

**Strukturierung von Zinkoxid-Dünnschichten mittels
Zweistrahlanordnung unter Ausnutzung einer
Excited-State-Absorption**

**Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades**

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)



**FRIEDRICH-SCHILLER-
UNIVERSITÄT
JENA**

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

von M.Sc. Christoph Wenisch
geboren am 19.01.1989 in Rudolstadt

Gutachter

1. Prof. Dr.-Ing. habil. Frank A. Müller (FSU Jena)
2. Prof. Dr. techn. Dipl. Ing. Udo Klotzbach (HTW Dresden)
3. Prof. Dr. rer. nat. habil. Carsten Ronning (FSU Jena)

Tag der Disputation: 02.11.2021

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit demonstriert die ns-laserpulsgestützte Excited State Absorption (ESA)-basierte Bearbeitung von Zink(II)-oxid-Dünnschichten mit Schichtdicken im Bereich von 50 – 300 nm auf unterschiedlich kristallografisch orientierten Quarz- sowie kristallinen Saphir- und amorphen Quarzglas-Substraten mithilfe einer gegenläufigen Zweistrahlordnung. Ziel war dabei die Abtragseffizienz gegenüber der Einzelstrahlbearbeitung durch verringerte Pulsfluenzen zu steigern und zusätzlich die Strukturierungsqualität zu verbessern. Für den ESA-basierten Abtrag wurde zur optischen Anregung die Strahlung eines Lasers mit Photonenergien E_p verwendet, welche die optische Bandlückenenergie E_{BL} übersteigt und somit Elektronen in das Leitungsband (LB) anregt, die daraufhin partiell in Defektniveaus relaxieren. Dies ermöglicht die transiente Einphotonenabsorption der Strahlung eines zweiten räumlich und zeitlich überlagerten Laserspulses mit $E_p < E_{BL}$, indem Elektronen ausgehend von Defektniveaus in das LB angeregt werden. Unter Verwendung verschiedener ESA-Wellenlängen im sichtbaren Spektralbereich von $\lambda_{ESA} = 410 - 600$ nm stellte sich $\lambda_{ESA} = 450$ nm als optimal für die ESA-basierte Bearbeitung heraus, da dessen erhöhtes E_p eine Absorption ausgehend von einer Vielzahl geeigneter Defektniveaus ermöglicht. Zur Quantifizierung der Effizienzsteigerung wurde ein Modell entwickelt, das anhand der pulsfluenzabhängigen Größe der Abtragsstrukturen den Vergleich zum Einzelstrahlabtrag ermöglicht. Zur detaillierten Analyse des ESA-Prozesses und der Bestimmung optimaler Bearbeitungsparameter wurde ein weiteres Modell entwickelt, das den zeitlichen Ablauf des Prozesses beschreibt und den Einfluss der durch den Pump-Puls induzierten Temperaturerhöhung minimiert. Damit konnte neben dem Abtrag unterschiedlich dicker Schichten zusätzlich die Abtragsqualität durch Minimierung von Schmelzstrukturen gesteigert und noch bei zeitlichem Pulsversatz im μ s-Bereich eine Ablation erzielt werden. Der größte Abtrag wurde beim Auftreffen des ESA-Lasers wenige ns nach optischer Pump-Anregung generiert, da somit eine Verteilung der durch den Pump-Puls generierten Ladungsträger und die induzierte Temperaturerhöhung für optimale transiente ESA innerhalb des Abtragsvolumens ermöglicht wird. In Abhängigkeit der Schichtdicke erreicht diese Energie die Schicht-Substrat-Grenzfläche nach wenigen ns und durch die erhöhte Defektdichte wird somit die effiziente und vollständige Ablation der Schicht durch die im Grenzflächenbereich auftreffende ESA-Strahlung ermöglicht. Der Großteil der Untersuchungen konzentrierte sich auf die Erzeugung von Spotstrukturen und die Verwendung einzelner Pulse des Pump- und ESA-Lasers. Durch Überlagerung einer definierten lateralen Probenbewegung und unter Verwendung mehrerer Laserpulse wurde ebenfalls die großflächige Strukturierung der Schicht demonstriert.

Abstract

The present work demonstrates the ns-laser pulse assisted excited state absorption (ESA)-based processing of Zinc(II)-oxide thin films with a layer thickness of 50 – 300 nm on crystallographically differently oriented quartz-, as well as crystalline sapphire-, and amorphous fused silica substrates using a dual laser beam setup. The goal was to achieve an ablation efficiency improvement compared to single-beam ablation by decreasing the required pulse fluences. For the ESA-based ablation, the optical excitation with radiation of a laser with photon energies E_p above the optical band gap energy E_{BL} was used to excite electrons into the conduction band (LB), which then partially relax into defect-levels. This allows the transient single-photon absorption of radiation of a second spatially and temporally aligned laser pulse with $E_p < E_{BL}$, exciting electrons to the LB from these defect-levels. By utilizing different ESA-wavelengths in the visible spectrum with $\lambda_{ESA} = 410 - 600$ nm, $\lambda_{ESA} = 450$ nm was determined as the most effective wavelength for the ESA-based ablation due to the increased E_p , allowing the absorption from an increased number of suitable defect-levels. To quantify the efficiency improvements, a model was developed to allow for a comparison with single-beam ablation by determining the pulse fluence dependent size of the ablated structures. For a more detailed analysis of the ESA-based dual-beam process and to determine optimal processing parameters, a second model was developed to describe the temporal process and the impact of the temperature increase by the pump-pulse. In addition to ablation of variable ablation depths, the ablation quality was improved by decreasing resolidified molten structures and an ablation was achieved even with a temporal pulse delay in the μ s-range. The largest ablation was achieved when the ESA-beam reached the sample a few ns after optical pump excitation, as the generated carriers and induced heat of the pump-pulse can homogeneously dissipate inside the ablated area for optimal transient ESA conditions. In dependence of the layer thickness, the energy reaches the layer-substrate-interface a few nanoseconds after pump excitation and the increased defect concentration in this interface area allows for an efficient ablation of the entire layer by the ESA-radiation. The majority of the analysis focused on the generation of spot-structures using single pulses of the pump- and ESA-laser. By implementing a defined lateral motion of the sample and using several laser pulses, a large-scale areal structuring of the thin films was demonstrated as well.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielstellung	3
2	Laserbasierte Materialbearbeitung	5
2.1	Excited State Absorption	7
2.1.1	Prinzip und Prozessabläufe	7
2.1.2	Historische Entwicklung der ESA-basierten Materialbearbeitung	9
2.2	ZnO-Substrat-Materialsystem	13
2.3	Charakteristische Eigenschaften von dünnen Schichten	16
2.3.1	Optische Eigenschaften	16
2.3.2	Optische Bandlücke und Urbach-Energie	19
2.3.3	Kristallstruktur und Kristallitgröße	19
3	Experimentelle Durchführung	21
3.1	Probenübersicht und Präparation	21
3.2	Lasermaterialbearbeitungsanlage	21
3.2.1	Pump-Laser	22
3.2.2	ESA-Laser	24
3.2.3	Ausrichtung und Positionierung der Proben	25
3.2.4	Zeitliche Abstimmung der Pulse	26
3.3	Probencharakterisierung	27
3.3.1	Optische Charakterisierung	27
3.3.2	Kristallografische Analyse	28
3.3.3	Topografie der Abträge, Abtragsschwellen und Strahldurchmesser	28
3.4	Versuchsplan der Einzelstrahl- und ESA-basierten Zweistrahlbearbeitung	29
4	Charakterisierung der ZnO-Ausgangsschichten	31
4.1	Optische Eigenschaften und Schichtdicken	31
4.2	Emission	37
4.3	Kristallstruktur	41

5 Einzelstrahlbearbeitung	44
5.1 Bearbeitung mittels Pump-Laserstrahlung.....	45
5.2 Bearbeitung mittels ESA-Laserstrahlung.....	50
6 ESA-basierte Zweistrahlbearbeitung	57
6.1 Variation der Pulsenergie.....	58
6.2 Effektive Strahldurchmesser und Abtragsschwellen	65
6.3 Effizienzanalyse	68
6.4 Zeitlicher Pulsversatz.....	70
6.5 Linienförmiger und flächiger Abtrag.....	89
7 Zusammenfassung und Ausblick.....	98
8 Literaturverzeichnis.....	101
A Anhang	119
A.1 Δt -abhängige ESA-Bearbeitung der Proben QG ²⁰⁰ , SA ¹⁵⁰ und SA ³⁰⁰	119
A.2 ESA-basierte Bearbeitung unter Verwendung von $\lambda_{ESA} = 410$ nm	123
A.3 Zusätzliche Messwerte und Parameter.....	124
Abkürzungsverzeichnis.....	129
Symbolverzeichnis	130
Abbildungsverzeichnis	132
Tabellenverzeichnis.....	138
Danksagung.....	140
Ehrenwörtliche Erklärung	141
Wissenschaftliche Veröffentlichungen und Vorträge	142

1 Einleitung und Zielstellung

Bei der Konzeptionierung funktioneller Bauteile ist die Oberflächenbehandlung seit jeher ein essenzieller Prozessschritt der, vorangetrieben durch stetig sinkende Strukturgrößen¹⁻⁴ und Fortschritte in der Dünnschichttechnologie,⁵⁻⁷ zunehmend an Bedeutung gewinnt. Dabei spielen neben der aus ökonomischer Sicht wichtigen Skalierbarkeit und zeitlichen Prozessoptimierung auch die Präzision, Reproduzierbarkeit und vor allem ökologische Aspekte eine ebenso wichtige Rolle.⁸⁻¹¹ Aus diesem Grund haben sich in den letzten Jahrzehnten in einer Vielzahl industrieller Anwendungen Laser für die Bearbeitung aller Materialklassen etabliert,¹²⁻¹⁶ da diese effizient und flexibel an die vielfältigen Anforderungen angepasst werden können¹⁷⁻²³ und damit minimale Fehlertoleranzen, geringste Strukturgrößen und maximale Aspektverhältnisse ermöglichen.²⁴⁻²⁶ Um mit der rasant steigenden Nachfrage und gehobenen Anforderungen Schritt zu halten, sind stetige Fortschritte in der Effizienz und Leistung der Systeme unerlässlich²⁷⁻³⁰ und lassen dabei den notwendigen Aufwand und damit verbundene Kosten rasant ansteigen.³¹⁻³³ Da hierbei eine einfache Skalierung der bisher etablierten Prozesse nicht ausreicht um den täglich steigenden Bedarf an immer leistungsstärkeren Technologieprodukten zu decken, ist ein Umschwenken auf neue Fertigungsmethoden unabdingbar.³⁴⁻³⁶

Um dem Trend steigender Kosten, Ressourcen- und Energieverbrauchs entgegenzuwirken, wird in der vorliegenden Arbeit eine Methode zur direkten Laserstrukturierung von Halbleitern unter Ausnutzung einer Excited State Absorption (ESA) demonstriert.³⁷⁻³⁹ Bei der ESA werden bereits energetisch über dem Valenzband (VB) lokalisierte Ladungsträger in höhere Energiezustände angeregt.^{40,41} Der entwickelte ESA-basierte Strukturierungsprozess mittels gegenläufiger Zweistrahlanregung durch ns-Laserpulse verwendet Photonenenergien E_p oberhalb der optischen Bandlückenenergie E_{BL} , um freie Ladungsträger im Leitungsband (LB) einer Zink(II)-oxid (ZnO)-Dünnschicht zu generieren und zusätzlich die Besetzungsdichte der Defektniveaus zu erhöhen.⁴² Dadurch wird die transiente Absorption des zweiten Lasers mit $E_p < E_{BL}$ und damit eine definierte Bearbeitung unter Ausnutzung der ESA ermöglicht. Als Strahlungsquelle werden kommerziell erhältliche Neodym-dotierte Yttrium-Aluminium-Granat (Nd:YAG) Kurzpulslaser^{16,43} unter der Schichtabtragsschwelle betrieben, da der Fokus der Arbeit auf der Untersuchung des ESA-Prozess getrennt vom Einzelstrahlabtrag liegt. Darüber hinaus soll untersucht werden, ob sich die Effizienz des ESA-basierten Abtragsprozesses durch den entwickelten Zweistrahlansatz steigern lässt und die Qualität der Strukturen durch die verringerte thermische Belastung des Dünnschicht-Substratverbundes verbessert werden kann.

ZnO als direkter Halbleiter^{44,45} findet bereits in unzähligen Gebieten wie der Photovoltaik,⁴⁶⁻⁴⁸ Optoelektronik⁴⁹⁻⁵¹ und Photokatalyse⁵²⁻⁵⁴ Verwendung. Es lässt sich hochkristallin und gerichtet auf unterschiedlichen Substraten abscheiden, intrinsische Defekte und Energietransferprozesse sind ausführlich untersucht und die Bandlücke im Ultravioletten (UV) ermöglicht die ESA-basierte Strukturierung der Dünnschichten über den gesamten sichtbaren Spektralbereich hinweg.^{44,55,56} Diese Aspekte machen ZnO-Dünnschichten zum idealen Kandidaten um den angestrebten ESA-basierten Strukturierungsprozess zu demonstrieren.

Da die Fehlstellenkonzentration die Energietransportmechanismen während der ESA-basierten Bearbeitung weitreichend beeinflussen kann,^{40,44,57} wird auf ZnO-Dünnschichten variabler Dicke (50 – 300 nm) zurückgegriffen, die unter Verwendung verschiedener Substratmaterialien wie Quarzglas, Saphir und kristalliner Quarz die Analyse des ESA-Prozesses an unterschiedlich aufgewachsenen Schichten ermöglicht.⁵⁷ Hierbei beeinträchtigen speziell die Wärmeleitfähigkeit, die Kristallorientierung und das Schichtwachstum den Ablationsprozess, weshalb die Schichten röntgenographisch, (Fluoreszenz-) mikroskopisch und taktil untersucht werden. Dabei wird die Wellenlänge des ESA-Lasers im sichtbaren Spektralbereich variiert, um in Abhängigkeit von E_p die maximale Ausnutzung der durch den Pump-Laserpuls in die Defektniveaus angeregten Elektronen zu ermöglichen.

Um die komplexen Prozesse während der Anregung und ESA-Bearbeitung im Detail zu verstehen und optimale Bearbeitungsparameter zu eruieren, wird der Einfluss diverser Parameter auf die Qualität und Quantität der abgetragenen Strukturen analysiert. Durch Variation der Pulsenergien des Pump- und ESA-Lasers soll ein Modell entwickelt werden, das die Effizienzsteigerung der ESA-basierten Bearbeitung gegenüber der Einzelstrahlbearbeitung quantifiziert und damit eine unkomplizierte und mit geringem Aufwand verbundene Analyse optimaler Bearbeitungsparameter ermöglicht. Anhand des Ablationsverhaltens und dessen Abhängigkeit vom zeitlichen Pulsversatz in Kombination des gegenläufigen Zweistrahlansatzes, soll ein weiteres Modell entwickelt werden, das den zeitlichen Ablauf der Prozesse während der ESA-basierten Strukturierung detailliert beschreibt und eine klare Trennung thermischer und nichtthermischer Prozesse erlaubt, sowie den partiellen Schichtabtrag ermöglicht.

Neben der Erzeugung einzelner Ablationsspots mit variabler Abtragstiefe bei unterschiedlicher Pulsanzahl soll demonstriert werden, dass die ESA-basierte Zweistrahlbearbeitung auch die Generierung von Linien und (groß-) flächigen Strukturen bei ebenfalls gesteigerter Effizienz und Abtragsqualität ermöglicht und dabei die Substratbeschädigung unterbindet.

2 Laserbasierte Materialbearbeitung

Bei der Oberflächenstrukturierung mittels Laserstrahlung wird, verglichen mit häufig verwendeter mechanischer Bearbeitung wie beispielsweise Bohren, Drehen oder Fräsen,⁵⁸⁻⁶⁰ eine Modifikation des Materials allein durch die eingebrachte Energie der Photonen^{16,30} mit

$$E_p = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (1)$$

erreicht.²⁸ Hierbei ist h die Planck-Konstante, c die Vakuumlichtgeschwindigkeit und λ die Wellenlänge der Strahlung. Die involvierten Prozesse sind dabei oft mannigfaltig, von einer Erwärmung des Materials auf Schmelz- oder Verdampfungstemperatur⁶¹ über das Auftrennen von Bindungen in Polymeren,⁶² Gläsern oder Kristallen,⁶³ bis hin zur Induzierung freier Ladungsträger im LB⁶⁴ oder der Bildung von Fehlstellen (Farbzentren und Defektniveaus).^{60,65-67}

Für einen effizienten Materialabtrag kommt bei Dielektrika und Halbleitern üblicherweise Strahlung mit $E_p > E_{BL}$ zum Einsatz und ermöglicht dadurch eine Einphotonenabsorption, die eine intensitätsunabhängige Absorption der Strahlung ermöglicht.⁶⁸ Hierbei übertragen Photonen mit entsprechend kurzer λ ihre Energie beispielsweise über Photonen-Elektronenwechselwirkung an das Material.⁴² Im UV bis nahinfraroten Spektralbereich mit $\lambda \approx 200 - 1500$ nm findet der Energieübertrag dabei primär über Elektronen statt, die ihre Energie daraufhin über Elektronen-Phononenwechselwirkung an das Gitter abgeben können.^{30,41,60} Dieser Prozess erfolgt jedoch typischerweise innerhalb einiger ps, weshalb speziell bei ultrakurzen Pulsen mit Pulsdauern im Bereich von $\tau < 10^{-12}$ s der Ablationsprozess größtenteils nichtthermisch abläuft und daher als „kalte“ Ablation bezeichnet wird.^{41,60,69} Bei längeren Pulsen, wie den in dieser Arbeit verwendeten ns-Pulsen, sind die Pulsdauern ausreichend um einen signifikanten Energieübertrag der Elektronen an das Gitter zu ermöglichen und die eingebrachte Energie damit in Form von Phononen zu übertragen, die zur Erwärmung des Materials führen.^{41,60}

Im Falle von $E_p < E_{BL}$ kommt es in idealen Systemen zu keinen Absorptionsverlusten durch Licht-Materie-Wechselwirkungen und damit zur vollständigen Transmission der Photonen, da beispielsweise keine Elektronen, Phononen, Exzitonen oder Moleküle diese spezifische E_p absorbieren können.⁴²

Neben den bisher betrachteten Einphotonenprozessen kann jedoch bei ausreichend hoher Fluenz und damit einer definierten und materialspezifischen Photonendichte pro Zeitintervall eine Mehrphotonenabsorption über virtuelle Niveaus zwischen VB und LB erfolgen.⁷⁰⁻⁷² Das VB ist das höchstenergetische Niveau, das bei einer Temperatur von 0 K noch komplett mit

Elektronen gefüllt ist.⁷³ Dahingegen ist das bei Nichtmetallen energetisch nächst höher gelegene LB bei diesen Bedingungen vollständig unbesetzt und mit steigender Temperatur nimmt die Besetzungsdichte stetig zu.⁴²

Bei der Mehrphotonenabsorption regen mehrere Photonen gleichzeitig kurzzeitig existente virtuelle Energieniveaus zwischen VB und LB an und deren summierten E_p können dabei als ein einzelnes Photon mit $N_p \cdot E_p$ der am Prozess beteiligten Einzelphotonen N_p behandelt werden.⁷⁴ Im Falle von $N_p \cdot E_p > E_{BL}$ kann diese Strahlung daher Elektronen vom VB direkt in das LB anregen und in Folge dessen zur Materialbearbeitung beitragen.⁷⁵ Hierfür sind jedoch hohe Intensitäten I notwendig, die entweder über Kurz- und Ultrakurzpulslaser realisiert werden können und/oder eine starke Fokussierung der Laserstrahlung voraussetzen.⁶⁸ Gerade bei Isolatoren mit breiter Bandlücke wird dann entweder Strahlung mit höheren E_p benötigt oder entsprechend steigende N_p .⁷⁴ Die stetige Erhöhung von N_p wird dabei jedoch durch die für den Prozess nötige exponentiell ansteigende Intensität beschränkt und höhere E_p setzen entsprechende Laserquellen voraus.^{28,76}

Die höchste Intensität wird im Zentrum des meist gaußförmigen Strahlprofils erreicht (Abb. 1a), wodurch sich der effektive Bearbeitungsbereich, verglichen mit einem identisch fokussierten Strahl bei einer Einphotonenabsorption, verringert.^{77,78} Dieser Effekt kann ausgenutzt werden um beispielsweise das sogenannte Abbe-Limit zu unterschreiten und Strukturen zu generieren, deren Größe folglich nicht durch die reine Fokussierung von Strahlung einer spezifischen Wellenlänge erreichbar wäre.⁷⁹ Daneben zeigt Abb. 1b die Einschränkung des effektiven Bearbeitungsbereiches durch Schwellwerteffekte.⁷⁵ Da beispielsweise für das Aufschmelzen eine materialspezifische Strahlungsintensität erreicht werden muss, kann durch eine gezielte Wahl der Parameter nahe der Abtragschwelle der Bearbeitungsbereich ebenfalls weitreichend variiert werden.⁸⁰⁻⁸²

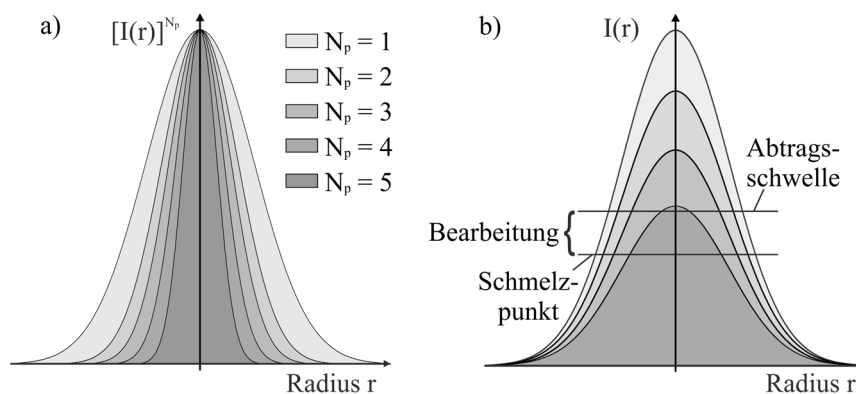


Abbildung 1: Schematische Darstellung von a) Mehrphotonenabsorption und b) Schwellwerteffekten nahe der Abtragschwelle zur räumlichen Einschränkung des Abtrages von Halbleitern und Dielektrika.^{68,83,84}

Verglichen mit der idealisierten Annahme absolut reiner und fehlerfreier Materialien, existieren in realen Systemen Energiezustände zwischen VB und LB, die bei Raumtemperatur entweder leer, teilweise gefüllt oder komplett mit Ladungsträgern besetzt sind.⁶⁷ Hierdurch entstehen zusätzliche potenzielle Absorptionszentren und Energietransferpfade für eine Anregung und anschließende Materialbearbeitung.⁴⁰ Diese Niveaus haben weitreichende Auswirkungen auf die Materialeigenschaften wie Farbänderungen, eine veränderte Leitfähigkeit oder verstärkte Fluoreszenz.⁴² Die gezielte Erzeugung und Besetzung dieser Energieniveaus kann über die Synthesebedingungen,⁸⁵ aber auch thermische⁸⁶ und chemische Behandlung,⁸⁷ sowie optische Anregung⁶⁷ eingestellt und über einen weiten Bereich angepasst werden.

2.1 Excited State Absorption

2.1.1 Prinzip und Prozessabläufe

Wie im vorangegangenen Abschnitt bereits beschrieben, ermöglicht die Anregung mit $E_p > E_{BL}$ bei Halbleitern die direkte Einphotonenabsorption der Laserstrahlung von VB-Elektronen (aus dem Grundniveau) in das LB und damit einen effizienten Energieübertrag der Laserstrahlung auf das zu bearbeitende Material.⁶⁸ Dieser Prozess wird im weiteren Verlauf als Pumpen bezeichnet und der Laser für diese optische Anregung daher als Pump-Laser. Bei ausreichender eingebrachter Energie, die das Material beispielsweise über seine Verdampfungstemperatur erhitzt, kann ein definierter Abtrag und damit eine Strukturierung allein mithilfe dieses einzelnen Lasers erfolgen. Dieser Prozess wird nachfolgend als Einzelstrahlbearbeitung bezeichnet. Da die Erwärmung des Materials für eine Bearbeitung über Gitterschwingungen erfolgt, existiert direkt nach der optischen Anregung im sub-ns-Bereich^{30,88} eine große Anzahl freier Ladungsträger im LB,⁶⁰ welche die intrinsische Ladungsträgerdichte bei Raumtemperatur bei weitem übersteigt.⁴² Der Großteil dieser Ladungsträger relaxiert direkt nach der Anregung innerhalb von sub-ps an die LB-Unterkante.^{41,60,89} Da das LB unzählige unbesetzte Energiezustände aufweist,⁴² können nachfolgend auch Photonen mit $E_p < E_{BL}$ von diesen bereits durch den Pump-Puls angeregten Ladungsträgern absorbiert und damit energetisch höher angeregt werden,⁹⁰ bevor sie aus dem LB in niederenergetischere Energieniveaus relaxieren oder rekombinieren.⁴² Da die Lebensdauer der LB-Elektronen der meisten direkten Halbleiter typischerweise im ps- bis ns-Bereich liegt und mit steigendem Pulsversatz zwischen optischer Anregung und ESA die induzierte Ladungsträgerkonzentration exponentiell abnimmt, ergibt sich ein materialspezifisch eingeschränktes Zeitfenster innerhalb dessen eine Materialbearbeitung mittels ESA ermöglicht wird.^{44,91,92}

Die ESA ist jedoch nicht ausschließlich auf Intradbandübergänge innerhalb der Energiebänder des Halbleiters beschränkt, sondern wird ebenfalls durch Energieniveau-Band- oder Energieniveau-Energieniveau-Übergänge ermöglicht (Abb. 2).^{82,90,93,94} Durch die Anregung von z.B. Lasermedien mit definiert dotierten Wirtskristallen und der damit einhergehenden erhöhten Fluoreszenzlebensdauer, kann die ESA potenziell auch noch bei Pulsversätzen im ms-Bereich oder darüber hinaus zum Abtrag führen.^{28,95} Hierbei sind die Ladungsträger in definierten Energieniveaus der Dotierungselemente lokalisiert und nicht im LB des Wirtskristalls.²⁸ Analog dazu weisen undotierte Halbleiter intrinsische Defektniveaus zwischen VB und LB auf, die die Fluoreszenzlebensdauer der LB-Elektronen teilweise um Größenordnungen übersteigen.^{57,96,97}

Abb. 2a zeigt einige dieser Energietransferprozesse bei optischer Anregung, Relaxation und der durch den zweiten Laserpuls initiierten ESA.⁹³ Hierbei wird deutlich, dass die transiente Absorption ausschließlich nach vorherigem Pumpen mit $E_p > E_{BL}$ ermöglicht wird oder die exakte Energiedifferenz für einen Niveau-Niveau-Übergang voraussetzt.^{28,98} Abb. 2b beschreibt die Prozesse in realen Halbleitern und entspricht damit den verwendeten ZnO-Schichten, bei denen neben LB-Elektronen zusätzlich Defektniveaus zu einem großen Teil am ESA-Prozess beteiligt sein können.⁹⁹ Die Relaxationsprozesse sind dabei komplex und in hohem Maße von den bei der Synthese erzeugten Defektniveaus abhängig, die über strahlende und nichtstrahlende Übergänge aus dem nach optischer Anregung gefüllten LB mit Elektronen besetzt werden.⁴²

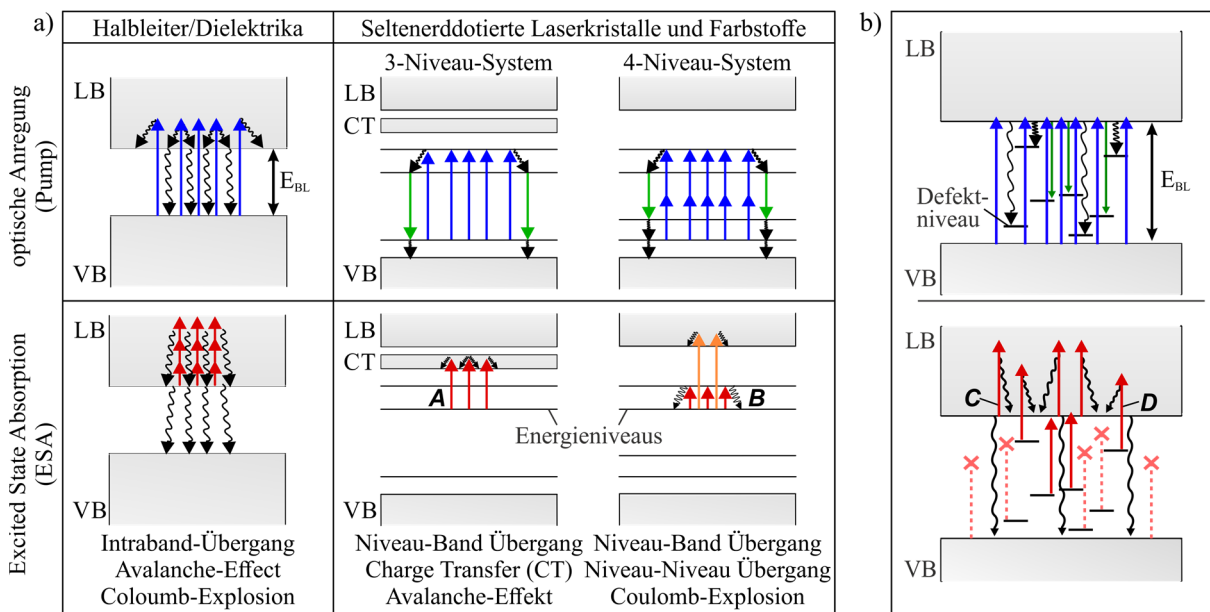


Abbildung 2: a) Idealisierter Modell der Energieübertragungsprozesse von Halbleitern und Lasermaterialien mittels Ein- und Mehrphotonenabsorption sowie anschließender potenzieller Energietransfer- und Relaxationsmechanismen (oben). Das Prinzip der nachfolgenden ESA für zusätzlichen transienten Energieeintrag (unten). b) Prozesse in realen Halbleitern mit intrinsischen Punktdefekten. Durchgezogene Pfeile beschreiben nichtthermische und geschlängelte thermische Übergänge. Gestrichelte Übergänge sind nicht erlaubt. Charge Transfer- (CT), Niveau-Niveau-, Intradband- und Niveau-Band-Übergänge sind mit **A**, **B**, **C** und **D** gekennzeichnet.^{93,99}

2.1.2 Historische Entwicklung der ESA-basierten Materialbearbeitung

Erste größere Beachtung fand die ESA für die Materialbearbeitung in den 1990er und frühen 2000er Jahren, vor allem vorangetrieben durch die Gruppe um Sugioka.⁴⁰ In dieser Zeit wurden enorme Fortschritte bei der ESA-basierten Strukturierung von Halbleitern und Dielektrika erzielt, die dadurch ermöglicht wurden, dass hierfür zunehmend auf das Verfahren optimierte Anregungsquellen zum Einsatz kamen und darauf aufbauend ein tieferes Verständnis der während der ESA-Strukturierung ablaufenden Prozesse erreicht werden konnte.⁴⁰

Stationäre und transiente Effekte der Zweistrahlanregung

Bereits 1993 wurde an Quarzglas nachgewiesen, das unter Verwendung einer Zweistrahlbearbeitung mit $E_p > E_{BL}$ zur optischen Anregung, in Kombination einer gleichzeitigen Bestrahlung mit $E_p < E_{BL}$, eine gesteigerte Ablationsrate und verbesserte Strukturierungsqualität erzielt wird.¹⁰⁰ Die hochenergetische Pump-Strahlung wurde anfangs meist durch Raman-Streuung erzeugt, indem z.B. die vierte Harmonische (FHG) eines Nd:YAG-Lasers mit $\lambda = 266$ nm, die selbst keine Absorption von VB-Elektronen in das LB erlaubt, in eine gasgefüllte Ramazelle gelenkt wurde.²⁸ Mithilfe der so erzeugten Anti-Stokes-Strahlung mit $\lambda < 266$ nm als Pump-Quelle, in Kombination mit der verbleibenden nicht umgewandelten FHG-Laserstrahlung für den anschließenden ESA-Prozess, wurde eine großflächige Strukturierung ermöglicht.¹⁰⁰ Durch die hohen E_p der Pump-Strahlung werden Silizium-Sauerstoffbindungen aufgebrochen, die zu einer erhöhten Absorption der FHG-Strahlung und einer daraus resultierenden gesteigerten Ablation führen. Weitere zeitversetzte und wellenlängenselektive Untersuchungen zeigten, dass der Effekt der Fotodissoziation maßgeblich durch die hochenergetische fünfte ($\lambda = 171$ nm) und sechste ($\lambda = 160$ nm) Ordnung der Anti-Stokes-Strahlung hervorgerufen wird.¹⁰¹

Neben diesem permanenten stationären und folglich irreversiblen Prozess, bei dem nach einer optischen Anregung der zeitliche Versatz des zweiten Strahls von untergeordneter Bedeutung ist, wurde noch ein zeitkritischer transienter Effekt nachgewiesen.¹⁰² Diese transiente Absorptionssteigerung des zweiten Strahls mit $E_p < E_{BL}$ kann hierbei der ESA zugeordnet werden. Die erhöhten $E_p > 9$ eV $> E_{BL}$ ermöglichen es dabei Elektronen mithilfe der Pump-Strahlung direkt in das LB anzuregen.¹⁰² Aufgrund der geringen Elektronenaffinität $E_\chi \approx 0.9$ eV genügen von hier aus bereits geringe $E_p > E_\chi$ um die Vakuumenergie E_V von Quarzglas zu überwinden und einen sauberen, nichtthermischen Abtrag mit verringerter Phononenbeteiligung zu generieren und dadurch die Verunreinigung durch wiedererstarrtes Glas zu reduzieren. Durch einen definierten zeitlichen Pulsversatz konnte der Einfluss der stationären und transienten Effekte voneinander getrennt und die Absorptionssteigerung auf ≈ 20 % und ≈ 60 % abgeschätzt werden.¹⁰³

Für eine effektive ESA-basierte Bearbeitung ist eine exakte räumliche Überlagerung und Optimierung der Fokusdurchmesser essenziell. Bei einem stärker fokussierten Anregungsstrahl und einem aufgeweiteten ESA-Strahl wird der ablatierte Bereich vom Durchmesser des Anregungsstrahls bestimmt und um diesen Bereich herum wurde keine Ablation festgestellt.¹⁰⁴

Ein weiterer wichtiger Faktor bei der ESA-basierten Strukturierung sind die verwendeten Wellenlängen für die optische Pump-Anregung und anschließende ESA. Unter Verwendung langwelligerer ESA-Strahlung bei $\lambda = 532$ nm verringerte sich die Abtragsrate und Qualität der Strukturen auf Quarzglas, wobei jedoch weiterhin bessere Resultate als ohne vorherige hochenergetische UV-Anregung erzielt wurden.¹⁰⁵ Dabei konnte gezeigt werden, dass die ESA nicht ausschließlich von LB-Elektronen ausgeht, sondern Defektniveaus einen entscheidenden Beitrag zum ESA-basierten Abtragsprozess leisten.⁴⁰ Hier wird der Nachteil bei der Verwendung einer RAMAN-Zelle zur Generierung der Pump-Strahlung deutlich. Die hochenergetischeren Anti-Stokes-Linien höherer Ordnung besitzen eine zunehmend verringerte Anregungsleistung.¹⁰⁰ Da bei langwelligerer Strahlung des ESA-Lasers die kombinierten E_p beider Strahlen dann nur noch für eine stetig abnehmende Zahl an RAMAN-Linien ausreicht um E_V ausgehend von Defektniveaus zu überwinden, nehmen die erzielten Ablationsverbesserungen durch den ESA-Prozess stetig ab. Daher kommen unter Verwendung von $\lambda = 1064$ nm als ESA-Laser nur noch RAMAN-Linien bei $\lambda = 141$ nm und $\lambda = 133$ nm als Pump-Quelle in Frage und aufgrund deren geringer Leistung konnte letztendlich keine Ablation mehr generiert werden.¹⁰⁵ Durch die Entwicklung und Verbreitung immer kostengünstigerer und vielseitigerer Laserquellen wurden fortan bevorzugt Excimer-Laser (z.B. F₂-Laser mit $\lambda = 157$ nm oder KrF-Laser mit $\lambda = 248$ nm) aufgrund deren E_p im UV-Bereich für die optische Anregung verwendet.^{28,106}

In Abb. 3 sind schematisch die Energieniveaus und potenzielle Prozesse während der ESA-basierten Bearbeitung am Beispiel von Quarzglas (Isolator mit hoher E_{BL}),¹⁰⁷ Siliziumcarbid (Halbleiter mit niedriger E_{BL})¹⁰⁸ und einer Galliumnitrid-Dünnschicht auf Saphir (Halbleiter-Dünnschichtsystem)¹⁰⁹ dargestellt. Der Einfluss der Defektniveaus auf den ESA-Prozess wird hierbei ebenfalls deutlich.^{109,110} Eine detailliertere zeitliche Analyse zeigte, dass neben relativ kurzlebigen LB-Elektronen und Defektniveaus auch eine Ablation unter Ausnutzung langlebiger Defektniveaus bis zu einem zeitlichen Pulsversatz von 500 ns möglich ist.¹¹¹

Neben reinem Materialabtrag kann durch definiert abgeschwächte Pulse unter der Abtragschwelle des Materials ebenfalls der Brechungsindex lokal verändert werden. Mithilfe der ESA demonstrierten Obata *et al.* eine im Vergleich zur Verwendung nur eines einzelnen Lasers potenziell gesteigerte Brechzahländerung auf Quarzglas um > 70 % (Abb. 3a).^{112,113}

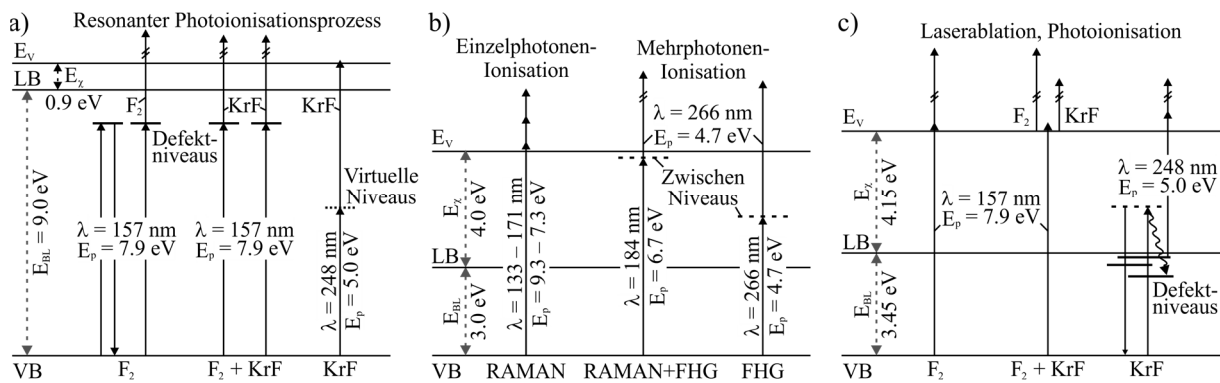


Abbildung 3: Energieniveauschema und potenzielle Energietransportmechanismen bei der ESA-basierten Zwei-strahlbearbeitung am Beispiel von **a)** Quarzglas,¹¹⁰ **b)** Siliziumcarbid¹⁰⁸ und **c)** einer Galliumnitrid-Dünnschicht auf Saphir-Substrat.¹⁰⁹ Die Energieniveaus und Übergänge (Pfeile) sind energetisch maßstabsgetreu aufgetragen.

ESA-basierte Strukturierung von (Dünnschicht-) Halbleitern mit niedrigem E_{BL}

Neben der ESA-basierten Ablation von Quarz und Saphir untersuchten Sugioka *et al.* ebenfalls die Strukturierung von Halbleitern mit geringerem E_{BL} am Beispiel von Lithiumniobat.¹¹⁴ Während der Ablationsprozess von Quarz und Saphir mit dem von Quarzglas vergleichbar ist und der Pump-Laser die transiente Absorption des ESA-Lasers erst initial ermöglicht, unterscheidet sich der Prozess bei Lithiumniobaten in einigen grundlegenden Punkten. Beide Laser können den Halbleiter mittels Einphotonenabsorption bereits unabhängig voneinander anregen, wodurch in diesem Fall die ESA nicht notwendig für den Abtrag wäre, jedoch eine effizientere Ablation und verbesserte Qualität der Strukturen ergab. Dies zeigte sich auch bei Zhang *et al.* am Beispiel von Siliziumcarbid.¹⁰⁸ Der Unterschied zur Einzelstrahlanregung liegt hauptsächlich darin begründet, dass nur die Kombination beider Strahlen erlaubt E_V mittels ESA zu überwinden und somit einen nichtthermischen Abtrag zu generieren (Abb. 3b).

Die ESA-basierte Bearbeitung ermöglicht ebenfalls die Strukturierung von Dünnschichtsystemen auf unterschiedlichen Substratmaterialien.⁴⁰ Dies wurde erstmals an einkristallinem Siliziumcarbid sowie epitaktisch gewachsenen Galliumnitrid-Dünnschichten auf Saphir-Substrat nachgewiesen.^{115,116} Akane *et al.* demonstrierten die Strukturierung einer mit Magnesiumionen dotierten Galliumnitridschicht gewachsen auf Aluminiumnitrat.¹¹⁷ Hier ermöglichen beide Laser zwar bereits die Einphotonenanregung von VB-Elektronen in das LB, jedoch wurde der hochenergetische Pump-Laser unterhalb dessen Abtragsschwelle betrieben und erlaubt damit selbst keinen unabhängigen Materialabtrag. Obata *et al.* demonstrierten die ESA-basierte Ablation von GaN-Dünnschichten auf Aluminiumsubstraten mit steilen Ablationskanten mit Winkeln von bis zu 87° bei einer Ablationstiefe von $5 \mu\text{m}$. Dies kann von großem Nutzen für Anwendungen beispielsweise in der Halbleiterindustrie sein, bei der präzise Strukturen für Leiterbahnen auf das Substrat geätzt werden müssen (Abb. 3c).¹⁰⁹

Verwendung (Ultra-) kurzer Pulse

Obwohl die Verwendung von ultrakurzen Pulsen die Bearbeitung von Halbleitern prinzipiell auch über eine Mehrphotonenabsorption ermöglicht, wurde die ESA-basierte Strukturierung ebenfalls mit fs- bis ns-Pulsen anhand von Quarzglas und kristallinem Quarz demonstriert.¹¹⁸ Theberge *et al.* zeigten hier, dass ein fs-Laser durch verschiedene Inkubationseffekte den ESA-Prozess initiieren kann und wies ebenfalls nach mehr als 100 ns Pulsversatz noch einen ESA-basierten Abtrag nach. Zoppel *et al.* demonstrierten durch die Bearbeitung von Silizium, dass auch eine ESA-basierte Bearbeitung von indirekten Halbleiter mit niedrigem E_{BL} möglich ist und verwendeten dafür zwei Laser mit ps-Pulsdauern, die beide unter deren jeweiligen Abtragschwelle betrieben wurden.^{119,120}

Um auch im infraroten Spektralbereich mit $\lambda = 1064$ nm eine ESA-basierte Bearbeitung von Silizium und Siliziumcarbid zu ermöglichen, verwendeten Zoppel *et al.* einen geringen Teil dieser fundamentalen ESA-Strahlung, um die zweite Harmonische (SHG) und dritte Harmonische (THG) Wellenlänge als Pump-Quelle zu verwenden.¹²¹ Hierbei zeigte sich zusätzlich, dass beim Wechsel von ns- auf ps-Pulse die Ablationseffizienz abnahm und bei der Verwendung von fs-Pulsen kein Abtrag mehr erzeugt wurde. Lin *et al.* verwendeten einen fs-Laser zur Anregung von Quarzglas, wobei hier nur ein Abtrag realisiert werden konnte, wenn die Leistung des Pump-Lasers über der Abtragungsschwelle des Materials lag.¹²²

In den letzten Jahren ist das Interesse an der ESA-basierten Materialbearbeitung stetig gesunken und der Fokus wurde verstärkt auf die Verwendung von Ultrakurzpulslasern gelenkt, die jedoch eher „seeding“ und weitere Inkubationseffekte der durch den ersten Laser im LB erzeugten Ladungsträger für den darauffolgenden zweiten Laser ausnutzen.¹²³⁻¹²⁶ Weiterhin gilt das Interesse der Interaktion zweier Laserstrahlen mit unterschiedlichen E_p heutzutage verstärkt der Untersuchung und Vermeidung einer laserinduzierten Beschädigung an nichtlinearen Kristallen zur Frequenzkonvertierung,^{83,127-129} Antireflexbeschichtungen,¹³⁰ Spiegeln¹³¹ und optischen Gittern,¹³² statt hierbei die erhöhte Ablation durch den zweiten Laser zur optimierten Materialbearbeitung auszunutzen. Die Untersuchung zum verbesserten Abtrag von Saphir-Wafern durch Mehrphotonenabsorption unter Verwendung zweier zeitlich abgestimmter ps-Laserpulse von Gedvillas *et al.*⁷⁴ zeigt jedoch das Potenzial der ESA-basierten Strukturierung auf und deren Relevanz für eine effizientere Materialbearbeitung unter Ausnutzung bekannter Technologien.

2.2 ZnO-Substrat-Materialsystem

Neben optischen und kristallografischen Eigenschaften der untersuchten ZnO-Schichten ist es von essenzieller Bedeutung die veränderten elektronischen und thermischen Eigenschaften des kombinierten Schicht-Substrat-Materialsystems zu bestimmen, da das Substrat sich entscheidenden auf Wachstum, Kristallinität und Fehlstellenkonzentration der Schicht auswirkt.^{44,46,57}

ZnO ist ein direkter n-Halbleiter⁴⁴ mit einer optische Bandlücke von $E_{BL} \approx 3.2 - 3.4$ eV bei entsprechend $\lambda \approx 365 - 390$ nm.^{44,46,133} Hierdurch wird im spektralen Bereich der Bandlücke ein direkter Übergang der VB-Elektronen in das LB ohne eine zwingende Phononenbeteiligung ermöglicht (Abb. 4),⁵⁷ wodurch sich die Effizienz des Prozesses deutlich erhöht.⁴² Direkt nach der optischen Anregung mit $E_p > E_{BL}$ relaxieren die Elektronen innerhalb einer sub-ps-Zeitspanne an die Unterkante des LB.^{41,60,89} Von dort aus ergeben sich unterschiedliche Möglichkeiten des Energieabbaus. Strahlende Übergänge zurück in das VB oder in Defektniveaus (Abb. 2) generieren keinerlei Erwärmung und haben daher keine Materialmodifikation zur Folge.⁵⁷ Mit 60 meV¹³⁴ weist ZnO im Vergleich zu beispielweise Galliumnitrid mit 25 meV,¹³⁵ eine hohe Exzitonenbindungsenergie auf, wodurch diese Exzitonen auch bei Raumtemperatur aufgrund der thermischen Aktivierungsenergie von nur ≈ 25 meV¹³⁶ ausreichend stabilisiert sind. Dies ermöglicht unter anderem die Emission von Laserstrahlung ausgehend von diesen Niveaus direkt unterhalb des LB oder weitere Prozesse mit Exzitonenbeteiligung.⁵⁷ In den meisten Halbleitern wird die Energie jedoch bereits vorher in hohem Maße über das Gitter in Form von Phononen abgebaut.⁴² Die angeregten Ladungsträger relaxieren dabei ebenfalls in ihren nichtangeregten Zustand im VB oder über den Umweg von Fehlstellen, Farbzentren oder Trap-Niveaus (Abb. 2b, 4), die teilweise Lebensdauern von ms oder länger aufweisen können.^{57,137}

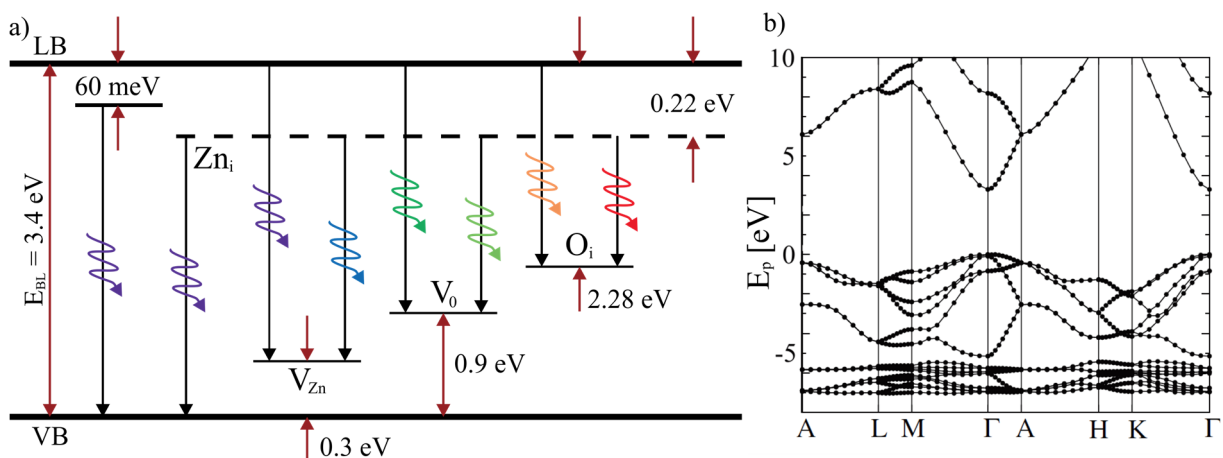


Abbildung 4: a) Energetische Lokalisierung intrinsischer Punktdefektniveaus zwischen VB und LB sowie potenzielle Emissionen nach Vyas.⁵⁷ b) Berechnete ZnO-Bandstruktur mithilfe eines Heyd-Scuseria-Ernzerhof Hybrid Funktionals.^{138,139} Das VB-Maximum am Ursprung der ersten Brillouin-Zone am Γ -Punkt liegt bei $E_p = 0$ eV.⁴²

Die Punktdefektniveaus sind durch Kristallfehler bei Halbleitern wie ZnO bereits intrinsisch vorhanden und bei Raumtemperatur partiell oder komplett gefüllt und werden nicht erst zwingendermaßen durch z.B. vorherige optische Anregung oder chemische Dotierung erzeugt.¹⁴⁰ Dies wirkt sich besonders auf das Absorptionsverhalten aus, da somit potenziell Strahlung mit $E_p < E_{BL}$ absorbiert werden kann, indem die Elektronen ausgehend von diesen Energieniveaus bei ausreichendem E_p direkt in das LB angeregt werden.⁹³ Die verschiedenen Defektarten sind vielfältig und umfassen unter anderem flache Donor-Niveaus durch Zinkionen auf Zwischengitterplätzen (Zn_i) und „Deep“-Donor-Niveaus durch Sauerstoffleerstellen (V_O) sowie Sauerstoffionen auf Zinkpositionen (O_{Zn}), wohingegen Zinkleerstellen (V_{Zn}) und Sauerstoffionen auf Zwischengitterplätzen (O_i) als flache Akzeptoren fungieren.^{57,141,142}

Neben einer kubischen Kochsalz- und Zinkblende-Struktur wächst ZnO bei Raumtemperatur üblicherweise in der hexagonalen Wurzitstrukturklasse C^4_{6v} mit der Raumgruppe $P6_3mc$.¹⁴³ Hierbei ist jedes Anion von vier Kationen des Tetraeders umgeben.^{56,143} ZnO weist vier charakteristische Kristallebenen auf, mit einer starken Vorzugsorientierung in c-Richtung $[0001]$ während des Schichtwachstums.⁴⁴ Die (0001) -Ebene stellt hierbei die polare, mit Zinkionen abgeschlossene Kristallebene dar¹³⁸ und $(000\bar{1})$ wird durch Sauerstoff terminiert (Abb. 5).¹⁴³ $(110\bar{2})$ und $(10\bar{1}0)$ sind a-achsenorientiert und nicht polar, da sie zu gleichen Teilen mit beiden Ionen besetzt sind.¹⁴⁴ Um die Oberfläche der in Vorzugsorientierung gewachsenen Ebenen in $[0001]$ zu stabilisieren, werden daher zusätzliche positive oder negative Ladungen benötigt, was das Absorptionsverhalten beeinflussen kann.¹⁴⁵ Die mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) ermittelten Netzebenenabstände liegen meist im Bereich von $a = 3.2475 - 3.2501 \text{ \AA}$ und $c = 5.2042 - 5.2075 \text{ \AA}$ mit einem Verhältnis von $c/a \approx 1.633$.¹⁴³ Die Schwankungen der Gitterparameter können durch Defekte und bei der Synthese entstandene Spannungen aufgrund abweichender Gitterkonstanten (Gitterfehlanspassung) der Substrate verursacht werden.⁵⁵

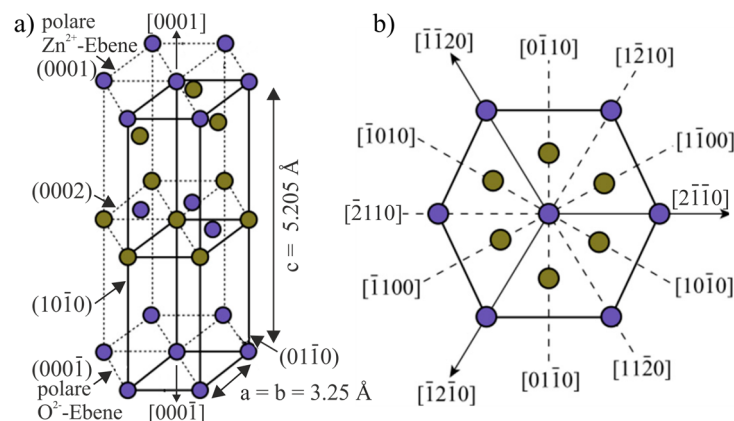


Abbildung 5: a) Einheitszelle von ZnO in Wurzitstruktur mit typischen Gitterkonstanten und b) die entsprechenden Wachstumsrichtungen und Ebenen beim Blick entlang der c-Achse.¹⁴³

Die Synthese von ZnO-Schichten wurde bereits auf unterschiedlichen Substraten wie Silizium,¹⁴⁶⁻¹⁵⁰ Glas,¹⁵¹⁻¹⁵³ Saphir,¹⁵⁴ Diamant¹⁵⁵ oder Galliumnitrid^{156,157} demonstriert. Für polykristalline Schichten kommen meist Beschichtungsmethoden wie Magnetron-Sputtern^{155,158} oder chemische Gasphasenabscheidung¹⁵⁹⁻¹⁶¹ zum Einsatz. Um die Homogenität der erzeugten Schichten zu steigern oder einkristalline und epitaktische Schichten aufzuwachsen, werden zusätzlich RF-Magnetron Sputtern,¹⁶² Molekularstrahlepitaxie,^{163,164} Pulsed Laser Deposition,^{165,166} metallorganische chemische Gasphasenkondensation¹⁶⁷ und Hydrid- oder Halid-Gasphasenepitaxie^{168,169} verwendet. In der vorliegenden Arbeit wurde zur Schichtsynthese auf RF-Sputtern zurückgegriffen, da es kostengünstige und reproduzierbare Schichten auf verschiedenen Substraten bei niedrigen Synthesetemperaturen ermöglicht.¹⁷⁰ Einige ausgewählte Materialeigenschaften der verwendeten Substrate und der ZnO-Schicht sind in Tab. 1 aufgelistet.

Aufgrund der großen Bandlücke der Substrate ($E_{BL} > 7$ eV) kommt es ihrerseits zu keiner Absorption der Strahlung bei der ESA-basierte Bearbeitung der ZnO-Schicht.¹⁷¹⁻¹⁷³ Quarzglas besitzt eine amorphe Struktur und gibt daher keine Vorzugsorientierung für das ZnO-Schichtwachstum während des Sputterprozesses vor.¹⁷⁴ Weiterhin führt die Abweichung von einem idealen, dicht gepackten Kristallsystem zu einer verringerten Dichte und einem daraus resultierenden niedrigeren Brechungsindex n .¹⁷⁵ Aufgrund dieser Isotropie besitzt Quarzglas eine geringe und richtungsunabhängige Wärme- κ und Temperaturleitfähigkeit a_{th} .¹⁷⁵⁻¹⁷⁷ Trotz gleicher chemischer Zusammensetzung sind diese Werte bei kristallinem Quarz höher.⁴¹ Es zeigt sich ein um etwa eine Größenordnung gesteigerter und stark richtungsabhängiger Energietransport im Gitter, der in c-Richtung senkrecht zur Substrat- und späteren Dünnschichtoberfläche (\perp), gegenüber der um 90° gedrehten a-Richtung parallel zur Oberfläche (\parallel), etwa verdoppelt ist.¹⁷⁸⁻¹⁸⁰ Verglichen mit hexagonalem α -Quarz¹⁸¹ wächst Saphir unter Normalbedingungen vorzugsweise in trigonaler Kristallstruktur.¹⁸² Durch die höhere Dichte ist auch n deutlich erhöht.^{183,184} Zudem sind κ und a_{th} gegenüber kristallinem Quarz größer, jedoch kaum richtungsabhängig.¹⁸⁵

Tabelle 1: Substrat- und Schichtmaterialeigenschaften (\perp und \parallel) unter Normalbedingungen.

		ZnO-Dünnschicht Polykristallin	Quarzglas	α -Quarz Einkristallin	Saphir Einkristallin
Kristallstruktur		Hexagonal ¹⁴³	Amorph ¹⁷⁵	Hexagonal ¹⁸¹	Trigonal ¹⁸²
Schmelztemperatur	[K]	2248 (sublimiert) ⁵²	1986 ¹⁸⁶	2003 ⁴¹	2250 ¹⁸³
κ	[W/m·K]	\perp	1.4 ¹⁷⁶	13.9 ¹⁸⁰	36.7 ¹⁸⁵
		\parallel		6.5 ¹⁸⁰	34.0 ¹⁸⁵
a_{th}	[m ² /s]	\perp	0.8 ¹⁷⁶	7.1 ¹⁸⁰	12.0 ¹⁸⁵
		\parallel		3.3 ¹⁸⁰	11.1 ¹⁸⁵
Dichte	[g/cm ³]	5.61 ^{189,191}	2.20 ¹⁷⁵	2.65 ⁴¹	3.97 ¹⁸³
Brechzahl		1.99 ⁵⁵	1.46 ¹⁷⁵	1.54 ¹⁷⁹	1.77 ¹⁸⁴
E_{BL}	[eV]	3.4 ⁵⁷	9.0 ¹⁷¹	9.5 ¹⁷²	7.3 ¹⁷³

ZnO zeigt ein nochmal höheres n , jedoch liegt κ bei polykristallinen Dünnschichten verglichen mit $\kappa \approx 50 - 100 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ bei einkristallinem^{176,187,191} und $\kappa \leq 60 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ bei ideal epitaktisch gewachsenem ZnO,^{192,193} leicht unterhalb von kristallinem Quarz, da die Korngrenzen, Grenzflächen und Defekte den Wärmetransport behindern.^{187,189,190} Die Richtungsabhängigkeit ist etwa 30 % stärker in c-Richtung ausgeprägt.^{176,188,193}

2.3 Charakteristische Eigenschaften von dünnen Schichten

2.3.1 Optische Eigenschaften

Durch die Untersuchung der Transmission T lassen sich Aussagen über die materialspezifische Absorption der Laserstrahlung treffen.¹⁹⁴ Hierfür wird ein möglichst kontinuierliches Lichtspektrum auf einen wellenlängensensitiven Detektor geleitet und nach Durchstrahlung der Probe kann anhand der Abschwächung des Detektorsignals auf die absorbierte Intensität geschlossen werden.⁹⁵ Gemäß dem Lambert-Beerschen-Gesetz klingt die Ausgangsintensität I_0 beim Durchlaufen einer Probe exponentiell mit der durchstrahlten Dicke d_e in Abhängigkeit des materialspezifischen Absorptionskoeffizienten α ab:¹⁹⁵

$$I(d_e) = I_0 \cdot e^{-\alpha d_e}. \quad (2)$$

Hierfür müssen zusätzlich noch brechzahlabhängige Reflexionsverluste R an den Grenzflächen sowie mögliche Streuung an inhomogenen Bereichen der Proben berücksichtigt werden.¹⁹⁴ Die entsprechenden Parameter beim Durchlaufen von (beschichteten) Substraten sind in Abb. 6a schematisch dargestellt.

Bei dünnen Schichten in der Größenordnung der eingestrahnten λ können zusätzlich Interferenzeffekte auftreten.¹⁹⁶ Dafür müssen diese jedoch homogen auf transparenten Substraten aufgebracht werden, um eine Interferenz zwischen den Luft-Dünnschicht-, sowie Dünnschicht-Substrat-Grenzflächen zu ermöglichen.¹⁹⁷ Dies ist in Abb. 6b am Beispiel sinusoidaler T -Oszillationen im schwach bis mittelstark absorbierenden Bereich einer dünnen und amorphen Siliziumschicht mit einer Schichtdicke von $d_L = 1 \mu\text{m}$ auf einem gegenüber d_L dicken und transparenten Substrat gezeigt.¹⁹⁸ Mithilfe der Envelope-Methode können verschiedene optische Konstanten berechnet und daraus schließlich d_L abgeschätzt werden.¹⁹⁹ Dabei wird jeweils eine obere (T_o) und untere (T_u) Envelope-Funktion parabolisch durch die jeweiligen Interferenz-Maxima und -Minima interpoliert und die geometrischen Mittelwerte beider Funktionen ergeben die interferenzfreie Transmission der Dünnschicht²⁰⁰

$$T_m = (T_o \cdot T_u)^{\frac{1}{2}}. \quad (3)$$

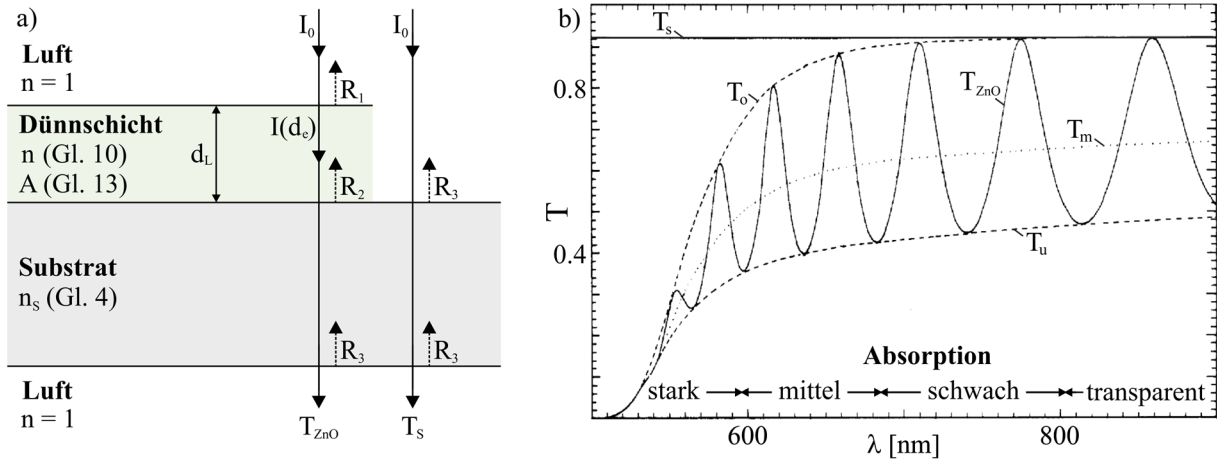


Abbildung 6: a) Interaktion der Strahlung während der T -Untersuchungen beim Durchlaufen beschichteter und unbeschichteter Substrate sowie b) ein beispielhaftes T -Spektrum einer $d_L = 1 \mu\text{m}$ dünnen amorphen Siliziumschicht auf dickem und transparentem Substrat, analysiert mit der Envelope-Methode.¹⁹⁸

Im stark absorbierenden Bereich von $E_p \geq E_{BL}$ konvergieren diese Funktionen zu einer einzelnen Kurve, die in das gemessene T -Spektrum (z.B. des ZnO-Substratverbundes) T_{ZnO} übergeht (Abb. 6b).¹⁹⁸ Die spezifische Amplitude und Frequenz der T -Oszillationen enthalten Informationen über den Brechungsindex der Dünnschicht, da n die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Photonen im Medium beeinträchtigt und damit folglich λ der sich ausbreitenden interferierenden Welle ändert.¹⁹⁴ Die unbeschichteten Substrate sind transparent und dick gegenüber λ und erlauben es daher deren Brechungsindex mithilfe der Substrattransmission T_s zu berechnen:¹⁹⁸

$$n_s = \frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T_s^2} - 1 \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4)$$

Mithilfe der Envelope-Funktionen kann in erster Näherung der interferenzfreie Brechungsindex der ZnO-Schichten an den Interferenzextrema im schwach absorbierenden Bereich

$$n_j = \left[H + (H^2 - n_s^2)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

mit

$$H = 2n_s \cdot \frac{T_o - T_u}{T_o \cdot T_u} + \frac{n_s^2 + 1}{2} \quad (6)$$

berechnet werden.²⁰¹ Unter Verwendung von λ und n_i mindestens zweier angrenzender Interferenz-Maxima beziehungsweise -Minima, lässt sich mithilfe von

$$d_i = \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2}{2(\lambda_1 \cdot n_{i2} - \lambda_2 \cdot n_{i1})} \quad (7)$$

ebenfalls eine erste Näherung der ZnO-Schichtdicke d_i abschätzen.¹⁹⁷ Diese reagiert jedoch sehr sensitiv auf Änderungen von n_i und ist daher noch ungenau.¹⁹⁸ Daher wird die Ordnungsnummer m_i der Extrema mithilfe von

$$m_i = \frac{2d_i \cdot n_i}{\lambda} \quad (8)$$

berechnet und auf den nächsten ganzzahligen Wert für Maxima und halbzahligen Wert für Minima gerundet.¹⁹⁹ Mit diesem m , λ und n_i der jeweiligen Extrema kann damit eine weitaus präzisere Berechnung der Schichtdicke

$$d_L = \frac{m \cdot \lambda}{2n_i} \quad (9)$$

erfolgen und die an den Extrema erhaltenen Werte gemittelt werden.¹⁹⁸ Mithilfe der exakten Werte wird eine präzisere Bestimmung vom interferenzbereinigten Brechungsindex

$$n = \frac{m \cdot \lambda}{2d_L} \quad (10)$$

ermöglicht.²⁰² n wird nun mithilfe einer 3-Term Cauchy-Gleichung und den Fitparametern $B_1 - B_3$ über das gesamte untersuchte Spektrum interpoliert:¹⁹⁸

$$n = B_1 + \frac{B_2}{\lambda^2} + \frac{B_3}{\lambda^4}. \quad (11)$$

Dadurch können auch Werte im stark absorbierenden Bereich $E_p > E_{BL}$ generiert werden, in dem die bisherigen Berechnungen keine Gültigkeit besitzen.¹⁹⁶ Bei der Bestimmung des Absorptionskoeffizienten

$$\alpha = \frac{1}{d_L} \cdot \ln\left(\frac{1}{A}\right) \quad (12)$$

ist es notwendig die Reflexionsverluste der T -Spektren zwischen den Grenzflächen Luft-Dünnschicht (R_1), Dünnschicht-Substrat (R_2) und Substrat-Luft (R_3) zu berücksichtigen (Abb. 6a).²⁰³ Dafür wird unter Verwendung der interferenzfreien Transmission T_m oder alternativ der gemessenen Transmission T_{ZnO} (hier allgemein als Transmission T bezeichnet), die Absorbanz

$$A = \frac{P + [P^2 + 2Q \cdot T \cdot (1 - R_2 \cdot R_3)]^{\frac{1}{2}}}{Q} \quad (13)$$

berechnet,¹⁹⁶ wobei für

$$P = (R_1 - 1) \cdot (R_2 - 1) \cdot (R_3 - 1) \quad (14)$$

und

$$Q = 2T \cdot (R_1 \cdot R_2 + R_1 \cdot R_3 - 2R_1 \cdot R_2 \cdot R_3) \quad (15)$$

sowie die Reflexionsverluste

$$R_1 = \left(\frac{1-n}{1+n}\right)^2, R_2 = \left(\frac{n-n_s}{n+n_s}\right)^2, R_3 = \left(\frac{n_s-1}{n_s+1}\right)^2 \quad (16 - 18)$$

gilt. Mithilfe von α ergibt sich die optische Eindringtiefe d_z , bei der die eingestrahelte Intensität der Laserstrahlung auf den 1/e-ten Teil der Ausgangsintensität abgefallen ist:¹⁹⁴

$$d_z = \frac{1}{\alpha}. \quad (19)$$

2.3.2 Optische Bandlücke und Urbach-Energie

Aus den T -Spektren wird mithilfe der Methode nach Tauc *et al.*²⁰⁴ die optische Bandlückenenergie E_{BL} , also die Energiedifferenz zwischen VB und LB, mittels

$$\alpha \cdot E_p = G \cdot (E_p - E_{BL})^L \quad (20)$$

bestimmt, indem der Bereich des exponentiellen T -Abfalles um E_{BL} analysiert wird. Hierbei ist G eine konstante und der Parameter L bestimmt die Art der optischen Transmission.¹⁹⁶ Bei direkten Halbleitern und erlaubten optischen Übergängen nimmt L einen Wert von 0.5 an.²⁰⁵ Durch das Auftragen von $\alpha \cdot E_p$ über E_p und unter Verwendung einer linearen Fitfunktion im Bereich des linearen T -Abfalles kann aus dem Schnittpunkt der Funktion bei $\alpha \cdot E_p = 0$ der Wert von E_{BL} bestimmt werden.

