

SCHÄDIGUNGSFREIE ABLATION DIELEKTRISCHER SCHICHTEN AUF SILIZIUM MITTELS ULTRAKURZER LASERIMPULSE



DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von

Herrn Dipl. Phys. Tino Rublack
geboren am 28. Oktober 1978 in Berlin

Tag der Verteidigung: 21. November 2012

Gutachter:

1. PD Dr. Gerhard Seifert
2. Prof. Dr. Ralf B. Wehrspohn
3. Prof. Dr. Gerhard Gobsch

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	iii
1 Einleitung	1
2 Laser-Materie-Wechselwirkung und Ablation	4
2.1 Lineare Optik	5
2.2 Nichtlineare Optik	7
2.3 Bandstruktur	9
2.4 Anregung von Ladungsträgern	10
2.4.1 Interbandanregung	11
2.4.2 Intrabandanregung	11
2.4.3 Stoßionisation	12
2.5 Kohärente Wechselwirkung und Phasenrelaxation	12
2.6 Streuprozesse freier Ladungsträger und Thermalisierung	12
2.7 Rekombinationsprozesse und Diffusion	14
2.8 Thermische und nichtthermische Struktureffekte	15
2.9 Anregung von Schwingungsmoden	18
2.10 Ablation von SiO ₂ und Si _x N _y auf Silizium	18
3 Experimentelle Methoden und Versuchsaufbau	21
3.1 Probenbeschreibung	21
3.2 Versuchsaufbau und -durchführung	23
3.3 Bestimmung der Schwellenergiefluenzen	28
4 Ablation dielektrischer Schichten und Einfluss verschiedener Laserparameter auf die Ablation	31
4.1 Einzelschussablation von SiO ₂ im NIR	33
4.1.1 Bestrahlungsmuster	33
4.1.2 Stadien des Ablationsprozesses	34
4.1.2.1 Lichtmikroskopuntersuchung der bestrahlten Flächen	34
4.1.2.2 REM- und AFM-Untersuchung der bestrahlten Flächen	36
4.1.3 Schwellenergiefluenzbestimmung	41
4.1.4 Raman-spektroskopische Analyse der Ablationen	43
4.1.5 Untersuchung der bestrahlten Flächen mit TEM und EELS	45
4.2 Einfluss der Wellenlänge: UV bis MIR	51
4.2.1 Wellenlängen zwischen 400 nm und 1.030 nm	52
4.2.2 Ablation bei einer Wellenlänge von 266 nm	55
4.2.2.1 Silizium mit SiO ₂ als dielektrischer Schicht	56

4.2.2.2	Silizium mit Si_xN_y als dielektrischer Schicht	60
4.2.3	Wellenlängen im MIR	63
4.3	Einfluss der Pulsdauer	66
4.4	Einfluss des Fokalradius	68
5	Diskussion der Ergebnisse	71
5.1	Entstehung der Schmelzfläche bei Wellenlängen zwischen 266 nm und 1.030 nm	71
5.2	Prozess der Ablation bei Wellenlängen zwischen 266 nm und 1.030 nm	76
5.3	Abhängigkeit des Ablationsprozesses von der Pulsdauer und dem Fokalradius	86
5.4	Ablationsprozess im MIR	88
6	Zusammenfassung	91
	Literaturverzeichnis	94
	Lebenslauf und Veröffentlichungen	I
	Eidesstattliche Erklärung	III
	Danksagung	IV

Abkürzungsverzeichnis

$\hat{n}(\omega)$	kreisfrequenzabhängige reelle Brechzahl
α	linearer Absorptionskoeffizient
$\alpha_{fL}(N)$	Absorptionskoeffizient der freien Ladungsträgerabsorption
β	Zwei-Photonen-Absorptionskoeffizient
χ	Polarisierbarkeit bzw. Suszeptibilität
ϵ_0	elektrische Permittivität
$\epsilon_r(\lambda)$	wellenlängenabhängige Dielektrizitätskonstante
γ	Drei-Photonen-Absorptionskoeffizient
$\hat{n}(\lambda)$	wellenlängenabhängige Brechzahl
$\kappa(\omega)$	kreisfrequenzabhängiger Absorptionsindex
λ	Wellenlänge
μ_0	magnetische Permeabilität
$\mu_r(\lambda)$	wellenlängenabhängige relative Permeabilität
ω	Kreisfrequenz
$\omega_{0,r}$	Rückstellkraft auf Elektronen
ω_0	Fokalradius
ω_p	Plasmafrequenz
$\Phi_{0,abs}$	‘absolute’ Schwellenergiefluenz für die Ablation
Φ_0	maximale lokale Energiefluenz
$\Phi_{th,b}$	lokale Schwellenergiefluenz für die Ablation (Ablationsschwelle)
$\Phi_{th,d}$	lokale Schwellenergiefluenz für die Zerstörung (Zerstörschwelle)
$\Phi_{th,m}$	lokale Schwellenergiefluenz für das Schmelzen (Schmelzschwelle)
ρ	Dichte eines Materials
τ	Pulsdauer
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
\vec{E}	elektrisches Feld
\vec{k}	Wellenvektor
\vec{P}	Polarisation
\vec{P}	induzierte Polarisation
c_p	spezifische Wärmekapazität eines Materials
γ_D	Dämpfungskonstante
m_e	Elektronenmasse

a-Si	amorphes Silizium
AFM	Rasterkraftmikroskop; engl.: atomic force microscope
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
c-Si	kristallines Silizium; engl.: crystalline silicon
D _b	Durchmesser des äußeren Randes der Aufwölbung bzw. Ablation
D _m	Durchmesser der Schmelzfläche
e	Elementarladung
EEL-Spektrum	Spektrum aus EELS-Messung
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie; engl. electron energy loss spectroscopy
LA	longitudinal akustisch
LO	longitudinal optisch
MIR	Licht im mittleren Infrarot
N	Anzahl der freien Elektronen pro Volumen
NIR	Licht im nahen Infrarot
R	Reflektion
REM	Rasterelektronenmikroskop
Si	Silizium
Si _x N _y	Siliziumnitrid
SiO ₂	Siliziumdioxid
T	Transmission
T _{th,b}	untere Grenztemperatur bei lokaler Bestrahlung mit der Schwellenergiefluenz für eine Ablation
T _{th,m}	untere Grenztemperatur bei lokaler Bestrahlung mit der Schwellenergiefluenz für das Schmelzen
TA	transversal akustisch
TEM	Transmissionselektronenspektroskop
TO	transversal optisch
UV	ultraviolettes Licht
VIS	Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich; engl.: visible

1 Einleitung

In der näheren Vergangenheit gab es große Fortschritte bei der Entwicklung von Lasern mit Pulsdauern im Femtosekundenbereich. Aufgrund der damit verbundenen gestiegenen Leistungsfähigkeit und Erhältlichkeit solcher Systeme sind diese mittlerweile sehr interessant für Laserprozessanwendungen geworden. Während Lasersysteme mit kurzen Pulsdauern von vielen Pikosekunden oder länger in der Materialbearbeitung vor allem in den Bereichen Schneiden, Schweißen, Beschriften oder thermischer Materialabtrag eingesetzt werden [3; 4], bieten ultrakurze Lasersysteme vielversprechende Einsatzmöglichkeiten im Gebiet der selektiven Materialstrukturierung. Letztere können vor allem auch bei Materialien eingesetzt werden, bei denen starke thermische Einflüsse die Funktion des Bauteils beeinflussen würden.

Ein mögliches Einsatzgebiet für ultrakurze Lasersysteme ist die Strukturierung von Solarzellen auf Siliziumbasis. Beispielsweise kann dies zum lokalen Öffnen der Antireflexschichten für die anschließende Metallisierung mittels Aufdampfen oder elektrochemischem Abscheiden genutzt werden [5]. Auch für eine Strukturierung der Rückseite von Solarzellen ist das Verfahren gut geeignet. Wesentliche Vorteile der Laserstrukturierung gegenüber vielen derzeit verwendeten Prozessen, wie der Fotolithographie, sind der geringe Einsatz von Energie und der Verzicht auf zusätzliche Chemikalien. Zudem ist es jederzeit ohne größeren Aufwand möglich, die Struktur der geöffneten Fläche zu verändern.

Die aufgrund der Laserbestrahlung auftretende Laser-Materie-Wechselwirkung wurde in den letzten Jahrzehnten in zahlreichen theoretischen und experimentellen Untersuchungen ausgiebig analysiert [6; 7]. Eine der wichtigen Erkenntnisse aus diesen Untersuchungen ist die Abhängigkeit der Art der Zerstörung von der Pulslänge des eingestrahnten Lichts.

Laserimpulse mit Pulsdauern von mehr als 100 ps führen in der Regel zu einem rein thermischen Schmelzen oder Verdampfen des bestrahlten Gebietes [8]. Mit ultrakurzen Laserimpulsen im Femtosekundenbereich ist es im Gegensatz dazu möglich, die atomare Bindung eines Festkörpers direkt aufzulösen [9–11]. Deshalb spricht man hier auch häufig von einer kalten Ablation. Bei dieser Art der Materialbearbeitung kommt es zu weniger temperaturinduzierter Zerstörung innerhalb und direkt um das bestrahlte Gebiet herum [12–15].

Bereits in früheren Untersuchungen mit Laserimpulsen von einigen Pikosekunden wurde gezeigt, dass eine schädigungsarme Ablation verschiedener dielektrischer Schichten von Silizium möglich ist [16–18]. Diese Arbeiten waren darauf ausgerichtet, den Einfluss des Ablationsprozesses auf den Wirkungsgrad von Solarzellen zu verstehen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird darauf aufbauend untersucht, ob durch die Bestrahlung mit noch kürzeren Laserimpulsen im Femtosekundenbereich auch eine schädigungsfreie und nicht nur schädigungsarme Ablation dielektrischer Schichten von Silizium möglich ist. Um den Einfluss der Pulsdauer bei diesem Prozess genau beurteilen zu können, erfolgt die Bestrahlung der Proben unter anderem bei verschiedenen Pulsdauern zwischen 50 fs und 2 ps und einer Wellenlänge von 800 nm.

Zudem werden Proben mit Laserimpulsen unterschiedlicher Wellenlängen bestrahlt. Dadurch ist es möglich, verschiedene vorstellbare Ansätze für die Ablation von dielektrischen Schichten zu vergleichen:

- (1.) Wenn die eingestrahlte Wellenlänge kurz genug ist, kann die dielektrische Schicht das Licht direkt absorbieren. Die absorbierte Energie sorgt anschließend für ein Verdampfen des Dielektrikums.
- (2.) Das Licht wird nicht im Dielektrikum aber im Silizium absorbiert. Aufgrund dieser Absorption wird ein Teil des Siliziums verdampft oder das Silizium dehnt sich mit einer sehr hohen Geschwindigkeit in Richtung der dielektrischen Schicht aus. Das führt dazu, dass die dielektrische Schicht abgesprengt wird. Der Prozess des Absprengens wurde bereits früher für Laserimpulse im Pikosekundenbereich beschrieben [17].
- (3.) Das eingestrahlte Licht kann weder von der dielektrischen Schicht noch vom Silizium linear absorbiert werden. Eine Absorption ist nur über nichtlineare Effekte möglich.
- (4.) Eine Absorption des eingestrahlten Lichts erfolgt durch Anregung von Schwingungsmoden im Dielektrikum. Diese Schwingungen führen dazu, dass das Gitter des dielektrischen Materials instabil und dadurch entfernt wird.

Für die zwei letzten Untersuchungen werden Wellenlängen im mittleren Infrarot verwendet. Experimente zur Ablation dielektrischer Schichten von Silizium in diesem Wellenlängenbereich sind bislang nicht bekannt.

Ziel dieser Arbeit ist es herauszufinden, ob einer dieser Ansätze zu einer schädigungsfreien Ablation führt und welcher dies ist. Durch die zusätzliche Variation der Pulsdauer und des Fokusradius werden zudem die besten Parameter für solch eine Ablation ermittelt.

Um die Prozesse beschreiben zu können, die zu den jeweiligen Ablationen der dielektrischen Schichten führen, werden die bestrahlten Proben möglichst ausführlich auf ihre optischen und strukturellen Eigenschaften mit einer breiten Auswahl an Charakterisierungsmethoden untersucht. Hierzu gehören die Licht-, Rasterkraft- und Transmissions-elektronenmikroskopie sowie die Raman- und Elektronenenergieverlustspektroskopie.

Bevor die Ergebnisse der verschiedenen durchgeführten Experimente im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt werden, wird im zweiten Kapitel ein Überblick über den derzeitigen Stand der Forschung im Gebiet der Laser-Materie-Wechselwirkung gegeben. Hierbei werden unter anderem mögliche Prozesse beschrieben, die zum Schmelzen, Verdampfen oder

zur Ablation führen können. Außerdem werden am Ende des Kapitels verschiedene Experimente erläutert, die sich mit der Ablation von SiO_2 und Si_xN_y auf Silizium mithilfe von Pikosekundenlasern beschäftigt haben.

In Kapitel 3 werden die verwendeten Proben (Kapitel 3.1), der Versuchsaufbau und die Versuchsdurchführung (Kapitel 3.2) beschrieben. Zusätzlich wird dargestellt, auf welche Art und Weise in dieser Arbeit die Bestimmung der Schwellenergiefluenzen durchgeführt wird (Kapitel 3.3).

Im darauf folgenden Kapitel 4 werden die verschiedenen im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse vorgestellt. Im ersten Teil werden die Ergebnisse der Experimente bei den verwendeten Wellenlängen 800 nm und 1.030 nm (Kapitel 4.1) und anschließend die Ergebnisse bei den restlichen Wellenlängen (Kapitel 4.2) beschrieben.

In den letzten beiden Abschnitten von Kapitel 4 werden die Resultate der Untersuchungen des Einflusses der Pulsdauer bei ausschließlich ultrakurzen Laserimpulsen (Kapitel 4.3) sowie des Einflusses des Fokalradius (Kapitel 4.4) auf den Ablationsmechanismus erläutert.

Die gesamten Ergebnisse werden in Kapitel 5 diskutiert. Die Diskussion ist dabei in vier Teilabschnitte unterteilt. Während der ersten drei Teilabschnitte werden die verschiedenen Ergebnisse aus den Experimenten bei den Wellenlängen 266 nm bis 1.030 nm systematisch betrachtet. Dabei wird zunächst die Entstehung der Schmelzflächen (Kapitel 5.1) und anschließend die der Modifikationen der Oberfläche (Kapitel 5.2) erläutert. Im dritten Teilabschnitt werden die Einflüsse der Pulsdauer und des Fokalradius bei diesen Wellenlängen untersucht (Kapitel 5.3). Der letzte Teil der Diskussion beschäftigt sich mit den Ergebnissen aus den Ablationsversuchen im mittleren Infrarot (Kapitel 5.4).

Abschließend werden in Kapitel 6 die Erkenntnisse aus den Experimenten zusammengefasst.

2 Laser-Materie-Wechselwirkung und Ablation

In dieser Arbeit wird untersucht, ob sich eine dielektrische Schicht von Silizium ohne Schädigung des Siliziumsubstrats selektiv entfernen lässt und bei welchen Laserparametern dies möglich ist.

Um im Anschluss an die Bestrahlung der verwendeten Proben mit Laserimpulsen die beobachteten Phänomene verstehen und diskutieren zu können, sind grundlegende Kenntnisse der Laser-Materie-Wechselwirkung notwendig. Deshalb werden in diesem Kapitel zunächst die wichtigsten linearen und nichtlinearen optischen Materialeigenschaften und deren Einfluss auf die Laser-Materie-Wechselwirkung mithilfe der Maxwell-Gleichungen hergeleitet.

Da die unterschiedlichen Bandlücken der verschiedenen in dieser Arbeit verwendeten Materialien einen wesentlichen Einfluss auf die Wechselwerkeigenschaften der Materie mit dem Licht haben, wird im Anschluss kurz die Entstehung von Bandlücken beschrieben. In diesem Zusammenhang wird auch auf die Unterteilung zwischen Isolatoren, Halbleitern und Metallen eingegangen. Eine ausführliche Beschreibung zur Entstehung von Bandstrukturen ist unter anderem in [19] nachlesbar.

In den letzten Teilabschnitten dieses Kapitels wird ein Überblick über den Stand der Forschung im Gebiet der Laser-Materie-Wechselwirkung gegeben. Hierfür werden zunächst die Anregungs- und Wechselwirkungsmechanismen der Ladungsträger während und nach der Bestrahlung mit Licht ausführlich betrachtet. Dabei werden unter anderem die typischen Zeitskalen dieser Prozesse vorgestellt. Die für diese Arbeit wichtigen möglichen Mechanismen, die zu einem Schmelzen oder Verdampfen bzw. zur Ablation führen können, sind im Anschluss in Abhängigkeit von der eingestrahlten Pulsdauer erläutert.

Da in dieser Arbeit zudem untersucht wird, ob eine schädigungsfreie Ablation von dielektrischen Schichten durch Anregung von Schwingungsmoden möglich ist, wird auch dieser Prozess beschrieben.

Am Ende dieses Kapitels werden einige frühere Ablationsexperimente vorgestellt, bei denen Siliziumproben sowohl mit SiO_2 als auch mit Si_xN_y als dielektrischen Schichten bestrahlt wurden. In allen diesen Experimenten wurden Pulsdauern von wenigen Pikosekunden und länger für die Ablation verwendet.

2.1 Lineare Optik

Licht als elektromagnetische Welle kann mit den Maxwell-Gleichungen beschrieben werden. Wenn Licht auf Materie trifft, wechselwirkt hauptsächlich dessen elektrisches Feld mit den Ladungen der Probe. Die Wellengleichung für das elektrische Feld in Materie lautet

$$\Delta \vec{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu_0 \mu_r \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (2.1)$$

mit der elektrischen Permittivität ε_0 , der magnetischen Permeabilität μ_0 , der Dielektrizitätskonstante ε_r und der relativen Permeabilität μ_r . Sowohl ε_r als auch μ_r sind von der Wellenlänge und vom Material abhängige Parameter. Eine Lösung der Maxwell-Gleichung für das elektrische Feld ist

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\vec{x} - \omega t)} \quad \text{mit} \quad \sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_r \mu_0 \mu_r} = \frac{k}{\omega(k)} \quad \text{und} \quad k = |\vec{k}| \quad (2.2)$$

Den Quotienten aus der Kreisfrequenz $\omega(k)$ und dem Betrag des Wellenvektors $|\vec{k}|$ nennt man Phasengeschwindigkeit c_{ph} . Aus dem Verhältnis der Lichtgeschwindigkeit c zur Phasengeschwindigkeit c_{ph} ergibt sich die Brechzahl \hat{n}

$$\hat{n}(\omega) = \frac{c}{c_{ph}(\omega)} = \sqrt{\varepsilon_r \mu_r} \quad (2.3)$$

Bei nicht ferromagnetischen Materialien, wie sie in dieser Arbeit ausschließlich verwendet werden, hat die relative Permeabilität μ_r im optischen Spektralbereich nahezu keinen Einfluss ($\mu_r \approx 1$) [20]. Deshalb ist in diesem Fall die optische Brechzahl $\hat{n}(\omega)$ nur von der wellenlängenabhängigen Dielektrizitätskonstante ε_r abhängig. Diese lässt sich für Gase mit geringer Dichte und nur einer Resonanz annähernd folgendermaßen beschreiben:

$$\varepsilon_r = \hat{n}(\omega)^2 = 1 + \frac{e^2 N}{\varepsilon_0 m_e} \cdot \frac{1}{\omega_{0,r}^2 - \omega^2 + i\gamma_D \omega} \quad (2.4)$$

Die Dielektrizitätskonstante hängt dabei von der Anzahl der Elektronen pro Volumen N , der Elementarladung e , der Elektronenmasse m_e , der Rückstellkraft auf die Elektronen $\omega_{0,r}$, der Dämpfungskonstante γ_D und der eingestrahnten Kreisfrequenz ω ab.

Bei Festkörpern mit einer hohen Anzahl an freien Elektronen kann der Brechungsindex oft in guter Näherung mit dem Drude-Modell beschrieben werden. Hierbei wird angenommen, dass sich die Elektronen frei bewegen können und somit keine Dämpfung γ_D und keine Rückstellkräfte $\omega_{0,r}$ auf sie wirken. Unter diesen Annahmen kann die Dielektrizitätskonstante wie folgt berechnet werden:

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 + \frac{e^2 N}{\varepsilon_0 m_e} \cdot \frac{1}{-\omega^2} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad \text{mit} \quad \omega_p^2 = \frac{e^2 N}{\varepsilon_0 m} \quad (2.5)$$

Die Plasmafrequenz ω_p ist hiernach direkt proportional zur Anzahl der freien Elektronen N .

Während Licht ein Medium durchquert, kann ein Teil des Lichts von diesem absorbiert werden. Mikroskopisch betrachtet nehmen die Ladungsträger des Materials die Energie der Photonen auf und werden dadurch in ein höheres Energieniveau angeregt. Makroskopisch ist die Absorption eine Folge der Brechzahl und somit der dielektrischen Funktion. Die Brechzahl kann dabei als komplexe Zahl wie folgt dargestellt werden:

$$\hat{n}(\omega) = \acute{n}(\omega) - i\kappa(\omega) \quad (2.6)$$

Hierbei ist $\acute{n}(\omega)$ die reelle Brechzahl und $\kappa(\omega)$ der Absorptionsindex. Wenn sich die elektrische Welle in x -Richtung ausbreitet und man diesen Ausdruck anstelle des Wellenvektors \vec{k} in Gleichung 2.2 einsetzt, ergibt sich folgende Formel:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-\kappa \frac{\omega}{c} x} e^{i(\acute{n} \frac{\omega}{c} x - \omega t)} \quad (2.7)$$

Demnach verändert sich die Intensität in Abhängigkeit von der Eindringtiefe x des Lichts ins Medium,

$$I(x) = I_0 e^{-2\kappa \frac{\omega}{c} x} \quad (2.8)$$

wobei sie exponentiell mit der durchlaufenen Strecke abnimmt. Die Rate der Abschwächung hängt vom Imaginärteil der Brechzahl, also dem Absorptionsindex, ab. Die Absorptionslänge ist definiert als die Strecke, bei der die eingestrahlte Intensität auf $1/e$ seines Anfangswertes abgefallen ist. Die inverse Absorptionslänge, welche unter anderem von der eingestrahnten Wellenlänge des Lichts im Vakuum λ abhängig ist, bezeichnet man als Absorptionskoeffizient α .

$$\alpha = \frac{2\kappa\omega}{c} = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \quad (2.9)$$

Wenn Licht auf ein Medium trifft, kann es an der Grenzschicht ebenfalls reflektiert oder transmittiert werden. Die genaue Abhängigkeit der Reflexion R und der Transmission T an jeder Grenzfläche zwischen zwei Medien wird durch die fresnelschen Formeln beschrieben. Bei senkrechtem Lichteinfall berechnet sich die Reflexion an der Grenzschicht zwischen Luft und Medium wie folgt:

$$R = \frac{(\acute{n}(\omega)_1 - 1)^2 + \kappa(\omega)_1^2}{(\acute{n}(\omega)_1 + 1)^2 + \kappa(\omega)_1^2} \quad (2.10)$$

Bei $\hat{n}(\omega)_1$ und $\kappa(\omega)_1$ handelt es sich um die reelle Brechzahl bzw. den Absorptionsindex des Mediums. Aus dieser Gleichung geht hervor, dass die Reflexion mit zunehmendem Absorptionskoeffizienten größer wird. Die Transmission T entspricht dem Quotienten aus der hinter dem Medium ankommenden Intensität und der eingestrahnten Intensität.

Wenn sich kohärentes Licht überlagert, interferieren deren elektrische Felder. Das ist immer der Fall, wenn Licht auf eine dünne planparallele Schicht trifft, da das eingestrahlte Licht sowohl an der Vorder- als auch an der Rückseite des dünnen Mediums reflektiert wird. Bei konstruktiver Interferenz verstärken sich die Amplituden der Wellen, während diese bei destruktiver Interferenz abnehmen.

Diese Tatsache wird beispielsweise bei Antireflexschichten auf Solarzellen ausgenutzt. Antireflexschichten sind dünne transparente Schichten, deren Dicke sich nach der eingestrahnten Wellenlänge λ und dem Winkel des eingestrahnten Lichts richtet. Bei senkrechtem Einfall berechnet sich die optimale Schichtdicke d mit

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{4\hat{n}(\omega)_1} \quad \text{mit} \quad k = 1, 3, 5, \dots \quad (2.11)$$

wobei $\hat{n}(\omega)_1$ die reelle Brechzahl des transparenten Materials ist. Eine vollständige Auslöschung kann demnach nur mittels Phasen- und Amplitudenanpassung erreicht werden. Hierfür muss $\hat{n}(\omega)_1$ gleich der Wurzel der Produkte aus den reellen Brechzahlen der Luft und des optisch dichteren Mediums sein.

Umgekehrt ist es auch möglich, mithilfe der reflektrometrischen Dünnschichtmessung die Schichtdicke einer transparenten Schicht zu bestimmen. Hierzu wird die Probe mit Licht verschiedener Wellenlängen bestrahlt und die jeweilige wellenlängenabhängige Reflexion ermittelt. Zur besseren Auswertung trägt man die Reflexion gegen die Wellenzahl auf. Die aufgrund der Interferenz des eingestrahnten Lichts beobachtbaren Abstände zwischen den einzelnen Maxima bzw. Minima der Modulationen sind proportional zur Schichtdicke des Materials. Die Berechnung der Schichtdicke erfolgt dann über die Formel:

$$d = \frac{m_2 - m_1}{2\hat{n}(\omega)_1 \cdot (\tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_1)} \quad (2.12)$$

wobei $m_2 - m_1$ die Anzahl der Modulationen und $\tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_1$ die Differenz der zwischen den Modulationen liegenden Wellenzahlen ist.

2.2 Nichtlineare Optik

Bislang wurden ausschließlich lineare optische Eigenschaften diskutiert, welche von der dielektrischen Funktion eines Materials bestimmt werden. Diese Beschreibung ist solange ausreichend, wie die elektrischen Feldstärken gering und somit im klassischen Bild die Auslenkungen der Elektronen klein und deren Schwingungen harmonisch sind. Sobald das elektrische Feld jedoch ausreichend groß wird, reicht diese Beschreibung nicht

mehr aus. Um dies deutlich zu machen, kann die Wellengleichung für das elektrische Feld (Gleichung 2.1) auch in Abhängigkeit von der induzierten Polarisation \vec{P} geschrieben werden:

$$\Delta \vec{E} = \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \quad (2.13)$$

Die induzierte Polarisation ist dann im Allgemeinen nicht mehr direkt proportional zur Feldstärke \vec{E} . Ihre Taylor-Entwicklung lautet

$$\vec{P} = \vec{P}_0 + \vec{E} \left(\frac{d\vec{P}}{d\vec{E}} \right)_0 + \frac{1}{2} \vec{E}^2 \left(\frac{d^2\vec{P}}{d\vec{E}^2} \right)_0 + \frac{1}{6} \vec{E}^3 \left(\frac{d^3\vec{P}}{d\vec{E}^3} \right)_0 + \dots \quad (2.14)$$

Für ein Material ohne statisches Dipolmoment $\vec{P}_0 = 0$ kann Gleichung 2.14 auch wie folgt geschrieben werden.

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \left[\chi_1 \vec{E} + \chi_2 \vec{E}^2 + \chi_3 \vec{E}^3 + \dots \right] \quad (2.15)$$

Dabei sind χ_1 die lineare und χ_n mit $n > 1$ die nichtlinearen Polarisierbarkeiten n-ter Ordnung. Die Polarisierbarkeiten oder auch Suszeptibilitäten χ_n sind Tensoren ($n + 1$)-ter Stufe. Der Zusammenhang zwischen der Suszeptibilität und der Brechzahl lautet

$$\hat{n}^2 = 1 + \chi \quad \text{mit} \quad \chi = \chi_1 + \chi_2 \vec{E} + \chi_3 \vec{E}^2 + \dots \quad (2.16)$$

In χ stecken demnach Informationen über die nichtlinearen Brechungsindexe und somit auch die nichtlinearen Absorptionskoeffizienten, welche mit zunehmender Ordnung der Polarisierbarkeit jeweils um viele Größenordnungen kleiner werden. Während beispielsweise der lineare Absorptionskoeffizient α von Silizium bei einer Wellenlänge von 1.030 nm einen Wert von etwa 30 cm^{-1} hat [21], beträgt der Zwei-Photonen-Absorptionskoeffizient β nur ungefähr $1,5 \text{ cm/GW}$ [22]. Damit die Zwei-Photonen-Absorption einen signifikanten Einfluss auf den Absorptionsmechanismus haben kann, muss die eingestrahelte lokale Leistung demnach im Bereich von mehreren Gigawatt pro Quadratmeter liegen. Unter Berücksichtigung der nichtlinearen Absorption lässt sich der effektive Absorptionskoeffizient dann folgendermaßen beschreiben:

$$\alpha_{eff}(\lambda) = \alpha(\lambda) + \beta(\lambda)I + \gamma(\lambda)I^2 + \dots \quad (2.17)$$

Hierbei sind α , β und γ die wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten für die lineare, Zwei-Photonen- und Drei-Photonen-Absorption. Zusätzlich zu den in Gleichung 2.17 beschriebenen Koeffizienten muss die Absorption der freien (angeregten) Ladungsträger berücksichtigt werden. Die Wahrscheinlichkeit für ein Photon von einem freien Ladungsträger absorbiert zu werden, steigt mit deren Anzahl N . Somit muss Gleichung 2.17 um einen weiteren Term $\alpha_{fL}(N)$ erweitert werden:

$$\alpha_{eff}(\lambda) = \alpha(\lambda) + \beta(\lambda)I + \gamma(\lambda)I^2 + \dots + \alpha_{fL}(N) \quad (2.18)$$

Die effektive Lichteindringtiefe entspricht demnach dem Kehrwert des effektiven Absorptionskoeffizienten $\alpha_{eff}(\lambda)^{-1}$.

2.3 Bandstruktur

Kristalline Festkörper bestehen aus in Gittern angeordneten Atomen. Innerhalb dieses Gitters wechselwirken sowohl die Elektronen als auch die Kerne unter- und miteinander. Deshalb kommt es zu Bandüberschneidungen der zuvor quantisierten Energieniveaus der Elektronen. Da sich in einem periodischen Gitter ein periodisches Potential ausbildet, kommt es hier zu einer Aufspaltung der Bänder. Als Folge daraus entstehen Bandlücken, also verbotene Energiebereiche. Durch Auftragen der erlaubten Energieniveaus als Funktion des Wellenvektors \vec{k} erhält man die Bandstruktur des Festkörpers, welche für dessen elektrische Eigenschaften verantwortlich ist.

Im Grundzustand besetzen die Elektronen eines Materials alle Zustände bis zur Fermi-Energie. Diese kann sich sowohl innerhalb eines Bandes als auch innerhalb eines verbotenen Energiebereichs befinden. Im ersten Fall handelt es sich um Metalle. Bei diesen ist das Band demnach nicht vollständig gefüllt. Deshalb reicht schon eine sehr geringe Energie oder Temperatur aus, um die Elektronen aus ihren gebunden Zuständen anzuregen.

Wenn sich die Fermi-Energie innerhalb einer Bandlücke befindet, sind im Grundzustand alle Bänder vollständig gefüllt oder leer und man benötigt eine endliche Energie zum Anregen der Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband. Unter dem Valenzband versteht man das im Grundzustand energetisch höchste mit Elektronen besetzte Energieband. Das Leitungsband ist das energetisch unmittelbar über dem Valenzband liegende

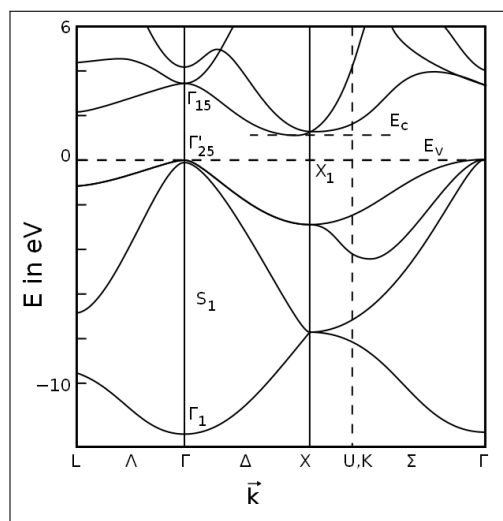


Abbildung 2.1: Bandstruktur von Silizium nach [1].

Energieband. Den Energiebereich zwischen Valenz- und Leitungsband bezeichnet man als Bandlücke. Je nach Größe der Bandlücke unterscheidet man zwischen Halbleitern und Isolatoren. In Abbildung 2.1 ist als Beispiel die Bandstruktur des Siliziums dargestellt. In dieser Abbildung sind zudem die Oberkante des Valenzbandes E_V und die Unterkante des Leitungsbandes E_C eingezeichnet. Diese liegen im \vec{k} -Raum nicht direkt übereinander, weshalb es sich bei Silizium um einen indirekten Halbleiter handelt. Würden diese bei demselben \vec{k} -Vektor liegen, spräche man von einem direkten Halbleiter. Die beschriebenen Bandstrukturen und Bandlücken können jedoch nicht ausschließlich in kristallinen Festkörpern beobachtet werden. Diese treten ebenfalls in amorphen Festkörpern auf.

2.4 Anregung von Ladungsträgern

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, wie Ladungsträger während und nach der Bestrahlung eines Materials mit Licht angeregt werden können. Diese Prozesse sind in Abbildung 2.2 dargestellt und werden in den folgenden Kapiteln beschrieben.

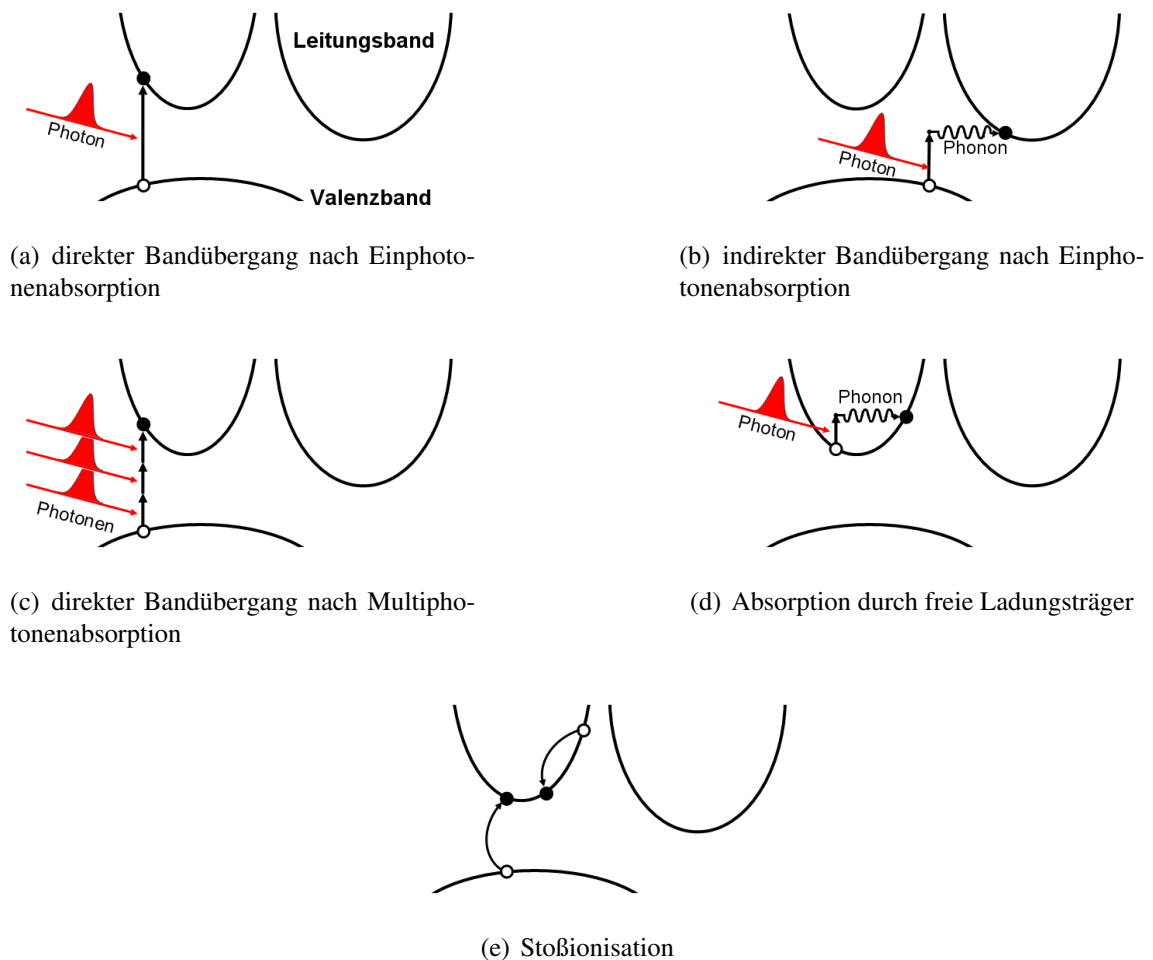


Abbildung 2.2: Mögliche Mechanismen zur Anregung von Ladungsträgern.

2.4.1 Interbandanregung

Bei der Interbandanregung werden durch die Absorption von Photonen Elektron-Loch-Paare, also freie Ladungsträger, erzeugt. Im einfachsten Fall ist die Photonenenergie dabei größer als die kleinste direkte Bandlücke. Dann braucht nur ein Photon von einem Elektron absorbiert zu werden, um dieses ins Leitungsband anzuregen (Abbildung 2.2 (a)). Ist die direkte Bandlücke größer aber die indirekte Bandlücke kleiner als die Photonenenergie (Abbildung 2.1) sind auch indirekte Bandübergänge möglich. Dazu muss die Energie des zu absorbierenden Photons größer als die indirekte Bandlücke des Materials sein. Wegen der Impulserhaltung muss jedoch zusätzlich zum Photon ein Phonon absorbiert oder emittiert werden. Der Prozess des indirekten Bandübergangs ist in Abbildung 2.2 (b) dargestellt.

Bereits im letzten Kapitel wurde beschrieben, dass es neben der linearen Absorption auch möglich ist, zeitgleich mehrere Photonen zu absorbieren. Die Wahrscheinlichkeit solcher Prozesse nimmt mit zunehmender lokaler Intensität zu. Durch die gleichzeitige Absorption mehrerer Photonen können die Ladungsträger in energetisch höhere Zustände angeregt werden, als es bei der linearen Absorption der Fall ist. Dadurch ist auch die Erzeugung von freien Ladungsträgern in transparenten Materialien möglich, also in Festkörpern mit einer Bandlücke die größer als die eingestrahlte Photonenenergie ist (Abbildung 2.2 (c)).

Bei der Interbandanregung werden immer freie Ladungsträger erzeugt, wodurch deren Anzahl während dieses Prozesses stetig zunimmt. Wegen der Energieerhaltung haben die Ladungsträger nach der Anregung eine gewisse kinetische Energie, die der Differenz aus der absorbierten Energie des Photons oder der Photonen und der Bandlücke entspricht. Somit nimmt die Gesamtenergie der freien Ladungsträger durch die Interbandanregung immer zu.

2.4.2 Intrabandanregung

Photonen können nicht nur von gebundenen Elektronen sondern auch von freien Ladungsträgern absorbiert werden. Die Wahrscheinlichkeit solch einer Absorption steigt mit der Anzahl der freien Ladungsträger pro Volumen (Gleichung 2.4 und 2.5). Wenn ein freier Ladungsträger ein Photon absorbiert, nimmt er dessen Energie in Form von kinetischer Energie auf und wird somit in ein höheres Energieniveau angehoben. Man spricht deshalb auch von einer Intrabandanregung. In Abbildung 2.2 (d) ist solch ein Übergang dargestellt. Bei der in dieser Abbildung gezeigten Intrabandanregung handelt es sich um einen indirekten Übergang, bei dem ein zusätzlicher Impuls in Form eines Phonons notwendig ist. Da es in einem realen Festkörper jedoch verschiedene Unterbänder gibt, sind auch direkte Intrabandübergänge bei gleichem \vec{k} -Vektor möglich. Auch das lässt sich anhand der Bandstruktur des Siliziums in Abbildung 2.1 deutlich machen. Da bei diesem Prozess kein zusätzliches Phonon benötigt wird, ist dieser Vorgang im Vergleich zu den indirekten Übergängen sehr viel wahrscheinlicher [23].

Bei Intrabandanregungen ändert sich die Anzahl der freien Ladungsträger nicht. Durch die Absorption von Photonen erhöht sich jedoch deren kinetische Gesamtenergie um den Betrag der Photonenenergie.

2.4.3 Stoßionisation

Aufgrund von Inter- und Intrabandanregungen kann die kinetische Energie der freien Ladungsträger Werte weit oberhalb der Fermi-Energie in Metallen bzw. der Bandkante des Leitungsbandes bei Materialien mit einer Bandlücke erreichen. In beiden Fällen können die freien Ladungsträger anschließend einen Teil ihrer kinetischen Energie durch Stöße an gebundene Ladungsträger abgeben. Durch die Energieaufnahme werden aus den zuvor gebundenen Ladungsträgern freie Ladungsträger (Abbildung 2.2 (e)). Bei dieser sogenannten Stoßionisation handelt es sich um einen nichtstrahlenden Vorgang, bei dem keine Photonen beteiligt sind. Deshalb kann dieser Prozess auch noch nach Beendigung der Laserbestrahlung stattfinden. Experimentell wurde dieser Prozess bei einer Wellenlänge von 500 nm noch mehr als 100 fs nach Beendigung der Bestrahlung nachgewiesen [24].

2.5 Kohärente Wechselwirkung und Phasenrelaxation

Während der Bestrahlung eines Materials mit linear polarisiertem Laserlicht gibt es wegen der kohärenten Wechselwirkung zunächst eine klare Phasenbeziehung zwischen den angeregten Elektronen und dem elektromagnetischen Feld des Lichts. Dieser Zustand ist in den meisten Festkörpern sehr kurzlebig. In unterschiedlichen Experimenten wurden die Phasenrelaxationszeiten von verschiedenen Materialien ermittelt. Für Silizium wurde eine Zeit von etwa 32 ± 5 fs bei einer Wellenlänge von 800 nm und einer freien Ladungsträgerdichte von ca. $5,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ mithilfe einer Pump-Probe-Reflexionsmessung bestimmt [25]. In einem weiteren Experiment an Galliumarsenid konnte eine direkte Abhängigkeit der Phasenrelaxationszeit von der Ladungsträgerdichte beobachtet werden [26]. In dieser Arbeit wurde zudem gezeigt, dass der Prozess der Phasenrelaxation von Stößen zwischen den Ladungsträgern dominiert wird. Solange sich das Material im Kohärenzregime befindet, oszillieren die Elektron-Loch-Paare zwischen dem Valenzband und dem Leitungsband. Somit kann man erst von wirklich freien Ladungsträgern sprechen, wenn es keine Kohärenz mehr gibt [27].

2.6 Streuprozesse freier Ladungsträger und Thermalisierung

Die Streuung der freien Ladungsträger untereinander und mit Phononen findet auch noch nach Abschluss der Phasenrelaxation statt. Da sich zu diesem Zeitpunkt noch keine Fermi-

Dirac-Verteilung zwischen den freien Ladungsträgern eingestellt hat, kann man nicht im klassischen Sinne von einer Temperatur sprechen. Diese stellt sich erst über weitere Streuprozesse ein, bei denen jedoch keine freien Ladungsträger vernichtet werden. Die überschüssige Energie wird dabei in Form von Gitterschwingungen abgegeben. Dieses erfolgt hauptsächlich als longitudinal optische (LO) Phononen [28].

Bei den Streuprozessen ändern sich sowohl die Energie als auch der Impuls der freien Ladungsträger. Dadurch stellt sich eine Fermi-Dirac-Verteilung ein [29]. Erst wenn sich diese eingestellt hat, kann man klassisch von einer Temperatur der freien Ladungsträger sprechen.

Die Zeitskala für den Prozess der Thermalisierung liegt im Bereich der Stoßzeit der freien Ladungsträger. Sie ist somit davon abhängig, wie viel kinetische Energie die stoßenden Ladungsträger haben. Ist diese sehr hoch, stoßen die Ladungsträger innerhalb weniger Femtosekunden. Liegt die kinetische Energie in der Nähe der Fermi-Energie, beträgt die Stoßzeit einige hundert Femtosekunden [30]. Die Wahrscheinlichkeit, dass Ladungsträger miteinander oder mit Phononen stoßen, nimmt zudem mit steigender Anzahl an freien Ladungsträgern zu. Dieser Zunahme wirken bei sehr hohen Ladungsträgerdichten Abschirmungseffekte entgegen. In verschiedenen Experimenten wurde eine charakteristische Stoßzeit bei moderaten Ladungsträgerdichten unterhalb von $1 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ von etwa 100 fs bis 300 fs für Wellenlängen zwischen 400 nm und 800 nm und Pulsdauern von 25 fs bis 800 fs ermittelt [25; 31–34]. Eine sehr viel kürzere Stoßzeit im Silizium von etwa 10 fs konnte bei einer Ladungsträgerdichte von rund $1 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ beobachtet werden [35].

