

---

# Masterarbeit

---

Autor:  
**Christian Ebner**

**Untersuchungen zur Erzeugung von  
Nanostrukturen mittels  
Femtosekundenlaserstrahlung**

01.06.2015

## **Masterarbeit**

---

# **Untersuchungen zur Erzeugung von Nanostrukturen mittels Femtosekundenlaserstrahlung**

Autor:

**Christian Ebner**

Studiengang:

**Physikalische Technik**

Seminargruppe:

**PT12w1-M**

1. Betreuer:

**Prof. Steffen Weißmantel**

2. Betreuer:

**Dipl.-Ing.(FH) Andy Engel**

Einreichungstermin:

**01.06.2015**

---

## Bibliographische Angaben:

Ebner, Christian:

### **Untersuchungen zur Erzeugung von Nanostrukturen mittels Femtosekundenlaserstrahlung**

2015 - V, 51, vi Seiten - 43 Abbildungen

Mittweida, Hochschule Mittweida, University of Applied Sciences,  
Fakultät Mathematik, Naturwissenschaften, Informatik;

Masterarbeit 2015

## **Abstract:**

Diese Arbeit beschäftigt sich mit Untersuchungen zur Erzeugung von Ripple-Strukturen mittels Femtosekundenlaserstrahlung. Hierfür erfolgten zunächst allgemeine Untersuchungen zur Ausbildung von Ripple-Strukturen in Abhängigkeit von der Fluenz und der Pulsanzahl. Im Anschluss wurden mit Hilfe eines Interferometeraufbaus Untersuchungen zur zeitlichen Entstehung von Ripplern durchgeführt. Hierbei wird ein einfallender Teilstrahl durch einen Beamsplitter in zwei Teilstrahlen aufgeteilt. Einer der beiden Teilstrahlen besitzt einen festen Strahlweg und dient der Ripple-Erzeugung. Beim zweiten Teilstrahl ist der Strahlweg durch eine Linearache variabel. Durch diesen variablen Strahlweg treffen beide Teilstrahlen mit einem zeitlichen Versatz auf die Probenoberfläche. In Abhängigkeit dieses zeitlichen Versatzes sollen unterschiedliche Stadien der Ausbildung von Ripple-Strukturen beobachtet werden, um daraus Rückschlüsse bezüglich der zeitlichen Entstehung zu ziehen.

# Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis . . . . .	I
Abbildungsverzeichnis . . . . .	III
Formelzeichen . . . . .	IV
Abkürzungsverzeichnis . . . . .	V
<b>1 Zielstellung und Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2 Stand der Technik</b>	<b>2</b>
2.1 Beugung am Mehrfachspalt (Gitter) . . . . .	2
2.2 Theorien der Ripple-Entstehung . . . . .	4
<b>3 Versuchsaufbau</b>	<b>13</b>
3.1 Aufbau zur Fluenzuntersuchungen . . . . .	13
3.2 Aufbau zur zeitlichen Untersuchungen der Ripple-Entstehung . . . . .	14
<b>4 Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>17</b>
4.1 Allgemeine Untersuchungen zur Abhängigkeit von der Fluenz und der Pulsanzahl	17
4.2 Vorversuche . . . . .	24
4.2.1 Diffraktometerversuch . . . . .	24
4.2.2 Ermittlung des Nullpunktes . . . . .	26
4.2.3 Ermittlung der Versuchsparameter für die zeitliche Untersuchung . . . . .	29
4.2.4 Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit und Pulsauswahlkriterien . . . . .	30
4.2.5 Einfluss der Linearachse auf das Beugungssignal . . . . .	38
4.3 Untersuchungen zur zeitlichen Entstehung von Ripple-Strukturen . . . . .	40
4.3.1 Theoretisch erwarteter Signalverlauf . . . . .	40
4.3.2 Zeitlicher Verlauf Silizium . . . . .	42
4.3.3 Zeitlicher Verlauf taC . . . . .	47
<b>5 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>50</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>i</b>

# Abbildungsverzeichnis

1	<i>Beugung am Mehrfachspalt/Gitter</i> . . . . .	2
2	<i>Beugung am Gitter unter schrägem Einfall</i> . . . . .	3
3	<i>Winkelrichtung in Abhängigkeit von der Einfallrichtung</i> . . . . .	3
4	<i>Abhängigkeiten des Beugungswinkels</i> . . . . .	4
5	<i>Ripple-Strukturen auf ta-C bei 5000-facher Vergrößerung</i> . . . . .	4
6	<i>Ausrichtung der Ripple-Strukturen in Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung auf Silizium, 5000-fache Vergrößerung</i> . . . . .	5
7	<i>Zusammenfassung der Theorien zur Entstehung von Ripple-Strukturen</i> . . . . .	6
8	<i>vereinzelte Ripple-Strukturen nach einem Puls auf ta-C Schicht</i> . . . . .	8
9	<i>schematische Darstellung der Ripple-Entstehung durch Aufschmelzen</i> . . . . .	10
10	<i>theoretisches Modell der Oberflächeninstabilität</i> . . . . .	12
11	<i>Aufbauschema für die Untersuchungen zur Pulsanzahl- und Fluenzabhängigkeit der Ripple-Strukturen</i> . . . . .	13
12	<i>Aufbauschema für die Untersuchungen zur zeitlichen Entstehung der Ripple-Strukturen</i> . . . . .	14
13	<i>CCD-Aufnahmen des unfokussierten und des fokussierten Beugungsbildes (fokussiert mit ND-Filter 2,0)</i> . . . . .	16
14	<i>Veränderung der Ripple-Strukturen auf ta-C in Abhängigkeit von der Pulsanzahl <math>N</math>, <math>H = 1,36 \text{ Jcm}^{-2}</math></i> . . . . .	18
15	<i>Veränderung der Ripple-Strukturen auf Si in Abhängigkeit von der Pulsanzahl <math>N</math>, <math>H = 0,4 \text{ Jcm}^{-2}</math></i> . . . . .	19
16	<i>Veränderung der Ripple-Strukturen auf Si in Abhängigkeit von der Fluenz <math>H</math>, bei einer Pulsanzahl von <math>N = 3</math></i> . . . . .	20
17	<i>Veränderung der Ripple-Strukturen auf Si in Abhängigkeit von der Fluenz <math>H</math>, bei einer Pulsanzahl von <math>N = 7</math></i> . . . . .	21
18	<i>Veränderung der Ripple-Strukturen auf Si und ta-C in Abhängigkeit von der Fluenz <math>H</math>, bei einer Pulsanzahl von <math>N = 1</math></i> . . . . .	22
19	<i>Beeinflussung von Ripple-Strukturen durch Oberflächendefekte</i> . . . . .	23
20	<i>Aufbau des Diffraktometersversuches</i> . . . . .	24
21	<i>Beugungsbild des Diffraktometersversuchs</i> . . . . .	25
22	<i>Verzweigungen der Ripple-Strukturen</i> . . . . .	26
23	<i>Schema des Versuchsaufbau für die Ermittlung des Nullpunktes</i> . . . . .	26
24	<i>Interferenzbild des Stingray-Lasers</i> . . . . .	27
25	<i>Interferenzbild des fs-Lasers</i> . . . . .	28

26	<i>Ripple-Strukturen, die mit den ermittelten Versuchsparametern erzeugt wurden</i>	30
27	<i>Signalverlauf der einzelnen Teilstrahlen bei mehrfacher Messung mit identischen Prozessparametern</i>	31
28	<i>schwache Rippleausprägung nach drei Pulsen</i>	32
29	<i>Signalverlauf für beide Teilstrahlen und der Referenzmessung bei zu schwacher Ausprägung der Ripple-Strukturen</i>	32
30	<i>deutliche Rippleausprägung nach drei Pulsen</i>	33
31	<i>Signalverlauf für beide Teilstrahlen und der Referenzmessung bei guter Ausprägung der Ripple-Strukturen</i>	33
32	<i>teilweise Zerstörung der Ripplestrukturen nach drei Pulsen</i>	34
33	<i>Signalverlauf der drei Einzelpulse für beide Teilstrahlen und der Referenzmessung bei beginnender Ripple-Zerstörung</i>	34
34	<i>großflächige Zerstörung der Ripple-Strukturen nach drei Pulsen</i>	36
35	<i>Signalverlauf der drei Einzelpulse für beide Teilstrahlen und der Referenzmessung bei zerstörten Ripple-Strukturen</i>	36
36	<i>Ripple-Strukturen nach 3 Pulsen bei einer Fluenz von <math>H = 2,9 \text{ Jcm}^{-2}</math> auf ta-C</i>	37
37	<i>Einfluss der Linearachse auf das Beugungsbild</i>	39
38	<i>Verlauf des Beugungssignals bei Dejustage des Strahlengangs</i>	39
39	<i>Erwartetes Verhalten des Beugungssignals in Abhängigkeit von der zeitlichen Differenz zwischen Ripple- und Detektionsstrahl</i>	41
40	<i>1. und 2. Messung des zeitlichen Verlaufs des Beugungssignals in Abhängigkeit von der zeitlichen Differenz bei Si</i>	43
41	<i>3. Messung des zeitlichen Verlaufs des Beugungssignals in Abhängigkeit von der zeitlichen Differenz bei Si</i>	44
42	<i>4. Messung des zeitlichen Verlaufs des Beugungssignals in Abhängigkeit von der zeitlichen Differenz bei Si</i>	46
43	<i>zeitlicher Verlauf des Beugungssignals in Abhängigkeit von der zeitlichen Differenz bei taC</i>	48

# Formelzeichen

$E$	elektrische Feldstärke	$Vm^{-1}$
$\Delta$	Wegstreckenunterschied	mm
$b$	Spaltabstand/Gitterperiode	mm
$\alpha$	Beugungswinkel	$^{\circ}$
$\beta$	Einfallswinkel	$^{\circ}$
$\lambda$	Wellenlänge	nm
$\Lambda$	Ripple-Periode	nm
$n$	Brechzahl	
$m$	Beugungsordnung	
$H$	Fluenz	$Jcm^{-2}$
$N$	Pulsanzahl	
$\tau_P$	Pulsdauer	s
$E_{Gap}$	Energiebandlücke	eV
$h$	Planck'sches Wirkungsquantum	$6,626 \cdot 10^{-34} Js^{-1}$
$\nu$	Frequenz	Hz
$\eta$	Effizienzfaktor	
$\vec{k}$	Wellenzahlvektor	
$x$	Achsenposition	mm
$dx$	absoluter Fehler von x	mm
$x_{NP}$	Achsenposition des Nullpunktes	mm
$f$	Brennweite	mm
$x_{DS_{Diff}}$	Verlängerung des Strahlweges des Detektions- strahls	mm
$x_{RS_{Diff}}$	Verlängerung des Strahlweges des Ripple- strahls	mm
$\Delta x$	Verschiebung des Nullpunktes	mm

# Abkürzungsverzeichnis

UKP	Ultrakurzpuls	
LIPSS	Laser Induced Periodic Surface Structures	laserinduzierte periodische Oberflächenstrukturen
HSFL	High Spatial Frequency LIPSS	
LSFL	Low Spatial Frequency LIPSS	
SPP	Surface Plasmon Polariton	Oberflächen-Plasmonen-Polariton
CCD	Charge Coupled Device	
ND (-Filter)	Neutral Density Filter	Graustufenfilter
BBO	Bariumborat	
ns	Nanosekunde	
ps	Picosekunde	
fs	Femtosekunde	
ta-C	tetraedrisch gebundener amorpher Kohlenstoff	
cw-Laser	continous wave Laser	Dauerstrichlaser
BO	Beugungsordnung	
LED	Licht Emitter Diode	
Ti	Titan	
SR-Laser	StingRay Laser	

# 1 Zielstellung und Motivation

Im Laufe der letzten Jahre wuchs die Bedeutung der Lasermaterialbearbeitung mittels ultrakurzer Pulse (UKP) deutlich an. Bei UKP liegen die Pulslängen im ps- bis fs-Bereich, sodass der Energieeintrag gegenüber cw-Lasern oder gepulsten ns-Lasern in einem sehr kleinen zeitlichen Intervall erfolgt. Das hat zur Auswirkung, dass eine wesentlich geringere bis nahezu gar keine Wärmeleitung im Material stattfindet, wodurch sich während der Bestrahlung eine deutlich geringere wärmebeeinflusste Zone ausbilden kann. Diese in Verbindung mit hohen Intensitäten, die durch die kurzen Pulslängen realisiert werden, führen zu einem sehr guten Abtragsverhalten. Die hohen Intensitäten können zu nichtlinearen optischen Effekten führen und ermöglichen so auch die Bearbeitung von Wide-Bandgap-Materialien. Dadurch kann eine Bearbeitung mit hoher Oberflächengüte hinsichtlich der Rauheit nach der Laserstrukturierung und hoher Tiefendiskriminierung des Abtrages bei Bearbeitung im Bereich nahe der Ablationsschwelle realisiert werden. [1] Bei der Bestrahlung von Materialien mit UKP konnten Wechselwirkungsphänomene beobachtet werden, die von bekannten Oberflächenmorphologien, welche bei der Bearbeitung mit cw-Laser oder Lasern im z.B. ns-Bereich entstehen, abweichen. Dazu gehören bei fs-Pulsen eine Wärmeakkumulation im bestrahlten Volumen und die Entstehung von periodischen linienförmigen oder konischen Strukturen auf der Materialoberfläche [1, 2]. Diese periodischen Strukturen werden unter dem Oberbegriff LIPSS (Laser Induced Periodic Surface Structures) zusammengefasst und wurden erstmals im Jahre 1965 von Birnbaum entdeckt [2]. Die linienförmigen Grabenstrukturen werden in der Literatur und im weiteren Verlauf dieser Arbeit überwiegend als *Ripple* bezeichnet. In den vergangenen Jahren konnten Ripple bei vielen Untersuchungen unter Verwendung verschiedener Wellenlängen, Pulslängen auf der Oberfläche verschiedenster Materialien wie Metallen, Halbleitermaterialien, Dielektrika und Polymeren erzeugt werden [3] - [15]. Auch finden die Ripple-Strukturen bereits in unterschiedlichen Bereichen Anwendung [9] [16] - [18]. Um diese und neue Applikationen zu entwickeln ist eine genaue Kenntnis der Vorgänge der Ripple-Entstehung und der einflussnehmenden Parameter notwendig, damit der Strukturierungsprozess besser kontrolliert werden kann. Denn obwohl Ripple bereits seit Jahrzehnten Gegenstand der Forschung sind, ist ihr Entstehungsmechanismus noch nicht vollständig aufgeklärt.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Fragestellung, in welchem zeitlichen Intervall die Entstehung von Ripple-Strukturen von statten geht. Hierfür wird der einfallende Laserstrahl zunächst in zwei Teilstrahlen aufgeteilt. Ein Teilstrahl ist dabei für die Erzeugung der Ripple-Strukturen zuständig, während der zweite Teilstrahl der Detektion der Ripple dient. Der Strahlweg eines Teilstrahls wird variiert, sodass ein zeitlicher Versatz zwischen beiden Teilstrahlen entsteht. Über eine Variation des zeitlichen Versatzes und dem daraus resultierenden Verlauf des Beugungssignals des Detektionsstrahls lässt sich der zeitliche Entstehungsbereich der Ripple-Strukturen ermitteln.

