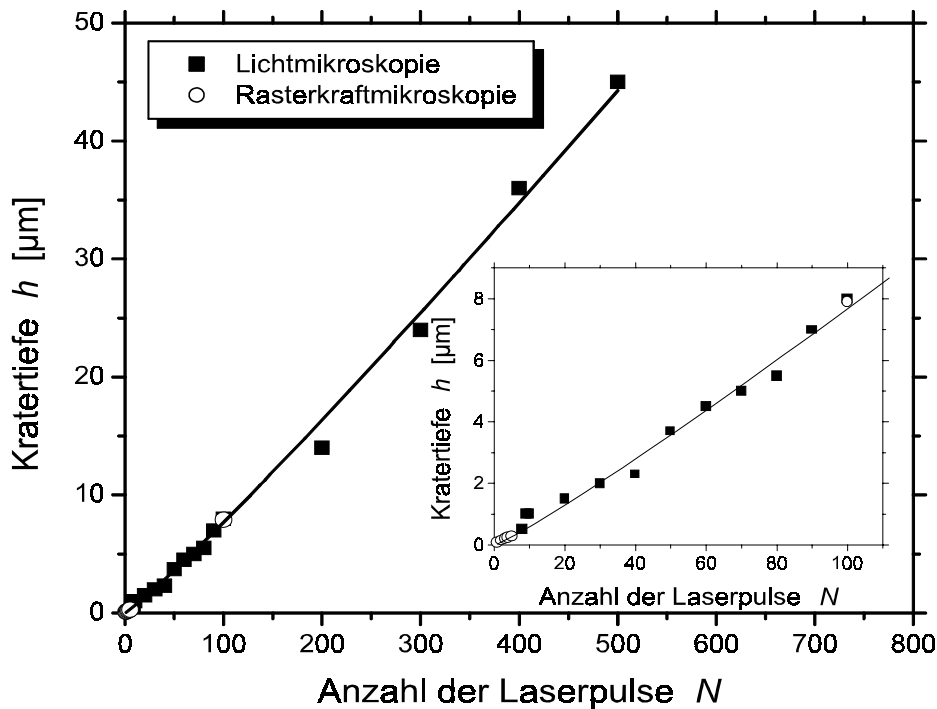


Abbildung 5.20: Kratertiefe h als Funktion der Pulsanzahl N bei der Laserbearbeitung von InP an Luft mit konstanter Fluenz ($\tau = 130$ fs, $\lambda = 800$ nm, 10 Hz, $\Phi_0 = 0.58$ J/cm², linear polarisiert). Die durchgezogenen Linien repräsentieren eine Anpassung nach Gleichung (3.11) mit der Methode der kleinsten Quadrate.

Auf den ersten Blick existiert ein linearer Zusammenhang zwischen h und N . Aus der Steigung der Geraden (nicht gezeigt in Abbildung 5.20) folgt dann eine mittlere Ablationstiefe pro Puls von etwa $d \approx 86$ nm. Eine genauere Analyse unter Berücksichtigung der Verringerung der Zerstörschwelle mit der Pulsanzahl nach Gleichung (3.11) ergibt eine verbesserte Beschreibung der experimentellen Daten im gesamten Pulsanzahlbereich $N \leq 500$. Eine Anpassung nach der Methode der kleinsten Quadrate zeigt, daß die Anzahl der Inkubationspulse N_0 für InP zu vernachlässigen ist und liefert für die effektive Lichteindringtiefe einen Wert von $\kappa = 33$ nm (fixierte Parameter: $\xi = 0.78$, $\Phi_0 = 0.58$ J/cm², $\Phi_{th}(1) = 0.16$ J/cm²). Dieser ist etwa um einen Faktor 4 kleiner als die optische Lichteindringtiefe $1/\alpha(800$ nm) in a-InP (≈ 140 nm) und um fast einen Faktor 10 kleiner als die in c-InP (≈ 310 nm) [STU72], [PAL85].

Ablationsraten

Um weitere Hinweise auf die physikalische Ursache der geringen effektiven Lichteindringtiefe bei der Ablation mit mehreren aufeinanderfolgenden Laserpulsen zu erhalten,

wurde die Fluenzabhängigkeit der Ablationsrate untersucht. Abbildung 5.21 zeigt die über 100 Laserpulse gemittelte Ablationsrate $d(\Phi_0)$ für die fs-Bearbeitung von InP an Luft.

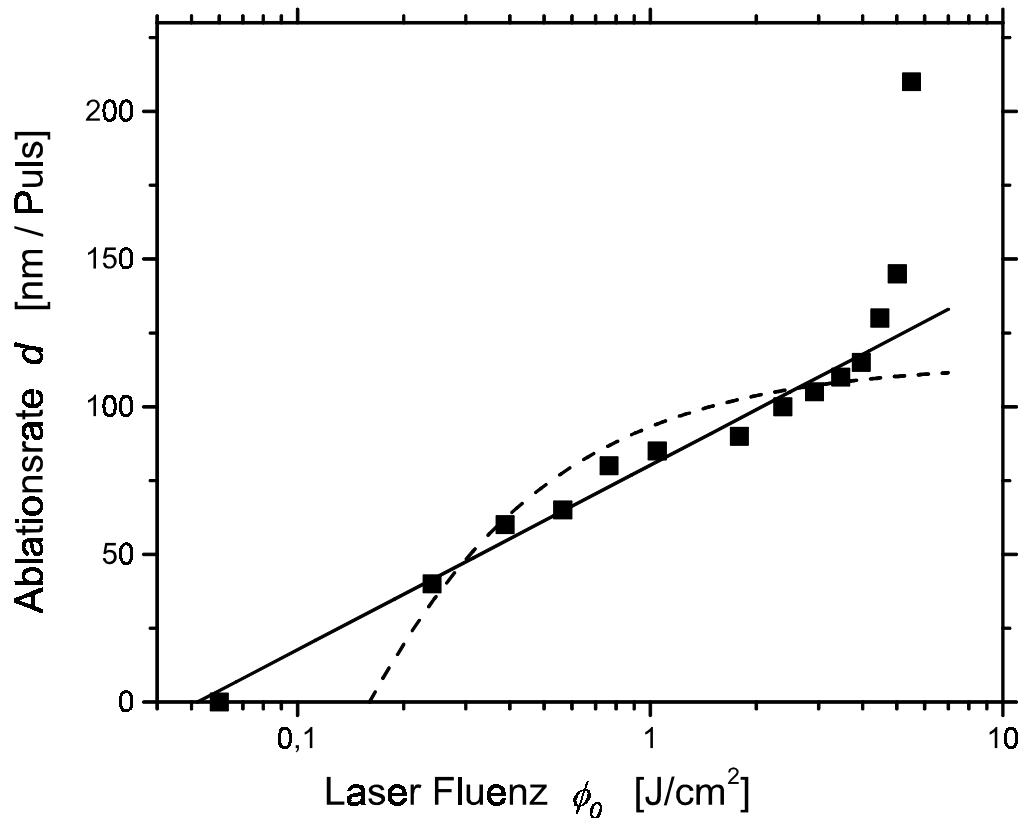


Abbildung 5.21: *Mittlere Ablationsrate d für 100 Laserpulse als Funktion der einstrahlten Fluenz bei der Bearbeitung von InP an Luft ($\tau = 130$ fs, $\lambda = 800$ nm, 10 Hz, linear polarisiert). Die durchgezogene Linie folgt einer Anpassung nach der Methode der kleinsten Quadrate gemäß Gleichung (3.10) an die experimentellen Daten, während die gestrichelte Linie dem diskutierten Einzelpuls-Modell der Ein- und Zwei-Photonenabsorption in c-InP entspricht (Gleichung (5.2)).*

Für Fluenzen $\Phi_0 < 4$ J/cm² existiert eine lineare Beziehung zwischen d und $\ln(\Phi_0)$ (durchgezogene Linie, s. Gleichung (3.10)). Der daraus abgeschätzte Proportionalitätskoeffizient κ hat einen Wert von etwa 30 nm pro Puls, und stimmt damit auf 10 % mit dem vorherigen Ergebnis überein. Die experimentellen Daten lassen sich hingegen deutlich weniger befriedigend durch das oben diskutierte Einzelpuls-Modell der Ein- und Zwei-Photonenabsorption in c-InP gemäß Gleichung (5.2) beschreiben (gestrichelte Linie). Die funktionale Abhängigkeit $d \propto \ln(\Phi_0)$ ist daher ein eindeutiger Hinweis darauf, daß lineare Absorptionsmechanismen bei der Mehrpuls-Bestrahlung

den Materialabtrag dominieren. Kristallstrukturelle Veränderungen wie die Amorphisierung können dafür jedoch nicht alleine verantwortlich sein, denn der experimentell ermittelte Wert von κ entspricht nur etwa einem Viertel der optischen Lichteindringtiefe ($1/\alpha$) in a-InP. Zu den reduzierten Werten der effektiven Lichteindringtiefe bei der Mehrpuls-Bestrahlung tragen weiterhin (1) Änderungen in der *chemischen Oberflächenzusammensetzung* (z.B. eine Indium-Anreicherung) und (2) die Absorption der Laserstrahlung durch *freie Elektronen* im Leitungsband des modifizierten Materials bei. Dies kann infolge von inelastischen Stoßprozessen zur Erzeugung zusätzlicher freier Ladungsträger führen (*Avalanche-Ionisation*).

Wird bei der optischen Anregung eine kritische Elektronenkonzentration im LB überschritten, so ändern sich die optischen Eigenschaften des Festkörpers noch während des Laserpulses (*athermisches Schmelzen*) und das Material wird in einen Metall-ähnlichen Zustand mit reduzierter Lichteindringtiefe und erhöhter Reflektivität überführt. Dieser Prozeß wurde sowohl in indirekten Halbleitern wie Si [SOK00] als auch für direkte Halbleiter wie GaAs [SOK91] und InSb [SHU96] nachgewiesen und ist ebenso in InP zu erwarten.

Für Fluenzen $\Phi_0 > 4 \text{ J/cm}^2$ wächst die Ablationsrate d stärker als durch Gleichung (3.10) vorhergesagt, was auf einen komplizierteren Ablationsmechanismus hinweist, als durch die hier verwendeten Modelle berücksichtigt wird. Eine Erklärung ist - in Analogie zu Beobachtungen an Metallen [WEL98], [WEL99] - ein *ballistischer Ladungsträgertransport* (s. Abschnitt 2.1.1) infolge eines hochangeregten und sehr heißen Ensembles von Elektron-Loch-Paaren, das in dem Halbleiter durch den ultrakurzen Laserpuls angeregt werden kann. Solche ballistischen Elektronen während der ersten 150 fs nach der Ti:Saphir-Laserpulsanregung ($\tau \approx 100 \text{ fs}$) wurden kürzlich für InP nachgewiesen [TSE99]. Weitere mögliche Ursachen für den starken Anstieg der mittleren Ablationsrate für große Fluenzen sind die bereits im Zusammenhang mit der fs-Ablation von Silizium in Abschnitt 5.1.1 diskutierte *Phasenexplosion* [MAR74], [MIO99] oder eine *Sättigung der Absorption* [YOO00].

Morphologien

Abbildung 5.22 zeigt REM-Aufnahmen von typischen ablatierten Bereichen in einer laserbearbeiteten InP-Oberfläche, die bei konstanter Peak-Fluenz ($\Phi_0 = 0.58 \text{ J/cm}^2$) durch eine steigende Pulsanzahl je Stelle an Luft mit linear polarisierter Strahlung generiert wurden ($\tau = 130 \text{ fs}$, $\lambda = 800 \text{ nm}$, 10 Hz).

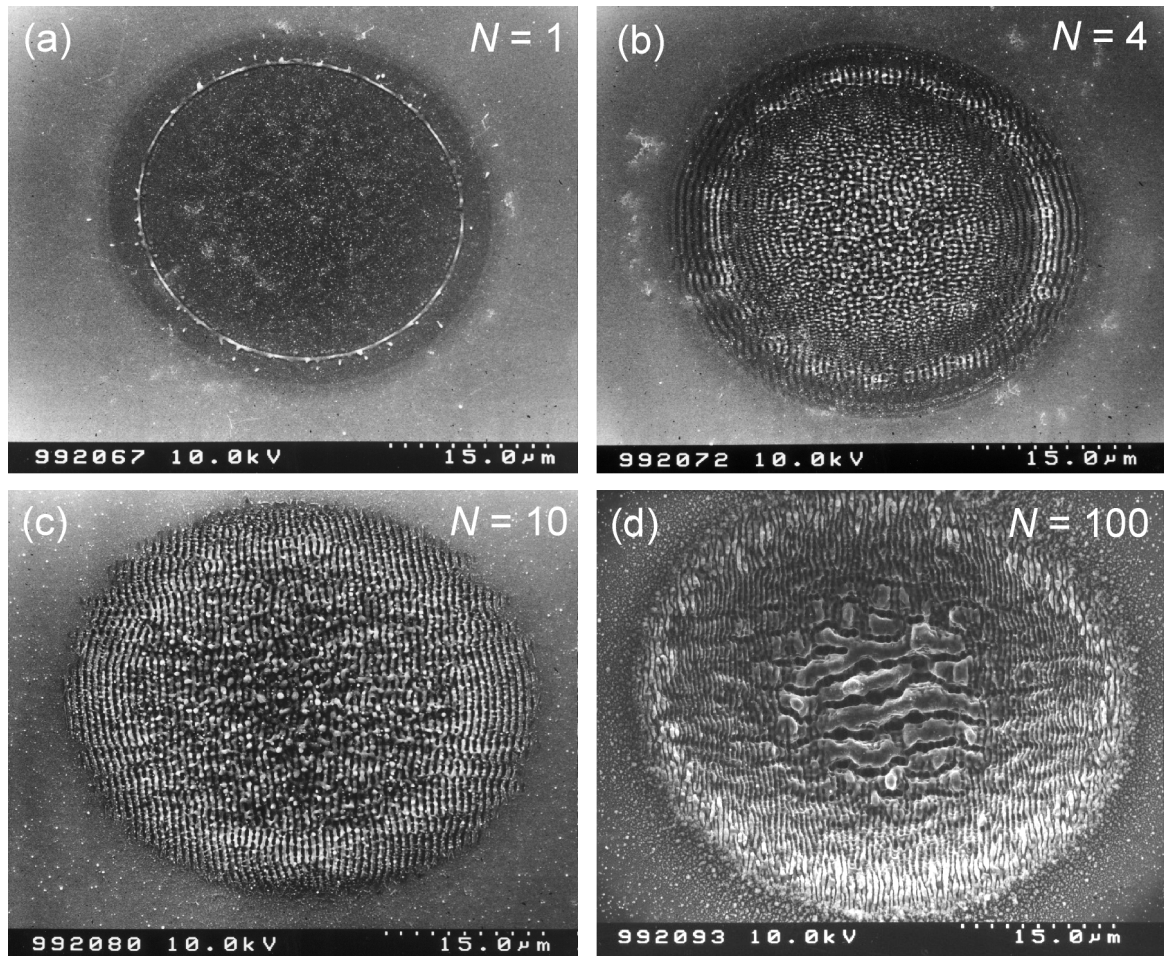


Abbildung 5.22: REM-Aufnahmen von ablatierten InP-Oberflächen, bestrahlt bei konstanter Maximalfluenz $\Phi_0 = 0.58 \text{ J/cm}^2$ mit unterschiedlichen Pulszahlen je Stelle: $N = 1$ (a), $N = 4$ (b), $N = 10$ (c), $N = 100$ (d); Bearbeitung an Luft ($\tau = 130 \text{ fs}$, $\lambda = 800 \text{ nm}$, 10 Hz , linear polarisiert).

Während die Ablation mit einem einzelnen Puls eine verhältnismäßig glatte Topographie aufweist ($N = 1$: Abbildung 5.22a), führen zusätzliche drei Laserpulse zu kleinen hervorstehenden Kuppen in der zentralen Kraterregion und einigen gebogenen periodischen Ripple-Strukturen in der Randzone des Kraters ($N = 4$: Abbildung 5.22b). Nach der Ablation mit 10 aufeinanderfolgenden Pulsen prägt sich das charakteristische Ripple-Muster weiter aus ($N = 10$: Abbildung 5.22c). Die räumliche Periode der Ripples entspricht etwa der Laserbearbeitungswellenlänge (s.u.), während ihre Orientierung die Richtung senkrecht zum Polarisationsvektor der einfallenden Ti:Saphir-Laserstrahlung bevorzugt (der Gittervektor der periodischen Struktur liegt in der Polarisationssebene). Aufgrund der beiden Beobachtungen wird hier die Entstehung solcher periodischer Oberflächenmuster auf den in der Literatur bereits bekannten Mechanismus der Interferenz zwischen einfallender und noch während des Pulses gestreuter Laser-

strahlung zurückgeführt [GUO82], [YOU84]. Nach 100 Laserpulsen hat sich ein etwa $8.4 \mu\text{m}$ tiefer Krater gebildet ($N = 100$: Abbildung 5.22d). Neben den hochorientierten Strukturen in den Kraterwänden werden zusätzlich einige irregulär erscheinende Furchen im Boden des entstandenen Loches beobachtet.

Entstehung der Ripples

Für eine Untersuchung derartiger Oberflächenmorphologien gerade in der Anfangsphase der Kraterbildung wurden weitere AFM-Untersuchungen an einer Serie von Laserkratern in InP durchgeführt, welche an Luft bei einer konstanten Fluenz von $\Phi_0 = 0.58 \text{ J/cm}^2$ erzeugt wurden ($\tau = 130 \text{ fs}$, $\lambda = 800 \text{ nm}$, 10 Hz , linear polarisiert). Die Entwicklung der Topographie während der ersten vier Pulse ist zusammen mit den zugehörigen Kraterprofilen in Abbildung 5.23 gezeigt.

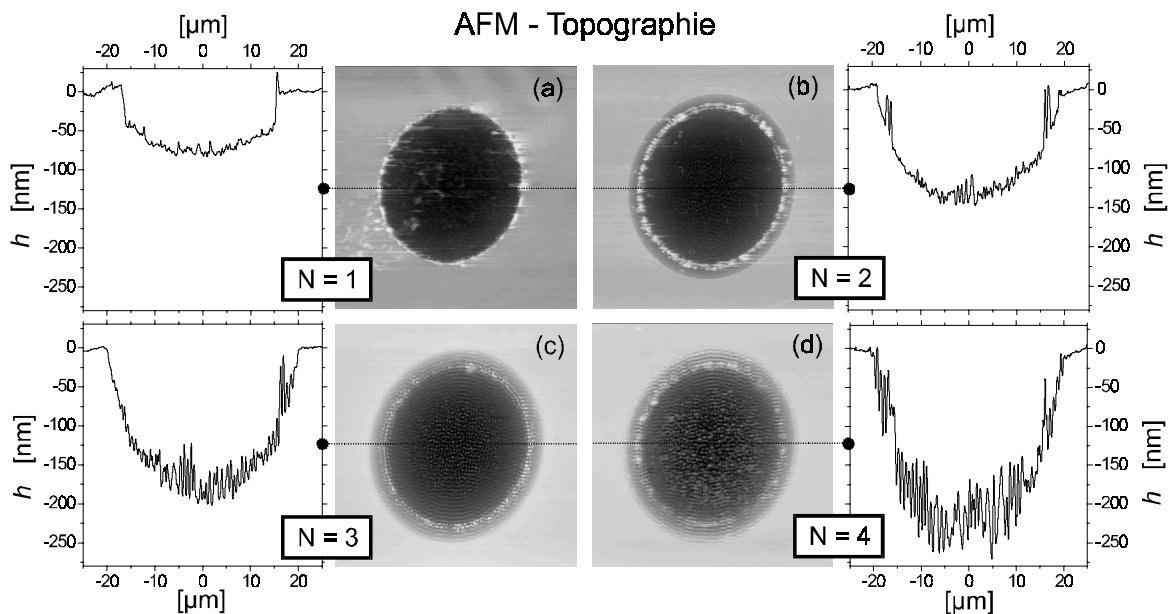


Abbildung 5.23: AFM-Topographien von ablatierten InP-Oberflächen, bestrahlt bei konstanter Maximalfluenz $\Phi_0 = 0.58 \text{ J/cm}^2$ mit unterschiedlichen Pulsanzahlen je Stelle: $N = 1$ (a), $N = 2$ (b), $N = 3$ (c), $N = 4$ (d); Bearbeitung an Luft ($\tau = 130 \text{ fs}$, $\lambda = 800 \text{ nm}$, 10 Hz , linear polarisiert).

Es ist deutlich zu erkennen, daß die periodischen Ripple-Strukturen insbesondere in den Randzonen des Kraters entstehen, während es in der Mitte zu einer „Aufrauhung“ der Oberfläche kommt. Eine hochauflösendere AFM-Analyse der zentralen Kraterregionen zeigt, daß in diesen zentralen Gebieten zunächst kleine hervorstehende Kuppen („Cones“) entstehen (vgl. Abbildung 5.22b), deren Ausdehnungen (Durchmesser, Höhe) und deren mittlerer Abstand sich mit der applizierten Pulsanzahl vergrößern. So wurde

für die beschriebene Variation von N zwischen 1 und 4 Werte der mittleren Durchmesser der Kuppen zwischen 30 und 90 nm, der durchschnittlichen Höhen zwischen 10 und 50 nm und der mittleren Abstände zwischen etwa 50 und 100 nm gemessen. Diese Oberflächenstrukturen sind jedoch deutlich von den in Silizium beobachteten über die ursprüngliche Probenoberfläche herausragenden Mikrosäulen zu unterscheiden, welche in InP nicht beobachtet werden konnten. Ähnliche Cones wurden auch nach der Ionen-Bestrahlung von Indiumphosphid beobachtet [MAL94], [DEM98]. Obwohl der Bildungsmechanismus dieser Sputter-Cones in diesem Material derzeit nicht vollständig aufgeklärt ist, konnte gezeigt werden, daß sie aus kristallinem Indiumphosphid bestehen [MAL94].

Eine Fourier-Analyse der in Abbildung 5.23 dargestellten AFM-Topographien nach Gleichung (A.4) zeigt, daß sich mit wachsendem N laterale Ripple-Perioden $\bar{\Lambda}$ zwischen 720 und 820 nm einstellen (Abbildung 5.24). Die zugehörigen vertikalen Modulationstiefen dieser periodischen Strukturen liegen typischerweise zwischen 40 und 70 nm.

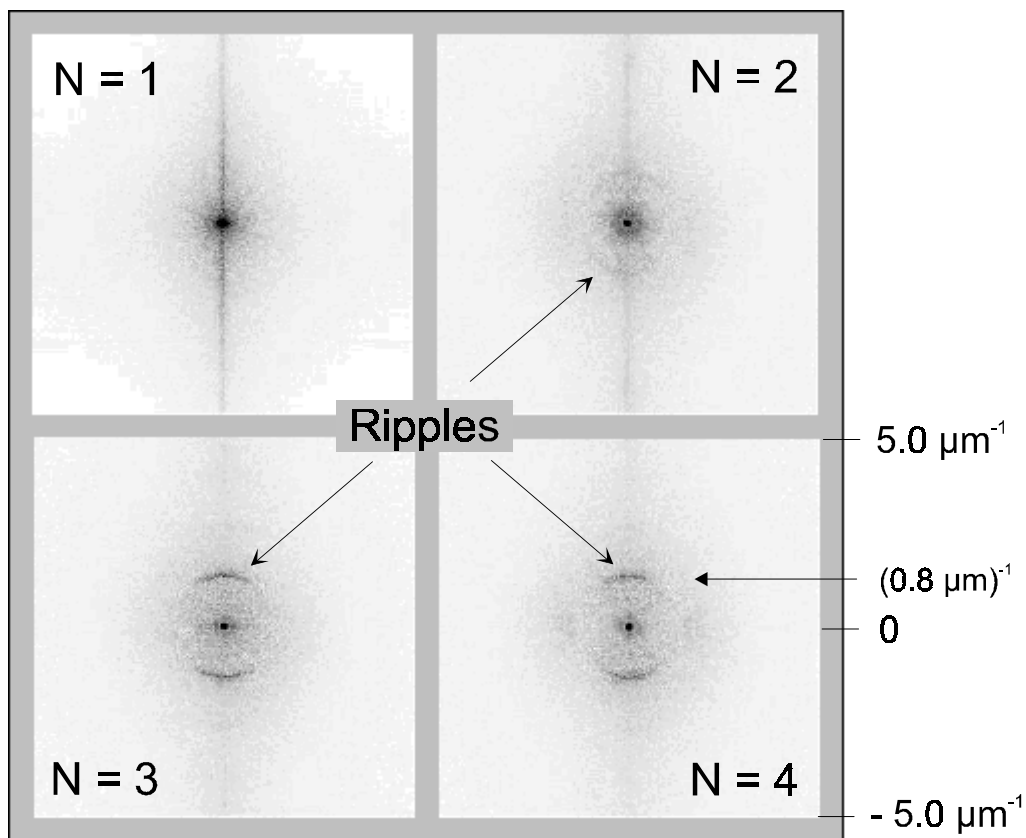


Abbildung 5.24: Zweidimensionale Fourier-Transformationen der AFM-Topographien aus Abbildung 5.23 von ablatierten InP-Oberflächen, bestrahlt bei konstanter Maximalfluens $\Phi_0 = 0.58 \text{ J/cm}^2$ mit unterschiedlichen Pulszahlen je Stelle ($N = 1, 2, 3, 4$). Bearbeitung an Luft ($\tau = 130 \text{ fs}$, $\lambda = 800 \text{ nm}$, 10 Hz , linear polarisiert).

Besonders bemerkenswert ist, daß nach dem ersten Puls noch keine periodischen Oberflächenstrukturen vorhanden sind, aber schon nach dem zweiten Laserpuls (in der Topographie mit bloßem Auge nicht bemerkbare) periodische Anteile durch die Fourier-Transformation sichtbar werden. Das bedeutet: Der erste Laserpuls erzeugt eine gewisse Oberflächenrauheit, die schon mit dem zweiten Puls verstärkt wird und durch Interferenz der gestreuten mit der einfallenden Laserstrahlung ein periodisch modulierte Interferenzmuster erzeugen kann. An den Orten konstruktiver Interferenz wird dann modulierte Aufschmelzen und Ablation beobachtet. Aus den gezeigten REM- und AFM-Bildserien (Abbildungen 5.22 bis 5.24) wird eindrucksvoll deutlich, daß ein Rückkopplungsmechanismus bei der Entwicklung der Ripples eine wichtige Rolle spielt (gekrümmte, eher kreisförmige Ripple entwickeln sich zu nahezu geraden Linienmustern). Ursache für die Ausbildung einer Vorzugsrichtung ist die leicht unterschiedliche Reflektivität für s - und p -polarisierte Strahlung (*Fresnel-Reflexion*) in Kombination mit der Rückkopplung.

5.3 Ablations-Modell der fs-Bearbeitung von Halbleitern

In dem folgenden Abschnitt werden die Beobachtungen an den unterschiedlichen Materialien Silizium und Indiumphosphid zu einem “Gesamtbild” der Laserbearbeitung von Halbleiteroberflächen mit ultrakurzen Pulsen zusammengefügt.

5.3.1 Bestrahlung mit einzelnen Laserpulsen

Die folgende Abbildung 5.25 verdeutlicht schematisch die verschiedenen in beiden Halbleitern festgestellten Oberflächenveränderungen, welche durch einzelne Laserpulse mit einem räumlich Gaußschen Strahlprofil erzeugt werden konnten. Die Gewichtung untereinander und die Deutlichkeit der Ausprägung der verschiedenen Modifikationen sowie die dafür benötigten Fluenzen hängen dabei jeweils von dem betrachteten Material ab.

- Oberhalb einer gewissen Fluenz tritt ein Reinigungseffekt auf, d.h. von der Probenoberfläche können gezielt und berührungslos Partikel entfernt werden (*Laser-Cleaning*). Das Phänomen wurde im Rahmen dieser Arbeit zwar beobachtet, aber nicht eingehender untersucht. Deswegen findet es an dieser Stelle nur der Vollständigkeit halber Erwähnung.

- Bei Erhöhung der eingestrahnten Fluenz treten eine Reihe von irreversiblen Oberflächenveränderungen auf: Oberhalb der Fluenz Φ_{oxi} führt das laserinduzierte Aufheizen der Halbleiter an Luft zu einer verstärkten lokalen *Oxidation*. Dieser Prozeß ist den übrigen Modifikationen, die bei noch größeren Fluenzen auftreten, häufig überlagert.
- Bei einer weiteren Steigerung der eingestrahnten Fluenz auf Φ_m setzt das *Schmelzen* der Oberfläche ein. Obwohl die beiden untersuchten Materialien bei ähnlicher Reflektivität einen um etwa eine Größenordnung unterschiedlichen linearen Absorptionskoeffizienten besitzen (Tabelle 5.3), haben beide sehr ähnliche Schmelzschwellen $\Phi_m \approx 0.2-0.3 \text{ J/cm}^2$. Dieses weist auf unterschiedliche Absorptionsprozesse in den beiden Halbleitern hin. Bei der Bestrahlung von monokristallinem Indiumphosphid mit einzelnen Laserpulsen bei Fluenzen $\Phi < 4 \cdot \Phi_m$ ist die Zwei-Photonenabsorption der dominante Mechanismus, welcher zur Schädigung der Festkörperstruktur führt.
- Die Zeitdauer, welche für das Abkühlen der Schmelze benötigt wird, bestimmt nun, in welcher Phase der Festkörper erstarrt. Lediglich kurz aufgeschmolzene Oberflächenregionen in der äußeren Randzone der Schmelze erstarren *amorph*, während die länger im flüssigen Zustand verbliebenen zentralen Bereiche *mikro-* oder sogar *monokristallin* rekristallisieren. Es lassen sich daher zwei weitere Schwellfluenzen beobachten. Zum einen eine Amorphisierungs-Schwellfluenz Φ_a , welche identisch ist mit der Schmelzschwelle ($\Phi_a = \Phi_m$) und zum anderen eine Schwellfluenz des Annealings Φ_{cr} (Rekristallisation). Bei derartigen Phasenübergängen kann sich die Materialdichte der verschiedenen kristallinen oder amorphen Phasen unterscheiden und sich auch eine stärkere oberflächliche Oxidschicht ausbilden, so daß auch nach der Bearbeitung in den laserbestrahlten Bereichen innere Spannungen bis zur Größenordnung GPa auftreten können.
- Oberhalb einer weiteren kritischen Fluenz Φ_{abl} kommt es zu signifikantem Materialabtrag, d.h. zu *Ablation*, die mit dem Verdampfen des Materials und auch mit einer Plasmabildung verbunden sein kann. In diesem Fluenzbereich der Ablation scheint aber noch ein weiteres Regime der *violenten Ablation* zu existieren. So wurde beobachtet, daß oberhalb einer weiteren Schwelle (InP: $\Phi_0 > 4 \text{ J/cm}^2$) die Ablationsraten stark ansteigen. Dieses ist auf einen ballistischen Ladungsträgertransport oder auf eine Phasenexplosion im Material zurückzuführen.