Auch die bei der Thermalisierung der freien Ladungsträger emittierten LO-Phononen befinden sich zunächst nicht in einer thermischen Verteilung. Damit von einer definierten Temperatur des Gitters in einem Gebiet gesprochen werden kann, müssen auch die Phononen zunächst im thermischen Gleichgewicht sein. Dieses stellt sich aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den Phononen ein. Experimentell wurde beobachtet, dass die hierfür benötigte Zeit im Bereich der Schwingungsdauer der LO-Phononen von etwa 70 fs liegt ($\lambda=620 \text{ nm}$, $\tau=90 \text{ fs}$) [36].

Nachdem sowohl die freien Ladungsträger als auch die Phononen untereinander im thermischen Gleichgewicht sind, haben diese beiden Systeme unterschiedliche Temperaturen. Eine gemeinsame Temperatur zwischen den freien Ladungsträgern und dem Gitter stellt sich durch Streuung zwischen den freien Ladungsträgern und den Phononen ein. Da die emittierte Energie der Phononen gering im Vergleich zur kinetischen Energie des Elektronensystems ist, sind hierfür sehr viele Streuprozesse notwendig [37].

Die Ladungsträger-Phonon-Relaxationszeit beträgt im Silizium bis zu einer freien Ladungsträgerdichte von etwa $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ nahezu konstant 240 fs und steigt bei höheren freien Ladungsträgerdichten schnell an (ca. 900 fs bei $1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) [38]. Entsprechende Werte wurden auch in weiteren Experimenten beobachtet [25; 39]. Relaxationszeiten von rund 1 ps wurden unter anderem in [32; 40–42] publiziert.

2.7 Rekombinationsprozesse und Diffusion

Durch die im letzten Kapitel beschriebenen Streuprozesse gleichen sich die Temperaturen der freien Ladungsträger und des Gitters einander an. Nachdem dies geschehen ist, befinden sich Metalle im selben Zustand wie nach einem rein thermischen Heizen in einem Ofen. Anders sieht das bei Festkörpern mit einer Bandlücke aus. Obwohl sich eine einheitliche Temperatur zwischen dem Gitter und den freien Ladungsträgern eingestellt hat, gibt es noch immer einen deutlichen Überschuss an freien Ladungsträgern. Dieser Überschuss wird anschließend durch Rekombinationsprozesse und Ladungsträgerdiffusion abgebaut.

Bei den Rekombinationsprozessen wird zwischen strahlenden und nichtstrahlenden Prozessen unterschieden. Von einer strahlenden Rekombination spricht man, wenn ein Elektron vom Leitungsband ins Valenzband unter Abgabe eines Photons relaxiert. Hierbei handelt es sich um den inversen Prozess zur Interbandanregung. Als Folge dieses Prozesses nimmt sowohl die Anzahl der freien Ladungsträger als auch die Gesamtenergie der freien Ladungsträger ab.

Zu den nichtstrahlenden Prozessen zählt unter anderem die Auger-Rekombination. Auch hier rekombinieren die freien Elektronen wieder mit den Löchern. Anders als bei der strahlenden Rekombination wird jedoch die überschüssige kinetische Energie an einen dritten freien Ladungsträger abgegeben, weshalb sich die Gesamtenergie der freien Ladungsträger nicht ändert. Da bei dieser Art der Rekombination drei Ladungsträger involviert sind, nimmt ihre Wahrscheinlichkeit mit zunehmender Ladungsträgerdichte zu. Die charakteristische Zeit für solche Rekombinationen liegt im Bereich von einigen hundert Pikosekunden [43].

Weitere nichtstrahlende Prozesse sind Oberflächen- und Störstellenrekombinationen. Bei diesen Prozessen rekombinieren die freien Ladungsträger mit anderen freien Ladungsträgern, deren Energieniveaus sich innerhalb der Bandlücke befinden. Diese eigentlich verbotenen Energieniveaus entstehen durch Defekte im Gitter oder nicht abgesättigte Bindungsstellen an der Probenoberfläche. Sowohl bei der Oberflächen- als auch bei der Störstellenrekombination nehmen die Anzahl und die Gesamtenergie der freien Ladungsträger ab.

Im Unterschied zur Rekombination nimmt die Anzahl der freien Ladungsträger in einem Material durch deren Diffusion in das umliegende unbestrahlte Gebiet nicht ab. Es findet nur eine Umverteilung innerhalb des Materials statt, wobei die Ladungsträgerdichte im bestrahlten Gebiet geringer und in dessen Umgebung höher wird. Die Diffusion erfolgt dabei immer von Gebieten hoher Anregungsdichte in Gebiete geringer Anregungsdichte. Näherungsweise beträgt die Diffusionslänge

$$\Delta z(t) \approx \sqrt{2D_N t} \quad (2.19)$$

mit der Diffusionskonstante D_N . Die Diffusionskonstante von Silizium liegt im Bereich von $100 \text{ cm}^2/\text{s}$, was in etwa einer Diffusionslänge von $30 \text{ nm}/\text{fs}$ entspricht [8].

Aufgrund der zuvor beschriebenen Streu-, Rekombinations- und Diffusionsprozesse stellt sich eine Gleichgewichtstemperatur zwischen dem System der freien Ladungsträger und dem Gitter ein. Wenn sich die Gittertemperatur anschließend lokal oberhalb der Schmelz- bzw. Verdampfungstemperatur befindet, kann der Festkörper an diesen Stellen thermisch schmelzen bzw. verdampfen.

Unabhängig davon tritt immer thermische Diffusion auf, wenn die Temperatur des Materials höher als die Umgebungstemperatur ist. Bei dieser wird ein Teil der Wärme an die kühlere Umgebung abgegeben. Die thermische Diffusionskonstante ist hierbei sehr viel kleiner als die Diffusionskonstante der freien Ladungsträger. Bei Silizium beträgt sie etwa $0,8 \text{ cm}^2/\text{s}$ bei Raumtemperatur und weniger als $0,2 \text{ cm}^2/\text{s}$ bei Temperaturen oberhalb von 1.000 K [44].

Fällt die Temperatur von verdampftem Material unter die Verdampfungstemperatur, kann es wieder an der bestrahlten Materialoberfläche oder aber auch an einem anderen Ort kondensieren. Im zweiten Fall handelt es sich um eine Ablation. Durch ein weiteres Abkühlen des jetzt flüssigen Materials unter die Schmelztemperatur erstarrt dieses wieder. Dabei ist es möglich, dass sich die Atome in einer anderen Gitterstruktur als vor der Bestrahlung anordnen. Beispielsweise kann es anschließend amorph statt kristallin sein [45].

2.8 Thermische und nichtthermische Struktureffekte

In den letzten Kapiteln wurden die verschiedenen Prozesse der Anregung, Thermalisierung und Rekombination von Ladungsträgern mit den für sie typischen Zeitskalen beschrieben, wie man sie während und nach der Bestrahlung mit Laserlicht beobachten kann. Wenn die Laserimpulse wesentlich länger als diese Zeiten sind, können die freien Ladungsträger und das Gitter schon während der Bestrahlung thermalisieren. Ein Teil der absorbierten Energie wird demnach bereits innerhalb des Bestrahlungszeitraums in Wärme umgewandelt. Dabei kann das Material eine Temperatur oberhalb seiner Schmelz- bzw. Verdampfungstemperatur erreichen und dadurch lokal in diesem Gebiet thermisch schmelzen bzw. verdampfen. Diese thermischen Prozesse dominieren die Zerstörung des Gitters ab einer Pulsdauer von etwa 100 ps [46].

Wird eine Probe mit Femtosekundenimpulsen bestrahlt, kann sich in der Regel während der Bestrahlung kein thermisches Gleichgewicht zwischen den freien Ladungsträgern und dem Gitter einstellen. Sowohl Thermalisierungs- als auch Rekombinationsprozesse können somit in dieser Zeit vernachlässigt werden. Das hat zur Folge, dass bei gleicher lokaler Energiefluenz sehr viel höhere Ladungsträgerdichten erzeugt werden können, als es mit längeren Laserimpulsen möglich wäre. Dadurch verändert sich die Charakteristik der Laser-Materie-Wechselwirkung und wird quasi unabhängig davon, welches Material bestrahlt wird [47]. Diese Tatsache konnte in vielen unabhängigen theoretischen und experimentellen Untersuchungen beobachtet werden [48–58].

Während der Bestrahlung von Materialien mit einer Bandlücke werden zunächst freie Ladungsträger durch Intradbandübergänge erzeugt. Diese können anschließend ebenfalls Photonen absorbieren, wodurch sich ihre kinetische Energie deutlich erhöht [59–61]. Bei ausreichend kurzen Pulsdauern von weniger als 40 fs [62] hat der Prozess der Stoßionisation nur einen sehr geringen Einfluss auf die Erzeugung von freien Ladungsträgern [63–65]. Die notwendige lokale Energiefluenz zur Erzeugung einer definierten Ladungsträgerdichte ist daher sehr scharf definiert [62].

Bei Pulsdauern oberhalb von 40 fs können die freien Ladungsträger mit einer ausreichend hohen kinetischen Energie weitere freie Ladungsträger über Stoßionisation erzeugen. Bei sehr hohen Intensitäten kann dies zu einem Avalanche-Prozess führen [66; 67]. Aufgrund der nichtlinearen Absorptionsprozesse ergibt sich eine sehr steile räumliche Ladungsträgerverteilung an der Oberfläche des bestrahlten Gebietes [68].

In verschiedenen Pump-Probe-Experimenten konnte gezeigt werden, dass sich auch Materialien mit einer Bandlücke metallisch verhalten, wenn die freie Ladungsträgerdichte an der Oberfläche hoch genug ist. In diesem Fall kann die Änderung der Reflexion in erster Näherung mit dem Drude-Modell beschrieben werden [68; 69].

Übersteigt die freie Ladungsträgerdichte einen kritischen Wert, führt dies zur Ablation des Materials in diesem Gebiet [63–65]. Dieser kritische Wert liegt in etwa im Bereich zwischen $6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und $2 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ für Wellenlängen zwischen 500 nm und 1.064 nm und wurde sowohl für transparente Materialien als auch verschiedene Halbleiter ermittelt [9–11; 70–72]. Ein deutlich höherer Wert von $8 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ wurde für Silizium bei einer Wellenlänge von 310 nm herausgefunden [10].

Die Ursache für die Ablation oberhalb der kritischen Ladungsträgerdichte wurde bislang nicht eindeutig geklärt. Sehr oft wird die These vertreten, dass die Ablation mit ultrakurzen Laserimpulsen ein nichtthermischer Prozess ist [73–75], bei dem das Schmelzen bzw. die Ablation des Materials innerhalb weniger hundert Femtosekunden stattfindet [58; 76–78]. In dieser Zeit führt die hohe Anzahl an freien Ladungsträgern dazu, dass das Gitter destabilisiert wird.

Silizium hat im Grundzustand beispielsweise etwa $2 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ Valenzelektronen. Wenn also die kritische Ladungsträgerdichte im Silizium erreicht wird, befinden sich mehrere Prozent der Valenzelektronen im Leitungsband. Zudem liegt die Temperatur der freien Ladungsträger in einer Größenordnung von 25.000 K [79]. Die hohe Anregungsdichte führt dazu, dass die kovalenten Bindungen im bestrahlten Material geschwächt werden und dass die Ionen im bestrahlten Gebiet stärker miteinander wechselwirken. Diese Wechselwirkung verursacht eine erhebliche Auslenkung der Ionen aus ihrer Ruhelage. Bei einer freien Ladungsträgerdichte von etwa 15 bis 20 Prozent der Valenzelektronen beträgt die durchschnittliche Auslenkung der Ionen bereits mehr als 0,1 nm, was in etwa dem halben Atomabstand im Silizium entspricht [80]. Dieser Zustand der Auslenkung stellt sich innerhalb von etwa 120 fs ein und führt zu einer starken Anregung der transversal akustischen und der longitudinal optischen Phononen, was zu einer Zerstörung der Gitterstruktur führen kann [81; 82].

Nichtthermisch lässt sich die Zerstörung folgendermaßen erklären: Durch die starke Auslenkung der Ionen erhöht sich der Druck innerhalb des bestrahlten Gebietes. Da sich nicht mehr genügend gebundene Ladungsträger zur Stabilisierung der transversal akustischen Phononenmode im Gitter befinden, kann der Kristall den Schubkräften der Ionen nicht mehr standhalten und verliert seine Ordnung [9]. Der gesamte Prozess findet bereits statt, bevor sich eine Gittertemperatur oberhalb der Schmelztemperatur einstellen kann [83]. Der hohe Druck im bestrahlten Gebiet sorgt im Anschluss dafür, dass sich das Material adiabatisch ausbreitet und somit die Temperatur im bestrahlten Gebiet abnimmt. Die Geschwindigkeit der Ausbreitung ist hierbei durch die Schallgeschwindigkeit begrenzt und geschieht innerhalb einiger Pikosekunden. Die Temperatur beim nichtthermischen Schmelzen entspricht einer Gleichgewichtstemperatur, die weit unterhalb der thermischen Schmelztemperatur liegt [74; 84; 85].

Im Gegensatz zu dieser Beschreibung gibt es auch den Ansatz, dass die Wechselwirkung der Ionen zu einem ultraschnellen Heizen des Materials führt [67]. Die Ursache hierfür ist zunächst wieder die Wechselwirkung der Ionen untereinander, welche zur Folge hat, dass diese Ionen kinetische Energie aus dem Elektronensystem aufnehmen. Dadurch stellt sich nach etwa 100 fs eine Gittertemperatur oberhalb der Schmelz- bzw. Verdampfungstemperatur ein. Bereits weniger als 100 fs später befindet sich dann das System im thermischen Gleichgewicht und das Material ist flüssig bzw. gasförmig [79].

In einer Reihe von theoretischen und experimentellen Untersuchungen wurden die minimal notwendigen lokalen Energiefluenzen für das Schmelzen sowie für die Ablation von Silizium bei einer Wellenlänge von 620 nm und Pulsdauern um die 100 fs bestimmt. Für das Schmelzen beträgt diese unabhängig von der Kristallrichtung zwischen 140 mJ/cm^2 und 170 mJ/cm^2 [11; 67; 68; 84] und für die Ablation etwa 280 mJ/cm^2 bis 300 mJ/cm^2 [67; 84].

In weiteren Untersuchungen wurde gezeigt, dass diese unteren Schwellenwerte bei kleineren Wellenlängen aufgrund der größeren Photoionisation abnehmen [34]. Eine Abnahme der Schwellenenergiefluenzen tritt ebenfalls bei kürzeren Pulsdauern auf. Das liegt sowohl an der Zunahme der Lichtintensität als auch an der Tatsache, dass während der Bestrahlung weniger Wechselwirkungen stattfinden können [86; 87]. Werden Laserimpulse mit Pulsdauern im Pikosekundenbereich verwendet, ist die zuletzt beschriebene Abhängigkeit bei Wellenlängen mit Photonenenergien knapp oberhalb der Bandlücke deutlich größer als bei Wellenlängen mit sehr viel größeren Photonenenergien. Der Grund hierfür ist, dass im ersten Fall die Zwei-Photonen-Absorption und die freie Ladungsträgerabsorption dominieren [33]. Eine Abhängigkeit des Schwellenwertes vom Fokalradius im Bereich zwischen $200 \mu\text{m}$ und $500 \mu\text{m}$ konnte nicht nachgewiesen werden [88].

Zum Abschluss dieses Kapitels sei noch darauf hingewiesen, dass die Zeit zwischen dem Schmelzen bzw. dem Verdampfen und dem Rekristallisieren eines Material im Bereich von einigen Nanosekunden liegt [11; 77].

2.9 Anregung von Schwingungsmoden

Neben der Anregung von gebundenen und freien Ladungsträgern eines Materials kann Licht auch über resonante Anregung von Schwingungsmoden absorbiert werden. Dabei führt die absorbierte Energie des Lichts dazu, dass sich der Abstand zwischen den einzelnen beteiligten Atomen verändert. Die zugehörigen Resonanzfrequenzen liegen in der Regel im Bereich des infraroten Lichts.

In dieser Arbeit wird untersucht, ob eine vollständige selektive Ablation von SiO_2 auf Silizium möglich ist, wenn man eine Si-O-Si-Schwingungsmode resonant mit ultrakurzen Laserimpulsen bestrahlt. Diese Schwingungsmoden liegen bei etwa 450 cm^{-1} (Schaukelschwingung), 810 cm^{-1} (Deformationsschwingung) und 1.075 cm^{-1} (Streckschwingung) [89].

In früheren Experimenten wurde beobachtet, dass das Schmelzen eines Materials durch direktes Anregen solcher Schwingungen mit ultrakurzen Laserimpulsen im Femtosekundenbereich möglich ist. $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{3/2}\text{MnO}_4$ konnte beispielsweise noch während der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $16\text{ }\mu\text{m}$ geschmolzen werden. Bei dieser Wellenlänge befindet sich die Resonanzfrequenz der Streckschwingung dieses Materials [90].

2.10 Ablation von SiO_2 und Si_xN_y auf Silizium

In der Literatur sind bereits verschiedene Experimente anderer Arbeitsgruppen beschrieben worden, die sich mit der Ablation von SiO_2 und Si_xN_y von Silizium mittels Laserbestrahlung beschäftigt haben. Bei diesen wurden immer Wellenlängen verwendet, die direkt vom Silizium absorbiert werden können, bei denen jedoch die dielektrischen Schichten transparent sind. An dieser Stelle sollen einige wichtige Erkenntnisse aus diesen Studien vorgestellt werden. Die wohl wichtigste davon ist, dass bei der Ablation von dielektrischen Schichten mit Pulsdauern im Pikosekundenbereich im Vergleich zu längeren Pulsdauern weniger Schädigungen im Silizium erzeugt werden [16].

Schon 1984 wurde mithilfe der Pump-Probe-Technik die Ablation einer 41 nm und einer 210 nm dicken Schicht SiO_2 von Silizium untersucht [91]. Dabei konnte beobachtet werden, dass die Kristallorientierung des Siliziums keinen wesentlichen Einfluss auf die Ablation hat. Zudem konnte kein Einfluss der 41 nm dicken Schicht SiO_2 auf die minimal notwendige lokale Energiefluenz für das Schmelzen des Siliziums im Vergleich zu reinem Silizium festgestellt werden. Diese betrug bei der verwendeten Wellenlänge von 532 nm und einer Pulsdauer von 20 ps etwa 200 mJ/cm^2 . Bei der Probe mit der deutlich dickeren Schicht SiO_2 von 210 nm konnte hingegen ein etwa 10 Prozent höherer Wert ermittelt werden. Das wurde auf eine stärkere Wärmediffusion in das SiO_2 zurückgeführt.

Im selben Pump-Probe-Experiment konnte keine schädigungsfreie Ablation des SiO_2 beobachtet werden, da während der Ablation immer eine zusätzliche Schicht geschmolzenen Siliziums nachweisbar war. Die lokal notwendige Energiefluenz für die Ablation der

dünnen Schicht SiO_2 betrug in diesem Experiment 260 mJ/cm^2 . Als Ursache für die Ablation wurde eine Druckerhöhung an der Grenzschicht zwischen dem Silizium und dem SiO_2 ausgemacht, die zum Absprengen der dielektrischen Schicht führte. Diese war eine Folge des Verdampfens eines Teils des Siliziums in diesem Gebiet. Bei lokalen Energiefluenzen oberhalb von 200 mJ/cm^2 und unterhalb von 260 mJ/cm^2 konnte ein Schmelzen des Siliziums beobachtet werden, was jedoch nicht zur Ablation des SiO_2 führte. Das geschmolzene Silizium erstarrte anschließend in amorpher Form aufgrund von Wärmediffusion.

Ein ähnliches Ergebnis konnte bei derselben Wellenlänge von $\lambda=532 \text{ nm}$ und einer Pulsdauer von 9 ps und Si_xN_y als dielektrischer Schicht beobachtet werden. In diesem Experiment wurde mittels Transmissionselektronenmikroskopie eine dünne modifizierte Schicht mit Kristalldefekten von rund 20 nm im geöffneten Gebiet und etwa 5 nm im bestrahlten Gebiet unterhalb der verwendeten dielektrischen Schicht beobachtet [92]. Zudem konnte gezeigt werden, dass die minimal notwendige lokale Energiefluenz für die Ablation einer dielektrischen Schicht mit abnehmender Wellenlänge zwischen $\lambda=1.064 \text{ nm}$ und $\lambda=355 \text{ nm}$ ebenfalls deutlich abnimmt [17]. Die Ablation des Si_xN_y wurde auch hier damit erklärt, dass verdampftes Silizium unterhalb der dielektrischen Schicht zu einer lokalen Druckerhöhung führt und als Folge das Si_xN_y absprengt. In dieser Arbeit wurde die These vertreten, dass die nichtlineare Absorption innerhalb des Si_xN_y keinen Einfluss auf den Ablationsprozess hat.

Mittels Pump-Probe-Mikroskopie wurde in einem weiteren Experiment die Geschwindigkeit des SiO_2 während des Absprengens bestimmt [93]. Dabei konnte eine Abhängigkeit von der Schichtdicke des SiO_2 festgestellt werden. Die ermittelten Werte lagen dabei zwischen rund 3.000 m/s bei einer Schichtdicke von 20 nm und 200 m/s bei einer Schichtdicke von 1.200 nm . Bei einer Schichtdicke von 100 nm betrug die Geschwindigkeit des SiO_2 bei der Ablation etwa 1.900 m/s . In dem Experiment wurde eine Wellenlänge von 775 nm und eine Pulsdauer von etwa 150 fs zur Materialbearbeitung benutzt. Mit zunehmender Energiefluenz konnte in dieser Arbeit zunächst eine Aufwölbung und später eine Ablation beobachtet werden. Hierbei wurde sowohl an der Oberfläche des geöffneten Materials als auch an der Oberfläche des Substrats flüssiges Silizium beobachtet.

In den soeben beschriebenen Studien wurden fast ausschließlich Laserimpulse mit Pulsdauern oberhalb der Ladungsträger-Phonon-Relaxationszeit von etwa 1 ps verwendet. Das bedeutet, dass bereits während der Bestrahlung Thermalisierungsprozesse eingesetzt haben müssen. Zudem wurden bei allen Experimenten Wellenlängen benutzt, deren Photonenenergie größer als die indirekte Bandlücke des Siliziums aber kleiner als die Bandlücke der dielektrischen Schichten war. Mit diesen Laserparametern konnte zwar eine schädigungsarme jedoch keine schädigungsfreie Ablation der Dielektrika beobachtet werden.

In den hier vorgestellten Experimenten werden deshalb Laserimpulse mit Pulsdauern im Femtosekundenbereich verwendet. Da diese kürzer als die Ladungsträger-Phonon-Relaxationszeit sind, können Thermalisierungsprozesse während der Bestrahlung vernachlässigt werden. Ob dadurch eine schädigungsfreie Ablation dielektrischer Schichten möglich ist, ist eine der wesentlichen Fragestellungen dieser Arbeit.

Um den Einfluss der Pulsdauer bei ultrakurzen Laserimpulsen beurteilen zu können, werden diese bei sonst gleichen Laserparametern variiert. Auch eine Variation der Wellenlängen in einem deutlich größeren Bereich als in den früheren Studien ist Bestandteil dieser Untersuchung. Durch diese sind zusätzlich zu bislang untersuchten Intradbandanregungen im Silizium sowohl Intradbandanregungen als auch eine Anregung von Schwingungsmoden in einzelnen dielektrischen Schichten möglich. Ob über diese Anregungsmechanismen eine vollständige selektive und schädigungsfreie Ablation der dielektrischen Schichten erreicht werden kann, wird am Ende der Arbeit diskutiert.

Um die besten Laserparameter für eine schädigungsfreie Ablation und die jeweiligen Einflüsse der einzelnen Parameter auf den Ablationsprozess bestimmen zu können, wird die Charakterisierung der bestrahlten Flächen auf ihre optischen und strukturellen Eigenschaften sowie auf Gitterdefekte möglichst genau durchgeführt.

3 Experimentelle Methoden und Versuchsaufbau

Die Experimente in dieser Arbeit wurden an Siliziumsubstraten durchgeführt, auf die verschiedene dünne dielektrische Schichten aufgebracht wurden. Bei den dielektrischen Schichten handelte es sich um Siliziumdioxid, Siliziumnitrid und Aluminiumoxid. Diese Proben und deren optische Eigenschaften werden im ersten Teil dieses Kapitels beschrieben. Im Anschluss daran wird der Versuchsaufbau erläutert. Hierbei wird unter anderem auf die unterschiedlichen genutzten Lasersysteme und die Charakterisierung der Strahlparameter der jeweiligen Laserbündel näher eingegangen.

In dieser Arbeit ist die Bestimmung von lokalen Schwellenergiefluenzen ein wichtiger Teil der Charakterisierung der bestrahlten Proben. Diese Schwellenergiefluenzen werden am Ende dieses Kapitels definiert und deren experimentelle Bestimmung ausführlich erläutert.

3.1 Probenbeschreibung

Um den Ablationsprozess von dielektrischen Schichten auf Silizium allgemein beschreiben zu können, wurden verschiedene dielektrische Schichten mit ähnlichen Schichtdicken auf plane p-dotierte Wafer aufgebracht. Bei den Dielektrika handelte es sich um thermisch gewachsenes Siliziumdioxid (SiO_2), um plasmaunterstütztes chemisch gasphasenabgeschiedenes Siliziumnitrid (PECVD- Si_xN_y , kurz: Si_xN_y) und atomlagenabgeschiedenes Aluminiumoxid (ALD- Al_2O_3 , kurz: Al_2O_3). Die Proben mit dem SiO_2 und dem Si_xN_y wurden von der Firma Q-Cells zur Verfügung gestellt, die Proben mit dem Al_2O_3 wurden in der Arbeitsgruppe „Mikrostrukturiertes Materialdesign“ an der Universität Halle-Wittenberg hergestellt.

Die Schichtdicken der verschiedenen verwendeten dielektrischen Schichten wurden mithilfe der Spektral-Ellipsometrie bestimmt, wobei jeweils fünf Stellen auf jeder Probe untersucht wurden. Die so ermittelten Schichtdicken betragen 103 nm beim SiO_2 , 107 nm beim Si_xN_y und 96 nm beim Al_2O_3 . Die Abweichung der Schichtdicke an den unterschiedlichen Stellen innerhalb der jeweiligen Proben lag jeweils unterhalb von 1 Prozent.

In der Photovoltaik werden dielektrische Schichten mit ähnlicher Dicke als Antireflexschichten verwendet, da aufgrund von Interferenzen an den geringen Schichtdicken der

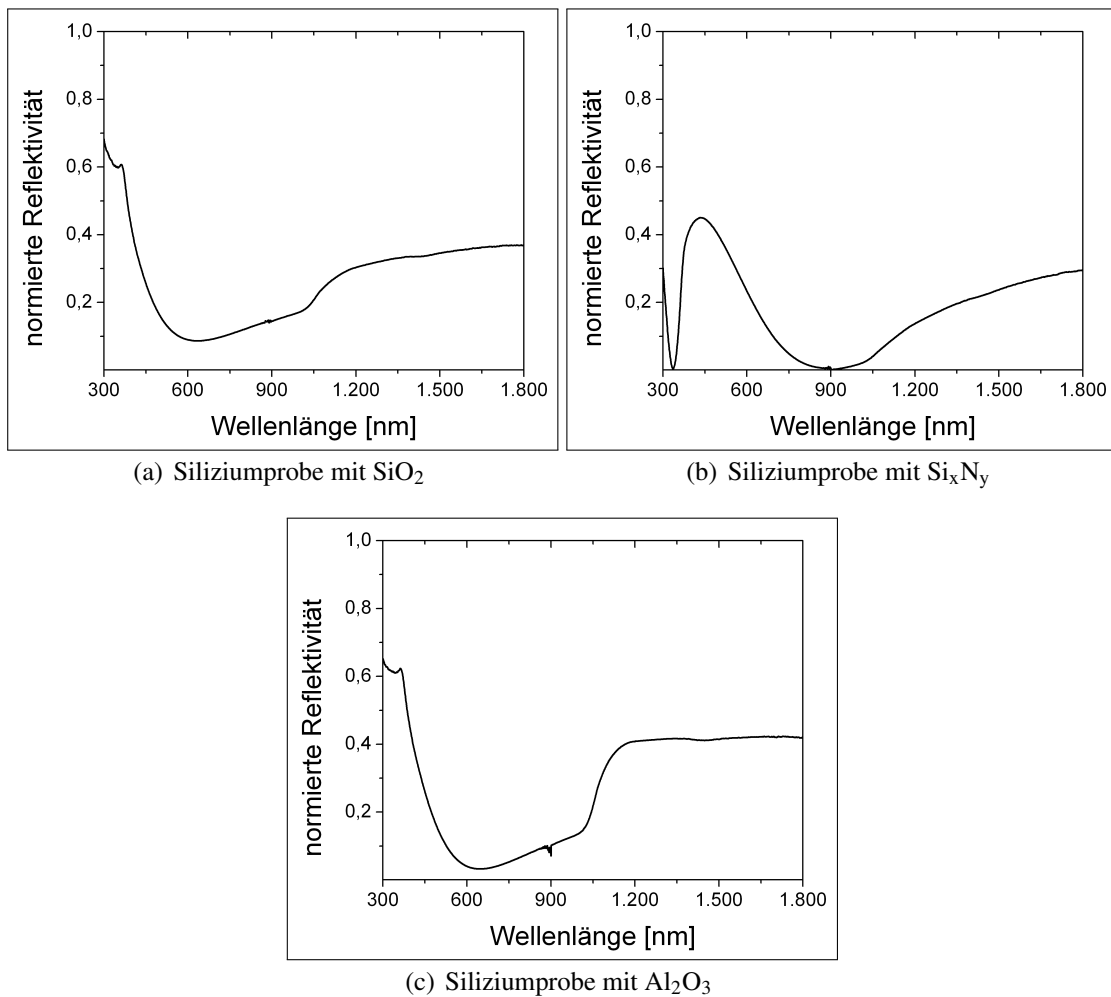


Abbildung 3.1: Mittels UV/VIS-Spektroskopie ermittelte wellenlängenabhängige Reflexion der in dieser Arbeit verwendeten Proben.

Dielektrika die Wellenlänge einen sehr großen Einfluss auf den Oberflächenreflexionsgrad hat. Durch Variation der Schichtdicke kann man somit den Lichteintrag ins Silizium optimieren. Die wellenlängenabhängige Reflexion der planen Proben wurde mittels UV/VIS-Spektroskopie (V-670 SPECTROPHOTOMETER der Firma Jasco) für den Wellenlängenbereich 300 nm - 1.800 nm bestimmt (Abbildung 3.1).

Zudem wurden Transmissionsspektren von reinem Silizium und der Siliziumprobe mit SiO₂ als Dielektrikum mit einem Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (TENSOR 37 der Firma Bruker) im Bereich zwischen 800 cm⁻¹ - 2.000 cm⁻¹ aufgenommen. Um Unterschiede in der Absorption zu bestimmen, wurde anschließend das Spektrum des SiO₂ von dem des Siliziums abgezogen und so ein Differenzspektrum ermittelt (Abbildung 3.2). In diesem ist eine Zunahme der Absorption im SiO₂ zwischen 1.000 cm⁻¹ und 1.300 cm⁻¹ mit einem Maximum bei etwa 1.080 cm⁻¹ bzw. 9,26 μm erkennbar. Die Absorption erfolgt bei dieser Wellenlänge durch Anregung der Si-O-Si-Streckschwingung

[89]. Ob eine direkte Ablation des SiO_2 durch intensive Anregung dieser Streckschwingung möglich ist, wird in Kapitel 4.2.3 genauer untersucht.

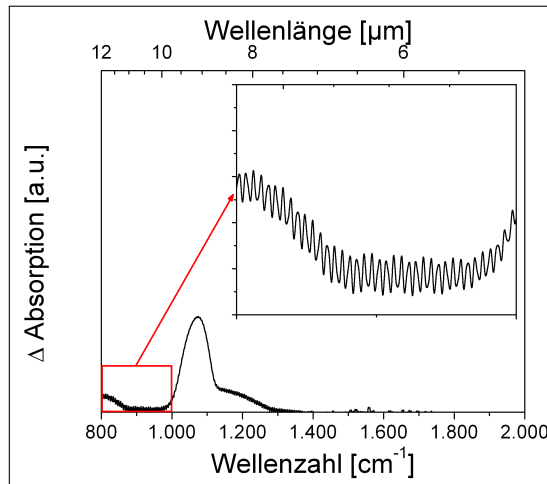


Abbildung 3.2: Differenzspektrum der Transmissionen von reinem Silizium und Silizium mit SiO_2 ; zwischen 1.000 cm^{-1} und 1.300 cm^{-1} ist die Transmission des Siliziums größer als die des SiO_2 mit einem Maximum bei etwa 1.080 cm^{-1} bzw. $9,26 \mu\text{m}$; Modulation der wellenlängenabhängigen Transmission durch schichtdickenbedingte Interferenz am Silizium.

Zusätzlich konnte mithilfe der Modulationsfrequenz, die im vergrößerten Bild in Abbildung 3.2 erkennbar ist, die Schichtdicke des Siliziums ermittelt werden. Dazu wurde die Gleichung 2.12 verwendet. Die Brechzahl von Silizium im mittleren Infrarot liegt bei etwa 3,42 [94]. Hieraus ergibt sich eine Schichtdicke des Siliziums von ungefähr $285 \mu\text{m}$. Dieser Wert ist in sehr guter Übereinstimmung mit der zusätzlich mit einem Messschieber bestimmten Dicke von 280 bis $290 \mu\text{m}$.

3.2 Versuchsaufbau und -durchführung

In dieser Arbeit wurden für die Ablationsexperimente vier verschiedene Ultrakurzpuls-Lasersysteme eingesetzt. Bei drei dieser Systeme handelte es sich um Ti:Saphir-Lasersysteme (zwei SPITFIRE der Firma Spectra Physics und ein LEGEND der Firma Coherent). Alle Ti:Saphir-Lasersysteme emittieren ultrakurze Laserimpulse mit einer Wellenlänge von 800 nm.

Die Halbwertsbreite der Pulsdauer sowie die maximale Pulsenergie E_{max} bei einer Wiederholrate $f=1 \text{ kHz}$ betrug bei einem SPITFIRE etwa 50 fs und $170 \mu\text{J}$ und bei dem anderen SPITFIRE 150 fs und 1 mJ. Beim LEGEND betrug E_{max} bei $f=1 \text{ kHz}$ etwa 3 mJ. Die Pulsdauer konnte bei diesem System zwischen 700 fs und 2.000 fs variiert werden. Die Variation geschah hierbei im Stretcher-Compressor-Aufbau: Grundsätzlich wird der Laserstrahl im Stretcher als erstes mit einem Gitter räumlich aufgeweitet. Die Strahlen

bei den verschiedenen Wellenlängen werden anschließend wieder räumlich zusammengeführt, nachdem sie unterschiedliche Weglängen zurückgelegt haben. Der Laserstrahl hat jetzt einen Chirp. Nach dem Durchlaufen des regenerativen Verstärkers wird derselbe Prozess im Compressor-Aufbau invers wiederholt, wodurch man wieder einen bandbreitenbegrenzten Impuls erhält. Aufgrund der Unschärferelation wird die Pulsdauer eines solchen Impulses mit abnehmender spektraler Breite länger. Um die Pulsdauer zu variieren, wird deshalb ein Teil des im Stretcher-Aufbau räumlich aufgeweiteten Spektrums mit einer Maske abgeschnitten, wodurch die Pulsdauer größer wird. Die Verlängerung des Impulses führt also nicht zu einem Chirp, welcher möglicherweise einen Einfluss auf die experimentellen Ergebnisse haben könnte.

Zusätzlich zu den Ti:Saphir-Lasersystemen wurde ein Yb:KGW-Lasersystem (PHAROS der Firma Light Conversion) mit einer Wellenlänge von 1.030 nm und einer Pulsdauer von ungefähr 270 fs verwendet. Bei diesem betrug die maximale Pulsenergie E_{max} bei einer Wiederholrate $f=50$ kHz etwa 120 μ J. Die Pulsdauern aller Lasersysteme wurden mithilfe der Autokorrelation bestimmt. Die Messungenauigkeit betrug hierbei etwa 10 Prozent.

Neben den fundamentalen Wellenlängen der beschriebenen Lasersysteme standen durch verschiedene Frequenzkonversionen auch andere Wellenlängen für die Experimente zur Verfügung. Die Frequenzverdopplung der Laserimpulse des Yb:KGW-Lasersystems erfolgte dabei mit einem Frequenzvervielfacher (HIRO der Firma Light Conversion). Die Wellenlänge der Laserimpulse des Lasersystems LEGEND konnte durch die Verwendung eines optischen parametrischen Verstärkers (TOPAS-C der Firma Light Conversion) zwischen 3 μ m und 12,5 μ m durchgestimmt werden. Eigenaufbauten mit nichtlinearen Kristallen wurden zur Frequenzverdopplung der Laserimpulse des Lasersystems SPITFIRE mit der Pulsdauern 50 fs bzw. zur Frequenzverdreifachung der Laserimpulse des Lasersystems SPITFIRE mit der Pulsdauer 150 fs benutzt.

Um eine exakte Charakterisierung des Ablationsmechanismus durchführen zu können, ist eine genaue Kenntnis des jeweiligen Bündelprofils des Laserstrahls notwendig. Nur wenn die Intensitätsverteilung im Laserstrahl in möglichst guter Näherung gaußförmig ist, kann die später in Kapitel 3.3 erläuterte Methode zur Bestimmung der Schwellenergiefluenzen genutzt werden.

Die beste Möglichkeit, aus einem nicht idealen Gaußstrahl einen möglichst idealen zu erzeugen, ist die Verwendung eines Raumfilters. Dabei wird der Laserstrahl auf eine Lochblende fokussiert, welche die höheren Raumfrequenzen des Gaußstrahls abschneidet. Der nun annähernd ideale Gaußstrahl kann die Lochblende passieren und wird im Anschluss mit einer zweiten Linse wieder kollimiert. Dieses Verfahren wurde zu Beginn der Experimente getestet. Dabei stellte sich heraus, dass die auf der Lochblende deponierte Energie der geblockten Laserstrahlung immer zur Zerstörung der Lochblende führt. Die Ursache hierfür war die für die Experimente notwendige hohe Energiedichte im Fokus. Dieser Aufbau konnte somit nicht für die Experimente verwendet werden.

Eine sehr viel geringere Energiedichte hat der Laserstrahl, wenn er nicht fokussiert wird. Deshalb wurde als Alternativmethode die Beugung des kollimierten Laserstrahls an einer kreisförmigen Öffnung ausgenutzt. Hierzu wurde eine Lochblende möglichst nah am Laser aufgebaut. Diese konnte stufenlos geschlossen werden. Eine zweite Lochblende wurde

in einem ausreichenden Abstand zur ersten aufgebaut und diente dazu, nur die Beugung 0-ter Ordnung des Laserstrahls passieren zu lassen und höhere Ordnungen zu blocken. Die so erzeugte Strahlform der Laserimpulse wurde mit einer USB-Kamera (U-EYE der Firma IDS-Imaging) aufgenommen, die eine Pixelgröße von $6 \mu\text{m}$ hat.

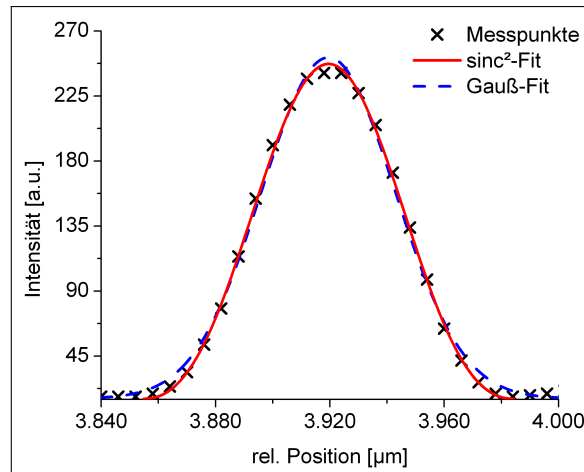


Abbildung 3.3: Vergleich der Strahlform (schwarze Kreuze) des Lasersystems SPITFIRE bei $\lambda = 800 \text{ nm}$ und $\tau = 50 \text{ fs}$ nach der Strahlformung mit zwei Lochblenden im kollimierten Strahlengang mit einer sinc^2 (rote durchgezogene Linie) und einer Gaußfunktion (blaue gestrichelte Linie).

In Abbildung 3.3 ist das so bestimmte Strahlprofil des Lasersystems SPITFIRE bei einer Wellenlänge von 800 nm und einer Pulsdauer von 50 fs nach der Strahlformung zu sehen (schwarze Kreuze). An dieses Strahlprofil wurde eine für die Beugung erwartete sinc^2 (rote durchgezogene Linie) und eine für die Experimente im Idealfall erwünschte Gaußfunktion (blaue gestrichelte Linie) angepasst.

Es ist erkennbar, dass beide Funktionen in weiten Teilen dem Strahlprofil folgen. Die Summe der Fehlerquadrate ist bei der sinc^2 -Funktion um etwa 9 Prozent geringer als die der Gaußfunktion. Dies war jedoch aufgrund der Methode zur Strahlformung zu erwarten. Das Bestimmtheitsmaß (R^2) lag bei der Anpassung mit der Gaußfunktion jedoch immer noch oberhalb von 0,99 (hier: 0,9965). Die wesentlichen Abweichungen sind sehr weit außen und direkt in der Mitte des Laserstrahls. Bei der später näher erläuterten Methode zur Bestimmung der Ablationsschwellen wird ein großer Bereich des Strahlprofils ausgenutzt. Da dieses in sehr guter Übereinstimmung mit der Gaußfunktion liegt, kann der Laserstrahl in dieser Arbeit als gaußförmig betrachtet werden.

Durch die Strahlformung mit zwei Lochblenden wird ein großer Teil der Pulsenergie geblockt und steht dem Experiment nicht zur Verfügung. Während anschließend bei den meisten Wellenlängen, so auch bei $\lambda=515 \text{ nm}$, die restliche Energie für die Versuche ausreichte, führte die Strahlformung bei $\lambda=1.030 \text{ nm}$ dazu, dass die Pulsenergie nicht mehr ausreichend hoch war, um die jeweiligen dielektrischen Schichten zu entfernen. Deshalb musste bei den Experimenten mit dem Lasersystem PHAROS bei $\lambda=1.030 \text{ nm}$ auf die Strahlformung verzichtet werden. Dasselbe gilt auch für die Experimente im UV und im

MIR. In den letzten beiden Fällen war es zudem wegen der Frequenzkonversionsstufen unvermeidbar, dass deren Strahlqualität schlechter geworden ist.

Die genaue Einstellung der Pulsenergie erfolgte bei nahezu allen Experimenten über einen variablen Abschwächer bestehend aus einer $\lambda/2$ -Platte, welche computergesteuert mit einer Genauigkeit von etwa 10^{-3} Grad gedreht werden konnte, und einen Dünnschichtpolarisator im Brewster-Winkel. Durch das Drehen der $\lambda/2$ -Platte wird die Polarisatonebene des Laserlichts gedreht. Der jeweilige Anteil des senkrecht polarisierten Lichts wird anschließend am Dünnschichtpolarisator reflektiert und der parallele Anteil transmittiert. Mit dieser Methode konnte die Pulsenergie mit einer Genauigkeit von etwa 3 Prozent eingestellt werden.

Während der Experimente bei $\lambda=1.030$ nm wurde die Pulsenergie direkt über den Diodenstrom des Lasersystems PHAROS eingestellt. Die Überwachung der Pulsenergie und die interne Nachregelung des Diodenstroms wurden durch eine Photodiode innerhalb des Lasers sichergestellt. Die für die Ablation verwendete Pulsenergie wurde in allen Experimenten mit einem pyroelektrischen Sensor der Firma Coherent gemessen. Da auch an den optischen Bauelementen wie Linsen und Spiegeln Energieverluste auftreten können, wurde die Energie immer hinter dem letzten optischen Bauelement bestimmt. Die Energie der in den Experimenten eingesetzten Laserimpulse konnte so erneut mit einer Genauigkeit von etwa 3 Prozent bestimmt werden.

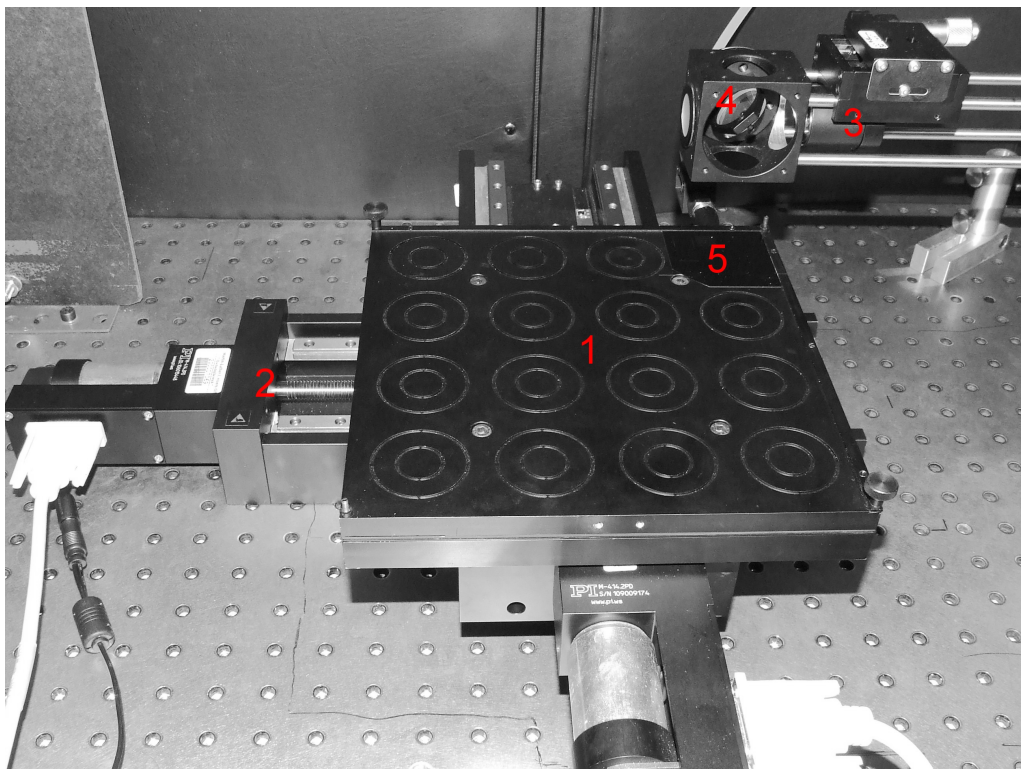


Abbildung 3.4: Aufbau: selbst entworfener Vakuumschuck (1) auf computergesteuertem X-Y-Tisch (2); an Mikrometertisch befestigte plankonvexe Linse (3); Umlenkspiegel (4); Probe (5).