Der Bereich beginnender Absorption bei $E_p < E_{BL}$ enthält zusätzliche Informationen über Energieniveaus innerhalb der Bandlücke, die Rückschlüsse auf die Ordnung und Homogenität der Schichten, speziell im Bereich der Grenzflächen erlauben.⁴¹ Diese durch Abweichungen vom idealen Kristall hervorgerufene Absorption wird als Urbach-Tail bezeichnet. Die Urbach-Energie E_u wird über

$$\alpha(\lambda) = C \cdot e^{\frac{E_p}{E_u}} \quad (21)$$

mit der Konstante C berechnet und definiert damit die Breite dieses Bereiches im T -Spektrum und beschreibt daher die Ausprägung der Unordnung im Kristall.^{203,206} Durch die logarithmische Auftragung von α über E_p in der Nähe von E_{BL} ergibt sich aus dem Anstieg der linearen Interpolation der Wert von E_u .¹⁹⁷

2.3.3 Kristallstruktur und Kristallitgröße

Mithilfe von XRD-Untersuchungen kann die kristalline Struktur der Schichten anhand der winkelabhängigen Bragg-Reflexion an den Netzebenen bestimmt werden.⁴² Bei dünnen Schichten wird dabei vorzugsweise auf die Methode des streifenden Einfalls („grazing incidence diffraction“, GID) zurückgegriffen.²⁰⁷ Im Gegensatz zur häufig verwendeten Bragg-Brentano-Geometrie, bei der gleichzeitig die Winkel der Röntgenquelle und des Detektors zueinander verändert werden, wird hier die Röntgenquelle in einem konstanten, möglichst flachen Einfallswinkel auf die Probenoberfläche geleitet und ausschließlich der Detektor im Winkel ω verfahren.²⁰⁸ Dadurch verringert sich die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung und der Laufweg durch die Schicht wird erhöht, wodurch der Einfluss des Substrates minimiert wird, das ansonsten die Diffraktogramme der Schicht stark überlagern würde.²⁰⁷

Aus der charakteristischen Winkelposition der Reflexe ω_R lassen sich die entsprechenden Gitterebenen zuordnen, indem diese mit entsprechenden Datenbanken verglichen werden.²⁰⁹ Hierbei wird neben der häufig verwendeten Notationen zur eindeutigen Beschreibung der Kristallebenen mithilfe der Millerschen Indizes (hkl) zusätzlich die Bravaische Indizierung (hkil) genutzt, die sich besonders zur Beschreibung trigonaler und hexagonaler Kristallsysteme eignet um symmetrieäquivalente Flächen leichter identifizieren zu können.²¹⁰ Da ZnO ein hexagonales Kristallsystem aufweist, wird fortan die Bravaische Notation verwendet, bei welcher zur Beschreibung von Ebenen runde und für Richtungen eckige Klammern definiert sind.²¹¹

Um aus den Diffraktogrammen auf die Kristallitgröße d_k schließen zu können, wird die Reflexverbreiterung einzelner Ebenen analysiert. Bei idealen und absolut fehlerfreien, unendlich ausgedehnten Einkristallen, der Verwendung von ideal kollimierter monochromatischer Röntgenstrahlung und schließlich unter Vernachlässigung weiterer gerätespezifische Reflexverbreiterungen, entstünden unendlich dünne winkelabhängige Beugungsreflexe, die durch eine unendliche Anzahl der parallel zueinander ausgerichteten Netzebenen hervorgerufen würden.²¹¹ Mithilfe der Bragg-Gleichung wird daher die Bestimmung der Gitterkonstanten ermöglicht.²¹⁰ Bei realen Messungen entsteht jedoch stets eine durch den Messaufbau hervorgerufene Reflexverbreiterung, die jedoch probenunabhängig ist und daher systematisch berücksichtigt und herausgerechnet werden kann.²⁰⁸ Die probenspezifische Verbreiterung der Reflexe wird hingegen durch die endliche Ausdehnung der Kristallite und daher leichte Abweichungen der Gitterabstände vor allem an deren Grenzflächen hervorgerufen. Diese steigt mit sinkender Kristallitgröße an.²⁰⁸ Daher wird die Halbwertsbreite (ω_{HB}) und Winkelposition der Reflexe ω_R aus den Diffraktogrammen bestimmt und mithilfe von λ der Röntgenstrahlung sowie des Scherrer-Formfaktors K über die Scherrer-Gleichung

$$d_k = \frac{K \cdot \lambda}{\omega_{HB} \cdot \cos\left(\frac{\omega_R}{2}\right)} \quad (22)$$

die Ausdehnung der Kristallite senkrecht zur Netzebene der Reflexe abgeleiten.²⁰⁸ K berücksichtigt die Form der Kristallite und liegt bei annähernd sphärischer Geometrie meist bei 0.90 – 0.94.^{211,212} Gerade unter geringen Einfallswinkeln bei der GID spielt die Kollimation der Röntgenstrahlung und die laterale Ausdehnung der Probe eine noch entscheidendere Rolle und kann die exakte Bestimmung der d_k erschweren.²⁰⁷

3 Experimentelle Durchführung

3.1 Probenübersicht und Präparation

ZnO wurde bei 0.295 Pa, einem Gasfluss (Ar + 2 % O₂) von 6 cm³/min und 150 W in Form dünner Schichten ($d_L = 50 - 300$ nm) mittels RF-Sputtern (Laborprototyp) unter Verwendung von Sputterzeiten von 9 – 56 min abgeschieden. Als Substrate wurden 1 mm dickes Quarzglas (Infrasil 301, Heraeus), 2 mm dicker Saphir (Al₂O₃, Korth Kristalle) und 0.5 mm dicker ein-kristalliner α -Quarz (SiO₂, CrysTec) verwendet. Bei Quarz liegt entweder die (0001)- oder die um 90° gedrehte (11 $\bar{2}$ 0)-Ebene parallel zur Beschichtungsfläche. Die Probenbezeichnungen setzen sich aus dem Substratmaterial und den hochgestellten Werten von d_L zusammen: Quarzglas (QG, QG⁵⁰, QG²⁰⁰), Saphir (SA, SA¹⁵⁰, SA³⁰⁰), Quarz-(0001) (Q₀₁, Q₀₁¹⁵⁰, Q₀₁³⁰⁰) und Quarz-(11 $\bar{2}$ 0) (Q₁₁, Q₁₁¹⁵⁰, Q₁₁³⁰⁰). Um die Schicht von beiden Seiten bestrahlen zu können, wurden die Proben auf dünne Objektträger geklebt (Abb. 7a) und anschließend an Halteringsringen befestigt (Abb. 7b), die reproduzierbar in eine definiert verstellbare Halterung (Abb. 7c) eingespannt wurden. Diese Probenhalterung befindet sich an Pos. 1 des experimentellen Aufbaus (Abb. 8), wobei die beschichtete Seite dem Pump-Laser zugewandt ist.

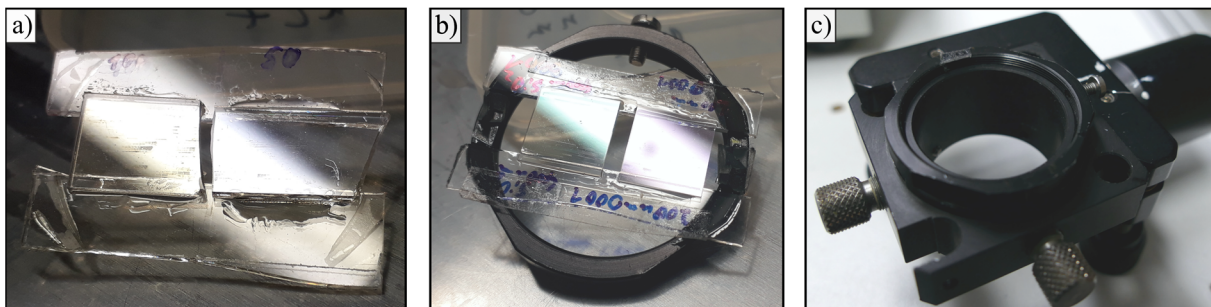


Abbildung 7: a) Auf Objektträgern befestigte Proben ($d_L = 200, 50$ nm) sowie b) die anschließende Befestigung auf einem Halteringsring ($d_L = 300, 150$ nm). c) Ringhalterung für eine reproduzierbaren Probenausrichtung.

3.2 Lasermaterialbearbeitungsanlage

Für die optische Anregung und ESA-basierte Bearbeitung der Dünnschichten kamen zwei blitzlampengepumpte Nd:YAG-Laser (Surelite SLI-10, Amplitude Systems) zum Einsatz. Diese generieren über eine Pockels-Zelle als Güteschalter (Q-switch) Pulse mit einer Halbwertsbreite von $\tau = 4 - 7$ ns bei einer festen Pulsfrequenz von 10 Hz. In den Untersuchungen wurde die dritte Harmonische Wellenlänge mit $\lambda_{THG} = 355$ nm als Pump- und ESA-Strahl verwendet. Im Falle des ESA-Strahls konnte die Wellenlänge mittels eines optisch parametrischen Oszillators (OPO) zusätzlich im Bereich von $\lambda = 410 - 2500$ nm durchgestimmt werden.

3.2.1 Pump-Laser

In Abb. 8 ist der Versuchsaufbau gezeigt und schematisch dargestellt. Die Probenposition ist hervorgehoben und im Probenquerschnitt sind die durch die Laser in der Schicht induzierten Bereiche markiert. Für eine Strukturierung genügen Pulsenergien von wenigen μJ und zur optischen Pump-Anregung bei der ESA-basierten Bearbeitung liegt E_{Pump} im nJ-Bereich und macht somit eine Abschwächung der Ausgangsenergie $E_{\text{Pump}} \approx 100 \text{ mJ}$ notwendig. Da die Laser selbst nur über die zeitliche Verzögerung zwischen der Blitzlampenanregung und dem Öffnen des Q-switch eine Variation über eine Größenordnung ermöglichen bevor diese nicht mehr anschwingen, wurden zusätzlich Neutraldichte (ND)-Filter (FW2AND, Thorlabs) verwendet. Die Abweichung von optimaler Q-switch-Verzögerung führte in ersten Untersuchungen⁹³ jedoch zu zeitlich asymmetrische Pulsen mit um den Faktor fünf erhöhten Pulsbreiten $\tau \approx 16 \text{ ns}$. Daher wurde in dieser Arbeit fortan bei optimaler Verzögerung gearbeitet und stattdessen ein Pellin Broca Prisma (ADBU-20, Thorlabs) aus Quarzglas für die Abschwächung vor den ND-Filtern verwendet. Diese vorherige Abschwächung ist notwendig, da $E_{\text{Pump}} \approx 100 \text{ mJ}$ ansonsten zu einer starken Erwärmung und dadurch stetig ansteigenden Absorption der Filter führt.

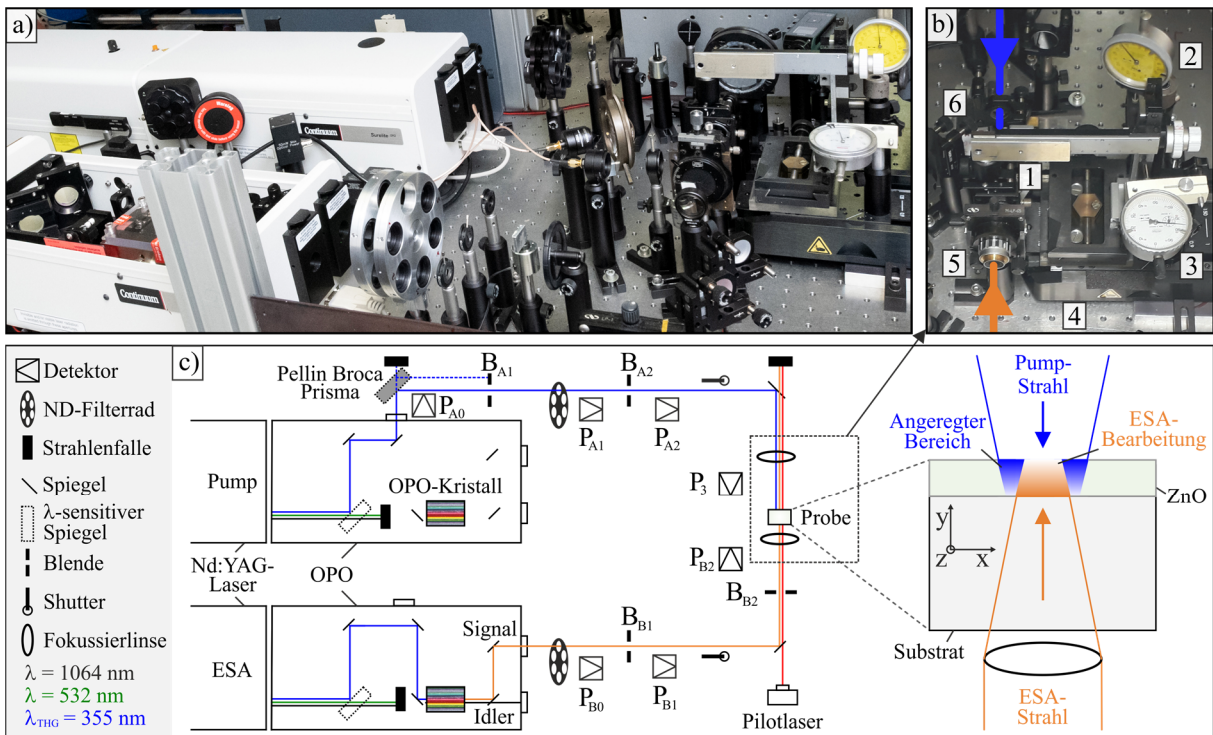


Abbildung 8: a) Übersichtsaufnahme des Versuchsaufbaus mit Pump-Laser (oben) und ESA-Laser (unten). b) Detailaufnahme der Probenposition mit (1) Probenhalterung aus Abb. 7c, (2,3) Messuhren für manuelle laterale Positionierung in z- und y-Richtung sowie (4) computergesteuerte lineare Translation in x-Richtung. Die Strahlengänge des ESA- (—) und Pump-Lasers (—) sowie die jeweiligen Fokussierlinsen (5,6) sind markiert. c) Schema des Versuchsaufbaus aus a) mit den Strahlverläufen, verwendeten optischen Elementen und Detektorpositionen. Der Probenquerschnitt mit räumlich durch die Laser begrenzten Bereichen bei der ESA ist vergrößert dargestellt.

Das Prisma wurde dafür nahe des Brewster Winkels von $\approx 56^\circ$ gegenüber des Laserstrahls ausgerichtet, wodurch nur ein geringer Anteil von $E_{pump} \approx 1.3$ mJ an der Luft-Prisma-Grenzfläche in Richtung Blende B_{A1} reflektiert wird (Abb. 8) und die uneingeschränkte Verwendung der ND-Filter erlaubt. Die THG-Strahlung ist linear in horizontaler Richtung zur Prismaoberfläche polarisiert. Der Großteil der Strahlung wird vom Prisma transmittiert und in eine Strahlenfalle geleitet. Der von der Prismarückseite reflektierte Strahlanteil wird von Blende B_{A1} abgefangen. In Abb. 8 sind unterschiedliche Detektorpositionen im Strahlengang des Pump- (P_A) und ESA-Lasers (P_B) markiert und aufsteigend vom Laserausgang nummeriert. Die Ausgangsleistung des Pump-Lasers wurde dabei an Position P_{A0} direkt nach dem Laserausgang gemessen. Nach Umlenkung am Prisma sowie Passieren von Blende B_{A1} und des Filtrerrades wurde an Position P_{A1} neben der Pulsenergie ebenfalls das räumliche Strahlprofil mithilfe eines orts aufgelösten CCD-Sensors (BC106N-VIS/M, Thorlabs) untersucht (Abb. 9a). Der ermittelte Strahldurchmesser beträgt hier $2w_0 = 5.6$ mm.

Das Strahlprofil weicht von der idealen Gaußform ab und zeigt eine Tendenz zum Top-Hat-Profil. Die homogenere Probenausleuchtung und die damit verbundene gleichmäßigere optische Pump-Anregung sowie induzierte Ladungsträgerkonzentration kann sich dabei positiv auf die Qualität und Homogenität des ESA-basierten Bearbeitungsprozesses auswirken. Die Blende B_{A1} dient ausschließlich dem Abfangen des Reflexes der Prismarückseite und wird vom Pump-Strahl ungehindert passiert. Die Blende B_{A2} schränkt das Strahlprofil daraufhin lateral ein und schneidet die Randbereiche ab, wodurch steilere Profilkanten an Detektorposition P_{A2} erzeugt werden (Abb. 9b). Dabei erzeugt die Blende bei der Reduktion auf $2w_0 = 2.4$ mm eine leichte Inhomogenität der Intensität in den Randbereichen des Profils. Der Pump-Strahl wurde mithilfe einer Linse mit einer Brennweite von 100 mm auf die ZnO-Schicht fokussiert. Das Strahlprofil bei P_3 direkt im Fokus konnte mit dem CCD-Sensor nicht aufgelöst werden und ist daher in Abb. 9c etwas außerhalb vom Fokus gezeigt. Die Ermittlung des Fokusbereichs $2w_f$ erfolgt daher über die Analyse des pulsfluenzabhängigen Abtrags nach Liu²¹³ gemäß Gl. (23).

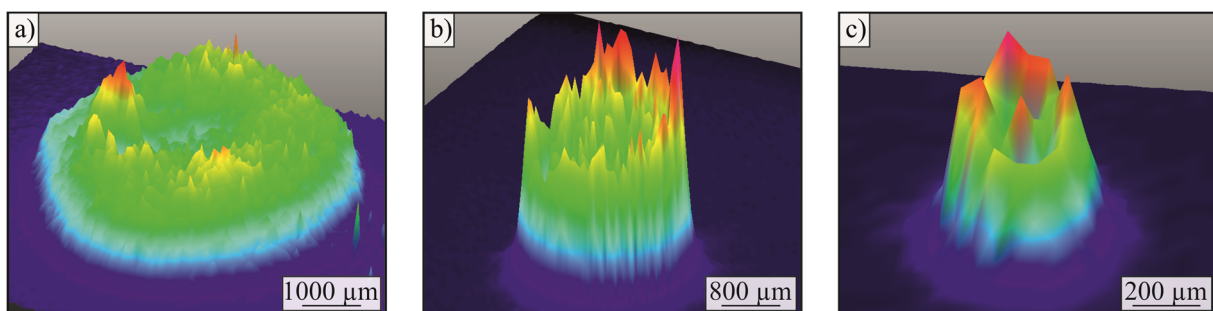


Abbildung 9: Strahlprofil des Pump-Lasers mit $\lambda_{pump} = 355$ nm an Detektorposition **a)** P_{A1} , **b)** P_{A2} und **c)** P_3 .

3.2.2 ESA-Laser

Für die Erzeugung der ESA-Strahlung wird die THG des Nd:YAG-Lasers durch den OPO-Oszillator geleitet. Über den Neigungswinkel des OPO-Kristalls werden aus Photonen mit $\lambda_{THG} = 355$ nm durch eine nichtlineare Drei-Wellen-Wechselwirkung zwei Photonen erzeugt, deren summierten E_p der des ursprünglich eingestrahnten Photons entsprechen.⁹⁵ Die hochenergetischen Photonen mit $\lambda \approx 410 - 650$ nm werden dabei als Signal- und die niederenergetischen mit $\lambda \approx 775 - 2600$ nm als Idler-Strahlung bezeichnet. Beide werden laserintern getrennt und für die Experimente wurde ausschließlich der Signal-Anteil für die ESA mit den Wellenlängen $\lambda_{ESA} = 450, 500, 550$ und 600 nm verwendet (Abb. 8). Die Pulsenergie der ESA-Strahlung von $E_{ESA} \approx 20 - 30$ mJ bei Position P_{B0} machen keine Abschwächung vor den ND-Filtern notwendig.

Nach dem Laserausgang ist der Strahl jedoch zu groß um komplett von der orts aufgelösten Kamera erfasst zu werden. Er wurde mittels Blende B_{B1} auf $2w_0 \approx 2.0$ mm reduziert. Die Strahldurchmesser sind hierbei für die verwendeten λ_{ESA} identisch. Nach Durchlaufen von B_{B2} und der Strahlformung auf $2w_0 \approx 1.6$ mm bei P_{B2} zeigt sich bei sinkendem λ_{ESA} eine leichte Abweichung von der rotationssymmetrischen Intensitätsverteilung (Abb. 10). Die Blenden wurden mit $\lambda_{ESA} = 550$ nm justiert und die λ -abhängige Kippung des OPO-Kristalles erzeugt einen minimalen Strahlversatz, wodurch die Strahlen der übrigen λ_{ESA} nicht exakt mittig durch die Blenden laufen und leicht asymmetrisch verformt werden. Ein signifikanter Einfluss auf den Bearbeitungsprozess wurde jedoch nicht festgestellt. Ein 50-fach Objektiv (Planachromat 50x/0,80-oo, Zeiss) mit einer Brennweite von ≈ 2 mm fokussiert die ESA-Strahlung auf die ZnO-Schicht.

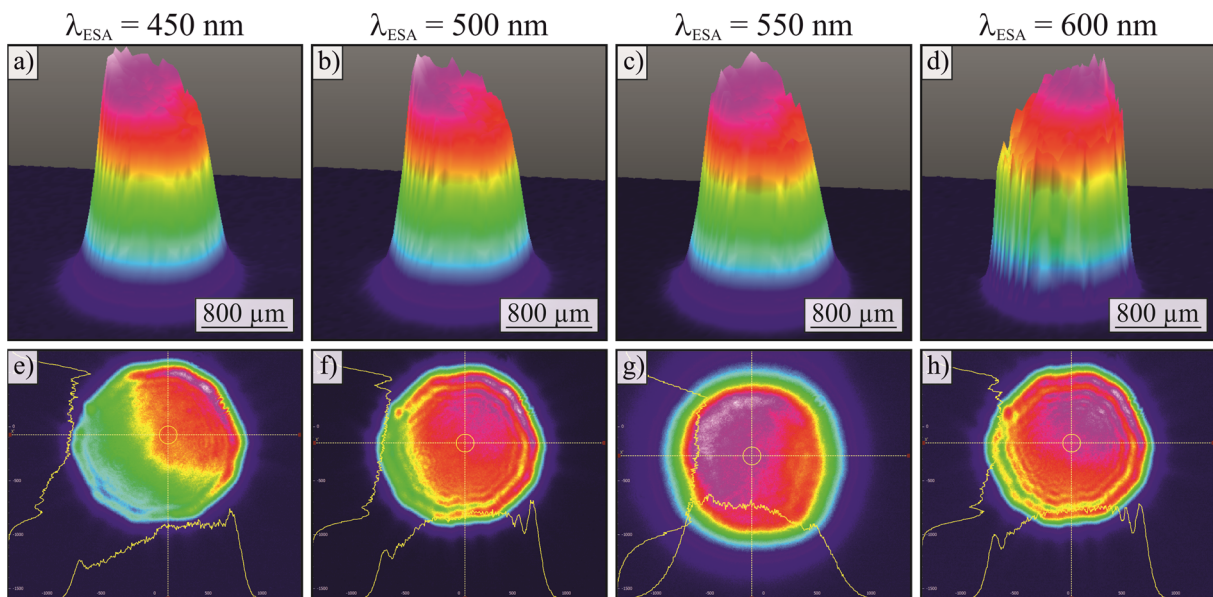


Abbildung 10: a-d) Drei- und e-h) zweidimensionale Strahlprofile des ESA-Lasers an Position P_{B2} für a,e) $\lambda_{ESA} = 450$, b,f) 500 , c,g) 550 und d,h) 600 nm.

Der ortsaufgelöste Detektor kann nicht ausreichend nahe an der Linse positioniert werden, um das Strahlprofil an der Probenposition aufzunehmen, bevor der Strahl über die Detektorfläche hinweg aufweitet. Die Fokusbereiche werden daher analog zum Pump-Strahl über den pulsfrequenzabhängigen Schichtabtrag bestimmt.²¹³ Für eine präzise Justage kann ein Pilotlaser (CPS635R, Thorlabs) mit $\lambda = 635 \text{ nm}$ in den Strahlengang eingekoppelt werden.

3.2.3 Ausrichtung und Positionierung der Proben

Für eine reproduzierbare Probenpositionierung und präzise Justage der Schichtebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Laser, wurde die Probenhalterung (Abb. 7c) an Pos. 1 (Abb. 8b) eingespannt. Diese ließ sich mithilfe manueller Translationssysteme in der Höhe (z-Richtung) und in Richtung der Laserstrahlen (y-Richtung) positionieren und wurde über die jeweiligen Messuhren (Pos. 2 und 3) auf $1 \mu\text{m}$ genau eingestellt. Durch die Justage in y-Richtung wurden die Strahlfoki der Laser auf die ZnO-Schicht gelegt. Die exakte und reproduzierbare Fokussierung ist die Voraussetzung für vergleichbare Untersuchungen, da bereits geringe Abweichungen die generierten Strukturgrößen beeinflussen. Zur Bestimmung der optimalen Fokussierung wurden für die einzelnen Laser Pulsenergien verwendet, die einen deutlichen Schichtabtrag erzeugten. Da der ESA-Laser aufgrund seiner starken Fokussierung empfindlicher bei der Justage reagierte, wurde dieser zuerst optimiert. Hierzu wurde die Probe definiert in y-Richtung verfahren und die jeweiligen Ablationsspotspots mittel optischer Mikroskopie vermessen. Die Position bei minimalen Ablationsdurchmessern und damit bei optimaler Fokussierung auf der ZnO-Schicht wurde daraufhin verwendet und blieb während der gesamten Untersuchung einer Probe unverändert. Für jede weitere Probe wurde dieses Prozedere wiederholt, da die jeweilige Einspannung und unterschiedliche Substratdicken die Fokusposition verschieben können. Zur Fokussierungsoptimierung des Pump-Lasers wurde daraufhin die Fokussierlinse in dessen Strahlengang (Pos. 6 in Abb. 8b) manuell in y-Richtung verfahren. Die Kippung der Optik erlaubte es zusätzlich die laterale Überlagerung beider Strahlen an der ZnO-Oberfläche zu steuern.

Um die exakte Ausrichtung der Probe senkrecht zur Laserstrahlung und damit einen konstanten Fokus über die gesamte Probenoberfläche hinweg zu gewährleisten, wurden Ablationsspotspots mithilfe des ESA-Lasers in den vier Ecken jeder Probe erzeugt und der y-Versatz und damit die Fokussierung jeweils $50 \mu\text{m}$ um das Optimum herum variiert. Im Falle einer noch schräg ausgerichteten Probe zeigen sich abweichende Spotdurchmesser. Nach einer Kippung der Probe wurde dieser Vorgang wiederholt, bis die Strahlfoki und damit generierten D in den Ecken identisch waren und damit die Probe senkrecht zu den Laserstrahlen im Strahlengang stand.

Es konnte keine signifikante λ -Abhängigkeit bei der Fokusslage oder ein lateraler Versatz der Laserstrahlung festgestellt werden. Für reproduzierbare Strukturgrößen bei identischen Laserparametern ist die laterale Auslenkung der Probe senkrecht zur Laserstrahlung (x- und z-Richtung) von untergeordneter Bedeutung. Diese legt lediglich die laterale Position des Fokus fest und damit die Abtragsposition. Da die generierten Strukturen jedoch teilweise im einstelligen μm -Bereich lagen, war auch hier eine präzise steuerbare Translation notwendig. In x-Richtung wurde daher ein automatisiertes Verfahrensystem (DL325, Newport) mit einer sub- μm Genauigkeit verwendet. Dieses erlaubte eine kontinuierliche Translation mit definierter Geschwindigkeit und daher das Schreiben homogener Linienstrukturen, bei denen der Spotabstand präzise gesteuert werden muss. Für eine Messreihe wurden die Proben jeweils zeilenweise in x-Richtung abgefahren und die Probe daraufhin lateral in z-Richtung verschoben, um die nächste Zeile zu bearbeiten. Zur Vermeidung systematischer Fehler wurden alle Untersuchungen einer Probe möglichst am Stück durchgeführt, um Aus- und Einspannvorgänge zu minimieren.

3.2.4 Zeitliche Abstimmung der Pulse

Der für die ESA-basierte Zweistrahlbearbeitung benötigte zeitlich genaue Pulsversatz Δt im ns-Bereich ließ sich laserintern nicht ausreichend genau realisieren. Daher wurden die jeweiligen Blitzlampen und die Q-switch Verzögerungen durch einen digitalen Impulsgenerator (DG535, Stanford Research) mit einer Genauigkeit von 1.5 ns und einer zeitlichen Auflösung von 5 ps gesteuert. Der definierte Pulsversatz wurde über die verzögerte Ansteuerung der Blitzlampen realisiert, da die Variation des Q-switch zu veränderten Strahlparametern führte (Abs. 3.2.1). Um den zeitlichen Pulsversatz und die Pulsform zu ermitteln, wurden beide Laserstrahlen auf einen Silizium Fotodetektor (ET-2000, EOT) geleitet (Laufzeitunterschiede zur Probenposition wurden berücksichtigt). Die Ergebnisse sind in Abb. 11 am Beispiel von $\lambda_{ESA} = 500 \text{ nm}$ in Relation zu λ_{Pump} (definiert als $\Delta t = 0 \text{ ns}$) dargestellt.

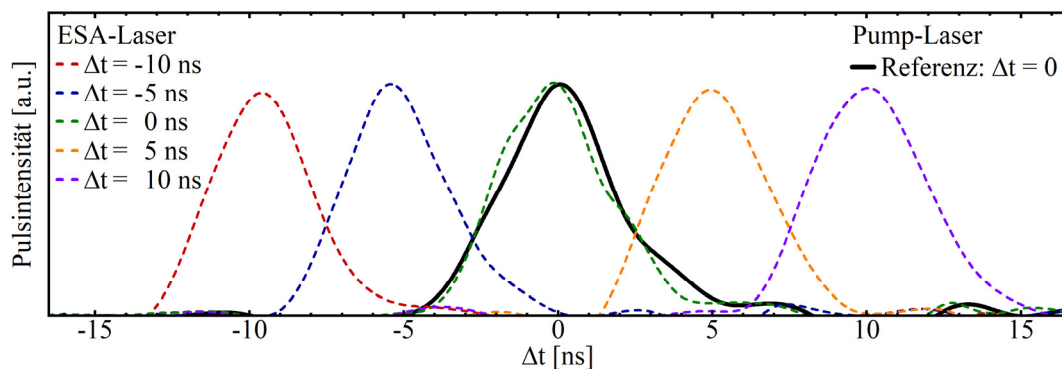


Abbildung 11: Zeitlicher Versatz der ESA-Pulse zum Pump-Puls am Beispiel von $\lambda_{ESA} = 500 \text{ nm}$. Der Pump-Puls dient als Referenz bei $\Delta t = 0 \text{ ns}$. Bei negativen Werten erreicht der ESA-Puls die Probe vor dem Pump-Puls.

Die Pulsenergien wurden mithilfe pyroelektrischer Detektoren (ES220C, Thorlabs und PE9-C, Ophir Photonics) ermittelt. Die Pulsenergie des Pump-Lasers schwankt um etwa 2 % und die des ESA-Lasers um etwa 4 %. Diese Werte werden jedoch nur erreicht, solange die Laser auf optimaler und konstanter Betriebstemperatur betrieben werden und sich konstant im dauerhaften Laserbetrieb befinden. Der Raum war daher klimatisiert und eine ausreichende Vorlaufzeit stellte reproduzierbare Bearbeitungsbedingungen sicher. Zur Selektierung einer definierten Pulsanzahl während des kontinuierlichen Pulsbetriebs wurden mechanische Shutter verwendet (Abb. 8). Die Abstimmung der Shutter auf die Laserpulse erfolgte mithilfe eines zweiten Impulsgenerators (PDG 204, S.M.V.), der mit dem DG535 synchronisiert war.

3.3 Probencharakterisierung

Für die Analyse der Ausgangsproben und der generierten Strukturen wurden verschiedene Charakterisierungsmethoden verwendet. Der Fokus der Arbeit lag dabei auf der Quantifizierung des Schichtabtrags. Für die Optimierung der während der ESA-basierten Zweistrahlbearbeitung ablaufenden Prozesse ist jedoch auch ein fundiertes Verständnis der Materialeigenschaften von Schicht und Substrat unabdingbar. Daher wurden die Transmission, Fluoreszenz und kristallographische Eigenschaften der Proben in Abhängigkeit der Schichtdicken und der Substrate untersucht.

3.3.1 Optische Charakterisierung

Die Transmission der unbeschichteten und der mit ZnO beschichteten Substrate wurde mittels UV/VIS-Transmissionsspektroskopie (MCS/100-3, J&M Analytik) gegen Luft als Referenz gemessen (entspricht I_0 in Gl. 2). Die Kombination der Lampe mit den optischen Lichtleitfasern (QP600-1-UV-VIS, Ocean Insight) ermöglichte die Untersuchung im Bereich von $\lambda = 300 - 1020$ nm. Die Envelope Methode (Abs. 2.3.1)¹⁹⁸ und λ -abhängige Absorption von Substrat und Schicht erlaubte dabei die Bestimmung der Parameter n , n_s , α , E_{BL} , E_u , d_z und d_L .

Für die Photolumineszenzmessungen der ZnO-Schichten bei Raumtemperatur wurde ein HeCd-Laser (IK3202R-D, Kimmon Koha) mit $\lambda = 325$ nm zur kontinuierlichen optischen Anregung mit 17 mW verwendet. Ein 325 nm Kurzpassfilter (XUS0325, Asahi Spectra) am Laserausgang diente der Abschwächung unerwünschter, vom Laser generierter Wellenlängen im Spektralbereich der Probenemission. Die Fluoreszenz wurde unter einem Winkel von 45° mit einem optischen Spektrometer (Maya2000Pro, Ocean Insight) detektiert. Ein 350 nm Langpassfilter (XUL0350, Asahi Spectra) direkt vor dem Detektor unterdrückt die Anregungsstrahlung und

den Teil des Fluoreszenzbereiches, in dem ohnehin keine charakteristischen Emissionen der ZnO-Schichten zu erwarten ist (Abb. 4).²¹⁴ Die Absorption der optischen Fasern und des Langpassfilters wurden bei der Emissionsmessung berücksichtigt. Zur Signaloptimierung wurde eine Integrationszeit von 5 s gewählt und die Spektren über jeweils 10 Messungen gemittelt.

3.3.2 Kristallografische Analyse

Um das Kristallwachstum und mögliche substratabhängige Vorzugsrichtungen zu analysieren, wurden XRD-Untersuchungen mit CuK α -Röntgenstrahlung ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) in einem Winkelbereich von $\omega = 5 - 75^\circ$ bei einer Schrittweite von 0.02° und $0.2^\circ/\text{min}$ durchgeführt (SmartlabXE, Rigaku). Aufgrund der geringen Schichtdicken kam die GID-Methode mit einem Einfallswinkel der Strahlung von 1° zum Einsatz, um die von der Dünnschicht generierte Intensität zu erhöhen und Substratreflexe zu unterdrücken. Zur klaren Trennung möglicher Substratsignale von der ZnO-Schicht wurden die unbeschichteten Substrate separat untersucht und die Reflexe mit der Datenbank JCPDF 89-1397 verglichen.

3.3.3 Topografie der Abträge, Abtragsschwellen und Strahldurchmesser

Zur Verifizierung der über die Sputterzeit eingestellten Schichtdicken wurden die Schichten lokal mit 1-molarer Salzsäure geätzt und die resultierenden Substrat-Schicht-Stufen mittels taktilen Profilometer (Form Talysurf Laser Series 2, Taylor Hobson) untersucht. Diese Ergebnisse konnten ebenfalls mithilfe eines Weißlichtinterferenzmikroskops (Talysurf CCI HD, Taylor Hobson) bestätigt werden. Zusätzlich wurden damit dreidimensionale Aufnahmen der bei der Laserbearbeitung erzeugten Abträge und die Bestimmung der Ablationstiefe ermöglicht.

Die mittels Einzelstrahl- und ESA-basierter Bearbeitung generierten Strukturen wurde mithilfe konfokaler Digitalmikroskopie (VH-S5/VHX, Keyence) untersucht und jeder Abtragsspot softwaregestützt in vier Richtungen (horizontal, vertikal und jeweils diagonal) vermessen (ImageJ, National Institutes of Health). Dadurch konnten Messfehler reduziert und potenzielle Abweichung der Spotgeometrie von der angestrebten und für spätere Berechnungen angenommenen radialsymmetrischen Form, ausgeglichen werden. Zusätzlich wurden jeweils fünf Spots bei identischen Parametern in ausreichendem Abstand zueinander erzeugt und somit die Fluktuation der Pulsenergien sowie lokale Inhomogenitäten der Proben berücksichtigt. Damit wurden bei jeder Messung jeweils 20 Messwerte des Abtragsdurchmessers D gemittelt. Bei der Analyse von Linienstrukturen wurde anstelle des Abtragsdurchmessers die Spurbreite senkrecht zur Bearbeitungsrichtung an acht verschiedenen Stellen gemessen und gemittelt.

Aus dem ermittelten D -Werten der Abtragssspots lässt sich unter Variation der Pulsenergie des Pump-Lasers E_{Pump} und des ESA-Lasers E_{ESA} die Ablationsschwelle für einen einzelnen Puls ($1-P$) und für fünf Pulse ($5-P$) sowie der $1/e^2$ -Strahldurchmesser $2w_f$ im Fokus an der ZnO-Schicht nach Liu bestimmen.²¹³ Hierzu werden die quadrierten Ablationsdurchmesser D^2 über E_{Pump} , beziehungsweise über E_{ESA} (hier allgemein als Pulsenergie E bezeichnet) semilogarithmisch aufgetragen, um den Schwellwert der Pulsenergie im $1-P$ - (E_{th}) und $5-P$ -Regime (E_{5th}) zu erhalten.²¹⁵

$$D^2 = 2w_f^2 \cdot \ln\left(\frac{E}{E_{th}}\right). \quad (23)$$

E_{th} und analog E_{5th} können folglich direkt aus dem Schnittpunkt der linearen Regression bei $D^2 = 0$ abgelesen und zusätzlich $2w_f$ über den Anstieg der Geraden bestimmt werden.²¹⁶ $2w_f$ ist hierbei unabhängig von der verwendeten Pulszahl. Mithilfe von

$$F_{th} = \frac{2E_{th}}{\pi \cdot w_f^2} \quad (24)$$

ergibt sich der Schwellwert der Spitzenfluenz im $1-P$ - (F_{th}), und $5-P$ -Regime (F_{5th}).¹⁸

Zur Unterscheidung der verwendeten Laser wird dieser jeweils der Bezeichnung hinzugefügt, sobald speziell auf den Pump-Laser (F_{th}^{Pump} und $2w_f^{Pump}$) oder ESA-Laser (F_{th}^{ESA} und $2w_f^{ESA}$) Bezug genommen wird. Dies gilt ebenfalls für F_{5th} unter Verwendung des $5-P$ -Regimes.

3.4 Versuchsplan der Einzelstrahl- und ESA-basierten Zweistrahlbearbeitung

Einzelstrahlabtrag

Zur Evaluation der ESA-basierten Strukturierung ist die Bestimmung der Abtragsschwellen der einzelnen Laser im $1-P$ - und $5-P$ -Regime sowie $2w_f$ notwendig. Daher wurden diese Parameter für $\lambda_{Pump} = 355$ nm sowie $\lambda_{ESA} = 450, 500, 550$ und 600 nm bei allen Proben ($Q_{01}^{150}, Q_{01}^{300}, Q_{11}^{150}, Q_{11}^{300}, QG^{50}, QG^{200}, SA^{150}$ und SA^{300}) bestimmt.²¹³

ESA-basierter Abtrag

Für die ESA-basierte Strukturierung wurden primär Fluenzen unterhalb der jeweiligen Abtragsschwellen verwendet, um sicherzustellen, dass keine unabhängige Ablation durch Pulse der einzelnen Laser entsteht und der ESA-Prozesses für einen Schichtabtrag vorausgesetzt wird. Für die optische Anregung wurde bei allen Untersuchungen ausschließlich $\lambda_{Pump} = 355$ nm verwendet. Bei der anschließenden ESA kamen dann die verschiedenen $\lambda_{ESA} = 450, 500, 550$ und 600 nm zum Einsatz. Die in den Messreihen untersuchten Parameter sind in Tab. 2 aufgelistet.

ESA: Variable Pulsfluenzen

Alle Proben wurden im *I-P*-Regime (jeweils ein Puls des Pump- und des ESA-Lasers) bei einem konstanten Pulsversatz von $\Delta t = 5$ ns strukturiert. Zur Bestimmung der Pulsfluenzabhängigkeit des ESA-basierten Abtrags wurde F_{Pump} und F_{ESA} mithilfe von OD-Filtern in definierten Schrittweiten variiert.

ESA: Variabler zeitlicher Pulsversatz

Alle Proben wurden im *I-P*-Regime bei konstantem $F_{Pump} = 0.17$ J/cm² strukturiert (Ergebnisse der Proben QG²⁰⁰, SA¹⁵⁰ und SA³⁰⁰ befinden sich im Anhang: Abb. A1-3). Der zeitliche Versatz zwischen Pump- und ESA-Puls wurde von $\Delta t = -10$ ns bis +1000 ns bei unterschiedlichen F_{ESA} variiert. Die geringste Schrittbreite von 1 ns wurde im Bereich um die Pulsüberlagerung verwendet und danach stetig erhöht, da mit steigendem Δt die Unterschiede der Durchmesser der generierten Abtragssots stetig abnahmen. Auf eine zusätzliche Variation von F_{Pump} wurde verzichtet.

ESA: Variation der Pulsfluenz bei der Erzeugung von Linienstrukturen

Die Proben Q₀₁¹⁵⁰, Q₀₁³⁰⁰, Q₁₁¹⁵⁰ und Q₁₁³⁰⁰ wurden mithilfe mehrerer Pulse bei einer Pulsfolgefrequenz von 10 Hz und einem konstanten zeitlichen Pulsversatz von $\Delta t = 5$ ns strukturiert. Zur Bestimmung der Pulsfluenzabhängigkeit des ESA-basierten Linienabtrags wurde F_{Pump} und F_{ESA} mithilfe von OD-Filtern in definierten Schrittweiten variiert. Im Unterschied zum *I-P*-Regime wurde eine konstante laterale Bewegung in x-Richtung während der Strukturierung eingeführt und dadurch jeweils 100 μ m lange Linienstrukturen erzeugt. Der Messbereich von D wurde dabei auf die mittleren 60 μ m beschränkt, um bei der Untersuchung Abweichungen zu Beginn und Ende des Strukturierungsprozesses zu vermeiden.

An Probe Q₁₁³⁰⁰ wurde beispielhaft bei einem optimierten Parametersatz die Generierung eines flächigen Abtrags durch Aneinanderreihung mehrerer Linienabträge mit definiertem Spurversatz demonstriert.

Tabelle 2: Versuchsplan der ESA-basierten Bearbeitung. Bei allen Messungen wurde $\lambda_{ESA} = 355$ nm zur optischen Anregung und jeweils $\lambda_{ESA} = 450, 500, 550$ und 600 nm zur ESA verwendet.

Messreihe:	Pulsfluenzen	Zeitlicher Pulsversatz	Pulsfluenzen (Linien)
Pulsregime	<i>I-P</i>	<i>I-P</i>	Dauerschuss bei 10 Hz
Untersuchte Proben	Q ₀₁ ¹⁵⁰ , Q ₀₁ ³⁰⁰ , Q ₁₁ ¹⁵⁰ , Q ₁₁ ³⁰⁰ , QG ⁵⁰ QG ²⁰⁰ , SA ¹⁵⁰ , SA ³⁰⁰	Q ₀₁ ¹⁵⁰ , Q ₀₁ ³⁰⁰ , Q ₁₁ ¹⁵⁰ , Q ₁₁ ³⁰⁰ , QG ⁵⁰ Anhang: QG ²⁰⁰ , SA ¹⁵⁰ , SA ³⁰⁰	Q ₀₁ ¹⁵⁰ , Q ₀₁ ³⁰⁰ , Q ₁₁ ¹⁵⁰ , Q ₁₁ ³⁰⁰
Konstante Parameter	$\Delta t = 5$ ns	$F_{Pump} = 0.17$ J/cm ²	$\Delta t = 5$ ns
Variable Parameter	F_{Pump} F_{ESA}	Δt F_{ESA}	F_{Pump} F_{ESA}

4 Charakterisierung der ZnO-Ausgangsschichten

4.1 Optische Eigenschaften und Schichtdicken

Optische Parameter der ZnO-Schichten mit $d_L \geq 200$ nm

Um die Absorption der ZnO-Dünnschichten zu bestimmen und damit deren Interaktion mit der Pump- und ESA-Laserstrahlung in Abhängigkeit vom Substrat und der Schichtdicken zu evaluieren, wurden T -Spektren der Proben QG²⁰⁰, Q₀₁³⁰⁰, Q₁₁³⁰⁰ und SA³⁰⁰ und damit der jeweils dicksten Schichten auf den vier verwendeten Substraten ausgewertet (Abb. 12). Für alle Substrate nimmt T_s bei steigendem λ geringfügig aber stetig zu. Dieses Verhalten ist charakteristisch für Verluste, die durch Reflexion an den Grenzflächen hervorgerufen werden.²¹⁷⁻²¹⁹ Sie können über den Unterschied der Brechungsindizes der vom Licht durchstrahlten Medien für jede Grenzfläche des Dünnschicht-Substratsystems (Abb. 6a) nach Gl. (16-18) bestimmt werden.¹⁹⁶ Da n bei Halbleitern und Dielektrika im schwach absorbierenden Bereich des Spektrums (Abb. 6b) üblicherweise leicht mit steigendem λ abnimmt, während der von Luft konstant bei 1 liegt, entsteht dieser charakteristische T -Verlauf.¹⁹⁴ Ausgewählte Substrateigenschaften sind in Tab. 1 aufgelistet. Die Substrate absorbieren nur schwach und sind dick im Vergleich zu λ und d_L , weshalb Gl. (4) für die Berechnung von n_s verwendet werden kann. Die aus den T_s -Spektren gewonnenen Werte der Substrate sind in Tab. A1 aufgelistet.

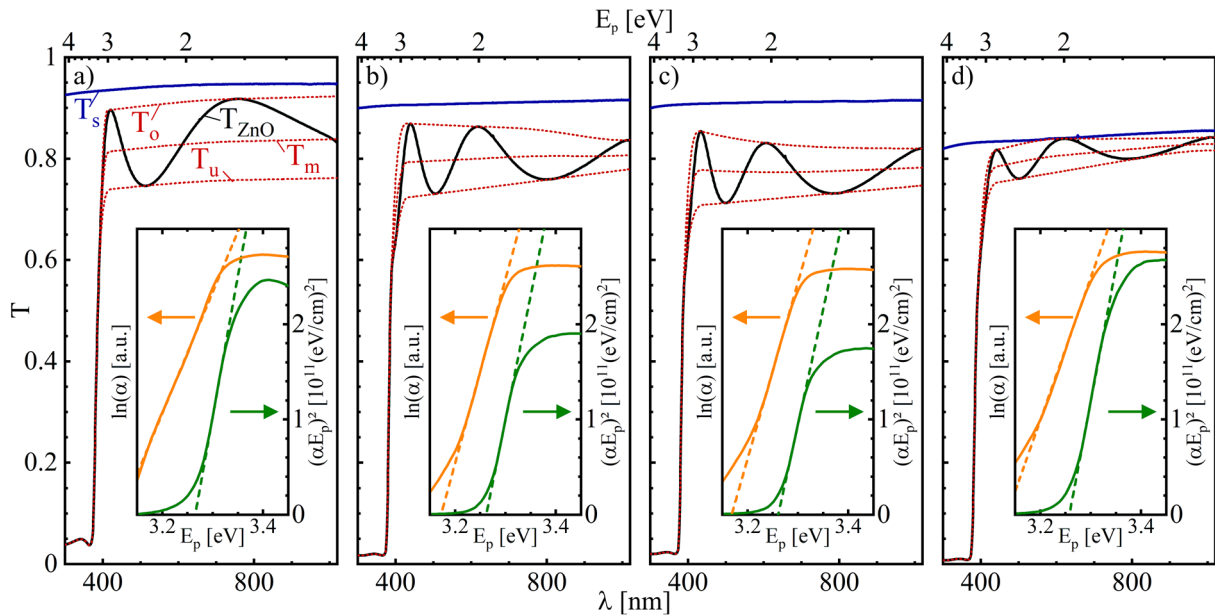


Abbildung 12: Transmissionsspektren der ZnO-Schichten auf den verschiedenen Substraten T_{ZnO} (—) von Proben **a)** QG²⁰⁰, **b)** Q₀₁³⁰⁰, **c)** Q₁₁³⁰⁰ und **d)** SA³⁰⁰, sowie T_s der jeweils unbeschichteten Substrate (—). Die Envelope-Funktionen T_o und T_u (---) verlaufen durch die T -Oszillationsextrima und mittels Gl. (3) ergibt sich die interferenzfreie Transmission T_m (---). Die getrennt dargestellten Kurven sind Urbach-⁴¹ und Tauc-Plots²⁰⁴ zur Bestimmung von E_u und E_{BL} mittels Gl. (21) und (20) mit den entsprechenden linearen Regressionsgeraden (---) und (---).

Aufgrund seiner amorphen Struktur und der damit einhergehenden geringeren Dichte,¹⁷⁵ weist QG in Übereinstimmung mit Literaturwerten²²⁰ im sichtbaren Spektralbereich einen Brechungsindex von $n_s \approx 1.45$ auf und besitzt damit geringe Reflexionsverluste von $R_3 \approx 3\%$ (Tab. A1). Da n_s direkt mit der Dichte korreliert,²²¹ steigen die Werte bei kristallinem Quarz auf $n_s \approx 1.56$ an.²²² Mit $R_3 \approx 4.8\%$ unterscheiden sich die Spektren der kristallographisch unterschiedlich ausgerichteten Quarzsubstrate Q_{01} und Q_{11} nur minimal.²²³ Die höchsten Reflexionsverluste von $R_3 \approx 8.9\%$ zeigt Saphir mit $n_s \approx 1.85$,²²⁴ bei dem sich neben der Kristallinität vor allem die chemische Zusammensetzung und höhere Dichte bemerkbar macht.^{183,184}

Um T_{ZnO} der ZnO-Schichten auf den verschiedenen Substraten zu untersuchen, wurde analog zu den unbeschichteten Substraten gegen Luft als Referenz gemessen und damit bei identischen I_0 . Die T -Oszillationen von T_{ZnO} im schwach absorbierenden Bereich der Spektren werden durch optische Interferenz der einfallenden Strahlung innerhalb der Schicht hervorgerufen.²²⁵ Diese tritt nur an homogenen, glatten und schwach streuenden Oberflächen auf¹⁹⁷ und weist damit auf qualitativ hochwertige Dünnschichten hin. Abhängig von d_L , λ und dem Einstrahlwinkel (hier stets 0°), kommt es zu oszillierender, λ -abhängiger konstruktiver und destruktiver Interferenz der Strahlung. Dies ermöglicht unter Verwendung von Amplitude und Position der T -Extrema die Bestimmung der optischen Parameter der ZnO-Schicht sowie von d_L .¹⁹⁹ Mithilfe von Gl. (9) wurden $d_L = 203 \pm 9$ nm für QG²⁰⁰, $d_L = 307 \pm 12$ nm für Q_{01}^{300} , $d_L = 302 \pm 14$ nm für Q_{11}^{300} und $d_L = 299 \pm 17$ nm für SA³⁰⁰ ermittelt und bestätigen damit die bei den verwendeten Sputterbedingungen zu erwartenden Schichtdicken. Aufgrund der geringen Anzahl an T -Extrema, die mit sinkendem d_L stetig abnimmt, wurde die Envelope-Methode nur für die Proben mit $d_L \geq 200$ nm angewendet. Zur Schichtdickenbestimmung und Charakterisierung der optischen Werte der dünneren Schichten mit $d_L \leq 150$ nm wurden die Schichten daher zusätzlich taktil untersucht und die Ergebnisse in Abb. 13 dargestellt. Da die Werte von d_L nahe der Auflösungsgrenze des Profilometers von ± 10 nm liegen, kommt es bereits zu starkem Rauschen der Messwerte und daher sind nur grobe Abschätzungen der Schichtdicken möglich.

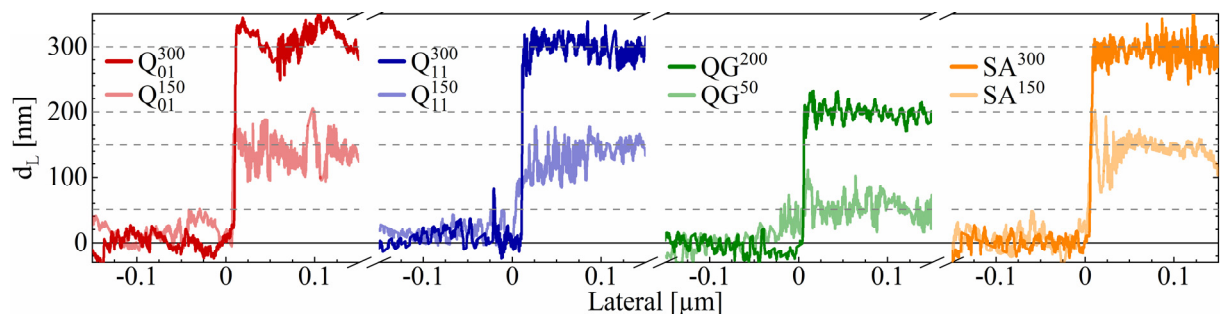


Abbildung 13: Taktile Schichtdickenbestimmung an geätzten Substrat-Schicht-Kanten (angestrebte d_L (---)).

Diese stimmen jedoch ebenfalls mit den erwarteten sputterzeitabhängigen Schichtdicken überein. $d_L = 150$ nm wird daher für Q_{01}^{150} , Q_{11}^{150} und SA^{150} sowie $d_L = 50$ nm für QG^{50} angenommen.

Bei allen Proben ergeben sich Werte von $T_{Zno} < T_s$. Bei vollständiger Abwesenheit jeglicher Absorption sind die Interferenzmaxima ausschließlich eine Funktion von n_s ¹⁹⁸ mit

$$T_s = \frac{2n_s}{n_s + 1}. \quad (25)$$

Abweichungen der Maxima von T_s weisen dementsprechend auf eine beginnende Absorption der Dünnschichten hin. Die geringste Absorption zeigt Probe SA^{300} mit einer T_o -Kurve die im Bereich geringer Absorption beinahe auf Höhe von T_s verläuft (Abb. 12d). Dies deutet auf eine homogen gewachsene Schicht mit geringer Fehlstellenkonzentration im Bereich von $E_p < E_{BL}$ hin, die T_{Zno} ansonsten potenziell verringert.¹⁹⁸ Erst nahe der Bandkante steigt die Absorption langsam an, was am leicht abfallenden T -Maximum bei $\lambda \approx 440$ nm zu erkennen ist. Bei QG^{200} zeigt sich dieser Abfall ebenfalls, jedoch ist die Position aufgrund des leicht abweichenden d_L zu $\lambda \approx 430$ nm verschoben (Abb. 12a).¹⁹⁹ Die T -Maxima und T_o liegen etwa 4 % unter T_s , was durch Fehlstellen- und Defektniveaus zwischen VB und LB hervorgerufen wird.¹⁹⁸ Der Verlauf der beiden Kurven ist jedoch über den betrachteten Spektralbereich weitestgehend proportional zu T_s und damit nur geringfügig λ -abhängig. Q_{01}^{300} zeigt in Abb. 12b vor allem bei steigenden $\lambda > 800$ nm eine leichte Abweichung von T_s . Die Absorption ist hier mit 4 % am ersten T -Maximum bei $\lambda \approx 438$ nm vergleichbar mit QG^{200} , steigt danach jedoch bis etwa 7 % an. Weiterhin fällt T_{Zno} erst nach dem T -Maximum direkt bei E_{BL} ab. Diese λ -Abhängigkeit der Absorption deutet auf verschiedene Arten von Fehlstellen und deren Konzentrationsverteilung in den Schichten hin, was sich am stärksten bei Q_{11}^{300} zeigt (Abb. 12c). Während die Absorption am Maximum bei $\lambda \approx 435$ nm noch 5 % beträgt, erhöht sich diese bei steigendem λ bis ≈ 9 %.

Mithilfe von Gl. (3) lässt sich die interferenzfreie Transmission T_m berechnen.¹⁹⁸ Diese liegt dabei weit unterhalb von T_s , was jedoch weniger der Absorption geschuldet ist. Vielmehr spielen Reflexionsverluste an den Grenzflächen eine entscheidende Rolle (Gl. 16-18), die durch das gegenüber den Substraten erhöhte n hervorgerufen werden.¹⁹⁹ Mittels Gl. (10) wurde an den T -Extrema bei $\lambda \approx 440 - 1010$ nm für alle ZnO-Dünnschichten $n \approx 1.9 - 2.1$ berechnet und über Gl. (11) auf den gesamten untersuchten Spektralbereich interpoliert (Abb. 14, Tab. 3).²⁰² Für die Interpolation mithilfe der T -Extrema stehen vor allem bei den Proben mit $d_L \leq 150$ nm aufgrund der geringen Schichtdicken jedoch nur wenige Werte zur Verfügung.²⁰¹ Daher wurden die Werte der Proben QG^{200} , Q_{01}^{300} , Q_{11}^{300} und SA^{300} zu einen einzelnen Fit kombiniert und für

die Berechnung aller untersuchter Proben verwendet. n korreliert dabei gut mit den Literaturwerten von ZnO-Dünnschichten.^{55,226} Aufgrund der Abweichung des Wurtzitgitters von kubischer Symmetrie⁴² resultiert diese Anisotropie in einer uniaxialen Doppelbrechung die durch richtungsabhängige n hervorgerufen wird.²⁸ Die Unterschiede bei senkrecht und parallel zur c -Achse polarisierter Strahlung sind jedoch bei ZnO gering²¹⁴ und innerhalb der Messungenauigkeit der durchgeführten Envelope-Berechnungen. Deshalb wurde n ausschließlich polarisationsunabhängig untersucht. Da die Verluste durch Interferenz und Reflexion aus den T -Spektren entfernt wurden, können α und d_z mittels Gl. (12 und 19) berechnet werden.²⁰³ Mit $d_z > 15 \mu\text{m}$ zeigt das am schwächsten absorbierende SA³⁰⁰ die geringsten α im Bereich von $\lambda > 450 \text{ nm}$ (Tab. 3). Mit $d_z > 3 \mu\text{m}$ ist die Absorption bei den übrigen Proben ebenfalls gering, so dass die für die ESA verwendeten λ ohne vorherige optische Anregung ebenfalls größtenteils transmittieren (Abb. 14). Durch Aufsummierung der R -Verluste aller Grenzflächen (Gl. 16-18)¹⁹⁸ ergeben sich beispielsweise $\approx 17 - 22 \%$ bei SA³⁰⁰ und damit auf etwa 2 % genau die T_m -Werte. Für Abb. 14 wurde T_m in Gl. (13) eingesetzt und damit das T -Spektrum neben den Einflüssen der Interferenz zusätzlich von R -Verlusten bereinigt. Dies entspricht der reinen Transmission T_R mit $R = 0$. Es ergibt sich daraus direkt die Absorption mittels $1 - T_R$ (Tab. 3)¹⁹⁴ und entspricht damit bereits den über die Unterschiede von T_o zu T_s in Abb. 12 abgeschätzten R -Verlusten.¹⁹⁹

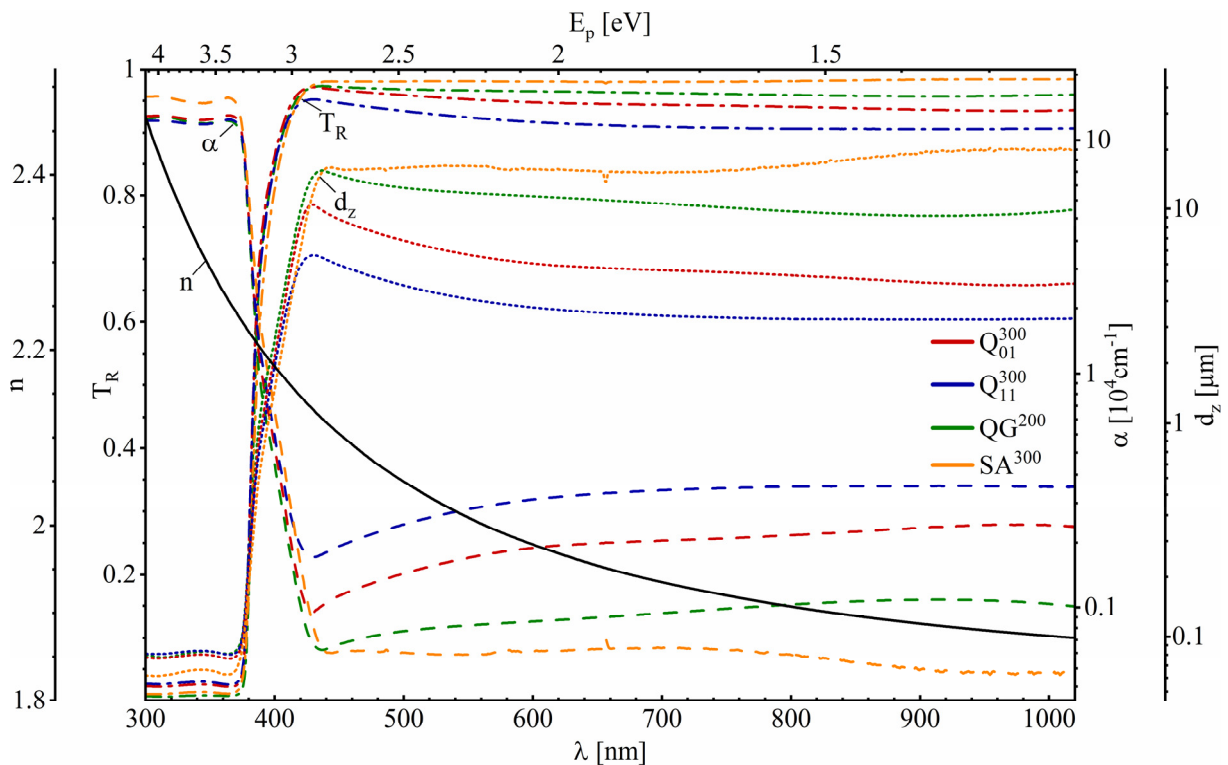


Abbildung 14: Optische Konstanten der ZnO-Schichten auf den verschiedenen Substraten, farblich gekennzeichnet mit Q_{01}^{300} (—), Q_{11}^{300} (—), QG^{200} (—) und SA^{300} (—) sowie dem gemittelten und anhand der T -Oszillationsextrima (Abb. 12) interpolierten n dieser Proben (—). Die Linienart symbolisiert n (—), T_R (---), α (---) und d_z (---).

Tabelle 3: Optische Konstanten der ZnO-Schichten im schwach absorbierenden Bereich bei $\lambda = 450 - 1000$ nm.

Probe	n (Gl. 10,11)	T_R (Gl. 13-18)	Absorption [%]	α [cm ⁻¹]	d_z [μ m]
Q ₀₁ ³⁰⁰	2.10 – 1.87	0.967 – 0.935	3.3 – 6.5	1124 – 2254	9.0 – 4.4
Q ₁₁ ³⁰⁰		0.946 – 0.906	5.4 – 9.4	1844 – 3275	5.5 – 3.1
QG ²⁰⁰		0.972 – 0.959	2.8 – 4.1	700 – 1031	14.4 – 9.7
SA ³⁰⁰		0.981 – 0.984	1.9 – 1.6	653 – 525	15.4 – 18.8

Die Absorption steigt nahe E_{BL} sprunghaft an und mit $d_z < 85$ nm ist (mit Ausnahmen von QG⁵⁰) somit eine Absorption der gesamten Pulsenergie bei der Anregung mit $\lambda = 355$ nm gewährleistet (Abb. 14).¹⁹⁴ SA³⁰⁰ weist hierbei eine höheres α und damit $d_z \approx 70$ nm auf. Die übrigen Proben unterscheiden sich wiederum nur minimal. E_{BL} der ZnO-Dünnschicht wird nach Gl. (20) bestimmt, indem man die Transmission im stark abfallenden Bereich nahe der optischen Bandlücke mithilfe eines Tauc-Plots untersucht (Abb. 12).²⁰⁴ Es zeigen sich nur geringe Unterschiede der Proben und damit ergibt sich ein konstanter Wert von $E_{BL} = 3.26$ eV bei $\lambda \approx 380$ nm, was gut mit Literaturwerten für ZnO-Dünnschichten übereinstimmt.^{44,57,227} Um auf Fehlstellen nahe der Bandkante und damit Abweichungen vom homogenen Kristallwachstum schließen zu können, sind in Abb. 12 ebenfalls Urbach-Plots eingezeichnet.¹⁹⁷ Mit $E_u = 67$ meV weist QG²⁰⁰ ein relativ geordnetes Kristallwachstum auf. E_u ist jedoch gegenüber dem auf kristallinem Substrat gewachsenen SA³⁰⁰ mit $E_u = 57$ meV dennoch erhöht, da ein amorphes Substrat ohne Fernordnung und damit variable und geringfügig schwankende Gitterparameter und Bindungswinkel verstärkt an der ZnO-Substrat-Grenzfläche zu einer erhöhten Fehlstellenkonzentration führt.⁴¹ Q₀₁³⁰⁰ und Q₁₁³⁰⁰ weisen mit $E_u = 44$ und 46 meV die geringsten Werte auf.

Optische Parameter der ZnO-Schichten mit $d_L \leq 150$ nm

Die Transmission der auf den identischen Substraten aufgetragenen dünneren ZnO-Schichten sind vergleichbar mit den bisherigen Ergebnissen. Die Position der Oszillationsextrema in Abb. 15 unterscheiden sich dabei nur aufgrund der geringeren d_L .²²⁸ Beim Vergleich der T -Maxima in Abb. 15b-d mit der oberen Envelope-Kurve T_o in Abb. 12b-d zeigen sich lediglich Abweichungen von 1 bis 2 %. QG⁵⁰ besitzt aufgrund der geringen Schichtdicke von $d_L = 50$ nm nur ein einzelnes Oszillationsmaximum bei $\lambda \approx 1000$ nm und dieses liegt dabei exakt auf der T_o -Kurve von QG²⁰⁰ (Abb. 12a, 15a). Die Interferenzbereinigung der T -Spektren war aufgrund der unzureichenden Anzahl an T -Extrema jedoch nicht möglich. Um R (Gl. 16-18) für die dünnen ZnO-Schichten zu berechnen wird daher auf die mittels der dickeren Schichten interpolierten n zurückgegriffen (Gl. 11). Da jedoch im schwach absorbierenden Bereich der Spektren keine Interferenzkorrektur möglich war, wurde hier auf die Berechnung von α und d_z verzichtet.

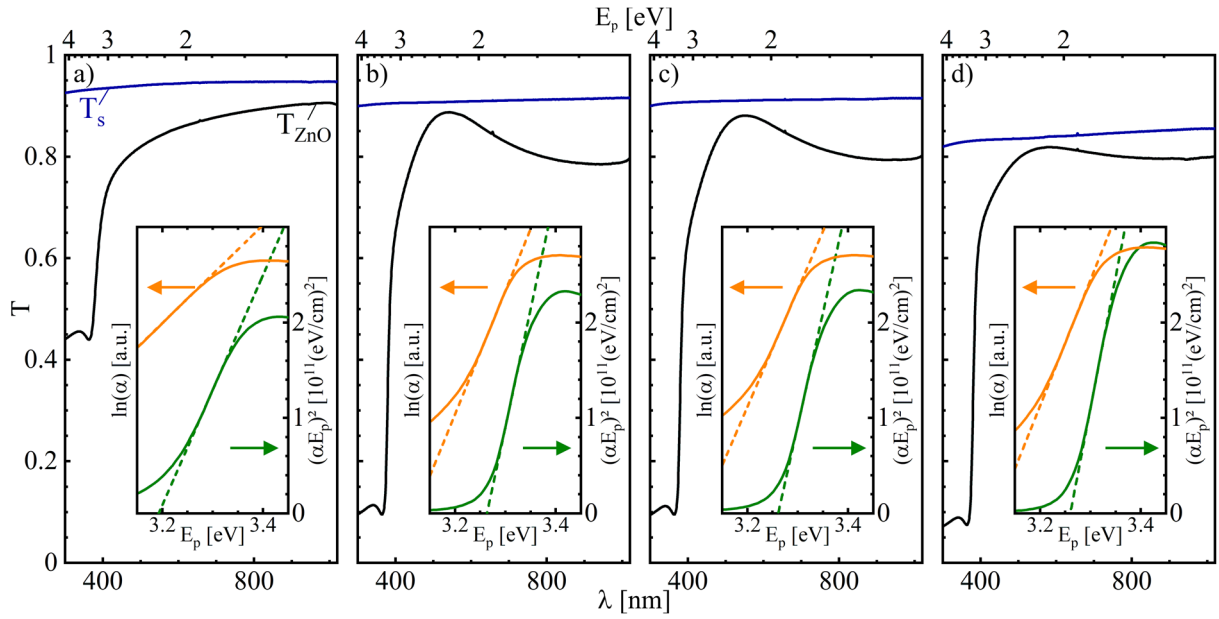


Abbildung 15: Transmissionsspektren der ZnO-Schichten auf den verschiedenen Substraten T_{ZnO} (—) von Proben **a)** QG⁵⁰, **b)** Q₀₁¹⁵⁰, **c)** Q₁₁¹⁵⁰ und **d)** SA¹⁵⁰ sowie T_s der jeweils unbeschichteten Substrate (—). Die getrennt dargestellten Kurven sind Urbach-⁴¹ und Tauc-Plots²⁰⁴ zur Bestimmung von E_u und E_{BL} mittels Gl. (21) und (20) mit den entsprechenden linearen Regressionsgeraden (---) und (---).

Bei starker Absorption der Dünnschicht sind die Interferenzeffekte jedoch vernachlässigbar,¹⁹⁸ da hier die interpolierte Kurven von T_m in die gemessene T_{ZnO} -Kurve übergeht (Abb. 6b) und die Berechnung der optischen Konstanten somit uneingeschränkt möglich ist. In Abb. 16 sind daher α und d_z aller Proben bei $E_p > E_{BL}$ dargestellt. Dabei liegt $d_z \approx 65 - 75$ nm bei den Proben mit $d_L = 150$ nm etwas unterhalb der jeweils dickeren Schichten und die zugehörigen α sind entsprechend erhöht. QG⁵⁰ absorbiert mit $d_z \approx 80$ nm nicht die gesamte Pump-Strahlung bei $\lambda_{Pump} = 355$ nm. Ein Großteil der Pulsenergie wird folglich bei der optischen Anregung transmittiert und kann nicht für den nachfolgenden ESA-Prozess verwendet werden.