## 2 Stand der Technik

Das zweite Kapitel beschäftigt sich mit den Grundlagen der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen. Im ersten Abschnitt werden die Grundlagen für die Beugung am Mehrfachspalt bzw. Gitter erläutert, da diese die physikalischen Grundkenntnisse für den Versuchsaufbau der zeitlichen Untersuchungen darstellen. Der nachfolgende zweite Abschnitt beschäftigt sich mit Ripple-Strukturen. Es werden die wichtigsten Eigenschaften der Strukturen und die aktuelle bestehenden Theorien zusammenfassend dargestellt.

### 2.1 Beugung am Mehrfachspalt (Gitter)

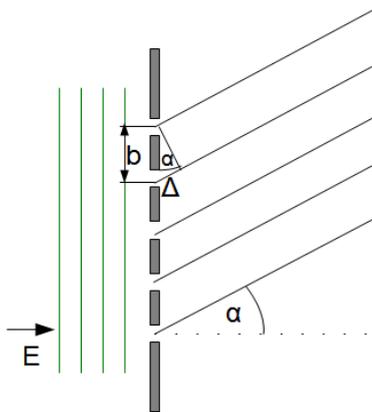


Abbildung 1: *Beugung am Gitter*

Die Betrachtung der Beugung eines Mehrfachspaltes (optisches Gitter) im Fernfeld beruht auf der Fraunhofer'schen Näherung des Huygens-Fresnel'schen Beugungsintegrals. Für die Berechnung der Beugungswinkel im Fernfeld ist eine ausreichende Näherung durch die Betrachtung der Interferenz von Teilstrahlen gegeben. Die Teilstrahlen werden dabei von jedem einzelnen Spalt unter dem Beugungswinkel  $\alpha$  ausgestrahlt und müssen, ausgehend von welchem Spalt sie kommen, einen unterschiedlichen optischen Weg zurücklegen. Sie sind also zueinander phasenverschoben bzw. besitzen zueinander einen Gangunterschied  $\Delta$  (siehe Abb. 1). Dieser berechnet sich für zwei benachbarte Teilstrahlen zu

$$\Delta = b \cdot \sin \alpha. \quad (2.1)$$

Dabei ist  $b$  die Gitterkonstante (Abstand zwischen zwei Gitteröffnungen) und  $\alpha$  der Beugungswinkel. Damit die Teilstrahlen konstruktiv miteinander interferieren, muss der Gangunterschied ein Vielfaches der Wellenlänge sein.

$$\Delta = m \cdot \lambda = b \cdot \sin \alpha \quad (2.2)$$

$$\sin \alpha = \frac{m \cdot \lambda}{b} \quad (2.3)$$

mit  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Die Gleichung (2.3) wird auch als Gittergleichung bezeichnet [19].

Fällt die Strahlung wie in Abb. 2 unter einem Einfallswinkel  $\beta$  auf das Gitter, so ändert sich die Gittergleichung. Zwischen zwei benachbarten Teilstrahlen berechnet sich der Gangunterschied nun aus zwei Teilen

$$\Delta = \Delta_1 + \Delta_2 = b \cdot (\sin\beta + \sin\alpha). \quad (2.4)$$

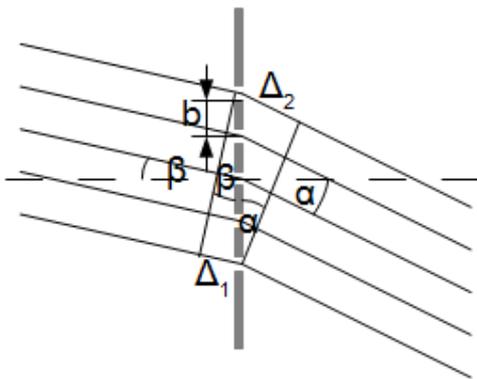


Abbildung 2: Beugung am Gitter unter schrägem Einfall

Somit verändert sich die Gittergleichung zu

$$\sin\alpha = \frac{m \cdot \lambda}{b} - \sin\beta. \quad (2.5)$$

Die Gittergleichung gilt dabei sowohl für Transmissions- als auch für Reflektionsgitter. Bezüglich des Beugungswinkels gilt die übliche Vorzeichenkonvention des Drehsinns. Ist der Drehsinn eines Winkels entgegen des Uhrzeigersinns, so erhält dieser Winkel ein positives Vorzeichen. Ist der Drehsinn hingegen im Uhrzeigersinn ausgerichtet, so erhält der Winkel ein negatives Vorzeichen.

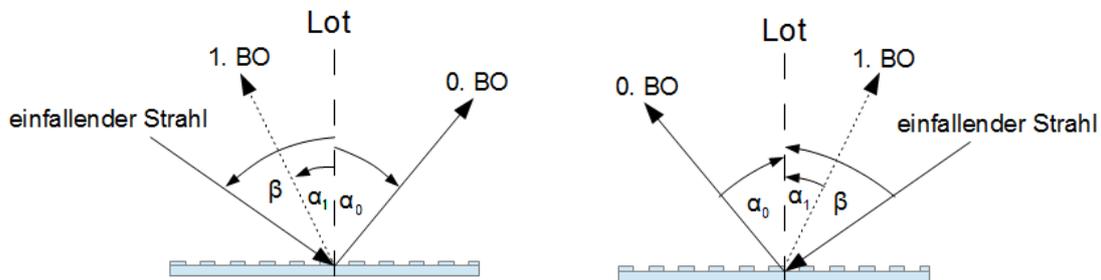


Abbildung 3: Winkelrichtung in Abhängigkeit von der Einfallsrichtung

Ein positiver Beugungswinkel besagt also, dass sich das Maximum der berechneten Beugungsordnung auf der Seite des einfallenden Strahles befindet. Im Gegensatz dazu besagt ein negativer Beugungswinkel, dass sich das Maximum der berechneten Beugungsordnung auf der Seite der reflektierten 0. Beugungsordnung befindet. Wie aus Gleichung (2.3) hervorgeht, ist der Beugungswinkel  $\alpha$  maßgeblich abhängig von der Gitterperiode  $b$ , dem Einfallswinkel  $\beta$  und der Wellenlänge  $\lambda$ . Da die Ripple-Strukturen für die einfallende Strahlung als Reflektionsgitter fungieren, entspricht die Gitterperiode  $b$  der Periode der Ripple-Strukturen  $\Lambda$ . Abb. 4 zeigt graphisch die Abhängigkeit des Beugungswinkels der ersten Beugungsordnung von den drei genannten Versuchsparametern.

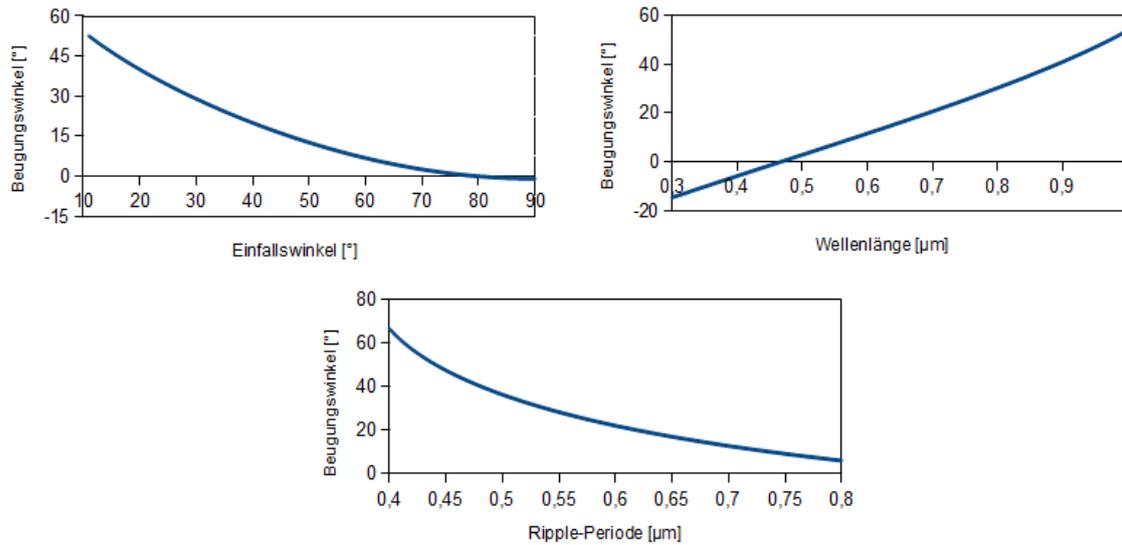


Abbildung 4: Abhängigkeiten des Beugungswinkels

## 2.2 Theorien der Ripple-Entstehung

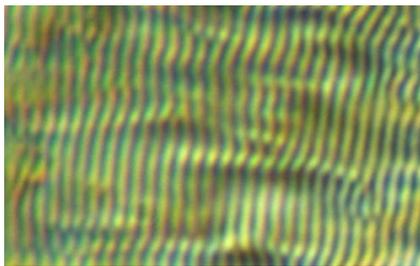


Abbildung 5: *Ripple-Strukturen auf ta-C bei 5000-facher Vergrößerung*

Wie bereits im Einführungskapitel erwähnt wurde, werden unter dem Begriff *Ripple* im Allgemeinen wellenförmige Grabenstrukturen aufgefasst (Abb. 5). Sie entstehen durch die Wechselwirkung zwischen der einfallenden Laserstrahlung und dem Material an der Substratoberfläche. Die Eigenschaften der Ripple-Strukturen, wie die Ripple-Periode  $\Lambda$  und die Ausrichtung der Ripple werden dabei von den Laser- und Materialeigenschaften beeinflusst. Zu den Laserparametern gehören die Fluenz  $H$ , die Pulsdauer  $\tau_p$ , die Pulsanzahl  $N$ , die Laserwellenlänge  $\lambda$ , der Auftreffwinkel des einfallenden Laserstrahls relativ zur Oberflächennormalen und bei der Strukturierung einer Fläche auch der Pulsüberlappungsgrad [20],[21]. Mit Hilfe dieser Parameter ist es teilweise möglich, einen Einfluss auf die Ausprägung der Ripple-Strukturen zu nehmen. Die materialspezifischen Eigenschaften des Substrates wie die Energiebandlücke  $E_{Gap}$  oder die Oberflächenmorphologie beeinflussen die optischen Eigenschaften des Materials in Bezug auf Absorption, Reflexion und Transmission und somit den Energieeintrag in das Material. Ist die Energie der eintreffenden Photonen nahe der Energiebandlücke, also  $h \cdot \nu \geq E_{Gap}$ , so findet eine normale Absorption statt. Bei niedrigerer Photonenenergie ist das Material für die einfallende Strahlung transparent. Allerdings kann bei geringerer Photonenenergie auch eine Absorption von zwei oder mehr Photonen auftreten. Diese wird dann als Mehrphotonenabsorption bezeichnet. Hierfür ist allerdings eine ausreichend hohe Photondichte notwendig.

Anhand der Ripple-Periode  $\Lambda$  können die Ripple in verschiedene Arten unterteilt werden. Liegt die Ripple-Periode im Bereich der Laserwellenlänge, also  $\Lambda = \lambda$  bzw. bei Medien mit hohem

Brechungsindex  $\Lambda = \frac{\lambda}{n}$ , handelt es sich um *LSFL* (low spatial frequency LIPSS). Ist die Periode deutlich geringer als die Wellenlänge, also  $\Lambda \ll \lambda$  bzw.  $\Lambda \ll \frac{\lambda}{n}$ , handelt es sich um *HSFL* (high spatial frequency LIPSS). In den letzten Jahren wurde noch eine dritte Art von Ripple, die sogenannten *Grooves*, entdeckt. Deren Periode ist deutlich größer als die einfallenden Wellenlänge [22] [23]. Eine weitere Unterteilung der Ripple-Arten erfolgt über die Ausrichtung der Strukturen zur Polarisationsrichtung der einfallenden Strahlung. Sind die Ripple senkrecht zur Polarisationsrichtung ausgeprägt, werden sie als *normal* oder *type-S* Ripple bezeichnet. Bei einer parallelen Ausrichtung zur Polarisation werden die Ripple als *annormal* oder *type-c* Ripple bezeichnet.

