

# UV-Femtosekundenlaserpulse zur Charakterisierung von intrinsischen Defekten in $\text{CaF}_2$ -Einkristallen

## **Dissertation**

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

vorgelegt dem Rat  
der Physikalisch-Astronomischen Fakultät  
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplom-Physiker Marco Franke  
geboren am 13.08.1980 in Gronau (Westf.)

**Gutachter**

- |                                  |                                     |
|----------------------------------|-------------------------------------|
| 1. Prof. Dr. Herbert Stafast     | Friedrich-Schiller-Universität Jena |
| 2. Prof. Dr. Friedhelm Bechstedt | Friedrich-Schiller-Universität Jena |
| 3. Prof. Dr. Wolfgang Grill      | Universität Leipzig                 |

**Tag der Disputation: 12.07.2011**

Auch für den Physiker ist die Möglichkeit einer Beschreibung in der  
gewöhnlichen Sprache ein Kriterium für den Grad des Verständnisses,  
das in dem betreffenden Gebiet erreicht worden ist.

- *Werner Heisenberg*

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Physikalische Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Wechselwirkung von Licht mit Materie . . . . .	3
2.1.1	Einphotonenabsorption . . . . .	3
2.1.2	Zweiphotonenabsorption . . . . .	4
2.1.3	Lineare Zwei-Schritt-Absorption . . . . .	5
2.2	Calciumfluorid . . . . .	6
2.2.1	Die Bandstruktur . . . . .	8
2.2.2	Defekte und ihre Bildung . . . . .	10
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>14</b>
3.1	Erzeugung von UV-Laserpulsen . . . . .	14
3.1.1	Femtosekunden-Laserpulse . . . . .	14
3.1.2	Nanosekunden-Laserpulse . . . . .	17
3.2	Nachweisteknik . . . . .	17
3.3	Messung des Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten . . . . .	20
3.4	Teststrahl-Messungen . . . . .	21
3.4.1	Bestimmung der Pulsdauer durch Bestimmung der Autokorrelationsfunktion . . . . .	21
3.4.2	Teststrahlexperimente mit kombinierter ArF- und Femtosekunden-Lasereinstrahlung . . . . .	23
<b>4</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse</b>	<b>24</b>
4.1	Bestimmung der Autokorrelationsfunktion mit 197 nm Femtosekunden-Laserstrahlung . . . . .	24
4.2	Pulsenergieabhängige Energietransmission von 197 nm Femtosekunden-Laserstrahlung in CaF <sub>2</sub> . . . . .	27
4.3	Wechselwirkung zwischen STE in CaF <sub>2</sub> und 197 nm Femtosekunden-Laserstrahlung . . . . .	29

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	4
4.3.1 Femtosekunden-Laserenergietransmission nach ArF-Laserbestrahlung . . . . .	29
4.3.2 STE-Fluoreszenzkinetik bei 197 nm Femtosekunden-Laserbestrahlung . . . . .	30
<b>5 Modellrechnungen</b>	<b>31</b>
5.1 Modell der Autokorrelationsfunktion bei starker Absorption . .	31
5.2 Simulationen zur Autokorrelation bei starker Absorption . . .	37
<b>6 Diskussion</b>	<b>40</b>
6.1 Messung der Autokorrelationsfunktion und Bestimmung der Pulsdauer . . . . .	41
6.1.1 Pulsdauer der verwendeten UV-Femtosekunden- Laserpulse . . . . .	42
6.1.2 Pulsdauerbestimmung in CaF <sub>2</sub> bei variablen Intensitäten	44
6.1.3 Methodenvergleich . . . . .	48
6.2 Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten verschiedener CaF <sub>2</sub> -Proben . . . . .	52
6.2.1 Zweiphotonenabsorption in natriumarmen Proben . . . . .	55
6.2.2 Zweiphotonenabsorption in natriumhaltigen Proben . .	59
6.3 Wechselwirkung zwischen STE in CaF <sub>2</sub> und Femtosekunden- Laserstrahlung der Wellenlänge 197 nm . . . . .	62
6.3.1 Energietransmission . . . . .	62
6.3.2 Fluoreszenz . . . . .	64
<b>7 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>69</b>
<b>Literatur</b>	<b>73</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>74</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>76</b>

# Kapitel 1

## Motivation

Moderne Alltagsgegenstände wie Mobiltelefone, Notebooks und Digitalkameras wurden erst durch die Verkleinerung und Integration elektronischer Schaltkreise möglich. Heute haben integrierte Schaltungen in Form von Prozessoren und Mikrocontrollern in nahezu allen Bereichen des Lebens Einzug gehalten. Die fortschreitende Miniaturisierung senkt dabei nicht nur die Herstellungskosten, sondern steigert auch die Leistungsfähigkeit und Effizienz der Schaltungen. Mit modernen lithographischen Techniken [1, 2] wie der Immersionslithografie und dem Double-Patterning-Verfahren werden heute in der Produktion unter Verwendung von ArF-Excimerlasern<sup>1</sup> bereits Strukturgrößen von 22 nm [3–5] erreicht. Der nächste Schritt ist die Einführung der EUV-Lithographie, welche aber noch nicht für die breite industrielle Anwendung zur Verfügung steht [6]. Um diese Lücke zu schließen, sind Lichtquellen, optische Elemente sowie Strahlcharakterisierungsmethoden für den kurzwelligen ultravioletten Spektralbereich unter 200 nm (Vakuum-UV, VUV) wichtige Schlüsselkomponenten in Industrie und Forschung. Die Weiterentwicklung dieser *enabling technologies* ist Teil der deutschen Agenda *Optische Technologien für das 21. Jahrhundert* [7] und wird unter anderem in dem Programm *Optische Technologien* des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) und in dem ebenfalls vom BMBF unterstützten nationalen Kompetenznetz *Optical Technologies* gefördert.

Betrachtet man die optischen Materialien, so können im kurzwelligen Teil des ultravioletten Wellenlängenbereiches Quarzgläser aufgrund ihrer Absorption und ihrer begrenzten Strahlungsfestigkeit nur eingeschränkt für den Bau von optischen Komponenten eingesetzt werden. Als Alternative wird häufig Calciumfluorid ( $\text{CaF}_2$ ) verwendet [8, 9], welches aufgrund seiner großen Bandlücke auch im kurzwelligen VUV bis etwa 130 nm transparent ist. Die Qualität

---

<sup>1</sup>Häufig auch als *ArF-Excimerlaser* bezeichnet.

eines  $\text{CaF}_2$ -Bauteils ist abhängig von den extrinsischen und intrinsischen Defekten des verwendeten Materials. Extrinsische Defekte, zum Beispiel durch Verunreinigungen, können mittels optimierter Herstellungsprozesse verringert werden. Intrinsische Defekte dagegen lassen sich auch durch verbesserte Herstellungsmethoden nicht völlig vermeiden. Selbst im hochreinen Material entstehen unter VUV-Bestrahlung intrinsische Defekte.

Die Bildungszeit dieser Defekte ist dabei kürzer als die Pulsdauer der in Industrie und Forschung häufig verwendeten ArF-Exciplexlaser. Wechselwirkungen zwischen diesen Defekten und dem Laserpuls des Exciplexlasers können daher Leistungsfähigkeit und Lebensdauer eines optischen Bauteils verringern und die Ergebnisse von Materialuntersuchungen beeinflussen. Im Rahmen dieser Arbeit wird daher diese Wechselwirkung intrinsischer Defekte in  $\text{CaF}_2$  mit Laserstrahlung im ultravioletten Spektralbereich unterhalb von 200 nm untersucht. Da in diesem Spektralbereich die Bestimmung von ultrakurzen Laserpulsdauern nicht mit kommerziellen Geräten möglich ist, wird die Pulsdauer unter Ausnutzung der Zweiphotonenabsorption ermittelt. Die Methode zur Auswertung der Autokorrelationsfunktion wird in dieser Arbeit erweitert, um auch bei hohen Intensitäten die Pulsdauer direkt zu bestimmen. Mit dem verwendeten Femtosekunden-Lasersystem werden Pulsdauern erreicht, welche deutlich unter der Bildungszeit der Defekte liegen. Damit ist es möglich, bei Untersuchungen an  $\text{CaF}_2$  Wechselwirkungen zwischen der Laserstrahlung und den entstehenden Defekten innerhalb eines Laserpulses auszuschließen und damit die Materialcharakteristika von  $\text{CaF}_2$  unbeeinflusst zu untersuchen. Unter anderem mit einem ArF-Exciplexlaser wird gezielt eine Defekt-Population in  $\text{CaF}_2$  erzeugt und deren Wechselwirkung mit der Femtosekunden-Laserstrahlung untersucht. Die Ergebnisse dieser Arbeit ermöglichen es, die Aussagekraft bisheriger Messungen an  $\text{CaF}_2$  mit ArF-Exciplexlasern zu bewerten und sind darüber hinaus von grundsätzlichem Interesse für das Verständnis exzitonischer Prozesse.

# Kapitel 2

## Physikalische Grundlagen

### 2.1 Wechselwirkung von Licht mit Materie

#### 2.1.1 Einphotonenabsorption

Ein System im Zustand I mit der Energie  $E_1$  kann durch Absorption eines Photons in einen Zustand II der Energie  $E_2$  übergehen, wenn die Energiedifferenz  $E_2 - E_1 = \Delta E$  der Energie des absorbierten Photons  $E_{Ph} = h \cdot \nu$  entspricht.

In kristallinen Festkörpern bilden die möglichen Zustände quasikontinuierliche Energiebänder. Isolatoren weisen ein oder mehrere voll besetzte Energiebänder (Valenzbänder) auf. Die unbesetzten Leitungsbänder sind davon durch eine Bandlücke der Energie  $E_{Luecke}$  getrennt, welche so breit ist, dass auch bei Raumtemperatur die Besetzungswahrscheinlichkeit der Leitungsbänder sehr klein ist. Photonen mit einer Energie  $E_{Ph} \geq E_{Luecke}$  können durch Anregung des Systems im Grundzustand absorbiert werden.

Auf dem Weg durch eine Schicht der Dicke  $dz$  mit einem Absorptionsquerschnitt  $\sigma^{(1)}$  und einer Besetzungsdichte  $n$  der absorbierenden Zustände, wird Licht der Intensität  $I$  nach dem differentiellen *Lambert-Beerschen-Gesetz* absorbiert:

$$dI(t) = -\sigma^{(1)}nI(t)dz = -\alpha I(t)dz \quad (2.1)$$

Die integrale Form des *Lambert-Beerschen Gesetzes* lautet

$$I(z, t) = I(t)_0 \cdot e^{-\alpha z}. \quad (2.2)$$

Kommt es zu keiner Sättigung und ist die Dichte der Absorber konstant, dann ist das Verhältnis von absorbierter zu eingestrahelter Intensität, dem Absorptionsgrad  $A$ , unabhängig von der eingestrahelten Intensität und pro-

portional zum linearen Absorptionskoeffizienten  $\alpha$ .

$$A = \frac{I(t)_0 - I(z, t)}{I_0(t)} = \frac{I_0(t) - I_0(t) \cdot e^{-\alpha z}}{I_0(t)} = 1 - e^{-\alpha z} \quad (2.3)$$

$$A \approx \alpha z \text{ bei } \alpha z \ll 1 \quad (2.4)$$

### 2.1.2 Zweiphotonenabsorption

Reicht die Energie eines einzelnen Photons nicht für den Übergang von  $E_1$  zu  $E_2$  aus, so ist dennoch eine Absorption möglich, wenn die Summe der Energie mehrerer Photonen  $h\nu_1, h\nu_2, h\nu_3, \dots$  die Energiedifferenz  $\Delta E$  bzw.  $E_{Luecke}$  übersteigt. Für die Wahrscheinlichkeit  $W^{(n)}$  eines solchen Prozesses mit  $n$  beteiligten Photonen gilt

$$W^{(2)} \propto \left(\frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_0}\right)^2 \cdot \left(\frac{\mathcal{E}_2}{\mathcal{E}_0}\right)^2 \quad (2.5)$$

$$W^{(3)} \propto \left(\frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_0}\right)^2 \cdot \left(\frac{\mathcal{E}_2}{\mathcal{E}_0}\right)^2 \cdot \left(\frac{\mathcal{E}_3}{\mathcal{E}_0}\right)^2 \quad (2.6)$$

...

$$W^{(n)} \propto \left(\frac{\mathcal{E}_1}{\mathcal{E}_0}\right)^2 \cdot \left(\frac{\mathcal{E}_2}{\mathcal{E}_0}\right)^2 \cdot \dots \cdot \left(\frac{\mathcal{E}_n}{\mathcal{E}_0}\right)^2 \quad (2.7)$$

mit den eingestrahnten elektrischen Feldamplituden  $\mathcal{E}_n$  und der atomaren Feldstärke  $\mathcal{E}_0$  im Material [10]. Für die Absorption von  $n$  Photonen gleicher Energie und Feldamplitude gilt dann

$$W^{(n)} \propto \left(\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_0}\right)^{2n} \quad (2.8)$$

Für diese Arbeit ist vor allem die Absorption zweier Photonen gleicher Energie von Interesse. Man kann dann mit der eingestrahnten Intensität  $I$  den Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten  $\beta$  einführen [10]:

$$\beta = 4W^{(2)}\hbar\omega/I^2 \quad (2.9)$$

Das entsprechende Absorptionsgesetz in seiner differentiellen Form lautet

$$dI(t) = -\beta I(t)^2 dz \quad (2.10)$$

und in seiner integralen Form

$$I(z, t) = \frac{I_0(t)}{1 + \beta z I_0(t)} \quad (2.11)$$

Für den Absorptionsgrad gilt analog zu Gleichung 2.3:

$$A = 1 - \frac{1}{1 + \beta z I_0(t)} \quad (2.12)$$

$$\approx z\beta I_0(t) \text{ bei } z\beta I_0(t) \ll 1. \quad (2.13)$$

Dieser ist nun abhängig von  $I$  und man spricht von einer nichtlinearen Absorption. In realen Materialien tritt häufig neben der Zweiphotonenabsorption auch eine zusätzliche Einphotonenabsorption auf und es gilt

$$dI(t) = -(\alpha + \beta I(t))I(t)dz. \quad (2.14)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung führt zum Absorptionsgrad

$$A = \frac{I_0(t) - I(z, t)}{I_0(t)} = 1 - \frac{e^{-\alpha z}}{1 + \beta I_0(t)(1 - e^{-\alpha z})/\alpha} \quad (2.15)$$

und zur Transmission

$$T = 1 - A = \frac{e^{-\alpha z}}{1 + \beta I_0(t)(1 - e^{-\alpha z})/\alpha}. \quad (2.16)$$

### 2.1.3 Lineare Zwei-Schritt-Absorption

Neben der Absorption eines einzelnen oder der simultanen Absorption mehrerer Photonen zur Besetzung eines Zustandes  $E_2$  kann es auch zur schrittweisen Absorption mehrerer Photonen kommen. Der durch Einphotonenabsorption besetzte Zustand  $E_2$  kann dabei durch die Absorption eines weiteren Photons in den Zustand  $E_3$  übergehen. Diese beiden kombinierten Prozesse können in einer Transmissionsmessung als eine scheinbare Zweiphotonenabsorption auftreten.

Analog zu Abschnitt 2.1.1 kann ein System im Zustand  $E_1$  durch eine Einphotonenabsorption mit dem Koeffizienten  $\alpha$  in den Zustand  $E_2$  übergehen. Wenn  $N$  die Besetzungsdichte dieses Zustandes  $E_2$  ist und  $\sigma$  den Wirkungsquerschnitt des Überganges  $E_2 \rightarrow E_3$  darstellt, dann wird Gleichung 2.1 zu

$$dI(t) = -(\alpha + \sigma N)I(t)dz. \quad (2.17)$$

Unter Vernachlässigung der Relaxation ist die Besetzungsdichteänderung proportional zur Intensität  $I(t)$ , dem Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  und der Bildungseffizienz  $\eta$  des Zustandes  $E_2$ :

$$\frac{dN}{dt'} = \frac{\alpha \eta}{\hbar\omega} I(t') \quad (2.18)$$

$$N(t) = \frac{\alpha \eta}{\hbar\omega} \int_0^t I(t') dt' \quad (2.19)$$

Für einen zeitlich rechteck-förmigen Laserpuls der Länge  $\tau$  ( $I(t) = \hat{I}$  für  $0 \leq t \leq \tau$ ) gilt dann:

$$N(t) = \frac{\alpha\eta}{\hbar\omega} I(t)t \quad (2.20)$$

$$dI(t) = -(\alpha + \sigma \frac{\alpha\eta}{\hbar\omega} t I(t)) I(t) dz \quad (2.21)$$

$$dI(t) = -(\alpha + \beta' I(t)) I(t) dz \quad (2.22)$$

mit  $\beta' = \sigma t \frac{\alpha\eta}{\hbar\omega}$

Die Gleichung der linearen Zwei-Schritt-Absorption (Gl. 2.22) entspricht damit formal der Gleichung 2.13 der gewöhnlichen Zweiphotonenabsorption. Für andere Pulsformen wie z.B. Gausspulse ist Gleichung 2.19 nicht mehr analytisch lösbar. Numerische Berechnungen führen allerdings zu analogen Ergebnissen.

## 2.2 Calciumfluorid

Calciumfluorid  $\text{CaF}_2$  ist ein Erdalkalifluorid mit Fluorit-Kristallstruktur. Andere Vertreter dieser Spezies sind zum Beispiel Strontiumfluorid  $\text{SrF}_2$  und Bariumfluorid  $\text{BaF}_2$ . Die Struktur von  $\text{CaF}_2$  ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Sie besteht aus einem einfach kubischen Gitter von Fluor-Ionen (Punktsymmetrie  $T_d$ ) und einem um eine halbe Raumdiagonale des Fluor-Gitters verschobenen kubisch flächenzentrierten Calcium-Gitters (Punktsymmetrie  $O_h$ ). Die Gitterkonstante des Fluor-Gitters ist dabei halb so groß wie die

**Tab. 2.1:** *Physikalische Kenngrößen des  $\text{CaF}_2$*

Kenngröße	Zahlenwert	Einheit
Gitterkonstante [11]	0,5462	nm
Spaltenergie (111) Fläche [12]	0,51	J/m <sup>2</sup>
Ionenradius $\text{Ca}^{+2}$ [13]	0,094	nm
Ionenradius $\text{F}^{-1}$ [13]	0,133	nm
Dichte [11]	3,180	g/cm <sup>3</sup>
Schmelztemperatur [11]	1403	°C
Siedetemperatur [11]	2500	°C
Brechungsindex(656 nm) bei 25°C [11]	1,432	-

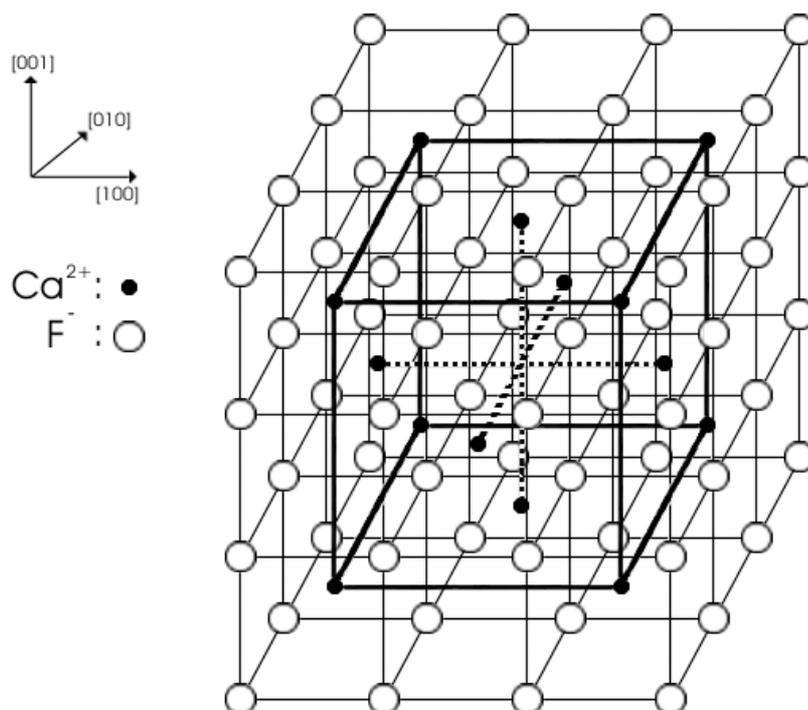


Abb. 2.1: Kristallstruktur des  $\text{CaF}_2$  [13].

des Calcium-Gitters. Man kann sich die Kristallstruktur von  $\text{CaF}_2$  als kubisch angeordnete Fluor-Zellen vorstellen, bei denen in jeder zweiten Zelle ein Calcium-Ion in der Mitte sitzt. Die Koordinationszahl  $Z$  beträgt 4, das heißt vier Formeleinheiten bilden eine Elementarzelle. In der  $[111]$ -Richtung wechselt sich eine zweifach positiv geladene Calcium-Schicht mit jeweils zwei negativ geladenen Fluor-Schichten ab. Dabei ist der Abstand zwischen zwei Fluor-Schichten größer als der zwischen den Fluor- und Calcium-Schichten. Damit liegt in der  $[111]$ -Richtung eine natürliche Spaltfläche des  $\text{CaF}_2$ . Die kritische Spaltenergie  $\gamma_{IC}$  sowie die Werte anderer wichtiger Kenngrößen sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.  $\text{CaF}_2$  ist im VUV-Spektralbereich doppelbrechend, bei höheren Wellenlängen allerdings, wie viele andere Fluoride, optisch isotrop.

### 2.2.1 Die Bandstruktur

Für das Verständnis der Lichtabsorption in Calciumfluorid ist die elektronische Bandstruktur von großer Bedeutung. Ausführliche Darstellungen von Bandstrukturberechnungen finden sich zum Beispiel bei Madelung [14]. Für die vorliegende Arbeit reicht es aus, den Ansatz der Quasi-Partikel-Bandstrukturberechnungen von Ma et al. [15] zu besprechen.

Die Eigenschaften des elektronischen  $\text{CaF}_2$ -Grundzustandes lassen sich mithilfe der Methode der lokalen Dichtenäherung (Local Density Approximation, LDA) im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie bestimmen. Dazu ist es notwendig, die Kohn-Sham-Gleichung zu lösen,

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ps}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right\} \psi_{n\mathbf{k}}^{LDA}(\mathbf{r}) = E_{n\mathbf{k}}^{LDA}(\mathbf{r}) \psi_{n\mathbf{k}}^{LDA}(\mathbf{r}) \quad (2.23)$$

in der  $V_{ps}(\mathbf{r})$  das Pseudopotential der Ionen,  $V_H(\mathbf{r})$  das Hartree-Potential und  $V_{xc}(\mathbf{r})$  das Austausch-Korrelations-Potential darstellen.

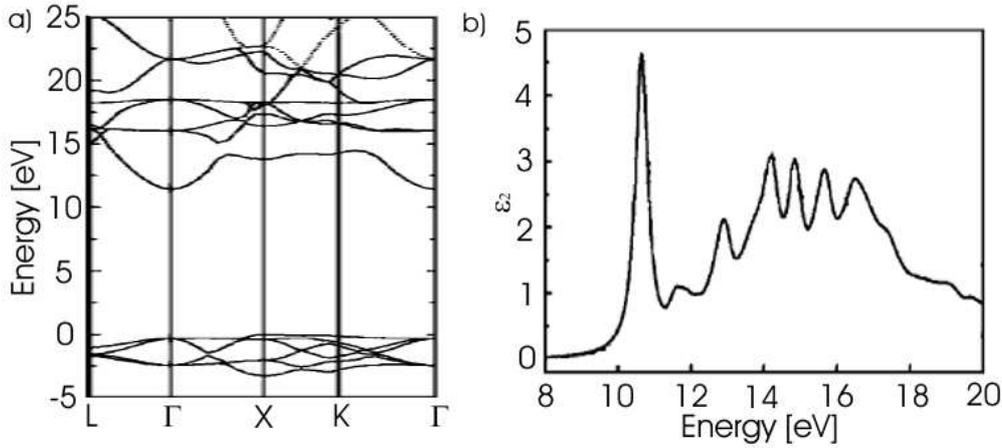
Die Näherung des Austausch-Korrelations-Potentials in der Dichtefunktionaltheorie reicht allerdings nicht aus, um die dynamischen Korrelationen der Elektronen in Festkörpern zu beschreiben. Mithilfe der Vielteilchen-Störungstheorie (Many-Body Perturbation Theory, MBPT) lässt sich aber eine Lösung finden [16, 17]. In der MBPT wird das Potential  $V_{xc}(\mathbf{r})$  durch den nicht-lokalisiereten, energieabhängigen Selbstenergie-Operator  $\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$  ersetzt. Dies führt zu folgender Quasi-Partikel-Gleichung (QP):

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ps}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right\} \psi_{n\mathbf{k}}^{QP}(\mathbf{r}) + \int \Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E_{n\mathbf{k}}^{QP}(\mathbf{r})) \psi_{n\mathbf{k}}^{QP}(\mathbf{r}') d^3 r' = E_{n\mathbf{k}}^{QP}(\mathbf{r}) \psi_{n\mathbf{k}}^{QP}(\mathbf{r}) \quad (2.24)$$

Der Term  $\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E)$  kann mit der sogenannten GW-Näherung nach Hedin und Lundqvist [16, 17] durch

$$\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E) = \frac{i}{2\pi} \int e^{-i\omega 0^+} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E - \omega) W(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) d\omega \quad (2.25)$$

ersetzt werden. Die Funktion  $G$  stellt dabei die Ein-Körper-Green-Funktion und  $W$  die abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung dar.  $G$  und  $W$  werden aus der Wellenfunktion  $\psi_{n\mathbf{k}}^{LDA}(\mathbf{r})$  gewonnen und die Energien  $E_{n\mathbf{k}}^{LDA}(\mathbf{r})$  aus den LDA-Berechnungen. Der stationäre Teil  $W(\omega = 0)$  wird mit der ‘‘Random Phase Approximation‘‘ berechnet, während der dynamische Teil  $W(\omega \neq 0)$



**Abb. 2.2:** Berechnete Bandstruktur (a) und daraus abgeleitete dielektrische Funktion  $\epsilon_2$  für  $\text{CaF}_2$  (b) [15].

durch die “Plasmon-Pole Approximation“ gelöst wird. Die Energien ergeben sich dann zu

$$E_{nk}^{QP} = E_{nk}^{LDA} + Z_{nk} \langle \psi_{nk}^{LDA} | \Sigma(E_{nk}^{LDA}) - V_{xc}^{LDA} | \psi_{nk}^{LDA} \rangle, \quad (2.26)$$

mit der Normierungskonstanten  $Z_{nk}$

$$Z_{nk} = \left[ 1 - \frac{\partial \Sigma_{nk}(E)}{\partial E} \Big|_{E=E_{nk}^{QP}} \right]^{-1}, \quad (2.27)$$

welche die Energieabhängigkeit der Selbstenergie [18] berücksichtigt. Die Wellenfunktion des Ca 3d Niveaus im Leitungsband wechselwirkt stark mit den Ca 3s und 3p Wellenfunktionen. Daher können diese Niveaus nicht als Kern-Niveaus behandelt werden, sondern müssen als Valenzniveaus in die Rechnungen einfließen.

Die Ergebnisse dieser Rechnungen von Ma et al. sind in Abbildung 2.2 a) dargestellt. Das Valenzbandmaximum befindet sich am X-Punkt, das Leitungsbandminimum am  $\Gamma$ -Punkt der Brillouin-Zone. Damit ist  $\text{CaF}_2$  ein indirekter Isolator. Die direkte Bandlücke beträgt 11,8 eV und die indirekte 11,5 eV. Beide liegen damit nahe an den von Rudloff mittels Reflexionsmessungen mit Synchrotronstrahlung ermittelten Werten von 11,491 eV bzw. 10,97 eV [19]. Für die Berechnung des optischen Spektrums muss die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren (Exzitonen) in  $\text{CaF}_2$  korrekt beschrieben werden. Dazu wird ein System mit Zwei-Partikel-Zuständen betrachtet, welches mit der Tamm-Dancoff Näherung [20] als  $\chi_S(\mathbf{r}_h, \mathbf{r}_e)$  beschrieben werden

kann:

$$\chi_S(\mathbf{r}_h, \mathbf{r}_e) = \sum_k \sum_v^{hole} \sum_c^{elec} A_{v\mathbf{c}\mathbf{k}}^S \psi_{v\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}_h) \psi_{c\mathbf{k}+\mathbf{Q}}(\mathbf{r}_e) \quad (2.28)$$

S kennzeichnet die korrelierte elektronische Elektron-Loch-Paar-Erzeugung des Systems mit der entsprechenden Anregungsenergie  $\Omega_S$ . Die Vektoren  $\mathbf{r}_h$  und  $\mathbf{r}_e$  beschreiben die Koordinaten des Lochs bzw. des Elektrons, deren Wellenfunktionen  $\psi_{v\mathbf{k}}(\mathbf{r}_h)$  und  $\psi_{c\mathbf{k}+\mathbf{Q}}(\mathbf{r}_e)$  sind.  $\mathbf{Q}$  ist der totale Impuls des Elektron-Loch-Paar-Zustandes, welcher bei einem optischen Erzeugungsprozess dem Impuls des Photons entspricht. Der Term  $\psi_{v\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}_h) \psi_{c,\mathbf{k}+\mathbf{Q}}(\mathbf{r}_e)$  repräsentiert einen Zustand, in dem ein Loch im Valenzband  $v$  mit Wellenvektor  $\mathbf{k}$  und ein Elektron im Leitungsband  $c$  mit Wellenvektor  $\mathbf{k}+\mathbf{Q}$  vorliegt. Mit der Bethe-Salpeter-Gleichung lässt sich die Berechnung schließlich auf ein Eigenwertproblem zurückführen [21].

$$(E_{c,\mathbf{k}+\mathbf{Q}}^{QP} - E_{v\mathbf{k}}^{QP}) A_{v\mathbf{c}\mathbf{k}}^S + \sum_{k'} \sum_{v'}^{hole} \sum_{c'}^{elec} \langle v\mathbf{c}\mathbf{k} | K^{eh} | v'c'\mathbf{k}' \rangle A_{v'c'\mathbf{k}'}^S = \Omega_S A_{v\mathbf{c}\mathbf{k}}^S \quad (2.29)$$

Dabei ist  $K^{eh}$  die Elektron-Loch-Wechselwirkung, welche aus einem abgeschirmten, direkten Term  $K^{eh,d}$  und einem Austausch-Term  $K^{eh,x}$  besteht. Das hieraus von Ma et al. berechnete Spektrum der Elektron-Loch-Paar-Anregung von  $\text{CaF}_2$  ist in Abbildung 2.2 b) dargestellt. Da sich diese Berechnungen auf Anregungen unter 20 eV beschränken, wurden hierfür die sechs Fluor-Valenzbänder  $F 2p$  und die acht niedrigsten Leitungsbänder verwendet. Das Spektrum wird von einer Spitze bei 10,7 eV dominiert, welche der Anregung aus dem Grundzustand des  $\text{CaF}_2$  in einen exzitonischen Zustand zugeordnet wird [15]. Da die Anregung aus den  $F 2p$  Valenzbändern erfolgt, entsteht das Elektron-Loch-Paar an einem Fluor-Ion. Diese Anregung eines Exzitons und die darauf folgende Selbstlokalisierung des Exzitons sind der Ausgangspunkt für die Bildung von intrinsischen und extrinsischen Defekten in  $\text{CaF}_2$ .