Die Tauc-Plots in Abb. 15 ergeben den bereits bei den dickeren Schichten ermittelten Wert von $E_{BL} = 3.26$ eV. Mit $E_{BL} = 3.19$ eV bildet QG⁵⁰ hierbei eine Ausnahme und darüber hinaus ist der Wert von $E_u = 167$ meV zusätzlich erhöht, was durch die steigende Konzentration ungeordneter Bereiche hervorgerufen wird.⁴¹ Bei sinkenden d_L nimmt das Verhältnis von ungeordneten Grenzflächen und geordneter Kristallstruktur innerhalb der Schicht (Bulk) zu. Dieses Verhalten zeigt sich bereits bei SA¹⁵⁰, Q₀₁¹⁵⁰ und Q₁₁¹⁵⁰, deren E_u -Werte mit 65, 70 und 66 meV um etwa 10 bis 30 % gegenüber den dickeren Schichten erhöht sind.

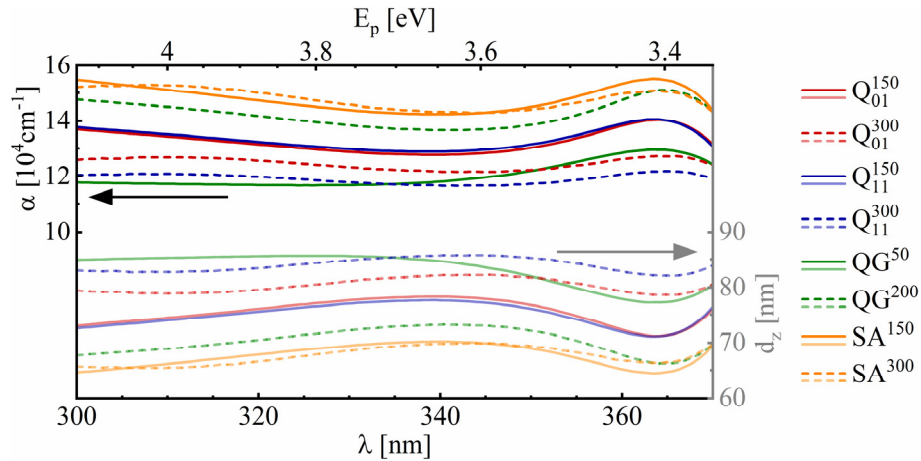


Abbildung 16: Aus den T -Spektren aller Proben (Abb. 12, 15) im Bereich starker Absorption ($E_p > E_{BL}$) ermittelte Werte für α (oberer Ausschnitt) und d_z (unterer Ausschnitt, farblich transparent dargestellt). Die Graphen der dickeren ZnO-Schichten auf den jeweiligen Substraten sind gestrichelt dargestellt.

4.2 Emission

Die Emissionsspektren in Abb. 17 weisen verschiedene Bereiche auf, die durch charakteristische strahlende Übergänge hervorgerufen werden.²²⁹ Die spektral auf etwa $\lambda = 370 - 400$ nm begrenzte Emission nahe E_{BL} ist dabei primär der LB-VB-Rekombination oder Rekombination fotoinduzierter Ladungsträger durch Exziton-Exziton-Kollisionsprozesse zuzuordnen.²³⁰⁻²³³ Sie ist als Emissionswellenlänge λ_1 gekennzeichnet. Neben dieser „Near-band“ (NB)-Emission werden durch Defektniveaus zwischen VB und LB (Abb. 4) zusätzlich „Deep-Level“ (DL)-Emissionen ermöglicht, die eine Fluoreszenz im sichtbaren Spektralbereich erzeugen.¹⁴³ Von $\lambda \approx 400 - 480$ nm generieren die Übergänge $Zn_i \rightarrow VB$ und $Zn_i \rightarrow V_{Zn}$ (Abb. 4) charakteristische Emissionen bei $\lambda_2 \approx 430$ nm und $\lambda_3 \approx 480$ nm.²¹⁴ Diese „blaue“ Emission wird meist bei Dünnschichtsystemen und Nanostrukturen mit deren erhöhtem Oberflächen-Bulk-Verhältnis beobachtet,¹⁴³ da das flache Zn_i -Donorniveau vorzugsweise an der Oberfläche und weitaus seltener im homogenen und kristallographisch geordneten Bulk-Bereich lokalisiert ist.²¹⁴

Die aus der Literatur bekannte „grüne“ Emission um $\lambda \approx 500$ nm ist bei keiner der untersuchten Proben stark ausgeprägt, beziehungsweise werden die charakteristischen Übergänge von intensiveren Emissionen überlagert.²²⁸ In diesem Fall ist die intensivste Emission im Bereich von $\lambda = 550 - 800$ nm zu finden und wird typischerweise durch $Zn_i \rightarrow O_i$, $Zn_i \rightarrow O_{Zn}$ sowie $LB \rightarrow O_{Zn}$ Übergänge bei $\lambda_4 = 625$ nm, $\lambda_5 = 650$ nm und $\lambda_6 = 700$ nm und damit von Sauerstoffionen auf Zinkpositionen oder Zwischengitterplätzen hervorgerufen.^{140,214,234} Die Emissionsschulter bei $\lambda_7 = 750$ nm entsteht durch den Übergang $LB \rightarrow V_o$.²³⁴ All diese Defekte sind verglichen mit der oberflächennahen Emission der „blauen“ Fluoreszenz vorzugsweise im Bulk der ZnO-Schichten zu finden und werden daher als Bulk-Emission bezeichnet.²¹⁴

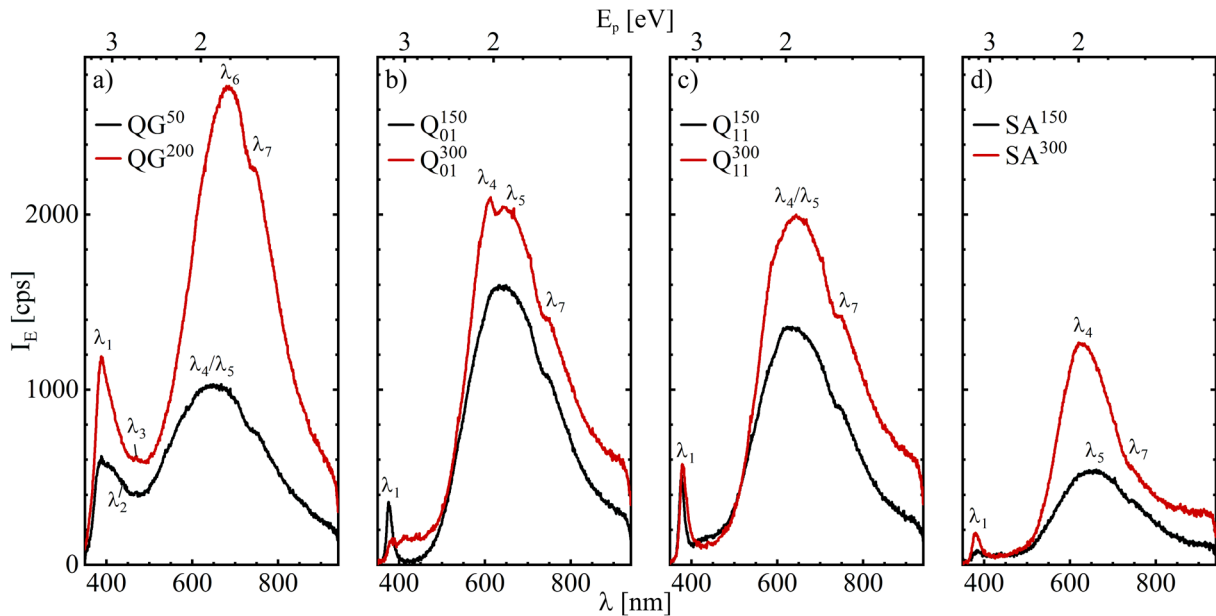


Abbildung 17: Emissionsspektren der Schichten auf den Substraten **a)** QG, **b)** Q₀₁, **c)** Q₁₁ und **d)** SA. Ausgewählte Emissionen wurden mit $\lambda_1 - \lambda_7$ gekennzeichnet und sind in Abb. 18 entsprechenden Übergängen zugeordnet.

Die Position der Fehlstellen der ZnO-Schichten wurde in Relation zu $E_{BL} = 3.26$ eV in Abb. 18 mit den entsprechenden Übergängen aufgetragen.⁵⁷ Die Emissionsbanden sind dabei breit und überschneiden sich teilweise, da neben den beschriebenen strahlenden Übergängen viele weitere mögliche Emissionspfade existieren. Hierdurch ist eine klare Trennung und exakte Zuordnung der Emissionen zu spezifischen Defekten vor allem bei Raumtemperatur nicht möglich.¹⁹² Bei QG²⁰⁰ (Abb. 17a) zeigt sich die stärkste Fluoreszenz- und damit Emissionsintensität I_E aller Schichten. Das I_E -Maximum der NB-Emission von $\lambda_1 = 395$ nm weist eine Verschiebung zu größeren λ auf. Diese wird durch die Überlagerung der „blauen“ DL-Emission λ_2 hervorgerufen, wodurch der eigentlich zu erwartende scharfe Emissionspeak verbreitert ist.²¹⁴ Bei QG⁵⁰ ist dieser Übergang im abfallenden Bereich der Flanke schwach zu erkennen. Eine klare Trennung und quantitative Zuordnung der I_E zu spezifischen Übergängen ist wiederum nicht möglich. Die Emission bei λ_3 ist ebenfalls nur zu erahnen. Sie führt jedoch zu einem nur geringen Abfall von I_E , bis die Intensität oberhalb von $\lambda = 500$ nm rapide ansteigt. Diese hauptsächlich durch O_i- und O_{Zn}-Defektniveaus erzeugte Bulk-Emission trägt zum Großteil der Fluoreszenzintensität bei.⁴⁴ Die Breite der Emissionsbande wird durch die Überlagerung der Emissionen $\lambda_4 - \lambda_7$ hervorgerufen.¹⁹² Es ist anzunehmen, dass bei allen Proben jeder dieser Übergänge zur Emission beiträgt, die Emissionsanteile dabei jedoch probenspezifisch variieren und damit die Form und Position der Emissionsbande bestimmen. Während das Emissionsmaximum bei Probe QG²⁰⁰ nahe λ_6 bei $\lambda \approx 680$ nm liegt (Abb. 18), ist dieses bei QG⁵⁰ zu $\lambda_5 \approx 650$ nm verschoben. Die Emission sinkt zu größeren λ rapide ab. $\lambda_7 = 750$ nm zeigt sich hier jedoch noch bei allen Proben.

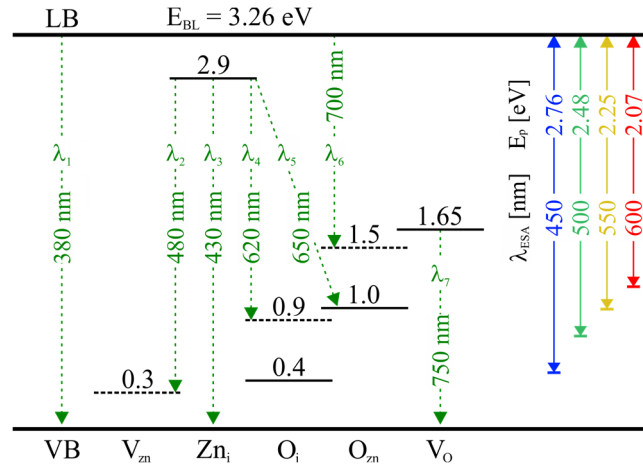


Abbildung 18: Energieniveauschema der intrinsischen Punktdefekte der ZnO-Dünnschichten nach der „Full-Potential Linear Muffin-Tin Orbital“-Methode (Abb. 4a),¹⁴⁰ angepasst auf $E_{BL} = 3.26$ eV. Die energetische Position der Defektniveaus zwischen VB und LB ist maßstäblich gezeigt und die E_p -Differenz zum VB-Maximum aufgetragen. Die in Abb. 17 markierten Emissionen $\lambda_1 - \lambda_7$ wurden mit deren jeweiligen λ eingezeichnet. Die Niveaus sind ohne vorherige optische Pump-Anregung jeweils mit Elektronen gefüllt (—) und teilweise gefüllt oder leer (---). Die verwendeten λ_{ESA} sind zusätzlich maßstäblich auf der rechten Seite farbig eingezeichnet.

Mit $d_z < 80$ nm (Abb. 16) wird die Anregungsstrahlung bei $\lambda = 325$ nm von QG²⁰⁰ vollständig absorbiert und erreicht daher nicht die Substrat-ZnO-Grenzfläche, die somit nicht zur detektierten Fluoreszenz beiträgt. Dagegen wird bei QG⁵⁰ mit $d_z \approx 80$ nm ein Großteil der Strahlung transmittiert und erlaubt daher von vornherein nur eine verringerte Emissionsintensität. In diesem Fall trägt jedoch der Substrat-ZnO-Grenzbereich zur Fluoreszenz bei und führt daher zur anteilig verstärkten „blauen“ Emission. Die bei QG²⁰⁰ dominante Bulk-Emission verringert sich entsprechend.²¹⁴ Gleichzeitig lässt sich damit die leicht zu kürzerem λ verschobene „rote“ Emission von QG⁵⁰ erklären, die teilweise durch Oberflächendefekte hervorgerufen wird und durch die „grüne“ bis „gelbe“ Emission bei $\lambda \approx 525 - 625$ nm zunehmend überlagert wird.²¹⁴ Der Einfluss des Substrat-ZnO-Grenzbereiches auf die Emission wird jedoch partiell durch Reabsorptionsprozesse beim Durchlaufen der Schicht auf dem Weg zum Detektor abgeschwächt²⁸ und auch die Anregungsintensität ist bei Erreichen dieses Bereiches bereits schwächer. Das geringfügig niedrigere $E_{BL} = 3.19$ eV (Abb. 15a) wirkt sich nicht auf die NB-Emission aus.

Die Emissionsintensitäten charakteristischer und eindeutig separierbarer Übergänge aller Proben sind in Tab. 4 aufgelistet. Um die Verhältnisse der emittierten Photonen im Bulk-Material im Vergleich zu den „blauen“ Oberflächenemissionen einfacher quantifizieren zu können, wurden deren Flächen unter den jeweiligen Emissionsbanden im Bereich von $\lambda = 390 - 500$ nm (A_{E1}) und $\lambda = 500 - 900$ nm (A_{E2}) ins Verhältnis gesetzt.²¹⁴ Das Emissionsverhältnis berechnet sich entsprechend aus

$$V_E = \frac{A_{E2}}{A_{E1}}. \quad (26)$$

Tabelle 4: I_E charakteristischer und klar separierbarer Übergänge sowie die Flächenverhältnisse der Oberflächen- und Bulk-Emission V_E (Abb. 17). Nicht eindeutig separierbaren I_E -Maxima ist kein Wert zugeordnet.

Probe	λ_1 / I_E [nm / cps]	λ_4 / I_E [nm / cps]	λ_5 / I_E [nm / cps]	λ_6 / I_E [nm / cps]	λ_7 / I_E [nm / cps]	V_E (Gl. 26)
QG ⁵⁰	388 / 634	-	650 / 1026	-	750 / 770	5.5
QG ²⁰⁰	389 / 1190	-	-	685 / 2731	746 / 2272	8.2
Q ₀₁ ¹⁵⁰	375 / 358	-	645 / 1593	-	747 / 1090	52.0
Q ₀₁ ³⁰⁰	385 / 152	615 / 2100	645 / 2044	705 / 1770	745 / 1089	27.9
Q ₁₁ ¹⁵⁰	377 / 509	630 / 1366	-	-	746 / 907	17.3
Q ₁₁ ³⁰⁰	379 / 584	-	644 / 2004	-	749 / 1430	28.9
SA ¹⁵⁰	384 / 79	-	653 / 530	-	744 / 372	19.9
SA ³⁰⁰	380 / 197	629 / 1263	-	-	745 / 561	34.3

Mit $V_E \approx 8$ für QG²⁰⁰ und $V_E \approx 6$ für QG⁵⁰ wird der Trend zu verstärkter UV-Emission mit sinkender Schichtdicke und damit der dominierende Effekt der Emission an den Grenzflächen deutlich. Die Emissionscharakteristik der Schichten auf Q₀₁- und Q₁₁-Substrat ähnelt sich stark (Abb. 17b,c). Die auffälligsten Unterschiede liegen in der schwachen exzitonischen Emission von Q₀₁³⁰⁰, die üblicherweise in einem scharfen Peak bei $\lambda_1 \approx 380$ nm resultiert¹³⁵ und der niedrigen I_E von Q₀₁¹⁵⁰ im „blauen“ Emissionsbereich bei λ_2 und λ_3 . Bei Q₁₁¹⁵⁰ und Q₁₁³⁰⁰ ist die „blaue“ Emission deutlich zu erkennen und vergleichbar intensiv. Daher kann auf eine geringe oberflächennahe Fehlstellenkonzentration bei Probe Q₀₁¹⁵⁰ geschlossen werden,²¹⁴ was sich zusätzlich im höchsten ermittelten Wert aller Proben mit $V_E = 52$ äußert.

I_E der Bulk-Emission von Q₀₁¹⁵⁰ liegt etwa 1/3 niedriger als bei Q₀₁³⁰⁰, was sich ebenfalls beim Vergleich von Q₁₁¹⁵⁰ und Q₁₁³⁰⁰ beobachten lässt. Die intensivere Bulk-Emission wird durch die erhöhte Defektkonzentration in den dickeren Schichten^{231,235} oder durch einen verringerten Anteil strahlungsloser Übergänge und damit einer erhöhten Lebensdauer hervorgerufen.²³⁶ Dies könnte bei den dünneren Schichten auf einen steigenden Energieabbau über Gitterschwingungen hindeuten.^{42,44} Verglichen mit den auf QG aufgetragenen ZnO-Schichten ist die Verschiebung der Bulk-Emissionsbande zu kleinerem λ mit sinkendem d_L nur minimal. Aufgrund von $d_z < 85$ nm erreicht bei $d_L = 150$ nm nur ein geringer Anteil der Strahlung die Substrat-ZnO-Grenzfläche, wodurch deren Einfluss auf die Emission schwächer ausgeprägt ist als bei QG⁵⁰.

V_E der Schichten auf Q₀₁- und Q₁₁-Substrat sind verglichen mit den ZnO-Schichten auf QG stark erhöht und weisen daher ebenfalls auf eine gleichmäßig gewachsene Schicht mit geringerer Fehlstellenkonzentration, sowohl im Bulk als auch verstärkt an der Oberfläche hin.²¹⁴ Im Bereich von λ_1 bis λ_3 ist die Emission und damit die Fehlstellenkonzentration an den Grenzflächen nahezu identisch.

Die schwächsten Emissionen aller Proben zeigen SA¹⁵⁰ und SA³⁰⁰ (Abb. 17c,d). Sie bestätigen damit die Ergebnisse der T -Messungen (Abb. 12d, 15d), bei denen über den gesamten spektralen Bereich von $E_p < E_{BL}$ nur geringe Absorptionen auftraten. Ähnlich wie bei den Schichten auf kristallinem Quarz dominiert die Bulk-Fluoreszenz mit $V_E \approx 20$ für SA¹⁵⁰ und $V_E \approx 34$ für SA³⁰⁰. Dabei fluoreszieren λ_2 und λ_3 nur schwach, genau wie λ_1 . Verglichen mit den bisherigen Beobachtungen verschiebt sich die Emissionsbande mit sinkendem d_L leicht zu größeren λ . Dabei scheint der dominierende Übergang für SA³⁰⁰ im Bereich von $\lambda_4 = 629$ nm und für SA¹⁵⁰ bei $\lambda_5 = 653$ nm zu liegen.⁴⁴ Die Emissionsschulter bei λ_7 ist jeweils nur schwach ausgeprägt.

4.3 Kristallstruktur

Die GID-Untersuchungen wurden bei einem Einfallswinkel von 1° durchgeführt, um ausreichend Messsignal der Schicht zu generieren und dieses klar vom Substratsignal zu trennen.²³⁷ Die Diffraktogramme wurden jeweils auf den (0002)-Reflex normiert. Alle detektierten Reflexe können den entsprechenden Netzebenen der kristallinen ZnO-Schichten zugeordnet werden (Abb. 19).⁴⁴ Die unbeschichteten Substrate wurden dafür ebenfalls untersucht und zeigten keine Reflexe im Bereich von $\omega = 25 - 65^\circ$. Die Schichten weisen keine amorphen Bereiche auf.²³⁸ Die bei QG²⁰⁰ schwach und bei QG⁵⁰ stärker ausgeprägte Intensität im Bereich von $\omega < 30^\circ$ wird durch das amorphe QG-Substrat hervorgerufen.²³⁹ Dieses trägt speziell bei sehr dünnen Schichten ($d_L = 50$ nm) noch partiell zum Signal bei. Da das bei dickeren Schichten vernachlässigbare Substratsignal die Messung nicht signifikant beeinflusste (es wurden keine charakteristischen Substratreflexe festgestellt), wurde der Einfallswinkel nicht weiter verringert, um die Messzeit aufgrund der daraus resultierenden verringerten Signalausbeute nicht unnötig zu erhöhen.²⁴⁰ Das Rauschen der Diffraktogramme bei SA¹⁵⁰ und SA³⁰⁰ ist der geringen lateralen Probengeometrie geschuldet, die vor allem bei der GID das signalerzeugende Volumen einschränkt.²⁰⁷ Bei QG⁵⁰ wird die schwache Signalausbeute durch das geringe d_L hervorgerufen.²⁴¹ Mit Ausnahme von SA¹⁵⁰ und SA³⁰⁰ zeigt sich eine klare Vorzugsorientierung der (0002)-Ebene mit erhöhter Kristallwachstumsgeschwindigkeit in c -Richtung senkrecht zur Schichtebene. Dies ist typisch für die hexagonale Wurtzitstruktur des ZnO.^{44,56,57,192} Weitere Reflexlagen bei $\omega = 31.7, 36.2, 47.5, 56.5$ und 62.8° werden durch die Netzebenen $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}1)$, $(10\bar{1}2)$, $(11\bar{2}0)$ und $(10\bar{1}3)$ hervorgerufen (Abb. 5a).^{57,209} Sie sind jedoch größtenteils schwach ausgeprägt und heben sich beispielsweise im Falle von $(10\bar{1}0)$ und $(10\bar{1}1)$ nur bei SA¹⁵⁰, SA³⁰⁰ sowie QG⁵⁰ signifikant vom Untergrund ab. Mit geringer Intensität zeigt sich $(11\bar{2}0)$ bei allen Proben und $(10\bar{1}2)$ ist bei den Schichten auf Q₀₁- und Q₁₁-Substrat am deutlichsten ausgeprägt.

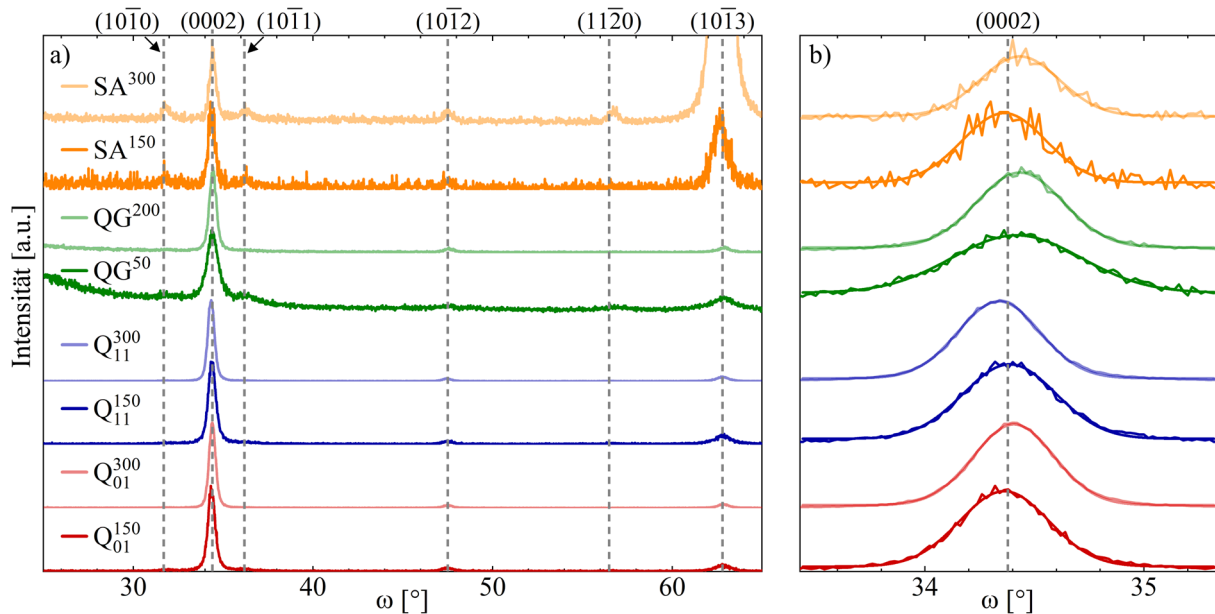


Abbildung 19: GID-Spektren im 1° Einfallswinkel von **a)** $\omega = 25 - 65^\circ$, intensitätsnormiert auf den (0002)-Reflex (zugeordnete Netzebenen nach JCPDF 89-1397).²⁰⁹ **b)** Detaillierte Darstellung des gefitteten (0002)-Reflexes zur Bestimmung der Kristallitgrößen in Wachstumsrichtung [0001] senkrecht zur Probenoberfläche.⁴²

Bei SA^{150} generiert die (0002)-Ebene ebenfalls den intensivsten Reflex, aber vor allem $(10\bar{1}3)$ ist sehr dominant und erreicht bereits ein vergleichbares Intensitätsniveau. Dieser Effekt ist bei Probe SA^{300} noch verstärkt und die $(10\bar{1}3)$ -Intensität ist gegenüber der (0002)-Ebene um den Faktor 9 erhöht. Diese Werte bestätigen zusätzlich, dass dieser Reflex nicht vom Substrat stammt, da die Intensität mit steigendem d_L abnehmen würde und bei der Untersuchung des unbeschichteten SA-Substrates bei diesem Winkel ebenfalls kein Signal detektiert wurde.²⁴¹

Verglichen mit Q_{01} - und Q_{11} - scheint das Saphir-Substrat aufgrund der erhöhten Gitterfehlpassung von 18.0 – 31.8 % (abhängig von der winkelabhängigen Orientierung der Kristalle zueinander) die Bildung dieser Wachstumsrichtung zu begünstigen.^{164,242,243} Das c-gerichtete Saphir wird zwar häufig für das Wachstum von qualitativ hochwertigen ZnO-Dünnschichten verwendet, tendiert dabei jedoch aufgrund der Gitterkonstanten von $a = 4.76 \text{ \AA}$ und $c = 12.99 \text{ \AA}$,²⁴² verglichen zu $a = 3.25 \text{ \AA}$ und $c = 5.21 \text{ \AA}$ bei ZnO (Abb. 5),²⁰⁹ zur Ausprägung unterschiedlich ausgerichteter Domänen.²⁴⁴ Dies ist in Abb. 19 am intensiven $(10\bar{1}3)$ -Reflex und der erhöhten Intensität der übrigen Reflexe, abseits der ansonsten dominanten (0002)-Ebene zu erkennen.

Die beiden unterschiedlich geschnittenen und ausgerichteten kristallinen Quarzsubstrate beeinflussen das Schichtwachstum und die (0002)-Orientierung kaum und die Diffraktogramme unterscheiden sich daher nur minimal.²⁴⁵ Es ist jedoch eine leicht erhöhte Intensität der übrigen Reflexe bei den jeweils dünneren Schichten zu erkennen. Damit bilden sich vor allem zu Beginn

des Schichtwachstumsprozesses noch verschiedene Orientierungen heraus,²²⁸ die durch Gitterfehlpassung an der Substrat-Schicht-Grenzfläche hervorgerufen werden und sich mit fortschreitendem Wachstum bei größeren d_L stetig abschwächen. Die (0002)-Ebene dominiert folglich stärker.^{208,242} Dieses Phänomen zeigt sich ebenfalls bei Proben QG⁵⁰ und QG²⁰⁰. Hier wird aufgrund der Amorphizität jedoch keine Vorzugsorientierung durch das Substrat vorgegeben.¹⁷⁵ Der Grenzflächenbereich neigt jedoch weiterhin verstärkt zum ungeordneten Schichtwachstum,^{238,239,242} was sich bereits an den erhöhten E_u -Werte zeigte (Abs. 4.2).⁴¹

Mithilfe der Scherrer-Gleichung (Gl. 24)²⁰⁸ kann anhand der Verbreiterung einzelner Reflexe auf die entsprechenden Kristallitgrößen geschlossen werden.^{196,207} Dabei kommt es gerade aufgrund des flachen Winkels bei der GID verstärkt zu Ungenauigkeiten bei der Berechnung, wobei die ermittelten Werte für einen Vergleich der Schichten ausreichend präzise sind.²⁰⁷ Für die Ebenen (0002), (10 $\bar{1}$ 2) und (10 $\bar{1}$ 3) bei $\omega = 34.4, 47.5$ und 62.8° wurden die entsprechenden Reflexe mit einer Gaußfunktion interpoliert und sind in Abb. 19b am Beispiel der (0002)-Ebene detailliert dargestellt. Die relativen Intensitäten I_ω zum (0002)-Reflex, die Winkelposition der Intensitätsmaxima ω_R und die mittels Gl. (24) ermittelten d_k -Werte sind in Tab. 5 aufgelistet.

Für $d_k < 20 \text{ nm} < d_L$ ist jede untersuchte ZnO-Schicht aus mehreren Kristalliten aufgebaut. Die größten Kristallite wachsen in der (0002)-Ebene, da das Wachstum in c-Richtung aufgrund der Gitterkonstanten $c = 5.213 \text{ \AA}$ (verglichen mit $a = 3.253 \text{ \AA}$) präferiert ist²⁰⁹ und dies ein schnelleres Wachstum entlang dieser Richtung erlaubt.⁵⁷ d_k und d_L korrelieren mit den niedrigsten Werten von $d_k \approx 12 \text{ nm}$ bei QG⁵⁰ und den höchsten von $d_k \approx 19 \text{ nm}$ bei SA³⁰⁰.²²⁸ Der Unterschied zwischen $d_L = 150$ und 300 nm beträgt nur etwa 10 %. Bei (10 $\bar{1}$ 2) sinkt d_k und der d_L -Einfluss steigt leicht. Bei (10 $\bar{1}$ 3) beträgt $d_k \approx 10 \text{ nm}$ und der Unterschied zwischen $d_L = 150$ und 300 nm beträgt $\approx 35 \%$ bei den Schichten auf Quarz, $\approx 12 \%$ bei Saphir und $\approx 70 \%$ zwischen den Proben QG⁵⁰ und QG²⁰⁰. Eine geringere Schichtdicke behindert die Ausbildung größerer Kristallite.²⁰⁷ ω_R schwankt bei allen Reflexen nur minimal und diese sind ebenfalls sehr symmetrisch geformt.

Tabelle 5: d_k (Gl. 24)²⁰⁸ sowie I_ω und ω_R (Abb. 19)²⁰⁹ der Ebenen (0002), (10 $\bar{1}$ 2) und (10 $\bar{1}$ 3).

Probe	(0002)			(10 $\bar{1}$ 2)			(10 $\bar{1}$ 3)		
	I_ω	ω_R [°]	d_k [nm]	I_ω	ω_R [°]	d_k [nm]	I_ω	ω_R [°]	d_k [nm]
Q ₀₁ ¹⁵⁰	1	34.36	17.3	0.04	47.50	11.6	0.07	62.80	9.0
Q ₀₁ ³⁰⁰	1	34.41	19.3	0.03	47.51	13.4	0.04	62.86	12.3
Q ₁₁ ¹⁵⁰	1	34.39	16.6	0.03	47.49	11.4	0.09	62.81	8.2
Q ₁₁ ³⁰⁰	1	34.34	18.9	0.03	47.45	13.5	0.05	62.80	11.2
QG ⁵⁰	1	34.42	11.9	-	-	-	0.17	62.84	6.2
QG ²⁰⁰	1	34.43	17.7	0.04	47.58	13.1	0.05	62.89	10.5
SA ¹⁵⁰	1	34.36	18.5	-	-	-	0.85	62.67	9.1
SA ³⁰⁰	1	34.43	19.3	0.15	47.52	15.9	8.79	62.78	10.2

5 Einzelstrahlbearbeitung

Zur Evaluation der ESA-basierten Bearbeitung durch die Kombination zweier zeitlich und räumlich aufeinander abgestimmter Laserquellen ist es essenziell, die Wechselwirkung mit Pulsen der einzelnen Laser mit dem Material separat voneinander zu untersuchen.^{40,121} Als charakteristische Nennwerte wurden hierfür E_{th} und E_{5th} sowie $2w_f$ nach Liu bestimmt (Gl. 23), indem die lichtmikroskopisch vermessenen Durchmesser D der Ablationsspots quadriert und semilogarithmisch über E_p aufgetragen wurden.²¹³ Die Ergebnisse sind in Abb. 20 für $\lambda_{pump} = 355$ nm (a,b) und $\lambda_{ESA} = 450, 500, 550$ und 600 nm (c-j) im $1-P$ - und $5-P$ -Regime dargestellt. Mittels Gl. (24) können damit F_{th} und F_{5th} berechnet werden, die mit den übrigen Parametern für das $1-P$ -Regime in Tab. A2 und das $5-P$ -Regime in Tab. A3 aufgelistet sind. Zur Vergleichbarkeit nachfolgender Ergebnisse wird bei den Abtragsdurchmessern fortan stets D^2 verwendet.

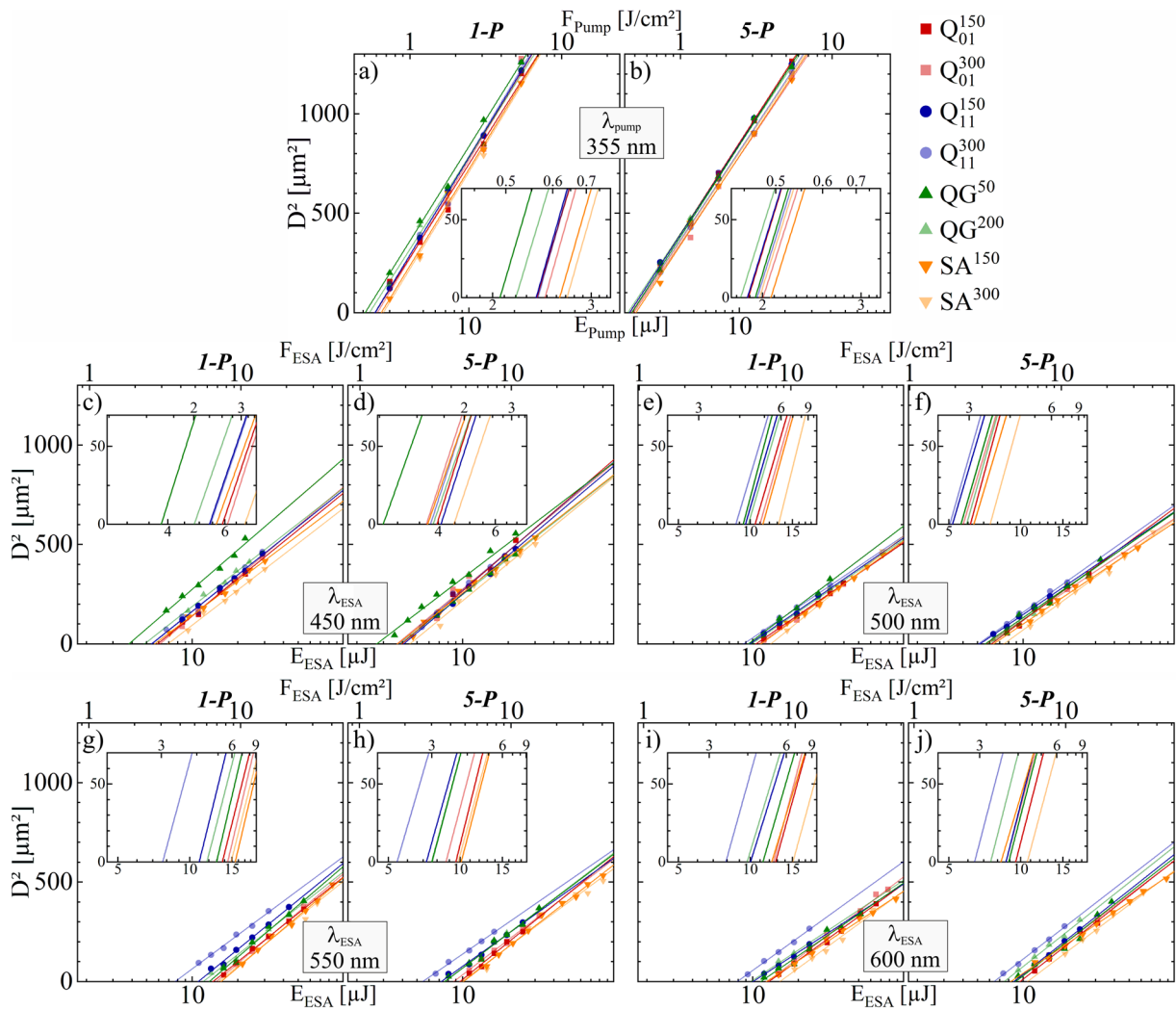


Abbildung 20: Bestimmung von E_{th} , E_{5th} und $2w_f$ sowie F_{th} und F_{5th} mithilfe der Methode von Liu²¹³ mittels Gl. (23,24) im $1-P$ - und $5-P$ -Regime für **a)** $\lambda = 355$ nm $1-P$ - und **b)** $5-P$ -, **c)** $\lambda = 450$ nm $1-P$ - und **d)** $5-P$ -, **e)** $\lambda = 550$ nm $1-P$ - und **f)** $5-P$ -, **g)** $\lambda = 550$ nm $1-P$ - und **h)** $5-P$ - sowie **i)** $\lambda = 600$ nm $1-P$ - und **j)** $5-P$ -Regime. Der Bereich um den Schnittpunkt der linearen Regression bei $D^2 = 0$ wurde für die jeweiligen Graphen vergrößert dargestellt.

5.1 Bearbeitung mittels Pump-Laserstrahlung

Fokusbereich

Größere Fokusbereiche ergeben steilere Anstiege der linearen Regressionsgeraden.²¹³ Die Anstiege sind hierbei unabhängig von der Probe und des Pulsregimes nahezu identisch und weisen damit auf eine optimale Justage der Laserstrahlen an der Probenoberfläche hin. Da der Strahlfokus auf die Schicht justiert wurde, ist dieser somit unabhängig von der Substratdicke.

Alle $2w_f$ sowie F_{th} und F_{5th} sind in Abb. 21 graphisch dargestellt. Die ermittelten Werte liegen bei λ_{Pump} im Bereich von $2w_f \approx 32 - 33 \mu\text{m}$. Im *1-P*-Regime fallen die Werte stets etwas höher aus, da hier ein Großteil der Energie an der Luft-ZnO-Grenzfläche unabhängig von der eingestrahnten F_{Pump} absorbiert wird. Im *5-P*-Regime hingegen erreichen die späteren Pulse zusätzlich die ZnO-Substrat-Grenzfläche. Bei niedrigen F_{Pump} nahe F_{th} könnte es daher zu einer überproportionalen Erhöhung von D^2 kommen, wenn die Strahlung die ZnO-Substrat-Grenzfläche erreicht und dementsprechend den Anstieg der Fitfunktion verringern. Diese Annahme wird zusätzlich durch die Tatsache gestützt, dass der Unterschied von $\Delta 2w_f \approx 1.5 \mu\text{m}$ bei den Proben mit $d_L = 300 \text{ nm}$, verglichen mit $\Delta 2w_f \approx 0.5 \mu\text{m}$ bei Probe QG⁵⁰ besonders ausgeprägt ist, da im Falle von QG⁵⁰ die Pump-Strahlung bereits im *1-P*-Regime die ZnO-Substrat-Grenzfläche erreicht (Abb. 16). Die Abweichungen sind zwischen den beiden Regimen jedoch weiterhin mit durchschnittlich $\Delta 2w_f < 1 \mu\text{m}$ vernachlässigbar und es wird im Weiteren von identischen $2w_f$ für jede spezifische λ_{Pump} und λ_{ESA} ausgegangen. Daher wurden die ermittelten Werte von $2w_f$ im *1-P*- und *5-P*-Regimes aller Proben gemittelt, um damit die jeweiligen Fluenzen im Fokus an der Probenoberfläche bei jeder Abschwächung möglichst exakt zu bestimmen. Fortan werden stets die Pulsfluenzen anstelle der Pulsenergien für die Analyse der Ergebnisse verwendet.

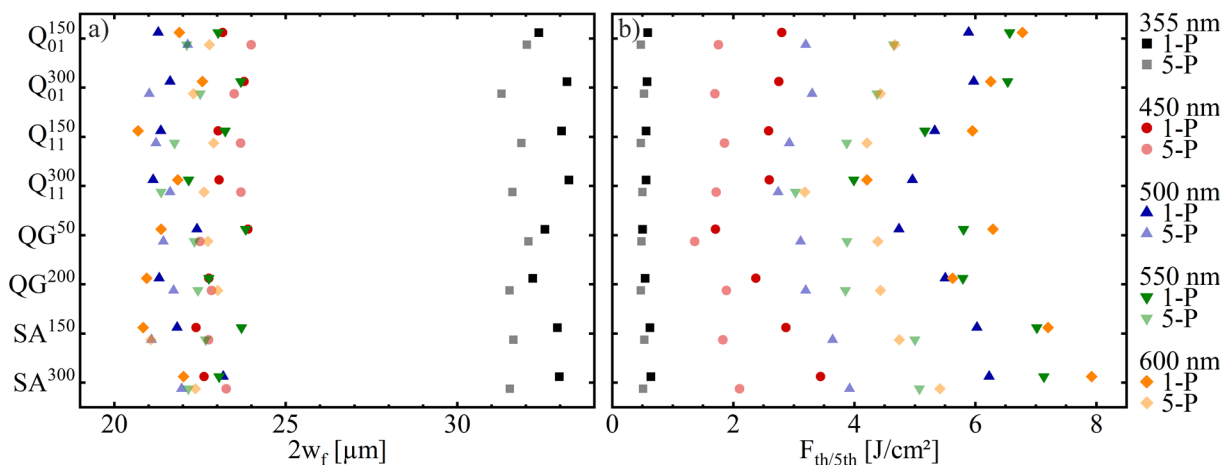


Abbildung 21: Graphische Darstellung von a) $2w_f$ sowie b) F_{th} und F_{5th} . Die jeweiligen λ sind entsprechend der Legende (rechts) farblich gekennzeichnet. Symbole für das *5-P*-Regime sind farblich transparent dargestellt. Die exakten Werte sind in Tab. A2 und A3 gelistet.

Abtragsschwelle

Da λ_{Pump} mit $E_p > E_{BL}$ fundamental von den ZnO-Schichten absorbiert wird, ist nur ein geringes F_{Pump} notwendig, um einen Schichtabtrag zu generieren (Abb. 20a,b). Bei stetiger Erhöhung der F_{Pump} kommt es letztlich zur Abweichung vom linearen Trend durch ein überproportional ansteigendes D^2 .²¹³ Daher wurden für die Bestimmung der Abtragsschwellen F_{Pump} -Werte im Bereich einer Größenordnung über F_{th} verwendet.²⁴⁶ Aufgrund der vergleichbaren Absorption der Pump-Strahlung zeigen alle Proben in Abb. 20a,b eine geringe Streuung der Abtragsschwellen im Bereich von $F_{th} = 0.5 - 0.6 \text{ J/cm}^2$ und sind somit weitestgehend unabhängig von den in den jeweiligen Proben vorhandenen Fehlstellen (Abb. 18). Die notwendigen Pulsenergien für eine Ablation der Schichten sind hier primär von der Qualität der gewachsenen ZnO-Schicht und deren Haftung an den Substraten abhängig.

Wie bereits in Abs. 4 diskutiert, zeigen SA¹⁵⁰ und SA³⁰⁰ die schwächste Emission und größten Kristallite und weisen daher vermutlich die am homogensten gewachsenen Schichten mit der geringsten Fehlstellenkonzentration auf (Abb. 17). Somit benötigen sie die höchsten Pulsfluenzen von $F_{th} \approx 0.63 \text{ J/cm}^2$ für einen Schichtabtrag. Die Schichten auf den Q₀₁- und Q₁₁-Substraten ergeben daher ein etwas geringeres $F_{th} \approx 0.57 \text{ J/cm}^2$, welche jedoch kaum von der kristallografischen Orientierung der Substrate abhängt. Bei QG²⁰⁰ liegt $F_{th} = 0.54 \text{ J/cm}^2$ aufgrund des amorphen Substrates noch etwas niedriger und QG⁵⁰ zeigt mit $F_{th} = 0.50 \text{ J/cm}^2$ den geringsten Wert, da hier bereits die gesamte Schicht durchstrahlt wird (Abb. 16) und noch etwa die Hälfte der Pulsenergie die ZnO-Substrat-Grenzfläche erreicht. An dieser Position ist die Fehlstellenkonzentration lokal erhöht,^{44,242} wodurch die Strahlung hier stärker absorbiert wird und daher potenziell direkt eine vollständige Entfernung der Dünnschicht vom Substrat ermöglicht.²⁰⁷

In Abb. 22 wurden für Probe Q₁₁¹⁵⁰ beispielhaft Aufnahmen von Abtragsspotts zusammengestellt, die mittels Einzelstrahlabtrag unter Verwendung von $\lambda_{Pump} = 355 \text{ nm}$ im *I-P*- und *5-P*-Regime generiert wurden. Dabei wurde bei verschiedenen $F_{Pump} > F_{th}^{Pump}$ bzw. F_{5th}^{Pump} jeweils der gleiche Spot mittels zweidimensionaler konfokaler Mikroskopie im Auflicht und dreidimensionaler Weißlichtinterferenzmikroskopie im gleichen Maßstab dargestellt und zusätzlich Tiefenprofile erstellt. Die Schicht wird bereits durch den ersten Puls vollständig entfernt und ist im Auflicht anhand der Färbung der Schicht zu erkennen. Aufgrund der konstruktiven Interferenz bestimmter Wellenlängen mit $\lambda \approx d_L$ werden Teile des Lichtspektrums d_L -abhängig zum Mikroskop zurückreflektiert und zeigen daher in bereits abgetragenen Bereichen keine Färbung mehr. Die Bereiche vollständiger und sauberer Ablation der Schicht erscheinen daher weiß, da hier keine Interferenzeffekte auftreten, die das Licht λ -spezifisch filtern. Es kommt daher zur effektiven

Reflexion von der glatten Substratoberfläche und dessen Beschädigung schwächt das Licht folglich ab. Aufgrund der erhöhten Rauheit des Substrates wird das Licht verstärkt gestreut oder in das Substrat geleitet, wodurch die detektierte Lichtintensität abnimmt und diese Bereiche dunkler erscheinen. Dies wird anhand der Profilschnitte bestätigt, bei denen die Ablationstiefe d_a vor allem bei $F_{Pump} = 48.3 \text{ J/cm}^2$ (Abb. 22a) im Zentrum des Abtragsspots den Wert der Schichtdicke von $d_L = 150 \text{ nm}$ übersteigt. Durch eine Verringerung der Fluenz kann eine Beschädigung des Substrates weitestgehend vermieden werden (Abb. 22c), jedoch ist noch ein etwas dunklerer Bereich im Zentrum zu erkennen.

Ein weiterer Effekt des Einzelstrahlabtrags zeigt sich an den Randbereichen. Hier ragt wiedererstarre Schmelze über die Oberfläche auf und lässt sich auch bei verringerter Fluenz nicht vollständig unterbinden (Abb. 22c). Um den Kraterrand herum lagern sich ebenfalls Verunreinigungen auf der Oberfläche ab und bilden einen ringförmigen Bereich (Abb. 22b). ZnO sublimiert unter Normalbedingungen bei $\approx 2250 \text{ K}$,⁵² neigt jedoch unter Beaufschlagung mit ns-Pulsen zur Bildung einer Schmelzphase, die vor allem in den Randbereichen des Strahlprofils mit verringerter Pulsfluenz auftritt.^{166,247} Die erhöhte Pulsanzahl im 5-P-Regime (Abs. 3.3.3) erzeugt im hochintensiven Zentrum des Laserstrahls einen etwa $1 \mu\text{m}$ tiefen Krater (Abb. 22d), da die ersten Pulse die ZnO-Substrat-Grenzfläche beschädigen und die darauffolgenden Pulse zur starken Ablation des Substrates führen. Eine verringertes F_{Pump} unterbindet die unkontrollierte Substratbeschädigung, aber die Ablation des Substrates kann dennoch nicht vollständig unterbunden werden (Abb. 22e,f). Auch aufragende Strukturen im Randbereich treten weiterhin auf.

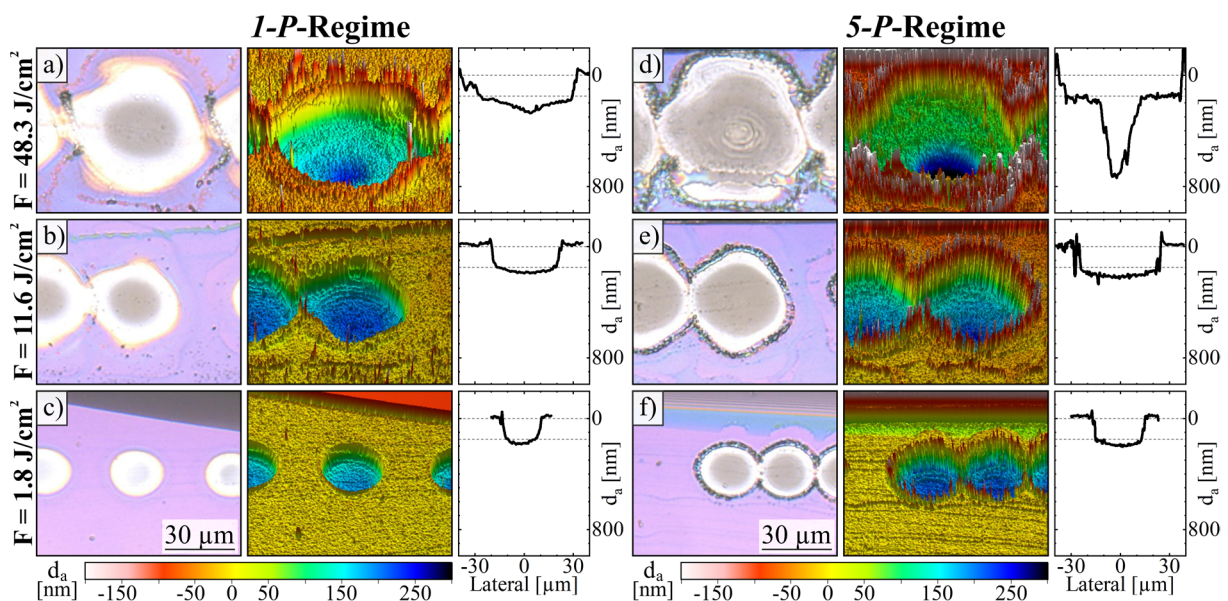


Abbildung 22: Einzelstrahlabtragsspots der Probe Q_{11}^{150} bei $\lambda_{Pump} = 355 \text{ nm}$ mit sinkendem F_{Pump} im **a-c)** *I-P*- und **d-f)** *5-P*-Regime. Alle mikroskopischen und weißlichtinterferometrischen Aufnahmen sind lateral identisch skaliert und die Farbskala für die Ablationstiefe gilt für alle dreidimensionalen Aufnahmen. Bei den jeweiligen Profilschnitten ist die Oberfläche bei $d_a = 0 \text{ nm}$ und $d_a = 150 \text{ nm}$ mit horizontalen Linien markiert.

In Abb. 23 wurden Abtragssots für Schichtdicken von $d_L = 300$ nm am Beispiel von Q_{11}^{300} zusammengestellt (analog zu Abb. 22). Zusätzlich wurde noch eine weitere Abschwächung auf $F_{Pump} = 0.7$ J/cm² hinzugefügt. Die erhöhte Schichtdicke wirkt sich auf die Farbe der Schicht aus, da nun unterschiedliche λ konstruktiv interferieren. Im *I-P*-Regime genügt ein einzelner Puls nicht, um die Schicht vollständig zu entfernen ($d_a \leq 200$ nm in Abb. 23a). Die Strahlung wird jedoch vollständig in der Schicht absorbiert (Abb. 16) und ein unregelmäßig geformter Krater mit über 100 nm über die ZnO-Oberfläche hinausragenden wiedererstarteten Kraterrändern entsteht. Mit abnehmendem F_{Pump} verringert sich dabei d_a stetig und der Abtrag wird symmetrisch, die Kraterränder bleiben jedoch bestehen (Abb. 23b,c). Eine Verringerung auf $F_{Pump} = 0.7$ J/cm² generiert keinen Abtrag mehr in die Tiefe, erzeugt jedoch weiterhin aufragende Strukturen. Hier ist die eingebrachte Pulsenergie nicht mehr in der Lage die Schicht zu verdampfen und damit abzutragen. Das ZnO dehnt sich in diesem Fall lediglich über der Oberfläche hinweg aus und erstarrt daraufhin in den Randbereichen des Anregungsprofils. Hieran zeigt sich, dass eine Verringerung der Fluenz mit den verwendeten ns-Pulsen nicht zu einem homogenen und gleichmäßigen Abtrag der Schicht führt, bei dem der während des Ablationsprozesses beteiligte Anteil der Wärme vollständig unterdrückt werden kann.^{28,60,95}

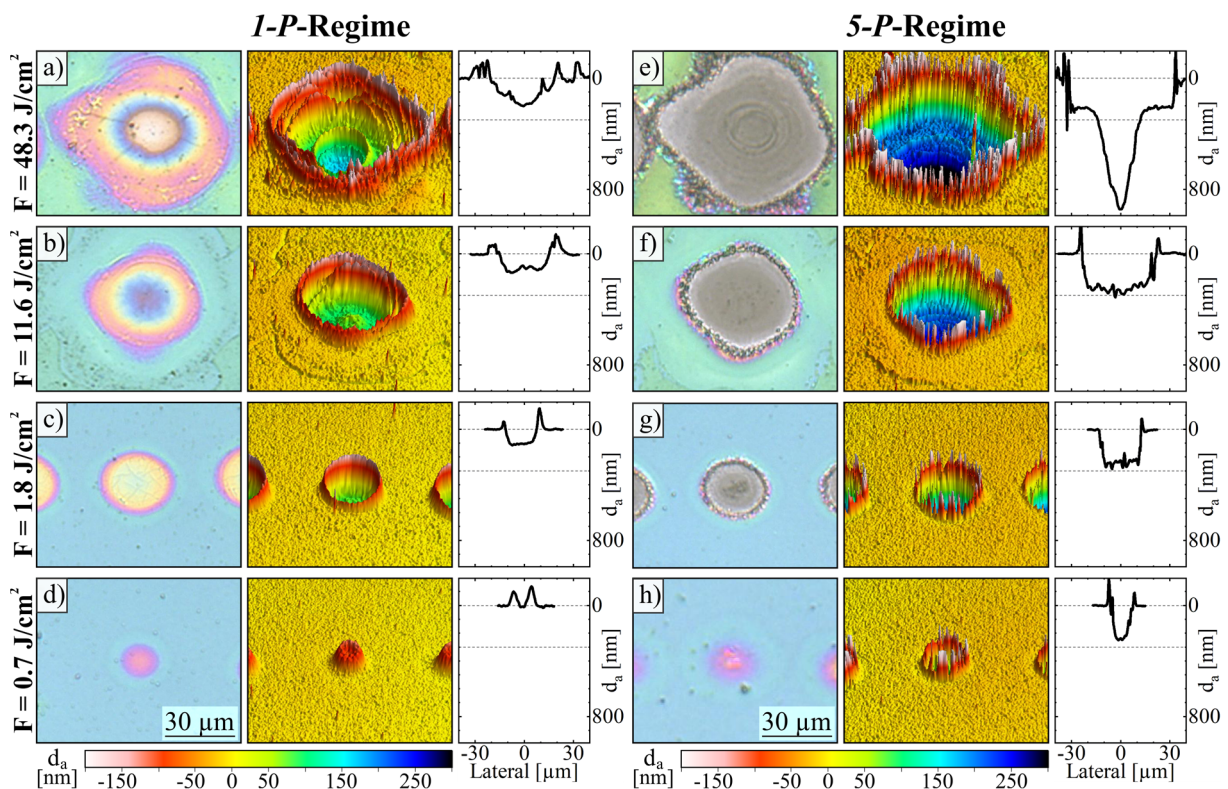


Abbildung 23: Einzelstrahlabtragssots der Probe Q_{11}^{300} bei $\lambda_{Pump} = 355$ nm mit sinkendem F_{Pump} im **a-d)** *I-P*- und **e-h)** *5-P*-Regime. Alle mikroskopischen und weißlichtinterferometrischen Aufnahmen sind lateral identisch skaliert und die Farbskala für die Ablationstiefe gilt für alle dreidimensionalen Aufnahmen. Bei den jeweiligen Profilschnitten ist die Oberfläche bei $d_a = 0$ nm und $d_a = 300$ nm mit horizontalen Linien markiert.

Die höhere Pulsanzahl im *5-P*-Regime ermöglicht den vollständigen Abtrag der Schicht, jedoch erneut auf Kosten einer unkontrollierten Substratbeschädigung bei zu hoher Fluenz (Abb. 23e). Eine weitere Abschwächung von F_{Pump} reduziert zwar die Beschädigung des Substrates, doch der Bereich im Zentrum des Kraters bleibt zerklüftet. Das über die Oberfläche auftragende ZnO bleibt auch hier ein Problem, ist aufgrund der zusätzlichen Pulse jedoch auf einen engeren Bereich am Rand des Kraters beschränkt. Diese Strukturen wirken dadurch noch unregelmäßiger und ragen tendenziell höher heraus als dies beim *1-P*-Regime beobachtet wurde. Eine Verringerung der Fluenz erlaubt jedoch auch beim *5-P*-Regime den partiellen Schichtabtrag von in diesem Fall $d_a \approx 250$ nm unter Verwendung von $F_{Pump} = 0.7$ J/cm² (Abb. 23h).

Die Proben Q₀₁¹⁵⁰, SA¹⁵⁰ und QG²⁰⁰ verhalten sich vergleichbar zu der in Abb. 22 dargestellten Probe Q₁₁¹⁵⁰, wohingegen Proben Q₀₁³⁰⁰ und SA³⁰⁰ weitestgehend den in Abb. 23 gezeigten Resultaten zu Probe Q₁₁³⁰⁰ entsprechen. QG⁵⁰ generiert dagegen bei allen verwendeten Parametern einen vollständigen, aber sehr inhomogenen Schichtabtrag, der mit ebenfalls durch das über die ZnO-Oberfläche hinausragendem wiedererstartetem Material charakterisiert ist. Das Substrat wird bereits bei niedrigen Fluenzen beschädigt und damit konnte für Probe QG⁵⁰ kein Parameterbereich für einen homogenen Schichtabtrag ermittelt werden.

Vergleicht man nun die Werte im *5-P*- mit denen im *1-P*-Regime (Abb. 21, Tab. A2, A3) sind die Abtragsschwellen bei allen Proben erwartungsgemäß verringert. Durch die Beaufschlagung mit fünf Pulsen wird die Schicht schrittweise entfernt und ermöglicht der Strahlung auch bei Proben höherer Schichtdicke die ZnO-Substrat-Grenzfläche zu erreichen, wodurch sich die Absorption zusätzlich erhöht und die abgetragene Fläche zunimmt. Damit verringert sich die Schwankung der Werte von $F_{th} = 0.50 - 0.64$ J/cm² auf $F_{5th} = 0.47 - 0.53$ J/cm² und die d_L -Abhängigkeit wird minimiert. Die Trends der Proben untereinander sind jedoch in den meisten Fällen weiterhin größtenteils vergleichbar mit dem *1-P*-Regime. Hier sticht wiederum Probe QG⁵⁰ heraus, die nur einen sehr geringen Abfall von $F_{th} = 0.50$ auf 0.48 J/cm² aufweist (Tab. A2,A3). Die Schicht wird hier bereits beim ersten Schuss komplett durchstrahlt und D^2 des durch den ersten Laserpuls abgetragenen Bereiches liegt bereits nahe am endgültig erreichten Abtragsdurchmesser. Die weiteren Pulse erhöhen D^2 nur noch minimal. In Bereichen der bereits vollständig entfernten Schicht wird beinahe die gesamte Strahlung vom Substrat transmittiert (Tab. A1). Damit kann die Energie der nachfolgend auf die Probe treffende Pulse nur noch zu einem geringen Teil zur Bearbeitung der Schicht beitragen. Da die höchste Intensität im Zentrum der Strahlfoki konzentriert ist (Abb. 9), wird die Schicht hier am stärksten erhitzt und damit am stärksten abgetragen.⁹⁵ Die Abtragsspots werden auf den Bereich des Strahlpro-

films begrenzt, der die Abtragsschwelle noch überschreitet (Abb. 1).⁸³ Daher verbleibt nur in den Außenbereichen der Intensitätsverteilung noch ZnO-Schicht auf dem Substrat und allein die Flanken des Strahlprofils tragen noch zur weiteren Erhöhung der D^2 -Werte bei, die weitaus weniger Intensität besitzen und daher bei den vorangegangenen Pulsen die Schicht in diesen Bereichen noch nicht vollständig entfernt haben.

Die topographische Modifikation der Oberfläche durch den ersten Laserpuls spielt ebenfalls eine entscheidende Rolle für F_{5th} unter Verwendung mehrerer Laserpulse. Während der erste Puls eine unbeschädigte ZnO-Schicht vorfindet, verringert sich bereits beim zweiten Puls die Reflexion an der Oberfläche. Hierbei steigern Inkubationseffekte wie die Bildung laserinduzierter Defekte und veränderte optische Eigenschaften den Anteil der zusätzlich eingebrachten Laserenergie nachfolgender Pulse und tragen zur Verringerung der Schwellfluenzen F_{5th} gegenüber F_{th} bei.²⁴⁸⁻²⁵⁰ Dieses Erkenntnis korreliert dabei mit der beobachteten dL -Abhängigkeit der Werte, da bei dickeren Schichten dieser Effekt verstärkt auftritt und damit die abgetragene Fläche verhältnismäßig stärker erhöht. Im Gegensatz dazu können nachfolgende Laserpulse bei Probe QG⁵⁰ kaum von einer laserinduzierten Oberflächenmodifizierung des ersten Pulses profitieren, da dieser die Schicht bereits weitestgehend abgetragen hat (Abb. 22).

5.2 Bearbeitung mittels ESA-Laserstrahlung

Fokussdurchmesser

Beim Vergleich von λ_{Pump} (Abb. 20a,b) mit λ_{ESA} (Abb. 20c-j) zeigt sich die stärkere Fokussierung der ESA-Strahlung anhand des flacheren Anstiegs der Kurven.²¹³ Die Werte für $2w_f$ variieren für die einzelnen ESA-Wellenlängen in einem schmalen Bereich von 21.3 – 23.0 μm (Abb. 21). Da die jeweilige Strahlung mit $\lambda_{ESA} = 450 - 600$ nm den identischen Strahlengang durchläuft sind nur geringe durch den Versuchsaufbau hervorgerufene Abweichungen der $2w_f$ zu erwarten, beispielsweise durch λ -abhängige Fokussierung oder Strahlformung durch die Blenden (Abb. 10) sowie substratmaterial und -dickenabhängige Effekte beim Durchlaufen der Proben (Abb. 8). Aufgrund der geringen Unterschiede der ermittelten Fokussdurchmesser sind diese Effekte jedoch vernachlässigbar und daher werden zur Mittelung alle Werte im I - P - und 5 - P -Regime verwendet, um bei jeder λ_{ESA} die Pulsfluenzen möglichst exakt zu bestimmen.

Der Wertebereich für die lineare Interpolation war eingeschränkter als bei λ_{Pump} . Zu geringe F_{ESA} nahe F_{th} generierten meist nur unregelmäßig geformte und in deren lateralen Ausdehnung stark schwankende Abtragsspot und wurden daher nicht zur Interpolation verwendet. Bei steigendem F_{ESA} wird der zum Schichtabtrag nutzbare Fluenzbereich dann durch den beginnenden

und meist unkontrollierten Abtrag der Substrate mitsamt der Schicht an der ZnO-Substrat-Grenzfläche begrenzt. Da jedoch die Abtragungsschwellen der Schichten ermittelt werden sollten, müssen diese Werte ebenfalls von der Interpolation ausgeschlossen werden. Daher konnten nicht für alle Proben Werte im Bereich einer Größenordnung über deren entsprechenden F_{th} ermittelt werden. Die geringen Schwankungen der $2w_f$ weisen jedoch auf keine Beeinträchtigung bei der Interpolation mithilfe der Methode nach Liu hin.²¹³

Abtragungsschwelle

Neben den Fokusdurchmessern auf der ZnO-Oberfläche unterscheidet sich E_{th} und respektive F_{th} der Pump- und ESA-Laserstrahlung signifikant voneinander, da im Bereich schwacher Absorption (Abb. 6b) eine weitaus höhere Pulsenergie für den Abtrag der Schicht, beispielsweise durch Überschreiten des Verdampfungspunktes der ZnO-Schicht, benötigt wird (Abb. 1). Während bei λ_{Pump} eine fundamentale Einphotonenabsorption durch die direkte Anregung von Elektronen aus dem VB in das LB stattfindet, ist dies bei λ_{ESA} mit $E_p < E_{BL}$ nicht möglich.⁴² Ein signifikant am Abtragsprozess beteiligter Mehrphotonenprozess zur Überwindung der Bandlücke wird aufgrund der unzureichenden F_{ESA} ausgeschlossen.^{41,236} Dieser Prozess würde in Abb. 20 zusätzlich zu einer Abweichung vom linearen D^2 -Trend führen,²¹³ was jedoch nicht beobachtet wurde. Aus diesem Grund wird hier von einer Absorption der ESA-Laserstrahlung an Fehlstellenniveaus zwischen VB und LB als primärem Abtragsprozess der Dünnschicht ausgegangen (Abs. 4.2, Abb. 18). Dieser Mechanismus ist jedoch ineffizienter als die fundamentale VB \rightarrow LB Absorption und benötigt daher weitaus höhere Pulsfluenzen (Abb. 1), um in der ZnO-Schicht ausreichend Energie für den Abtrag der Schicht einzubringen.⁸³

Während im VB quasi unbegrenzte Mengen an Elektronen für die Anregung zur Verfügung stehen, ist die Anzahl der Defektniveaus stark begrenzt und bei Raumtemperatur ohne vorherige optische Anregung teilweise leer oder nur partiell gefüllt.^{42,140} Weiterhin werden bei der Absorption der Strahlung diese Elektronen aus diesen Niveaus beispielsweise in das LB gehoben und das erneute Auffüllen geschieht nicht instantan,^{28,95} was ebenfalls die Effizienz des Absorptionsprozess für die Bearbeitung des Dünnsfilms begrenzt. Bei $\lambda_{ESA} = 450$ nm zeigen sich in Abb. 21b mit $F_{th}^{ESA} = 1.7 - 3.4$ J/cm² im *I-P*-Regime die geringsten F_{th} der untersuchten λ_{ESA} . Der Unterschied zur Pump-Strahlung ($F_{th}^{Pump} = 0.5 - 0.6$ J/cm²) liegt hierbei teilweise bei fünf-fach erhöhten Fluenzen. Dieser Unterschied verstärkt sich dann noch weiter mit steigendem $\lambda_{ESA} = 500$ nm ($F_{th}^{ESA} = 4.6 - 6.2$ J/cm²), 550 nm ($F_{th}^{ESA} = 5.2 - 7.2$ J/cm²) und 600 nm ($F_{th}^{ESA} = 4.2 - 7.9$ J/cm²) auf maximal den Faktor 10, 12 und 13. Die F_{th} -Bereiche aller Proben bei den verschiedenen λ im *I-P*- und *5-P*-Regime sind in Tab. 6 aufgelistet.

Tabelle 6: Bereich der Abtragsschwellen aller Proben im *I-P*- (F_{th}) und *5-P*-Regime (F_{5th}) bei den verwendeten λ (Abb. 20,23) und deren Verhältnis (F_{5th} / F_{th}) jeder Probe sowie der Vergleich der ESA- zur Pump-Laserstrahlung im *I-P*- ($F_{th}^{ESA} / F_{th}^{Pump}$) und *5-P*-Regime ($F_{5th}^{ESA} / F_{5th}^{Pump}$) der jeweiligen Proben.

	λ [nm]	F_{th} [J/cm ²]	F_{5th} [J/cm ²]	F_{5th} / F_{th}	$F_{th}^{ESA} / F_{th}^{Pump}$	$F_{5th}^{ESA} / F_{5th}^{Pump}$
Pump	355	0.50 – 0.64	0.47 – 0.53	0.80 – 0.97	-	-
	450	1.70 – 3.44	1.36 – 2.10	0.61 – 0.80	3.6 – 5.4	2.8 – 4.2
ESA	500	4.63 – 6.23	2.74 – 3.92	0.54 – 0.66	8.1 – 10.4	5.5 – 7.8
	550	5.16 – 7.14	3.03 – 5.08	0.65 – 0.76	7.2 – 11.7	6.1 – 10.0
	600	4.21 – 7.92	3.18 – 5.42	0.52 – 0.76	7.6 – 12.7	6.4 – 10.7

Hier finden sich ebenfalls die Verhältnisse der Werte von F_{th} zwischen ESA- und Pump-Laserstrahlung bei beiden Pulsregimen ($F_{th}^{ESA} / F_{th}^{Pump}$ und $F_{5th}^{ESA} / F_{5th}^{Pump}$) sowie der Vergleich der Pulsregime der einzelnen λ der jeweiligen Proben. Die zwischen F_{th}^{ESA} und F_{th}^{Pump} ermittelten Verhältnisse liegen dabei in einem Bereich, der in verschiedener Studien zur ESA-basierte Zweistrahlbearbeitung ebenfalls mit etwa dem Faktor 10 ermittelt wurde.⁴⁰ Der Trend steigender Verhältnisse zwischen F_{th}^{ESA} und F_{th}^{Pump} mit steigenden λ_{ESA} , lässt sich klar in Abb. 21b erkennen und wird durch die jeweilige Anzahl der für die Absorption der ESA-Laserstrahlung geeigneten Fehlstellenniveaus hervorgerufen, von denen ausgehend das LB noch mittels Einphotonenabsorption erreicht werden kann (Abb. 18).⁵⁷ Diese Anzahl nimmt mit steigendem λ_{ESA} stetig ab. Bei $\lambda = 450$ nm und damit $E_p = 2.75$ eV besteht beispielsweise die Möglichkeit des Übergangs vom energetisch am niedrigsten gelegenen vollständig gefüllten Niveau $O_i \rightarrow LB$, beziehungsweise in flache Donorniveaus knapp unterhalb des LB (Abb. 18).²¹⁴ Alle weiteren energetisch näher am LB lokalisierten Fehlstellenniveaus besitzen ebenfalls einen ausreichend geringen Energieunterschied zum LB, um dieses mithilfe eines einzelnen Laserpulses mit $\lambda_{ESA} = 450$ nm zu erreichen und somit die Laserstrahlung potenziell zu absorbieren. Ein Übergang zwischen zwei Defektniveaus ist aufgrund der exakten Energiedifferenz, die für diesen Prozess benötigt würde, unwahrscheinlich und deren Anteil an der Absorption der ZnO-Schicht damit vernachlässigbar.^{42,95} Fortan werden daher ausschließlich Niveau-LB-Übergänge betrachtet.