Die verschiedenen Ripple-Arten müssen nicht zwangsläufig einzeln, sondern können auch überlagert auftreten. Allerdings scheint es bezüglich der Ripple-Periode  $\Lambda$  kein kontinuierliches Spektrum zu geben, sondern nur die scharfen Bereiche der drei Ripple-Arten. [20]. Vielmehr scheint es so, dass plötzliche Veränderungen der Ripple-Periode auftreten, die entweder der Pulsanzahl oder der Fluenz folgen. In Ref. [24] treten im Zentrum des Spotbereiches LSFL auf, während im Randbereich bei schwächerer Fluenz auch HSFL zu beobachten sind. Bei Versuchen mit mehreren Pulsen zeigten sich zunächst nur LSFL. Mit zunehmender Pulsanzahl bildeten sich auch HSFL. Eine weitere Erhöhung der Pulsanzahl  $N$  führte zu einem Verschwinden der HSFL und einer Umwandlung der LSFL in Grooves [25].

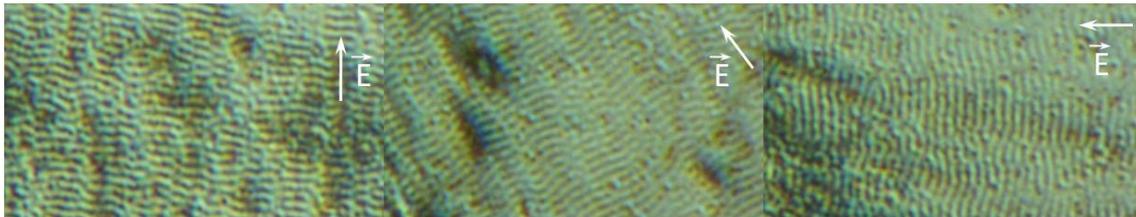


Abbildung 6: Ausrichtung der Ripple-Strukturen in Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung auf Silizium, 5000-fache Vergrößerung

Im Zuge weiterer Untersuchungen konnte die Polarisationsabhängigkeit der Ripple-Strukturen sehr gut belegt werden. Dreht man die Polarisationsrichtung mit Hilfe einer  $\frac{\lambda}{2}$ -Platte, so dreht sich auch die Ausrichtung der Ripple-Strukturen um den Betrag des Winkels der Polarisationsdrehung (siehe Abb. 6 ) [26].

Obwohl das Auftreten von Ripple-Strukturen seit Jahrzehnten bekannt ist und diese Strukturen ausführlich untersucht wurden, ist der exakte Entstehungsmechanismus noch nicht vollständig bekannt. Im Laufe der Zeit entstanden verschiedene Theorien für diese Erscheinung, aber es existiert noch kein Modell bzw. keine schlüssige Theorie, wodurch sich alle auftretenden Phänomene vollständig erläutern lassen. Eine schematische Übersicht der aktuell bestehenden Theorien ist in Abbildung 7 dargestellt.

Bei den ersten Untersuchungen zwischen der Entdeckung der Ripple-Strukturen im Jahre 1965 und dem Aufkommen von Ultrakurzpulslasern (UKP-Lasern) Ende der 1980er Jahre waren die kürzest möglichen Pulslängen im *ns*-Bereich angesiedelt. Die Erscheinung der Ripple-Strukturen erinnert an das Interferenzbild zweier sich überlagernden Wellen. Somit wurde 1973 von Emmony [27] eine einfache Interferenz als Ursache für die Ripple vorgestellt. Diese einfache Modellvorstellung wurde später im Jahre 1983 von Young et al. [7] um eine Abhängigkeit

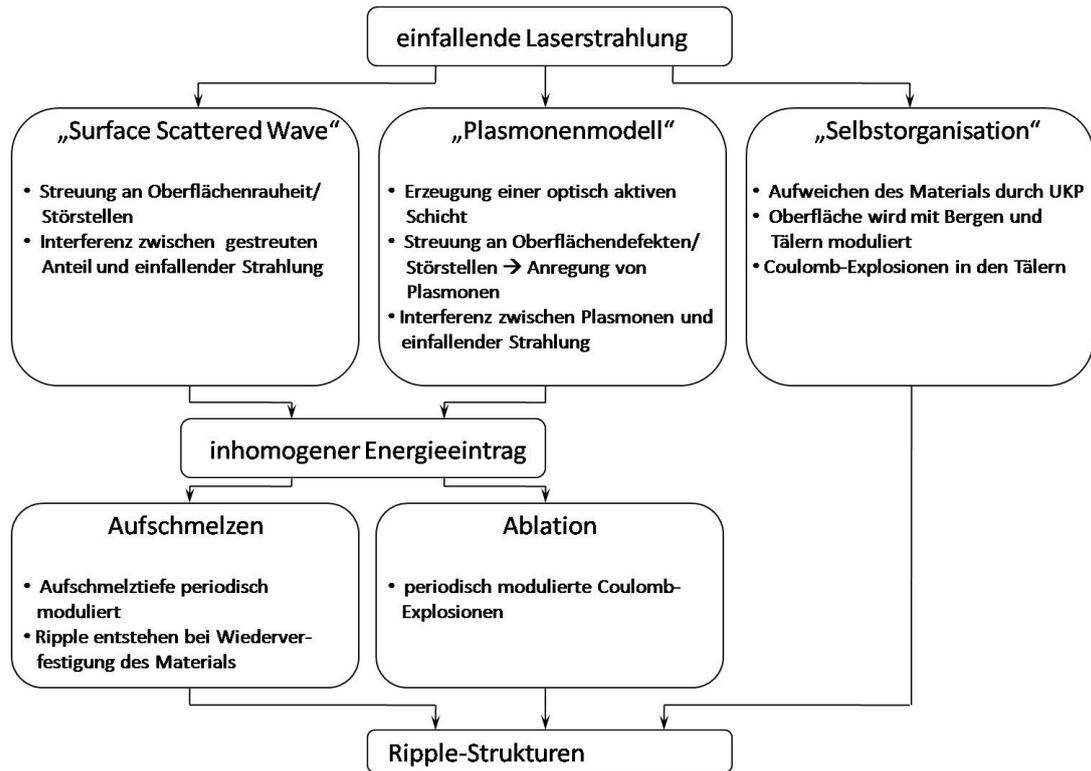


Abbildung 7: Zusammenfassung der Theorien zur Entstehung von Ripple-Strukturen

der Ripple-Periode  $\Lambda$  vom Einfallswinkel  $\beta$  erweitert. Wird der Einfallswinkel der Laserstrahlung zur Oberfläche verändert, so ändert sich auch die Ripple-Periode. Des Weiteren wurden hierbei erste Ripple beobachtet, die parallel zur Polarisationsrichtung der einfallenden Laserstrahlung ausgerichtet waren. Ebenfalls 1983 beschrieben Sipe et al. [5] ein vollständiges Modell für die Entstehung der Ripple-Strukturen basierend auf Interferenz. Dieses Modell wird auch als *surface scattered wave*- oder Interferenzmodell bezeichnet und stellt bis heute die am meisten zitierte Quelle bezüglich der Entstehung von Ripple-Strukturen dar [20]. Die einfallende Strahlung trifft auf die Oberfläche und ein Teil wird an Störstellen bzw. Defekten in der Kristallstruktur oder durch die Oberflächenbeschaffenheit (Rauheit) gestreut. Dieser entlang der Oberfläche gestreute Strahlungsanteil interferiert mit der einfallenden Strahlung und es bildet sich ein Interferenzmuster auf der Oberfläche aus. Dieses führt zu einem inhomogenen Energieeintrag und somit zu den Ripple-Strukturen [28]. Fällt die Laserstrahlung unter einem Einfallswinkel  $\beta$  auf die Oberfläche, wird ein Teil der Strahlung vorwärts und ein anderer Teil rückwärts gestreut [29]. Daher unterscheidet man Type-S LIPPS in S- (vorwärts gestreut) und S+(rückwärts gestreut) [4].

Mit fortschreitender Laserentwicklung war es Ende der 80er Jahre möglich Laser mit Pulslängen im ps- bis fs-Bereich zu verwenden. Bei der Verwendung dieser UKP-Laser konnten komplexere Ripple-Strukturen (HSFL) beobachtet werden. Diese Strukturen ließen sich nicht mittels Interferenzmodell erklären [20]. Bei der Modellvorstellung nach Sipe ist  $\vec{k}$  eine von den Laserparametern abhängige Funktion.  $\vec{k}$  besitzt die Komponenten  $\vec{k}_L$  und  $\vec{k}_i$ , wobei  $\vec{k}_i$  entlang der Oberfläche verläuft. Mit Hilfe dieser Komponenten lässt sich ein Ausdruck für den inhomogenen Energieeintrag aufstellen, der proportional zu  $\eta(k, k_i) \times |b(k)|$  ist. Hierbei stellt  $\eta$

einen Effizienzfaktor der Oberfläche bezüglich der Absorption in Abhängigkeit von der Oberflächenrauheit dar.  $b$  repräsentiert den Wert der Amplitude der Rauheit in Abhängigkeit von  $k$  [28]. Bei einer kontinuierlichen Rauheit ergibt sich eine langsam variierende Funktion. Bei bestimmten  $k$ -Werten kann  $\eta$  scharfe Peaks annehmen, welche die Ripple-Periode  $\Lambda$  bestimmen. Sobald sich erste Ripple-Strukturen (LSFL) gebildet haben, sind auch bei der Funktion  $b$  scharfe Peaks erkennbar, da die Ripple-Strukturen eine gleichmäßige periodische Oberflächenrauheit darstellen. Ausgehend von diesen theoretischen Betrachtungen wurden in Ref. [28] Simulationen der Ripple-Entstehung durchgeführt und die Ergebnisse experimentell untersucht. Bezüglich der LSFL-Strukturen ergab sich eine gute Übereinstimmung zwischen der Simulation und den experimentellen Ergebnissen. Allerdings ließen sich so keine HSFL oder Grooves-Strukturen vorherberechnen. Hierbei scheinen noch andere Mechanismen beteiligt zu sein, welche im Interferenzmodell keinerlei Beachtung finden. Bei den Untersuchungen von Sipe, Young et al. waren die verwendeten Pulslängen deutlich größer als ultrakurze Pulse im ps oder fs-Bereich. Die Wechselwirkungsmechanismen von ns-Pulsen und UKP unterscheiden sich allerdings grundlegend voneinander. So beschreiben Bonse et al. in Referenz [30], obwohl die Theorie hinter der Ripple-Entstehung noch nicht vollständig bekannt ist, dass offenbar ein Zusammenhang zwischen der Pulsart und der Ripple-Periode besteht. UKP können zu nichtlinearen optischen Effekten führen und somit die Ripple-Art beeinflussen.

Als alternatives Modell für den Entstehungsmechanismus unter Verwendung von UKP wird eine Wechselwirkung zwischen der einfallenden Laserstrahlung und der durch die Bestrahlung angeregten Oberflächenplasmonen angenommen [31]. Dieses Modell wird daher auch als *Plasmonen-* oder *SPP-Modell* bezeichnet. Ein Plasmon stellt dabei ein Quant einer sich durch das Material ausbreitenden Ladungsträgerdichtewelle dar [31]. Bei Oberflächenplasmonen handelt es sich dabei um kollektive longitudinale Elektronenschwingungen, die sich entlang einer Grenzfläche (Substratoberfläche) ausbreiten. Die Frequenz dieser Schwingungen liegt üblicherweise in der gleichen Größenordnung wie die einfallende Laserstrahlung [31]. Während der Bestrahlung einer Substratoberfläche mittels UKP dringt diese Strahlung einige nm tief in das Material ein und erzeugt durch lokale elektrische Felder eine optisch aktive Schicht. In dieser Schicht können Plasmonen angeregt werden und mit der einfallenden Laserstrahlung interferieren und so zu einem periodisch modulierten Energieeintrag in das Material führen. Damit die Anregung von Plasmonen überhaupt erfolgen kann, müssen bestimmte Resonanzbedingungen erfüllt sein. Da es sich bei Plasmonen um Elektronenschwingungen handelt, ist eine ausreichend hohe Anzahl an freien Ladungsträgern notwendig. In Metallen ist dies dadurch gewährleistet, dass sich die Elektronen quasifrei als Elektronengas zwischen den Atomkernen bewegen können. In Halbleitern hingegen ist eine ausreichend hohe Fluenz der einfallenden Strahlung nötig, um genügend Ladungsträger zu generieren. Aufgrund der sehr kurzen Pulsdauer bei UKP findet der Energieeintrag in einem sehr kleinen zeitlichen Intervall statt. Die Atomkerne des Gitters sind zu träge, um die Energie der Photonen als Phononen in diesem kleinen Zeitraum aufzunehmen. Daher wird die eingestrahlte Energie zunächst nur auf die wesentlich leichteren Elektronen übertragen. Die angeregten Elektronen werden energetisch in das Leitungsband angehoben und es entstehen Elektronen-Loch-Paare. Der Energieeintrag durch Bestrahlung ähnelt einer kurzzeitigen Dotierung des Halbleiters. Bei ausreichend

hoher Fluenz werden so viele freie Ladungsträger erzeugt, dass der Halbleiter entartet ist und ein ähnliches Verhalten wie ein Metall zeigt. Durch die hohe Konzentration an Ladungsträgern ändern sich die optischen Eigenschaften des Materials, wodurch an der bestrahlten Oberfläche während der Bestrahlung eine optisch aktive Schicht erzeugt wird. Damit nun Strahlung in die optisch aktive Schicht einkoppeln kann, muss eine Impulsanpassung erfolgen. Diese kann durch Störstellen bzw. Defekte in der Kristallstruktur des Materials erreicht werden. Die auftreffende Strahlung wird an diesen Defekten in einem breiten Winkelbereich gestreut. Ein gewisser Anteil der gestreuten Strahlung kann in die optisch aktive Schicht einkoppeln und somit zur Plasmonenanregung führen [30, 31].