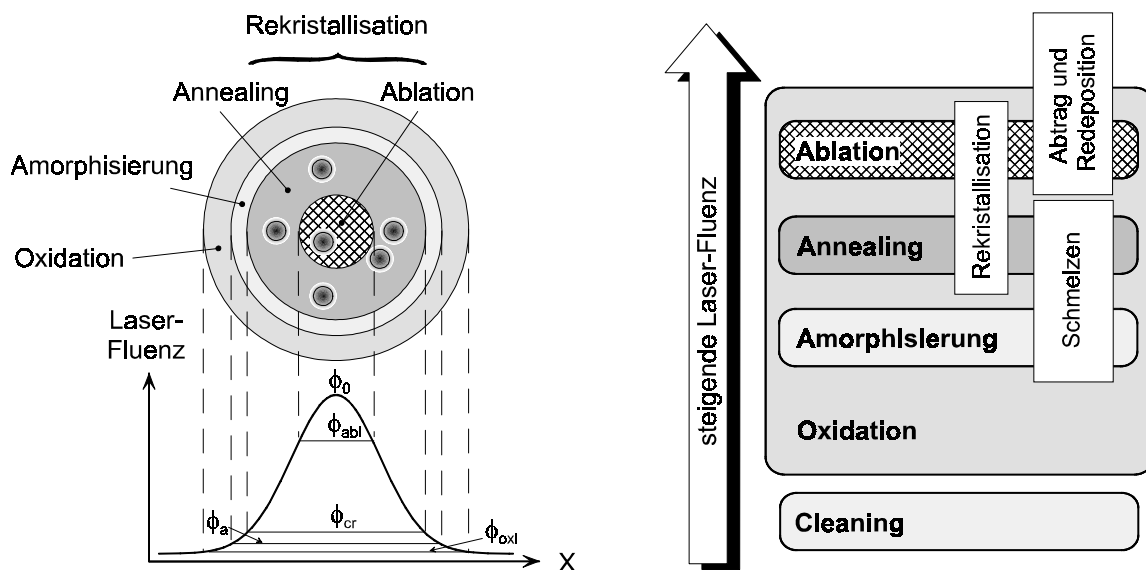


Abbildung 5.25: Modell der Bearbeitung von Halbleiteroberflächen mit einzelnen ultrakurzen Laserpulsen.

- Veränderungen der Kristallphasen, der chemischen Oberflächenzusammensetzung und die Erzeugung von mechanischen Spannungen beeinflussen das Schmelz- und Ablationsverhalten für nachfolgende Laserpulse, da die optischen Eigenschaften der Oberfläche (Absorption, Reflexion, Streuung) modifiziert werden und unter innerer Spannung stehendes Material andere thermophysikalische Eigenschaften (Schmelz- und Verdampfungstemperaturen) aufweisen kann. Daraus resultieren reduzierte Zerstörschwellen (Φ_m , Φ_{abl}) für die Bearbeitung mit mehreren Laserpulsen. Bei der Mehrpuls-Bestrahlung von InP führen lineare Absorptionsprozesse im modifizierten Material zu dessen Ablation. Dies gilt ebenso für das Material Silizium, das bei der Mehrpuls-Bearbeitung infolge der Avalanche-Ionisation zerstört und abgetragen wird.

5.3.2 Morphologische Phänomene

Neben den Schwellfluenzen wurde bei der Bestrahlung mit mehreren Laserpulsen zusätzlich eine Reihe topographischer Oberflächenveränderungen beobachtet, welche die erreichbare Bearbeitungspräzision beeinträchtigen können. Morphologische Erscheinungen wie *Blasen* und *Ripples* sind bei der Halbleiterablation universelle Phänomene, wenn auch in unterschiedlich starker Ausprägung. Im Material Silizium wurden zudem ausgeprägte *Mikrosäulen* beobachtet, die auf eine "Defect-Strain"-Instabilität

zurückgeführt werden. Die folgende Abbildung 5.26 ordnet die aufgetretenen morphologischen Phänomene und einige der Oberflächenmodifikationen bezüglich der Fluenz und der Pulsanzahl in einer Art "Morphologie-Karte" für die Halbleiterbearbeitung mit konstanter Pulsdauer. Die Grenzen der einzelnen eingezeichneten Bereiche sind allerdings materialabhängig und daher nur schematisch zu betrachten.

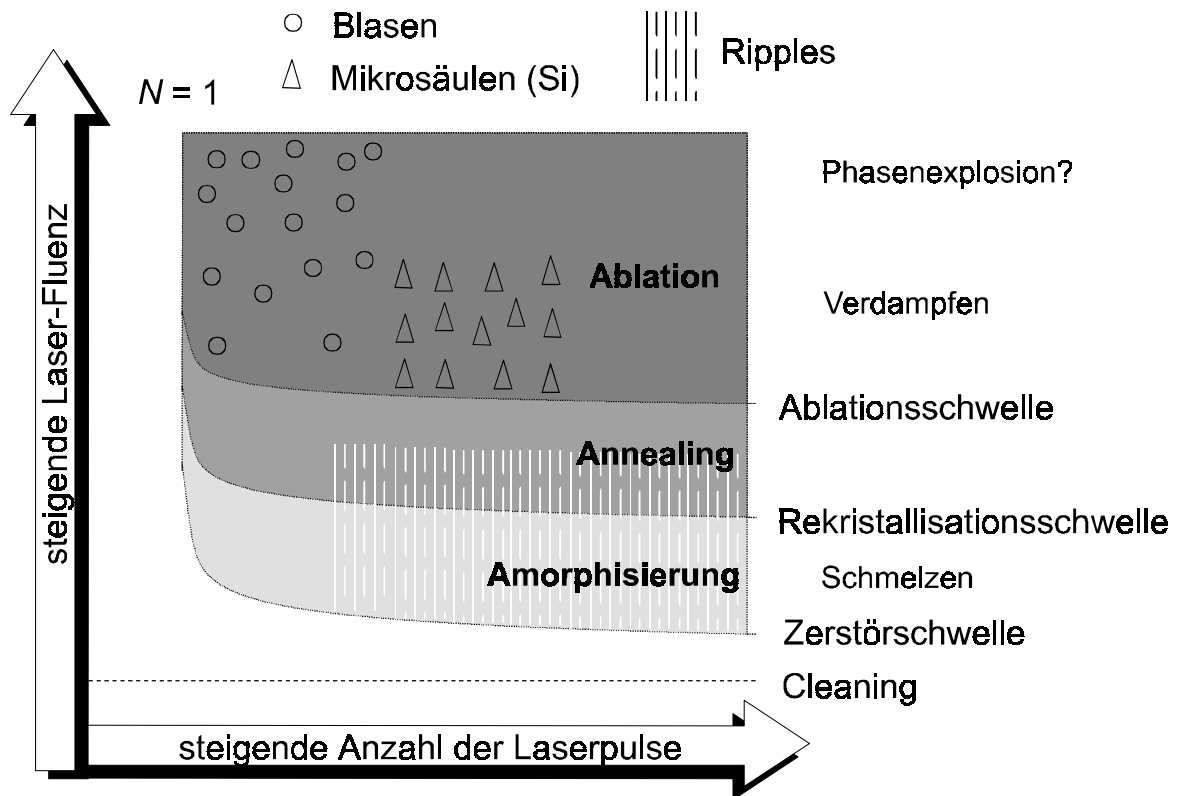


Abbildung 5.26: Schema möglicher morphologischer Phänomene bei der Bearbeitung von Halbleiteroberflächen mit ultrakurzen Laserpulsen.

Es wurde bei linear polarisierter Laserstrahlung eine charakteristische Bildung periodischer Oberflächenstrukturen (*Ripples*) beobachtet, die mit einer lokalen Über- und Unterschreitung der Schmelzschwelle verbunden ist und welche auf Interferenz zwischen direkt eingestrahelter und an Oberflächen gestreuter Laserstrahlung zurückgeführt wird. Ihre laterale Periode ($\approx 700\text{-}850\text{ nm}$) liegt in der Größenordnung der Laserwellenlänge, während ihre vertikale Modulationstiefe zumeist weniger als 100 nm beträgt.

In Silizium bilden sich in einem definierten Fluenzbereich (Si: $\Phi \approx 0.5\text{-}3\text{ J/cm}^2$) *Mikrosäulen* aus, die sogar mehrere Mikrometer über die ursprüngliche Probenoberfläche herausragen können. Eine Ausbildung von Säulengrößen im μm -Bereich erfordert allerdings eine Mindestanzahl ($N \approx 50\text{-}100$) von Laserpulsen je Stelle. Bei der Applikation von hinreichend vielen Laserpulsen werden die Säulen wieder zerstört ($N \approx 500\text{-}1000$). Dies erfolgt vermutlich durch mechanische Überlastung, wenn eine kritische

Säulengröße überschritten wird. Diese Überlastung der Strukturen kann beispielsweise durch Stoßwellen oder durch den Impulsübertrag ablatierenden Materials hervorgerufen werden.

Für hohe Fluenzen im Bereich des Annealings und der Ablation bilden sich bei der Einzelpuls-Bestrahlung zunächst *Blasen* in der bestrahlten Oberfläche. Es kann sogar zu einer violenten Ablation mit stark vergrößerten Ablationsraten kommen. Die Stärke der Blasenbildung ist materialabhängig (für InP konnte sie erst bei Fluenzen oberhalb von etwa 3 J/cm^2 beobachtet werden, während sie in Si schon bei deutlich geringeren Fluenzwerten einsetzt: $\approx 1 \text{ J/cm}^2$).

Gegenüberstellung der Ablationsparameter von Si und InP

Die folgende Tabelle 5.3 faßt für die untersuchten Halbleiter noch einmal die charakteristischen Parameter der Ablation (Zerstörschwellen, Akkumulationsparameter) mit ultrakurzen Ti:Saphir-Laserpulsen ($\tau = 130 \text{ fs}$, $\lambda = 800 \text{ nm}$) zusammen.

	Silizium c-Si(111)	Indiumphosphid c-InP(100)
Zerstörmechanismus	Schmelzen	Schmelzen
Zerstörschwelle $\Phi_{th}(1)$	0.26 J/cm^2	0.16 J/cm^2
Akkumulationsparameter ξ	0.84	0.78
Amorphisierungsschwelle $\Phi_a = \Phi_{th}(1)$	0.26 J/cm^2	0.16 J/cm^2
Rekristallisationsschwelle $\Phi_{cr}(1)$	0.55 J/cm^2	1.3 J/cm^2
1-Photonenabsorptionskoeffizient α	$1.1 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} *$	$3.3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} *$
2-Photonenabsorptionskoeffizient β	n.e.	$\approx 90 \text{ cm/GW}$
Morphologie	B, S, R	K, R, B

Tabelle 5.3: *Charakteristische Größen für die Ultrakurzpuls-Ablation von Halbleiter-Proben an Luft unter Atmosphärendruck ($\tau = 130 \text{ fs}$, $\lambda = 800 \text{ nm}$, 10 Hz , linear polarisiert). Erklärungen: B: Blasen, R: Ripple-Struktur, S: Mikrosäulen, K: Kuppen (*: aus [PAL85]).*

Die Rekristallisationsschwellen Φ_{cr} unterscheiden sich um einen Faktor 2-3 (s. Tabelle 5.3). Eine mögliche Ursache kann in den unterschiedlichen thermophysikalischen Eigenschaften (Schmelztemperatur, latente Wärme, etc.) beider Materialien liegen. So ist beispielsweise unter Normalbedingungen die molare Wärmekapazität von Indiumphosphid etwa um einen Faktor 2 größer als die von Silizium. Ähnliches gilt für

die molare Schmelzwärme, welche für InP etwa um einen Faktor 1.5 größer ist als die von Si. Allerdings setzt auch das Schmelzen von Indiumphosphid schon bei um 360 K niedrigerer Temperatur ein als bei Silizium (s. Tabelle 5.1). Eine systematische Korrelation der Rekristallisationsschwelle mit physikalischen Eigenschaften der bestrahlten Materialien bedarf noch zusätzlicher Untersuchungen an anderen Halbleitern.

Beide Halbleiter weisen bei der Laserbearbeitung ähnliche Akkumulationsparameter von $\xi \approx 0.8$ auf. Dieser Wert zeigt, daß infolge innerer Spannungen ein mechanisches Ermüdungsverhalten des Materials in den lokalen Fluenzbereichen nahe der Zerstörungsschwelle auftritt. Die Materialermüdung wird durch Dichteänderungen infolge der laserinduzierten Amorphisierung und durch das wiederholte thermische Aufheizen der bestrahlten Oberflächenregion verursacht. Daneben bewirken jedoch die in den Kraterrandzonen nachgewiesenen (μ -RS) kompressiven inneren Spannungen auch, daß die Schmelz- und die Verdampfungstemperatur der Materialien reduziert wird, so daß bereits modifizierte Bereiche durch nachfolgende Laserpulse leichter geschädigt werden können.

Im Gegensatz zu der Bearbeitung von transparenten Dielektrika weist die Mikromaterialbearbeitung von Silizium mit Pulsdauern < 500 fs keine signifikanten Vorteile auf. Ein präziser Materialabtrag kann durch Fluenzen nahe der Ablationsschwelle erzielt werden. Für größere Fluenzen werden bis hin zu Pulsdauern von 5 fs thermische Einflüsse bei der Ablation beobachtet.

Viele Werkstoffe lassen sich nicht mit so großer Reinheit und in so hoher Qualität herstellen wie die untersuchten Halbleiter. Eine weitere Klasse technisch relevanter Materialien stellen Keramiken dar, welche häufig als Funktionsschichten einen breiten Einsatz finden. Das nächste Kapitel beschreibt die fs-Laserbearbeitung von Nitridkeramiken, die als weitere technische Proben ausgewählt wurden.

6 Bearbeitung von Nitridkeramiken

Keramische Werkstoffe erlangen in vielen Bereichen der Technik zunehmende Bedeutung. Aufgrund der mechanischen, chemischen und physikalischen Eigenschaften von Keramiken haben herkömmliche Bearbeitungsmethoden verschiedene Nachteile und Beschränkungen. Eine elegante Möglichkeit der kontaktlosen und hochpräzisen Bearbeitung solcher Werkstoffe stellt die Laser-Materialbearbeitung dar. Diese wird zumeist mit Excimer-Laserbestrahlung mit ns-Pulsdauern im ultravioletten Spektralbereich (UV) durchgeführt. Besonderes Augenmerk wurde in der Vergangenheit auf die gezielte Veränderung der Oberflächenrauheit (Glättung oder Aufrauung), die Erzeugung von elektrisch leitfähigen Oberflächenschichten und das Bohren von Mikrolöchern gelegt. Derartige Mikrobohrungen in Keramiken können beispielsweise als Reservoirs von Gleitmitteln (z.B. Mineralöle) in tribologischen Anwendungen dienen. So wurde durch tribometrische Messungen nachgewiesen, daß großflächige Arrays solcher Mikrolöcher in SiC und Al₂O₃ die Reibungseigenschaften der lasermodifizierten Oberfläche entscheidend verbessern können [GEI98].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Reihe von Nitridkeramiken (*Titannitrid* (TiN), *Vanadiumnitrid* (VN), *Zirconiumnitrid* (ZrN) und *Aluminiumnitrid* (AlN)) bezüglich ihrer Bearbeitbarkeit und ihres Ablationsverhaltens unter Bestrahlung mit ultrakurzen Laserpulsen untersucht. Da sich TiN, VN und ZrN sehr ähnlich verhalten, werden im Folgenden exemplarisch die Ergebnisse für TiN vorgestellt (Abschnitt 6.1), bevor am Ende des Kapitels eine Gegenüberstellung der Materialien erfolgt (Abschnitt 6.2).

6.1 Titannitrid

Titannitrid gehört als Übergangsmetall-Keramik zu der Klasse der Hartstoffe. Es existiert bei Raumtemperatur je nach Stöchiometrie TiN_x in drei kristallstrukturellen Phasen: der hexagonalen α -Phase, der tetragonalen ε -Phase und der kubischen δ -Phase (Zustandsdiagramm s. [LAN78]). Die δ -Phase zeichnet sich durch einen breiten Homogenitätsbereich zwischen TiN_{0.42} und TiN_{1.00} aus.

Stöchiometrisches TiN zeigt sowohl metallische als auch kovalente und ionische Bindungseigenschaften. Dies macht es für technische Anwendungen wie auch für die Grund-

lagenforschung interessant. Numerische Berechnungen der elektronischen Bandstruktur [NEC76], [NEC83] zeigen, daß die chemische Bindung überwiegend kovalenten Charakter besitzt [SOR97], was die extreme Härte (Mohs 9), seine große Sprödhheit, den hohen Schmelzpunkt (2950 °C) und die Korrosionsbeständigkeit des Materials erklärt. Daher wird es häufig als Hartstoff-Schichtmaterial in der Werkzeugindustrie eingesetzt, um die Standzeit von Schneidwerkzeugen zu erhöhen [SUN86]. Die Bandstrukturberechnungen zeigen, daß das Fermi-Niveau das Übergangsmetall-3d-Band schneidet. Durch die unbesetzten Elektronenzustände in der Nähe dieses Niveaus zeigt TiN ebenfalls metallische Eigenschaften, wie gute thermische und elektrische Leitfähigkeit. Sein metallisch goldenes Erscheinungsbild macht es außerdem als verschleißfestes Material für dekorative Schichten (z.B. in der Uhren-, Schmuck- oder Glasindustrie) interessant [MIC94]. Es wird aber auch als Diffusionsbarriere bzw. als Schottky-Kontakt in der Mikroelektronik eingesetzt. Andererseits kristallisiert stöchiometrisches TiN in der kubischen Kochsalz-Struktur, eine typische Eigenschaft von Ionenkristallen.

6.1.1 Probencharakterisierung

Für die Ablationsuntersuchungen wurden TiN-Schichten durch unbalanciertes Magnetronspütern in Stickstoffatmosphäre (PVD: HTC 625 Multilab ABS der Firma Hauzer, Bias: 60 V, $p = 5.5 \cdot 10^{-5}$ mbar, Leistungsaufnahme 6.5 kW) auf einkristallinen Si-Wafern abgeschieden, um Proben mit möglichst geringer Rauheit zu erhalten. Schichtdickenmessungen an den so hergestellten Filmen ergaben mittlere Werte von etwa 3.2 μm . Zur weiteren Charakterisierung von Oberflächeneigenschaften der unbearbeiteten Proben wurden deren optische Konstanten mittels Spektralellipsometrie (SE) und ihre mechanischen Eigenschaften mit Hilfe rasterkraft- und rasterelektronenmikroskopischer Methoden (AFM, REM) untersucht. Um die Volumeneigenschaften (Kristallphasen, Textur) der Schichten zu ermitteln wurde die Röntgendiffraktometrie (XRD) eingesetzt.

Zur Bestimmung der optischen Eigenschaften der verwendeten TiN-Schichten wurden ellipsometrische Messungen im Spektralbereich zwischen 250 nm und 1100 nm durchgeführt (s. Anhang A.6). Die erhaltenen experimentellen Daten ermöglichen die Berechnung der Reflektivität und des linearen Absorptionskoeffizienten der verwendeten Probe, woraus auch der effektive Absorptionskoeffizient ermittelt werden kann. Eine graphische Darstellung des spektralen Verlaufes der genannten optischen Konstanten einer typischen Probe ist in [BON00c] zu finden.

Die Probenreflektivität R weist bei einer Wellenlänge λ um 435 nm mit $R_{\text{Min}} \approx 13.5$ % ein Reflexionsminimum auf. Die vergleichsweise geringen Reflektivitäten im blauen Spektralbereich sind für das erwähnte goldene Erscheinungsbild von TiN verantwortlich. Im Nah-Infraroten werden hingegen recht hohe Reflektivitäten bis

zu 75 % beobachtet. Die gemessenen Reflektivitäten stimmen qualitativ gut mit der Literatur (z.B. [DEL96]) überein.

Bei der Ti:Saphir-Laserwellenlänge besitzen die Proben eine Reflektivität von $R(800 \text{ nm}) = 68 \%$ und einen Absorptionskoeffizienten von $\alpha(800 \text{ nm}) = 4.44 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Diese Werte spiegeln den metallischen Charakter des Materials wider. Aus dem Absorptionskoeffizienten läßt sich die Eindringtiefe der Strahlung ($1/\alpha$, Kleinsignalverhalten) in das Material abschätzen. Für das verwendete TiN ergibt sich bei der Bearbeitungswellenlänge $\lambda = 800 \text{ nm}$ eine *Lichteindringtiefe* von etwa 23 nm. Dieser Wert ist um mehr als zwei Größenordnungen kleiner als die Schichtdicke. Eine Abschätzung der *thermischen Diffusionslänge* L_{th} ergibt, daß L_{th} in TiN für Pulsdauern um 150 ps in der Größenordnung der Lichteindringtiefe liegt [KON00]. Daher kann man erwarten, daß sich die ca. 3 μm dicken TiN-Schichten bezüglich der Ultrakurzpuls-Ablation wie ein Bulk-Material verhalten.

Um Informationen über die Oberflächenrauheit zu erhalten, wurde die Oberflächenmorphologie der TiN-Filme mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie (AFM) untersucht (s. Anhang A.5). Abweichend zu den übrigen AFM-Untersuchungen wurde dazu ein TopoMetrix-Mikroskop mit einem Discoverer-Meßkopf (TMX 2010) in Kombination mit einem W_2C -beschichteten Silizium-Cantilever eingesetzt. Es wurden die Rauheiten auf einer Fläche der Größe $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ (Bildauflösung: 500×500 Punkte, hier nicht gezeigt) mit Hilfe der AFM-Software (TopoMetrix SPMLab V3.06.06) nach den Gleichungen (A.2) und (A.3) ermittelt. Es ergaben sich Werte von $R_a \approx 5.9 \text{ nm}$ und $R_q \approx 7.5 \text{ nm}$, d.h. die Probenoberfläche besitzt nahezu optische Qualität. Signifikante Einflüsse der Probenrauheit auf den Ablationsprozeß infolge von Lichtstreuung sind daher nicht zu erwarten. Eine genauere Charakterisierung der Probenoberfläche mittels der Rasterkraftmikroskopie und eine REM-Abbildung der Bruchfläche der TiN-Probe ist in [BON00c] dargestellt.

Um auch Volumeneigenschaften der TiN-Schichten zu erfassen, wurde die Röntgendiffraktometrie eingesetzt (s. Anhang A.8). Die Untersuchungen zeigten eine deutliche Textur der Schicht (bevorzugte Raumausrichtung der Kristallite). Im gemessenen Winkelbereich $2\theta \in [0^\circ, 70^\circ]$ war ausschließlich der (200)-Peak der kubischen δ -TiN-Phase unter $2\theta = 42.63^\circ$ nachzuweisen. Daraus erhält man in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten einen Netzebenenabstand von $d_{200} = 2.12 \text{ \AA}$ [HAK91]. Die beobachtete Texturbildung ist typisch für TiN-Schichten, welche mittels eines *Physical-Vapor-Deposition*-Prozesses (PVD) hergestellt werden. Sie wird durch die Oberflächenenergie und interne Spannungen während der Abscheidung bestimmt [OH95].

Zusätzliche Tiefenprofil-Untersuchungen der unbearbeiteten TiN-Oberfläche mittels SS-ESCA haben gezeigt, daß die nach der Herstellung der Luft ausgesetzten Proben durch

eine komplexe oxidierte Schicht, bestehend aus Titanoxinitrid und verschiedenen Titanoxiden, in einer Dicke von ≈ 40 nm bedeckt sind (s.u.).

6.1.2 Laserbearbeitung

Im Folgenden wird das Modifikationsverhalten des Werkstoffes TiN unter der Einwirkung von fs-Laserstrahlung methodisch gegliedert beschrieben. Es werden Einflußparameter wie Polarisierung, Atmosphäre, Substratmaterial oder Pulsdauer diskutiert und ein Ablationsmodell für die fs-Laserbearbeitung von TiN an Luft vorgestellt.

Ablationsverhalten

Die Bearbeitung der TiN-Proben erfolgte zunächst mit ultrakurzen Laserpulsen ($\tau = 130$ fs) mit Repetitionsraten zwischen 2 und 20 Hz an Luft. Die direkte Fokussierung des Laserstrahls mit einer Plankonvex-Linse ($f = 60$ mm) führte in der Bearbeitungsebene zu einem räumlich Gaußschen Strahlprofil mit einem $1/e^2$ -Radius von $w_0 = 26$ μm . Bei der Bearbeitung wurde sowohl die Laser Fluenz ($\Phi_0 = 0.3\text{-}4.5$ J/cm²) als auch die Pulsanzahl ($N = 1\text{-}200$) je Stelle variiert. Der Einfluß der Anzahl von Laserpulsen je Stelle und der Peak-Fluenz auf die bestrahlten Oberflächenbereiche wurde systematisch durch eine Reihe verschiedener oberflächenanalytischer Methoden (LM, REM, AFM, SAM, SS-ESCA, s. Anhang A) charakterisiert [BON99], [BON00a], [BON00c], [BON00d]. Die Beschreibung der Ergebnisse dieser Untersuchungen und ihre Korrelation erfolgt in den folgenden Abschnitten.

Eine erste visuelle Inspektion der laserbearbeiteten Probenregionen erfolgte mit einem Lichtmikroskop und ergab die folgenden qualitativen Beobachtungen: Die Applikation einer konstanten Pulsanzahl mit einem Fluenzwert knapp oberhalb der Zerstörschwelle des Materials führt zu einer sichtbaren Schwärzung der Oberfläche. Der Grad der Schwärzung nimmt mit der Anzahl der Pulse je Stelle zu. Für gesteigerte Peak-Fluenzen erscheint der zentrale Bereich der bestrahlten Region wieder optisch heller, nur ein dunkler Ring ist um die ablatierte Region herum sichtbar.

Um diese Phänomene durch die Anwendung weiterer Analytikmethoden (LM, SAM, AFM) systematisch zu untersuchen, wurden Proben durch Laserbearbeitung bei vier verschiedenen Fluenzen zwischen 0.3 und 3 J/cm² an Luft präpariert ($\tau = 130$ fs, 10 Hz, linear polarisiert). Die Bestrahlung erfolgte mit $N = 10$ Pulsen je Stelle, um flache Krater zu erzeugen und damit morphologische Einflüsse auf die oberflächenanalytischen Untersuchungen zu reduzieren.

Ein typischer lasergenerierter Krater in TiN aus dieser Reihe (hier: $\Phi_0 = 2.6 \text{ J/cm}^2$) sei zunächst in Abbildung 6.1 mittels LM, SAM und AFM dargestellt, bevor in Abbildung 6.2 vergleichend auf die zentralen Kraterstrukturen infolge der Einwirkung unterschiedlicher Fluenzen eingegangen wird.

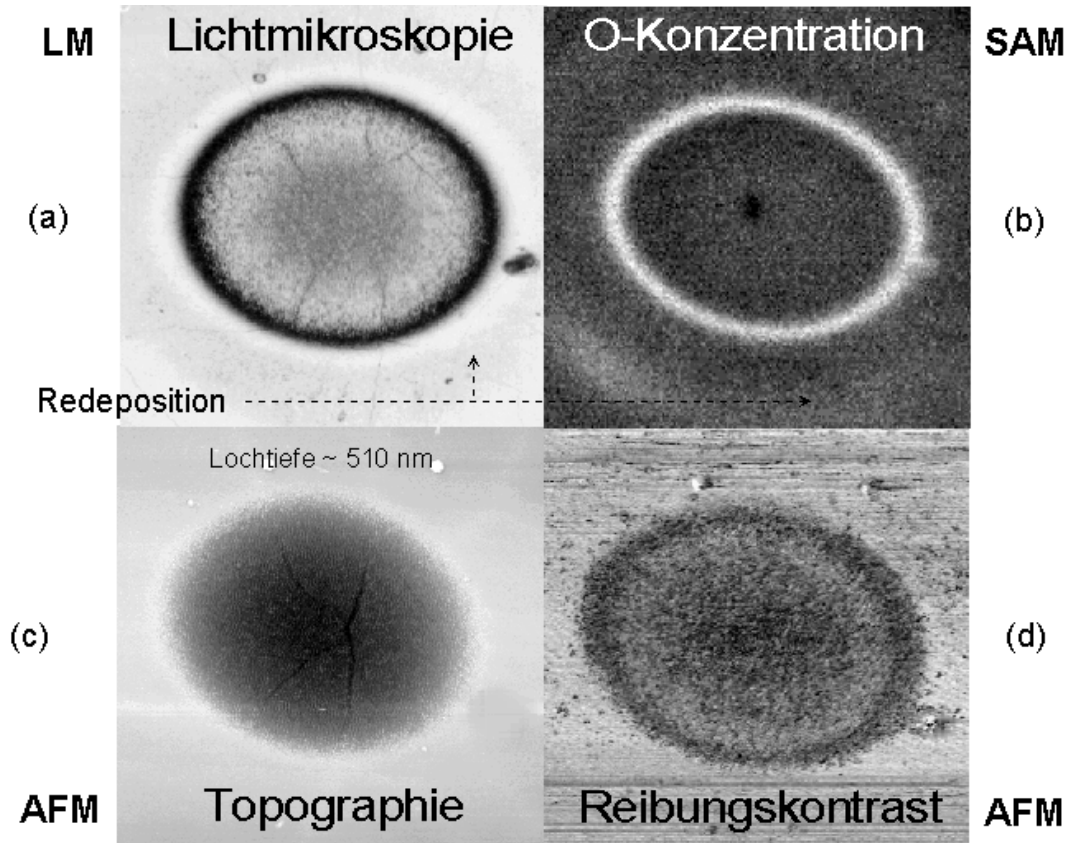


Abbildung 6.1: Lasergenerierte Krateroberfläche in TiN ($\tau = 130 \text{ fs}$, $\lambda = 800 \text{ nm}$, 10 Hz , $N = 10$, $\Phi_0 = 2.6 \text{ J/cm}^2$), die in einer Umgebung von $75 \mu\text{m} \times 75 \mu\text{m}$ mit verschiedenen oberflächenanalytischen Methoden untersucht wurde: Lichtmikroskopische Aufnahme (a), SAM-Sauerstoff-Verteilungsbild (b), AFM-Topographie (c), AFM-Reibungskontrast (HM-LFM) (d). Der effektive Spitzenradius in der Messung der AFM-Topographie war in Scanrichtung $\approx 70 \text{ nm}$ (Normalkraft 42 nN), während er im AFM-Reibungskontrastbild etwa 450 nm (Normalkraft 440 nN) betrug.

Die lichtmikroskopische Aufnahme (6.1a) zeigt deutlich eine spezifische Ringstruktur, ebenso das zugehörige SAM-Sauerstoff-Verteilungsbild (6.1b, hellere Regionen weisen einen erhöhten Sauerstoffgehalt auf), die AFM-Topographie (6.1c, Kratertiefe $\approx 510 \text{ nm}$) und der dynamische AFM-Reibungskontrast (6.1d, dunklere Regionen besitzen einen kleineren Reibungskoeffizienten). Obwohl die Analytik-Methoden unterschiedliche Eigenschaften der Krateroberfläche abbilden, ist deutlich ein direkter Zusammenhang zwischen den Ringstrukturen zu erkennen.