Zum genauen Anfahren bestimmter Flächen wurde für die Bestrahlung ein computergesteuerter X-Y-Tisch verwendet (Abbildung 3.4 (2)). Die Steuerung des Tisches erfolgte über eine eigens hierfür geschriebene Software. Diese kann ebenfalls die für die Auskopplung von Laserimpulsen verantwortlichen Pockelszellen der jeweiligen Lasersysteme einzeln schalten. Dadurch ist es möglich, die Anzahl der Laserimpulse je Fläche zu kontrollieren. Um statistische Aussagen treffen zu können und um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sicherzustellen, wurden bei sämtlichen Experimenten mindestens 100 Flächen mit gleichen Laserparametern bestrahlt. Der Abstand zwischen den Flächen wurde dabei jeweils so gewählt, dass ein Überlappen der Laserimpulse ausgeschlossen werden konnte. Um sicher zu stellen, dass die Probe auf dem X-Y-Tisch nicht verrutschen kann und somit die definierten Punkt- und Linienabstände eingehalten werden, wurde als Teil der Arbeit eigens für dieses Experiment ein Vakuum-Chuck entworfen und gebaut (Abbildung 3.4 (1)). Dieser ist für Proben von 50 mm x 50 mm bis 200 mm x 200 mm geeignet.

Zur Fokussierung des Laserstrahls auf die Probe (Abbildung 3.4 (5)) wurde jeweils eine plankonvexe Linse benutzt. Diese wurde auf einem Mikrometertisch befestigt (Abbildung 3.4 (3)), um den Abstand zwischen der Probe und der Linse möglichst genau einstellen zu können. Der Strahl wurde anschließend mit einem Umlenkspiegels (Abbildung 3.4 (4)) auf die Probe gelenkt.

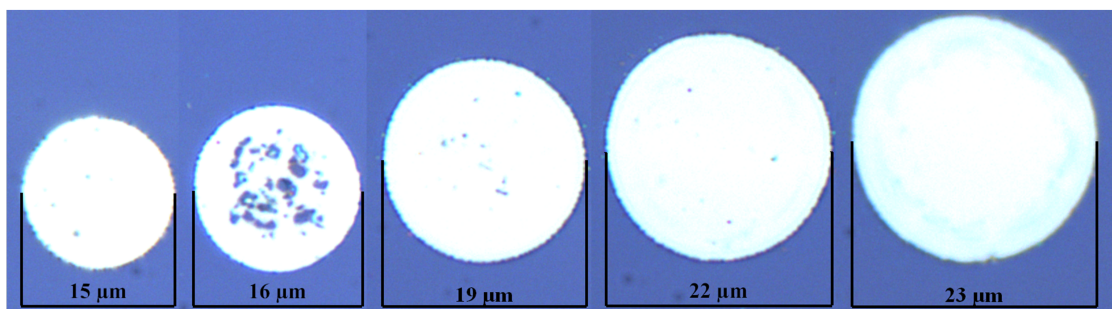


Abbildung 3.5: Abhängigkeit der Größe der Ablationsfläche vom Abstand des Strahlfokus zur Probenoberfläche; Position des Strahlfokus oberhalb der Probe von links nach rechts ($\lambda=800$ nm, $\tau=50$ fs): auf Oberfläche, 0,5 mm, 1,5 mm, 2,5 mm, 3,5 mm.

Die Bestimmung des Abstandes zwischen der Fokalebene des eingestrahnten Laserstrahls und der Probenoberfläche erfolgte indirekt. Dabei wurde eine Probe mit konstanter Pulsenergie aber verschiedenem Abstand zwischen Probe und Linse bestrahlt. Mit zunehmender Entfernung der Fokalebene zur Probenoberfläche nimmt der Durchmesser der Ablation symmetrisch in beide Richtungen zu. In Abbildung 3.5 ist diese Entwicklung dargestellt, wobei der Fokus maximal 3,5 mm von der Probenoberfläche entfernt wurde ($\lambda=800$ nm, $\tau=50$ fs). Die Fokalebene befindet sich in dem Abstand zur Linse, bei dem der Durchmesser der Ablation am kleinsten ist. Mit dieser Methode konnte die Fokalebene bis auf etwa 50 μ m genau bestimmt werden.

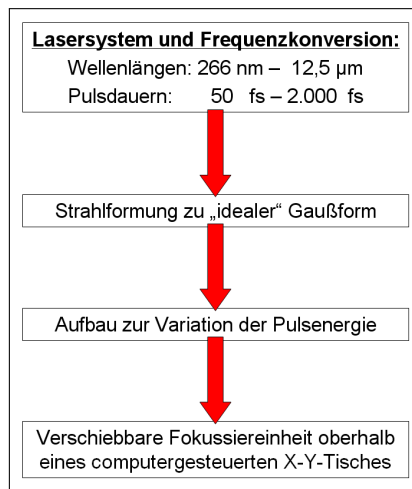


Abbildung 3.6: Prinzipielle Versuchsanordnung in allen Ablationsexperimenten.

In Abbildung 3.6 sind die soeben beschriebenen Funktionseinheiten nochmals schematisch dargestellt. Diese wurden in allen Experimenten verwendet.

Im Anschluss an die Laserbestrahlung erfolgte die Charakterisierung der bestrahlten Flächen. Um möglichst alle Veränderungen in diesen Gebieten nachweisen zu können, wurden diese sowohl auf optische als auch auf strukturelle Modifikationen untersucht. Dies geschah mithilfe von zwei Lichtmikroskopen (AXIOPLAN 2 der Firma Zeiss und BX61 der Firma Olympus), einem Rasterelektronenmikroskop (XL30 ESEM der Firma Philips) und einem hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop (JEM 4010 der Firma JEOL). Die Aufnahmen am Rasterelektronenmikroskop erfolgten immer unter einem Winkel von 80° , was einer Verkippung um 10° zur Senkrechten entspricht. Das Transmissionselektronenmikroskop wurde bei einer Beschleunigungsspannung von 400 kV betrieben, was eine maximale Auflösung von rund 0,155 nm ermöglichte. Zusätzlich wurden die bestrahlten Flächen mittels Rasterkraftmikroskopie und Raman-Spektroskopie (beide am ALPHA 300 der Firma Witec) sowie der Elektronenenergieverlustspektroskopie (ENFINA 1.000 der Firma Gatan) charakterisiert. Letzteres war in ein Rastertransmissionselektronenmikroskop (VG HB 501 UX) integriert, welches mit einer Beschleunigungsspannung von 100 kV betrieben wurde. Die maximale Auflösung betrug dabei 0,4 nm.

3.3 Bestimmung der Schwellenergiefluenzen

Bereits in früheren Arbeiten wurde gezeigt, dass bei der Bestrahlung von Festkörpern mit ultrakurzen Laserimpulsen sowohl das Schmelzen als auch die Ablation bei einer definierten lokalen Energiefluenz beginnt [95; 96]. Um den Einfluss verschiedener Laserparameter auf den Ablationsprozess untersuchen zu können, ist die Bestimmung dieser lokalen Schwellenergiefluenzen notwendig.

Wie in Kapitel 2.10 berichtet, konnte in vergangenen Untersuchungen gezeigt werden, dass mit zunehmender Pulsenergie zunächst eine Änderung der Reflexion beobachtet werden

kann. Deren Ursache ist ein Schmelzen des Siliziums unterhalb der dielektrischen Schicht [92]. Dieselben Untersuchungen haben auch gezeigt, dass bei höheren Energien Modifikationen innerhalb dieses Gebietes auftreten. Diese äußern sich zu Beginn als Aufwölbung und bei höheren Pulsenergien als geöffnete Flächen. Aufgrund dieser früheren Beobachtungen werden folgende lokale Schwellenergiefluenzen definiert:

- (i) Die Schmelzschwelle $\Phi_{th,m}$ beschreibt die minimal notwendige lokale Energiefluenz, die zu einer irreversiblen Änderung der Reflexion der bestrahlten Fläche führt. Diese Fläche wird in der Folge als Schmelzfläche bezeichnet.
- (ii) Als Ablationsschwelle $\Phi_{th,b}$ wird die minimal notwendige lokale Energiefluenz bezeichnet, bei welcher Modifikationen der Oberfläche des bestrahlten Gebietes beobachtet werden können. Im Falle dieser Arbeit sind das neben Ablationen insbesondere Aufwölbungen, bei denen eine räumliche Trennung der Grenzschichten des Siliziums und der jeweiligen dielektrischen Schicht vorliegt.

Bereits bei den Voruntersuchungen für diese Arbeit konnte beobachtet werden, dass die geöffneten Flächen zunächst über einen gewissen Pulsenergiebereich keine wesentlichen Schädigungen aufweisen. Die oberste Grenze für solch eine selektive und schädigungsfreie Ablation des Dielektrikums wird daher als Zerstörungsschwelle $\Phi_{th,d}$ definiert.

Während der Voruntersuchungen konnte ebenfalls beobachtet werden, dass es einen Pulsenergiebereich gibt, in dem nur ein Teil der bestrahlten Flächen geöffnet wird. Besonders in Hinblick auf eine technische Anwendung ist deshalb die maximale lokale Energiefluenz Φ_0 interessant, bei der erstmals jede bestrahlte Fläche vollständig schädigungsfrei und selektiv geöffnet ist. Diese wird in dieser Arbeit als „absolute“ Schwellenergiefluenz für die Ablation $\Phi_{0,abs}$ definiert. Sie ist gleichzeitig die untere Grenze des Arbeitsbereiches für eine vollständige schädigungsfreie Ablation. Die obere Grenze ist die Zerstörungsschwelle $\Phi_{th,d}$.

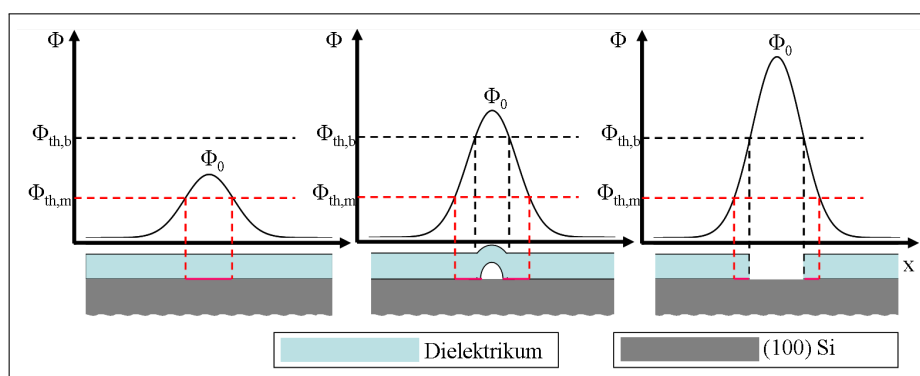


Abbildung 3.7: Energiefluenzprofile eines Gaußstrahls bei steigender Pulsenergie von links nach rechts: Durchmesser der Änderungen der Reflexion oberhalb von $\Phi_{th,m}$ und Modifikationen der bestrahlten Fläche oberhalb von $\Phi_{th,b}$ nimmt zu.

In Abbildung 3.7 sind drei Energiefluenzprofile eines Gaußstrahls bei steigender Pulsenergie dargestellt. Ausgehend von der Annahme, dass sowohl die Schmelzschwelle $\Phi_{th,m}$ als auch die Ablationsschwelle $\Phi_{th,b}$ konstant sind, kann man mit steigender Pulsenergie eine

Zunahme der Durchmesser zwischen den lokalen Schwellenwerten erkennen. Bei einem konstanten Fokalradius ω_0 lassen sich diese Durchmesser in Abhängigkeit von der eingestrahnten Pulsenergie wie folgt berechnen [97]:

$$D_{m,b}^2 = 2 \cdot \omega_0 \cdot \ln \left(\frac{2 \cdot E_{Puls}}{\pi \cdot \omega_0^2 \cdot \Phi_{th,(m,b)}} \right) \quad \text{mit} \quad E_{Puls} = \frac{\Phi_0}{2 \cdot \pi \cdot \omega_0^2} \quad (3.1)$$

D_m entspricht hierbei dem äußeren Durchmesser der Schmelzfläche und D_b dem des äußeren Randes der Aufwölbung bzw. der Ablation.

Im Rahmen dieser Arbeit werden unter Zuhilfenahme eines Lichtmikroskops D_m und D_b bei verschiedenen Pulsenergien bestimmt. Die jeweiligen Schwellenergiefluenzen sowie der Fokalradius der jeweiligen Laserstrahlen werden anschließend durch Anpassung der freien Parameter in Gleichung 3.1 an die quadrierten Durchmesser ermittelt.

4 Ablation dielektrischer Schichten und Einfluss verschiedener Laserparameter auf die Ablation

Das zentrale Anliegen dieser Arbeit ist es zu untersuchen, ob eine schädigungsfreie Ablation dünner dielektrischer Schichten von Silizium mit ultrakurzen Laserimpulsen mit Pulsdauern im Femtosekundenbereich möglich ist. Zudem sollen die Ablationsprozesse, die bei der Bestrahlung mit solchen Laserimpulsen auftreten, besser verstanden werden. Um möglichst allgemeine Aussagen über diese Prozesse treffen zu können, wurden SiO_2 , Si_xN_y und Al_2O_3 als transparente Schichten verwendet. Diese werden typischerweise in der Photovoltaik als Antireflex- und Passivierungsschichten eingesetzt.

Für eine vollständige Studie aller Prozesse, die zu einer Ablation der verschiedenen dielektrischen Schichten mit ultrakurzen Laserimpulsen führen können, wurde eine systematische Variation der Wellenlänge, der Pulsdauer und des Fokalradius auf der Probenoberfläche durchgeführt. Anschließend wurden die bestrahlten Flächen möglichst vollständig auf optische und strukturelle Veränderungen untersucht.

Die verwendeten Wellenlängen lagen im Bereich zwischen 266 nm und 10 μm und ermöglichten es, verschiedene denkbare Ablationsmechanismen zu untersuchen:

- (1.) Licht der Wellenlänge 266 nm wird im Si_xN_y linear absorbiert. Dies kann zu einem Verdampfen und somit Abtragen dieses Materials vom Silizium führen.
- (2.) Bei $\lambda=266$ nm ist das SiO_2 und bei den weiteren verwendeten Wellenlängen zwischen $\lambda=400$ nm und $\lambda=1.030$ nm sind alle untersuchten dielektrischen Schichten transparent. Bei diesen Wellenlängen kann jedoch das Silizium das Licht absorbieren, was zu einem Verdampfen und zu einer sehr schnellen Ausdehnung des Siliziums und als Folge zu einem Absprengen der dielektrischen Schicht führen kann.
- (3.) Eine Anregung der Si-O-Si-Schwingungsmode des SiO_2 ist bei der Bestrahlung mit $\lambda=9,26$ μm möglich. Das kann dazu führen, dass dessen Gitter instabil und dadurch entfernt wird.
- (4.) Bei den restlichen verwendeten Wellenlängen oberhalb von 1.030 nm sind sowohl das Silizium als auch die verschiedenen dielektrischen Schichten transparent.

Durch zusätzliche Variation der Pulsdauer zwischen 50 fs und 2.000 fs ist es zudem möglich, einen eventuellen Einfluss der Pulsdauer bei ultrakurzen Laserimpulsen zu bestimmen. Zusammen mit den Untersuchungen der Ablation bei verschiedenen Fokalradien

können so die besten Laserparameter für eine selektive und schädigungsfreie Ablation ermittelt werden.

Die ersten hier besprochenen Experimente wurden mit Laserimpulsen verschiedener Pulsenergien bei den Wellenlängen 800 nm (Pulsdauer 50 fs) und 1.030 nm (Pulsdauer 270 fs) durchgeführt. Bei den Experimenten mit $\lambda=800$ nm wurden sehr kleine Energieintervalle zwischen den einzelnen Versuchsreihen gewählt, um eine möglichst vollständige Beschreibung der auftretenden Phänomene mit zunehmender Pulsenergie zu bekommen. Die bestrahlten Flächen wurden anschließend, wie auch bei den späteren Experimenten, auf ihre optischen, topographischen und atomaren Eigenschaften untersucht. Hierzu wurden die bestrahlten Gebiete zunächst mit dem Lichtmikroskop untersucht. Mit zunehmender Pulsenergie konnten dabei verschiedene markante Bereiche beobachtet werden, die anschließend mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM), dem Rasterkraftmikroskop (AFM) und dem Raman-Spektrometer auf strukturelle Veränderungen untersucht wurden. Um auch geringste Veränderungen auf atomarer Ebene auflösen und identifizieren zu können, wurden die markanten Bereiche zusätzlich mit zwei Transmissionselektronenmikroskopen (TEM) in Kombination mit einem Elektronenenergieverlustspektrometer (EELS) untersucht.

Während der anschließenden Untersuchung des Einflusses der Wellenlänge auf den Ablationsprozess wurden aufgrund der verschiedenen Absorptionseigenschaften der verwendeten Materialien die Experimente in vier Abschnitte unterteilt. Bei den ersten Versuchen wurden die Wellenlängen so gewählt, dass die jeweilige Photonenenergie größer als die Bandlücke des Siliziums jedoch kleiner als die des verwendeten Dielektrikums war. In einer systematischen Studie wurden dazu Siliziumproben mit SiO_2 , Si_xN_y und Al_2O_3 als dielektrischen Schichten bei Wellenlängen zwischen 400 nm und 1.030 nm mit Einzelimpulsen verschiedener Pulsenergien bestrahlt.

In einem zweiten Schritt wurde untersucht, ob eine selektive Ablation der transparenten Schicht durch direkte Absorption des Lichts im Dielektrikum möglich ist. Hierzu wurden zwei Proben, eine Siliziumprobe mit SiO_2 als Referenz und eine mit Si_xN_y , bei einer Wellenlänge von 266 nm mit Laserimpulsen bestrahlt. Während SiO_2 bei dieser Wellenlänge weiterhin transparent ist, kann das Si_xN_y Licht dieser Wellenlänge direkt absorbieren.

In den letzten beiden Abschnitten zur Untersuchung des Einflusses der Wellenlänge auf den Ablationsprozess wurden Wellenlängen im mittleren Infrarot verwendet. In diesem Wellenlängenbereich ist das Silizium transparent. Das SiO_2 hingegen kann Licht der Wellenlänge $9,26 \mu\text{m}$ absorbieren, da sich bei dieser Wellenlänge die Si-O-Si-Streckschwingung des SiO_2 befindet. Das experimentelle Ziel bei dieser Wellenlänge ist zu untersuchen, ob eine Ablation des SiO_2 durch direkte Absorption des eingestrahlt Lichts möglich ist.

In weiteren Experimenten mit den Wellenlängen $5 \mu\text{m}$, $8 \mu\text{m}$ und $10 \mu\text{m}$ wurde ebenfalls untersucht, ob eine schädigungsfreie Ablation der dielektrischen Schicht möglich ist. Bei diesen Wellenlängen sind sowohl das Silizium als auch das SiO_2 transparent. Wie bereits in Kapitel 2.9 beschrieben, können auch transparente Materialien durch Bestrahlung mit ultrakurzen Laserimpulsen entfernt werden.

Im Anschluss an die Variation der Wellenlänge wurde ein möglicher Einfluss der Pulsdauer bei ultrakurzen Laserimpulsen auf den Ablationsprozess untersucht. Hierzu wurde bei sonst gleichen Laserparametern die Pulsdauer zwischen 50 fs und 2.000 fs variiert.

Zuletzt wurde der Einfluss des Fokalradius untersucht, da dieser einen wesentlichen Einfluss auf die Größe der bestrahlten Fläche hat.

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse von all diesen Experimenten beschrieben und nur einfache empirische Schlussfolgerungen gezogen. Eine vollständige Diskussion der Ergebnisse erfolgt im nächsten Kapitel.

4.1 Einzelschussablation von SiO₂ im NIR

4.1.1 Bestrahlungsmuster

Die Ablation des SiO₂ von Silizium erfolgte zunächst mit dem Lasersystem SPITFIRE ($\lambda = 800$ nm) bzw. dem Lasersystem PHAROS ($\lambda = 1.030$ nm). Die Photonenenergien der beiden verwendeten Wellenlängen (1,55 eV bzw. 1,2 eV) ist hierbei nur wenig oberhalb der Bandlücke des Siliziums ($\approx 1,1$ eV). Zur Fokussierung der Laserstrahlen wurden jeweils plankonvexe Linsen verwendet. Die Probe ist in Kapitel 3.1, der gesamte Versuchsaufbau in Kapitel 3.2 beschrieben.

Um eine aussagekräftige Statistik zu ermöglichen, wurden jeweils 100 Flächen im Abstand von 100 μm in einer Reihe mit jeweils derselben Pulsenergie bestrahlt. Zudem wurden bei $\lambda=800$ nm mehr als 150 Linien mit verschiedenen Pulsenergien hergestellt. Der mit der USB-Kamera ermittelte Strahlradius betrug bei diesem Experiment etwa 46 μm . Der verwendete Energiebereich wurde mithilfe eines Vorversuchs festgelegt und lag zwischen 5 μJ (etwa 75 mJ/cm^2) und 100 μJ (etwa 1.500 mJ/cm^2). Die Schrittweite zwischen den einzelnen Energien betrug etwa 200 nJ (rund 3 mJ/cm^2) bei sehr geringen und

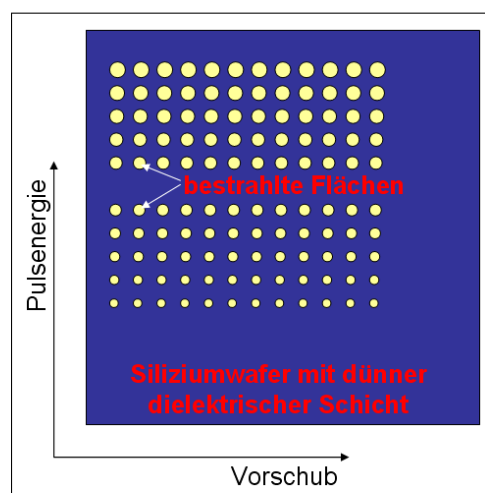


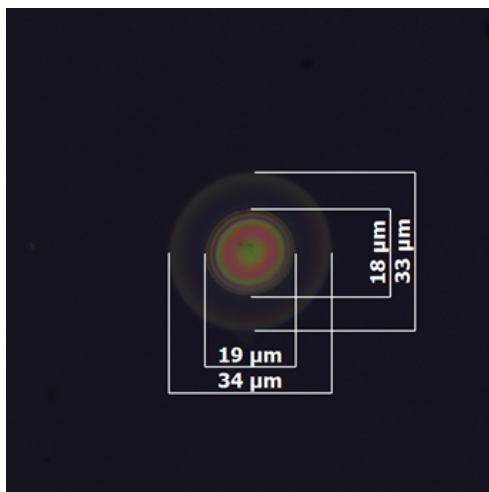
Abbildung 4.1: Bestrahlungsmuster.

1.250 nJ (etwa 19 mJ/cm^2) bei den höchsten Pulsenergien (Abbildung 4.1). Dadurch war es möglich, sowohl die ersten Modifikationen vollständig zu erfassen als auch die Zerstörschwelle mit ausreichender Genauigkeit zu bestimmen.

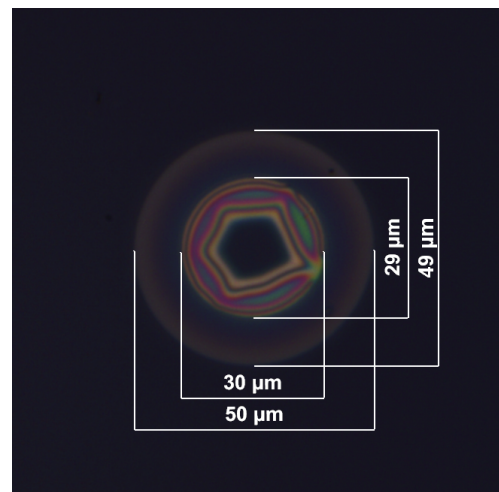
4.1.2 Stadien des Ablationsprozesses

4.1.2.1 Lichtmikroskopuntersuchung der bestrahlten Flächen

Eine der Kernfragen dieser Dissertation ist es, ob und unter welchen Bedingungen eine selektive Ablation von dielektrischen Schichten ohne Schädigung des darunter liegenden Substratmaterials möglich ist. Als erster Schritt der Charakterisierung wurden die mit unterschiedlichen Pulsenergien bestrahlten Flächen mit dem Lichtmikroskop untersucht. Dabei konnten mit zunehmender Pulsenergie sukzessive verschiedene Typen von irreversiblen Modifikationen in den bestrahlten Gebieten beobachtet werden.



(a) kreisrundes Interferenzmuster innerhalb einer Schmelzfläche ($17 \mu\text{J}$)

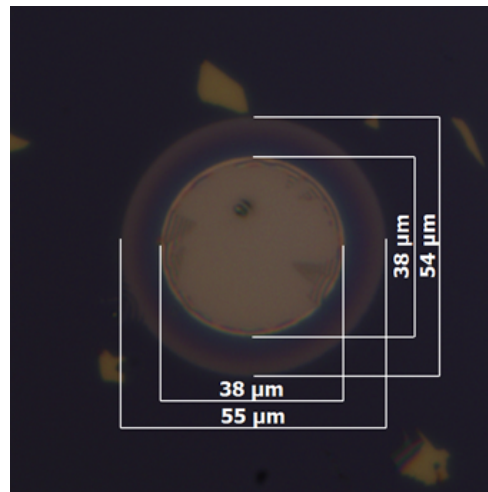


(b) ringförmiges Interferenzmuster innerhalb einer Schmelzfläche ($18 \mu\text{J}$)

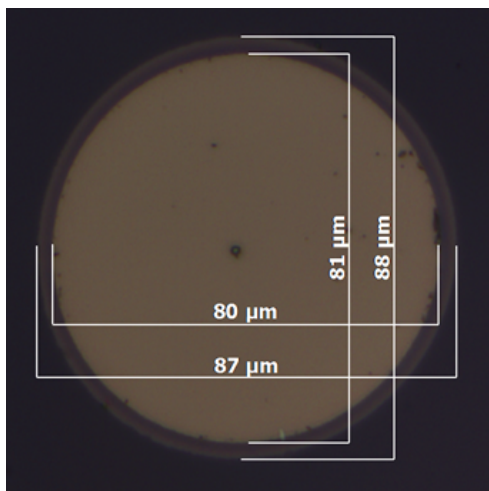
Abbildung 4.2: Mikroskopaufnahmen von modifizierten, nicht geöffneten Gebieten bei verschiedenen Pulsenergien.

Zur Veranschaulichung der Modifikationen sind in den Abbildungen 4.2 und 4.3 Lichtmikroskopaufnahmen von diesen dargestellt. Alle Aufnahmen wurden an der mit einer Wellenlänge von 800 nm (Pulsdauer 50 fs) bestrahlten Probe aufgenommen. In den Bildunterschriften sind die zugehörigen verwendeten Pulsenergien angegeben. Da diese jedoch von den jeweils gewählten Laserparametern abhängig sind, werden die beobachteten Veränderungen der bestrahlten Gebiete in diesem Kapitel nur qualitativ beschrieben.

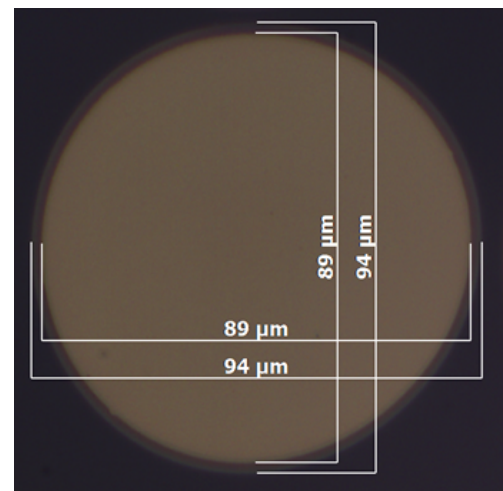
Bereits bei geringen Pulsenergien (bei $\lambda = 800 \text{ nm}$ etwa $10 \mu\text{J}$) kann eine Änderung der Reflexion beobachtet werden. Dieses Gebiet wurde bereits früher in der Arbeit als Schmelzfläche definiert. In den Abbildungen 4.2 und 4.3 entspricht sie dem äußeren



(a) Ablation innerhalb der Schmelzfläche (20 μJ)



(b) dunkler Punkt innerhalb der Ablation (73 μJ)



(c) Ablation ohne dunklen Punkt in der Mitte (100 μJ)

Abbildung 4.3: Mikroskopaufnahmen von geöffneten Gebieten bei verschiedenen Pulsenergien.

Ring. Innerhalb dieser Schmelzflächen lassen sich in den Abbildungen die verschiedenen beobachteten Modifikationen erkennen. Sie unterscheiden sich optisch sowohl von der Schmelzfläche als auch vom umliegenden nicht bestrahlten Gebiet.

Die erste Modifikation innerhalb der Schmelzfläche ist ein kreisrundes Interferenzmuster (Abbildung 4.2 (a)), das mit steigender Pulsenergie ringförmig wird (Abbildung 4.2 (b)). Bei noch größeren Pulsenergien lässt sich zunächst vereinzelt und später bei allen bestrahlten Flächen die Ablation des SiO_2 beobachten (Abbildung 4.3 (a)). Solche Ablationen, bei denen zunächst keine Schädigungen mit dem Lichtmikroskop erkannt werden können, sind über einen weiten Pulsenergiebereich beobachtbar. In diesem gibt es einen zumeist sehr schmalen Bereich, indem ein dunkler Punkt in der Mitte der bestrahlten Flächen beobachtet werden kann (Abbildung 4.3 (b)). Bei diesem Experiment mit $\lambda=800\text{ nm}$

betrug dieser Bereich weniger als $5 \mu\text{J}$. Wie im nächsten Kapitel gezeigt wird, beginnt hier der Bereich der nicht schädigungsfreien Ablation. Oberhalb dieses Energiebereichs ähneln die Mikroskopaufnahmen erneut denen bei kleineren Pulsenergien (Abbildung 4.3 (c)). Wie die nachfolgenden Kapitel zeigen werden, weisen die freigelegten Siliziumflächen jedoch deutlich höhere Rauigkeiten im Vergleich zu den geöffneten Flächen bei geringeren Pulsenergien auf.

4.1.2.2 REM- und AFM-Untersuchung der bestrahlten Flächen

Die verschiedenen mit dem Lichtmikroskop identifizierten Ablationsstadien wurden anschließend mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) und dem Rasterkraftmikroskop (AFM) untersucht. Dieselben Untersuchungen wurden auch an den mit einer Wellenlänge von 1.030 nm bestrahlten Proben durchgeführt. Dabei konnte beobachtet werden, dass der Verlauf der Ablation bei beiden Wellenlängen identisch ist. Um dies deutlich zu machen, werden in diesem Abschnitt die REM-Aufnahmen der verschiedenen Modifikationen am Beispiel der mit $\lambda=1.030 \text{ nm}$ bestrahlten Probe dargestellt. Anhand dieser Aufnahmen lässt sich erkennen, dass sämtliche Veränderungen der Oberfläche radialsymmetrisch auftreten. Deshalb reicht es zur Charakterisierung von Oberflächenveränderungen aus, AFM-Querschnittsprofile durch die Mitte der bestrahlten Flächen zu betrachten.

Um die optischen und topographischen Modifikationen besser vergleichen zu können, sind die hier dargestellten AFM-Querschnittsprofile an der mit $\lambda=800 \text{ nm}$ bestrahlten Probe bei denselben Laserparametern wie die in Kapitel 4.1.2 gezeigten Lichtmikroskopaufnahmen aufgenommen worden.

Zunächst wurden verschiedene Gebiete mit dem AFM und dem REM untersucht, welche mit einer maximalen Energiefluenz Φ_0 unterhalb der Ablationsschwelle $\Phi_{th,b}$ bestrahlt wurden. Dabei konnten in keiner der bestrahlten Flächen Modifikationen der Oberfläche nachgewiesen werden.

Diese wurden erstmals in Gebieten beobachtet, bei denen die Lichtmikroskopaufnahmen kreisförmige Interferenzmuster aufgewiesen haben. Bei diesen lag die maximale Energie-

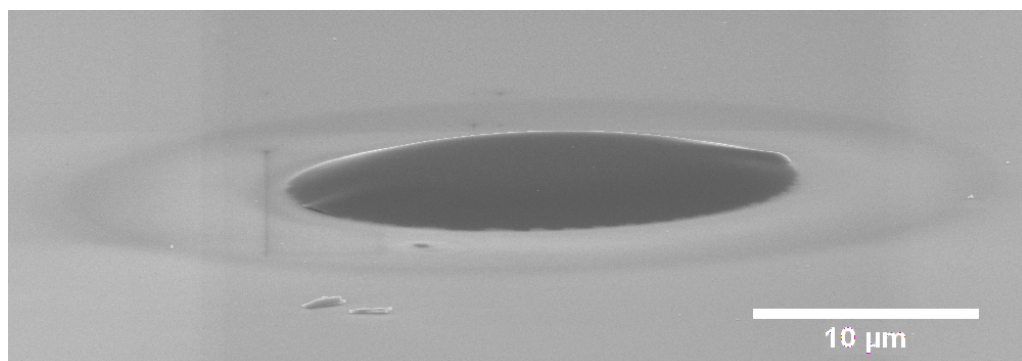


Abbildung 4.4: REM-Aufnahme: aufgewölbte Oberfläche innerhalb des bestrahlten Gebietes ($\lambda=1.030 \text{ nm}$; Φ_0 leicht oberhalb $\Phi_{th,b}$).

fluenz Φ_0 bereits oberhalb der Ablationsschwelle $\Phi_{th,b}$ (Abbildung 4.2 (a)). Die REM-Aufnahme in Abbildung 4.4 zeigt solch eine bestrahlte Fläche. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Oberfläche der Probe innerhalb der gut identifizierbaren Schmelzfläche angehoben ist.

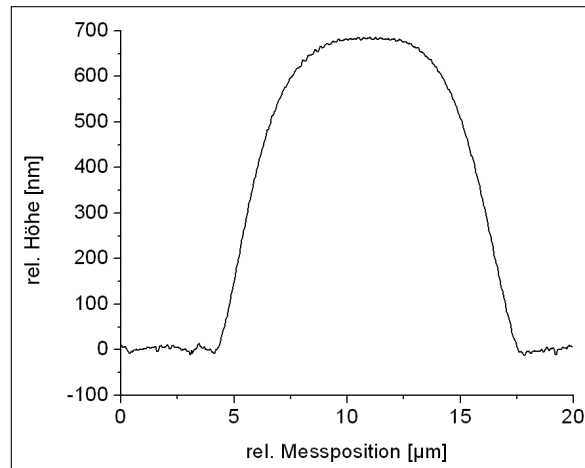


Abbildung 4.5: AFM-Querschnittsprofil: Aufwölbung innerhalb der bestrahlten Fläche ($\lambda = 800$ nm; Φ_0 leicht oberhalb $\Phi_{th,b}$); keine nachweisbaren Modifikationen im Gebiet der Schmelzfläche.

Auch die Charakterisierung solch eines Gebietes mit dem AFM zeigt eine deutliche Aufwölbung der Probenoberfläche innerhalb der Schmelzfläche. Diese betrug etwa 700 nm bei der in Abbildung 4.2 (a) gezeigten Fläche (Abbildung 4.5). Im umliegenden Gebiet konnte weiterhin keine Modifikation der Oberfläche mit dem AFM festgestellt werden. Dies gilt auch für die Schmelzfläche und ändert sich auch bei höheren Pulsenergien nicht.

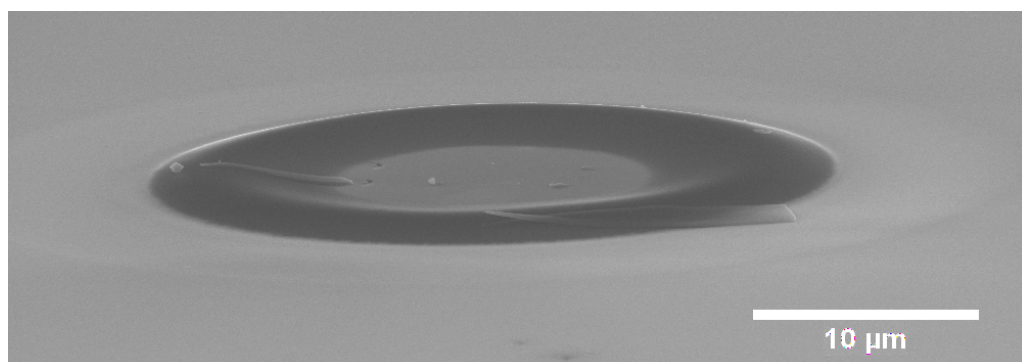


Abbildung 4.6: REM-Aufnahme: mit steigender Pulsenergie folgt auf die Aufwölbung eine Ringaufwölbung innerhalb der bestrahlten Fläche ($\lambda = 1.030$ nm).

Wie bereits gut in der Lichtmikroskopaufnahme in Abbildung 4.2 (b) zu erkennen war, wird der Bereich, in dem Interferenzen zu beobachten sind, mit zunehmender Pulsenergie ringförmig. In Abbildung 4.6 ist eine REM-Aufnahme von solch einer Fläche dargestellt.

In dieser ist deutlich zu sehen, dass der Grund hierfür eine ringförmige Aufwölbung innerhalb der Schmelzfläche ist. Innerhalb dieser Ringaufwölbung kann jedoch weiterhin keine Ablation der dielektrischen Schicht beobachtet werden.

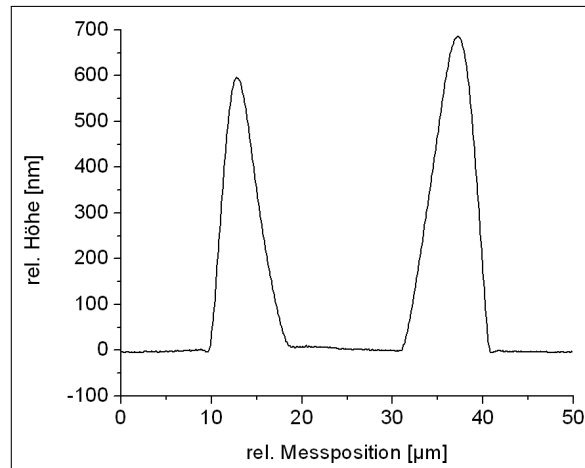


Abbildung 4.7: AFM-Querschnittsprofil: Mittlerer Teil der Aufwölbung sinkt bei steigender Pulsenergie bis auf Höhe des unbestrahlten Gebietes ($\lambda = 800$ nm).

Bei der Betrachtung des Übergangs von Aufwölbung zu Ringaufwölbung lässt sich mit steigender Pulsenergie eine allmähliche Annäherung der Mitte der bestrahlten Fläche an die Höhe der unbestrahlten Probenoberfläche erkennen (Abbildung 4.7).

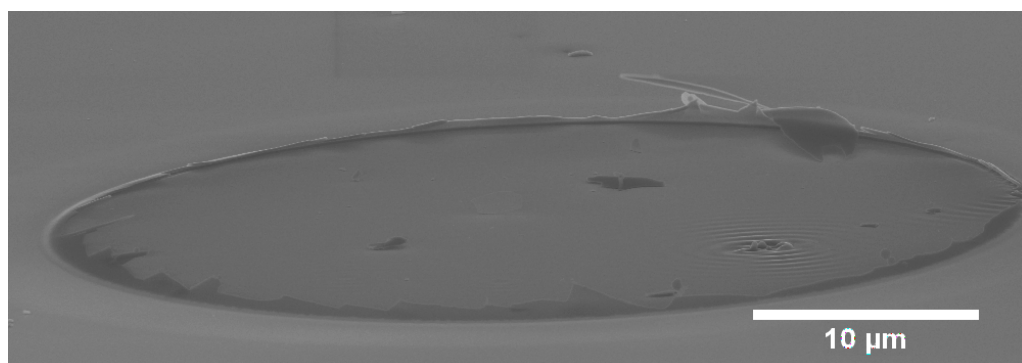


Abbildung 4.8: REM-Aufnahme: Ablation des SiO_2 folgt auf Ringaufwölbung bei steigender Pulsenergie ($\lambda = 1.030$ nm); Reste der Aufwölbung am Rand der Ablation.

Die nächste mit dem Lichtmikroskop beobachtete Stufe im Ablationsprozess war die Ablation des SiO_2 (Abbildung 4.3 (a)). Auch diese wurde mit dem REM und dem AFM untersucht. In Abbildung 4.8 ist die REM-Aufnahme einer geöffneten Stelle dargestellt. Hier ist erkennbar, dass das Material im gesamten Gebiet entfernt wurde. Dabei scheint die freigelegte Oberfläche sehr glatt und eben zu sein. Nur an wenigen Stellen zeigt die Oberfläche eine Art Wellenstruktur. Solche Stellen werden später noch genauer betrachtet und diskutiert. Am Rand der geöffneten Fläche ist das Material aufgewölbt. Diese Aufwölbung ist sehr ungleichmäßig und erinnert stark an eine Bruchkante. Die Schichtdicke des aufgewölbten Materials ist im Sub-Mikrometerbereich.

4 Ablation dielektrischer Schichten und Einfluss verschiedener Laserparameter auf die Ablation

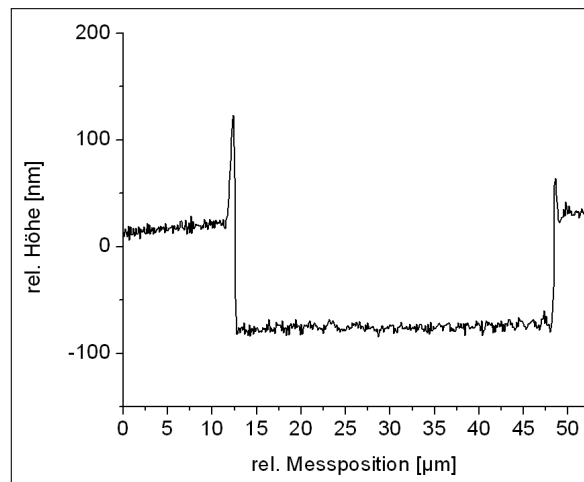


Abbildung 4.9: AFM-Querschnittsprofil: schädigungsfreie Ablation des SiO₂ folgt auf Ringaufwölbung mit zunehmender Pulsenergie ($\lambda = 800$ nm).

Eine genaue Bestimmung der Kratertiefe von den geöffneten Flächen erfolgte anhand von AFM-Querschnittsprofilen. Solch ein Profil ist in Abbildung 4.9 exemplarisch dargestellt. Diese Aufnahme zeigt, dass der Boden der geöffneten Fläche sehr eben ist. Die Kratertiefe der Ablation wurde über etwa 50 geöffnete Flächen gemittelt. Sie liegt bei 99 ± 7 nm und stimmt somit sehr gut mit der Schichtdicke des SiO₂ von ≈ 100 nm überein. Man kann in diesem Energiebereich also von einer selektiven und schädigungsfreien Ablation sprechen.

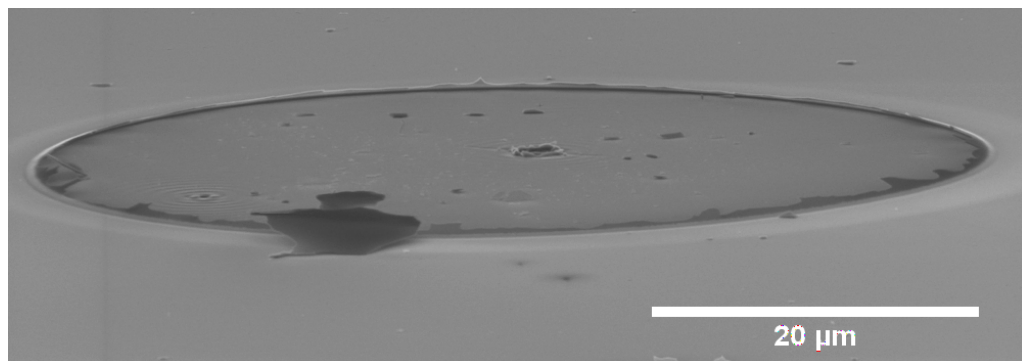


Abbildung 4.10: REM-Aufnahme: kreisförmige Zerstörung in der Mitte der geöffneten Fläche ($\lambda = 800$ nm; Φ_0 knapp oberhalb $\Phi_{th,d}$).