Abbildung 8: *vereinzelte Ripple-Strukturen nach einem Puls auf ta-C Schicht*

Bei den Untersuchungen von Ripple-Strukturen in der Vergangenheit konnten Ripple sowohl nach einem Einzelpuls, als auch nach einer Pulsfolge von Einzelpulsen beobachtet werden. Damit Ripple während eines einzigen Pulses entstehen können, müssen die Anregungsbedingungen für Plasmonen innerhalb dieses einen Pulses erfüllt sein. Dies ist meist nur lokal in direkter Umgebung von Störstellen der Fall (siehe Abbildung 8). Um eine Fläche während eines Pulses gleichmäßig mit Rippen zu strukturieren ist eine gewisse Störstellendichte bzw. eine gewisse Oberflächenrauheit notwendig. Bei der Strukturierung von Materialien wie Si oder ta-C, welche eine sehr geringe Oberflächenrauheit und wenige Defekte besitzen, sind meist mehrere Pulse notwendig um großflächige Ripple-Strukturen zu erhalten. Die ersten Pulse dienen der Störstellengenerierung, wobei sich auch lokal erste Ripple-Strukturen ausbilden können. Die nachfolgenden Pulse führen zu einer homogenen großflächigen Ausprägung der Ripple-Strukturen.

In der Literatur findet eine rege Diskussion über das SPP-Modell statt. Als Voraussetzung für die Entstehung von Ripple-Strukturen durch Plasmonen, muss die Lebensdauer der Plasmone

nen bzw. der erzeugten optisch aktiven Schicht größer sein als die Pulsdauer der einfallenden Laserstrahlung. In Ref. [31] wurden hierzu Kalkulationen durchgeführt. Als Ergebnis ergab sich für die optisch aktive Schicht eine Lebensdauer von etwa 1 ps. Somit ist diese deutlich größer als die Dauer eines Femtosekundenpulses. In Ref. [33] wird allgemein gegen das Plasmonenmodell argumentiert, dass die Periode der Plasmonen von der einfallenden Wellenlänge abhängig ist. Somit sollte auch die Periode der Ripple-Strukturen die gleiche Abhängigkeit zeigen. In der Quelle werden verschiedene Untersuchungen mit unterschiedlichen Wellenlängen und Pulsdauern aufgeführt, die sehr unterschiedliche Ergebnisse zeigen. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Wellenlängen und der Ripple-Periode ist dabei nicht zu erkennen. An diesem Punkt muss die Quelle [33] kritisch betrachtet werden. Die in der Quelle aufgeführten Beispiele gegen das Plasmonenmodell beziehen sich zumeist auf Pulslängen im ns- und ps- Bereich. Eine Grundvoraussetzung für die Erzeugung von Plasmonen stellen allerdings ultrakurze Pulse im fs-Bereich dar [34]. Größere Pulslängen liefern eine zu geringe Ladungsträgerdichte, sodass keine Plasmonenanregung stattfinden kann. Als zweites Argument gegen das Plasmonenmodell wird aufgeführt, dass auch unter Verwendung von fs-Pulsen die Ripple-Strukturen Unregelmäßigkeiten wie Verzweigungen aufzeigen [23]. Diese lassen sich nicht mittels Interferenz erklären und weisen auf hydrodynamische Prozesse hin. Ebenfalls wurden Ripple-Strukturen bereits mit Pulsdauern im zweistelligen fs-Bereich erzeugt. Solch kurze Pulse bestehen nur aus wenigen Oszillationen und sind nicht monochromatisch. Sie besitzen eine große spektrale Bandbreite und sollten somit zu großen Abweichungen der Ripple-Periode führen. Allerdings wurden hier Ripple-Strukturen mit einer Periode von wenigen 100 nm beobachtet [33].

Wie bereits erwähnt, unterscheidet man verschiedene Ripple-Arten anhand ihrer Periode  $\Lambda$ . LSFL-Strukturen in der Größenordnung der Laserwellenlänge lassen sich auch beim SPP-Modell auf einfache Interferenz zurückführen. Bezüglich der deutlich kleineren HSFL-Strukturen ist davon auszugehen, dass die UKP zu nichtlinearen optischen Effekten führen. Diese nichtlinearen Effekte können zur Anregung der zweiten oder höher Harmonischen führen, die ihrerseits wieder Plasmonen anregen. Somit entsteht ein "kleineres" Interferenzbild [35]. In Ref. [23] wird beschrieben, dass sich die Periode über die Fluenz regulieren lässt. Bei niedrigen Fluenzen und unter nicht senkrechtem Einfall, kann die einfallende Laserstrahlung direkt am Gitter gestreut werden und die so entstehenden Beugungsordnungen führen zu HSFL. Höhere Fluenzen haben dagegen zur Ursache, dass die thermischen Effekte die Gitterkopplung überlagern und so die Entstehung der LSFL fördern.

Das Surface-Scattered-Wave- und das Plasmonenmodell beschreiben zwei mögliche Arten, wie es zu einem inhomogenen Energieeintrag während des Bestrahlungsvorganges kommen kann. Beide Theorien beinhalten dabei nicht wie die Ripple-Strukturen durch den inhomogenen Energieeintrag gebildet werden. Hierfür entstanden im Laufe der Zeit weitere Modellvorstellungen. Zu Beginn der Untersuchungen von Ripple-Strukturen lagen die kürzesten Pulslängen im ns-Bereich. Dabei entstehen Veränderungen der Oberflächenmorphologie überwiegend durch Aufschmelz- und Wiederverfestigungsprozesse. Somit beruhte eine erste Modellvorstellung auf der Tatsache, dass die Tiefe des Schmelzbades entsprechend des inhomogenen Energieeintrages moduliert ist. Stellen, an denen Interferenzmaxima auftreten, besitzen somit eine hö-

here Aufschmelztiefe als Bereiche von Interferenzminima. Je nach Aufschmelztiefe wird eine unterschiedliche Verfestigungszeit benötigt, was zwischenzeitlich zu einer Bildung einzelner voneinander isolierter Schmelzbereiche führt. Die Erstarrung dieser einzelnen Bereiche führt zu einem Absinken der Oberfläche [4, 36, 37].

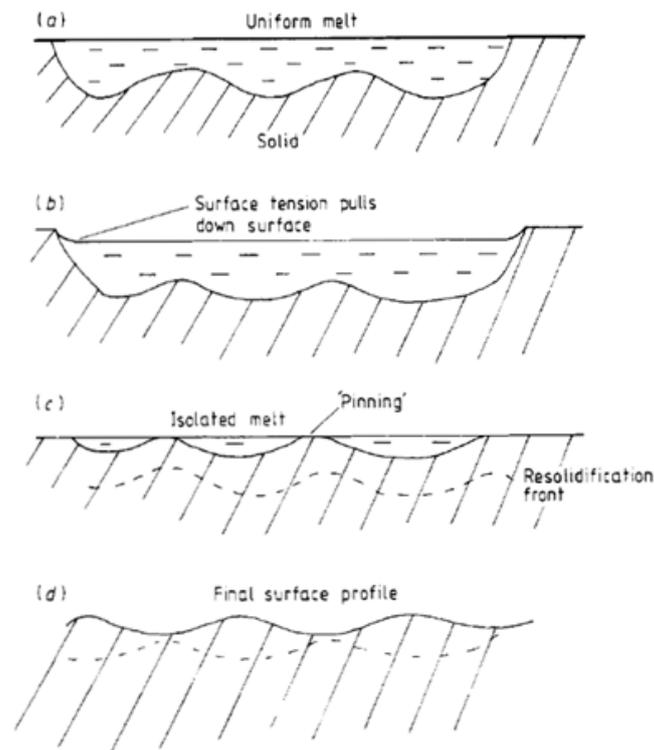


Abbildung 9: schematische Darstellung der Ripple-Entstehung durch Aufschmelzen entnommen aus [36]

Bei ultrakurzen Pulsen im fs-Bereich hingegen erfolgt der Energieeintrag in sehr kurzer Zeit, sodass sich in der Regel kein Aufschmelzen der Oberfläche stattfindet, sondern das Material direkt durch Coulomb-Explosionen ablatiert wird. Die eingestrahlte Energie wird aufgrund ihrer kurzen Pulsdauer und ihrer geringen Wärmekapazität nur auf die Elektronen übertragen. Die Gitteratome bzw. die Photonen sind zu träge, um dem schnellen Energieeintrag folgen zu können. Infolgedessen erhöht sich die mittlere Elektronentemperatur sehr stark gegenüber der Gittertemperatur, die während der Pulsdauer nahezu konstant bleibt. Das System befindet sich also nicht mehr im thermodynamischen Gleichgewicht und lässt sich nur mittels zweier Subsysteme beschreiben. Es wird daher auch als Zwei-Temperaturenmodell (kurz 2-T-Modell) bezeichnet. Um das System wieder ins thermische Gleichgewicht zu überführen, muss eine Energieübertragung der Elektronen an die Phononen des Gitters durch Elektronen-Phononenkopplung erfolgen, wodurch sich die mittleren Temperaturen beider Subsysteme wieder angleichen. Dieser Temperatenausgleich zwischen Elektronen und Gitter findet im einstelligen ps-Bereich statt [23, 37, 38]. Die Erhöhung der mittleren Elektronentemperatur bedeutet eine Erhöhung der kinetischen Energie der Elektronen und somit eine deutliche Erhöhung der Bewegung der Elektronen. Dies kann dazu führen, dass die Ladungsträgerdichten lokal sehr

stark schwanken. In einem Gebiet, in dem nur noch die positiven Gitterionen verblieben sind, bilden sich zwischen diesen starke elektrostatische Abstoßungskräfte aus. Sofern diese Kräfte ausreichend stark sind, können Gitterionen aus dem Kristall herausgelöst werden. Diesen Vorgang bezeichnet man auch als *Coulomb-Explosion*. Durch einen periodisch modulierten Energieeintrag in das Material erfolgt eine gezielte Diffusion von Elektronen aus bestimmten Gebieten, sodass der Effekt der Coulomb-Explosionen entsprechend verstärkt wird [38, 39]. In Ref. [40] erläutern Tsibidis et al. eine Modellvorstellung, die trotz der Verwendung von UKP auf einem Aufschmelzen der Oberfläche beruht. Sie führten hierzu Simulationen zur Bestrahlung von Silizium mit einer Pulslänge von 430 fs bei einer Wellenlänge von 800 nm durch. Silizium besitzt eine glatte Oberfläche, sodass mehrere Pulse zur Generierung von Ripple-Strukturen notwendig sind. Wie bereits beschrieben erfolgt bei UKP die Energieübertragung ausschließlich auf die Elektronen. Die Relaxionszeit, damit sich das System wieder im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, liegt im einstelligen ps-Bereich. Steigt die Gittertemperatur während der Elektronen-Phononenkopplung über die Schmelztemperatur führt dies zu einem Aufschmelzen der Oberfläche. Nach 5 ps konnten während der Simulation verschiedene Bereiche beobachtet werden. Direkt unter dem Auftreffpunkt gab es einen Bereich, indem der Anstieg der Gittertemperatur so hoch war, dass ein Teil des Materials verdampft ist. Darunter ergab sich ein Schmelzbad von etwa 8,2 nm Tiefe. Mit zunehmender Tiefe des Schmelzbades nahm die Materialtemperatur ab, sodass sich innerhalb des Schmelzbades ein Temperaturgradient ausbildet. Dieser führt zu Spannungen und Rückstoßkräften und somit zu Strömungen innerhalb des Schmelzbades. Nach dem Wiederverfestigen der Oberfläche ist diese nicht mehr so glatt wie vor der Bestrahlung. Beim nachfolgenden zweiten Puls, können nun aufgrund der erhöhten Oberflächenrauheit Plasmonen angeregt werden, die zu einer periodischen Modulation des Energieeintrages führen. Durch den periodischen Energieeintrag ist die normale Schmelzbaddynamik gestört, wodurch sich die Modulation auch auf die Rückstoßkräfte und Spannungen überträgt. Folglich ist die Oberfläche nach dem Wiederverfestigen entsprechend dem Interferenzbild moduliert. Dies setzt sich auch bei nachfolgenden Pulsen fort. Allerdings verstärkt sich hierbei die Modulationstiefe, sodass die resultierenden Ripple-Strukturen tiefer ausgeprägt sind.