Lichtmikroskopie (LM)

Um die lichtmikroskopischen Untersuchungen auch quantitativ auswerten zu können, wurden zunächst von jeder bestrahlten Region Fotografien angefertigt. Diese wurden anschließend in einer linearen Grauskala digitalisiert, um den Grad der Schwärzung als Maß für die Reflektivität zu erhalten. Ein Beispiel eines so erzeugten Bildes ist in Abbildung 6.1a dargestellt. Für einen Vergleich sind in Abbildung 6.2 zentrale Querschnitte durch derartig abgebildete Kraterstrukturen gezeigt, welche mit steigenden Peak-Fluenzen von 0.37 J/cm^2 (a), 0.70 J/cm^2 (b), 1.5 J/cm^2 (c) und 2.6 J/cm^2 (d) erzeugt wurden.

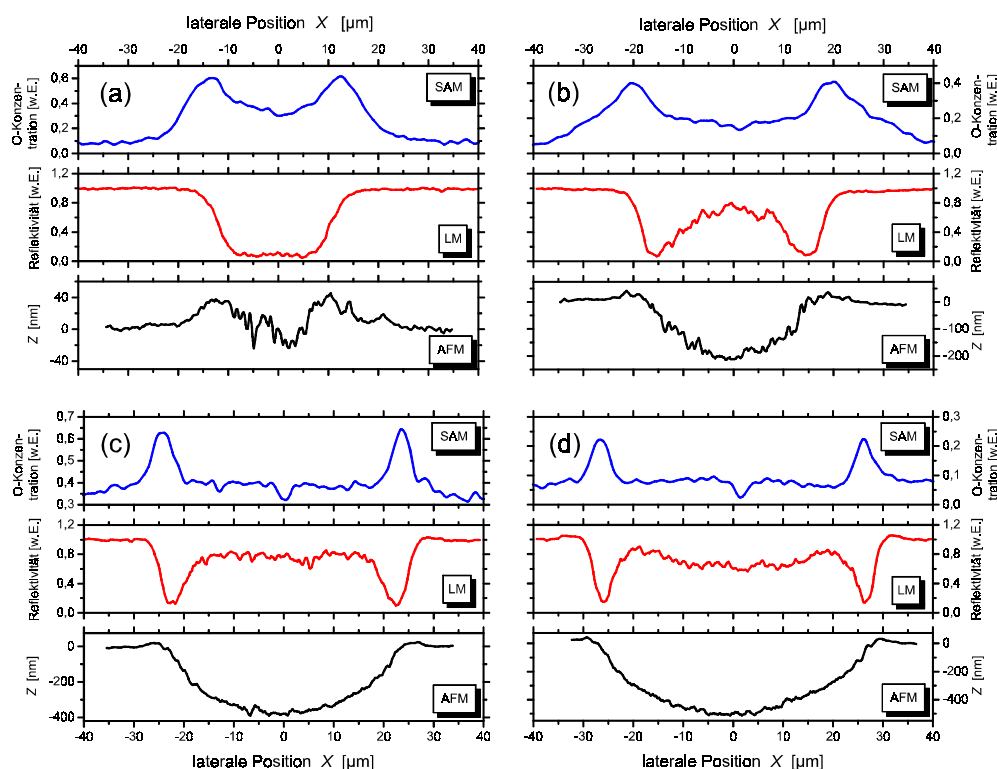


Abbildung 6.2: Vergleich von Querschnitten durch die Kraterstrukturen, welche mit verschiedenen Fluenzen erzeugt wurden ($\tau = 130 \text{ fs}$, $\lambda = 800 \text{ nm}$, 10 Hz , $N = 10$). Peak-Fluenzen: $\Phi_0 = 0.37$ (a), 0.70 (b), 1.5 (c), 2.6 J/cm^2 (d).

Es ist an dieser Stelle zu bemerken, daß durch den Prozeß der Datenerfassung und -aufbereitung die Werte der “Reflektivitäten” untereinander (in den verschiedenen Schnitten) nicht direkt vergleichbar sind. Zudem beeinflusst die Oberflächentopographie (Krümmungen, Rauheit) die Menge des von der Oberfläche reflektierten Lichtes. Trotzdem ist die lokale Schwärzung der bestrahlten Oberfläche in Form der Ausbildung einer fluenzabhängigen Ringstruktur klar zu erkennen. Die Ringdurchmesser nehmen dabei mit einer ansteigenden Peak-Fluenz der eingesetzten Laserstrahlung zu.

Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)

Um die physikalische Ursache der Ausbildung derartiger Kraterringstrukturen genauer zu erkunden, wurde die Auger-Elektronen-Spektroskopie eingesetzt (s. Anhang A.3). Eine quantitative Analyse der Oberflächenzusammensetzung von TiN ist mit diesem Verfahren jedoch schwierig, da die $KL_{23}L_{23}$ -Auger-Elektronen-Emission des Elementes Stickstoff (bei 381 eV) ungefähr bei der gleichen Energie auftritt, wie die des $L_3M_{23}M_{23}$ -Überganges (Ti1) des Elementes Titan (≈ 385 eV). Da keine Auger-Elektronen-Emission von Stickstoff oberhalb von 400 eV auftritt, kann der Elektronen-Peak bei 418 eV dem $L_3M_{23}M_{45}$ -Übergang (Ti2) von Titan zugeordnet werden. Die sekundäre Auger-Elektronen-Emission von Sauerstoff (O1: $KL_{23}L_{23}$) wurde bei ≈ 502 eV detektiert.

Ein Beispiel für den O1-Übergang des Sauerstoffs mittels SAM aufgezeichneten Elementverteilungsbilder in der Umgebung eines lasergenerierten Kraters in TiN ist in Abbildung 6.1b gezeigt. Hellere Regionen weisen eine erhöhte Sauerstoffkonzentration auf. Das leicht unterschiedliche laterale Aspektverhältnis der Ringstruktur in dieser Teilabbildung erwächst aus der gegenüber der Probenoberfläche geneigten Elektronen-Detektorposition. Aus dem scharfen Erscheinungsbild des Sauerstoff-Ringes kann geschlossen werden, daß er nicht von redeponiertem Material stammt, denn für dieses ist aufgrund der Verteilung der kinetischen Energien ablatierender Partikel eher eine "verschmierte" Elementverteilung zu erwarten. Die Material-Redeposition ist aber in den äußeren Regionen der Bildausschnitte von den Abbildungsteilen 6.1a und 6.1b zu erkennen. Als Konsequenz wird der beobachtete (schmale) Sauerstoff-Ring auf einen oxidierten Zustand der Oberfläche zurückgeführt.

Abbildung 6.2 zeigt Querschnitte durch die SAM-Sauerstoff-Verteilungsbilder der Krater, welche mit den vier verschiedenen Fluenzen erzeugt wurden (s.o.). Es werden ähnliche Ringstrukturen mit nahezu den gleichen Breiten und Positionen wie schon bei der Lichtmikroskopie beobachtet. Dieses weist auf eine starke Korrelation zwischen der Oxidation der Oberfläche und der Bildung eines dunklen Ringes bei der visuellen Betrachtung der Krater hin. In oberflächlich dunklen Bereichen (LM) ist also eine stark erhöhte Sauerstoffkonzentration anzutreffen.

Um auch chemische Veränderungen *unterhalb* der laserbearbeiteten Oberfläche zu erfassen, wurde die SAM in Kombination mit einem Materialabtrag durch Ar^+ -Ionen-Sputtern eingesetzt. Abbildung 6.3 zeigt die lokale Verteilung des Elementes Titan in der Umgebung eines Laserkraters, welche mittels SAM (Ti2-Linie) in vier verschiedenen Probentiefen aufgezeichnet wurde. Helle Bereiche weisen eine erhöhte Titankonzentration auf.

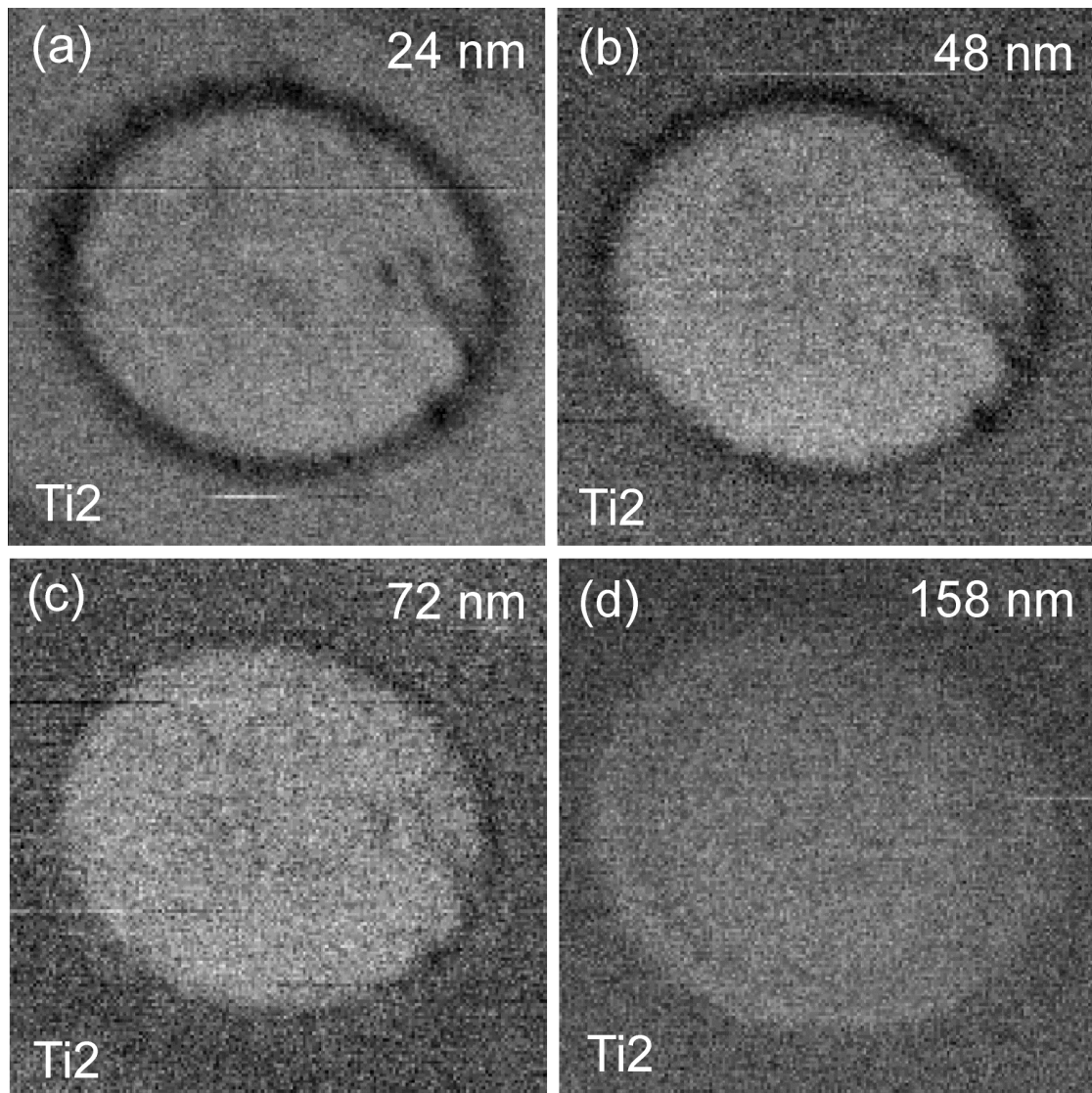


Abbildung 6.3: SAM-Titan-Verteilungsbilder (Ti_2 -Übergang) eines lasergenerierten Kraters nach Ar^+ -Sputtern bis in verschiedene Probertiefen ($\tau = 130$ fs, $\lambda = 800$ nm, 2 Hz, $N = 10$, $\Phi_0 = 2.7$ J/cm²): 24 nm (a), 48 nm (b), 72 nm (c), 158 nm (d). Die Bilder zeigen Ausschnitte einer Größe von $66 \mu\text{m} \times 66 \mu\text{m}$. Dunkle Bereiche weisen einen reduzierten Titangehalt auf.

In den Bereichen der erhöhten Sauerstoffkonzentration ist in diesen Bildern eine reduzierte Titankonzentration zu beobachten (dunkler Ring). Die oxidierten Zonen erstrecken sich jedoch nur bis in Probertiefen von etwa 80 nm (6.3a-c). Dagegen ist klar zu erkennen, daß der Titangehalt im zentralen ablatierten Bereich bis hin zu Tiefen von mehr als 150 nm (6.3d) unter der ursprünglichen Probenoberfläche lokal gegenüber der Umgebung erhöht ist. Dies zeigt, daß die fs-Mehrpuls-Bearbeitung von TiN an Luft neben einer Oxidation in den Kraterwandzonen auch durch die bevorzugte Ablation von Stickstoff im zentralen Kraterbereich begleitet ist. Der erhöhte Titangehalt im Krater

weist auf eine Schmelzzone hin, in der oberhalb der Schmelztemperatur Stickstoff aus der Verbindung Titanitrid abgespalten wird (vgl. [GME51]).

Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Um weitere Informationen über diese laserinduzierten Oberflächenveränderungen zu erhalten und die lateralen und vertikalen Kraterdimensionen möglichst exakt zu erfassen, wurden zusätzlich rasterkraftmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Dabei wurde zum einen die Topographie und zum anderen das dynamische Reibungs-kontrast-Bild der Oberfläche aufgezeichnet (HM-LFM, s. Anhang A.5). Ein typisches Resultat solcher Messungen ist in den Abbildungsteilen 6.1c und 6.1d dargestellt. Die AFM-Topographie ermöglicht eine quantitative Bestimmung der Kratertiefen h und -durchmesser D und der Ablationsvolumina V . Darüberhinaus kann auch die Form der Krater als Profiltiefe $Z(X)$ erfaßt werden (Abbildung 6.2).

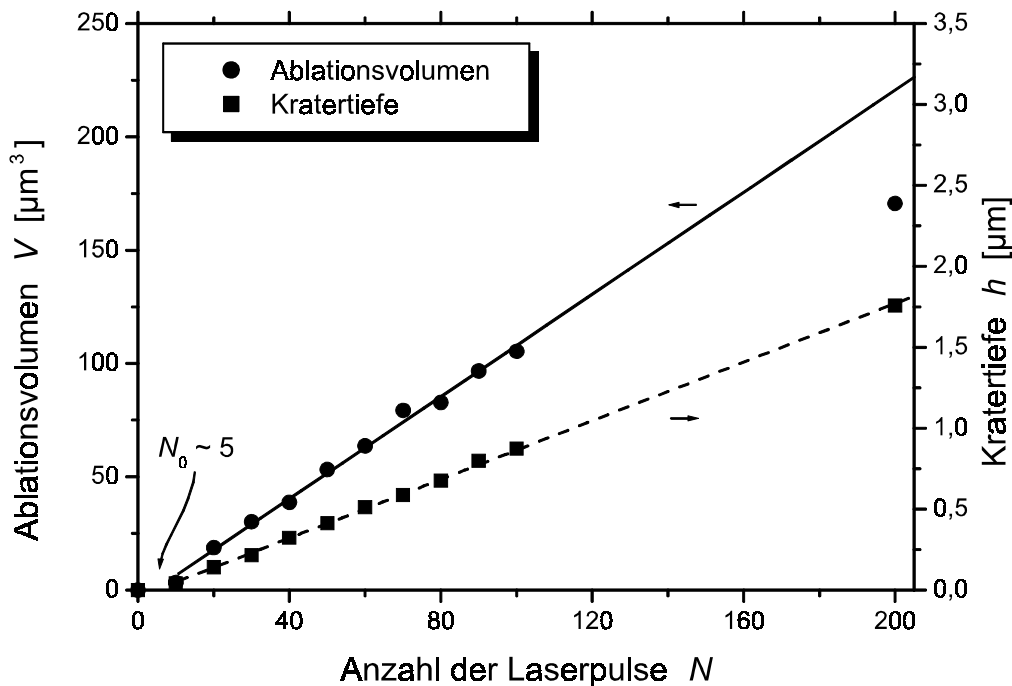


Abbildung 6.4: Pulsanzahlabhängigkeit der Kratertiefen h und des abgetragenen Volumens V bei fs-Ablation von TiN an Luft ($\tau = 130$ fs, $\lambda = 800$ nm, 10 Hz, $\Phi_0 = 0.43$ J/cm²). Die Linien repräsentieren lineare Regressionen.

Abbildung 6.4 zeigt die aus AFM-Untersuchungen ermittelte Pulsanzahlabhängigkeit der Kratertiefen $h(N)$ und Ablationsvolumina $V(N)$ für die fs-Ablation von TiN an Luft ($\tau = 130$ fs, $\lambda = 800$ nm, 10 Hz, $\Phi_0 = 0.43$ J/cm²). Die Ablationsvolumina wurden durch eine räumliche Integration über die experimentell erhaltenen AFM-Topographien bestimmt (s. Anhang A.5.1).

Es ist zu erkennen, daß ein signifikanter Materialabtrag erst nach einigen Inkubationspulsen ($N_0 \approx 5$) eintritt. Nach der Bestrahlung mit etwa 10-20 Laserpulsen bildet sich ein stationärer Zustand beim Materialabtrag aus. Die Entwicklung von h und V verläuft dann linear im Pulsanzahlbereich $N < 200$. Bei der gewählten Fluenz weniger als 2-fach über der Einzelpuls-Zerstörschwelle (s.u.) lassen sich kleine mittlere Ablationsraten ($dh/dN \approx 9$ nm/Puls, gestrichelte Linie bzw. $dV/dN \approx 1$ μm^3 /Puls, durchgezogene Linie) realisieren. Damit ist die mittlere Ablationstiefe pro Puls $d \approx dh/dN$ deutlich kleiner als die Lichteindringtiefe bei $\lambda = 800$ nm in TiN ($1/\alpha \approx 23$ nm). Dies ist ein weiterer Indikator dafür, daß sich während der Mehrpuls-Bestrahlung die optischen Konstanten (α , R) des Materials verändern.

Kraterprofile

Wichtige Informationen über den Verlauf des Ablationsprozesses lassen sich aus Veränderungen der Kraterprofile (zentrale Querschnitte) gewinnen. Um diese Veränderungen herauszuheben, wurde der Abstand zwischen Probenoberfläche und Lochboden auf 1 normiert. Abbildung 6.5 zeigt die AFM-Topographie derartig normierte Kraterprofile für eine Variation der Pulsanzahl N bei konstanter Peak-Fluenz (a) und für eine Variation von Φ_0 für eine konstante Pulsanzahl (b).

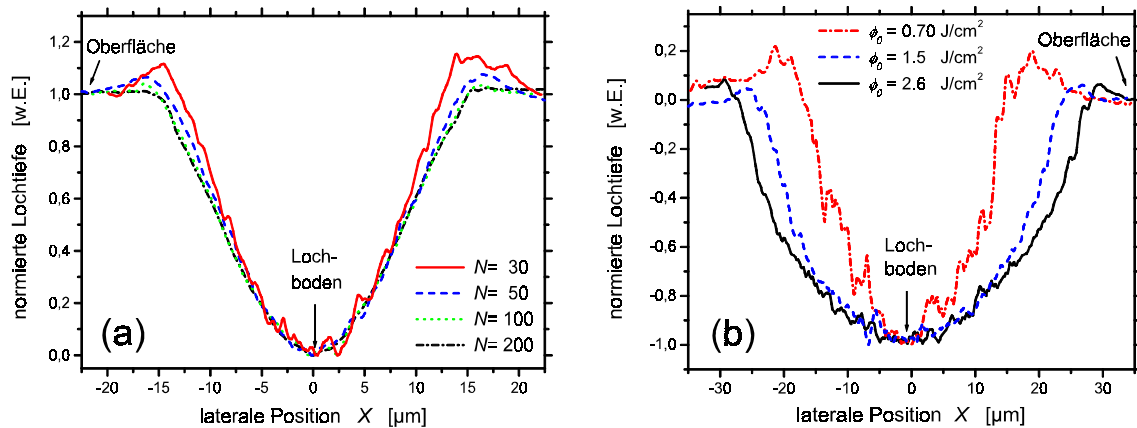


Abbildung 6.5: *AFM-Topographie: Auf den Abstand Oberfläche-Lochboden normierte Kraterprofile ($\tau = 130$ fs, $\lambda = 800$ nm, 10 Hz). Die Krater wurden mit verschiedenen Pulsanzahlen $N = 30, 50, 100, 200$ mit konstanter Peak-Fluenz (a: $\Phi_0 = 0.43$ J/cm², zirkular polarisiert) oder mit unterschiedlichen Fluenzen $\Phi_0 = 0.70, 1.5, 2.6$ J/cm² bei konstanter Pulsanzahl (b: $N = 10$, linear polarisiert, Daten aus Abbildung 6.2) an Luft erzeugt.*

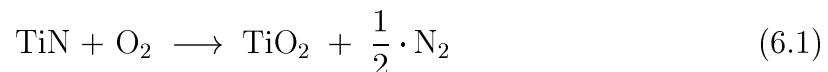
Eine Krateraufweitung kann für eine steigende Anzahl von Laserpulsen bei konstanter Peak-Fluenz (Abbildung 6.5a) und auch für eine Erhöhung der Fluenz bei konstanter

Pulsanzahl (Abbildung 6.5b) beobachtet werden. Zusätzlich kann die Ausbildung eines Walles um den Krater herum nachgewiesen werden (vgl. heller Ring in Abbildung 6.1c).

In den normierten Darstellungen ist der Wall nicht mehr zu erkennen, wenn die Kratertiefe signifikant größer als die Wallhöhe ist ($h \gg s$), also für große Pulsanzahlen oder Fluenzen. Aus der experimentellen Beobachtung, daß die Wallhöhe s nur wenig von der Pulsanzahl abhängt und in keinem Falle den Wert von 50 nm überschreitet, kann geschlossen werden, daß der Wall nicht durch redeponiertes Material gebildet wird.

Oxidation und Volumenexpansion

Wenn die Wall-Bildung mit der optischen Schwärzung und der Ausbildung eines Oxidringes korreliert ist (vgl. Abbildung 6.1a-c), so scheint die Oxidation von Titanitrid der Schlüssel zum Verständnis dieser Phänomene zu sein. Untersuchungen zum Oxidationsverhalten von TiN haben gezeigt, daß in einer heißen (425-650 °C), Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre das Oxid-Wachstum eine thermisch aktivierte chemische Arrhenius-Typ-Reaktion ist [WIT81], [SUN83]:



Es werden Temperaturen oberhalb von 500 °C benötigt, um signifikante Oxidationsraten zu erreichen. Dieser Prozeß ist zudem maßgeblich beeinflusst durch die umgebende Atmosphäre, die Größe der TiN-Kristallite und die Materialdichte [HIN97].

Einhergehend mit der Oxidation ist eine Volumenexpansion des bestrahlten Materials aufgrund von zwei Effekten zu erwarten: Zum einen verringert sich die Materialdichte mit ansteigendem Sauerstoff-Gehalt graduell durch veränderte Kristallstrukturen und Gitterparameter zwischen $\rho(\text{TiN}) = 5.43 \text{ g/cm}^3$, $\rho(\text{TiN}_{0.93}\text{O}_{0.04}) = 5.16 \text{ g/cm}^3$, $\rho(\text{TiN}_{0.12}\text{O}_{0.98}) = 4.96 \text{ g/cm}^3$, $\rho(\text{TiO}) = 4.95 \text{ g/cm}^3$, $\rho(\text{Ti}_2\text{O}_3) = 4.49 \text{ g/cm}^3$, $\rho(\text{Ti}_3\text{O}_5) = 4.24 \text{ g/cm}^3$ und $\rho(\text{TiO}_2, \text{Rutil}) = 4.23 \text{ g/cm}^3$ [KUZ92], [LID96]. Das spezifische Materialvolumen erhöht sich also bei der Oxidationsreaktion (6.1) um bis zu 28 %. Als ein zweiter Effekt können durch die Volumenexpansion induzierte innere Spannungen zusätzlich die Materialstruktur verändern (Porosierung).

Die These der Volumenexpansion infolge eines ansteigenden Sauerstoffgehaltes wird durch kürzlich veröffentlichte Experimente von S. Gwo und Mitarbeitern unterstützt [GWO99]. Diese berichten über eine lokale durch ein elektrisches Feld induzierte Oxidation von TiN, indem eine positive Offsetspannung ($\approx 10 \text{ V}$) zwischen einer AFM-Spitze (Radius $> 10 \text{ nm}$) und der TiN-Oberfläche angelegt wird. Auf diese Art und Weise konnten Gitterstrukturen aus oxidierten Linien (Breite: 30-60 nm, Höhe: 3-6 nm) erzeugt und direkt nachgewiesen werden.

Reibungskontraste

Eine zusätzliche Unterstützung der These liefert auch die Messung der dynamischen AFM-Reibungskontraste. Titanitrid-Schichten weisen an Luft durch die Bildung von Titandioxid-Reaktionsschichten relativ kleine Reibungskoeffizienten auf [WOY98]. Messungen der Reibungskoeffizienten von TiN-Schichten mit unterschiedlicher Stöchiometrie zeigen, daß der Reibungskoeffizient μ auch von der chemischen Zusammensetzung der Schichten beeinflusst ist. In einem direkten Vergleich wurden unter ähnlichen experimentellen Bedingungen ein $\mu(\text{Ti}) \approx 0.32$ für natürlich oxidiertes Titan gefunden, ebenso wie die etwas geringeren Werte von $\mu(\text{TiN}) \approx 0.30$ und $\mu(\text{Ti}_2\text{N}) \approx 0.25$ [HAY99]. Experimentelle Ergebnisse für TiO_2 zeigen, daß Rutil an Luft einen Reibungskoeffizienten $\mu(\text{TiO}_2)$ zwischen 0.15 und 0.25 aufweist [GAR89], [GAR90]. Ein Vergleich dieser Ergebnisse legt die folgende Relation für die Reibungskoeffizienten der unterschiedlichen chemischen Verbindungen unter ähnlichen experimentellen Bedingungen nahe:

$$\mu(\text{TiO}_2) < \mu(\text{Ti}_2\text{N}) < \mu(\text{TiN}) < \mu(\text{Ti}) \quad (6.2)$$

Zusätzliche theoretische Betrachtungen weisen darauf hin, daß Titandioxid mit einem ganz bestimmten Sauerstoff-Defizit ($\text{TiO}_{1.98}$ - $\text{TiO}_{1.93}$) durch die Bildung kristallographischer Scher-Ebenen einen geringeren Reibungskoeffizienten haben kann als stöchiometrisches TiO_2 [GAR90].

In diesem Zusammenhang ist es interessant, auf Abbildung 6.1d zurückzugreifen. Sie zeigt einen typischen AFM-Reibungskontrast in der Umgebung einer lasergenerierten Kraterstruktur (hellere Regionen weisen auf einen erhöhten Reibungskoeffizienten hin). Es ist ein Ring mit einem reduzierten Reibungskoeffizienten zu erkennen, der den inneren Kraterbereich mit einer "mittleren Reibungskennzahl" von den äußeren Regionen mit einem erhöhten μ trennt. Mit Hilfe der Relation (6.2) und den bisherigen LM- und SAM-Untersuchungen ist klar, daß dieser Ring mit reduzierter Reibung auf die Bildung von Titandioxid zurückzuführen ist. Eine mögliche Erklärung für den mittleren Reibungskoeffizienten innerhalb des Kraters wäre die Bildung von Ti_2N oder eines Titanoxinitrides (TiN_xO_y). Die Interpretation der Reibungskontrast-Bilder ist jedoch dadurch erschwert, daß der lokale Reibungskoeffizient auch von der relativen Luftfeuchtigkeit und dem hydrophilen Verhalten der Oberflächenschichten aus TiO_{2-x} oder TiN_xO_y abhängen kann [KÖC95]. In jener Arbeit wurde gezeigt, daß sich der Reibungskoeffizient von nanokristallinem Titanitrid signifikant reduziert, wenn die experimentellen Bedingungen von trockener Luft (15 % rel. Feuchte: $\mu \approx 0.6$) zu feuchter Luft (95 % rel. Feuchte: $\mu \approx 0.25$) verändert werden. Zusätzlich hängt die gemessene Reibungskraft auch von der Oberflächenrauheit ab, die sich innerhalb der bestrahlten Region infolge verschiedener Fluenzen unterscheidet [BON99].

Zerstörschwellen

Um die soweit beschriebenen Ergebnisse der Bearbeitungsserie laut Abbildung 6.2 quantitativ zu vergleichen, zeigt Abbildung 6.6 die quadrierten Durchmesser D^2 der verschiedenen ringförmig ausgeprägten Phänomene als Funktion der eingestrahnten Peak-Fluenz Φ_0 in einer semi-logarithmischen Darstellung.

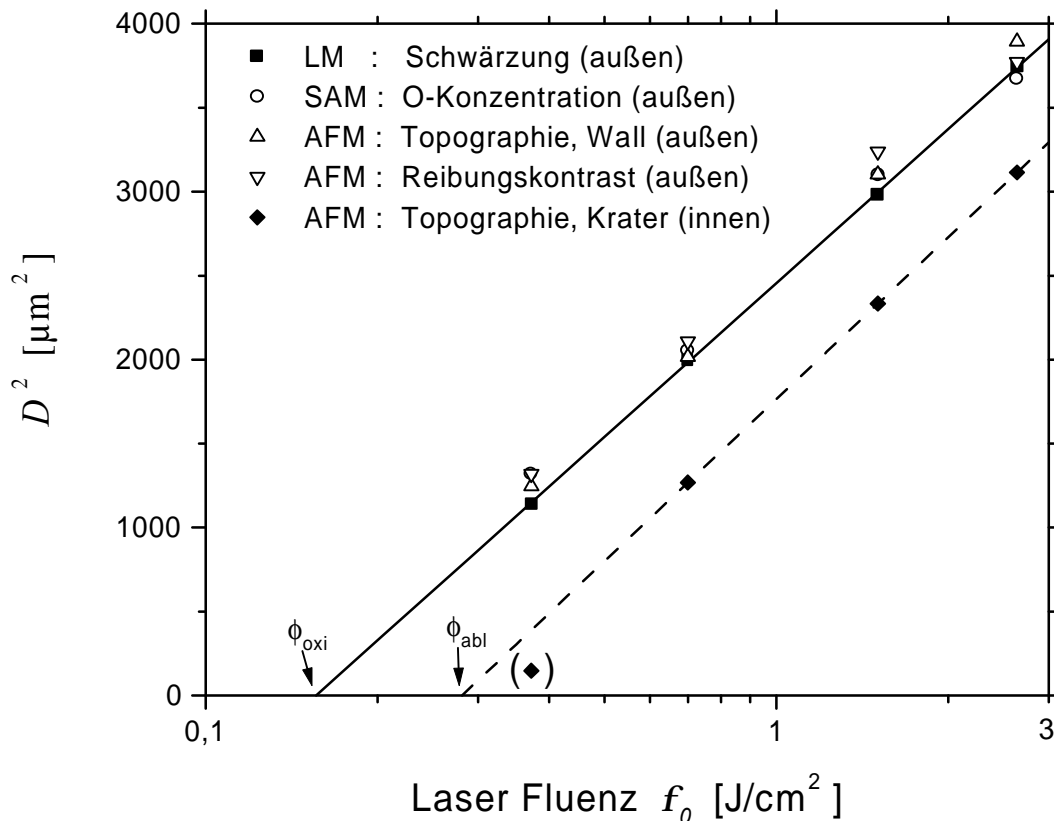


Abbildung 6.6: *Fluenzabhängigkeit der quadrierten Durchmesser der verschiedenen Oberflächenphänomene, welche mittels LM, SAM und AFM charakterisiert wurden ($\tau = 130$ fs, $\lambda = 800$ nm, 10 Hz, $N = 10$, linear polarisiert, Bearbeitung an Luft). Die Geraden repräsentieren Anpassungen nach Gleichung (3.5) mit der Methode der kleinsten Quadrate.*

In dieser Abbildung werden die Außendurchmesser des optisch geschwärtzten Ringes (LM), des Sauerstoffringes (SAM), des topographischen Walles (AFM) und des Ringes mit reduziertem Reibungskoeffizienten (AFM) einander gegenübergestellt. Zusätzlich sind auch die aus den AFM-Messungen erhaltenen Kraterinnendurchmesser in der ursprünglichen Ebene dargestellt.