Eine selektive und schädigungsfreie Ablation konnte mit dem AFM über einen weiten Pulsenergiebereich nachgewiesen werden. Die ersten Zerstörungen wurden bei bestrahlten Flächen beobachtet, die unter dem Lichtmikroskop einen schwarzen Punkt im Zentrum der geöffneten Fläche aufwiesen (Abbildung 4.3 (b)). Bei diesem Punkt handelt es sich offensichtlich um ein Loch im Silizium, wie sich in der REM-Aufnahme in Abbildung 4.10 erkennen lässt. Im umliegenden Gebiet wurde das SiO₂ offensichtlich weiterhin selektiv und ohne sichtbare Schädigung des darunter befindlichen Siliziumsubstrats entfernt.

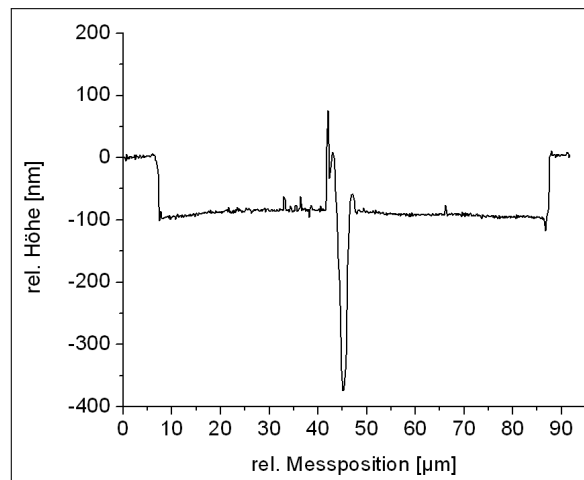


Abbildung 4.11: AFM-Querschnittsprofil: etwa 300 nm tiefes Loch in der Mitte der geöffneten Fläche ($\lambda = 800$ nm; Φ_0 knapp oberhalb $\Phi_{th,d}$).

Das es sich bei dem gezeigten schwarzen Punkt wirklich um ein Loch handelt, wird bei der genauen Betrachtung des Höhenprofils deutlich, welches entlang einer Linie durch die Kratermitte aufgenommen wurde (Abbildung 4.11). Das gezeigte Loch ist etwa 300 nm tiefer als der Kraterboden der geöffneten Fläche. Ähnliche Tiefen wurden auch an anderen Löchern beobachtet.

Wie bereits im letzten Kapitel beschrieben wurde, ist der Energiebereich sehr klein, bei dem solch ein Punkt im Krater nachgewiesen werden kann. Wird dieser Bereich überschritten, lassen sich unter dem Lichtmikroskop vorerst keine optischen Modifikationen mehr innerhalb der geöffneten Fläche erkennen (Abbildung 4.3 (c)).

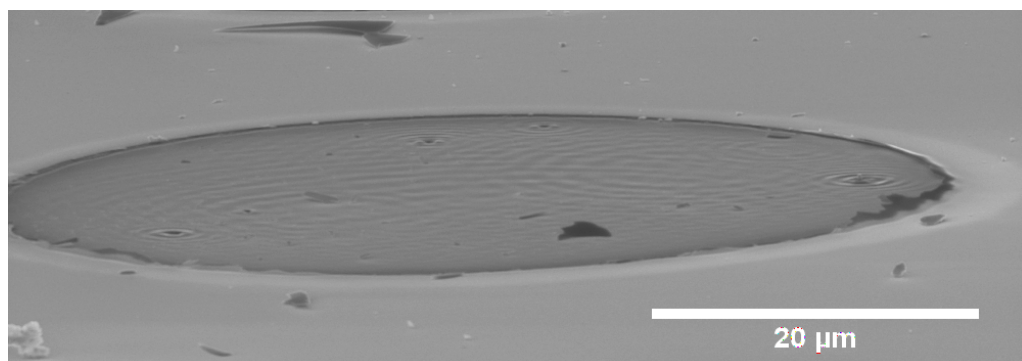


Abbildung 4.12: REM-Aufnahme: großflächige Zerstörung mittig in der geöffneten Fläche ($\lambda = 1.030$ nm; Φ_0 deutlich oberhalb $\Phi_{th,d}$).

Die Untersuchungen der bestrahlten Flächen mit dem REM zeigen jedoch, dass die Rauigkeit des Kraterbodens in diesen bestrahlten Gebieten deutlich höher als bei den selektiv und schädigungsfrei geöffneten Flächen ist (Abbildung 4.12).

Auch mit dem AFM ist in diesem Gebiet eine deutlich höhere Rauigkeit nachweisbar, welche jedoch zu gering ist, um von einem normalen Lichtmikroskop aufgelöst zu werden

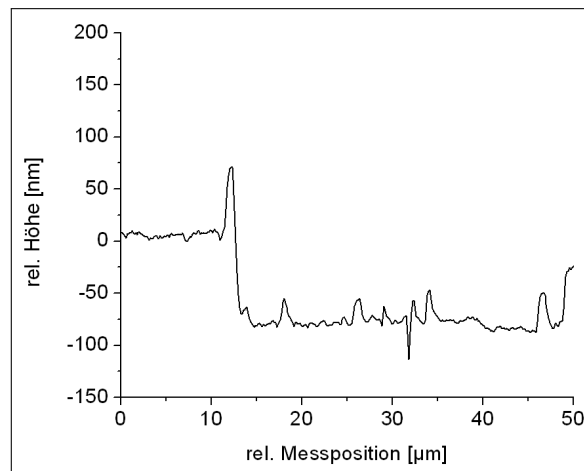


Abbildung 4.13: AFM-Querschnittsprofil: von der Mitte ausgehende Aufrauung (Zerstörung) der geöffneten Fläche ($\lambda = 800 \text{ nm}$; Φ_0 deutlich oberhalb $\Phi_{th,d}$).

(Abbildung 4.13). Mit zunehmender Energiefluenz weist zunächst nur ein kleines Gebiet in der Mitte der bestrahlten Fläche diese höhere Rauigkeit auf. Dieses Gebiet nimmt jedoch stetig mit zunehmender Energiefluenz zu, bis letztendlich die gesamte Fläche solche Schädigungen aufweist.

4.1.3 Schwellenergiefluenzbestimmung

Nach der Untersuchung der optischen und topographischen Eigenschaften der bestrahlten Flächen wurden die Schwellenergiefluenzen bestimmt.

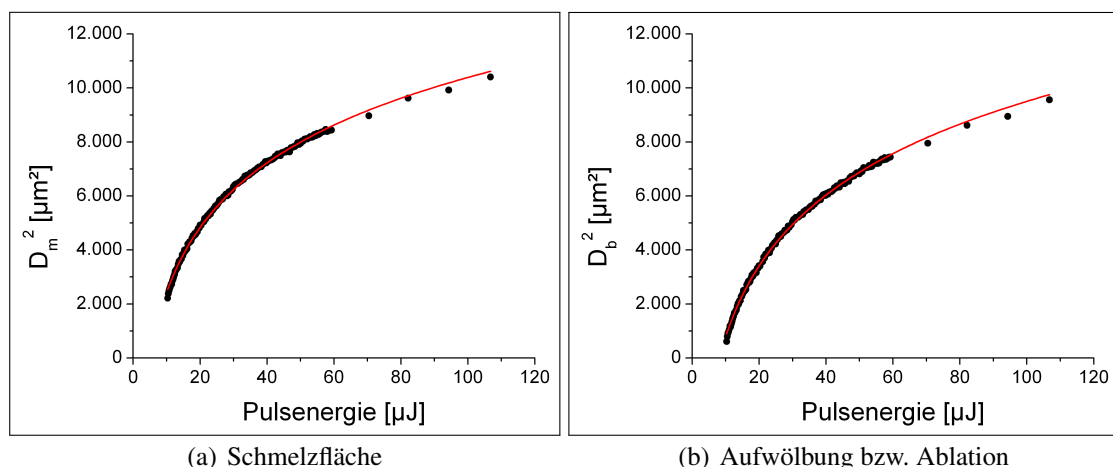


Abbildung 4.14: Anpassung (rote Linien) an ermittelte (quadrierte) Durchmesser mit Gleichung 3.1.

Dies geschah, wie in Kapitel 3.3 bereits beschrieben. In Abbildung 4.14 sind die Quadrate der mithilfe von Lichtmikroskopaufnahmen ermittelten äußeren Durchmesser der

Schmelzflächen D_m^2 und der der äußeren Ränder der Aufwölbungen bzw. Ablationen D_b^2 in Abhängigkeit von der verwendeten Pulsenergie dargestellt. Zusätzlich sind die nach Gleichung 3.1 an diese Messpunkte angepassten berechneten Kurven als durchgezogene Linien eingezeichnet. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Gleichung in beiden Fällen den Verlauf der Messpunkte gut beschreibt.

Tabelle 4.1: Durch Anpassung von Gleichung 3.1 an D_m^2 bzw. D_b^2 ermittelte Schwellenwerte und Strahlradien.

	Schmelzfläche	Ablation
Schwellenwert $\left[\frac{mJ}{cm^2} \right]$	182	274
Fokalradius ω_0 $[\mu m]$	41,5	42,5

Die anhand der in Abbildung 4.14 dargestellten Anpassungen ermittelten Schwellenwerte und Fokalradien für die Schmelzfläche und die Ablation sind in Tabelle 4.1 dargestellt. Die Genauigkeit der Schwellenwerte beträgt etwa 3 Prozent und ist eine Folge der experimentellen Genauigkeit bei der Bestimmung der Pulsenergie. Der statische Fehler der Anpassung ist im Vergleich dazu mit weniger als 1 Prozent deutlich geringer.

Um die ermittelten Werte für ω_0 zu überprüfen und somit sicherzustellen, dass die Bestimmung der Schwellenwerte mit Gleichung 3.1 zuverlässig ist, wurde bereits während des Experiments der Fokalradius mit einer USB-Kamera bestimmt. Deren Auflösung betrug $6 \mu m$ pro Pixel. Für den Vergleich des so bestimmten Fokalradius mit dem experimentell ermittelten (Tabelle 4.1) muss der Abstand der Kamera zur Linse dem der Probe zur Linse während des Experimentes entsprechen. Dies konnte mit einer Genauigkeit von etwa $500 \mu m$ sichergestellt werden. Dadurch war es möglich, den Fokalradius mit einem maximalen Fehler von 10 Prozent zu bestimmen. Der mit der USB-Kamera ermittelte

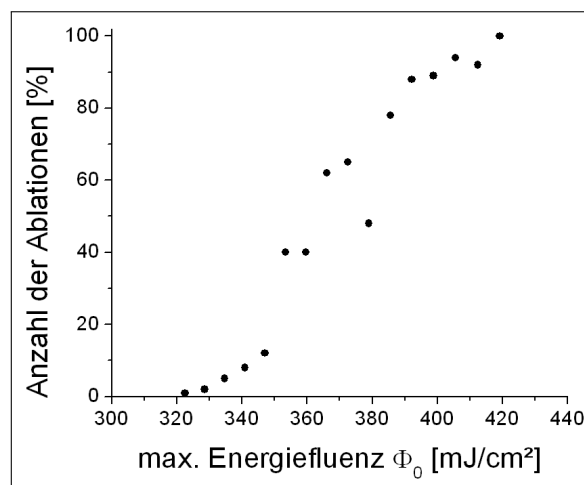


Abbildung 4.15: Statistik über die prozentuale Anzahl der Ablationen in Abhängigkeit von der maximalen Energiefluenz Φ_0 .

Fokalradius bei diesem Experiment betrug etwa $46 \mu\text{m}$. Dieser Wert stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit mit dem mit Gleichung 3.1 ermittelten Wert überein. Die Verwendung der Gleichung 3.1 zur Bestimmung des Fokalradius und der Schwellenergiefluenzen ist demnach gerechtfertigt.

Bereits in Kapitel 3.3 wurde die „absolute“ Schwellenergiefluenz für die Ablation $\Phi_{0,abs}$ definiert, da der Übergang von Ringaufwölbung zu vollständiger Ablation des Dielektrikums nicht bei einer festen Pulsenergie stattfindet. In Abbildung 4.15 ist die eher statistische Zunahme der Ablationswahrscheinlichkeit mit zunehmender maximaler Energiefluenz am Beispiel der bei einer Wellenlänge von 800 nm bestrahlten Siliziumprobe mit SiO_2 als dielektrischer Schicht dargestellt. Hierzu wurden jeweils 100 bestrahlte Flächen je verwendeter Pulsenergie mikroskopisch ausgewertet. Als Ablationen wurden solche Flächen gezählt, bei denen das SiO_2 vollständig und kreisrund entfernt war.

Die ersten vereinzelt geöffneten Flächen konnten bei einer maximalen lokalen Energiefluenz Φ_0 knapp oberhalb von 320 mJ/cm^2 beobachtet werden. Die Anzahl der geöffneten Flächen nahm anschließend mit zunehmendem Φ_0 zu, bis alle bestrahlten Flächen ab einer lokalen maximalen Energiefluenz von etwa 420 mJ/cm^2 geöffnet wurden. Die Unsicherheit dieser Werte liegt bei etwa 5 Prozent.

Als letztes wurde die Zerstörschwelle $\Phi_{th,d}$ mit einer Genauigkeit von etwa 10 Prozent bestimmt. Dazu wurden die bestrahlten Gebiete in dem Energiefluenzbereich mit dem AFM charakterisiert, indem ein schwarzer Punkt in der Mitte der geöffneten Fläche zu beobachten war. Als Zerstörschwelle wurde die maximale Energiefluenz Φ_0 definiert, bei der innerhalb des geöffneten Gebietes erstmalig ein Loch zu erkennen war. Die ersten Zerstörungen wurden bei einer maximalen lokalen Energiefluenz von etwa 1.245 mJ/cm^2 beobachtet. Der Arbeitsbereich für eine vollständige selektive und schädigungsfreie Ablation liegt bei diesem Experiment demnach zwischen $\Phi_{0,abs} = 420 \text{ mJ/cm}^2$ und $\Phi_{th,d} = 1.245 \text{ mJ/cm}^2$.

4.1.4 Raman-spektroskopische Analyse der Ablationen

Die Raman-Spektroskopie ist eine berührungsfreie Analysemethode zur Materialcharakterisierung, mit welcher unter anderem Materialeigenschaften wie Kristallinität, Orientierung und Verspannungen innerhalb des Materials untersucht werden können. Somit ist sie ein sehr sensitives Messverfahren, um Veränderungen in den mit Laserimpulsen bestrahlten Gebieten zu erkennen.

Die Raman-spektroskopischen Untersuchungen der bestrahlten Gebiete erfolgten bei einer Anregungswellenlänge von $514,5 \text{ nm}$. Bei dieser Wellenlänge beträgt die Eindringtiefe des Lichts ins Silizium etwa $1,1 \mu\text{m}$.

Als Referenz für spätere Vergleiche mit bestrahlten Flächen wurden Raman-Spektren von reinem Silizium und unbestrahltem Silizium mit SiO_2 als dielektrischer Schicht aufgenommen. Aufgrund der geringen Schichtdicke des SiO_2 von etwa 100 nm konnte kein Einfluss der dielektrischen Schicht auf das Raman-Spektrum des Siliziums festgestellt

werden. Es sei vorweg genommen, dass dies auch bei den verwendeten Proben mit anderen dielektrischen Schichten der Fall war. Somit können Veränderungen des Raman-Spektrums während der Untersuchung von bestrahlten Flächen nur durch Modifikationen des Siliziums verursacht werden.

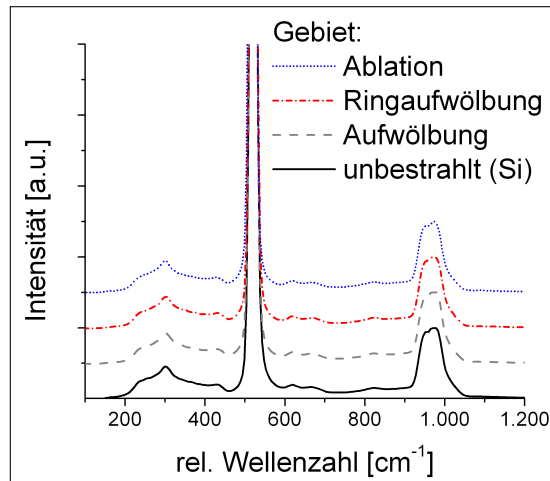


Abbildung 4.16: Identische Raman-Spektren aufgenommen im Gebiet der Aufwölbung, der Ringaufwölbung, der Ablation und von unbestrahltem Silizium einer Siliziumprobe mit SiO₂ als dielektrischer Schicht.

Das Raman-Spektrum des unbestrahlten Siliziums mit SiO₂ als dielektrischer Schicht ist in Abbildung 4.16 dargestellt. Zusätzlich sind hier weitere Raman-Spektren zu sehen. Diese wurden in den Gebieten der Aufwölbung, Ringaufwölbung und Ablation aufgenommen, also in den Gebieten, in denen die lokale Schwellenergieflussdichte oberhalb der Ablationsschwelle lag. Die dargestellten Spektren sind über die jeweiligen gesamten Flächen gemittelt. Bildet man deren Differenzspektren mit dem Spektrum des unbestrahlten Siliziums, d.h. subtrahiert man deren normierte Spektren voneinander, erhält man eine Nulllinie. Die jeweiligen Spektren sind also innerhalb der Messgenauigkeit identisch.

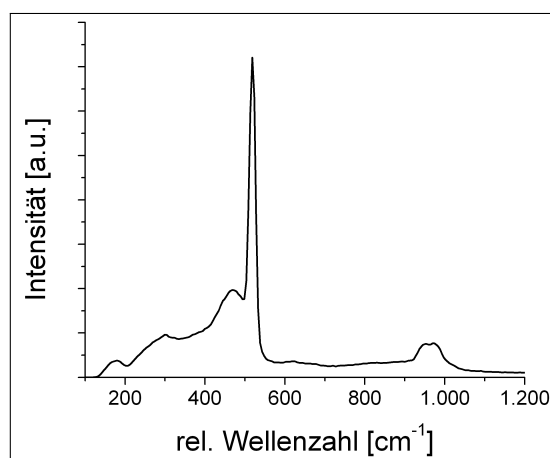


Abbildung 4.17: Raman-Spektrum einer um eine Ablation herum befindlichen Schmelzfläche.

Zusätzlich zu den in Abbildung 4.16 untersuchten Flächen wurden auch die zugehörigen umliegenden Gebiete der Schmelzflächen bei den verschiedenen Ablationsstadien Raman-spektroskopisch untersucht. Dabei konnte beobachtet werden, dass die aufgenommenen Spektren alle denselben charakteristischen Verlauf haben. In Abbildung 4.17 ist solch ein Spektrum exemplarisch dargestellt. Dieses zeigt deutliche Unterschiede zu den in Abbildung 4.16 dargestellten Spektren. Um die Veränderungen der Spektren genauer analysieren zu können, wurde von ihnen das normierte Spektrum vom Silizium abgezogen.

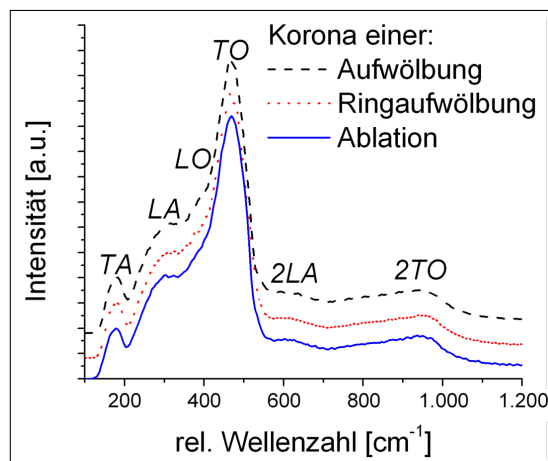


Abbildung 4.18: Differenzspektrum mit Silizium des Raman-Spektrums der Schmelzflächen bei verschiedenen Ablationsstadien (Pulsenergien) entspricht Raman-Spektrum von a-Si [2].

In Abbildung 4.18 sind solche Differenzspektren dargestellt. Diese sind in sehr guter Übereinstimmung mit dem aus der Literatur bekannten Spektrum von amorphem Silizium (a-Si) [2]. Zur besseren Veranschaulichung sind in Abbildung 4.18 zusätzlich die bei a-Si bekannten longitudinalen (L) und transversalen (T) optischen (O) und akustischen (A) Moden eingezeichnet. Das hier gezeigte Differenzspektrum mit Silizium wurde bei allen untersuchten Proben im Gebiet der Schmelzfläche beobachtet.

4.1.5 Untersuchung der bestrahlten Flächen mit TEM und EELS

Die bisherigen Untersuchungen der selektiv und schädigungsfrei geöffneten Gebiete mit dem AFM und dem Raman-Spektrometer lassen vermuten, dass innerhalb der geöffneten Gebiete die gesamte Siliziumoberfläche kristallin ist. Im Gegensatz dazu haben die Raman-spektroskopischen Untersuchungen im Gebiet der Schmelzfläche amorphes Silizium nachgewiesen. Um diese Befunde auf atomarer Ebene zu prüfen, wurden zunächst mit einem fokussierten Ionenstrahl dünne Querschnitte (Lamellen) von ausgesuchten bestrahlten Gebieten präpariert. Diese wurden anschließend mit dem TEM untersucht. Für die Probenpräparation war es notwendig, verschiedene Platinschichten als Schutzschicht

auf die Probe aufzubringen. Diese sind in den TEM-Aufnahmen jeweils als schwarze Schichten oberhalb der Probe erkennbar.

Bei den TEM-Untersuchungen wurden folgende drei Gebiete genauer betrachtet:

- (1.) eine schädigungsfreie geöffnete Fläche
- (2.) das Gebiet der Schmelzfläche, das eine schädigungsfreie geöffnete Fläche umgibt
- (3.) das Loch in der Mitte, das bei einer maximalen Energiefluss nur geringfügig oberhalb der Zerstörschwelle auftritt.

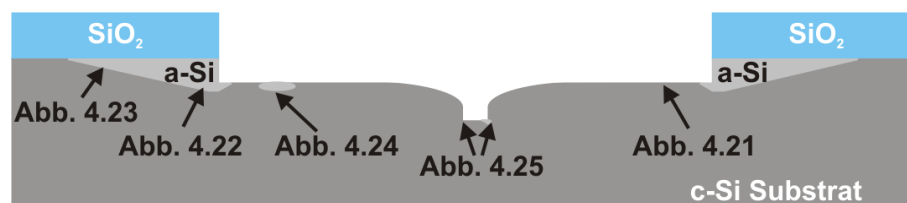


Abbildung 4.19: Schematische Übersicht über die mit dem TEM untersuchten Stellen innerhalb der bestrahlten Gebiete.

Die Lamellen wurden aus der mit $\lambda=800$ nm bestrahlten Probe mit SiO₂ als dielektrischer Schicht präpariert. In Abbildung 4.19 ist eine schematische Übersicht über die mit dem TEM untersuchten Stellen innerhalb der bestrahlten Gebiete zu sehen.

Zusätzlich wurden EELS-Untersuchungen innerhalb der mit dem TEM untersuchten Gebiete durchgeführt. So war es möglich, Gebiete mit amorphem Silizium von denen mit

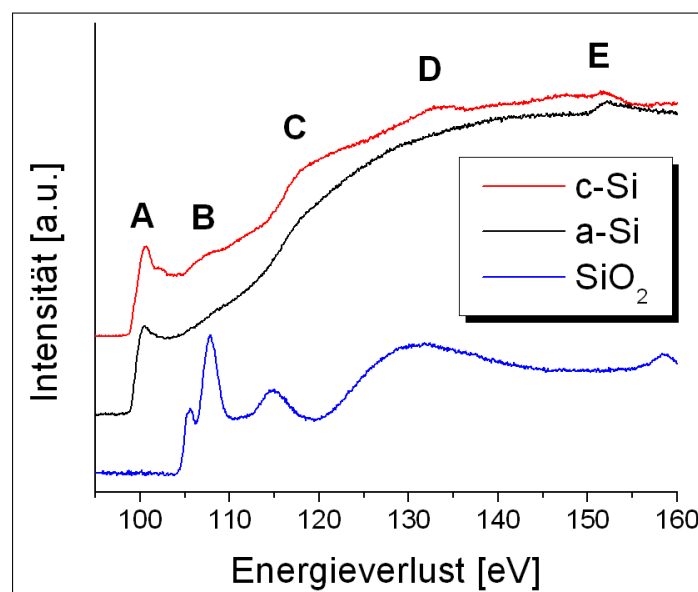


Abbildung 4.20: Gegeneinander verschobene EEL-Spektren der L_{2,3}-Kanten von c-Si, a-Si und SiO₂; wichtigste Unterschiede zwischen c-Si und a-Si bei Energieverlusten A bis D.

kristallinem Silizium bzw. SiO_2 zu unterscheiden. Zu diesem Zweck wurden die EEL-Spektren der $L_{2,3}$ -Kanten von c-Si, a-Si und SiO_2 bestimmt (Abbildung 4.20).

Die EEL-Spektren für das c-Si und das SiO_2 wurden an Stellen innerhalb der Probe bestimmt, die nicht bestrahlt wurden. Aufgrund der sehr unterschiedlichen atomaren Struktur des kristallinen Siliziums und des amorphen SiO_2 konnten beide Materialien eindeutig von einander unterschieden werden. Dies wird in den folgenden TEM-Aufnahmen deutlich. Die Bestimmung des EEL-Spektrums für das a-Si erfolgte im Gebiet der Schmelzfläche am Übergang zwischen dem SiO_2 und dem c-Si, da die zuvor beschriebenen Raman-spektroskopischen Untersuchungen gezeigt haben, dass sich a-Si in diesem Gebiet gebildet haben muss. Der Vergleich des ermittelten EEL-Spektrums für a-Si stimmt sehr gut mit dem aus der Literatur bekannten Spektrum überein [98]. Dies gilt auch für die EEL-Spektren für das SiO_2 und das c-Si.

Der Vergleich der in Abbildung 4.20 dargestellten EEL-Spektren miteinander zeigt deutliche Unterschiede zwischen den Spektren des a-Si bzw. c-Si zu dem des SiO_2 . Das c-Si und das a-Si hingegen weisen ein sehr ähnliches EEL-Spektrum auf. Die wichtigsten Unterschiede zwischen diesen Spektren sind zur besseren Veranschaulichung mit den Buchstaben A bis D gekennzeichnet. Der Peak zwischen 150 eV und 160 eV (E) entspricht der L1-Kante des Siliziums.

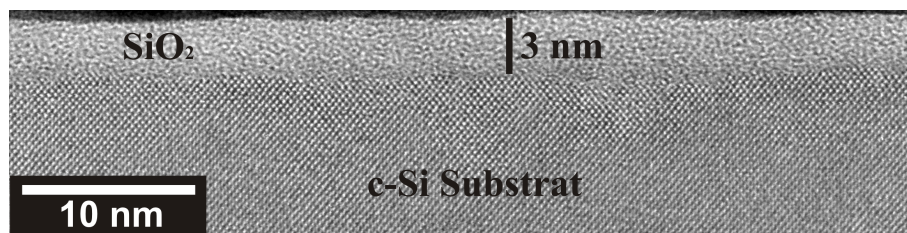


Abbildung 4.21: TEM-Aufnahme am Boden einer schädigungsfreien Ablation: weder Gitterfehler noch a-Si sind beobachtbar, (natives) SiO_2 an Oberfläche.

Die ersten TEM- und EELS-Untersuchungen wurden in Gebieten durchgeführt, welche zuvor als selektive und schädigungsfreie Ablationen charakterisiert wurden. In Abbildung 4.21 ist die TEM-Aufnahme einer solchen Stelle dargestellt. Man kann erkennen, dass sich oberhalb des c-Si eine etwa 3 nm dicke amorphe Schicht befindet. EELS-Messungen haben eindeutig gezeigt, dass es sich bei dieser Schicht um SiO_2 handelt. Da sowohl das Experiment als auch die Lagerung der Probe unter normaler Atmosphäre geschah, handelt es sich hierbei vermutlich um ein natives Oxid. Die Rauigkeit der Grenzschicht zwischen dem nativen Oxid und dem c-Si beträgt weniger als 1 nm. Am Übergang zum nativen Oxid weist die Struktur das c-Si in der TEM-Aufnahme weder vermehrt Gitterfehler noch a-Si auf. Die Ablation in diesen Gebieten kann demnach auch auf atomarer Ebene als schädigungsfrei bezeichnet werden.

Nach den schädigungsfrei geöffneten Gebieten wurde der Rand der Ablation untersucht. Bereits in Abbildung 4.8 ließ sich erkennen, dass das schädigungsfrei geöffnete Gebiet am äußeren Rand normalerweise keine größeren Rauigkeiten unter dem REM zeigt. In dieser

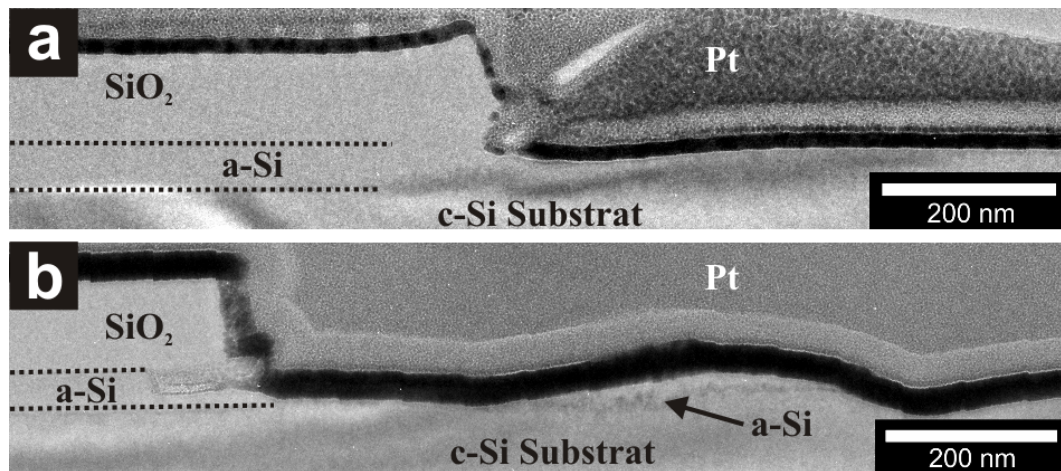


Abbildung 4.22: TEM-Aufnahme am Rand eines geöffneten Gebietes ohne Schädigung (a) und mit geringer Schädigung (b).

Abbildung ist jedoch ebenfalls eine Stelle zu erkennen, an der die Oberfläche des geöffneten Gebietes eine Wellenstruktur aufweist. TEM-Aufnahmen von beiden Gebieten sind in Abbildung 4.22 dargestellt. Im linken Bereich der Aufnahme ist das Gebiet der Schmelzfläche zu sehen, in welchem drei unterschiedliche Materialien zu erkennen sind. Um diese zu bestimmen, wurden die einzelnen Materialien mithilfe der EELS charakterisiert. Ganz oben befindet sich das SiO_2 . Dessen Schichtdicke entspricht der Schichtdicke des unbestrahlten SiO_2 von etwa 100 nm. Während der Bestrahlung wurde demnach kein SiO_2 direkt entfernt. Unterhalb des Dielektrikums befindet sich eine weitere amorphe Schicht. EELS-Untersuchungen in diesem Gebiet haben gezeigt, dass es sich hierbei um a-Si handelt. Unterhalb der a-Si-Schicht befindet sich das unveränderte c-Si des Substrats.

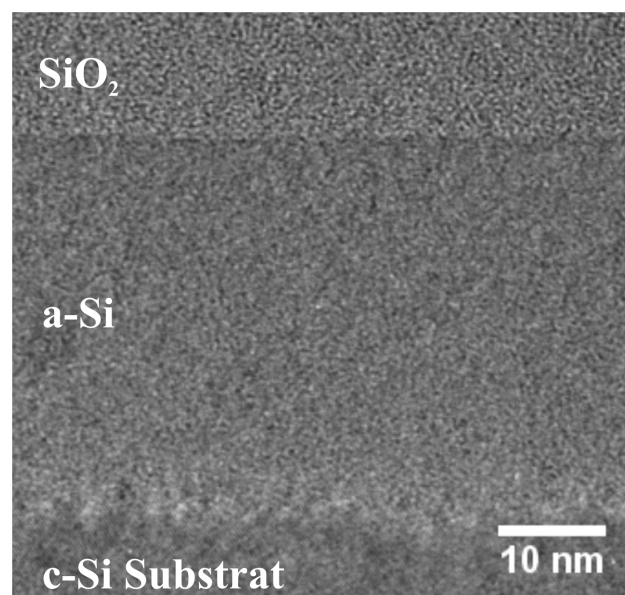


Abbildung 4.23: TEM-Aufnahme der Grenzschichten zwischen SiO_2 und a-Si sowie a-Si und c-Si.

In Abbildung 4.23 ist eine höher aufgelöste TEM-Aufnahme der Grenzschichten zwischen den jeweiligen Schichten dargestellt. In dieser lässt sich gut erkennen, dass die Grenzschicht zwischen dem SiO_2 und dem a-Si nahezu keine Rauigkeit aufweist, der Übergang zwischen dem a-Si und dem c-Si jedoch sehr ungleichmäßig ist. Zudem sind an diesem Übergang vermehrt Stapelfehler und Versetzungen innerhalb des c-Si zu erkennen. Das legt die Vermutung nahe, dass das amorphe Silizium durch eine Umorientierung des zuvor kristallinen Siliziums entstanden ist, ohne das dabei das SiO_2 verändert wurde. Die Schichtdicke des a-Si betrug am Rand der Ablation etwa 60 nm und nimmt mit zunehmendem Abstand vom Rand monoton ab.

Direkt am Rand der Ablation ist das SiO_2 leicht nach oben gebogen. Besonders deutlich wird dies in Abbildung 4.22 (a). In diesem Gebiet lässt sich in Abbildung 4.22 (b) unterhalb des SiO_2 Platin erkennen. Dieses ist mit großer Wahrscheinlichkeit während der Probenpräparation in diesen Bereich gelangt. Das bedeutet jedoch, dass das Silizium an dieser Stelle zuvor entfernt worden sein muss.

Der dritte wichtige Bereich ist die geöffnete Fläche direkt neben dem Rand. Hier lässt sich erkennen, dass die Ablationstiefe zunächst die Schichtdicke des SiO_2 übersteigt. Das bedeutet, dass hier zusätzlich zum Dielektrikum einige zehn Nanometer des Siliziums entfernt wurden. Diese Ablationstiefe nimmt allerdings mit zunehmendem Abstand vom Rand ab. Nach etwa 300 nm entspricht die Ablationstiefe im Krater in etwa der Schichtdicke des SiO_2 . Das ist daran zu erkennen, dass sich die Oberfläche des geöffneten Gebietes auf gleicher Höhe mit der Grenzschicht zwischen dem SiO_2 und dem a-Si befindet. Wird diese Erkenntnis auf die gesamte geöffnete Fläche übertragen, ergibt sich folgendes Bild: In einem schmalen Streifen von etwa 200 – 300 nm am äußeren Rand der Ablation wird zusätzlich zum Dielektrikum eine dünne Schicht Silizium entfernt. Im restlichen, sehr viel größeren Gebiet geschieht die Ablation des SiO_2 ohne nachweisbares Abtragen des Substrats. Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit den Ergebnissen der AFM-Untersuchungen überein.

Die schädigungsfrei geöffnete Fläche rechts in Abbildung 4.22 (a) zeigt eine vergleichbare Charakteristik wie das zuvor in Abbildung 4.21 vorgestellte Gebiet, d.h. monokristallines Silizium mit einer 2 – 3 nm dicken nativen Oxidschicht. In Abbildung 4.22 (b) ist innerhalb der Ablation eine zusätzliche aufgewölbte Struktur erkennbar. Innerhalb dieser

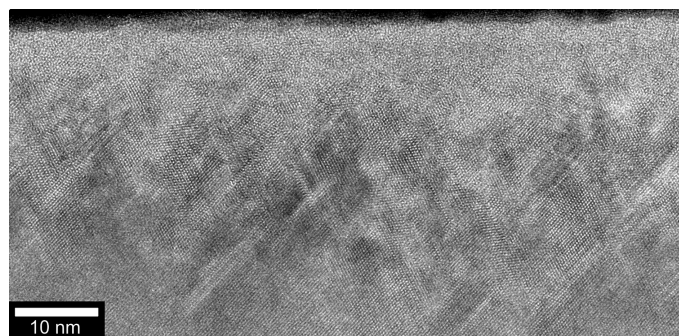


Abbildung 4.24: TEM-Aufnahme mit höherer Auflösung der in Abbildung 4.22 dargestellten Aufwölbung; viele Gitterfehler am Übergang zwischen a-Si und c-Si.

Struktur ist die oberste Schicht nicht kristallin. Eine Untersuchung des Gebiets mit dem EELS hat ergeben, dass es sich hierbei um a-Si handelt. In Abbildung 4.24 ist eine TEM-Aufnahme dieser Region bei höherer Auflösung dargestellt. In dieser lässt sich deutlich der Übergangsbereich zwischen der Aufwölbung und dem c-Si erkennen. Die Aufnahme zeigt in diesem Gebiet eine sehr hohe Anzahl an Gitterfehlern wie Versetzungen und Stapelfehler. Das Auftreten von Gebieten mit solch einer Charakteristik innerhalb der bestrahlten Flächen ist ohne erkennbares System, also vollkommen zufällig.

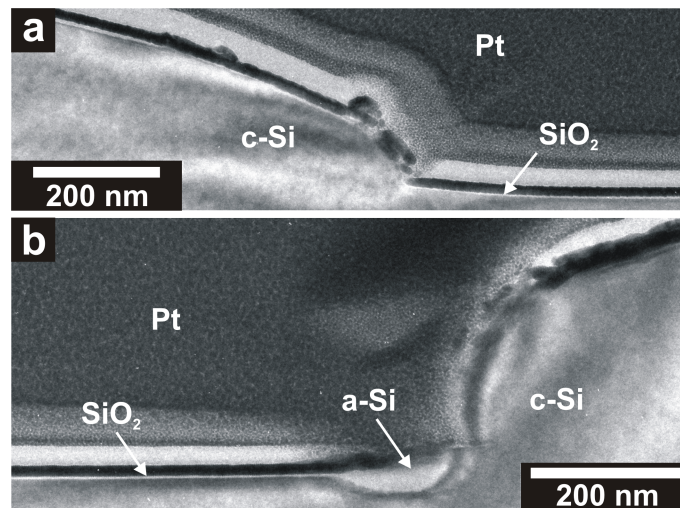


Abbildung 4.25: TEM-Aufnahme des Lochs innerhalb der Ablation nach Bestrahlung bei einer maximalen Energiefluenz geringfügig oberhalb der Zerstörschwelle.

Zuletzt wurden TEM-Untersuchungen an den kleinen Löchern innerhalb der geöffneten Fläche gemacht, die typischerweise bei einer Bestrahlung der Probe mit einer maximalen Energiefluenz geringfügig oberhalb der Zerstörschwelle entstehen. Die Aufnahmen der linken und rechten Seite eines solchen Loches sind in Abbildung 4.25 dargestellt.

Am Boden des Loches lassen sich etwas entfernt vom Rand dieselben charakteristischen Merkmale wie bei einer schädigungsfreien Ablation des Dielektrikums erkennen. Der Boden des Loches ist auch hier gleichmäßig eben. Zudem befindet sich oberhalb des Substrates eine etwa 3 nm dicke native Oxidschicht. Auch der Übergangsbereich zwischen dem c-Si und dem nativen SiO₂ zeigt keine wesentlichen Unterschiede zu dem in Abbildung 4.21 dargestellten Bereich. In diesem Gebiet können weder a-Si noch Gitterdefekte beobachtet werden.

Vergleicht man den Rand des Loches in den Abbildungen 4.25 (a) und (b), kann man jedoch einen signifikanten Unterschied im Anstieg erkennen. In Abbildung 4.25 (a) ist der Anstieg sehr viel geringer als in (b) und die Oberfläche des Substrates weist hier im Anstieg kaum Gitterfehler auf. Zudem hat sich über einen weiten Bereich des Anstiegs eine native Oxidschicht gebildet. Amorphes Silizium hingegen konnte mit dem EELS nicht nachgewiesen werden. Auf der anderen Seite des Loches (Abbildungen 4.25 (b)) ist die Oberfläche am Rand sehr viel stärker aufgeraut. In diesem Gebiet kann zusätzlich eine Vertiefung im c-Si erkannt werden, die mit a-Si gefüllt ist. Eine Untersuchung dieses Bereichs mit dem TEM bei höherer Auflösung hat gezeigt, dass die Grenzfläche zwischen

dem a-Si und dem c-Si quantitativ der in Abbildung 4.24 vorgestellten Grenzfläche entspricht, d.h. es gibt eine sehr große Anzahl an verschiedenen Gitterdefekten.

4.2 Einfluss der Wellenlänge: UV bis MIR

Im letzten Kapitel wurde der Ablationsmechanismus bei Einzelschussbestrahlung von SiO₂ auf Silizium bei den Wellenlängen 800 nm bzw. 1.030 nm und Pulsdauern von 50 fs bzw. 270 fs untersucht. Bei diesen Wellenlängen beträgt die Photonenenergie 1,55 eV (800 nm) bzw. 1,2 eV (1.030 nm) und ist somit größer als die indirekte Bandlücke im Silizium ($\approx 1,1$ eV). Deshalb konnte das Laserlicht vom Silizium absorbiert werden. Der Absorptionskoeffizient beträgt bei diesen Wellenlängen etwa 850 cm⁻¹ (800 nm) bzw. 30 cm⁻¹ (1.030 nm) [21]. Die Bandlücke des SiO₂ ist zirka 9 eV groß und somit um ein vielfaches größer als die Photonenenergie.

Da der Absorptionskoeffizient der verwendeten Materialien von der eingestrahnten Wellenlänge abhängig ist, wurden Ablationsversuche bei Wellenlängen zwischen $\lambda = 266$ nm (UV) und $\lambda = 10$ μ m (MIR) durchgeführt. Als dielektrische Schichten wurden die in der Photovoltaik am häufigsten verwendeten Dielektrika verwendet: SiO₂, Si_xN_y und Al₂O₃. Der große Bereich der verwendeten Wellenlängen erlaubt es, die Experimente in vier Abschnitte zu unterteilen. Ausgehend von der linearen Absorption zielen diese darauf ab, unterschiedliche Arten des Energieeintrags im Hinblick auf die Ablation zu vergleichen:

- (1.) direkter Lichteintrag ins Silizium bei transparenter dielektrischer Schicht
- (2.) gleichzeitiger Lichteintrag ins Silizium und in die transparente Schicht
- (3.) Eintrag in die dielektrische Schicht durch Anregung der Si-O-Si-Streckschwingung bei transparentem Silizium
- (4.) Bestrahlung bei transparentem Silizium und transparenter dielektrischer Schicht

Als erstes wurden Ablationsversuche bei Wellenlängen zwischen 400 nm und 1.030 nm durchgeführt. Die Photonenenergien bei diesen Wellenlängen sind kleiner als die jeweiligen Bandlücken der verwendeten dielektrischen Schichten, weshalb Einphotonenabsorption in diesen Materialien nicht möglich ist. Das Licht kann jedoch vom Silizium absorbiert werden, da die Photonenenergie immer oberhalb der indirekten Bandlücke liegt. Sie ist jedoch kleiner als die erste direkte Bandlücke E _{Γ 1} ($\approx 3,4$ eV) des Siliziums.

Danach wurden Experimente bei einer Wellenlänge von 266 nm durchgeführt. Die Photonenenergie bei dieser Wellenlänge beträgt 4,66 eV und ist somit größer als die direkten Bandlücken E _{Γ 1} ($\approx 3,4$ eV) und E _{Γ 2} ($\approx 4,2$ eV) des Siliziums. Der Absorptionskoeffizient des Siliziums bei dieser Wellenlänge beträgt rund $2 \cdot 10^6$ cm⁻¹ und ist dadurch mehr als eine Größenordnung größer als bei 400 nm ($\approx 1,1 \cdot 10^5$ cm⁻¹ [99]). Bei dieser Wellenlänge wurden Proben mit SiO₂ und Si_xN_y bestrahlt. Während das SiO₂ Licht dieser Wellenlänge nur über Zwei- oder Mehrphotonenabsorption absorbieren kann, lag die Bandlücke des Si_xN_y mit etwa 4,5 eV geringfügig unterhalb der Photonenenergie. Somit konnte das

Si_xN_y dieses Licht direkt absorbieren. Der Absorptionskoeffizient des verwendeten Si_xN_y lag bei rund $9,6 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ [100]. Es sollte demnach ein Teil des eingestrahnten Lichts direkt im Si_xN_y absorbiert werden. Daraus ergibt sich die Frage, ob die absorbierte Energie ausreicht, um das Si_xN_y direkt zu entfernen, ohne dass das Silizium geschädigt wird.