Im Unterschied zu $\lambda_{ESA} = 450$ nm reduziert sich unter Verwendung von $\lambda_{ESA} = 500$ nm und damit $E_p = 2.48$ eV die Anzahl möglicher Fehlstellenniveaus für die Absorption ins LB primär um das vollständig gefüllte Niveau O_i . Der gemessene Anstieg von F_{th} (Abb. 21a) ist jedoch vor allem im *I-P*-Regime erheblich. Bei Verringerung auf $E_p = 2.25$ eV bei $\lambda_{ESA} = 550$ nm ist der F_{th} -Anstieg ebenfalls signifikant, da nun zusätzlich das teilweise gefüllte Fehlstellenniveau O_i und vollständig gefüllte Niveau O_{Zn} als potenzielle Absorptionszentren ausscheiden. Eine weitere Erhöhung auf $\lambda_{ESA} = 600$ nm mit $E_p = 2.07$ eV steigert F_{th} dann nur noch geringfügig, da

die Anzahl potenzieller Defektniveaus unverändert bleibt (Abb. 18). Zusätzlich zur Anzahl der in das LB angeregten Elektronen ist die energetische Höhe der Anregung und damit der Energieunterschied zur Unterkante des LB von Bedeutung. Die angeregten Elektronen relaxieren innerhalb einer sub-ps-Zeitspanne durch Intradbandübergänge an diese Bandkante,⁶⁰ wobei diese Energiedifferenz zum Großteil in Wärme umgewandelt wird und damit F_{th} verringert.⁴²

Dieser Effekt wird beim Wechsel von $\lambda_{ESA} = 550$ nm auf $\lambda_{ESA} = 600$ nm als hauptsächlicher Faktor für die leicht steigenden F_{th} angesehen, beeinflusst jedoch ebenfalls die F_{th} -Differenz zwischen $\lambda_{ESA} = 450$ nm und $\lambda_{ESA} = 500$ nm und ist damit ebenfalls anteilig für den effektiveren Abtrag verantwortlich. Eine Absorption der im thermodynamischen Gleichgewicht bei Raumtemperatur bereits in geringer Anzahl im LB vorhandenen Elektronen ermöglicht der höherenergetischen Strahlung ebenfalls mehr Energie pro Photon in die Schicht einzubringen.⁴² Bei ns-Pulsen kann die Absorption zu Beginn eines Pulses ebenfalls bereits die Population im LB erhöhen und damit den Photonen am Ende desselben Pulses eine effektivere Absorption durch Intrapuls-Inkubationseffekte ermöglichen.²⁴⁸⁻²⁵⁰

Von der Unterkante des LB sind die möglichen Mechanismen des Energieabbaus nach optischer Anregung in den energetischen Grundzustand vielfältig.^{42,194} Verglichen beispielsweise mit Lasermaterialien und deren vergleichsweise langen Fluoreszenzlebensdauern bis in den ms-Bereich,^{28,95} liegt diese bei üblichen Halbleitern wie ZnO eher im (sub)-ns-Bereich.^{231,232,235} Zudem ist der Anteil der strahlenden Übergänge über die nichtthermische Relaxation mittels Photoemission gering. Die Emissionsspektren in Abb. 17 zeigen vor allem bei den Proben SA¹⁵⁰ und SA³⁰⁰ daher trotz einer Integrationszeit von 5 s verhältnismäßig geringe Emissionsintensitäten. Nach optischer Anregung wird daher ein Großteil der Energie thermisch über das Gitter und damit unter Phononenbeteiligung abgebaut⁴² und die meisten Elektronen relaxieren dabei zurück in das VB. Ein geringer Anteil wird jedoch in Defektniveaus migrieren, wo sie dann abhängig von der jeweiligen Lebensdauer verweilen.⁵⁷

Analog zu Abb. 23 wurden am Beispiel von Probe Q₁₁³⁰⁰ Abtragsspotts bei unterschiedlichen F_{ESA} für $\lambda_{ESA} = 450$ nm zusammengestellt. Man erkennt eine abrupte Absorption an der ZnO-Substrat-Grenzfläche, die die komplette Schicht ablatiert und dabei das Substrat stark beschädigt (Abb. 24a,b). Vor der Schichtablation wird die Schicht nicht ausreichend aufgeheizt, um einen definierten Abtrag an der ZnO-Luft-Grenzfläche zu generieren.

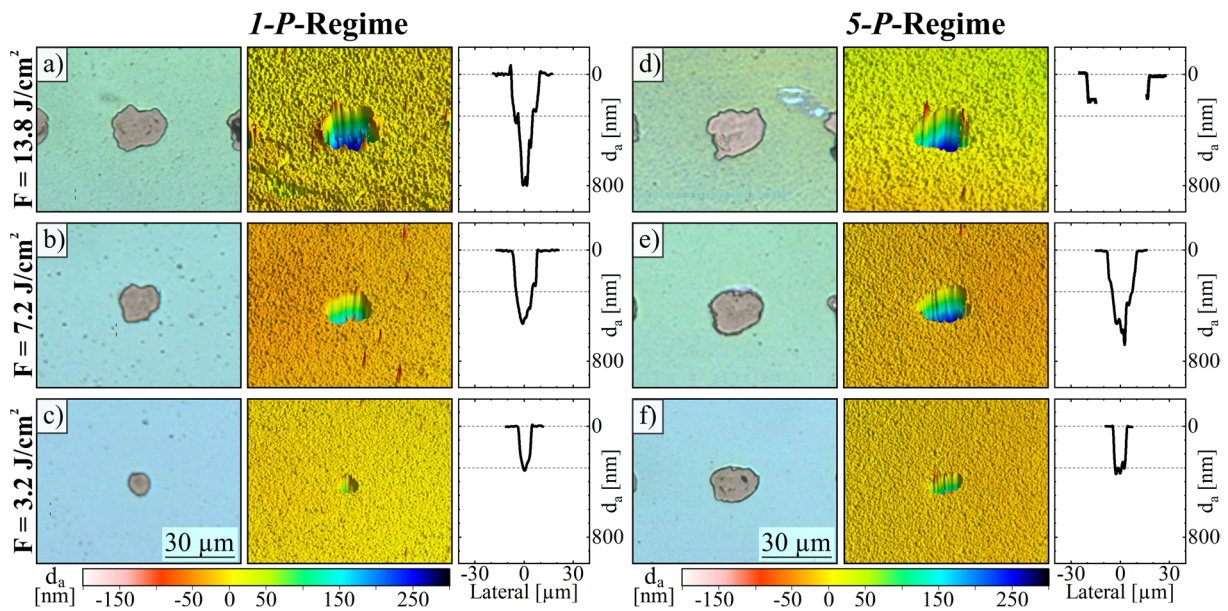


Abbildung 24: Einzelstrahlabtragssspots der Probe Q_{11}^{300} bei $\lambda_{ESA} = 450$ nm mit sinkendem F_{ESA} im **a-c)** *I-P*- und **d-f)** *5-P*-Regime. Alle mikroskopischen und weißlichtinterferometrischen Aufnahmen sind lateral identisch skaliert und die Farbskala für die Ablationstiefe gilt für alle dreidimensionalen Aufnahmen. Bei den jeweiligen Profilschnitten ist die Oberfläche bei $d_a = 0$ nm und $d_a = 300$ nm mit horizontalen Linien markiert.

An den Abragsrändern ist kaum über die Schichtoberfläche aufragendes ZnO oder Verunreinigungen um den Abtragsbereich herum zu erkennen, was unter Verwendung von $\lambda_{Pump} = 355$ nm noch stark ausgeprägt war. Eine Verringerung von F_{ESA} auf Werte leicht oberhalb von F_{th} (Abb. 24) unterbindet die Beschädigung des Substrates weitestgehend. Dieser Parameterbereich ist jedoch klein und ein niedrigeres F_{ESA} erzeugte zunehmend unregelmäßig geformte Spots. Ein partieller Abtrag der Schicht konnte zudem bei keinen der verwendeten Parameter erreicht werden.

Im *5-P*-Regime sind die Ergebnisse beinahe identisch. Das Substrat wird jedoch noch stärker beschädigt und in Abb. 24a konnte der Boden des Abtragskraters bereits nicht mehr vom Interferenzmikroskop aufgelöst werden. Auch hier wird die Schicht entfernt, bevor sich eine Schmelzphase und somit aufragend Strukturen um den Abtragsspot bilden konnten. Durch ein geringeres F_{ESA} konnte auch hier eine ausgeprägte Beschädigung des Substrates weitestgehend unterbunden werden, doch die Substratfläche am Boden des Abtragskraters ist unregelmäßig geformt, was weiterhin auf die geringfügige Beschädigung des Substrates hinweist. Da bereits bei den dicksten Schichten mit $d_L = 300$ nm die Schicht bei den gewählten Parametern komplett entfernt wurde, verhält sich dies bei den übrigen Proben identisch. Die Beschädigung der Substrate ist hierbei vergleichbar stark ausgeprägt. Daher wurde auf die detaillierte Darstellung der übrigen Proben verzichtet. Gleiches gilt für die weiteren λ_{ESA} . Hier zeigte sich ebenfalls keine Verbesserung des Abtragsprozesses bei Verwendung von $\lambda_{ESA} \geq 500$ nm.

Vergleicht man bei den verschiedenen λ_{ESA} in Abb. 21 die Unterschiede von F_{th} und F_{5th} im I - P - und 5 - P -Regime (Tab. 6), ist ein starkes Absinken der Werte bei der Verwendung mehrerer Pulse zu beobachten. Dieser Effekt verhält sich analog zu λ_{Pump} , mit einer Verringerung von $0.97 - 0.80$. Unter Verwendung der ESA-Laserstrahlung fällt die maximale F_{th} -Reduktion im Bereich von $0.52 - 0.65$ jedoch deutlich höher aus. Im Falle der fundamentalen Absorption durch den Pump-Laser wird bereits durch den ersten Puls ein großer Bereich der Schicht abgetragen und die nachfolgenden Pulse erhöhen den Abtrag und damit D^2 nur noch geringfügig. Da der ESA-Laserstrahl jedoch zuerst die ZnO-Substrat-Grenzfläche trifft, muss vorher die gesamte darüberliegende Schicht abgesprengt werden, bevor ein Abtrag detektiert wird oder die Strahlung erreicht bereits teilweise abgeschwächt die ZnO-Luft-Grenzfläche und führt hier zu einer definierten Ablation der Schicht, was jedoch nicht beobachtet wurde (Abb. 24).

Die in den Defektniveaus lokalisierten, angeregten Elektronen als potenzielle Absorptionszentren sind in ihrer Anzahl stark begrenzt, was die Absorption von λ_{ESA} einschränkt. Dieser Zustand herrscht vor dem ersten ESA-Puls vor und führt dementsprechend zu den verhältnismäßig hohen F_{th} -Werten. Neben dem Materialabtrag induziert dieser erste ESA-Puls jedoch zusätzlich Inkubationseffekten wie einer verstärkten Besetzung oder potenziell sogar die Erzeugung neuer Fehlstellenniveaus. Damit findet der sich anschließende Laserpuls einen Zustand potenziell gesteigerter Absorption vor. Bei der verwendeten 10 Hz Pulsfolgefrequenz ist der Großteil der in die vorhandenen Defektniveaus angeregten Elektronen bereits wieder zurück in das VB relaxiert. Besonders langlebige Niveaus mit einer längeren Lebensdauern als dem Pulsabstand von 0.1 s sind jedoch noch besetzt und zusammen mit den neu erzeugten Defekten wird die Absorption der nachfolgenden Pulse ebenfalls leicht gesteigert.¹⁹⁴

Beide Effekte finden analog und potenziell sogar in noch stärkerem Ausmaß bei der Anregung mit dem Pump-Laser statt. Hier werden diese Niveaus für die Einphotonenabsorption jedoch nicht benötigt und tragen daher nur geringfügig zur gesteigerten F_{th} bei. Der bereits angesprochene Effekt der Anregung in einen energetisch höhergelegenen Bereich des LB kann im Falle der Pump-Laserstrahlung jedoch ebenfalls einen positiven Effekt auf die in die Schicht eingebrachte Energie je Photon haben, bei ansonsten unverändertem F_{Pump} . Ein weiterer wichtiger Faktor bei der Verwendung mehrerer Pulse ist die stetige Erwärmung der Schicht. Nach dem initialen Puls steigt die Temperatur der Schicht, was bei Halbleitern zu einer Erhöhung der sich außerhalb des energetischen Grundzustandes befindlichen Elektronenkonzentration führt.⁴² Verglichen zum Zustand bei Raumtemperatur existiert eine erhöhte Anzahl an Elektronen im LB und in Defektniveaus. Dadurch kann die Absorption der Laserstrahlung gesteigert werden.

Da bei höheren Temperaturen jedoch auch die Fluoreszenzlebensdauer abnimmt, ist eine simple Abschätzung der Auswirkung auf das Absorptionsverhalten nicht trivial, da bestimmte Defektniveaus von Temperaturänderungen stärker betroffen sind.^{42,44} Durch die erhöhte Elektronenanzahl im LB verringert sich zusätzlich E_{BL} mit steigender Temperatur und die Erwärmung verringert ebenfalls die Dichte des Halbleiters und damit auch n , was folglich R herabsetzt und eine stärkere Pulsenergieeinkopplung in die Schicht ermöglicht.^{42,221} Nach Diez *et al.*²⁵¹ und Yamashita *et al.*¹⁹³ kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die Temperatur zwischen den Pulsen bei den verwendeten 10 Hz Pulsflgfrequenz bereits wieder weitestgehend auf nahezu Raumtemperatur abgefallen ist und daher nur noch geringen Einfluss auf die Einzelstrahlbearbeitung im 5-*P*-Regime und daher die Reduktion von F_{5th} gegenüber F_{th} hat.

Verglichen mit λ_{Pump} zeigt sich bei der Bearbeitung mit den verschiedenen λ_{ESA} ein weitaus größerer Einfluss des Substratmaterials auf den Abtragsprozess. Da im Falle von $E_p < E_{BL}$ die Defektkonzentration speziell an der ZnO-Substrat-Grenzfläche eine entscheidende Rolle spielt, zeigen die Schichten auf amorphem QG unter Verwendung von $\lambda_{ESA} = 450$ nm wieder die geringsten F_{th} , gefolgt von den Schichten auf Q₀₁- und Q₁₁-Substrat sowie den Proben SA¹⁵⁰ und SA³⁰⁰. Diese Ergebnisse korrelieren mit den Erkenntnissen der Fehlstellenkonzentration und Schichtqualität (Abs. 4). Während bei SA¹⁵⁰ und SA³⁰⁰ der erwartete d_L -abhängige F_{th} -Anstieg (Abb. 21a) deutlich zu erkennen ist, unterscheiden sich Q₀₁¹⁵⁰, Q₀₁³⁰⁰, Q₁₁¹⁵⁰ und Q₁₁³⁰⁰ kaum voneinander. Die Werte sinken bei QG²⁰⁰ weiter ab und QG⁵⁰ zeigt das mit Abstand geringste F_{th} aller Proben. Im 5-*P*-Regime sind dann nur noch geringe Unterschiede zwischen den Proben zu erkennen. Einzig bei QG⁵⁰ liegt die Schwellfluenz erneut unter denen der übrigen Proben.

Beim 1-*P*-Regime unter Verwendung von $\lambda_{ESA} = 500$ nm weist SA³⁰⁰ wiederum die höchste F_{th} aller Proben auf, gefolgt von SA¹⁵⁰. Die Werte von Q₀₁¹⁵⁰ und Q₀₁³⁰⁰ sind nur geringfügig niedriger, unterscheiden sich jedoch von Q₁₁¹⁵⁰ und Q₁₁³⁰⁰, die signifikant verringerte und sogar unterhalb der Werten von QG²⁰⁰ liegende F_{th} zeigen. Im 5-*P*-Regime sind die Unterschiede wieder geringer, jedoch sind die Trends weiterhin zu erkennen. Auf eine ausführliche Betrachtung der einzelnen F_{th} -Werte jeder Probe unter Verwendung von $\lambda_{ESA} = 550$ und 600 nm im 1-*P*- und 5-*P*-Regime wird an dieser Stelle verzichtet. Alle Werte sind in Abbildung 21b dargestellt, die Herleitung in Abb. 20c-j gezeigt und exakte Werte in Tab. A2 und A3 aufgelistet. Auf für den ESA-Prozess wichtigen Erkenntnisse wurde bereits ausführlich eingegangen. Wie im nachfolgenden Abschnitt gezeigt wird, sind $\lambda_{ESA} = 550$ und 600 nm kaum für den entwickelten Zwei-strahlprozess geeignet und daher wird anschließend nur vereinzelt an geeigneter Stelle auf die bei diesen Parametern ermittelten Werte eingegangen.

6 ESA-basierte Zweistrahlbearbeitung

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt der Abtrag der ZnO-Schichten unter Verwendung der einzelnen Laser untersucht wurde, wird nun aufbauend auf diesen Erkenntnissen der Einfluss einer kombinierten Bestrahlung der Schicht mit zwei Lasern unterschiedlicher λ analysiert. Dabei kommt stets $\lambda_{Pump} = 355 \text{ nm}$ ($E_p > E_{BL}$) für die optische Anregung der Schicht und die Induzierung einer transienten Absorption des zweiten ESA-Lasers mit $E_p < E_{BL}$ bei $\lambda_{Pump} = 450, 500, 550$ oder 600 nm zum Einsatz. Bei der ESA-basierten Zweistrahlbearbeitung erzeugt der Pump-Laserstrahl einen räumlich begrenzten Bereich potenziell erhöhter Absorption,⁴⁰ in dem die Anzahl der für eine Absorption der ESA-Laserstrahlung geeigneten Ladungsträger in Abhängigkeit von dessen Intensitätsverteilung lokal erhöht wird (Abb. 2).⁹³ Da die räumliche Intensitätsverteilung und daher $2w_f^{Pump}$ den potenziellen ESA-Bereich vorgibt (Abb. 8), wurde der ESA-Strahl exakt auf das Zentrum des Pump-Strahls justiert (Abs. 3.2). In diesem Bereich wird die höchste Anzahl optisch angeregter Ladungsträger generiert^{83,88} und kleinste Abweichungen können die Effizienz des Prozesses stark beeinflussen. Daher wurde der Anregungsstrahl mit $2w_f^{Pump} \approx 32 \text{ }\mu\text{m}$ im Vergleich zu $2w_f^{ESA} \approx 22 \text{ }\mu\text{m}$ ausreichend groß dimensioniert. Zusätzlich wird, verglichen mit dem üblichen Gaußprofil, durch die homogenere Intensitätsverteilung des Top-Hat-artigen Pump-Strahls der Einfluss eines geringen Strahlversatzes minimiert (Abb. 10). Bei der ESA-basierten Strukturierung liegt das Hauptaugenmerk primär auf Pulsfluenzbereichen von F_{Pump} und F_{ESA} unterhalb der jeweiligen Schwellfluenzen. Diese Parameter sollen einen separaten und unabhängigen Abtrag der Schicht durch die einzelnen Laser verhindern und ausschließlich die Strukturierung durch eine Kombination und Interaktion der Strahlung ermöglichen. Da die individuellen Laser bei den untersuchten Parametern selbst keinen Abtrag der Schicht erlauben und der ESA-Laserstrahl stärker fokussiert ist, werden die maximal möglichen D^2 daher vom Fokusbereich des ESA-Laserstrahls bestimmt.¹⁰⁴ Dessen Intensitätsprofil definiert daher den Bereich, in dem der ESA-Strahl ausreichend zusätzliche Energie in die Probe einbringt, um einen Schichtabtrag nach vorheriger Pump-Anregung zu generieren.⁸³

Für eine optimale Ausnutzung der Laserenergie mit maximaler Effizienz und höchster Ablationsqualität werden in den folgenden Kapiteln optimale Bearbeitungsparameter analysiert. Um diese weitestgehend unabhängig voneinander zu bestimmen, wird der Einfluss der Pulsenergien (Abs. 6.1) und des zeitlichen Pulsversatzes (Abs. 6.4) im I - P -Regime, sowie das Schreiben von Linien- und Flächenstrukturen mit mehreren Pulsen jedes Lasers (Abs. 6.5) beim ESA-basierten Ablationsprozess separat untersucht.

6.1 Variation der Pulsenergie

Ablationsprozess der ESA-basierten Zweistrahlbearbeitung

In diesem Abschnitt wird der Fokus auf die Optimierung der Ablation mittels ESA-basierter Zweistrahlbearbeitung, bei gleichzeitig effizienter Nutzung der kombinierten Pulsenergien beider Laserstrahlen, gelegt. Dabei wird zuerst die Bearbeitung im *I-P*-Regime demonstriert, d.h. die Kombination eines einzelnen Laserpulses des Pump- mit einem Puls des ESA-Lasers. Dabei wurde ein konstanter zeitlicher Pulsversatz von $\Delta t = 5$ ns verwendet, der über alle Proben hinweg die größten D^2 generierte und dessen Einfluss ausführlich in Abs. 6.4 diskutiert wird. Abb. 25 zeigt D^2 -Werte der erzeugten Abtragsspots aufgetragen über logarithmierte F_{ESA} bei $\lambda_{ESA} = 450, 500, 550$ und 600 nm. Da bei den Proben Q_{01}^{150} , Q_{01}^{300} , Q_{11}^{150} und Q_{11}^{300} die effizientesten Abträge im breitesten Parameterbereich erzeugt wurden, werden diese zuerst separat betrachtet.

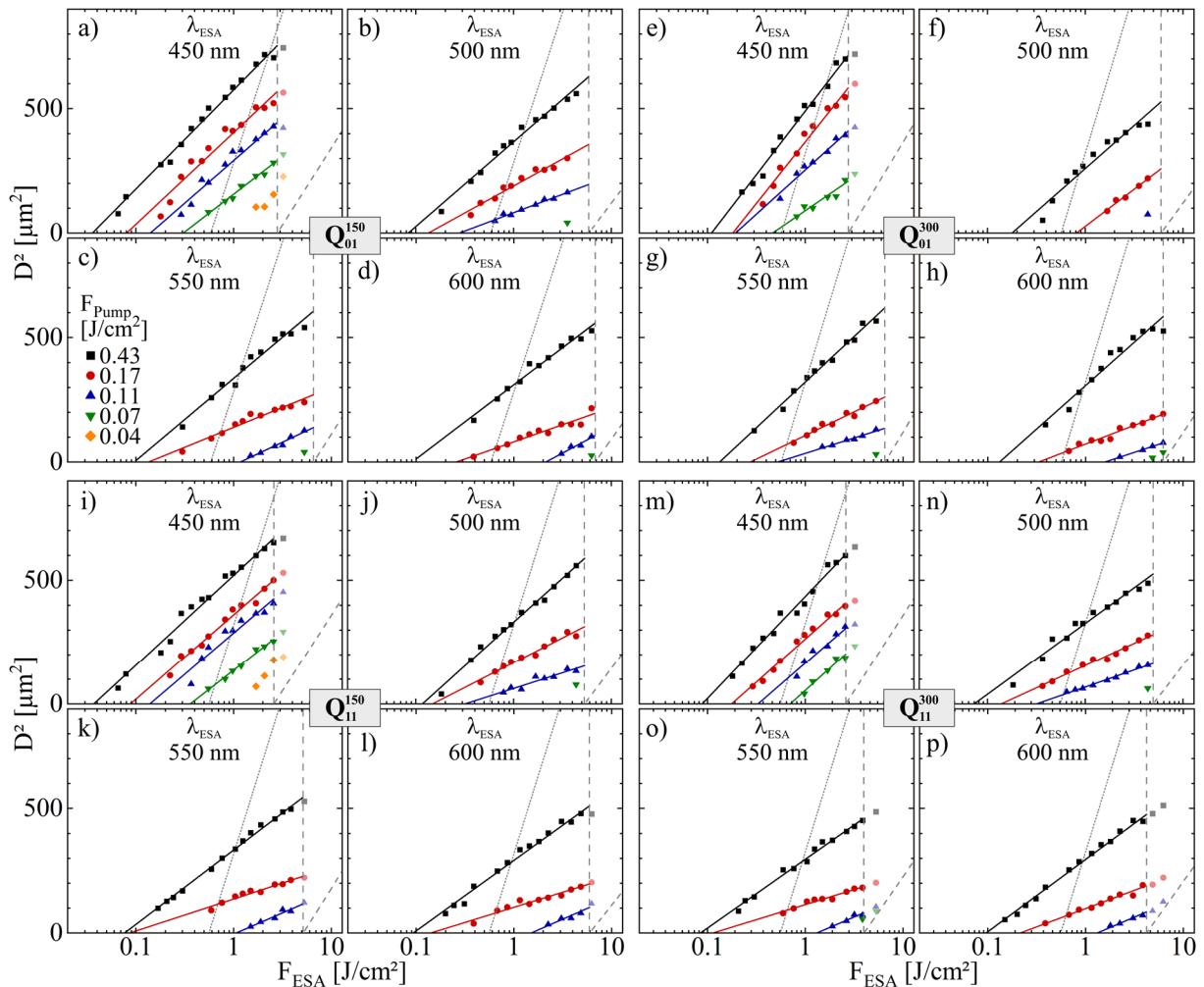


Abbildung 25: D^2 -Werte der durch ESA-basierte Zweistrahlablation erzeugten Abtragsspots im *I-P*-Regime mit $\Delta t = 5$ ns von **a-d)** Q_{01}^{150} , **e-h)** Q_{01}^{300} , **i-l)** Q_{11}^{150} und **m-p)** Q_{11}^{300} . Werte bei gleicher Pump-Anregung sind farblich entsprechend der Legende gekennzeichnet und jeweils für $F_{ESA} < F_{th}^{ESA}$ bei allen λ_{ESA} linear interpoliert. Zusätzliche diagonale Linien entsprechen den Fits der Einzelstrahlabträge mit F_{Pump} (•••) und F_{ESA} (---) aus Abb. 20. F_{th}^{ESA} ist als vertikale Linien eingezeichnet (---). Werte bei $F_{ESA} > F_{th}^{ESA}$ wurden bei der Interpolation ausgeschlossen und sind farblich transparent dargestellt.

Die pulsfluenzabhängigen Kurvenverläufe sind zur Veranschaulichung in Abb. 26a schematisch dargestellt. Werte bei einer spezifischen Pump-Anregung (stets $F_{Pump} < F_{th}^{Pump}$) sind farblich markiert und linear für $F_{ESA} < F_{th}^{ESA}$ interpoliert. Der Wert von F_{th}^{ESA} ist als vertikale Linie eingezeichnet und darüberliegende Werte wurden von der Interpolation ausgeschlossen (farblich transparent dargestellt). Daher sind alle Werte linksseits dieser Linie und damit jegliche bei diesen Parametern generierten Strukturen, auf eine Kombination und damit Interaktion der beiden Laserstrahlen in der ZnO-Schicht zurückzuführen, da hier ansonsten kein Abtrag entstehen kann. Somit werden ausschließlich Parameter betrachtet, die keine Ablation der einzelnen Laser ohne ESA-Prozess erlauben. Zur besseren Einordnung der Ergebnisse des ESA-basierten Zweistrahlabtrags im Vergleich zur Einzelstrahlbearbeitung (Abs. 5) wurden zusätzlich zwei diagonale graue Linien eingezeichnet, die den jeweiligen interpolierten Graphen aus Abb. 20 für den Pump- und ESA-Einzelstrahlabtrag im I - P -Regime entsprechen.

Bei konstantem F_{Pump} verringert sich D^2 mit sinkendem F_{ESA} . Der Abtrag wird dabei auf den Bereich beschränkt, der ausreichend zusätzliche Energie des ESA-Lasers für einen Abtrag absorbiert (Abb. 1). Da bei sinkendem F_{ESA} dieser Bereich stetig weiter auf das hochintensive Strahlzentrum beschränkt wird, sinken damit die generierten D^2 nahezu proportional und ermöglichen die lineare Interpolation der Werte analog zur Methode für den Einzelstrahlabtrag nach Liu.²¹³ Dabei wurde sich auf Messreihen bei konstanten F_{Pump} beschränkt, die bei mindestens vier verschiedenen $F_{ESA} < F_{th}^{ESA}$ noch auswertbare Abtragsspotspots generierten. Analog dazu führt eine Verringerung von F_{Pump} ebenfalls zu stetig abnehmenden D^2 -Werten, da hier der Bereich eingebracht, für die Bearbeitung ausreichender Energie des Pump-Strahls, in Kombination mit dessen erzeugter freier Ladungsträgerkonzentration, zunehmend räumlich eingeschränkt wird.

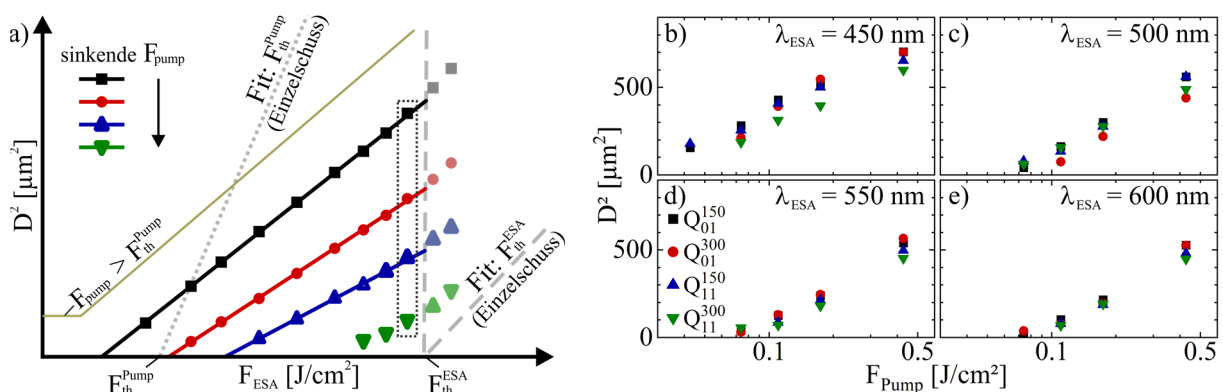


Abbildung 26: a) Schematische Darstellung der beim ESA-basierten Abtrag generierten D^2 in Abhängigkeit von F_{Pump} und F_{ESA} . Die Werte im umrahmten F_{ESA} -Bereich direkt unterhalb der entsprechenden F_{th}^{ESA} aus Abb. 25 sind für b) $\lambda_{ESA} = 450$, c) 500, d) 550 und e) 600 nm semilogarithmisch über die jeweils verwendeten F_{Pump} aufgetragen.

Die Verringerung von D^2 verhält sich hierbei ebenfalls nahezu proportional zu den für die optische Anregung verwendeten F_{Pump} . Der für die ESA-basierte Bearbeitung nutzbare Bereich wird in hohem Maße von den verwendeten F_{Pump} festgelegt, da dieser den Prozess erst initial ermöglicht. Die höchsten untersuchten Pump-Fluenzen ($F_{Pump} = 0.43 \text{ J/cm}^2$) befinden sich bereits relativ nahe an den jeweiligen $F_{th}^{Pump} \approx 0.57 \text{ J/cm}^2$ (Tab. A2). Daher wird nur noch eine geringe Menge zusätzlich durch den ESA-Laser in die Schicht eingebrachte Energie für einen Abtrag benötigt. Dies ermöglicht es unter Verwendung von $\lambda_{ESA} = 450 \text{ nm}$ noch bei einer Verringerung auf $F_{ESA} = 0.065 \text{ J/cm}^2$ einen definierten Abtrag zu generieren und damit in einem Bereich der 1.5 Größenordnungen unterhalb von F_{th}^{ESA} liegt. Bei stetiger F_{Pump} -Reduktion verringert sich dann der F_{ESA} -Bereich möglicher ESA-basierter Strukturierung immer weiter, bis die Kombination der Laserpulse keine Ablation mehr erlaubt.

Beim Vergleich der einzelnen λ_{ESA} in Abb. 25 zeigt sich ein Verhalten, dass der in Abs. 5.2 untersuchten Einzelstrahlbearbeitung mittels ESA-Laserstrahlung stark ähnelt (Abb. 20). Die höherenergetische Strahlung weist hierbei einen größeren Bereich eines potenziellen ESA-basierten Abtrags auf und die maximalen D^2 -Werte sind trotz beinahe identischer $2W_f^{ESA}$ ebenfalls erhöht. Hierbei ist der Unterschied bei $\lambda_{ESA} = 450 \text{ nm}$ besonders ausgeprägt und daher mit Abstand am geeignetsten für die effiziente ESA-basierte Zweistrahlbearbeitung, was in Abb. 25a,e,i und m deutlich zu erkennen ist. Die Effizienz des Abtragsprozesses unter Verwendung von $\lambda_{ESA} = 500 \text{ nm}$ verringert sich bereits deutlich und die generierten D^2 , sowie der potenzielle F_{ESA} -Strukturierungsbereich, fallen bei $\lambda_{ESA} = 550$ und 600 nm nur noch geringfügig ab und unterscheiden sich dabei untereinander kaum.

Analog zur Einzelstrahlbearbeitung ermöglichen höhere E_p die Absorption ausgehend von einer größeren Anzahl an Defektniveaus in das LB (Abb. 18). Verglichen zum Zustand vor einer optischen Anregung durch den Pump-Laserstrahl, ist die Population dieser Defektniveaus zwischen VB und LB nun jedoch stark erhöht.¹⁴⁰ Zusätzlich befindet sich durch die fundamentale Absorption der Pump-Laserstrahlung noch eine beträchtliche Anzahl optisch angeregter Elektronen im LB, die zwar rapide relaxieren, doch aufgrund der noch vorhandenen zeitlichen Pulsüberlagerung bei den verwendeten $\Delta t = 5 \text{ ns}$ (Abb. 11), zusätzlich zur Absorption der ESA-Strahlung beitragen.^{42,194} Diese Elektronen können daraufhin wiederum durch ihre höheren E_p bei kürzeren λ_{ESA} mehr Energie pro Photon in die Schicht einbringen, indem diese Elektronen energetisch höher in das LB gehoben werden, daraufhin quasi instantan an die Unterkannte des LB relaxieren und dabei die Probe stärker erwärmen.⁴²

Unter Verwendung von $\lambda_{ESA} = 450$ nm ist eine Bearbeitung der Schicht noch bis hinunter zu $F_{Pump} = 0.04$ J/cm² möglich und damit verglichen zum Einzelstrahlabtrag mit $F_{th}^{Pump} \approx 0.57$ J/cm² bei über einer Größenordnung verringerten Fluenzen. Bei steigendem λ_{ESA} wurden dagegen nur noch ab $F_{Pump} \geq 0.07$ J/cm² Abträge generiert, die dabei auch geringere D^2 aufwiesen. Um dies besser zu veranschaulichen, wurden die Werte bei konstantem F_{ESA} direkt unterhalb der entsprechenden F_{th}^{ESA} aus Abb. 25 semilogarithmisch über die jeweils verwendeten F_{Pump} aufgetragen (Abb. 26b-e). Dieser Wertebereich wurde zusätzlich in Abb. 26a markiert. Der für eine ESA-basierte Strukturierung geeignete F_{ESA} -Bereich ist verglichen mit F_{Pump} erhöht, da die optische Anregung den Prozess erst initiiert und bereits eine große Menge Energie in das System einbringt. Daher führt eine unzureichende Generierung angeregter Ladungsträger viel früher zu einem abrupten Abbruch des ESA-Prozesses und erlaubt daher keine Strukturierung der Schichten bei diesen niedrigen Pump-Fluenzen.

Das Absinken von D^2 über die logarithmierten F_{Pump} ist nahezu linear und probenunabhängig. Der Anstieg ist bei allen untersuchten λ_{ESA} vergleichbar. Aufgrund der effektiveren Ausnutzung der optischen Pump-Anregungsstrahlung fallen alle generierten Abträge (bei ansonsten identischen Parametern) unter Verwendung von $\lambda_{ESA} = 450$ nm am größten aus und benötigen dabei für einen effizienten Abtrag geringere F_{Pump} .

Einfluss von Schichtdicke und Substrat

Die Schichten auf den verschiedenen kristallinen Quarzsubstraten zeigen in Abb. 25 nur geringe Unterschiede bei der ESA-basierten Zweistrahlbearbeitung. Mithilfe von $\lambda_{ESA} = 450$ nm werden bei Q_{01}^{150} die besten Ergebnisse mit dem höchsten D^2 und breitesten F_{ESA} -Bearbeitungsbereich generiert, doch auch Q_{11}^{150} liegt hier auf ähnlich hohem Niveau (Abb. 25a). Beide Proben mit $d_L = 150$ nm ermöglichen hierbei noch einen Abtrag bei nur $F_{Pump} = 0.04$ J/cm², was bei den Proben Q_{01}^{300} und Q_{11}^{300} ($d_L = 300$ nm) nicht mehr möglich war. Der potenzielle F_{ESA} -Bearbeitungsbereich und die generierten D^2 liegen, verglichen mit Q_{01}^{150} und Q_{11}^{150} , bei allen untersuchten Pulsfluenzen etwas niedriger, wobei Q_{01}^{300} eine etwas stärkere Ablation ermöglichte. Damit ist der Schichtabtrag auf den Q_{01} -Substraten tendenziell effizienter gegenüber den Q_{11} -Substraten.

Der Einfluss der Schichtdicke ist hingegen weitaus signifikanter und verhält sich dabei nahezu analog zu den Ergebnissen bei der Einzelstrahlbearbeitung in Abs. 5. Aufgrund der größeren Schichtdicke wird mehr Energie benötigt, um die ZnO-Schicht zu entfernen. Bei dem hier gezeigten Zweistrahlprozess kommt nun jedoch noch ein weiterer Parameter hinzu, der bei der Prozessoptimierung beachtet werden muss. Der Ort optischer Anregung durch den Pump-Laserstrahl und des Auftreffens der ESA-Laserstrahlung an den jeweiligen Grenzflächen ist in

Abhängigkeit von d_L räumlich voneinander getrennt (Abb. 8c). Für einen effektiven und möglichst vollständigen ESA-basierten Schichtabtrag müssen die durch den Pump-Strahl induzierten Elektronen und die generierte Wärme erst an die ZnO-Substrat-Grenzfläche diffundieren, um eine optimale und möglichst vollständige Ablation der Schicht zu ermöglichen. Da die ESA-Laserstrahlung ohne vorherige optische Anregung jedoch relativ verlustfrei transmittiert wird, ist die Bearbeitung der ZnO-Luft-Grenzfläche zwar ebenfalls möglich, jedoch ist eine hohe Fehlstellenkonzentration an der ZnO-Substratgrenzfläche zu erwarten, was für eine vollständige Ablation der Schicht durch lokal verstärkte Absorption genutzt werden kann und die für die vollständige Schichtentfernung notwendige Energie reduziert. Die detaillierte zeitabhängige Untersuchung des Prozesses wird in Abs. 6.4 diskutiert. Die Ergebnisse bei $\lambda_{ESA} = 500, 550$ und 600 nm in Abb. 25 sind bei allen Proben auf kristallinem Quarzsubstrat weitestgehend vergleichbar und zeigen durchweg geringere Abträge und eingeschränkte Fluenz-Bearbeitungsbereiche als unter Verwendung von $\lambda_{ESA} = 450$ nm. Der zur Strukturierung nutzbare F_{ESA} -Bereich sinkt jedoch nur vergleichsweise schwach.

Die Schichten auf den QG- und SA-Substraten sind in Abb. 27 dargestellt. Die Skalierung ist hierbei zur besseren Vergleichbarkeit mit Abb. 25 identisch. Der untersuchte F_{Pump} -Bereich wurde auf Werte von $F_{Pump} \leq 0.17$ J/cm² beschränkt. Verglichen mit den Schichten auf kristallinen Quarzsubstraten wird bei QG²⁰⁰ nicht das hohe D^2 -Niveau erreicht, selbst im Vergleich zu den dickeren Schichten mit $d_L = 300$ nm und der F_{ESA} -Bereich potenzieller ESA-basierter Ablation ist noch stärker eingeschränkt. In Abb. 27e wird unter Verwendung von $\lambda_{ESA} = 450$ nm noch ein Abtrag mit $F_{Pump} = 0.07$ J/cm² generiert, jedoch nur bei F_{ESA} direkt unterhalb von F_{th}^{ESA} . Weiterhin ermöglicht ausschließlich $F_{Pump} = 0.11$ J/cm² bei $\lambda_{ESA} = 500$ nm noch einen Schichtabtrag und die weitere Erhöhung auf $\lambda_{ESA} = 550$ und 600 nm erlaubt daraufhin nur noch die Ablation der Schicht bei einer Pulsfluenz von $F_{Pump} \geq 0.17$ J/cm². Trotz der im Vergleich mit den Schichten auf den Q01- und Q11-Substraten niedrigeren Werten von F_{th}^{Pump} und F_{th}^{ESA} (Tab. A2), fällt die Abtragseffizienz durchweg geringer aus.

Eine mögliche Erklärung der suboptimalen Ausnutzung der beiden Laserstrahlen für die ESA-basierte Zweistrahlbearbeitung sind die Emissionscharakteristika (Abb. 17). QG²⁰⁰ weist eine vergleichsweise intensive Emission im „blauen“ Spektralbereich durch die vorzugsweise an der ZnO-Luft-Grenzfläche lokalisierten Defektniveaus auf.^{214,232} Verglichen mit der Emission der primär innerhalb der Schicht lokalisierten Bulk-Defektniveaus ergibt sich nach Auswertung der Flächen unterhalb der Emissionskurven gemäß Gl. (26) ein Wert von $V_E \approx 8$ (Tab. 4). Bei den Schichten auf kristallinem Quarz ist V_E dabei mit einem Wert von > 17 signifikant erhöht.

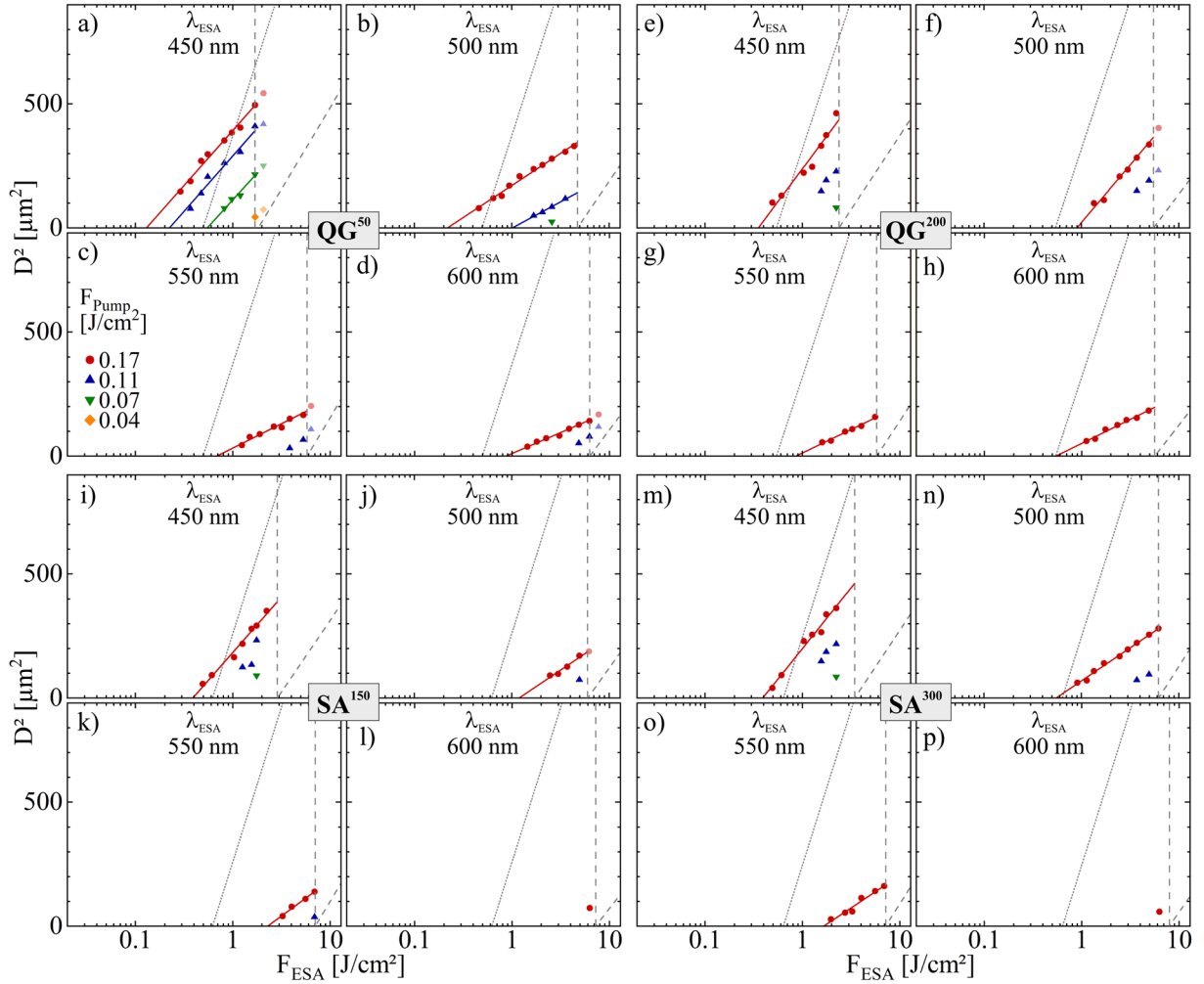


Abbildung 27: D^2 -Werte der durch ESA-basierte Zweistrahlablation erzeugten Abtragsspsots im I - P -Regime mit $\Delta t = 5$ ns von **a-d**) QG^{50} , **e-h**) QG^{200} , **i-l**) SA^{150} und **m-p**) SA^{300} . Werte bei gleicher Pump-Anregung sind farblich entsprechend der Legende gekennzeichnet und jeweils für $F_{ESA} < F_{th}^{ESA}$ linear interpoliert. Zusätzliche diagonale Linien entsprechen den Fits der Einzelstrahlabträge mit F_{Pump} (***) und F_{ESA} (---). F_{th}^{ESA} ist als vertikale Linien eingezeichnet (---). Werte bei $F_{ESA} > F_{th}^{ESA}$ wurden von der Interpolation ausgeschlossen und sind farblich transparent dargestellt.

Da an dieser Grenzfläche die Pump-Strahlung als erstes auftrifft wird dort die höchste Ladungsträgerkonzentration erzeugt und die optimale Ausnutzung dieser Elektronen ist daher essenziell für einen effektiven ESA-basierten Schichtabtrag bei minimalen Pulsenergien. Dies hat zur Folge, dass nach optischer Anregung durch den Pump-Laserstrahl eine entsprechend größere Anzahl optisch angeregter Ladungsträger über diese Pfade relaxiert und somit nicht für den anschließenden ESA-Laserstrahl für die Absorption in das LB zur Verfügung steht.

Ein möglicher Übergang ist hierbei die exzitonische Emission λ_1 , welche die Ladungsträgerkonzentration zurück in das VB verschiebt, von welchem aus keine ESA mehr möglich ist. Dabei zeigen Proben QG^{200} und QG^{50} zusätzlich eine intensive Emission des Übergangs λ_2 , welche Zn_i -Defektniveaus zurück in das VB entleert, die potenziell allen verwendeten λ_{ESA} als

Absorptionszentren dienen können. Durch die Nähe zum LB werden diese Elektronen durch den ESA-Laserstrahl dabei energetisch besonders hoch in das LB angeregt, wodurch potenziell pro Photon der größte Teil der absorbierten E_p in Wärme umgewandelt wird.⁴² Der Übergang λ_3 entleert dann die Zn_i -Defektniveaus in das V_{Zn} -Defektniveau. Von hier genügt E_p jedoch bei keiner der verwendeten λ_{ESA} für die direkte Anregung in das LB (Abb. 18) und verringert damit die Effizienz des ESA-basierten Abtrags zusätzlich. Alle weiteren in den Emissionsspektren detektierten und diskutierten Übergänge $\lambda_4 - \lambda_7$ führen dahingegen zur Besetzung von Defektniveaus, die daraufhin eine Absorption der ESA-Laserstrahlung in das LB ermöglichen.

Diese Übergänge sind bei den Schichten auf kristallinen Quarzsubstraten gegenüber der „blauen“ Emission dominant, wodurch ein effizienterer ESA-basierter Abtragsprozess ermöglicht wird. Bei diesem kann ein größerer Anteil der durch dem Pump-Laser eingebrachten Ladungsträger für den ESA-Prozess genutzt werden, als dies bei den Schichten auf QG-Substrat der Fall ist. Anhand der Emissionsspektren könnte auch die tendenziell effizientere Ablation der Proben Q_{01}^{150} und Q_{01}^{300} , gegenüber Q_{11}^{150} und Q_{11}^{300} , erklärt werden. Letztere zeigen eine erhöhte Neigung zur exzitonischen λ_1 -Emission, welche bei ansonsten beinahe identischer Bulk-Emission (Abb. 17 b,c) die Konzentration angeregter Ladungsträger im LB verringert und ebenfalls die effiziente Nutzung der ESA-Laserstrahlung beim Ablationsprozess mindert (Tab. 4).

Die erzielten Abträge der Proben SA^{150} und SA^{300} in Abb. 27 sind vergleichbar mit QG^{200} . Mit $V_E \approx 20$ für SA^{150} und $V_E \approx 34$ für SA^{300} ist die „blaue“ Emission zwar verhältnismäßig schwach (Tab. 4) und würde daher für eine optimale Nutzung der eingebrachten Ladungsträger für den ESA-Prozess und damit einen erhöhten Abtrag sprechen. Jedoch sind die absoluten I_E -Werte der Bulk-Emission ebenfalls gegenüber den übrigen Proben verringert (Abb. 17). Dies könnte durch einen verstärkten nichtstrahlenden Energieabbauprozess hervorgerufen werden⁴² oder auf eine verringerte Fehlstellenkonzentration hindeuten,^{57,162,214} was in beiden Fällen die Effizienz des ESA-basierten Bearbeitungsprozesses vermindert. Weiterhin sind die d_k -Werte leicht gegenüber den übrigen Proben erhöht, was sich aufgrund der minimalen Unterschiede jedoch nur geringfügig auf den Abtragsprozess auswirken sollte (Tab. 5). Als Hauptgrund für die verringerte Effizienz der ESA-basierten Ablation werden die beim Einzelstrahlabtrag ermittelten und von allen Proben bei allen λ höchsten F_{th}^{ESA} und F_{th}^{Pump} angenommen (Tab. A2). Dadurch wird ebenfalls die für den ESA-basierten Abtrag notwendige Pulsenergie erhöht und führt dementsprechend zu verringerter Effizienz des Abtragsprozesses. Die Ursache für die erhöhten F_{th} könnte dabei auf eine dichter gepackte ZnO-Schicht zurückzuführen sein. Neben der (0002)-Ebene bildet sich bei den Schichten auf SA-Substraten bevorzugt die (10 $\bar{1}$ 3)-Ebene aus

(Abb. 19). Da der Netzebenenabstand der (0002)-Ebene in c-Richtung um den Faktor 1.6 gegenüber der a-Richtung erhöht ist,²⁰⁹ führt eine Abweichung von dieser bevorzugten Wachstumsrichtung zu einer erhöhten Atomanzahl senkrecht zur ZnO-Schicht und somit der zu ablatierenden Menge ZnO (Abb. 5).¹⁴³ Die dafür notwendige zusätzliche Energie führt dementsprechend zu gesteigerten F_{th} und verringert damit ebenfalls die Effizienz des ESA-basierten Abtrags. Für diese etwas dichtere Packung senkrecht zur Schichtebene sprechen dabei die über die Envelope-Methode ermittelten (Abb. 12) und taktill validierten (Abb. 13) leicht niedrigeren Schichtdicken von SA³⁰⁰ gegenüber der bei identischen Sputterzeiten synthetisierten Proben Q₀₁³⁰⁰ und Q₁₁³⁰⁰. Die mit der Dichte der Schicht korrelierenden n sind folglich ebenfalls leicht erhöht.¹⁷⁵

Die bereits bei den übrigen Proben ermittelte verringerte Ablation unter Verwendung von $\lambda_{ESA} = 500, 550$ und 600 nm ist ebenfalls zu erkennen. Die d_L -Abhängigkeit ist jedoch schwächer ausgeprägt. Verglichen mit den bisher untersuchten Proben sind die Bulk-Emissionen von SA³⁰⁰ gegenüber SA¹⁵⁰ stark erhöht (Abb. 17d). Diese verbesserten Ablationsvoraussetzungen scheinen die bei Probe SA³⁰⁰ erhöhten F_{th} -Werte weitestgehend auszugleichen (Tab. A2).

Probe QG⁵⁰ weist bei $\lambda_{ESA} = 450$ nm gegenüber QG²⁰⁰ gesteigerte D^2 -Werte und einen erweiterten F_{ESA} -Abtragsbereich auf (Abb. 27a-d), etwa auf einem Niveau zwischen den Proben Q₀₁¹⁵⁰ und Q₀₁³⁰⁰ (Abb. 25a,e). Aufgrund der geringen Schichtdicke durchstrahlt die Pump-Strahlung die gesamte Schicht (Abb. 16) und erzeugt direkt eine für den ESA-Laserstrahl nutzbare optische Anregung an der ZnO-Substrat-Grenzfläche. Die Abtragungsschwellen der Pump-Laserstrahlung sowie jene bei $\lambda_{ESA} = 450$ nm sind die geringsten aller Proben. Damit ist der Abtrag trotz des Emissionsverhältnisses von nur $V_E \approx 6$ entsprechend effektiv, da die benötigte kombinierte Energie beider Laser von vornherein verringert ist. Die Ablation fällt daraufhin mit steigendem λ_{ESA} ebenfalls rapide ab. Der Abfall ist dabei vergleichsweise stark und abrupt, was durch die sich den übrigen Proben angleichenden Abtragungsschwellen (Tab. A2) noch verstärkt wird.

6.2 Effektive Strahldurchmesser und Abtragungsschwellen

Das entwickelte Modell zur Bestimmung des effektiven $1/e^2$ -Strahldurchmessers im Fokus an der ZnO-Dünnschicht $2w_f^{eff}$ ermöglicht es bei konstantem F_{Pump} den Teil des Laserstrahls zu bestimmen, der effektiv zum ESA-basierten Abtrag beiträgt.⁹⁹ Bei der Einzelstrahlablation der ZnO-Schicht wird die Ablation der Probe zum Großteil durch α festgelegt, welches materialspezifisch die Absorption der Laserstrahlung bestimmt (Tab. 3, Abb. 14).¹⁹⁴ Im Falle einer

gleichmäßig aufgewachsenen ZnO-Dünnschichten ist die Absorption über den gesamten Bereich der Probe homogen und die laterale Verschiebung des Laserstrahls hat keinen Einfluss auf die Strukturierung oder den abgetragenen Bereich und dementsprechend auf F_{th} oder $2w_f$. Bei der ESA-basierten Zweistrahlbearbeitung wird α jedoch aufgrund der mittels Pump-Laserstrahlung induzierten freien Ladungsträgerkonzentration lokal erhöht.⁴⁰ Diese transiente Absorptionsänderung variiert lateral entsprechend des Pump-Laserstrahlprofils (Abb. 9). Bereiche höherer Pump-Intensität erzeugen mehr freie Ladungsträger und führen somit zu lokal gesteigerter Absorption. Trifft nun der räumlich und zeitlich auf den Pump-Laserstrahl abgestimmte ESA-Puls auf die Probe, wird dessen Absorption im Vergleich zur Einzelstrahlbearbeitung durch diese zusätzlich induzierten Ladungsträgerdichte erhöht. Das entwickelte Modell ermöglicht es nun, analog zur Methode von Liu (Gl. 22),²¹³ den effektiven Strahldurchmesser an der ZnO-Schicht aus dem Anstieg der linear interpolierten Werte in Abb. 25 und 27 mittels

$$D^2 = 2w_f^{eff} \cdot \ln\left(\frac{F_{ESA}}{F_{th}^{eff}}\right) \quad (27)$$

zu bestimmen.⁹⁹ Der Schnittpunkt mit $D^2 = 0$ ergibt zusätzlich die effektive Abtragsschwellfluenz F_{th}^{eff} der ESA-basierten Zweistrahlbearbeitung. Dieser Parameter wird im nachfolgenden Abs. 6.3 ausführlich betrachtet. Neben dem Absolutwert von $2w_f^{eff}$ ist vor allem der Vergleich von $2w_f^{eff}$ mit $2w_f^{ESA}$ des Einzelstrahlabtrags von Interesse, da damit eine grobe Abschätzung des effektiv beim ESA-Prozess beteiligten Anteils der Laserstrahlfläche getroffen werden kann. Der relative Fokussdurchmesser wird definiert als

$$2w_f^{rel} = \frac{2w_f^{eff}}{2w_f^{ESA}} \quad (28)$$

Für $F_{ESA} < F_{th}^{ESA}$ und $F_{Pump} < F_{th}^{Pump}$ gilt stets $2w_f^{eff} \leq 2w_f^{ESA} < 2w_f^{Pump}$ und somit $2w_f^{rel} \leq 1$, da im optimalen Fall maximal der gesamte Strahldurchmesser des ESA-Laserstrahls $2w_f^{ESA}$ am Abtrag beteiligt sein kann und beide Laser separat keinen Abtrag generieren. Daher sind die Anstiege der linearen Interpolationen in Abb. 25 und 27 auch jeweils flacher als die Fits zur Bestimmung der Einzelstrahlabtragsschwellen, die als diagonale graue Linien eingezeichnet sind. Umso geringer die Abweichung der Anstiege und damit der Unterschied zu $2w_f^{ESA}$ ausfällt (Tab. A2), desto mehr Strahlfläche trägt zur ESA-basierten Zweistrahlbearbeitung bei. Die Absolutwerte $2w_f^{eff}$ und der Relativwerte $2w_f^{rel}$ der Fokussdurchmesser aller Proben sind in Tab. A4 und 7 aufgelistet. Die Anstiege der linear interpolierten Kurven der Schichten auf den kristallinen Quarzsubstraten (Abb. 25) und bei Probe QG⁵⁰ (Abb. 27a-d) flachen mit verringerter Pump-Anregung stetig ab. Aufgrund der unzureichenden Datenmenge kann dieser Sachverhalt für die Proben QG²⁰⁰, SA¹⁵⁰ und SA³⁰⁰ in Abb. 27e-p nicht verifiziert werden.

Während dieser Trend bei $\lambda_{ESA} = 450$ nm kaum zu erkennen ist, tritt der verringerte Anstieg mit steigendem λ_{ESA} immer deutlicher zutage. Dies könnte ein Hinweis auf eine unzureichende Anzahl zur Verfügung stehender Ladungsträger sein. Bei $\lambda_{ESA} = 450$ nm kann eine große Anzahl an Defektniveaus für eine Absorption genutzt werden und dabei vor allem potenziell mehr unterschiedliche Defektarten, als dies bei den λ_{ESA} mit geringerem E_p der Fall ist (Abb. 18).⁵⁷ Beispielsweise erlaubt nur die Verwendung von $\lambda_{ESA} = 450$ nm eine Absorption der Ladungsträger vom energetisch knapp über dem VB gelegenen und ohne vorherige optische Anregung bereits vollständig gefüllten Defektniveau O_i . Dieses wird daher potenziell auch verhältnismäßig effizient wieder mit Elektronen aufgefüllt, nachdem es durch die Absorption von Photonen des ESA-Laserstrahls während eines Laserpulses ständig durch Anregung in das LB geleert wird.^{28,39,95} Daher scheint bei keinen untersuchten Parametern ein Mangel angeregter Elektronen vorzuliegen und die Anzahl der Photonen, die auf ein potenzielles Elektron stoßen, ist proportional zur eingestrahlten F_{ESA} und unabhängig von F_{Pump} . Selbst bei einer Verringerung von F_{Pump} und damit der für die anschließende Absorption des ESA-Laserstrahls zur Verfügung stehenden angeregten Ladungsträger in diesen Defektniveaus, sind jene stets in ausreichendem Maße vorhanden und daher bleibt das ermittelte $2w_f^{eff}$ unter Verwendung von $\lambda_{ESA} = 450$ nm weitestgehend konstant.

Wird λ_{ESA} erhöht, ist der Anstieg beim höchsten untersuchten $F_{Pump} = 0.43$ J/cm² noch vergleichbar mit $\lambda_{ESA} = 450$ nm, da noch ausreichend durch den Pump-Laserstrahl angeregte Ladungsträger für die Absorption vorhanden sind (Abb. 25, 27). Bei weiter verringerten F_{Pump} verringert sich auf gleiche Weise jedoch die induzierte freie Ladungsträgerkonzentration in den Defektniveaus. Diese ermöglicht den Schichtabtrag daher nur noch in einem räumlich immer eingeschränkteren Bereich um das Strahlzentrum herum (Abb. 1).

Tabelle 7: Aus den linearen Interpolationen der Daten in Abb. 25 und 27 mittels Gl. (28, 29) ermittelten $2w_f^{rel}$.

λ_{ESA} [nm]	450				500			550			600		
F_{Pump} [J/cm ²]	0.43	0.17	0.11	0.07	0.43	0.17	0.11	0.43	0.17	0.11	0.43	0.17	0.11
Q_{01}^{150}	0.80	0.77	0.74	0.70	0.81	0.64	0.53	0.73	0.51	0.55	0.79	0.50	0.62
Q_{11}^{150}	0.89	0.87	0.74	0.64	0.80	0.74	-	0.75	0.54	0.44	0.77	0.51	0.47
Q_{01}^{300}	0.77	0.75	0.74	0.71	0.82	0.62	0.49	0.69	0.46	0.53	0.76	0.50	0.59
Q_{11}^{300}	0.82	0.75	0.75	0.76	0.75	0.59	0.52	0.70	0.46	0.55	0.73	0.52	0.55
QG^{50}	-	0.82	0.82	0.81	-	0.67	0.61	-	0.55	-	-	0.57	-
QG^{200}	-	0.94	-	-	-	0.94	-	-	0.56	-	-	0.62	-
SA^{150}	-	0.88	-	-	-	0.70	-	-	0.67	-	-	-	-
SA^{300}	-	0.91	-	-	-	0.66	-	-	0.65	-	-	-	-

Während bei Abschwächung von F_{ESA} und der damit einhergehenden Reduktion der Anzahl der durch den ESA-Laserstrahl eingestrahlteten Photonen, noch ausreichend optisch angeregte Elektronen vorhanden sind, sinkt dieses Verhältnis mit steigendem F_{ESA} weiter ab, da die Photonen einen Elektronenmangel vorfinden. Damit erhöhen sich die D^2 -Werte proportional weniger stark als dies noch bei $\lambda_{ESA} = 450$ nm der Fall war und der Anstieg der Kurve wird flacher. Die Anzahl potenzieller Absorptionsniveaus sinkt mit sinkendem E_p und daher verstärkt sich die Ausprägung des Mangels an für die ESA geeigneter freier Ladungsträger zunehmend.

6.3 Effizienzanalyse

Für eine quantitative Evaluierung der erhöhten Effizienz des ESA-basierten Zweistrahlbearbeitungsprozesses wurde ein Modell entwickelt, das einen direkten Vergleich mit der Einzelstrahlbearbeitung ermöglicht.⁹⁹ Mithilfe der über Gl. (27) ermittelten Daten der linearen Interpolationen in Abb. 25 und 27 wurden die effektiven Abtragsfluenzen beim ESA-basierten Ablationsprozess F_{th}^{eff} ermittelt (Tab. A5). Dieser Parameter wird über den Schnittpunkt der linearen Interpolation der ESA-Ablation bei $D^2 = 0$ bestimmt. Die Herleitung erfolgt analog zur Methode nach Liu (Gl. 22),²¹³ mit deren Hilfe F_{th} der einzelnen Laser bestimmt wird. F_{th} definiert dabei jenen Punkt, unterhalb dessen kein Schichtabtrag mehr zu erwarten ist. Bei konstantem F_{Pump} definiert F_{th}^{eff} daher analog dazu den F_{ESA} -Wert, unterhalb dessen kein Abtrag beim ESA-basierten Ablationsprozess mehr auftritt. Damit entsprechen die jeweiligen Werte den minimalen Fluenzen, die noch zu einer Ablation der Schicht führen können und ermöglicht damit die Abschätzung des potenziellen F_{ESA} -Bereiches der eine ESA-basierte Zweistrahlbearbeitung ermöglicht. Neben dem Anstieg der linearen Regressionsgeraden wird auch F_{th}^{eff} von F_{Pump} , λ_{ESA} und $2w_f$ beeinflusst, weshalb die Werte von F_{th}^{eff} über einem weiten Bereich variieren (Tab. A5).

Um eine quantitative Aussage über die Effizienz des ESA-basierten Zweistrahlbearbeitungsprozesses zu ermöglichen, werden die jeweiligen F_{th}^{eff} mit den Abtragsschwellen der Einzelstrahlbearbeitung F_{th}^{Pump} verglichen. Die ESA-basierte Zweistrahlablacionseffizienz

$$AE = \frac{F_{th}^{eff} + F_{Pump}}{F_{th}^{Pump}} \quad (29)$$

wird dabei jedoch nicht einfach zu F_{th}^{Pump} ins Verhältnis gesetzt,⁹⁹ da für die Ablation beim Zweistrahlprozess immer erst eine vorherige optische Anregung durch den Pump-Laser benötigt wird. Dieser bringt zusätzlich Energie in das System ein und wird daher bei der Berechnung berücksichtigt. Die Effizienzen sind grafisch in Abb. 28 dargestellt. Werte von $AE < 1$ zeigen eine Effizienzsteigerung der ESA-Zweistrahlarbeitung an, die damit weniger Laserenergie

benötigt, als bei Verwendung eines einzelnen Lasers bei der Einzelstrahlbearbeitung notwendig wäre, um noch einen Abtrag zu generieren. Die Proben auf kristallinen Quarzsubstraten generieren durchweg die besten Ergebnisse im untersuchten Parameterbereich und selbst bei steigendem $\lambda_{ESA} = 500 - 600$ nm wird noch eine Effizienzsteigerung gegenüber der Einzelstrahlbearbeitung erzielt, die bei Q_{01}^{150} einen Wert von $AE = 0.43$ erreicht (Abb. 28a). Da für möglichst geringe AE -Werte nicht ausschließlich die Minimierung von F_{th}^{eff} entscheidend ist, sondern ebenso die dafür notwendigen F_{Pump} , liegt das Optimum nicht bei den höchsten verwendeten $F_{Pump} = 0.43$ J/cm² (nahe der jeweiligen $F_{th}^{Pump} \approx 0.5 - 0.6$ J/cm²).

Unter Verwendung von $\lambda_{ESA} = 450$ nm befinden sich die optimalen Pump-Fluenzen im Bereich von $F_{Pump} \approx 0.17 - 0.11$ J/cm², mit einer Tendenz zu niedrigeren Werten. Bei steigendem λ_{ESA} steigt das Optimum daraufhin auf $F_{Pump} \approx 0.17$ J/cm² an. QG⁵⁰ deutet hierbei ein ähnliches Verhalten an. Die Proben QG²⁰⁰, SA¹⁵⁰ und SA³⁰⁰ ergaben hingegen nicht genügend Daten für eine Analyse und ermöglichten auch kaum eine Effizienzsteigerung im untersuchten Parameterbereich (Abb. 27). Alle AE -Werte sind in Tab. A6 aufgelistet.

Mithilfe dieser Methode lässt sich daher unkompliziert der optimale Parameterbereich effizienter Bearbeitung ermitteln. Auf die gleiche Weise wie der Zweistrahlabtrag ($F_{th}^{eff} + F_{pump}$ in Gl. 29) mit F_{th}^{Pump} verglichen wird, lässt sich dieser ebenso mit der Schwellfluenz des ESA-Lasers vergleichen, indem F_{th}^{Pump} durch F_{th}^{ESA} substituiert wird. Aufgrund der Ineffizienz des Einzelstrahlabtrags mithilfe des ESA-Lasers (Abb. 21b) und der damit einhergehenden verringerten Abtragseffizienz wurde auf diesen Vergleich jedoch verzichtet.

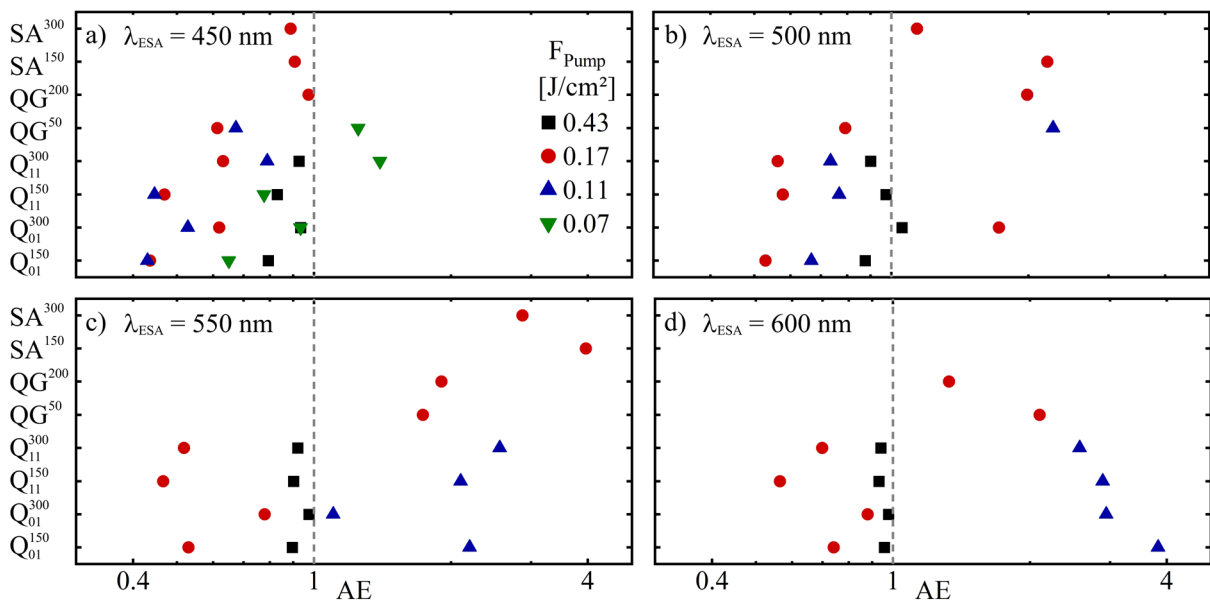


Abbildung 28: Die Abtragseffizienz der ESA-basierten Zweistrahlbearbeitung (Gl. 29) im I - P -Regime mit $\Delta t = 5$ ns, unterschiedlichen F_{Pump} und unter Verwendung von **a)** $\lambda_{ESA} = 450$, **b)** 500 nm, **c)** 550 nm und **d)** 600 nm.