Alle Kurven zeigen in der gewählten Darstellung einen linearen Verlauf, d.h. die Daten gehorchen dem in Abschnitt 3.1.2 vorgestellten Modell der Schwellwertabhängigen Oberflächenmodifikation mit einem räumlich Gaußschen Strahlprofil. Es ist eine deutliche Übereinstimmung zwischen den Außendurchmessern der optischen

Schwärzung (LM), des Sauerstoffringes (SAM) und des Walles (AFM) zu beobachten. Die Extrapolation dieser Durchmesser $D^2 \rightarrow 0$ liefert die Oberflächen-Zerstörschwelle als Folge einer Oxidationsreaktion zu $\Phi_{oxi}(10) = 0.16 \text{ J/cm}^2$ (erhalten aus den Daten der LM). Neben der Identifikation dieser Zerstörschwelle zeigt sich auch, daß für ihre quantitative Bestimmung die Verwendung der optischen Lichtmikroskopie ausreichend ist. Aus der Extrapolation der Kraterdurchmesser in der ursprünglichen Probenebene kann eine Ablationsschwelle von $\Phi_{abl}(10) = 0.28 \text{ J/cm}^2$ für die fs-Bearbeitung von TiN an Luft erhalten werden, die sich fast um einen Faktor 2 von der Zerstörschwelle infolge von Oxidation unterscheidet.

Systematische Untersuchungen der Zerstörschwelle ($\Phi_{th} = \Phi_{oxi}$) durch Analyse der Fluenzabhängigkeit der quadrierten Schädigungsdurchmesser $D_{oxi}^2(\Phi_0)$ für verschiedene jeweils konstant gehaltene Pulsanzahlen ($N = 1, 5, 10, 100$) haben ein deutliches Akkumulationsverhalten gezeigt [BON00a]. Die Zerstörschwelle sinkt mit steigender Pulsanzahl je Stelle und läßt sich für $N \leq 100$ gut durch das Potenzgesetz aus Gleichung (3.6) beschreiben. Als charakteristische Materialparameter wurde eine Einzelpuls-Zerstörschwelle von $\Phi_{th}(1) = 0.26 \text{ J/cm}^2$ und ein Akkumulationsparameter von $\xi = 0.87$ für die Ultrakurzpuls-Bestrahlung ($\tau = 130 \text{ fs}$, $\lambda = 800 \text{ nm}$, 10 Hz) von TiN an Luft gefunden.

Chemie der Ablation an Luft

Um die beobachtete Oxidation genauer im Hinblick auf die auftretenden Sauerstoffverbindungen zu prüfen, wurden zusätzlich zu den SAM-Analysen Small-Spot-ESCA-Untersuchungen durchgeführt (s. Anhang A.4). Um dem lateralen Auflösungsvermögen der Methode Rechnung zu tragen, wurde auf einem Probenstück ein laserbearbeitetes Quadrat (Kantenlänge 2 mm) erzeugt, indem die Probe während der Bestrahlung an Luft ($\tau = 130 \text{ fs}$, $\lambda = 800 \text{ nm}$, 20 Hz , $\Phi_0 = 4.5 \text{ J/cm}^2$, linear polarisiert) in der x - und y -Richtung bewegt wurde. Auf diese Weise wurden mit einer konstanten Translationsgeschwindigkeit von $v = 80 \text{ } \mu\text{m/s}$ in einer Raumrichtung überlappende Linien-Scans erzeugt (s. Abbildung 6.7). Die gewählten experimentellen Bedingungen führten so zu einer mittleren Pulsanzahl von etwa $N \approx 15$ Pulsen je Probenstelle. Aus der Art der Probenbearbeitung ist klar, daß SS-ESCA stets Probenregionen untersucht, die zuletzt Fluenzen ausgesetzt waren, welche zwar ausreichend für die Oxidation, aber nicht für die Ablation sind (s. auch Abbildung 6.9). Die Zusammensetzung der laserbearbeiteten Probenoberfläche spiegelt also die chemische Zusammensetzung des mit SAM nachgewiesenen Sauerstoffringes wider.

Die SS-ESCA-Untersuchungen des Probenstückes ergaben eine signifikant andere chemische Zusammensetzung als Folge der Laserbestrahlung von TiN an Luft. Auffällig sind zunächst die veränderten Konzentrationen der Elemente Sauerstoff (O) und Stickstoff (N). Im Stickstoff N $1s$ -Peak (396.3 eV) wurde eine starke Signalreduktion in der bearbeiteten Region (≈ 5 At.-% der Oberflächenzusammensetzung) gegenüber der unbearbeiteten Region nachgewiesen (≈ 27 At.-% der Oberflächenzusammensetzung). Ein gegenläufiges Verhalten wurde für das Sauerstoff O $1s$ -Signal (530.5 eV) beobachtet, d.h. ein Anstieg des Sauerstoffgehaltes von ≈ 30 At.-% in der unbearbeiteten auf ≈ 42 At.-% in der bearbeiteten Zone (Spektren hier nicht gezeigt).

Abbildung 6.7 zeigt SS-ESCA-Spektren des Titan $2p$ -Dubletts von der laserbestrahlten Region (a) und der unbearbeiteten TiN-Oberfläche zum Vergleich (b). Dieser Übergang reagiert sehr empfindlich auf die chemische Umgebung und den Oxidationszustand des Elementes Titan. Er kann daher genutzt werden, um die bei der Bestrahlung entstandenen chemischen Titanverbindungen zu identifizieren [RIV98].

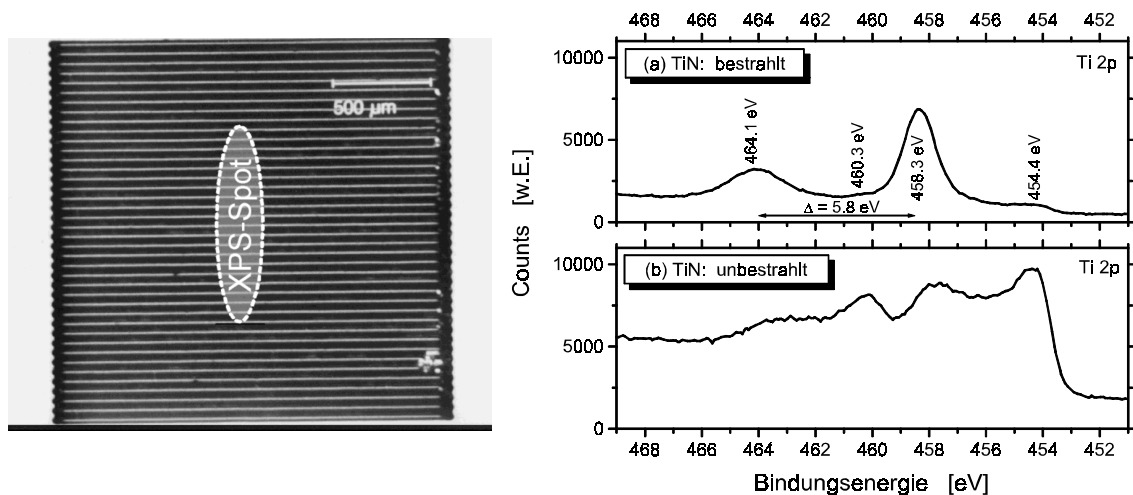


Abbildung 6.7: SS-ESCA-Spektren des Ti $2p$ -Überganges der an Luft bestrahlten (a) und der unbestrahlten (b) TiN-Oberfläche zum Vergleich ($\tau = 130$ fs, $\lambda = 800$ nm, $N \approx 15$ Pulse pro Stelle, $\Phi_0 = 4.5$ J/cm²). Zur Orientierung ist zusätzlich der bearbeitete Bereich (2 mm \times 2 mm) und die Größe des Meßfleckes dargestellt.

Die unbearbeitete Region (Abbildungsteil b) zeigt eine sehr komplexe Oberflächenchemie. Die untersuchte TiN-Schicht ist durch eine oxidierte Oberflächenschicht bedeckt, welche aus einer Mischung von Titanoxiden und -oxinitriden TiN_xO_y besteht. Dies ist die typische Oberfläche von TiN, welches der Luft ausgesetzt wurde [MIL95]. Eine Tiefenprofilanalyse durch Ar⁺-Ionen-Sputtern ergab bei der untersuchten Probe eine Dicke der oberflächlichen Deckschicht von etwa 40 nm.

Demgegenüber zeigt die laserbestrahlte Probenregion eine deutlich verschiedene Oberflächenchemie (Abbildungsteil a). Zwei charakteristische Peaks mit einer Energiedifferenz von 5.8 eV erscheinen bei Bindungsenergien von 464.1 und 458.3 eV. Diese können der $2p_{1/2}$ - und $2p_{3/2}$ -Photoelektronen-Emissionslinien des vierwertigen Titans im Oxidationszustand Ti^{IV} zugeordnet werden. Das Spektrum ist typisch für Titandioxid (TiO_2) [CAR87]. In Kombination mit der beobachteten Oberflächenschwärzung (LM) ist dies ein starker Indikator für die Bildung von leicht unterstöchiometrischem TiO_{2-x} infolge der Laserbestrahlung [LI00]. Das Sauerstoffdefizit verändert dabei durch die Erzeugung von Energiezuständen (Defektniveaus) innerhalb der Bandlücke ($E_g(\text{TiO}_2) = 3.0$ eV) die Elektronenstruktur des bestrahlten Materials [MIL87]. Durch die Anregung eines Elektrons aus solchen Defektniveaus können delokalisierte Elektronen im Leitungsband generiert werden. Eine solche Oberflächenschwärzung wurde kürzlich auch bei der Bestrahlung von TiO_2 -Einkristallen (Rutil) mit ultrakurzen Laserpulsen ($\tau = 150$ fs, $\lambda = 780$ nm) nachgewiesen [FUR00].

Zusätzlich sind in Abbildung 6.7a kleinere Peaks bei 454.4 und 460.3 eV zu beobachten. Diese können von Ti $2p$ -Übergängen in TiN und/oder TiO stammen. Unglücklicherweise sind die zugehörigen Bindungsenergien sehr ähnlich [HOF86], so daß hier nicht zwischen den beiden Spezies unterschieden werden kann. Wesentliche Anteile von zwei- oder dreiwertigem Titan (z.B. gebunden in TiO/TiN (Ti^{II}) oder Ti_2O_3 (Ti^{III})) sind in dem vorliegenden Spektrum (Abbildung 6.7a) nicht nachzuweisen.

Um weitere Informationen über die chemische Zusammensetzung auch unterhalb der Probenoberfläche zu erhalten, wurde eine SS-ESCA-Tiefenprofilanalyse der in Abbildung 6.7 gezeigten laserbestrahlten Region durchgeführt. Diese ergab eine veränderte Probenzusammensetzung bis in eine Tiefe von mehr als 270 nm. Die Abbildung 6.8 zeigt die Tiefenprofile der untersuchten Elemente Titan, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff.

Bei sämtlichen Elementen zeigen sich kontinuierliche Konzentrationsverläufe. Der Kohlenstoffgehalt ist an der Probenoberfläche durch adsorbierte Kohlenwasserstoff-Verbindungen erhöht. Diese werden durch die ersten Ar^+ -Sputter-Zyklen entfernt und es zeigt sich in einer Tiefe von ≈ 4 nm (bezogen auf die Ar^+ -Sputter-Rate in Ta_2O_5) ein Ti/O-Konzentrationsverhältnis von etwa 1:2, was mit der beschriebenen Bildung von Titandioxid an der bestrahlten Oberfläche konsistent ist. Bis hin zu Tiefen von 270 nm ist die Titankonzentration größer als die Stickstoffkonzentration. Das weist auf die bevorzugte Ablation des Stickstoffes hin und bestätigt so die ortsaufgelösten SAM-Untersuchungen an einzelnen Laserkratern (Abbildung 6.3). Zugleich ist die Sauerstoffkonzentration bis in diese Tiefen gegenüber dem unbearbeiteten TiN erhöht. Als Folge der abrasternden fs-Laserbearbeitung werden Titanoxinitride TiN_xO_y in der bestrahlten Region gebildet.

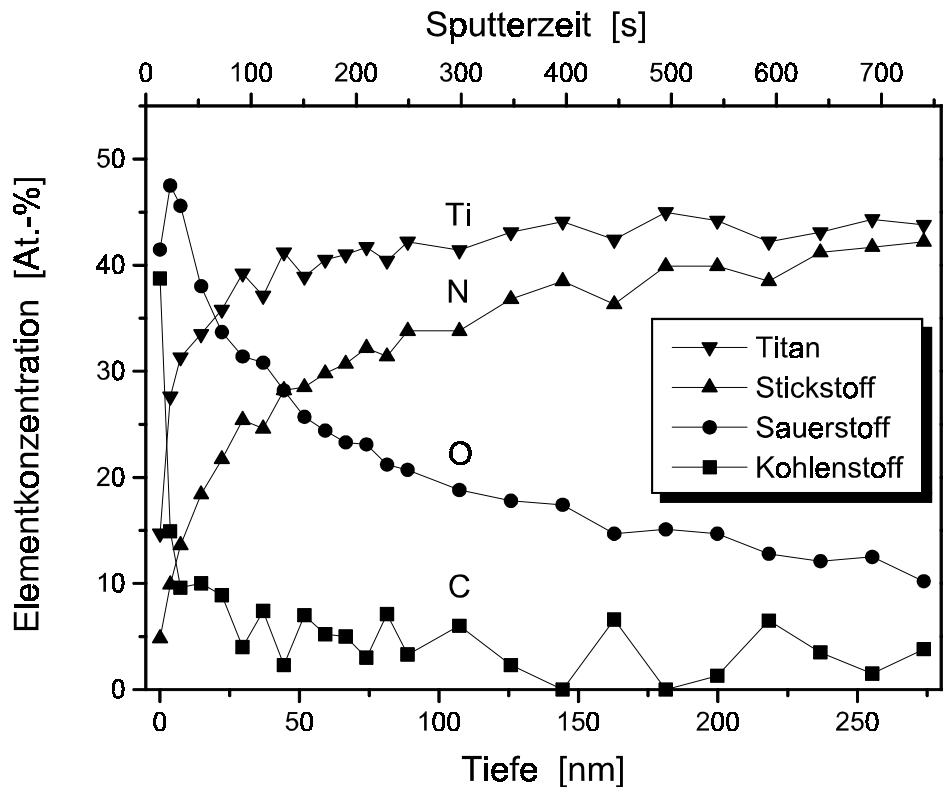


Abbildung 6.8: *SS-ESCA-Tiefenprofile für die Elemente Titan (Ti), Stickstoff (N), Sauerstoff (O) und Kohlenstoff (C) der an Luft bestrahlten TiN-Probenregion ($\tau = 130$ fs, $\lambda = 800$ nm, $N \approx 15$ Pulse pro Stelle, $\Phi_0 = 4.5$ J/cm²).*

6.1.3 Ablations-Modell für die fs-Bearbeitung

Zusammenfassend läßt sich das folgende Bild der Ultrakurzpuls-Ablation von Titannitrid an Luft zeichnen (s. Abbildung 6.9). Darin werden erstmals chemische Einflüsse bei der fs-Materialbearbeitung technischer Werkstoffe im Hinblick auf induzierte mechanische Spannungen diskutiert:

Die auf die Probe einfallenden Laserpulse führen zu einer Materialanregung und einem wiederholten Aufheizen der Oberfläche. Wird eine bestimmte Laser-Fluenz Φ_{oxi} (welche die Aktivierungsenergie für den Prozeß bereitstellt) überschritten, so findet eine chemische Veränderung der Probenoberfläche statt. Die Oxidation von TiN führt zu der Bildung von substöchiometrischem Titandioxid (TiO_{2-x}). Diese chemische Modifizierung beeinflusst die physikalischen (Dichte), die mechanischen (Reibungskoeffizient, Rauheit, Ripples) und die optischen Eigenschaften (Reflektivität, Absorptionskoeffizient, Streuung) im bestrahlten Gebiet. Der Oxidationsprozeß verändert die Materialdichte von seinem ursprünglichen Wert um $\rho(\text{TiN}) = 5.43$ g/cm³ (Bulk-Wert) zu deut-

lich kleineren Werten nahe der Dichte von Titandioxid $\rho(\text{TiO}_2) = 4.23 \text{ g/cm}^3$ (Rutil). Zusätzlich kann auch Porosierung infolge des Abbaus innerer Spannungen und Fehlstellenbildung zu einer Erniedrigung von ρ führen. Wenn die bestrahlte Materie nicht direkt ablatiert, führt die thermische Oxidation lokal zu einem erhöhten spezifischen Volumen und infolgedessen zu einer Materialexpansion in der betroffenen Region. Als Konsequenz bildet sich eine ‐Aufwölbung‐ in der Probenoberfläche (Abbildungen 6.5 und 6.9).

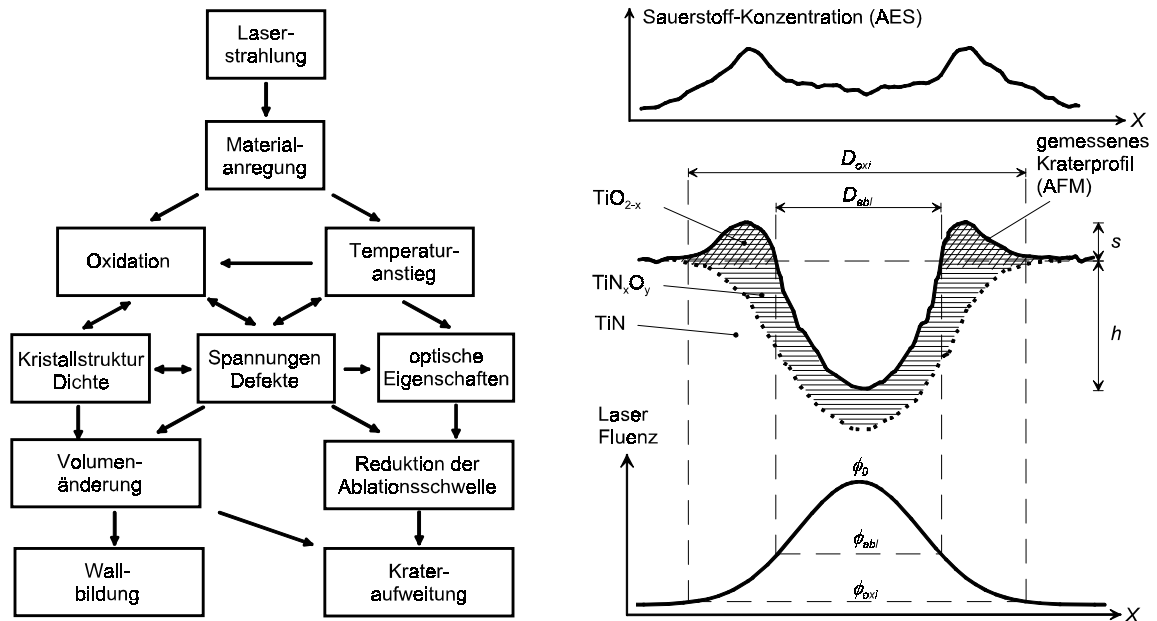


Abbildung 6.9: Modell der Ultrakurzpuls-Ablation von TiN an Luft.

Der modifizierte Bereich der Probe weist auch veränderte optische Eigenschaften (α , R) auf. Eine starke Schwärzung (Abbildungen 6.1a und 6.2) führt zu einem erhöhten Absorptionskoeffizienten α , so daß die Energieeinkopplung in das bearbeitete Material erhöht und die Ablationsschwelle Φ_{abl} reduziert wird. Die beobachtete Ringstruktur entwickelt sich, da innerhalb dieser Region die lokale Fluenz Φ oberhalb der Oxidations- aber unterhalb der Ablationsschwelle ($\Phi_{oxi} \leq \Phi \leq \Phi_{abl}$) liegt.

Oxidation, begleitet von einer Materialausdehnung und einer Schwellen-Reduktion erklärt ebenso die beobachteten Phänomene der Wallbildung und Krateraufweitung mit steigender Pulsanzahl in den (räumlichen) Fluenzbereichen oberhalb der Modifikations- und der reduzierten Ablationsschwelle. Infolge der wiederholten Bestrahlung mit einer Serie von ultrakurzen Laserpulsen oxidiert die Probenoberfläche wahrscheinlich dynamisch zwischen den aufeinanderfolgenden Pulsen bis sich ein stationärer Zustand zwischen der Modifikation (Energietransfer, Oxidbildung) und Materialabtrag (Oxidabtrag, Ablation) eingestellt hat, so daß bei großen Pulszahlen ein ‐stabiles‐ normiertes

Kraterprofil beobachtet werden kann (Abbildung 6.5a). Die Oxidation erklärt ebenso die beobachtete Anzahl von etwa 5 Inkubationspulsen, die auf eine Stelle appliziert werden müssen (und dort die erste Modifikation erzeugen), bevor signifikanter Materialabtrag einsetzt, der dann nach etwa 10-20 Pulsen einen stationären Wert erreicht hat.

Unter den beschriebenen Bearbeitungsbedingungen ist also die Zerstörschwelle von Titanitrid durch die Oxidations-Schwellfluenz ($\Phi_{oxi}(10) \approx 0.16 \text{ J/cm}^2$) gegeben, und deutlich von der etwa 2-fach höheren Ablationsschwelle des Materials ($\Phi_{abl}(10) \approx 0.28 \text{ J/cm}^2$) zu unterscheiden.

Für Fluenzen oberhalb von Φ_{abl} tritt eine weitere chemische Veränderung des bestrahlten Materials ein. Das leichtere Element Stickstoff wird für Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur aus der Verbindung TiN abgespalten, so daß nach der Bearbeitung eine Titan-angereicherte thermisch beeinflusste Schmelzzone zurückbleibt. Wird die Probenoberfläche in direkter Fokussierung mit einem räumlich abrasternden Bearbeitungsverfahren ablatiert, so bilden sich bis in Tiefen von einigen 100 nm unter der Probenoberfläche kontinuierliche Konzentrationsverläufe der Elemente Ti, N und O, was auf die Bildung von Titanoxinitridverbindungen (TiN_xO_y) schließen läßt.

Diese Ergebnisse sind zudem eine Erklärung für das beobachtete Akkumulationsverhalten (Reduktion der Zerstörschwelle Φ_{th} mit N nach dem Modell von Jee et al.): Die wiederholte gepulste Bestrahlung der TiN-Oberfläche führt zu einer Oxidationsreaktion zwischen den Laserpulsen und somit zu chemisch und thermisch induzierten mechanischen Spannungen im Material. Diese bewirken eine Materialermüdung und somit letztlich die Zerstörung des Werkstoffes.

Einfluß der Atmosphäre

Vergleichende eigene Ablationsuntersuchungen des Probenmaterials im Hochvakuum ($p < 5 \cdot 10^{-6}$ mbar) haben gezeigt, daß es auch hier zu einer optischen Schwärzung der bestrahlten Oberfläche kommt, die als Oxidation interpretiert werden muß. Die Ursache dafür ist, daß der dazu benötigte Sauerstoff schon in der Oxinitrid-Schicht (TiN_xO_y) an der Probenoberfläche chemisch gebunden vorliegt und somit nicht aus der umgebenden Atmosphäre stammen muß.

Durch den reduzierten Druck ist die Wechselwirkung der ablatierenden Partikel mit der umgebenden Atmosphäre stark reduziert, so daß deutlich weniger Redeposition von ablatiertem Material (Debris) in den Kraterumgebungen beobachtet wurde.

Es ist bei TiN zur Verbesserung der Bearbeitungsqualität nur bedingt sinnvoll, die Ablation im Vakuum vorzunehmen.

Einfluß des Substratmaterials

Bei der Laserablation des Systems TiN($3.2\mu\text{m}$)/Si an Luft wurde beobachtet, daß auch das Substratmaterial Silizium einen Einfluß auf das erzielbare Bearbeitungsergebnis haben kann [BON99]. So wurde beim Durchbohren der TiN-Schicht beobachtet, daß sich unter bestimmten experimentellen Bedingungen (Φ_0 , N) in dem lokal durch die Laserablation freigelegten Silizium Whisker-ähnliche Mikrosäulen ausbilden können. Das Phänomen trat bei den Ablationsuntersuchungen sowohl mit linear als auch mit zirkular polarisierter Strahlung auf. Abbildung 6.10 zeigt ein Beispiel, bei dem die Si-Säulen sogar deutlich über die ursprüngliche Probenoberfläche herausragen.

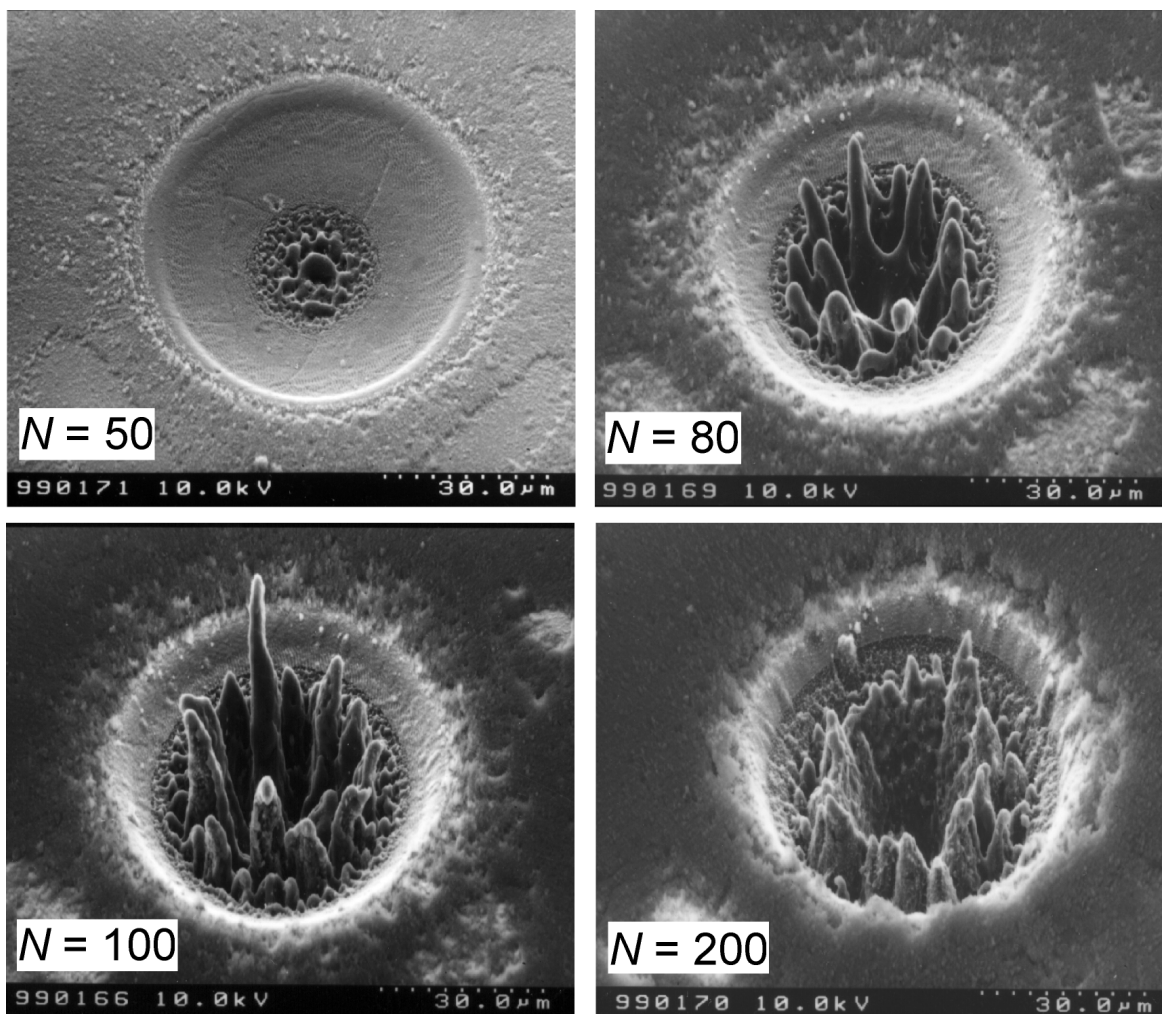


Abbildung 6.10: REM-Aufnahmen (30°) der Laserablation einer ca. $3.2\mu\text{m}$ dicken TiN-Schicht auf Silizium ($\tau = 150\text{ fs}$, $\lambda = 800\text{ nm}$, 2 Hz , zirkular polarisiert), $\Phi_0 = 3.0\text{ J/cm}^2$). Die Abbildungssequenz zeigt verschiedene Krater, die mit unterschiedlicher Pulsanzahl erzeugt wurden: $N = 50$, 80 , 100 und 200 .

Die Abbildung zeigt eine Sequenz von vier verschiedenen lasergenerierten Kratern in der TiN-Schicht ($\tau = 150\text{ fs}$, $\lambda = 800\text{ nm}$, 2 Hz , zirkular polarisiert, $\Phi_0 = 3.0\text{ J/cm}^2$),

welche mit unterschiedlichen Pulsanzahlen zwischen 50 und 200 Pulsen je Stelle erzeugt wurden. Nach der Anwendung von 50 Pulsen wird das TiN/Si-Interface perforiert ($N = 50$). Zusätzliche 30 Laserpulse führen zu einem Kronen-artigen Erscheinungsbild der aufwachsenden Si-Mikrosäulen im zentralen Bereich des Kraters ($N = 80$). Die Höhe dieser Säulen wächst mit einer ansteigenden Anzahl von Laserpulsen. Sie können sogar um $10 \mu\text{m}$ über die ursprüngliche TiN-Oberfläche herausragen ($N = 100$). Eine weitere Erhöhung der Anzahl von Pulsen führt jedoch zu einer Zerstörung der Säulen, wenn sie eine kritische Größe überschreiten ($N = 200$).