### 2.2.2 Defekte und ihre Bildung

Auch in reinen Kristallen gibt es im thermischen Gleichgewicht eine gewisse Konzentration an intrinsischen Schottky- (Leerstellen durch Migration von Ionen an die Kristalloberfläche) und Frenkeldefekten (Leerstellen durch Ionen, welche Zwischengitterplätze besetzen). In Erdalkalifluoriden wie  $\text{CaF}_2$  dominieren Anionen-Frenkeldefekte (Fluor-Leerstellen und Fluorionen auf Zwischengitterplätzen) aufgrund ihrer im Vergleich zu Schottkydefekten und Kationen-Frenkeldefekten geringeren Bildungsenthalpie. Solche Leerstellen

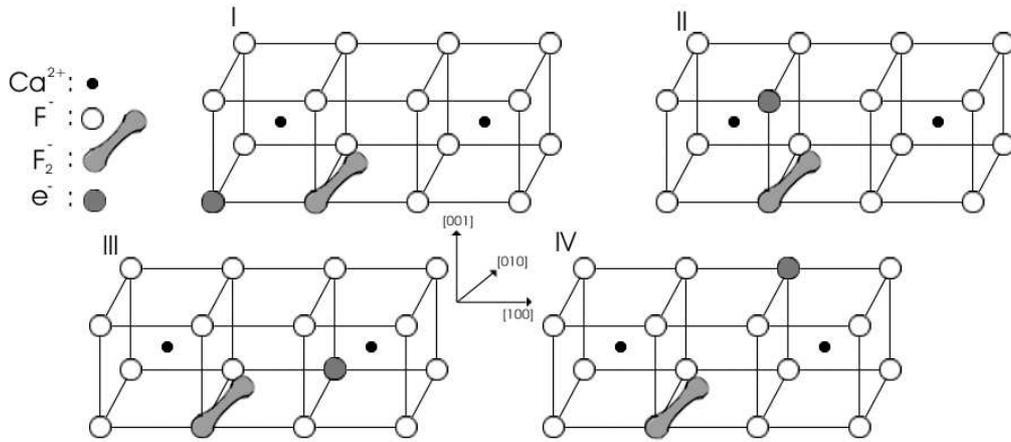
und Zwischengitterionen bewirken selbst keine Absorption im sichtbaren oder nahen UV-Spektralbereich, spielen aber eine wichtige Rolle bei der Bildung oder Stabilisierung anderer Defekte.

Typische extrinsische Defekte in  $\text{CaF}_2$  sind Verunreinigungen mit Ionen der seltenen Erden (insbesondere Yttrium), Sauerstoff, Wasserstoff und Natrium. Diese können nicht nur die optischen Eigenschaften des Kristalles verändern, sie spielen auch eine entscheidene Rolle bei der Stabilisierung verschiedener intrinsischer Defekte, die erst durch Bestrahlung entstehen und für sich gewöhnlich bei Raumtemperatur instabil sind. Bei der optischen Anregung entstehen Elektronen-Loch-Paare (Exzitonen). Die dadurch gebildeten Defekte können in Elektronen-Zentren und Loch-Zentren unterteilt werden.

Die sogenannten Elektronen-Zentren sind die F-Zentren und deren Aggregate. Ein F-Zentrum ist eine mit einem Elektron besetzte Fluor-Leerstelle. Dieser bei Raumtemperatur kurzlebige Defekt kann zum Beispiel durch ein Sauerstoffion oder ein Alkaliion wie  $\text{Na}^+$  stabilisiert werden ( $\text{F}_{\text{Na}}$ -Zentrum). Zwei F-Zentren können zusammen ein M-Zentrum bilden. Die beiden F-Zentren liegen als nächste Nachbarn auf einer Würfelkante ( $\text{M}_{\langle 100 \rangle}$ ) oder einer Flächendiagonalen ( $\text{M}_{\langle 110 \rangle}$ ). Wie das einzelne F-Zentrum kann auch ein M-Zentrum durch ein Fremdion wie  $\text{Na}^+$  stabilisiert werden ( $\text{M}_{\text{Na}}$ -Zentrum). Entlang einer Würfelkante können sich auch Aggregate aus drei F-Zentren bilden, sogenannte R-Zentren. Die Loch-Zentren in  $\text{CaF}_2$  sind das  $\text{V}_K$ -, I- und H-Zentrum: Das  $\text{V}_K$ -Zentrum besteht aus zwei Fluoratomen entlang einer  $\langle 100 \rangle$ -Achse die sich ein Zusatzelektron teilen, dadurch zusammenrücken und ein  $\text{F}_2^-$ -Molekül bilden. Sie rekombinieren bei Raumtemperatur schnell mit einem weiteren Elektron. Ein Fluorion auf einem Zwischengitterplatz wird als I-Zentrum bezeichnet. Es geht keine Bindungen ein und weist aufgrund seiner Edelgaskonfiguration keine Übergänge im optischen Spektralbereich auf. Es ist jedoch möglich, dass es ein lokalisiertes Loch in Form eines  $\text{F}_2^-$ -Molekülions auf einer  $\langle 111 \rangle$ -Achse bildet, welches als H-Zentrum bezeichnet wird.

### Lokalisierte Exzitonen, Self-Trapped Excitons (STE)

Lokalisierte Elektronen-Loch-Paare, oder *Bound Excitons*, in  $\text{CaF}_2$  erzeugen nach dem von Williams et al. [22] vorgestelltem Modell die sie lokalisierende Gitterdeformation selbst. Daher werden sie in der Literatur für gewöhnlich als *Self-Trapped Excitons (STEs)* bezeichnet. In den Experimenten der vorliegenden Arbeit ist es allerdings nicht möglich zwischen Bound Excitons, welche durch einen Defekt gebunden sind, und Self-Trapped Excitons zu unterscheiden. Im weiteren Verlauf werden, entsprechend der Literatur, die lokalisierten Exzitonen allgemein als STE bezeichnet. Das Elektron des STE



**Abb. 2.3:** Struktur möglicher STE-Konfigurationen in  $\text{CaF}_2$  [22].  $\text{Ca}^{2+}$ : Calcium-Ionen;  $\text{F}^-$ : Fluor-Ionen;  $\text{F}_2^-$ : H-Zentrum;  $e^-$ : F-Zentrum.

liegt als F-Zentrum vor, während das Loch ein H-Zentrum bildet. Die Selbstlokalisierung wird dabei durch eine Gitterverzerrung bewirkt. In Abbildung 2.3 ist die Struktur verschiedener STE-Konfigurationen nach Williams et al. [22] dargestellt.

Wie bereits in Abschnitt 2.2.1 beschrieben wurde, entsteht das Elektronen-Loch-Paar am Fluor-Ion. Damit reduziert sich die abstoßende Coulomb-Kraft zwischen zwei benachbarten Fluor-Ionen, welche daraufhin zusammenrücken und ein  $\text{F}_2^-$ -Molekül ( $V_k$ -Zentrum) bilden. Dieses dreht sich dann in die Raumdiagonale (H-Zentrum). Dort ist ausreichend Platz vorhanden, da jede zweite Fluor-Zelle kein  $\text{Ca}^{+2}$ -Ion enthält. Anschließend füllt das Elektron den freigewordenen Gitterplatz und gleicht die fehlende Gitterladung aus. Dieser Prozess führt zu einer STE-Konfiguration wie in Abbildung 2.3 II dargestellt. Bewegt sich ein thermisch aktiviertes Fluor-Atom auf den freien Gitterplatz bevor sich das Elektron dort lokalisiert, muss das Elektron auf die nun freie Nächstenachbar-Gitterposition ausweichen. Dies ergibt die STE-Konfiguration III in Abbildung 2.3. Konfiguration IV könnte nur durch die Bewegung zweier Fluor-Atome erreicht werden. Messungen der Elektronen-Spin-Resonanz haben allerdings gezeigt, dass diese Konfiguration nicht existiert [22, 23]. Bei der Bildung von Konfiguration I ist keine Bewegung eines Fluor-Atoms notwendig. Allerdings ist der Weg des  $\text{F}_2^-$ -Moleküls länger als in Konfiguration II.

In  $\text{CaF}_2$  ist II die dominante STE-Konfiguration. Die beiden anderen Fälle sind allgemein durch die beschriebenen zusätzlichen Bewegungen weniger wahrscheinlich. Darüber hinaus sind die Besetzungswahrscheinlichkeiten der

Konfigurationen I und III abhängig vom für diese Bewegungen zur Verfügung stehenden Platz in der Fluor-Zelle und damit vom Kationenradius. Die Messungen von Lindner [24] zeigen, dass im Fall von  $\text{CaF}_2$  der Platz nicht ausreicht, um STEs dieser Konfigurationen in messbarer Quantität zu bilden. Messungen der STE-Rekombinationslumineszenz in  $\text{BaF}_2$  zeigen drei verschiedene Zerfallszeiten, gemäß den drei möglichen STE-Konfigurationen. Analoge Messungen in  $\text{CaF}_2$  zeigen nur eine Zerfallszeit. Daher ist davon auszugehen, dass sich in  $\text{CaF}_2$  im Wesentlichen nur STEs der Konfiguration II bilden [24]. Die STEs in  $\text{CaF}_2$  zerfallen strahlend mit einer Zerfallszeit von  $\tau = 0,9 \mu\text{s}$ . Aufgrund der Triplett-Aufspaltung der STEs im Kristallfeld gibt es zwei unterschiedliche Lumineszenzen. Die senkrecht polarisierte  $\sigma$ -Lumineszenz hat bei tiefen Temperaturen (10 K) eine Lebensdauer von wenigen Nanosekunden. Die parallel polarisierte  $\pi$ -Lumineszenz hat dagegen bei tiefen Temperaturen eine Lebensdauer im Bereich von Mikrosekunden. Bei zeitaufgelösten Messungen wird daher, insbesondere bei Raumtemperatur, in der Regel nur die  $\pi$ -Lumineszenz registriert. Das Maximum der Lumineszenz liegt bei 280 nm. Nach diesem Übergang muss das H-Zentrum aus der Raumdiagonale in eine  $\langle 100 \rangle$ -Richtung zurückklappen, um die ungestörte Gitterstruktur wieder herzustellen. Das geschieht strahlungslos unter Abgabe von Phononen.

# Kapitel 3

## Experimentelle Methoden

Das Herz des experimentellen Aufbaus stellt ein UV-Femtosekunden-Lasersystem dar, welches ultrakurze Pulse erzeugt, die in allen hier beschriebenen Experimenten verwendet werden. Daneben wird ein UV-Nanosekunden-Exciplexlaser für weitere Teststrahlungsmessungen verwendet. Um die Absorption der energiereichen UV-Laserstrahlung durch den Luftsauerstoff zu verringern, befinden sich die Frequenzkonversionseinheit des UV-Femtosekunden-Lasersystems sowie die experimentellen Aufbauten in einem mit Stickstoff gespülten Gehäuse aus UV-beständigem Kunststoff („Makrolon“). Abbildung 3.1 zeigt im Blockschema den Aufbau.

### 3.1 Erzeugung von UV-Laserpulsen

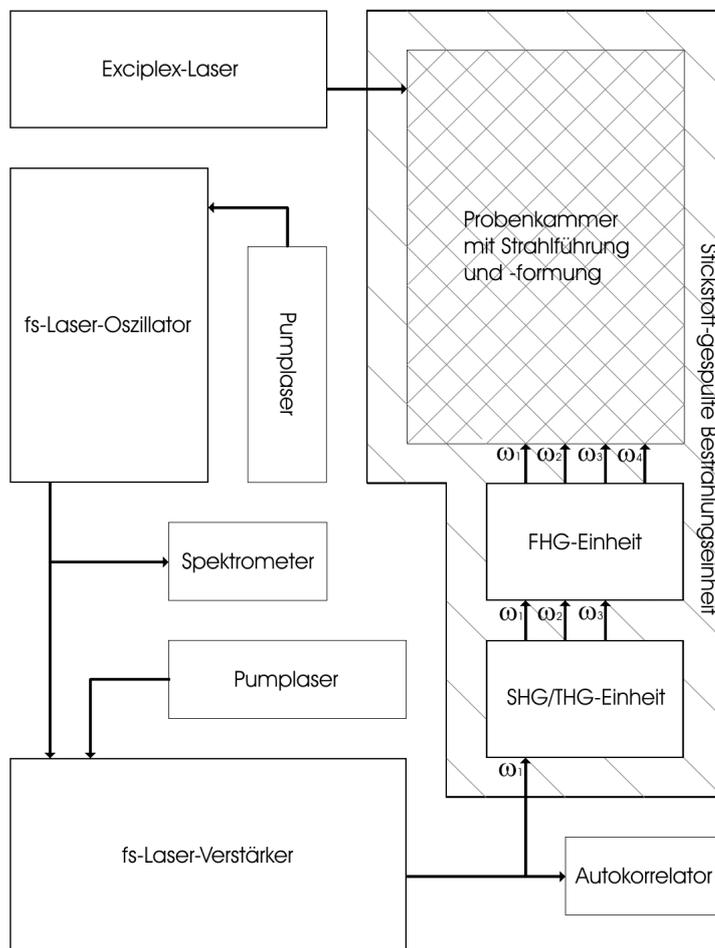
#### 3.1.1 Femtosekunden-Laserpulse

Die Erzeugung der Femtosekunden-Laserpulse erfolgt mittels eines Titan-Saphir-Oszillators und Verstärkers mit anschließender Frequenzkonversion. In den folgenden Kapiteln wird das hier beschriebene System vereinfacht als *Femtosekundenlaser* bezeichnet.

#### Oszillator und Verstärker

Der *Mira-900* Titan-Saphir-Oszillator der Firma *Coherent* wird durch einen *Verdi* Festkörperlaser, ebenfalls von der Firma *Coherent*, gepumpt. Das Lasersystem hat eine Pulsrate von 76 MHz und erzeugt Laserpulse mit einer Energie von 17 nJ und einer Pulslänge von 130 fs bei einer Zentralwellenlänge von 785 nm.

Die anschließende Verstärkung erfolgt in einem *Titan* Titan-Saphir-Verstärkersystem der Firma *Excel/Quantronix*, gepumpt durch einen frequenzver-



**Abb. 3.1:** Blockscheema des verwendeten Aufbaus, bestehend aus 3 Einheiten: Exciplexlaser (oben links) zur Erzeugung von UV-ns-Laserpulsen; Femtosekunden-Lasersystem (linke Seite), bestehend aus Femtosekunden-Oszillator- und Verstärkersystemen inklusive Pumplasern und Laserdiagnostik; inertgas-gespülte Bestrahlungseinheit (rechte Seite) mit Frequenzkonversionseinheiten (SHG/THG und FHG) und Probenkammer mit Strahlführung und -formung.

doppelten Nd-YLF-Laser des selben Herstellers. Nach einem regenerativen Verstärker durchlaufen die Laserpulse hier einen Multipassverstärker mit zwei Durchgängen. Das Verstärkersystem ist für den Betrieb mit einer Pulsrate von 1000 Hz ausgelegt. Durch eine externe Frequenzteilung können aber auch deutlich niedrigere Raten realisiert werden. Die maximale Pulsenergie bei einer Zentralwellenlänge von 785 nm beträgt nach Durchlaufen des Verstärkers 2 mJ bei einer Pulslänge von 150 fs.

Für die spätere Frequenzwandlung ist neben der Pulsenergie die Qualität des räumlichen Strahlprofils von großer Bedeutung. Versuche haben gezeigt, dass der ursprüngliche Betriebsmodus des Lasersystems keine optimale Frequenzwandlung gewährleistet. Basierend auf den Erfahrungen mit dem vorliegenden Femtosekundenlasersystem wurde daher das Betriebsregime angepasst, um eine maximale Pulsenergie nach der Bildung der vierten Harmonischen zu erreichen. In diesem Modus hat das Verstärkersystem eine Ausgangsenergie von 1 mJ pro Puls.

### Optische Frequenzwandlung

Zur Frequenzkonversion wird ein Zwei-Stufen-System der Firma *U-Oplaz Technologies* verwendet. Die Lichtwellenlängen und Umwandlungseffizienzen der einzelnen Konversionstufen sind in Tabelle 3.1 dargestellt. Die ersten Stufe (*TP1a fs and ps Tripler*) generiert die zweite Harmonische (Second Harmonic Generation (SHG)) und daraus die dritte Harmonische (Third Harmonic Generation (THG)) in Beta-Bariumborat-Kristallen ( $\beta$ -BBO). Anschließend werden in der zweiten Stufe (*TP 1a FHG II fs and ps Quadrupler*) die dritte Harmonische und die Grundwelle in einem  $\beta$ -BBO-Kristall gemischt und so die vierte Harmonische erzeugt (Fourth Harmonic Generation (FHG)). Die naheliegendere Erzeugung der vierten Harmonischen über eine zweimalige Frequenzverdopplung scheidet in diesem Fall aus, da in  $\beta$ -BBO

**Tab. 3.1:** Grundwelle  $\lambda_1$  des Femtosekunden-Lasersystems und daraus generierte Lichtwellenlängen  $\lambda_i; i = 2, 3, 4$  (SH, TH und FH) bzw. Photonenenergien  $h\nu$  mit ihren maximalen Umwandlungseffizienzen  $\eta$  in Prozent der  $\lambda_1$ -Pulsenergie.

$\lambda$ [nm]	$h\nu$ [eV]	$\eta$ [%]
$\lambda_1 = 785$ (GW)	1,58	
$\lambda_2 = 393$ (SH)	3,16	23
$\lambda_3 = 262$ (TH)	4,74	20
$\lambda_4 = 197$ (FH)	6,32	0,6

die Phasenanpassung der SHG nur bis 205 nm möglich ist. Auch in anderen Kristallen ist die Erzeugung von Harmonischen unter 200 nm nur mit der Summenfrequenzbildung möglich.

### 3.1.2 Nanosekunden-Laserpulse

Die UV-Nanosekunden-Laserpulse liefert ein *OPTex* Exciplexlaser<sup>1</sup> der Firma *Lambda Physik*. Mit Argon-Fluorid-Premixgas als aktives Medium arbeitet der Laser bei einer Wellenlänge von 193 nm. Er erreicht dabei eine Ausgangsenergie von 5 mJ pro Puls und eine Pulslänge von 20 ns. Die maximale Pulsfolgefrequenz des Systems beträgt 200 Hz mit einer zeitlichen Puls-zu-Puls-Fluktuation von  $\pm 20$  ns. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird dieses Lasersystem verkürzt als *ArF-Laser* bezeichnet.

## 3.2 Nachweistechnik

### Leistungs- und Energiemessung

Zur Messung der mittleren Femtosekunden-Laserleistung in der Grundwelle wird ein thermoelektrischer Detektor *PS 300 WB* der Firma *Gentec* eingesetzt. Durch die dem Messprinzip eigene hohe zeitliche Trägheit der Detektoren kann damit nur die Durchschnittsleistung und nicht die Pulsenergie bestimmt werden.

**Tab. 3.2:** *Eingesetzte Leistungs- und Pulsenergiemessgeräte.*

Detektor	Messprinzip	Messgenauigkeit
PS 300 WB	thermoelektrische Leistungsmessung	$\pm 2,5\%$
PD10	photoelektrische Energiemessung	$\pm 8\%$
PE25	pyroelektrische Energiemessung	$\pm 5\%$

Die Pulsenergie in der 4. Harmonischen wird mit Photodiodenmessköpfen *PD 10* der Firma *Ophir* detektiert. Die Messwerterfassung der Detektoren erfolgt mit der *Ophir Laserstar* Schnittstelle, welche die wellenlängenabhängige Empfindlichkeit der Photodioden berücksichtigt. Damit ist es möglich, im Wellenlängenbereich der 4. Harmonischen Pulsenergien von wenigen Nanojoule zu detektieren. Für die hohen Pulsenergien der ns-Pulse des ArF-Lasers

<sup>1</sup>Häufig auch *Excimerlaser* genannt.

sind die *PD 10* Messköpfe allerdings nicht geeignet. Hier findet der photoelektrische Detektor *PE 25*, ebenfalls hergestellt durch *Ophir*, Verwendung. In Tabelle 3.2 sind die einzelnen Messköpfe aufgelistet.

### Pulsdauermessung der Grundwelle

Die Pulslänge vor dem Verstärker wird mit dem Laserspektrometer *Wave-Scan* der Firma *APE* überwacht. Die spektrale Verteilung wird mit einer Auflösung  $< 2,0$  nm bestimmt. Für einen fourierlimitierten Laserpuls kann aus ihrer Breite mithilfe des Zeit-Bandbreite-Produktes die Pulsdauer bestimmt werden. Das Zeit-Bandbreite-Produkt eines gaußförmigen Pulses ist

$$\Delta\nu \cdot \Delta T = 0,4413, \quad (3.1)$$

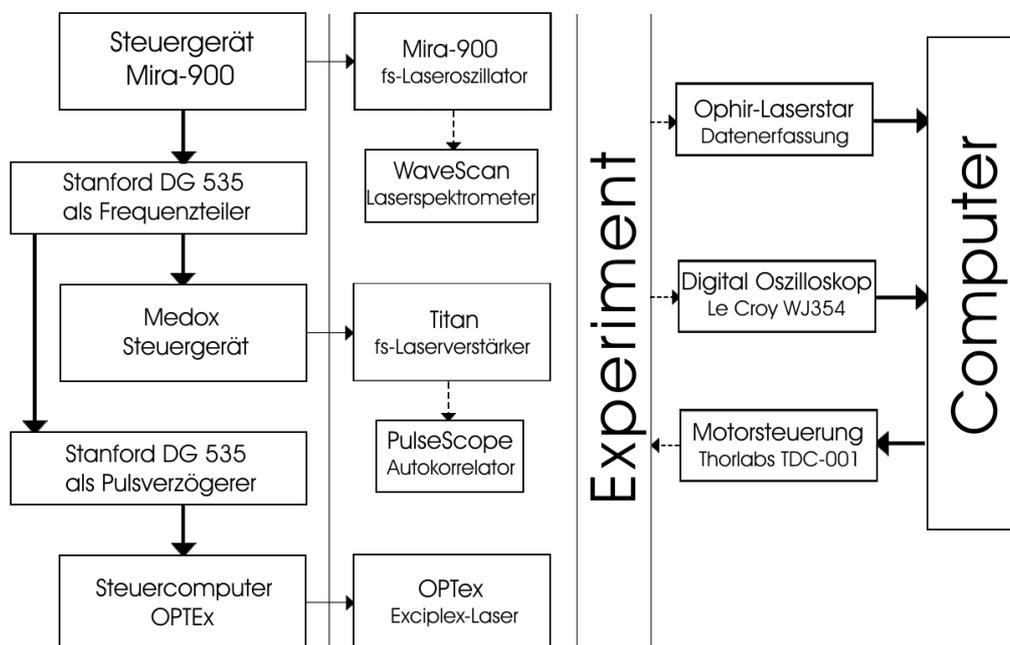
mit der spektralen ( $\Delta\nu$  [ $s^{-1}$ ]) bzw. zeitlichen ( $\Delta T$  [s]) Breite des Laserpulses. Im Rahmen der hier vorgestellten Arbeiten kann damit die Pulsdauer aber nur abgeschätzt werden, da die Pulse des verwendeten Titan-Saphir-Femtosekundenlasers nur innerhalb des Oszillators vollständig fourierlimitiert sind und bereits durch den Auskoppelspiegel des Lasers beeinflusst werden. Nach dem Verstärker wird der Autokorrelator *PulseScope* der Firma *APE* zur Messung der Pulsdauer verwendet. Die Genauigkeit dieser Pulsdauerbestimmung entspricht  $\pm 5$  fs.

### Fluoreszenzmessung

Fluoreszenzmessungen erfolgen mit der Photomultiplerröhre (PMT) *9402B* der Firma *Et Enterprise*. Die Cadmium-Tellurid-Kathode hat einen Durchmesser von 29 mm und ist mit einem MgF-Fenster abgeschlossen. Die Röhre ist ein sogenannter *solar blind*-Photomultiplier und somit nicht sensitiv für Strahlung mit Wellenlängen größer als 350 nm. Der PMT wird im Experiment in Kombination mit einem dielektrischen Bandpassfilter der Firma *Barr* verwendet. Die Flanke des Transmissionsprofils liegt zwischen 250 und 255 nm. Die Transmission ist bei Wellenlängen unter 250 nm kleiner als 0,5 %, bei 255 nm liegt sie bei 75 %. Mit dem digitalen Oszilloskop *WJ354* der Firma *LeCroy* werden die Signale digitalisiert.

### Experimentsteuerung und Datenerfassung

Für die Durchführung der hier vorgestellten Arbeiten mussten mehrere Systeme unterschiedlicher Hersteller gemeinsam angesteuert und synchronisiert werden. Die schließlich realisierte Prozesssteuerungs- und Datenerfassungsstruktur ist in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt. Die Ansteuerung der



**Abb. 3.2:** Blockschema der Prozesssteuerung und Datenerfassung. Die linke Seite zeigt die vernetzten Lasersteuergeräte. Der Taktgeber des gesamten Systems ist das Mira-900 Steuergerät. Auf der rechten Seite befinden sich die Datenerfassung und Prozesssteuerung des Experimentes.

einzelnen Laserkomponenten erfolgt über die systemeigenen Steuergeräte, dargestellt auf der linken Seite der Grafik. Diese sind untereinander vernetzt, so dass die einzelnen Laser aufeinander abgestimmt sind. Der zentrale Taktgeber des gesamten Systems ist das Steuergerät des Femtosekundenlaser-Oszillators *Mira-900*.

Auf der rechten Seite wird die Datenerfassung und Experiment-Steuerung gezeigt. Die Überwachung der Laserparameter erfolgt manuell. Die weitere Steuerung und Datenerfassung erfolgt über einen zentralen Computer. Hierfür wurden mit der Software LabView (Version 7.1 und 8.6) Programme für die verschiedenen Problemstellungen erstellt. Insbesondere wurden Programme für die Messung von Autokorrelationsfunktionen, energieabhängigen Transmissionsmessungen sowie für Fluoreszenzmessungen erarbeitet. Diese Programme umfassen unter anderem das Auslesen der Energiemessgeräte und des Oszilloskops, die Steuerung von Motoren sowie die Steuerung und Datenverarbeitung der Experimente.