6.4 Zeitlicher Pulsversatz

Modell der Δt -abhängigen ESA-basierten Strukturierung

Ein wichtiger Aspekt, der in den bisherigen Betrachtungen noch weitestgehend unbeachtet blieb, ist der zeitliche Versatz der Pump- und ESA-Laserpulse. Die optimale Δt -Anpassung ist jedoch essenziell für einen kontrollierten und effektiven Abtrag, da dieser die während der optischen Anregung und speziell während der ESA ablaufenden Prozesse weitreichend beeinflusst. In Abb. 11 ist der zeitliche Pulsversatz am Beispiel von $\lambda_{ESA} = 500$ nm im Vergleich zum Pump-Laserstrahl aufgetragen. Bei negativen Werten trifft der ESA-Puls noch vor dem Pump-Puls auf die ZnO-Schicht. Die Halbwertsbreiten der Pulse sind mit $\tau \approx 5$ ns für alle untersuchten λ identisch. F_{th}^{ESA} und $F_{Pump} < F_{th}^{Pump}$

Um die Komplexität der Untersuchungen zu reduzieren und den Fokus speziell auf den Einfluss des zeitlichen Pulsversatzes beim ESA-basierten Zweistrahlprozess zu legen, wurde auf die Variation von F_{Pump} verzichtet (Abs. 6.1) und stattdessen ein konstanter Wert von $F_{Pump} = 0.17$ J/cm² verwendet. Diese Pulsfluenz entspricht nicht dem höchsten bisher untersuchten $F_{Pump} = 0.43$ J/cm², bei dem zwar noch kein Einzelstrahlabtrag generiert wurde, jedoch bereits relativ nahe an F_{th}^{Pump} liegt (Tab. A2). Daher wurde die optische Anregung leicht abgeschwächt, wodurch zusätzlich die Energieeffizienz des Prozesses gesteigert wird (Abb. 28, Tab. A6). Die Proben wurden bei unterschiedlichen F_{ESA} in einem Bereich von $\Delta t = -5$ ns bis +1000 ns untersucht. Die generierten Spotdurchmesser wurden zur Vergleichbarkeit mit vorangegangenen Ergebnissen quadriert aufgetragen (analog zur Abtragsschwellenbestimmung). Für die Δt -abhängige Strukturierung wurde ein Modell entwickelt, das den ESA-basierten Bearbeitungsprozess grob in vier Zeitbereiche unterteilt. Dabei werden die Prozesse vorerst allgemein an Abb. 29 beschrieben und anschließend probenspezifisch an Abb. 32 – 36 diskutiert.

Für $F_{ESA} < F_{th}^{ESA}$ wird in Bereich I (bei negativen Δt ohne Pulsüberlagerung) im Allgemeinen noch kein Abtrag generiert. Der ESA-Puls trifft analog zum Einzelstrahlabtrag auf die Probe und wird größtenteils transmittiert (Abb. 12,15), da der Pump-Puls noch keine transiente Absorption durch zusätzlich in die ZnO-Schicht eingebrachte Ladungsträger und Defektniveaus induziert. Für $F_{ESA} > F_{th}^{ESA}$ trägt der ESA-Puls selbst bereits die Schicht ab. Der Pump-Puls kann den Abtrag daraufhin jedoch trotz $F_{Pump} < F_{th}^{Pump}$ zusätzlich erhöhen (Tab. A2), da durch die bereits erfolgte Bearbeitung der Schicht die Absorption der Pump-Strahlung potenziell an der rauerer Oberfläche erhöht wird. Da sich beim ESA-Prozess jedoch primär auf den Bereich unterhalb der jeweiligen F_{th}^{ESA} konzentriert wird, wurden diese Parameter weitestgehend von der Analyse ausgeschlossen. Sie werden an geeigneter Stelle an ausgewählten Beispielen diskutiert.

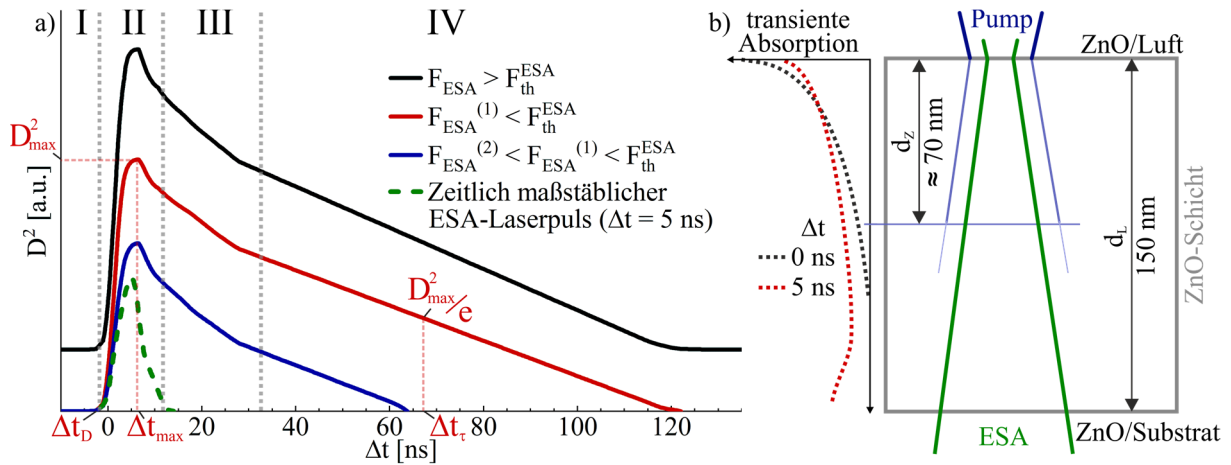


Abbildung 29: a) Schematische Darstellung des Modells eines Δt -abhängigen D^2 -Verlaufs bei der ESA-basierten Zweistrahlbearbeitung unter konstanter optischer Pump-Anregung und variablen F_{ESA} für $F_{ESA} > F_{th}^{ESA}$ (—), $F_{ESA}^{(1)} < F_{th}^{ESA}$ (—) und $F_{ESA}^{(2)} < F_{ESA}^{(1)} < F_{th}^{ESA}$ (—). In Bereich II wurde als Referenz ein ESA-Laserpuls aus Abb. 11 mit $\Delta t = 5$ ns eingefügt (---) (y-Achse: I [a.u.]). Parameter zur Beschreibung des Δt -abhängigen D^2 -Verlaufs (D_{max}^2 , Δt_{max} , Δt_D und Δt_τ) sind eingezeichnet (---). b) Über den ZnO-Schichtquerschnitt aufgetragene durch den Pump-Puls induzierte transiente Absorption des ESA-Laserpulses im Falle von $\Delta t = 0$ ns (---) und $\Delta t \approx 5$ ns (---) am Beispiel einer Probe mit $d_L = 150$ nm.

Der Bereich II beginnt mit dem rapiden Anstieg der Ablation durch die stetig zunehmende zeitliche Pulsüberlagerung (Abb. 11) und damit der Zunahme der transienten Absorption der ESA-Laserstrahlung. Der Verlauf der D^2 -Steigerung folgt dabei grob der zeitlichen Pulsüberlagerung, jedoch mit einer leichten Verzögerung. Der effektivste Abtrag mit den höchsten D^2 ist dabei teilweise auf $\Delta t > 5$ ns gegenüber den eigentlich bei $\Delta t = 0$ ns zu erwartenden optimalen Bedingungen bei idealer Pulsüberlagerung versetzt. Nach Erreichen des größten Abtrags (D_{max}^2) fällt D^2 daraufhin wieder rapide ab, proportional zur sinkenden zeitlichen Pulsüberlagerung.

Dieser positive Pulsversatz, verglichen mit dem Zeitpunkt vollständiger Pulsüberlagerung bei $\Delta t = 0$ ns, wird durch die Δt -abhängige räumliche Verschiebung der Schichttiefe optimaler ESA-basierter Ablation hervorgerufen und ist in Abb. 29b schematisch dargestellt. Der Pump-Laserstrahl trifft auf die ZnO-Luft-Grenzfläche und wird dabei innerhalb von etwa 100 nm ($d_z \approx 70 - 80$ nm, s. Abb. 16, Tab. 3) beinahe vollständig absorbiert. Bis der ESA-Laserstrahl diesen optisch angeregten Bereich erreicht, ist der Prozess identisch zur Einzelstrahlbearbeitung und der ESA-Puls wird weitestgehend transmittiert (Tab. 3) und trifft mit relativ geringen Verlusten den optisch angeregten Bereich nahe der ZnO-Luft Grenzfläche. Hier kommt es dann zu einer erhöhten Absorption und damit einhergehend der Ablation der Schicht durch die zusätzlich eingebrachte Energie des ESA-Pulses. Für den Fall von $\Delta t = 0$ ns sind die Pulse zeitlich exakt überlagert und sollten dabei die optimale Voraussetzung für einen effektiven Schichtabtrag ermöglichen, was jedoch bei keiner Probe zum jeweils höchsten Abtrag führte. Folglich existieren weitere Parameter, die sich auf die Größe des abgetragenen Bereiches auswirken.

Beim ESA-basierten Abtrag muss im bisher beschriebenen Fall das gesamte abzutragende Volumen mit ausreichend Energie versorgt werden, um dieses beispielsweise über den Verdampfungspunkt zu erhitzen (Abb. 1).⁸³ Weiterhin ist der größte Teil der Energie des Pump-Lasers (induzierte Ladungsträger, Wärme) an der ZnO-Luft-Grenzfläche lokalisiert, die von diesem zuerst erreicht und angeregt wird. Daher ist beim *I-P*-Regime, ohne zusätzliche Pulse nach der initialen Ablation, die an der ZnO-Substrat-Grenzfläche induzierte transiente Absorptionssteigerung durch den Pump-Puls vernachlässigbar, da hier die Anregungsintensität bereits größtenteils abgefallen ist. Der Abtrag der kompletten Schicht wird damit erschwert (Abb. 29b).

Durch einen positiven Versatz der Pulse wird es den induzierten Ladungsträgern und der durch den Pump-Laser an der ZnO-Luft-Grenzfläche erzeugten Wärme ermöglicht, sich durch Wärmeleitung und Ladungsträgerdiffusion in der Schicht zu verteilen. Hierbei geht zwar ein Teil der durch den Pump-Laserstrahl eingebrachten Energie lateral verloren und trägt anschließend nicht zum Abtragsprozess bei. Ein Teil der Energie erreicht jedoch die ZnO-Substrat-Grenzfläche. Hier ist die Fehlstellen- und Defektkonzentration aufgrund der durch unterschiedliche Gitterkonstanten erzeugten Spannungen lokal erhöht^{164,209,245} und die durch den Pump-Laserstrahl induzierten Elektronen können die Defektniveaus effektiv besetzen. Sie sind dort temporär gebunden²³⁵ und schaffen daher optimale Bedingungen für eine effiziente Absorption der ESA-Laserstrahlung. Durch die bei ZnO typische Diffusionslänge der Elektronen und Löcher im μm -Bereich^{252,253} ist eine effektive Verteilung der durch den Pump-Laser induzierten Ladungsträger und damit die ESA-basierte Bearbeitung über die gesamte Schichtdicke und lateral über den Strahlfokus gewährleistet. Aufgrund der kurzen Lebensdauer der LB-Elektronen und der exzitonischen NB-Emission relaxieren diese meist innerhalb von < 1 ns zu einem gewissen Anteil in die verschiedenen Defektniveaus (Abb. 18).^{232,254} Mit einer Defektlebensdauer im μs -Bereich und mehr wird eine ESA-basierte Bearbeitung auch bei Pulsverzögerungen ermöglicht, die weit über den Bereich der direkten Pulsüberlagerung hinausgeht.^{96,97} Die Lebensdauer wird dabei im Falle von ZnO-Dünnschichten primär durch die Rekombination der Minoritätsladungsträger und die Migration der Löcher aus diesen Defektniveaus bestimmt.⁹⁶

Die ESA-Strahlung erreicht die ZnO-Substrat-Grenzfläche noch mit maximaler Intensität und verbessert somit den Abtragsprozess zusätzlich. Die abweichenden Gitterkonstanten²⁰⁹ führen vor allem in den ersten Atomlagen zu Verzerrungen im Gitter und einer noch nicht optimal kristallin und homogen gewachsenen ZnO-Schicht, was neben den möglichen Defektniveaus auch zu einer verringerten Schichthaftung am Substrat führen kann.²⁴² Trifft nun der zeitlich versetzte ESA-Laserpuls auf die mit Ladungsträgern angereicherte ZnO-Substrat-Grenzfläche,

wird dieser lokal vergleichsweise stark absorbiert. Der Bereich der Grenzfläche ist bereits durch die diffundierte Wärme der Pump-Laserstrahlung aufgeheizt und daher die Abtragsschwelle, also die für die Ablation benötigte zusätzliche Pulsenergie des ESA-Lasers, herabgesetzt. Durch eine Kombination des thermisch induzierten Abtragsschwellen-„Offsets“ und der optisch induzierten Absorptionssteigerung kann der ESA-Puls unter Verwendung eines definierten Pulsversatzes die komplette Schicht über die gesamte Schichtdicke hinweg effektiv ablatieren. Um hierbei jedoch einen definierten Schichtabtrag ohne unkontrolliertes Abplatzen der Schicht oder Substratbeschädigungen zu ermöglichen (Abb. 24), gilt es noch weitere Prozesse während der ESA-basierten Bearbeitung zu berücksichtigen.

Der Bereich, den der ESA-Puls nach der initial erhöhten Absorption an der ZnO-Substrat-Grenzfläche auf dem Weg zur ZnO-Luft-Grenzfläche durchläuft, weist ebenfalls bereits eine erhöhte Temperatur auf und steigert hier zusätzlich die Absorption der ansonsten größtenteils transmittierten ESA-Laserstrahlung (Abb. 29b). Dadurch wird ein homogenerer Abtrag mit steilen und glatten Kanten ermöglicht, da bei erhöhter Temperatur der Widerstand gegen die Ablation durch eine sinkende Viskosität herabgesetzt wird.¹⁹⁴ Dadurch kann die komplette Schicht sauber vom Substrat entfernt werden, ohne spröde Ausbrüche zu erzeugen, wie es bei der Einzelstrahlbearbeitung mittels ESA-Strahlung zu erkennen war (Abb. 24). Verglichen mit der Effizienz des ESA-basierten Abtrags bei $\Delta t = 0$ ns führt die homogener verteilte Ladungsträgerkonzentration und Wärme entlang des Abtragsbereiches sowie eine verstärkte Absorption an der ZnO-Substrat-Grenzfläche zu gesteigerten D^2 bei positivem ns-Pulsversatz.

Zur Verifizierung dieses zeitlichen Prozessablaufs des ESA-basierten Schichtabtrages wird die d_L -abhängige Wärmeleitung herangezogen, die für die verwendeten Materialsysteme in Abs. 2.2 beschrieben ist (Tab. 1). Für polykristalline ZnO-Dünnschichten liegt die Wärmeleitfähigkeit senkrecht zur Schicht bei $\kappa \approx 2 - 7$ W/m·K.^{187,188,193} Aufgrund der Polykristallinität und der im Vergleich zu hochreinen Einkristallen nicht vollständig homogen aufgewachsenen Schichten mit Korngrenzen und anderen Fehlstellen, ist der Wärmetransport gehemmt.⁴² Dieser Effekt verstärkt sich noch mit sinkendem d_L durch das zusätzlich verringerte Verhältnis vom homogenerem Bulk-Bereich zum ungeordneteren Grenzflächenbereich¹⁸⁷ und zeigte sich bereits an den verringerten Kristallitgrößen (Tab. 5). Um auf die Zeit, welche die durch den Pump-Laserstrahl induzierte Temperaturerhöhung zum Erreichen der ZnO-Substrat-Grenzfläche benötigt abzuschätzen, wird die thermische Diffusionslänge¹⁸⁷

$$\mu = 2 (\alpha_{th} \cdot \Delta t)^{\frac{1}{2}} \quad (30)$$

mithilfe der Temperaturleitfähigkeit

$$a_{th} = \frac{\kappa}{c_v} \quad (31)$$

berechnet (Wärmespeicherzahl $c_v \approx 2.8 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3 \cdot \text{K}$).^{176,255} Für gesputterte polykristalline ZnO-Dünnschichten ergibt sich in Abhängigkeit von d_L ein Wert von $a_{th} \approx 1 - 2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$. In Abb. 30 sind die jeweiligen μ über Δt aufgetragen. Die für die Berechnung verwendeten Parameter senkrecht zur Schichtebene stammen einerseits von reaktiv auf Saphir-Substrate gesputterten,²⁵⁵ sowie mittels Sol-Gel-Synthese auf Silizium aufgebracht¹⁸⁷ ZnO-Dünnschichten im Bereich von $d_L = 140 - 276 \text{ nm}$. Diese Vergleichswerte erlauben damit die Abschätzung der Diffusionszeit, welche die durch den Pump-Laserstrahl an der ZnO-Luft-Grenzfläche induzierte Wärme benötigt, um die ZnO-Substrat-Grenzfläche zu erreichen. Da jedoch nicht die gesamte Energie direkt an der Grenzfläche absorbiert wird, sondern bereits innerhalb der Schicht zur Erwärmung führt, legt dieser Anteil nicht die komplette d_L zurück. Daher wurden die Werte zusätzlich mit einem Offset versehen, der den gemittelten $d_z \approx 80 \text{ nm}$ entspricht (Abb. 16).

Bei ZnO-Dünnschichten ist der Wärmetransport in c-Richtung senkrecht zur Schicht mit $\kappa \approx 2 - 7 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ gegenüber der a-Richtung innerhalb der (0002)-Ebene um etwa 30 % erhöht (Tab. 1).^{188,255} Da eine erhöhte Absorption an der ZnO-Substrat-Grenzfläche zu erwarten ist, sollte sich der Abtransport der Wärme über das Substrat verstärkt auf den ESA-basierten Abtrag auswirken. Verglichen mit den polykristallinen ZnO-Schichten weist Quarzglas aufgrund seiner amorphen Struktur mit $\kappa = 1.4 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ einen gehemmten und isotropen Wärmetransport auf.^{176,256,257} Dies kann nun zusätzlich zu einem Wärmestau und damit einer höheren Energiekonzentration an der ZnO-Quarzglas-Grenzfläche führen und den ESA-basierte Abtrag potenziell steigern. Mit $\kappa \approx 14 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ ist der Wärmetransport von kristallinem Quarz in c-Richtung gegenüber der Schicht mehr als verdoppelt, verringert sich in a-Richtung jedoch auf $\kappa \approx 6.5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ (Tab. 1).¹⁸⁰ Aufgrund dieses Unterschiedes kann der Einfluss des Wärmetransports an der ZnO-Substrat-Grenzfläche auf den ESA-basierten Abtrag mithilfe der beiden unterschiedlich orientierten Q₀₁- und Q₁₁-Substrate detailliert untersucht werden.

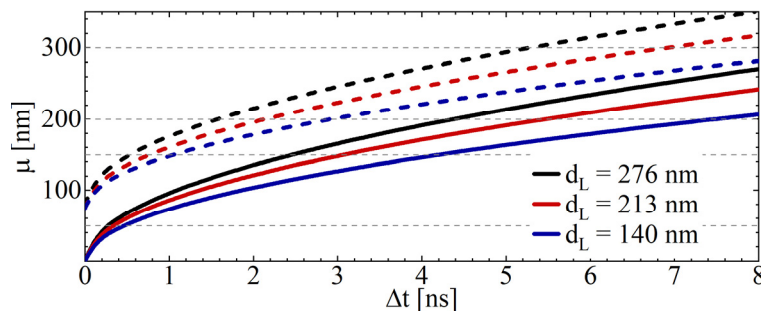


Abbildung 30: Zeitliche Abschätzung des Wärmetransports nach optischer Anregung durch den Pump-Laser mit farblich markierten d_L -abhängigen Werten von Huang *et al.*¹⁸⁷ und Xu *et al.*²⁵⁵. Daten der gestrichelten Kurven beinhalten einen Offset von $d_z = 80 \text{ nm}$ (Abb. 16). Horizontale Linien markieren die verwendeten d_L .

Mit $\kappa \approx 37 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ zeigt Saphir die mit Abstand höchste und beinahe richtungsunabhängige Wärmeleitfähigkeit (Tab. 1).^{185,255,258} Bei einer nicht vernachlässigbaren Wärmebeteiligung am ESA-basierten Abtrag sollte der Energieverlust und damit der potenzielle zeitliche D^2 -Abfall hier am stärksten ausgeprägt sein.

Nachdem im Bereich II der D^2 -Verlauf der zeitlichen Pulsüberlagerung zeitversetzt folgt (Abb. 29a), sinken die generierten D^2 daraufhin nicht mehr so stark ab. Bei noch vorhandener Pulsüberlagerung in Bereich II können weiterhin LB-Elektronen für den ESA-Prozess verwendet werden, die jedoch nach wenigen ns bereits größtenteils relaxiert sind.^{56,231,233} Daher werden in diesem Δt -Bereich die höchsten D^2 generiert und die λ_{ESA} - und F_{ESA} -Abhängigkeit ist schwächer ausgeprägt, da in diesem Fall noch genügend freie Ladungsträger vorhanden sind und nicht notwendigerweise gefüllte Defektniveaus für einen effektiven Schichtabtrag benötigt werden.

Bereich III wird hauptsächlich durch die in den Defektniveaus gebundenen Ladungsträger bestimmt, jedoch stark überlagert von der noch vorhandene Restwärme der optischen Pump-Anregung. Diese setzt die für eine Ablation der Schicht noch notwendige zusätzliche Pulsenergie und damit die Abtragsschwelle herab. Aufgrund der gegenüber μ und d_L über 100-fach größeren $2\omega_f$ -Werte, kann von einer eindimensionalen Wärmeleitung ausgegangen werden und mithilfe des sich daraus ergebenden Modells lässt sich auf den Temperaturabfall im Bearbeitungsreich schließen.^{176,193,251} Im sich daraus ergebenden Bereich von $\Delta t \approx 20 - 100 \text{ ns}$ ist ein Großteil der Wärme nach optischer Pump-Anregung bereits in das Substrat diffundiert und die ZnO-Schicht stark abgekühlt.^{187,189}

Bereich IV ist durch einen noch flacheren D^2 -Abfall gekennzeichnete. Eine klare Trennung des Übergangs ist jedoch schwierig. Der Einfluss der durch die erhöhte Temperatur herabgesetzten Abtragsschwelle nimmt stetig ab und lässt verstärkt die durch eine stetig sinkende Ladungsträgerdichte in den Defektniveaus hervorgerufene D^2 -Abhängigkeit erkennen. Ausschließlich langlebige Defektniveaus sind hier noch besetzt und können zum ESA-basierten Abtrag beitragen.^{96,97,233,235} Abhängig von deren Defektlevensdauer verringert sich die Anzahl der noch angeregten Ladungsträger stetig und ist letztendlich nicht mehr ausreichend, um genügend ESA-Strahlung für den Schichtabtrag zu absorbieren. Durch die sinkende Temperatur wird letztendlich auch der vollständige Abtrag der Schicht erschwert und schließlich unterbunden. Im Falle von $F_{ESA} > F_{th}^{ESA}$ fällt der Abtrag mit steigenden Δt im Bereich IV erneut nicht auf null ab (Abb. 29a), sondern nähert sich in Abhängigkeit der verwendeten F_{ESA} asymptotisch einem konstanten Wert an, der in etwa dem im Bereich I generierten Abtrag entspricht. Der ESA-Puls trägt die Schicht dabei unabhängig der zeitlichen Überlagerung des Pump-Pulses ab.

Optimierung der Abtragsqualität durch Δt -abhängige ESA-basierte Strukturierung

Am Beispiel von Probe Q_{11}^{300} sind jeweils fünf identischen Abtragssots im I - P -Regime bei verschiedenen Δt im gleichen Maßstab mittels zweidimensionaler konfokaler Mikroskopie im Aufricht, dreidimensionaler Weißlichtinterferenzmikroskopie und als Tiefenprofil dargestellt (Abb. 31). Anhand dieser Aufnahmen kann das entwickelte Modell zum zeitlichen ESA-basierten Prozessablauf bestätigt und zusätzlich die Oberflächenqualität der generierten Strukturen evaluiert werden. Die gezeigten Spots wurden jeweils mit $F_{Pump} = 0.17 \text{ J/cm}^2$ in Kombination mit $F_{ESA} = 1.69 \text{ J/cm}^2$ und damit nicht den höchsten untersuchten Pulsfluenzen generiert.

Aufgrund der d_L -abhängigen Interferenzeffekte kann über die zweidimensionalen mikroskopischen Aufnahmen erneut auf den Schichtabtrag geschlossen werden. Dabei zeigt sich ein partieller Schichtabtrag bei $\Delta t = 3 \text{ ns}$ (Abb. 31a), der an den Helligkeitsunterschieden und teilweise farbigen Bereichen innerhalb der Abtragssots zu erkennen ist. Diese Ergebnisse werden durch das Tiefenprofil bestätigt. Während bei diesem Pulsversatz nur etwa die halbe Schichtdicke entfernt wird, entstehen erneut hoch aufragende Schmelzstrukturen um den Abtragsspot herum, die sich bereits bei der Einzelstrahlbearbeitung mittels Pump-Strahlung zeigten (Abb. 23).²⁴⁷ Diese mehr als 100 nm über die ZnO-Schicht hinausragenden Strukturen implizieren eine starke Wärmebeteiligung am ESA-basierten Bearbeitungsprozess bei niedrigen Δt nahe 0 ns.

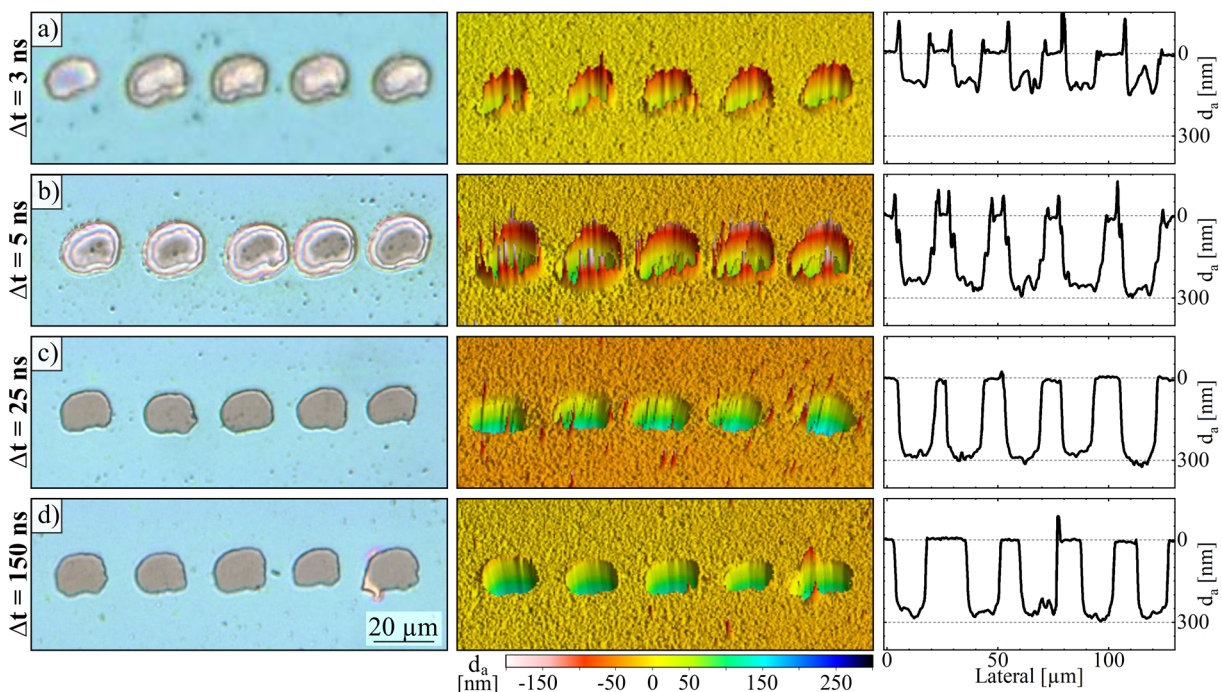


Abbildung 31: ESA-basierte Zweistrahlablation der Probe Q_{11}^{300} im I - P -Regime (jeweils fünf Spots bei identischen Parametern) bei $F_{Pump} = 0.17 \text{ J/cm}^2$ und $F_{ESA} = 1.69 \text{ J/cm}^2$ ($\lambda_{ESA} = 450 \text{ nm}$) mit **a-d**) steigendem Δt . Alle mikroskopischen und weißlichtinterferometrischen Aufnahmen sind lateral identisch skaliert und die Farbskala für die Ablationstiefe gilt für alle dreidimensionalen Aufnahmen. In den jeweiligen Profilschnitten sind die ZnO-Luft- und ZnO-Substrat-Grenzflächen bei $d_a = 0 \text{ nm}$ und $d_a = 300 \text{ nm}$ mit horizontalen Linien eingezeichnet.

Bei einer nur geringen Erhöhung auf $\Delta t = 5$ ns (Abb. 32b) sind die Schmelzstrukturen noch stärker ausgeprägt und auf die gesteigerte abgetragene Schichtdicke und damit die größere Menge ablatierten Materials zurückzuführen. Diese zeitliche Abhängigkeit des Abtrags entspricht dem prognostizierten Verhalten in Bereich II (Abb. 29), bei dem der optimale Abtrag zeitversetzt der Pulsüberlagerung folgt. Da sich die Energie erst bei ausreichendem Δt innerhalb der Schicht verteilen kann, ist deren vollständige Ablation im Falle einer Schichtdicke von $d_L = 300$ nm erst bei $\Delta t \geq 5$ ns möglich und wurde in Abb. 30 bereits abgeschätzt.

Eine Erhöhung des Pulsversatzes auf $\Delta t = 25$ ns ermöglicht eine vollständige und gleichmäßige Schichtablation (Abb. 31c), die bei $\Delta t = 5$ ns noch nicht vollständig erreicht wurde und zu Inhomogenitäten am Boden der Abtragssspots führte. Da in Bereich IV keine Beeinflussung durch eine direkte Pulsüberlagerung mehr vorliegt, verringert sich ebenfalls der Einfluss der Wärme. Folglich entstehen kaum noch Schmelzstrukturen und die Spots sind homogener, was sich an den gleichmäßig dunkel gefärbten Spots der zweidimensionalen Aufnahmen zeigt. Unter Verwendung von $\Delta t = 150$ ns spielt die Wärme dann nur noch eine untergeordnete Rolle und der Abtrag wird allein über die Absorption der induzierten Ladungsträger generiert, ohne den wärmeinduzierten „Offset“ aufgrund einer temperaturbedingt herabgesetzten Abtragungsschwelle.

Evaluierung des Δt -Modells durch Substrat- und d_L -abhängigen ESA-basierten Abtrag

Der zeitliche Versatz der Pulse erlaubt die Steuerung und Optimierung des Ablationsprozesses in Bezug auf die Qualität des Schichtabtrags und die Untersuchung des Einflusses der durch den Pump-Laser im Dünnschicht-Substrat-Materialsystem induzierten Wärme. Die in Abb. 29 bereits mithilfe des zeitlich pulsversatzabhängigen Modells theoretisch beschriebenen Prozesse werden nun ausführlich anhand der Ergebnisse der Probe Q_{01}^{150} (Abb. 32) sowie anschließend Q_{01}^{300} , Q_{11}^{150} , Q_{11}^{300} und QG^{50} (Abb. 33-36) in Abhängigkeit der Substrate und Schichtdicken diskutiert und miteinander verglichen. Die Proben QG^{200} , SA^{150} und SA^{300} ermöglichen zwar ebenfalls die detaillierte Evaluation der Substratabhängigkeit des ESA-Prozesses. Aufgrund der bereits in Abs. 6.1-6.3 ermittelten verringerten Effizienzen und generierten D^2 wurden die Δt -abhängigen Ergebnisse dieser Proben jedoch ausschließlich im Anhang diskutiert (Abb. A1-3).

Auf die Auftragung der Werte nach Liu (analog zu Abb. 20)²¹³ und entsprechend Abb. 25 nach dem entwickelten Modell für die ESA-basierte Bearbeitung und Effizienzsteigerung wurde verzichtet. Dabei ist die Berechnung aller in Abs. 6.1-6.3 untersuchten Parameter (z.B. $2w_f^{eff}$, F_{th}^{eff} , AE) ebenfalls für jedes beliebige Δt möglich und ist dabei nicht ausschließlich auf die am Beispiel von $\Delta t = 5$ ns demonstrierten Ergebnisse beschränkt.

Um eine möglichst simple Evaluierung des zeitlichen D^2 -Verlaufs beim ESA-basierten Zweistrahprozess zu ermöglichen, werden die in Abb. 29a definierten Parameter D_{max}^2 (höchste D^2), Δt_{max} (Δt bei D_{max}^2) und Δt_D (Δt beginnenden Abtrags und Übergang von Bereich I zu II) zur Quantifizierung und Beschreibung des Einflusses eines definierten Pulsversatzes auf den ESA-basierten Abtrag verwendet. Da in Bereich IV meist ein relativ breiter Δt -Bereich zu Abträgen führt, kann der Zeitpunkt, an dem kein Abtrag mehr generiert wird, nicht exakt bestimmt werden. Daher wurde als weiterer Parameter die „Lebensdauer“ des ESA-Prozesses (Δt_i) als jener Δt -Wert definiert, zu dessen Zeitpunkt D^2 auf D_{max}^2/e abgefallen ist. Diese Parameter sind für alle Proben in Tab. A7-A11, A14 und A15 aufgelistet.

Die jeweilig verwendeten F_{ESA} sind in Abb. 32-35 farblich markiert und zusätzlich wurden die Verhältnisse F_{ESA}/F_{th}^{ESA} in den Legenden hinzugefügt (Tab. A2). Dieses Verhältnis erlaubt eine direkte Abschätzung der Effizienzsteigerung des ESA-basierten Zweistrahlabtrags sowie den Vergleich zur Abtragungsschwelle beim Einzelstrahlabtrag mithilfe des ESA-Lasers (Abb. 20). Aufgrund des bereits demonstrierten effizienteren ESA-basierten Abtrages unter Verwendung von $\lambda_{ESA} = 450$ nm und der damit erhöhten D^2 -Werte (Abs. 6.3) sowie des ebenfalls ausgedehnten Δt -Bereiches potenzieller ESA-basierter Ablation, wurden die Ergebnisse für $\lambda_{ESA} = 450$ nm gegenüber $\lambda_{ESA} = 500 - 600$ nm unterschiedlich skaliert aufgetragen. Zur Übersichtlichkeit sind die Bereiche I – III von $\Delta t = -5 - +45$ ns zusätzlich vergrößert dargestellt.

Bei Probe Q₀₁¹⁵⁰ liegt unter Verwendung von $\lambda_{ESA} = 450$ nm die höchste untersuchte Pulsfluenz von $F_{ESA} = 3.22$ J/cm² noch über $F_{th}^{ESA} = 2.80$ J/cm² (Abb. 32a). Daher wird in Bereich I bereits vor einer optischen Anregung mit dem Pump-Puls ein geringer Abtrag von $D^2 \approx 10$ μm² generiert. Alle weiteren Messungen bei $F_{ESA} < F_{th}^{ESA}$ erzeugen hier erwartungsgemäß keinen Abtrag (Abb. 29a). Der rapide Anstieg der Ablation und damit der Bereich II beginnt bei $\Delta t_D \approx -2$ ns. Bis $\Delta t \approx 5$ ns erhöhen sich die maximal generierten D^2 auf $D_{max}^2 > 600$ μm². Die Ergebnisse sind konsistent mit den ebenfalls bei $\Delta t = 5$ ns ermittelten Werten in Abb. 25 und zeigen die gleiche F_{ESA} -Abhängigkeit. D_{max}^2 sinkt stetig mit verringertem F_{ESA} und Δt_D verschiebt sich zu größeren Werten. Letzteres ergibt sich aus der zunehmenden Notwendigkeit optimaler zeitlicher Pulsüberlagerung, um bei den verringerten Pulsenergien noch ausreichend Energie für die Ablation zur Verfügung zu stellen.

Der zeitliche Pulsversatz bei D_{max}^2 (Δt_{max}) verschiebt sich tendenziell leicht zu geringeren Werten. Nach dem Abtragsmaximum verringert sich mit abnehmender Pulsüberlagerung die Ablation rapide und dabei ähnlich stark wie schon beim Ablationsanstieg. Dieser steile Abfall setzt sich jedoch nur über etwa 5 ns bis zum Beginn von Bereich III fort, wodurch die Zeitspanne

vom abrupten Ablationsbeginn bis zu diesem Punkt exakt mit der zeitlichen Pulsüberlagerung korreliert (Abb. 25). Aufgrund dieses zeitversetzten D^2 -Verlaufs (entsprechend der zeitlichen Pulsüberlagerung) wird das Δt -Modell des zeitlichen ESA-Prozessablaufes bestätigt (Abb. 29). Der sich direkt anschließende Bereich III besitzt eine flachere und relativ konstante Steigung, die nur eine geringe F_{ESA} -Abhängigkeit aufweist. Die Steigung ist bei erhöhtem F_{ESA} etwas flacher und geht bei etwa $\Delta t = 30 - 80$ ns fließend in Abschnitt IV über. Dieser ist nun durch einen noch geringeren D^2 -Abfall mit steigendem Δt gekennzeichnet.

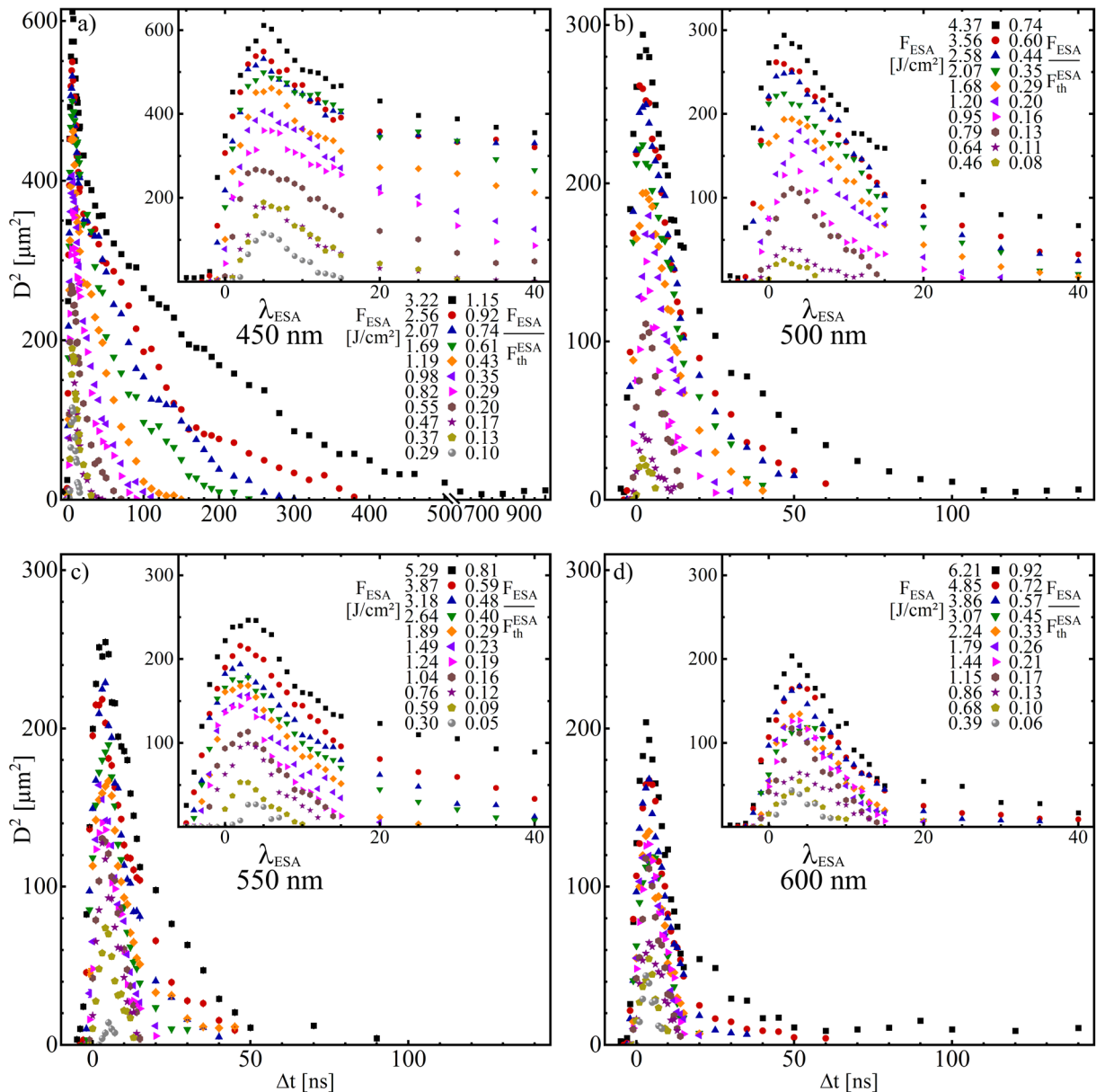


Abbildung 32: Δt -abhängige ESA-basierte Zweistrahlbearbeitung der Probe Q_{01}^{150} unter konstanter optischer Anregung mit $F_{Pump} = 0.17$ J/cm² und variablen F_{ESA} bei a) $\lambda_{ESA} = 450$ nm, b) $\lambda_{ESA} = 500$ nm, c) $\lambda_{ESA} = 550$ nm und d) $\lambda_{ESA} = 600$ nm. Die jeweiligen F_{ESA} sind farblich markiert und gemeinsam mit den entsprechenden Verhältnissen F_{ESA}/F_{th}^{ESA} in der Legende aufgelistet (Tab. A2). Die Ausschnitte vergrößern jeweils die Bereiche I–III (Abb. 29a).

Während bei $F_{ESA} < F_{th}^{ESA}$ mit steigenden Δt kein Abtrag mehr generiert wird, nähern sich D^2 bei $F_{ESA} = 3.22 \text{ J/cm}^2$ ab etwa $\Delta t = 500 \text{ ns}$ einem konstanten $D^2 \approx 10 \text{ } \mu\text{m}^2$ an. Dieser Wert wurde bereits bei negativen Δt in Bereich I ermittelt und ist daher wiederum auf den Einzelstrahlabtrag des ESA-Laserstrahls zurückzuführen, auch ohne zusätzliche Pump-Anregung (Abb. 29a). Analysiert man nun den Δt -abhängigen Abtrag bei $\lambda_{ESA} = 500 \text{ nm}$ in Abb. 32b, sind die verschiedenen beschreibenden Δt -Bereiche (Abb. 29) ebenfalls klar erkennbar. Beim Vergleich der entsprechenden λ_{ESA} müssen jedoch zusätzlich die jeweiligen Unterschiede von F_{ESA} im Vergleich zu F_{th}^{ESA} beachtet werden. Die Fluenzen sind unter Verwendung von $\lambda_{ESA} = 500 \text{ nm}$ zwar gegenüber $\lambda_{ESA} = 450 \text{ nm}$ erhöht, jedoch ist die Schwellfluenz F_{th}^{ESA} ebenfalls höher und somit auch die für einen ESA-basierten Zweistrahlabtrag benötigte Pulsfluenz (Tab. A2). Zur besseren Vergleichbarkeit sollten die Abträge daher idealerweise stets bei ähnlichen F_{ESA}/F_{th}^{ESA} verglichen werden (Legenden in Abb. 32).

Im Bereich I wird bei ausreichend verringertem F_{ESA} kein Abtrag generiert. Nähert man sich jedoch F_{th}^{ESA} an, zeigt sich hier bereits ein beginnender Abtrag, was bei $\lambda_{ESA} = 450 \text{ nm}$ nicht in diesem Maße festgestellt wurde. Durch die Bestrahlung mit ausreichend hohen F_{ESA} könnte die ZnO-Luft-Grenzfläche bereits teilweise durch Inkubationseffekte wie der Bildung von Defektniveaus oder die Modifikation optischer Konstanten verändert werden und die Abtragungsschwelle des Pump-Pulses entsprechend herabsetzen.²⁴⁸⁻²⁵⁰ Dadurch wäre bereits ein gewisser Schichtabtrag möglich. Da $\lambda_{ESA} = 450 \text{ nm}$ von sich aus bereits stärker absorbiert wird, vor allem an der ZnO-Substrat-Grenzfläche, könnte der Einfluss im vom Pump-Puls bestrahlten Bereich um die ZnO-Luft-Grenzfläche verringert und daher schwächer ausgeprägt sein.

Bereich II beginnt bereits bei einem Pulsversatz von $\Delta t_D \approx -3 \text{ ns}$ und Δt_{max} liegt bei $2 - 3 \text{ ns}$. Dies kann auf eine Verschiebung des Bereiches optimaler Absorption näher in Richtung ZnO-Luft-Grenzfläche hindeuten. Da E_p verringert ist, können nicht mehr alle Defektniveaus zur Absorption verwendet werden (Abb. 18), die vorzugsweise an der ZnO-Substrat-Grenzfläche konzentriert sind (Abb. 17).^{56,140,232} Zusätzlich kann die Besetzung dieser Defektniveaus nahe am VB etwas verzögert stattfinden, da aufgrund des größeren Energieunterschieds zum LB potenziell mehr Phononen für den Prozess benötigt werden⁴² und den Zeitpunkt optimalen Abtrags bei $\lambda_{ESA} = 450 \text{ nm}$ damit um wenige ns verzögern. Durch die geringere Anzahl an Defektniveaus, die $\lambda_{ESA} = 500 \text{ nm}$ für die ESA in das LB nutzen kann, sind die generierten D^2 verringert und $D_{max}^2 < 300 \text{ } \mu\text{m}^2$. D_{max}^2 nimmt mit sinkenden F_{ESA} bei $\Delta t = 5 \text{ ns}$ stetig ab, analog zu den Ergebnissen in Abb. 25b. Mit sinkendem E_p verringert sich ebenfalls die energetische Höhe im LB, in die die Elektronen gehoben werden, wodurch der Abtrag zusätzlich abnimmt (Abs. 6.1).

Nach dem Absinken der D^2 (entsprechend der Pulsüberlagerung) wird der D^2 -Verlauf daraufhin flacher, bleibt dabei jedoch weitaus steiler als dies bei den Ergebnissen für $\lambda_{ESA} = 450$ nm zu beobachten war. Es werden gesteigerte F_{ESA} für den Abtrag benötigt und der durch Wärme erzeugte Offset der abgesenkten Abtragungsschwelle kann die Ineffizienz des ESA-Prozesses aufgrund der verringerten Anzahl an verfügbaren Defektniveaus nicht ausgleichen. Bereich IV beginnt bei $\Delta t \approx 25 - 40$ ns und erlaubt nur noch bei den höchsten verwendeten F_{ESA} einen Abtrag und $D^2 = 0$ wird bereits bei $\Delta t < 70$ ns erreicht. Die mit $F_{ESA} = 4.37$ J/cm² generierten Werte nähern sich erneut nur der Null an. Analog zum Bereich I kann der Pump-Laser ebenfalls bereits unter seiner entsprechenden F_{th}^{Pump} die Schicht an der ZnO-Luft-Grenzfläche durch Inkubationseffekte lokal modifizieren ohne selbst einen Abtrag zu generieren.²⁴⁹ Dadurch wird einem ESA-Puls mit ausreichendem F_{ESA} der Abtrag Δt -unabhängig ermöglicht. Hier unterscheidet sich $\lambda_{ESA} = 450$ nm wieder in seiner bereits erhöhten Absorption an der ZnO-Substrat-Grenzfläche und dem Weg zur ZnO-Luft-Grenzfläche, wodurch dieser etwas abgeschwächte Puls mit von vornherein geringeren F_{ESA} keinen Abtrag nach vorheriger optischer Pump-Anregung generiert.

Der Unterschied bei der Verwendung von $\lambda_{ESA} = 550$ nm ist verglichen mit $\lambda_{ESA} = 500$ nm gering. Hier generiert $F_{ESA} = 5.29$ J/cm² im Bereich I bereits einen Abtrag und dieser sinkt in Bereich IV zwar letztendlich ebenfalls auf $D^2 = 0$, jedoch erst bei vergleichsweise höheren Δt , gegenüber den Werten bei verringerten F_{ESA} (Abb. 32c). Hiermit bestätigt sich, dass für einen ESA-basierten Abtrag ohne Einfluss stationärer und damit Δt -unabhängiger Inkubationseffekte der beiden Laserpulse²⁴⁸ ein ausreichender Unterschied zwischen F_{ESA} und F_{th}^{ESA} gewährleistet sein sollte. Der Beginn der Ablation ist mit $\Delta t_D = -4$ bis 0 ns zu noch etwas niedrigeren Werten verschoben und die Δt_{max} -Werte sind identisch, jedoch werden nur noch Abträge von $D_{max}^2 < 250$ μm² erreicht. Der für den ESA-basierten Abtrag nutzbare Δt -Bereich verringert sich ebenfalls auf < 50 ns und ist damit wieder konsistent mit der bereits nachgewiesenen verringerten Effizienz des ESA-Prozesses durch die geringere Anzahl der zur Absorption in das LB nutzbaren Defektniveaus (Abb. 18).

Unter Verwendung von $\lambda_{ESA} = 600$ nm setzt sich dieser Trend fort und nur wenige der untersuchten F_{ESA} generieren überhaupt einen Abtrag ohne direkte zeitliche Pulsüberlagerung im Bereich III oder IV. $F_{ESA} = 6.21$ J/cm² generiert Δt -unabhängig noch einen geringen Abtrag. Der Beginn der Absorption ist mit $\Delta t_D = -2 - 0$ ns wieder zu etwas größeren Werten verschoben und der Pulsversatz maximaler Ablation liegt bei $\Delta t_{max} = 3 - 4$ ns. Δt_{τ} verringert sich bei den niedrigsten F_{ESA} kaum noch, da der Abtrag in Bereich II bereits nur noch der Pulsüberlagerung folgt und daraufhin die Absorption direkt und relativ F_{ESA} -unabhängig abrupt abfällt.

Da die Ergebnisse der Proben Q_{01}^{300} , Q_{11}^{150} und Q_{11}^{300} in Abb. 33-35 unter identischen Parametern generiert wurden und die bisherigen Untersuchungen ein vergleichbares Verhalten beim ESA-basierten Abtrag aufwiesen, sind die Trends bei der Δt -abhängigen Strukturierung ebenfalls zu beobachten. Daher konzentriert sich die anschließende Diskussion primär auf die probenspezifischen Unterschiede. Probe Q_{01}^{300} besitzt bei gleichem Substrat gegenüber der bisher betrachteten Probe Q_{01}^{150} eine erhöhte Schichtdicke von $d_L = 300$ nm. Bei $\lambda_{ESA} = 450$ nm (Abb. 33a) erkennt man minimal zu größeren Werten verschobene Δt_D und Δt_{max} (Tab. A8), da die Zeit, die die Energie zum Erreichen der ZnO-Substrat-Grenzschicht benötigt, ansteigt (Abb. 30).

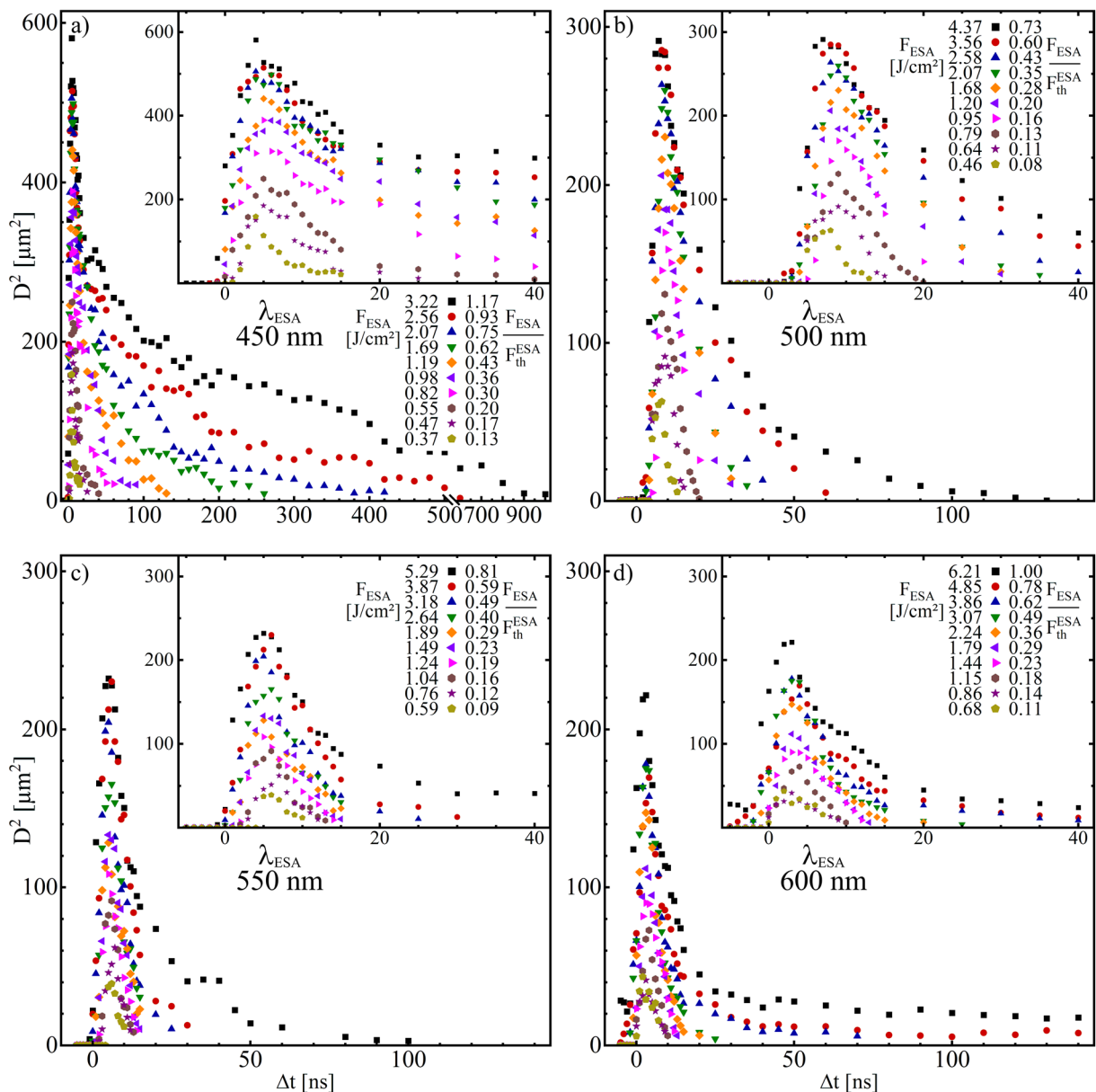


Abbildung 33: Δt -abhängige ESA-basierte Zweistrahlbearbeitung der Probe Q_{01}^{300} unter konstanter optischer Anregung mit $F_{Pump} = 0.17$ J/cm² und variablen F_{ESA} bei **a)** $\lambda_{ESA} = 450$ nm, **b)** $\lambda_{ESA} = 500$ nm, **c)** $\lambda_{ESA} = 550$ nm und **d)** $\lambda_{ESA} = 600$ nm. Die jeweiligen F_{ESA} sind farblich markiert und gemeinsam mit den entsprechenden Verhältnissen F_{ESA}/F_{th}^{ESA} in der Legende aufgelistet (Tab. A2). Die Ausschnitte vergrößern jeweils die Bereiche I–III (Abb. 29a).

Aufgrund der erhöhten Wärmeleitfähigkeit dickerer Schichten^{187,255} wird dieser Effekt jedoch etwas abgeschwächt. D_{max}^2 und Δt_τ sind geringfügig niedriger, wobei Probe Q_{01}^{300} vor allem bei $\Delta t > 200$ ns noch über einen weiten Bereich hinweg einen Schichtabtrag ermöglicht. Bei Verwendung von $\lambda_{ESA} = 500$ nm (Abb. 33b) ist der Δt -abhängige Abtrag ebenfalls vergleichbar mit Probe Q_{01}^{150} mit jedoch ebenfalls verringerten D_{max}^2 - und Δt_τ -Werten. Hier zeigt sich nun deutlicher die d_L -Abhängigkeit des Wärmetransports zur ZnO-Substrat-Grenzfläche. Δt_D und Δt_{max} sind um etwa 4 – 5 ns erhöht und korrelieren dabei mit den Abschätzungen in Abb. 30. Der für den ESA-Prozess ineffizientere ESA-Wellenlängenbereich $\lambda_{ESA} \geq 500$ nm scheint im Vergleich zu $\lambda_{ESA} = 450$ nm eine größere Temperaturerhöhung des gesamten abzutragenden Bereiches zu benötigen, um die Schicht überhaupt erst effektiv und vollständig abtragen zu können und macht diesen gesteigerten Pulsversatz damit notwendig. Bei $\lambda_{ESA} = 450$ nm hingegen genügen womöglich die bereits an die ZnO-Substrat-Grenzfläche migrierten Elektronen, die schneller als die Wärme diffundieren können,^{252,253} in Kombination mit der Aufheizung der darüberliegenden Schicht zur Herabsetzung des Widerstandes gegen den vollständigen Schichtabtrag.^{176,193,251} Dies ermöglicht damit bei optimalem Pulsversatz den höchsten Schichtabtrag.

Ein Δt -unabhängiger Abtrag tritt bei Q_{01}^{300} ebenfalls auf ($F_{ESA} = 4.37$ J/cm²). Damit bestätigt sich, dass zur Vermeidung pulsversatzunabhängigen Abtrags $F_{ESA} \leq 70$ % der jeweiligen F_{th}^{ESA} verwendet werden sollte. Bei $\lambda_{ESA} = 550$ nm (Abb. 33c) führt sich der Trend der zu Probe Q_{01}^{150} verringerten D_{max}^2 und Δt_τ fort. Δt_D und Δt_{max} sind ebenfalls um etwa 4 – 5 ns versetzt und bleiben auch bei Verwendung von $\lambda_{ESA} = 600$ nm (Abb. 33d) unverändert. F_{th}^{ESA} ist hier jedoch bei Probe Q_{01}^{300} etwas verringert, wodurch die Abträge bei gleichen F_{ESA} entsprechend erhöht sind und bereits $F_{ESA} = 4.85$ J/cm² zu einem Δt -unabhängigen Abtrag führt (≈ 80 % von F_{th}^{ESA}).

Die Probe Q_{11}^{150} wurde auf kristallinem Q_{11} -Substrat aufgewachsen und besitzt daher ein gegenüber Proben Q_{01}^{150} und Q_{01}^{300} verringertes κ senkrecht zur Schichtebene (Tab. 1).¹⁸⁰ Der daraus resultierende gehemmte Wärmetransport an der ZnO-Substrat-Grenzfläche kann aufgrund des potenziellen Wärmestaus die Abtragsschwelle über einen längeren Zeitraum hinweg herabsetzen und zusätzlich die Defektniveaubesetzung begünstigen. Bei $\lambda_{ESA} = 450$ nm lässt sich dieses Verhalten anhand des über alle F_{ESA} gezeigten flacheren D^2 -Abfalls in den Bereichen III – IV erkennen. Bereich II zeigt zudem um D_{max}^2 einen weniger abrupten Abfall und gleichmäßigeren Übergang zu Bereich III (Abb. 32a, 34a). Zu beachten sind hierbei jedoch wiederum die verringerten F_{th}^{ESA} bei Probe Q_{11}^{150} , welche diesen Effekt ebenfalls partiell beeinflussen (Tab. A2).

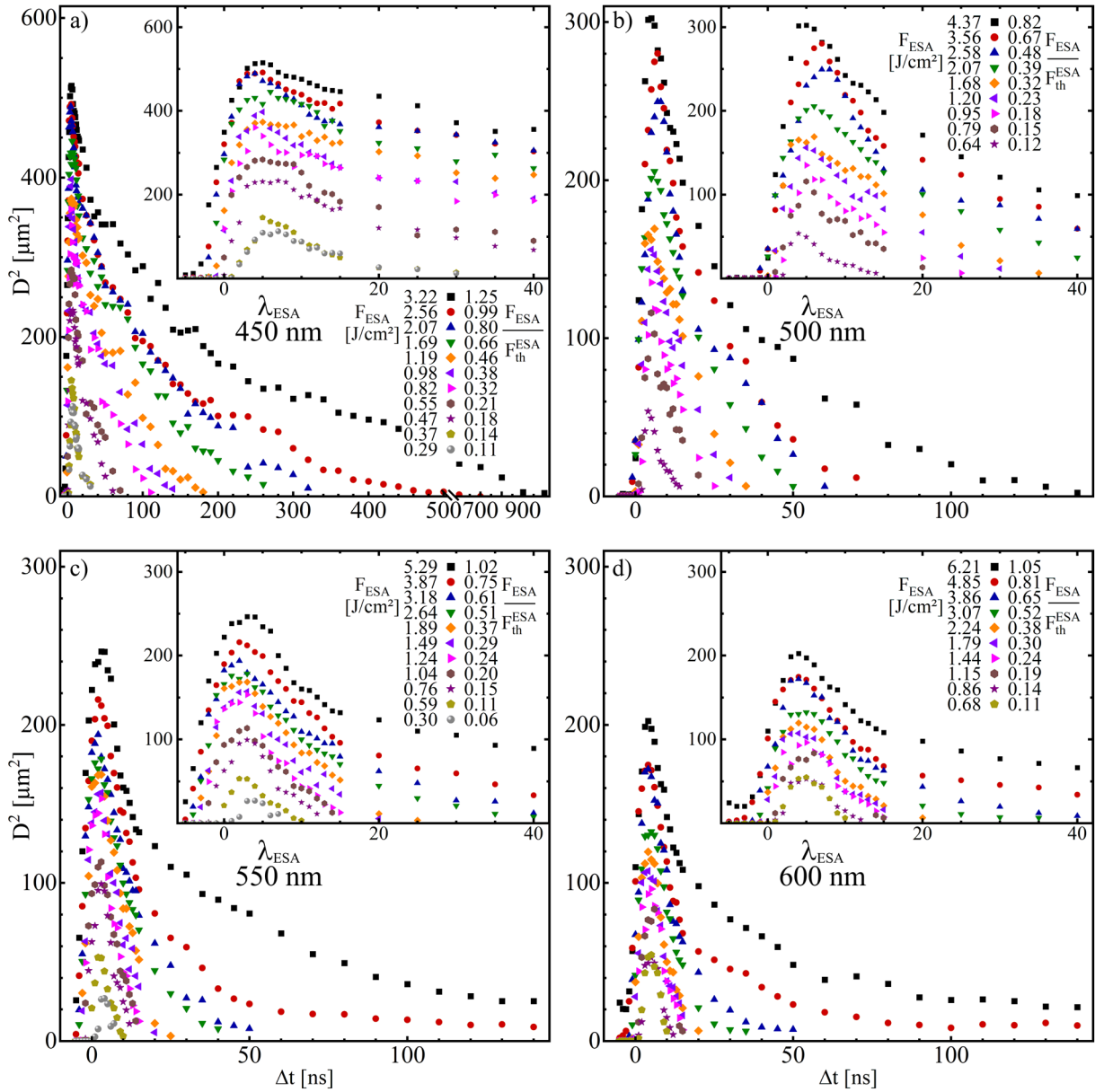


Abbildung 34: Δt -abhängige ESA-basierte Zweistrahlbearbeitung der Probe Q_{11}^{150} unter konstanter optischer Anregung mit $F_{Pump} = 0.17 \text{ J}/\text{cm}^2$ und variablen F_{ESA} bei **a)** $\lambda_{ESA} = 450$ nm, **b)** $\lambda_{ESA} = 500$ nm, **c)** $\lambda_{ESA} = 550$ nm und **d)** $\lambda_{ESA} = 600$ nm. Die jeweiligen F_{ESA} sind farblich markiert und gemeinsam mit den entsprechenden Verhältnissen F_{ESA}/F_{th}^{ESA} in der Legende aufgelistet (Tab. A2). Die Ausschnitte vergrößern jeweils die Bereiche I–III (Abb. 29a).

Die herabgesetzten F_{th}^{ESA} könnten teilweise mit dem gehemmten Wärmetransport zum Substrat zusammenhängen. Wie schon in Abb. 25 bei $\Delta t = 5$ ns gezeigt wurde, sind die D_{max}^2 verringert, jedoch sind die Δt_t durch den verstärkten Einfluss des Wärmestaus im Bereich III erhöht. Δt_D und Δt_{max} sind wiederum relativ unverändert im Vergleich zu Q_{01}^{150} . $\lambda_{ESA} = 500$ nm zeigt in Abb. 34b erneut ein ähnliches Verhalten, mit zeitlich etwas zu höheren Werten verschobenen optimalen Abtragsbedingungen (Tab. A9). Auch bei $\lambda_{ESA} = 550$ nm (Abb. 34c) ergeben sich kaum Unterschiede, jedoch ist F_{th}^{ESA} wiederum verringert und führt bei $F_{ESA} = 3.87 \text{ J}/\text{cm}^2$ daher bereits zu Δt -unabhängigem Abtrag der Schicht. Gleiches gilt für $\lambda_{ESA} = 600$ nm in Abb. 34d.

Q_{11}^{300} weist von den Proben auf kristallinem Quarz die größten Abweichungen auf. Diese ist durch die niedrigsten F_{th}^{ESA} gekennzeichnet (vor allem bei hohen λ_{ESA}). Dadurch erlauben die höchsten verwendeten F_{ESA} bereits einen Δt -unabhängigen Abtrag. Dies zeigt sich dabei ebenfalls bereits unter Verwendung von $\lambda_{ESA} = 450$ nm (Abb. 35a). Analog zum Vergleich von Q_{01}^{150} zu Q_{01}^{300} (Abb. 32,33) führt die erhöhte Schichtdicke zu einer Verzögerung der optimalen Ablationsbedingungen im Vergleich zu Q_{11}^{150} und die erzeugten D_{max}^2 sinken. Aufgrund des Q_{11} -Substrates zeigen sich erneut gesteigerte $\Delta\tau$, die gegenüber Q_{11}^{150} nochmals erhöht sind (Tab. A10).

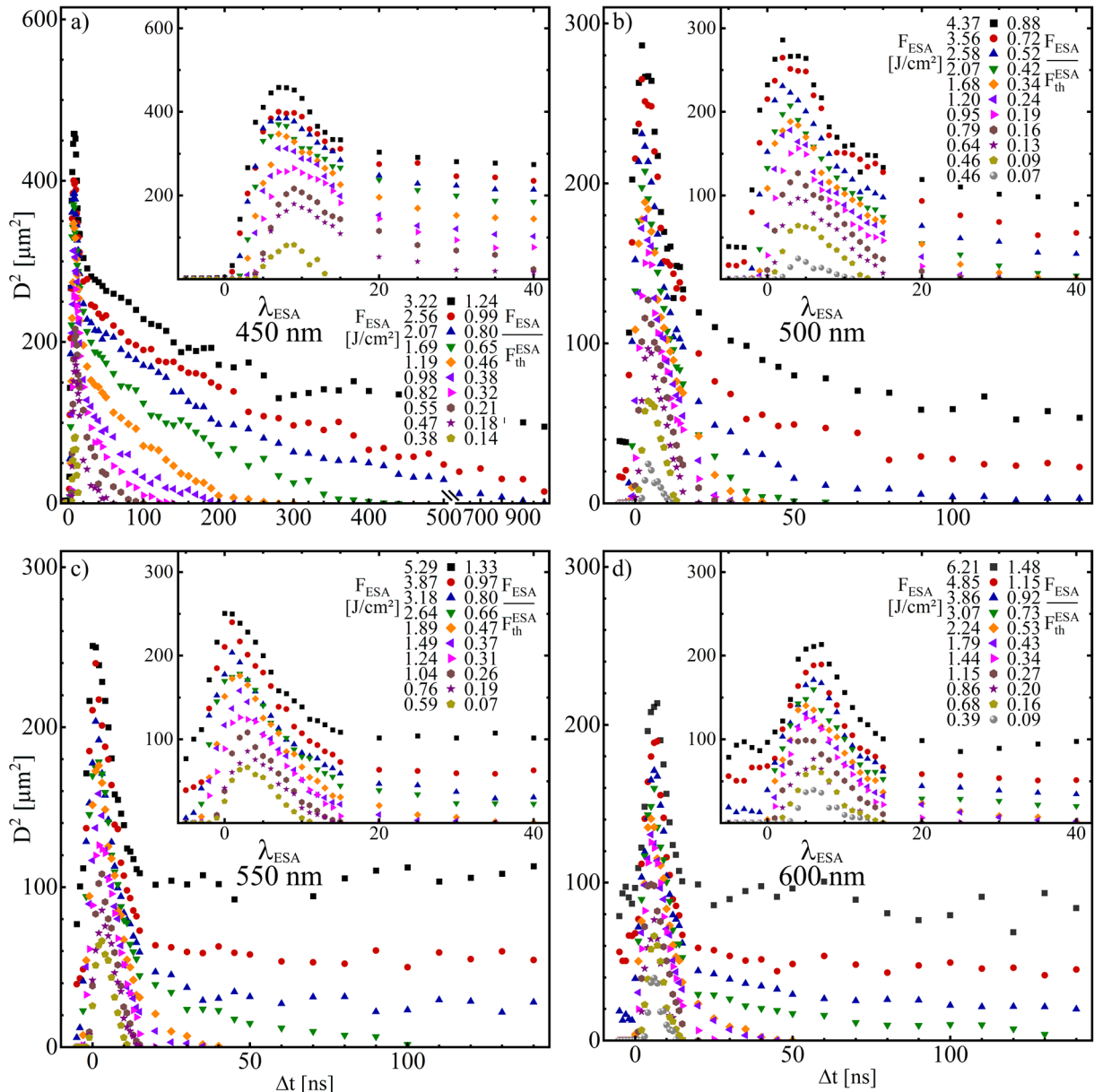


Abbildung 35: Δt -abhängige ESA-basierte Zweistrahlbearbeitung der Probe Q_{11}^{300} unter konstanter optischer Anregung mit $F_{Pump} = 0.17$ J/cm² und variablen F_{ESA} bei a) $\lambda_{ESA} = 450$ nm, b) $\lambda_{ESA} = 500$ nm, c) $\lambda_{ESA} = 550$ nm und d) $\lambda_{ESA} = 600$ nm. Die jeweiligen F_{ESA} sind farblich markiert und gemeinsam mit den entsprechenden Verhältnissen F_{ESA}/F_{th}^{ESA} in der Legende aufgelistet (Tab. A2). Die Ausschnitte vergrößern jeweils die Bereiche I–III (Abb. 29a).