Einfluß der Pulsdauer

Ein komplett verändertes Ablationsverhalten gegenüber der Ultrakurzpuls-Bearbeitung zeigt sich bei der *Nanosekunden-Ablation* von TiN($3.2 \mu\text{m}$)/Si an Luft. Dazu wurde ein extern frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser (Spectron, Modell SL 850: $\tau = 9 \text{ ns}$, $\lambda = 532 \text{ nm}$, Repetitionsrate 2.5 Hz) eingesetzt. Die spektralellipsometrischen Messungen ergaben für die TiN-Probe bei der ns-Bearbeitungswellenlänge gegenüber der Ti:Saphir-Laserwellenlänge eine reduzierte Reflektivität $R = 30 \%$ und einen etwas geringeren linearen Absorptionskoeffizienten von $\alpha = 3.12 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$. Die Lichteindringtiefe beträgt damit $1/\alpha \approx 32 \text{ nm}$. Der Wert des gewichteten Absorptionskoeffizienten $\alpha_{\text{eff}} = (1 - R) \cdot \alpha$ als Maß für die Energieeinkopplung in das Werkstück ist bei den beiden Bearbeitungswellenlängen jedoch vergleichbar.

Mit den in [KON00] für TiN gegebenen Wert für die *thermische Diffusivität* $\Upsilon = 0.065 \text{ cm}^2/\text{s}$ läßt sich für eine Pulsdauer von $\tau = 9 \text{ ns}$ die thermische Diffusionslänge abschätzen. Es ergibt sich ein Wert von $L_{th} = \sqrt{2 \cdot \Upsilon \cdot \tau} \approx 340 \text{ nm}$, was etwa eine Größenordnung kleiner ist als die TiN-Schichtdicke.

Die Laserstrahlung wurde durch eine Quarz-Plankonvexlinse ($f = 50 \text{ mm}$) direkt auf die Probenoberfläche fokussiert. Im Gegensatz zur fs-Bestrahlung konnten nach der ns-Bearbeitung im Lichtmikroskop keine Schwärzung der Probenoberfläche nachgewiesen werden. Stattdessen wurden ausgeprägte silbrige Schmelzzonen, eine deutliche Blasenbildung und laserinduzierte Mikro-Rißbildungen innerhalb der Krater beobachtet [BON00c].

Abbildung 6.11 zeigt den thermischen Einfluß der Aufschmelzens der TiN-Oberfläche infolge der ns-Bestrahlung. Im Teil (a) ist ein Krater dargestellt, der mit einer Fluenz von $\approx 22 \text{ J}/\text{cm}^2$ (etwa um den Faktor 2 über der Zerstörschwelle für ns-Pulse) erzeugt wurde. Es ist deutlich ein Schmelzeinfluß zu beobachten. Der Abbildungsteil (b) zeigt den zentralen Bereich einer typischen bestrahlten Zone nach Einwirkung eines einzelnen Pulses unter sonst identischen Bedingungen. Neben aufgeplatzten Bläschen sind Mikro-Risse in der TiN-Schicht zu beobachten. Diese Risse weisen auf starke thermisch

erzeugte mechanische Spannungen während der Laserbearbeitung hin. Die Rißbildung ist möglicherweise auch durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von TiN und dem Substratmaterial Silizium beeinflusst.

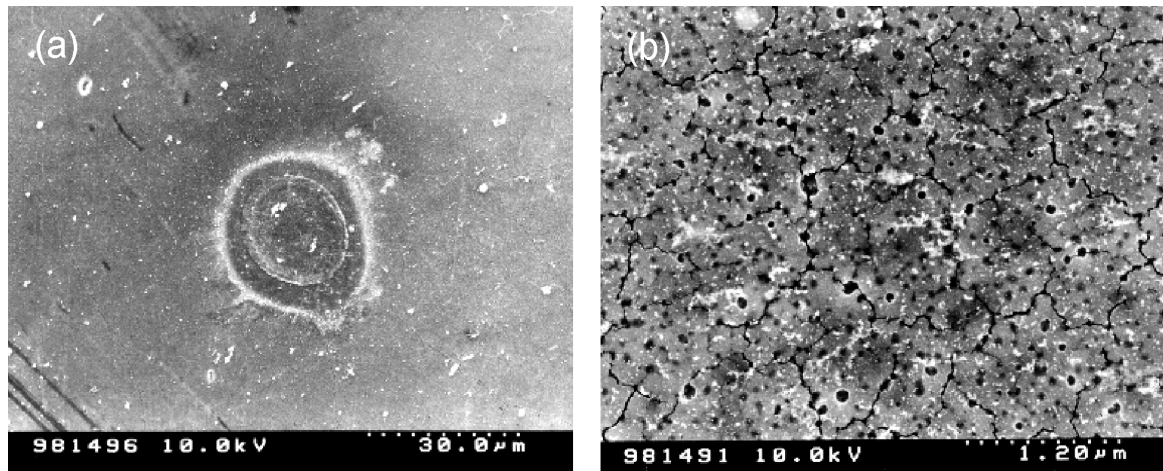


Abbildung 6.11: REM-Aufnahmen (0°) der mit ns-Laserpulsen an Luft bestrahlten TiN-Oberfläche ($\tau = 9 \text{ ns}$, $\lambda = 532 \text{ nm}$, $\Phi_0 = 22 \text{ J/cm}^2$, 2.5 Hz , linear polarisiert). Teil (a) zeigt die Auswirkungen des Aufschmelzens der Oberfläche infolge von $N = 10$ Laserpulsen je Stelle. In Teil (b) ist eine Ausschnittsvergrößerung des zentralen Kraterbereiches, erzeugt durch einen einzelnen Laserpuls ($N = 1$) gleicher Fluenz, dargestellt.

Das silbrig-graue Erscheinungsbild innerhalb der Schmelzzonen ist vermutlich auf die Bildung von Ti_2N infolge der bevorzugten Ablation von Stickstoff zurückzuführen. Dieser Effekt könnte auch für die Blasenbildung (Abbildung 6.11b) verantwortlich sein. So wurde beim thermischen Schmelzen von TiN beobachtet, daß bei der Zersetzung das leichtere Element Stickstoff abgespalten wird und die wiedererstarrte Schmelze silberfarben ist [GME51]. Zusätzliche AES-Untersuchungen (hier nicht gezeigt) weisen auch im Falle der ns-Laserbearbeitung auf eine oberflächliche Oxidation im Bereich der Laserkrater hin. Die Bearbeitungsqualität ist gegenüber der fs-Bestrahlung durch die starken thermischen Einflüsse reduziert.

Die fehlende Oberflächenschwärzung nach der Bestrahlung mit ns-Laserpulsen zeigt, daß die Pulsdauer einen entscheidenden Einfluß auf den Oxidationsprozeß der bestrahlten TiN-Oberfläche hat. Eine Ursache dafür kann in den unterschiedlichen durch die Bestrahlung erzeugten Elektronentemperaturen liegen. Im Falle der fs-Bestrahlung können im angeregten Elektronensystem leicht Temperaturen von einigen 10^4 K erreicht werden (s. Abschnitt 2.1.1), bevor die eingetragene Energie auf das (noch) kalte Gittersystem übertragen wird. In diesem Falle wären die optisch angeregten Elektronen für die Bereitstellung der Aktivierungsenergie des Oxidationsprozesses gemäß Gleichung (6.1)

verantwortlich. Als weitere Ursache für die fehlende Schwärzung (Bildung von TiO_{2-x}) kommen unterschiedliche Abkühlzeiten und -raten der betroffenen Regionen in Frage. Im Falle der fs-Laserbestrahlung ist zu erwarten, daß die sehr kurze Bearbeitungszeit zur Erzeugung einer Defekt-reichen oxidischen Kristallstruktur führt.

6.2 Andere Nitridkeramiken

Neben Titanitrid wurden auch andere Nitridkeramiken hinsichtlich ihres Ablationsverhaltens charakterisiert. Bei den Materialien Zirconiumnitrid (ZrN) und Vanadiumnitrid (VN) wurde bei der Ablation an Luft ein sehr ähnliches Ablationsverhalten wie bei TiN festgestellt, d.h. Phänomene wie Schwärzung der Oberfläche, Oxidation und eine Reduktion der Zerstörschwelle mit der Pulsanzahl je Stelle konnten ebenfalls beobachtet werden. In diesem Abschnitt sollen daher nur exemplarisch wenige weitere Bearbeitungsbeispiele gegeben werden.

6.2.1 ZrN

Als weiteres Bearbeitungsbeispiel soll die fs-Ablation von ZrN im Hochvakuum dienen. Wie schon im Falle des TiN wurde die ZrN-Schicht durch reaktives Magnetronspütern auf einem Siliziumwafer abgeschieden, um möglichst glatte Probenoberflächen zu erhalten. Die Laserbearbeitung erfolgte in einer Hochvakuumkammer unter einem Umgebungsdruck $p < 1.3 \cdot 10^{-5}$ mbar. Es zeigte sich auch im Vakuum eine Oberflächenschwärzung und bei der Auswertung der Pulsanzahlabhängigkeit der Zerstörschwelle ein Akkumulationsverhalten gemäß Gleichung (3.6). Die Einzelpuls-Zerstörschwelle wurde zu $\Phi_{th}(1) = 0.30 \text{ J/cm}^2$ extrapoliert und es wurde ein Akkumulationsparameter von $\xi = 0.9$ gefunden. Die Oxidation und Zerstörung der ZrN-Oberfläche erfolgt wahrscheinlich ähnlich wie beim TiN durch in der Probenoberfläche gebundenen Sauerstoff. Auch der Einfluß des Substratmaterials Silizium bei der Perforation der ZrN-Schicht ist sehr ähnlich.

Zur Illustration ist in Abbildung 6.12 eine Bildersequenz der Entwicklung von Laserkratern in einer ZrN-Schicht mit steigender Peak-Fluenz dargestellt ($\tau = 130 \text{ fs}$, $\lambda = 800 \text{ nm}$, 10 Hz , $N = 100$, linear polarisiert).

Es ist deutlich sichtbar, daß die Mikrosäulenbildung in dem Substratmaterial Silizium auch in einem Hochvakuum nachzuweisen ist (zentrale Ablationsbereiche). Die erste helle ringförmige Struktur, welche diese mittleren Bereiche umschließt, stellt die perforierte ZrN-Schicht dar. Zusätzlich ist noch ein weiterer äußerer Ring (schwächer) um die Kraterstrukturen herum zu beobachten, welcher auf eine Oxidation der Probenoberfläche zurückgeführt wird.

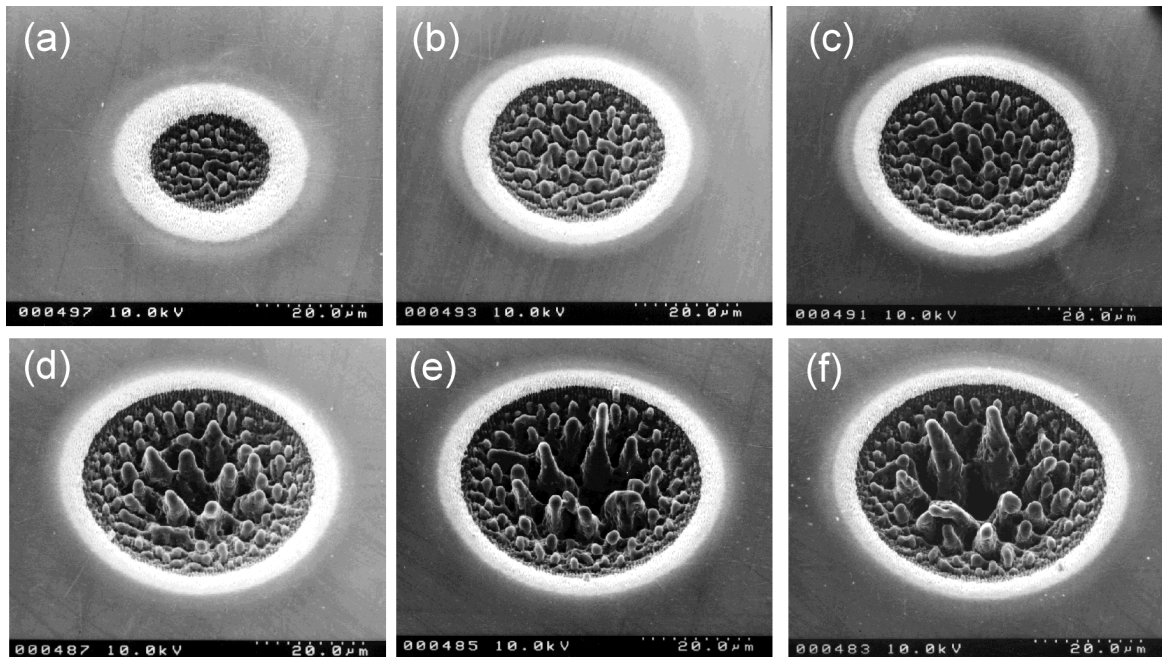


Abbildung 6.12: REM-Aufnahmen (30°) der Ultrakurzpuls-Ablation von ZrN/Si mit $N = 100$ Laserpulsen an Luft unter HV-Umgebungsdruck ($p < 1.3 \cdot 10^{-5}$ mbar, $\tau = 130$ fs, $\lambda = 800$ nm, 10 Hz, linear polarisiert). Die Abbildungsteile (a) bis (f) zeigen die Variation der eingestrahelten Peak-Fluenz Φ_0 (a: 0.59 J/cm², b: 1.0 J/cm², c: 1.3 J/cm², d: 1.9 J/cm², e: 2.2 J/cm², f: 2.6 J/cm²).

6.2.2 AlN

Als ein weiteres Probenmaterial diente Aluminiumnitrid (AlN) in Form einer polykristallinen Sinterkeramik. Aufgrund seiner geringen elektrischen ($\approx 10^{-11}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹), aber hohen thermischen Leitfähigkeit (70-320 W/K·m) und der Ähnlichkeit des thermischen Ausdehnungskoeffizientens zu dem von Silizium wird AlN ($5.3\text{-}5.7 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹, für Temperaturen zwischen 20 und 1000 °C) häufig als Substratmaterial in der Mikroelektronik eingesetzt [MIC94]. Das Material weist als elektrischer Isolator (Bandlücke $E_g \approx 6.2$ eV, direkter Übergang) gegenüber den übrigen untersuchten Nitridkeramiken auch deutlich andere optische Eigenschaften auf. Eine Charakterisierung des optischen Kleinsignalverhaltens ($\alpha(\lambda)$, $R(\lambda)$) konnte aufgrund der großen Probenrauheit mit Hilfe der Spektralellipsometrie (SE) nicht durchgeführt werden.

Eine Charakterisierung der Kristallstruktur der Probe mittels Röntgendiffraktometrie (s. Anhang A.8) ergab eine nahezu perfekte Übereinstimmung der gemessenen Diffraktogramme mit dem JCPDS-Pulverdiffraktogramm Nr. 23-1133 von hexagonalem Aluminiumnitrid (Wurtzit-Struktur) [JCP93]. Bei der Probe handelt es sich also um polykristallines hexagonales AlN ohne Textur.



Abbildung 6.13: *REM-Aufnahme (30°) der Ultrakurzpuls-Ablation von AlN mit 500 zirkular polarisierten Laserpulsen an Luft unter Atmosphärendruck ($\lambda = 800 \text{ nm}$, $\tau = 130 \text{ fs}$, 10 Hz , $\Phi_0 = 7.7 \text{ J/cm}^2$).*

Gegenüber den anderen, sehr glatten und metallisch wirkenden Nitridkeramiken, zeigt das hier verwendete raue AlN ein verändertes Ablationsverhalten mit einer deutlich erhöhten Ablationsschwelle ($\Phi_{th}(1) \approx 0.93 \text{ J/cm}^2$) und stärker ausgeprägtem Akkumulationsverhalten ($\xi = 0.69$, vgl. Tabelle 6.1).

Die Ablationskrater weisen sehr steile Kanten auf, was auf eine scharf definierte Ablationsschwelle rückschließen läßt. Ein typisches Beispiel für die fs-Ablation von AlN an Luft mit zirkular polarisierten Laserpulsen ist in Abbildung 6.13 dargestellt ($\tau = 130 \text{ fs}$, $\lambda = 800 \text{ nm}$, $N = 500$, $\Phi_0 = 7.7 \text{ J/cm}^2$). Der Krater besitzt einen Durchmesser von etwa $47 \mu\text{m}$ und eine Tiefe $> 50 \mu\text{m}$.

Die raue Probenoberfläche wird in der Nähe des Ablationskraters durch redeponiertes Material auf einem Durchmesser von $\approx 290 \mu\text{m}$ eingeebnet. Eine ortsaufgelöste energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) dieser Kraterumgebung ergab, daß es sich bei diesem Material um Sauerstoff-haltige Aluminium-Verbindungen handelt. Vermutlich reagiert ablatiertes Aluminium unter Einwirkung des Luftsauerstoffes zu Aluminiumoxiden, z.B. Al_2O_3 .

Gegenüberstellung der bearbeiteten Nitridkeramiken

Die folgende Tabelle 6.1 faßt für die untersuchten Nitridkeramiken die charakteristischen Parameter der Ablation (Zerstörschwellen, Akkumulationsparameter) mit ultrakurzen Ti:Saphir-Laserpulsen ($\tau = 130 \text{ fs}$, $\lambda = 800 \text{ nm}$) zusammen.

Material	Zerstörschwelle $\Phi_{th}(1)$ [J/cm ²]	Akkumulations- parameter ξ	Druck p [mbar]
TiN (PVD)	0.26	0.87	≈ 1000
VN (PVD)	0.17	0.94	≈ 1000
ZrN (PVD)	0.29	0.90	$< 1.3 \cdot 10^{-5}$
AlN (Sinterkeramik)	≈ 0.93	0.69	≈ 1000

Tabelle 6.1: *Charakteristische Parameter für die Ultrakurzpuls-Ablation von Nitridkeramiken an Luft unter verschiedenen Umgebungsdrücken ($\lambda = 800$ nm, $\tau = 130$ fs, 10 Hz, linear polarisiert).*

Die bearbeiteten PVD-Schichtmaterialien TiN, VN und ZrN weisen neben ähnlichen optischen Eigenschaften ein sehr ähnliches Ablationsverhalten auf. Die Einzelpuls-Zerstörschwellen $\Phi_{th}(1)$ liegen bei diesen Werkstoffen zwischen 0.17 J/cm² und 0.29 J/cm², während die Akkumulationsparameter ξ zwischen 0.87 und 0.94 variieren. Es ist daher anzunehmen, daß bei diesen Keramiken - wie im Falle des TiN - die chemische Oxidation der bestrahlten Oberfläche eine entscheidende Rolle bei der Materialzerstörung spielt. Demgegenüber zeigt die untersuchte Sinterkeramik AlN eine 3- bis 5-fach erhöhte Zerstörschwelle und ein stärker ausgeprägtes Akkumulationsverhalten ($\xi = 0.69$). Die Aufklärung genauer Zerstörursachen dieses Materials unter der Ultrakurzpuls-Laserbestrahlung im Nah-Infraroten bedarf zusätzlicher Untersuchungen in der Zukunft.

Aus den in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnissen ist ersichtlich, daß bei der Laserablation von Schichtsystemen das Verhalten des Substrates eine wichtige Rolle bei der erreichbaren Bearbeitungspräzision spielen kann. Auch bei der Bearbeitung von Nitridkeramik-Schichten auf Si-Wafern wurde ein signifikanter Mikrosäulen-Wachstumsprozeß aus dem infolge der Bestrahlung freigelegten Silizium heraus beobachtet, der die Bearbeitungsqualität limitiert.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde das Modifikations- und Ablationsverhalten von Halbleitern (Si, InP) und Nitridkeramiken (TiN, ZrN, VN, AlN) infolge der Bestrahlung mit ultrakurzen Ti:Saphir-Laserpulsen untersucht. Diese erfolgte in direkter Fokussierung zumeist an Luft. Neben oberflächenanalytischen Charakterisierungen der laserinduzierten Schädigungszonen lagen weitere Schwerpunkte auf der Untersuchung der Pulsanzahl- und Fluenzabhängigkeit von Modifikationsschwellen und Abtragsraten. Dadurch wurden Rückschlüsse auf die physikalischen und chemischen Mechanismen während der Materialbearbeitung ermöglicht.

Bei der Laserbearbeitung von dotierten Halbleitermaterialien mit kubischer Kristallstruktur (n -Si(111) und n -InP(100)) an Luft wurden die Modifikationsschwellen und morphologische Phänomene eingehend untersucht ($\tau = 130$ fs, $\lambda = 800$ nm). Die Zerstörung der Festkörperstruktur setzt bei beiden Werkstoffen durch ein Aufschmelzen der Probenoberfläche ein. Als Folge des laserinduzierten Schmelzens treten kristallstrukturelle Veränderungen der bestrahlten Oberfläche auf, denen zusätzlich ein Oxidationsprozeß überlagert ist. Für Fluenzen nahe der Schmelzschwelle erstarrt die Oberfläche in einem amorphen Zustand, oberhalb einer höheren Fluenzschwelle findet eine Rekristallisation statt (Annealing). Mit Hilfe der Mikro-Raman-Spektroskopie gelang in den laserbestrahlten Zonen neben der Identifikation verschiedener Kristallphasen (amorph, mikrokristallin, monokristallin) in den Kraterrandzonen auch ein direkter Nachweis von kompressiven mechanischen Spannungen in der Größenordnung GPa. Als universelle morphologische Phänomene wurden bei der fs-Laserbestrahlung der Halbleiter eine Blasenbildung und die Ausbildung periodischer Ripple-Muster beobachtet. Diese Ripple-Strukturen weisen Perioden im Bereich der Bearbeitungswellenlänge auf und lassen sich durch Interferenzeffekte als Folge der Mehrpuls-Bestrahlung erklären.

Für den indirekten Halbleiter *Silizium* (Si) wurde nachgewiesen, daß die Mehrpuls-Ablationsschwelle im Femtosekunden-Pulsdauerregime zwischen 5 und 400 fs nahezu konstant ist ($\Phi_{abl}(100) = 0.20 \pm 0.08$ J/cm²). Dadurch konnte der bekannte Pulsdauerbereich der Ablationsschwelle um mehr als eine Größenordnung erweitert werden. Die schwache Abhängigkeit dieser Schwelle von der Laserpulsdauer zeigt, daß lineare Absorptionsmechanismen bei der Bestrahlung von Silizium mit mehreren aufeinander-

derfolgenden Laserpulsen zur Materialzerstörung führen. Der Einsatz von Pulsdauern $\tau < 500$ fs weist bei der Mikromaterialbearbeitung von Silizium keine signifikanten Vorteile auf. Ein präziser Materialabtrag kann durch Fluenzen nahe der Ablationsschwelle erzielt werden. Im Silizium wurde als Folge der Mehrpuls-Bestrahlung zusätzlich die Bildung von Mikrosäulen beobachtet, die sogar um einige μm über die ursprüngliche Probenoberfläche hervorstehen können. Die Säulen entstehen in einem charakteristischen Fluenz- und Pulsanzahlregime ($0.5 \text{ J/cm}^2 \leq \Phi \leq 3 \text{ J/cm}^2$, $50 \leq N \leq 1000$). Ihr Erscheinungsbild (Aspektverhältnis) ist zusätzlich durch die chemische Umgebung während der Bildung beeinflusst. Bei der Bestrahlung an Luft zeigt sich, daß die mittleren Abstände der Mikrosäulen linear mit der eingestrahlten Fluenz skalieren. Durch dieses Ergebnis konnte erstmals ein kürzlich vorgeschlagenes physikalisches Modell einer laserinduzierten "Defect-Strain"-Instabilität der Oberfläche experimentell bestätigt werden.

Im Falle des direkten Halbleiters *Indiumphosphid* (InP) ist erstmals das Modifikations- und Ablationsverhalten unter der Einwirkung von fs-Laserpulsen systematisch untersucht worden. Es wurde eine Einzelpuls-Amorphisierungsschwelle von $\Phi_a = 0.16 \text{ J/cm}^2$ ermittelt. Für Fluenzen oberhalb von $\Phi_{cr} = 1.3 \text{ J/cm}^2$ rekristallisiert die aufgeschmolzene Oberfläche in einem polykristallinen Zustand. Darüberhinaus wird für diesen Werkstoff eine einfache Methode vorgestellt, um aus experimentell ermittelten Kratertiefen mit Hilfe eines geeigneten Ablationsmodelles den Zwei-Photonenabsorptionskoeffizienten bei der Bearbeitungswellenlänge abzuschätzen ($\beta_{InP}(800 \text{ nm}) \approx 90 \text{ cm/GW}$). Auf dieser Basis konnte gezeigt werden, daß die Energieeinkopplung bei der Einzelpuls-Bestrahlung mit Fluenzen $\Phi_a \leq \Phi \leq 4 \cdot \Phi_a$ durch die Zwei-Photonenabsorption dominiert wird. Im Gegensatz dazu bewirkt die Bearbeitung von InP mit mehreren aufeinanderfolgenden fs-Laserpulsen eine Materialmodifikation, so daß lineare Absorptionseffekte im modifizierten Material zu dessen Abtrag führen.

Bei der Untersuchung von *Titannitrid* (TiN) als repräsentative Nitridkeramik wurde nach der Bestrahlung an Luft mit mehreren ultrakurzen Laserpulsen ($\tau = 130$ fs, $\lambda = 800$ nm, $N = 10$) durch die Kombination verschiedener Oberflächenanalysemethoden (LM, AFM, SAM, SS-ESCA) ein laserinduzierter Oxidationsprozeß nachgewiesen, der zur Bildung von leicht unterstöchiometrischem Titandioxid (TiO_{2-x}) führt. Dabei erhöht sich das spezifische Volumen des bestrahlten Materials um fast 30 % und es kommt zu einer Wallbildung um den Krater herum. Gleichzeitig verändern sich die optischen Eigenschaften der Oberfläche, so daß in bestimmten Fluenzbereichen die Ablationsschwelle reduziert wird. Es kommt infolgedessen zu einer Krateraufweitung in Abhängigkeit von der Pulsanzahl. Durch systematische Analysen der Krateraushenungen konnten zwei verschiedene Schwellfluenzen identifiziert werden: Für Fluenzen oberhalb von $\Phi_{oxi} = 0.16 \text{ J/cm}^2$ setzt die Materialmodifikation durch Oxidation ein. Ein Materialabtrag findet erst bei etwa der doppelten Fluenz oberhalb von $\Phi_{abl} = 0.28 \text{ J/cm}^2$

statt. Die Einwirkung von Fluenzen oberhalb der Ablationsschwelle führt zu einer weiteren chemische Veränderung des bestrahlten Materials. Das leichtere Element Stickstoff wird aus der Verbindung TiN abgespalten. Nach der Bearbeitung bleibt an der Probenoberfläche eine Titan-angereicherte thermisch beeinflusste Zone zurück, die sich bis in Tiefen von wenigen 100 nm erstreckt. Auch die fs-Materialbearbeitung derartiger binärer Verbindungswerkstoffe ist also durch die bevorzugte Ablation des leichteren Konstituenten begleitet.

Die Untersuchungen in dieser Arbeit haben gezeigt, daß rasterkraftmikroskopische Messungen von Oberflächen-Topographie und Materialkontrasten (z.B. Reibungskontrasten) in Kombination mit chemisch sensitiven Oberflächenanalytik-Methoden ein leistungsfähiges Werkzeug darstellen, das hinsichtlich physiko-chemischer Phänomene und der Morphogenese von Oberflächenstrukturen wesentlich zum Verständnis des Ablationsprozesses beitragen kann.

Für alle untersuchten Materialien wurde eine charakteristische Reduktion der Zerstörschwelle mit zunehmender Pulsanzahl je Probenstelle beobachtet (*Akkumulation*). Dieses Akkumulationsverhalten wird auf eine mechanische Ermüdung des bestrahlten Materials infolge von inneren Spannungen zurückgeführt (Modell von Jee et al.). Durch Kombination der Beschreibung eines solchen Ermüdungsverhaltens mit der räumlichen Charakteristik des Laser-Strahlprofils wird ein erweitertes Akkumulationsmodell vorgestellt, das die Dimensionen der Schädigungszonen (Durchmesser, Tiefen) quantitativ beschreibt und eine Analyse der lateralen und vertikalen Bearbeitungspräzision auf der Basis von Laser- und Materialparametern gestattet. Das erweiterte Modell erklärt die experimentell beobachtete Krateraufweitung mit steigender Pulsanzahl bei konstanter Peak-Fluenz und ist insbesondere dazu geeignet, das Zerstörungsverhalten dünner Schichten zu analysieren. Als weitere Konsequenz zeigt sich, daß es in Anwesenheit von Akkumulationseffekten bei der Mehrpuls-Bestrahlung unmöglich ist, beliebig kleine Schädigungszonen zu erzeugen.

Die vorliegenden Ergebnisse demonstrieren die Bedeutung mechanischer Spannungen bei der Ultrakurzpuls-Bestrahlung. Die Untersuchung möglicher Ursachen für die materialzerstörenden inneren Spannungen und das daraus resultierende Akkumulationsverhalten haben ergeben, daß neben (1) thermisch verursachten Spannungen als neue Erklärungsansätze auch (2) chemisch induzierte oder (3) kristallstrukturell bedingte Veränderungen für die Materialermüdung verantwortlich sein können.

Die vorgestellten Analysen zeigen, daß Materialmodifikationen bei der fs-Bearbeitung von Halbleitern über die Akkumulation hinaus eine wichtige Rolle spielen, da sie die Energieeinkopplung in den Werkstoff beeinflussen. Der Materialabtrag mit mehreren aufeinanderfolgenden Laserpulsen ist bis hin zu Pulsdauern von weni-

gen Femtosekunden durch lineare Absorptionsmechanismen im modifizierten Material dominiert.

Die in dieser Arbeit aufgeworfenen Themenkomplexe bedürfen zusätzlicher Forschungsaktivitäten: So ist der Einfluß der Repetitionsrate auf das Modifikations- und Ablationsverhalten bei der Bestrahlung mit ultrakurzen Laserpulsen weitgehend unbekannt. Ebenso ist hinsichtlich Materialbearbeitung für eine Vielzahl von Werkstoffen noch zu untersuchen, ob Laserpulse mit Dauern $\tau < 100$ fs zu wesentlichen Verbesserungen der Bearbeitungsqualität führen, wie beispielsweise für transparente Dielektrika gezeigt werden konnte [LEN99a]. In diesem Zusammenhang bleibt insbesondere zu klären, wie der Akkumulationsparameter ξ durch die Laserpulsdauer τ und die Bearbeitungsatmosphäre beeinflusst wird.

Die Möglichkeit, mit ultrakurzen Laserpulsen neben einem sehr präzisen Materialabtrag auch definierte und lokale chemische oder kristallstrukturelle Oberflächenmodifikationen zu erzeugen, eröffnet neue Felder hinsichtlich tribologischer, chemischer und elektronischer Anwendungen.