Es wurden allerdings auch Untersuchungen durchgeführt, die allgemein gegen eine inhomogene Energieverteilung durch Interferenz und somit gegen eine periodisch modulierte Aufschmelzung bzw. Ablation sprechen. In Ref. [41] führte Reif Versuche mit zwei Teilstrahlen durch. Beide Teilstrahlen wurden unter unterschiedlichen Winkeln zusammengebracht, wodurch sich das Interferenzbild verändern sollte. Im Gegensatz zu den Erwartungen blieb das Bild der Ripple jedoch nahezu konstant. Die in Ref. [41] vorgestellte Theorie versucht die Entstehung von Ripple und LIPSS über Selbstorganisationsprozesse zu erklären. Reif geht davon aus, dass der schnelle Energieeintrag ein hohes Maß an Instabilitäten im Kristall induziert werden, was zu einer Aufweichung des Kristalls führt. Röntgenversuche zeigten, dass sich die Atome wie in einer Flüssigkeit bewegen, aber trotzdem an ihren Gitterplätzen verbleiben [42]. Die aufgeweichte Schicht ist mit Bergen und Tälern moduliert und es bildet sich, ähnlich wie in einer Flüssigkeit, durch die Bindungskräfte zwischen den Atomen eine Art Oberflächenspannung aus. Diese ist auf den Bergen höher als in den Tälern. Ein Tal-Ion besitzt im Vergleich zu einem Berg-Ion

deutlich mehr Nachbarn. Daraus ergeben sich Abstoßungskräfte und sofern diese groß genug sind, führen sie zu einer Coulomb-Explosion und somit zum Herauslösen von Gitterionen. Durch die induzierten Instabilitäten ist auch eine Diffusion von Gitterionen möglich. Der Prozess der Selbstorganisation und die dadurch gebildeten Ripple-Strukturen sind das Resultat aus dem Wechselspiel zweier Mechanismen. Auf der einen Seite der Erosion der Oberfläche durch Coulomb-Explosionen und auf der anderen Seite einer Glättung der Oberfläche durch Diffusion von Gitterionen [42].

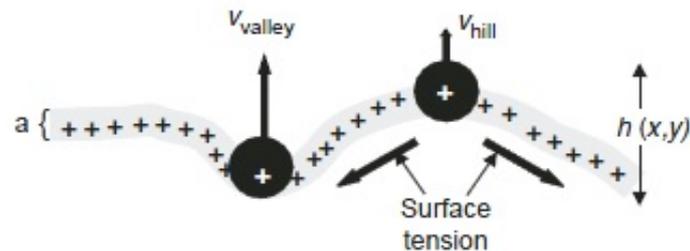


Abbildung 10: *theoretisches Modell der Oberflächeninstabilität*  
entnommen aus Ref. [42]

Trotz der Diskussionen über den Entstehungsmechanismus entwickelten sich im Laufe der Jahre verschiedene Anwendungsgebiete für Ripple-Strukturen. Durch die Strukturierung einer Oberfläche kann deren Oberflächenbenetzbarkeit beeinflusst werden. Je nach Größe der Strukturen lassen sich hydrophobe oder hydrophile Oberflächen erzeugen [43, 44, 45]. Wird eine Oberfläche so strukturiert, dass sie hydrophob wirkt, dann besitzt sie durch den Lotus-Effekt die Eigenschaft der Selbstreinigung [46]. Alternativ lassen sich auch Oberflächen mit einer sehr guten Haftbarkeit erzeugen. Somit ergeben sich viele potentielle Anwendungen speziell im biotechnologischen Bereich.

Ein weiteres großes Anwendungsgebiet ist die Beeinflussung der Absorption und Emission an Substratoberflächen. Durch Ripple-Strukturen vergrößert sich die Oberfläche um ein Vielfaches. So ist es möglich, durch die Strukturierung des Filamentes einer Glühlampe oder des Chips einer LED die Lichtausbeute deutlich zu erhöhen [47]. Weiterhin lassen sich durch die Spitzen der Strukturen leichter Elektronen emittieren, was die Einbringung von Emissionskathoden in integrierte Schaltkreise ermöglicht [48, 49]. Die Strukturierung von Solarzellen hat eine Vergrößerung der Oberfläche zur Folge, wodurch sich die Absorptionseffizienz deutlich steigern lässt. Die einfallende Strahlung wird innerhalb der Ripple mehrfach reflektiert und so leichter absorbiert [49, 50, 51, 52].

Ein drittes großes Anwendungsgebiet ist die Beeinflussung der Farbwirkung von Oberflächen [53, 54]. Trifft weißes Licht auf eine mit Ripple-Strukturen versehene Oberfläche, so wird es durch Dispersion in seine spektralen Bestandteile zerlegt. Je nach Beobachtungswinkel zur Oberfläche erscheint der strukturierte Bereich in einer anderen Farbe. Dieser Effekt wird auch durch die Ausrichtung der Strukturen beeinflusst. Liegen zwei Bereiche mit unterschiedlicher Ripple-Ausrichtung, so können die Bereiche in unterschiedlichen Farben erscheinen oder nur ein Bereich mit der passenden Ausrichtung der Ripple-Strukturen tritt farblich in Erscheinung.

### 3 Versuchsaufbau

Für die Versuche im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Ti:Saphir fs-Laser vom Typ Clark MXR verwendet. Die Laseranlage sendet ultrakurze Pulse mit einer Wellenlänge von  $775 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$  bei einer Pulslänge von etwa 150 fs und einer mittleren Pulsenergie von 1 mJ aus. Die Puls wiederholungsfrequenz ist fest und beträgt 1 kHz. Die Pulsselektion für die benötigte Anzahl an Pulsen erfolgt über die Öffnungszeit einer Pockels-Zelle. Die Öffnungszeit für einen Einzelpuls beträgt 1 ms.

#### 3.1 Aufbau zur Fluenzuntersuchungen

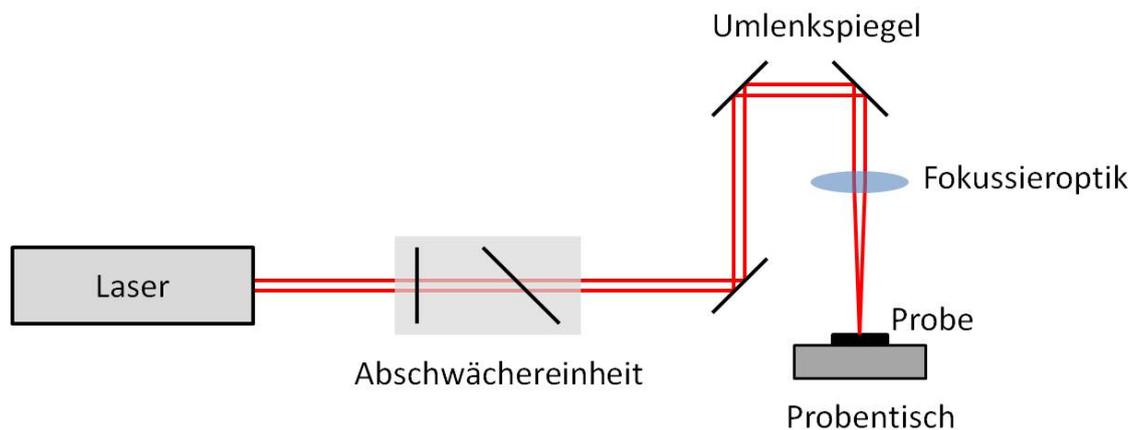


Abbildung 11: *Aufbauschema für die Untersuchungen zur Pulsanzahl- und Fluenzabhängigkeit der Ripple-Strukturen*

Abbildung 11 zeigt schematisch den Strahlengang für die Untersuchungen der Abhängigkeit der Ripple-Strukturen von der Laserfluenz  $H$  und der Pulsanzahl  $N$ . Der vom Laser ausgesandte Strahl trifft zunächst auf eine Abschwächereinheit. Diese besteht aus einer rotierbar gelagerten  $\frac{\lambda}{2}$ -Platte und einem Dünnpolarisator. Durch die Anordnung des Dünnpolarisators im Brewsterwinkel (Brewsterplatte) wird nur der  $p$ -polarisierte Strahlungsanteil transmittiert. Aufgrund der Rotation der  $\frac{\lambda}{2}$ -Platte wird die Polarisation des Laserstrahls um den doppelten Drehwinkel gedreht. Dadurch ändert sich das Verhältnis zwischen dem  $p$ - und  $s$ -polarisierten Anteil des Laserstrahls und somit auch der von der Brewsterplatte transmittierte Strahlungsanteil. Der transmittierte Anteil kann variabel zwischen 1% und etwa 86% der ursprünglichen Strahlungsleistung eingestellt werden.

Nach der Abschwächereinheit wird der Laserstrahl über mehrere Umlenkspiegel auf die Probe gelenkt. Dabei befindet sich nach dem letzten Umlenkspiegel eine Optik mit einer Brennweite von  $f = 100 \text{ mm}$ , die den Strahl auf die Probenoberfläche fokussiert. Bei den Untersuchungen zur Fluenz- und Pulsabhängigkeit erfolgt die Positionierung der Probe so, dass sich die Fokusebene der Optik auf der Probenoberfläche befindet. Der Probentisch befindet sich auf zwei Linearachsen, welche eine Verschiebung in  $x$ - und  $y$ -Richtung mit einer Genauigkeit von  $100 \text{ nm}$  ermöglichen. Die Optik selbst ist ebenfalls an einer Linearachse befestigt, wodurch eine Anpassung der Fokusebene in  $z$ -Richtung erfolgt.

### 3.2 Aufbau zur zeitlichen Untersuchungen der Ripple-Entstehung

Abbildung 12 zeigt schematisch den grundlegenden Versuchsaufbau für die Untersuchungen zur zeitlichen Entstehung von Ripple Strukturen. Der vom Laser ausgehende Strahl trifft zunächst wieder auf eine Abschwächereinheit. Eine Leistungsanpassung des Laserstrahls durch die Abschwächereinheit wird allerdings nur im Rahmen der Vorversuche für die Bestimmung der Versuchsparameter durchgeführt. Für die zeitlichen Untersuchungen ist keine Veränderung der Laserleistung notwendig. Aus diesem Grunde ist die Abschwächereinheit auch in Abbildung 12 nicht eingezeichnet.

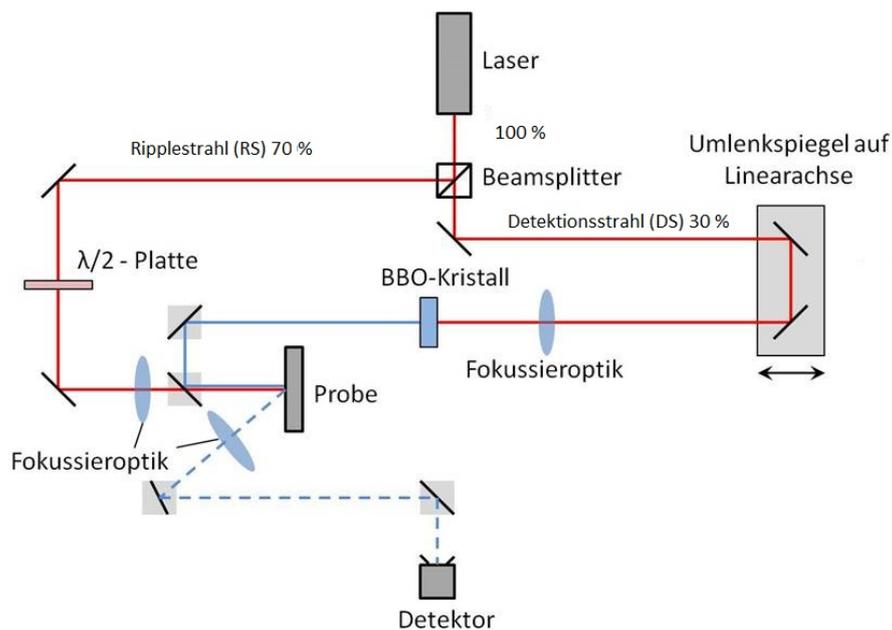


Abbildung 12: Aufbauschema für die Untersuchungen zur zeitlichen Entstehung der Ripple-Strukturen

Nach der Abschwächereinheit wird der Laserstrahl durch einen Beamsplitter in zwei Teilstrahlen aufgeteilt, welche fortan als *Ripplestrahl* und *Detektionsstrahl* bezeichnet werden. Der Ripplestrahl stellt den durch den Beamsplitter reflektierten Strahlungsanteil dar. Auf ihn entfallen 70% der Strahlungsleistung, während 30% vom Beamsplitter transmittiert werden und

den Detektionsstrahl bilden.

Der Ripplestrahl wird durch zwei Umlenkspiegel auf die Probenoberfläche gelenkt. Zwischen den Umlenkspiegeln befindet sich eine weitere  $\frac{\lambda}{2}$ -Platte. Da die Ausrichtung von Ripple-Strukturen von der Polarisationsrichtung der einfallenden Laserstrahlung abhängig ist, kann durch Drehung der Polarisation die Vorzugsrichtung der Ripple-Strukturen beeinflusst werden. Die  $\frac{\lambda}{2}$ -Platte wird dabei so eingestellt, dass die Ripple-Strukturen senkrecht zur Einfallsebene des Detektionsstrahls ausgerichtet sind. Zwischen dem zweiten Umlenkspiegel und der Probe befindet sich eine Optik mit einer Brennweite von  $f = 200$  mm, zur Fokussierung des Strahls auf die Probe. Der Abstand zwischen Optik und Probe ist dabei so gewählt, dass sich die Fokusebene hinter der Probe befindet. Die Strukturierung der Oberfläche findet also defokussiert statt.