### 3.3 Messung des Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten

Zur Charakterisierung der Zweiphotonenabsorption einer Probe wird der Zweiphotonenabsorptionskoeffizient  $\beta$  mithilfe einer Transmissionmessung ermittelt. Bei einer Probe mit alleiniger Zweiphotonenabsorption (Abschn. 2.1.2) ist die Energietransmission der Laserpulse durch die Gleichung 3.2 gegeben.

$$T_{TPA} = \frac{1}{E_0} \int_{-\infty}^{\infty} \int_A \frac{I(t, x, y, z = 0)}{1 + \beta z I(t, x, y, z = 0)} dx dy dt \quad (3.2)$$

Dabei ist  $E_0 = E(z = 0)$  die Pulsenergie vor der Probe und  $z$  die Probenlänge.  $I$  ist die Intensität in der Probe und kann nicht direkt gemessen werden. Bei einer zeitlichen und räumlichen Gaußverteilung mit der Pulsdauer  $\tau$  (Abfall auf  $1/e$ ) und dem Radius  $R$  (Abfall auf  $1/e$ )

$$I(t, r) = \hat{I} e^{-t^2/\tau^2} e^{-r^2/R^2} \quad (3.3)$$

$$\hat{I} = \frac{E_0}{\pi^{3/2} \tau R^2} \quad (3.4)$$

ist es sinnvoll das Flächenintegral  $dx dy$  in Polarkoordinaten zu überführen:

$$\int_A \dots dx dy \rightarrow \int_A \dots r d\phi dr \quad (3.5)$$

Einsetzen von 3.3 und 3.4 in Gleichung 3.2 und Integration über  $\phi$  und  $r$  führt zu einem Integral, welches nur noch numerisch gelöst werden kann:

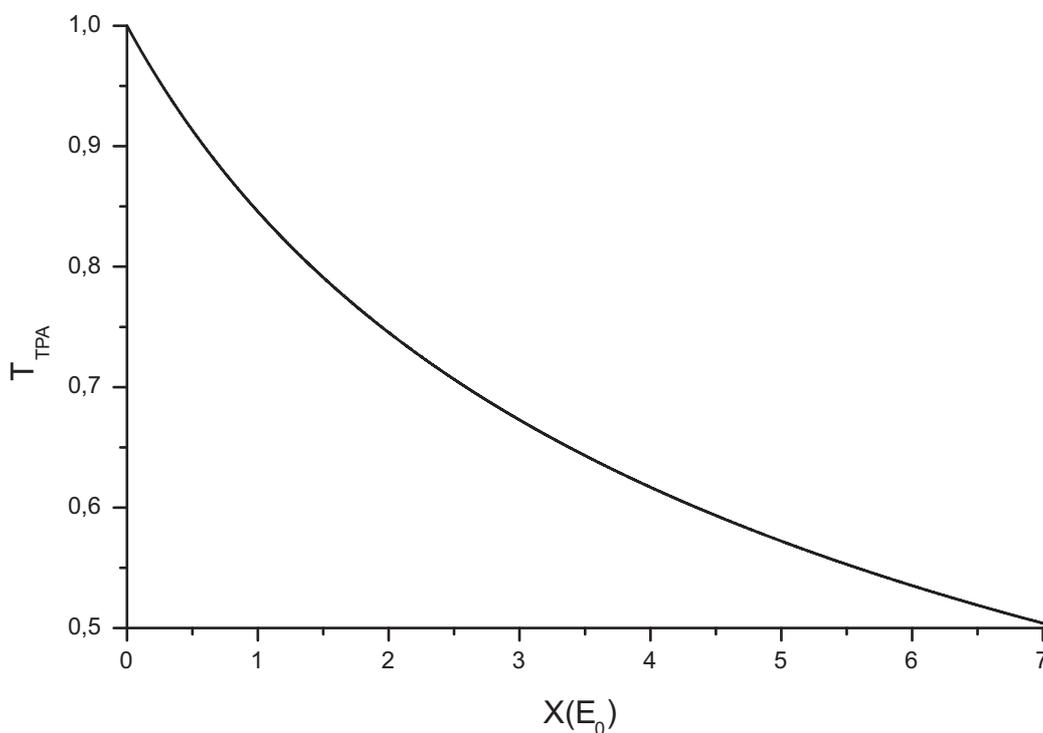
$$T_{TPA} = \frac{1}{E_0} \int_{-\infty}^{\infty} \ln\left(1 + \frac{\beta z E_0}{\pi^{3/2} \tau R^2} e^{-\frac{t^2}{\tau^2}}\right) dt \quad (3.6)$$

Um den Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten  $\beta$  zu erhalten, wird der dimensionslose Parameter  $X(E_0)$  eingeführt (Gl. 3.9), mit dem unter Kenntnis der Parameter  $z$ ,  $E_0$ ,  $\tau$  und  $R$  der Koeffizient  $\beta$  berechnet werden kann. Da die Pulse als räumlich und zeitlich gaußförmig angenommen werden, müssen anstelle des Radius  $R$  und der Pulsbreite  $\tau$  der charakteristische Radius  $R_2$  und die charakteristische Zeit  $\tau_2$  des 2. Momentes zur Berechnung eingesetzt werden [25]:

$$R_2 = \sqrt{2\pi} R \quad (3.7)$$

$$\tau_2 = \sqrt{2\pi} \tau \quad (3.8)$$

$$X(E_0) = \frac{\beta z}{\pi(2\pi)^{3/2} \tau R^2} E_0 \quad (3.9)$$



**Abb. 3.3:** Numerisch berechnete Energietransmission  $T_{TPA}$  (Gl. 3.6) für einen räumlich und zeitlich gaußförmigen Eingangspuls als Funktion des dimensionslosen Parameters  $X(E_0) = \beta z E_0 / (\pi(2\pi)^{3/2} \tau R^2)$ , welcher proportional zum Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten  $\beta$  ist.

Das Ergebnis der numerischen Integration von Gleichung 3.6, aufgetragen über den Parameter  $X(E_0)$ , ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Mit diesen Daten der Integration kann zu jeder gemessenen Transmission  $T_{TPA}$  ein Wert  $X(E_0)$  bestimmt werden, aus dem wiederum der Zweiphotonenabsorptionskoeffizient  $\beta$  berechnet wird (Gl. 3.9).

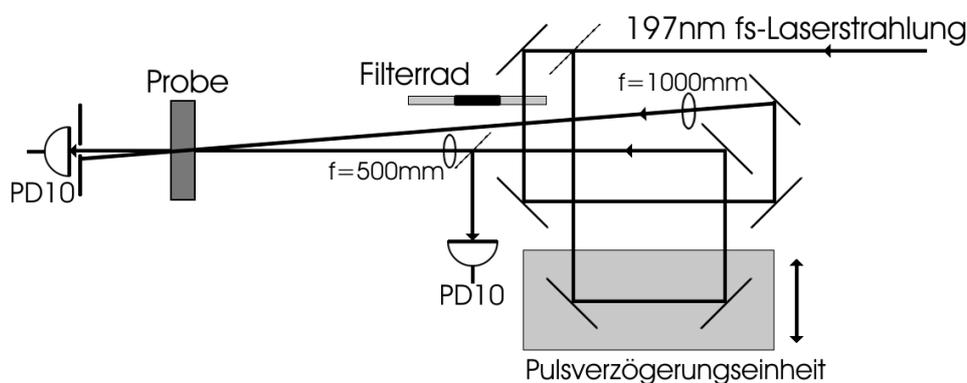
## 3.4 Teststrahl-Messungen

### 3.4.1 Bestimmung der Pulsdauer durch Bestimmung der Autokorrelationsfunktion

Die Dauer eines Laserpulses lässt sich durch die Bestimmung der Autokorrelationsfunktion erhalten. Dazu wird der Laserpuls in zwei Teilstrahlen aufgespalten, die dann zeitlich und räumlich in einem Medium überlagert werden, in welchem sie durch einen nichtlinearen Prozess beeinflusst werden.

Für die Bestimmung der Laserpulsdauer im ultravioletten Spektralbereich ist die Autokorrelationsmessung mithilfe der Erzeugung der zweiten Harmonischen aufgrund der Phasenanpassung nicht geeignet (vgl. Abschn. 3.1.1). Daher wird in dieser Arbeit die Zweiphotonenabsorption genutzt. Die Energietransmission eines Teilstrahles ist abhängig von der Gesamtintensität der sich überlagernden Pulse und wird als Funktion der zeitlichen Verzögerung beider Pulse bestimmt. Abbildung 3.4 stellt den Aufbau eines solchen Experimentes schematisch dar.

Der Verlauf der Energietransmission bzw. der Absorption in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit stellt die Autokorrelationsfunktion dar. Dabei ist zu beachten, dass die Laserpulse durch den Messvorgang so wenig wie möglich beeinflusst werden. Die Laserpulse sollten sich über der gesamten Proben- dicke überlappen. Ist der Überlappungsbereich kleiner als die Probendicke, sollte er möglichst nahe an der Eintrittsoberfläche liegen, um den Einfluss des Probenmaterials auf die Pulsform zu minimieren. Veränderungen der Pulsform nach der Überlappung haben keinen Einfluss auf die Messung, da mit den Photodioden zeitlich und räumlich integriert gemessen wird. Das Vorgehen zur Auswertung der so gewonnenen Autokorrelationskurven wird in Kapitel 5 detailliert beschrieben.

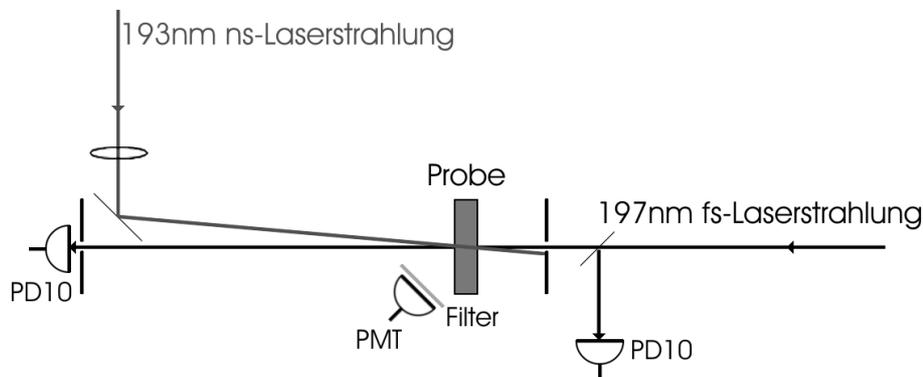


**Abb. 3.4:** Optischer Aufbau zur Messung der Autokorrelationsfunktion. Der Laserstrahl wird aufgeteilt und ein Teilstrahl verzögert. Beide Teilstrahlen werden mit  $\text{CaF}_2$ -Linsen fokussiert und ihre Foki in der Probe überlagert. Aus dem verzögerten Teilstrahl wird als Referenz mit einem  $\text{CaF}_2$ -Plättchen ein Teilstrahl auf eine Photodiode (PD10) gelenkt. Mit Neutralfiltern kann die Pulsenergie in einem Teilstrahl variiert werden.

### 3.4.2 Teststrahlexperimente mit kombinierter ArF- und Femtosekunden-Lasereinstrahlung

Um für die Charakterisierung mit dem Femtosekundenlaser eine möglichst hohe Anzahl von STEs bereitzustellen, wird mit einem ArF-Laser eine STE-Population in der  $\text{CaF}_2$ -Probe erzeugt. Ein fokussierter ArF-Laserstrahl (193 nm, 2 mJ,  $14 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ ) und ein Femtosekunden-Laserstrahl (197 nm,  $0,9 \mu\text{J}$ ,  $5,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$ ) werden in der Probe unter kleinem Winkel gegenläufig überlagert. Der Aufbau ist in Abbildung 3.5 schematisch dargestellt. Der ArF-Laser ist elektronisch mit dem Femtosekunden-Laser synchronisiert und die Verzögerungszeit zwischen ArF-Laser und Femtosekundenlaser ist beliebig wählbar. Da der ArF-Laser, wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben, eine zeitliche Fluktuation von  $\pm 20 \text{ ns}$  aufweist, werden im Experiment nur Verzögerungen größer als 50 ns verwendet. Damit ist sichergestellt, dass zu jedem Zeitpunkt eine eindeutige zeitliche Trennung der Laserpulse gegeben ist.

Die Messung der Energietransmission des Femtosekunden-Laserpulses und die darauf folgende Bestimmung des Zweitphotonenabsorptionskoeffizienten erfolgen nach dem bereits in Abschnitt 3.3 vorgestellten Verfahren und sind abhängig von der Verzögerung zwischen ArF-Laser und Femtosekundenlaser. Darüber hinaus werden Fluoreszenzmessungen mit verschiedenen Verzögerungszeiten zwischen den Laserpulsen an den Proben vorgenommen.



**Abb. 3.5:** Optischer Aufbau für kombinierte Nanosekunden-Femtosekunden-Teststrahlexperimente. Der mit einer  $\text{CaF}_2$ -Linse fokussierte Strahl eines ArF-Lasers (193 nm) und der Strahl eines frequenzvervierfachen TiSa-Femtosekundenlasers (197 nm) überlagern sich gegenläufig und unter kleinem Winkel in der  $\text{CaF}_2$ -Probe. Photodioden (PD10) messen die Energie der 197 nm Strahlung nach der Probe sowie eines vor der Probe abgeteilten Referenzstrahls. Ein Photomultiplier (PMT) detektiert die Fluoreszenz der STE und ein Filter unterdrückt die Streustrahlung der beiden Laser.

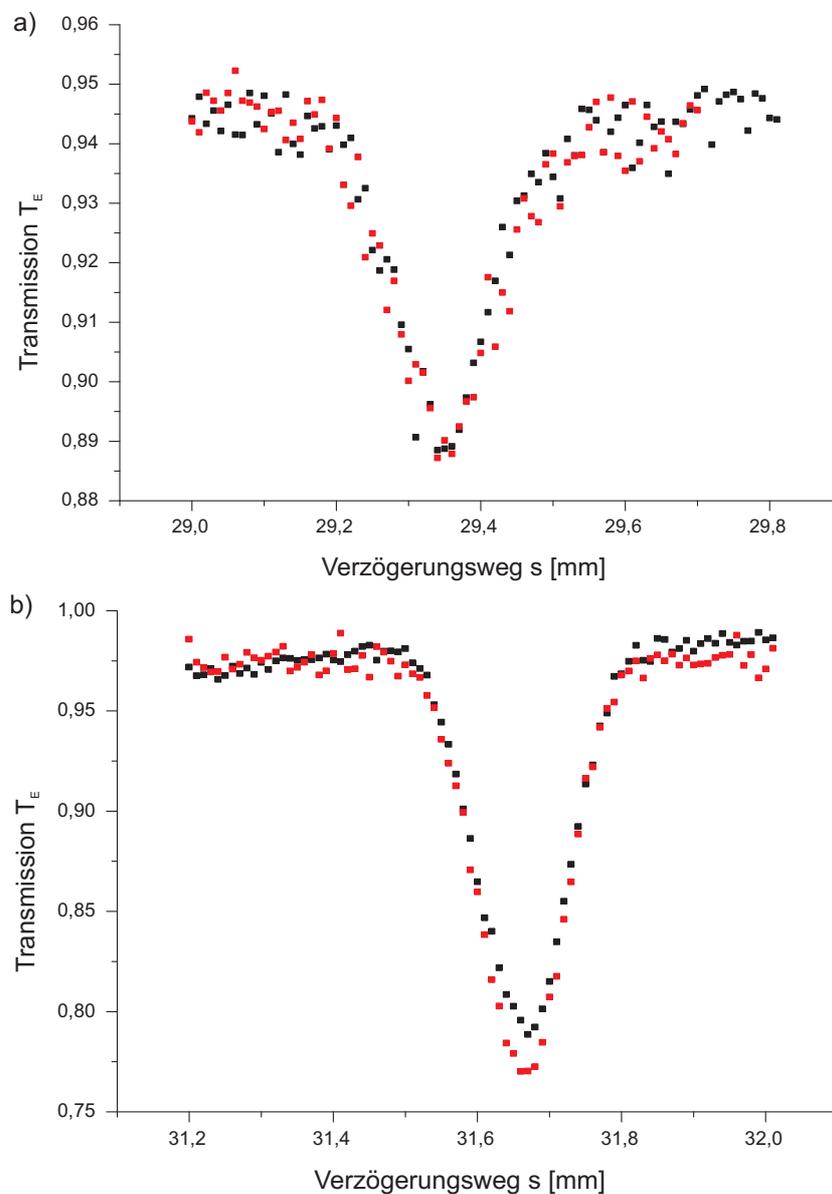
# Kapitel 4

## Experimentelle Ergebnisse

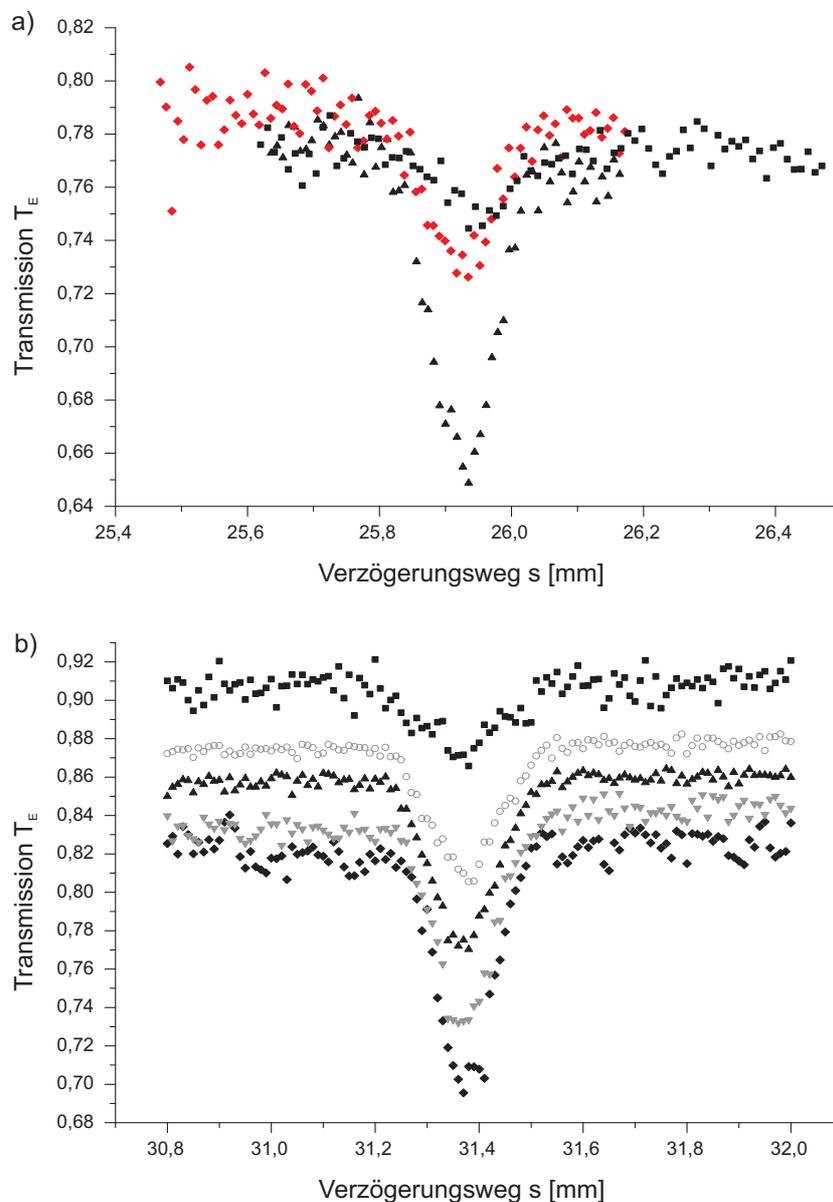
Im Folgenden werden die Ergebnisse von Autokorrelationmessungen sowie von Zweiphotonenabsorptions- und Fluoreszenzmessungen an  $\text{CaF}_2$ -Einkristallen vorgestellt.

### 4.1 Bestimmung der Autokorrelationsfunktion mit 197 nm Femtosekunden-Laserstrahlung

Aus der Autokorrelationsfunktion eines Laserpulses kann seine Dauer berechnet werden. Die genaue Kenntnis der Laserpulsdauer ist entscheidend für die Auswertung und Interpretation der weiteren Experimente. Eine Beschreibung des Meßverfahrens findet sich in Abschnitt 3.4.1. Die Autokorrelationsmessungen werden an zwei Proben durchgeführt: Hochreines Quarzglas, 1 mm Dicke und hochreines  $\text{CaF}_2$ , 5 mm Dicke (Probe 6, Tab. 4.1). Abbildung 4.1 zeigt exemplarische Autokorrelationsmessungen an beiden Proben. In Abbildung 4.2 sind Autokorrelationsmessungen mit verschiedenen Pulsenenergien dargestellt. Für die in Abbildung 4.2 a) veranschaulichten Messungen wurde der Pumpimpuls mit Quarzglasfiltern abgeschwächt. Abbildung 4.2 b) zeigt Messungen, bei denen die Ausgangspulsenergie des UV-Femtosekunden-Lasersystem durch Veränderung der Phasenanpassung bei der Harmonischenerzeugung schrittweise reduziert wurde.



**Abb. 4.1:** Jeweils zwei Autokorrelationsmessungen (schwarze und rote Datenpunkte) mit einem 197 nm Femtosekundenlaser an einer a) 1 mm dicken Quarzprobe und b) einer 5 mm dicken  $\text{CaF}_2$ -Probe. Die Energiereintransmission  $T_E$  nach Abzug der Fresnelreflektion ist über den Verzögerungsweg  $s$  aufgetragen.



**Abb. 4.2:** Autokorrelationsmessungen mit 197 nm Femtosekundenlaser in einer 5 mm dicken  $\text{CaF}_2$ -Probe bei unterschiedlichen Laserpulsenergien: a) Variation der Femtosekunden-Laserpulsenergie durch Veränderung der Phasen Anpassung bei der Harmonischerzeugung, b) Abschwächung des Pump-pulses mit Filtern. Die Femtosekunden-Laserpulsenergie nimmt in den Messungen von oben nach unten zu.

## 4.2 Pulsenergieabhängige Energietransmission von 197 nm Femtosekunden-Laserstrahlung in $\text{CaF}_2$

Der Zweiphotonenabsorptionskoeffizient  $\beta$  lässt sich durch die Auswertung von Energietransmissionsmessungen bestimmen. Eine detaillierte Beschreibung der Methode befindet sich in den Abschnitten 2.1.2 und 3.3 dieser Arbeit. Die Parameter der verwendeten Proben sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Die Proben 1 - 5 sind quaderförmige Testproben der Schott Lithotec AG mit polierten Ein- und Austrittsflächen. Die Natrium-Konzentration der Proben wurde im Vorfeld mithilfe der 740 nm-Fluoreszenz des  $M_{Na}$ -Zentrums charakterisiert.

Die sechste Probe ist ein rundes Laserfenster aus hochreinem  $\text{CaF}_2$ , ebenfalls bereitgestellt von der Schott Lithotec AG. Das Material ist als frei von Natriumverunreinigungen spezifiziert.

In der Abbildung 4.3 ist die normierte Energieeintransmission (ohne Fresnel-Verluste) für alle sechs Proben dargestellt. Alle Proben zeigen mit steigender Pulsenergie eine im Mittel sinkende Transmission. Die Energietransmissionen der Proben 1 - 5 liegen im gleichen Bereich, wogegen die Transmission der Probe 6 deutlich höher ist.

**Tab. 4.1:** Dicke und Querschnitt sowie Natriumgehalt der verwendeten  $\text{CaF}_2$ -Proben (Angabe der relativen Fluoreszenzausbeute  $F_{Na}$  bei 740nm).

Probe	Dicke	Ein- und Austrittsflächen	$F_{Na}$
	mm	$\text{mm}^2$	[a.u.]
1	15	40x40	1100
2	15	40x40	408
3	15	40x40	230
4	15	40x40	130
5	15	40x40	0
6	5	$\pi 20^2$	0

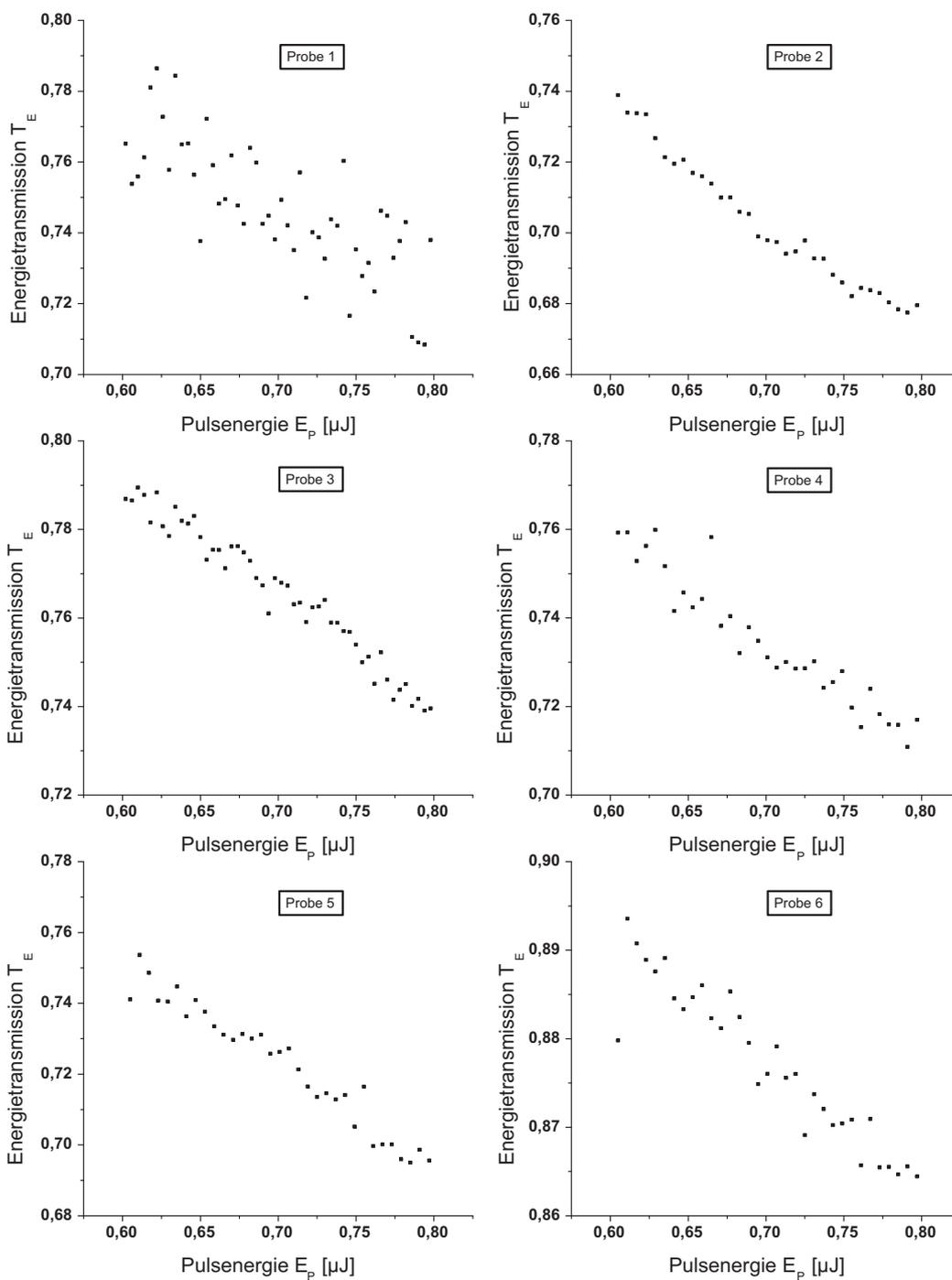
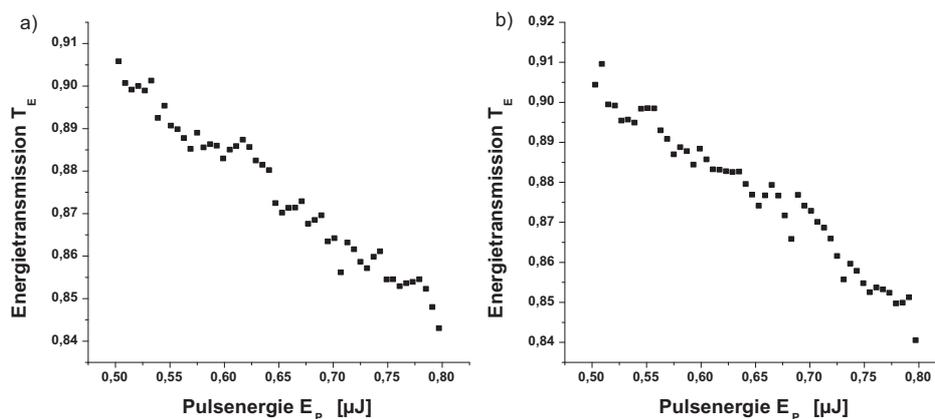


Abb. 4.3: 197 nm Femtosekunden-Laserenergieeintransmission verschiedener CaF<sub>2</sub>-Proben als Funktion der fs-Laserpulsenergie.

### 4.3 Wechselwirkung zwischen STE in $\text{CaF}_2$ und 197 nm Femtosekunden-Laserstrahlung

#### 4.3.1 Femtosekunden-Laserenergietransmission nach ArF-Laserbestrahlung

Mit einem ArF-Laserpuls wird in einer  $\text{CaF}_2$ -Probe eine STE-Population geschaffen, und anschließend die 197 nm Absorption des Materials mit einem Femtosekunden-Laserpuls während der STE-Lebensdauer von  $1 \mu\text{s}$  getestet. Analog zum vorherigen Abschnitt wird die Energietransmission des Femtosekunden-Laserpulses in der Probe Nr.6 200 ns vor und 200 ns nach Einstrahlen eines ArF-Laserpulses bestimmt. Nur im zweiten Fall kann die Transmission durch die von dem ArF-Laserpuls verursachten Veränderungen beeinflusst werden. Der Transmissionverlauf ist für beide Fälle in Abbildung 4.4 dargestellt.

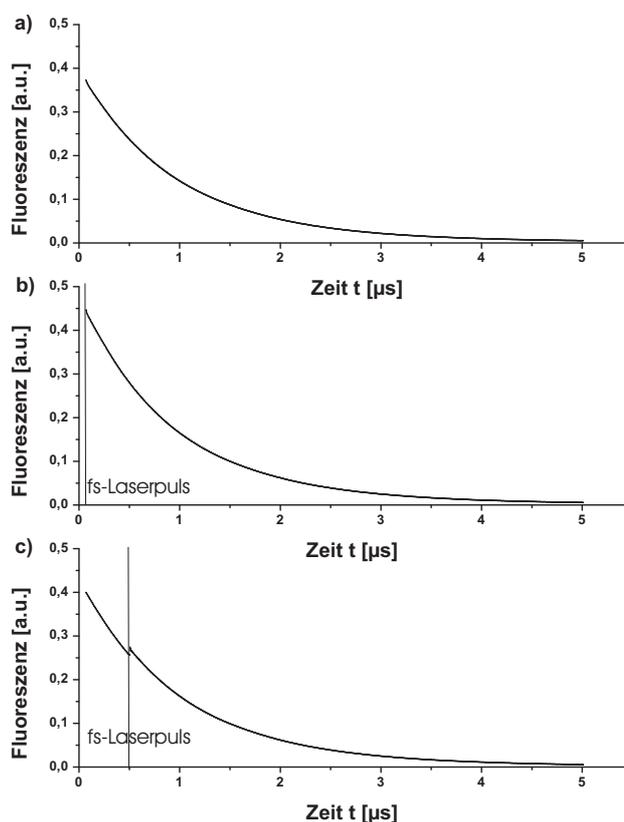


**Abb. 4.4:** 197 nm Femtosekunden-Laserenergieeintransmission der Probe 6 200 ns vor (links) und 200 ns nach (rechts) der zusätzlichen Einstrahlung eines 193 nm ArF-Laserpulses als Funktion der fs-Laserpulsenergie.

### 4.3.2 STE-Fluoreszenzkinetik bei 197 nm Femtosekunden-Laserbestrahlung

Zusätzlich zu den Absorptionsmessungen im vorangegangenen Abschnitt wird auch die Fluoreszenz der STE zeitaufgelöst gemessen. Diese hintergrundfreie Methode kann durch ihre hohe Empfindlichkeit zusätzliche Hinweise auf Wechselwirkungen zwischen den STE in  $\text{CaF}_2$  und der 197 nm Femtosekunden-Laserstrahlung geben.

Die Messung der Fluoreszenz wurde für den ArF-Laserpuls alleine (Abb. 4.5 a), sowie für die kombinierte Einstrahlung von ArF- und Femtosekunden-Laserpulsen durchgeführt. Dabei wurde der Femtosekunden-Laserstrahl mit einer geringen Verzögerung von 50 ns und mit einer großen Verzögerung von  $0,5 \mu\text{s}$  (Abb. 4.5 b und c) eingestrahlt. Für alle Messpunkte wurde über 10 Einzelmessungen gemittelt.