Die letzten Experimente wurden bei Wellenlängen im mittleren Infrarot durchgeführt. Hierfür wurde eine Probe mit SiO_2 als dielektrischer Schicht verwendet. Die Si-O-Si-Streckschwingung im SiO_2 sorgt für eine Absorption des Lichts bei einer Wellenlänge von $9,26 \mu\text{m}$ (Kapitel 3.2). Silizium ist im verwendeten Wellenlängenbereich transparent, da seine Bandlücke sehr viel größer ist als die Photonenenergie. Somit stellte sich auch bei dieser Wellenlänge die Frage, ob eine schädigungsfreie Ablation des SiO_2 durch direkten Energieeintrag in dieses Material möglich ist. Bei weiteren Experimenten im mittleren Infrarot mit den Wellenlängen $5 \mu\text{m}$, $8 \mu\text{m}$ und $10 \mu\text{m}$ sind sowohl das Silizium als auch das verwendete SiO_2 transparent.

Bei allen beschriebenen Experimenten wurden erneut mindestens 100 Flächen bei gleicher Wellenlänge und Pulsenergie bestrahlt. Der Abstand zwischen den bestrahlten Flächen wurde jeweils ausreichend groß gewählt, um eine Pulsüberlappung vollständig ausschließen zu können.

4.2.1 Wellenlängen zwischen 400 nm und 1.030 nm

Bei allen Experimenten mit Wellenlängen zwischen 400 nm und 1.030 nm konnten mit zunehmender Pulsenergie dieselben Modifikationen beobachtet werden, wie sie bereits in Kapitel 4.1.2 für die Wellenlängen 800 nm und 1.030 nm beschrieben wurden. Einen Einfluss der auf das Silizium aufgetragenen dielektrischen Schichten konnte dabei nicht festgestellt werden.

Die erste sichtbare Modifikation war immer eine Schmelzfläche, also ein Gebiet mit veränderter Reflexion, die jedoch keine Modifikation der Oberflächenstruktur aufweist. Innerhalb dieser konnte mit steigender Pulsenergie zuerst eine Aufwölbung, dann eine Ringaufwölbung und anschließend eine Ablation beobachtet werden. Die Ablation aller dielektrischen Schichten war zunächst schädigungsfrei und selektiv, also vollständig und ohne sichtbare Schädigung des Siliziums möglich.

Zuerst sind bei allen Experimenten die Schwellenwerte für das Schmelzen und die Ablation bestimmt worden. Hierzu wurden, wie bereits in Kapitel 3.3 beschrieben, die Durchmesser der Schmelzflächen sowie der Aufwölbungen bzw. Ablationen bestimmt und deren Quadrate gegen die verwendete Pulsenergie aufgetragen. Anschließend erfolgte eine Anpassung der freien Parameter in Gleichung 3.1 an diese Werte. Die ermittelten Schwellenwerte sind in Tabelle 4.2 dargestellt. Die experimentelle Unsicherheit dieser Schwellenwerte liegt aufgrund der Messungenauigkeit bei der Bestimmung der Pulsenergie wieder bei etwa 3 Prozent. Zusätzlich zu den Schwellenwerten sind die mit Gleichung 3.1 berechneten Strahlradien auf der Probenoberfläche mit einer Unsicherheit von etwa $1 \mu\text{m}$ in der Tabelle aufgelistet. Diese Strahlradien stimmen auch bei diesen Experimenten sehr gut mit den zuvor mit einer USB-Kamera bestimmten Strahlradien überein.

4 Ablation dielektrischer Schichten und Einfluss verschiedener Laserparameter auf die Ablation

Tabelle 4.2: Mittels Gleichung 3.1 ermittelte Strahlradien sowie Schwellenwerte für das Schmelzen und die Ablation bei verschiedenen Wellenlängen.

Wellenlänge	Dielektrikum			τ	ω_0	$\Phi_{th,m}$	$\Phi_{th,b}$
	$[nm]$	SiO ₂	Si _x N _y				
400		x		50	34	65	194
400	x			50	34	60	159
515		x		270	55	181	313
515	x			270	55	137	219
800	x			50	42	182	274
1.030			x	270	19	-	347
1.030	x			270	35	233	325

Betrachtet man die Werte in der Tabelle, können folgende Sachverhalte festgestellt werden:

- (i) Die berechneten Schwellenwerte für das Schmelzen und die Ablation sind abhängig von der Wellenlänge. Dies gilt sowohl für die Ablation von SiO₂ als auch von Si_xN_y. In beiden Fällen werden diese mit abnehmender Wellenlänge kleiner.
- (ii) Die Schwellenwerte von SiO₂ sind sowohl bei $\lambda=400$ nm als auch $\lambda=515$ nm niedriger als die von Si_xN_y. Bei den Werten in der Tabelle wurde jedoch die jeweilige

Tabelle 4.3: Ermittelte Strahlradien sowie Schwellenwerte für das Schmelzen und die Ablation bei den Wellenlängen 400 nm und 515 nm nach Abzug der wellenlängenabhängigen Reflexion der jeweiligen Probe.

Wellenlänge	Dielektrikum		$\Phi_{th,m}$	$\Phi_{th,b}$
	$[nm]$	SiO ₂		
400		x	48	142
400	x		37	98
515		x	115	198
515	x		119	190

Reflexion der Proben noch nicht herausgerechnet. Diese sind in Kapitel 3.1 dargestellt. Die Reflexion des SiO_2 betrug etwa 13 Prozent, die des Si_xN_y 37 Prozent bei einer Wellenlänge von 515 nm. Vergleicht man die Schwellenwerte reflexionsbereinigt (Tabelle 4.3), lässt sich eine gute Übereinstimmung zwischen diesen erkennen. Somit scheint bei dieser Wellenlänge die dielektrische Schicht keinen wesentlichen Einfluss auf die Schwellenwerte zu haben. Wie bereits zu Beginn des Kapitels erwähnt, sind beide dielektrische Schichten bei dieser Wellenlänge transparent.

Anders sieht es bei einer Wellenlänge von 400 nm aus. Bei dieser Wellenlänge hat das Si_xN_y eine geringere Reflexion (≈ 27 Prozent) als das SiO_2 (≈ 39 Prozent). Trotz der Korrekturen liegen hier die Schwellenwerte des Si_xN_y höher als die des SiO_2 . In Tabelle 4.3 sind auch diese bereinigten Schwellenwerte unter Berücksichtigung der Reflexion dargestellt.

Es ist eindeutig zu sehen, dass zur Ablation des Si_xN_y eine höhere lokale Energiefluenz als für das SiO_2 notwendig ist. Diese Diskrepanz lässt sich erklären, wenn man die Photonenenergie bei einer Wellenlänge von 400 nm (3,1 eV) mit den Bandlücken der Dielektrika vergleicht. Während die Bandlücke des SiO_2 (≈ 9 eV) keine Zweiphotonenabsorption erlaubt, ist dieser Prozess bei Si_xN_y ($\approx 4,5$ eV) möglich. Die erhöhten Schwellenwerte lassen sich also damit erklären, dass ein Teil des eingestrahnten Lichts vom Si_xN_y absorbiert wird und somit nicht vom Silizium absorbiert werden kann. Ein wesentlicher Einfluss der ins Si_xN_y eingebrachten Energie auf den Ablationsmechanismus wurde jedoch nicht beobachtet.

- (iii) Es konnte kein Schwellenwert für das Schmelzen bei der Probe mit Al_2O_3 als Dielektrikum bestimmt werden. Der Grund dafür war, dass bereits bei geringen Pulsenergien die Schmelzfläche mit dem Lichtmikroskop nicht mehr eindeutig von der geöffneten Fläche unterschieden werden konnte.

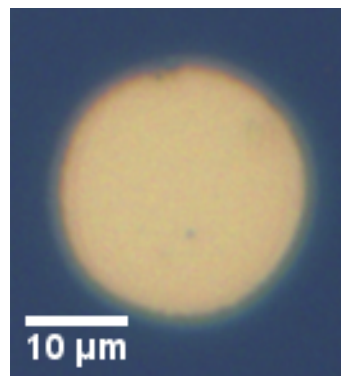


Abbildung 4.26: Bestrahlte Fläche einer Siliziumprobe mit Al_2O_3 als dielektrischer Schicht; die Schmelzfläche ist sehr schmal.

In Abbildung 4.26 ist eine solche bestrahlte Fläche dargestellt. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich der wesentlich kleinere Fokalradius. Dessen Einfluss auf die Schwellenwerte wird später in der Arbeit noch untersucht.

Zusätzlich zu den Schwellenwerten für das Schmelzen und die Ablation wurden die Zerstörschwellen mit einer Genauigkeit von etwa 10 Prozent bei den verschiedenen Wellenlängen bestimmt. Da nur bei einer Wellenlänge von 400 nm ein Einfluss der dielektrischen Schicht auf die Schwellenwerte für die Ablation und das Schmelzen beobachtet werden konnte, wurde bei den anderen Wellenlängen jeweils nur für ein verwendetes Dielektrikum die Zerstörschwelle mittels AFM ermittelt. Bei $\lambda=400$ nm wurde dies für beide verwendete Dielektrika gemacht (Tabelle 4.4).

Tabelle 4.4: Mit dem Lichtmikroskop und dem AFM bestimmte „absolute“ Schwellenenergiefluenz für die Ablation $\Phi_{0,abs}$ und Zerstörschwelle $\Phi_{th,d}$ sowie Strahlradius ω_0 bei verschiedenen Wellenlängen.

Wellenlänge	Dielektrikum		τ	ω_0	$\Phi_{0,abs}$	$\Phi_{th,d}$
[nm]	SiO ₂	Si _x N _y	[fs]	[μ m]	[$\frac{mJ}{cm^2}$]	[$\frac{mJ}{cm^2}$]
400		x	50	34	351	386
400	x		50	34	284	317
515		x	270	55	386	475
800	x		50	42	440	1.245
1.030	x		270	35	835	1.900

In Tabelle 4.4 ist gut zu erkennen, dass auch die Zerstörschwelle wellenlängenabhängig ist und mit zunehmender Wellenlänge ebenfalls größer wird.

Zusätzlich zu den Zerstörschwellen wurden bei diesen Proben die „absoluten“ Schwellenenergiefluenzen für die Ablation $\Phi_{0,abs}$ mit einer Unsicherheit von etwa 5 Prozent bestimmt. Diese sind ebenfalls in Tabelle 4.4 dargestellt. Wie bereits früher in der Arbeit erwähnt, beschreiben $\Phi_{0,abs}$ und $\Phi_{th,d}$ die untere und die obere Grenze für eine vollständige selektive und hinsichtlich des geöffneten Siliziums schädigungsfreie Ablation.

4.2.2 Ablation bei einer Wellenlänge von 266 nm

Licht der Wellenlänge 266 nm hat nur eine sehr geringe Eindringtiefe von ≈ 5 nm ins Silizium. Deshalb ist die Absorption und somit der Energieeintrag ins Silizium bei dieser Wellenlänge im Vergleich zu den bisher betrachteten Wellenlängen sehr viel oberflächennäher. Verwendet man zudem Si_xN_y als Dielektrikum auf der Probe, kann dieses das eingestrahlte Laserlicht ebenfalls linear absorbieren. Ob diese Situation zu einer direkten Ablation des Si_xN_y führen kann, ist eine der wesentlichen Fragen, die in diesem Kapitel untersucht wird.

Zusätzlich zu der Probe mit Si_xN_y wird in diesem Experiment eine zweite Probe mit SiO_2 als dielektrischer Schicht mit Licht der Wellenlänge 266 nm bestrahlt. SiO_2 ist bei dieser Wellenlänge transparent, weshalb die Absorption des Lichts unter Vernachlässigung von nichtlinearen Effekten ausschließlich im Silizium stattfinden dürfte. Durch den Vergleich der Ergebnisse der beiden bestrahlten Proben wird es demnach möglich, den Einfluss der absorbierenden dielektrischen Schicht zu untersuchen.

Um experimentelle Fehler weitestgehend ausschließen zu können, wurden die beiden Proben mit SiO_2 und Si_xN_y als dielektrischen Schichten jeweils in einem Arbeitsschritt bestrahlt. Hierfür wurden die Proben direkt nebeneinander auf dem Vakuum-Chuck befestigt. Dieser wurde anschließend während der Bestrahlung unter dem Laserstrahl so verschoben, dass beide Proben unter identischen Bedingungen bestrahlt wurden. Es wurden auf jeder der Proben mindestens 100 Flächen je Pulsenergie bestrahlt. Wie bereits in Kapitel 3.2 erwähnt, musste bei diesen Experimenten wegen der hohen Pulsenergieverluste auf die Strahlformung verzichtet werden. Obwohl die Bestrahlung der Proben mit einem nicht ideal gaußförmigen Laserstrahl erfolgte, lässt sich der jeweilige Verlauf der Ablation mit zunehmender Pulsenergie vollständig beschreiben.

4.2.2.1 Silizium mit SiO_2 als dielektrischer Schicht

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Ablation von SiO_2 als dielektrischer Schicht bei einer Wellenlänge von 266 nm vorgestellt.

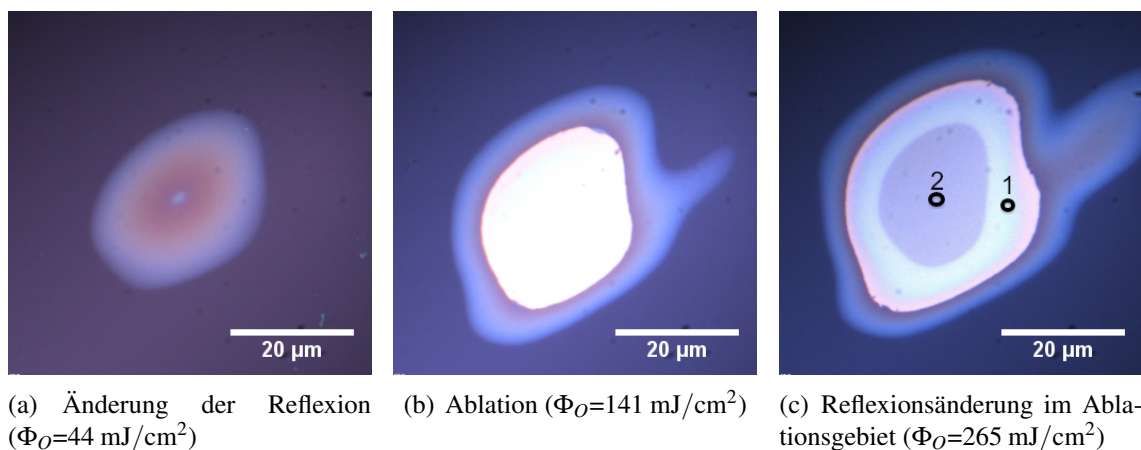


Abbildung 4.27: Lichtmikroskopaufnahmen bestrahlter Flächen mit SiO_2 ($\lambda=266 \text{ nm}$).

Auch bei diesem Versuch wurden die bestrahlten Gebiete zunächst mit dem Lichtmikroskop untersucht. In Abbildung 4.27 sind drei charakteristische Aufnahmen von bestrahlten Flächen dargestellt. Die in Abbildung 4.27 (a) dargestellte Fläche wurde bei der geringsten Pulsenergie bestrahlt. Auch hier lässt sich sehr gut erkennen, dass die erste beobachtbare Modifikation eine Änderung der Reflexion ist. Erhöht man die Pulsenergie, lässt sich eine Ablation des SiO_2 beobachten (Abbildung 4.27 (b)). Bei noch höheren

4 Ablation dielektrischer Schichten und Einfluss verschiedener Laserparameter auf die Ablation

Pulsenergien entsteht innerhalb der geöffneten Fläche ein Bereich, der eine andere Reflexion aufweist, als das umliegende, geöffnete Gebiet (Abbildung 4.27 (c)). Diese zweite Änderung der Reflexion wurde zuvor bei keiner anderen Wellenlänge festgestellt.

Um unter anderem die Ursache der zusätzlichen Änderung der Reflexion innerhalb der bestrahlten Gebiete zu untersuchen, wurden auch die im Rahmen dieses Experimentes bestrahlten Flächen mit dem AFM untersucht.

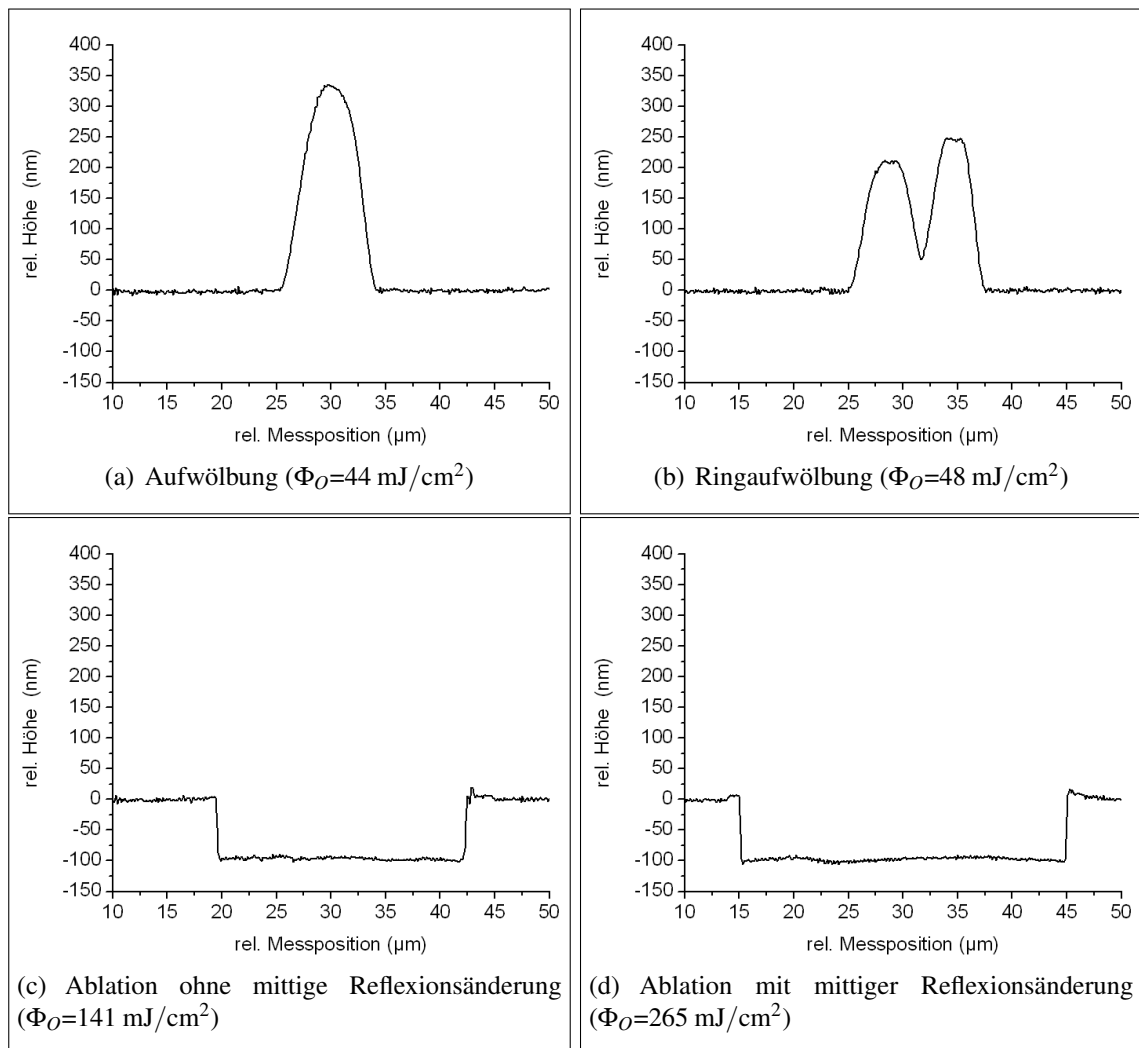
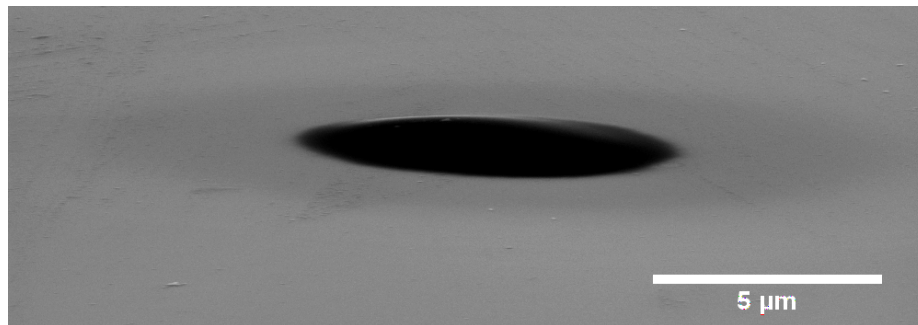


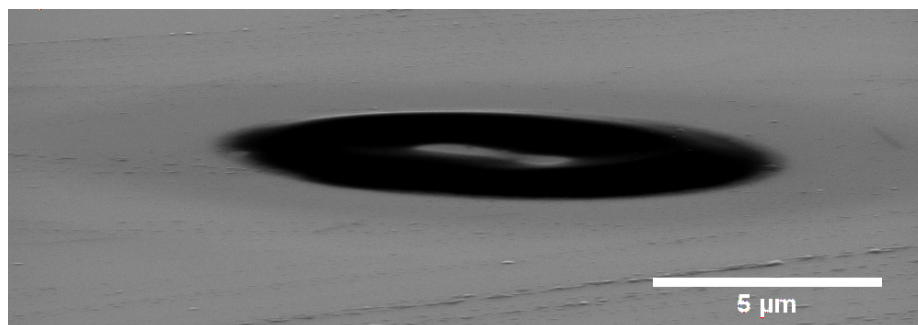
Abbildung 4.28: AFM-Querschnittsprofile von bestrahltem Silizium mit SiO_2 ($\lambda=266 \text{ nm}$).

In Abbildung 4.28 sind die AFM-Querschnittsprofile von mit verschiedenen Pulsenergien bestrahlten Flächen zu sehen. Diese Aufnahmen zeigen keine wesentlichen Unterschiede im Verlauf der Ablation mit zunehmender Pulsenergie zu den in Kapitel 4.1.2.2 vorgestellten Ergebnissen. Die erste beobachtbare Oberflächenmodifikation ist erneut eine Aufwölbung (Abbildung 4.28 (a)) gefolgt von einer Ringaufwölbung (Abbildung 4.28 (b)) und schließlich einer Ablation (Abbildung 4.28 (c)). Die Erhöhungen am Rand der geöffneten Flächen sind dabei sehr viel geringer, als sie es bei den bisher untersuchten Wellenlängen waren. In Abbildung 4.28 (d) ist außerdem ein AFM-Querschnittsprofil der Fläche

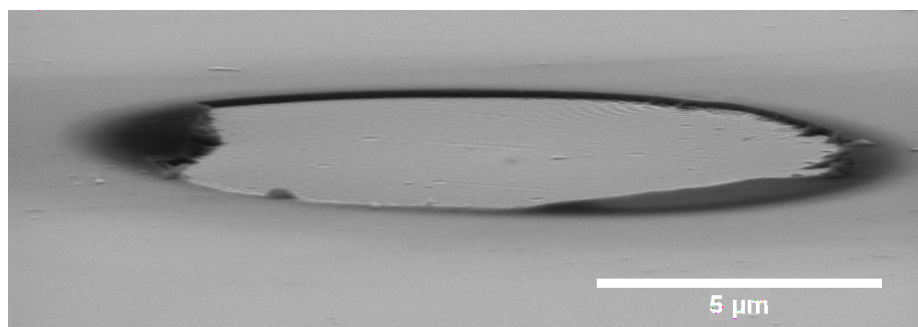
4 Ablation dielektrischer Schichten und Einfluss verschiedener Laserparameter auf die Ablation



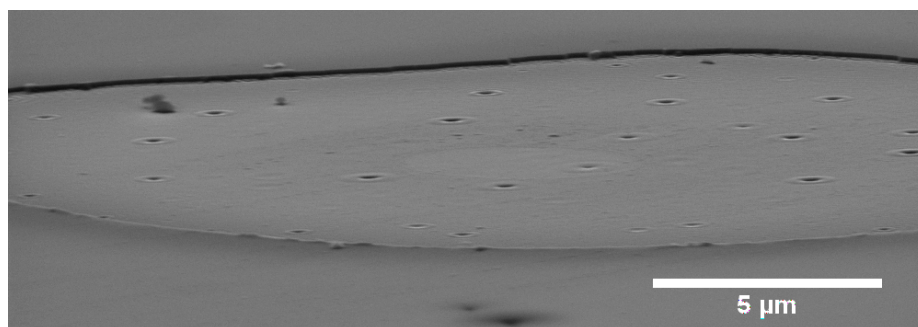
(a) Aufwölbung ($\Phi_0=44 \text{ mJ/cm}^2$)



(b) Ringaufwölbung ($\Phi_0=48 \text{ mJ/cm}^2$)



(c) Ablation ohne mittiger Reflexionsänderung ($\Phi_0=57 \text{ mJ/cm}^2$)



(d) Ablation mit mittiger Reflexionsänderung ($\Phi_0=151 \text{ mJ/cm}^2$)

Abbildung 4.29: REM-Aufnahmen von bestrahltem Silizium mit SiO_2 ($\lambda=266 \text{ nm}$); runde Modifikationen innerhalb der geöffneten Fläche ohne Reflexionsänderung.

dargestellt, die eine Änderung der Reflexion in der Mitte aufweist. Anders als mit dem Lichtmikroskop kann man mit dem AFM kaum einen Unterschied im Gebiet der Ablation beobachten. Am linken Rand der Ablation ist zwar eine kleine Aufwölbung im Gebiet der Ablation ohne Reflexionsänderung zu erkennen, ansonsten weist die Oberfläche im geöffneten Gebiet jedoch nur eine sehr geringe Rauigkeit auf.

Da die AFM-Querschnittsprofile keine wesentlichen Unterschiede innerhalb der geöffneten Flächen zeigen, mit denen sich die dort beobachteten unterschiedlichen Reflexionen erklären lassen, wurden die bestrahlten Flächen zusätzlich mit dem REM untersucht. In Abbildung 4.29 sind vier Flächen dargestellt, die bei unterschiedlicher Pulsenergie bestrahlt wurden. Auch mit dem REM lässt sich beobachten, dass mit zunehmender Pulsenergie zunächst eine Aufwölbung (Abbildung 4.29 (a)), dann eine Ringaufwölbung (Abbildung 4.29 (b)) und schließlich die Ablation des SiO_2 (Abbildung 4.29 (c) und (d)) stattfindet. Im Gegensatz zu den früher beschriebenen Experimenten lassen sich jedoch innerhalb des geöffneten Gebietes zunächst über die gesamte Fläche verteilt kleine runde Modifikationen im Silizium erkennen (Abbildung 4.29 (c)). Diese nehmen mit steigender Pulsenergie sowohl in Anzahl als auch in Deutlichkeit zu, wie man im äußeren Bereich der Ablation in Abbildung 4.29 (d) erkennen kann. In der Mitte dieser Fläche ist ein etwas hellerer Bereich zu sehen. Hierbei handelt es sich um das Gebiet, das unter dem Lichtmikroskop eine veränderte Reflexion aufgewiesen hat. Anders als im umliegenden geöffneten Gebiet sind hier kaum Modifikationen zu erkennen. Diese scheinen sich demnach auf das umliegende Gebiet zu konzentrieren.

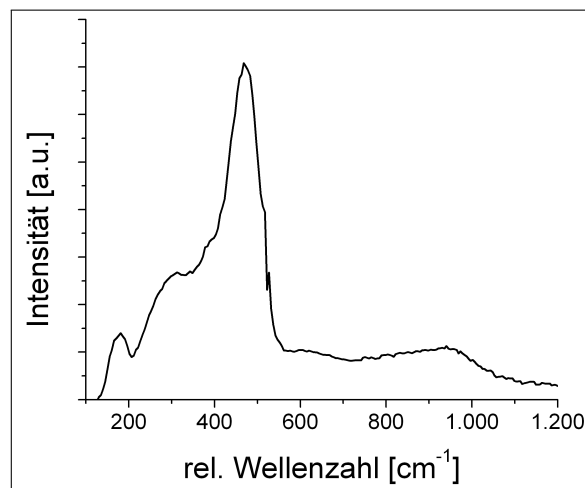


Abbildung 4.30: Raman-Differenzspektrum mit Silizium des in Abbildung 4.27 (c) (1) gekennzeichneten Ablationsbereichs entspricht Spektrum von a-Si.

Um herauszufinden, woher die Änderung der Reflexion innerhalb der geöffneten Fläche kommt, wurden im Anschluss an die AFM- und REM-Untersuchungen alle charakteristischen Gebiete mithilfe der Raman-Spektroskopie untersucht. In Abbildung 4.30 ist das Differenzspektrum mit Silizium der in Abbildung 4.27 (c) mit (1) gekennzeichneten geöffneten Fläche dargestellt. Dasselbe Spektrum lässt sich im gesamten geöffneten Gebiet der in Abbildung 4.27 (b) dargestellten Fläche nachweisen. Dieses Differenzspektrum entspricht dem bereits früher beobachteten Raman-Spektrum des amorphen Siliziums.

Da die Charakterisierung weit genug von der umliegenden Schmelzfläche entfernt durchgeführt wurde, kann diese keinen Einfluss auf das beobachtete Ergebnis haben.

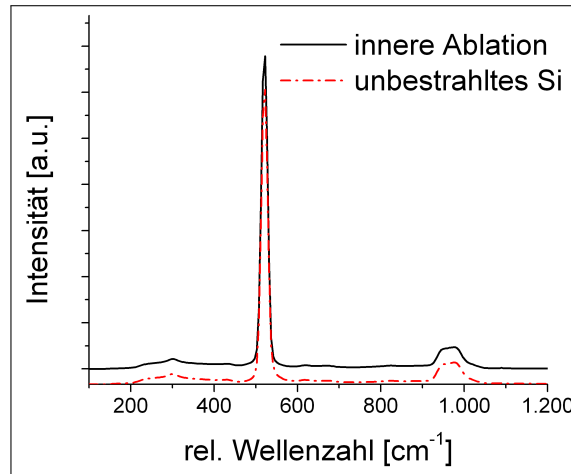


Abbildung 4.31: Raman-Spektrum des in Abbildung 4.27 (c) (2) gezeigten inneren Ablationsbereichs zeigt keine Unterschiede zu unbestrahltem c-Si.

Das Gebiet der Ablation, in dem sich die Reflexion geändert hat (Abbildung 4.27 (c) (2)), wurde ebenfalls unter Zuhilfenahme der Raman-Spektroskopie untersucht. In diesen Bereichen, die mit einer höheren lokalen Energiefluenz als ihre Umgebung bestrahlt wurden, konnte auf diese Art und Weise kein amorphes Silizium beobachtet werden. Ein in diesem Gebiet aufgenommenes Raman-Spektrum ist in Abbildung 4.31 dargestellt. Um einen besseren Vergleich zu haben, ist in dieser Abbildung zusätzlich auch das Raman-Spektrum des nicht bestrahlten Siliziums dieser Probe dargestellt.

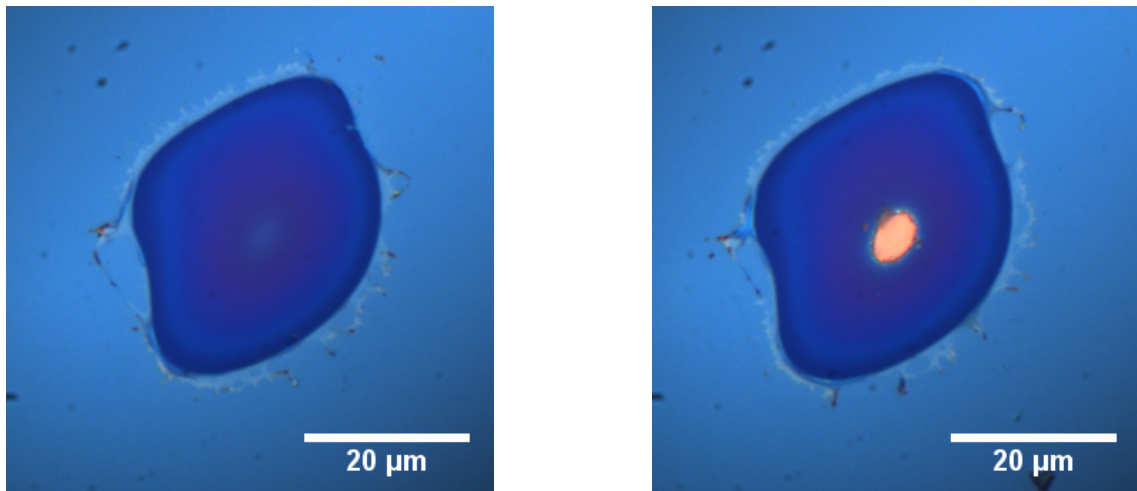
Auch bei diesem Experiment wurden die Schwellenwerte für das Schmelzen und die Ablation bestimmt. Zusätzlich wurde die Schwellenenergiefluenz ermittelt, die mindestens notwendig ist, um eine Änderung der Reflexion innerhalb der geöffneten Fläche zu erzeugen. Da die Form des Laserstrahls nicht ideal rund war, ist diese Bestimmung nur mit einem großen Fehler möglich. Als Durchmesser der Fläche, in der eine Änderung der Reflexion bzw. eine Modifikation der Oberfläche beobachtet werden kann, wurde der Mittelwert aus dem kleinsten und dem größten Abstand im bestrahlten Gebiet angenommen. Der Fehler der Schwellenwerte ergibt sich anschließend aus der Differenz zwischen den gemittelten Schwellenwerten und denen, die sich an der schmalsten und an der breitesten modifizierten Stelle ergeben würden. Auf diese Weise wurde durch Anpassung von Gleichung 3.1 an die gemittelten Durchmesser ein mittlerer Fokalradius von $\omega_0 = 19 \pm 3 \mu\text{m}$ bestimmt. Die so kalkulierten Schwellenwerte für das Schmelzen und die Ablation betragen $\Phi_{th,m} = 17 \pm 5 \text{ mJ/cm}^2$ und $\Phi_{th,b} = 59 \pm 19 \text{ mJ/cm}^2$. Das Gebiet mit der veränderten Reflexion trat ab einer lokalen Energiefluenz von $189 \pm 64 \text{ mJ/cm}^2$ auf.

4.2.2.2 Silizium mit Si_xN_y als dielektrischer Schicht

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Ablation von Si_xN_y als dielektrischer Schicht bei einer Wellenlänge von 266 nm vorgestellt. Wie in der Einleitung zu diesem Kapitel

4 Ablation dielektrischer Schichten und Einfluss verschiedener Laserparameter auf die Ablation

erwähnt wurde, kann das Si_xN_y Licht dieser Wellenlängen linear absorbieren, da dessen Bandlücke mit etwa 4,5 eV kleiner als die Photonenenergie des Lichts (4,66 eV) ist.

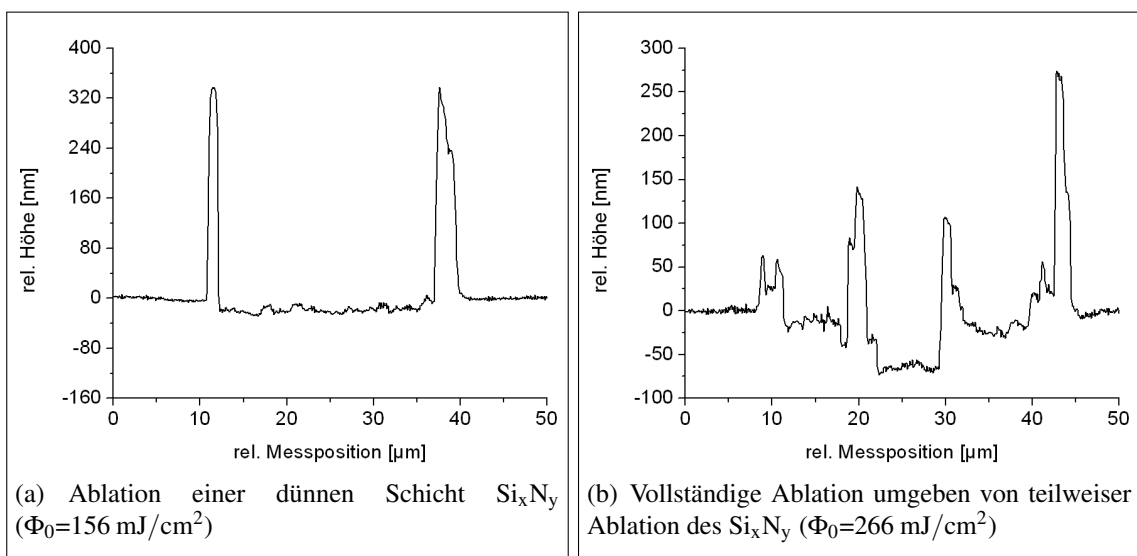


(a) Gebiet mit Änderung der Reflexion ($\Phi_0=156 \text{ mJ/cm}^2$)

(b) Ablation ($\Phi_0=156 \text{ mJ/cm}^2$)

Abbildung 4.32: Lichtmikroskopaufnahmen bestrahlter Flächen mit Si_xN_y ($\lambda=266 \text{ nm}$).

Zunächst wurden die bei verschiedenen Pulsenergien bestrahlten Gebiete wieder mit dem Lichtmikroskop untersucht. Dabei konnte als erste Modifikation eine Änderung der Reflexion (Abbildung 4.32 (a)) und bei höheren Pulsenergien eine Ablation der dielektrischen Schicht (Abbildung 4.32 (b)) beobachtet werden. Bei diesen unterscheidet sich jedoch der Farbverlauf der Reflexionsänderung von den bisher untersuchten Schmelzflächen.



(a) Ablation einer dünnen Schicht Si_xN_y ($\Phi_0=156 \text{ mJ/cm}^2$)

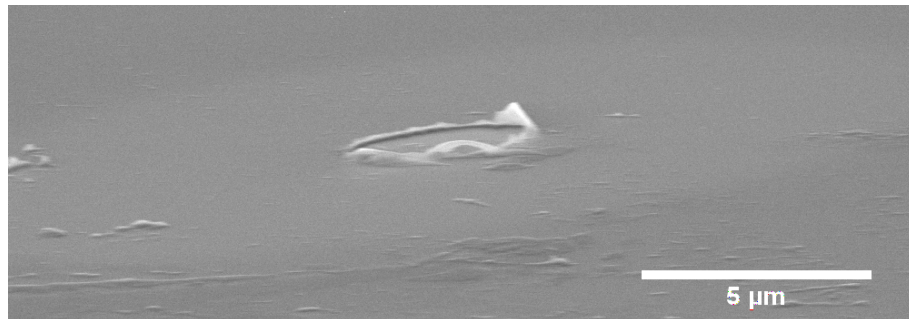
(b) Vollständige Ablation umgeben von teilweiser Ablation des Si_xN_y ($\Phi_0=266 \text{ mJ/cm}^2$)

Abbildung 4.33: AFM-Querschnittsprofile von bestrahlten Flächen mit Si_xN_y ($\lambda=266 \text{ nm}$).

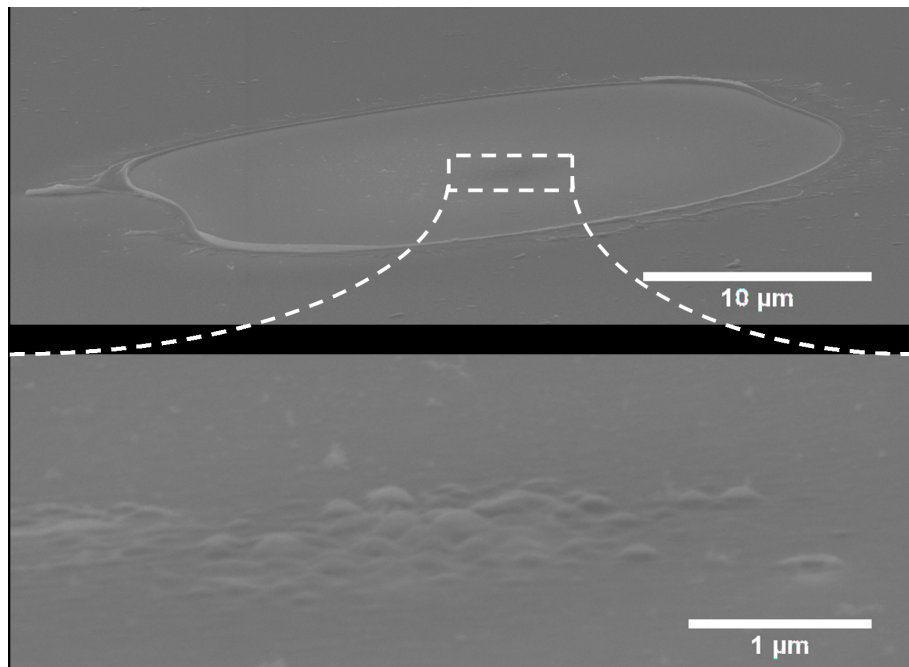
Um die Ursache hierfür zu ermitteln und um zu untersuchen, ob das Si_xN_y aufgrund der linearen Absorption direkt entfernt werden kann, wurden die bestrahlten Flächen an-

4 Ablation dielektrischer Schichten und Einfluss verschiedener Laserparameter auf die Ablation

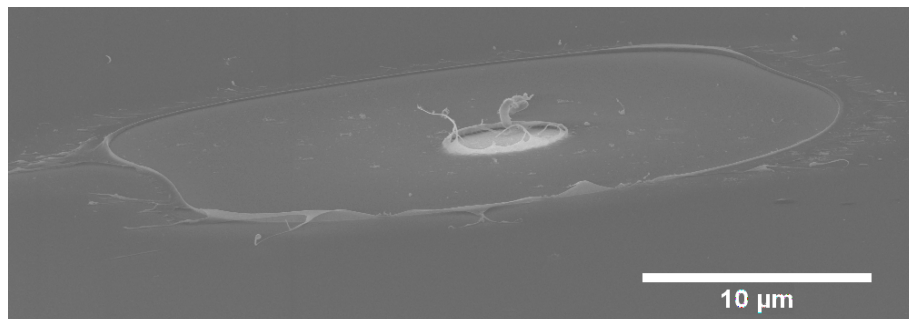
schließend mit dem AFM charakterisiert. In Abbildung 4.33 (a) ist ein mit dem AFM auf-



(a) Ablation einer dünnen Schicht Si_xN_y ($\Phi_0=48 \text{ mJ/cm}^2$)



(b) Zunahme des Ablationsdurchmessers und zusätzlich Bläschenbildung in der Mitte (unten vergrößert) ($\Phi_0=220 \text{ mJ/cm}^2$)



(c) Vollständige Ablation umgeben von teilweiser Ablation des Si_xN_y ($\Phi_0=226 \text{ mJ/cm}^2$)

Abbildung 4.34: REM-Aufnahmen von bestrahlten Flächen mit Si_xN_y ($\lambda=266 \text{ nm}$).

genommenes Querschnittsprofil durch ein Gebiet mit geänderter Reflexion dargestellt. Es ist gut erkennbar, dass innerhalb des Gebietes Material entfernt wurde. Die Ablationstiefe beträgt jedoch nur wenige Nanometer und liegt somit nicht im Bereich der Schichtdicke des Si_xN_y von etwa 100 nm.

Im Oberflächenprofil der in Abbildung 4.32 (b) dargestellten Fläche lassen sich zwei geöffnete Bereiche erkennen. Der innere Bereich hat eine Ablationstiefe, die in etwa drei Viertel der Schichtdicke des Si_xN_y entspricht. Anhand der Lichtmikroskopaufnahmen lässt sich jedoch erkennen, dass an dieser Stelle das Si_xN_y vollständig entfernt wurde. Dieses Gebiet wird von einem zweiten Gebiet umgeben, dessen Oberfläche bis zu 25 nm unterhalb der Waferoberfläche liegt. Beide Bereiche weisen eine hohe Rauigkeit auf und sind durch eine Art Aufwölbung voneinander getrennt.

Um ein genaueres Bild der bestrahlten Flächen zu erhalten, wurden diese zusätzlich mit dem REM untersucht. Die erste beobachtbare Modifikation mit zunehmender Pulsenergie ist die Ablation einer dünnen Schicht des Si_xN_y (Abbildung 4.34 (a)). Der Durchmesser dieser Fläche nimmt bei größeren Pulsenergien zu, bis sich in der Mitte dieser Fläche Bläschen bilden (Abbildung 4.34 (b)). Steigt die Pulsenergie weiter, wird das Si_xN_y in der Mitte entfernt (Abbildung 4.34 (c)). Wie in dieser Abbildung deutlich zu erkennen ist, wird dabei Material aus diesem Gebiet herausgesprengt. Die vollständig geöffnete Fläche ohne Si_xN_y wird in der Folge mit zunehmender Pulsenergie größer.

Zuletzt wurden die bestrahlten Flächen mit dem Raman-Spektrometer untersucht. Sowohl in den Gebieten, in denen sich die Reflexion geändert hat, als auch in den Gebieten, in denen das Si_xN_y vollständig entfernt wurde, konnte dabei amorphes Silizium beobachtet werden. Gebiete ohne amorphes Silizium innerhalb der Ablationen, wie man sie während der Ablation von SiO_2 bei $\lambda=266$ nm erkennen konnte, wurden hingegen bis zur maximal verfügbaren Energiefluenz Φ_0 von etwa 265 mJ/cm^2 nicht beobachtet.