A Anhang: Oberflächenanalytische Methoden

A.1 Lichtmikroskopie (LM)

Das einfachste Verfahren, das für eine vergrößernde Oberflächenabbildung genutzt werden kann, ist die *optische Lichtmikroskopie* (LM). Dazu stand ein Mikroskop der Firma Reichert-Jung (Modell Polyvar) mit lateralen Vergrößerungen bis zu $1.000\times$ zur Verfügung, das zusätzlich auch in der Interferenzanordnung nach Nomarski benutzt werden konnte (differentieller Interferenzkontrast) [GÖK88]. Es gestattet neben der quantitativen Vermessung von lateralen Ausdehnungen auch die Bestimmung von Krattiefen mit einer absoluten Genauigkeit von etwa $\pm 0.5 \mu\text{m}$ (festgelegt durch die Tiefenschärfe). Das laterale Auflösungsvermögen der LM ist jedoch prinzipiell durch die Lichtwellenlänge nach unten beschränkt und liegt in der Größenordnung von $1 \mu\text{m}$. Zur Visualisierung noch kleinerer Strukturen müssen daher andere Verfahren wie die Rasterelektronen- oder die Rasterkraftmikroskopie herangezogen werden.

A.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Ein besseres laterales Auflösungsvermögen und auch eine höhere Tiefenschärfe bietet die *Rasterelektronenmikroskopie* (REM) [HOL74]. Bei diesem Verfahren wird die Bildinformation nach Anregung der Probe durch einen fein fokussierten Primärelektronenstrahl (Energie typischerweise 10-20 keV) von den emittierten Sekundärelektronen geliefert. Sie besteht im allgemeinen aus einer Überlagerung von Material-, Topographie- und Potentialkontrast (Austrittsarbeit). Für die REM-Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Rasterelektronenmikroskop der Firma Hitachi (Modell S-4100) genutzt, das mit einer kalten Feldemissionskathode ausgestattet ist und für Vergrößerungen bis zu 50.000-fach eingesetzt wurde. Die Größe der kleinsten noch abbildbaren Strukturen liegt bei dem beschriebenen Gerät je nach Primärelektronen-Energie zwischen 2 und 9 nm. Die Informationstiefe ist von der Materialdichte und der kinetischen Energie der Primärelektronen abhängig und lag unter den gegebenen Umständen zwischen 0.5 und $1 \mu\text{m}$.

A.3 Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES)

Auf einem ähnlichen Prinzip basiert auch die *Auger-Elektronen-Spektroskopie* (AES), die zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der zu untersuchenden Proben verwendet werden kann [CZA75], [RIV98]. Anstelle der durch den Primärelektronenstrahl generierten Sekundärelektronen werden hierbei jedoch die kinetischen Energien der erzeugten Auger-Elektronen analysiert, welche durch inelastische Stöße der primären Elektronen mit den Festkörperatomen erzeugt werden. Dabei erfolgt die Ionisation eines Festkörperatoms durch das Herauslösen eines Elektrons aus einer inneren Elektronenschale. Das Atom befindet sich danach in einem angeregten instabilen Zustand, welcher durch das Auffüllen der Vakanz mit einem Elektron aus einer äußeren Elektronenschale beendet wird. Durch diesen Prozeß wird im Atom die kinetische Energie verfügbar, die der Bindungsenergiedifferenz zwischen den beiden beteiligten Elektronenschalen entspricht. Diese wird entweder als charakteristische Röntgenstrahlung emittiert, oder einem anderen Elektron in der Elektronenhülle des Atoms übertragen, welches als Auger-Elektron emittiert wird und einen elementspezifischen Nachweis der Oberflächenkomposition gestattet, da die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Festkörper sehr gering ist.

Um die Sensitivität des Nachweises zu erhöhen und den Untergrund der inelastisch gestreuten Elektronen zu unterdrücken, werden häufig anstelle der energieabhängigen Zählraten der Auger-Elektronen $N_A(E_{kin})$ die differenzierten Spektren $\frac{dN_A}{dE_{kin}}$ verwendet. Die Zuordnung der Peaks zu den Elementen erfolgt daraus anhand von AES-Spektren-Katalogen [HED95].

A.3.1 Oberflächenanalyse

Für die Untersuchung von Änderungen in der chemischen Zusammensetzung der bearbeiteten Probenoberflächen wurde ein Auger-Elektronenspektrometer der Firma Physical Electronics Industries (Modell Microprobe 595) eingesetzt, das mit einem CMA-Analysator (Cylindrical Mirror Analysator) mit einer Energie-Auflösung von $\frac{\Delta E_{kin}}{E_{kin}} \approx 3\%$ ausgestattet ist. Für die AES-Analysen wurden eine Primärelektronen-Energie von 3 keV und ein Probenstrom von 150 nA gewählt. Die laterale Auflösung des Systems war in dieser Konfiguration kleiner als 1 μm , während die Informationstiefe etwa 3 nm betrug. Für erste Untersuchungen der nachzuweisenden Elemente wurden Übersichtsspektren (*“Surveys”*) mit Sekundärelektronen-Energien zwischen 30 eV und 1030 eV aufgezeichnet.

A.3.2 Elementverteilungen: SAM

Durch Abrastern der Probenoberfläche (analog zur Rasterelektronenmikroskopie) mit dem Primärelektronenstrahl können Elementverteilungsbilder erhalten werden (*Scanning Auger Microscopy, SAM*), indem die Zählraten der Auger-Elektronen in exakt spezifizierten Energieintervallen (zugehörig zu jeweils einem elementspezifischen Auger-Übergang) erfaßt und in entsprechende Graustufenwerte des Bildes umgerechnet werden. Diese Methode gestattet es daher, im Bereich des Scanfildes vorliegende Unterschiede der Elementkonzentrationen sichtbar zu machen.

Vor derartigen SAM-Untersuchungen wurde die Probenoberflächen sehr vorsichtig durch den Beschuß mit Ar^+ -Ionen (kinetische Energie 4.5 keV) gereinigt, um adsorbierte Moleküle (z.B. Kohlenwasserstoff-Verbindungen) oder andere Kontaminationsschichten zu entfernen.

Dieses Verfahren wurde eingesetzt, um die chemischen Veränderungen der Oberfläche von Nitridkeramiken (TiN) zu untersuchen, die sich infolge der Bestrahlung mit ultrakurzen Laserpulsen einstellen können (s. Abschnitt 6.1.2).

A.4 Photoelektronen-Spektroskopie (SS-ESCA)

Ähnliche Informationen über die Oberflächenchemie bietet die *röntgengestützte Photoelektronen-Spektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)*, die für diese Arbeit in der speziellen Variante der *Small-Spot Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (SS-ESCA)* genutzt wurde [CZA75], [RIV98].

Bei dieser Methode wird die zu untersuchende Probe durch Röntgenstrahlung angeregt. Infolge der Absorption dieser Photonen durch die Atome des Festkörpers werden Photoelektronen erzeugt, welche den inneren Atomshalen entstammen. Mit der Einsteinschen Beziehung (A.1) des photoelektrischen Effektes können die Bindungsenergien (BE) ermittelt werden:

$$BE = h\nu - E_{kin} - W_A - C_P \quad (\text{A.1})$$

Darin bezeichnet $h\nu$ die Energie der Röntgenstrahlung, E_{kin} die gemessene kinetische Energie der nachgewiesenen Photoelektronen, W_A die bekannte Elektronen-Austrittsarbeit des Analysators und C_P die Energie des abbremsenden elektrischen Feldes infolge von Probenaufladungseffekten. Wie bei der AES werden die kinetischen Energien der Photoelektronen analysiert und die Peaks der Spektren, welche die Bindungsenergie der Rumpfelektronen im Festkörper widerspiegeln, anhand von XPS-Katalogen einzelnen Elementen zugeordnet [CHA92].

Aufgrund der schlechteren Fokussierbarkeit von Röntgenstrahlung verglichen mit der von Elektronenstrahlen bietet die Photoelektronen-Spektroskopie im direkten Vergleich zur AES jedoch eine deutlich geringere laterale Auflösung ($> 50 \mu\text{m}$).

Neben Elementkonzentrationen können mit dieser Methode jedoch häufig noch zusätzliche Informationen über den chemischen Bindungszustand des entsprechenden Elementes erhalten werden, da die energetische Lage der Analysepeaks (BE) durch die chemische Umgebung beeinflusst wird.

A.4.1 Oberflächenanalyse

Für SS-ESCA-Analysen wurde ein Gerät der Firma Surface Science Instruments (Modell SSX-100-S-Probe) eingesetzt. Die Photoelektronenemission wurde auf einem Meßfleck der Größe $250 \mu\text{m} \times 1000 \mu\text{m}$ durch monochromatisierte Aluminium K_{α} -Röntgenstrahlung ($h\nu \approx 1486.6 \text{ eV}$) angeregt. Die Informationstiefe lag zwischen 5 und 10 nm.

Um den chemischen Bindungszustand an der Oberfläche nicht zu beeinflussen, wurde auf die Reinigung der Proben durch den Beschuß mit Ar^+ -Ionen verzichtet. Es wurden Übersichtsspektren für Elektronenenergien zwischen 0 und 1.1 keV aufgezeichnet (Schrittweite $\Delta E_{kin} \approx 1 \text{ eV}$), um die vorkommenden Elemente zu identifizieren und deren Konzentration zu quantifizieren. Für detailliertere Untersuchung des chemischen Bindungszustandes einzelner Elemente wurden kleinere Energieintervalle ausgewählt und mit hoher Energieauflösung ($\Delta E_{kin} \approx 0.1 \text{ eV}$) vermessen. Das Kohlenstoff C $1s$ -Signal bei einer Bindungsenergie von 284.6 eV (Sollwert) diente dabei als Referenz für die Probenaufladung. Um diese elektrischen Aufladungseffekte bei der Messung zu berücksichtigen, wurden alle BE um die gemessene Differenz des C $1s$ -Signals zu seinem Sollwert korrigiert [AST93].

A.4.2 Tiefenprofile

Für eine Abschätzung der vertikalen Ausdehnung der laserbearbeiteten Zonen kann zusätzlich ein Tiefenprofil aufgezeichnet werden, indem zwischen wiederholten SS-ESCA-Untersuchungen ein gezielter Materialabtrag im Meßfleck durch Ar^+ -Ionen-Sputtern herbeigeführt wird. Allerdings kann die Oberflächenchemie durch diesen Beschuß mit hochenergetischen Ionen verändert werden (z.B. Sputter-Reduktion, oder bevorzugter Elementabtrag), so daß die erhaltenen Ergebnisse sehr vorsichtig zu interpretieren sind. Zur Berechnung der Probentiefen aus den experimentell vorgegebenen Sputter-Zeiten ist es dabei üblich, die bekannte Sputter-Rate der Ar^+ -Ionen beim Abtrag des Referenzmaterials Ta_2O_5 zugrundezulegen.

A.5 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die *Rasterkraftmikroskopie* (*Scanning Force Microscopy* (SFM) oder *Atomic Force Microscopy* (AFM)) ist ein Abbildungsverfahren mit hoher Ortsauflösung, das die Untersuchung von nahezu beliebigen (auch nichtleitenden) Probenoberflächen gestattet, sofern die abzubildenden Strukturen gewisse Ausdehnungen nicht überschreiten (Typisch: lateral $< 150 \mu\text{m}$, vertikal $< 10 \mu\text{m}$) [BIN86]. Es basiert darauf, die Probenoberfläche mit einer sehr feinen Tastspitze (*Tip*), die an einem einseitig eingespannten Kraftmeßbalken (*Cantilever*) befestigt ist, mit Hilfe von piezoelektrischen Stellelementen in geringem Abstand zur Probenoberfläche unter definierten Kraft-Wechselwirkungsbedingungen abzurastern. Dadurch ist es möglich Informationen über die Topographie der Oberfläche (dreidimensionales Höhenprofil im Ortsraum) zu erhalten.

Abbildung A.1 zeigt das Prinzip der Rasterkraftmikroskopie. Kernstück des verwendeten Rasterkraftmikroskopes sind der Kraftmeßbalken und das Positions-Detektionssystem, das in der Regel nach dem Lichtzeigerprinzip aufgebaut ist. Dieses Detektionssystem besteht im allgemeinen aus einer Laserdiode, deren Strahlung auf die Oberseite des Cantilevers fokussiert wird, einigen optischen Elementen für die räumliche Strahlführung (in der Abbildung nicht dargestellt) und einer segmentierten Vierquadrant-Photodiode, welche den Nachweis der vom Cantilever reflektierten Strahlung gestattet.

Wird die Tastspitze über die Probenoberfläche bewegt, so wirken auf den Cantilever sowohl Normal- und als auch Lateralkräfte, welche auf der Photodiode zwei zueinander orthogonale Bewegungen des Lichtzeigers verursachen. Die Normalkraft wird zur Regelung der vertikalen Position der Tastspitze verwendet. Die Stellgröße dieser Regelung ist ein Maß für die Höhenunterschiede des Oberflächenreliefs und wird (nach Kalibration) zum Aufzeichnen des Bildes der Topographie verwendet. Die zwischen Spitze und Probe wirkende Reibungskraft führt zu einer Torsion des Kraftmeßbalkens. Eine Messung der auf den Cantilever wirkenden Lateralkraft ermöglicht daher eine Aussage zu der Reibungswechselwirkung zwischen Spitze und Probe in Form der Aufzeichnung eines Reibungscontrast-Bildes.

Die Kraftmeßbalken werden in der Regel mitsamt integrierter Spitzen durch in der Halbleiterindustrie etablierte Lithographie- und Ätztechniken aus Silizium oder Siliziumnitrid (Si_3N_4) hergestellt. Die AFM-Tips weisen typischerweise Krümmungsradien zwischen 10 und 50 nm auf. Um sie gegen mechanische Abnutzungserscheinungen (Verrundung) zu schützen, können die Si-Spitzen zusätzlich mit einer dünnen Hartstoffschicht (z.B. mit Wolframcarbid, W_2C) versehen werden.

Als Mikroskop für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit diente ein kommerzielles AFM-Gerät der Firma TopoMetrix (Explorer-Meßkopf) mit einem Hardware-linearisierten Piezo-Scanner (Modell TrueMetrix, maximale Scanfeldgröße $100 \mu\text{m}$) [TOP95]. Die Hardware-Linearisierung über Dehnungsmeßstreifen gestattet eine präzise und direkte Messung der lateralen und vertikalen Piezo-Auslenkungen, so daß die Hysterese- und Drift-Effekte derartiger piezoelektrischer Aktuatoren ausgeglichen werden und zusätzliche Kalibrierprozeduren nicht erforderlich sind.

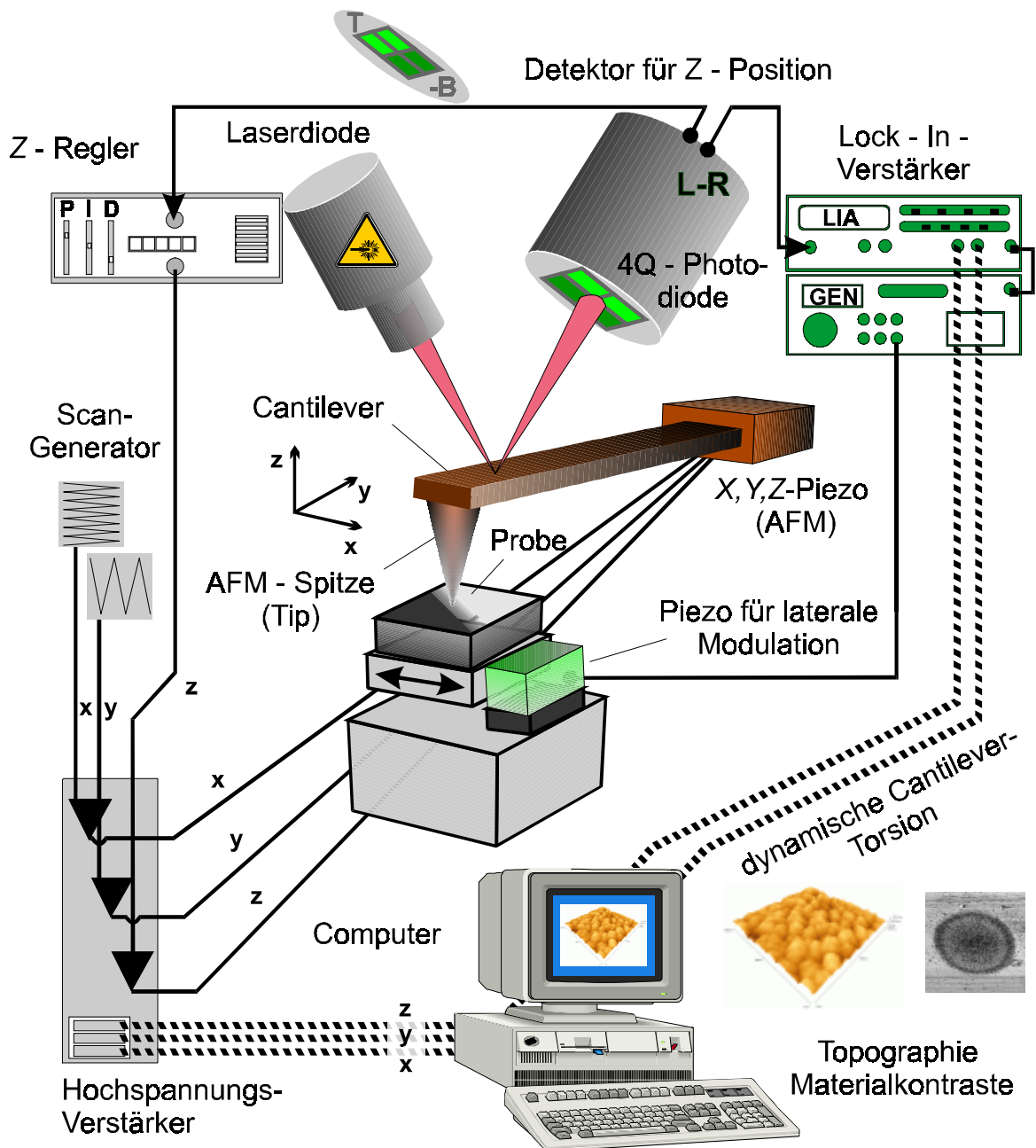


Abbildung A.1: *Prinzip der dynamischen Rasterkraftmikroskopie (nach [STU99]).*

Alle durchgeführten AFM-Messungen erfolgten im *Kontakt-Modus*. Dabei wird der Spitze-Probe-Abstand so geregelt, daß die zwischen Spitze und Probe wirkende abstoßende Normalkraft einen konstanten Wert annimmt [CAR97]. Je nach mechanischer Steifigkeit des Cantilevers liegt die Größe der repulsiven Kraft üblicherweise zwischen 10 und 10^3 nN. Der Kontakt-Modus gestattet eine sehr empfindliche Regelung des Spitze-Proben-Abstandes und erlaubt es zudem, mechanische Probeneigenschaften abzufragen (s. Abschnitt A.5.2). Unter der Annahme einer im gesamten Scanfeld gleichmäßigen Deformation der Kontaktstelle zwischen Spitze und Probe (aufgrund ähnlicher mechanischer Materialsteifigkeiten) begrenzt die hardwareseitige 12-Bit-Digitalisierung des z -Piezo-Signals (Maximalhub $\approx 10 \mu\text{m}$) die vertikale Auflösung des AFM-Systems auf Werte $< 2.5 \text{ nm}$.

A.5.1 Topographie

Aus der AFM-Topographie lassen sich verschiedene interessante Informationen extrahieren. So können neben quantitativen Aussagen zur Oberflächenrauheit auch solche über periodische Strukturen und deren Strukturgrößen gewonnen werden. Außerdem ermöglicht sie für eine lasergenerierte Kraterstruktur (eine geeignete Wahl des Scanfeldes vorausgesetzt) die quantitative Analyse der Menge (Volumen) des ablatierten Materials.

Rauheit

Zwei zur Beschreibung der Rauheit sehr häufig verwendete Kenngrößen sind der *arithmetische Mittenrauhwert* R_a und der *quadratische Mittenrauhwert* R_q [DIN78]. Aus der Topographie einer Oberfläche $z(x_k, y_l)$, die an diskreten, äquidistanten Stützstellen bekannt ist, lassen sich R_a und R_q wie folgt berechnen:

$$R_a := \frac{1}{N_x \cdot N_y} \sum_{k=1}^{N_x} \sum_{l=1}^{N_y} |z(x_k, y_l) - \bar{z}| \quad (\text{A.2})$$

und

$$R_q := \sqrt{\frac{1}{N_x \cdot N_y} \sum_{k=1}^{N_x} \sum_{l=1}^{N_y} (z(x_k, y_l) - \bar{z})^2} . \quad (\text{A.3})$$

N_x und N_y bezeichnen die Anzahl der Datenpunkte in x - und y -Richtung, welche durch die Indizes k und l unterschieden werden. Mit \bar{z} ist die optimale Ausgleichsebene bezeichnet, also die Ebene mit der geringsten nach der *Methode der kleinsten Quadrate* berechneten Abweichung von den Datenpunkten [BRA92].

Periodische Strukturen

Neben einer quantitativen Charakterisierung der Oberflächenrauheit können die Topographie-Daten auch dazu genutzt werden, periodische Strukturen auf der Oberfläche zu analysieren. Dies geschieht üblicherweise durch eine 2-dimensionale *Fourier-Transformation*, die für eine diskretisierte Datenmenge im Ortsraum $z(x_k, y_l)$ wie folgt definiert sei:

$$F(u, v) := \frac{1}{N_x \cdot N_y} \sum_{k=0}^{N_x-1} \sum_{l=0}^{N_y-1} z(x_k, y_l) \cdot e^{-2\pi i \left[\frac{u \cdot k}{N_x} + \frac{v \cdot l}{N_y} \right]}. \quad (\text{A.4})$$

Darin bezeichnen N_x und N_y erneut die Anzahl der Datenpunkte in x - bzw. y -Richtung, k und l sind natürliche Zahlen und dienen der Numerierung der Datenpunkte. Die ganzen Zahlen $u \in [0, N_x]$ und $v \in [0, N_y]$ bezeichnen die neuen *Fourier-Indizes* als transformierte Bildkoordinaten. Für eine bildliche Visualisierung der Häufigkeit bestimmter Ortsfrequenzen der Topographie (periodische Strukturen einheitlicher Größe im Ortsraum) kann $|F(u, v)|$ dargestellt werden.

Eine Demonstration für den sinnvollen Einsatz dieser zweidimensionalen diskreten Fourier-Transformation nach Gleichung (A.4) auf AFM-Bilder wird in Abschnitt 5.2.2 gegeben. Dort wird am Beispiel des Materials Indiumphosphid die Entstehung von laserinduzierten periodischen Oberflächenstrukturen (Ripples) mit steigender Pulsanzahl je Stelle untersucht.

Bestimmung von Ablationsvolumina

Die AFM-Topographiedaten von Laserkratern können genutzt werden, um neben Lochtiefen h und Durchmessern D auch das ablatierte Volumen V zu bestimmen. Dazu wurde mit der Programmiersprache Borland-Delphi (Inprise Corp.) ein Computerprogramm entwickelt, welches in der Lage ist, die Daten der AFM-Bilder einzulesen, interaktiv mit dem Benutzer eine virtuelle *Level-Ebene* (LE) zu bestimmen (eindeutig festgelegt durch drei Punkte der ungestörten Probenoberfläche) und die Oberflächeninformation bezüglich dieser Ebene in zwei Differenzmengen zu zerlegen. Die erste Menge enthält die Topographie oberhalb der LE, die zweite Menge die Topographie unterhalb der LE. Eine numerische Integration über beide Datenmengen liefert dann das Ablationsvolumen V und das Materialvolumen oberhalb der Level-Ebene. Beispiele für solche quantitativen Bestimmungen der Ablationsvolumina von lasergenerierten Kratern werden in Abschnitt 6.1 gegeben.

A.5.2 Materialkontraste

Neben der Topographieinformation lassen sich mit speziellen Methoden der Rasterkraftmikroskopie auch zusätzliche Informationen über lokale Materialkontraste (z.B.

Reibung, Steifigkeit, elektrische Leitfähigkeit) gewinnen.

Dynamische Reibungs-Mikroskopie (HM-LFM)

Für die meisten AFM-Untersuchungen von lasergenerierten Strukturen wurde der Aufbau der *dynamischen Reibungsmikroskopie* (Harmonically Modulated Lateral Force Microscopy, HM-LFM) nach Abbildung A.1 verwendet. Das im Rahmen der Arbeit eingesetzte HM-LFM-Verfahren ist derzeit nicht kommerziell verfügbar, wird aber ausführlich in [STU99] beschrieben.

Durch den Einsatz einer harmonischen Lateralvibration zwischen Spitze und Probe und die gleichzeitige Verwendung von Lock-In-Technik, läßt sich die Empfindlichkeit der Messung der zwischen Spitze und Probe wirkenden Lateralkräfte drastisch erhöhen. Zusätzlich werden durch die Topographie bedingte Kontraste im Reibungsbild deutlich reduziert [GÖD94], [COL96].

Alle HM-LFM-Messungen wurden bei Raumtemperatur (23 °C) an Luft durchgeführt, deren relative Feuchtigkeit $\approx 30\%$ betrug. Die Anregung der harmonischen Lateralvibration der Probe erfolgte bei einer Frequenz von 55 kHz mit Schwingungsamplituden < 1 nm senkrecht zu der Längsachse des Kraftmeßbalkens, so daß die resultierenden Lateralkräfte zwischen Spitze und Probe eine entsprechende Torsion des Cantilevers bewirken. Durch die geringe Amplitude der Vibration kann ein Einfluß dieser Bewegung auf die AFM-Bilder (500×500 Pixel) bei den verwendeten Scanfildgrößen (1 bis 100 $\mu\text{m} \Rightarrow$ Pixelauflösungen zwischen 2 und 200 nm) ausgeschlossen werden. Eine Abschätzung der Relativgeschwindigkeit zwischen Spitze und Probenoberfläche während der Messung ergab bei einer typischen Scangeschwindigkeit von 60 $\mu\text{m/s}$, daß die erhaltenen Reibungskontraste hauptsächlich auf Gleitreibung zurückzuführen sind.

Neben den Umgebungsbedingungen hat auch die Geometrie der eingesetzten AFM-Spitze einen signifikanten Einfluß auf die mechanischen Reibungskontraste. Während für die Messung der Topographie sehr spitze AFM-Tips für eine hohe Ortsauflösung erstrebenswert sind, haben die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Optimierung des laserinduzierten Reibungskontrastes von Hartstoffschichten (TiN: s. Abschnitt 6.1) gezeigt, daß eine verrundete AFM-Spitze mit Multiasperitstruktur zu einem erhöhten Reibungskontrast führt [STU00]. Diese Aussage wurde durch Spitzen-Rekonstruktionen aus den gemessenen Topographie-Bildern mit Hilfe eines Computerprogrammes (M. Heyde, K. Rademann, Humboldt-Universität Berlin, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät I, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie), basierend auf einem numerischen Algorithmus aus [VIL97] gewonnen.

A.6 Spektralellipsometrie (SE)

Zur Charakterisierung der optischen Kleinsignal-Probeneigenschaften (Reflektivität und linearer Absorptionskoeffizient) wurde das Verfahren der *Spektralellipsometrie* eingesetzt [AZZ77]. Dazu konnte bei ausreichend reflektierenden Proben ein Ellipsometer der Firma Woollam (Modell VASE, kleinstes auflösbares Wellenlängenintervall $\delta\lambda \approx 1$ nm, Meßfleck-Durchmesser bei senkrechtem Lichteinfall ≈ 2 -3 mm) genutzt werden. Die Messungen ermöglichen eine experimentelle Bestimmung der Wellenlängenabhängigkeit des komplexen Brechungsindex $\tilde{n}(\lambda) = n(\lambda) + ik(\lambda)$ im UV-VIS-Spektralbereich. Aus dem Realteil $n(\lambda)$ und dem Imaginärteil $k(\lambda)$ (*Extinktion*) lassen sich mit Hilfe der Fresnel-Formeln die Reflektivität $R(\lambda)$ und der lineare Absorptionskoeffizient $\alpha(\lambda)$ errechnen. Da der Einfall der Laserstrahlung auf die zu bearbeitende Probe in guter Näherung senkrecht erfolgt, gilt nach [BOR97]:

$$R(\lambda) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{A.5})$$

$$\alpha(\lambda) = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot k \quad (\text{A.6})$$

Aus α und R läßt sich außerdem ein “gewichteter Absorptionskoeffizient” $\alpha_{\text{eff}}(\lambda) := (1 - R) \cdot \alpha$ berechnen, der die (lineare) Reflexion eines Teiles der einfallenden Strahlung an der Probenoberfläche berücksichtigt und ein sehr einfaches Maß für die Energieeinkopplung der Laserstrahlung in das zu bearbeitende Material darstellt.

A.7 Mikro-Raman-Spektroskopie (μ -RS)

Ein weiteres optisches Verfahren, das orts aufgelöste Untersuchungen der Kristallstruktur eines Festkörpers mit lateralen Auflösungen auf der Mikrometerskala ermöglicht, ist die *Mikro-Raman-Spektroskopie* (μ -RS).

Da im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe dieser Technik ausschließlich laserbearbeitete Halbleiter-Proben untersucht wurden, erfolgt hier eine Beschreibung der Methode anhand des Raman-Effektes in Halbleitern.

A.7.1 Raman-Effekt in Halbleitern

Der hier genutzte (spontane) Raman-Streuprozess in Halbleitern (mit einer Bandlücke E_g) basiert auf der photoinduzierten Erzeugung von Gitterschwingungen (Phononen) und läuft in drei Schritten ab [YU99]:

1. Besitzt ein auf die Halbleiteroberfläche einfallendes Photon ausreichend Energie ($\hbar\omega_i > E_g$), so kann es mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit durch Absorption im Halbleiter ein Elektron-Loch-Paar erzeugen, welches hier mit $|e-h\rangle$ bezeichnet werden soll.
2. Dieses Elektron-Loch-Paar kann durch Anregung eines Phonons im Halbleiter (Energie $\hbar\Omega$) in einen anderen intermediären Zustand $|e-h\rangle'$ überführt werden.
3. Das Elektron-Loch-Paar im Zustand $|e-h\rangle'$ rekombiniert schließlich unter Aussendung eines Photons (spontane Emission), welches anschließend als inelastisch gestreute elektromagnetische Strahlung (Energie $\hbar\omega_s = \hbar(\omega_i - \Omega) < \hbar\omega_i$: Stokes-Prozeß) nachgewiesen wird.

Diese Schritte laufen unter Berücksichtigung der Impuls- und Energieerhaltung ab. Zusätzlich existieren Symmetrie-bedingte Raman-Auswahlregeln, welche von der Kristallorientierung des Halbleiters und der Anregungs- und Nachweisgeometrie (Einstrahlrichtung der anregenden und nachzuweisenden Photonen) bestimmt sind [YU99].

Da die Wirkungsquerschnitte für diesen inelastischen Raman-Streuprozess i.a. sehr klein sind, werden häufig cw-Laser im sichtbaren Spektralbereich (z.B. Helium-Neon-Laser oder Ar^+ - bzw. Kr^+ -Ionen-Laser) eingesetzt, um hohe Photonendichten mit ausreichender Energie zu erzeugen.