Der Detektionsstrahl wird zunächst über drei Umlenkspiegel durch eine weitere Optik und einen Bariumborat-Kristall (BBO-Kristall) gelenkt. Zwei der Umlenkspiegel befinden sich dabei auf einer Linearachse. Durch eine Verschiebung der Linearachse kann die Weglänge des Detektionsstrahl verändert werden. Somit ist es möglich, dass die beiden Teilstrahlen aufgrund unterschiedlich langer Strahlwege mit einem zeitlichen Versatz auf die Probenoberfläche treffen. Die Aufgabe der Optik mit einer Brennweite von  $f = 1000$  mm besteht ebenfalls darin, den Strahl auf die Probenoberfläche zu fokussieren. Auch hier befindet sich die Fokusebene hinter der Probe, sodass auch dieser Strahl defokussiert ist. Bei dem BBO-Kristall handelt es sich um einen optischen Kristall, der durch nichtlineare optische Effekte zu einer Frequenzverdopplung bzw. einer Halbierung der Wellenlänge der Laserstrahlung führt. Im Anschluss befinden sich wieder zwei Umlenkspiegel, die den Detektionsstrahl auf die Probe lenken. Bei diesen beiden Umlenkspiegeln handelt es sich um dielektrische Spiegel für die frequenzverdoppelte Wellenlänge von 387 nm, sodass der restliche Strahlungsanteil des Detektionsstrahls mit 775 nm größtenteils herausgefiltert wird. Des Weiteren kann so der letzte Umlenkspiegel im Strahlengang des Ripplestrahls positioniert werden, ohne diesen maßgeblich zu beeinflussen. Dadurch lässt sich der Detektionsstrahl senkrecht auf die Probenoberfläche lenken.

Wenn durch die Bestrahlung der Probe durch den Ripplestrahl Ripple-Strukturen erzeugt wurden und der Detektionsstrahl mit einer ausreichend großen zeitlichen Differenz auf die Ripple-Strukturen trifft, erfährt der Detektionsstrahl eine Beugung. In Richtung der ersten Beugungsordnung befindet sich eine dritte Optik mit einer Brennweite von  $f = 100$  mm zur Fokussierung der Beugungsordnung. Über zwei weitere Umlenkspiegel wird der gebeugte Strahlungsanteil auf einen Photodetektor gelenkt. Der erste Spiegel ist ein Silberspiegel, mit dem sich ein großer Wellenlängenbereich in einem beliebigen Winkel reflektieren lässt. Beim zweiten Spiegel handelt es sich wiederum um einen dielektrischen Umlenkspiegel für die frequenzverdoppelte Strahlung. Dadurch soll eventuell an den Ripple-Strukturen gestreute Strahlung mit der Grundwellenlänge herausgefiltert werden. Der Detektor ist eine Photodiode vom Typ DET10A/M. Aufgrund der geringen Detektorfläche von  $0,8 \text{ mm}^2$  ist die Fokussierung der Beugungsordnung durch eine Optik notwendig. Ohne die Optik besitzt das Beugungsbild eine große Divergenz, sodass die Intensität für eine Detektion zu gering wäre. In Abbildung 13 sind CCD-Kamera-Aufnahmen dargestellt, die diese Notwendigkeit verdeutlichen. Auf der linken Seite befindet sich das unfokussierte Beugungsbild, welches ohne ND-Filter aufgenommen wurde. Aufgrund

der großen Divergenz kann trotz der Kamerafläche von 5 mm x 7 mm nur ein Ausschnitt des Beugungsbildes aufgezeichnet werden. Die rechte Seite dagegen zeigt das fokussierte Beugungsbild. Hierbei war für die Aufnahme ein ND-Filter der Stufe 2,0 notwendig, damit es nicht zur Überstrahlung kommt. Dieses Signal kann auch von der Photodiode detektiert werden. Das vom Detektor aufgezeichnete Signal wird zur weiteren Auswertung an ein digitales Speicheroszilloskop vom Typ DS1302CA der Firma RIGOL übertragen.

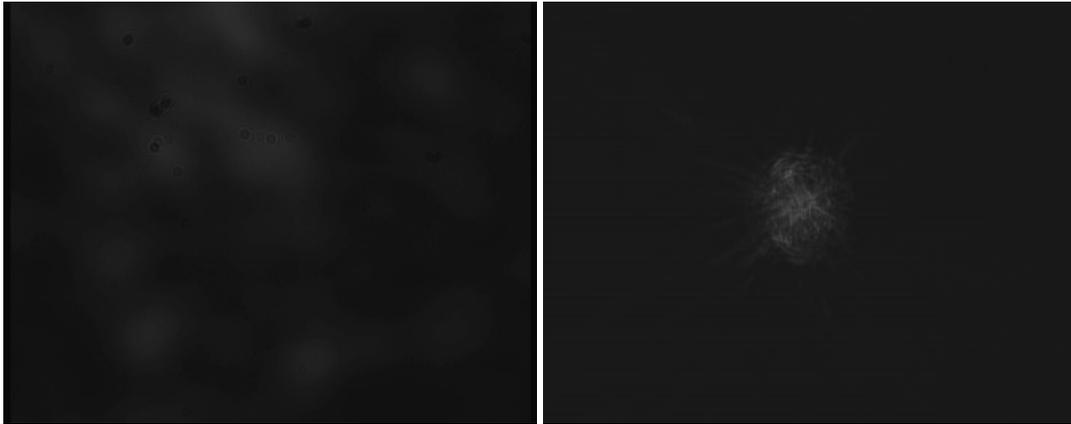


Abbildung 13: *CCD-Aufnahmen des unfokussierten und des fokussierten Beugungsbildes (fokussiert mit ND-Filter 2,0)*

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Das folgende Kapitel beinhaltet die Ergebnisse der durchgeführten Versuchsreihen. Im ersten Abschnitt erfolgt eine Untersuchung zur Abhängigkeit der Ripple-Strukturen von der Fluenz und der Pulsanzahl. Der nachfolgende Abschnitt beinhaltet notwendige Vorversuche für die zeitlichen Untersuchungen. Diese dienen zum einen der Erprobung des Versuchsaufbaus und der Ermittlung von einflussnehmenden Prozessparameter. Zunächst wird mittels eines Diffraktometeraufbaus untersucht, ob die Ripple-Strukturen die einfallende Strahlung in gleicher Weise beeinflussen, wie ein optisches Gitter. Im Anschluss daran erfolgten spezifische Untersuchungen für den Versuchsaufbau. Hierzu zählen die Ermittlung des Nullpunkts, d.h. der Achsenposition, an der beide Teilstrahlen den gleichen Strahlweg zurückgelegt haben, sowie die Ermittlung der Strukturierungsparameter, welche aus den Ergebnisse aus Abschnitt 4.1. abgeleitet wurden. Weiterhin erfolgten Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit und die Untersuchung des Einflusses der Bewegung der Linearachse auf das Messsignal des Detektionsstrahls. Im letzten Abschnitt werden die Ergebnisse der zeitlichen Untersuchungen bezüglich der Entstehung von Ripple-Strukturen auf Silizium und ta-C vorgestellt.

### 4.1 Allgemeine Untersuchungen zur Abhängigkeit von der Fluenz und der Pulsanzahl

Wie bereits in Kapitel 2 erwähnt können Ripple sowohl nach einzelnen Pulsen, als auch nach der Bestrahlung mehrerer Pulse auf verschiedenen Materialien beobachtet werden. Dieser erste Teil des Kapitels beschäftigt sich mit dem Einfluss der Pulsanzahl  $N$  und der Fluenz  $H$  auf die Ripple-Strukturen. Eine Beschreibung des dazugehörigen Versuchsaufbaus ist in Kapitel 3.1 zu finden (siehe Abbildung 11). Aufgrund der hohen Bedeutung von Silizium in der Halbleitertechnik, kam als Versuchsmaterial das (100) orientierte Silizium zur Anwendung. Weiterhin wurde tetraedrisch gebundener amorpher Kohlenstoff, kurz ta-C, als Versuchsmaterial verwendet, da ta-C als Funktionsschicht eine hohe Bedeutung innerhalb des Laserinstitutes Mittweida besitzt. Im Gegensatz zum Silizium, welches als bulk-Material vorlag, ist das ta-C eine Hartstoffschicht, die zuvor auf Silizium und einer darüber liegenden 80 nm dicken Wolframcarbid-Haftschrift aufgebracht wurde. Für die Untersuchung von Silizium wurde die Fluenz zwischen  $0,28 \text{ Jcm}^{-2}$  und  $1,7 \text{ Jcm}^{-2}$  und die Pulsanzahl  $N$  zwischen 1 bis 5 Einzelpulsen variiert. Bei ta-C erfolgte die Variation der Fluenz zwischen  $0,28 \text{ Jcm}^{-2}$  und  $12 \text{ Jcm}^{-2}$  und die Pulsanzahl  $N$  zwischen 1 und 10 Einzelpulsen. Im Anschluss an die Strukturierung fand die Auswertung der strukturierten Bereiche mit Hilfe eines Lichtmikroskops der Firma Keyence statt.

Einfluss der Pulsanzahl  $N$

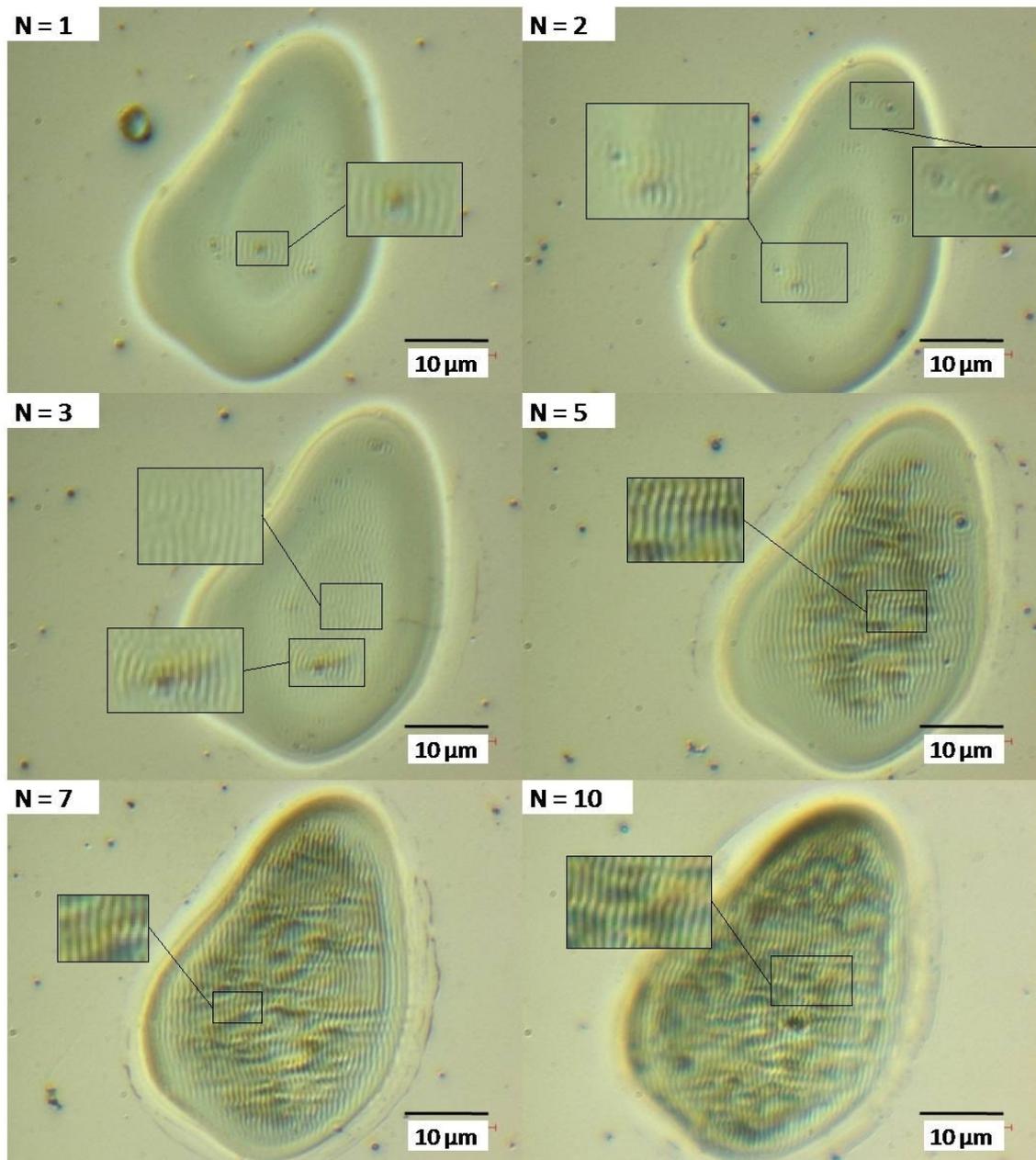


Abbildung 14: Veränderung der Ripple-Strukturen auf ta-C in Abhängigkeit von der Pulsanzahl  $N$ ,  $H = 1,36 \text{ Jcm}^{-2}$

In den Abbildungen 14 und 15 ist die Entstehung von Ripple-Strukturen in Abhängigkeit von der Pulsanzahl für ta-C und Silizium dargestellt. Ein Siliziumwafer besitzt eine Oberfläche mit einer sehr niedrigen Rauheit und wenigen Defekten in der Kristallstruktur. Auch die ta-C Schicht besitzt aufgrund der amorphen Struktur des Kohlenstoffs eine geringe Oberflächenrauheit. Aufgrund dieser Eigenschaft beider Materialien werden für die Erzeugung von homogenen großflächigen Ripple-Strukturen mehrere Pulse benötigt (siehe Kapitel 2.2).