4.2.3 Wellenlängen im MIR

Im letzten Kapitel wurde versucht, Si_xN_y mittels ultrakurzer Laserimpulse mit einer Photonenenergie oberhalb der Bandlücke des Dielektrikums zu entfernen. In diesem Kapitel wird eine weitere Möglichkeit untersucht, eine schädigungsfreie Ablation eines Dielektrikums durch direkte Absorption des Lichts innerhalb des Materials zu erzeugen. Hierzu wurde die Si-O-Si-Streckschwingung im SiO_2 bei $\lambda = 9,26 \mu\text{m}$ resonant angeregt. Anders als bei $\lambda = 266$ nm ist Silizium bei dieser Wellenlänge transparent. Um den Einfluss der resonanten Absorption im SiO_2 bei $\lambda = 9,26 \mu\text{m}$ von möglichen nichtlinearen Effekten im Silizium oder der dielektrischen Schicht unterscheiden zu können, wurden zusätzliche Experimente mit den Wellenlängen $5 \mu\text{m}$, $8 \mu\text{m}$ und $10 \mu\text{m}$ durchgeführt. Bei diesen Wellenlängen sind sowohl das Silizium als auch das verwendete SiO_2 transparent. Wie bereits in Kapitel 3.2 erläutert, war bei diesen Wellenlängen eine Strahlformung zu einem quasi idealen Gaußstrahl nicht möglich. Dadurch und aufgrund von größeren Schwankungen der Pulsenergie im Bereich von ca. 10 Prozent ist die Bestimmung der bei der Bestrahlung verwendeten Energiefluenzen nur mit einer Ungewissheit von etwa 30 Prozent möglich.

Eine phänomenologische Betrachtung der auftretenden Modifikationen ist aber auch bei diesen Experimenten realisierbar, wie sich im Laufe dieses Kapitels zeigen wird.

Zu Beginn wurde die Siliziumprobe mit dem SiO₂ als dielektrischer Schicht bei einer Wellenlänge von 9,26 μm mit Impulsen verschiedener Pulsenergie bestrahlt. Bei dieser Wellenlänge betrug die maximal verfügbare Pulsenergie 11 μJ , was in diesem Experiment etwa einer maximalen Energiefluenz von ca. 1.750 mJ/cm^2 entspricht.

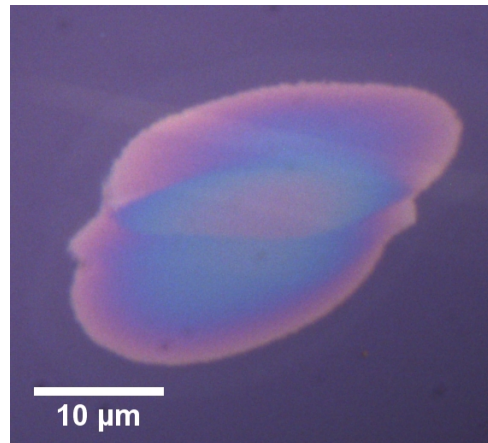


Abbildung 4.35: Lichtmikroskopaufnahme einer bestrahlten Siliziumprobe mit SiO₂ als Dielektrikum ($\lambda = 9,26 \mu\text{m}$, $\Phi_0 = 1.750 \text{ mJ}/\text{cm}^2$); Änderung der Reflexion beobachtbar.

In Abbildung 4.35 ist die Lichtmikroskopaufnahme einer mit maximal vorhandener Pulsenergie bestrahlten Fläche zu sehen. In dieser Aufnahme ist die erste beobachtbare Modifikation der bestrahlten Fläche zu erkennen. Hierbei handelt es sich um eine deutliche Änderung der Reflexion, wie sie bereits bei allen früheren Experimenten beobachtet worden ist. Um die Ursache für diese Modifikation zu ermitteln, wurden verschiedene solcher bestrahlter Flächen mit dem AFM und dem Raman-Spektrometer charakterisiert. Die Untersuchungen mit dem AFM zeigten dabei weder ein (teilweises) Abtragen des SiO₂ noch eine andere Modifikation der bestrahlten Oberfläche. Bei der Raman-spektroskopischen Charakterisierung dieser Gebiete konnte man jedoch immer amorphes Silizium nachweisen. Diese Ergebnisse entsprechen den bereits früher in der Arbeit beschriebenen Ergebnissen aus den Gebieten der Schmelzflächen. Dies legt die überraschende Vermutung nahe, dass die Absorption der Si-O-Si-Schwingungsbande nicht ausreichend groß ist, um das SiO₂ zu entfernen, während das transparente Silizium genügend Energie absorbiert, um die beobachtete Modifikation zu ermöglichen.

Um die letzte Aussage zu prüfen, wurden die mit den Wellenlängen 5 μm , 8 μm und 10 μm bestrahlten Proben ebenfalls ausführlich charakterisiert. Als erstes wurden die Proben mit dem Lichtmikroskop untersucht. Auch bei diesen Wellenlängen konnte als erste Modifikation eine Änderung der Reflexion (Schmelzfläche) beobachtet werden. Die hierfür notwendige minimale Energiefluenz nahm dabei bei größeren Wellenlängen zu. Bei $\lambda = 5 \mu\text{m}$ betrug diese etwa 700 mJ/cm^2 und bei 10 μm etwa 850 mJ/cm^2 . Diese Werte sind etwa halb so groß wie bei $\lambda = 9,26 \mu\text{m}$.

4 Ablation dielektrischer Schichten und Einfluss verschiedener Laserparameter auf die Ablation

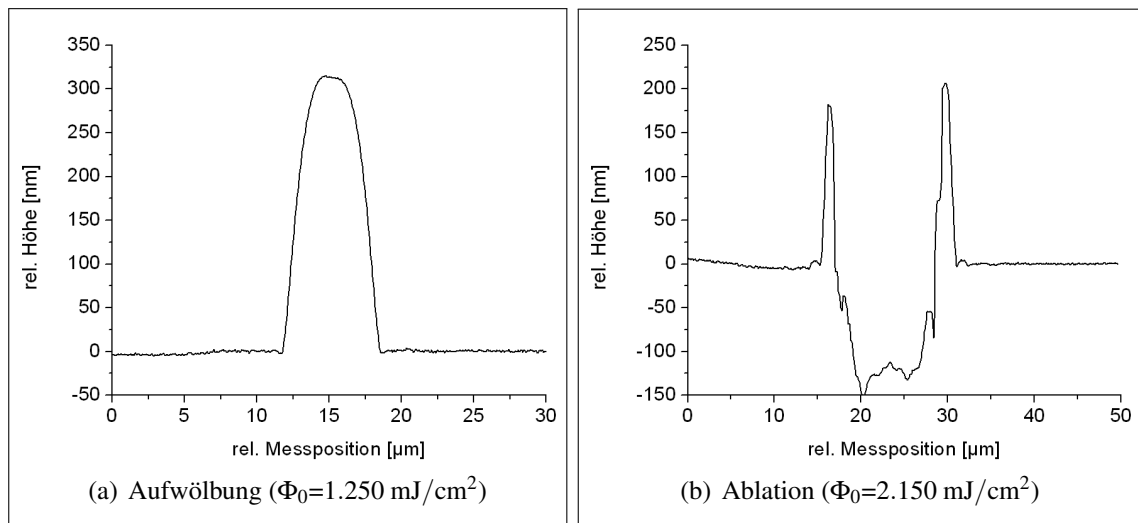


Abbildung 4.36: AFM-Querschnittsprofile von im MIR bestrahlten Flächen ($\lambda=5 \mu\text{m}$); (b): erste geöffnete Fläche mit zunehmender Pulsenergie.

Nachfolgend werden die beobachteten Modifikationen am Beispiel der bei einer Wellenlänge von $5 \mu\text{m}$ bestrahlten Probe beschrieben. Nur bei dieser Wellenlänge reichte die vorhandene Pulsenergie aus, um das SiO_2 vollständig zu entfernen. Bei dieser Probe konnte als erste Oberflächenmodifikation eine Aufwölbung und bei höheren Pulsenergien eine Ablation beobachtet werden. In Abbildung 4.36 sind AFM-Querschnittsprofile von solchen bestrahlten Flächen zu sehen. Die erste beobachtete geöffnete Fläche mit zunehmender Pulsenergie ist in Abbildung 4.36 (b) dargestellt. Es ist gut zu sehen, dass die dargestellte Ablationstiefe einen maximalen Wert von etwa 150 nm hat. Dieser Wert liegt weit oberhalb der Schichtdicke des SiO_2 von etwa 100 nm .

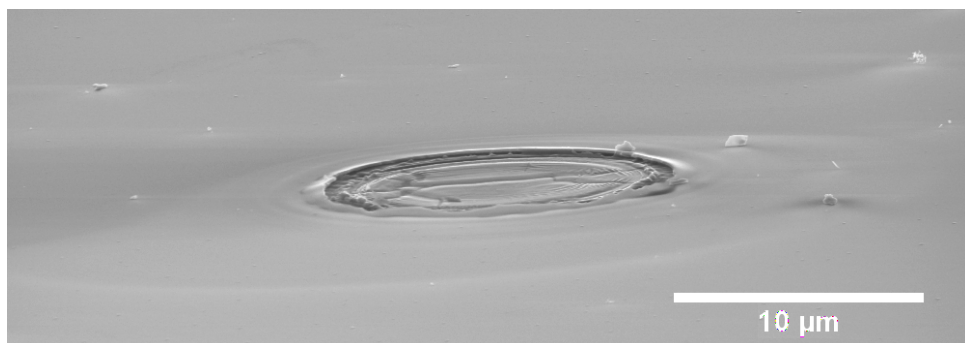


Abbildung 4.37: REM-Aufnahme der in Abbildung 4.36 (b) dargestellten geöffneten Fläche.

Mit dem AFM konnte bei keiner der verwendeten Pulsenergien eine schädigungsfreie Ablation beobachtet werden. Deshalb wurden die bestrahlten Flächen zusätzlich mit dem REM charakterisiert. In Abbildung 4.37 ist die REM-Aufnahme der in Abbildung 4.36 (b) mit dem AFM untersuchten geöffneten Fläche dargestellt. Auch in dieser Aufnahme ist gut zu sehen, dass die Oberfläche im geöffneten Gebiet Schädigungen aufweist. Eine schädigungsfreie Ablation konnte auch mit dem REM bei keiner der bestrahlten Flächen beobachtet werden.

4.3 Einfluss der Pulsdauer

Eine der wesentlichen Kernfragen zu Beginn der Arbeit war es, ob die Pulsdauer bei ultrakurzen Laserimpulsen einen wesentlichen Einfluss auf den Ablationsprozess hat. Um dies zu untersuchen, wurden Experimente bei verschiedenen Pulsdauern im Bereich von 50 fs bis 2 ps durchgeführt. Als Lasersysteme wurden der SPITFIRE (50 fs) und der LEGEND (700 fs, 1 ps und 2 ps) bei einer Wellenlänge von 800 nm genutzt. Bei allen Experimenten wurde darauf geachtet, dass sowohl bandbreitenbegrenzte (chirpfreie) Impulse verwendet werden als auch der Fokalradius konstant gehalten wird. Die mit Gleichung 3.1 ermittelten Fokalradien lagen bei allen Versuchsreihen im Bereich von $42,2 \pm 0,3 \mu\text{m}$.

Alle Experimente wurden auf derselben Probe durchgeführt. Dadurch kann ausgeschlossen werden, dass Unterschiede in den Ergebnissen durch veränderte Probeneigenschaften entstanden sind. Bei der bestrahlten Probe handelte es sich um Silizium mit SiO_2 als dielektrischer Schicht. Auch bei diesem Versuch wurden bei jeder Pulsenergie und Pulsdauer mindestens 100 Flächen bestrahlt. Der Abstand zwischen den bestrahlten Flächen wurde so gewählt, dass eine Impulsüberlappung vollständig ausgeschlossen werden kann.

Zuerst wurden die Proben mit dem Lichtmikroskop, anschließend mit dem AFM und mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Die dabei beobachteten Ablationsverläufe entsprechen den bereits in Kapitel 4.1 beschriebenen. Die jeweils notwendigen Pulsenergien für die verschiedenen Modifikationen unterschieden sich jedoch in Abhängigkeit von der verwendeten Pulsdauer. Da ansonsten alle Laserparameter konstant gehalten wurden, müssen sich die Schwellenwerte geändert haben. Diese wurden deshalb, wie in Kapitel 3.3 beschrieben, bestimmt.

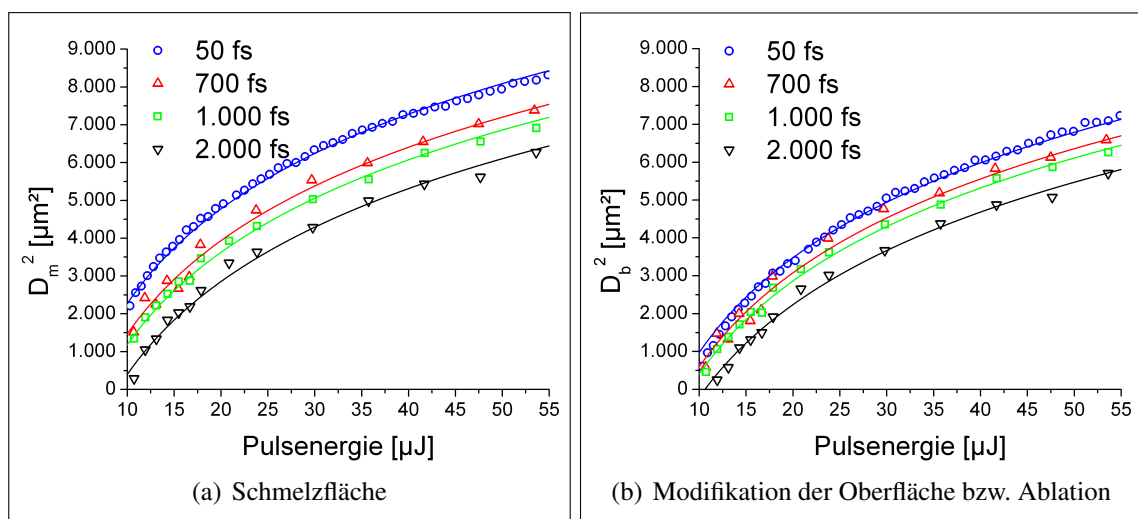


Abbildung 4.38: Abhängigkeit des quadrierten Durchmessers von der Pulsenergie bei verschiedenen Pulsdauern; durchgezogene Linien wurden mit Gleichung 3.1 angepasst.

In Abbildung 4.38 sind die Quadrate der mit dem Lichtmikroskop ermittelten Durchmesser der Schmelzflächen (a) und der aufgewölbten bzw. geöffneten Flächen (b) in Abhän-

4 Ablation dielektrischer Schichten und Einfluss verschiedener Laserparameter auf die Ablation

gigkeit zur eingestrahnten Pulsenergie dargestellt. Zusätzlich sind die jeweiligen Anpassungen an diese Werte mit Gleichung 3.1 als durchgezogene Linien eingezeichnet. Es ist gut zu erkennen, dass bei gleicher Pulsenergie die (quadrierten) Durchmesser in den Graphen mit zunehmender Pulsdauer kleiner werden.

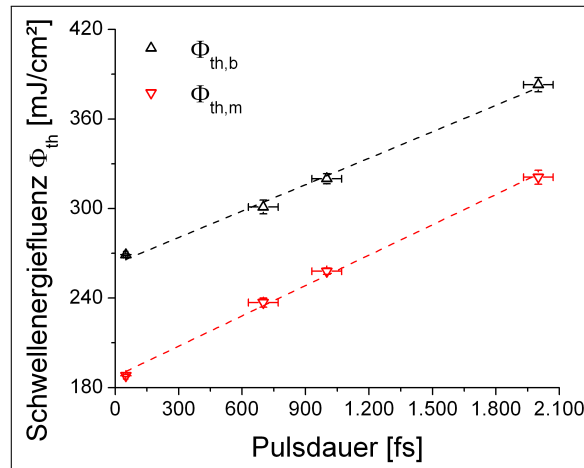


Abbildung 4.39: Abhängigkeit der Schwellenergiefluenzen für das Schmelzen $\Phi_{th,m}$ und die Ablation $\Phi_{th,b}$ von der Pulsdauer.

Die durch die Anpassung von Gleichung 3.1 an die quadrierten Durchmesser ermittelten Schwellenwerte für das Schmelzen ($\Phi_{th,m}$) und die Ablation ($\Phi_{th,b}$) in Abhängigkeit von der verwendeten Pulsdauer sind in Abbildung 4.39 dargestellt. Mit zunehmender Pulsdauer lässt sich hier eine nahezu lineare Zunahme der Schwellenwerte $\Phi_{th,m}$ und $\Phi_{th,b}$ erkennen. Aufgrund der sonst konstanten Laserparameter kann diese Zunahme nur eine Folge der unterschiedlichen Pulsdauern sein.

Tabelle 4.5: Ermittelte „absolute“ Schwellenergiefluenz für die Ablation $\Phi_{0,abs}$ in Abhängigkeit von der Pulsdauer.

Pulsdauer	$\Phi_{0,abs}$
[fs]	$[\frac{mJ}{cm^2}]$
50	440
700	500
1.000	520
2.000	700

Um den Einfluss der Pulsdauer auf den möglichen Arbeitsbereich für eine vollständige selektive und schädigungsfreie Ablation zu untersuchen, wurden zusätzlich zu den Schwellenwerten für das Schmelzen und die Ablation die jeweiligen Zerstörschwellen

und „absoluten“ Schwellenergiefluenzen für die Ablation ermittelt. Die bestimmten Werte der „absoluten“ Schwellenergiefluenz für die Ablation $\Phi_{0,abs}$ sind in Tabelle 4.5 dargestellt. Die Unsicherheit bei diesen Werten beträgt ca. 5 Prozent. Man kann in der Tabelle erkennen, dass auch $\Phi_{0,abs}$ mit zunehmender Pulsdauer zunimmt.

Die mit dem AFM ermittelten Zerstörschwellen lagen bei allen Versuchen, unabhängig von der verwendeten Pulsenergie, im Bereich von etwa $1.150 \text{ mJ/cm}^2 \pm 150 \text{ mJ/cm}^2$. Eine Abhängigkeit der Zerstörschwelle von der Pulsdauer konnte demnach nicht beobachtet werden.

Anhand der oben gezeigten Abhängigkeiten der „absoluten“ Schwellenergiefluenz für die Ablation $\Phi_{0,abs}$ und der Zerstörschwellen $\Phi_{th,d}$ von der Pulsdauer lässt sich erkennen, dass der Arbeitsbereich für eine vollständige selektive und schädigungsfreie Ablation mit kürzeren Pulsdauern zunimmt.

4.4 Einfluss des Fokalradius

Neben der Wellenlänge und der Pulsdauer kann auch der Fokalradius einen Einfluss auf den Ablationsmechanismus haben. In diesem Kapitel wird untersucht, ob und wenn welchen Einfluss der Strahlradius auf den Ablationsmechanismus hat. Dafür wurde erneut ein Siliziumwafer mit SiO_2 als dielektrischer Schicht bei einer Wellenlänge von 800 nm und einer Pulsdauer von 50 fs bei verschiedenen Pulsenergien bestrahlt. Die Variation der Strahlradien erfolgte auf zwei Wegen. Durch Variation des Abstandes zwischen Linse und Probe nimmt der Radius des Strahls auf der Probenoberfläche aufgrund seiner Divergenz zu. Zudem wurden Linsen mit unterschiedlichen Brennweiten verwendet.

Nachdem die jeweiligen Proben bei verschiedenen Strahlradien mit unterschiedlichen Pulsenergien bestrahlt wurden, erfolgte die Charakterisierung der bestrahlten Flächen mit dem Lichtmikroskop und anschließend mit dem AFM und dem Raman-Spektrometer. Die dabei beobachteten Modifikationen entsprechen den bereits in Kapitel 4.1 ausführlich beschriebenen Modifikationen. Deshalb wurden in einem zweiten Schritt die Schwellenwerte für das Schmelzen $\Phi_{th,m}$ und die Ablation $\Phi_{th,b}$ in Abhängigkeit von der verwendeten Pulsdauer ermittelt. Hierfür wurden erneut unter Zuhilfenahme von Lichtmikroskopaufnahmen die Durchmesser der Schmelzflächen D_m und der Aufwölbung bzw. Ablation D_b in Abhängigkeit von der verwendeten Pulsenergie bestimmt. Anschließend wurde eine Anpassung der freien Parameter in Gleichung 3.1 an D_b^2 bzw. D_m^2 durchgeführt.

Die beiden in Abbildung 4.40 dargestellten Graphen zeigen eine monotone Abnahme der Schwellenwerte für das Schmelzen und die Ablation mit zunehmendem Fokalradius. Der angegebene Strahlradius wurde ebenfalls über die Anpassung von Gleichung 3.1 ermittelt und mit dem während des Experiments mit einer USB-Kamera bestimmten Strahlradius verglichen. Bei allen Experimenten waren die Werte in guter Übereinstimmung. Die experimentellen Fehler bei der Bestimmung der Schwellenwerte und der Fokalradien betragen etwa 3 Prozent.

4 Ablation dielektrischer Schichten und Einfluss verschiedener Laserparameter auf die Ablation

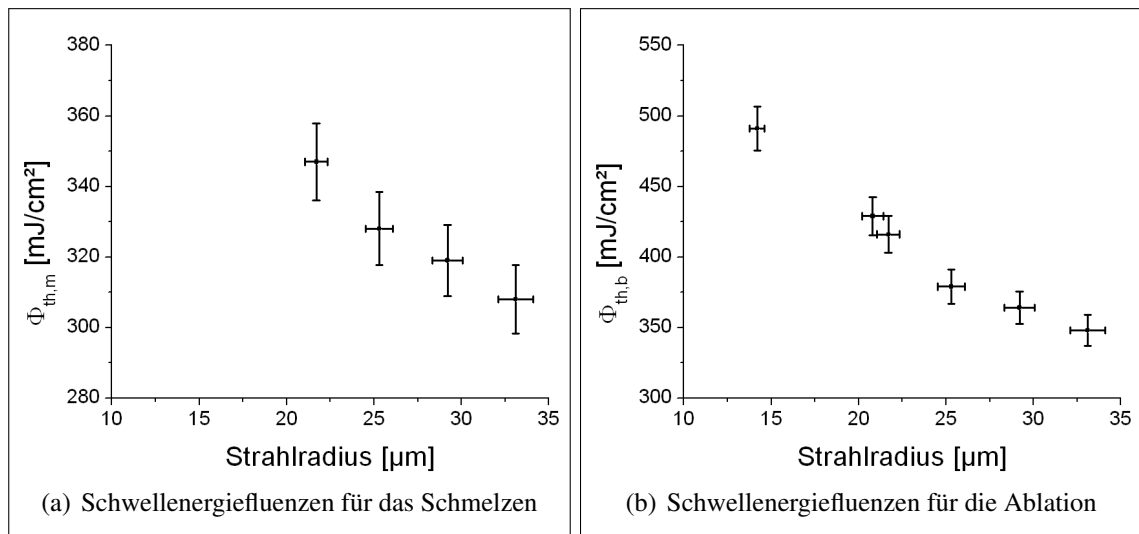


Abbildung 4.40: Abhängigkeit der Schwellenergiefluens vom Strahlradius auf der Probenoberfläche ($\lambda = 800 \text{ nm}$).

Bei der Versuchsreihe mit einem Strahlradius von etwa $14 \mu\text{m}$ konnte die Schwellenergiefluens für das Schmelzen nicht bestimmt werden. Der Grund dafür war, dass keine Schmelzfläche mit dem Lichtmikroskop beobachtet werden konnte.

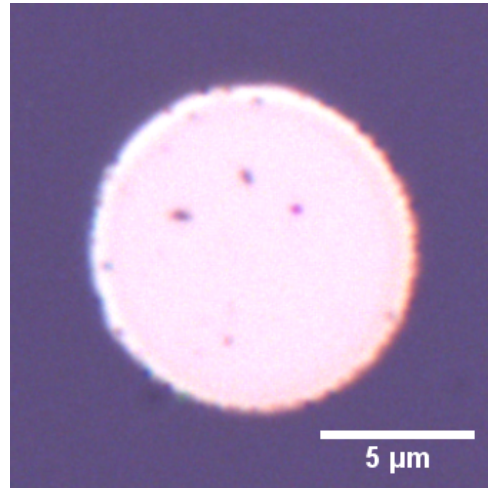


Abbildung 4.41: Bestrahlte Fläche bei einem Strahlradius auf der Probenoberfläche von etwa $14 \mu\text{m}$; keine Schmelzfläche um Ablation herum erkennbar.

In Abbildung 4.41 ist eine schädigungsfrei geöffnete Fläche aus dieser Versuchsreihe dargestellt, welche mit einer maximalen Energiedichte Φ_0 von $715 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ bestrahlt wurde.

Als letztes wurden bei den hergestellten Proben die Zerstörungsschwellen mit dem AFM bestimmt. Bei der Versuchsreihe mit einem Strahlradius von $33 \mu\text{m}$ reichte die maximal vorhandene Pulsenergie nicht aus, um eine Zerstörung der Oberfläche des Siliziums zu erzeugen. Dies hing vor allem damit zusammen, dass bei der Strahlformung ein großer

4 Ablation dielektrischer Schichten und Einfluss verschiedener Laserparameter auf die Ablation

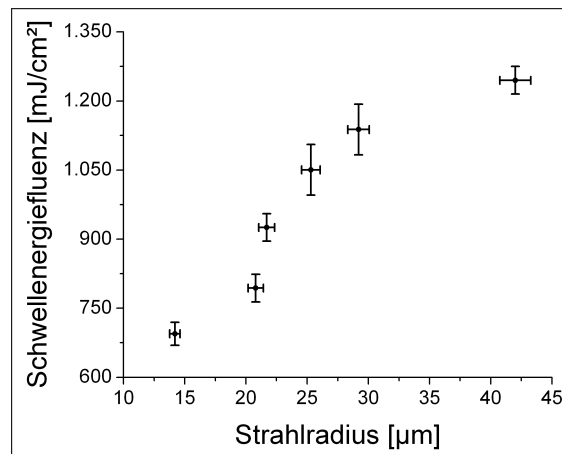


Abbildung 4.42: Abhängigkeit der Zerstörschwelle vom Strahlradius auf der Probenoberfläche ($\lambda = 800 \text{ nm}$).

Teil der Energie, wie zuvor in Kapitel 3.2 beschrieben, weggeschnitten wurde. In Abbildung 4.42 sind die für die restlichen Strahldurchmesser bestimmten Zerstörschwellen dargestellt. Maßgebend für die Fehler der Zerstörschwellen sind die jeweiligen Energieabstände innerhalb einer Versuchsreihe.

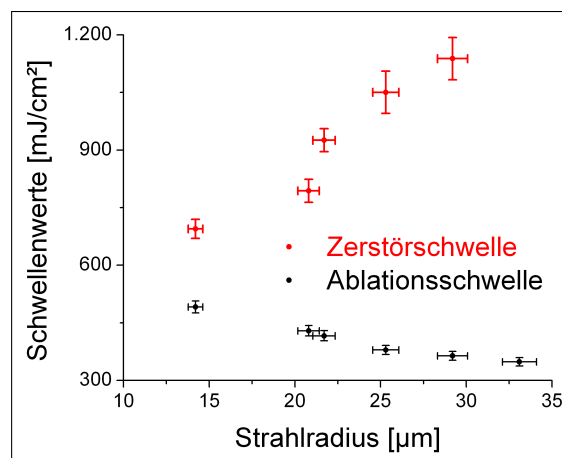


Abbildung 4.43: Vergleich der Zerstörschwellen und Ablationsschwellen in Abhängigkeit vom Strahlradius auf der Probenoberfläche ($\lambda = 800 \text{ nm}$).

Auch bei den Zerstörschwellen ist eine eindeutige Abhängigkeit vom Strahlradius auf der Probenoberfläche zu erkennen. Anders jedoch als bei den Schwellenwerten für das Schmelzen und die Ablation nimmt die Zerstörschwelle mit zunehmendem Strahlradius monoton zu. Zusammengefasst lässt sich also feststellen, dass mit zunehmendem Strahlradius der Bereich zwischen Ablationsschwelle und Zerstörschwelle monoton ansteigt (Abbildung 4.43).

5 Diskussion der Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Siliziumsubstrate mit dünnen Schichten SiO_2 , Si_xN_y und Al_2O_3 mit Laserlicht verschiedener Wellenlängen im Bereich zwischen 266 nm und $10\ \mu\text{m}$ bestrahlt. Zudem wurden die Pulsdauer zwischen $\tau=50\ \text{fs}$ und $\tau=2.000\ \text{fs}$ und der Fokalradius variiert.

Bei der anschließenden Charakterisierung der bestrahlten Gebiete auf optische und strukturelle Veränderungen konnten bei allen Experimenten ähnlicher Phänomene an der Oberfläche mit zunehmender Pulsenergie beobachtet werden. Die einzige Ausnahme ist hierbei das Experiment bei $\lambda=266\ \text{nm}$ und Si_xN_y als dielektrischer Schicht. Dessen Ergebnisse werden an späterer Stelle diskutiert.

Bei den anderen Versuchen wurde mit zunehmender Pulsenergie immer zunächst eine Änderung der Reflexion innerhalb der bestrahlten Flächen beobachtet. In diesen Gebieten konnten weder mit dem REM noch mit dem AFM Modifikationen der Oberfläche nachgewiesen werden. Erst bei der Bestrahlung mit höheren Pulsenergien treten innerhalb der Schmelzflächen Modifikationen der Oberfläche auf. Hierbei handelt es sich zunächst um Aufwölbungen, später um Ringaufwölbungen und Ablationen.

Nachfolgend werden die verschiedenen vorgestellten experimentellen Ergebnisse zusammenfassend diskutiert und mit den bereits aus der Literatur bekannten Laser-Materie-Wechselwirkungen verglichen. Eine der Kernfragen ist dabei, wie es möglich ist, dass das Silizium an der Grenzschicht zum Dielektrikum nach der Ablation trotz des massiven Energieeintrags monokristallin bleiben kann.

5.1 Entstehung der Schmelzfläche bei Wellenlängen zwischen 266 nm und 1.030 nm

Zunächst wird die Entstehung der Schmelzflächen untersucht, welche unter dem Lichtmikroskop eine deutlich veränderte Reflexion aufweisen. Im Vergleich zu den umliegenden Gebieten können hier weder mit dem AFM noch mit dem REM Modifikationen der Oberfläche nachgewiesen werden.

Charakterisiert man diese Gebiete jedoch Raman-spektroskopisch, lassen sich deutliche Unterschiede zu den nicht bestrahlten Gebieten feststellen. Zusätzlich zum kristallinen Silizium des Substrats kann innerhalb der Schmelzflächen amorphes Silizium nachgewiesen werden. Das konnte anhand von Differenzspektren zweifelsfrei gezeigt werden (Abbildung 4.18).

Auch bei der anschließenden Charakterisierung der Schmelzflächen mit dem TEM und mittels EELS konnte in diesen Gebieten eine bis zu rund 60 nm dicke amorphe Siliziumschicht beobachtet werden (Abbildung 4.23). Diese befindet sich im Übergangsbereich zwischen dem Siliziumsubstrat und den jeweiligen dielektrischen Schichten und ist aufgrund des vom c-Si und vom SiO₂ unterschiedlichen Brechungsindex für die veränderte Reflexion verantwortlich.

Anders als der Übergangsbereich zwischen dem c-Si und dem a-Si ist selbiger zwischen dem a-Si und dem SiO₂ sehr scharf abgegrenzt (Abbildungen 4.22 und 4.23). Das bedeutet, dass das kristalline Silizium an der Substratoberfläche zur dielektrischen Schicht geschmolzen oder verdampft worden sein muss und anschließend während der Abkühlphase in amorpher Form wieder erstarrt ist. Hierfür ist eine lokale Temperaturerhöhung über die Schmelztemperatur des Siliziums von etwa 1.680 K hinaus notwendig.

In Kapitel 2 wurde beschrieben, dass bei der Bestrahlung mit ultrakurzen Laserimpulsen neben der linearen und der Zwei-Photonen-Absorption auch sich zeitlich ändernde nichtlineare Prozesse einen Einfluss auf die effektive Absorption haben können. An dieser Stelle wird deshalb untersucht, ob die jeweils eingestrahlten lokalen Energiefluenzen bereits über lineare und gegebenenfalls Zwei-Photonen-Absorption zu einer Temperaturerhöhung oberhalb von 1.680 K führen können oder ob dazu weitere nichtlineare Prozesse notwendig sind.

Da eine genaue Bestimmung der lokalen Temperaturerhöhung in den bestrahlten Gebieten im Falle einer sich zeitlich ändernden Absorption im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich ist, wird bei der folgenden Kalkulation davon ausgegangen, dass sich der lokale effektive Absorptionskoeffizient nicht ändert. Mit dieser Annahme ist es möglich, eine untere Temperaturgrenze, welche in der Folge allgemein als Grenztemperatur bezeichnet wird, abzuschätzen. Bei dieser Kalkulation wird zudem davon ausgegangen, dass sich die jeweiligen Reflexionen während der Bestrahlung nicht ändern und den mit dem UV/VIS-Spektrometer (Kapitel 3.1) bestimmten Werten entsprechen. Dass auch dies eine vereinfachende Annahme ist, wurde in verschiedenen Pump-Probe-Experimenten nachgewiesen [25; 68]. Für eine Abschätzung der Grenztemperatur ist die Annahme einer konstanten Reflexion jedoch gerechtfertigt, da diese nach einer relativ kleinen und kurzen Zunahme sehr schnell und deutlich abnimmt [25]. Sobald eine sehr hohe Anzahl an freien Ladungsträgern erzeugt wird, nimmt die Reflexion zwar wieder deutlich zu, gleichzeitig stellt sich aber eine quasi metallische Absorption ein, wodurch sich effektiv eine höhere lokale Absorption ergibt [68].

In Kapitel 4.1.3 wurde gezeigt, dass die Schmelzflächen innerhalb eines Experimentes, also bei gleichen Laserparametern, immer oberhalb einer definierten lokalen Energiefluenz beobachtet werden konnten. Diese wurde bereits früher in der Arbeit als Schmelzschwelle $\Phi_{th,m}$ definiert. Bei dieser werden alle folgenden Kalkulationen durchgeführt.

Allgemein lässt sich die Erhöhung der Temperatur unter Vernachlässigung von sich zeitlich veränderbaren Absorptionskoeffizienten mit folgender Gleichung beschreiben [101],

$$\Delta T(r, z) = \frac{1}{\rho c_p} \sum_k \alpha_k \left(\frac{2}{\tau} \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \right)^{k-1} \Phi(r, z)^k \quad (5.1)$$

wobei c_p die spezifische Wärmekapazität (Si: $703 \frac{J}{kg \cdot K}$), ρ die Dichte (Si: $2,33 \cdot 10^{-3} \frac{kg}{cm^3}$) und α_k die jeweiligen Absorptionskoeffizienten k-ter Ordnung des Siliziums sind. Außerdem werden in dieser Gleichung die Pulsdauer τ sowie die lokale Energiefluenz $\Phi(r, z)$, die abhängig vom Abstand r zum Mittelpunkt des Gaußstrahls und der Eindringtiefe z des Lichts ins Material ist, berücksichtigt. Letztere ist zudem abhängig vom Fokalradius ω_0 und kann wie folgt beschrieben werden.

$$\Phi(r, z) = \Phi_0 \cdot e^{-2 \frac{r^2}{\omega_0^2}} \cdot e^{-\alpha \cdot z} \quad (5.2)$$

Zunächst wird die Grenztemperatur für die bei einer Wellenlänge von 266 nm bestrahlte Probe mit SiO₂ als dielektrischer Schicht kalkuliert. Bei dieser Wellenlänge ist die Absorption im Silizium verglichen mit den restlichen untersuchten Wellenlängen am größten. Das SiO₂ ist bei dieser Wellenlänge transparent.

Um die Grenztemperatur kalkulieren zu können, muss von der für dieses Experiment früher bestimmten Schmelzschwelle $\Phi_{th,m}$ die Reflexion von $R=82\%$ bei $\lambda=266$ nm abgezogen werden. Damit ergibt sich eine effektive Schmelzschwelle von etwa 3 mJ/cm^2 . Die weiteren in der Kalkulation verwendeten Parameter sind $\tau=50$ fs, $\omega_0=19 \mu\text{m}$ und $\alpha=2,18 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$ [21].

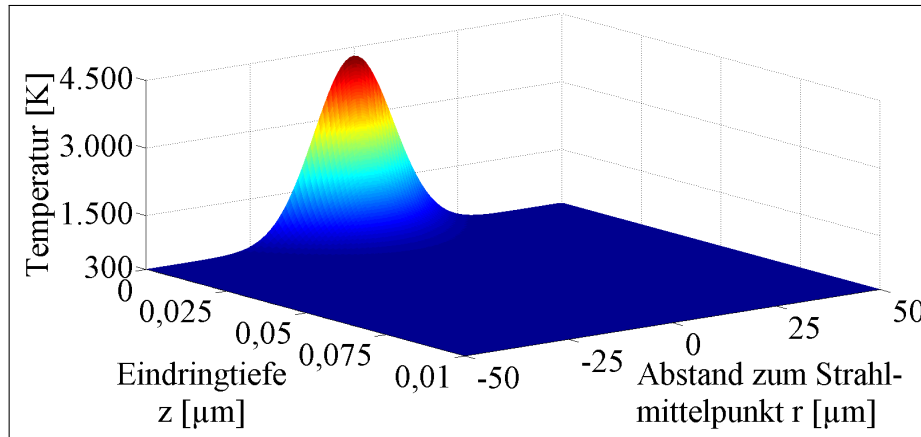


Abbildung 5.1: Kalkulierte Temperaturverteilungen innerhalb des bestrahlten Siliziums ($\lambda=266$ nm, $\tau=50$ fs, $\omega_0=19 \mu\text{m}$) bei $\Phi_0=\Phi_{th,m}=3 \text{ mJ/cm}^2$ (reflexionsbereinigt).

In Abbildung 5.1 ist die mit diesen Parametern kalkulierte lokale Temperaturerhöhung in Abhängigkeit von der Eindringtiefe und dem radialen Abstand zur Strahlmitte des Gaußstrahls dargestellt. Diese Kalkulation, in der ausschließlich die lineare Absorption berücksichtigt wurde, ergibt eine Grenztemperatur von etwa 4.500 K in Gebieten, deren lokal eingestrahlte Energiedichte der zuvor bestimmten Schmelzschwelle entspricht. Dieser Wert liegt deutlich oberhalb der Verdampfungstemperatur von rund 2.620 K.

In einem zweiten Schritt wurde deshalb abgeschätzt, welche maximale Schichtdicke des Siliziums an dieser Stelle verdampft bzw. geschmolzen werden konnte. Hierfür wurden zusätzlich die Schmelzwärme von ca. 50 kJ/mol und die Verdampfungswärme von etwa 359 kJ/mol des Siliziums in die Kalkulation einbezogen. Unter Vernachlässigung der Wärmeleitung ins Silizium ergeben sich Schichtdicken von maximal 0,3 nm bzw. von zusätzlichen knapp 0,9 nm des Siliziumsubstrats, welche verdampft bzw. zusätzlich geschmolzen werden können.

Nachdem eindeutig gezeigt wurde, dass bei $\lambda=266$ nm eine Temperaturerhöhung oberhalb der Schmelztemperatur von 1.680 K möglich ist, wurden ebenfalls die Grenztemperaturen für die bei den Wellenlängen 400 nm bis 1.030 nm bestrahlten Proben mit SiO₂ bestimmt. In diesen Kalkulationen wurden die bereits früher ermittelten und in Tabelle 4.2 vorgestellten Schwellenwerte verwendet, wobei auch hier die Reflexion zuvor abgezogen wurde.

Tabelle 5.1: Mit Gleichung 5.1 berechnete Grenztemperatur bei Bestrahlung von Si mit SiO₂ mit den Schwellenenergiefluenzen $\Phi_{th,m}$ und $\Phi_{th,b}$ für verschiedene Wellenlängen nach Abzug der Reflexion R mit den linearen bzw. Zwei-Photonen-Absorptionskoeffizienten α und β .

λ	R	α	β	τ	ω_0	$\Phi_{th,m}$	$T_{(th,m)}$	$\Phi_{th,b}$	$T_{(th,b)}$
[nm]	[%]	[cm ⁻¹]	[$\frac{cm}{GW}$]	[fs]	[μm]	[$\frac{mJ}{cm^2}$]	[K]	[$\frac{mJ}{cm^2}$]	[K]
400	38,5	$9,5 \cdot 10^4$	-	50	34	37	2.450	98	6.000
515	13,2	$9,2 \cdot 10^3$	-	270	55	119	970	190	1.370
800	12,3	$8,5 \cdot 10^2$	1,86	50	42	160	930	240	1.660
1.030	19,1	30,2	1,5	270	35	189	417	263	525

In Tabelle 5.1 sind die mit Gleichung 5.2 kalkulierten Grenztemperaturen für die verschiedenen Wellenlängen dargestellt. Zusätzlich zu den Grenztemperaturen bei den Schwellenwerten für das Schmelzen $\Phi_{th,m}$ wurden auch die bei den Schwellenwerten für die Ablation $\Phi_{th,b}$ kalkuliert. Diese werden zu einem späteren Zeitpunkt in dieser Arbeit diskutiert werden. In der Tabelle sind neben den Grenztemperaturen auch alle für die Kalkulation wichtigen Parameter dargestellt.

Betrachtet man die Grenztemperaturen bei den jeweiligen Schmelzschwellen $T_{(th,m)}$, kann man eine stetige Abnahme mit zunehmender Wellenlänge beobachten. Dabei liegt die kalkulierte Grenztemperatur für $\lambda=400$ nm weiterhin deutlich oberhalb der Schmelztemperatur. Mithilfe des linear absorbierten Lichts kann bei dieser lokalen Schwellenenergiefluenz eine maximale Schichtdicke von etwa 45 nm thermisch geschmolzen werden. Diese Kalkulation erfolgte wie bereits bei $\lambda=266$ nm unter Vernachlässigung der Wärmediffusion.

Bei den Wellenlängen 515 nm, 800 nm und 1.030 nm sind die errechneten Grenztemperaturen hingegen alle deutlich unterhalb der Schmelztemperatur des Siliziums von etwa 1.680 K. Aufgrund der identischen Morphologie der Schmelzflächen bei diesen Experimenten kann man jedoch davon ausgehen, dass das kristalline Silizium unterhalb des Dielektrikums auch in diesen Gebieten thermisch geschmolzen und eventuell auch verdampft wurde. Da bei $\lambda=515$ nm nur die lineare Absorption berücksichtigt wurde, kann nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass die zum thermischen Schmelzen fehlende Energie über Zwei-Photonen-Absorption aufgenommen wurde. Für diese Wellenlänge konnte in der Literatur kein verlässlicher Zwei-Photonen-Absorptionskoeffizient gefunden werden.

Anders sieht es bei $\lambda=800$ nm und $\lambda=1.030$ nm aus. Hier wurde die Zwei-Photonen-Absorption berücksichtigt. Deshalb müssen zumindest bei diesen Wellenlängen weitere nichtlineare Prozesse aufgetreten sein, die eine effektive Zunahme der Absorption zur Folge hatten. Bereits in Kapitel 2 wurde ausführlich beschrieben, dass nicht nur gebundene sondern auch freie Ladungsträger Licht absorbieren können. Während diese Absorption normalerweise vernachlässigbar klein ist, kann sie bei der Bestrahlung mit ultrakurzen Laserimpulsen zu einer wesentlichen Erhöhung des effektiven Absorptionskoeffizienten führen. Dies muss zumindest bei diesen beiden Wellenlängen der Fall gewesen sein.

Die soeben diskutierten Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Der Grund für die Änderung der Reflexion innerhalb der Schmelzflächen ist eine amorphe Siliziumschicht im Übergangsbereich zwischen dem Siliziumsubstrat und dem Dielektrikum. Diese entsteht in Gebieten, in denen das zuvor kristalline Silizium geschmolzen und möglicherweise auch verdampft wurde. Aufgrund des großen Temperaturgradienten innerhalb des bestrahlten Siliziums und gegenüber der dielektrischen Schicht ist die anschließende Geschwindigkeit für das Abkühlen größer als die Kristallisationsgeschwindigkeit des Siliziums, weshalb das Silizium in amorpher Form erstarrt.

Der Prozess der Absorption ändert sich dabei wellenlängenabhängig. Während der Bestrahlung bei den Wellenlängen 266 nm und 400 nm wird das Licht zunächst hauptsächlich linear vom kristallinen Silizium absorbiert. Dabei werden die erzeugten freien Ladungsträger aufgrund der großen Photonenenergie in Energieniveaus deutlich oberhalb der Leitungsbandkante angeregt. Die Absorption selbst findet aufgrund der hohen linearen Absorptionskoeffizienten sehr oberflächennah statt. Bei den Wellenlängen 515 nm, 800 nm und 1.030 nm hingegen reicht die lineare und zumindest in den letzten beiden Fällen auch die Zwei-Photonen-Absorption nicht aus, um ausreichend Energie im Silizium zu deponieren, damit dieses später geschmolzen werden kann. Bei diesen Wellenlängen hat die zusätzliche Absorption durch freie Ladungsträger einen wesentlichen Einfluss auf die effektive Absorption.

Nach der Bestrahlung relaxieren und anschließend rekombinieren die freien Ladungsträger in allen untersuchten Experimenten, wobei deren Energieüberschuss in Form von Wärme ans Gitter des Siliziums abgegeben wird. Dies führt zu einer Temperaturerhöhung oberhalb der Schmelztemperatur des Siliziums und somit zu einem Schmelzen des Materials.