A.7.2 Experimenteller Aufbau

Abbildung A.2 zeigt den für die μ -RS verwendeten experimentellen Aufbau. Die Probenanregung erfolgt bei einer Wellenlänge von $\lambda = 514.5$ nm durch einen Ar^+ -Laser (ILA 120 der Firma Carl Zeiss, Jena), dessen Strahlung durch ein $50\times$ Mikroskop-Objektiv auf die Probenoberfläche fokussiert wird. Es wurden Laserausgangsleistungen zwischen 1 und 15 mW eingesetzt, was bei einem Fokusdurchmesser von etwa $2 \mu\text{m}$ nach Berücksichtigung von Transmissionsverlusten zu anregenden Bestrahlungsstärken zwischen 11 und 160 kW/cm^2 führt. Die Anregungsgeometrie wurde so gewählt, daß der elektrische Feldvektor der linear polarisierten Laserstrahlung in der Ebene der Probenoberfläche lag.

Die vertikale Auflösung ist durch die zu untersuchende Probe bestimmt, da die optische Lichteindringtiefe ($1/\alpha$) der anregenden Laserstrahlung materialabhängig ist. Für die monokristallinen Halbleiter Silizium und Indiumphosphid liegt sie bei der Argonlaser-Wellenlänge etwa zwischen 700 nm (Si) und 90 nm (InP). Es ist jedoch zu beachten, daß sich bei einer Materialmodifikation auch die Lichteindringtiefe verändern kann. Die angegebenen Werte sind daher nur als Hinweis auf die Größenordnung zu verstehen.

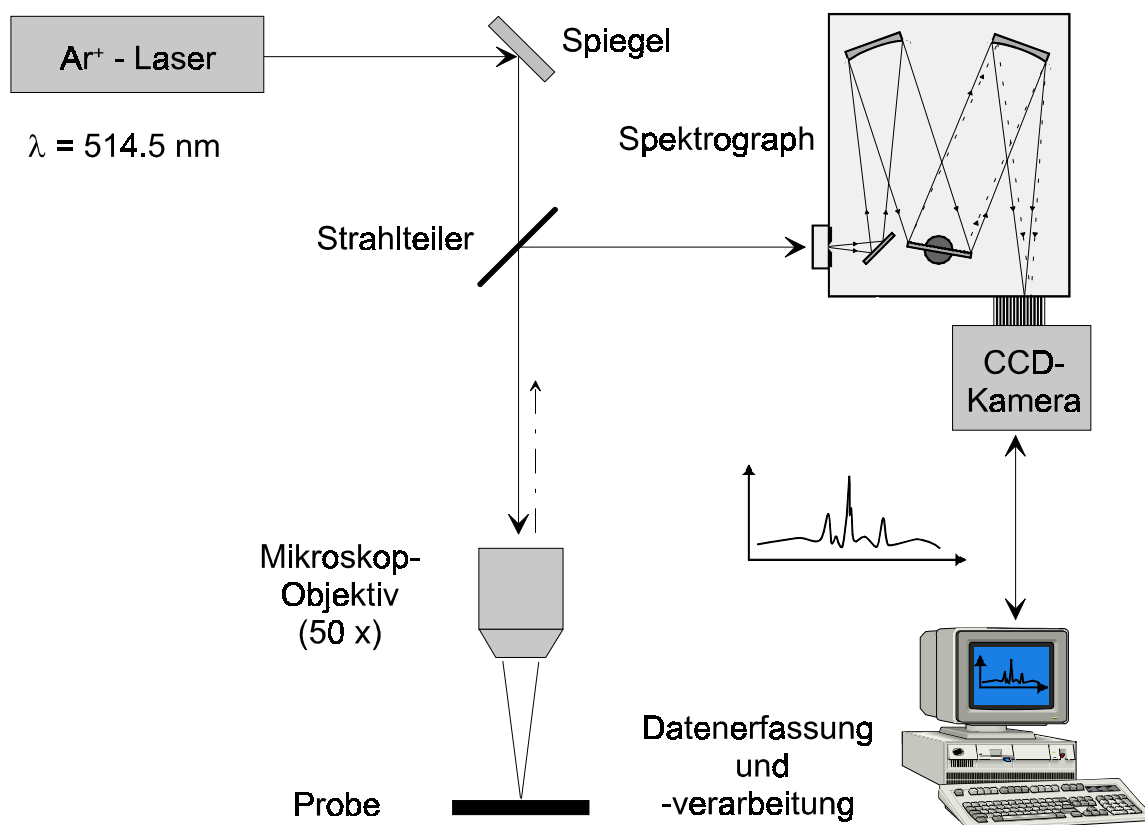


Abbildung A.2: *Experimenteller Aufbau für die Mikro-Raman-Spektroskopie.*

Der Nachweis der inelastisch gestreuten Strahlung erfolgte antikollinear (180°) zur einfallenden Strahlung durch ein Dilor-XY-Raman-Spektrometer (Dilor, Bensheim), das mit einer Stickstoff-gekühlten CCD-Kamera als Vielkanaldetektor ausgestattet ist. Dieser bestimmt mit einem minimal unterscheidbaren Wellenzahlintervall von $\Delta\tilde{\nu} \approx 1 \text{ cm}^{-1}$ das spektrale Auflösungsvermögen des Systems.

Neben der Identifikation verschiedener kristallstruktureller Phasen gestattet die Mikro-Raman-Spektroskopie an kristallinen Halbleiterproben zusätzlich den zerstörungsfreien Nachweis von inneren mechanischen Spannungen in dem untersuchten Probenbereich. Es ist allerdings schwierig, aus den experimentell ermittelten Raman-Spektren einer laserbearbeiteten Probenstelle auf innere Spannungen zurückzuschließen, denn die Lage eines Raman-Peaks ist durch verschiedene Einflußgrößen bestimmt: Zug- oder kompressive Spannungen bewirken im Raman-Spektrum eine Verschiebung der Peaklage zu kleineren bzw. größeren Wellenzahlen hin. Zusätzlich hat auch die Kristallitgröße und die geometrische Form der Kristallite einen Einfluß auf das Raman-Signal. Kristallitausdehnungen kleiner als 30 nm bewirken neben einer Verbreiterung des Raman-Signals auch eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen [CAM86]. Für

die untersuchten Halbleitermaterialien gilt im Falle von uniaxialen mechanischen Spannungen eine lineare Beziehung zwischen der Verschiebung des Raman-Signals $\Delta\tilde{\nu}$ und dem Betrag der inneren Spannungen σ in der Probe [DEW98].

$$\sigma = \psi \cdot \Delta\tilde{\nu} \quad (\text{A.7})$$

Negative Werte von σ bedeuten kompressive innere Spannungen, während positive Werte Zugspannungen verheißen. Der Proportionalitätsfaktor ψ ist von dem untersuchten Probenmaterial und der betrachteten Phononen-Mode abhängig. Die Auswertung von Raman-Peakverschiebungen nach Gleichung (A.7) basiert also auf der *Annahme* von uniaxialen inneren Spannungen. Diese Näherung ist dann gerechtfertigt, wenn die Ausdehnungen der mechanischen Spannungsgradienten in der Probe deutlich größer sind als die laterale (und vertikale) Dimension des μ -RS-Meßfleckes. Diese sollte aufgrund der Größe der lasergenerierten Strukturen im vorliegenden Fall jedoch in erster Näherung erfüllt sein ($D > 2 \mu\text{m}$).

Beispiele für die erfolgreiche Identifizierung verschiedener Zonen mit unterschiedlicher Kristallstruktur (amorph/kristallin) und für den direkten Nachweis von inneren Spannungen in den lasermodifizierten Halbleiteroberflächen werden in den Abschnitten 5.1.1 (Silizium) und 5.2.1 (Indiumphosphid) beschrieben und diskutiert.

A.8 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Um die Volumeneigenschaften ausgewählter Proben zu charakterisieren, wurde das Verfahren der *Röntgendiffraktometrie* (*X-ray Diffraction Analysis*, *XRD*) eingesetzt [DIN93]. Die Methode basiert auf der Beugung und Interferenz von monochromatischer Röntgenstrahlung an den Atomen verschiedener Netzebenen des kristallinen Festkörpergitters und gestattet die Identifikation der vorliegenden kristallinen Phasen und deren Textur.

Es wurde ein Diffraktometer (XRD 3000TT der Firma Seifert GmbH) in *Bragg-Brentano-Geometrie* (*BBG*) verwendet, und Kupfer K_α -Strahlung (Beschleunigungsspannung 20 kV, Strom 10 mA) für die Analyse eingesetzt [KLE90]. Die laterale Ausdehnung des XRD-Meßfleckes hängt von dem Einstrahlwinkel Θ der Röntgenstrahlung auf die Probenoberfläche ab. Unter den vorliegenden Meßbedingungen wurden Meßfleckgrößen zwischen $4 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$ und $9 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$ für die Analyse genutzt ($\Theta \in [10^\circ, 36^\circ]$).

Die Eindringtiefe T der Röntgenstrahlung und somit auch das vertikale Auflösungsvermögen sind durch das Probenmaterial und die Einstrahlbedingungen bestimmt (BBG: $T = \frac{\sin\Theta}{2\mu_{Cu}}$). Die untersuchten Nitridkeramiken wiesen bei

der verwendeten Kupfer K_α -Strahlung lineare Massenabschwächungskoeffizienten von $\mu_{Cu}(\text{TiN}) = 851.9 \text{ cm}^{-1}$ und $\mu_{Cu}(\text{AlN}) = 161.2 \text{ cm}^{-1}$ auf [DIN93], so daß als Abschätzung für die verwendeten Proben Eindringtiefen von $T(\text{TiN}) < 6 \text{ }\mu\text{m}$ und $T(\text{AlN}) < 31 \text{ }\mu\text{m}$ zu erwarten sind.

Die Lage der Röntgenbeugungsreflexe kann mittels der Braggschen-Gleichung zur Berechnung der Netzebenenabstände d_{hkl} ($\{hkl\}$: Millersche Indizes) genutzt werden [KLE90].

Literaturverzeichnis

- [ALL95] M. von Allmen, A. Blatter: *“Laser-Beam Interactions with Materials”*, Springer-Verlag, Berlin, 2nd edition 1995
- [ANI74] S.I. Anisimov, B.L. Kapeliovich, T.L. Perel'man: *“Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses”*, Soviet Physics: JETP, Vol. **39** (1974), 375-377
- [ARN71] J.A. Arnaud, W.M. Hubbard, G.D. Mandeville, B. de la Clavière, E.A. Franke, J.M. Franke: *“Technique for Fast Measurement of Gaussian Laser Beam Parameters”*, Applied Optics, Vol. **10** (1971), 2775-2776
- [AST93] ASTM Standard E 1523-93: *“Standard Guide to Charge Control and Charge Referencing Techniques in X-Ray Photoelectron Spectroscopy”*, June 1993
- [AZZ77] R.M.A. Azzam, N.M. Bashara: *“Ellipsometry and Polarized Light”*, North Holland, Amsterdam, 1977
- [BÄU00] D. Bäuerle: *“Laser Processing and Chemistry”*, Springer-Verlag, Berlin, 3rd edition 2000
- [BAU99] S. Baudach, J. Bonse, W. Kautek: *“Ablation experiments on polyimide with femtosecond laser pulses”*, Applied Physics A, Vol. **69** (1999), S395-S398
- [BAU00a] S. Baudach, J. Bonse, J. Krüger, W. Kautek: *“Ultrashort pulse laser ablation of polycarbonate and polymethylmethacrylate”*, Applied Surface Science, Vol. **154-155** (2000), 555-560
- [BAU00b] S. Baudach: *“Materialbearbeitung schwachabsorbierender Polymere mit NIR-Femtosekunden-Laserpulsen”*, Dissertation, Technische Universität Berlin, 2001
- [BED86a] E. Bedel, G. Landa, R. Carles, J.P. Redoulès, J.B. Renucci: *“Raman investigation of the InP lattice dynamics”*, Journal of Physics C: Solid State Physics, Vol. **19** (1986), 1471-1479

- [BED86b] E. Bedel, G. Landa, R. Carles, J.B. Renucci, J.M. Roquais, J.B. Favennec: “*Characterization of implantation and annealing of Zn-implanted InP by Raman spectrometry*”, Journal of Applied Physics, Vol. **60** (1986), 1980-1984
- [BER87] L. Bergman, C. Schaefer: “*Lehrbuch der Experimentalphysik - Band 3, Optik*”, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, 8. Auflage 1987
- [BEU90] T. Beuermann, H.J. Brinkmann, T. Damm, M. Stuke: “*Picosecond UV Excimer Laser Ablation of LiNbO₃*”, MRS Symposium Proceedings, Vol. **191**, Materials Research Society, Pittsburgh, 1990, 37-42
- [BIN86] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber: “*Atomic Force Microscope*”, Physical Review Letters, Vol. **56** (1986), 930-933
- [BIR87] R. Birngruber, C.A. Puliafito, A. Gawande, W.-Z. Lin, R.W. Schoenlein, J.G. Fujimoto: “*Femtosecond Laser-Tissue Interactions: Retinal Injury Studies*”, IEEE Journal of Quantum Electronics, Vol. **QE-23** (1987), 1836-1844
- [BLO74] N. Bloembergen: “*Laser-Induced Electric Breakdown in Solids*”, IEEE Journal of Quantum Electronics, Vol. **QE-10** (1974), 375-386
- [BON99] J. Bonse, M. Geuß, S. Baudach, H. Sturm, W. Kautek: “*The precision of the femtosecond-pulse laser ablation of TiN films on silicon*”, Applied Physics A, Vol. **69** (1999), S399-S402
- [BON00a] J. Bonse, P. Rudolph, J. Krüger, S. Baudach, W. Kautek: “*Femtosecond pulse laser processing of TiN on silicon*”, Applied Surface Science, Vol. **154-155** (2000), 659-663
- [BON00b] J. Bonse, J.M. Wrobel, J. Krüger, W. Kautek: “*Ultrashort-pulse laser ablation of Indium Phosphide in air*”, Applied Physics A, Vol. **72** (2001), 89-94
- [BON00c] J. Bonse, S. Baudach, J. Krüger, W. Kautek: “*Femtosecond laser micro-machining of technical materials*”, Proceedings of SPIE, Vol. **4065** (2000), 161-172
- [BON00d] J. Bonse, H. Sturm, D. Schmidt, W. Kautek: “*Chemical, morphological and accumulation phenomena in ultrashort-pulse laser ablation of TiN in air*”, Applied Physics A, Vol. **71** (2000), 657-665
- [BON00e] J. Bonse, S. Baudach, J. Krüger, W. Kautek, M. Lenzner: “*Femtosecond laser ablation of silicon - modification thresholds and morphology*”, akzeptiert zur Veröffentlichung in Applied Physics A

- [BOR88] Z. Bor: "*Distorsion of femtosecond laser pulses in lenses and lens systems*", Journal of Modern Optics, Vol. **35** (1988), 1907-1918
- [BOR97] M. Born, E. Wolf: "*Principles of Optics*", Cambridge University Press, 6th (corrected) edition 1997
- [BRA92] S. Brandt: "*Datenanalyse*", B · I · Wissenschaftsverlag, Mannheim, 3. Auflage 1992
- [BUR82] H. Burkhard, H.W. Dinges, E. Kuphal: "*Optical properties of $In_{1-x}Ga_xP_{1-y}As_y$, InP, GaAs, and GaP determined by ellipsometry*", Journal of Applied Physics, Vol. **53** (1982), 655-662
- [CAM86] I.H. Campbell, P.M. Fauchet: "*The effects of microcrystal size and shape on the phonon raman spectra of crystalline semiconductors*", Solid State Communications, Vol. **58** (1986), 739-741
- [CAR87] A.F. Carley, P.R. Chalker, J.C. Riviere, M.W. Roberts: "*The Identification and Characterisation of Mixed Oxidation States at Oxidised Titanium Surfaces by Analysis of X-Ray Photoelectron Spectra*", Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1, Vol. **83** (1987), 351-370
- [CAR97] R.W. Carpick, M. Salmeron: "*Scratching the Surface: Fundamental Investigations of Tribology with Atomic Force Microscopy*", Chemical Reviews, Vol. **97** (1997), 1163-1194
- [CAV99] A. Cavalleri, K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, M. Schreiner, D. von der Linde: "*Femtosecond melting and ablation of semiconductors studied with time of flight mass spectroscopy*", Journal of Applied Physics, Vol. **85** (1999), 3301-3309
- [CHA92] J. Chastain (Ed.): "*Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*", Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie (Minnesota), 1992
- [CHA97a] S. Chandrasekhar: "*Optoelectronic system integration using InP-based HBTS for lightwave communications*", Solid-State Electronics, Vol. **41** (1997), 1413-1417
- [CHA97b] H. Chae, S.M. Park: "*Microphone detection of laser ablation*", Review of Scientific Instruments, Vol. **68** (1997), 4627-4628

- [CHI96] B.N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben, A. Tünnermann: "*Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids*", Applied Physics A, Vol. **63** (1996), 109-115
- [CLI94] L. Cliche, S. Roorda, R.A. Masut: "*Persistent room-temperature relaxation of InP amorphized and compacted by MeV ion beams*", Applied Physics Letters, Vol. **65** (1994), 1754-1756
- [COL96] J. Colchero, M. Luna, A.M. Baró: "*Lock-in technique for measuring friction on a nanometer scale*", Applied Physics Letters, Vol. **68** (1996), 2896-2898
- [COR88] P.B. Corkum, F. Brunel, N.K. Sherman, T. Srinivasan-Rao: "*Thermal Response of Metals to Ultrashort-Pulse Laser Excitation*", Physical Review Letters, Vol. **61** (1988), 2886-2889
- [CUS98] R. Cuscò, J. Ibàñez, L. Artùs: "*Raman-scattering study of photoexcited plasma in semiconducting and semi-insulating InP*", Physical Review B, Vol. **57** (1998), 12197-12206
- [CZA75] A.W. Czanderna (Ed.): "*Methods of Surface Analysis*", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1975
- [DEL96] A. Delin, O. Eriksson, R. Ahuja, B. Johansson, M.S.S. Brooks, T. Gasche, S. Auluck, J.M. Wills: "*Optical properties of the group-IV B refractory compounds*", Physical Review B, Vol. **54** (1996), 1673-1681
- [DEM98] C.M. Demanet: "*Scanning force microscopy investigation of ion bombarded InP*", Applied Surface Science, Vol. **135** (1998), 53-58
- [DEW98] I. De Wolf, H.E. Maes: "*Mechanical stress measurements using micro-Raman spectroscopy*", Microsystem Technologies, Vol. **5** (1998), 13-17
- [DIE96] J.-C. Diels, W. Rudolph: "*Ultrashort Laser Pulse Phenomena: Fundamentals, Techniques and Applications on a Femtosecond Time Scale*", Academic Press, San Diego, 1996
- [DIN78] Deutsche Norm, DIN 4761: "*Oberflächencharakter, Geometrische Oberflächentextur-Merkmale, Begriffe und Kurzzeichen*", Beuth Verlag, Berlin / Köln, 1978
- [DIN93] DIN-Fachbericht 39: "*Charakterisierung dünner Schichten*", Beuth Verlag, Berlin, 1993

- [DUP00] E. Dupont, X. Zhu, S. Chiu, S. Moisa, B. Buchanan, M. Gao, H.C. Liu, P.B. Corkum: *"In situ repair of optoelectronic devices with femtosecond laser pulses"* Semicond. Sci. Technol., Vol. **15** (2000), L15-L18
- [DVO95] M.D. Dvorak, B.L. Justus: *"Z-scan studies of nonlinear absorption and refraction in bulk, undoped InP"*, Optics Communications, Vol. **114** (1995), 147-150
- [EME99] V.I. Emel'yanov: *"Self-organisation of ordered defect-deformation microstructures and nanostructures on the surfaces of solids under the action of laser radiation"*, Quantum Electronics, Vol. **29** (1999), 561-577
- [EME00] V.I. Emel'yanov, D.V. Babak: *"Defect-strain instability and formation of periodic ablation structure under the action of ultrashort laser pulses"*, Proceedings of SPIE, Vol. **4065** (2000), 842-854
- [FOR00] G. Fortunato, L. Mariucci, R. Carluccio, A. Pecora, V. Foglietti: *"Excimer laser crystallization techniques for polysilicon TFTs"*, Applied Surface Science, Vol. **154-155** (2000), 95-104
- [FUR00] K. Furusawa, K. Takahashi, S.-H. Cho, H. Kumagai, K. Midorikawa, M. Obara: *"Femtosecond laser micromachining of TiO₂ crystal surface for robust optical catalyst"*, Journal of Applied Physics, Vol. **87** (2000), 1604-1609
- [GAR89] M.N. Gardos: *"The Tribooxidative Behavior of Rutile-Forming Substates"*, in: *New Materials Approaches to Tribology: Theory and Applications*, edited by L.E. Pope et al., MRS Symposium Proceedings, Vol. **140**, Materials Research Society, Pittsburgh, 1989, 325-338
- [GAR90] M.N. Gardos, H.-S. Hong, W.O. Winer: *"The Effect of Anion Vacancies on the Tribological Properties of Rutile (TiO_{2-x}), Part II: Experimental Evidence"*, STLE Tribology Transactions, Vol. **22** (1990), 209-220
- [GEI98] M. Geiger, S. Roth, W. Becker: *"Influence of laser-produced microstructures on the tribological behaviour of ceramics"*, Surface and Coating Technology, Vol. **100-101** (1998), 17-22
- [GME51] R.J. Meyer et al. (Hrsg.): *"Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie"*, Band 41 - Titan, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 8. Auflage 1951
- [GÖD94] T. Göddenhenrich, S. Müller, C. Heiden: *"A lateral modulation technique for simultaneous friction and topography measurements with the atomic force microscope"*, Review of Scientific Instruments, Vol. **65** (1994), 2870-2873

- [GÖK88] G. Göke: *“Moderne Methoden der Lichtmikroskopie”*, Franckh-Kosmos-Verlag, Stuttgart, 1988
- [GOR99] V. Gorbenko, A. Gorban, J. Shvets: *“Effects of H-atoms on basic processes in H₂/H₂O/InP system”*, Vacuum, Vol. **54**, 179-182
- [GRA96] E.D. Grann, K.T. Tsen, D.K. Ferry: *“Nonequilibrium phonon dynamics and electron distribution functions in InP and InAs”*, Physical Review B, Vol. **53** (1996), 9847-9851
- [GUO82] Z. Guosheng, P.M. Fauchet, A.E. Siegman: *“Growth of spontaneous periodic surface structures on solids during laser illumination”*, Physical Review B, Vol. **26** (1982), 5366-5381
- [GUS95] V. Gusev, A.A. Kolomenskii, P. Hess: *“Effect of melting on the excitation of surface acoustic waves pulses by UV nanosecond laser pulses in silicon”*, Applied Physics A, Vol. **61** (1995), 285-298
- [GWO99] S. Gwo, C.-L. Yeh, P.-F. Chen, Y.C. Chou, T.T. Chen, T.S. Chao, S.-F. Hu, T.-Y. Huang: *“Local electric-field-induced oxidation of titanium nitride films”*, Applied Physics Letters, Vol. **74** (1999), 1090-1092
- [HAI98] R. Haight, D. Hayden, P. Longo, T. Neary, A. Wagner: *“Implementation and Performance of a Femtosecond Laser Mask Repair System in Manufacturing”*, Proceedings of SPIE, Vol. **3546** (1998), 477-484
- [HAK91] G. Håkansson, L. Hultman, J.-E. Sundgren, J.E. Greene, W.-D. Münz: *“Microstructure of TiN films grown by various physical vapor deposition techniques”*, Surface and Coating Technology, Vol. **48** (1991), 51
- [HAY99] T. Hayashi, A. Matsumuro, M. Muramatsu, Y. Takahashi, K. Yamaguchi: *“Synthesis of Ti-N thin films prepared by dynamic ion mixing technique and their mechanical properties”*, Thin Solid Films, Vol. **349** (1999), 199-204
- [HED95] C.L. Hedberg: *“Handbook of Auger Electron Spectroscopy”*, Physical Electronics Inc., Eden Prairie (Minnesota), 3rd edition 1995
- [HEN98] S. Henry, D.V. McAllister, M.G. Allen, M.R. Prausnitz: *“Microfabricated Microneedles: A Novel Approach to Transdermal Drug Delivery”*, Journal of Pharmaceutical Sciences, Vol. **87** (1998), 922-925
- [HER96] G. Herbst, M. Steiner, G. Marowsky, E. Matthias: *“Ablation of Si and Ge using UV femtosecond laser pulses”*, in: *Advanced Laser Processing of*

- Materials - Fundamentals and Applications*, edited by R.K. Singh, MRS Symposium Proceedings, Vol. **397**, Materials Research Society, Pittsburgh, 1996, 69-74
- [HER98] T.-H. Her, R.J. Finlay, C. Wu, S. Delliwala, E. Mazur: “*Microstructuring of silicon with femtosecond laser pulses*”, Applied Physics Letters, Vol. **73** (1998), 1673-1675
- [HER00] T.-H. Her, R.J. Finlay, C. Wu, E. Mazur: “*Femtosecond laser-induced formation of spikes on silicon*”, Applied Physics A, Vol. **70** (2000), 383-385
- [HIN97] K. Hinode, Y. Homma, M. Horiuchi, T. Takahashi: “*Morphology-dependent oxidation behavior of reactively sputtered titanium-nitride films*”, Journal of Vacuum Science and Technology A, Vol. **15** (1987), 2017-2022
- [HOE91] S.J. Hoekje, G.B. Hoflund: “*Surface characterization study of InP(100) substrates using ISS, AES and ESCA: comparison of substrates from two different commercial sources*”, Applied Surface Science, Vol. **47** (1991), 43-48
- [HOF86] S. Hofmann: “*Characterization of nitride coatings by Auger electron spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy*”, Journal of Vacuum Science and Technology A, Vol. **4** (1986), 2789-2796
- [HOL74] D.B. Holt, M.D. Muir, P.R. Grant, I.M. Boswarva (Eds.): “*Quantitative Scanning Electron Microscopy*”, Academic Press, London, 1974
- [HU91] S.M. Hu: “*Stress-related problems in silicon technology*”, Journal of Applied Physics, Vol. **70** (1991), R53-R80
- [ISO96a] International Standards ISO/DIS 11146: “*Prüfverfahren für Laserstrahlparameter: Strahlmessungen, Divergenzwinkel und Strahlpropagationsfaktoren*”, 1996
- [ISO96b] Draft International Standard ISO/DIS 11255-2: “*Test methods for laser induced damage threshold of optical surfaces, Part 2: S on 1 test*”, 1996
- [JEE88] Y. Jee, M.F. Becker, R.M. Walser: “*Laser-induced damage on single-crystal metal surfaces*”, Journal of the Optical Society of America B, Vol. **5**,(1988), 648-659
- [JCP93] International Center for Diffraction Data, Powder Diffraction Files (Ed.: W.F. McClune), PDF-2 Database, Sets 1-43, Pennsylvania, USA, (1993)

- [KAS99] Y. Kashima, T. Nozawa, T. Munakata: “*Metalorganic vapor-phase epitaxy (MOVPE) growth of InGaAsP multiple-quantum-well distributed feedback lasers on InP corrugated substrate*”, Journal of Crystal Growth, Vol. **204** (1999), 429-433
- [KAU94] W. Kautek, J. Krüger: “*Femtosecond pulse laser ablation of metallic, semi-conducting, ceramic, and biological materials*”, Proceedings of SPIE, Vol. **2207** (1994), 600-610
- [KAZ80] L.L. Kazmerski, P.J. Ireland, P. Sheldon, T.L. Chu, S.S. Chu, C.L. Lin: “*Comparison of low-temperature oxides on polycrystalline InP by AES, SIMS and XPS*”, Journal of Vacuum Science and Technology, Vol. **17** (1980), 1061-1066
- [KEL99] R. Kelly, A. Miotello: “*Contributions of vaporization and boiling to thermal-spike sputtering by ions or laser pulses*”, Physical Review E, Vol. **60** (1999), 2616-2625
- [KLE90] W. Kleber: *Einführung in die Kristallographie*, Verlag Technik, Berlin, 17. Auflage 1990
- [KÖC95] G. Meier zu Köcker, E. Santner, T. Rabe, R. Wäsche: “*Tribological Behaviour of Nanocrystalline TiN-Ceramics and -Coatings*”, in: *Advanced Ceramics for Structural and Tribological Applications*, edited by H.M. Hawthorne and T. Troczynski, Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Montreal, 1995, 285-295
- [KÖS97] H. Köster, K. Mann: “*Influence of beam parameters on the laser induced particle emission from surfaces*”, Applied Surface Science, Vol. **109-110** (1997), 428-432
- [KOE99] W. Koechner: “*Solid-State Laser Engineering*”, Volume 1 of *Springer Series in Optical Sciences*, Springer-Verlag, Berlin, 5th revised and updated edition 1999
- [KON00] T.V. Kononenko, S.V. Garnov, S.M. Pimenov, V.I. Konov, V. Romano, B. Borsos, H.P. Weber: “*Laser ablation and micropatterning of thin TiN coatings*”, Applied Physics A, Vol. **71** (2000), 627-631
- [KOR99] F. Korte, S. Nolte, B.N. Chichkov, T. Bauer, G. Kamlage, T. Wagner, C. Fallnich, H. Welling: “*Far-field and near-field material processing with femtosecond laser pulses*”, Applied Physics A, Vol. **69** (1999), S7-S11

- [KRÜ99] J. Krüger: *“Ultrakurze Laserimpulse in der Mikromaterialbearbeitung”*, Dissertation, Brandenburgische Technische Universität Cottbus, 1999, URL: <http://www.dissertation.de>
- [KRÜ99a] J. Krüger, W. Kautek, H. Newesely: *“Femtosecond-pulse laser ablation of dental hydroxyapatite and single-crystalline fluoroapatite”*, Applied Physics A, Vol. **69** (1999), S403-S407
- [KRÜ99b] J. Krüger, W. Kautek: *“The Femtosecond Pulse Laser: a New Tool for Micromachining”*, Laser Physics, Vol. **9** (1999), 30-40
- [KUC96] A. Kučirková, K. Navrátil, L. Pajasová, V. Vorlíček: *“Influence of oxygen concentration on optical properties of semi-insulating polycrystalline silicon films”*, Applied Physics A, Vol. **63** (1996), 495-503
- [KUZ92] M.V. Kuznetsov, J.F. Zhuravlev, V.A. Zhilyaev, V.A. Gubanov: *“XPS study of the nitrides, oxides and oxinitrides of titanium”*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, Vol. **58** (1992), 1-9
- [LAN78] Landolt-Börnstein: *“Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik”*, Neue Serie, Gruppe III, Band 7, Teil C, Springer-Verlag, Berlin, 1978
- [LAN82] Landolt-Börnstein: *“Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik”*, Neue Serie, Gruppe III, Band 17, Teilband a, Springer-Verlag, Berlin, 1982
- [LAN84] Landolt-Börnstein: *“Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik”*, Neue Serie, Gruppe III, Band 17, Teilband d, Springer-Verlag, Berlin, 1984
- [LEE74] C.C. Lee, H.Y. Fan: *“Two-photon absorption with exciton effect for degenerate valence bands”*, Physical Review B, Vol. **9** (1974), 3502-3516
- [LEN99a] M. Lenzner, J. Krüger, W. Kautek, F. Krausz: *“Precision laser ablation of Dielectrics in the 10-fs regime”*, Applied Physics A, Vol. **68** (1999), 369-371
- [LEN99b] M. Lenzner: *“Femtosecond Laser-Induced Damage of Dielectrics”*, International Journal of Modern Physics B, Vol. **13** (1999), 1559-1578
- [LEW98] L.J. Lewis, A. De Vita, R. Car: *“Structure and electronic properties of amorphous indium phosphide from first principles”*, Physical Review B, Vol. **57** (1998), 1594-1606