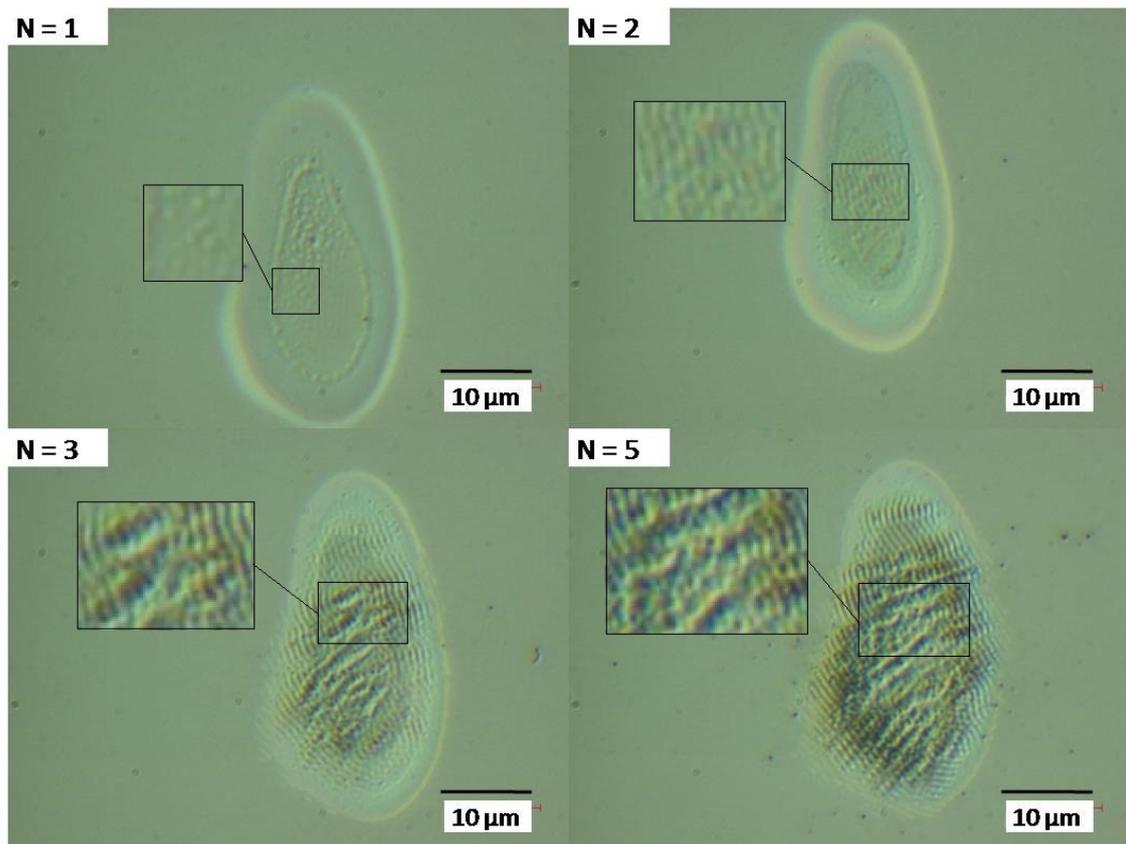


Abbildung 15: Veränderung der Ripple-Strukturen auf Si in Abhängigkeit von der Pulsanzahl  $N$ ,  $H = 0,4 \text{ Jcm}^{-2}$

Der erste bzw. die ersten Pulse führen zu einer Aufrauhung der Oberfläche bzw. der Generierung von Störstellen in der Oberflächenstruktur. Ausgehend von diesen Störstellen breiten sich die ersten Ripple-Strukturen aus. In Abbildung 14 bei  $N = 1$  ist dies im hervorgehobenen Bereich sehr gut zu erkennen. Die Ripple breiten sich nahezu ringförmig um den Defekt aus. Bei den nachfolgenden Pulsen  $N = 2 - 3$  ist bei ta-C eine Zunahme der Störstellenanzahl von den Ripple-Strukturen ausgehen zu erkennen (hervorgehobene Bereiche). Weiterhin dienen die durch den vorherigen Puls erzeugten Ripple ebenfalls als Störstellen und fördern so die weitere Ausbreitung. Da Ripple eine periodische Modulation bilden, führen die ersten Ripple ausgehend von der Polarisationsrichtung des einfallenden Laserpulses zu einer Ausrichtung der Ripple senkrecht zur Polarisationsrichtung. Dies ist nach dem dritten Puls gut zu erkennen. Während nach dem zweiten Puls noch einzelne Defekte mit ausgehenden Ripplern zu erkennen sind, zeigt sich nach dem dritten Puls eine beginnende flächige Ausprägung der Ripple neben den lokal von Defekten ausgehenden Ripplern.

Weitere Pulse führen dazu, dass sich die Ripple großflächig homogen ausprägen. Bei  $N = 5$  sind die Ripple ausgehend vom Zentrum über eine größere Fläche deutlich ausgebildet. Dabei zeigen sich noch ganz vereinzelt stärkere Defekte mit ringförmigen Ripple-Strukturen. Der Großteil der Ripple hingegen ist fast vollständig homogen senkrecht zur Polarisationsrichtung des einfallenden Laserstrahls orientiert. Durch weitere Pulse  $N = 7$  bis  $N = 10$  werden die Ripple immer gleichmäßiger ausgerichtet und die gerippte Fläche wird größer. Nach 10 Pulsen zeigen sich die Ripple nahezu über den gesamten bestrahlten Bereich. Allerdings zeigt



In den Abbildungen 16 und 17 ist der Einfluss der Fluenz auf die Entstehung von Ripple-Strukturen bei jeweils konstanter Pulsanzahl  $N$  für Silizium ( $N = 3$ ) und ta-C ( $N = 7$ ) dargestellt. Erste lokale Ripple-Strukturen sind bei Silizium bereits bei einer Fluenz von  $0,20 \text{ Jcm}^{-2}$  zu erkennen. Bei ta-C ist diese Schwellfluenz höher und liegt bei den Untersuchungen bei etwa  $0,34 \text{ Jcm}^{-2}$ . Mit steigender Fluenz bilden sich mehr Ripple-Strukturen aus. Durch den höheren Energieeintrag wird eine höhere Anzahl an Störstellen ausgebildet, von denen sich Ripple-Strukturen ausbreiten können. Mit steigender Fluenz wächst dadurch die Größe des gerippten Bereiches an. Dies wird bei einem Vergleich von ta-C zwischen  $0,71 \text{ Jcm}^{-2}$  und  $0,99 \text{ Jcm}^{-2}$  in Abbildung 17 deutlich. Die gerippte Fläche ist bei  $0,99 \text{ Jcm}^{-2}$  größer. Nahezu der gesamte bestrahlte Bereich ist homogen mit Rippen strukturiert. Weiterhin sind die Ripple-Strukturen deutlicher ausgeprägt und eine Kraterbildung über den bestrahlten Bereich ist zu erkennen.

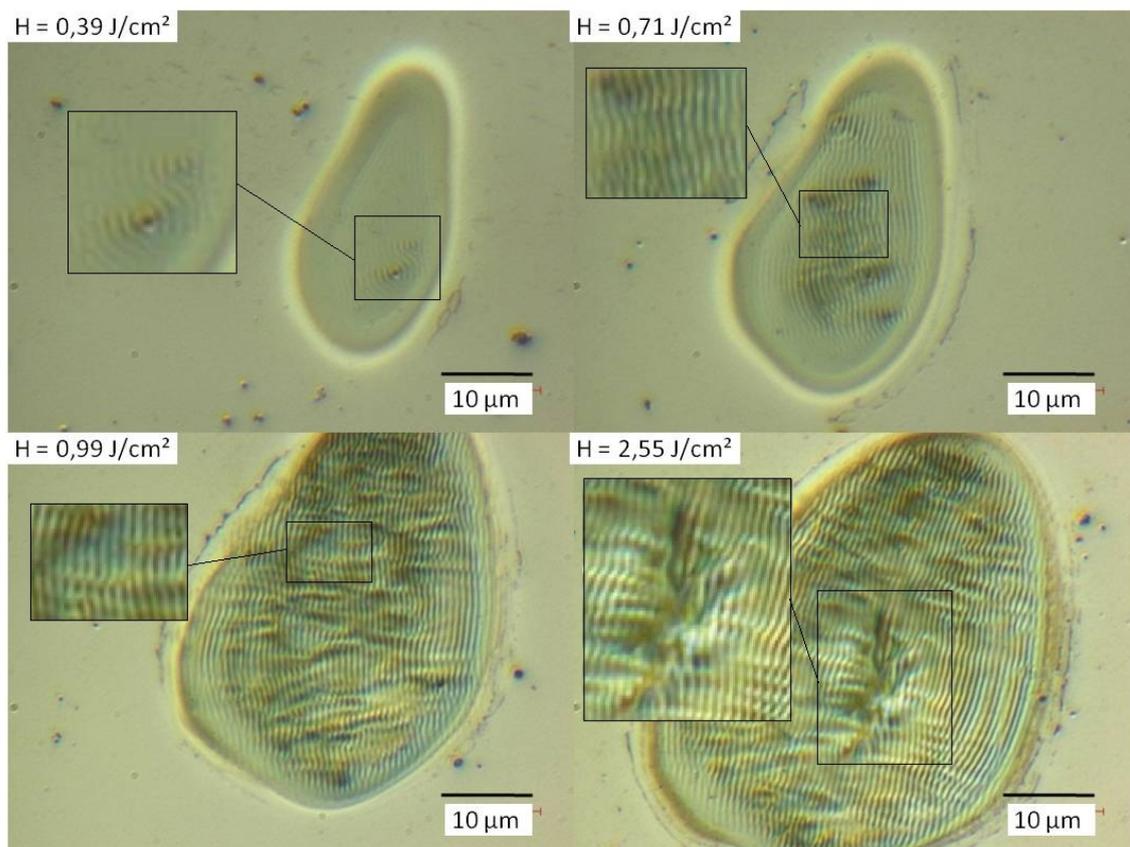


Abbildung 17: Veränderung der Ripple-Strukturen auf Si in Abhängigkeit von der Fluenz  $H$ , bei einer Pulsanzahl von  $N = 7$

Eine weitere Erhöhung der Fluenz kann dazu führen, dass die Ripple-Strukturen durch andere Wechselwirkungsprozesse wie Ablation wieder zerstört werden. Dies ist bei Silizium ab einer Fluenz von etwa  $0,56 \text{ Jcm}^{-2}$  zu beobachten. Bei ta-C hingegen werden die Ripple-Strukturen nicht durch Ablationsprozesse zerstört. Vielmehr bildet sich hier ab einer Fluenz von etwa  $2,55 \text{ Jcm}^{-2}$  im Zentrum des gerippten Bereiches ein Riss in der ta-C Schicht aus. Die Kraterbildung ist aufgrund der hohen Fluenz so weit vorangeschritten, dass die  $1,5 \mu \text{ m}$  dicke ta-C

Schicht durchbrochen wurde.

Wie bereits erwähnt sind die Schwellfluenzen nicht nur vom bestrahlten Material, sondern auch vom Prozess an sich abhängig. Eine Veränderung der Pulsanzahl  $N = 5$  hatte bei Silizium zur Folge, dass bereits bei einer Fluenz von  $0,14 \text{ Jcm}^{-2}$  ein größerer geripelter Bereich und bei  $0,39 \text{ Jcm}^{-2}$  bereits eine Zerstörung der Ripple-Strukturen erkennbar waren. Bei ta-C sind nach  $N = 10$  Pulsen bereits bei einer Fluenz von  $0,39 \text{ Jcm}^{-2}$  flächige Ripple zu sehen. Bei einer Fluenz von  $1,70 \text{ Jcm}^{-2}$  ist des Weiteren ein Aufreißen der ta-C Schicht zu beobachten.

Zusammenfassend konnte beobachtet werden, dass eine Die Pulsanzahl  $N$  und die Laserfluenz  $H$  als Parameter sehr eng miteinander verknüpft sind. Eine höhere Pulsanzahl bedeutet, dass eine geringere Fluenz für die Erzeugung von Rpple-Strukturen benötigt wird. Weiterhin tritt der Einfluss der Parameter bei verschiedenen Materialien unterschiedlich stark in Erscheinung. Bei ta-C zeigte sich ein deutlich stärkerer Einfluss der Pulsanzahl im Vergleich zu Silizium.