Es kommt nach Erreichen von D_{max}^2 im Bereich II zu einem rapiden Abfall der D^2 , der bei Probe Q_{11}^{150} noch weniger abrupt ausfiel. Der Verlauf im Bereich III und IV wird dann jedoch schnell flacher. Möglicherweise ist der Temperaturabfall kurz nach dem Ende der zeitlichen Pulsüberlagerung durch das größere Volumen über dem Absorptionsbereich an der ZnO-Substrat-Grenzfläche erhöht. Sobald nun dieses Volumen aufgeheizt ist, kann die Temperatur hier länger gehalten werden. Neben den höchsten $\Delta t_\tau \approx 200$ ns werden bei Probe Q_{11}^{300} und unter Verwendung von $\lambda_{ESA} = 450$ nm ebenfalls noch bei $\Delta t \approx 500 - 1000$ ns Δt -abhängige Abträge generiert und damit bei den höchsten Werten aller Proben.

Unter Verwendung von $\lambda_{ESA} = 500$ nm (Abb. 35b) sinkt die Effizienz des ESA-basierten Abtrags bereits signifikant und die Ergebnisse sind dabei wieder mit Q_{11}^{150} vergleichbar. Das verringerte F_{th}^{ESA} ermöglicht jedoch bereits bei $F_{ESA} = 3.56$ J/cm² einen Δt -unabhängigen Abtrag und bei $F_{ESA} = 4.37$ J/cm² sind die generierten Abträge mit $D^2 = 40$ μm² bereits verhältnismäßig groß und dabei vergleichbar mit den Abträgen im Bereich I. Bei $\lambda_{ESA} = 550$ nm zeigt sich dieser Effekt noch verstärkt, da F_{th}^{ESA} hier noch niedriger liegt. $F_{ESA} = 3.18$ J/cm² generiert schon Δt -unabhängigen Abtrag (≈ 80 % von F_{th}^{ESA}). Die Erhöhung auf $F_{ESA} = 5.29$ J/cm² übersteigt F_{th}^{ESA} bereits um 30 % und generiert daher Δt -unabhängig $D^2 \approx 70 - 100$ μm². Der Trend setzt sich unter Verwendung von $\lambda_{ESA} = 600$ nm fort (Abb. 35d) und ab $F_{ESA} = 3.86$ J/cm² wird dabei bereits ein Δt -unabhängiger Abtrag ermöglicht.

Durch den definierten Δt -Versatz der Pulse in Kombination mit optimal auf die Schichtdicken angepasste Pulsparametern ist daher eine gezielte Bearbeitung von Dünnschichten möglich. Bei dieser kann durch optimierte Pulsfluenzen nicht nur die Qualität und Effizienz des Abtrages gesteigert, sondern auch die thermische Belastung des Materialsystems reduziert werden und somit für die Bearbeitung und Strukturierung von empfindlichen Schichtsystemen mit anfälligen Komponenten von entscheidender Bedeutung sein.

Δt -abhängige ESA-Bearbeitung bei Schichten mit $d_L < d_z$

Um die Gültigkeit des Δt -Modells in einem möglichst breiten Parameterfeld zu validieren, wurde der Abtrag von Schichten mit $d_L < d_z$ am Beispiel der Probe QG^{50} untersucht. Dabei wurde aufgrund der niedrigen Abtragungsschwellen der untersuchte F_{ESA} -Bereich reduziert. $F_{Pump} = 0.17$ J/cm² zur optischen Anregung blieb dabei unverändert. Bei $F_{ESA} = 0.69$ J/cm² (Abb. 36) sind die generierten D_{max}^2 mit Probe Q_{01}^{150} und Q_{11}^{150} (Tab. A7, A9, A11) vergleichbar. QG^{50} weist bei $\lambda_{ESA} = 450$ nm jedoch das niedrigste F_{th}^{ESA} aller Proben auf (Tab. A2), was den ESA-basierten Abtragsprozess daher bereits verhältnismäßig ineffizient gegenüber dem Einzelstrahlabtrag macht. Die Werte von Δt_τ sind niedrig und fallen bei sinkenden F_{ESA} rapide ab

(Tab. A11). Aufgrund der geringeren Schichtdicke von $d_L = 50$ nm gegenüber der optischen Eindringtiefe von $d_z \approx 85$ nm (Abb. 16) wird nur etwa die Hälfte der Pump-Strahlung in der ZnO-Schicht absorbiert und kann zum ESA-Prozess beitragen. Im Vergleich zu den restlichen Proben ist F_{th}^{ESA} bereits etwa 15 % niedriger und der Abtragsprozess sollte daher effizienter sein. Dies kann die T -Verluste jedoch nicht vollständig ausgleichen. Aufgrund des geringen d_L wird der gesamte potenzielle Abtragsbereich quasi instantan angeregt, mit freien Ladungsträgern angereichert und erwärmt. Dadurch sind Δt_D und Δt_{max} zu den niedrigsten Werten aller Proben verschoben (Tab. A11).

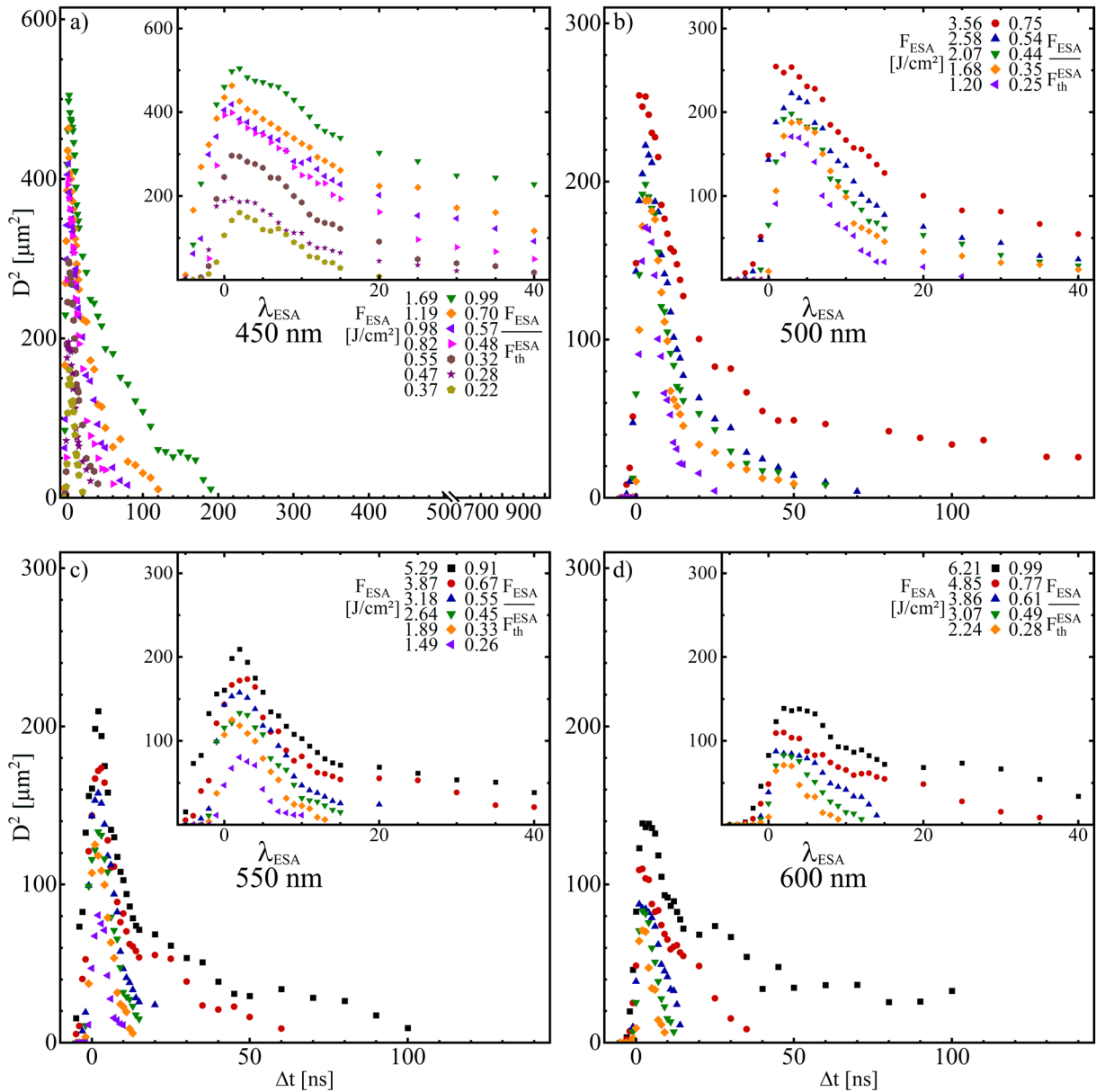


Abbildung 36: Δt -abhängige ESA-basierte Zweistrahlbearbeitung der Probe QG⁵⁰ unter konstanter optischer Anregung mit $F_{pump} = 0.17$ J/cm² und variablen F_{ESA} bei **a)** $\lambda_{ESA} = 450$ nm, **b)** $\lambda_{ESA} = 500$ nm, **c)** $\lambda_{ESA} = 550$ nm und **d)** $\lambda_{ESA} = 600$ nm. Die jeweiligen F_{ESA} sind farblich markiert und gemeinsam mit den entsprechenden Verhältnissen F_{ESA}/F_{th}^{ESA} in der Legende aufgelistet (Tab. A2). Die Ausschnitte vergrößern jeweils die Bereiche I–III (Abb. 29a).

Auch bei Probe QG⁵⁰ ermöglicht eine ideale Pulsüberlagerung von $\Delta t = 0$ ns nicht den stärksten Abtrag, da noch nicht die gesamte Energie des Pump-Lasers an die ZnO-Substrat-Grenzfläche diffundiert ist. Trotz $d_z \approx 85$ nm wird die höchste Energiedichte direkt an der ZnO-Luft-Grenzfläche generiert, an der der Pump-Puls noch ohne Abschwächung auftritt. Weiterhin wurde zum Zeitpunkt des Auftreffens der maximalen Pulsenergie des ESA-Lasers auf die Probe unter Verwendung von $\Delta t = 0$ ns noch nicht die gesamte Energie des Pump-Pulses in für den ESA-Prozess nutzbare Ladungsträger umgewandelt (Abb. 11). Durch $d_L = 50$ nm und den hohen transmittierten Anteil des Pump-Pulses ist die Menge der zur ESA geeigneten Ladungsträger von vornherein reduziert. Sobald das hochintensive Zentrum des ESA-Pulses die Schicht trifft, kann daher ein Mangel an zur Absorption geeigneter Ladungsträger entstehen, der durch einen zu geringen Zeitversatz bei $\Delta t = 0$ ns tendenziell verstärkt werden kann. Wird der Pulsversatz jedoch zu lang, nimmt die Ladungsträgerdichte im LB und die Erwärmung der Probe rapide ab und die Effizienz des ESA-Prozesses sinkt daraufhin. Aufgrund des teilweise transmittierten Pump-Lasers und der damit von vornherein verringerten induzierten Temperaturerhöhung konnte ein potenziell verzögerter Abtransport der Wärme an der ZnO-Substrat-Grenzfläche aufgrund der verringerten $\kappa = 1.4$ W/m·K (Tab. 1)¹⁷⁶ des QG-Substrates nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Unter Verwendung von $\lambda_{ESA} = 500$ nm (Abb. 36b) zeigt sich eine reduzierte ESA-Abtragseffizienz und das Δt -abhängige Verhalten ist vergleichbar mit der Probe Q₁₁³⁰⁰ (Abb. 35b), deren F_{th}^{ESA} sich beinahe gleichen (Tab. A2). Bei $F_{ESA} = 3.56$ J/cm² wird bereits ein Δt -unabhängiger Abtrag generiert. Δt_r ist jedoch ebenfalls kurz und erlaubt daher einen nur sehr eingeschränkten Bereich des Pulsversatzes, der noch eine ESA-basierte Zweistrahlbearbeitung ermöglicht. Bei weiterer Verringerung der Photonenenergie der ESA-Laserstrahlung durch die Verwendung von $\lambda_{ESA} = 550$ nm (Abb. 36c) wird der Abtrag weiter reduziert. Selbst bei Pulsfluenzen nahe der Schwellfluenz F_{th}^{ESA} lagen die höchsten generierten Abträge nur noch bei $D_{max}^2 \leq 200$ μm².

Durch die verringerten E_p sinkt die Anzahl potenziell für die Absorption des ESA-Pulses nutzbaren Defektniveaus (Abb. 18). Dabei nehmen bei niedrigeren E_p -Werten die Anzahl der zur ESA-Bearbeitung nutzbaren Defektniveaus, von denen aus das LB durch eine Einphotonenabsorption noch erreicht werden kann, vor allem mit steigendem Grenzflächen-Bulk-Verhältnis immer weiter ab, was sich bereits in Abb. 17 zeigte (Abs. 4.2). Daher verstärkt sich dieser Trend unter Verwendung von $\lambda_{ESA} = 600$ nm noch und ein Δt -abhängiger Abtrag wird nur noch bis $\Delta t \approx 15$ ns und damit ausschließlich der direkten zeitlichen Pulsüberlagerung generiert.

6.5 Linienförmiger und flächiger Abtrag

Optimierung des lateralen Pulsversatzes

Während der bisherige Schwerpunkt primär auf der Verwendung jeweils eines einzelnen Pulses des Pump-Laserstrahls zur optischen Anregung der ZnO-Schicht, gefolgt von einem einzelnen räumlich und zeitlich auf den ersten Puls justierten und synchronisierten Puls des ESA-Laserstrahls im *I-P*-Regime gelegt wurde, wird im Folgenden die ESA-basierte Zweistrahlbearbeitung unter Verwendung mehrerer Pulse beider Laser detailliert analysiert. Als Grundlage der Abtragsschwellen der individuellen Laser beim Einzelstrahlabtrag dienen dabei die Ergebnisse der Abtragsexperimente des statischen *5-P*-Regimes (Abs. 5, Tab. A3). Hierbei wurden analog zur Untersuchung der ESA-basierten Zweistrahlbearbeitung im *I-P*-Regime die Abtragsschwellen der einzelnen Laser bestimmt, bei in diesem Fall jedoch der Verwendung von jeweils fünf Einzelpulsen jedes Lasers mit einer Pulsfolgefrequenz von 10 Hz.²¹³ Die substrat-, schichtdicken- und λ -abhängigen Abtragsschwellen des Pump- und ESA-Lasers sowie deren Vergleich mit dem *I-P*-Regime wurden in Abs. 5 bereits ausführlich diskutiert.

Während sich jedoch bisher auf die Bearbeitung der ZnO-Schicht bei einer gegenüber dem Laserstrahl statischen Probe ohne Lateralbewegung und damit der Generierung von punktförmigen Spotstrukturen konzentrierte wurde (variable Pulsfluenzen und Δt in Abs. 6.1-6.4), werden diese Parameter bei der ESA-basierten Zweistrahlbearbeitung im *5-P*-Regime nicht detailliert untersucht. Stattdessen wird dem Abtragsprozess eine definierte laterale Bewegung während der Strukturierung überlagert. Dabei wird eine spezifische Probenposition jedoch nur von einem einzelnen Puls jedes Lasers vollständig getroffen und alle nachfolgenden Pulse regen dieselbe Position daraufhin nur noch anteilig entsprechend ihrer Intensitätsverteilung an (Abs. 3.2). Daher wird in Abhängigkeit vom lateralen Pulsversatz jedes Lasers Δx und mithilfe der entsprechenden $2w_f$ (Tab. A3) die effektive Pulsanzahl der jeweiligen Laser ermittelt:^{259,260}

$$N_{eff} = \frac{2w_f}{\Delta x}. \quad (30)$$

Da beim ESA-basierten Zweistrahlprozess der ESA-Laser den Abtragsbereich festlegt wird in diesem Fall $2w_f^{ESA}$ genutzt. Um keine lateral getrennte Aneinanderreihung von Abtragsspots zu generieren, wurden die Parameter für einen homogenen Schichtabtrag mit ausreichender lateraler Pulsüberlagerung optimiert. Dabei wurde ebenfalls eine hohe Bearbeitungsgeschwindigkeit angestrebt, die eine Voraussetzung für die Wirtschaftlichkeit des potenziellen industriellen Einsatz zur großflächigen Strukturierung darstellt.²⁵⁹ Aufgrund der durch die Lasersysteme vorgegebenen Pulsfolgefrequenz von 10 Hz wurde zur Variation von N_{eff} die Verfahrensgeschwindigkeit der Probe in x-Richtung (Abs. 3.2.3) variiert und in Abb. 37 für $\Delta x = 1 - 10 \mu\text{m}$ dargestellt.

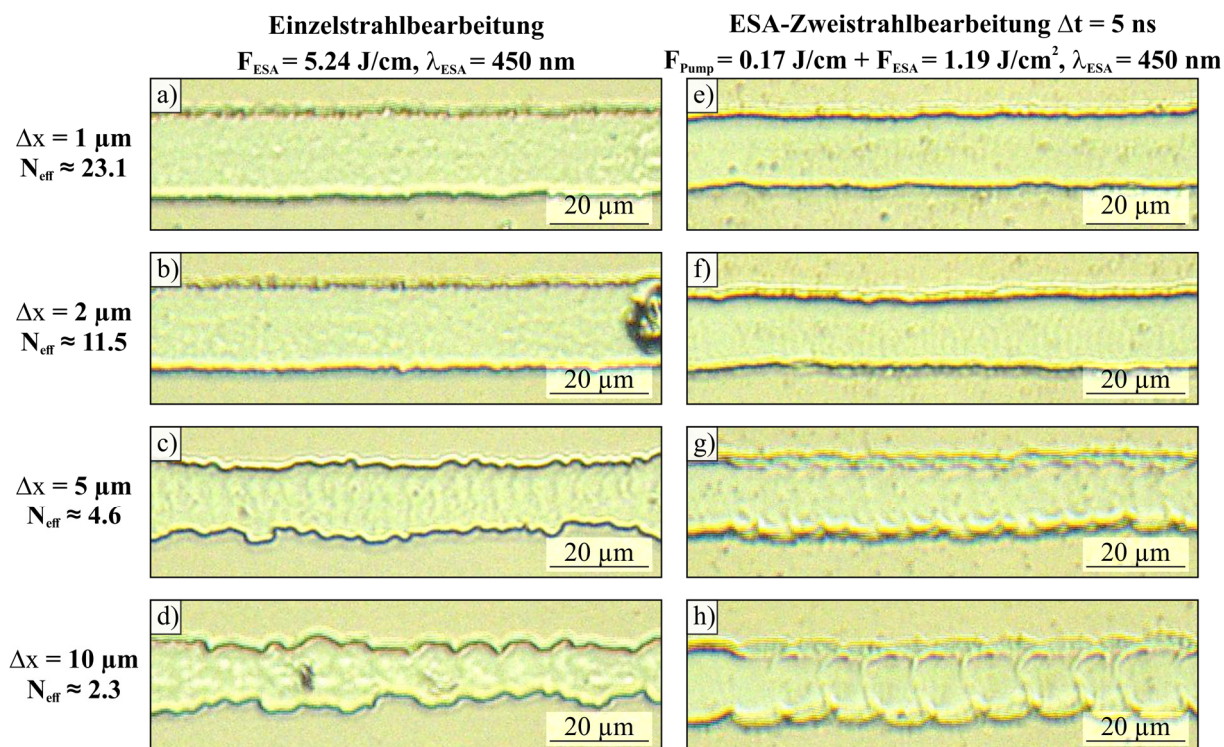


Abbildung 37: Lichtmikroskopische Aufnahmen (Durchlicht) des Linienabtrags von Probe Q_{11}^{300} bei **a,e)** $\Delta x = 1$, **b,f)** 2, **c,g)** 5 und **d,h)** 10 μm bei der **a-d)** Einzelstrahlbearbeitung mit $F_{ESA} = 5.2 \text{ J/cm}^2$ ($\lambda_{ESA} = 450 \text{ nm}$) und **e-h)** ESA-basierter Zweistrahlbearbeitung mit $F_{Pump} = 0.17 \text{ J/cm}^2$ in Kombination mit $F_{ESA} = 1.19 \text{ J/cm}^2$ bei $\Delta t = 5 \text{ ns}$.

Die Aufnahmen der generierten Linienstrukturen wurden, analog zur Einzel- und ESA-basierter Zweistrahlbearbeitung von Spostrukturen (Abb. 23,24,31), exemplarisch am Beispiel von Probe Q_{11}^{300} für den linienförmigen Einzelstrahlabtrag (Abb. 37a-d) und ESA-basierter Zweistrahlabtrag (Abb. 37e-h) dargestellt. Bei $\Delta x = 10 \mu\text{m}$ zeigen sich orthogonal zur Fahrtrichtung der Probe starke Schwankungen der abgetragenen Spurbreite trotz der bereits vorhandenen lateralen Überlagerung der einzelnen Abtragsspot mit $N_{eff} \approx 2.3$ (Abb. 37d). Bei der ESA-basierter Bearbeitung sind dabei noch deutlich die Abgrenzungen der einzelnen Spots zu erkennen (Abb. 37h). Bei $\Delta x = 5 \mu\text{m}$ und $N_{eff} \approx 4.6$ ist die Spurbreite vor allem beim ESA-basierter Abtrag bereits vergleichsweise homogen (Abb. 37g). Die Abgrenzung der Einzelspots ist jedoch weiterhin sichtbar (Abb. 37c). Unter Verwendung von $\Delta x = 2 \mu\text{m}$ ist die Schwankung der Spurbreite gering und einzelne Spots innerhalb der Spur sind in Abb. 37b,f kaum noch auszumachen. Die Verringerung auf $\Delta x = 1 \mu\text{m}$ zeigt nur marginale Verbesserungen der Abtragsqualität und Homogenität (Abb. 37a,e). Um jedoch für einen möglichst breiten Parameterbereich ausreichend Reserven für weiterhin homogene Linienstrukturen, auch bei verringerten Pulsfluenzen und unter Verwendung verschiedener λ_{ESA} zu garantieren, wurde für alle anschließenden Untersuchungen ausschließlich mit $\Delta x = 1 \mu\text{m}$ gearbeitet. Die Ergebnisse bei Verwendung von $\lambda_{ESA} = 500 - 600 \text{ nm}$ sind ebenfalls mit den in Abb. 37 dargestellten Ergebnissen konsistent.

Zur Quantifizierung des generierten Schichtabtrages wird die Spurbreite der Linien vermessen (Abs. 3.4). Diese entspricht dem Durchmesser der darunterliegenden abgetragenen Spots orthogonal zur Verfahrerrichtung und wird daher fortan ebenfalls als D bezeichnet. Um jedoch vergleichbare Werte zu generieren, wurden jeweils $20\ \mu\text{m}$ zu Beginn und Ende der Strukturierung von der Vermessung ausgeschlossen, da Anfangs erst die Oberfläche initial abgetragen werden muss und ebenfalls N_{eff} verringert ist. Letzteres kann die Ergebnisse auch am Ende der Spur verfälschen. Durch die Beschleunigung von $0.25\ \text{mm/s}^2$ (innerhalb von $0.4\ \mu\text{m}$) wurde eine homogene laterale Bewegung der Probe innerhalb des Messbereiches sichergestellt. Für die einzelnen Pulse mit Halbwertsbreiten von $\tau \approx 5\ \text{ns}$ in Kombination mit den verwendeten $\Delta t = 5\ \text{ns}$ wird die Probe als statisch betrachtet, da diese währenddessen nur $< 0.1\ \text{pm}$ verfährt.

Variation der Pulsenergien

Analog zur Untersuchung der pulsfluenzabhängigen ESA-basierten Zweistrahlablation im statischen I - P -Regime (Abs. 6.1) wurde der Einfluss der Pulsfluenzen auf den Linienabtrag der ZnO-Schichten analysiert. Hierbei wurde erneut $\Delta t = 5\ \text{ns}$ verwendet, das den durchschnittlich effizientesten und größten Schichtabtrag ermöglicht (Abs. 6.4) sowie zusätzlich den direkten Vergleich mit den Ergebnissen des I - P -Regimes erlaubt. Aufgrund der bisherigen Erkenntnisse wurden ausschließlich die Proben Q_{01}^{150} , Q_{01}^{300} , Q_{11}^{150} und Q_{11}^{300} linienförmig strukturiert, da diese bei den bisherigen Untersuchungen die effizienteste ESA-basierte Zweistrahlablation (Abb. 28) und den breitesten zur Bearbeitung nutzbaren Parameterbereich aufwiesen (Abs. 6.1-6.4).

Die F_{Pump} - und F_{ESA} -abhängigen Linienabträge sind in Abb. 38 dargestellt. Die Auftragung ist hierbei identisch zu Abb. 25 (ESA-basierte Zweistrahlbearbeitung im I - P -Regime) und entspricht damit ebenfalls der Auftragung nach Liu (Abb. 20).²¹³ Das pulsfluenzabhängige Verhalten ist schematisch in Abb. 26a dargestellt. Die zusätzlich eingezeichneten grauen Linien dienen dem Vergleich zum Einzelstrahlabtrag. Im Gegensatz zum ESA-basierten Zweistrahlabtrag im statischen I - P -Regime (Abb. 25), bei dem die Regressionsgeraden des Einzelstrahlabtrags im I - P -Regime zum Vergleich herangezogen wurden (Abb. 20, Tab. A2), werden hier die Werte des Einzelstrahlabtrags beim statischen 5 - P -Regime (Abb. 20, Tab. A3) verwendet. Da beim Linienabtrag jedoch eine größere Pulsanzahl jedes Lasers ($N_{\text{eff}} \approx 23$) auf die Probe trifft, ist nur eine grobe Abschätzung der Abtragsschwellen möglich. Auf die Bestimmung der Einzelstrahlabtragsschwellen der Linienstrukturen anhand der Spurbreite der Linien nach der Methode von Liu²¹³ wurde verzichtet, da diese für Spotstrukturen entwickelt wurde und eine Bestimmung der Parameter damit nicht zweifelsfrei möglich war. Während die Abtragsschwellen beim Einzelstrahlabtrag vom I - P - zum 5 - P -Regime noch um etwa 50 % sanken, führte die

Erhöhung der Pulsanzahl auf 15 nur noch zu einem Abfall von $< 5\%$ und blieb bei ≥ 15 Pulsen weitestgehend konstant.^{249,261} Daher wird von einer ausreichenden Vergleichbarkeit der statischen und nicht-statischen Abtragsregime mit mehreren Pulsen ausgegangen. Die Strahldurchmesser im Fokus sind jedoch pulsregimeunabhängig (Abb. 20) und damit auch bei der Linienstrukturierung identisch zu den bereits ermittelten Werten (Abb. 21a, Tab. A2, A3).

Die Ergebnisse der ESA-basierten Ablation von Linienstrukturen sind weitestgehend vergleichbar mit denen von im I - P -Regime generierten Spots. Der F_{ESA} -Bereich möglicher Absorption verringert sich mit sinkendem F_{Pump} , die D^2 -Werte der generierten Strukturen sinken bei abgeschwächten F_{ESA} und der Abtragsprozess wird ineffizienter unter Verwendung größerer λ_{ESA} sowie bei größeren Schichtdicken (Abs. 6.1). Das substrat- und schichtdickenabhängige Verhalten ist dabei ebenfalls vergleichbar zur Generierung von Spotstrukturen im I - P -Regime.

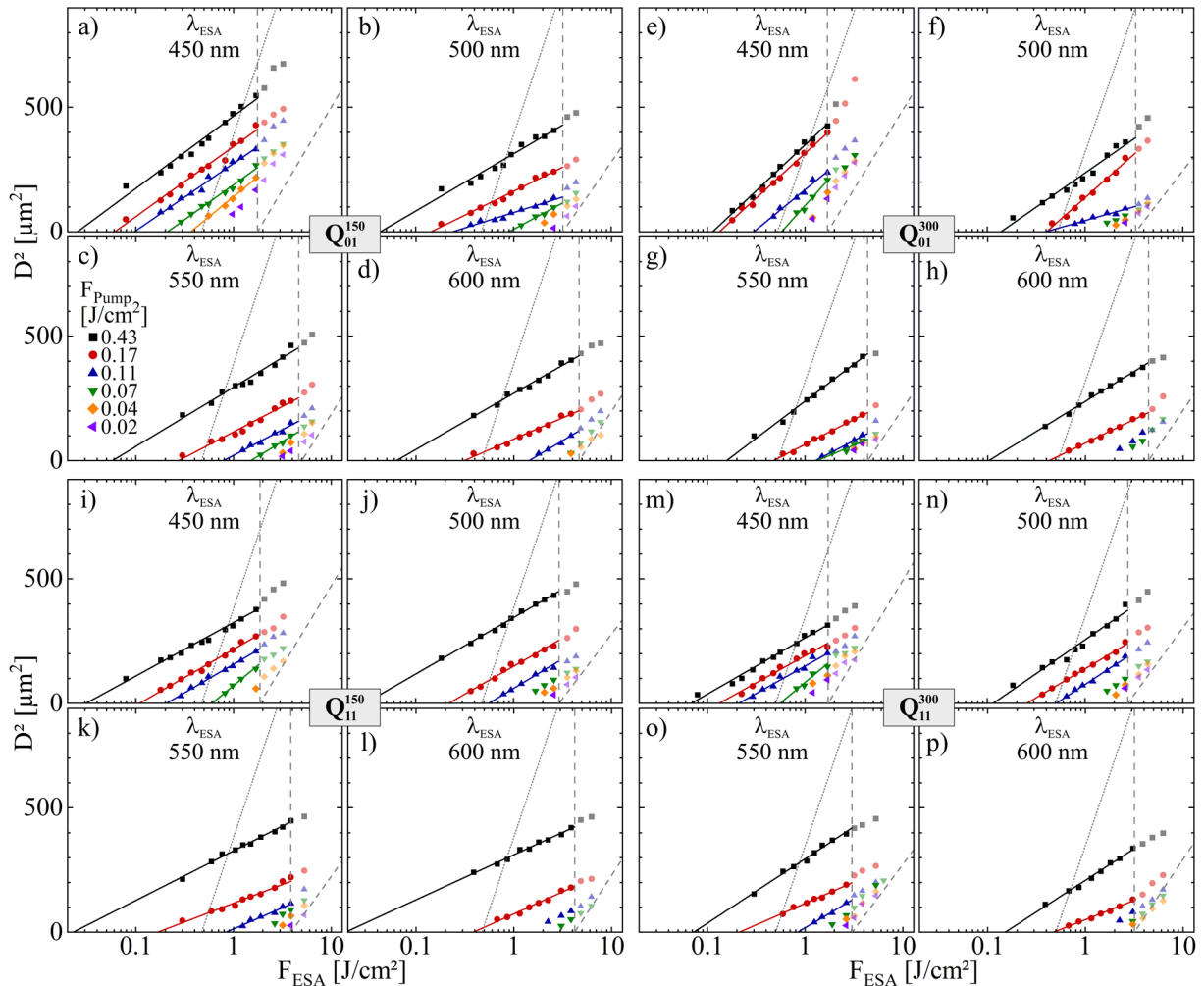


Abbildung 38: D^2 -Werte der durch ESA-basierte Zweistrahlablation erzeugten Linienstrukturen bei $\Delta t = 5$ ns von **a-d)** Q_{01}^{150} , **e-h)** Q_{01}^{300} , **i-l)** Q_{11}^{150} und **m-p)** Q_{11}^{300} . Werte bei gleicher Pump-Anregung sind farblich entsprechend der Legende gekennzeichnet und jeweils für $F_{ESA} < F_{5th}^{ESA}$ bei allen λ_{ESA} linear interpoliert. Zusätzliche diagonale Linien entsprechen den Fits der Einzelstrahlabträge mit F_{Pump} (***) und F_{ESA} (---). F_{5th}^{ESA} ist als vertikale Linien eingezeichnet (---). Werte bei $F_{ESA} > F_{5th}^{ESA}$ wurden bei der Interpolation ausgeschlossen und sind transparent.

Es zeigt sich jedoch besonders bei den Proben Q_{01}^{150} und Q_{11}^{150} ($d_L = 150$ nm), dass bei den höchsten untersuchten Pulsfluenzen von $F_{Pump} = 0.43$ J/cm² ein relativ breiter für die ESA-Bearbeitung nutzbarer F_{ESA} -Bereich entsteht und die D^2 -Werte bei abgeschwächten F_{ESA} überproportional erhöht sind (Abb. 38a-d, 37i-l). Dahingegen wird dieser Fluenzbereich potenzieller ESA-Bearbeitung unter Verwendung von $F_{Pump} = 0.17$ J/cm² bereits deutlich eingeschränkt. Dieses Verhalten ist schematisch in Abb. 26a dargestellt. $F_{5th}^{Pump} = 0.47$ J/cm² liegt hierbei bereits zu dicht an den höchsten verwendeten F_{Pump} und wird daher bereits von beginnender Einzelstrahlablation überlagert.

Dahingegen sind die Schwellfluenzen bei den Proben Q_{01}^{300} und Q_{11}^{300} ($d_L = 300$ nm) auf $F_{5th}^{Pump} = 0.51 - 0.52$ J/cm² erhöht (Tab. A3). Auch beim ESA-basierten Abtrag von Spotstrukturen im I - P -Regime (Abb. 25) zeigten sich mit $F_{th}^{Pump} \approx 0.57$ J/cm² höhere Werte (Tab. A2). Dieser erhöhte Unterschied zu den Schwellfluenzen schwächt diesen Effekt entsprechend ab und daher wurde dieses Verhalten vorzugsweise bei den Proben mit $d_L = 150$ nm (bei verringerten F_{5th}^{Pump}) beobachtet. Für einen möglichst von Einzelstrahlabtrag unabhängigen ESA-basierten Zweistrahlabtrag sollte daher vor allem beim für die optische Anregung verwendeten Pump-Laserstrahl auf einen ausreichenden Unterschied zwischen F_{Pump} und F_{5th}^{Pump} geachtet werden. Gleiches gilt für die Pulsfluenz des ESA-Lasers. Wie schon im I - P -Regime wurden daher für die lineare Interpolation jene Werte im Bereich von $F_{ESA} > F_{5th}^{ESA}$ ausgeschlossen und in Abb. 38 transparent dargestellt. In Abb. 38e zeigt sich dabei bereits eine Abweichung vom linearen Trend mit steigendem F_{ESA} oberhalb der entsprechenden Abtragsschwellen und bestätigt damit den erhöhten Einfluss des Einzelstrahlabtrages auf den ESA-Bearbeitungsprozess.

Der für einen ESA-basierten Zweistrahlabtrag nutzbare F_{Pump} -Bereich ist gegenüber des I - P -Spot-Regimes erhöht und erlaubt noch bis hinunter zu $F_{Pump} = 0.02$ J/cm² definierte Schichtabträge zu generieren. Hierbei werden aufgrund der durchweg verringerten F_{5th} gegenüber der entsprechenden F_{th} (Tab. A2, A3) auch bei geringeren F_{Pump} noch Abträge ermöglicht. Darüber hinaus wird durch jeden Puls zusätzlich Energie in die Schicht eingebracht, was die Wahrscheinlichkeit eines Abtrags erhöht. Die Fehlstellenkonzentration steigt stetig, ebenso wie neue, durch jeden weiteren Puls des Pump-Laserstrahls generierte Defektniveaus. Dies führt letztendlich zu einer ausreichenden Absorption des ESA-Laserstrahls für den Schichtabtrag, auch bei geringeren F_{Pump} oder F_{ESA} . Ist die Schicht im hochintensiven Zentrum der Laserstrahlen erst einmal entfernt, tragen die weiteren Pulse in immer geringerem Maße zur stetigen Verbreiterung der Abtragsspur bei. Der Pump-Laserstrahl erzeugt die höchste Fehlstellenkonzentration an der ZnO-Luft-Grenzfläche, da dieser hier noch unabgeschwächt und damit mit dem höchsten

F_{Pump} einstrahlt. Dadurch kann die Spur bei nachfolgenden Pulsen auch noch bei niedrigeren F_{Pump} oder F_{ESA} weiter verbreitert werden, als dies beim I - P -Regime möglich wäre. Die F_{Pump} -abhängigen Werte von D^2 bei den energetisch zu den entsprechenden F_{th}^{ESA} nächstgelegenen F_{ESA} sind in Abb. 39 analog zur Generierung von Abtragsspots im I - P -Regime (Abb. 26b-e) dargestellt. Hier zeigt sich ebenfalls bei allen λ_{ESA} ein beinahe linearer D^2 -Abfall mit sinkendem F_{Pump} . Bei abgeschwächten F_{Pump} wird der Abfall jedoch im Vergleich zum I - P -Regime flacher, was ebenfalls auf den zunehmenden Einfluss eines beginnenden Einzelstrahlabtrags aufgrund der verwendeten F_{ESA} nahe der entsprechenden F_{5th}^{ESA} hindeutet. Dies bestätigt wiederum die Notwendigkeit der Verwendung einer ausreichend zur entsprechenden Schwellfluenz abgeschwächten Pulsfluenz, um eine Ablation durch die einzelnen Laserstrahlen zu unterbinden.

Analog zur ESA-basierten Zweistrahlablation von Spotstrukturen ist ebenfalls bei Linienstrukturen die Bestimmung der effektiven und relativen Strahldurchmesser $2w_f^{eff}$ und $2w_f^{rel}$ (Abs. 6.2) mithilfe der Anstiege der linearen Regressionsgeraden mittels Gl. (27) und (28) möglich (Tab. A12). Hierbei sei jedoch noch einmal angemerkt, dass dabei erneut die über das statische 5 - P -Regime ermittelten Daten der Einzelstrahlabtragungsschwellen (Abb. 25, Tab A3) zur Berechnung verwendet wurden und daher nur eine erste Näherung und grobe Abschätzung der Werte erlauben. Die Ergebnisse sind jedoch erneut mit den generierten Spotstrukturen im I - P -Regime vergleichbar (Tab. 7, A4). Die F_{Pump} - und λ_{ESA} -abhängigen Schwankungen sind bei den linienförmigen Abträgen jedoch erneut schwächer ausgeprägt. Beim ersten Puls beider Laser spielt der Einfluss der erhöhten Anzahl an für die Absorption des ESA-Laserstrahls zur Absorption nutzbaren Defektniveaus und ein potenzieller Mangel an durch den Pump-Laserstrahl optisch angeregter Elektronen, noch eine entscheidende Rolle für die abgetragenen Fläche. Mit steigender Pulszahl schwächt sich dieser Einfluss der gesteigerten D^2 -Werte jedoch stetig ab.

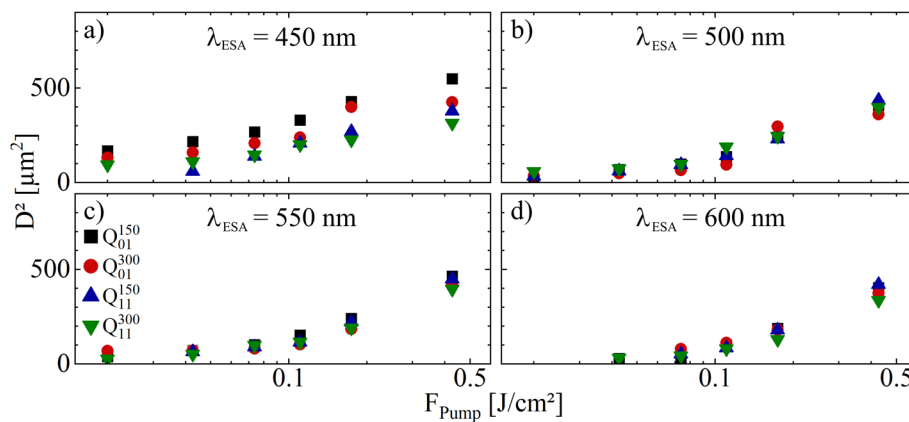


Abbildung 39: F_{Pump} -Abhängigkeit der ESA-basierten Ablation. F_{ESA} direkt unterhalb der entsprechenden F_{5th}^{ESA} aus Abb. 38 sind semilogarithmisch über die jeweils verwendeten F_{Pump} aufgetragen bei **a)** $\lambda_{ESA} = 450$, **b)** 500, **c)** 550 und **d)** 600 nm.

Im Zentrum der Laserstrahlen tragen die ersten Pulse die Schicht bereits vollständig ab und die Breite der Abtragspur steigt dann nur verhältnismäßig gering bei den für den ESA-basierten Abtragsprozess effizienteren Parametern (z.B. $\lambda_{ESA} = 450$ nm gegenüber $\lambda_{ESA} = 600$ nm). Neben dem effektiven Fokussdurchmesser wird durch Gl. (27) ebenfalls die Bestimmung der effektiven ESA-basierte Abtragsschwellfluenz F_{th}^{eff} bei Linienstrukturen ermöglicht. Diese kann erneut über den Schnittpunkt der linearen Regressionsgeraden (Abb. 38) der bei unterschiedlichen F_{ESA} generierten D^2 -Werte für ein konstantes F_{Pump} bei $D^2 = 0$ ermittelt werden (Tab. A12). Damit wird ebenfalls die Bestimmung der Effizienzsteigerung (Abs. 6.3) des ESA-basierten Linienabtrags mit den Einzelstrahlabträgen im 5-P-Regime (Abb. 20) mittels Gl. (29) ermöglicht.

Die in Abb. 40 aufgetragenen und in Tab. A13 aufgelisteten AE -Werte weisen eine stark λ_{ESA} -abhängige Effizienzsteigerung auf, wie dies bereits bei den Ergebnissen der Spotstrukturen beobachtet wurde (Abb. 28, Tab. A6). Die Streuung der AE -Werte innerhalb der Proben und verwendeten λ_{ESA} ist jedoch geringer. Unter Verwendung von $\lambda_{ESA} = 450$ nm ergibt sich für $F_{Pump} = 0.43$ J/cm² aufgrund der Nähe zu $F_{5th}^{Pump} = 0.47 - 0.52$ J/cm² kaum eine Effizienzsteigerung und der Bereich potenziell verbesserter AE -Werte ist daher von vornherein eingeschränkt. Bei den Proben Q_{01}^{300} , Q_{11}^{150} und Q_{11}^{300} wurde die höchste Effizienz unter Verwendung von $F_{Pump} = 0.17$ J/cm² erzielt und AE verschlechtert sich mit sinkender Fluenz rapide. Bereits bei $F_{Pump} = 0.07$ J/cm² ergeben sich Werte von $AE > 1$ und damit ist hier bereits der Pump-Einzelstrahlabtrag effizienter als die ESA-basierte Zweistrahlbearbeitung. Probe Q_{01}^{150} weist erneut die höchste Effizienz mit $AE \approx 0.4$ unter Verwendung von $F_{Pump} = 0.11$ J/cm² auf und selbst bei $F_{Pump} = 0.04$ J/cm² ergeben sich noch Werte von $AE < 1$. Die übrigen Proben generieren hier bereits eine unzureichende Anzahl an Datenpunkte für eine Interpolation. Dieses beinahe identische Verhalten zum Spotabtrag setzt sich mit steigenden λ_{ESA} fort, bei denen AE stark ansteigt und bei den verwendeten Parametern kaum noch eine Effizienzsteigerung erlaubt.

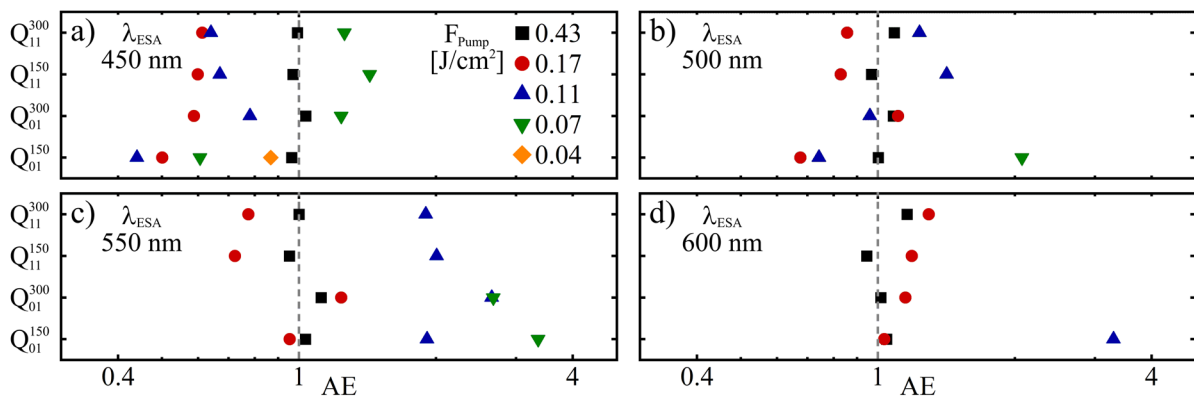


Abbildung 40: Abtragseffizienz der ESA-basierten Zweistrahlbearbeitung von Linienstrukturen (Gl. 29) im Vergleich zum statischen 5-P-Regime bei variablen F_{Pump} und a) $\lambda_{ESA} = 450$, b) 500, c) 550 und d) 600 nm.

Großflächige zweidimensionale ESA-basierte Strukturierung

Nachdem die nulldimensionale Spotgenerierung und eindimensionale Linienerzeugung mittels ESA-basierter Zweistrahlbearbeitung detailliert untersucht wurden, wird in diesem Abschnitt die Möglichkeit einer zweidimensionalen großflächigen Strukturierung der ZnO-Schicht demonstriert. Hierbei wird auf die umfangreiche Auswirkung der Bearbeitungsparameter auf den Abtrag weitestgehend verzichtet und ausschließlich die prinzipielle Eignung des ESA-Bearbeitungsprozesses am Beispiel der Probe Q_{11}^{300} demonstriert. Zur flächigen Strukturierung wurden die Erkenntnisse des Linienabtrags verwendet und durch definierte Verschiebung der Probe in z-Richtung (Abs. 3.2.3) während der Bearbeitung ein flächiger Schichtabtrag generiert.

Die Erzeugung 160 μm langer und 120 μm breiter Flächen wurden in Abb. 41 beispielhaft für einen ausgewählten Parametersatz von $F_{Pump} = 0.17 \text{ J/cm}^2$ in Kombination mit $F_{ESA} = 1.19 \text{ J/cm}^2$ unter Verwendung von $\lambda_{ESA} = 450 \text{ nm}$ bei einem Pulsversatz von $\Delta t = 50 \text{ ns}$ demonstriert. Diese gewählten Pulsfluenzen entsprechen dabei nicht den Parametern die den stärksten Abtrag und damit größten D^2 generieren, sondern ermöglichen damit eine gesteigerte Effizienz des ESA-basierten Zweistrahlabtrags und einen direkten Vergleich mit den in Abs. 6.4 untersuchten Spotabträgen bei zeitlich variablem Pulsversatz. Im Vergleich zu den Linienstrukturen in Abb. 37 wurde der Pulsversatz mit $\Delta t = 50 \text{ ns}$ ausgewählt, da hiermit der Einfluss thermischer Faktoren beim Abtragsprozess in Bereich IV (Abb. 29a) und somit die Schmelzbildung minimiert wurde.²⁴⁷ Dies verbessert die Qualität der abgetragenen Strukturen und verringert die Verunreinigung der Oberfläche mit wiedererstartem ZnO.

Wie bereits beim Versatz der einzelnen Pulse in x-Richtung bei der Generierung von Linienstrukturen, muss für einen homogenen Abtrag eine optimale Spurüberlagerung gewählt werden. Mithilfe des lateralen Spurversatzes in z-Richtung (Δz) wird die effektive Pulsanzahl jedes Lasers für den Fall des zweidimensionalen flächigen Abtrages hierbei über

$$N_{eff}^{2D} = \frac{\pi \cdot w_f^2}{\Delta x \cdot \Delta z} \quad (31)$$

bestimmt.²⁶² Die bereits beim Linienabtrag verwendeten $\Delta x = 1 \mu\text{m}$ kommen auch beim flächigen Abtrag zum Einsatz. Unter Verwendung von $\Delta z = 20 \mu\text{m}$ wird noch keine Überlagerung der abgetragenen Spuren ermöglicht (Abb. 41f,g) und damit entspricht $N_{eff} \approx N_{eff}^{2D} \approx 20$ Pulse. Bei einer Verringerung des Spurbabstandes auf $\Delta z = 15 \mu\text{m}$ (Abb. 41f) gehen die Strukturen bereits stellenweise ineinander über und bei $\Delta z = 10 \mu\text{m}$ wird eine durchgängig abgetragene Fläche mit einigen wenigen Inhomogenitäten zwischen den einzelnen Abtrags Spuren generiert, die durch eine Reduzierung auf $\Delta z = 7.5 \mu\text{m}$ weitestgehend eliminiert wurden (Abb. 41b,c).

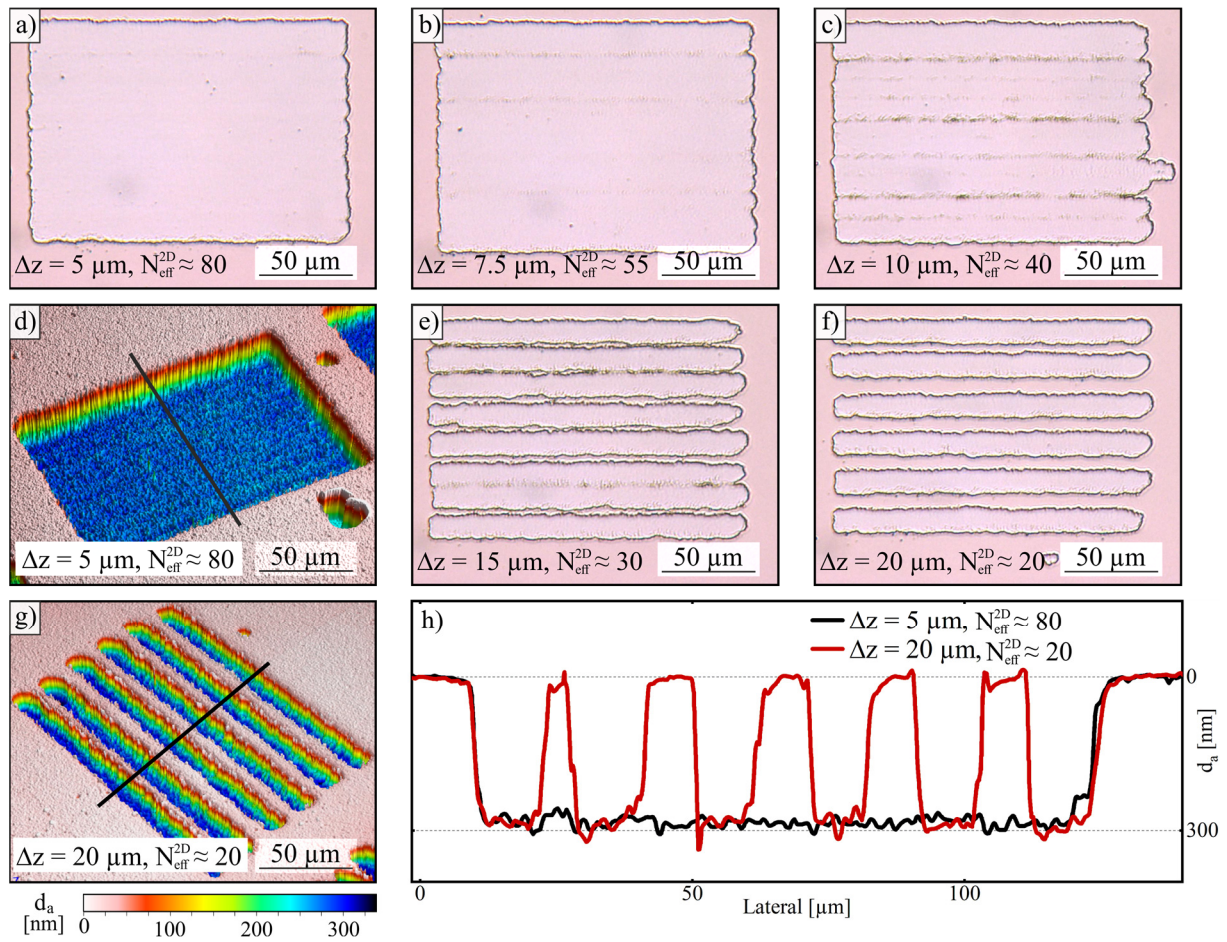


Abbildung 41: Flächige ESA-basierte Zweistrahlstrukturierung von Probe Q_{11}^{300} mit **a)** $\Delta z = 5 \mu\text{m}$, **b)** $7.5 \mu\text{m}$, **c)** $10 \mu\text{m}$, **e)** $15 \mu\text{m}$ und **f)** $20 \mu\text{m}$ bei $F_{Pump} = 0.17 \text{ J/cm}^2$ in Kombination mit $F_{ESA} = 1.19 \text{ J/cm}^2$ bei $\Delta t = 50 \text{ ns}$ (zweidimensionalen Aufnahmen im Durchlicht). Die dreidimensionalen Aufnahmen entsprechen **d)** $\Delta z = 5$ und **g)** $20 \mu\text{m}$ mit **h)** entlang der Linien in **d)** und **g)** verlaufenden Profilschnitte.

Bei einem Spurversatz von $\Delta z = 5 \mu\text{m}$ (Abb. 41a,d) wird schließlich eine homogen abgetragene Fläche generiert und zusätzliche verringerte Δz ergaben bei den gewählten Parametern keine Verbesserung der Abtragsqualität. Die dreidimensionalen Aufnahmen und entsprechenden Tiefenprofile (Abb. 41d,g,h) zeigen deutlich die homogene und vollständige Ablation der gesamten Schicht sowie die Unterdrückung von wiedererstartem ZnO aufgrund des erhöhten Pulsversatzes auf $\Delta t = 50 \text{ ns}$ und des damit verbundenen verringerten Wärmeeinflusses beim ESA-basierten Zweistrahlabtrag.

Damit konnte die zweidimensionale ESA-basierte Flächenstrukturierung demonstriert werden, die somit beliebige laterale Schichtabträge ermöglicht. Die Verwendung eines automatisierten lateralen Verfahrensystems in Kombination mit höheren Pulsfolgefrequenzen könnte dabei die Präzision der Bearbeitung weiter erhöhen, signifikant beschleunigen und den Prozess aufgrund der somit potenziell ermöglichten Skalierung wirtschaftlich und damit industriell einsetzbar machen.

7 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die laserbasierte Zweistrahlbearbeitung von Halbleiterdünnschichten unter Ausnutzung einer Excited State Absorption (ESA) untersucht. Hierzu wurden kristalline nm-dünne ZnO-Schichten auf kristalline Quarz-Substrate unterschiedlicher Kristallorientierung, kristalline Saphir- und amorphe Quarzglas-Substrate gesputtert und detailliert analysiert. Der Bearbeitungsprozess basiert auf der Kombination eines Anregungs-Laserpulses (Pump-Puls) mit einer Photonenenergie E_P , die die optische Bandlückenenergie E_{BL} übersteigt. Es konnte gezeigt werden, dass mit dem entwickelten Zweistrahl Aufbau die transiente Absorptionssteigerung eines zeitlich und räumlich optimal auf den Pump-Puls justierten zweiten Laserpulses mit $E_P < E_{BL}$ induziert wird, der ohne vorherige Pump-Anregung keine Einphotonenabsorption von Elektronen aus dem Grundzustand in das Leitungsband (LB) erlauben würde.

Ein Schwerpunkt der Untersuchungen war die Entwicklung eines Modells zur detaillierten Beschreibung des ESA-basierten Zweistrahlbearbeitungsprozesses in Abhängigkeit der Pulsfluenzen beider Laser zur Ermittlung optimaler Bearbeitungsparameter. Anhand des Einflusses unterschiedlicher ESA-Laserwellenlängen im Bereich von $\lambda_{ESA} = 410 - 600$ nm auf den Schichtabtrag wurde gezeigt, dass neben LB-Elektronen vor allem die Art und Konzentration von Defektniveaus einen weitreichenden Einfluss auf den ESA-Bearbeitungsprozess ausüben. Diese energetisch zwischen VB und LB gelegenen Energieniveaus werden dabei durch Relaxation von angeregten LB-Elektronen nach optischer Pump-Anregung mit Ladungsträgern besetzt. Unter Verwendung des ESA-Lasers wird somit anschließend die Absorption dieser Defektniveau-Ladungsträger in das LB induziert und über diese zusätzlich eingebrachte Energie die ESA-basierte Zweistrahlbearbeitung der ZnO-Dünnschicht ermöglicht. Da beide Laser unter deren Abtragsschwellen betrieben wurden, führte ausschließlich die Kombination der Laserpulse zum Schichtabtrag.

Es wurde gezeigt, dass $\lambda_{ESA} = 450$ nm den effektivsten ESA-basierten Zweistrahlablationsprozess erlaubt. Dieser wird dabei durch die größten generierten Ablationsspot und den breitesten für die ESA-basierte Ablation nutzbaren Fluenzbereich charakterisiert. Es zeigte sich, dass aufgrund der erhöhten E_P die Verwendung der größten Anzahl an Defektniveaus für die ESA in das LB ermöglicht wird, ohne selbst bereits eine Pump-Puls-unabhängige Einphotonenabsorption der ESA-Strahlung zu ermöglichen. Dies wurde unter Verwendung von $\lambda_{ESA} = 410$ nm und damit zusätzlich gesteigerter E_P demonstriert, bei der sich eine inhomogene und unkontrollierte Ablation der Schicht sowie eine Beschädigung des Substrates zeigte.

Mithilfe der pulsfrequenzabhängigen Schichtablation und dem Verhältnis zu den entsprechenden Schwellfluenzen des Pump- und ESA-Lasers wurde ein Modell entwickelt, das eine Abschätzung der Effizienzsteigerung des ESA-basierten Zweistrahlprozesses gegenüber der notwendigen Pulsenergie bei der Einzelstrahlbearbeitung erlaubt. Dabei spielt die Schichtdicke d_L eine entscheidende Rolle, da diese den Bereich optischer Anregung und anschließender ESA-Bearbeitung beeinflusst. Bei der Ablation von Schichten mit d_L im Bereich von 150 – 300 nm zeigte sich, dass dünnere Schichten eine effizientere Bearbeitung erlauben, da hierbei der optisch angeregte Bereich lokal stärker eingeschränkt ist und eine geringere Menge an Material abgetragen werden muss. Eine Effizienzsteigerung von $> 50\%$ gegenüber dem Einzelstrahlabtrag wurde anhand der ZnO-Schichten auf kristallinen Quarzsubstraten demonstriert. Hierbei zeigte sich, dass die Pulsfrequenz der optischen Pump-Anregung für eine optimale Effizienzsteigerung bei der ESA-basierten Zweistrahlanregung und gleichzeitiger Unterdrückung unabhängiger Ablation durch die einzelnen Laserpulse, eine Abschwächung im Bereich von $\approx 20 - 30\%$ der Laserschwellfluenz des Pump-Lasers aufweisen sollte.

Bei der ESA-basierten Bearbeitung dünner Schichten im Bereich der optischen Eindringtiefe des Pump-Lasers konnte am Beispiel von $d_L = 50$ nm keine kontrollierte und qualitativ hochwertige Strukturierung ohne Substratbeschädigung generiert werden. Die an der Dünnschicht-Substrat-Grenzfläche erhöhte Fehlstellenkonzentration führt zu einer verstärkten thermischen Belastung des Schicht-Substratverbundes und somit ausschließlich inhomogenem ESA-basierten Schichtabtrag bei verminderter Oberflächenqualität.

Ein weiterer Schwerpunkt war die detaillierte zeitliche Analyse des Ablationsprozesses während der ESA-Bearbeitung. Dafür wurde ein Modell entwickelt, das den Einfluss der zeitlichen Optimierung des Pulsversatzes Δt und damit die Steuerung der während der Strukturierung involvierten Wärme ermöglicht. Es wurde festgestellt, dass die höchsten Abträge nicht bei vollständiger zeitlicher Pulsüberlagerung generiert werden, sondern bei einem um wenige ns zeitversetzt zum Pump-Puls auftreffenden ESA-Puls. Dabei zeigte sich, dass aufgrund der gegenläufigen Bestrahlung der Probe der Pump-Puls an der Schicht-Luft-Grenzfläche freie Ladungsträger und eine Temperaturerhöhung der Schichtoberfläche erzeugt. Für die optimale Ausnutzung der Pulsenergie sollte der Pulsversatz schichtdickenabhängig so gewählt werden, dass sich die induzierte Wärme und Ladungsträgerkonzentration im abzutragenden Bereich der Schicht verteilt und vor allem die Dünnschicht-Substrat-Grenzfläche erreicht. Auf diese Weise werden ideale Bedingungen für eine vollständige und homogene Schichtablation ohne Substratbeschädigung für den auf die Schicht-Substrat-Grenzfläche treffenden ESA-Laserpuls geschaffen.

Durch einen definierten Pulsversatz wurde ebenfalls der partielle Schichtabtrag demonstriert. Weiterhin führte eine Erhöhung der Δt -Werte zu einer Qualitätsverbesserungen der generierten Strukturen. Aufgrund der verringerten thermischen Belastung bei steigendem zeitlichen Pulsversatz wird die Schmelzbildung unterdrückt, da die durch den Pump-Puls induzierte Wärme aus der Bearbeitungszone diffundiert. Dadurch wird der Einfluss der Temperaturerhöhung während des ESA-basierten Zweistrahlsprozesses und die temperaturbedingt abgesenkte Schwellfluenz minimiert. Unter Ausnutzung langlebiger Defektniveaus wurde nachgewiesen, dass selbst bei $\Delta t > 1 \mu\text{s}$ noch definierte ESA-basierte Schichtabträge erzielt werden können, die entsprechend kaum noch von der initialen Erwärmung durch den Pump-Puls überlagert werden und damit ausschließlich über die ESA der in Defektniveaus generierten Elektronen ablaufen.

Neben Spotstrukturen konnten auch Linien und flächige Abträge generiert werden, indem der Laserbearbeitung eine gleichmäßige definierte laterale Bewegung überlagert wurde. Zukünftig könnte für potenzielle industrielle Anwendungen die Bearbeitungsgeschwindigkeit und damit die Skalierbarkeit des ESA-basierten Strukturierungsprozesses beliebiger zweidimensionaler Strukturen weiter gesteigert werden, indem die Pulsfolgefrequenz erhöht wird. Darüber hinaus würde der Einsatz von Scannern zur Auslenkung der Laserstrahlen eine Steigerung der Präzision und Reproduzierbarkeit sowie die vereinfachte und schnellere Positionierung ermöglichen.

Ein weiterer Aspekt zukünftiger Untersuchungen ist die Anwendung des ESA-Prozesses auf unterschiedliche Halbleiter oder Dielektrika mit breiterer Bandlücke. Hierbei könnte die Mehrphotonenabsorption des Pump-Lasers für die Bearbeitung innerhalb des Materials genutzt oder durch einen Mehrphotonenprozess des ESA-Lasers die Einzelstrahlabsorption an Defekten minimiert und somit der nutzbare Pulsflussbereich erweitert werden. Die Mehrphotonenabsorption ist ebenfalls für ZnO von Interesse, da hierbei auch langwelligere Strahlung zum Einsatz kommen könnte, wie beispielsweise die Fundamentalwellenlängen vieler weit verbreiteter und damit kostengünstiger Halbleiter- oder Festkörperlaser im infraroten Spektralbereich.

Darüber hinaus hat die ESA-Bearbeitung dotierter Systeme großes Potenzial, da anstelle von Defekten definierte und langlebige Dotierungsniveaus oder Farbzentren variabler Konzentration für den ESA-Prozess genutzt werden können. Die Energieniveaus sind weithin erforscht und zusätzlich ermöglichen sie die effektive Unterdrückung thermischer Prozesse. Somit können neben der Anregung ausgehend von Dotandenniveaus in das Leitungsband auch potenziell Niveau-Niveau-Übergänge genutzt werden, was einen essenziellen Schritt zur Demonstration der „Stimulated Emission Depletion“-basierten Bearbeitung zur Einschränkung des Abtragsvolumens unterhalb des Abbe-Limits darstellt, welches bereits theoretisch beschrieben wurde.^{93,98}

8 Literaturverzeichnis

- 1 T. MANOURAS UND P. ARGITIS: High sensitivity resists for EUV lithography: A review of material design strategies and performance results. *Nanomaterials* **10** (2020) 1593.
- 2 V. R. MANFRINATO, L. ZHANG, D. SU, H. DUAN, R. G. HOBBS, E. A. STACH UND K. K. BERGGREN: Resolution limits of electron-beam lithography toward the atomic scale. *Nano Lett.* **13** (2013) 1555-1558.
- 3 D. P. SANDERS: Advances in patterning materials for 193 nm immersion lithography. *Chem. Rev.* **110** (2010) 321-360.
- 4 C. LUO, C. XU, L. LV, H. LI, X. HUANG UND W. LIU: Review of recent advances in inorganic photoresists. *RDC Adv.* **10** (2020) 8385-8395.
- 5 M. DOMONKOS, P. DEMO UND A. KROMKA: Nanosphere lithography for structuring polycrystalline diamond films. *Crystals* **10** (2020) 118.
- 6 J. W. PARK, B. H. KANG UND H. J. KIM: A review of low-temperature solution-processed metal oxide thin-film transistors for flexible electronics. *Adv. Funct. Mater.* **30** (2020) 1904632.
- 7 J. RAMANUJAM, D. M. BISHOP, T. K. TODOROV, O. GUNAWAN, J. RATH, R. NEKOVEI, E. ARTEGANI UND A. ROMEO: Flexible CIGS, CdTe and a-Si:H based thin film solar cells: A review. *Prog. Mater. Sci.* **110** (2020) 100619.
- 8 B. WANG: The future of manufacturing: a new perspective. *Engineering* **4** (2018) 722-728.
- 9 M. SALAH, P. MURPHY, C. HALL, C. FRANCIS, R. KERR UND M. FABRETTO: Pure silicon thin-film anodes for lithium-ion batteries: A review. *J. Power Sources* **414** (2019) 48-67.
- 10 D.-S. WUU: Special Issue Editorial: Functional Oxide Based Thin-Film Materials. *Crystals* **10** (2020) 195.
- 11 J. E. E. BAGLIN: Ion beam nanoscale fabrication and lithography – A review. *Appl. Surf. Sci.* **258** (2012) 4103-4111.
- 12 H. HE, F. FOROUZAN, J. VOLPP, S. M. ROBERTSON UND E. VUORINEN: Microstructure and mechanical properties of laser-welded DP steels used in the automotive industry. *Materials* **14** (2021) 456.
- 13 K.-M. HONG UND Y. C. SHIN: Prospects of laser welding technology in the automotive industry: A review. *J. Mater. Process. Technol.* **245** (2017) 46-69.
- 14 L. A. DOBRZAŃSKI UND A. D. DOBRZAŃSKA-DANIKIEWICZ: Applications of Laser Processing of Materials in Surface Engineering in the Industry 4.0 Stage of the Industrial Revolution. *Mater. Perform. Charact.* **8** (2019) 1091-1129.
- 15 M. SCHMIDT, M. MERKLEIN, D. BOURELL, D. DIMITROV, T. HAUSOTTE, K. WEGENER, L. OVERMEYER, F. VOLLERTSEN UND G. N. LEVY: Laser based additive manufacturing in industry and academia. *CIRP Ann. Manuf. Technol.* **66** (2017) 561-583.

- 16 G. D. GAUTAM UND A. K. PANDEY: Pulsed Nd:YAG laser beam drilling: A review. *Opt. Laser Technol.* **100** (2018) 183-215.
- 17 N. M. FRIED UND P. B. IRBY: Advances in laser technology and fibre-optic delivery systems in lithotripsy. *Nat. Rev. Urol.* **15** (2018) 563-573.
- 18 A. HU: *Laser Micro-Nano-Manufacturing and 3D Microprinting*. Springer: Cham (2020).
- 19 J. BONSE UND A. F. LASAGNI: Laser micro-and nano-material processing – Part 1. *Adv. Opt. Technol.* **9** (2020) 7-9.
- 20 A. F. LASAGNI UND J. BONSE: Laser micro-and nano-material processing – Part 2. *Adv. Opt. Technol.* **9** (2020) 111-112.
- 21 C.-M. LEE, W.-S. WOO, D.-H. KIM, W.-J. OH UND N.-S. OH: Laser-assisted hybrid processes: A review. *Int. J. Precis. Eng. Man.* **17** (2016) 257-267.
- 22 C.-Z. NING: Semiconductor nanolasers and the size-energy-efficiency challenge: a review. *Adv. Photon.* **1** (2019) 014002.
- 23 J. MA, Z. QIN, G. XIE, L. QIAN UND D. TANG: Review of mid-infrared mode-locked laser sources in the 2.0 μm – 3.5 μm spectral region. *Appl. Phys. Rev.* **6** (2019) 021317.
- 24 W. ZHOU, D. BRIDGES, R. LI, S. BAI, Y. MA, T. HOU UND A. HU: Recent progress of laser micro-and nano manufacturing. *Sci. Lett. J.* **5** (2016) 228.
- 25 T. CHEN, G. ZHANG, Y. WANG, X. LI, R. STOIAN UND G. CHENG: Reconstructing of embedded high-aspect-ratio nano-voids generated by ultrafast laser bessel beams. *Micromachines* **11** (2020) 671.
- 26 S. AHN, J. CHOI, J. NOH UND S.-H. CHO: High aspect ratio nanoholes in glass generated by femtosecond laser pulses with picosecond intervals. *Opt. Lasers Eng.* **101** (2018) 85-88.
- 27 C. MACK: *Fundamental Principles of Optical Lithography: The Science of Microfabrication*. Wiley: Chichester (2008).
- 28 H. J. EICHLER UND J. EICHLER: *Laser: Bauformen, Strahlführung, Anwendungen*. Springer: Berlin (2010).
- 29 M. N. ZERVAS UND C. A. CODEMARD: High power fiber lasers: a review. *IEEE J. Sel. Top. Quant.* **20** (2014) 219-241.
- 30 J. MEIJER: Laser beam machining (LBM), state of the art and new opportunities. *J. Mater. Process. Technol.* **149** (2004) 2-17.
- 31 K. FLAMM: Measuring Moore's Law: Evidence from Price, Cost, and Quality Indexes. *NBER Work Pap Ser* **24553** (2018) 1-46.
- 32 B. TURKOT, S. CARSON UND A. LIO: Continuing Moore's law with EUV lithography. In *IEEE Int. Electron Devices Meeting (IEDM)*, San Francisco (2017) 14.41-43.