**Abb. 4.5:** Verlauf der STE-Fluoreszenz (270 nm) der Probe 6 nach der Anregung durch einen ArF-Laserpuls (a) und nach Überlagerung eines ArF-Laserpulses mit einem um 50 ns (b) bzw  $0,5 \mu\text{s}$  (c) verzögerten fs-Laserpuls.

# Kapitel 5

## Modellrechnungen

Um eine einfache Bestimmung der Pulsdauer zu ermöglichen, sind Autokorrelationsmessungen mithilfe der Zweiphotonenabsorption für gewöhnlich auf die Bestimmung der Autokorrelationsfunktion 2. Ordnung und damit auf niedrige Laserstrahlintensitäten und schwache Absorption beschränkt. Diese Einschränkungen führen dazu, dass der experimentelle Aufbau speziell für die Pulsdauermessung ausgelegt sein muss. Im Folgenden wird ein Modell der Autokorrelation sowie eine darauf basierende Methode der Pulsdauerbestimmung vorgestellt, welche eine Auswertung von Autokorrelationsmessungen auch bei hohen Intensitäten und Absorptionen ermöglicht.

### 5.1 Modell der Autokorrelationsfunktion bei starker Absorption

In Kapitel 3.4.1 wurden bereits das Konzept und der experimentelle Aufbau der Pulsdauerbestimmung beschrieben. Dabei wird ein Laserpuls in zwei Teilpulse unterschiedlicher Intensität geteilt und diese zeitlich verzögert wieder in einer Probe überlagert. Abhängig von der Verzögerung  $t_d$  zwischen den Teilpulsen wird die Energietransmission  $T_E(t_d)$  eines der beiden Pulse, des sogenannten Testpulses, bestimmt. Dieser Verlauf der Energietransmission ist die Autokorrelationsfunktion, in der die Information über die Pulsdauer des ursprünglichen Pulses enthalten ist.

Um eine einfache Auswertung zu gewährleisten, werden für gewöhnlich Teilpulse stark unterschiedlicher Intensität erzeugt. Der Testpuls hat eine deutlich geringere Intensität  $I_T(x, y, t - t_d)$  als der zweite Teilpuls, der Pumpuls  $I_P(x, y, t)$ . Die nichtlineare Absorption des schwachen Testpulses selbst kann dann in der Auswertung vernachlässigt werden. Wie in Abschnitt 2.1.2 gezeigt, wird im Fall der Zweiphotonenabsorption die Transmission, unter

Vernachlässigung anderer Verlustmechanismen, mit

$$T(x, y, t) = \frac{1}{1 + \beta z I(x, y, t)} \quad (5.1)$$

beschrieben. Für die Auswertung gemessener Autokorrelationskurven ist es notwendig Gleichung 5.1 in einer Reihe zu entwickeln:

$$T_1(r, t, t_d) = 1 - \beta z I_G(r, t, t_d) \quad \text{1.Ordnung} \quad (5.2)$$

$$T_2(r, t, t_d) = 1 - \beta z I_G(r, t, t_d) + (\beta z I_G(r, t, t_d))^2 \quad \text{2.Ordnung} \quad (5.3)$$

⋮

Beschränken sich die Autokorrelationsmessungen auf niedrige Absorptionswerte, so erhält man die Autokorrelationsfunktion 2. Ordnung und es ist möglich für die Auswertung nur den Term erster Ordnung, die lineare Näherung der Zweiphotonenabsorption in Gleichung 5.2, zu verwenden. Für die Auswertung von Autokorrelationsmessungen bei stärkerer Absorption müssen weitere Ordnungen der Reihenentwicklung der Transmission T mit einbezogen werden. Das Ergebnis sind dann Korrelationsfunktionen in denen sich die Autokorrelationsfunktionen verschiedener Ordnungen überlagern. Abbildung 5.1 zeigt die relative Abweichung

$$\frac{\Delta T_n}{T} = \frac{|T - T_n|}{T} \quad (5.4)$$

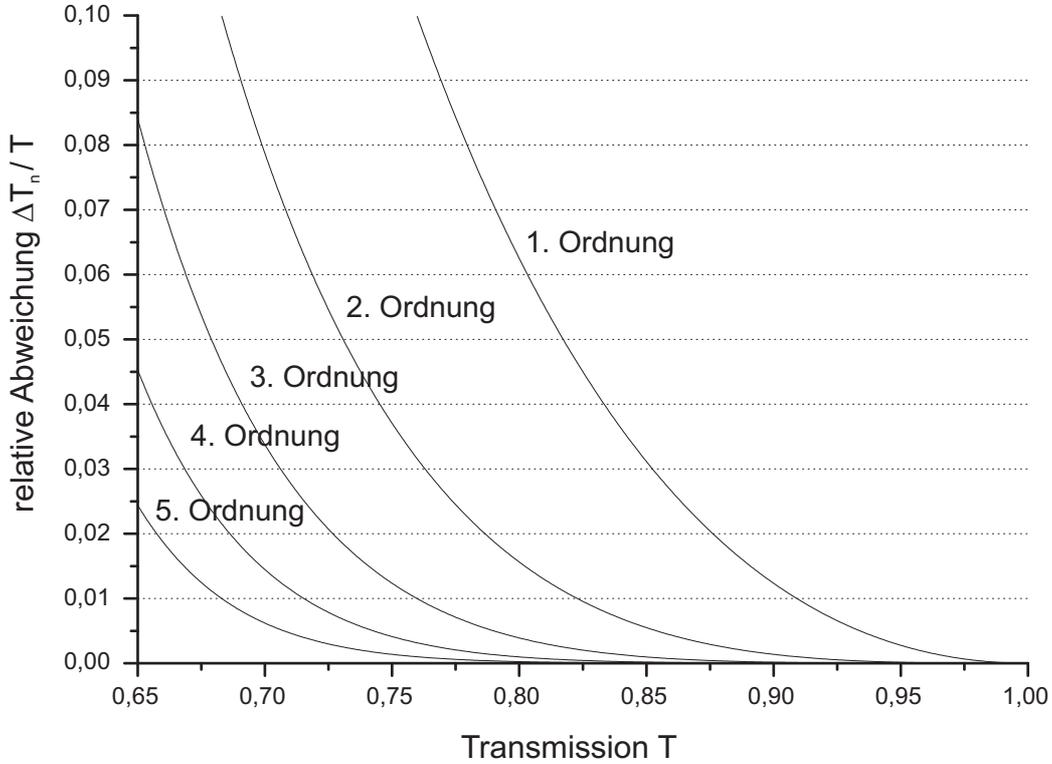
verschiedener Ordnungen  $T_n$  dieser Reihenentwicklung von den eigentlichen Transmissionswerten T. Für die Näherung 1. Ordnung (linear) ist diese relative Abweichung für Transmissionen  $T \geq 0,85$  kleiner als 3 % bzw. für die zugeordneten Absorptionen  $A \leq 0,15$  kleiner als 10 %. Mit wachsender Absorption steigt die Abweichung stark an. Bei  $T = 0,80$  liegt die Abweichung der Transmission bereits bei 6 % bzw. bei ca. 30 % in der Absorption.

Im Folgenden wird zunächst kurz die Auswertung der Autokorrelationsfunktionen im Rahmen der linearen Näherung beschrieben und darauf aufbauend das Modell für eine Autokorrelationsmessung bei hoher Absorption entwickelt.

Die Berechnung der Autokorrelationsfunktion erfolgt über die Formel der Energietransmission des Testpulses:

$$T_E(t_d) = \frac{1}{W_{T_0}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I_T(x, y, t - t_d) T(x, y, t) dx dy dt \quad (5.5)$$

Das Dreifach-Integral in Gl.5.5 beschreibt die Energie des Testpulses nach Durchlaufen einer Probe mit der Transmission  $T(x,y,t)$  bei der Verzögerungszeit  $t_d$ . Diese Energie wird durch die Energie des Testpulses vor der Probe



**Abb. 5.1:** Relative Abweichung der Reihenentwicklung vom tatsächlichen Transmissionsverlauf für eine steigende Anzahl von Entwicklungsgliedern.

$W_{T_0}$  dividiert und ergibt so die Energietransmission des Testpulses. Im Autokorrelationsexperiment wird der Einfluss des Testpulses auf die Transmission  $T(x,y,t)$  vernachlässigt und  $T(x,y,t)$  wird in einer linearen Näherung nur durch die Intensität des Pumpimpulses bestimmt.

$$T(x, y, t) = 1 - \beta z I_P(x, y, t) \quad (5.6)$$

Damit ergibt sich für die Autokorrelationsfunktion:

$$T_E(t_d) = \frac{1}{W_{T_0}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I_T(x, y, t - t_d) (1 - \beta z I_P(x, y, t)) dx dy dt \quad (5.7)$$

Durch Lösen dieser Gleichung können für verschiedene Pulsformen, z.B.  $\text{sech}^2$  oder Gauß, Umrechnungsfaktoren  $\tau_{AKF}/\tau_{Puls}$  zwischen der Breite der Autokorrelationsfunktion (AKF) und der Pulsdauer gewonnen werden. Die Pulse eines Titan-Saphir-Femtosekundenlasers haben im Allgemeinen ein  $\text{sech}^2$ -

förmiges zeitliches Profil. Verglichen mit einem Gaußprofil gleicher Halbwertsbreite hat dieses stärkere Flanken. Trotz der Unterschiede stellt die Annahme von gaußförmigen Pulsen bei einem  $\text{sech}^2$ -Profil bereits eine annehmbare Näherung dar. Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten durchläuft der Femtosekundenlaserpuls allerdings ein Verstärkersystem sowie mehrere nichtlineare Prozesse, um die 4. Harmonische des Titan-Saphir-Femtosekundenlasers zu erzeugen. Das ursprüngliche  $\text{sech}^2$ -Profil bleibt dabei nicht erhalten. Für die weiteren Arbeiten wird daher ein gaußförmiges zeitliches Profil angenommen. Die Gültigkeit dieser Näherung wird dann anhand der Ergebnisse diskutiert.

Für einen allgemeinen Ansatz der Autokorrelationsmessung muss die Intensität des Testpulses in die Bestimmung der Transmission  $T(x,y,t)$  mit einbezogen werden, welche dann nicht mehr von der Pumpintensität  $I_P(x,y,t)$  abhängt, sondern von der Gesamtintensität  $I_G(x,y,t,t_d)$ . Damit können dann beliebige Verhältnisse zwischen Testintensität und Pumpintensität bei der Pulsdauermessung verwendet werden. Die Betrachtungen dieser Arbeit beschränken sich auf radialsymmetrische räumliche Profile:  $I_P(r,t)$ ,  $I_T(r,t)$  und  $I_G(r,t,t_d)$ . Um auch Messungen bei starken Absorptionen auswerten zu können, wird die Reihenentwicklung der Transmission über den linearen Term hinaus fortgesetzt. Das hier vorgestellte Modell beschränkt sich auf die in den Experimenten erreichten Absorptionen von bis zu 35 %. Die Darstellung in Abbildung 5.1 zeigt, dass eine Entwicklung bis zum Glied 5. Ordnung notwendig ist, um Abweichungen geringer als 3 % zu erreichen:

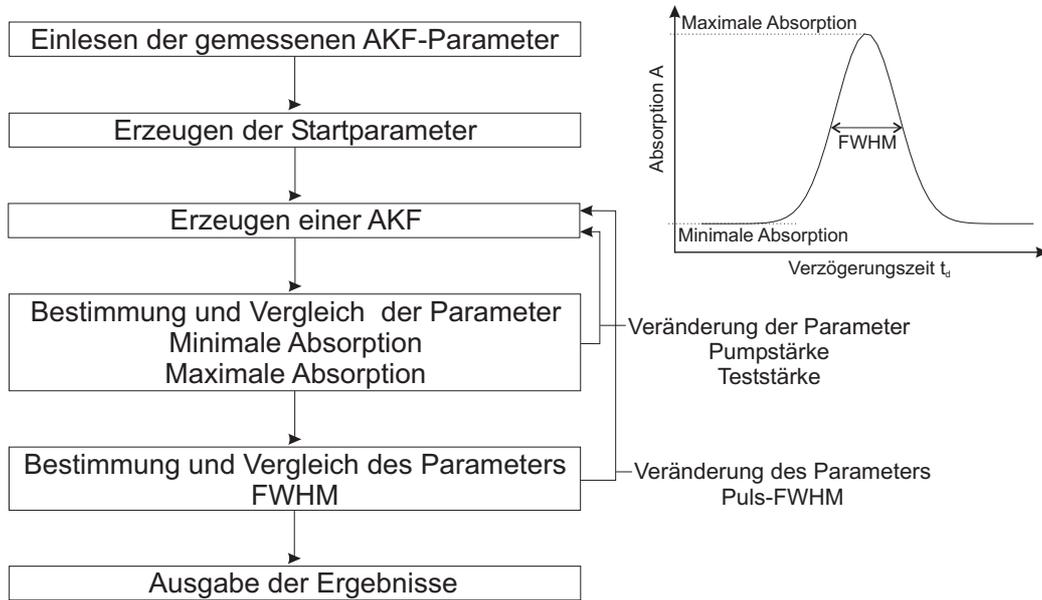
$$T(r,t,t_d) = 1 - \beta z I_G(r,t,t_d) + (\beta z I_G(r,t,t_d))^2 - (\beta z I_G(r,t,t_d))^3 + (\beta z I_G(r,t,t_d))^4 - (\beta z I_G(r,t,t_d))^5 \quad (5.8)$$

$$I_G(r,t,t_d) = I_T(r,t-t_d) + I_P(r,t) \quad (5.9)$$

Werden die Gleichung 5.8 und 5.9 in die Gleichung 5.5 eingesetzt ergibt sich ein Modell zur Berechnung der Autokorrelationsfunktion im allgemeinen Fall. In der Auswertung wird aus Darstellungsgründen mit der Absorption anstatt der Transmission gearbeitet. Daher erfolgt nun auch hier der Übergang zur

**Tab. 5.1:** Umrechnungsfaktoren  $\tau_{AKF}/\tau_{Puls}$  zwischen der Halbwertsbreite einer Autokorrelationsfunktion (AKF) und der Halbwertsbreite der erzeugenden Pulse für verschiedene Pulsformen.

Pulsform	Umrechnungsfaktor
Gauß	1,414
$\text{sech}^2$	1,543



**Abb. 5.2:** Schematische Darstellung des Programmablaufes zur Pulsdauerbestimmung bei nichtlinearen Autokorrelationsfunktionen.

Absorption  $A_E(x, y, t, t_d)$ :

$$A(r, t, t_d) = \beta z I_G(r, t, t_d) - (\beta z I_G(r, t, t_d))^2 + (\beta z I_G(r, t, t_d))^3 - (\beta z I_G(r, t, t_d))^4 + (\beta z I_G(r, t, t_d))^5 \quad (5.10)$$

$$A_E(t_d) = \frac{\pi}{W_{T_0}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} I_T(r, t - t_d) \cdot [\beta z I_G(r, t) - \dots + (\beta z I_G(r, t, t_d))^5] dx dy dt \quad (5.11)$$

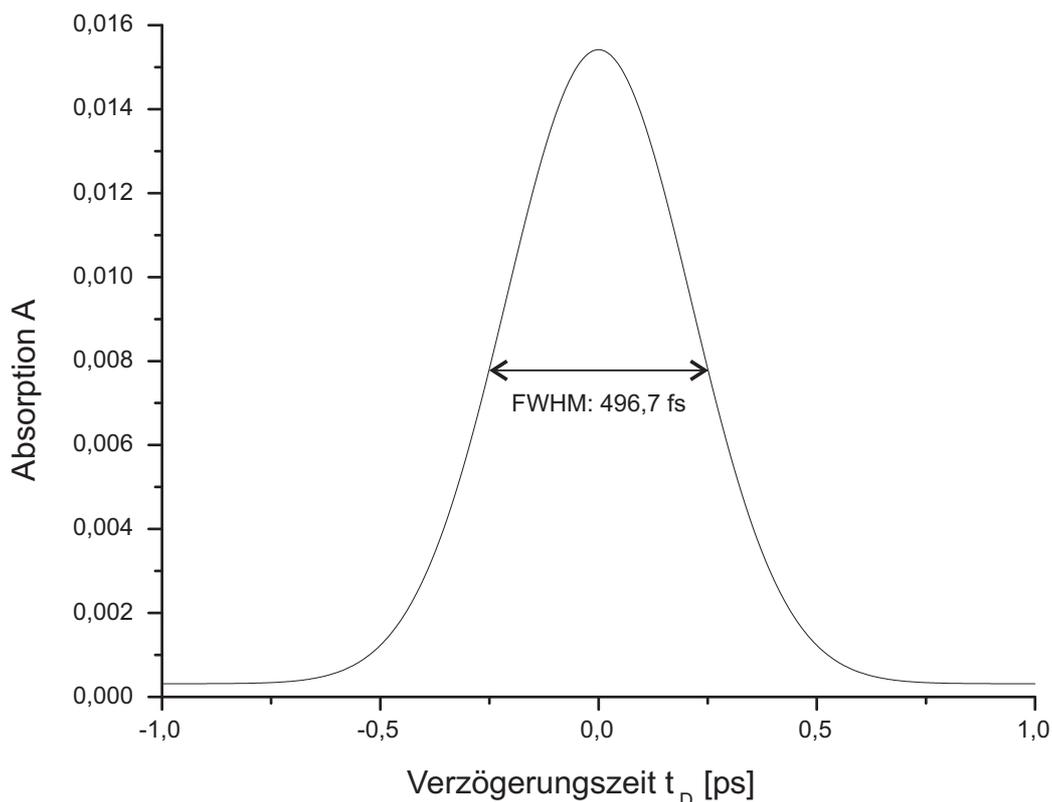
Da es in dieser allgemeinen Betrachtung der Autokorrelation nicht möglich ist, einen universellen Faktor zwischen der Breite der Autokorrelationsfunktion sowie der Pulsdauer zu bestimmen, wird in dieser Arbeit ein anderer Ansatz gewählt. Auf Grundlage des vorgestellten Modells wird die Pulsdauer der erzeugenden Laserpulse durch eine Simulation gewonnen: Gemäß des vorgestellten Modells werden zwei Laserpulse überlagert und die daraus entstehende Autokorrelationsfunktion berechnet. Die erzeugenden Laserpulse werden über die Parameter Halbwertsbreite, Strahlradius, Testenergie und Pumpenergie definiert. Die berechneten Autokorrelationsfunktionen werden anhand der Parameter Halbwertsbreite, maximale sowie minimale Absorption beurteilt.

In Abbildung 5.2 ist der Programmablauf schematisch dargestellt. Als er-

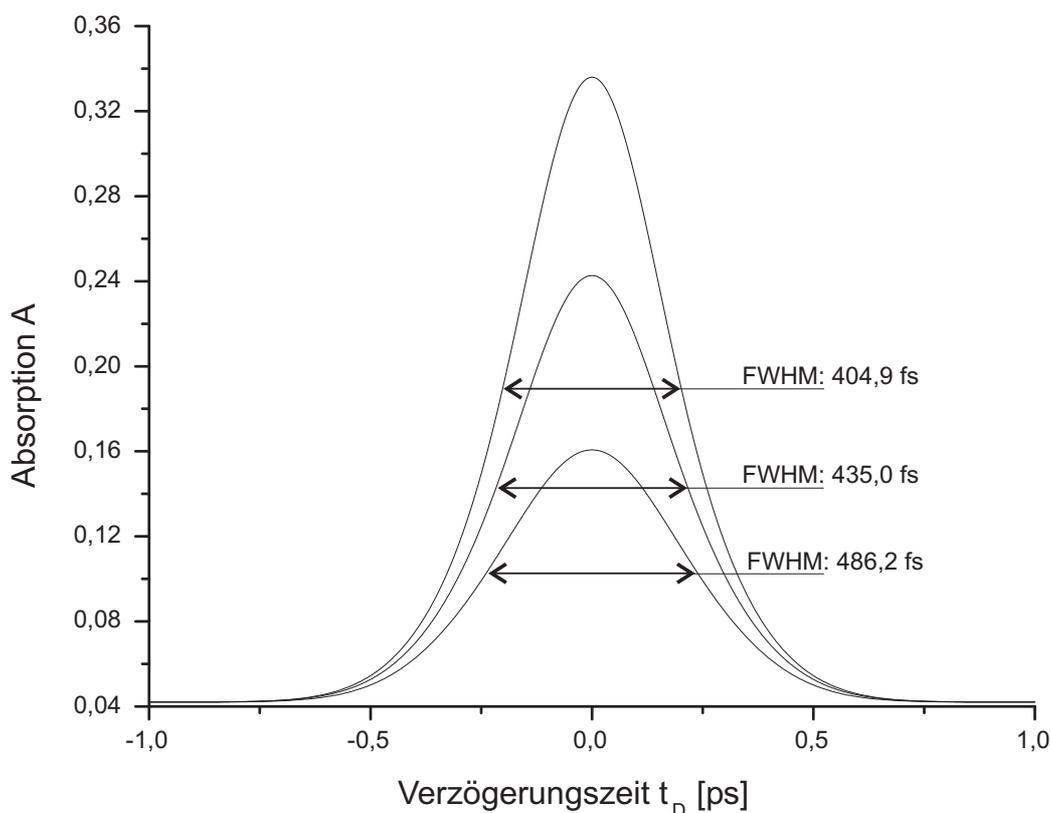
ster Schritt werden die Parameter der gemessenen Autokorrelationsfunktion bestimmt. Aus ihnen werden die Startwerte für die Halbwertsbreite, die Testenergie und die Pumpenergie ermittelt. Der Strahlradius wird als konstant angenommen. Anschließend wird die Autokorrelationsfunktion berechnet. Die Parameter der so erhaltenen Funktion werden mit den Parametern der gemessenen Autokorrelationsfunktion verglichen und die Pulsparameter der simulierten Laserpulse entsprechend angepasst. In einem rekursiven Prozess werden auf diese Weise die Parameter der simulierten Laserpulse verändert, bis das Ergebnis der Simulation mit dem der gemessenen Autokorrelationsfunktion übereinstimmt. Aus den erzeugenden Pulsparametern lässt sich dann die Pulsdauer der im Experiment verwendeten Laserpulse ablesen.

## 5.2 Simulationen zur Autokorrelation bei starker Absorption

Im Folgenden wird das vorgestellte Modell der Autokorrelationsfunktion bei hohen Absorptionen sowie die Leistungsfähigkeit der Simulationsalgorithmen anhand von beispielhaften Rechnungen demonstriert. Abbildung 5.3 zeigt eine am Computer erzeugte Autokorrelationsfunktion. Die Halbwertsbreite (FWHM) des erzeugenden Pulses ist 350 fs. Es wurden besonders niedrige Absorptionen gewählt, um der linearen Näherung möglichst nahe zu kommen. Mit dem in Tabelle 5.1 aufgeführten Umrechnungsfaktor für Gaußpulse in der linearen Näherung ergibt sich eine Halbwertsbreite des erzeugenden Pulses von 351,4 fs. Eine Simulation der Autokorrelationsfunktion mit dem vorgestelltem Algorithmus ergibt eine Halbwertsbreite von 350,2 fs. Die Abweichung zwischen den beiden Methoden ist mit 1,2 fs bzw. 0,3 % sehr gering.



**Abb. 5.3:** Darstellung einer mit dem vorgestelltem Modell berechneten Autokorrelationsfunktion bei niedrigen Absorptionen. Der erzeugende Puls hat eine Halbwertsbreite (FWHM) von 350 fs.



**Abb. 5.4:** Darstellung dreier mit dem vorgestellten Modell berechneten Autokorrelationsfunktionen mit verschiedenen maximalen Absorptionen. Der erzeugende Puls hat jeweils eine Halbwertsbreite (FWHM) von 350 fs.

Beide Verfahren liefern die Pulsdauer des ursprünglichen Pulses. Das in der vorliegenden Arbeit erstellte Modell und die darauf basierenden Algorithmen bilden damit den Spezialfall der geringen Absorption korrekt nach. In Abbildung 5.4 sind verschiedene Autokorrelationskurven bis zu einer maximalen Absorption von 35 % dargestellt. In Tabelle 5.2 sind die Ergebnisse des vorgestellten Algorithmus sowie die Ergebnisse bei der Anwendung der linearen Näherung aufgeführt. Das Modell zeigt deutlich, dass bei steigenden Absorptionen die Halbwertsbreiten der Autokorrelationsfunktionen sinken. Bei Anwendung der linearen Näherung wird daher die Pulsdauer falsch berechnet. Die Abweichung ist umso größer, je höher die Absorption ist. Die in diesem Kapitel vorgestellte Methode zur Auswertung von Autokorrelationsmessungen liefert dagegen in allen drei Fällen übereinstimmende Ergebnisse, welche die tatsächliche Pulsdauer von 350 fs des erzeugenden Pulses korrekt wiedergeben. Damit konnte gezeigt werden, dass diese Methode und das ihr

**Tab. 5.2:** Halbwertsbreiten  $\tau_{AKF}$  der in Abbildung 5.4 dargestellten Autokorrelationskurven sowie die berechneten Halbwertsbreiten des erzeugenden Pulses nach dem in dieser Arbeit vorgestellten Modell ( $\tau_{Sim}$ ) und bei Annahme einer linearen Näherung ( $\tau_{linear}$ ).

$A_{Max}$	$\tau_{AKF}$ [fs]	$\tau_{linear}$ [fs]	$\tau_{Sim}$ [fs]
0,161	486,2	343,8	349,6
0,243	435,0	307,6	349,5
0,336	404,9	286,4	349,7

zugrundeliegende Modell der Autokorrelation die Verhältnisse bei hohen Absorptionen richtig abbilden und damit die experimentelle Bestimmung der Pulsdauer auch bei hohen Absorptionen möglich ist.

# Kapitel 6

## Diskussion

Im Folgenden werden die in Kapitel 4 vorgestellten Ergebnisse ausgewertet und diskutiert. Die Pulsdauer des UV-Femtosekundenlasers ist ein wichtiger Parameter für die Auswertung und Diskussion der weiteren Arbeiten. Daher wird zu Beginn die Pulsdauerbestimmung ultrakurzer Laserpulse im ultravioletten Spektralbereich aus gemessenen Autokorrelationskurven besprochen. Auf die UV-Pulsdauerbestimmung aufbauend ist der Schwerpunkt dieser Arbeit, die Wechselwirkung zwischen lokalisierten Exzitonen (Self-Trapped-Excitons; STE) in  $\text{CaF}_2$  und ArF-Laserstrahlung ( $\lambda = 193 \text{ nm}$ ) mithilfe von Femtosekunden-Laserstrahlung zu untersuchen. Dies ermöglicht es, die in anderen Arbeiten mit ArF-Lasern gewonnenen Erkenntnisse zu bewerten. Da die Bildungszeit der STE mit 0,6 ps mehrere Größenordnungen kleiner ist als die typische Pulslänge von ArF-Lasern (Pulslängen im ns Bereich), können die zu Beginn des Laserpulses erzeugten STE bereits im weiteren Pulsverlauf mit der Laserstrahlung wechselwirken und so die Ergebnisse von z.B. Transmissionsmessungen beeinflussen.

Um die Wechselwirkungen der STE mit UV-Laserpulsen zu untersuchen, ist Laserstrahlung mit einer Pulsdauer kleiner als die Bildungszeit der STE notwendig. Mit einem kommerziellen Femtosekunden-Lasersystem und anschließender Bildung der 4. Harmonischen ist eine entsprechende Laserquelle aufgebaut und in Abschnitt 3.1.1 detailliert beschrieben worden. Mit den verwendeten BBO-Wandlungskristallen ist aufgrund der erforderlichen Phasenanpassung eine minimale Wellenlänge von bis zu 190 nm möglich. Durch die spektralen Eigenschaften des Verstärkers ist das Lasersystem auf eine Grundwellenlänge von 785 nm beschränkt. Dadurch liegt die Zentralwellenlänge des UV-Femtosekunden-Laserpulses bei ca. 197 nm. Die Pulsdauermessungen in dieser Arbeit ergeben eine Pulsdauer von 350 fs (FWHM) für die UV-Femtosekunden-Laserstrahlung. Damit kann die Wechselwirkung der Laserstrahlung mit dem  $\text{CaF}_2$  selbst gut von der Wechselwirkung mit

den STE getrennt werden. Mit einer Pulsenergie von einigen  $\mu\text{J}$  werden trotz der höheren Intensität des Femtosekundenlasers weniger STE erzeugt als mit einem ArF-Laserpuls. Daher ist es sinnvoll, als erstes mit einem ausreichend starken ArF-Laserpuls eine STE-Population in der Probe zu erzeugen, die anschließend mit dem Femtosekunden-Laserstrahl untersucht werden kann. Da die STE im Bereich von  $\mu\text{s}$  wieder relaxieren, kommt es zu keiner Akkumulation der STE während des Experimentes und für jeden Messpuls muss die Population erneuert werden.

## 6.1 Messung der Autokorrelationsfunktion und Bestimmung der Pulsdauer

Zur Bestimmung der Autokorrelationsfunktionen werden die in den Messungen erhaltenen Reintransmissionskurven (ohne Fresnelverluste)  $T_E$  in Absorptionskurven  $A$  transformiert:

$$A = 1 - T_E \quad (6.1)$$

Darüber hinaus wird die Verzögerungsstrecke  $s$  in die Verzögerungszeit  $t_D$  überführt

$$t_D = s/c \quad \text{mit } c = \text{Lichtgeschwindigkeit} \quad (6.2)$$

und das Absorptionsmaximum der Kurven auf den Nullpunkt  $t_D = 0$  zentriert. Die so erhaltenen Autokorrelationsfunktionen sind in den Abbildungen 6.1 bis 6.3 dargestellt. Zur Auswertung werden Absorptionscharakteristika (minimale Absorption  $A_{Min}$  und maximale Absorption  $A_{Max}$ ) und Halbwertsbreite  $\tau_{AKF}$  der jeweiligen Autokorrelationfunktion bestimmt. Mit diesen Parametern kann mithilfe des in Kapitel 5 vorgestellten Algorithmus die Pulshalbwertsbreite  $\tau_{Puls}^{Sim}$  als Maß für die Dauer des UV-Femtosekunden-Laserpulses bestimmt werden.