Auch wenn die Entstehung der amorphen Siliziumschicht im Schmelzgebiet ausschließlich am Beispiel des SiO_2 als Dielektrikum diskutiert wurde, ist der Prozess bei allen verwendeten dielektrischen Schichten derselbe. Dies gilt auch für das Experiment bei $\lambda=266$ nm und Si_xN_y als Dielektrikum.

5.2 Prozess der Ablation bei Wellenlängen zwischen 266 nm und 1.030 nm

Neben den Schmelzflächen treten mit zunehmender Pulsenergie bei allen verwendeten Wellenlängen zwischen 266 nm und 1.030 nm weitere Modifikationen auf. Unabhängig von der verwendeten dielektrischen Schicht ist der prinzipielle Verlauf der auftretenden Veränderungen mit zunehmender Pulsenergie zwischen $\lambda=400$ nm und $\lambda=1.030$ nm identisch. Anders sieht es bei den mit $\lambda=266$ nm bestrahlten Proben mit SiO_2 bzw. Si_xN_y aus. Diese unterscheiden sich sowohl von denen bei den längeren Wellenlängen als auch untereinander. Bevor die Entstehung der Modifikationen diskutiert wird, werden deshalb zunächst die verschiedenen unterschiedlichen Ablationsverläufe nochmals kurz zusammengefasst.

Bei den Wellenlängen zwischen 400 nm und 1.030 nm können sowohl mit dem AFM als auch mit dem REM folgende Oberflächenmodifikationen mit zunehmender Pulsenergie beobachtet werden: Aufwölbung, Ringaufwölbung, selektive und schädigungsfreie Ablation und Ablationen mit Schädigung des Siliziums im geöffneten Gebiet.

Ein sehr ähnlicher Verlauf konnte bei der bei $\lambda=266$ nm bestrahlten Probe mit SiO_2 als dielektrischer Schicht beobachtet werden. Der einzige wesentliche Unterschied im Vergleich zu den längeren Wellenlängen ist, dass bei diesem Experiment zunächst keine selektive und schädigungsfreie Ablation beobachtet werden konnte. Mit zunehmender Pulsenergie ist es jedoch möglich, innerhalb der geöffneten Fläche einen quasi schädigungsfreien Bereich nachzuweisen.

Ein deutlich anderer Verlauf der Ablation zeigte sich bei der Charakterisierung der bei $\lambda=266$ nm bestrahlten Probe mit Si_xN_y als dielektrischer Schicht. Hier konnten weder mit dem REM noch mit dem AFM Aufwölbungen oder Ringaufwölbungen beobachtet werden. Stattdessen wurde ein direkter Abtrag eines Teils des Si_xN_y nachgewiesen. Innerhalb dieses Gebietes konnte mit zunehmender Pulsenergie anschließend eine Bläschenbildung und später ein Entfernen der dielektrischen Schicht, verbunden mit dem Herausspritzen von Silizium, festgestellt werden.

Die als selektiv und schädigungsfrei bezeichneten geöffneten Gebiete haben eine geringe Oberflächenrauigkeit, die vergleichbar mit der Oberflächenrauigkeit der nicht bestrahlten Probe ist. In Abbildung 4.9 ist das AFM-Querschnittsprofil einer solchen selektiven Ablation dargestellt. Weiterhin ist es in diesen Gebieten weder mithilfe der Raman-Spektroskopie noch mit der Elektronenenergieverlustspektroskopie in Verbindung mit der Transmissionselektronenmikroskopie möglich, amorphes Silizium zu beobachten. Ganz im Gegenteil zeigen Untersuchungen mit dem TEM, dass das Silizium an der Oberfläche

der geöffneten Gebiete keine wesentliche Schädigung auf atomarer Ebene aufweist (Abbildung 4.21). Aufgrund dieser Tatsachen ist es im Rahmen dieser Arbeit gerechtfertigt, hierbei von einer selektiven und schädigungsfreien Ablation zu sprechen, wobei sich das Wort schädigungsfrei auf das Siliziumsubstrat bezieht.

Nachdem der Verlauf der Ablationen wellenlängenabhängig zusammengefasst wurde, werden jetzt die Prozesse diskutiert, die zu den verschiedenen Modifikationen führen. Anders als bei der Diskussion zur Entstehung der Schmelzfläche ist es hierbei notwendig, auch die dielektrische Schicht im bestrahlten Gebiet in die Überlegungen mit einzubeziehen.

Betrachtet man zunächst das Experiment bei $\lambda=266$ nm und SiO_2 als Dielektrikum, stellt man fest, dass hier bereits die Grenztemperatur bei $\Phi_{th,m}$ oberhalb der Verdampfungstemperatur lag. Kalkuliert man mit Gleichung 5.1 die Schichtdicke, die sich in diesem Versuch bei $\Phi_{th,b}$ verdampfen lässt, so erhält man einen Wert von 1,7 nm.

Diese Zunahme der Temperatur und das damit verbundene Verdampfen des Siliziums bedeutet unter thermodynamischen Gesichtspunkten, dass es zu einer Volumen- oder Druckzunahme kommen muss. Da bei einer lokalen Bestrahlung mit einer Energiefluenz unterhalb der Ablationsschwelle $\Phi_{th,b}$ keine Modifikationen der Oberfläche zu beobachten waren, muss es sich bis dahin immer um einen isochoren Prozess gehandelt haben. Oberhalb dieses Schwellenwertes scheint der Druck auf das Dielektrikum so groß zu werden, dass dieses dem Druck nicht mehr standhalten kann und deshalb plastisch verformt wird. Während der Abkühlung des Siliziums im bestrahlten Gebiet lässt auch der Druck unterhalb der dielektrischen Schicht wieder nach. Dabei entsteht lokal ein negativer Überdruck.

Dies erklärt, warum man zunächst als erste Oberflächenmodifikation eine Aufwölbung und später bei höheren Pulsenergien eine Ringaufwölbung beobachten kann. Bei der Aufwölbung ist der negative Überdruck offensichtlich nicht groß genug, um das Dielektrikum wieder vollständig bis zur Oberfläche des Siliziums anzusaugen. Je höher jedoch die eingestrahlte Energie und somit die Aufwölbung wird, desto größer wird auch der negative Überdruck. Bei den Ringaufwölbungen ist dieser letztendlich ausreichend hoch, um das aufgewölbte Dielektrikum in der Mitte wieder in Richtung des Siliziums anzusaugen. Dass sich zwischen dem aufgewölbten Dielektrikum und dem Siliziumsubstrat ein Luftspalt gebildet hat, kann man anhand der mit dem Lichtmikroskop beobachteten Interferenzmuster erkennen.

Wird der Druck unterhalb des Dielektrikums durch eine weitere Zunahme der eingestrahlten Pulsenergie zu groß, kommt es letztendlich zu einem Absprengen dieser Schicht. Dieser Prozess des Absprengens wurde bereits in früheren Arbeiten, beispielsweise mittels Pump-Probe-Mikroskopie [93], nachgewiesen.

In Kapitel 4.1.3 wurde gezeigt, dass zunächst nur vereinzelte bestrahlte Flächen geöffnet werden, dass die Anzahl jedoch mit zunehmender Pulsenergie annähernd stetig zunimmt. Ab einer maximalen Energiedichte $\Phi_0=\Phi_{0,abs}$ werden schließlich alle bestrahlten Flächen vollständig geöffnet.

Warum die Ablation der bestrahlten Gebiete anfangs nur vereinzelt auftritt und was eigentlich am Rand der Ablationen passiert, lässt sich beispielsweise anhand der REM-Aufnahmen in Abbildung 4.29 (c) diskutieren. Dort kann man deutlich erkennen, dass der Rand der geöffneten Schicht nicht kreisrund ist, sondern eine sehr ungleichmäßige Form aufweist. Das Absprengen der dielektrischen Schicht erfolgt demnach nicht unbedingt genau an den Stellen, an denen sie mit $\Phi_{th,b}$ bestrahlt wird. Anhand dieser REM-Aufnahme lässt sich eher vermuten, dass das Dielektrikum zunächst an den Stellen reißt, die den geringsten Widerstand bieten. Diese Stellen befinden sich jedoch nicht zwangsweise unmittelbar bei $\Phi_{th,b}$, sondern können auch lokal dichter am Mittelpunkt der bestrahlten Fläche auftreten.

Da die geöffneten Gebiete vor der Bestrahlung keine nachweisbaren mikroskopischen Schädigungen aufwiesen, liegt die Vermutung nahe, dass das Dielektrikum zunächst an Stellen reißt, an denen Gitterfehler auftreten. Das würde auch die zunächst statistische Zunahme der geöffneten Flächen mit zunehmender Pulsenergie erklären.

Ausgehend davon, dass während der Experimente die Laserparameter stabil waren, muss auch der Druck auf die dielektrische Schicht in jedem bestrahlten Gebiet gleich gewesen sein. Während Gebiete mit einer geringen Anzahl an Gitterdefekten diesen Druck weiterhin mittels plastischer Verformung kompensieren können, ist dies in Gebieten mit hoher Defektdichte nicht mehr der Fall. Ab einer Bestrahlung mit Energiefluenzen oberhalb von $\Phi_{0,abs}$ reicht der Druck jedoch immer aus, um Bruchstellen zu erzeugen, die anschließend zu einer vollständigen Ablation führen.

Als nächstes muss die Frage diskutiert werden, wie viel Silizium unterhalb der dielektrischen Schicht verdampft werden muss, um dieses plastisch zu verformen bzw. abzusprengen. Bereits früher in diesem Abschnitt wurde unter Zuhilfenahme von Gleichung 5.1 die Schichtdicke des Siliziums unterhalb des SiO_2 kalkuliert, die sich bei $\lambda=266$ nm und einer lokalen Energiefluenz $\Phi_{th,b}$ nach ausschließlich linearer Absorption verdampfen lässt. Der hierfür ermittelte Wert betrug 1,7 nm.

Diese kalkulierte Schichtdicke ist um etwa zwei Größenordnungen kleiner als die mit dem AFM bestimmten Höhen der Aufwölbungen bzw. Ringaufwölbungen des SiO_2 (Abbildung 4.28 (a) und (b)). Sie erklärt, warum die mithilfe des AFM bestimmten Lochtieffen der ersten geöffneten Flächen (Abbildung 4.28 (c)) im Rahmen der Messgenauigkeit der Schichtdicke des SiO_2 entsprechen. Dies wäre nicht möglich, wenn die verdampfte Schichtdicke des Siliziums größer wäre. Eine wichtige Erkenntnis aus diesem Experiment ist demnach, dass für die Ablation einer etwa 100 nm dicken Schicht SiO_2 von einem Siliziumsubstrat nur etwa 2 nm Silizium verdampft werden müssen.

Bei den Experimenten mit Wellenlängen zwischen 515 nm und 1.030 nm konnte bereits die Entstehung der Schmelzflächen nur unter zusätzlicher Berücksichtigung der freien Ladungsträgerabsorption beschrieben werden. Aber gerade dieser nichtlineare Prozess macht es schwierig, eine genaue Temperaturverteilung innerhalb des Siliziums nach der Bestrahlung zu kalkulieren. Wie viel Silizium bei diesen Wellenlängen verdampft wird, kann deshalb nur anhand der früher gezeigten AFM- und TEM-Aufnahmen abgeschätzt werden.

In Kapitel 4.1.2.2 wurden die Ergebnisse der Charakterisierung der Proben mit SiO₂ vorgestellt, die mit einer Wellenlänge von 800 nm und einer Pulsdauer von 50 fs bestrahlt wurden. Während dieser Untersuchung wurden die Lochtiefen von 50 geöffneten Flächen mit dem AFM bestimmt und dabei eine durchschnittliche Lochtiefe von 99 ± 7 nm ermittelt. Dieser Wert ist im Rahmen des Fehlers identisch mit der Schichtdicke des SiO₂ von etwa 103 nm.

Ein vergleichbares Ergebnis erhält man, wenn man sich die in Abbildung 4.22 dargestellte TEM-Aufnahme genauer betrachtet. In dieser Aufnahme lässt sich anhand der eingezeichneten Grenze zwischen dem SiO₂ und dem a-Si im Gebiet der Schmelzfläche (links) erkennen, dass sich diese annähernd auf derselben Höhe befindet wie die Oberfläche des geöffneten Bereichs (rechts). Die Charakterisierung der geöffneten Flächen mit dem TEM und dem AFM zeigen also, dass auch bei diesen Wellenlängen zunächst nur eine sehr dünne Siliziumschicht, die offensichtlich weniger als 5 nm beträgt, verdampft wird.

An dieser Stelle sei noch darauf hingewiesen, dass sich die Dicke der verdampften Schicht innerhalb der gesamten geöffneten Fläche nicht nachweisbar ändert, obwohl die eingestrahelte lokale Energiefluenz in der Mitte dieser Fläche teilweise erheblich höher als an deren Rand war. Der Grund hierfür wird zusammen mit den Prozessen diskutiert, die zum Verdampfen des Siliziums in den bestrahlten Gebieten führt.

Bereits während der Beschreibung der Ergebnisse bei $\lambda=266$ nm wurde darauf hingewiesen, dass sich nach der Bestrahlung der Probe mit SiO₂ als dielektrischer Schicht keine vollständig selektiv und schädigungsfrei geöffneten Flächen nachweisen ließen. Innerhalb dieser Gebiete ließ sich zunächst immer mittels Raman-Spektroskopie amorphes Silizium beobachten (Abbildung 4.31). Da dieses nur entstehen kann, wenn das Silizium zuvor flüssig gewesen ist, muss es in diesem Gebiet im Anschluss an die Laserbestrahlung zu einem thermischen Schmelzen gekommen sein. Ein wichtiges Indiz hierfür ist, dass bereits knapp 2 nm des Siliziums nach der lokalen Bestrahlung bei $\Phi_{th,b}$ thermisch verdampft werden können.

Ein thermisches Schmelzen und Verdampfen würde auch die mit dem REM beobachteten kleinen runden Modifikationen innerhalb der geöffneten Flächen erklären (Abbildung 4.29 (c)). Diese sind vermutlich das Resultat von Bläschenbildungen aufgrund des Verdampfens des Siliziums an diesen Stellen. Hierfür spricht vor allem die Form der Modifikationen. Solche Modifikationen konnten bei keiner anderen der zur Ablation verwendeten Wellenlängen beobachtet werden.

Während des Experiments bei $\lambda=266$ nm und SiO₂ als dielektrischer Schicht trat eine weitere Besonderheit auf. Hier konnte oberhalb einer gewissen lokalen Energiefluenz eine Änderung der physikalischen Eigenschaften der geöffneten Flächen festgestellt werden. Dies äußert sich unter anderem darin, dass man mit dem Lichtmikroskop eine veränderte Reflexion in diesen Gebieten beobachten kann (Abbildung 4.27). Bei der anschließenden Charakterisierung dieser Gebiete mit dem AFM (Abbildung 4.28 (d)) und dem REM (Abbildung 4.29 (d)) konnte zudem festgestellt werden, dass die Rauigkeit der Oberfläche in diesem Gebiet gering ist und dass hier deutlich weniger Schädigungen zu beobachten sind.

Der Grund für die veränderte Reflexion ist, dass sich anders als im umliegenden Gebiet keine amorphe Schicht gebildet hat. Das lässt sich anhand des in Abbildung 4.30 dargestellten Raman-Spektrums nachweisen. Dieses innere Ablationsgebiet ähnelt somit sehr stark den selektiv und schädigungsfrei geöffneten Flächen bei den Wellenlängen 400 nm bis 1.030 nm.

Auch bei den Versuchen mit diesen Wellenlängen waren die mit dem AFM bestimmten Oberflächenrauigkeiten der geöffneten Gebiete zunächst sehr gering, wie man beispielsweise in Abbildung 4.9 sehen kann. In diesen Gebieten konnte zudem weder mit dem Raman-Spektrometer noch mittels EELS und TEM amorphes Silizium beobachtet werden. Da die beobachteten Eigenschaften der schädigungsfrei geöffneten Flächen denen in den Gebieten mit geänderter Reflexion bei $\lambda=266$ nm sehr ähnlich sind, liegt die Vermutung nahe, dass es sich in beiden Fällen um denselben Mechanismus handelt, der zum Verdampfen des Siliziums und somit zur Ablation führt. Dieser Mechanismus wird jetzt genauer diskutiert.

Bereits in Tabelle 5.1 sind zusätzlich zu den mit Gleichung 5.1 kalkulierten Temperaturen für die Schmelzfläche auch die entsprechenden Werte für die Ablation dargestellt worden. Während die kalkulierte Temperatur bei $\lambda=400$ nm noch deutlich oberhalb der Verdampfungstemperatur von 2.620 K liegt, sind die unter Berücksichtigung der linearen und bei $\lambda=800$ nm sowie $\lambda=1.030$ nm zusätzlich der Zwei-Photonen-Absorption kalkulierten Werte sogar noch unterhalb der Schmelztemperatur von 1.680 K. Besonders die letzteren kalkulierten Werte machen deutlich, dass der Prozess der Ablation nur durch zusätzliche nichtlineare Absorption möglich ist.

Schon bei der Beschreibung zur Entstehung der Schmelzflächen wurde zweifelsfrei aufgezeigt, dass vor allem bei Wellenlängen, deren Photonenenergie im Bereich der Bandlücke des Siliziums liegt, die Absorption hauptsächlich über freie Ladungsträger geschieht. Diese Art der Absorption dominiert natürlich umso mehr, je größer die eingestrahlte lokale Energiefluenz ist. Während die absorbierte Energie bei der Schmelzfläche jedoch dazu führt, dass das Silizium thermisch auf eine Temperatur oberhalb der Schmelztemperatur erwärmt wird, ist dies oberhalb des Schwellenwertes für die Ablation $\Phi_{th,b}$ nicht mehr der Fall. Hier wird während der Bestrahlung die bereits in Kapitel 2.8 beschriebene kritische Anzahl an freien Ladungsträgern erzeugt.

Oberhalb dieser kritischen Ladungsträgerdichte werden die Wechselwirkungen der einzelnen Gitteratome soweit gestört, dass sich der Kristallverbund auflöst, in dem sich diese befinden. Der Grund hierfür ist, dass die große Anzahl an freien Ladungsträgern dazu führt, dass die kovalenten Bindungen in diesem Gebiet erheblich geschwächt werden und dass die Ionen stärker miteinander wechselwirken und diese dadurch deutlich weiter aus ihrer Ruhelage ausgelenkt werden. Als Folge daraus können die Schubkräfte der Ionen nicht mehr vom Gitter kompensiert werden, welches deshalb lokal seine Ordnung verliert. Dieser Prozess wurde bereits von verschiedenen Arbeitsgruppen für verschiedene Festkörper, darunter auch für kristallines Silizium ohne dielektrischer Schicht, beschrieben und im Rahmen dieser Arbeit in Kapitel 2.8 zusammenfassend erläutert.

In demselben Kapitel wurde zudem dargelegt, dass der Prozess des „nichtthermischen“ Schmelzens bzw. Verdampfens sehr viel früher als das eigentliche thermische Heizen des

Gitters auftritt. Das bedeutet im Umkehrschluss, dass zum Zeitpunkt des „nichtthermischen“ Schmelzens bzw. Verdampfens die freien Ladungsträger noch immer einen großen Teil der absorbierten Energie in Form von kinetischer Energie besitzen. Werden diese freien Ladungsträger zusammen mit den Ionen des Gitters von der Oberfläche des Substrats wegtransportiert, kann deren kinetische Energie nicht zum Heizen des zurückgebliebenen Siliziums beitragen. Zusätzlich führt die adiabatische Ausdehnung des Materials zu einem weiteren Abkühlen der Siliziumoberfläche [84].

Aufgrund der beschriebenen Prozesse verbleibt zunächst nicht genug Energie an der Oberfläche des Substrats, um dieses anschließend thermisch zu schmelzen. Deshalb konnten auch keine thermischen Schädigungen innerhalb der selektiv und schädigungsfrei geöffneten Gebiete mit dem TEM beobachtet werden (4.21). Der von einigen Arbeitsgruppen vertretene Ansatz des ultraschnellen Heizens aufgrund der hohen Anzahl an freien Ladungsträgern lässt sich anhand der beobachteten Ergebnisse nicht bestätigen. Diese weisen eher darauf hin, dass es sich um einen reinen nichtthermischen Prozess handelt, wie er in Kapitel 2.8 beschrieben wurde.

Zu Beginn der Diskussion zur Entstehung der selektiven und schädigungsfreien Ablationen wurde angenommen, dass derselbe Prozess, der zu diesen Ablationen führt, auch für die Entstehung des inneren Ablationsbereichs mit veränderter Reflexion bei $\lambda=266$ nm und SiO_2 als Dielektrikum verantwortlich ist. Diese Annahme wird jetzt überprüft.

Bereits früher in diesem Kapitel wurde diskutiert, dass bei der Bestrahlung bei $\lambda=266$ nm das Silizium zunächst thermisch verdampft wird. Die Photonenenergie bei dieser Wellenlänge ist deutlich größer als die Bandlücke. Während der Absorption solcher Photonen werden demnach die Ladungsträger in höhere Leitungsbänder angeregt, als es beispielsweise bei $\lambda=1.030$ nm der Fall ist. Bei der anschließenden Relaxation wird diese überschüssige Energie in Form von Wärme an das Gitter abgegeben. Bei dieser Wellenlänge kann somit offensichtlich bereits bei einer geringeren als der kritischen Ladungsträgerdichte ausreichend Energie absorbiert werden, um das Silizium thermisch zu verdampfen.

Sobald jedoch die kritische freie Ladungsträgerdichte während der Bestrahlung erreicht wird, dominiert der Prozess des nichtthermischen Schmelzens bzw. Verdampfens. Der Grund hierfür ist, dass die nichtthermischen Prozesse zeitlich sehr viel früher als das eigentliche thermische Heizen des Gitters auftreten. Da bei diesen Prozessen ein Teil der absorbierten Energie aus dem bestrahlten Gebiet entfernt wird, reicht auch bei dieser Wellenlänge die restliche deponierte Energie zunächst nicht mehr aus, um das Silizium an der Substratoberfläche im Anschluss thermisch zu schmelzen.

Die lokale Energiefluenz, bei der die Änderung der Reflexion beobachtet werden konnte, lag nach Abzug der Reflexion bei rund 34 mJ/cm^2 . Sie ist somit deutlich unter dem für $\lambda=400$ nm kalkulierten Wert. Das ist in guter Übereinstimmung mit der in Tabelle 5.1 beobachteten monotonen Abnahme von $\Phi_{th,b}$ bei kürzeren Wellenlängen und somit ein weiteres Indiz dafür, dass es sich um denselben Prozess wie bei der selektiven und schädigungsfreien Ablation handelt.

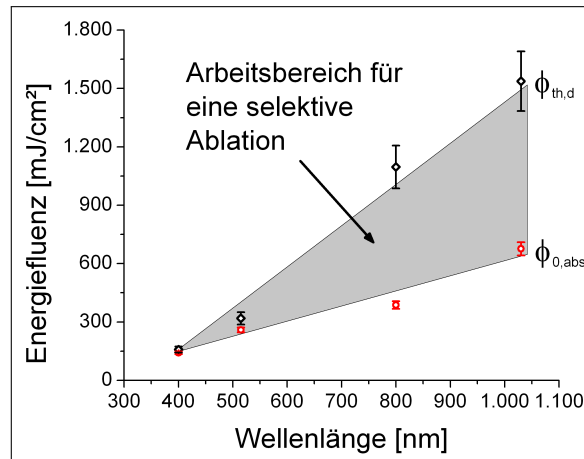


Abbildung 5.2: Wellenlängenabhängiger Arbeitsbereich für die schädigungsfreie Ablation nach Abzug der Reflexion.

Dass die Photonenenergie, wie soeben beschrieben, wirklich einen Einfluss auf die Zerstörschwelle $\Phi_{th,d}$ hat, lässt sich in Abbildung 5.2 erkennen. In dieser sind die Arbeitsbereiche für eine selektive und schädigungsfreie Ablation aller Wellenlängen zwischen 400 nm und 1.030 nm dargestellt. Für $\lambda=800$ nm wurden die in Kapitel 4.2.1 ermittelten Werte eingesetzt ($\tau=50$ fs, $\omega_0=42$ μ m). Zur besseren Vergleichbarkeit der Daten wurden bei allen dargestellten Werten die jeweiligen, in Tabelle 5.1 dargestellten, Reflexionen abgezogen.

In Abbildung 5.2 kann man gut erkennen, dass der Arbeitsbereich für eine schädigungsfreie Ablation bei $\lambda=1.030$ nm am größten ist. Bei dieser Wellenlänge ist die Photonenenergie nur geringfügig größer als die Bandlücke des bestrahlten Siliziums. Mit zunehmender Photonenenergie nimmt der Arbeitsbereich danach stetig ab. Bei $\lambda=400$ nm endet der Arbeitsbereich bereits ca. 10 Prozent oberhalb von $\Phi_{0,abs}$, während dieser bei 1.030 nm weit mehr als $2 \cdot \Phi_{0,abs}$ beträgt. Diesem Trend folgend ist es nicht mehr überraschend, dass bei $\lambda=266$ nm kein Arbeitsbereich mehr existiert, in dem eine schädigungsfreie Ablation möglich ist.

Diese Abnahme des Arbeitsbereichs hin zu kürzeren Wellenlängen erfolgt hauptsächlich durch eine Abnahme der Zerstörschwellen $\Phi_{th,d}$, wie in Abbildung 5.2 zu erkennen ist. Im Vergleich dazu nehmen die „absoluten“ Schwellenergiefluenzen für die Ablation $\Phi_{0,abs}$ nur geringfügig ab. Dieser Verlauf untermauert die These, dass bei $\lambda=266$ nm und SiO_2 als dielektrischer Schicht zunächst thermische Prozesse auftreten, diese jedoch bei höherer lokal eingestrahelter Energiefluenz von nichtthermischen Prozessen abgelöst werden.

Wie in Abbildung 5.2 ebenfalls gezeigt wird, treten auch bei den Wellenlängen zwischen 400 nm und 1.030 nm oberhalb einer von den Laserparametern abhängigen Schwellenergiefluenz für die Zerstörung $\Phi_{th,d}$ Modifikationen innerhalb der geöffneten Flächen auf. Diese können mit dem Lichtmikroskop zunächst in der Mitte der bestrahlten Flächen in Form von kleinen schwarzen Punkten beobachtet werden (Abbildung 4.3 (a)). Mit dem AFM wurde gezeigt, dass es sich hierbei um Löcher in der Siliziumoberfläche mit einer Tiefe von mehreren hundert Nanometern handelt (Abbildung 4.11). Mit weiter zu-

nehmender Pulsenergie können diese schwarzen Punkte nicht mehr beobachtet werden (Abbildung 4.3 (b)). Dafür entsteht innerhalb der geöffneten Fläche ein Gebiet, deren Rauigkeit deutlich höher ist, als die der umliegenden selektiv und schädigungsfrei geöffneten Gebiete (Abbildung 4.13). Der Durchmesser der geschädigten Fläche ist dabei von der eingestrahlten Pulsenergie abhängig und nimmt bei höheren Pulsenergien zu.

Am Beispiel der Versuche bei $\lambda=800$ nm lässt sich die Entstehung der Schädigung der bestrahlten Flächen oberhalb der Zerstörschwelle erklären. Bei diesen Versuchen konnte gezeigt werden, dass die ersten Schädigungen bei allen untersuchten Pulsdauern zwischen 50 fs und 2.000 fs im Rahmen der Messgenauigkeit bei derselben lokalen Energiefluenz $\Phi_{th,d}$ auftraten. Demnach ist der Prozess der Schädigung des Siliziums abhängig von der gesamten eingestrahlten Energie. Das setzt aber voraus, dass auch hier zunächst nichtlineare Effekte einen wesentlichen Einfluss auf die Absorption haben müssen. Andernfalls würde die Zwei-Photonen-Absorption bei den kürzeren Pulsdauern zu einer sehr viel höheren Temperatur im bestrahlten Gebiet führen.

Während der Beschreibung der zur selektiven und schädigungsfreien Ablation führenden Prozesse wurde die Ladungsträgerdiffusion nicht diskutiert, da sie offensichtlich keinen entscheidenden Einfluss auf die Ablation hat. Diese ist jedoch vermutlich einer der wesentlichen Gründe, weshalb oberhalb von $\Phi_{th,d}$ Schädigungen beobachtet werden können.

Je höher die eingestrahlte lokale Intensität ist, desto mehr Licht kann von freien Ladungsträgern absorbiert werden. Durch diese Absorption erhöht sich deren kinetische Energie und somit deren Geschwindigkeit. Dadurch können diese tiefer ins Siliziumsubstrat eindringen und ihre Energie dort deponieren. Bei der lokalen Bestrahlung mit Energiefluenzen oberhalb von $\Phi_{th,d}$ reicht die auf diese Art in das Substrat eingebrachte Energie aus, um im Anschluss an das nichtthermische Verdampfen und der damit verbundenen Ablation der dielektrischen Schicht das Silizium thermisch zu schmelzen.

Dass man zunächst ein relativ tiefes Loch innerhalb der ansonsten schädigungsfrei geöffneten Fläche beobachten kann, ist etwas überraschend. Warum zunächst solch ein Loch entsteht, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht vollständig geklärt werden. Eine Vermutung ist, dass es aufgrund des sehr schnellen Heizens und des großen Temperaturgradienten innerhalb der bestrahlten Fläche zu einer Schockwelle kommt, die zu einer explosionsartigen Druckzunahme im Gebiet des Loches und dadurch zu einem Herauspressen des Siliziums führt.

Anhand von TEM-Aufnahmen konnten zwei weitere markante Bereiche innerhalb der geöffneten Flächen gezeigt werden. Zum einen handelt es sich um den Randbereich der geöffneten Flächen. In den Abbildungen 4.22 (a) und (b) lässt sich erkennen, dass die äußersten hundert bis zweihundert Nanometer dieses Gebietes eine erhöhte Schädigung aufweisen. Diese Schädigung ist möglicherweise eine Folge des Schmelzens des Siliziums. Der Grund hierfür ist vermutlich, dass an diesen Stellen die absorbierte Energie nur teilweise durch die Ablation abgebaut werden kann und es zusätzlich aufgrund von Wärmediffusion aus dem Gebiet der Schmelzfläche zu einem Aufheizen kommt.

Der zweite markante Bereich ist ebenfalls in Abbildung 4.22 (b) zu erkennen. Hier kann man direkt neben dem Rand der Schmelzfläche eine Aufwölbung sehen, in dessen Oberfläche sich amorphes Silizium gebildet hat. Zusätzlich weist dieses Gebiet eine sehr hohe Anzahl an Gitterfehlern auf (Abbildung 4.24). Bei solchen eher statistisch auftretenden Gebieten gibt es keinen Hinweis darauf, dass deren Anzahl von der Wellenlänge oder der Pulsdauer abhängig ist. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass dieser Prozess eine von diesen Parametern unabhängige Ursache hat.

Am wahrscheinlichsten ist es, dass solche lokalen Zerstörungen immer dort auftreten, wo sich die Eigenschaften des bestrahlten Materials ändern. Dabei kann es sich um Materialschäden an der Probenoberfläche oder aber um Verunreinigungen eben jener handeln. Sowohl das eine als auch das andere sorgt dafür, dass das eingestrahelte Licht lokal gebeugt wird und es dadurch zu Interferenzen kommt. Es wurde bereits zuvor bei der Diskussion zur Entstehung der Schmelzflächen bzw. der Zerstörung des Siliziums ausgiebig erläutert, dass sowohl eine Abnahme der lokalen Energiedichte unterhalb von $\Phi_{th,b}$ als auch eine Zunahme auf einen Wert oberhalb von $\Phi_{th,d}$ zu einem thermischen Schmelzen des Siliziums führen kann. Im Anschluss an das Schmelzen können solche beobachteten Gitterdefekte entstehen.

Bislang wurde nur die Entstehung der Oberflächenmodifikationen anhand der Ergebnisse diskutiert, die bei Proben mit SiO_2 beobachtet wurden. Dass die hierfür diskutierten Prozesse auch bei den restlichen untersuchten dielektrischen Schichten mit ungefähr gleicher Schichtdicke auftreten, ist unter anderem daran zu erkennen, dass bei diesen dieselben Modifikationen beobachtet werden können. Zudem ist in Tabelle 4.3 zu erkennen, dass die Schwellenwerte für das Schmelzen $\Phi_{th,m}$ und die Ablation $\Phi_{th,b}$ bei einer Wellenlänge von 515 nm unabhängig vom verwendeten Dielektrikum sind. Dieser Sachverhalt gilt auch für die längeren untersuchten Wellenlängen bis 1.030 nm.

Obwohl bei $\lambda=400$ nm ebenfalls identische Modifikationen der Oberfläche unabhängig vom verwendeten Dielektrikum beobachtet werden konnten, traten jene bei dieser Wellenlänge bei unterschiedlichen Schwellenwerten für das Schmelzen $\Phi_{th,m}$ und die Ablation $\Phi_{th,b}$ auf. Diese Abhängigkeit der Schwellenwerte ist für SiO_2 und Si_xN_y in Tabelle 4.3 dargestellt. Um sie zu verstehen, muss man die Photonenenergie des eingestrahelten Lichts (3,1 eV) mit den jeweiligen Bandlücken des SiO_2 (etwa 9 eV) und des Si_xN_y (etwa 4,5 eV) vergleichen. Dieser Vergleich macht deutlich, dass das Si_xN_y Licht der Wellenlänge 400 nm über Zwei-Photonen-Absorption absorbieren kann, während die Bandlücke des SiO_2 hierfür zu groß ist.

Offensichtlich führte die Zwei-Photonen-Absorption dazu, dass weniger Licht bis zur Oberfläche des Siliziums eindringen kann, weshalb mehr davon eingestrahlt werden muss. Dass die Absorption innerhalb des Si_xN_y einen Einfluss auf den Ablationsprozess hat, konnte nicht nachgewiesen werden.

Anders sieht es aus, wenn diese Probe mit $\lambda=266$ nm bestrahlt wird. Bei dieser Wellenlänge ist die Photonenenergie mit 4,66 eV geringfügig größer als die Bandlücke des Si_xN_y (etwa 4,5 eV). Zu Beginn der Arbeit stellte sich die Frage, ob die Absorption innerhalb der dielektrischen Schicht zu einer direkten selektiven Ablation führen kann, bei der das

Siliziumsubstrat nicht beschädigt wird. Diese Frage wird im folgenden letzten Teil dieses Abschnitts diskutiert.

Im Gegensatz zu den früher beschriebenen Experimenten konnten bei diesem nach der Bestrahlung weder Aufwölbungen noch Ringaufwölbungen beobachtet werden. Dafür war es mithilfe von AFM- und REM-Aufnahmen möglich, als erste Oberflächenmodifikation einen teilweisen Abtrag des Si_xN_y nachzuweisen (Abbildungen 4.33 (a) und 4.34 (a)). Solch ein Abtrag der dielektrischen Schicht wurde zuvor bei keinem der anderen durchgeführten Experimente beobachtet. Demnach führt die Absorption des Lichts im Si_xN_y dazu, dass mit zunehmender Pulsenergie zunächst die oberste Schicht des Dielektrikums entfernt wird. Mit diesem Prozess war es trotzdem nicht möglich, ein selektives Abtragen ohne Zerstörung der Substratoberfläche nachzuweisen. Das lässt sich unter anderem anhand der in Abbildung 4.34 b) dargestellten REM-Aufnahme zeigen.

Die in dieser Aufnahme klar zu erkennenden Bläschen im bestrahlten Gebiet sind ein klares Indiz dafür, dass es zu einem Schmelzen oder Verdampfen des Siliziums unterhalb des Dielektrikums kommt, bevor das gesamte Si_xN_y selektiv entfernt werden kann. Die Richtigkeit dieser Annahme lässt sich anhand der Raman-spektroskopischen Untersuchungen in diesen Gebieten nachweisen. Mit diesen konnte in allen bestrahlten Gebieten amorphes Silizium beobachtet werden. Das bedeutet allerdings, dass die Absorption im Si_xN_y nicht ausreichend hoch ist und somit genug Licht bis zum Siliziumsubstrat durchdringen kann, um dieses zumindest thermisch zu schmelzen.

Die Bläschen zusammen mit dem in Abbildung 4.34 (c) dargestellten heraus gespritzten Silizium sind deutliche Anzeichen dafür, dass das vollständige Entfernen der dielektrischen Schicht in den bestrahlten Gebieten nicht allein durch eine selektive Ablation des Si_xN_y erfolgt. Zusätzlich entsteht unterhalb dieser Schicht ein positiver Überdruck aufgrund der bereits früher beschriebenen thermodynamischen Wärmeausdehnung des verdampften Siliziums, die zu einem Absprengen des restlichen, nicht selektiv entfernten Si_xN_y führt.

Als Zusammenfassung dieses Abschnitts bleibt festzuhalten, dass bei allen Experimenten das Silizium unterhalb der dielektrischen Schicht verdampft wurde. Der dabei entstandene Dampfdruck sorgte anschließend dafür, dass die jeweilige dielektrische Schicht plastisch verformt oder bei ausreichend hohem Druck abgesprengt werden konnte.

Das Silizium wurde dabei wellenlängenabhängig entweder zunächst thermisch und dann bei höheren lokalen Energiefluenzen nichtthermisch geschmolzen ($\lambda=266$ nm) oder aber genau anders herum ($\lambda=400$ nm bis $\lambda=1.030$ nm). Im letzten Fall konnte im Anschluss an das nichtthermische Schmelzen von einer selektiven und schädigungsfreien Ablation gesprochen werden.

Wenn die dielektrische Schicht nicht transparent für die eingestrahlte Wellenlänge ist, wird auch in dieser Licht absorbiert. Es konnte zwar nachgewiesen werden, dass eine dünne Schicht des Dielektrikums dadurch direkt entfernt werden kann, gleichzeitig konnten aber auch Schädigungen des Siliziums in diesen Gebieten nachgewiesen werden. Eine direkte selektive und schädigungsfreie Ablation war über eine Absorption in der dielektrischen Schicht nicht möglich.

5.3 Abhängigkeit des Ablationsprozesses von der Pulsdauer und dem Fokalradius

Eine der wesentlichen Erkenntnisse aus der bisherigen Diskussion ist, dass bei den Experimenten mit Wellenlängen zwischen 515 nm und 1.030 nm die Absorption durch freie Ladungsträger immer einen wesentlichen Einfluss auf den effektiven Absorptionskoeffizienten haben. Das konnte unter anderem anhand der kalkulierten Grenztemperaturen bei der Schmelzschwelle $T_{(th,m)}$ und bei der Ablationsschwelle $T_{(th,b)}$ nachgewiesen werden.

Besonders in Hinsicht auf eine industrielle Anwendung stellt sich die Frage, ob es wesentliche Vorteile bringt, wenn anstelle von Laserimpulsen mit Pulsdauern von wenigen Pikosekunden solche mit wenigen Femtosekunden für die Strukturierung von Oberflächen eingesetzt werden.

Um diese Frage beantworten zu können, wird zunächst der Arbeitsbereich für eine selektive Ablation genauer betrachtet. In Tabelle 4.5 wurden die experimentell ermittelten pulsdauerabhängigen absoluten Schwellenergiefluenzen für die Ablation $\Phi_{0,abs}$ dargestellt. Diese nehmen bei kürzeren Pulsdauern deutlich ab. Eine solche Abhängigkeit konnte jedoch nicht für die obere Grenze des Arbeitsbereichs, also die Zerstörschwelle $\Phi_{th,d}$, festgestellt werden. Somit nimmt der Arbeitsbereich mit zunehmender Pulsdauer stetig ab.

Um die Abnahme der absoluten Schwellenergiefluenz für die Ablation bei kürzeren Pulsdauern verstehen zu können, darf man den effektiven Absorptionskoeffizienten, der in Gleichung 2.18 dargestellt ist, nicht als einen statischen sondern muss ihn als einen sich zeitlich ändernden Wert verstehen. Der Grund hierfür ist der von der Anzahl der freien Ladungsträger abhängige Absorptionskoeffizient $\alpha_{fL}(N)$.

Wie schnell die Anzahl der freien Ladungsträger zu Beginn der Bestrahlung in einem Material zunimmt, hängt vor allem vom effektiven Absorptionskoeffizienten ab. Dieser ist eine Summe aus dem linearen und den restlichen nichtlinearen Absorptionskoeffizienten. Während der lineare nur von der Wellenlänge und vom Material abhängt, nehmen die nichtlinearen Terme bei höheren eingestrahlenen Intensitäten wesentlich zu.

Ausgehend von einer konstanten eingestrahlenen Pulsenergie ist der effektive Absorptionskoeffizient demnach bei kürzeren Pulsdauern aufgrund der höheren Intensitäten größer, weshalb auch die Anzahl der freien Ladungsträger schneller zunimmt. Deren Absorption sorgt jedoch im Anschluss dafür, dass weniger Licht ins Material eindringen kann. Das führt zu einer Abschwächung der Zunahme an freien Ladungsträgern. Deshalb nähern sich die effektiven Absorptionskoeffizienten bei den verschiedenen Pulsdauern bei sehr hohen erzeugten freien Ladungsträgerdichten einander immer mehr an. Das erklärt auch die beobachteten, nahezu gleichen Zerstörschwellen bei den verschiedenen untersuchten Pulsdauern.

Ebenfalls bei $\lambda=800$ nm wurde in Kapitel 4.4 ein möglicher Einfluss des Fokalradius auf den Ablationsprozess untersucht. Die Ergebnisse aus den Experimenten werden nachfolgend diskutiert.

In Abbildung 4.40 kann zunächst die Abhängigkeit der Schwellenwerte für das Schmelzen $\Phi_{th,m}$ und für die Ablation $\Phi_{th,b}$ erkannt werden. In beiden Fällen nehmen die Schwellenwerte mit zunehmendem Fokalradius ab.

Bereits früher in diesem Kapitel wurde ausführlich diskutiert, dass das Öffnen der bestrahlten Flächen durch Absprengen der dielektrischen Schicht erfolgt. Der hierfür notwendige Druck auf das Dielektrikum entsteht dabei durch das Verdampfen und die anschließende Expansion einer dünnen Siliziumschicht an der Substratoberfläche.

Die Abnahme der Schmelzschwellen hin zu größeren Fokalradien lässt sich zunächst mit der Ladungs- und Wärmediffusion im bestrahlten Gebiet erklären. Da der Prozess des thermischen Schmelzens erst etwa 100 ps zeitversetzt zur Bestrahlung beginnt, kann zwischenzeitlich ein Teil der eingestrahlten Energie in die umliegenden Gebiete diffundieren. Diese Energie fehlt anschließend beim Schmelzen. Aufgrund des gaußförmigen Strahls sind sowohl der Ladungs- als auch der Temperaturgradient nach der Bestrahlung bei größeren Fokalradien kleiner, was zu einer geringeren Diffusion führt.

Bei der Abhängigkeit der Schwellenwerte für die Ablation kommt zusätzlich zu den Diffusionsprozessen noch der notwendige Druck zum Verformen oder Absprengen des Dielektrikums hinzu. Dieser ist von der Größe der zu modifizierenden Fläche aufgrund der inneren Rückstellkräfte der dielektrischen Schicht abhängig. Je kleiner die Fläche ist, desto mehr Druck wird benötigt. Dieser Druck kann nur erzeugt werden, wenn im Verhältnis zu der zu verformenden Fläche mehr Silizium verdampft wird. Hierfür ist entsprechend mehr Energie notwendig.

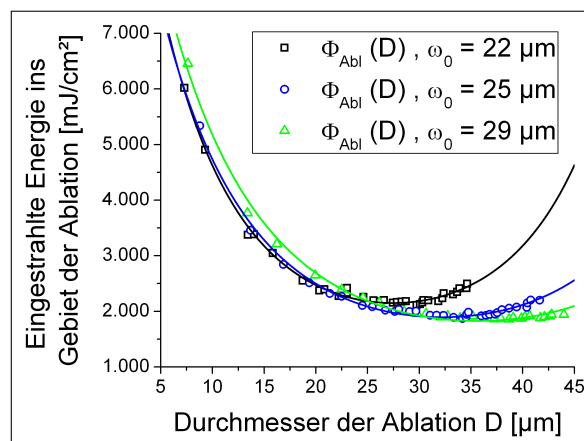


Abbildung 5.3: Bestimmung des energetisch optimalen Arbeitspunktes in Abhängigkeit vom Fokalradius ω_0 ($\lambda = 800$ nm).

Ein Beleg für diese Annahme ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Hier sind für drei verschiedene Fokalradien die eingestrahlten Energien pro geöffnete Fläche gegen den Durchmesser der jeweils geöffneten Fläche dargestellt. Betrachtet man nur den idealen Arbeitspunkt, also den Punkt, bei dem pro freigelegte Fläche die geringste Energie eingestrahlt

werden muss, so ist diese Energie bei kleineren Fokalradien erneut größer. Für eine technische Anwendung ist sicherlich interessant, dass das Verhältnis zwischen optimalem Ablationsdurchmesser und Fokalradius bei allen drei Versuchsreihen konstant $1,25 \pm 0,03$ betrug.

Zum Schluss dieses Abschnitts wird ebenfalls der Verlauf der Zerstörschwelle $\Phi_{th,d}$ in Abhängigkeit zum Fokalradius betrachtet. Dieser ist in Abbildung 4.43 dargestellt und zeigt einen genau gegensätzlichen Trend zu den Schwellenwerten für das Schmelzen bzw. die Ablation. Mit zunehmendem Strahlradius kann hier eine Zunahme der Zerstörschwelle beobachtet werden. Die Ursache hierfür lässt sich anhand der Experimente nicht eindeutig belegen. Ein möglicher Grund hierfür kann unter anderem die adiabatische Ausbreitung des verdampften Siliziums sein, bei welcher mit zunehmender Fläche der Ablation gegebenenfalls mehr Energie vom Silizium wegtransportiert wird.