- 33 L. LIEBMANN, A. CHU UND P. GUTWIN: The daunting complexity of scaling to 7nm without EUV: Pushing DTCO to the extreme. In *Design-Process-Technology Co-optimization for Manufacturability IX*, San Jose (2015) 942702.
- 34 A. MALLIK, W. VANSUMERE, J. RYCKAERT, A. MERCHA, N. HORIGUCHI, S. DEMUYNCK, J. BÖMMELS, T. ZSOLT, G. VANDENBERGHE, K. RONSE, A. THEAN, D. VERKEST, H. LEBON UND A. STEEGEN: The need for EUV lithography at advanced technology for sustainable wafer cost. In *Extreme Ultraviolet (EUV) Lithography IV*, San Jose (2013) 86792Y.
- 35 R. RADOJCIC: *More-than-Moore 2.5 D and 3D SiP Integration*. Springer: Cham (2017).
- 36 F. LIU, G. KHURANA, R. ZHANG, A. WATANABE, B. H. DEPROSPO, C. NAIR, R. R. TUMMALA UND M. SWAMINATHAN: Innovative Sub-5- μm Microvias by Picosecond UV Laser for Post-Moore Packaging Interconnects. *IEEE Trans. Compon. Packaging Manuf. Technol.* **9** (2019) 2016-2023.
- 37 H. RIDDERBUSCH UND T. GRAF: Saturation of 1047- and 1064-nm Absorption in Cr^{4+} :YAG Crystals. *IEEE J. Quantum Electron.* **43** (2007) 168-173.
- 38 Z. BURSHEIN, P. BLAU, Y. KALISKY, Y. SHIMONY UND M. KIKTA: Excited-state absorption studies of Cr^{4+} ions in several garnet host crystals. *IEEE J. Quantum Electron.* **34** (1998) 292-299.
- 39 M. DING UND D. CHEN: Lanthanide Ions Doped Upconversion Nanomaterials: Synthesis, Surface Engineering, and Application in Drug Delivery, In *Nanoarchitectonics for Smart Delivery and Drug Targeting*. William Andrew: Amsterdam (2016) 227-260.
- 40 K. SUGIOKA, M. MEUNIER UND A. PIQUÉ: *Laser precision microfabrication*. Springer: Heidelberg (2010).
- 41 J. D. MUSGRAVES, J. HU UND L. CALVEZ: *Springer Handbook of Glass*. Springer: Cham (2019).
- 42 S. HUNKLINGER: *Festkörperphysik*. Oldenbourg: München (2007).
- 43 S. KÜCK, L. FORNASIERO, E. MIX UND G. HUBER: Excited state absorption and stimulated emission of Nd^{3+} in crystals. Part I: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAlO_3 , and Y_2O_3 . *Appl. Phys. B* **67** (1998) 151-156.
- 44 A. DJURIŠIĆ, A. M. C. NG UND X. CHEN: ZnO nanostructures for optoelectronics: material properties and device applications. *Prog. Quant. Electron.* **34** (2010) 191-259.
- 45 K. OGATA, K. SAKURAI, S. FUJITA, S. FUJITA UND K. MATSUSHIGE: Effects of thermal annealing of ZnO layers grown by MBE. *J. Cryst. Growth* **214** (2000) 312-315.
- 46 M. A. BORYSIEWICZ: ZnO as a functional material, a review. *Crystals* **9** (2019) 505.
- 47 J. HAN, F. FAN, C. XU, S. LIN, M. WEI, X. DUAN UND Z. L. WANG: ZnO nanotube-based dye-sensitized solar cell and its application in self-powered devices. *Nanotechnology* **21** (2010) 405203.

- 48 Z. JIANG, S. SOLTANIAN, B. GHOLAMKHAH, A. ALJAAFARI UND P. SERVATI: Light-soaking free organic photovoltaic devices with sol-gel deposited ZnO and AZO electron transport layers. *RDC Adv.* **8** (2018) 36542-36548.
- 49 E. S. LEONG, S. F. YU, M. CHONG, O. TAN UND K. PITA: Metal-oxide-SiO₂ composite ZnO lasers. *IEEE Photon. Technol. Lett.* **17** (2005) 1815-1817.
- 50 S. CHOI UND I. AHARONOVICH: Zinc oxide nanophotonics. *Nanophotonics* **4** (2015) 437-458.
- 51 X. ZHANG, I. SUEMUNE, H. KUMANO, Z. YAO UND S. HUANG: Room temperature ultraviolet lasing action in high-quality ZnO thin films. *J. Lumin.* **122** (2007) 828-830.
- 52 D. K. SHARMA, S. SHUKLA, K. K. SHARMA UND V. KUMAR: A review on ZnO: Fundamental properties and applications. *Mater. Today Proc.* **10** (2020) 1-8.
- 53 B. LIU, Z. WANG, Y. DONG, Y. ZHU, Y. GONG, S. RAN, Z. LIU, J. XU, Z. XIE UND D. CHEN: ZnO-nanoparticle-assembled cloth for flexible photodetectors and recyclable photocatalysts. *J. Mater. Chem.* **22** (2012) 9379-9384.
- 54 C. B. ONG, L. Y. NG UND A. W. MOHAMMAD: A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: synthesis, mechanisms and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **81** (2018) 536-551.
- 55 H. MORKOÇ UND Ü. ÖZGÜR: *Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology*. Wiley-VCH: Weinheim (2008).
- 56 Ü. ÖZGÜR, Y. I. ALIVOV, C. LIU, A. TEKE, M. RESHCHIKOV, S. DOĞAN, V. AVRUTIN, S.-J. CHO UND MORKOÇ: A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 041301001-041301103.
- 57 S. VYAS: A short review on properties and applications of ZnO based thin film and devices. *Johnson Matthey Technol. Rev.* (2020) 202-218.
- 58 A. K. DUBEY UND V. YADAVA: Laser beam machining – A review. *Int. J. Mach. Tools Manuf.* **48** (2008) 609-628.
- 59 A. K. DUBEY UND V. YADAVA: Experimental study of Nd:YAG laser beam machining – An overview. *J. Mater. Process. Technol.* **195** (2008) 15-26.
- 60 W. SCHULZ, U. EPELT UND R. POPRAWA: Review on laser drilling I. Fundamentals, modeling, and simulation. *J. Laser Appl.* **25** (2013) 0120061-0120617.
- 61 J. ZHANG, B. SONG, Q. WEI, D. BOURELL UND Y. SHI: A review of selective laser melting of aluminum alloys: Processing, microstructure, property and developing trends. *J. Mater. Sci. Technol.* **35** (2019) 270-284.
- 62 A. RIVEIRO, A. L. MAÇON, J. DEL VAL, R. COMESAÑA UND J. POU: Laser surface texturing of polymers for biomedical applications. *Front. Phys.* **6** (2018) 1-16.

- 63 M. KANG, L. SISKEN, J. COOK, C. BLANCO, M. C. RICHARDSON, I. MINGAREEV UND K. RICHARDSON: Refractive index patterning of infrared glass ceramics through laser-induced vitrification. *Opt. Mater. Express* **8** (2018) 2722-2733.
- 64 M. QASIM, M. S. WISMER, M. AGARWAL UND V. S. YAKOVLEV: Ensemble properties of charge carriers injected by an ultrashort laser pulse. *Phys. Rev. B* **98** (2018) 214304.
- 65 D. MÖNCKE, J. JUSTI, L. D. SILVA UND A. C. M. RODRIGUES: Long-term stability of laser-induced defects in (fluoride-) phosphate glasses doped with W, Mo, Ta, Nb and Zr ions. *J. Non-Cryst. Solids* **498** (2018) 401-414.
- 66 L. SKUJA, H. HOSONO UND M. HIRANO: Laser-induced color centers in silica. In *Laser-Induced Damage in Optical Materials*, Boulder (2000) 155-168.
- 67 E. KOTOMIN UND A. POPOV: Radiation-induced point defects in simple oxides. *Nucl. Instrum. Meth. B* **141** (1998) 1-15.
- 68 K. SUGIOKA: Hybrid femtosecond laser three-dimensional micro-and nanoprocessing: a review. *Int. J. Extreme Manuf.* **1** (2019) 012003.
- 69 S. SUNDARAM UND E. MAZUR: Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses. *Nat. Mater.* **1** (2002) 217-224.
- 70 L. FRITZKY UND D. LAGUNOFF: Advanced methods in fluorescence microscopy. *Anal. Cell. Pathol.* **36** (2013) 5-17.
- 71 T. A. KLAR, R. WOLLHOFEN UND J. JACAK: Sub-Abbe resolution: from STED microscopy to STED lithography. *Phys. Scr.* **T162** (2014) 014049.
- 72 Y. CAO, Z. GAN, B. JIA, R. A. EVANS UND M. GU: High-photosensitive resin for super-resolution direct-laser-writing based on photoinhibited polymerization. *Opt. Express* **19** (2011) 19486-19494.
- 73 F.-C. CHIU: A review on conduction mechanisms in dielectric films. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2014** (2014) 1-18.
- 74 M. GEDVILAS, J. MIKŠYS, J. BERZINŠ, V. STANKEVIČ UND G. RAČIUKAITIS: Multi-photon absorption enhancement by dual-wavelength double-pulse laser irradiation for efficient dicing of sapphire wafers. *Sci. Rep.* **7** (2017) 1-10.
- 75 M. HUNT, M. TAVERNE, J. ASKEY, A. MAY, A. VAN DEN BERG, Y.-L. D. HO, J. RARITY UND S. LADAK: Harnessing multi-photon absorption to produce three-dimensional magnetic structures at the nanoscale. *Materials* **13** (2020) 761.
- 76 F. KORTE, J. SERBIN, J. KOCH, A. EGBERT, C. FALLNICH, A. OSTENDORF UND B. CHICHKOV: Towards nanostructuring with femtosecond laser pulses. *Appl. Phys. A* **77** (2003) 229-235.
- 77 L. LI UND J. T. FOURKAS: Multiphoton polymerization. *Mater. Today* **10** (2007) 30-37.

- 78 S. HONG-BO UND S. KAWATA: Two-photon laser precision microfabrication and its applications to micro-nano devices and systems. *J. Lightwave Technol.* **21** (2003) 624-633.
- 79 E. ABBE: Beiträge zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung. *Arch. mikr. Anat.* **9** (1873) 413-418.
- 80 T. F. SCOTT, C. J. KLOXIN, D. L. FORMAN, R. R. MCLEOD UND C. N. BOWMAN: Principles of voxel refinement in optical direct write lithography. *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 14150.
- 81 A. C. ASSAFRAO, N. KUMAR, A. J. H. WACHTERS, S. F. PEREIRA UND H. P. URBACH: Experimental and numerical analysis of the super resolution near-field effect on an InSb sample. *Jpn. J. Appl. Phys.* **53** (2014) 042001.
- 82 M. MALINAUSKAS, M. FARSARI, A. PISKARSKAS UND S. JUODKAZIS: Ultrafast laser nanostructuring of photopolymers: A decade of advances. *Phys. Rep.* **533** (2013) 1-31.
- 83 X. GAO, K. YAO, Y. LUO, J. YI, R. QIU, Y. JIANG, Q. ZHOU, S. TANG UND G. ZHOU: Investigation on laser damage probability of fused silica with simultaneous multi-wavelength irradiation. *Plasmonics* **13** (2018) 617-622.
- 84 K. SUGIOKA UND Y. CHENG: Ultrafast lasers – reliable tools for advanced materials processing. *Light Sci. Appl.* **3** (2014) e149.
- 85 K. SUDARSHAN, S. K. GUPTA, K. SONAWANE UND R. KADAM: Room temperature synthesis, concentration quenching study and defect formation in β -Ag₂MoO₄:Dy³⁺-photoluminescence and positron annihilation spectroscopy. *J. Lumin.* **212** (2019) 293-299.
- 86 T. LI, Z. SHEN, Y. SHU, X. LI, C. JIANG UND W. CHEN: Facet-dependent evolution of surface defects in anatase TiO₂ by thermal treatment: implications for environmental applications of photocatalysis. *Environ. Sci. Nano* **6** (2019) 1740-1753.
- 87 H. M. BRETSCHER, Z. LI, J. XIAO, D. Y. QIU, S. REFAELY-ABRAMSON, J. ALEXANDER-WEBBER, A. O. TANO, Y. FAN, G. DELPORT UND C. WILLIAMS: The bright side of defects in MoS₂ and WS₂ and a generalizable chemical treatment protocol for defect passivation. *arXiv: 2002.03956 [cond-mat.mtrl-sci]* (2020).
- 88 R. STOIAN, S. WINKLER, M. HILDEBRAND, M. BOYLE, A. THOSS, M. SPYRIDAKI, E. KOUDOUMAS, N. BULGAKOVA, A. ROSENFELD UND P. TZANETAKIS: Temporal pulse shaping and optimization in ultrafast laser ablation of materials. *MRS Online Proceedings Library* **780** (2003) Y5.1.1-12.
- 89 P. DAGUZAN, P. MARTIN, S. GUIZARD UND G. PETITE: Electron relaxation in the conduction band of wide-band-gap oxides. *Phys. Rev. B* **52** (1995) 17099.
- 90 X. MENG, Y. ZHOU, K. CHEN, R. H. ROBERTS, W. WU, J. F. LIN, R. T. CHEN, X. XU UND Y. WANG: Anisotropic Saturable and Excited-State Absorption in Bulk ReS₂. *Adv. Opt. Mater.* **6** (2018) 1800137.
- 91 S. M. SZE UND K. K. NG: *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley: Hoboken (2006).

- 92 C. J. HAGES, A. REDINGER, S. LEVCENKO, H. HEMPEL, M. J. KOEPER, R. AGRAWAL, D. GREINER, C. A. KAUFMANN UND T. UNOLD: Identifying the real minority carrier lifetime in nonideal semiconductors: A case study of kesterite materials. *Adv. Energy Mater.* **7** (2017) 1700167.
- 93 S. ENGEL, C. WENISCH, S. GRÄF UND F. MÜLLER: Sub-diffraction direct laser writing by a combination of STED and ESA. In *Laser-based Micro-and Nanoprocessing XIV*, San Francisco (2020) 112680D.
- 94 Y. GUYOT, H. MANAA, J. RIVOIRE, R. MONCORGÉ, N. GARNIER, E. DESCROIX, M. BON UND P. LAPORTE: Excited-state-absorption and upconversion studies of Nd³⁺-doped single crystals Y₃Al₅O₁₂, YLiF₄, and LaMgAl₁₁O₁₉. *Phys. Rev. B* **51** (1995) 784-799.
- 95 W. KOECHNER UND M. BASS: *Solid-State Lasers: A Graduate Text*. Springer: New York (2003).
- 96 T. MURPHY, K. MOAZZAMI UND J. PHILLIPS: Trap-related photoconductivity in ZnO epilayers. *J. Electron. Mater.* **35** (2006) 543-549.
- 97 K. MOAZZAMI, T. MURPHY, J. PHILLIPS, M. C. CHEUNG UND A. CARTWRIGHT: Sub-bandgap photoconductivity in ZnO epilayers and extraction of trap density spectra. *Semicond. Sci. Technol.* **21** (2006) 717-723.
- 98 C. WENISCH, S. ENGEL, S. GRÄF UND F. A. MÜLLER: Fundamentals of a New Sub-Diffraction Direct Laser Writing Method by a Combination of Stimulated Emission Depletion and Excited State Absorption. *J. Laser Micro Nanoeng.* **15** (2020) 169-173.
- 99 C. WENISCH, S. ENGEL, S. GRÄF UND F. A. MÜLLER: Dual Laser Beam Processing of Semiconducting Thin Films by Excited State Absorption. *Materials* **14** (2021) 1256.
- 100 K. SUGIOKA, S. WADA, A. TSUNEMI, T. SAKAI, H. TAKAI, H. MORIWAKI, A. NAKAMURA, H. TASHIRO UND K. TOYODA: Micropatterning of Quartz Substrates by Multi-Wavelength Vacuum-Ultraviolet Laser Ablation. *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) 6185-6189.
- 101 K. SUGIOKA, S. WADA, H. TASHIRO, K. TOYODA UND A. NAKAMURA: Novel ablation of fused quartz by preirradiation of vacuum-ultraviolet laser beams followed by fourth harmonics irradiation of Nd:YAG laser. *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 1510-1512.
- 102 K. SUGIOKA, S. WADA, H. TASHIRO, K. TOYODA, Y. OHNUMA UND A. NAKAMURA: Multiwavelength excitation by vacuum-ultraviolet beams coupled with fourth harmonics of a Q-switched Nd:YAG laser for high-quality ablation of fused quartz. *Appl. Phys. Lett.* **67** (1995) 2789-2791.
- 103 J. ZHANG, K. SUGIOKA, S. WADA, H. TASHIRO UND K. TOYODA: Dual-beam ablation of fused quartz using 266 nm and VUV lasers with different delay-times. *Appl. Phys. A* **64** (1997) 477-481.
- 104 K. SUGIOKA, J. ZHANG, S. WADA, H. TASHIRO UND K. TOYODA: Novel ablation of wide band-gap materials by multiwavelength excitation using a VUV-UV laser system. *Nanotechnology* **9** (1998) 99-103.

- 105 J. ZHANG, K. SUGIOKA, S. WADA, H. TASHIRO UND K. TOYODA: Ablation of fused quartz by ultraviolet, visible or infrared laser coupled with VUV laser. *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) L1422-1425.
- 106 J. ZHANG, K. SUGIOKA, T. TAKAHASHI, K. TOYODA UND K. MIDORIKAWA: Dual-beam ablation of fused silica by multiwavelength excitation process using KrF excimer and F₂ lasers. *Appl. Phys. A* **71** (2000) 23-26.
- 107 K. SUGIOKA, K. OBATA, K. MIDORIKAWA, M. HONG, D. WU, L. WONG, Y. LU UND T. CHONG: Advanced materials processing based on interaction of laser beam and a medium. *J. Photoch. Photobio. A* **158** (2003) 171-178.
- 108 J. ZHANG, K. SUGIOKA, S. WADA, H. TASHIRO UND K. TOYODA: Direct photoetching of single crystal SiC by VUV-266 nm multiwavelength laser ablation. *Appl. Phys. A* **64** (1997) 367-371.
- 109 K. OBATA, K. SUGIOKA, K. MIDORIKAWA, T. INAMURA UND H. TAKAI: Deep etching of epitaxial gallium nitride film by multiwavelength excitation process using F₂ and KrF excimer lasers. *Appl. Phys. A* **82** (2006) 479-483.
- 110 K. SUGIOKA, K. OBATA, M. HONG, D. WU, L. WONG, Y. LU, T. CHONG UND K. MIDORIKAWA: Hybrid laser processing for microfabrication of glass. *Appl. Phys. A* **77** (2003) 251-257.
- 111 K. OBATA, K. SUGIOKA, T. AKANE, N. AOKI, K. TOYODA UND K. MIDORIKAWA: Influence of laser fluence and irradiation timing of F₂ laser on ablation properties of fused silica in F₂-KrF excimer laser multi-wavelength excitation process. *Appl. Phys. A* **73** (2001) 755-759.
- 112 K. OBATA, K. SUGIOKA, T. AKANE, K. MIDORIKAWA, N. AOKI UND K. TOYODA: Efficient refractive-index modification of fused silica by a resonance-photoionization-like process using F₂ and KrF excimer lasers. *Opt. Lett.* **27** (2002) 330-332.
- 113 K. SUGIOKA, T. AKANE, K. OBATA, K. TOYODA UND K. MIDORIKAWA: Multiwavelength excitation processing using F₂ and KrF excimer lasers for precision microfabrication of hard materials. *Appl. Surf. Sci.* **197** (2002) 814-821.
- 114 K. SUGIOKA, S. WADA, H. TASHIRO UND K. TOYODA: Ablation of wide band-gap materials by multi-wavelength irradiation using a VUV Raman laser. *Appl. Surf. Sci.* **109** (1997) 179-183.
- 115 J. ZHANG, K. SUGIOKA, S. WADA, H. TASHIRO, K. TOYODA UND K. MIDORIKAWA: Precise microfabrication of wide band gap semiconductors (SiC and GaN) by VUV-UV multiwavelength laser ablation. *Appl. Surf. Sci.* **127** (1998) 793-799.
- 116 K. SUGIOKA, J. ZHANG, S. WADA, H. TASHIRO UND K. MIDORIKAWA: Precision laser ablation of wide-band-gap materials using VUV-UV multiwavelength excitation. In *Laser Optics' 98: Superstrong Laser Fields and Applications*, St. Petersburg (1998) 108-117.

- 117 T. AKANE, K. SUGIOKA, K. HAMMURA, Y. AOYAGI, K. MIDORIKAWA, K. OBATA, K. TOYODA UND S. NOMURA: GaN ablation etching by simultaneous irradiation with F₂ laser and KrF excimer laser. *J. Vac. Sci. Technol. B* **19** (2001) 1388-1391.
- 118 F. THÉBERGE UND S. CHIN: Enhanced ablation of silica by the superposition of femtosecond and nanosecond laser pulses. *Appl. Phys. A* **80** (2005) 1505-1510.
- 119 S. ZOPPEL, R. MERZ, J. ZEHETNER UND G. A. REIDER: Enhancement of laser ablation yield by two color excitation. *Appl. Phys. A* **81** (2005) 847-850.
- 120 S. ZOPPEL, J. ZEHETNER UND G. REIDER: Improved picosecond laser ablation with second harmonic seeding. In *Photonics, Devices, and Systems III*, Prague (2006) 61801S.
- 121 S. ZOPPEL, J. ZEHETNER UND G. A. REIDER: Two color laser ablation: Enhanced yield, improved machining. *Appl. Surf. Sci.* **253** (2007) 7692-7695.
- 122 C.-H. LIN, Z.-H. RAO, L. JIANG, W.-J. TSAI, P.-H. WU, C.-W. CHIEN, S.-J. CHEN UND H.-L. TSAI: Investigations of femtosecond–nanosecond dual-beam laser ablation of dielectrics. *Opt. Lett.* **35** (2010) 2490-2492.
- 123 X. YU, Q. BIAN, Z. CHANG, P. CORKUM UND S. LEI: Femtosecond laser nanomachining initiated by ultraviolet multiphoton ionization. *Opt. Express* **21** (2013) 24185-24190.
- 124 N. M. BULGAKOVA, V. P. ZHUKOV, J. SLÁDEK, I. MIRZA UND A. V. BULGAKOV: Dual wavelength laser excitation of bandgap materials: Challenges for efficient energy coupling. In *Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO)*, San Jose (2020) 1-2.
- 125 S. GUIZARD, S. KLIMENTOV, A. MOUSKEFTARAS, N. FEDOROV, G. GEOFFROY UND G. VILMART: Ultrafast Breakdown of dielectrics: Energy absorption mechanisms investigated by double pulse experiments. *Appl. Surf. Sci.* **336** (2015) 206-211.
- 126 S. HÖHM, M. HERZLIEB, A. ROSENFELD, J. KRÜGER UND J. BONSE: Femtosecond laser-induced periodic surface structures on silicon upon polarization controlled two-color double-pulse irradiation. *Opt. Express* **23** (2015) 61-71.
- 127 P. DEMANGE, R. NEGRES, A. RUBENCHIK, H. RADOUSKY, M. FEIT UND S. DEMOS: The energy coupling efficiency of multiwavelength laser pulses to damage initiating defects in deuterated KH₂PO₄ nonlinear crystals. *J. Appl. Phys.* **103** (2008) 083122.
- 128 P. DEMANGE, R. NEGRES, A. RUBENCHIK, H. RADOUSKY, M. FEIT UND S. G. DEMOS: Understanding and predicting the damage performance of KD_xH_{2-x}PO₄ crystals under simultaneous exposure to 532-and 355-nm pulses. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie Applied Physics Letters* **89** (2006) 181922.
- 129 S. REYNÉ, G. DUCHATEAU, J.-Y. NATOLI UND L. LAMAIGNÉRE: Identification of the laser-induced damage mechanisms in KDP by coupling 355nm and 1064nm nanosecond pulses. In *Laser-Induced Damage in Optical Materials*, Boulder (2010) 78420T.
- 130 M. MROHS, L. JENSEN, S. GÜNSTER, T. ALIG UND D. RISTAU: Dual wavelength laser-induced damage threshold measurements of alumina/silica and hafnia/silica ultraviolet antireflective coatings. *Appl. Opt.* **55** (2016) 104-109.

- 131 L. YAN, C. WEI, D. LI, K. YI UND Z. FAN: Dual-wavelength investigation of laser-induced damage in multilayer mirrors at 532 and 1064 nm. *Opt. Commun.* **285** (2012) 2889-2896.
- 132 L. LAMAINERE, S. REYNE, M. LOISEAU, J.-C. PONCETTA UND H. BERCEGOL: Effects of wavelengths combination on initiation and growth of laser-induced surface damage in SiO₂. In *Laser-Induced Damage in Optical Materials*, Boulder (2007) 67200F.
- 133 A. BEDIA, F. Z. BEDIA, M. AILLERIE, N. MALOUFI UND B. BENYOUCEF: Morphological and optical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis on glass substrates at various temperatures for integration in solar cell. *Energy Procedia* **74** (2015) 529-538.
- 134 S.-H. PARK, W.-P. HONG UND J.-J. KIM: Piezoelectric and spontaneous polarization effects on exciton binding energy and light emission properties of wurtzite ZnO/MgO quantum dots. *Solid State Commun.* **261** (2017) 21-25.
- 135 D. C. LOOK, C. COŞKUN, B. CLAFLIN UND G. C. FARLOW: Electrical and optical properties of defects and impurities in ZnO. *Physica B* **340** (2003) 32-38.
- 136 H. SUN, T. MAKINO, Y. SEGAWA, M. KAWASAKI, A. OHTOMO, K. TAMURA UND H. KOINUMA: Enhancement of exciton binding energies in ZnO/ZnMgO multi-quantum wells. *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 1993-1997.
- 137 J. UEDA, S. MIYANO UND S. TANABE: Formation of deep electron traps by Yb³⁺ codoping leads to super-long persistent luminescence in Ce³⁺-doped yttrium aluminum gallium garnet phosphors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** (2018) 20652-20660.
- 138 A. JANOTTI UND C. G. VAN DE WALLE: Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Rep. Prog. Phys.* **72** (2009) 126501.
- 139 A. A. SOKOL, S. A. FRENCH, S. T. BROMLEY, C. R. A. CATLOW, H. J. VAN DAM UND P. SHERWOOD: Point defects in ZnO. *Faraday Discuss.* **134** (2007) 267-282.
- 140 P. XU, Y. SUN, C. SHI, F. XU UND H. PAN: The electronic structure and spectral properties of ZnO and its defects. *Nucl. Instrum. Meth. B* **199** (2003) 286-290.
- 141 N. KARAK, P. K. SAMANTA UND T. K. KUNDU: Green photoluminescence from highly oriented ZnO thin film for photovoltaic application. *Optik* **124** (2013) 6227-6230.
- 142 L. SCHMIDT-MENDE UND J. L. MACMANUS-DRISCOLL: ZnO – nanostructures, defects, and devices. *Mater. Today* **10** (2007) 40-48.
- 143 A. GALDÁMEZ-MARTINEZ, G. SANTANA, F. GÜELL, P. R. MARTÍNEZ-ALANIS UND A. DUTT: Photoluminescence of ZnO nanowires: a review. *Nanomaterials* **10** (2020) 857.
- 144 C. JAGADISH UND S. J. PEARTON: *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications*. Elsevier: Amsterdam (2011).
- 145 Y. WANG, X. LI, N. WANG, X. QUAN UND Y. CHEN: Controllable synthesis of ZnO nanoflowers and their morphology-dependent photocatalytic activities. *Separation and Purification Technology* **62** (2008) 727-732.

- 146 R. LAD, P. FUNKENBUSCH UND C. AITA: Postdeposition annealing behavior of rf sputtered ZnO films. *J. Vac. Sci. Technol.* **17** (1980) 808-811.
- 147 S.-H. JEONG, B.-S. KIM UND B.-T. LEE: Photoluminescence dependence of ZnO films grown on Si (100) by radio-frequency magnetron sputtering on the growth ambient. *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 2625-2627.
- 148 S. CHEN, Y. LIU, J. MA, Y. LU, J. ZHANG, D. SHEN UND X. FAN: Effects of thermal treatment on the properties of ZnO films deposited on MgO-buffered Si substrates. *J. Cryst. Growth* **254** (2003) 86-91.
- 149 W. WATER UND S.-Y. CHU: Physical and structural properties of ZnO sputtered films. *Mater. Lett.* **55** (2002) 67-72.
- 150 X. LI, A. HUANG, M. ZHU, J. CHEN, H. WANG, B. WANG UND H. YAN: Influence of substrate temperature on the orientation and optical properties of sputtered ZnO films. *Mater. Lett.* **57** (2003) 4655-4659.
- 151 T. YAMAMOTO, T. SHIOSAKI UND A. KAWABATA: Characterization of ZnO piezoelectric films prepared by rf planar-magnetron sputtering. *J. Appl. Phys.* **51** (1980) 3113-3120.
- 152 Z. XUE, D. ZHANG, Q. WANG UND J. WANG: The blue photoluminescence emitted from ZnO films deposited on glass substrate by rf magnetron sputtering. *Appl. Surf. Sci.* **195** (2002) 126-129.
- 153 Y.-M. LU, W.-S. HWANG, W. LIU UND J. YANG: Effect of RF power on optical and electrical properties of ZnO thin film by magnetron sputtering. *Materials chemistry and physics* **72** (2001) 269-272.
- 154 T. MITSUYU, S. ONO UND K. WASA: Structures and SAW properties of rf-sputtered single-crystal films of ZnO on sapphire. *J. Appl. Phys.* **51** (1980) 2464-2470.
- 155 A. HACHIGO, H. NAKAHATA, K. HIGAKI, S. FUJII UND S. I. SHIKATA: Heteroepitaxial growth of ZnO films on diamond (111) plane by magnetron sputtering. *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 2556-2558.
- 156 W.-C. SHIH UND M.-S. WU: Growth of ZnO films on GaAs substrates with a SiO₂ buffer layer by RF planar magnetron sputtering for surface acoustic wave applications. *J. Cryst. Growth* **137** (1994) 319-325.
- 157 D.-K. HWANG, K.-H. BANG, M.-C. JEONG UND J.-M. MYOUNG: Effects of RF power variation on properties of ZnO thin films and electrical properties of p-n homojunction. *J. Cryst. Growth* **254** (2003) 449-455.
- 158 J. G. GARDENIERS, Z. RITTERSMA UND G. BURGER: Preferred orientation and piezoelectricity in sputtered ZnO films. *J. Appl. Phys.* **83** (1998) 7844-7854.
- 159 S. TIKU, C. LAU UND K. LAKIN: Chemical vapor deposition of ZnO epitaxial films on sapphire. *Appl. Phys. Lett.* **36** (1980) 318-320.
- 160 M. KASUGA UND M. MOCHIZUKI: Orientation relationships of zinc oxide on sapphire in heteroepitaxial chemical vapor deposition. *J. Cryst. Growth* **54** (1981) 185-194.

- 161 V. SRIKANT, V. SERGO UND D. R. CLARKE: Epitaxial aluminum-doped zinc oxide thin films on sapphire: I, Effect of substrate orientation. *J. Am. Ceram. Soc.* **78** (1995) 1931-1934.
- 162 K.-K. KIM, J.-H. SONG, H.-J. JUNG, W.-K. CHOI, S.-J. PARK UND J.-H. SONG: The grain size effects on the photoluminescence of ZnO/ α -Al₂O₃ grown by radio-frequency magnetron sputtering. *J. Appl. Phys.* **87** (2000) 3573-3575.
- 163 P. FONS, K. IWATA, S. NIKI, A. YAMADA UND K. MATSUBARA: Growth of high-quality epitaxial ZnO films on α -Al₂O₃. *J. Cryst. Growth* **201** (1999) 627-632.
- 164 Y. CHEN, D. BAGNALL, H.-J. KOH, K.-T. PARK, K. HIRAGA, Z. ZHU UND T. YAO: Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c-plane sapphire: Growth and characterization. *J. Appl. Phys.* **84** (1998) 3912-3918.
- 165 R. VISPUTE, V. TALYANSKY, S. CHOOPUN, R. SHARMA, T. VENKATESAN, M. HE, X. TANG, J. HALPERN, M. SPENCER UND Y. LI: LG Salamanca-Riba, AA Iliadis, and KA Jones. *Appl. Phys. Lett* **73** (1998) 348.
- 166 A. KRÄMER: Dissertation - Herstellung kristalliner ZnO-Dünnschichten mittels PLD auf flexiblen Substratmaterialien. In *FSU Jena (PAF)* **J370** (2020).
- 167 Y. LIU, C. GORLA, S. LIANG, N. EMANETOGLU, Y. LU, H. SHEN UND M. WRABACK: Ultraviolet detectors based on epitaxial ZnO films grown by MOCVD. *J. Electron. Mater.* **29** (2000) 69-74.
- 168 M. KASUGA UND S. OGAWA: Electronic properties of vapor-grown heteroepitaxial ZnO film on sapphire. *Jpn. J. Appl. Phys.* **22** (1983) 794.
- 169 N. TAKAHASHI, K. KAIYA, T. NAKAMURA, Y. MOMOSE UND H. YAMAMOTO: Growth of ZnO on sapphire (0001) by the vapor phase epitaxy using a chloride source. *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999) L454.
- 170 J. VOSSEN: Dissertation - Transparent conducting films. In *J. Vac. Sci. Technol.* **13** (1976).
- 171 A. Q. WU, I. H. CHOWDHURY UND X. XU: Femtosecond laser absorption in fused silica: Numerical and experimental investigation. *Phys. Rev. B* **72** (2005) 085128.
- 172 E. GÜLER, G. UĞUR, Ş. UĞUR UND M. GÜLER: A theoretical study for the band gap energies of the most common silica polymorphs. *Chin. J. Phys.* **65** (2020) 472-480.
- 173 A. MAJOR, F. YOSHINO, I. NIKOLAKAKOS, J. S. AITCHISON UND P. W. SMITH: Dispersion of the nonlinear refractive index in sapphire. *Opt. Lett.* **29** (2004) 602-604.
- 174 W. VOGEL: *Glaschemie*. Springer: Berlin (2012).
- 175 B. H. DE JONG, R. G. BEERKENS, P. A. VAN NIJNATTEN UND E. LE BOURHIS: *Glass, I. Fundamentals*. Wiley: Weinheim (2000).
- 176 P. JIANG, X. QIAN UND R. YANG: Time-domain thermoreflectance (TDTR) measurements of anisotropic thermal conductivity using a variable spot size approach. *Rev. Sci. Instrum.* **88** (2017) 074901.

- 177 S. E. GUSTAFSSON, E. KARAWACKI UND M. N. KHAN: Transient hot-strip method for simultaneously measuring thermal conductivity and thermal diffusivity of solids and fluids. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **12** (1979) 1411.
- 178 D. G. CAHILL, S. K. WATSON UND R. O. POHL: Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals. *Phys. Rev. B* **46** (1992) 6131-6140.
- 179 K. KLIER, J. A. SPIRKO UND K. M. LANDSKRON: Optical absorption anisotropy of high-density, wide-gap, high-hardness SiO₂ polymorphs seifertite, stishovite, and coesite. *Am. Mineral.* **100** (2015) 120-129.
- 180 H. KANAMORI, N. FUJII UND H. MIZUTANI: Thermal diffusivity measurement of rock-forming minerals from 300 to 1100 K. *J. Geophys. Res.* **73** (1968) 595-605.
- 181 T. GOUMANS, A. WANDER, W. A. BROWN UND C. R. A. CATLOW: Structure and stability of the (001) α -quartz surface. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9** (2007) 2146-2152.
- 182 S. K. SAHA, R. KUMAR, A. KUCHUK, M. Z. ALAVIJEH, Y. MAIDANIUK, Y. I. MAZUR, S.-Q. YU UND G. J. SALAMO: Crystalline GaAs Thin Film Growth on a c-Plane Sapphire Substrate. *Cryst. Growth Des.* **19** (2019) 5088-5096.
- 183 D. DITMARS, S. ISHIHARA, S. CHANG, G. BERNSTEIN UND E. WEST: Enthalpy and heat-capacity standard reference material: synthetic sapphire (α -Al₂O₃) from 10 to 2250 K. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **87** (1982) 159-163.
- 184 S. JONES, M. ROBINSON UND Y. GUPTA: Ordinary refractive index of sapphire in uniaxial tension and compression along the c axis. *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 1023-1031.
- 185 A. M. HOFMEISTER: Thermal diffusivity and thermal conductivity of single-crystal MgO and Al₂O₃ and related compounds as a function of temperature. *Phys. Chem. Miner.* **41** (2014) 361-371.
- 186 C. PROTASOV, R. KHYMYROV, S. GRIGORIEV UND A. GUSAROV: Selective laser melting of fused silica: Interdependent heat transfer and powder consolidation. *Int. J. Heat Mass Transf.* **104** (2017) 665-674.
- 187 Z. X. HUANG, Z. A. TANG, J. YU UND S. BAI: Thermal conductivity of nanoscale polycrystalline ZnO thin films. *Physica B* **406** (2011) 818-823.
- 188 S. XU UND Z. L. WANG: One-dimensional ZnO nanostructures: solution growth and functional properties. *Nano Res.* **4** (2011) 1013-1098.
- 189 N. NEDYALKOV, M. KOLEVA, R. NIKOV, P. ATANASOV, Y. NAKAJIMA, A. TAKAMI, A. SHIBATA UND M. TERAOKAWA: Laser nanostructuring of ZnO thin films. *Appl. Surf. Sci.* **374** (2016) 172-176.
- 190 R. M. AKHIR UND Z. ABD WAHAB: Thermal diffusivity studies of ZnO-CuO at high temperatures. *J. Teknol.* **76** (2015) 19-23.
- 191 X. WU, J. LEE, V. VARSHNEY, J. L. WOHLWEND, A. K. ROY UND T. LUO: Thermal conductivity of wurtzite zinc-oxide from first-principles lattice dynamics—a comparative study with gallium nitride. *Sci. Rep.* **6** (2016) 1-10.

- 192 J. ALVAREZ-QUINTANA, E. MARTÍNEZ, E. PÉREZ-TIJERINA, S. PÉREZ-GARCÍA UND J. RODRÍGUEZ-VIEJO: Temperature dependent thermal conductivity of polycrystalline ZnO films. *J. Appl. Phys.* **107** (2010) 063713.
- 193 Y. YAMASHITA, K. HONDA, T. YAGI, J. JIA, N. TAKETOSHI UND Y. SHIGESATO: Thermal conductivity of hetero-epitaxial ZnO thin films on c-and r-plane sapphire substrates: Thickness and grain size effect. *J. Appl. Phys.* **125** (2019) 035101.
- 194 W. SCHMIDT: *Optische Spektroskopie: eine Einführung*. Wiley-VCH: Weinheim (2000).
- 195 K. TAKAHASHI, A. YOSHIKAWA UND A. SANDHU: *Wide bandgap semiconductors*. Springer: Berlin (2007).
- 196 A. A.-G. FARRAG UND M. R. BALBOUL: Nano ZnO thin films synthesis by sol-gel spin coating method as a transparent layer for solar cell applications. *J. Solgel Sci. Technol.* **82** (2017) 269-279.
- 197 M. CAGLAR, Y. CAGLAR UND S. ILICAN: The determination of the thickness and optical constants of the ZnO crystalline thin film by using envelope method. *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **8** (2006) 1410-1413.
- 198 R. SWANEPOEL: Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *J. Phys. E* **16** (1983) 1214-1222.
- 199 E. SHAABAN, I. YAHIA UND E. EL-METWALLY: Validity of Swanepoel's method for calculating the optical constants of thick films. *Acta Phys. Pol. A* **121** (2012) 628-635.
- 200 J. MANIFACIER, J. GASLOT UND J. FILLARD: A simple method for the determination of the optical constants n , k and the thickness of a weakly absorbing thin film. *J. Phys. E* **9** (1976) 1002-1004.
- 201 S. ILICAN, M. CAGLAR UND Y. CAGLAR: Determination of the thickness and optical constants of transparent indium-doped ZnO thin films by the envelope method. *Mater. Sci-Poland* **25** (2007) 709-718.
- 202 M. KAR: Error minimization in the envelope method for the determination of optical constants of a thin film. *Surf. Interface Anal.* **42** (2010) 145-150.
- 203 S. XUE, X. ZU, W. ZHOU, H. DENG, X. XIANG, L. ZHANG UND H. DENG: Effects of post-thermal annealing on the optical constants of ZnO thin film. *J. Alloys Compd.* **448** (2008) 21-26.
- 204 J. TAUC, R. GRIGOROVICI UND A. VANCU: Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Phys. Status Solidi B* **15** (1966) 627-637.
- 205 X. LI, H. ZHU, J. WEI, K. WANG, E. XU, Z. LI UND D. WU: Determination of band gaps of self-assembled carbon nanotube films using Tauc/Davis–Mott model. *Appl. Phys. A* **97** (2009) 341-344.
- 206 I. STUDENYAK, M. KRANJČEC UND M. KURIK: Urbach rule in solid state physics. *Int. J. Opt. App.* **4** (2014) 96-104.

- 207 D.-M. SMILGIES: Scherrer grain-size analysis adapted to grazing-incidence scattering with area detectors. *J. Appl. Crystallogr.* **42** (2009) 1030-1034.
- 208 B. E. WARREN: *X-ray Diffraction*. Dover Publications: New York (1990).
- 209 H. SCHULZ UND K. THIEMANN: Structure parameters and polarity of the wurtzite type compounds SiC-2H and ZnO. *Solid State Commun.* **32** (1979) 783-785.
- 210 W. D. CALLISTER JR UND D. G. RETHWISCH: *Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach*. Wiley: New York (2020).
- 211 C. HAMMOND: *The basics of cristallography and diffraction*. Oxford University Press: New York (2015).
- 212 S. CONDURACHE-BOTA, C. GHEORGHIES, A. RAMBU UND A. CANTARAGIU: Estimation of the mean grain size from the XRD spectrum. Several methods. *Ann. Dunarea Jos. Univ. Galati Fasc. II* (2009) 142-148.
- 213 J. LIU: Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes. *Opt. Lett.* **7** (1982) 196-198.
- 214 S. MARKOVIĆ, I. S. SIMATOVIĆ, S. AHMETOVIĆ, L. VESELINOVIĆ, S. STOJADINOVIĆ, V. RAC, S. D. ŠKAPIN, D. B. BOGDANOVIĆ, I. J. ČASTVAN UND D. USKOKOVIĆ: Surfactant-assisted microwave processing of ZnO particles: a simple way for designing the surface-to-bulk defect ratio and improving photo (electro) catalytic properties. *RDC Adv.* **9** (2019) 17165-17178.
- 215 S. MARTIN, A. HERTWIG, M. LENZNER, J. KRÜGER UND W. KAUTEK: Spot-size dependence of the ablation threshold in dielectrics for femtosecond laser pulses. *Appl. Phys. A* **77** (2003) 883-884.
- 216 M. SHAHEEN, J. GAGNON UND B. FRYER: Studies on laser ablation of silicon using near IR picosecond and deep UV nanosecond lasers. *Opt. Lasers Eng.* **119** (2019) 18-25.
- 217 H. LI: Refractive index of silicon and germanium and its wavelength and temperature derivatives. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **9** (1980) 561-658.
- 218 J.-Q. XI, M. F. SCHUBERT, J. K. KIM, E. F. SCHUBERT, M. CHEN, S.-Y. LIN, W. LIU UND J. A. SMART: Optical thin-film materials with low refractive index for broadband elimination of Fresnel reflection. *Nat. Photonics* **1** (2007) 176-179.
- 219 R. JACOBSSON: V light reflection from films of continuously varying refractive index, In *Progress in Optics*. Elsevier: North Holland (1966) 247-286.
- 220 I. H. MALITSON: Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica. *J. Opt. Soc. Am.* **55** (1965) 1205-1209.
- 221 C. TAN: Determination of refractive index of silica glass for infrared wavelengths by IR spectroscopy. *J. Non-Cryst. Solids* **223** (1998) 158-163.
- 222 T. RADHAKRISHNAN: Further studies on the temperature variation of the refractive index of crystals. *Proc. Indian Acad. Sci. A* **33** (1951) 22-34.

- 223 G. GHOSH: Dispersion-equation coefficients for the refractive index and birefringence of calcite and quartz crystals. *Opt. Commun.* **163** (1999) 95-102.
- 224 I. H. MALITSON: Refraction and dispersion of synthetic sapphire. *J. Opt. Soc. Am.* **52** (1962) 1377-1379.
- 225 T. WANG, S. ZHENG, W. HAO UND C. WANG: Studies on photocatalytic activity and transmittance spectra of TiO₂ thin films prepared by rf magnetron sputtering method. *Surf. Coat. Technol.* **155** (2002) 141-145.
- 226 W. HU, Z. LIU, J. SUN, S. ZHU, Q. XU, D. FENG UND Z. JI: Optical properties of pulsed laser deposited ZnO thin films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **58** (1997) 853-857.
- 227 B. E. SERNELIUS, K.-F. BERGGREN, Z.-C. JIN, I. HAMBERG UND C. G. GRANQVIST: Band-gap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping. *Phys. Rev. B* **37** (1988) 10244-10248.
- 228 A. SAMAVATI, H. NUR, A. F. ISMAIL UND Z. OTHAMAN: Radio frequency magnetron sputtered ZnO/SiO₂/glass thin film: role of ZnO thickness on structural and optical properties. *J. Alloys Compd.* **671** (2016) 170-176.
- 229 C. WENISCH, H. D. KURLAND, J. GRABOW UND F. A. MÜLLER: Europium (III)-Doped MgAl₂O₄ Spinel Nanophosphor Prepared by CO₂ Laser Co-Vaporization. *J. Am. Ceram. Soc.* **99** (2016) 2561-2564.
- 230 J. C. JOHNSON, K. P. KNUTSEN, H. YAN, M. LAW, Y. ZHANG, P. YANG UND R. J. SAYKALLY: Ultrafast carrier dynamics in single ZnO nanowire and nanoribbon lasers. *Nano Lett.* **4** (2004) 197-204.
- 231 A. LAYEK, B. MANNA UND A. CHOWDHURY: Carrier recombination dynamics through defect states of ZnO nanocrystals: From nanoparticles to nanorods. *Chem. Phys. Lett.* **539** (2012) 133-138.
- 232 N. S. HAN, H. S. SHIM, J. H. SEO, S. Y. KIM, S. M. PARK UND J. K. SONG: Defect states of ZnO nanoparticles: Discrimination by time-resolved photoluminescence spectroscopy. *J. Appl. Phys.* **107** (2010) 0843061-0843067.
- 233 Y. ZHONG, A. B. DJURISIC, Y. F. HSU, K. S. WONG, G. BRAUER, C. C. LING UND W. K. CHAN: Exceptionally long exciton photoluminescence lifetime in ZnO tetrapods. *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 16286-16295.
- 234 B. LIN, Z. FU UND Y. JIA: Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates. *Appl. Phys. Lett.* **79** (2001) 943-945.
- 235 A.-H. TANG, Z.-X. MEI, Y.-N. HOU UND X.-L. DU: Photodynamics of GaZn-VZn complex defect in Ga-doped ZnO. *Chin. Phys. B* **27** (2018) 117802.
- 236 A. LIPSON, S. G. LIPSON UND H. LIPSON: *Optical Physics*. Cambridge University Press: New York (2010).
- 237 S. WRONSKI, K. WIERZBANOWSKI, A. BACZMANSKI, A. LODINI, C. BRAHAM UND W. SEILER: X-ray grazing incidence technique – Corrections in residual stress measurement – A review. *Powder Diffr.* **24** (2009) 225-232.

- 238 T. HATCHARD UND J. DAHN: In situ XRD and electrochemical study of the reaction of lithium with amorphous silicon. *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) A838-A842.
- 239 W. HU, Z. LIU, X. GUO, C. LIN, S. ZHU UND D. FENG: Preparation of c-axis oriented ZnO optical waveguiding films on fused silica by pulsed laser reactive ablation. *Mater. Lett.* **25** (1995) 5-8.
- 240 I. KÖTSCHAU UND H. SCHOCK: Compositional depth profiling of polycrystalline thin films by grazing-incidence X-ray diffraction. *J. Appl. Crystallogr.* **39** (2006) 683-696.
- 241 J. LIU, R. E. SAW UND Y.-H. KIANG: Calculation of effective penetration depth in X-ray diffraction for pharmaceutical solids. *J. Pharm. Sci.* **99** (2010) 3807-3814.
- 242 J. B. BAXTER UND E. S. AYDIL: Epitaxial growth of ZnO nanowires on a- and c-plane sapphire. *J. Cryst. Growth* **274** (2005) 407-411.
- 243 A. OHTOMO, K. TAMURA, K. SAIKUSA, K. TAKAHASHI, T. MAKINO, Y. SEGAWA, H. KOINUMA UND M. KAWASAKI: Single crystalline ZnO films grown on lattice-matched ScAlMgO₄ (0001) substrates. *Appl. Phys. Lett.* **75** (1999) 2635-2637.
- 244 P. FONS, K. IWATA, A. YAMADA, K. MATSUBARA, S. NIKI, K. NAKAHARA, T. TANABE UND H. TAKASU: Uniaxial locked epitaxy of ZnO on the a face of sapphire. *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 1801-1803.
- 245 S. KAR, B. N. PAL, S. CHAUDHURI UND D. CHAKRAVORTY: One-dimensional ZnO nanostructure arrays: Synthesis and characterization. *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 4605-4611.
- 246 H. MUSTAFA, R. POHL, T. BOR, B. PATHIRAJ, D. MATTHEWS UND G. RÖMER: Picosecond-pulsed laser ablation of zinc: crater morphology and comparison of methods to determine ablation threshold. *Opt. Express* **26** (2018) 18664-18683.
- 247 P. MUKHERJEE, S. CHEN, J. B. CUFF, P. SAKTHIVEL UND S. WITANACHCHI: Evidence for the physical basis and universality of the elimination of particulates using dual-laser ablation. I. Dynamic time-resolved target melt studies, and film growth of Y₂O₃ and ZnO. *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 1828-1836.
- 248 M. LENZNER, J. KRÜGER, W. KAUTEK UND F. KRAUSZ: Incubation of laser ablation in fused silica with 5-fs pulses. *Appl. Phys. A* **69** (1999) 465-466.
- 249 A. ROSENFELD, M. LORENZ, R. STOIAN UND D. ASHKENASI: Ultrashort-laser-pulse damage threshold of transparent materials and the role of incubation. *Appl. Phys. A* **69** (1999) S373-S376.
- 250 J. BONSE, J. WROBEL, J. KRÜGER UND W. KAUTEK: Ultrashort-pulse laser ablation of indium phosphide in air. *Appl. Phys. A* **72** (2001) 89-94.
- 251 M. DIEZ, M. AMETOWOBLA UND T. GRAF: Time-Resolved Reflectivity and Temperature Measurements During Laser Irradiation of Crystalline Silicon. *J. Laser Micro Nanoeng.* **12** (2017) 230-234.

- 252 O. LOPATIUK, L. CHERNYAK, A. OSINSKY, J. XIE UND P. CHOW: Electron-beam-induced current and cathodoluminescence studies of thermally activated increase for carrier diffusion length and lifetime in n-type ZnO. *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 162103.
- 253 Y. LIN, M. SHATKHIN, E. FLITSIYAN, L. CHERNYAK, Z. DASHEVSKY, S. CHU UND J. LIU: Minority carrier transport in p-ZnO nanowires. *J. Appl. Phys.* **109** (2011) 016107.
- 254 W. A. TISDALE, M. MUNTWILER, D. J. NORRIS, E. S. AYDIL UND X.-Y. ZHU: Electron dynamics at the ZnO (1010) surface. *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 14682-14692.
- 255 Y. XU, M. GOTO, R. KATO, Y. TANAKA UND Y. KAGAWA: Thermal conductivity of ZnO thin film produced by reactive sputtering. *J. Appl. Phys.* **111** (2012) 084320.
- 256 A. SUGAWARA: The precise determination of thermal conductivity of pure fused quartz. *J. Appl. Phys.* **39** (1968) 5994-5997.
- 257 R. BRUECKNER: Properties and structure of vitreous silica. I. *J. Non-Cryst. Solids* **5** (1970) 123-175.
- 258 Y. TOULOUKIAN UND T. MAKITA: *Thermophysical properties of matter-the TPRC data series. volume 6. specific heat-nonmetallic liquids and gases*. Heyden & Son: New York (1970).
- 259 J. BONSE, G. MANN, J. KRÜGER, M. MARCINKOWSKI UND M. EBERSTEIN: Femtosecond laser-induced removal of silicon nitride layers from doped and textured silicon wafers used in photovoltaics. *Thin Solid Films* **542** (2013) 420-425.
- 260 C. KUNZ, S. ENGEL, F. A. MÜLLER UND S. GRÄF: Large-area fabrication of laser-induced periodic surface structures on fused silica using thin gold layers. *Nanomaterials* **10** (2020) 1187.
- 261 H. CHOI, D. F. FARSON, J. BOVATSEK, A. ARAI UND D. ASHKENASI: Direct-write patterning of indium-tin-oxide film by high pulse repetition frequency femtosecond laser ablation. *Appl. Opt.* **46** (2007) 5792-5799.
- 262 J. BONSE UND S. GRÄF: Maxwell Meets Marangoni – A Review of Theories on Laser-Induced Periodic Surface Structures. *Laser Photonics Rev.* **14** (2020) 2000215.

A Anhang

A.1 Δt -abhängige ESA-Bearbeitung der Proben QG²⁰⁰, SA¹⁵⁰ und SA³⁰⁰

Aufgrund der bereits in Abs. 6.1-6.3 ermittelten verringerten Effizienz und niedrigeren generierten D^2 wurden die Proben QG²⁰⁰, SA¹⁵⁰ und SA³⁰⁰ (Abb. A1-A3) nicht im gleichen umfassenden F_{ESA} -Bereich und detaillierten Δt -Schritten um den Bereich der zeitlichen Pulsüberlagerung untersucht. Zur Vergleichbarkeit wurde jedoch ebenfalls $F_{Pump} = 0.17 \text{ J/cm}^2$ zur optischen Anregung verwendet. Der Fokus soll hierbei primär auf den allgemeinen substratabhängigen Trends liegen, und das Δt -Modell dabei verifiziert können. Aufgrund der verringerten Messpunktdichte in Bereich I und II sind keine detaillierten Aussagen über den optimalen schichtdickenabhängigen Pulsversatz möglich. Aufgrund der sich daraus ergebenden Unsicherheit der zeitlichen Bestimmung des maximalen Abtrags wurden in Tab. A14 und A15 ausschließlich D_{max}^2 und Δt_τ ermittelt und auf die Bestimmung der Parameter Δt_D und Δt_{max} verzichtet.

Verglichen mit QG⁵⁰ sind die D_{max}^2 -Werte bei QG²⁰⁰ unter Verwendung von $\lambda_{ESA} = 450 \text{ nm}$ (Abb. A1a) verringert und auf dem Niveau von Q₁₁³⁰⁰. Die Δt -abhängigen Werte von D^2 sind dagegen mit Probe Q₁₁¹⁵⁰ vergleichbar. Δt_τ ist ebenfalls auf vergleichbarem Niveau, jedoch gegenüber den Werten von Probe QG⁵⁰ stark erhöht. Der Abfall ist im Bereich III und IV viel flacher und es sind noch Abträge bis $\Delta t > 300 \text{ ns}$ möglich. Diese Ergebnisse sind noch besser zu bewerten, wenn man die erhöhten F_{th}^{ESA} der Probe QG²⁰⁰ einbezieht (Tab. A2), da dies den Abtrag bei gleichen Parametern damit von vornherein erschwert.

Verglichen mit beispielsweise Probe Q₀₁¹⁵⁰, welches das beinahe identische Δt -abhängige Verhalten aufweist, ist F_{th}^{ESA} jedoch noch verringert und damit liegen die Ergebnisse der Probe QG²⁰⁰ nicht auf dem Niveau der Schichten auf kristallinem Quarz-Substrat. Aufgrund der Schichtdicke vom $d_L = 200 \text{ nm}$ ist QG²⁰⁰ am ehesten mit Proben Q₀₁¹⁵⁰ und Q₁₁¹⁵⁰ vergleichbar. Die geringeren Wärmeleitfähigkeit des amorphen Quarzglas-Substrates (Tab. 1)¹⁷⁶ führt zu einer Verringerung der D^2 -Werte besonders im Bereich IV bei $\Delta t \approx 50 - 150 \text{ ns}$. Im Vergleich zu den übrigen Proben ist die Verteilung der Defektniveaubesetzung dabei jedoch ungünstiger für eine effektive ESA-basierte Zweistrahlbearbeitung (Abb. 17), weshalb sich die Ergebnisse durch den Wärmestau an der ZnO-Substrat-Grenzfläche nicht so dominant darstellen wie es zu erwarten wäre. Tendenziell liegen die Abträge jedoch eher auf dem Niveau der Probe Q₁₁¹⁵⁰ und damit dem Quarz-Substrat mit geringerer Wärmeleitfähigkeit senkrecht zur Schicht (Tab. 1).¹⁸⁰

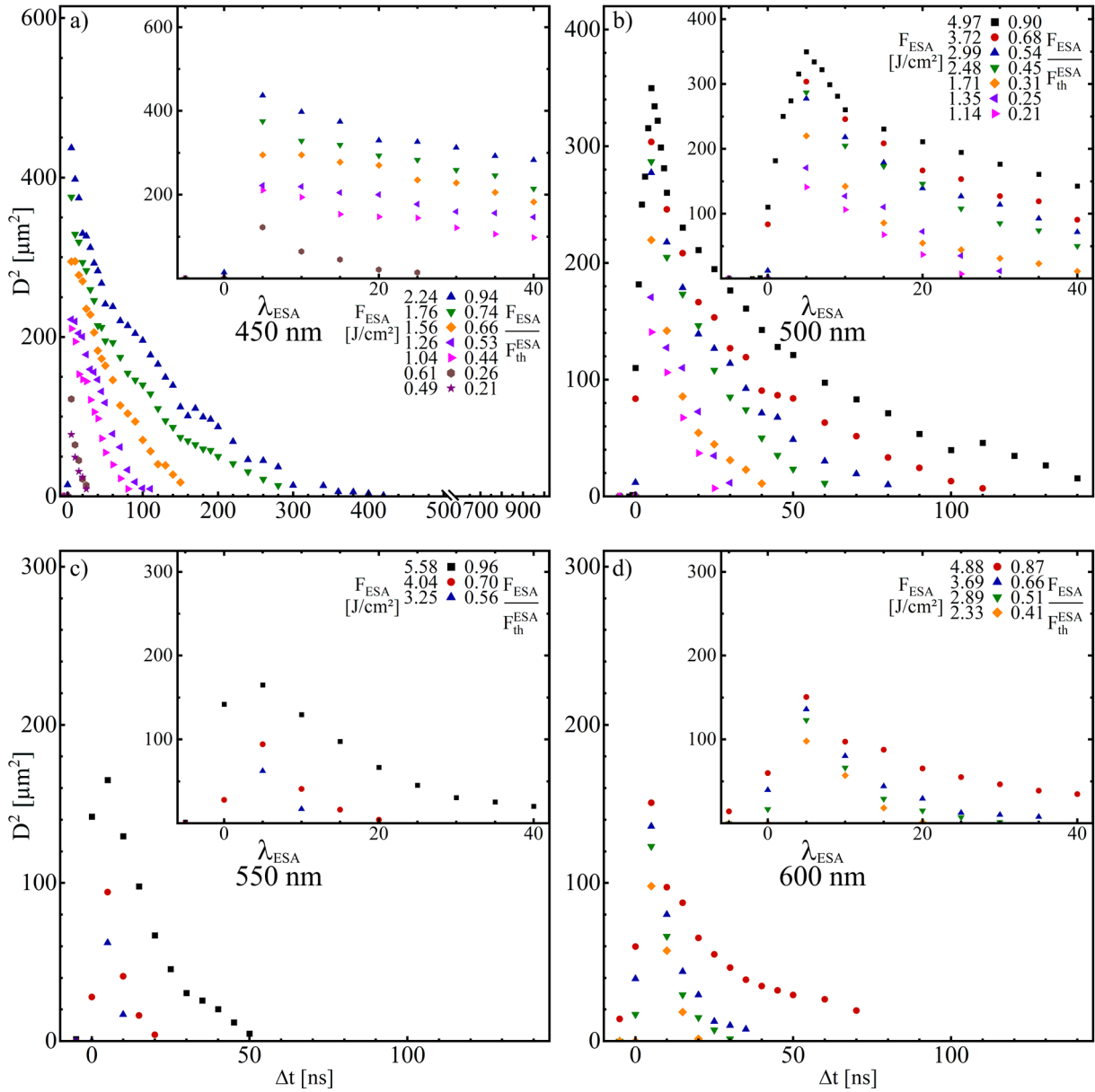


Abbildung A1: Δt -abhängige ESA-basierte Zweistrahlbearbeitung der Probe QG²⁰⁰ unter konstanter optischer Anregung mit $F_{Pump} = 0.17 \text{ J/cm}^2$ und variablen F_{ESA} bei **a)** $\lambda_{ESA} = 450 \text{ nm}$, **b)** $\lambda_{ESA} = 500 \text{ nm}$, **c)** $\lambda_{ESA} = 550 \text{ nm}$ und **d)** $\lambda_{ESA} = 600 \text{ nm}$. Die jeweiligen F_{ESA} sind farblich markiert und gemeinsam mit den entsprechenden Verhältnissen F_{ESA}/F_{th}^{ESA} in der Legende aufgelistet (Tab. A2). Die Ausschnitte vergrößern jeweils die Bereiche I–III (Abb. 29a).

Während bei den bisherigen Proben stets ein abrupter Abfall der ESA-Effizienz unter Verwendung von $\lambda_{ESA} = 500 \text{ nm}$ auftrat (Abb. 32–36), generiert QG²⁰⁰ hier den höchsten Abtrag aller Proben (aufgrund dieser erhöhten D^2 -Werte wurde Abb. A1b gegenüber den übrigen Proben abweichend skaliert). Diese Ergebnisse werden jedoch durch die verringerte Schwellfluenz der ESA-Laserstrahlung etwas relativiert (Tab. A2). Der Trend zu verbesserten Abträgen bei $\lambda_{ESA} = 500 \text{ nm}$ war bereits bei QG⁵⁰ zu erkennen (Abb. 36). Der Unterschied zu $\lambda_{ESA} = 450 \text{ nm}$ ist dabei weiterhin signifikant. Jedoch konnten bis zu $D_{max}^2 \approx 300 \text{ μm}^2$ große Abträge generiert werden und die Ablation war noch bei $\Delta t \approx 150 \text{ ns}$ möglich. Selbst Probe Q₁₁³⁰⁰, bei der F_{th}^{ESA}

relativ niedrig und dessen Verhältnis F_{ESA}/F_{th}^{ESA} vergleichbar ist, zeigt vor allem im Bereich II und III einen steileren D^2 -Abfall. Hier wirkt sich der verringerte κ -Wert des amorphen QG-Substrates aus, wodurch ein Wärmestau an der ZnO-Substrat-Grenzfläche entsteht und den Abkühlprozess lokal verzögert.¹⁷⁶ Der Bereich IV ist ebenfalls zu größeren Δt verschoben. Unter Verwendung von $\lambda_{ESA} = 550$ nm (Abb. A1c) verringern sich die generierten Abträge nun jedoch rapide und auch stärker als bei Probe QG⁵⁰ und die Verwendung von $\lambda_{ESA} = 600$ nm (Abb. A1d) ermöglicht ebenfalls kaum noch einen effektiven Abtrag der Schicht, wobei dieser gegenüber $\lambda_{ESA} = 550$ nm etwas erhöht ist und dabei wieder etwa das Niveau der übrigen Proben liegt.

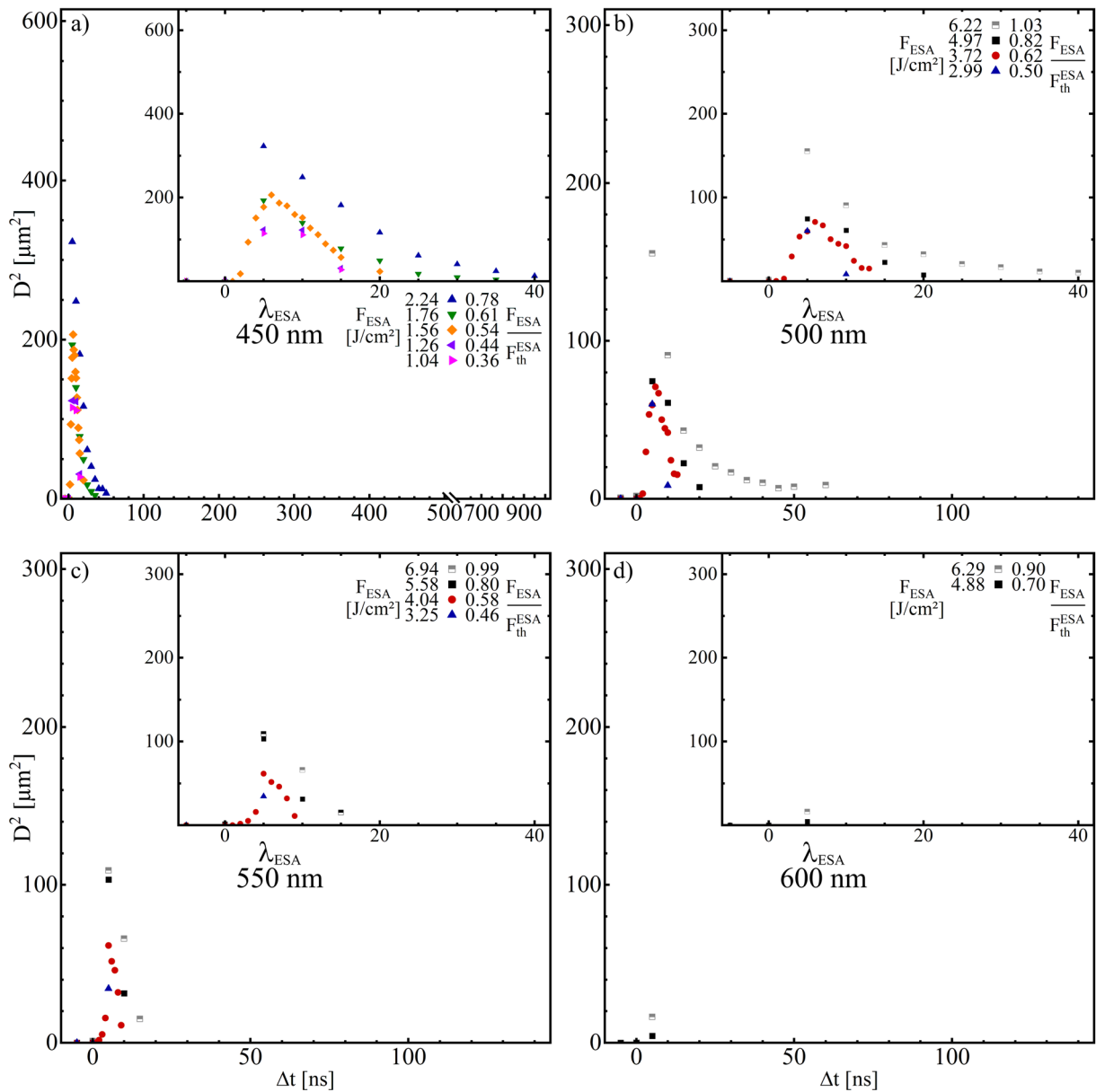


Abbildung A2: Δt -abhängige ESA-basierte Zweistrahlbearbeitung der Probe SA¹⁵⁰ unter konstanter optischer Anregung mit $F_{pump} = 0.17$ J/cm² und variablen F_{ESA} bei **a)** $\lambda_{ESA} = 450$ nm, **b)** $\lambda_{ESA} = 500$ nm, **c)** $\lambda_{ESA} = 550$ nm und **d)** $\lambda_{ESA} = 600$ nm. Die jeweiligen F_{ESA} sind farblich markiert und gemeinsam mit den entsprechenden Verhältnissen F_{ESA}/F_{th}^{ESA} in der Legende aufgelistet (Tab. A2). Die Ausschnitte vergrößern jeweils die Bereiche I–III (Abb. 29a).

Die Proben SA¹⁵⁰ und SA³⁰⁰ unterscheiden sich nur minimal voneinander und generieren dabei bereits unter Verwendung von $\lambda_{ESA} = 450$ nm nur geringe D_{max}^2 und Δt (Abb. A2a, A3a, Tab. A15). Weiterhin ist der Abtrag mit steigendem Δt nur in einem sehr eingeschränkten Bereich möglich. Hier ist die Defektkonzentration zu niedrig um einen effektiven ESA-basierten Abtrag zu ermöglichen. Zusätzlich wirken sich die hohen Abtragsschwellen negativ auf den generierten Abtrag aus. Dieser Effekt verstärkt sich dann noch weiter unter Verwendung von $\lambda_{ESA} = 500, 550$ und 600 nm (Abb. A2b-d, A3b-d). Die Untersuchung einer möglichen d_L -Abhängigkeit des Abtrages ist aufgrund des geringen nutzbaren Δt -Bereiches nicht möglich.