- [LI00] M. Li, W. Hebenstreit, U. Diebold, A.M. Tyryshkin, M.K. Bowman, G.G. Dunham, M.A. Henderson: “*The influence of the Bulk Reduction State on the Surface Structure and Morphology of Rutile TiO₂(110) Single Crystals*”, Journal of Physical Chemistry B, Vol. **104** (2000), 4944-4950
- [LIA90] Z.L. Liao, H.J. Zeiger: “*Surface-energy-induced mass-transport phenomenon in annealing of etched compound semiconductor structures: Theoretical modeling and experimental confirmation*”, Journal of Applied Physics, Vol. **65** (1990), 2434-2440
- [LID96] D.R. Lide (Ed.): “*CRC Handbook of Chemistry and Physics*”, CRC Press, Boca Raton, 76th Edition, 1996
- [LIN80] D. von der Linde, J. Kuhl, H. Klingenberg: “*Raman Scattering from Nonequilibrium LO Phonons with Picosecond Resolution*”, Physical Review Letters, Vol. **44** (1980), 1505-1508
- [LIN00] D. von der Linde, K. Sokolowski-Tinten: “*The physical mechanisms of short-pulse laser ablation*”, Applied Surface Science, Vol. **154-155** (2000), 1-10
- [LIU79] P.L. Liu, R. Yen, N. Bloembergen, T. Hodgson: “*Picosecond laser-induced melting and resolidification morphology on Si*”, Applied Physics Letters, Vol. **34** (1979), 864-866
- [LIU81] J.M. Liu, R. Yen, H. Kurz, N. Bloembergen: “*Phase transformation on and charged particle emission from a silicon crystal surface, induced by picosecond laser pulses*”, Applied Physics Letters, Vol. **39**, (1981), 755-757
- [LIU82] J.M. Liu: “*Simple technique for measurement of pulsed Gaussian-beam spot sizes*”, Optics Letters, Vol. **7**, (1982), 196-198
- [LOW00] D.H. Lowndes, J.D. Fowlkes, A.J. Pedraza: “*Early stages of pulsed-laser growth of silicon microcolumns and microcones in air and SF₆*”, Applied Surface Science, Vol. **154-155** (2000), 647-658
- [LUB00] H. Lubatschowski, G. Maatz, A. Heisterkamp, U. Hetzel, W. Drommer, H. Welling, W. Ertmer: “*Application of ultrashort laser pulses for intrasomal refractive surgery*”, Graefe’s Archive for Clinical and Experimental Ophthalmology, Vol. **238** (2000), 33-39
- [MAL94] J.B. Malherbe: “*Sputtering of Compound Semiconductor Surfaces. II Compositional Changes and Radiation-Induced Topography and Damage*”, Critical Reviews in Solid State and Material Sciences, Vol. **19** (1994), 129-195

- [MAI88] P. Maine, D. Strickland, P. Bado, M. Pessot, G. Mourou: “*Generation of ultrahigh peak power pulses by chirped pulse amplification*”, IEEE Journal of Quantum Electronics, Vol. **QE-24** (1988), 398-403
- [MAR74] M.M. Martynyuk: “*Vaporization and boiling of liquid metal in an exploding wire*”, Soviet Physics: Technical Physics, Vol. **19** (1974), 793-797
- [MAT94] E. Matthias, M. Reichling, J. Siegel, O.W. Käding, S. Petzold, H. Skurk, P. Bizenberger, E. Neske: “*The Influence of Thermal Diffusion on Laser Ablation of Metal Films*”, Applied Physics A, Vol. **58** (1994), 129-136
- [MAT97] R. Matz, H. Weber, G. Weimann: “*Laser-induced dry etching of integrated InP microlenses*”, Applied Physics A, Vol. **65** (1997), 349-353
- [MIC94] L. Michalowsky (Hrsg.): “*Neue keramische Werkstoffe*”, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1994
- [MIL87] F. Millot, M.-G. Blanchin, R. Tétot, J.-F. Marucco, B. Poumellec, C. Picard, B. Touzelin: “*High Temperature Nonstoichiometric Rutile TiO_{2-x}* ”, Progress in Solid State Chemistry, Vol. **17** (1987), 263-292
- [MIL95] I. Milosěv, H.-H. Strehblow, B. Navinšek, M. Metikoš-Huković: “*Electrochemical and Thermal Oxidation of TiN Coatings Studies by XPS*”, Surface and Interface Analysis, Vol. **23** (1995), 529-539
- [MIO99] A. Miotello, R. Kelly: “*Laser-induced phase explosion: new physical problems when a condensed phase approaches the thermodynamic critical temperature*”, Applied Physics A, Vol. **69** (1999), S67-73
- [MOI82] J.M. Moison, M. Bensoussan: “*Laser-induced order-disorder transitions of the (100)InP surface*”, Journal of Vacuum Science and Technology, Vol. **21** (1982), 315-318
- [MOM98b] C. Momma, S. Nolte, A. Kasenbacher, M.H. Niemz, H. Welling: “*Ablation von Zahnhartsubstanz mit ps- und fs-Laserpulsen*” in: *Lasers in der Medizin*, Herausgeber: W. Waidelich, R. Waidelich, J. Waldschmidt, Springer-Verlag, Berlin, 1998
- [MOM99] C. Momma, U. Knop, S. Nolte: “*Laser Cutting of Slotted Tube Coronary Stents - State-of-the-Art and Future Developments*”, Progress in Biomedical Research, February 1999, 39-44

- [MOS01] M. Mosbacher, H.-J. Münzer, J. Zimmermann, J. Solis, J. Boneberg, P. Leiderer: “*Optical field enhancement effects in laser-assisted particle removal*”, Applied Physics A, Vol. **72** (2001), 41-44
- [NAK84] T. Nakamura, T. Katoda: “*Effects of optically excited carriers on Raman spectra from InP*”, Journal of Applied Physics, Vol. **55** (1984), 3064-3067
- [NEC76] A. Neckel, P. Rastl, R. Eibler, P. Weinberger, K. Schwarz: “*Results of self-consistent band-structure calculation for ScN, ScO, TiC, TiN, TiO, VC, VN and VO*”, Journal of Physics C: Solid State Physics, Vol. **9** (1976), 579-592
- [NEC83] A. Neckel: “*Recent Investigations on the Electronic Structure of the Fourth and Fifth Group Transition Metal Monocarbides, Mononitrides, and Monoxides*”, International Journal of Quantum Chemistry, Vol. **XXIII** (1983), 1317-1353
- [NOL99a] S. Nolte: “*Mikromaterialbearbeitung mit ultrakurzen Laserpulsen*”, Dissertation, Universität Hannover, 1999
- [NOL99b] S. Nolte, C. Momma, B.N. Chichkov, H. Welling: “*Mikrostrukturierung mit ultrakurzen Laserpulsen*”, Physikalische Blätter, Vol. **55** (1999), 41-44
- [OH95] U.C. Oh, J.H. Je, J.Y. Lee: “*Change of the critical thickness in the preferred orientation of TiN films*”, Journal of Materials Research, Vol. **10** (1995), 634-639
- [PAL85] E.D. Palik (Ed.): “*Handbook of Optical Constants of Solids*”, Academic Press, Orlando, Florida, 1985
- [PED99] A.J. Pedraza, J.D. Fowlkes, D.H. Lowndes: “*Silicon microcolumn arrays grown by nanosecond pulsed-excimer laser irradiation*”, Applied Physics Letters, Vol. **74** (1999), 2322-2324
- [PET96] S. Petzoldt, J. Reif, E. Matthias: “*Laser plasma threshold of metals*”, Applied Surface Science, Vol. **96-98** (1996), 199-204
- [PRE95] S. Preuss, A. Demchuk, M. Stuke: “*Sub-picosecond UV laser ablation of metals*”, Applied Physics A, Vol. **61** (1995), 33-37
- [PRO96] P.P. Pronko, P.A. VanRompay, F. Qian, D. Du, X. Liu: “*Laser Induced Avalanche Ionization and Electron-Lattice Heating of Silicon with Intense Near IR Femtosecond Pulses*”, in: *Advanced Laser Processing of Materials - Fundamentals and Applications*, edited by R.K. Singh, MRS Symposium Proceedings, Vol. **397**, Materials Research Society, Pittsburgh, 1996, 45-51

- [PRO98] P.P. Pronko, P.A. VanRompay, C. Horvath, F. Loesel, T. Juhasz, X. Liu, G. Mourou: “*Avalanche ionization and dielectric breakdown in silicon with ultrafast laser pulses*”, Physical Review B, Vol. **58** (1998), 2387-2390
- [REI73] J.F. Reintjes, J.C. McGroddy: “*Indirect Two-Photon Transition in Si at 1.06 μm* ”, Physical Review Letters, Vol. **30** (1973), 901-903
- [RIN00] H. Rinnert, M. Vergnat, G. Marchal: “*Structure and optical properties of amorphous SiO_x thin films prepared by co-evaporation of Si and SiO* ”, Materials Science and Engineering B, Vol. **69-70** (2000), 484-488
- [RIV98] J.C. Rivière, S. Myhra: “*Handbook of Surface and Interface Analysis*”, Marcel Dekker, New York, 1998
- [ROO91] S. Roorda, W.C. Sinke, J.M. Poate, D.C. Jacobson, S. Dierker, B.S. Dennis, D.J. Eaglesham, F. Spaepen, P. Fuoss: “*Structural relaxation and defect annihilation in pure amorphous silicon*”, Physical Review B, Vol. **44** (1991), 3702-3725
- [RUB96] H.-G. Rubahn: “*Laseranwendungen in der Oberflächenphysik und der Materialbearbeitung*”, B.G. Teubner, Stuttgart, 1996
- [SAM91] T. Sameshima, S. Usui: “*Mechanism of pulsed laser-induced amorphization of silicon films*”, Applied Physics Letters, Vol. **59** (1991), 2724-2726
- [SAR97] S. Sartania, Z. Cheng, M. Lenzner, G. Tempea, C. Spielmann, F. Krausz: “*Generation of 0.1-TW, 5-fs optical pulses at a 1-kHz repetition rate*”, Optics Letters, Vol. **22** (1997), 1562-1564
- [SCH80] G.P. Schwartz, W.A. Sunder, J.E. Griffiths: “*Raman scattering study of the thermal oxidation of InP*”, Applied Physics Letters, Vol. **37** (1980), 925-927
- [SHA83] C.V. Shank, R. Yen, C. Hirlimann: “*Time-Resolved Reflectivity Measurements of Femtosecond-Optical-Pulse-Induced Phase Transitions in Silicon*”, Physical Review Letters, Vol. **50** (1983), 454-457
- [SHA98a] N. Shamir, D. Ritter, C. Cytermann: “*Beryllium doped InP/InGaAsP heterojunction bipolar transistors*”, Solid-State Electronics, Vol. **42** (1998), 2039-2045
- [SHA98b] Y. Shani, I. Melnick, S. Yoffe, Y. Sharon, K. Lieberman, H. Terkel: “*High resolution near field mask repair with Femtosecond laser*”, Proceedings of SPIE, Vol. **3546** (1998), 112-121

- [SHT75] E.I. Shtyrkov, I.B. Khaibullin, M.M. Zaripov, M.F. Galyatudinov, R.M. Bayazitov: “*Local laser annealing of implantation doped semiconductor layers*”, Sov. Phys. Semicond., Vol. **9** (1975), 1309-1310
- [SHU96] I.L. Shumay, U. Höfer: “*Phase transformations of an InSb surface induced by strong femtosecond laser pulses*”, Physical Review B, Vol. **53** (1996), 15878-15884
- [SIM97] P. Simon, J. Ihlemann: “*Ablation of submicron structures on metals and semiconductors by femtosecond UV-laser pulses*”, Applied Surface Science, Vol. **109/110** (1997), 25-29
- [SOK91] K. Sokolowski-Tinten, H. Schulz, J. Bialkowski, D. von der Linde: “*Two Distinct Transitions in Ultrafast Solid-Liquid Phase Transformations of GaAs*”, Applied Physics A, Vol. **53** (1991), 227-234
- [SOK95] K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, D. von der Linde: “*Ultrafast laser-induced order-disorder transitions in semiconductors*”, Physical Review B, Vol. **51** (1995), 14186-14198
- [SOK98] K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, M. Boing, A. Cavalleri, D. von der Linde: “*Thermal and nonthermal melting of gallium arsenide after femtosecond laser excitation*”, Physical Review B, Vol. **58** (1998), R11805-R11808
- [SOK00] K. Sokolowski-Tinten, D. von der Linde: “*Generation of dense electron-hole plasmas in silicon*”, Physical Review B, Vol. **61** (2000), 2643-2650
- [SON96] T. Sonoda, Y. Yamamoto, N. Hayafuji, H. Yoshida, H. Sasaki, T. Kitano, S. Katamiya, M. Ostubo: “*Manufacturability and reliability of InP HEMTS*”, Solid-State Electronics, Vol. **41** (1996), 1621-1628
- [SOR97] L. Soriano: “*The electronic structure of TiN and VN: X-Ray and Electron Spectra compared to band structure calculations*”, Solid State Communications, Vol. **102** (1997), 291-296
- [SPE91] D.E. Spence, P.N. Kean, W. Sibbett: “*60-fsec pulse generation from a self-mode-locked Ti:sapphire laser*”, Optics Letters, Vol. **16** (1991), 42-44
- [STA95] P. Stampfli, K.H. Bennemann: “*Theory for the laser-induced femtosecond phase transition of Silicon and GaAs*”, Applied Physics A, Vol. **60** (1995), 191-196

- [STE89] D. Stern, R.W. Schoenlein, C.A. Puliafito, E.T. Dobi, R. Birngruber, J.G. Fujimoto: “*Corneal Ablation by Nanosecond, Picosecond, and Femtosecond Lasers at 532 and 625 nm*”, Arch. Ophthalmol., Vol. **107** (1989), 587-592
- [STR85] D. Strickland, G. Mourou: “*Compression of Amplified Chirped Optical Pulses*”, Optics Communications, Vol. **56** (1985), 219-221
- [STU72] J. Stuke, G. Zimmerer: “*Optical Properties of Amorphous III-V Compounds: I. Experiment*”, Physica Status Solidi, Vol. **49** (1972), 513-523
- [STU96] B.C. Stuart, M.D. Feit, S. Herman, A.M. Rubenchik, B.W. Shore, M.D. Perry: “*Optical ablation by high-power short-pulse lasers*”, Journal of the Optical Society of America B, Vol. **13** (1996), 459-468
- [STU99] H. Sturm: “*Scanning Force Microscopy Experiments probing Micro-Mechanical Properties on Polymer Surfaces using Harmonically Modulated Friction Techniques (I): Principles of Operation*”, Macromolecular Symposia, Vol. **147** (1999), 249-258 und
H. Sturm, E. Schulz, M. Munz: “*Scanning Force Microscopy Experiments probing Micro-Mechanical Properties on Polymer Surfaces using Harmonically Modulated Friction Techniques (II): Investigations of Heterogeneous Systems*”, Macromolecular Symposia, Vol. **147** (1999), 259-267
- [STU00] H. Sturm: “*Harmonisch modulierte Reibmikroskopie an Modellproben von Bremsbelägen*”, Vortrag im Rahmen eines Kolloquiums des Sfb 605 “Elementarereignisse”, Inst. für Mechanik, TU Berlin, 18.05.2000, Berlin
- [SUN83] I. Suni, D. Sigurd, K.T. Ho, M.-A. Nicolet: “*Thermal Oxidation of Reactively Sputtered Titanium Nitride and Hafnium Nitride Films*”, Journal of the Electrochemical Society, Vol. **130** (1981), 1210-1214
- [SUN86] J.E. Sundgren, H.T.G. Hentzell: “*A review of the present state of art in the hard coatings grown from the vapor phase*”, Journal of Vacuum Science and Technology A, Vol. **4** (1986), 2259-2279
- [SUN97] M.M. Sung, S.H. Lee, S.M. Lee, D. Marton, S.S. Perry, J.W. Rabalais: “*Composition and morphology of InP{100} surfaces as a function of low energy Ar⁺ bombardment and annealing*”, Surface Science, Vol. **382** (1997), 147-153
- [TEM73] P.A. Temple, C.E. Hathaway: “*Multiphonon Raman Spectrum of Silicon*”, Physical Review B, Vol. **7**, (1973), 3685-3697

- [THO83] M.O. Thompson, J.W. Mayer, A.G. Cullis, H.C. Webber, N.G. Chew, J.M. Poate, D.C. Jacobson: "*Silicon Melt, Regrowth, and Amorphization Velocities During Pulsed Laser Irradiation*", Physical Review Letters, Vol. **50** (1983), 896-899
- [TOP95] "*User's Manual, Version 3.06, TMX 2000 Explorer/Discoverer*", TopoMetric Corporation, Santa Clara, USA, 1995
- [TRO80] R. Trommer, H. Müller, M. Cardona, P. Vogl: "*Dependence of the phonon spectrum of InP on hydrostatic pressure*", Physical Review B, Vol. **21** (1980), 4869-4878
- [TSE99] K.T. Tsen, D.K. Ferry, J.-S. Wang, C.-H. Huang, H.-H. Lin: "*Ballistic electron transport in InP observed by subpicosecond time-resolved Raman spectroscopy*", Physica B, Vol. **272** (1999), 416-418
- [TSU95] Spectra-Physics Lasers: "*Tsunami, Mode-Locked Ti:sapphire Laser, Users' Manual*", 1335 Terra Bella Road, Mountain View, CA 94039-7013, Part Number 0000-232A, May 1995
- [VAI80] A. Vaidyanathan, A.H. Guenther, S.S. Mitra: "*Two-photon absorption in direct-gap crystals - an addendum*", Physical Review B, Vol. **22** (1980), 6480-6483
- [VER98] C.A. Verschuren, P.J. Harmsma, Y.S. Oei, M.R. Leys, H. Vonk, J.H. Wolter: "*Butt-coupling loss of 0.1 dB/interface in InP/InGaAs MQW waveguide-waveguide structures grown by selective area chemical beam epitaxy*", Journal of Crystal Growth, Vol. **188** (1998), 288-294
- [VIL97] J.S. Villarubia: "*Algorithms for Scanned Probe Microscope, Image Simulation, Surface Reconstruction, and Tip Estimation*", Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, Vol. **102** (1997), 425-454
- [VOL93] C.A. Volkert: "*Density changes and viscous flow during structural relaxation of amorphous silicon*", Journal of Applied Physics, Vol. **74** (1993), 7107-7113
- [WAG80] J.F. Wagner, C.W. Wilmsen: "*Thermal oxidation of InP*", Journal of Applied Physics, Vol. **51** (1980), 812-814
- [WEI98] M. Weingärtner: "*Kurzzeit-Photoemissions-Elektronenmikroskopie zur zeit-aufgelösten Untersuchung von Laser-Material-Wechselwirkungen - Vergleich von ns- und fs-Pulslaserbearbeitung*", Dissertation, Technische Universität Berlin, 1998

- [WEI99] M. Weingärtner, R. Elschner, O. Bostanjoglo: “*Patterning of silicon-differences between nanosecond and femtosecond laser pulses*”, Applied Surface Science, Vol. **138-139** (1999), 499-502
- [WEL98] S.-S. Wellershoff, J. Güdde, J. Hohlfeld, J.G. Müller, E. Matthias: “*The role of electron-phonon coupling in femtosecond laser damage of metals*”, Proceedings of SPIE, Vol. **3343** (1998), 378-387
- [WEL99] S.-S. Wellershoff, J. Hohlfeld, J. Güdde, E. Matthias: “*The role of electron-phonon coupling in femtosecond laser damage of metals*”, Applied Physics A, Vol. **69** (1999), S99-S107
- [WIT81] M. Wittmer, J. Noser, H. Melchior: “*Oxidation kinetics of TiN thin films*”, Journal of Applied Physics, Vol. **52** (1981), 6659-6664
- [WOL95] B. Wolff-Rottke, J. Ihlemann, H. Schmidt, A. Scholl: “*Influence of the laser-spot diameter on photo-ablation rates*”, Applied Physics A, Vol. **60** (1995), 13-17
- [WOY98] M. Woydt, A. Skopp, I. Dörfel, K. Witke: “*Wear engineering oxides/anti-wear oxides*”, Wear, Vol. **218** (1998), 84-95
- [WRO00] J.M. Wrobel, J. Bonse, J. Krüger, W. Kautek: “*Femtosecond pulse laser machining of InP wafers*”, Proceedings of SPIE, Vol. **3933** (2000), 280-287
- [YEN82] R. Yen, J.M. Liu, H. Kurz, N. Bloembergen: “*Space-Time Resolved Reflectivity Measurements of Picosecond Laser-Pulse Induced Phase Transitions in (111) Silicon Surface Layers*”, Applied Physics A, Vol. **27** (1982), 153-160
- [YOF80] E.J. Yoffa: “*Dynamics of dense laser-induced plasmas*”, Physical Review B, Vol. **21** (1980), 2415-2425
- [YOO00] J.H. Yoo, S.H. Jeong, R. Greif, R.E. Russo: “*Explosive change in crater properties during high power nanosecond laser ablation of silicon*”, Journal of Applied Physics, Vol. **88** (2000), 1638-1649
- [YOU84] J.F. Young, J.E. Sipe, H.M. van Driel: “*Laser-induced surface structure. III. Fluence regimes, the role of feedback, and details of the induced topography in germanium*”, Physical Review B, Vol. **30** (1984), 2001-2015
- [YU99] P.Y. Yu, M. Cardona: “*Fundamentals of Semiconductors*”, Springer-Verlag, Berlin, second updated edition 1999

Veröffentlichungen

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits in den folgenden Artikeln publiziert:

- [1] J. Bonse, M. Geuß, S. Baudach, H. Sturm, W. Kautek
“The precision of the femtosecond-pulse laser ablation of TiN films on silicon”
Applied Physics A, Vol. **69** (1999), S399 - S402
- [2] J. Bonse, P. Rudolph, J. Krüger, S. Baudach, W. Kautek
“Femtosecond pulse laser processing of TiN on silicon”
Applied Surface Science, Vol. **154-155** (2000), 659 - 663
- [3] J.M. Wrobel, J. Bonse, J. Krüger, W. Kautek
“Femtosecond pulse laser machining of InP wafers”
Proceedings of SPIE, Vol. **3933** (2000), 280 - 287
- [4] J. Bonse, S. Baudach, J. Krüger, W. Kautek
“Femtosecond laser micromachining of technical materials”
Proceedings of SPIE, Vol. **4065** (2000), 161 - 172
- [5] J. Bonse, H. Sturm, D. Schmidt, W. Kautek
“Chemical, morphological and accumulation phenomena in ultrashort-pulse laser ablation of TiN in air”
Applied Physics A, Vol. **71** (2000), 657 - 665
- [6] J. Bonse, J.M. Wrobel, J. Krüger, W. Kautek
“Ultrashort-pulse laser ablation of indium phosphide in air”
Applied Physics A, Vol. **72** (2001), 89 - 94
- [7] J. Bonse, S. Baudach, J. Krüger, W. Kautek, M. Lenzner
“Femtosecond laser ablation of silicon - modification thresholds and morphology”
Applied Physics A, akzeptiert zur Veröffentlichung

In den folgenden Vorträgen und Postern wurde über Teile dieser Arbeit berichtet:

- [8] J. Bonse, P. Rudolph, J. Krüger, S. Baudach, W. Kautek
“Femtosecond Pulse Laser Processing of TiN on Si”
Vortrag, European Material Conference, E-MRS Spring Meeting 1999,
Photo-Excited Processes & Applications (3-ICPEPA),
31.5.-4.6.1999, Strasbourg, Frankreich
- [9] J. Bonse, M. Geuß, S. Baudach, H. Sturm, W. Kautek
“The precision of the femtosecond-pulse laser ablation of TiN films on silicon”
Poster, 5th International Conference on Laser Ablation (COLA 99),
19.7.-23.7.1999, Göttingen, Deutschland
- [10] J.M. Wrobel, J. Bonse, J. Krüger, W. Kautek
“Femtosecond pulse laser machining of InP wafers”
Vortrag, SPIE Symposium of High-Power Lasers and Applications
(Photonics West 2000), Laser Applications in Microelectronic and
Optoelectronic Manufacturing V (LASE),
22.1.-28.1.2000, San Jose, California, USA
- [11] W. Kautek, J. Bonse, S. Baudach, J. Krüger
“Femtosecond laser micromachining of technical materials”
Vortrag, SPIE Conference of High-Power Laser Ablation 2000,
High-Power Laser Ablation III,
24.4-28.4.2000, Santa Fe, New Mexico, USA
- [12] M. Lenzner, J. Bonse, S. Baudach, J. Krüger, W. Kautek
“Threshold and morphology of femtosecond laser-induced damage in silicon”
Vortrag, Conference on Lasers and Electro-Optics Quantum Electronics
and Laser Science Conference 2000 (CLEO/QELS 2000),
7.5.-12.5.2000, San Francisco, California, USA
- [13] J. Bonse, S. Baudach, J. Krüger, M. Lenzner, J.M. Wrobel, W. Kautek
“Femtosecond-Pulse Laser Machining of Semiconducting Materials”
Vortrag, Conference on Lasers and Electro-Optics Europe
(CLEO/Europe-IQEC 2000)
10.9.-15.9.2000, Nizza, Frankreich

Lebenslauf

Name:	Jörn Olaf Bonse
Geburtsdatum:	25. Januar 1971
Geburtsort:	Berlin
Familienstand:	ledig
Eltern:	Dr. Dirk Bonse und Doris Bonse, geb. Asch
1977 - 1981	Grundschule Arpke
1981 - 1983	Orientierungsstufe Burgdorf
1983 - 1990	Gymnasium Burgdorf
1990	Abitur
1990 - 1996	Studium der Physik an der Universität Hannover
1995-1996	Diplomarbeit am Laser Zentrum Hannover e.V.
1996	Abschluß: Physik-Diplom
seit 1997	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin

Danksagungen

Die im Rahmen dieser Dissertation vorgestellten Experimente wurden an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin, durchgeführt. Teile der Untersuchungen wurden durch die Europäische Union im Rahmen eines BRITE EURAM III Projektes gefördert (Förderkennzeichen BRP-CT96-0265, Projektleiter Priv. Doz. Dr. W. Kautek). Ich danke der BAM für die Möglichkeit der Beschaffung des verwendeten Ti:Saphir-Lasersystems.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden nur möglich durch die tatkräftige Unterstützung zahlreicher Personen, sei es durch die Weitergabe von Erfahrungen, interessante Diskussionen oder direkte praktische Hilfestellungen:

Ich danke den Herren Prof. Dr. H. Weber, Prof. Dr. A. Tünnermann, Prof. Dr. C. Thomsen und Prof. Dr. E. Sedlmayr für ihre spontane Bereitschaft, diese Arbeit zu betreuen bzw. als Vorsitzender der Prüfungskommission zu fungieren.

Für die fruchtbare Zusammenarbeit danke ich den Herren Dr. M. Lenzner (Technische Universität Wien, Arbeitsgruppe Prof. Dr. F. Krausz) und Prof. Dr. J.M. Wrobel (University of Missouri, Kansas City), wodurch das Kapitel 5 eine deutliche inhaltliche Aufwertung erfahren konnte.

Mein Dank für unzählige Inspirationen, seine fortwährende Diskussionsfreudigkeit und die äußerst erfolgreiche Kooperation im Bereich der Rasterkraftmikroskopie (AFM) gilt Herrn Dr. H. Sturm. Weitere Hilfestellungen bei der Einarbeitung in diese Methode (und insbesondere die HM-LFM-Technik) bzw. bei der Durchführung der Messungen im Labor VI.2 erhielt ich durch die Herren Dr. M. Munz und M. Geuß. In diesem Zusammenhang ist auch die hilfreiche Entwicklung und die Bereitstellung der AFM-Spitzenentfaltungs- und Konvertierungssoftware von M. Heyde (Humboldt Universität Berlin) zu erwähnen.

Bei den Herren Dr. J. Krüger und S. Baudach möchte ich mich für ihre stete Diskussionsbereitschaft und Unterstützung über den gesamten Zeitraum bedanken. Den Frauen P. Rudolph und S. Pentzien danke ich für die erfolgreiche gemeinsame Arbeit während zahlreicher Stunden im Labor.

Für die zahlreichen sehr unterhaltsamen und kurzweiligen rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen (REM) und die damit verbundenen exzellenten Fotoarbeiten danke ich den Frauen B. Strauß und S. Benemann. Mein ganz spezieller Dank gebührt Frau Strauß für die unschätzbare Verleihung des "Juwi"-Status.

Mein Dank für die Durchführung einer Vielzahl von Oberflächenanalysen im Labor VIII.23, die maßgeblich zum Verständnis einiger Ablationsprozesse beigetragen haben,

gilt in besonderem Maße den Herren D. Schmidt (AES) und D. Treu (SS-ESCA).

Frau M. Männ danke ich für die Durchführung der spektralellipsometrischen Messungen (SE). Herr M. Sahre und Frau S. Reetz führten die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen an ausgewählten Werkstoffen durch. Die Umsetzung der Konstruktion der Hochvakuumkammer übernahm Herr S. Schlau.

Für die Durchführung der Raman-spektroskopischen Untersuchungen (μ -RS) danke ich Dr. K.-W. Brzezinka. Sehr wertvolle Hinweise steuerte Dr. N. Esser (Technische Universität Berlin) zur Interpretation der Ergebnisse für das Material InP bei.

Dr. M. Griepentrog gebührt mein Dank für die Herstellung der diversen untersuchten Nitridkeramik-Schichten. Sehr hilfreiche Hinweise zum Werkstoff TiN hat Dr. R. Wäsche beigesteuert.

Das Korrekturlesen des Manuskriptes dieser Arbeit übernahmen die Herren Dr. D. Bonse, Dr. M. Munz und Frau D. Stöllner sowie Herr Dr. J. Krüger und A. Lippitz.

Den Mitarbeitern des BAM-Laboratoriums VIII.22 danke ich für die gute Zusammenarbeit, ebenso wie vielen anderen Mitarbeitern der Fachgruppe VIII.2.

Mein Dank geht ferner an die Mitarbeiter der BAM-Werkstätten und der Fotografie-Abteilung für die Ausführung der zahlreichen angefallenen Arbeiten.