Um die Leistungsfähigkeit des in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Modells der Autokorrelationsmessung und des darauf basierenden Auswertalgorithmus zu demonstrieren, werden bei einigen Messungen die Intensitäten der Laserpulse durch eine Änderung der Pulsenergien oder die Verhältnisse zwischen Pump- und Testintensität variiert. Damit wird eine große Zahl von möglichen Fällen abgedeckt, die weit über die Möglichkeiten des zu Beginn von Abschnitt 5.1 vorgestellten klassischen Auswertverfahrens hinausgehen.

### 6.1.1 Pulsdauerbestimmung der verwendeten UV-Femtosekunden-Laserpulse

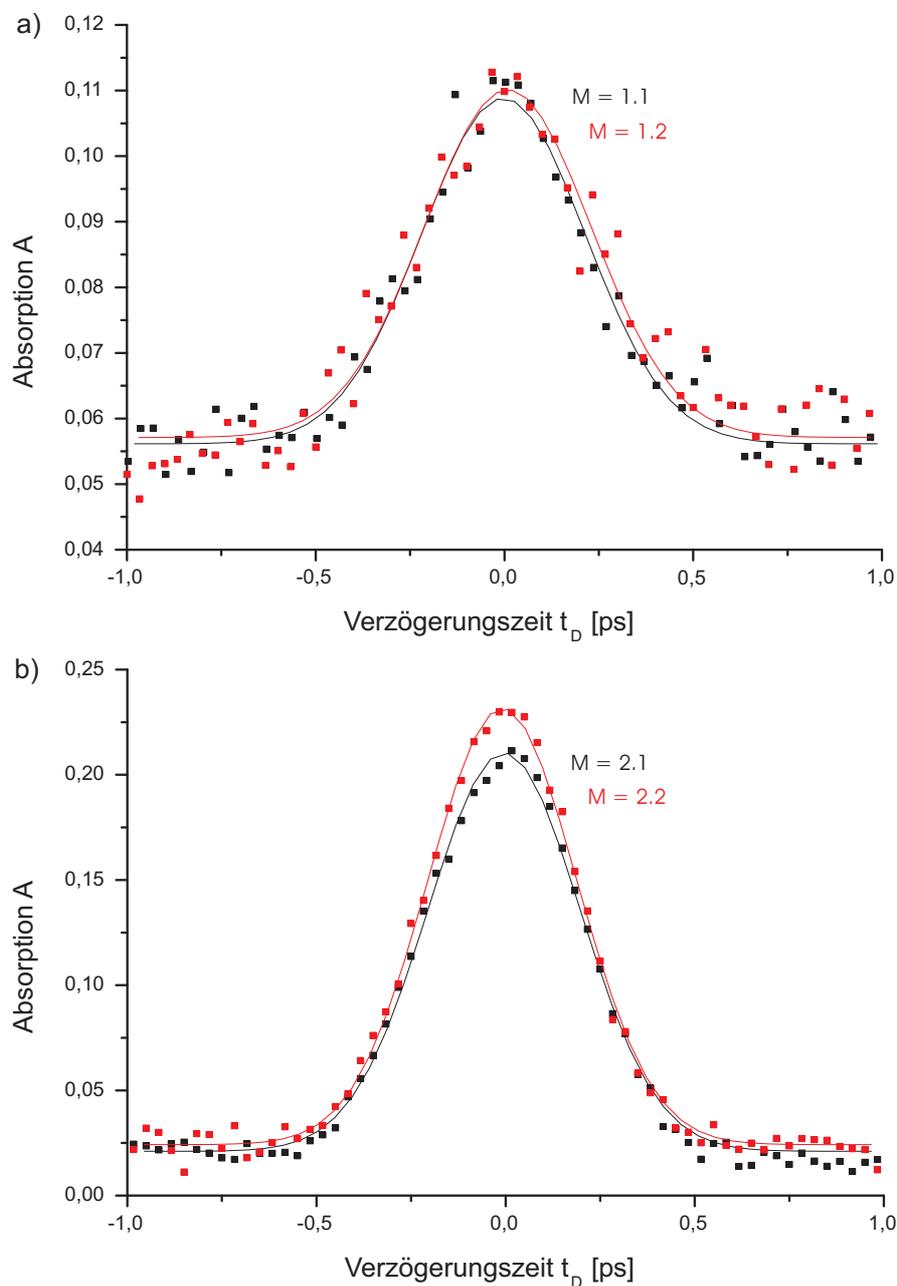
Im Folgenden werden Messungen zur Bestimmung der Autokorrelationsfunktion an 1 mm Quarzglas- und 5 mm CaF<sub>2</sub>-Proben diskutiert. Tabelle 6.1 fasst die Ergebnisse der in der Abbildung 6.1 dargestellten Messungen zusammen. Die Pulshalbwertsbreiten  $\tau_{Puls}^{Sim}$  aller vier Messungen stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen gut überein und es ergibt sich eine mittlere Pulshalbwertsbreite von

$$\bar{\tau}_{Puls} = 351 \pm 12 \text{ fs.} \quad (6.3)$$

Die Messungen an Quarzglas (Abb. 6.1a) zeigen den Fall einer schwachen Grundabsorption des Teststrahles ( $A_{Min} = 0,056$ ) und eine ebenfalls vergleichsweise geringe Absorption bei maximaler Überlagerung von Test- und Pumpimpuls ( $A_{Max} = 0,111$ ). Für die Messungen in CaF<sub>2</sub> (Abb. 6.1b) wurde eine höhere Pumpimpulsenergie als bei den Experimenten mit Quarzglas verwendet, um eine höhere Absorption  $A_{Max}$  zu erreichen. Die minimale Absorption ist mit  $A_{Min} = 0,021$  bzw.  $0,024$  ähnlich den Werten der Quarzglas-Messungen zuvor. Die Absorption bei maximalem Überlapp  $A_{Max}$  ist allerdings doppelt so hoch. Die Halbwertsbreiten dieser Autokorrelationsfunktionen sind deutlich kleiner als bei den zuvor vorgestellten Quarzglas-Messungen. Im Rahmen des vorgestellten Modells entspricht dies dem zu erwartenden Verhalten. Die Auswertung ergibt Pulsdauern, welche mit den in Quarzglas bestimmten Pulsdauern gut übereinstimmen.

**Tab. 6.1:** Ergebnisse der in der Abbildung 6.1 dargestellten Bestimmung der Autokorrelationsfunktion Nr. M. Aufgeführt werden die minimale und maximale Absorption  $A_{Min}$  und  $A_{Max}$ , die Halbwertsbreiten der Autokorrelationskurven  $\tau_{AKF}$  und die mit dem in Kapitel 5 vorgestelltem Modell berechneten Halbwertsbreiten der Laserpulse  $\tau_{Puls}^{Sim}$ .

Probe	M	$A_{Min}$	$A_{Max}$	$\tau_{AKF}$ [10 <sup>-15</sup> s]	$\tau_{Puls}^{Sim}$ [10 <sup>-15</sup> s]
1 mm Quarzglas	1.1	0,056±0,001	0,111±0,009	511±17	347±15
	1.2	0,057±0,001	0,110±0,008	519±13	353±11
5 mm CaF <sub>2</sub>	2.1	0,021±0,001	0,210±0,015	474±8	351±12
	2.2	0,024±0,001	0,231±0,012	464±5	353±9



**Abb. 6.1:** Autokorrelationsfunktionen der Absorption  $A$  (schwarze und rote Datenpunkte der Messungen  $M$ ) der 197 nm Femtosekundenlaserpulse inklusive approximierter Kurvenverläufe, gemessen in (a) einer 1 mm dicken Quarzglasprobe und (b) einer 5 mm dicken  $\text{CaF}_2$ -Probe als Funktion der Verzögerungszeit  $t_D$ .

### 6.1.2 Pulsdauerbestimmung in $\text{CaF}_2$ bei variablen Intensitäten

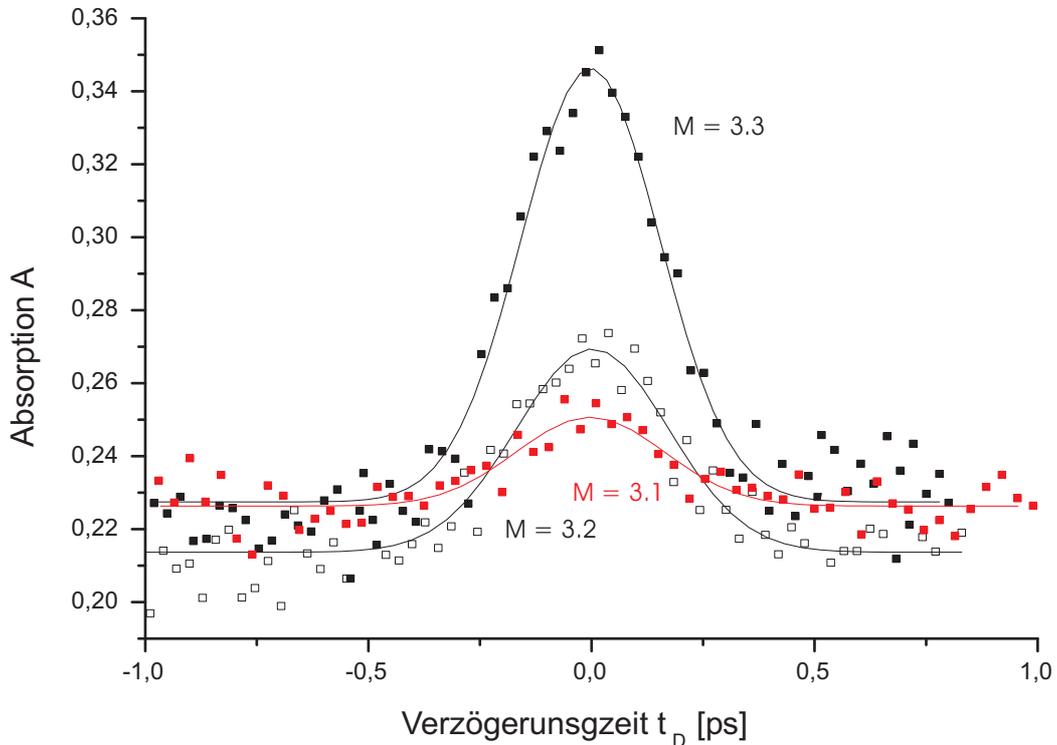
Für gewöhnlich wird bei der Bestimmung der Autokorrelationsfunktion unter Ausnutzung der Zweiphotonenabsorption die Messungen auf geringe Laserintensitäten bzw. geringe Absorption limitiert. Wie zu Beginn von Abschnitt 5.1 beschrieben, beschränkt sich dadurch die Auswertung auf die Autokorrelationsfunktion 2. Ordnung und ermöglicht eine vereinfachte Bestimmung der Laserpulsdauer. Unter anderem kann die Taylorentwicklung der Energie- transmission auf den linearen Term beschränkt werden. Diese Vorgaben an das Experiment limitieren die Anwendung der Autokorrelationsfunktion auf bestimmte Laser- und Probencharakteristika, um eine geringe Absorption (Abschnitt 5.1) zu gewährleisten. Dies kann dazu führen, dass ein experimenteller Aufbau speziell für die Pulsdauerermessung ausgelegt werden muss. Im weiteren Verlauf von Abschnitt 5.1 ist ein Modell vorgestellt worden, mit dem eine Pulsdauerbestimmung unter allgemeineren Bedingungen möglich ist. Abbildung 6.2 zeigt Autokorrelationskurven, welche mit verschiedenen Pumpintensitäten aufgenommen wurden. Die minimale Absorption aller drei Messungen liegt im Bereich von 0,21 bis 0,23. Die maximale Absorption variiert deutlich von  $A_{Max} = 0,25$  bis 0,35. Die Ergebnisse werden in Tabelle 6.2, sortiert nach dem Hub der Autokorrelationsfunktion ( $\text{Hub}=(A_{Min}-A_{Max})$ ), zusammengefasst. Die in diesen Messungen ermittelten Pulslängen stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen gut überein. Der Mittelwert der berechneten Halbwertsbreiten liegt bei

$$\bar{\tau}_{Puls} = 349 \pm 42 \text{ fs.} \quad (6.4)$$

Gemäß dem Modell in Abschnitt 5.1 sinkt die Halbwertsbreite einer Autokorrelationsfunktion bei steigender Absorption. Die Messung M 3.3 mit hohem

**Tab. 6.2:** Ergebnisse der in Abbildung 6.2 dargestellten Messungen  $M$  der Absorption  $A$ , sortiert nach dem  $\text{Hub}=(A_{Min}-A_{Max})$ , mit minimaler und maximaler Absorption  $A_{Min}$  und  $A_{Max}$ , den Halbwertsbreiten der Autokorrelationskurven  $\tau_{AKF}$  und den daraus berechneten Halbwertsbreiten der Laserpulse  $\tau_{Puls}^{Sim}$ .

M	Hub	$A_{Min}$	$A_{Max}$	$\tau_{AKF}$ [ $10^{-15}$ s]	$\tau_{Puls}^{Sim}$ [ $10^{-15}$ s]
3.1	0,025	$0,226 \pm 0,001$	$0,251 \pm 0,058$	$391,2 \pm 45,2$	$340,4 \pm 61,0$
3.2	0,055	$0,214 \pm 0,002$	$0,269 \pm 0,041$	$402,1 \pm 29,4$	$360,4 \pm 42,4$
3.3	0,124	$0,227 \pm 0,002$	$0,351 \pm 0,032$	$366,2 \pm 14,7$	$345,8 \pm 20,8$



**Abb. 6.2:** Autokorrelationsfunktionen der Absorption  $A$  für die 197 nm Femtosekundenlaserpulse, gemessen in einer 5 mm dicken  $\text{CaF}_2$ -Probe bei unterschiedlichen Pumpimpulsenergien als Funktion der Verzögerungszeit  $t_D$ . Absorption  $A$  steigt mit höheren Pumpimpulsenergien an.

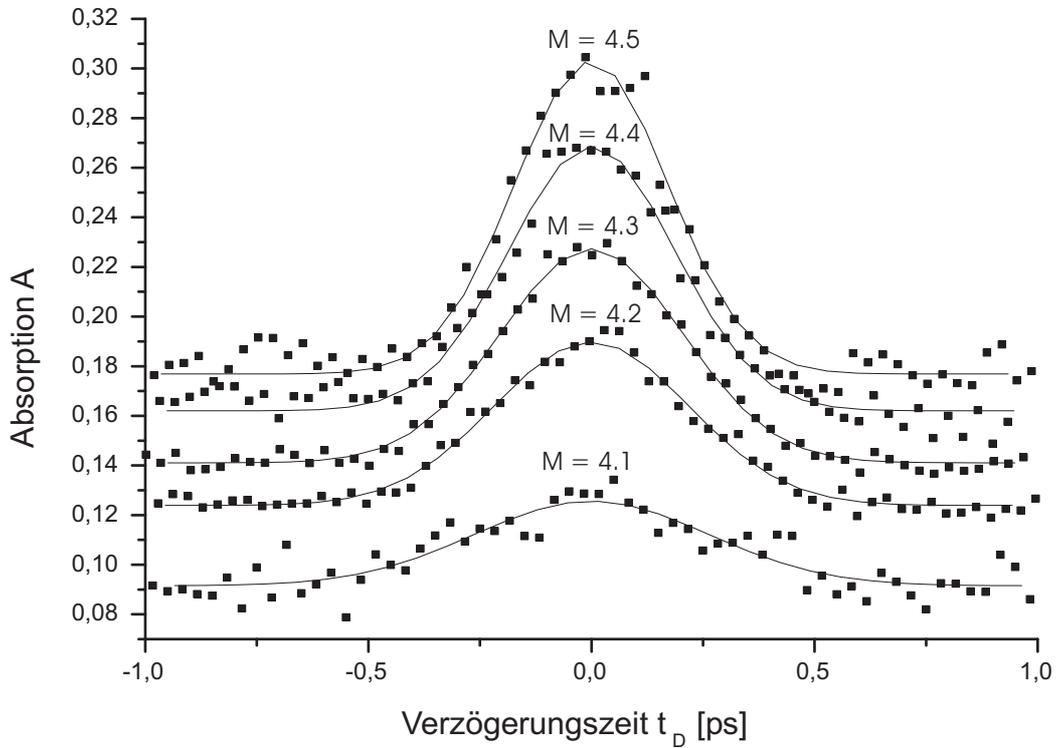
Hub bestätigt dieses Modell: Die Halbwertsbreite  $\tau_{AKF}$  sinkt im Vergleich zur Messung M 3.2 mit mittlerem Hub deutlich. Dagegen ist die Halbwertsbreite der Autokorrelationsfunktion M 3.1 mit dem niedrigsten Hub in Tabelle 6.2 kleiner als die Halbwertsbreite der nächsten Messung M 3.2. Diese Abweichung bewegt sich allerdings im Rahmen der Fehlergrenzen. Trotz der deutlichen Unterschiede in der Absorption konnte in allen drei Fällen die Pulsdauer im Rahmen der Fehlergrenzen reproduzierbar bestimmt werden. Die Pulsdauern stimmen gut mit den in den in Abschnitt 6.1.1 bestimmten Pulsdauern überein. Damit zeigen die in diesem Abschnitt diskutierten Messungen, dass mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Modell der Autokorrelation eine Bestimmung der Laserpulsdauer auch bei hohen Absorptionen korrekt möglich ist.

Weitere Autokorrelationskurven mit verschiedenen Absorptionscharakteristika sind in Abbildung 6.3 dargestellt. Bei diesen Messungen wird die Puls-

energie des UV-Femtosekunden-Lasersystem durch Veränderung der Phasenanpassung verringert. Aufgrund dessen sinken minimale und maximale Absorption und auch der Hub nimmt mit sinkender Pulsenergie ab. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 6.3 aufgeführt. Die Absorptionscharakteristika der Autokorrelationsfunktion höchster Absorption sind vergleichbar mit denen der vorangegangenen Messung M 3.3. Die Pulshalbwertsbreite  $\tau_{Puls}^{Sim}$  stimmt im Rahmen der Fehler mit den Resultaten der bereits diskutierten Messungen überein. Die berechneten Pulshalbwertsbreiten  $\tau_{Puls}^{Sim}$  sind bei den geringen Absorptionen der Messungen M 4.1 bis 4.3 (Hub 0,034; 0,066 und 0,086) im Rahmen der Fehlergrenzen konstant, liegen aber deutlich über den Pulsdauern, welche in allen vorherigen Messungen bestimmt wurden. Die Halbwertsbreiten  $\tau_{AKF}$  der Autokorrelationsfunktionen sinken mit zunehmender Absorption und entsprechen damit dem auf Grundlage des vorgestellten Modells erwarteten Verhalten. Dagegen sollten die Pulshalbwertsbreiten  $\tau_{Puls}^{Sim}$  im Rahmen der Fehlergrenzen konstant sein und mit den Ergebnissen der zuvor diskutierten Messungen übereinstimmen. Bei diesem Experiment unterscheidet sich die Durchführung an einem entscheidenden Punkt von den vorherigen Messungen: In diesem Fall wird direkt auf die Erzeugung der UV-Femtosekunden-Laserpulse Einfluss genommen. Die Variation der UV-Femtosekunden-Laserpulsenergie wird durch eine Veränderung der Phasenanpassung erreicht. Nur die Messung maximaler Absorption erfolgt analog zu den vorherigen Experimenten bei optimaler Phasenanpassung. In diesem Fall liegt das Maximum der Phasenanpassung auf der Zentralwellenlänge des Femtosekunden-Laserpulses. Durch Drehen des BBO-Kristalles der dritten Harmonischen wird die Pulsenergie sukzessiv verringert. Dabei

**Tab. 6.3:** Ergebnisse der in Abbildung 6.3 dargestellten Messungen M der Absorption A, sortiert nach dem Hub ( $A_{Min}$ - $A_{Max}$ ), mit minimaler und maximaler Absorption  $A_{Min}$  und  $A_{Max}$ , den Halbwertsbreiten der Autokorrelationskurven  $\tau_{AKF}$  und den daraus berechneten Halbwertsbreiten der Laserpulse  $\tau_{Puls}^{Sim}$ .

M	Hub	$A_{Min}$	$A_{Max}$ [ $10^{-15}$ s]	$\tau_{AKF}$ [ $10^{-15}$ s]	$\tau_{Puls}^{Sim}$
4.1	0,034	0,092±0,001	0,126±0,020	619±47	435±54
4.2	0,066	0,124±0,001	0,190±0,009	515±11	434±19
4.3	0,086	0,141±0,001	0,227±0,08	480±8	433±13
4.4	0,107	0,162±0,001	0,269±0,017	438±13	411±20
4.5	0,128	0,17,7±0,001	0,305±0,018	381±12	364±16



**Abb. 6.3:** Autokorrelationsfunktionen der Absorption  $A$  für 197 nm Femtosekundenlaserpulse, gemessen in einer 5 mm dicken  $\text{CaF}_2$ -Probe, bei unterschiedlicher Ausgangspulsenergie des Femtosekunden-Lasersystems von unten nach oben aufsteigend.

verschiebt sich das Maximum der Phasenanpassung. Diese ist nun für die Wellenlängen auf einer der Flanken des Pulsspektrums optimal, während sich auf der gegenüberliegenden Flanke des Spektrums die Phasenanpassung verschlechtert. Dadurch kann das Spektrum des Laserpulses verformt werden. Eine solche Verformung oder Verkürzung des Pulsspektrums würde zu längeren Laserpulsdauern führen und den Anstieg der erhaltenen Laserpulshalbwertsbreiten bei geringeren Absorptionen in den hier vorgestellten Messungen erklären.

Bei den in den folgenden Abschnitten 6.2 und 6.3 diskutierten Messungen an verschiedenen  $\text{CaF}_2$ -Proben erfolgt die Variation der Laserpulsenergie ebenfalls über Phasenanpassung der Harmonischenerzeugung. Das an dieser Stelle diskutierte Verhalten der Laserpulsdauer bei Änderung der Phasenanpassung muss auch in der Auswertung der folgenden Energietransmissionmessungen berücksichtigt werden und wird an entsprechender Stelle diskutiert.

### 6.1.3 Methodenvergleich

Im Rahmen der Näherung bei geringer Absorption ist die Halbwertsbreite der Autokorrelationsfunktion 2. Ordnung, bei Annahme eines gaußförmigen Pulses, durch die Beziehung

$$\tau_{AKF} = \sqrt{2} \cdot \tau_{Puls} \quad (6.5)$$

mit der Halbwertsbreite des Laserpulses verknüpft. Der Umrechnungsfaktor  $\sqrt{2} \approx 1,414$  für gaußförmige Pulse ist vergleichbar mit denen verschiedener anderer Pulsformen (von 1.414 bis 1.570) [26]. Wie im Kapitel 5 und den vorangegangenen Abschnitten 6.1.1 und 6.1.2 beschrieben, verringert sich die Halbwertsbreite der Autokorrelationsfunktion bei steigender Absorption und konstanter Pulsdauer und es handelt es sich in diesem Fall auch nicht mehr um eine Autokorrelation 2. Ordnung, sondern um eine Überlagerung verschiedener Ordnungen [26]. Bei Verwendung der Gleichung 6.5 zur Bestimmung der Laserpulsdauer aus der im Experiment gewonnenen Halbwertsbreite der Autokorrelationsfunktion kommt es daher zu einer Abweichung zwischen der berechneten und der realen Laserpulsdauer. Mit steigender Absorption nimmt diese Abweichung zu, bis schließlich im Rahmen der Fehlergrenzen keine Bestimmung der Laserpulsdauer mehr möglich ist.

Die in Tabelle 6.4 aufgeführten Ergebnisse der in diesem Abschnitt diskutierten Pulsdauerbestimmungen spiegeln dies wieder. Neben den Halbwertsbreiten der Autokorrelationsfunktionen sind die Ergebnisse der Pulsdauerbestimmung mit Gleichung 6.5 ( $\tau_{Puls}^{1,414}$ ) sowie mit dem im Rahmen dieser Arbeit entwickeltem Modell ( $\tau_{Puls}^{Sim}$ ) aufgeführt. Zusätzlich ist der Quotient  $\tau_{AKF}/\tau_{Puls}^{Sim}$  angegeben, als Vergleich zum Umrechnungsfaktor  $\sqrt{2} \approx 1,414$  der Methode für kleine Absorptionswerte. Bereits die Modellrechnungen in Kapitel 5 haben gezeigt, dass die Beziehung zwischen der Halbwertsbreite der Autokorrelationsfunktion und der Pulshalbwertsbreite von den Absorptionscharakteristika der entsprechenden Autokorrelationsfunktion abhängt. Sowohl die minimale und maximale Absorption,  $A_{Min}$  und  $A_{Max}$ , als auch der Hub sind dabei von Bedeutung. Um diese Beziehung abzubilden, wird in Tabelle 6.4 neben dem Hub  $A_{Max}-A_{Min}$  auch die Summe  $A_S=A_{Max}+A_{Min}$  der minimalen und maximalen Absorption aufgeführt.

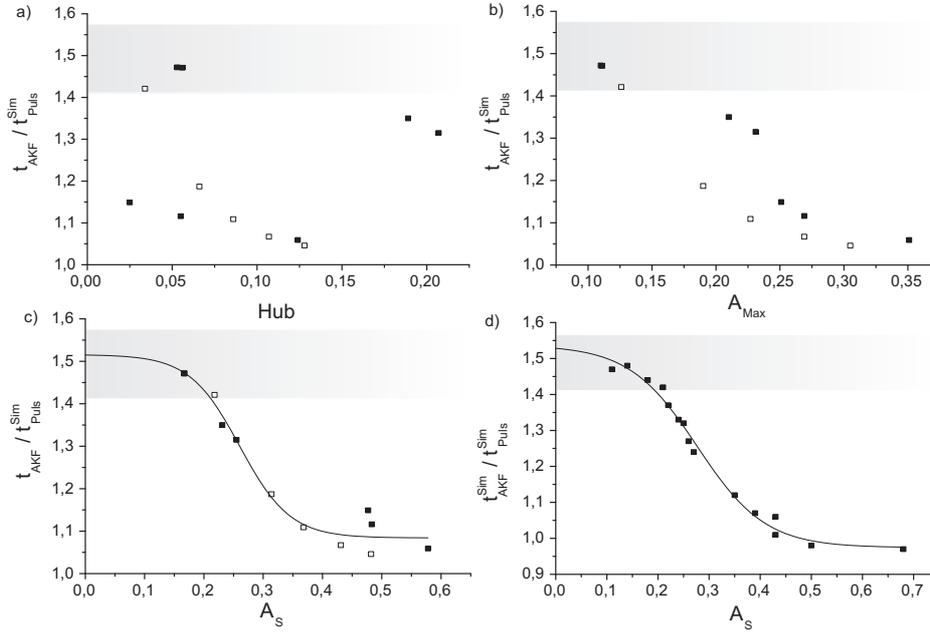
In den Messungen M 1.1, 1.2 und 4.1 ist der Quotient  $\tau_{Puls}^{Sim}/\tau_{AKF}$  vergleichbar mit dem Umrechnungsfaktor  $\sqrt{2}$  der linearen Näherung. In diesen Fällen liegen die Absorptionscharakteristika der einzelnen Autokorrelationsfunktionen im Rahmen der Näherung eines linearen Absorptionsverlaufes. Die Auswertung mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Modell der Autokorrelationsmessung bei hohen Absorptionen reproduziert damit die Ergebnisse der linearen Näherung. Bei stärkeren Absorptionen weicht der Quotient von die-

**Tab. 6.4:** In absteigender Reihenfolge sortiert nach dem Quotienten  $\tau_{AKF}/\tau_{Puls}^{Sim}$  sind die Ergebnisse der Messungen  $M$  aufgelistet: Summe  $A_S = A_{Min} + A_{Max}$ , Hub und Halbwertsbreite  $\tau_{AKF}$  der Autokorrelationsfunktion sowie die mit Gleichung 6.5 bzw. dem vorgestelltem Modell bestimmten Halbwertsbreiten der Laserpulse  $\tau_{Puls}^{1,414}$  bzw.  $\tau_{Puls}^{Sim}$ . Die durch eine Veränderung der Phasenanpassung erzielten Ergebnisse sind mit \* markiert.

M	$A_S$	Hub	$\tau_{AKF}$ [ $10^{-15}$ s]	$\tau_{Puls}^{1,414}$ [ $10^{-15}$ s]	$\tau_{Puls}^{Sim}$ [ $10^{-15}$ s]	$\tau_{AKF}/\tau_{Puls}^{Sim}$
1.2	0,167	0,053	519,4	367,3	352,8	1,472
1.1	0,167	0,055	510,7	361,2	347,3	1,471
4.1	0,218	0,034	618,8	437,6	435,4	1,421*
2.1	0,231	0,189	473,8	335,1	351,1	1,350
2.2	0,255	0,207	463,8	328,0	352,6	1,315
4.2	0,314	0,066	514,7	364,0	433,6	1,187*
3.1	0,477	0,025	391,2	276,7	340,4	1,149
3.2	0,483	0,055	402,1	264,4	360,4	1,116
4.3	0,368	0,086	480,3	339,7	433,3	1,109*
4.4	0,431	0,107	438,0	309,8	410,6	1,067*
3.3	0,578	0,124	366,2	259,0	345,8	1,059
4.5	0,482	0,128	381,1	269,5	364,3	1,046

sem Umrechnungsfaktor ab. In Abbildung 6.4 wird der Quotient  $\tau_{AKF}/\tau_{Puls}^{Sim}$  in Abhängigkeit von Hub (a), maximaler Absorption  $A_{Max}$  (b) und summierter Absorption  $A_S$  (c) dargestellt. Der Bereich der Umrechnungsfaktoren der linearen Näherung für verschiedene Pulsformen ist in allen Graphen grau gekennzeichnet. Die Ergebnisse der Messreihe 4 (Abb. 6.3) wurden durch eine andere Vorgehensweise erzielt (vergleiche Abschnitt 6.1.2), daher sind sie gesondert mit offenen Symbolen dargestellt.