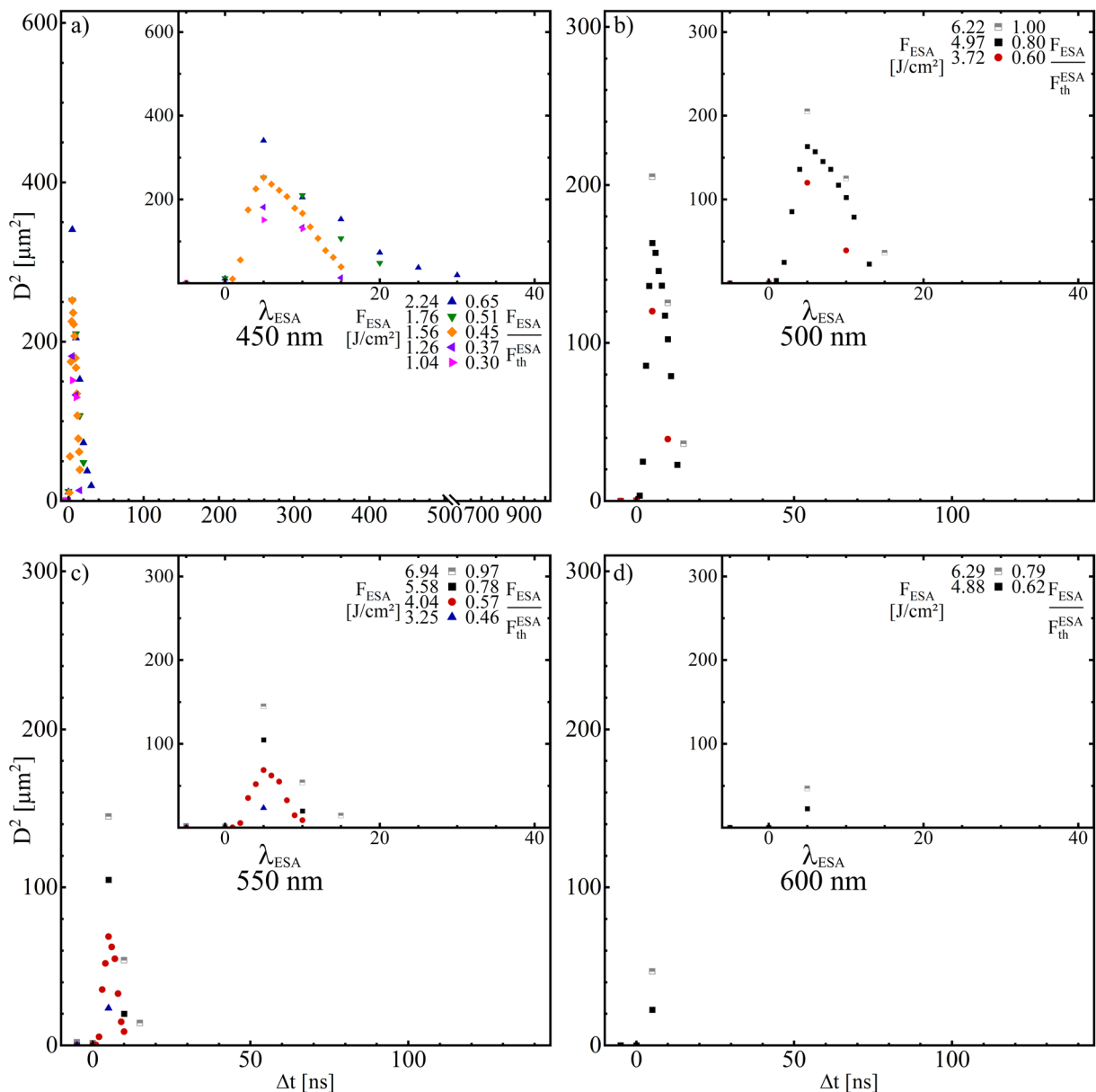


Abbildung A3: Δt -abhängige ESA-basierte Zweistrahlbearbeitung der Probe SA³⁰⁰ unter konstanter optischer Anregung mit $F_{pump} = 0.17$ J/cm² und variablen F_{ESA} bei **a)** $\lambda_{ESA} = 450$ nm, **b)** $\lambda_{ESA} = 500$ nm, **c)** $\lambda_{ESA} = 550$ nm und **d)** $\lambda_{ESA} = 600$ nm. Die jeweiligen F_{ESA} sind farblich markiert und gemeinsam mit den entsprechenden Verhältnissen F_{ESA}/F_{th}^{ESA} in der Legende aufgelistet (Tab. A2). Die Ausschnitte vergrößern jeweils die Bereiche I–III (Abb. 29a).

A.2 ESA-basierte Bearbeitung unter Verwendung von $\lambda_{ESA} = 410$ nm

Neben $\lambda_{ESA} = 450, 500, 550$ und 600 nm wurde exemplarisch an Probe Q_{11}^{300} die Effizienz des ESA-basierten Zweistrahlabtrags unter Verwendung von $\lambda_{ESA} = 410$ nm untersucht. Da eine Verringerung von λ_{ESA} und damit steigende E_p (speziell bei $\lambda_{ESA} = 450$ nm) die ESA-Abtragseffizienz erheblich steigerte (Abb. 28, Tab. A6), liegt eine weitere Erhöhung von E_p des ESA-Lasers nahe. Als Ursache der Effizienzsteigerung wurde die Anzahl der für den ESA-Prozess geeigneten Defektniveaus identifiziert, die sich mit steigendem E_p erhöht (Abb. 18). Die Verwendung von $\lambda_{ESA} = 410$ nm ermöglicht dabei nun beispielsweise zusätzlich die direkte Einphotonenabsorption vom Defektniveau V_{Zn} in das LB ($E_p > 2.96$ eV, $\lambda_{ESA} < 413$ nm).

Bei der Bestimmung der Abtragsschwelle zeigte sich dann jedoch bereits ohne optische Pump-Anregung eine gegenüber den übrigen verwendeten λ_{ESA} stark erhöhte Absorption, da die Transmission im Bereich der Bandlücke nahe E_{BL} abnimmt (Abb. 12,14). Mit $F_{th}^{ESA} = 0.47$ J/cm² liegt diese bereits im Bereich von $F_{th}^{Pump} = 0.56$ J/cm² und der ESA-basierte Abtrag führt zu keiner signifikanten Verbesserung der Abtragsergebnisse mehr (Abb. A4). Der starke Einzelstrahl-Schichtabtrag des ESA-Lasers ist auf die Absorption an der ZnO-Substrat-Grenzfläche zurückzuführen. Dadurch wird ein effektiverer Abtragsprozess ermöglicht und größere Abträge als mit dem Pump-Puls werden generiert, der die Probe von der ZnO-Luft-Grenzfläche her erreicht und damit vorzugsweise in diesem Bereich die stärkste Anregung und Ablation erzeugt. Aufgrund dieser starken Absorption des ESA-Pulses kann durch eine Kombination beider Pulse mithilfe der ESA-basierten Zweistrahlablation kein signifikant erhöhtes Abtragsergebnis erzielt werden (Abb. A4b) und die effiziente Bearbeitung ist dabei auch nur in einem geringen F_{ESA} -Bereich möglich. Daher wurde auf die Untersuchung der Δt -Abhängigkeit, sowie allen weiteren Parametern unter Verwendung von $\lambda_{ESA} = 410$ nm als ESA-Laser verzichtet.

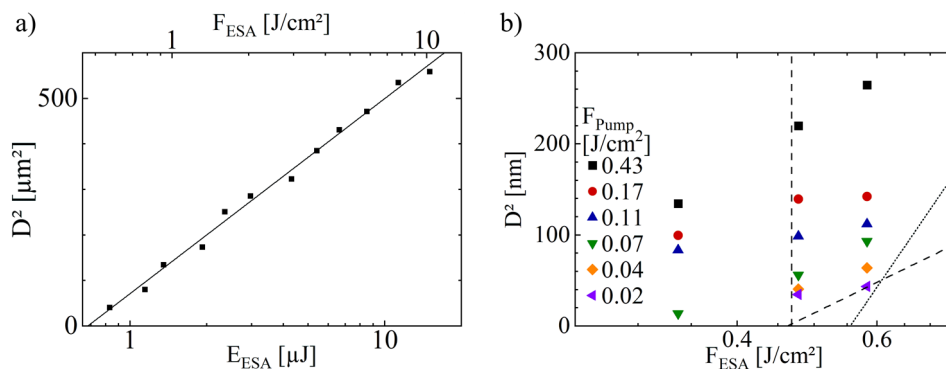


Abbildung A4: a) Abtragsschwellenbestimmung im I - P -Regime nach Liu²¹³ (analog zu Abb. 20) und b) Abtrag der ESA-basierten Zweistrahlbearbeitung mit variablem F_{ESA} und F_{Pump} bei $\Delta t = 5$ ns (analog zu Abb. 25).

A.3 Zusätzliche Messwerte und Parameter

Tabelle A1: Aus den T_s -Spektren ermittelten Werte für n_s und R_3 (Gl. 18,4) bei $\lambda = 300 - 1000$ nm (Abb. 12).

Substrat	T_s	n_s	R_3 [%]
QG	0.92 – 0.95	1.49 – 1.39	3.87 – 2.67
Q ₀₁	0.90 – 0.92	1.60 – 1.53	5.30 – 4.40
Q ₁₁	0.90 – 0.92	1.60 – 1.53	5.28 – 4.41
SA	0.82 – 0.86	1.92 – 1.80	9.92 – 7.82

Tabelle A2: $2w_f$, E_{th} und F_{th} im I - P -Regime, ermittelt mithilfe der Methode nach Liu (Abb. 20, Gl. 23,24).²¹³

λ		Q ₀₁ ¹⁵⁰	Q ₀₁ ³⁰⁰	Q ₁₁ ¹⁵⁰	Q ₁₁ ³⁰⁰	QG ⁵⁰	QG ²⁰⁰	SA ¹⁵⁰	SA ³⁰⁰
355	$2w_f$ [μm]	32.4	33.2	33.0	33.3	32.6	32.2	32.9	33.0
	E_{th} [μJ]	2.40	2.48	2.39	2.41	2.05	2.20	2.64	2.72
	F_{th} [J/cm ²]	0.58	0.57	0.56	0.56	0.50	0.54	0.62	0.64
450	$2w_f$ [μm]	23.2	23.8	23.0	23.1	23.9	22.8	22.4	22.6
	E_{th} [μJ]	5.89	6.11	5.38	5.42	3.82	4.83	5.64	6.91
	F_{th} [J/cm ²]	2.80	2.75	2.58	2.60	1.70	2.37	2.87	3.44
500	$2w_f$ [μm]	21.3	21.6	21.4	21.1	22.4	21.3	21.8	23.2
	E_{th} [μJ]	10.47	10.97	9.54	8.70	9.34	9.81	11.29	13.14
	F_{th} [J/cm ²]	5.89	5.97	5.33	4.96	4.74	5.50	6.03	6.23
550	$2w_f$ [μm]	23.0	23.7	23.2	22.2	23.8	22.8	23.7	23.1
	E_{th} [μJ]	13.68	14.41	10.94	7.69	12.94	11.79	15.49	14.90
	F_{th} [J/cm ²]	6.57	6.54	5.16	3.99	5.80	5.80	7.02	7.14
600	$2w_f$ [μm]	21.9	22.6	20.7	21.9	21.4	20.9	20.8	22.0
	E_{th} [μJ]	12.76	12.52	10.00	7.89	11.29	9.69	12.29	15.08
	F_{th} [J/cm ²]	6.78	6.26	5.96	4.21	6.30	5.63	7.20	7.92

Tabelle A3: $2w_f$, E_{5th} und F_{5th} im 5 - P -Regime, ermittelt mithilfe der Methode nach Liu (Abb. 20, Gl. 23,24).²¹³

λ		Q ₀₁ ¹⁵⁰	Q ₀₁ ³⁰⁰	Q ₁₁ ¹⁵⁰	Q ₁₁ ³⁰⁰	QG ⁵⁰	QG ²⁰⁰	SA ¹⁵⁰	SA ³⁰⁰
355	$2w_f$ [μm]	32.0	31.3	31.9	31.6	32.1	31.5	31.6	31.5
	E_{5th} [μJ]	1.90	2.01	1.88	1.96	1.94	1.83	2.07	1.98
	F_{5th} [J/cm ²]	0.47	0.52	0.47	0.50	0.48	0.47	0.53	0.51
450	$2w_f$ [μm]	23.98	23.5	23.7	23.7	22.5	22.8	22.7	23.3
	E_{5th} [μJ]	3.96	3.67	4.08	3.78	2.70	3.85	3.71	4.47
	F_{5th} [J/cm ²]	1.75	1.70	1.85	1.72	1.36	1.88	1.83	2.10
500	$2w_f$ [μm]	22.14	21.0	21.2	21.6	21.4	21.7	21.1	22.0
	E_{5th} [μJ]	6.15	5.73	5.17	5.04	5.61	5.92	6.36	7.43
	F_{5th} [J/cm ²]	3.19	3.30	2.93	2.74	3.11	3.20	3.64	3.93
550	$2w_f$ [μm]	22.1	22.5	21.8	21.4	22.3	22.4	22.7	22.2
	E_{5th} [μJ]	8.94	8.70	7.20	5.43	7.59	7.62	10.09	9.79
	F_{5th} [J/cm ²]	4.66	4.37	3.88	3.03	3.88	3.85	5.00	5.08
600	$2w_f$ [μm]	22.8	22.3	22.9	22.6	22.7	23.0	21.1	22.4
	E_{5th} [μJ]	9.51	8.66	8.67	6.39	8.90	9.22	8.26	10.63
	F_{5th} [J/cm ²]	4.67	4.43	4.21	3.18	4.39	4.43	4.74	5.42

Tabelle A4: Aus den linearen Interpolationen der Daten in Abb. 25 und 27 ermittelten $2w_f^{eff}$ (Gl. 27).⁹⁹

λ_{ESA} [nm]	450				500			550			600		
F_{Pump} [J/cm ²]	0.43	0.17	0.11	0.07	0.43	0.17	0.11	0.43	0.17	0.11	0.43	0.17	0.11
Q_{01}^{150}	18.6	17.9	17.2	16.2	17.2	13.7	11.3	16.9	11.8	12.7	17.4	10.9	13.5
Q_{01}^{300}	21.1	20.7	17.6	15.3	17.3	16.1	-	17.8	12.8	10.4	17.4	11.4	10.6
Q_{11}^{150}	17.8	17.2	17.1	16.3	17.5	13.2	10.5	16.1	10.6	12.2	15.7	10.3	12.2
Q_{11}^{300}	18.9	17.4	17.2	17.6	15.8	12.5	10.9	15.5	10.2	12.1	15.9	11.3	12.1
QG^{50} [μ m]	-	19.6	19.7	19.3	-	15.0	13.6	-	13.1	-	-	12.1	-
QG^{200}	-	21.4	-	-	-	20.1	-	-	12.8	-	-	13.0	-
SA^{150}	-	19.7	-	-	-	15.2	-	-	15.8	-	-	-	-
SA^{300}	-	20.6	-	-	-	15.2	-	-	15.1	-	-	-	-

Tabelle A5: Aus den linearen Interpolationen der Daten in Abb. 25 und 27 ermittelten F_{th}^{eff} (Gl. 27).⁹⁹

λ_{ESA} [nm]	450				500			550			600		
F_{Pump} [J/cm ²]	0.43	0.17	0.11	0.07	0.43	0.17	0.11	0.43	0.17	0.11	0.43	0.17	0.11
Q_{01}^{150}	0.04	0.08	0.14	0.30	0.08	0.13	0.28	0.10	0.13	1.17	0.13	0.26	2.12
Q_{01}^{300}	0.11	0.18	0.19	0.46	0.18	0.81	-	0.13	1.27	0.52	0.13	0.33	1.58
Q_{11}^{150}	0.04	0.09	0.14	0.36	0.12	0.15	0.32	0.08	0.09	1.06	0.09	0.14	1.5
Q_{11}^{300}	0.09	0.18	0.33	0.70	0.07	0.14	0.32	0.08	0.11	1.31	0.10	0.21	1.32
QG^{50} [J/cm ²]	0.04	0.08	0.14	0.30	-	0.22	1.01	-	0.69	-	-	0.87	-
QG^{200}	-	0.35	-	-	-	0.90	-	-	0.86	-	-	0.54	-
SA^{150}	-	0.39	-	-	-	1.19	-	-	2.28	-	-	-	-
SA^{300}	-	0.39	-	-	-	0.55	-	-	1.65	-	-	-	-

Tabelle A6: Effizienzsteigerung bei ESA-basierter Zweistrahlbearbeitung (Gl. 29).⁹⁹

λ_{ESA} [nm]	450				500			550			600		
F_{Pump} [J/cm ²]	0.43	0.17	0.11	0.07	0.43	0.17	0.11	0.43	0.17	0.11	0.43	0.17	0.11
Q_{01}^{150}	0.79	0.44	0.43	0.65	0.87	0.53	0.67	0.90	0.53	2.19	0.96	0.74	3.83
Q_{01}^{300}	0.94	0.62	0.53	0.93	1.06	1.72	-	0.98	0.78	1.10	0.98	0.88	2.95
Q_{11}^{150}	0.83	0.47	0.45	0.78	0.97	0.58	0.77	0.90	0.47	2.10	0.93	0.56	2.89
Q_{11}^{300}	0.93	0.63	0.79	1.40	0.90	0.56	0.77	0.92	0.52	2.56	0.94	0.70	2.57
QG^{50}	0.79	0.44	0.43	0.65	-	0.79	2.27	-	1.74	-	-	2.10	-
QG^{200}	-	0.97	-	-	-	1.99	-	-	1.91	-	-	1.33	-
SA^{150}	-	0.91	-	-	-	2.20	-	-	3.96	-	-	-	-
SA^{300}	-	0.89	-	-	-	1.14	-	-	2.87	-	-	-	-

Tabelle A7: Charakterisierung des Δt -abhängigen ESA-Abtrags von Q_{01}^{150} bei $F_{Pump} = 0.17 \text{ J/cm}^2$ (Abb. 32).

$\lambda_{ESA} [\text{nm}]$	450	500	550	600	450	500	550	600	450	500	550	600	450	500	550	600
$F_{450/500/550/600} [\text{J/cm}^2]$	$D_{max}^2 [\mu\text{m}^2]$				$\Delta t_D [\text{ns}]$				$\Delta t_{max} [\text{ns}]$				$\Delta t_r [\text{ns}]$			
3.2/4.4/5.3/6.2	612	294	255	204	<-5	<-5	<-5	<-5	5	2	3	3	140	25	25	13
2.6/3.6/3.9/4.9	549	262	218	167	-2	-3	-3	-3	5	1	2	4	100	20	20	13
2.1/2.6/3.2/3.9	531	248	229	168	-1	-2	-2	-2	5	3	2	4	80	20	15	13
1.7/2.1/2.6/3.1	500	224	190	120	-1	-1	-2	-1	5	2	3	5	60	15	12	12
1.2/1.7/1.9/2.2	451	194	167	135	-1	-1	-1	-1	4	3	3	4	50	14	13	11
1.1/1.2/1.5/1.8	406	180	165	118	-1	-1	-1	-1	5	4	3	4	35	15	11	11
0.8/1.0/1.2/1.4	361	150	140	127	0	-1	-1	-1	5	3	3	4	30	15	11	12
0.6/0.8/1.0/1.2	268	111	130	118	0	-1	-1	-1	4	3	3	3	25	12	10	11
0.5/0.6/0.8/0.9	179	41	127	64	1	-1	0	0	4	2	3	4	15	13	10	11
0.4/0.5/0.6/0.7	189	26	74	54	1	0	0	0	5	2	2	4	15	10	10	8
0.3/0.4/0.3/0.4	115	-	14	43	1	-	3	1	5	-	3	3	12	-	8	7

Tabelle A8: Charakterisierung des Δt -abhängigen ESA-Abtrags von Q_{01}^{300} bei $F_{Pump} = 0.17 \text{ J/cm}^2$ (Abb. 33).

$\lambda_{ESA} [\text{nm}]$	450	500	550	600	450	500	550	600	450	500	550	600	450	500	550	600
$F_{450/500/550/600} [\text{J/cm}^2]$	$D_{max}^2 [\mu\text{m}^2]$				$\Delta t_D [\text{ns}]$				$\Delta t_{max} [\text{ns}]$				$\Delta t_r [\text{ns}]$			
3.2/4.4/5.3/6.2	581	291	232	222	<-5	<-5	-1	<-5	4	7	5	3	100	30	20	13
2.6/3.6/3.9/4.9	514	285	230	169	-1	1	0	<-5	5	8	6	4	80	25	14	14
2.1/2.6/3.2/3.9	506	263	204	178	0	2	0	-2	5	8	5	4	60	25	12	10
1.7/2.1/2.6/3.1	488	260	135	175	0	2	0	-2	4	9	6	4	45	20	13	10
1.2/1.7/1.9/2.2	441	230	128	147	0	3	1	-1	4	9	5	3	35	20	12	9
1.1/1.2/1.5/1.8	388	206	133	112	0	3	1	0	5	8	5	3	35	20	12	10
0.8/1.0/1.2/1.4	389	170	108	90	0	4	2	0	6	9	5	4	25	20	12	10
0.6/0.8/1.0/1.2	250	131	92	73	0	4	2	0	5	8	6	4	15	15	12	9
0.5/0.6/0.8/0.9	183	91	62	41	1	4	2	0	5	8	7	2	14	12	11	8
0.4/0.5/0.6/0.7	158	63	39	43	1	4	5	0	5	7	6	2	8	10	10	7
0.3/0.4/0.3/0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	4	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle A9: Charakterisierung des Δt -abhängigen ESA-Abtrags von Q_{11}^{150} bei $F_{Pump} = 0.17 \text{ J/cm}^2$ (Abb. 34).

$\lambda_{ESA} [\text{nm}]$	450	500	550	600	450	500	550	600	450	500	550	600	450	500	550	600
$F_{450/500/550/600} [\text{J/cm}^2]$	$D_{max}^2 [\mu\text{m}^2]$				$\Delta t_D [\text{ns}]$				$\Delta t_{max} [\text{ns}]$				$\Delta t_r [\text{ns}]$			
3.2/4.4/5.3/6.2	515	302	240	203	<-5	-4	<-5	<-5	5	5	3	4	170	35	40	35
2.6/3.6/3.9/4.9	492	280	216	175	<-5	-1	<-5	<-5	5	7	2	4	120	30	25	20
2.1/2.6/3.2/3.9	489	249	194	172	-3	-1	-4	-2	4	7	2	4	110	30	20	15
1.7/2.1/2.6/3.1	446	206	178	133	-2	0	-4	-1	4	6	2	4	100	30	15	15
1.2/1.7/1.9/2.2	374	169	169	120	-2	0	-3	-1	5	6	3	4	80	20	14	12
1.1/1.2/1.5/1.8	389	156	157	107	-1	0	-3	-1	5	5	3	4	70	15	13	10
0.8/1.0/1.2/1.4	360	135	153	96	0	1	-3	0	4	5	3	4	45	15	9	11
0.6/0.8/1.0/1.2	284	116	113	76	0	1	-2	0	5	5	3	4	40	13	9	10
0.5/0.6/0.8/0.9	233	54	99	52	0	2	-2	1	5	4	3	4	30	9	9	10
0.4/0.5/0.6/0.7	145	-	53	54	1	-	0	1	5	-	2	5	15	-	8	9
0.3/0.4/0.3/0.4	113	-	27	-	1	-	1	-	5	-	3	-	15	-	8	-

Tabelle A13: Aus Gl. (29) ermittelten AE der Effizienzsteigerung bei ESA-basierter Zweistrahlbearbeitung von Linienstrukturen im Vergleich zum statischen Einzelstrahlabtrag im 5- P -Regime.⁹⁹

λ_{ESA} [nm]	450				500				550				600			
F_{Pump} [J/cm ²]	0.43	0.17	0.11	0.07	0.04	0.43	0.17	0.11	0.07	0.43	0.17	0.11	0.07	0.43	0.17	0.11
Q_{01}^{150}	0.96	0.50	0.44	0.61	0.87	1.00	0.68	0.74	2.07	1.03	0.96	1.91	3.36	1.04	1.03	3.29
Q_{01}^{300}	1.03	0.59	0.78	1.24	-	1.08	1.11	0.96	-	1.12	1.24	2.65	2.68	1.01	1.15	-
Q_{11}^{150}	0.97	0.60	0.67	1.43	-	0.97	0.83	1.42	-	0.95	0.72	2.01	-	0.95	1.19	-
Q_{11}^{300}	0.99	0.61	0.64	1.26	-	1.09	0.86	1.23	-	1.00	0.77	1.90	-	1.16	1.29	-

Tabelle A14: Charakterisierung des Δt -abhängigen ESA-Abtrags von QG^{200} bei $F_{Pump} = 0.17$ J/cm² (Abb. A1).

λ_{ESA} [nm]	450	500	550	600	450	500	550	600
$F_{450/500/550/600}$ [J/cm ²]	D_{max}^2 [μm^2]				Δt_{τ} [ns]			
4.5/6.2/6.9/7.7	-	-	-	-	-	-	-	-
3.4/5.0/5.6/6.3	-	350	165	-	-	50	25	-
2.7/3.7/4.0/4.9	-	304	94	151	-	35	-	25
2.3/3.0/3.3/3.7	437	277	62	136	130	35	-	-
1.8/2.5/2.8/2.9	376	287	-	123	110	25	-	-
1.6/1.7/2.0/2.3	295	220	-	98	80	20	-	-
1.3/1.4/1.6/1.8	222	171	-	-	60	20	-	-
1.0/1.1/1.3/1.4	210	141	-	-	45	20	-	-
0.6/0.9/1.1/1.1	122	-	-	-	20	-	-	-
0.5/0.7/0.8/0.9	77	-	-	-	20	-	-	-

Tabelle A15: Charakterisierung des Δt -abhängigen ESA-Abtrags von SA^{150} und SA^{300} bei $F_{Pump} = 0.17$ J/cm² (Abb. A2, A3).

Probe	SA^{150}								SA^{300}							
	450	500	550	600	450	500	550	600	450	500	550	600	450	500	550	600
λ_{ESA} [nm]	D_{max}^2 [μm^2]				Δt_{τ} [ns]				D_{max}^2 [μm^2]				Δt_{τ} [ns]			
4.5/6.2/6.9/7.7	-	155	109	-	-	15	15	-	-	205	145	-	-	15	15	-
3.4/5.0/5.6/6.3	-	75	103	16	-	15	-	-	-	163	105	47	-	10	-	-
2.7/3.7/4.0/4.9	-	71	62	4	-	10	-	-	-	120	68	23	-	10	-	-
2.3/3.0/3.3/3.7	323	60	34	-	20	-	-	-	341	-	24	-	20	-	-	-
1.8/2.5/2.8/2.9	193	-	-	-	20	-	-	-	252	-	-	-	20	-	-	-
1.6/1.7/2.0/2.3	206	-	-	-	15	-	-	-	210	-	-	-	15	-	-	-
1.3/1.4/1.6/1.8	123	-	-	-	-	-	-	-	182	-	-	-	-	-	-	-
1.0/1.1/1.3/1.4	115	-	-	-	-	-	-	-	152	-	-	-	-	-	-	-

Abkürzungsverzeichnis

$1-P / 5-P$	Einzelimpuls / Fünfimpuls
$B_{A1,2} / B_{B1,2}$	Blende im Pump- / ESA-Strahlpfad
CT	Charge-Transfer
CuK_{α}	Röntgenquelle
DL	Deep-level
ESA	Excited State Absorption
GID	Röntgendiffraktometrie unter streifendem Einfall
$(hkl) / (hkil)$	Millersche / Bravaische Indizes
LB	Leitungsband
NB	Near-band
ND	Neutraldichte
Nd:YAG	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat
OPO	Optisch parametrischer Oszillator
$P_{A0-2} / P_{B0-2} / P_3$	Detektorpositionen im Strahlengang des Pump- / ESA-Lasers / bei Probe
Q-switch	Güteschalter
Q_{01}	Kristallines Quarzsubstrat mit $[0001]$ -Richtung senkrecht zur Oberfläche
$Q_{01}^{150} / Q_{01}^{300}$	Substrat Q_{01} beschichtet mit einer 150 nm / 300 nm ZnO-Dünnschicht
Q_{11}	Kristallines Quarzsubstrat mit $[11\bar{2}0]$ -Richtung senkrecht zur Oberfläche
$Q_{11}^{150} / Q_{11}^{300}$	Substrat Q_{11} beschichtet mit einer 150 nm / 300 nm ZnO-Dünnschicht
QG	Quarzglas-Substrat
QG^{50} / QG^{200}	Substrat QG beschichtet mit einer 50 nm / 200 nm ZnO-Dünnschicht
SA	Saphir-Substrat
SA^{150} / SA^{300}	Substrat SA beschichtet mit einer 150 nm / 300 nm ZnO-Dünnschicht
SHG / THG / FHG	Zweite / dritte / vierte harmonische Wellenlänge
UV	Ultraviolett
VB	Valenzband
XRD	Röntgendiffraktometrie
ZnO	Zink(II)-oxid
Γ	Ursprung der ersten Brillouin-Zone
\perp	c-Richtungsorientierung senkrecht zur Substrat-/ Dünnschichtoberfläche
$=$	a-Richtungsorientierung parallel zur Substrat-/ Dünnschichtoberfläche

Symbolverzeichnis

α	Absorptionskoeffizient
a_{th}	Temperaturleitfähigkeit
a, c	Gitterparameter
A	Absorbanz
AE	ESA-basierte Zweistrahlablationseffizienz
$AE1$	Fläche der I_E von im Bulk der Schicht lokalisierten Fehlstellen
$AE2$	Fläche der I_E von an den Grenzflächen der Schicht lokalisierten Fehlstellen
B_1, B_2, B_3	Fitparameter für die 3-Term Cauchy-Gleichung
c	Vakuumlichtgeschwindigkeit
c_v	Wärmespeicherzahl (volumenbezogene spezifische Wärmekapazität)
C	Konstante zur Berechnung der Urbach-Energie E_u
d_a	Ablationstiefe
d_e	Durchstrahlte Tiefe
d_i	Erste Näherung der Schichtdicke
d_k	Kristallitgröße
d_L	Schichtdicke
d_z	Optische Eindringtiefe
D	Ablationsdurchmesser
D_{max}^2	Maximalen ESA-basierter Abtrag bei zeitlich optimalem Pulsversatz
$\Delta x, \Delta z$	lateraler Pulsversatz in x-Richtung, Spurversatz in z-Richtung
Δt	Zeitlicher Pulsversatz
Δt_D	Δt bei beginnendem ESA-basierten Abtrag
Δt_{max}	Δt bei maximalem ESA-basierten Abtrag
Δt_τ	ESA-Abtragslebensdauer
$E / E_{ESA} / E_{Pump}$	Pulsenergie / des ESA-Lasers / des Pump-Lasers
E_{BL}	Optische Bandlückenenergie
E_p	Photonenenergie
E_{th} / E_{5th}	Schwellwert der Pulsenergie im I - P -Regime / 5 - P -Regime
E_u	Urbach-Energie
E_v	Vakuumenergie
E_χ	Elektronenaffinität
F_{th} / F_{5th}	Schwellwert der Spitzenfluenz im I - P -Regime / 5 - P -Regime
F_{th}^{eff}	Effektive Abtragsschwellfluenz

G	Konstante zur Berechnung der optischen Bandlücke E_{BL}
h	Planksches Wirkungsquantum
H	Parameter zur Berechnung der ersten Näherung des Brechungsindex n_i
I, I_0	Intensität, Ausgangsintensität
I_E	Emissionsintensität
I_ω	Relative Intensität zum (0002)-Reflex
K	Scherrer-Formfaktor
κ	Wärmeleitfähigkeit
$\lambda, \lambda_{Pump}, \lambda_{ESA}$	Wellenlänge / des Pump-Lasers / des ESA-Lasers
λ_{THG}	Frequenzverdreifachte Wellenlänge
L	Parameter zur Charakterisierung der Art des optischen Übergangs
m	Halb- / ganzzahlig gerundete Ordnungsnummer der T-Oszillationsextrema
m_i	Ordnungsnummer der T-Oszillationsextrema
μ	Thermische Diffusionslänge
n / n_i	Brechungsindex der Dünnschicht / erste Näherung von n
n_s	Brechungsindex der Substrate
N_p	Photonenanzahl
N_{eff} / N_{eff}^{2D}	Effektive Pulsanzahl bei Linienstrukturen / Flächenstrukturen
P, Q	Parameter zur Berechnung der Absorbanz A
r	Strahlradius
R	Reflexionsverlust
R_1	Reflexion an der Dünnschicht-Luft-Grenzfläche
R_2	Reflexion an der Dünnschicht-Substrat-Grenzfläche
R_3	Reflexion an der Substrat-Luft-Grenzfläche
T, T_R	Transmission, reflexionsbereinigte Transmission
$T_m, T_o / T_u$	Geometrischer Mittelwerte aus T_o und T_u , Obere / untere Envelopefunktion
T_s / T_{ZnO}	Transmission der Substrate / des ZnO-Substratverbundes
τ	Pulsdauer (Halbwertsbreite)
V_E	Flächenverhältnis der I_E von Bulk- und Oberflächenemission
ω	XRD-Winkel bei der GID-Methode
ω_{HB}	Halbwertsbreite der Reflexe
ω_R	Winkelposition der Intensitätsmaxima
$2w_0 / 2w_f$	Strahldurchmesser vor Fokussierung / im Fokus
$2w_f^{eff} / 2w_f^{rel}$	Effektiver / relativer Strahldurchmesser im Fokus

Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1:** Schematische Darstellung von **a)** Mehrphotonenabsorption und **b)** Schwellwerteffekten nahe der Abtragsschwelle zur räumlichen Einschränkung des Abtrages von Halbleitern und Dielektrika.^{68,83,84} 6
- Abbildung 2:** **a)** Idealisiertes Modell der Energieübertragungsprozesse von Halbleitern und Lasermaterialien mittels Ein- und Mehrphotonenabsorption sowie anschließender potenzieller Energietransfer- und Relaxationsmechanismen (oben). Das Prinzip der nachfolgenden ESA für zusätzlichen transienten Energieeintrag (unten). **b)** Prozesse in realen Halbleitern mit intrinsischen Punktdefekten. Durchgezogene Pfeile beschreiben nichtthermische und geschlängelte thermische Übergänge. Gestrichelte Übergänge sind nicht erlaubt. Charge Transfer- (CT), Niveau-Niveau-, Intra-band- und Niveau-Band-Übergänge sind mit **A**, **B**, **C** und **D** gekennzeichnet.^{93,99} 8
- Abbildung 3:** Energieniveauschema und potenzielle Energietransportmechanismen bei der ESA-basierten Zweistrahlbearbeitung am Beispiel von **a)** Quarzglas,¹¹⁰ **b)** Siliziumcarbid¹⁰⁸ und **c)** einer Galliumnitrid-Dünnschicht auf Saphir-Substrat.¹⁰⁹ Die Energieniveaus und optische Anregung (Pfeile) sind energetisch maßstabsgetreu. 11
- Abbildung 4:** **a)** Energetische Lokalisierung intrinsischer Punktdefektniveaus zwischen VB und LB sowie potenzielle Emissionen nach Vyas.⁵⁷ **b)** Berechnete ZnO-Bandstruktur mithilfe eines Heyd-Scuseria-Ernzerhof Hybrid Funktionals.^{138,139} Das VB-Maximum am Ursprung der ersten Brillouin-Zone am Γ -Punkt liegt bei $E_p = 0$ eV.⁴² 13
- Abbildung 5:** **a)** Einheitszelle von ZnO in Wurtzitstruktur mit typischen Gitterkonstanten und **b)** die entsprechenden Wachstumsrichtungen und Ebenen beim Blick entlang der c-Achse.¹⁴³ 14
- Abbildung 6:** **a)** Interaktion der Strahlung während der T -Untersuchungen beim Durchlaufen beschichteter und unbeschichteter Substrate sowie **b)** ein beispielhaftes T -Spektrum einer $d_L = 1$ μm dünnen amorphen Siliziumschicht auf dickem und transparentem Substrat, analysiert mit der Envelope-Methode.¹⁹⁸ 17
- Abbildung 7:** **a)** Auf Objektträgern befestigte Proben mit $d_L = 200$ und 50 nm sowie **b)** auf einem Halterungsring befestigte Proben mit $d_L = 300$ und 150 nm. **c)** Ringhalterung für eine reproduzierbaren Probenausrichtung. 21

- Abbildung 8:** **a)** Übersichtsaufnahme des Versuchsaufbaus mit Pump-Laser (oben) und ESA-Laser (unten). **b)** Detailaufnahme der Probenposition mit (1) Probenhalterung aus Abb. 7c, (2,3) Messuhren für manuelle laterale Positionierung in z- und y-Richtung sowie (4) computergesteuerte lineare Translation in x-Richtung. Die Strahlengänge des ESA- (—) und Pump-Lasers (—) sowie die jeweiligen Fokussierlinsen (5,6) sind markiert. **c)** Schema des Versuchsaufbaus aus a) mit den Strahlverläufen, verwendeten optischen Elementen und Detektorpositionen. Der Probenquerschnitt mit räumlich durch die Laser begrenzten Bereichen bei der ESA ist vergrößert dargestellt. 22
- Abbildung 9:** Strahlprofil des Pump-Lasers mit $\lambda_{Pump} = 355$ nm an Detektorposition **a)** P_{A1}, **b)** P_{A2} und **c)** P₃. 23
- Abbildung 10:** **a-d)** Drei- und **e-h)** zweidimensionale Strahlprofile des ESA-Lasers an Position P_{B2} für **a,e)** $\lambda_{ESA} = 450$, **b,f)** 500, **c,g)** 550 und **d,h)** 600 nm. 24
- Abbildung 11:** Zeitlicher Versatz der ESA-Pulse zum Pump-Puls am Beispiel von $\lambda_{ESA} = 500$ nm. Der Pump-Puls dient als Referenz bei $\Delta t = 0$ ns. Bei negativen Werten erreicht der ESA-Puls die Probe vor dem Pump-Puls. 26
- Abbildung 12:** Transmissionsspektren der ZnO-Schichten auf den verschiedenen Substraten T_{ZnO} (—) von Proben **a)** QG²⁰⁰, **b)** Q₀₁³⁰⁰, **c)** Q₁₁³⁰⁰ und **d)** SA³⁰⁰, sowie T_s der jeweils unbeschichteten Substrate (—). Die Envelope-Funktionen T_o und T_u (---) verlaufen durch die T -Oszillationsextrema und mittels Gl. (3) ergibt sich die interferenzfreie Transmission T_m (---). Die getrennt dargestellten Kurven sind Urbach-⁴¹ und Tauc-Plots²⁰⁴ zur Bestimmung von E_u und E_{BL} mittels Gl. (21) und (20) mit den entsprechenden linearen Fits (---) und (---). 31
- Abbildung 13:** Taktile Schichtdickenbestimmung an geätzten Substrat-Schicht-Kanten (angestrebte d_L (---)). 32
- Abbildung 14:** Optische Konstanten der ZnO-Schichten auf den verschiedenen Substraten, farblich gekennzeichnet mit Q₀₁³⁰⁰ (—), Q₁₁³⁰⁰ (—), QG²⁰⁰ (—) und SA³⁰⁰ (—) sowie dem gemittelten und anhand der T -Oszillationsextrema (Abb. 12) interpolierten n dieser Proben (—). Die Linienart symbolisiert n (—), T_R (-*-), α (---) und d_z (**). 34
- Abbildung 15:** Transmissionsspektren der ZnO-Schichten auf den verschiedenen Substraten T_{ZnO} (—) von Proben **a)** QG⁵⁰, **b)** Q₀₁¹⁵⁰, **c)** Q₁₁¹⁵⁰ und **d)** SA¹⁵⁰ sowie T_s der jeweils unbeschichteten Substrate (—). Die getrennt dargestellten Kurven sind Urbach-⁴¹ und Tauc-Plots²⁰⁴ zur Bestimmung von E_u und E_{BL} mittels Gl. (21) und (20) mit den entsprechenden linearen Fits (---) und (---). 36
- Abbildung 16:** Aus den T -Spektren aller Proben (Abb. 12, 15) im Bereich starker Absorption ($E_p > E_{BL}$) ermittelte Werte für α (oberer Ausschnitt) und d_z (unterer Ausschnitt, farblich transparent dargestellt). Die Graphen der dickeren ZnO-Schichten auf den jeweiligen Substraten sind gestrichelt dargestellt. 37

Abbildung 17: Emissionsspektren der Schichten auf den Substraten **a)** QG, **b)** Q₀₁, **c)** Q₁₁ und **d)** SA. Ausgewählte Emissionen wurden mit $\lambda_1 - \lambda_7$ gekennzeichnet und sind in Abb. 18 entsprechenden Übergängen zugeordnet. 38

Abbildung 18: Energieniveauschema der intrinsischen Punktdefekte der ZnO-Dünnschichten nach der „Full-Potential Linear Muffin-Tin Orbital“-Methode (Abb. 4a),¹⁴⁰ angepasst auf $E_{BL} = 3.26$ eV. Die energetische Position der Defektniveaus zwischen VB und LB ist maßstäblich gezeigt und die E_p -Differenz zum VB-Maximum aufgetragen. Die in Abb. 17 markierten Emissionen $\lambda_1 - \lambda_7$ wurden mit deren jeweiligen λ eingezeichnet. Die Niveaus sind ohne vorherige optische Pump-Anregung jeweils mit Elektronen gefüllt (—), teilweise gefüllt (---) oder leer (•••). Die verwendeten λ_{ESA} sind zusätzlich maßstäblich auf der rechten Seite farbig eingezeichnet. 39

Abbildung 19: GID-Spektren im 1° Einfallswinkel von **a)** $\omega = 25 - 65^\circ$, intensitätsnormiert auf den (0002)-Reflex (zugeordnete Netzebenen nach JCPDF 89-1397).²⁰⁹ **b)** Detaillierte Darstellung des gefitteten (0002)-Reflexes zur Bestimmung der Kristallitgrößen in Wachstumsrichtung [0001] senkrecht zur Probenoberfläche.⁴² 42

Abbildung 20: Bestimmung von E_{th} , E_{5th} und $2w_f$ sowie F_{th} und F_{5th} mithilfe der Methode von Liu²¹³ mittels Gl. (23,24) im *I-P*- und *5-P*-Regime für **a)** $\lambda = 355$ nm *I-P*- und **b)** *5-P*-, **c)** $\lambda = 450$ nm *I-P*- und **d)** *5-P*-, **e)** $\lambda = 550$ nm *I-P*- und **f)** *5-P*-, **g)** $\lambda = 550$ nm *I-P*- und **h)** *5-P*- sowie **i)** $\lambda = 600$ nm *I-P*- und **j)** *5-P*-Regime. Der Bereich um den Schnittpunkt der linearen Fits bei $D^2 = 0$ wurde für die jeweiligen Graphen vergrößert dargestellt. 44

Abbildung 21: Graphische Darstellung von **a)** $2w_f$ sowie **b)** F_{th} und F_{5th} . Die jeweiligen λ sind entsprechend der Legende (rechts) farblich gekennzeichnet. Symbole für das *5-P*-Regime sind farblich transparent dargestellt. Die exakten Werte sind in Tab. A2 und A3 gelistet. 45

Abbildung 22: Einzelstrahlabtragssots der Probe Q₁₁¹⁵⁰ bei $\lambda_{Pump} = 355$ nm mit sinkendem F_{Pump} im **a-c)** *I-P*- und **d-f)** *5-P*-Regime. Alle mikroskopischen und weißlichtinterferometrischen Aufnahmen sind lateral identisch skaliert und die Farbskala für die Ablationstiefe gilt für alle dreidimensionalen Aufnahmen. Bei den jeweiligen Profilschnitten ist die Oberfläche bei $d_a = 0$ nm und $d_a = 150$ nm mit horizontalen Linien markiert. 47

Abbildung 23: Einzelstrahlabtragssots der Probe Q₁₁³⁰⁰ bei $\lambda_{Pump} = 355$ nm mit sinkendem F_{Pump} im **a-d)** *I-P*- und **e-h)** *5-P*-Regime. Alle mikroskopischen und weißlichtinterferometrischen Aufnahmen sind lateral identisch skaliert und die Farbskala für die Ablationstiefe gilt für alle dreidimensionalen Aufnahmen. Bei den jeweiligen Profilschnitten ist die Oberfläche bei $d_a = 0$ nm und $d_a = 300$ nm mit horizontalen Linien markiert. 48

Abbildung 24: Einzelstrahlabtragssots der Probe Q₁₁³⁰⁰ bei $\lambda_{ESA} = 450$ nm mit sinkendem F_{ESA} im **a-c)** *I-P*- und **d-f)** *5-P*-Regime. Alle mikroskopischen und weißlichtinterferometrischen Aufnahmen sind lateral identisch skaliert und die Farbskala für die Ablationstiefe gilt für alle dreidimensionalen Aufnahmen. Bei den jeweiligen Profilschnitten ist die Oberfläche bei $d_a = 0$ nm und $d_a = 300$ nm mit horizontalen Linien markiert. 54

Abbildung 25: D^2 -Werte der durch ESA-basierte Zweistrahlablation erzeugten Abtragsspets im I - P -Regime mit $\Delta t = 5$ ns von **a-d)** Q_{01}^{150} , **e-h)** Q_{01}^{300} , **i-l)** Q_{11}^{150} und **m-p)** Q_{11}^{300} . Werte bei gleicher Pump-Anregung sind farblich entsprechend der Legende gekennzeichnet und jeweils für $F_{ESA} < F_{th}^{ESA}$ bei allen λ_{ESA} linear interpoliert. Zusätzliche diagonale Linien entsprechen den Fits der Einzelstrahlabträge mit F_{Pump} (***) und F_{ESA} (---) aus Abb. 20. F_{th}^{ESA} ist als vertikale Linien eingezeichnet (---). Werte bei $F_{ESA} > F_{th}^{ESA}$ wurden bei der Interpolation ausgeschlossen und sind farblich transparent dargestellt. 58

Abbildung 26: a) Schematische Darstellung der beim ESA-basierten Abtrag generierten D^2 in Abhängigkeit von F_{Pump} und F_{ESA} . Die Werte im umrahmten F_{ESA} -Bereich direkt unterhalb der entsprechenden F_{th}^{ESA} aus Abb. 25 sind für **b)** $\lambda_{ESA} = 450$, **c)** 500, **d)** 550 und **e)** 600 nm semilogarithmisch über die jeweils verwendeten F_{Pump} aufgetragen. 59

Abbildung 27: D^2 -Werte der durch ESA-basierte Zweistrahlablation erzeugten Abtragsspets im I - P -Regime mit $\Delta t = 5$ ns von **a-d)** QG^{50} , **e-h)** QG^{200} , **i-l)** SA^{150} und **m-p)** SA^{300} . Werte bei gleicher Pump-Anregung sind farblich entsprechend der Legende gekennzeichnet und jeweils für $F_{ESA} < F_{th}^{ESA}$ linear interpoliert. Zusätzliche diagonale Linien entsprechen den Fits der Einzelstrahlabträge mit F_{Pump} (***) und F_{ESA} (---) aus Abb. 20. F_{th}^{ESA} ist als vertikale Linien eingezeichnet (---). Werte bei $F_{ESA} > F_{th}^{ESA}$ wurden von der Interpolation ausgeschlossen und sind farblich transparent dargestellt..... 63

Abbildung 28: Die Abtragseffizienz der ESA-basierten Zweistrahlbearbeitung (Gl. 29) im I - P -Regime mit $\Delta t = 5$ ns, unterschiedlichen F_{Pump} und unter Verwendung von **a)** $\lambda_{ESA} = 450$, **b)** 500 nm, **c)** 550 nm und **d)** 600 nm..... 69

Abbildung 29: a) Schematische Darstellung des Modells eines Δt -abhängigen D^2 -Verlaufs bei der ESA-basierten Zweistrahlbearbeitung unter konstanter optischer Pump-Anregung und variablen F_{ESA} für $F_{ESA} > F_{th}^{ESA}$ (—), $F_{ESA}^{(1)} < F_{th}^{ESA}$ (—) und $F_{ESA}^{(2)} < F_{ESA}^{(1)} < F_{th}^{ESA}$ (—). In Bereich II wurde als Referenz ein ESA-Laserpuls aus Abb. 11 mit $\Delta t = 5$ ns eingefügt (---) (y-Achse: I [a.u.]). Parameter zur Beschreibung des Δt -abhängigen D^2 -Verlaufs (D_{max}^2 , Δt_{max} , Δt_D und Δt_τ) sind eingezeichnet (---). **b)** Über den ZnO-Schichtquerschnitt aufgetragene durch den Pump-Laserpuls induzierte transiente Absorption des ESA-Lasers im Falle von $\Delta t = 0$ ns (---) und $\Delta t \approx 5$ ns (---) am Beispiel einer Probe mit $d_L = 150$ nm..... 71

Abbildung 30: Zeitliche Abschätzung des Wärmetransports nach optischer Anregung durch den Pump-Laser mit farblich markierten d_L -abhängigen Werten von Huang *et al.*¹⁸⁷ und Xu *et al.*²⁵⁵. Daten der gestrichelten Kurven beinhalten einen Offset von $d_z = 80$ nm (Abb. 16). Horizontale Linien markieren die verwendeten d_L 74

Abbildung 31: ESA-basierte Zweistrahlablation der Probe Q_{11}^{300} im I - P -Regime (jeweils fünf Spots bei identischen Parametern) bei $F_{Pump} = 0.17 \text{ J/cm}^2$ und $F_{ESA} = 1.69 \text{ J/cm}^2$ ($\lambda_{ESA} = 450 \text{ nm}$) mit **a-d**) steigendem Δt . Alle mikroskopischen und weißlichtinterferometrischen Aufnahmen sind lateral identisch skaliert und die Farbskala für die Ablationstiefe gilt für alle dreidimensionalen Aufnahmen. In den jeweiligen Profilschnitten sind die ZnO-Luft- und ZnO-Substrat-Grenzflächen bei $d_a = 0 \text{ nm}$ und $d_a = 300 \text{ nm}$ mit horizontalen Linien eingezeichnet. 76

Abbildung 32: Δt -abhängige ESA-basierte Zweistrahlbearbeitung der Probe Q_{01}^{150} unter konstanter optischer Anregung mit $F_{Pump} = 0.17 \text{ J/cm}^2$ und variablen F_{ESA} bei **a**) $\lambda_{ESA} = 450 \text{ nm}$, **b**) $\lambda_{ESA} = 500 \text{ nm}$, **c**) $\lambda_{ESA} = 550 \text{ nm}$ und **d**) $\lambda_{ESA} = 600 \text{ nm}$. Die jeweiligen F_{ESA} sind farblich markiert und gemeinsam mit den entsprechenden Verhältnissen F_{ESA}/F_{th}^{ESA} in der Legende aufgelistet (Tab. A2). Die Ausschnitte vergrößern jeweils die Bereiche I–III (Abb. 29a). 79

Abbildung 33: Δt -abhängige ESA-basierte Zweistrahlbearbeitung der Probe Q_{01}^{300} unter konstanter optischer Anregung mit $F_{Pump} = 0.17 \text{ J/cm}^2$ und variablen F_{ESA} bei **a**) $\lambda_{ESA} = 450 \text{ nm}$, **b**) $\lambda_{ESA} = 500 \text{ nm}$, **c**) $\lambda_{ESA} = 550 \text{ nm}$ und **d**) $\lambda_{ESA} = 600 \text{ nm}$. Die jeweiligen F_{ESA} sind farblich markiert und gemeinsam mit den entsprechenden Verhältnissen F_{ESA}/F_{th}^{ESA} in der Legende aufgelistet (Tab. A2). Die Ausschnitte vergrößern jeweils die Bereiche I–III (Abb. 29a). 82

Abbildung 34: Δt -abhängige ESA-basierte Zweistrahlbearbeitung der Probe Q_{11}^{150} unter konstanter optischer Anregung mit $F_{Pump} = 0.17 \text{ J/cm}^2$ und variablen F_{ESA} bei **a**) $\lambda_{ESA} = 450 \text{ nm}$, **b**) $\lambda_{ESA} = 500 \text{ nm}$, **c**) $\lambda_{ESA} = 550 \text{ nm}$ und **d**) $\lambda_{ESA} = 600 \text{ nm}$. Die jeweiligen F_{ESA} sind farblich markiert und gemeinsam mit den entsprechenden Verhältnissen F_{ESA}/F_{th}^{ESA} in der Legende aufgelistet (Tab. A2). Die Ausschnitte vergrößern jeweils die Bereiche I–III (Abb. 29a). 84

Abbildung 35: Δt -abhängige ESA-basierte Zweistrahlbearbeitung der Probe Q_{11}^{300} unter konstanter optischer Anregung mit $F_{Pump} = 0.17 \text{ J/cm}^2$ und variablen F_{ESA} bei **a**) $\lambda_{ESA} = 450 \text{ nm}$, **b**) $\lambda_{ESA} = 500 \text{ nm}$, **c**) $\lambda_{ESA} = 550 \text{ nm}$ und **d**) $\lambda_{ESA} = 600 \text{ nm}$. Die jeweiligen F_{ESA} sind farblich markiert und gemeinsam mit den entsprechenden Verhältnissen F_{ESA}/F_{th}^{ESA} in der Legende aufgelistet (Tab. A2). Die Ausschnitte vergrößern jeweils die Bereiche I–III (Abb. 29a). 85

Abbildung 36: Δt -abhängige ESA-basierte Zweistrahlbearbeitung der Probe QG^{50} unter konstanter optischer Anregung mit $F_{Pump} = 0.17 \text{ J/cm}^2$ und variablen F_{ESA} bei **a**) $\lambda_{ESA} = 450 \text{ nm}$, **b**) $\lambda_{ESA} = 500 \text{ nm}$, **c**) $\lambda_{ESA} = 550 \text{ nm}$ und **d**) $\lambda_{ESA} = 600 \text{ nm}$. Die jeweiligen F_{ESA} sind farblich markiert und gemeinsam mit den entsprechenden Verhältnissen F_{ESA}/F_{th}^{ESA} in der Legende aufgelistet (Tab. A2). Die Ausschnitte vergrößern jeweils die Bereiche I–III (Abb. 29a). 87

Abbildung 37: Lichtmikroskopische Aufnahmen (Durchlicht) des Linienabtrags von Probe Q_{11}^{300} bei **a,e**) $\Delta x = 1$, **b,f**) 2, **c,g**) 5 und **d,h**) 10 μm bei der **a-d**) Einzelstrahlbearbeitung mit $F_{ESA} = 5.2 \text{ J/cm}^2$ ($\lambda_{ESA} = 450 \text{ nm}$) und **e-h**) ESA-basierter Zweistrahlbearbeitung mit $F_{Pump} = 0.17 \text{ J/cm}^2$ in Kombination mit $F_{ESA} = 1.19 \text{ J/cm}^2$ bei $\Delta t = 5 \text{ ns}$ 90

Abbildung 38: D^2 -Werte der durch ESA-basierte Zweistrahlablation erzeugten Linienstrukturen bei $\Delta t = 5$ ns von **a-d)** Q_{01}^{150} , **e-h)** Q_{01}^{300} , **i-l)** Q_{11}^{150} und **m-p)** Q_{11}^{300} . Werte bei gleicher Pump-Anregung sind farblich entsprechend der Legende gekennzeichnet und jeweils für $F_{ESA} < F_{5th}^{ESA}$ bei allen λ_{ESA} linear interpoliert. Zusätzliche diagonale Linien entsprechen den Fits der Einzelstrahlabträge mit F_{Pump} (•••) und F_{ESA} (---) aus Abb. 20. F_{5th}^{ESA} ist als vertikale Linien eingezeichnet (---). Werte bei $F_{ESA} > F_{5th}^{ESA}$ wurden bei der Interpolation ausgeschlossen und sind transparent..... 92

Abbildung 39: F_{Pump} -Abhängigkeit der ESA-basierten Ablation. F_{ESA} direkt unterhalb der entsprechenden F_{5th}^{ESA} aus Abb. 38 sind semilogarithmisch über die jeweils verwendeten F_{Pump} aufgetragen bei **a)** $\lambda_{ESA} = 450$, **b)** 500, **c)** 550 und **d)** 600 nm. 94

Abbildung 40: Abtragseffizienz der ESA-basierten Zweistrahlbearbeitung von Linienstrukturen (Gl. 29) im Vergleich zum statischen 5-P-Regime bei variablen F_{Pump} und **a)** $\lambda_{ESA} = 450$, **b)** 500, **c)** 550 und **d)** 600 nm..... 95

Abbildung 41: Flächige ESA-basierte Zweistrahlstrukturierung von Probe Q_{11}^{300} mit **a)** $\Delta z = 5$ μm , **b)** 7.5 μm , **c)** 10 μm , **e)** 15 μm und **f)** 20 μm bei $F_{Pump} = 0.17$ J/cm² in Kombination mit $F_{ESA} = 1.19$ J/cm² bei $\Delta t = 50$ ns (zweidimensionalen Aufnahmen im Durchlicht). Die dreidimensionalen Aufnahmen entsprechen **d)** $\Delta z = 5$ und **g)** 20 μm mit **h)** entlang der Linien in d) und g) verlaufenden Profilschnitte. 97

Abbildung A1: Δt -abhängige ESA-basierte Zweistrahlbearbeitung der Probe QG^{200} unter konstanter optischer Anregung mit $F_{Pump} = 0.17$ J/cm² und variablen F_{ESA} bei **a)** $\lambda_{ESA} = 450$ nm, **b)** $\lambda_{ESA} = 500$ nm, **c)** $\lambda_{ESA} = 550$ nm und **d)** $\lambda_{ESA} = 600$ nm. Die jeweiligen F_{ESA} sind farblich markiert und gemeinsam mit den entsprechenden Verhältnissen F_{ESA}/F_{th}^{ESA} in der Legende aufgelistet (Tab. A2). Die Ausschnitte vergrößern jeweils die Bereiche I–III (Abb. 29a).120

Abbildung A2: Δt -abhängige ESA-basierte Zweistrahlbearbeitung der Probe SA^{150} unter konstanter optischer Anregung mit $F_{Pump} = 0.17$ J/cm² und variablen F_{ESA} bei **a)** $\lambda_{ESA} = 450$ nm, **b)** $\lambda_{ESA} = 500$ nm, **c)** $\lambda_{ESA} = 550$ nm und **d)** $\lambda_{ESA} = 600$ nm. Die jeweiligen F_{ESA} sind farblich markiert und gemeinsam mit den entsprechenden Verhältnissen F_{ESA}/F_{th}^{ESA} in der Legende aufgelistet (Tab. A2). Die Ausschnitte vergrößern jeweils die Bereiche I–III (Abb. 29a).121

Abbildung A3: Δt -abhängige ESA-basierte Zweistrahlbearbeitung der Probe SA^{300} unter konstanter optischer Anregung mit $F_{Pump} = 0.17$ J/cm² und variablen F_{ESA} bei **a)** $\lambda_{ESA} = 450$ nm, **b)** $\lambda_{ESA} = 500$ nm, **c)** $\lambda_{ESA} = 550$ nm und **d)** $\lambda_{ESA} = 600$ nm. Die jeweiligen F_{ESA} sind farblich markiert und gemeinsam mit den entsprechenden Verhältnissen F_{ESA}/F_{th}^{ESA} in der Legende aufgelistet (Tab. A2). Die Ausschnitte vergrößern jeweils die Bereiche I–III (Abb. 29a).122

Abbildung A4: **a)** Abtragsschwellenbestimmung im I-P-Regime nach Liu²¹³ (analog zu Abb. 20) und **b)** Abtrag der ESA-basierten Zweistrahlbearbeitung mit variablem F_{ESA} und F_{Pump} bei $\Delta t = 5$ ns (analog zu Abb. 25)..... 123

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Substrat- und Schichtmaterialeigenschaften (\perp und \Rightarrow) unter Normalbedingungen bei Raumtemperatur.	15
Tabelle 2: Versuchsplan der ESA-basierten Bearbeitung. Bei allen Messungen wurde $\lambda_{ESA} = 355$ nm zur optischen Anregung und jeweils $\lambda_{ESA} = 450, 500, 550$ und 600 nm zur ESA verwendet.	30
Tabelle 3: Optische Konstanten der ZnO-Schichten im schwach absorbierenden Bereich bei $\lambda = 450 - 1000$ nm.	35
Tabelle 4: I_E charakteristischer und klar separierbarer Übergänge sowie die Flächenverhältnisse der Oberflächen- und Bulk-Emission V_E (Abb. 17). Nicht eindeutig separierbaren I_E -Maxima ist kein Wert zugeordnet.	40
Tabelle 5: d_k (Gl. 24) ²⁰⁸ sowie I_ω und ω_R (Abb. 19) ²⁰⁹ der Ebenen (0002), (10 $\bar{1}$ 2), und (10 $\bar{1}$ 3).	43
Tabelle 6: Bereich der Abtragsschwellen aller Proben im I - P - (F_{th}) und 5 - P -Regime (F_{5th}) bei den verwendeten λ (Abb. 20,23) und deren Verhältnis (F_{5th} / F_{th}) jeder Probe sowie der Vergleich der ESA- zur Pump-Laserstrahlung im I - P - ($F_{th}^{ESA} / F_{th}^{Pump}$) und 5 - P -Regime ($F_{5th}^{ESA} / F_{5th}^{Pump}$) der jeweiligen Proben.	52
Tabelle 7: Aus den linearen Interpolationen der Daten in Abb. 25 und 27 mittels Gl. (28, 29) ermittelten $2w_f^{rel}$	67
Tabelle A1: Aus den T_s -Spektren ermittelten Werte für n_s und R_3 (Gl. 18,4) bei $\lambda = 300 - 1000$ nm (Abb. 12).	124
Tabelle A2: $2w_f$, E_{th} und F_{th} im I - P -Regime, ermittelt mithilfe der Methode nach Liu (Abb. 20, Gl. 23,24). ²¹³	124
Tabelle A3: $2w_f$, E_{5th} und F_{5th} im 5 - P -Regime, ermittelt mithilfe der Methode nach Liu (Abb. 20, Gl. 23,24). ²¹³	124
Tabelle A4: Aus den linearen Interpolationen der Daten in Abb. 25 und 27 ermittelten $2w_f^{eff}$ (Gl. 27). ⁹⁹	125
Tabelle A5: Aus den linearen Interpolationen der Daten in Abb. 25 und 27 ermittelten F_{th}^{eff} (Gl. 27). ⁹⁹	125
Tabelle A6: Effizienzsteigerung bei ESA-basierter Zweistrahlbearbeitung (Gl. 29). ⁹⁹	125

Tabelle A7: Charakterisierung des Δt -abhängigen ESA-Abtrags von Q_{01}^{150} bei $F_{Pump} = 0.17 \text{ J/cm}^2$ (Abb. 32).....	126
Tabelle A8: Charakterisierung des Δt -abhängigen ESA-Abtrags von Q_{01}^{300} bei $F_{Pump} = 0.17 \text{ J/cm}^2$ (Abb. 33).....	126
Tabelle A9: Charakterisierung des Δt -abhängigen ESA-Abtrags von Q_{11}^{150} bei $F_{Pump} = 0.17 \text{ J/cm}^2$ (Abb. 34).....	126
Tabelle A10: Charakterisierung des Δt -abhängigen ESA-Abtrags von Q_{11}^{300} bei $F_{Pump} = 0.17 \text{ J/cm}^2$ (Abb. 35).....	127
Tabelle A11: Charakterisierung des Δt -abhängigen ESA-Abtrags von QG^{50} bei $F_{Pump} = 0.17 \text{ J/cm}^2$ (Abb. 36).....	127
Tabelle A12: Aus der linearen Interpolation der Daten des ESA-basierten Linienabtrags (Abb. 38) ermittelten Werte von $2w_f^{eff}$, $2w_f^{rel}$ und F_{th}^{eff} mittels Gl. (27) und (28).	127
Tabelle A13: Aus Gl. (29) ermittelten AE der Effizienzsteigerung bei ESA-basierter Zwei-strahlbearbeitung von Linienstrukturen im Vergleich zum statischen Einzelstrahlabtrag im 5- P -Regime. ⁹⁹	128
Tabelle A14: Charakterisierung des Δt -abhängigen ESA-Abtrags von QG^{200} bei $F_{Pump} = 0.17 \text{ J/cm}^2$ (Abb. A1).....	128
Tabelle A15: Charakterisierung des Δt -abhängigen ESA-Abtrags von SA^{150} und SA^{300} bei $F_{Pump} = 0.17 \text{ J/cm}^2$ (Abb. A2, A3).	128

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter und Doktorand am Otto-Schott-Institut für Materialforschung (OSIM) der Friedrich-Schiller-Universität Jena in der Arbeitsgruppe für Oberflächen- und Grenzflächentechnologien (CSI) von Prof. Dr. Frank A. Müller.

Daher gilt vor allem ihm besonderer Dank für die Betreuung meiner Arbeit, das entgegengebrachte Vertrauen und die Möglichkeit der wissenschaftlichen Tätigkeit durch stetige Finanzierung, bereitgestellte Infrastruktur und fachlichen Rat während der gesamten Promotionsphase. Ein ebenso großer Dank gilt meinem ehemaligen Betreuer, kompetenten Projektpartner und vielfältig bewanderten, aber genauso dickköpfigen Kollegen Sebastian Engel, ohne den die Promotionsidee, der Projektantrag und das Thema meiner Doktorarbeit nie entstanden wären und somit meine Doktorandenlaufbahn vermutlich nie begonnen hätte. Durch sein Vertrauen schon während des Studiums wurde mein Interesse am Thema geweckt und der Glaube an eine erfolgreiche Umsetzung des gemeinsamen Projektes gestärkt.

Ein nicht minder großer Dank gilt meinem stets hilfreichen und weisen Physiker-Kollegen Stephan Gräf für seine Unterstützung, den stets wissenschaftlich fundierten Diskurs und die unzähligen kreativen Spitznamen meiner Kollegen. Diesen gilt in gleichem Maße Dank, vor allem André Krämer, Annemarie Oesterle, Anne Boehm und Clemens Kunz, die stets für eine gemütliche und familiäre Arbeitsatmosphäre sorgten, auch in schweren Zeiten die Moral hochhielten und durch einen starken Zusammenhalt eine langwährende Freundschaft geschaffen haben. Obendrein sorgten regelmäßig auch der kleine Oscar und die süße Marla für eine Aufhellung meines Gemüts und zauberten mir somit regelmäßig ein Lächeln aufs Gesicht.

Weiterer Dank gilt auch allen die mir bei meiner Arbeit mit Rat und Tat zu Seite standen. Dabei sind vor allem Dr. Gisbert Staupendahl, Dr. Volker Herold, Janet Grabow, Anke Partschefeld, Sandra Langner und Dr. Lenka Müller sowie die Kollegen des Fertigungslabors unter der Leitung von Martin Stephan hervorzuheben.

Großer Dank gilt ebenfalls meiner ganzen Familie, die mir in all den Jahren stets ein Gefühl der Ruhe und Geborgenheit gab und natürlich auch meinen Freunden und Bekannten für die Unterstützung und den Ausgleich vom oft stressigen Arbeitsalltag.

Vielen Dank

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 Literaturstellen gefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Herstellung und Analyse der Proben haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen:

1. **Herr M.Sc. Roman Sajzew**
FSU Jena, Otto-Schott-Institut für Materialforschung, Lehrstuhl für Glaschemie
Durchführung und Auswertung von XRD- und GID-Untersuchungen
2. **Herr Dr.-Ing. habil. Volker Herold**
FSU Jena, Otto-Schott-Institut für Materialforschung, Lehrstuhl für Mechanik der funktionellen Materialien
Durchführung von Schichtdickenbestimmung mittels taktilem Profilometer
3. **Herr Dr. rer. nat. Udo Reislöhner**
FSU Jena, Institut für Festkörperphysik, Lehrstuhl für Physik nanoskaliger Festkörper
Sputtern der ZnO-Dünnschichten auf die Substratmaterialien

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 Promotionsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Jena, 02.11.2021

Christoph Wenisch

Wissenschaftliche Veröffentlichungen und Vorträge

Veröffentlichungen in Peer-Review Journals

- 1 C. WENISCH, H. D. KURLAND, J. GRABOW UND F. A. MÜLLER: Europium (III)-Doped MgAl₂O₄ Spinel Nanophosphor Prepared by CO₂ Laser Co-Vaporization. *J. Am. Ceram. Soc.* **99** (2016) 2561-2564.
- 2 S. KUHN, M. TIEGEL, A. HERRMANN, C. RÜSSEL, S. ENGEL, C. WENISCH, S. GRÄF, F. A. MÜLLER, J. KÖRNER UND R. SEIFERT: Photo-acoustic spectroscopy and quantum efficiency of Yb³⁺ doped alumino silicate glasses. *J. Appl. Phys.* **118** (2015) 103104.
- 3 S. ENGEL, C. WENISCH, F. MÜLLER UND S. GRÄF: A new photoacoustic method based on the modulation of the light induced absorption coefficient. *Meas. Sci. Technol.* **27** (2016) 045202.
- 4 A. TESCH, C. WENISCH, K.-H. HERRMANN, J. R. REICHENBACH, P. WARNCKE, D. FISCHER UND F. A. MÜLLER: Luminomagnetic Eu³⁺-and Dy³⁺-doped hydroxyapatite for multimodal imaging. *Mater. Sci. Eng. C* **81** (2017) 422-431.
- 5 C. WENISCH, S. ENGEL, S. GRÄF UND F. A. MÜLLER: Fundamentals of a New Sub-Diffraction Direct Laser Writing Method by a Combination of Stimulated Emission Depletion and Excited State Absorption. *J. Laser Micro Nanoeng.* **15** (2020) 169-173.
- 6 S. ENGEL, C. WENISCH, S. GRÄF UND F. MÜLLER: Sub-diffraction direct laser writing by a combination of STED and ESA. In *Laser-based Micro-and Nanoprocessing XIV*, San Francisco (2020) 112680D.
- 7 C. WENISCH, S. ENGEL, S. GRÄF UND F. A. MÜLLER: Dual Laser Beam Processing of Semiconducting Thin Films by Excited State Absorption. *Materials* **14** (2021) 1256.

Wissenschaftliche Vorträge

- 1 C. WENISCH: A novel laser based sub-diffraction writing technique by a combination of STED and ESA. *LPM Conference of the Japan Laser Processing Society: 2020* in Dresden.