Unabhängig davon, ob die Zunahme der Zerstörschwelle bei größeren Strahlradien wegen der adiabatischen Ausbreitung des verdampften Siliziums oder wegen eines anderen Prozesses erfolgt, bewirkt diese eine Zunahme des Arbeitsbereichs für eine selektive Ablation.

5.4 Ablationsprozess im MIR

In der bisherigen Diskussion wurden nur Wellenlängen betrachtet, deren Photonenenergien größer als die Bandlücke des Siliziums waren und deshalb von diesem linear absorbiert werden konnte. Dabei wurde eine stetige Zunahme des Arbeitsbereichs für eine schädigungsfreie Ablation hin zu größeren Wellenlängen nachgewiesen (Abbildung 5.2). Ob dieser Trend auch noch beobachtet werden kann, wenn die Photonenenergie kleiner als die Bandlücke des Siliziums ist, wird eine der zu beantwortenden Fragen in diesem letzten Teil der Diskussion sein.

Zunächst werden jedoch die jeweiligen Verläufe der Ablation mit zunehmender Pulsenergie für die Wellenlängen $5 \mu\text{m}$, $8 \mu\text{m}$ und $10 \mu\text{m}$ näher betrachtet. Genau wie bei den Wellenlängen zwischen 266 nm und 1.030 nm konnte auch hier zunächst immer eine Änderung der Reflexion ohne Modifikation der Probenoberfläche mithilfe eines Lichtmikroskops und eines AFM nachgewiesen werden (Abbildung 4.35). Der Grund für die veränderte Reflexion ist auch bei diesen Experimenten eine amorphe Siliziumschicht, die sich direkt unterhalb des Dielektrikums gebildet hat. Dies konnte mittels Raman-Spektroskopie eindeutig nachgewiesen werden.

Bei höheren eingestrahlten Pulsenergien traten zunächst erneut Aufwölbungen und später Ablationen der dielektrischen Schicht auf (Abbildung 4.36). Somit muss es auch bei diesen Wellenlängen zunächst zu einem Verdampfen des Siliziums an der Substratoberfläche gekommen sein, welches zu einer Druckerhöhung unterhalb des Dielektrikums geführt hat. Die Ablation erfolgte auch hier durch Absprengen der dielektrischen Schicht. Die mit dem AFM ermittelten Tiefen der geöffneten Gebiete waren dabei bereits bei den ersten Ablationen deutlich größer als die Schichtdicke des Dielektrikums. Eine selektive und

schädigungsfreie Ablation konnte bei keiner der verwendeten Wellenlängen im MIR beobachtet werden.

Zunächst wird hier die Entstehung der Schmelzflächen diskutiert. Diese haben identische Eigenschaften, wie sie bereits bei den kürzeren Wellenlängen beobachtet wurden (5.1). Deshalb kann man davon ausgehen, dass es auch nach der Bestrahlung bei den Wellenlängen $5\ \mu\text{m}$, $8\ \mu\text{m}$ und $10\ \mu\text{m}$ in diesen Gebieten zunächst zu einem thermischen Schmelzen oder sogar Verdampfen des Siliziums gekommen ist. Während des anschließenden Abkühlens reichte dann offensichtlich die Zeit nicht aus, dass das Silizium wieder vollständig rekristallisieren kann. Deshalb erstarrt es in amorpher Form.

Obwohl das Silizium transparent bei den eingestrahnten Wellenlängen $5\ \mu\text{m}$, $8\ \mu\text{m}$ und $10\ \mu\text{m}$ ist, muss dieses demnach ausreichend Energie absorbiert haben, um das Silizium thermisch schmelzen zu können. Dies kann man sich in Anlehnung an Kapitel 2 folgendermaßen vorstellen: Zu Beginn der Bestrahlung werden über nichtlineare Effekte vereinzelte freie Ladungsträger erzeugt. Diese können anschließend direkt das Licht absorbieren, wodurch sich ihre kinetische Energie erhöht. Wird diese ausreichend groß, können sie durch Stoßionisation neue Ladungsträger erzeugen. Auf diese Art und Weise nehmen die Anzahl der freien Ladungsträger und somit auch die Absorption sehr schnell zu, obwohl Photoionisationsprozesse nur mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit vorkommen. Nach der Bestrahlung relaxieren und rekombinieren die freien Ladungsträger wieder und geben dabei ihre überschüssige Energie in Form von Wärme an das Gitter ab.

Dadurch, dass die Absorption des Lichts annähernd vollständig über freie Ladungsträger geschieht und die Photonenenergie klein im Vergleich zur Bandlücke des Siliziums ist, gibt es sowohl freie Ladungsträger mit sehr hoher als auch mit geringer kinetischer Energie. Da sich jedoch zunächst keine schädigungsfreie Ablation beobachten lässt, muss die kinetische Energie bereits bei freien Ladungsträgerdichten unterhalb der kritischen Dichte für nichtthermische Prozesse ausreichend groß sein, um das Silizium zu verdampfen. Ob eine schädigungsfreie Ablation bei höheren Pulsenergien innerhalb des geöffneten Gebietes auftritt, wie es zuvor bei $\lambda=266\ \text{nm}$ beobachtet wurde, konnte nicht geprüft werden. Dafür war die Energie des verwendeten Lasersystems nicht ausreichend groß.

Einer der wesentlichen Gründe für die Durchführung der Ablationsversuche mit Wellenlängen im MIR war die Idee, dass sich die dielektrische Schicht direkt durch Anregung von Schwingungsbanden entfernen lässt, wie es bereits für $\text{La}_{1/2}\text{Sr}_{3/2}\text{MnO}_4$ berichtet wurde [90]. Hierfür wurde $\lambda=9,26\ \mu\text{m}$ gewählt, da sich bei dieser Wellenlänge die Si-O-Si-Streckschwingung des SiO_2 anregen lässt.

Nach der Bestrahlung mit dieser Wellenlänge konnte jedoch keine direkte Ablation der dielektrischen Schicht beobachtet werden. Stattdessen lassen sich dieselben Oberflächenmodifikationen wie bei den restlichen Wellenlängen im MIR beobachten. Der wesentliche Unterschied ist, dass die verschiedenen beobachteten Modifikationen erst bei höheren Pulsenergien auftreten. Diese Tatsache macht deutlich, dass zumindest ein Teil des eingestrahnten Lichts im SiO_2 die Si-O-Si-Streckschwingung angeregt haben muss.

Dass es nach der Anregung der Streckschwingungen nicht zu einem direkten Entfernen des SiO_2 gekommen ist, kann verschiedene Gründe haben. Zum einen ist es möglich,

dass eine direkte Ablation des SiO_2 erst bei größeren lokalen Energiedichten auftritt. Da es jedoch aufgrund der hohen Transmission des Lichts durch die dielektrische Schicht bereits früher zu einem Verdampfen im Silizium kommt, ist ein direktes Abtragen des SiO_2 nicht nachweisbar. Zum anderen ist es auch möglich, dass zwar der Großteil der möglichen Si-O-Si-Streckschwingungen angeregt wurde, dies jedoch nicht dazu führt, dass das Gitter ausreichend instabil wird.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde im Hinblick auf eine technologische Anwendung in der Photovoltaik die Realisierbarkeit einer laserbasierten und berührungslosen Strukturierung von Solarzellen untersucht. Das technologische Ziel war es, dielektrische Schichten von polierten Siliziumwafern zu entfernen, ohne dass das Silizium beschädigt wird. Als wissenschaftliches Ziel sollten die grundsätzlichen physikalischen Mechanismen in Abhängigkeit von der Pulsdauer, der Wellenlänge und des Fokalradius ermittelt werden, die zur selektiven und rückstandsfreien Ablation der dielektrischen Schichten führen.

Im Ergebnis konnte im Rahmen der vorgelegten Arbeit erstmals ein selektives und schädigungsfreies laserinduziertes Absprennen von dünnen dielektrischen Schichten von Silizium nachgewiesen werden, was in der Literatur mit Pikosekundenlaserimpulsen bislang noch nicht beobachtet wurde. Das lässt sich daran erkennen, dass die geöffneten Siliziumoberflächen nach der Bestrahlung mit geeigneten Bestrahlungslaserparametern ungestörte Kristallstrukturen aufweisen.

Um zu diesem Ergebnis zu kommen, wurden die Resultate der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente zur schädigungsfreien Ablation verschiedener dünner, in der Photovoltaik häufig verwendeter, dielektrischer Schichten vorgestellt. Bei den Schichten handelte es sich um SiO_2 , Si_xN_y und Al_2O_3 . Während der Untersuchungen wurden systematische Variationen sowohl der Pulsdauer als auch der Wellenlänge und des Fokalradius durchgeführt. Die dabei analysierten Pulsdauern lagen zwischen 50 fs und 2.000 fs und waren damit kürzer als in den bisher publizierten Studien.

Bei den bereits zu diesem Thema veröffentlichten Arbeiten wurden ausschließlich Wellenlängen zwischen 355 nm und 1.064 nm und Pulsdauern von etwa 10 ps verwendet. Bei diesen Wellenlängen kann das Licht immer direkt im Silizium absorbiert werden, während die dielektrischen Schichten transparent sind. Um zu untersuchen, ob nicht auch durch einen direkten Energieeintrag in die dielektrische Schicht eben jene entfernt werden kann, wurden in dieser Arbeit auch kleinere und größere Wellenlängen zwischen 266 nm (UV) und 10 μm (MIR) untersucht. Der Energieeintrag in das Dielektrikum geschah dabei sowohl über die Anregung von Interbandübergängen während der Bestrahlung von Si_xN_y bei $\lambda=266$ nm als auch durch resonante Anregung der Si-O-Si-Schwingungsmoden bei $\lambda=9,26$ μm .

Im Zuge der Charakterisierung der bestrahlten Flächen wurden sowohl sämtliche optischen als auch strukturellen Modifikationen in den geöffneten Gebieten untersucht. Dies geschah mittels der Licht-, Rasterkraft-, Rasterelektronen- und Transmissionselektronenmikroskopie sowie der Raman- und Elektronenenergieverlustspektroskopie.

Bei den untersuchten Wellenlängen zwischen 400 nm und 1.030 nm konnten nach der Bestrahlung mit zunehmender Pulsenergie immer dieselben Phänomene an der Probenoberfläche beobachtet werden. Zunächst traten oberhalb einer definierten, von den jeweils verwendeten Laserparametern abhängigen, lokalen Energiefluenz Gebiete mit veränderter Reflexion auf. In diesen Gebieten konnte unterhalb der dielektrischen Schicht immer amorphes Silizium nachgewiesen werden, dass durch thermisches Schmelzen der zuvor kristallinen Siliziumoberfläche entstanden ist. Modifikationen der Probenoberfläche wurden hier nicht beobachtet. Diese traten erst oberhalb einer größeren aber ebenfalls definierten, von den jeweils verwendeten Laserparametern abhängigen, lokalen Energiefluenz auf. Dabei konnten mit zunehmender Pulsenergie zunächst immer Aufwölbungen, später Ringaufwölbungen und zuletzt Ablationen beobachtet werden. Diese Ablationen lassen sich zunächst nur vereinzelt und erst oberhalb einer „absoluten“ Energiefluenz in allen bestrahlten Gebieten ermitteln. Das wichtigste Ergebnis der Untersuchungen bei diesen Wellenlängen ist, dass sich zunächst innerhalb aller selektiv geöffneten Flächen keine Schädigung des Siliziums selbst auf atomarer Ebene nachweisen lässt. Die beobachteten Modifikationen der Probenoberfläche einschließlich der Ablation der dielektrischen Schichten entstehen aufgrund einer durch Verdampfen einer weniger als 5 nm dicken Siliziumschicht hervorgerufenen Druckerhöhung unterhalb der Dielektrika. Das Verdampfen des Siliziums in diesen Gebieten ist jedoch kein thermischer sondern ein nichtthermischer Prozess. Die Ursache hierfür ist die Anregung einer kritischen Anzahl an freien Ladungsträgern. Oberhalb dieser werden die atomaren Bindungen im Gitter soweit gestört, dass dieses instabil wird. Dieser Prozess wurde bereits in verschiedenen Veröffentlichungen für einzelne Materialien beschrieben [51–54]. Schädigungen des Siliziums in den geöffneten Gebieten treten erst bei höheren lokalen Energiefluenzen auf. Sie entstehen aufgrund von zusätzlichem thermischem Schmelzen oder sogar Verdampfen der Siliziumoberfläche im Anschluss an die Ablation der dielektrischen Schicht.

Der Arbeitsbereich, indem eine selektive und schädigungsfreie Ablation innerhalb jeder bestrahlten Fläche beobachtet werden kann, ist sowohl von der Wellenlänge als auch vom Fokallradius und der Pulsdauer abhängig. Im letzten Fall bedeutet das, dass der Arbeitsbereich mit zunehmender Pulsdauer stetig kleiner wird. Bei einer Pulsdauer von 50 fs lag dieser zwischen etwa 440 mJ/cm^2 und 1.200 mJ/cm^2 und bei einer Pulsdauer von 2000 fs nur noch zwischen etwa 700 mJ/cm^2 und 1.200 mJ/cm^2 . Das ist auch der Grund, warum in früheren Arbeiten bereits bei Pulsdauern von einigen Pikosekunden keine schädigungsfreie Ablation mehr nachgewiesen werden konnte. Eine Zunahme des Arbeitsbereichs lässt sich beobachten, wenn der Fokallradius größer wird. Im Hinblick auf eine industrielle Anwendung sollte dieser demnach möglichst groß gewählt werden. Zudem konnte gezeigt werden, dass der Bereich für eine selektive und schädigungsfreie Ablation bei $\lambda=1.030 \text{ nm}$ am größten war. Bei dieser Wellenlänge ist die Photonenenergie nur geringfügig oberhalb der Bandlücke des Siliziums. Je größer die verwendete Photonenenergie wird, desto mehr Energie kann nach der Ablation in Form von Wärme ans Gitter abgegeben werden. Das ist auch der Grund, warum sich bei $\lambda=266 \text{ nm}$ keine vollständig schädigungsfreie Ablation der dielektrischen Schichten mehr beobachten lässt. Bei dieser Wellenlänge kann die kinetische Energie der freien Ladungsträger bereits unterhalb der kritischen freien Ladungsträgerdichte ausreichend groß werden, um das Silizium thermisch zu verdampfen. Ein nichtthermisches Verdampfen ist zwar ebenfalls durch die

Bestrahlung bei $\lambda=266$ nm möglich, tritt aber erst bei höheren lokalen Energiefluenzen auf.

Die bei $\lambda=266$ nm beschriebenen Prozesse ändern sich auch nicht, wenn ein Teil des eingestrahnten Lichts bereits in der dielektrischen Schicht absorbiert wird. Das führt zwar dazu, dass zunächst eine dünne Schicht des Dielektrikums direkt entfernt werden kann, aufgrund der zeitgleichen Absorption des Lichts im Silizium wird dieses jedoch ebenfalls geschmolzen bzw. verdampft. Im Rahmen dieser Arbeit konnte somit gezeigt werden, dass eine selektive und schädigungsfreie Ablation nicht möglich ist, wenn das eingestrahlte Licht sowohl von der dielektrischen Schicht als auch vom Silizium absorbiert werden kann. Dasselbe gilt auch für den Versuch, SiO_2 direkt durch die gezielte Anregung der Si-O-Si-Streckschwingung zu entfernen. Hierbei konnte in keiner der bestrahlten Flächen auch nur ein teilweises Abtragen des SiO_2 beobachtet werden. Dafür wurden ähnliche Modifikationen wie nach der Bestrahlung mit $\lambda=266$ nm beobachtet. Dies gilt auch für die restlichen untersuchten Wellenlängen im mittleren Infrarot. Obwohl sowohl das Silizium als auch das SiO_2 für diese Wellenlängen transparent sind, konnte das Silizium unterhalb der dielektrischen Schicht zunächst thermisch geschmolzen und später sogar verdampft werden. Letzteres führte auch bei diesen Experimenten zum Aufwölben und später zum Absprengen des Dielektrikums. Die notwendige Absorption des Lichts erfolgte dabei höchstwahrscheinlich fast ausschließlich über freie Ladungsträger, die während der Bestrahlung mittels Stoßionisation erzeugt werden. Eine selektive und schädigungsfreie Ablation konnte bei keiner der untersuchten Wellenlängen im mittleren Infrarot nachgewiesen werden.

Insgesamt wurde im Rahmen dieser Arbeit gezeigt, dass eine selektive und schädigungsfreie Ablation dünner dielektrischer Schichten von poliertem Silizium möglich ist. Dies ist eine wichtige Erkenntnis mit Hinblick auf eine technologische Anwendung im Bereich der Silizium-Photovoltaik. In einem zweiten Schritt muss jetzt geklärt werden, inwieweit eine Metallisierung solcher schädigungsfrei geöffneten Flächen möglich ist und ob der Prozess der schädigungsfreien Laserstrukturierung Vorteile gegenüber den derzeit verwendeten Methoden zur Oberflächenstrukturierung hat. Hierzu ist es notwendig, Solarzellen mit geeigneten Laserparametern zu strukturieren, danach zu metallisieren und anschließend elektrisch zu charakterisieren. Unabhängig von den dabei ermittelten Ergebnissen gibt es weitere sehr interessante Anwendungsgebiete für den Prozess der schädigungsfreien Laserstrukturierung. Hierzu zählen unter anderem die organische Dünnschichtphotovoltaik oder aber auch die Herstellung von optischen Elementen.

Literaturverzeichnis

- [1] J.R. Chelikowsky and M.L. Cohen. Electronic structure of silicon. *Phys. Rev. B*, 10:5095–5106, 1974. 9
- [2] Landolt-Börnstein. *Semiconductors: Physics of Group IV Elements and III-V Compounds*, volume Band III / 17a. Springer, 1981. 45
- [3] D. Kray, A. Fell, S. Hopman, K. Mayer, S. Glunz, and G.P. Willeke. Progress in laser chemical processing (LCP) for innovative solar cell microstructuring and wafering applications. In *22nd Europ. PVSEC*, pages 1227–1230, 2007. 1
- [4] Heather Booth. Laser processing in industrial solar module manufacturing. *JLMN*, 5:183–191, 2010. 1
- [5] B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. vonAlvensleben, and A. Tunnermann. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids. *Appl. Phys. A*, 63:109–115, 1996. 1
- [6] J. Bonse, J. M. Wrobel, J. Krüger, and W. Kautek. Ultrashort-pulse laser ablation of indium phosphide in air. *Appl. Phys. A*, 72:89–94, 2001. 1
- [7] A. Kolloch, T. Geldhauser, K. Ueno, H. Misawa, J. Boneberg, A. Plech, and P. Leiderer. Femtosecond and picosecond near-field ablation of gold nanotriangles: nanostructuring and nanomelting. *Appl. Phys. A*, 104:793–799, 2011. 1
- [8] E. J. Yoffa. Dynamics of dense laser-induced plasmas. *Phys. Rev. B*, 21:2415–2425, 1980. 1, 14
- [9] J. A. Van Vechten, R. Tsu, and F. W. Saris. Nonthermal pulsed laser annealing of Si; plasma annealing. *Phys. Lett. A*, 74:422–426, 1979. 1, 16, 17
- [10] D. Hulin, M. Combescot, J. Bok, A. Migus, J. Y. Vinet, and A. Antonetti. Energy transfer during silicon irradiation by femtosecond laser pulse. *Phys. Rev. Lett.*, 52:1998–2001, 1984. 16
- [11] K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, and D. von der Linde. Ultrafast laser-induced order-disorder transitions in semiconductors. *Phys. Rev. B*, 51:14186–14198, 1995. 1, 16, 17
- [12] J. X. Zhao, B. Huettner, and A. Menschig. Microablation with ultrashort laser pulses. *Opt. Laser Technol.*, 33:487–491, 2001. 1
- [13] M. D. Shirk and P. A. Molian. A review of ultrashort pulsed laser ablation of materials. *J.Laser Appl.*, 10:18–28, 1998.

- [14] M. D. Perry, B. C. Stuart, P. S. Banks, M. D. Feit, V. Yanovsky, and A. M. Rubenchik. Ultrashort-pulse laser machining of dielectric materials. *J. Appl. Phys.*, 85: 6803–6810, 1999.
- [15] S. Nolte, C. Momma, H. Jacobs, A. Tunnermann, B. N. Chichkov, B. Wellegehause, and H. Welling. Ablation of metals by ultrashort laser pulses. *J. Opt. Soc. Am. B*, 14:2716–2722, 1997. 1
- [16] V Rana, Z Zhang, C Lazik, R Mishra, T Weidman, and C Eberspacher. Investigation into selective removal of silicon nitride using laser for crystalline silicon solar cells. In *Solar Energy*, pages 23–25, 2008. 1, 18
- [17] S. Hermann, T. Dezhdar, N.-P. Harder, R. Brendel, M. Seibt, and S. Stroj. Impact of surface topography and laser pulse duration for laser ablation of solar cell front side passivating SiN_x layers. *J. Appl. Phys.*, 108:114514, 2010. 2, 19
- [18] A. Knorz, Aleman M., R. Grohe, A. and Preu, and S.W. Glunz. Laser ablation of antireflection coatings for plated contacts yielding solar cell efficiencies above 20 %. In *24th Europ. PVSEC*, pages 1002–1005, 2009. 1
- [19] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2005. 4
- [20] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, and L.P. Pitaevskii. *Electrodynamics of continuous media*. Butterworth-Heinemann, 1984. 5
- [21] M.A. Green and M. Keevers. Optical properties of intrinsic silicon at 300 K. *Progr. in Photovoltaics*, 3(3):189–192, 1995. 8, 51, 73
- [22] Alan D. Bristow, Nir Rotenberg, and Henry M. van Driel. Two-photon absorption and Kerr coefficients of silicon for 850–2200 nm. *Appl. Phys. Lett.*, 90:191104, 2007. 8
- [23] F.R. Kessler. Innere Bandübergänge als Absorptionsmechanismus freier Ladungsträger in Halbleitern (I). *Phys. Stat. Sol.*, 5(3):3–32, 1964. 11
- [24] A. Kaiser, B. Rethfeld, M. Vicanek, and G. Simon. Microscopic processes in dielectrics under irradiation by subpicosecond laser pulses. *Phys. Rev. B*, 61:11437–11450, 2000. 12
- [25] A. J. Sabbah and D. M. Riffe. Femtosecond pump-probe reflectivity study of silicon carrier dynamics. *Phys. Rev. B*, 66:165217, 2002. 12, 13, 72
- [26] P. C. Becker, H. L. Fragnito, C. H. Brito Cruz, R. L. Fork, J. E. Cunningham, J. E. Henry, and C. V. Shank. Femtosecond photon echoes from band-to-band transitions in GaAs. *Phys. Rev. Lett.*, 61:1647–1649, 1988. 12
- [27] L. Banyai, D. B. Tran Thoai, E. Reitsamer, H. Haug, D. Steinbach, M. U. Wehner, M. Wegener, T. Marschner, and W. Stolz. Exciton-KLO-phonon quantum kinetics: evidence of memory effects in bulk GaAs. *Phys. Rev. Lett.*, 75:2188–2191, 1995. 12

- [28] A. Rousse, C. Rischel, S. Fourmaux, I. Uschmann, S. Sebban, G. Grillon, P. Balcou, E. Foster, J. P. Geindre, P. Audebert, J. C. Gauthier, and D. Hulin. Non-thermal melting in semiconductors measured at femtosecond resolution. *Nature*, 410:65–68, 2001. 13
- [29] Thomas Elsaesser, Jagdeep Shah, Lucio Rota, and Paolo Lugli. Initial thermalization of photoexcited carriers in GaAs studied by femtosecond luminescence spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 66:1757–1760, 1991. 13
- [30] E.M. Lifshitz L.D. Landau. *Lehrbuch der Theoretischen Physik Bd. II: Klassische Feldtheorie*. Akademie-Verlag Berlin, 1992. 13
- [31] A. J. Sabbah and D. M. Riffe. Measurement of silicon surface recombination velocity using ultrafast pump-probe reflectivity in the near infrared. *J. Appl. Phys.*, 88: 6954–6956, 2000. 13
- [32] J. R. Goldman and J. A. Prybyla. Ultrafast dynamics of laser-excited electron distributions in silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 72:1364–1367, 1994. 13
- [33] H. M. Van Driel. Kinetics of high-density plasmas generated in Si by 1.06- and 0.53- μm picosecond laser pulses. *Phys. Rev. B*, 35:8166–8176, 1987. 17
- [34] T. Q. Jia, Z. Z. Xu, X. X. Li, R. X. Li, B. Shuai, and F. L. Zhao. Microscopic mechanisms of ablation and micromachining of dielectrics by using femtosecond lasers. *Appl. Phys. Lett.*, 82:4382–4384, 2003. 13, 17
- [35] B. E. Sernelius. Intraband relaxation time in highly excited semiconductors. *Phys. Rev. B*, 43:7136–7144, 1991. 13
- [36] C. V. Shank, R. Yen, and C. Hirlimann. Time-resolved reflectivity measurements of femtosecond-optical-pulse induced phase-transitions in silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 50:454–457, 1983. 13
- [37] S. K. Sundaram and E. Mazur. Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses. *Nat. Mater.*, 1:217–224, 2002. ISSN 1476-1122. 13
- [38] T. Sjodin, H. Petek, and H. L. Dai. Ultrafast carrier dynamics in silicon: A two-color transient reflection grating study on a (111) surface. *Phys. Rev. Lett.*, 81: 5664–5667, 1998. 13
- [39] Y.P. Deng, X.H. Xie, H. Xiong, Y.X. Leng, X.F. Cheng, H.H. Lu, R.X. Li, and Z.Z. Xu. Optical breakdown for silica and silicon with double femtosecond laser pulses. *Opt. Express*, 13(8):3096–3103, 2005. 13
- [40] B. Salle, O. Gobert, P. Meynadier, M. Perdrix, G. Petite, and A. Semerok. Femtosecond and picosecond laser microablation: ablation efficiency and laser microplasma expansion. *Appl. Phys. A*, 69:S381–S383, 1999. 13
- [41] C. V. Shank, R. Yen, and C. Hirlimann. Femtosecond-time-resolved surface structural dynamics of optically-excited silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 51:900–902, 1983.

- [42] I. W. Boyd, S. C. Moss, T. F. Boggess, and A. L. Smirl. Temporally resolved imaging of silicon surfaces melted with intense picosecond $1\ \mu\text{m}$ laser pulses. *Appl. Phys. Lett.*, 46:366–368, 1985. 13
- [43] M. C. Downer and C. V. Shank. Ultrafast heating of silicon on sapphire by femtosecond optical pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 56:761–764, 1986. 14
- [44] H. R. Shanks, P. D. Maycock, P. H. Sidles, and G. C. Danielson. Thermal conductivity of silicon from 300 to 1400 K. *Phys. Rev.*, 130:1743–1748, 1963. 15
- [45] J. Bonse, S. Baudach, J. Krüger, W. Kautek, and M. Lenzner. Femtosecond laser ablation of silicon - modification thresholds and morphology. *Appl. Phys. A*, 74:19–25, 2002. ISSN 0947-8396. 15
- [46] B. C. Stuart, M. D. Feit, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry. Laser-induced damage in dielectrics with nanosecond to subpicosecond pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 74:2248–2251, 1995. 15
- [47] E. G. Gamaly, A. V. Rode, V. T. Tikhonchuk, and B. Luther-Davies. Electrostatic mechanism of ablation by femtosecond lasers. *Appl. Surf. Sc.*, 197:PII S0169–4332(02)00396–3, 2002. 15
- [48] Y. Hirayama and M. Obara. Heat effects of metals ablated with femtosecond laser pulses. *Appl. Surf. Sc.*, 197:PII S0169–4332(02)00403–8, 2002. 15
- [49] H. Furukawa and M. Hashida. Simulation on femtosecond laser ablation. *Appl. Surf. Sc.*, 197:PII S0169–4332(02)00313–6, 2002.
- [50] N. M. Bulgakova and I. M. Bourakov. Phase explosion under ultrashort pulsed laser ablation: modeling with analysis of metastable state of melt. *Appl. Surf. Sc.*, 197:PII S0169–4332(02)00300–8, 2002.
- [51] B. Rethfeld, K. Sokolowski-Tinten, D. von der Linde, and S. I. Anisimov. Ultrafast thermal melting of laser-excited solids by homogeneous nucleation. *Phys. Rev. B*, 65:092103, 2002. 92
- [52] Arun K. Upadhyay, Nail A. Inogamov, Baerbel Rethfeld, and Herbert M. Urbassek. Ablation by ultrashort laser pulses: Atomistic and thermodynamic analysis of the processes at the ablation threshold. *Phys. Rev. B*, 78:045437, 2008.
- [53] S. I. Anisimov, N. A. Inogamov, A. M. Oparin, B. Rethfeld, T. Yabe, M. Ogawa, and V. E. Fortov. Pulsed laser evaporation: equation-of-state effects. *Appl. Phys. A*, 69:617–620, 1999.
- [54] Dmitriy S. Ivanov and Leonid V. Zhigilei. Combined atomistic-continuum modeling of short-pulse laser melting and disintegration of metal films. *Phys. Rev. B*, 68:064114, 2003. 92
- [55] J. P. Girardeau-Montaut, M. Afif, C. Girardeau-Montaut, S. D. Moustazis, and N. Papadogiannis. Aluminium electron-phonon relaxation-time measurement from subpicosecond nonlinear single-photon photoelectric emission at 248 nm. *Appl. Phys. A*, 62:3–6, 1996.

- [56] Qiang Li, Huiying Lao, Jia Lin, Yuping Chen, and Xianfeng Chen. Study of femtosecond ablation on aluminum film with 3D two-temperature model and experimental verifications. *Appl. Phys. A*, 105:125–129, 2011.
- [57] Li Huang, J. Paul Callan, Eli N. Glezer, and Eric Mazur. GaAs under intense ultrafast excitation: response of the dielectric function. *Phys. Rev. Lett.*, 80:185–188, 1998.
- [58] K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, M. Boing, A. Cavalleri, and D. von der Linde. Thermal and nonthermal melting of gallium arsenide after femtosecond laser excitation. *Phys. Rev. B*, 58:R11805–R11808, 1998. 15, 16
- [59] B. Rethfeld. Free-electron generation in laser-irradiated dielectrics. *Phys. Rev. B*, 73:035101, 2006. 16
- [60] Jeppe Byskov-Nielsen, Juha-Matti Savolainen, Martin Snogdahl Christensen, and Peter Balling. Ultrashort pulse laser ablation of copper, silver and tungsten: experimental data and two-temperature model simulations. *Appl. Phys. A*, 103:447–453, 2011.
- [61] V. Schmidt, W. Husinsky, and G. Betz. Ultrashort laser ablation of metals: pump-probe experiments, the role of ballistic electrons and the two-temperature model. *Appl. Surf. Sc.*, 197:PII S0169–4332(02)00318–5, 2002. 16
- [62] B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry. Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics. *Phys. Rev. B*, 53:1749–1761, 1996. 16
- [63] D. Arnold and E. Cartier. Theory of laser-induced free-electron heating and impact ionization in wide-band-gap solids. *Phys. Rev. B*, 46:15102–15115, 1992. 16
- [64] M. Lenzner, J. Kruger, S. Sartania, Z. Cheng, C. Spielmann, G. Mourou, W. Kautek, and F. Krausz. Femtosecond optical breakdown in dielectrics. *Phys. Rev. Lett.*, 80:4076–4079, 1998.
- [65] W. Kautek, J. Kruger, M. Lenzner, S. Sartania, C. Spielmann, and F. Krausz. Laser ablation of dielectrics with pulse durations between 20 fs and 3 ps. *Appl. Phys. Lett.*, 69:3146–3148, 1996. 16
- [66] M. Sparks, D. L. Mills, R. Warren, T. Holstein, A. A. Maradudin, L. J. Sham, E. Loh, and D. F. King. Theory of electron-avalanche breakdown in solids. *Phys. Rev. B*, 24:3519–3536, 1981. 16
- [67] N. Medvedev and B. Rethfeld. A comprehensive model for the ultrashort visible light irradiation of semiconductors. *J. Appl. Phys.*, 108:103112, 2010. 16, 17
- [68] K. Sokolowski-Tinten and D. von der Linde. Generation of dense electron-hole plasmas in silicon. *Phys. Rev. B*, 61:2643–2650, 2000. 16, 17, 72
- [69] B. E. Sernelius. Generalized drude approach to the conductivity relaxation time due to electron-hole collisions in optically excited semiconductors. *Phys. Rev. B*, 40:12438–12440, 1989. 16

- [70] Hatem Dachraoui and Wolfgang Husinsky. Thresholds of plasma formation in silicon identified by optimizing the ablation laser pulse form. *Phys. Rev. Lett.*, 97: 107601, 2006. 16
- [71] Rana Biswas and Vinay Ambegaokar. Phonon spectrum of a model of electronically excited silicon. *Phys. Rev. B*, 26:1980–1988, 1982.
- [72] B. Rethfeld, H. Krutsch, and D. H. H. Hoffmann. Tracing laser-induced dielectric breakdown in solids. *Contrib. Plasma Phys.*, 50:16–20, 2010. 16
- [73] B. Rethfeld, K. Sokolowski-Tinten, D. von der Linde, and S. I. Anisimov. Timescales in the response of materials to femtosecond laser excitation. *Appl. Phys. A*, 79:767–769, 2004. 16
- [74] M. Combescot and J. Bok. Electron-hole plasma generation and evolution in semiconductors. *J. Lumin.*, 30:1–17, 1985. 17
- [75] C. W. Siders, A. Cavalleri, K. Sokolowski-Tinten, C. Toth, T. Guo, M. Kammler, M. H. von Hoegen, K. R. Wilson, D. von der Linde, and C. P. J. Barty. Detection of nonthermal melting by ultrafast X-ray diffraction. *Science*, 286:1340–1342, 1999. 16
- [76] P. Stampfli and K. H. Bennemann. Theory for the instability of the diamond structure of Si, Ge, and C induced by a dense electron-hole plasma. *Phys. Rev. B*, 42: 7163–7173, 1990. 16
- [77] M. C. Downer, R. L. Fork, and C. V. Shank. Femtosecond imaging of melting and evaporation at a photoexcited silicon surface. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2:595–599, 1985. 17
- [78] P. P. Pronko, S. K. Dutta, D. Du, and R. K. Singh. Thermophysical effects in laser processing of materials with picosecond and femtosecond pulses. *J. Appl. Phys.*, 78:6233–6240, 1995. 16
- [79] Pier Luigi Silvestrelli, Ali Alavi, Michele Parrinello, and Daan Frenkel. Ab initio molecular dynamics simulation of laser melting of silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 77: 3149–3152, 1996. 16, 17
- [80] P. Stampfli and K. H. Bennemann. Dynamical theory of the laser-induced lattice instability of silicon. *Phys. Rev. B*, 46:10686–10692, 1992. 16
- [81] P. Stampfli and K. H. Bennemann. Time dependence of the laser-induced femtosecond lattice instability of Si and GaAs: Role of longitudinal optical distortions. *Phys. Rev. B*, 49:7299–7305, 1994. 16
- [82] Eeuwe S. Zijlstra, Jessica Walkenhorst, and Martin E. Garcia. Anharmonic noninertial lattice dynamics during ultrafast nonthermal melting of InSb. *Phys. Rev. Lett.*, 101:135701, 2008. 16
- [83] H. W. K. Tom, G. D. Aumiller, and C. H. Brito-Cruz. Time-resolved study of laser-induced disorder of Si surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 60:1438–1441, 1988. 17

- [84] A. Cavalleri, K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, M. Schreiner, and D. von der Linde. Femtosecond melting and ablation of semiconductors studied with time of flight mass spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, 85:3301–3309, 1999. 17, 81
- [85] T. Y. Choi, D. J. Hwang, and C. P. Grigoropoulos. Femtosecond laser induced ablation of crystalline silicon upon double beam irradiation. *Appl. Surf. Sc.*, 197:PII S0169–4332(02)00400–2, 2002. 17
- [86] H. Varel, D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, R. Herrmann, F. Noack, and E. E. B. Campbell. Laser-induced damage in SiO₂ and CaF₂ with picosecond and femtosecond laser pulses. *Appl. Phys. A*, 62:293–294, 1996. 17
- [87] J. Krueger, M. Lenzner, S. Martin, M. Lenner, C. Spielman, A. Fiedler, and W. Kautek. Single- and multi-pulse femtosecond laser ablation of optical filter materials. *Appl. Surf. Sc.*, 208:233–237, 2003. 17
- [88] B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry. Optical ablation by high-power short-pulse lasers. *J. Opt. Soc. Am. B*, 13:459–468, 1996. 17
- [89] T. Hirata. Evolution of the infra-red vibrational modes upon thermal oxidation of Si single crystals. *J. Phys.Chem. Solids*, 58:1497–1501, 1997. ISSN 0022-3697. 18, 23
- [90] R. I. Tobey, D. Prabhakaran, A. T. Boothroyd, and A. Cavalleri. Ultrafast electronic phase transition in La_{1/2}Sr_{3/2}MnO₄ by coherent vibrational excitation: Evidence for nonthermal melting of orbital order. *Phys. Rev. Lett.*, 101:197404, 2008. 18, 89
- [91] J. M. Liu, L. A. Lompre, H. Kurz, and N. Bloembergen. Phenomenology of picosecond heating and evaporation of silicon surfaces coated with SiO₂ layers. *Appl. Phys. A*, 34:25–29, 1984. ISSN 0947-8396. 18
- [92] S. Hermann, N.-P. Harder, R. Brendel, D. Herzog, and H. Haferkamp. Picosecond laser ablation of SiO₂ layers on silicon substrates. *Appl. Phys. A*, 99:151–158, 2010. 19, 29
- [93] Joel P. McDonald, John A. Nees, and Steve M. Yalisove. Pump-probe imaging of femtosecond pulsed laser ablation of silicon with thermally grown oxide films. *J. Appl. Phys.*, 102:063109, 2007. 19, 77
- [94] C.H. Liebert and R.D. Thomas. Spectral emissivity of highly doped silicon. *Prog. Astronaut. Aeronaut.*, 20:17–40, 1967. 23
- [95] A. Cavalleri, K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, and D. von der Linde. Femtosecond laser ablation of gallium arsenide investigated with time-of-flight mass spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 72:2385–2387, 1998. 28
- [96] H. O. Jeschke, M. E. Garcia, M. Lenzner, J. Bonse, J. Kruger, and W. Kautek. Laser ablation thresholds of silicon for different pulse durations: theory and experiment. *Appl. Surf. Sc.*, 197:PII S0169–4332(02)00458–0, 2002. 28

- [97] J.M. Liu. Simple technique for measurement of pulsed Gaussian-beam spot size. *Opt. Lett.*, 7(5):196–198, 1982. 30
- [98] M. Schade, N. Geyer, B. Fuhrmann, F. Heyroth, and H. S. Leipner. High-resolution analytical electron microscopy of catalytically etched silicon nanowires. *Appl. Phys. A*, 95:325–327, 2009. 47
- [99] G. E. Jellison and F. A. Modine. Optical-absorption of silicon between 1.6 eV and 4.7 eV at elevated temperatures. *Appl. Phys. Lett.*, 41:180–182, 1982. 51
- [100] P. Doshi, G.E. Jellison, and A. Rohatgi. Characterization and optimization of absorbing plasma-enhanced chemical vapor deposited antireflection coatings for silicon photovoltaics. *Appl. Opt.*, 36:7826–7837, 1997. 52
- [101] Sven Martin. *Zerstörmechanismen in optischen Materialien bei Anregung mit ultrakurzen Laserpulsen*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, Fachbereich Physik, 2004. 72

LEBENS LAUF

STUDIUM

- | | |
|---------------------|--|
| 10/2007 bis 09/2008 | Diplomarbeit
Fachbereich angewandte Physik
Universität Hamburg
Durchgeführt am Fraunhofer ISE, Freiburg |
| 04/2004 bis 09/2007 | Fachbereich Physik
Universität Hamburg |

BERUFLICHER WERDEGANG

- | | |
|---------------------|---|
| 01/2009 bis dato | Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der
Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg
Institut für Physik |
| 10/2008 bis 12/2008 | Wissenschaftliche Hilfskraft am
Fraunhofer ISE, Freiburg |
| 10/2003 bis 10/2004 | Kaufmännischer Angestellter
Teleflor Welt-Blumendienst GmbH, Hamburg |
| 01/1999 bis 12/2008 | Dienst als Soldat auf Zeit (Stabsunteroffizier)
Bundeswehr, Standort Lüneburg, 5./InstBtl. 141 |

AUSBILDUNG

- | | |
|---------------------|---|
| 09/1995 bis 09/1998 | Abschluss: Gesellenbrief der Handwerkskammer
Berlin als Gas- und Wasserinstallateur
Schnelle Sanitär GmbH, Berlin - Prenzlauer Berg |
|---------------------|---|

SCHULBILDUNG

- | | |
|---------------------|---|
| 09/2000 bis 12/2003 | Abschluss: Allgemeine Hochschulreife (Abitur)
Fernlehrgang
Institut für Lernsysteme GmbH, Hamburg |
| 09/1985 bis 07/1995 | Abschluss: Erweiterter Realschulabschluss
2. Gesamtschule Berlin - Friedrichshain |

VERÖFFENTLICHUNGEN

- T. Rublack, M. Schade, M. Muchow, H.S. Leipner, and G. Seifert. Monocrystalline and amorphous regions at silicon wafer surfaces after local removal of thin dielectric coatings by fs laser irradiation. *J. Appl. Phys.*, eingereicht.
- T. Rublack, S. Hartnauer, M. Muchow, M. Mergner, and G. Seifert. Mechanism of selective removal of transparent layers on semiconductors using ultrashort laser pulses. In *Proc. SPIE 8247*, pages 82470Z, 2012.
- T. Rublack, M. Muchow, S. Hartnauer, and G. Seifert. Laser ablation of silicon dioxide on silicon using femtosecond near infrared laser pulses. *Energy Procedia*, 8:467-472, 2011.
- T. Rublack and G. Seifert. Femtosecond laser delamination of thin transparent layers from semiconducting substrates. *Opt. Mater. Express*, 1(4):543-550, 2011.
- T. Rublack, S. Hartnauer, P. Kappe, C. Swiatkowski, and G. Seifert. Selective ablation of thin SiO₂ layers on silicon substrates by femto- and picosecond laser pulses. *Appl. Phys. A*, 103:43-50, 2011.
- T. Rublack, S. Hartnauer, M. Mergner, M. Muchow, and G. Seifert. Laser ablation mechanism of transparent layers on semiconductors with ultrashort laser pulses. In *Proc. SPIE 8190*, pages 81901Z, 2011.
- T. Rublack and G. Seifert. Selective ablation of passivation layers on silicon solar cells by ultrashort fs-laser pulses. In *Proc. 24th Europ. PVSEC*, pages 564-565, 2009.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die Arbeit mit dem Thema

SCHÄDIGUNGSFREIE ABLATION DIELEKTRISCHER SCHICHTEN
AUF SILIZIUM MITTELS ULTRAKURZER LASERIMPULSE

selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst und andere als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt habe. Die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Eine Anmeldung der Promotionsarbeit habe ich an keiner anderen Fakultät einer Universität oder Hochschule beantragt.

Halle, den 11. Dezember 2012

HERRN DIPL. PHYS. TINO RUBLACK

Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle nicht versäumen, die vielen wichtigen Personen zu erwähnen und mich bei jenen zu bedanken, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Ganz besonders möchte ich mich bei Herrn Priv.-Doz. Dr. Gerhard Seifert und Herrn Dr. Jens Lange bedanken. Herrn Priv.-Doz. Dr. Gerhard Seifert habe ich es zu verdanken, dass ich diese interessante und vielseitige Arbeit schreiben durfte. Zudem war er als mein Betreuer immer ansprechbar und stand mir jederzeit mit Rat und Tat zur Seite. Herr Dr. Jens Lange war mein zuverlässiger Ansprechpartner für technische Fragen in der Fachgruppe Optik. Darüber hinaus war auch er immer bereit, fachliche Probleme mit mir zu erläutern und Lösungen gemeinsam zu suchen.

Weiterhin möchte ich mich bei Michael Mergner, Stefan Hartnauer und Markus Muchow ausdrücklich bedanken, die an meiner Seite ihre Bachelor- bzw. Masterarbeiten geschrieben haben. Während der erfolgreichen Zusammenarbeit mit ihnen konnte ich noch eine Menge dazulernen und wurde durch neue Ideen in meiner Doktorarbeit bereichert.

Bei Martin Schade möchte ich mich für die Hilfe bei der Herstellung der TEM-Aufnahmen bedanken.

Darüber hinaus möchte ich mich an dieser Stelle bei meinen Kollegen aus der Fachgruppe Optik, der Fachgruppe μ MD und dem ZIK SiLi-nano für das angenehme Arbeitsklima und die allzeitige Hilfe bedanken.

Nicht zuletzt schulde ich viel Dank meiner Frau Jella für ihre unermüdliche Unterstützung und ihr schier unendliches Verständnis während meiner gesamten Doktorarbeit und natürlich besonders in den letzten Monaten.