Wie Abbildung 6.4 (a) deutlich macht, ist keine direkte Beziehung zwischen dem Quotienten  $\tau_{AKF}/\tau_{Puls}^{Sim}$  und dem Hub gegeben. Nur im Rahmen einer Messreihe mit ähnlichen Absorptionscharakteristika, wie z.B. die mit offenen Kästchen dargestellten Ergebnisse der Messreihe 4, lässt der Hub einen Rückschluss auf die Beziehung zwischen der Halbwertsbreite der Autokorrelationsfunktion und der Pulshalbwertsbreite zu. Abbildungen 6.4 (b) und (c) zeigen dagegen eine Abhängigkeit des Quotienten  $\tau_{AKF}/\tau_{Puls}^{Sim}$  sowohl von der maximalen Absorption  $A_{Max}$  als auch von der Summe  $A_S$ . In beiden Fällen sinkt der Quotient bei steigenden Absorptionen und in beiden Fällen gibt es kleine Gruppen von Datenpunkten, welche von dem Verlauf der Datenpunk-



**Abb. 6.4:** Quotient  $\tau_{AKF}/\tau_{Puls}^{Sim}$  in Abhängigkeit vom Hub (a) sowie der maximalen (b) und der summierten (b) Absorption  $A_{Max}$  bzw.  $A_S$  der gemessenen Autokorrelationsfunktionen sowie Ergebnisse der in dieser Arbeit vorgestellten Simulationen (d). Die Ergebnisse der Messreihe 4 werden mit offenen Symbolen dargestellt.

te abweichen. Im Falle der Darstellung über der Summe  $A_S$  ergibt sich das konsistenteste Bild eines direkten Zusammenhanges zwischen einem einzelnen Parameter und dem Quotienten  $\tau_{AKF}/\tau_{Puls}^{Sim}$ . Der durch die Ergebnisse erhaltene Verlauf  $\tau_{AKF}/\tau_{Puls}^{Sim}$  ist in 6.4 (c) eingezeichnet. Die s-förmige Kurve wird durch

$$\tau_{AKF}/\tau_{Puls}^{Sim} = \frac{Q1 - Q2}{1 + e^{A_S - A_S^0/\Delta Q}} + Q2 \quad (6.6)$$

beschrieben und beginnt im Bereich niedriger Absorptionen bei einem Quotienten von  $Q2 = 1,52$  und liegt damit im Rahmen der Umrechnungsfaktoren für den linearen Fall. Mit steigender Absorption nimmt der Quotient bis zu einem Wert von  $Q1 = 1,08$  ab. Der Wendepunkt der Kurve liegt bei  $A_S^0 = 0,26$  und der den Anstieg an dieser Stelle bestimmende Parameter bei  $\Delta Q = -0,04$ . Zum Vergleich sind in Abbildung 6.4 (d) Ergebnisse der Modellrechnungen (Kap. 5) in Abhängigkeit der summierten Absorption  $A_S$  sowie der entsprechende Kurvenverlauf dargestellt. Die Kurve in 6.4 (d) beginnt mit einem Quotienten von  $Q2 = 1,53$  und flacht in einem s-förmigen Verlauf auf einen

**Tab. 6.5:** Parameter des funktionalen Zusammenhanges 6.6 zwischen Quotient  $\tau_{AKF}/\tau_{Puls}^{Sim}$  und der summierten Absorption  $A_S$ , erhalten aus Experiment und Modell: Untere und obere Schranke  $Q1$  und  $Q2$ , der Wendepunkt  $A_S^0$  sowie der den Anstieg am Wendepunkt bestimmende Parameter  $\Delta Q$ .

	Q1	Q2	$\Delta Q$	$A_S^0$
Experiment	1,08	1,52	-0,04	0,26
Modell	0,98	1,53	-0,07	0,27

Wert von  $Q1 = 0,98$  ab. Der Wendepunkt dieser Kurve liegt bei  $A_S^0 = 0,27$  mit  $\Delta Q = -0,07$ . Die Ergebnisse der Messungen und der Simulationen stimmen gut überein. Die Parameter der Funktion 6.6 sind in Tabelle 6.5 aufgeführt. Durch den quasi-linearen Verlauf der Zweiphotonenabsorption bei geringen Absorptionen ist ein nahezu konstanter Quotient  $\tau_{AKF}/\tau_{Puls}^{Sim}$  bei geringen  $A_S$ -Werten zu erklären. Der weitere asymptotische Verlauf der Zweiphotonenabsorption bei großen  $A_S$ -Werten begründet das Abflachen der Kurven in Abbildung 6.4 und das Erreichen eines minimalen Quotienten  $\tau_{AKF}/\tau_{Puls}^{Sim}$ . Damit erscheint auch eine weitergehende Modellierung für höhere Absorptionen nicht notwendig, da bereits die Simulationen in der vorliegenden Arbeit bis in den Bereich des minimalen Quotienten reichen.

Mit den in diesem Abschnitt diskutierten Messungen war es möglich, mithilfe des entwickelten Modells zur Autokorrelationsfunktion bei hoher Absorption und des daraus folgenden Auswertalgorithmus die Halbwertsbreite eines UV-Femtosekunden-Laserpulses bei verschiedenen Absorptionscharakteristika reproduzierbar zu bestimmen. Diese Messungen schließen auch Absorptionsbereiche ein, in denen typischerweise die lineare Näherung der Autokorrelation zur Pulsdauerbestimmung verwendet wird. Die Ergebnisse des entwickelten Auswertalgorithmus stimmen dabei im Rahmen der Fehlergrenzen mit den Ergebnissen der linearen Näherung überein. Die Bestimmung der Laserpulsdauer mithilfe der Autokorrelationsfunktion konnte bis zu einer maximalen Absorption von  $A_{Max} = 0,35$  bzw.  $A_S = 0,6$  demonstriert werden. Der empirisch gezeigte Zusammenhang zwischen dem Quotienten  $\tau_{AKF}/\tau_{Puls}^{Sim}$  und der summierten Absorption  $A_S$  ermöglicht es, in Autokorrelationsmessungen die Pulsdauer eines Laserpulses abzuschätzen. Eine exakte Bestimmung der Pulsdauer ist mithilfe des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten computer-gestützten Auswertalgorithmus möglich.

Die mittlere Pulsdauer  $\bar{\tau}_{Puls} = 350 \pm 27 \text{ fs}$  der Messungen M 1.1 bis M 3.3 bildet die Grundlage für die im weiteren Verlauf folgende Auswertung der Transmissions- und Fluoreszenzmessungen an verschiedenen  $\text{CaF}_2$ -Proben.

## 6.2 Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten verschiedener $\text{CaF}_2$ -Proben

Der zentrale Wechselwirkungsprozess zwischen Laserstrahlung der Wellenlänge 193 nm bzw. 197 nm und  $\text{CaF}_2$  ist die Zweiphotonenabsorption, deren direkte Folge die Bildung von Self Trapped Exciton (STE) ist (Abschn. 2.2.2). Wie bereits in Kapitel 2.1.2 gezeigt, gilt für die Wahrscheinlichkeit eines Absorptionsprozesses mit mehreren ( $n$ ) Photonen

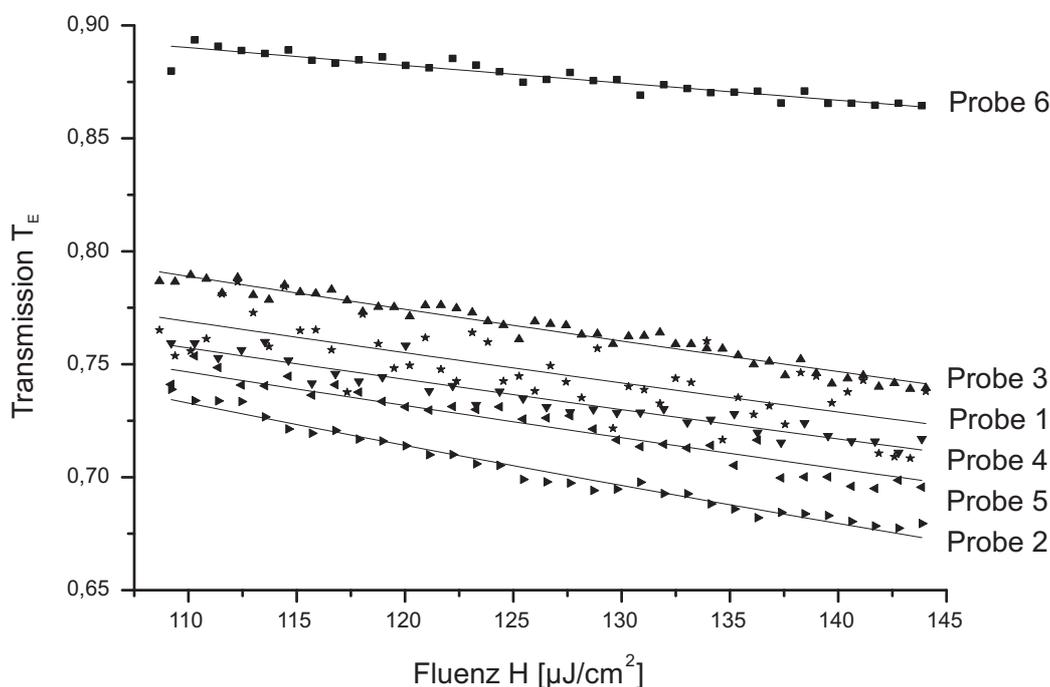
$$W^{(n)} \propto \left( \frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_0} \right)^{2n}, \quad (6.7)$$

mit der elektrischen Feldamplitude  $\mathcal{E}$  der Laserstrahlung und der atomaren Feldstärke  $\mathcal{E}_0$  im Material [10]. Mit den in dieser Arbeit verwendeten Fluenzen von bis zu  $140 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  bei einer Pulsdauer von 350 fs ( $\mathcal{E} \approx 55 \cdot 10^6 \text{ V/m}$ ) und der atomaren Feldstärke von  $\mathcal{E}_0 \approx 1 \cdot 10^{11} \text{ V/m}$  [27, 28] kann das Verhältnis zwischen den Wahrscheinlichkeiten für einen Zweiphotonen- und einen Dreiphotonenübergang mit

$$W^{(3)}/W^{(2)} \approx 3 \cdot 10^{-7} \quad (6.8)$$

abgeschätzt werden. Die Wahrscheinlichkeit einer Absorption von mehr als zwei Photonen ist daher sehr gering und die weiteren Betrachtungen beschränken sich auf die Zweiphotonenabsorption. Der entsprechende Materialparameter, der Zweiphotonenabsorptionskoeffizient  $\beta$ , lässt sich aus einer intensitätsabhängigen Messung der Transmission bestimmen. Im Experiment kann allerdings nur die Energie des Laserpulses  $E_P$  gemessen werden. In der Abbildung 6.5 sind die Energiereintransmissionen der verschiedenen  $\text{CaF}_2$ -Proben über die Fluenz der Laserpulse aufgetragen. Bei den Messungen wurde die Laserpulsenergie durch Veränderung der Phasen Anpassung der Harmonischerzeugung verringert. Wie in Abschnitt 6.1.2 diskutiert wurde, kann dies die Laserpulsdauer beeinflussen. Daher muss bei der Bestimmung des Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten  $\beta$  mit dem in Abschnitt 2.1.2 beschriebenen Verfahren der Absorptionskoeffizient  $\beta$  für jeden Punkt einer Transmissionkurve bestimmt werden, um sicherzustellen, dass der Wert  $\beta$ , im Rahmen der Fehlergrenzen, über den gesamten Transmissionsverlauf einer Messung konstant ist. Somit ist sichergestellt, dass die Pulsdauer im Rahmen der Messgenauigkeit erhalten bleibt. Die Auswertung nach Abschnitt 2.1.2 ist allerdings nur durchführbar, wenn die Einphotonenabsorption vernachlässigt werden kann.

Im perfekten  $\text{CaF}_2$ -Einkristall kommt es zu keiner Einphotonenabsorption



**Abb. 6.5:** *Energieretransmission  $T_E$  der  $\text{CaF}_2$ -Proben 1 - 6 bei Einstrahlung eines 197 nm-Femtosekundenlaserpulses als Funktion der Fluenz  $H$ .*

von Laserstrahlung der Wellenlänge 197 nm, da die Photonenenergie von 6,3 eV nicht ausreicht, die Bandlücke von ca. 11 eV zu überwinden. Erst die gleichzeitige Absorption von zwei oder mehr Photonen ermöglicht dies. Verunreinigungen und Defekte im Material erzeugen allerdings Energiezustände in der Bandlücke, durch die eine Einphotonenabsorption ermöglicht werden kann. Desweiteren sind Zwei-Stufen-Absorptionen unter Ausnutzung dieser Defektzustände möglich. Diese können, wie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben, im Experiment als scheinbare Zweiphotonenabsorption auftreten. In dieser Arbeit werden sehr reine  $\text{CaF}_2$  Proben bzw. Proben mit bereits charakterisierten Natrium-Verunreinigungen verwendet. Der größte Einphotonenabsorptionskoeffizient der natriumhaltigen Proben liegt bei  $\alpha = (1,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  [29]. Bei einer Probendicke von 15 mm bedeutet dies eine Abschwächung von 0,24 %. Diese kann bei gemessenen Abschwächungen von bis zu 35 % vernachlässigt werden. Für die Berechnung des Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten wird daher der Einfluss der Einphotonenabsorption nicht berücksichtigt und das in Abschnitt 3.3 beschriebene Verfahren zur Bestimmung des Koeffizienten  $\beta$  verwendet. Zusätzlich wird der Verlauf der Energietransmission nach Gl. 2.16 approximiert. Die Extrapolation dieses Verlaufes

bis zu der Fluenz  $H = 0 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  ermöglicht eine Abschätzung des Einphotonenabsorptionskoeffizienten  $\alpha$ . In Abbildung 6.5 ist für alle sechs Proben die normierte Energiereintransmission (ohne Fresnel-Verluste) über der eingestrahelten Fluenz dargestellt. Alle Proben zeigen mit steigender Fluenz eine im Mittel sinkende Transmission. Probe 6 zeigt eine deutlich höhere Transmission als die restlichen Proben. Dies ist mit der deutlich geringeren Dicke der Probe ( $d = 5 \text{ mm}$ ) zu erklären. Das Verhältnis zwischen den Transmissionen der Proben  $T_E^{\text{Probe 6}}/T_E^{\text{Probe 1-5}}$  beträgt ungefähr 1,22. Dies stimmt gut mit dem Wert 1,24 überein, welcher mit den gegebenen Laserparametern nach Gleichung 2.13 zu erwarten ist. Die Ergebnisse der Koeffizientenbestimmung sind in Tabelle 6.6 zusammengefasst.

Die Einphotonenabsorptionskoeffizienten  $\alpha$  weichen teilweise deutlich von den durch Mühlig et al. mit ns-Lasern bestimmten Werten ab. Sie streuen über den Bereich von  $1,9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  bis  $30,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  und sind mit großen Fehlern behaftet. Aufgrund der Parameter des Lasersystems und der Detektoren kann die Energietransmission der Proben nur in einem begrenzten Energiebereich bestimmt werden, in dem das Verhalten der Transmission bereits nichtlinear ist. Die gemessenen Transmissionkurven zeigen nur einen kleinen Ausschnitt des Verlaufes und weisen eine sehr geringe Krümmung auf. Für eine Approximation mit der Gleichung 2.16 über den Messbereich hinaus reichen die Daten hier nicht aus. Dies zeigt sich in den großen Fehlergrenzen und der Abweichungen der Einphotonenabsorptionskoeffizienten untereinander. Aus den gemessenen Energietransmissionsverläufen lässt sich daher keine Aussage über die Einphotonenabsorption in den  $\text{CaF}_2$ -Proben gewinnen. Ein anderes Bild zeigt sich bei der Bestimmung des Zweiphotonenabsorp-

**Tab. 6.6:** *Einphotonen- und Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten  $\alpha$  und  $\beta$  aller sechs Proben unter Femtosekunden-Laserbestrahlung bei 197 nm, sortiert nach ihrem Natriumgehalt (Angabe der relativen Fluoreszenzausbeute  $F_{\text{Na}}$  bei 740 nm).*

Probe	$F_{\text{Na}}$ [a.u.]	$\alpha$ [ $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ]	$\beta$ [ $10^{-9} \text{ cmW}^{-1}$ ]
1	1100	$24,6 \pm 22,4$	$3,77 \pm 1,09$
2	408	$17,6 \pm 8,9$	$4,84 \pm 1,34$
3	230	$3,3 \pm 6,1$	$3,35 \pm 0,98$
4	130	$30,8 \pm 10,5$	$4,09 \pm 1,18$
5	0	$1,9 \pm 10,9$	$4,44 \pm 1,28$
6	0	$25,0 \pm 15,6$	$4,26 \pm 1,95$

tionskoeffizienten. Die relativen Fehler der Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten der fünf Proben mit numerischen Bezeichnungen liegen unter 30 %. Der Fehler bei der Probe 6 liegt mit 45 % deutlich höher. Durch die kleinere Probendicke ist die absolute Strahlabschwächung deutlich geringer und der Einfluss der Fehlergrößen in der Fehlerfortpflanzung entsprechend größer. Die Fehlergrenzen aller sechs Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten  $\beta$  überschneiden sich.

### 6.2.1 Zweiphotonenabsorption in natriumarmen Proben

Die Messungen an den hochreinen Proben 5 und 6 ergeben Zweiphotonenabsorptionkoeffizienten von

$$(4,44 \pm 1,28) \cdot 10^{-9} \text{ cm/W bzw. } (4,26 \pm 1,95) \cdot 10^{-9} \text{ cm/W.}$$

In der Literatur ist ein weiter Bereich verschiedener Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten für  $\text{CaF}_2$  veröffentlicht. In Tabelle 6.7 sind die durch verschiedene Arbeitsgruppen bestimmten Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten aufgeführt. Die Werte wurden an verschiedenen Proben mit unterschiedlichen Methoden und Laserparametern bestimmt. Aufgrund der unterschiedlichen, im Detail unbekanntenen, experimentellen Gegebenheiten ist eine Einordnung der erzielten Ergebnisse schwierig. Die Werte in der Literatur umfassen einen Bereich von etwa einer Größenordnung. Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse liegen an der oberen Grenze dieses Bereichs. Von besonderem Interesse

**Tab. 6.7:** *Literaturwerte des Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten  $\beta$  von  $\text{CaF}_2$ , gemessen mit unterschiedlichen Methoden und Proben bei verschiedenen UV-Wellenlängen  $\lambda$  und Pulsdauern  $\tau_{Puls}$ .*

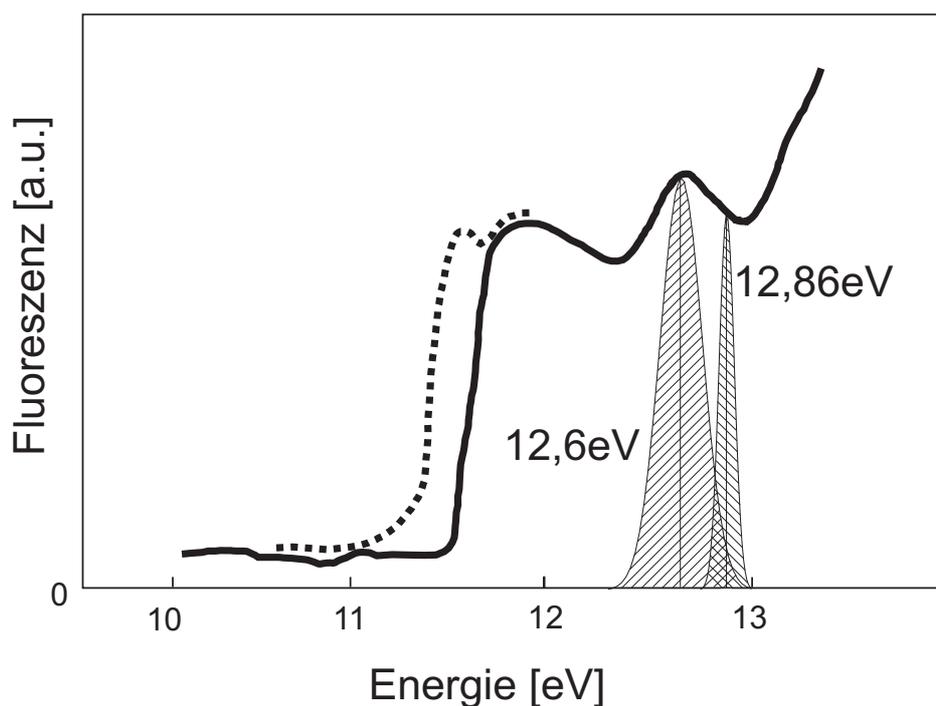
*(<sup>1</sup>laser induced deflection; <sup>2</sup>pulsed surface thermal lens)*

$\lambda$ [nm]	$\tau_{Puls}$ [s]	$\beta$ [ $10^{-9} \text{ cm/W}$ ]	Methode	Referenz
193	$30 \cdot 10^{-9}$	$1,7 \pm 0,25$	LID <sup>1</sup>	[29]
	$25 \cdot 10^{-9}$	0,14	PSTL <sup>2</sup>	[30]
	$25 \cdot 10^{-9}$	4,31	Kalorimetrie	[31]
	$800 \cdot 10^{-15}$	$0,4 \pm 0,2$	Transmission	[32]
197	$350 \cdot 10^{-15}$	$0,64 \pm 0,12$	Transmission	[33]
211	$250 \cdot 10^{-15}$	$0,26 \pm 0,05$	Transmission	[34]

sind die Ergebnisse aus [29] und [33], da bei den Messungen teilweise dieselben Proben wie in dieser Arbeit verwendet wurden.

Von Mühlig et al. wurden mit einem ArF-Laser Untersuchungen an den Proben 1 bis 5 durchgeführt. Für die natriumarme Probe 5 wurde der Wert  $(\beta = 1,70 \pm 0,25) \cdot 10^{-9} \text{ cm/W}$  ermittelt [29]. Die Zweiphotonenabsorption war also niedriger als in den hier vorgestellten Messungen. Von Mühlig et al. wurde ein ArF-Laser genutzt, welcher Laserpulse der Wellenlänge 193 nm erzeugt. Die spektrale Bandbreite  $\Delta\lambda$  ist ungefähr 1 nm,  $\Delta\nu$  entsprechend in der Größenordnung 8,7 THz. Die Pulsdauer betrug 30 ns und es wurden Fluenzen von bis zu 50 mJ/cm<sup>2</sup> mit einem räumlich homogenen Strahlprofil erreicht. Die in der vorliegenden Arbeit verwendete Laserquelle erzeugt Laserpulse der Wellenlänge 197 nm bei Pulsdauern von 350 fs. Das räumliche Strahlprofil ist gaußförmig und es werden Fluenzen von bis zu 160  $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  erreicht. Die minimale spektrale Bandbreite beträgt bei Annahme eines fourierlimitierten Pulses  $\Delta\lambda = 0,17 \text{ nm}$ . Eine Abschätzung der maximalen spektralen Bandbreite lässt sich aus der spektralen Breite der Grundwelle gewinnen. Diese beträgt 10 nm und nach der Erzeugung der vierten Harmonischen ist damit eine spektrale Breite von bis zu 2,5 nm möglich. Die spektrale Bandbreite des Laserpulses lässt sich also mit  $\Delta\lambda = 0,17$  bis 2,5 nm bzw.  $\Delta\nu \approx 0,5$  bis 10 THz abschätzen. Bei Bildung der Harmonischen wird das Spektrum des Laserpulses durch dispersive Materialien und nichtlineare Prozesse beeinflusst. Die Dicke der dispersiven Materialien ist in diesem Aufbau auf ein Minimum reduziert, so dass anzunehmen ist, dass die Verbreiterung des Spektrums durch Dispersion schwächer ist als die Verkürzung des Spektrums durch Prozesse höherer Ordnung. Dadurch wird die tatsächliche spektrale Bandbreite eher bei kleineren Werten liegen.  $\Delta\lambda$  und  $\Delta\nu$  von ArF-Laser und Femtosekundenlaser liegen also maximal eine Größenordnung auseinander.

Einen weiteren Einfluss auf die Bestimmung des Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten kann die Lage der Zentralwellenlänge haben. Abbildung 6.6 zeigt ein von Tsujibayashi et al. aufgenommenes Spektrum der Zweiphotonenanregung von CaF<sub>2</sub> bei 15 K. Die Energien von zwei Photonen der Wellenlänge 193 nm bzw 197 nm sind mit 12,86 eV bzw. 12,6 eV eingetragen. Beide liegen nahe an einem lokalen Minimum bzw. Maximum der Kurve. Trotz der relativen Nähe der beiden Zentralwellenlängen gibt es deutliche Unterschiede in der Absorption. Die gezeigten Messungen bei 15 K haben in diesem Fall nur bedingte Aussagekraft, da in der vorliegenden Arbeit alle Experimente bei Raumtemperatur durchgeführt wurden. Andere Messungen von Tsujibayashi et al. [36] zeigen, dass sich die spektrale Struktur der Zweiphotonenabsorption in CaF<sub>2</sub> bei Raumtemperatur ändert. Allerdings sind diese Messungen nur bis zu einer Energie von 12 eV durchgeführt worden. Festzuhalten bleibt,



**Abb. 6.6:** Fluoreszenz der STE als Maß der Zweiphotonenanregung von  $\text{CaF}_2$  bei 15 K, aufgetragen über die Gesamtenergie beider Photonen. Diese wurden von Tsujibayashi et al. [35] mit einer Überlagerung von Laser- und Synchrotronstrahlung gemessen. Die Energien für eine Zweiphotonenabsorption von 193 nm bzw. 197 nm Laserstrahlung (12,86 eV bzw. 12,60 eV) sind dargestellt. Zum Vergleich ist eine äquivalente Messung von Tsujibayashi et al. [36] bei Raumtemperatur, allerdings nur bis zu einer Energie von 12 eV, gestrichelt dargestellt.

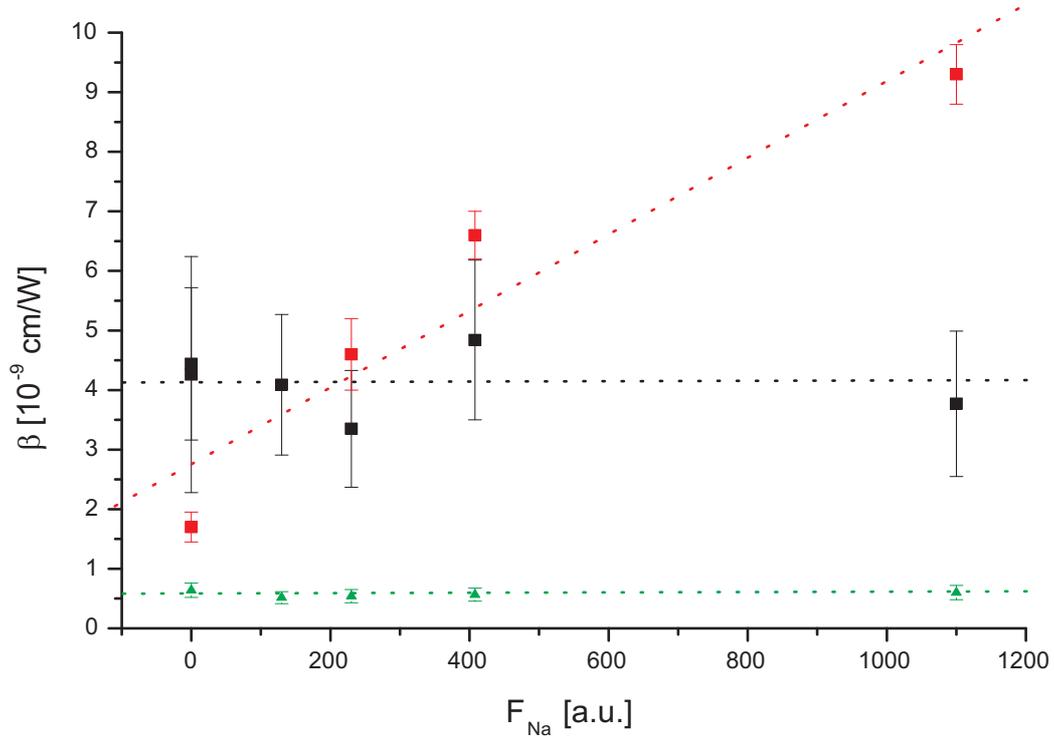
dass es in diesem Spektralbereich Strukturen, lokale Minima und Maxima, in der Zweiphotonenabsorption von  $\text{CaF}_2$  gibt. Schon Änderungen von einigen nm in der Wellenlänge des absorbierten Lichtes könnten also zu Unterschieden in dem gemessenen Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten führen.

Ein großer Unterschied zwischen den Experimenten mit ArF-Laserstrahlung und denen mit Femtosekunden-Laserstrahlung besteht in der Dauer der Laserpulse. Die Pulse des ArF-Lasers sind mit 30 ns fünf Größenordnungen länger als die Pulse des Femtosekundenlasers mit 350 fs. Wie bereits in der Einleitung dieses Kapitels diskutiert, könnten sich die längeren Pulse des ArF-Lasers unter Umständen in einer erhöhten Zweiphotonenabsorption zeigen. Durch die längere Pulsdauer ist der Puls des ArF-Lasers in der Lage,

mit den von ihm selbst erzeugten Defekten in Wechselwirkung zu treten. Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen allerdings einen größeren Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten bei den kürzeren Pulsdauern des Femtosekundenlasers. Dieser Unterschied zu den Ergebnissen von Mühlig et al. ist nicht mit den unterschiedlichen Laserpulsdauern in den Experimenten zu erklären. Bei den hier vorgestellten Transmissionsmessungen wurden Oberflächeneffekte wie Reflektionen in die Auswertung der Transmissionskurven mit einbezogen, allerdings sind Oberflächenabsorptionen im Rahmen von Transmissionsmessungen nur durch Messungen mit Proben gleichen Materials und verschiedener Dicke zu quantifizieren. Das Vorgehen von Mühlig et al. dagegen ermöglicht die genaue Bestimmung der Volumenabsorption. Verlustprozesse an den Oberflächen der Proben haben daher Einfluss auf das Ergebnis der Zweiphotonenabsorptionsmessungen in der vorliegenden Arbeit.

Die mit dem gleichen Lasersystem durchgeführten Messungen von Zeuner [33] zeigen bei Femtosekunden-Laserbestrahlung einen deutlich kleineren Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten als die Messungen von Mühlig. Das in der vorliegenden Arbeit vorgestellte Mess- und Auswerteverfahren mit dem Femtosekundenlaser ist eine Weiterentwicklung der in [33] vorgestellten Methode. Untersuchungen haben gezeigt, dass die in beiden Arbeiten verwendeten Detektoren PD10 nicht im gesamten Messbereich einen linearen Verlauf aufweisen. In den hier vorgestellten Messungen wird dies berücksichtigt und nur in solchen Bereichen gemessen, in denen ein lineares Verhalten der Detektoren gewährleistet ist. Um dies zu ermöglichen, wurde, im Gegensatz zu den Arbeiten von Zeuner, auf eine Fokussierung des Laserstrahles verzichtet. Dadurch nimmt die Intensität des Laserpulses in der Probe ab und die Transmission der Probe steigt. In der Folge wird ein höheres Signal an den verwendeten Energiedetektoren ermöglicht, welches sich dann im linearen Messbereich des Detektors befindet. Durch den Verzicht auf eine Fokussierung ändert sich zusätzlich das Strahlprofil am Ort der Probe. Da das Strahlprofil des UV-Femtosekundenlasers in guter Näherung einem Gaußprofil gleicht ist der Einfluss der veränderten Fokussierung auf das Strahlprofil, und damit auf die Bestimmung des Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten, vernachlässigbar.

Darüber hinaus beeinflussten im Laserpuls vorhandene Reste der 3. Harmonischen (262 nm) die in [33] beschriebenen Messungen. Da Laserstrahlung dieser Wellenlänge in  $\text{CaF}_2$  keine Zweiphotonenabsorption erfährt, wird nur ein Teil des Laserpulses in der Probe abgeschwächt. Im Ergebnis führt dies zu scheinbar kleineren Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten und erklärt die Abweichung der in [33] aufgeführten Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten von den hier dargestellten Ergebnissen.



**Abb. 6.7:** Zweiphotonenabsorptionskoeffizient  $\beta$  verschiedener  $\text{CaF}_2$ -Proben, aufgetragen über den Natriumgehalt der Proben (angegeben als relative Fluoreszenzausbeute  $F_{\text{Na}}$  bei 740nm). Die schwarzen Datenpunkte sind die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten und in Tabelle 6.6 aufgelisteten Werte. Die roten Punkte zeigen die von Mühlig et al. [29] mit einem ArF-Laser ermittelten Daten. Die von Zeuner [33] ebenfalls mit einem Femtosekundenlaser ermittelten Werte sind in grün dargestellt.

### 6.2.2 Zweiphotonenabsorption in natriumhaltigen Proben

In den diskutierten Ergebnissen hat sich kein Zusammenhang zwischen der Zweiphotonenabsorption bei UV-Femtosekunden-Lasereinstrahlung (197 nm, 350 fs) und dem Natriumgehalt der Proben gezeigt. Das gleiche Verhalten wurde von Zeuner beobachtet und steht im Gegensatz zu den Ergebnissen von Mühlig et al., welche eine deutliche Abhängigkeit des Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten  $\beta$  von der Natriumkonzentration der Proben bei Bestrahlung mit ArF-Laser (193 nm, 20 ns) zeigen. Abbildung 6.7 zeigt die Messergebnisse im Vergleich mit den Daten von Zeuner [33] und Mühlig [29].

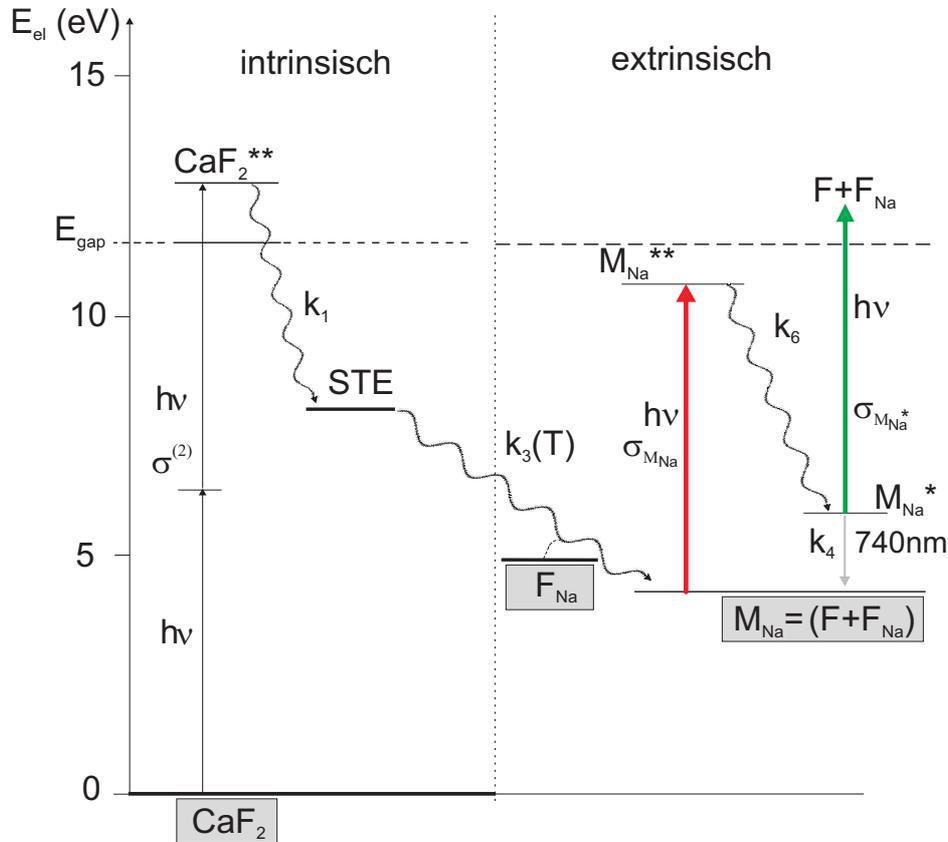


Abb. 6.8: Bildungs- und Relaxationsmodell von  $M_{Na}$ -Zentren in  $CaF_2$  ( $h\nu = 6,3eV$ ) [29, 37]

Das in Abbildung 6.8 vereinfacht dargestellte Bildungs- und Relaxationsmodell der  $M_{Na}$ -Zentren von Mühlig et al. kann hierfür eine Erklärung bieten. Die durch die Bestrahlung entstandenen STE können aufgrund von Na-Verunreinigungen im  $CaF_2$ -Kristall zu natriumstabilisierten M-Zentren relaxieren (Abschn. 2.2.2). Nach der Entstehung dieser  $M_{Na}$ -Zentren ist die Besetzung des  $M_{Na}^{**}$ -Niveaus durch eine Einphotonenabsorption möglich (rot). Dieses Niveau relaxiert mit der Zeitkonstante  $k_6$  in das obere Fluoreszenzniveau  $M_{Na}^*$  des  $M_{Na}$ -Zentrums, welches Ausgangspunkt der charakteristischen roten Fluoreszenz ( $\lambda = 740\text{ nm}$ ) der  $M_{Na}$ -Zentren ist. Aus diesem oberen Fluoreszenzniveau kann eine weitere Einphotonenabsorption über die Bandkante erfolgen (grün). In Transmissionsmessungen mit dem ArF-Laser sind diese Prozesse als zusätzliche Ein- und Zweiphotonenabsorption sichtbar [29, 38]. Dadurch sind die von Mühlig et al. mit ArF-Lasern bestimmten Einphotonen- und Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten abhängig von der

**Tab. 6.8:** Zeitkonstante  $k_6$  und Zerfallszeit  $\tau_6$  der  $M_{Na}^{**}$ -Relaxation für verschiedene Anregungswellenlängen [37].

$\lambda$ [nm]	$k_6$ [ $10^{12}/s$ ]	$\tau_6$ [ps]
392 (SHG)	$1,0 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$
262 (THG)	$3,3 \pm 0,3$	$3,0 \pm 0,3$

Natriumkonzentration der Proben. Genauere Untersuchungen dieser Prozesse mit Femtosekunden-Laseranregung [37] konnten die Zeitkonstante  $k_6$  für die Relaxation des  $M_{Na}^{**}$ -Niveaus für verschiedene Anregungswellenlängen bestimmen (Tab. 6.8). Es konnte gezeigt werden, dass die Zerfallszeit  $\tau_6$  deutlich größer ist als die Femtosekunden-Laserpulsdauer (350 fs) und darüber hinaus mit der  $M_{Na}^{**}$ -Anregungsenergie zunimmt. Für die Arbeiten mit Femtosekunden-Laserstrahlung der Wellenlänge 197 nm bedeutet dies, dass das obere Fluoreszenz-Niveau  $M_{Na}^*$  während der Dauer eines Laserpulses praktisch nicht besetzt wird und mit  $\tau_4 \approx 20ns$  vor Eintreffen des nächsten Laserpulses bereits entvölkert ist. Die entsprechende Einphotonenabsorption über die Bandkante (grün in Abb. 6.8) tritt in den Transmissionsexperimenten der vorliegenden Arbeit daher nicht auf und damit auch keine scheinbare Zweiphotonenabsorption durch die lineare Zwei-Schritt-Absorption der  $M_{Na}$ -Zentren. Daher ist hier der bestimmte Zweiphotonenabsorptionskoeffizient  $\beta$  unabhängig von der Natriumkonzentration der Proben.

Die Einphotonenabsorption, welche zur Besetzung des  $M_{Na}^{**}$ -Niveaus führt (rot in Abb. 6.8), ist auch bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten grundsätzlich möglich. Die Bildung der  $M_{Na}$ -Zentren aus den STE erfolgt, wie bei der Bestrahlung mit Nanosekunden-Laserpulsen [29], in der Zeit zwischen zwei Pulsen. Daher sollte die Einphotonenabsorption, welche zur Besetzung des  $M_{Na}^{**}$ -Niveaus führt (rot in Abb. 6.8), auch bei der Bestrahlung mit Femtosekunden-Laserpulsen vorhanden sein. Wie bereits zu Beginn des Abschnittes diskutiert wurde, ist die Einphotonenabsorption selbst in der Probe mit der höchsten Natrium-Konzentration im Vergleich zur auftretenden Zweiphotonenabsorption so niedrig, dass sie vernachlässigt werden kann.

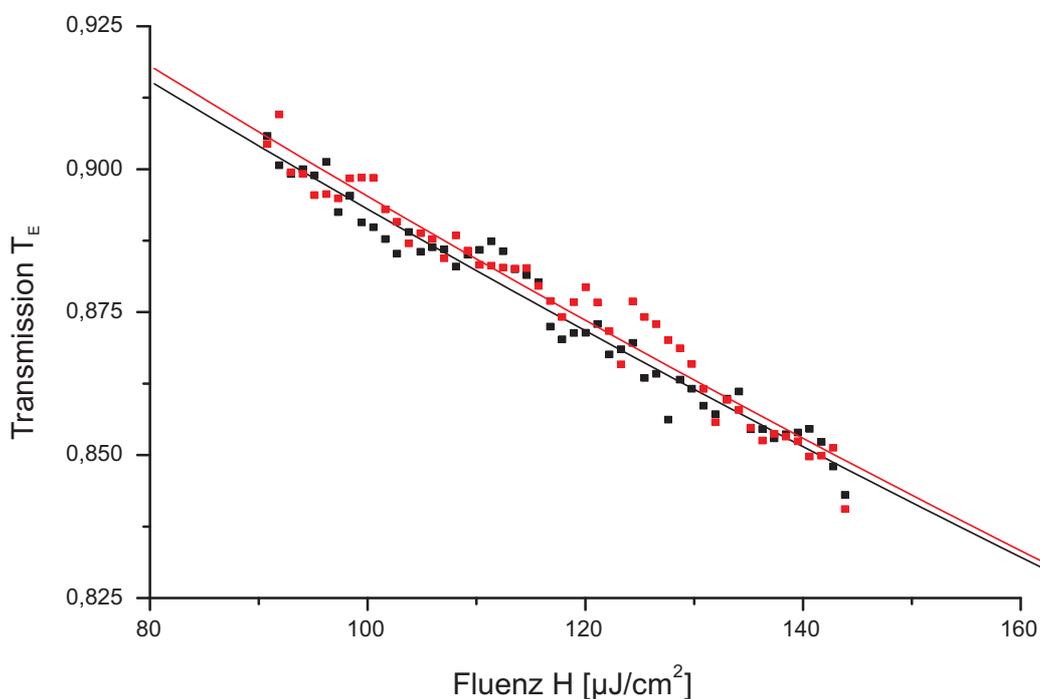
### 6.3 Wechselwirkung zwischen STE in $\text{CaF}_2$ und Femtosekunden-Laserstrahlung der Wellenlänge 197 nm

Die Bestimmung des Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten  $\beta$  im vorangegangenen Abschnitt kann keine Hinweise darauf geben, ob es bei Experimenten mit ArF-Laserpulsen zu einer zusätzlichen Wechselwirkung zwischen der Laserstrahlung und den im  $\text{CaF}_2$  durch die Bestrahlung entstandenen STE kommt. Mit dem folgenden Teststrahlverfahren wird die Empfindlichkeit für einen solchen Nachweis erhöht. Mit einem ArF-Laser wird eine STE-Population in der Probe erzeugt. Die in Abschnitt 6.3.2 folgenden Fluoreszenzmessungen zeigen, dass im Vergleich mit der Erzeugung durch den Femtosekundenlaser ca. 27 mal mehr STE für eine Wechselwirkung zur Verfügung stehen. Durch eine elektronische Verzögerung kann ein Femtosekunden-Laserpuls die Probe sowohl vor als auch nach dem Erzeugen der STE mit dem ArF-Laser durchlaufen. Sind Wechselwirkungen zwischen den STE und der Femtosekunden-Laserstrahlung vorhanden, sollte sich dies im Transmissions- und Fluoreszenzverhalten zeigen.

Zur Untersuchung der Wechselwirkung wird die Probe 6 aus hochreinem  $\text{CaF}_2$  verwendet, welche bereits zuvor in dieser Arbeit bezüglich ihrer Transmissionseigenschaften charakterisiert wurde. Die Parameter dieser Probe sind in Tabelle 6.6, unterste Zeile, aufgeführt.

#### 6.3.1 Energietransmission

Abbildung 6.9 zeigt die Energietransmission für einen Femtosekunden-Laserstrahl 200 ns bevor (schwarze Kurve) und 200 ns nachdem (rote Kurve) in der Probe 6 mit dem ArF-Laser eine STE-Population aufgebaut worden ist. Die Auswertung erfolgt analog zum vorangegangenen Abschnitt. Die quantitativen Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 6.9 zusammengefasst. Die Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten stimmen gut mit den Ergebnissen des vorherigen Abschnittes überein. Die Bestimmung des Einphotonenabsorptionskoeffizienten  $\alpha$  führt zu unphysikalischen Werten kleiner Null. Dies, und die großen Fehler für  $\alpha$ , liegen in der Methodik der  $\alpha$ -Bestimmung begründet. Die Bestimmung von absoluten Zahlen für die Absorptionskoeffizienten und die dabei auftretenden Fehler sind bereits im vorherigen Abschnitt diskutiert worden. An dieser Stelle steht die Frage im Vordergrund, ob durch die Erzeugung einer STE-Population in der Probe eine Änderung der Absorptionscharakteristika erreicht werden kann. Unabhängig von den Absolutwerten kann durch den Vergleich der in Abbildung 6.9 dargestellten Messungen



**Abb. 6.9:** *Energietransmission eines Femtosekundenlaserpulses (197 nm) in der Probe 6, 200 ns vor (schwarz) bzw 200 ns nach dem Einstrahlen eines ArF-Laserpulses als Funktion der Fluenz  $H$ .*

gezeigt werden, dass eine derartige Veränderung der Absorptionscharakteristika nicht feststellbar ist. Die Einphotonenabsorptionskoeffizienten der beiden Messungen (vor und nach der Erzeugung einer STE-Population in der Probe) unterscheiden sich um  $\Delta\alpha = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  bzw. 12 %. Die Abweichung der beiden Messungen untereinander ist damit deutlich kleiner als der Fehler bei der Bestimmung von  $\alpha$ . Die Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten

**Tab. 6.9:** *Einphotonen- und Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten  $\alpha$  und  $\beta$  in der Probe 6 bei unterschiedlicher Verzögerung der Femtosekunden-Laserstrahlung (197 nm) zur ArF-Laserstrahlung (193 nm).*

Verzögerung [ns]	$\alpha$ [ $10^{-3}/\text{cm}$ ]	$\beta$ [cm/GW]
-200	$-28,9 \pm 21,4$	$4,72 \pm 2,14$
200	$-32,5 \pm 36,5$	$4,64 \pm 2,10$

enten der bestrahlten und unbestrahlten Probe unterscheiden sich um 0,08 cm/GW bzw. weniger als 2 %. Auch diese Abweichung ist deutlich geringer als die Fehlergrenzen der  $\beta$ -Bestimmung. Im Rahmen der Fehlergrenzen ist also keine Veränderung der mit dem Femtosekundenlaser bestimmten Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  und  $\beta$  durch die Erzeugung einer STE-Population mit dem ArF-Laser festzustellen. Die Abweichung der einzelnen Messpunkte gleicher Fluenz der beiden Kurven in Abbildung 6.9 ist im Mittel kleiner als 0,5 %. Die gemessenen Transmissionswerte überlagern sich also für die beiden Verzögerungszeiten sehr gut. Auch die Approximation des Transmissionsverlaufes stimmt für beide Messungen gut überein.

Auf Grundlage dieser Energietransmissionsmessungen mit dem Femtosekundenlaser kann also kein Unterschied zwischen einer mit dem ArF-Laser vorbestrahlten Probe und einer unbehandelten Probe festgestellt werden. Es gibt damit keinen Hinweis auf eine Wechselwirkung der Femtosekundenlaserstrahlung mit den STE in der  $\text{CaF}_2$ -Probe.

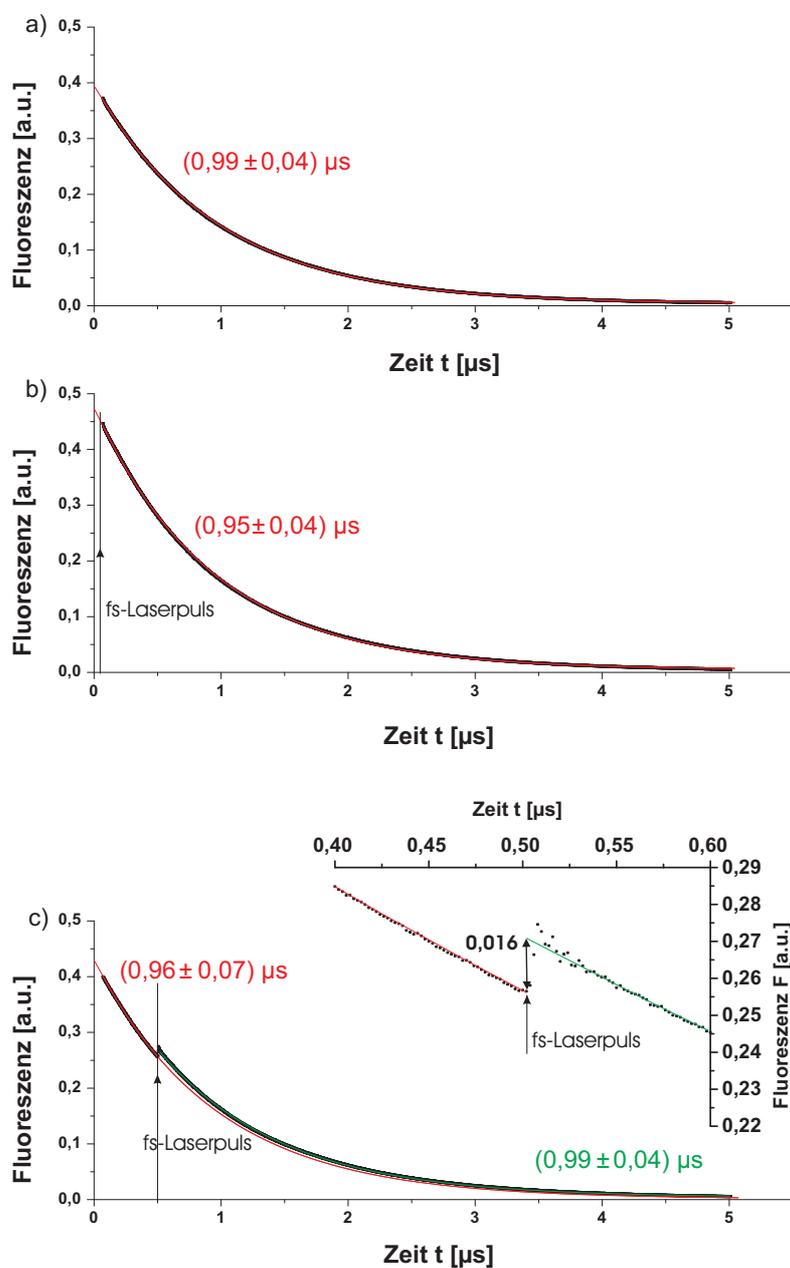
### 6.3.2 Fluoreszenz

Mithilfe von Fluoreszenzmessungen können auch sehr schwache Wechselwirkungen untersucht werden, da sie hintergrundfrei erfolgen und damit eine sehr hohe Empfindlichkeit erreichen.

In Abbildung 6.10 ist der zeitliche Verlauf der STE-Fluoreszenz für eine alleinige Anregung mit einem ArF-Laserpuls der Wellenlänge 193 nm (a) sowie für die kombinierte Anregung durch ArF- und Femtosekunden-Laserpuls zusammen dargestellt. Dabei wurde der Femtosekunden-Laserstrahl mit einer

**Tab. 6.10:** *Ergebnisse der STE-Fluoreszenzmessungen in der  $\text{CaF}_2$ -Probe 6. Das maximale Fluoreszenzsignal  $F_{Max}$ , das Untergrundsignal  $F_0$  sowie die Zeitkonstante  $\tau$  des Abfalls werden zusammen mit ihren Fehlergrenzen aufgeführt. Der Nullpunkt der Berechnungen liegt im Maximum des ArF-Laserpulses ( $t_0 = 0$ ).*

	Datenbereich [ $\mu\text{s}$ ]	$F_0$ [ $10^{-3}$ a.u.]	$F_{Max}$ [a.u.]	$\tau$ [ $10^{-6}\text{s}$ ]
nur ns-Laser	0,07-5	$2,7 \pm 0,1$	$0,395 \pm 0,002$	$0,99 \pm 0,04$
50 ns Verzögerung	0,07-5	$4,9 \pm 0,1$	$0,474 \pm 0,002$	$0,95 \pm 0,04$
0,5 $\mu\text{s}$ Verzögerung	0,07-0,5	$1,4 \pm 0,5$	$0,429 \pm 0,002$	$0,96 \pm 0,07$
	0,525-5	$2,8 \pm 0,1$	$0,267 \pm 0,028$	$0,99 \pm 0,04$



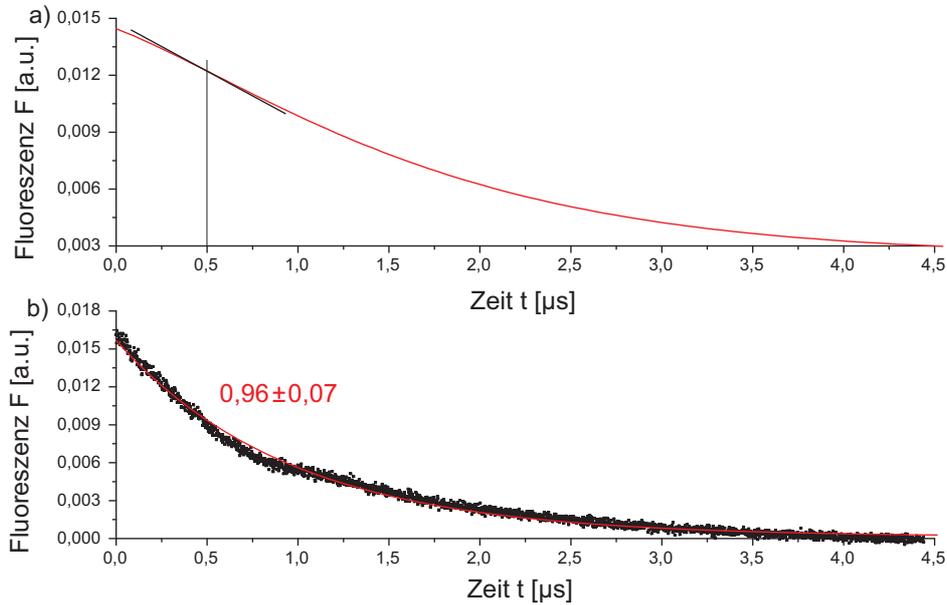
**Abb. 6.10:** Zeitlicher Verlauf der STE-Fluoreszenz der Probe 6 nach der Anregung durch einen ArF-Laserpuls (193 nm) alleine (a), in Kombination mit einem um 50 ns verzögerten (b) und einem um 0,5  $\mu\text{s}$  (c) verzögerten Femtosekunden-Laserpuls (197 nm). Das Inset im unteren Graphen zeigt das Einsetzen der durch den Femtosekunden-Laserpuls angeregten STE-Fluoreszenz.

geringen Verzögerung von 50 ns (b) und mit einer großen Verzögerung von  $0,5 \mu\text{s}$  (c) eingestrahlt. Damit wird der Einfluss des UV-Femtosekunden-Laserpulses sowohl zu Beginn, als auch während STE-Fluoreszenz untersucht. Für alle Messpunkte wurde über je 10 Einzelmessungen gemittelt. Die ersten 70 ns der Messung fließen nicht in die Auswertung ein, um eine Verfälschung durch Streulicht des ArF-Lasers zu vermeiden und sind in den Abbildungen nicht dargestellt. Das sehr schwache Streulicht durch den Femtosekundenlaser ist im Inset von Abbildung 6.10(c) in der größeren Streuung der Messpunkte nach dem Einstrahlen des Femtosekunden-Laserpulses erkennbar. Um hier eine Beeinflussung der Messung zu vermeiden, reicht es aus, die ersten 25 ns nach Einstrahlen des Femtosekunden-Laserpulses nicht in die Auswertung einzubeziehen. Das Abklingverhalten der Fluoreszenz  $F(t)$  wird mit der Funktion eines einfach exponentiellen Zerfalles, approximiert.

$$F(t) = F_0 + F_{Max} * \exp(-(t - t_0)/\tau) \quad (6.9)$$

Der Parameter  $F_0$  beschreibt den Untergrund der jeweiligen Messung,  $t_0$  die zeitliche Verschiebung der Fluoreszenz relativ zum Maximum des ArF-Laserpulses,  $F_{Max}$  das Fluoreszenzsignal zum Zeitpunkt  $t = 0$  ns bzw.  $t = 0,5 \mu\text{s}$  und  $\tau$  die Zeitkonstante, welche die Kinetik des Zerfalls bestimmt. In den nicht berücksichtigten Bereichen  $t = 0$  bis  $0,07$  ns bzw.  $0,500$  bis  $0,525 \mu\text{s}$  wurde der Kurvenverlauf extrapoliert. Bei der in Abbildung 6.10(b) dargestellten Messung ist der Femtosekunden-Laserpuls 50 ns zum ArF-Laserpuls verzögert. Aufgrund der geringen Verzögerung im Vergleich zur Gesamtmesszeit von  $5 \mu\text{s}$  und des geringen Beitrages der Femtosekunden-Laserstrahlung zum gesamten Fluoreszenzsignal (Abb. 6.10(c)) wird in der weiteren Auswertung der Messung b) eine gleichzeitige LIF-Anregung durch ArF- und Femtosekunden-Laserpuls angenommen.

Dagegen werden bei der Verzögerung von  $0,5 \mu\text{s}$  in Abbildung 6.10 (c) die Bereiche vor und nach Einstrahlen des Femtosekunden-Laserpulses getrennt behandelt. Im Bereich von  $70$  ns bis  $0,5 \mu\text{s}$  wird das Abklingen der durch den ArF-Laserpuls angeregten Fluoreszenz genähert und dann über den Bereich von  $0$  bis  $5 \mu\text{s}$  extrapoliert (rote Kurve in Abb. 6.10(c)). Im Bereich größer  $0,5 \mu\text{s}$  wird der Fluoreszenzverlauf für die kombinierte Anregung durch ArF- und Femtosekunden-Laserpulse approximiert (grüne Kurve in Abb. 6.10(c)). Die für den Verlauf der Fluoreszenz entscheidenden Parameter  $F_{Max}$  und  $\tau$  sind zusammen mit ihren Fehlergrenzen in Tabelle 6.10 aufgeführt. Die Fehlerintervalle aller ermittelten Zeitkonstanten überschneiden sich. Im Rahmen der Fehlergrenzen gibt es keinen Unterschied in der Fluoreszenzkinetik zwischen der Anregung mit einem ArF-Laserpuls alleine und der nahezu zeitgleichen Anregung mit einer Kombination aus ArF- und Femtosekunden-Laserpuls. Auch die Anregung einer zusätzlichen STE-Fluoreszenz während



**Abb. 6.11:** *Differenz zwischen der Fluoreszenz durch ArF-Laserbestrahlung und der Fluoreszenz durch Bestrahlung mit ArF- und verzögerten Femtosekunden-Laserpuls. Die beiden verschiedenen Methoden der Differenzbildung werden im Text eingehend erläutert. Die Darstellung beginnt mit dem Einsetzen der Femtosekunden-Laserbestrahlung.*

des Abklingens der durch den ArF-Laserpuls hervorgerufenen Fluoreszenz führt innerhalb der Fehlergrenzen zu keiner messbaren Änderung der Fluoreszenzkinetik.

Der Femtosekunden-Laserpuls kann auch mit bereits bestehenden, durch den ArF-Laserpuls erzeugten STE wechselwirken. Dadurch könnten diese in einen anderen Zustand übergehen, in dem sie nicht mehr zur Lumineszenz beitragen oder mit einer anderen Zeitkonstante fluoreszieren. Das Amplituden-Verhältnis zwischen den durch den ArF-Laserpuls bzw. den Femtosekunden-Laserpuls angeregten Fluoreszenzen kann aus den Pulsenergien und Pulsdauern der verwendeten Laser mit  $F_{ArF}/F_{fs} = 26,6$  abgeschätzt werden. Dies entspricht im Rahmen der Fehlergrenzen dem Verhältnis von  $26,8 \pm 0,6$  zwischen der ArF-Laserfluoreszenz und der Femtosekundenlaserfluoreszenz im Experiment. Eine Fluoreszenzlöschung bei den durch den ArF-Laserpuls erzeugten STE durch den Femtosekunden-Laserpuls kann also vernachlässigt werden.

Um eventuelle Veränderungen der Kinetik zu untersuchen, wird in Abbildung 6.11 auf zwei Arten die Differenz zwischen dem Fluoreszenzverlauf der kom-

binierten Anregung (Abb. 6.10(c)) und dem Fluoreszenzsignal der alleinigen Anregung mit dem ArF-Laser (Abb. 6.10(a)) gebildet. In Abbildung 6.11 a) wird die Differenz zwischen den approximierten Fluoreszenzkurven aus Abbildung 6.10(c) (rote und grüne Kurve) gebildet. Die Kurve hat einen Wendepunkt bei  $t = 0,5 \mu\text{s}$  nach Beginn der Femtosekunden-Lasereinstrahlung und es lässt sich keine Exponentialfunktion für einen Fluoreszenzabfall approximieren. Unsicherheiten bei der Approximation und den Extrapolationen der zugrunde liegenden Kurven lassen hier eine Bestimmung des Fluoreszenzsignals durch eine Differenzbildung nicht zu. In Abbildung 6.11 b) ist die Differenz zwischen der Abklingkurve aus Abbildung 6.10(c) und dem Verlauf aus 6.10(a) dargestellt. Vor Bildung dieser Differenz wurden die Kurven über den Parameter  $F_{Max}$  normiert. Die Kurve zeigt einen deutlichen exponentiellen Abfall. Die Abklingzeit  $\tau = 0,96 \pm 0,07 \mu\text{s}$  stimmt im Rahmen der Fehlergrenzen mit den zuvor bestimmten Zeiten überein. Trotz eines Knicks bei  $t = 0,8 \mu\text{s}$  nach Beginn der Femtosekunden-Lasereinstrahlung zeigt die Kurve den erwarteten Verlauf einer STE-Fluoreszenz. Es ist anzunehmen dass dieser Knick ein Artefakt aus der Differenzbildung der beiden gemessenen Fluoreszenzkurven ist, insbesondere da das aufgetragene Differenzsignal im Maximum nur ca. 6% der Ausgangssignale ausmacht und sich die Fehler beider Abklingkurven hier addieren. Alle ermittelten Abklingzeiten liegen in der gleichen Größenordnung wie der von Lindner bestimmte Wert von  $0,90 \pm 0,05 \mu\text{s}$  [24]. Die Fehlergrenzen von Lindner überlappen mit den Fehlergrenzen der hier vorgestellten Resultate.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gibt es keinen Hinweis auf eine merkliche Wechselwirkung der STE in  $\text{CaF}_2$  mit der 197 nm Femtosekunden-Laserstrahlung oder mit der 193 nm ArF-Exciplex-Laserstrahlung.

# Kapitel 7

## Zusammenfassung und Ausblick

Die Untersuchung von Wechselwirkungen intrinsischer Defekte in  $\text{CaF}_2$ , speziell Self-Trapped Excitons (STE), mit Laserstrahlung im Spektralbereich unter 200 nm war ein wesentliches Ziel dieser Arbeit, insbesondere um mögliche Einflüsse auf Materialuntersuchungen mit ArF-Exciplexlasern zu bewerten. Dazu wurde ein UV-Femtosekunden-Lasersystem (197 nm) verwendet, dessen Pulsdauer mit 350 fs unter der STE-Bildungsdauer von 600 fs liegt.

Da in diesem Spektralbereich keine kommerziellen Lösungen zur Verfügung stehen, wurde dessen Pulsdauer im Rahmen dieser Arbeit durch die Messung der Autokorrelationsfunktion unter Ausnutzung der Zweiphotonenabsorption bestimmt. Hierbei konnte die Dauer der verwendeten UV-Femtosekunden-Laserpulse mit  $\bar{\tau}_{Puls} = 350 \pm 27 \text{ fs}$  bestimmt werden, eine wichtige Voraussetzung für die Auswertung der weiteren Messungen. Darüber hinaus wurde auch ein erweitertes Modell für die Bestimmung der Pulsdauer mittels Zweiphotonenabsorptions-Autokorrelationsmessungen bei hohen Absorptionen von bis zu 35 % erstellt. Für gewöhnlich sind solche Messungen auf niedrige Absorptionen von 10-15 % beschränkt, da ihre „konventionelle“ Auswertung einige Näherungen voraussetzt. Der empirische Zusammenhang zwischen der Stärke der Absorption  $A_S$  und dem Umrechnungsfaktor zwischen Halbwertsbreite der Autokorrelationsfunktion und Pulshalbwertsbreite erscheint als einfache Methode zur Bestimmung der Pulsdauer von UV-Femtosekundenlasern geeignet.

Die Wechselwirkung von UV-Femtosekunden-Laserstrahlung der Wellenlänge 197 nm mit Calciumfluorid-Einkristallen ( $\text{CaF}_2$ ) wurde untersucht und der Zweiphotonenabsorptionskoeffizient verschiedener  $\text{CaF}_2$ -Proben durch Energieabsorptionsmessungen bestimmt. Die Ergebnisse der Messungen an hochreinem  $\text{CaF}_2$  mit  $\bar{\beta} = (4, 35 \pm 1, 62) \cdot 10^{-9} \text{ cmW}^{-1}$  sind am ehesten vergleichbar mit den Resultaten von Mühlig et al., welcher die selben Proben, allerdings mit ArF-Exciplexlasern (Nanosekunden-Laserpulse), vermessen hat. Mit

$\beta_{Muehlig} = (1,70 \pm 0,25) \cdot 10^{-9} \text{ cm/W}$  sind diese Werte um einen Faktor 2,4 kleiner als die hier vorgestellten Ergebnisse. Eine mögliche Ursache für diese Abweichung liegt in der verwendeten Messmethode. Von Mühlig et al. wurde die laserinduzierte Ablenkung (LID) zur Bestimmung der Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten eingesetzt. Damit konnten die Einflüsse von Oberflächeneffekten ausgeklammert werden. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wurden nur Fresnel-Verluste an den Probenoberflächen in der Auswertung berücksichtigt, nicht aber zusätzliche Oberflächeneffekte wie z.B. Streuung. Es ist daher anzunehmen, dass die in dieser Arbeit bestimmten Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten, im Einklang mit den Resultaten von Mühlig et al. eine systematische Abweichung zu höheren Werten aufweisen. Eine Vergleichbarkeit zu den Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen ist nur begrenzt gegeben, da diese Arbeiten an anderen  $\text{CaF}_2$ -Proben unterschiedlicher Hersteller und Qualität sowie mit verschiedenen Bestimmungsmethoden durchgeführt wurden. Die Resultate reichen dabei von  $\beta = 0,14 \cdot 10^{-9} \text{ cmW}^{-1}$  bis  $\beta = 4,31 \cdot 10^{-9} \text{ cmW}^{-1}$ .

Neben hochreinen  $\text{CaF}_2$ -Proben wurden auch solche mit Natrium-Verunreinigungen verschiedener Stärke untersucht. Wobei in der vorliegenden Arbeit im Rahmen der Fehlergrenzen gleiche Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten ( $\bar{\beta} = (4,01 \pm 1,15) \cdot 10^{-9} \text{ cmW}^{-1}$ ) ermittelt wurden. Mühlig et al. berichtet dagegen von steigenden Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten mit zunehmender Natrium-Konzentration des Probenmaterials. Eine mögliche Ursache dieser Abhängigkeit der Zweiphotonenabsorption von der Natrium-Konzentration in den Messungen von Mühlig et al. ist eine mehrstufige Wechselwirkung des ArF-Exciplexlasers mit sogenannten  $M_{Na}$ -Zentren, durch Natrium-Verunreinigungen stabilisierte Defekte im  $\text{CaF}_2$ . Die Pulsdauer des in der vorliegenden Arbeit verwendeten UV-Femtosekunden-Lasersystems ist im Gegensatz zu den Laserpulsen eines ArF-Exciplexlasers so kurz, dass die Bestrahlung bereits beendet ist, bevor dieser mehrstufige Wechselwirkungsprozess mit dem  $M_{Na}$ -Zentrum wirksam werden kann.

Zur Untersuchung von Wechselwirkungen der Self-Trapped Excitons (STE) in Calciumfluorid mit Laserstrahlung im Spektralbereich unter 200 nm wurde in einem Teststrahlexperiment mit den Nanosekunden-Laserpulsen eines ArF-Exciplexlasers ( $\lambda = 193 \text{ nm}$ ,  $H = 143 \text{ mJ/cm}^2$ ) eine STE-Population ( $n_{STE} = (1,1 \cdot 10^{13})$ ) in hochreinem  $\text{CaF}_2$  erzeugt und anschließend mit UV-Femtosekunden-Laserpulsen untersucht. Dies ist ungefähr die 30-fache Anzahl von STE, welche mit den UV-Femtosekunden-Laserpulsen ( $\lambda = 197 \text{ nm}$ ,  $H = 164 \mu\text{J/cm}^2$ ) erzeugt werden konnte. In Energietransmissionsmessungen wurden festgestellt, dass sich das Transmissionsverhalten von  $\text{CaF}_2$  bei Bestrahlung mit 197 nm Femtosekunden-Laserstrahlung nicht durch zuvor erzeugte STE-Populationen verändert. Die Unterschiede in der Trans-

mission zwischen bestrahltem und unbestrahltem Material betragen im Mittel nur  $\overline{\Delta A} = 0,0037$ , also weniger als 0,5 %. Auch die Ein- und Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten stimmten im Rahmen der Fehlergrenzen überein. Hier betrug die Abweichung  $\Delta\alpha = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{cm}^{-1}$  ( $\Delta\alpha/\alpha = 12 \%$ ) bzw.  $\Delta\beta = 0,08 \cdot 10^{-9} \text{cm/W}$  ( $\Delta\beta/\beta = 2 \%$ ). In allen Fällen war die Abweichung zwischen den Messungen mit bestrahlter und unbestrahlter Probe kleiner als die Fehlergrenzen der jeweiligen Messungen. Um auch sehr schwache Wechselwirkungen nachzuweisen, wurde zusätzlich zeitaufgelöst die Fluoreszenz der STE untersucht. Diese Fluoreszenz wurde parallel mit Femtosekunden- und Nanosekunden-Laserpulsen angeregt. Durch variable zeitliche Verzögerungen zwischen den beiden Laserpulsen wurde geprüft, ob der eingestrahlte Femtosekunden-Laserpuls das Fluoreszenzverhalten der durch den Nanosekunden-Laserpuls erzeugten STE verändert. Eine Analyse der Fluoreszenzdaten zeigte, dass die Zerfallskinetik der STE mit  $\tau = 0,97 \pm 0,04 \mu\text{s}$  nicht beeinflusst wurde. Eine Fluoreszenzlöschung bei den durch den ArF-Laserpuls erzeugten STE durch den Femtosekunden-Laserpuls konnte vernachlässigt werden.

Auf Grundlage der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse gibt es keine Hinweise auf eine starke Wechselwirkung zwischen den STE in  $\text{CaF}_2$  und 197 nm Femtosekunden-Laserstrahlung. Daher kann angenommen werden, dass die Absorption von 193 nm ArF-Exciplex-Laserstrahlung durch STE vernachlässigbar ist, obwohl sie während des 20 ns langen Laserpulses möglich wäre.

Die in der vorliegenden Arbeit diskutierten Ergebnisse liefern Ansätze für eine Reihe von weiterführenden Untersuchungen. Der nächste Schritt im Rahmen der Pulsdauerbestimmung mithilfe der Zweiphotonenabsorptions-Autokorrelationsmessung bei hohen Intensitäten ist es, den in der vorliegenden Arbeit diskutierten funktionalen Zusammenhang zwischen der Stärke der Absorption einer Autokorrelationsfunktion und dem Umrechnungsfaktor zwischen Halbwertsbreite der Autokorrelationsfunktion und Pulshalbwertsbreite anhand weiteren Untersuchungen zu bestätigen. Darüber hinaus ist es möglich, mit diesen Messungen den Puls weiter zu charakterisieren, da bei höheren Absorptionen die gemessene Autokorrelationsfunktion eine Überlagerung von Autokorrelationsfunktionen verschiedener Ordnungen darstellt. Mit der Bestimmung einer höheren Ordnung durch mehrere aufeinander folgende Messungen, können weitere Informationen, z.B. über die Symmetrie des Laserpulses, gewonnen werden.

Die hier vorgestellten Untersuchungen zur Absorption von UV-Femtosekunden-Laserpuls in  $\text{CaF}_2$  werden in Zukunft durch zusätzliche Messungen mit dem LID-Verfahren ergänzt. Somit können Oberflächeneffekte wie z.B. Oberflächenabsorptionen und Streuverluste bei der Bestimmung des Zweiphoto-

nenabsorptionskoeffizienten ausgeklammert werden. Diese Messungen werden zeigen, ob die in dieser Arbeit festgestellte Abweichung des Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten zwischen den Messungen mit 197 nm Femtosekunden-Laserstrahlung und 193 nm Nanosekunden-Laserstrahlung ihre Ursache im Absorptionsverhalten des Materials hat oder in der Messmethode begründet liegt. Weiterführende Untersuchungen der STE-Fluoreszenz bei kombinierter Anregung mit UV-Nanosekunden- und Femtosekundenlaserstrahlung können darüber hinaus weitere Informationen über Eigenschaften der STE in  $\text{CaF}_2$  liefern. Durch Messungen mit variablen Verzögerungszeiten zwischen den Nanosekunden- und Femtosekunden-Laserpulsen kann das Verhältnis zwischen STE-Fluoreszenz durch Nanosekundenanregung und STE-Fluoreszenz durch Femtosekundenanregung verändert werden.

Weitere zukünftige Messungen sollten darüber hinaus bei tiefen Temperaturen erfolgen, so dass weniger Phononen angeregt sind. Dabei könnten auch Unterschiede zwischen verschiedenen Konfigurationen der STE in  $\text{CaF}_2$  messbar werden.

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Kristallstruktur des $\text{CaF}_2$ . . . . .	7
2.2	Bandstruktur des $\text{CaF}_2$ . . . . .	9
2.3	Struktur möglicher STE-Konfigurationen in $\text{CaF}_2$ . . . . .	12
3.1	Blockschema des Experimentellen Aufbaus . . . . .	15
3.2	Blockschema der Prozesssteuerung und Datenerfassung . . . . .	19
3.3	Numerisch berechnete Energietransmission $T_{TPA}$ . . . . .	21
3.4	Optischer Aufbau zur Messung der Autokorrelationsfunktion . . . . .	22
3.5	Optischer Aufbau der Teststrahlexperimente . . . . .	23
4.1	Autokorrelationsmessungen mit einem 197 nm Femtosekundenlaser . . . . .	25
4.2	Autokorrelationsmessungen mit 197 nm Femtosekundenlaser bei unterschiedlichen Laserpulsenergien . . . . .	26
4.3	197 nm Femtosekunden-Laserenergieeintransmission verschiedener $\text{CaF}_2$ -Proben als Funktion der Laserpulsenergie . . . . .	28
4.4	197 nm Femtosekunden-Laserenergieeintransmission bei zusätzlicher Einstrahlung eines 193 nm ArF-Laserpulses . . . . .	29
4.5	Zeitlicher Verlauf der STE-Fluoreszenz bei verschiedenen Anregungsarten . . . . .	30
5.1	Relative Abweichung der Reihenentwicklung vom tatsächlichen Transmissionsverlauf für eine steigende Anzahl von Entwicklungsgliedern . . . . .	33
5.2	Schematische Darstellung des Programmablaufes zur Pulsdauerbestimmung bei nichtlinearen Autokorrelationsfunktionen . . . . .	35
5.3	Darstellung einer mit dem vorgestelltem Modell berechneten Autokorrelationsfunktion bei niedrigen Absorptionen . . . . .	37
5.4	Darstellung dreier mit dem vorgestellten Modell berechneten Autokorrelationsfunktionen mit verschiedenen maximalen Absorptionen . . . . .	38

6.1	Autokorrelationsfunktionen der 197 nm Femtosekundenlaserpulsse . . . . .	43
6.2	Autokorrelationsfunktionen der 197 nm Femtosekundenlaserpulsse bei unterschiedlichen Pumpimpulsenergien . . . . .	45
6.3	Autokorrelationsfunktion der 197 nm Femtosekundenlaserpulsse bei unterschiedlicher Ausgangsenergie des FemtosekundenLasersystems . . . . .	47
6.4	Methoden-Vergleich . . . . .	50
6.5	Energieretransmission $T_E$ der $\text{CaF}_2$ -Proben 1 - 6 . . . . .	53
6.6	Fluoreszenz der STE als Maß der Zweiphotonenanregung von $\text{CaF}_2$ bei 15 K . . . . .	57
6.7	Zweiphotonenabsorptionskoeffizient $\beta$ verschiedener $\text{CaF}_2$ - Proben, aufgetragen über den Natriumgehalt der Proben . . . . .	59
6.8	Bildungs- und Relaxationsmodell von $M_{Na}$ -Zentren in $\text{CaF}_2$ . . . . .	60
6.9	Energietransmission eines Femtosekundenlaserpuls (197 nm) in der Probe 6 . . . . .	63
6.10	Zeitlicher Verlauf der STE-Fluoreszenz . . . . .	65
6.11	Differenz zwischen der Fluoreszenz durch ArF-Laserbestrahlung und der Fluoreszenz durch Bestrahlung mit ArF- und verzögerten Femtosekunden-Laserpulsen . . . . .	67

# Tabellenverzeichnis

2.1	Physikalische Kenngrößen des CaF <sub>2</sub> . . . . .	6
3.1	Lichtwellenlängen des Femtosekunden-Lasersystems . . . . .	16
3.2	Eingesetzte Leistungs - und Pulsenergiemessgeräte . . . . .	17
4.1	CaF <sub>2</sub> -Proben-Charakteristika . . . . .	27
5.1	Umrechnungsfaktoren $\tau_{AKF}/\tau_{Puls}$ für verschiedene Pulsformen	34
5.2	Halbwertsbreiten $\tau_{AKF}$ der in Abbildung 5.4 dargestellten Autokorrelationskurven . . . . .	39
6.1	Ergebnisse der in der Abbildung 6.1 dargestellten Bestimmung der Autokorrelationsfunktion . . . . .	42
6.2	Ergebnisse der in Abbildung 6.2 dargestellten Messungen zur Bestimmung der Autokorrelationsfunktion . . . . .	44
6.3	Ergebnisse der in Abbildung 6.3 dargestellten Bestimmung der Autokorrelationsfunktion . . . . .	46
6.4	Ergebnisse der Pulsdauerbestimmung mithilfe von Gleichung 6.5 und der Berechnung mit dem in Kapitel 5 diskutierten Modell . . . . .	49
6.5	Parameter des funktionalen Zusammenhanges zwischen Quotient $\tau_{AKF}/\tau_{Puls}^{Sim}$ und der summierten Absorption $A_S$ . . . . .	51
6.6	Einphotonen- und Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten $\alpha$ und $\beta$ aller sechs Proben unter Femtosekunden-Laserbestrahlung bei 197 nm . . . . .	54
6.7	Literaturwerte des Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten $\beta$ von CaF <sub>2</sub> . . . . .	55
6.8	Zeitkonstante $k_6$ und Zerfallszeit $\tau_6$ der $M_{Na}^{**}$ -Relaxation für verschiedene Anregungswellenlängen . . . . .	61
6.9	Einphotonen- und Zweiphotonenabsorptionskoeffizienten $\alpha$ und $\beta$ in der Probe 6 . . . . .	63
6.10	Ergebnisse der STE-Fluoreszenzmessungen in der CaF <sub>2</sub> -Probe 6	64

# Literaturverzeichnis

- [1] Ronse, K., P. Jansen, R. Gronheid, E. Hendrickx, M. Maenhoudt, V. Wiaux, A.M. Goethals, R. Jonckheere und G. Vandenberghe: *Lithography Options for the 32 nm Half Pitch Node and Beyond*. IEEE Trans. Circuits Syst. I, 56(8):1884–1891, 2009.
- [2] Zimmerman, P. A.: *Extension options for 193 nm immersion lithography*. J. Photopolym. Sci. Technol., 22:625–634, 2009.
- [3] *ISC 2010: Intel stellt neuen Produktplan für das High Performance Computing Segment vor*. Pressemitteilung Intel Corp., Hamburg, Mai 2010.
- [4] *Hynix Strengthens its NAND Flash Business - Begins Mass Producing 20nm Class Technology 64 Gb NAND Flash*. Pressemitteilung Hynix Semiconductor Inc., Seoul, August 2010.
- [5] *Toshiba launches 24nm process NAND flash memory*. Pressemitteilung Toshiba Corp., Tokyo, August 2010.
- [6] Hand, A.: *EUV lithography cannot come soon enough*. EDN.com: Information, News, & Business Strategy for Electronics Design Engineers, Juni 2010.
- [7] *Deutsche Agenda Optische Technologien für das 21. Jahrhundert*. VDI-Technologiezentrum, Düsseldorf, 2000.
- [8] Lucas, J., F. Smektala und J.L. Adam: *Fluorine in optics*. J. Fluorine Chem., 144(2):113–118, 2002.
- [9] Sheppard, L.M.: *UV Optics: Optical Old-Timer Finds a New Niche - Calcium fluoride springs out of the IR to open a window for deep-UV semiconductor lithography*. Photonics Spectra, 33:130, 1999.
- [10] Nathan, V. und A.H. Guenther: *Review of multiphoton absorption in crystalline solids*. J. Opt. Soc. Am. B, 2(2):294–315, 1985.

- [11] Landolt-Börnstein: *Neue Serie III 7a*. Springer, Berlin, 1985.
- [12] Becher, P.F. und S.W. Freiman: *Crack propagation in alkaline-earth fluorides*. J. Appl. Phys., 49:3779, 1978.
- [13] Kittel, C.: *Introduction to solid state physics, 4. ed.* John Wiley & Sons, New York, 1971.
- [14] Madelung, O.: *Festkörpertheorie I - Elementare Anregungen*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1972.
- [15] Ma, Y. und M. Rohlfing: *Quasiparticle band structure and optical spectrum of CaF<sub>2</sub>*. Phys. Rev. B, 75:205114, 2007.
- [16] Hedin, L.: *New method for calculating 1-particle greens function with application to electron-gas problem*. Phys. Rev., 139:A796, 1965.
- [17] Fetter, A. und J.D. Walecka: *Solid State Physics: Advances in Research and Application*, Kapitel Effects of electron-electron and electron-phonon interactions on the one-electron state of solids. Academic Press, New York, 1969.
- [18] Hybertsen, M.S. und S.G. Louie: *Electron correlation in semiconductors and insulators - band-gaps and quasi-particle energies*. Phys. Rev. B, 34:5390, 1986.
- [19] Rudloff, G.W.: *Far-ultraviolet reflectance spectra and the electronic structure of ionic crystals*. Phys. Rev. B, 5:662, 1972.
- [20] Fetter, A. und J.D. Walecka: *Quantum Theory of Many Particle Systems*. McGraw-Hill, San Francisco, 1971.
- [21] Rohlfing, M. und S.G. Louie: *Electron-hole excitations and optical spectra from first principles*. Phys. Rev. B, 62:4927, 2000.
- [22] Williams, R.T., M.N. Kabler, W. Hayes und J.P. Stott: *Time-resolved spectroscopy of self-trapped excitons in fluorides of alkaline-earth metals under pulsed electron irradiation*. Phys. Rev. B, 14:725, 1976.
- [23] Call, P.J., W. Hayes und M.N. Kabler: *Optical detection of exciton EPR in fluorite crystals*. J. Phys. C, 8:L60–L62, 1975.
- [24] Lindner, R.: *Bildungs- und Relaxationsdynamik von Self-Trapped-Excitons in Erdalkalifluoriden*. Dissertation, FU Berlin, 2000.

- [25] Triebel, W.: *Zu meßmethodischen Problemen der Testimpuls-Absorptionsspektroskopie im Pikosekundenbereich und deren Anwendung auf Untersuchungen photophysikalischer und photochemischer Prozesse in organischen Molekülen*. Dissertation, FSU Jena, 1980.
- [26] Diels, J. C. und W. Rudolph: *Ultrashort Laser Pulse Phenomena - Second Edition*. Academic Press, San Diego, 2006.
- [27] Schubert, M. und B. Wilhelmi: *Einführung in die nichtlineare Optik, Bd. 1*. BSB B. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1971.
- [28] Schubert, M. und B. Wilhelmi: *Einführung in die nichtlineare Optik, Bd. 2*. BSB B. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1971.
- [29] Mühlig, C., W. Triebel, H. Stafast und M. Letz: *Influence of Na-related defects on ArF laser absorption in CaF<sub>2</sub>*. Appl. Phys. B, 99(3):525–533, 2010.
- [30] Bincheng, Li, Xiong Shengming, Zhang Yundong, S. Martin und E. Welsch: *Nonlinear absorption measurement of UV dielectric components by pulsed top-hat beam thermal lens*. Opt. Commun., 244:367–376, 2005.
- [31] Görling, Ch., U. Leinhos und K. Mann: *Surface and bulk absorption in CaF<sub>2</sub> at 193 and 157 nm*. Opt. Commun., 249:319–328, 2005.
- [32] Kittelmann, O. und J. Ringling: *Intensity-dependent transmission properties of window materials at 193-nm irradiation*. Opt. Lett., 19:2053, 1994.
- [33] Mühlig, Ch., H. Stafast, W. Triebel, Th. Zeuner, Ch. Karras und M. Letz: *Influence of Na-related defects on DUV nonlinear absorption in CaF<sub>2</sub>: Nanosecond versus femtosecond laser pulses*. Proc. SPIE, 7504:01, 2009.
- [34] Slattery, S.A. und D. N. Nikogosyan: *Two-photon absorption at 211 nm in fused silica, crystalline quartz and some alkali halides*. Appl. Phys. B, 228:127–131, 2003.
- [35] Tsujibayashi, T., M. Watanabe, O. Arimota, M. Itoh, S. Nakanishi, H. Itoh, S. Asaka und M. Kamada: *Two-photon excitation spectra of exciton luminescence in CaF<sub>2</sub> obtained by using synchrotron radiation and laser*. J. Lumin., 87-89:254–256, 2000.

- [36] Tsujibayashi, T., K. Toyoda, S. Sakuragi, M. Kamada und M. Itoh: *Spectral profile of the two-photon absorption coefficients in  $\text{CaF}_2$  and  $\text{BaF}_2$* . Appl. Phys. Lett., 80(16):2883–2885, 2002.
- [37] Karras, C.:  *$M_{\text{Na}}$ -Defektzentren in  $\text{CaF}_2$ -Einkristallen: Kombinierte fs-Laserpulsanregung bei 785 nm, 392 nm und 262 nm*. Diplomarbeit, FSU Jena, 2010.
- [38] Mühlig, C.: *Zur Absorption gepulster ArF-Laserstrahlung in hochtransparenten optischen Materialien*. Dissertation, FSU Jena, 2005.

## Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unzulässiger Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Art und Weise unentgeltlich geholfen:

1. Prof. Dr. H. Stafast

Diskussion der inhaltlichen Schwerpunkte sowie der Interpretation

2. Prof. Dr. W. Triebel

Diskussion der Interpretation

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Die geltende Prüfungsordnung der Physikalisch- Astronomischen Fakultät ist mir bekannt. Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Jena, den 20. Dezember 2010

---

Marco Franke

# Lebenslauf

Marco Franke

Geburtsdatum: 13.08.1980

Geburtsort: Gronau/Wesf.

## Ausbildung

---

Von 09/91 - bis 05/00      Werner-von-Siemens-Gymnasium Gronau

26.05.2000                  Abitur

Von 10/01 - bis 09/06      Friedrich-Schiller-Universität Jena  
- Studium der Physik

28.09.2006                  Physik-Diplom

Seit 10/06                    Friedrich-Schiller-Universität Jena  
- Promotion zur Erlangung des  
akadem. Grades Dr. rer. nat.

## Tätigkeiten

---

Von 10/06 bis 12/10        Institut für Photonische Technologien e.V.  
- Wissenschaftlicher Mitarbeiter

Von 10/08 - bis 03/09      Laser Research Institute der Stellenbosch  
University, Südafrika  
- Forschungsstipendiat des DAAD

Jena, den 20. Dezember 2010

---

Marco Franke

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Prof. Dr. Herbert Stafast für seine ausgezeichnete Betreuung meiner Dissertation, sowie für die langen und ergiebigen Diskussionen und hilfreichen Tipps.
- Prof. Dr. Wolfgang Triebel, Dr. Wolfgang Paa und Dr. Christian Mühlig für die unzähligen wertvollen Diskussionen sowie nützlichen Anregungen.
- Dr. Joachim Bergmann für seine große Unterstützung bei fachlichen Fragen aller Art, sowie seine ständige Bereitschaft zur Wartung und Justage des Lasersystems.
- Dirk Müller, Anett Gawlik und Simon Bublitz für die unzähligen kleinen und großen Hilfen und vor allem einem lustigen Büroalltag .
- Thomas Zeuner, Frank Garwe, Christian Karas und Per Heisel für die interessanten Gespräche und die gute Unterstützung im Labor.
- Den Mitarbeitern der Werkstatt, insbesondere Dietmar Hayn, für die schnelle Fertigstellung aller Aufträge in stets sehr hoher Qualität.
- Allen weiteren Kollegen für die angenehme Arbeitsatmosphäre.
- Meiner Frau Nicole für ihre Unterstützung und vor allem dafür, dass sie ertrug, dass ich den Kopf zu oft und zu lange mit dieser Arbeit voll hatte.
- Meiner Familie, insbesondere meinen Großeltern und meinem Patenonkel, dafür das sie mich in meinen Entschlüssen stets unterstützt und bestärkt haben.