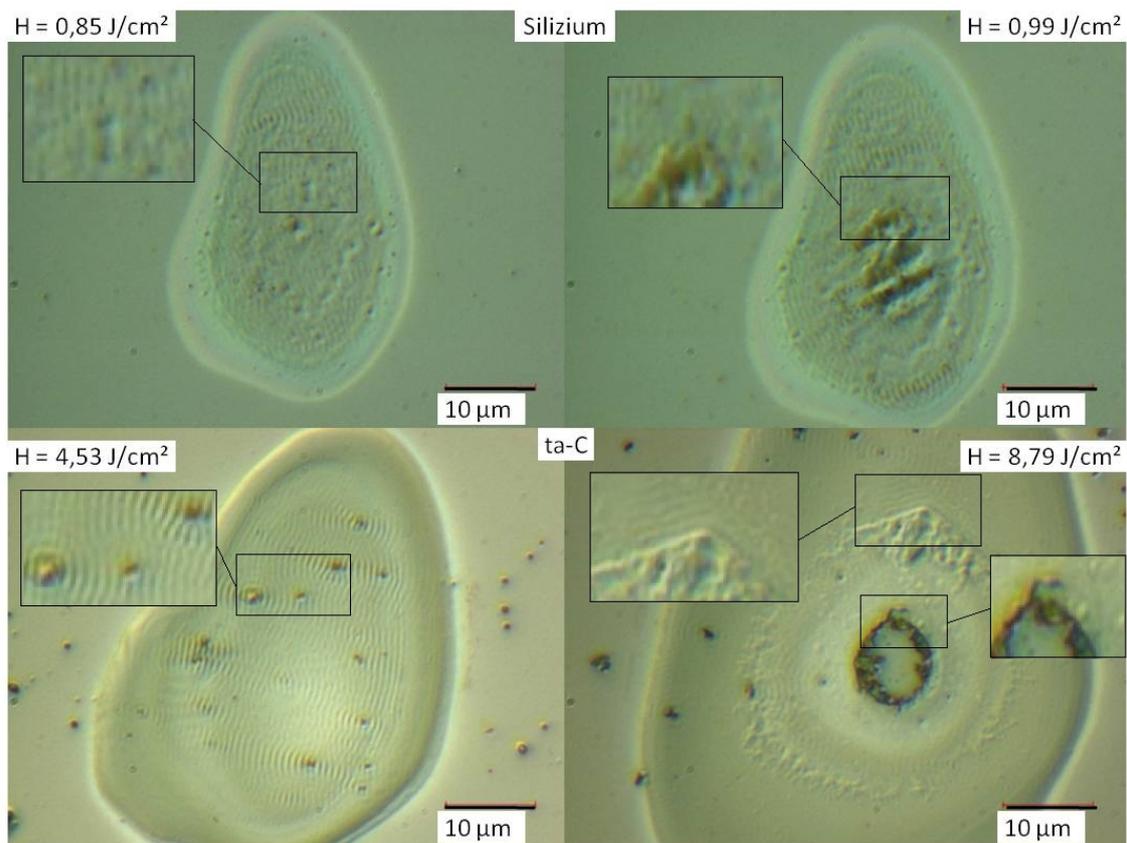


Abbildung 18: Veränderung der Ripple-Strukturen auf Si und ta-C in Abhängigkeit von der Fluenz  $H$ , bei einer Pulsanzahl von  $N = 1$

Nach einem Einzelpuls ( $N = 1$ ) ist es auch nach einer deutlichen Erhöhung der Fluenz bei beiden Materialien nicht möglich homogene Ripple-Strukturen auf einer größeren Fläche zu erzeugen. Auf der Siliziumoberfläche bilden sich überwiegend kraterförmige Störstellen aus, von denen Ripple-Strukturen ausgehen. Diese treten wie in Abbildung 18 gezeigt, bei einer Fluenz von  $H = 0,85 \text{ Jcm}^{-2}$  vereinzelt auf. Eine weitere Erhöhung der Fluenz führt nur zum Auftreten erster Abtragerscheinungen, ohne dass sich zwischendurch flächige Ripple bilde-

ten. In den Aufnahmen von ta-C wird dies ebenfalls deutlich. Hierbei befinden sich auf der Probenoberfläche bereits vor der Strukturierung Störstellen in Form von Partikularen. Als Beispiel wurde hier das Ergebnis nach einem Puls mit einer Fluenz von  $H = 4,53 \text{ Jcm}^{-2}$  gewählt. Die Vergrößerung zeigt die entstandenen Störstellen und die sich davon ringförmig ausbreitenden Ripple-Strukturen. Eine höhere Fluenz führte dazu, dass sich die Anzahl der Störstellen erhöht. Allerdings bildeten sich keine homogen ausgerichteten flächigen Ripple-Strukturen aus. Vielmehr wird bei einer Fluenz von  $H = 8,79 \text{ Jcm}^{-2}$  die Schwelle für den Abtrag der ta-C Schicht überschritten. Im Zentrum ist ein Durchbruch der ta-C Schicht zu sehen. Zusätzlich ist ein deutlicher Rand des Abtragskrater erkennbar.

Sind auf der Oberfläche vor der Bestrahlung bereits Defekte wie Kratzer vorhanden, so haben diese einen großen Einfluss auf die Entstehung von Ripple-Strukturen. Abbildung 19 zeigt solch ein Beispiel. Durch den Kratzer in der Oberfläche bildeten sich auf Silizium nach einem einzigen Puls bei einer Fluenz von  $H = 0,71 \text{ Jcm}^{-2}$  flächige sehr homogene Ripple aus. Besonders auffällig ist hierbei, die gleichmäßige Orientierung der Ripple parallel zum Verlauf des Kratzers. Durch die Polarisationsrichtung, welche ebenfalls senkrecht zur Ausrichtung des Kratzers war, wurde diese gleichmäßige Ausrichtung der Ripple nochmals verstärkt. Bei einer geringen Pulsanzahl ist es allerdings auch möglich, dass sich die Ripple-Strukturen verstärkt parallel zur Kontur einer Störstelle ausbreiten. Dies ist in Abbildung 18 unten rechts in einer Vergrößerung zu erkennen. Vom Kraterand aus bilden sich Ripple aus. Allerdings sind diese nicht senkrecht zur Polarisationsrichtung ausgerichtet, sondern folgen der Kontur des Kraterandes. Besonders markant ist hierbei die Ecke in der Kontur, welche sich ebenfalls in den Rippen widerspiegelt. Sind die Störstellen oder Defekte allerdings zu groß, so überwiegt wieder der Einfluss der Polarisationsrichtung der einfallenden Laserstrahlung auf die Ausrichtung der Ripple-Strukturen.

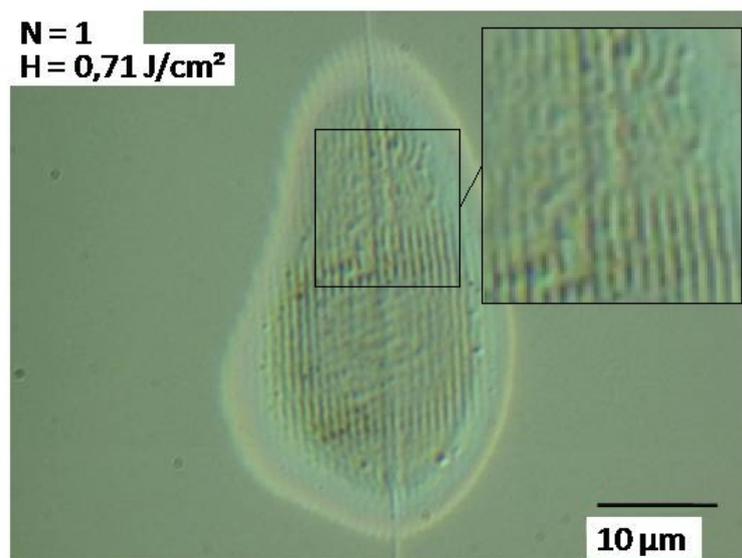


Abbildung 19: *Beeinflussung von Ripple-Strukturen durch Oberflächendefekte*

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass Ripple-Strukturen die mittels höherer Pulszahlen und/oder höheren Fluenzen erzeugt wurden, homogener ausgeprägt sind. Ripple ent-

stehen zunächst nur lokal in der Umgebung von erzeugten oder bereits im Vorfeld vorhandenen Defekten wie Partikularen oder Kratzern. Durch eine höhere Fluenz oder eine höhere Pulsanzahl werden mehr Störstellen mit lokalen Ripple-Feldern gebildet bzw. die Ripple breiten sich ausgehend von den Störstellen weiter aus. Je mehr Störstellen vorhanden sind, desto stärker überlagern sich die einzelnen lokalen Ripple-Felder und es entstehen über eine große Fläche homogene Ripple-Strukturen (Siehe Abbildungen 14 und 17).

## 4.2 Vorversuche

### 4.2.1 Diffraktometerversuch

Zur Untersuchung der durch Ripple-Strukturen hervorgerufenen Beugungserscheinungen wurde ein externer Versuchsaufbau verwendet. Dieser und das resultierende Beugungsbild sind in den Abbildungen 20 und 21 dargestellt. Der Strahl eines Laserpointers der Firma Tinxi mit einer Wellenlänge von 650 nm wurde unter einem Einfallswinkel von  $45^\circ$  auf eine Testprobe gelenkt. Auf dieser Testprobe befinden sich mehrere  $3 \times 3$  mm große Felder, die mit Ripplern strukturiert sind. Die Testprobe wurde dabei so ausgerichtet, dass der Laserstrahl auf einen solchen gerippten Bereich trifft. Die Probe wurde dabei so justiert, dass die Ausrichtung der Ripple-Strukturen senkrecht zur Einfallsebene des Laserstrahls ist. Das entstehende Beugungsbild wird mit Hilfe eines Schirms, der einen Winkelbereich von  $+90^\circ$  bis  $-90^\circ$  um das Lot abdeckt und dabei eine kleine Öffnung für den einfallenden Laserstrahl beinhaltet, aufgezeichnet.

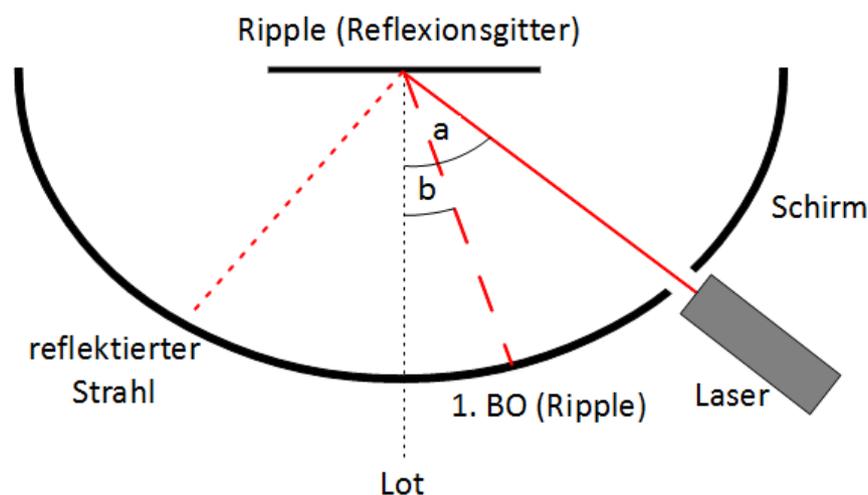
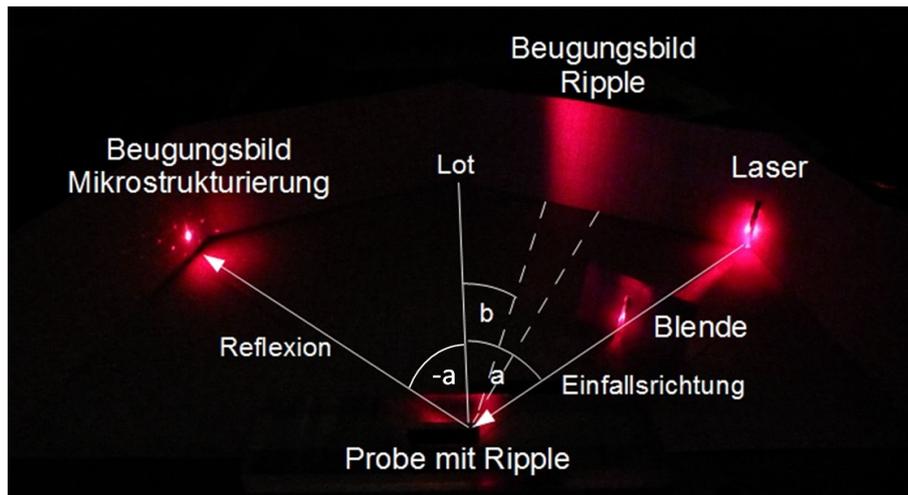


Abbildung 20: Aufbau des Diffraktometerversuches

Abbildung 21: *Beugungsbild des Diffraktometerversuchs*

In Abbildung 21 ist zu erkennen, dass der einfallende Laserstrahl zum einen in die 1. Beugungsordnung unter dem Winkel  $b$  und zum anderen in die 0. Beugungsordnung unter dem Winkel  $-a$  gebeugt wird. Im Bereich um die 0. Beugungsordnung herum sind einzelne hellere Bereiche zu erkennen, die sich auf die Art der Mikrostrukturierung der Testprobe zurückführen lassen. Um eine Fläche gleichmäßig zu strukturieren wird die gewünschte Fläche durch Einzelpulse abgerastert. Die Gitterstruktur der Einzelpulse führt zu punktrasterförmigen Beugungsreflexen um die 0. Beugungsordnung herum. Von besonderem Interesse ist bei diesem Versuch das Beugungsbild der 1. Beugungsordnung, welches durch die Ripple-Strukturen hervorgerufen wird. Verschiebt man die Probe so, dass der einfallende Laserstrahl nicht mehr auf einen mikrostrukturieren Bereich trifft, so verschwindet dieses Beugungsbild vollständig, womit auch der Nachweis erbracht ist, dass dieses Beugungsbild durch die Ripple-Strukturen hervorgerufen wird. Das Beugungsbild der Ripple-Strukturen erscheint nicht unter einem bestimmten Beugungswinkel, sondern unter einem Bereich mit einem Beugungswinkel zwischen  $15^\circ$  bis  $20^\circ$ . Berechnet man den Beugungswinkel mit Hilfe der Gittergleichung (Vgl. Kapitel 2.1), fließen verschiedene Variablen in die Gleichung ein, die somit zu dieser Verbreiterung führen können. Nicht verantwortlich ist der Einfallswinkel, da sich dieser sehr genau einrichten lässt. Die wahrscheinlichste Ursache für die Verbreiterung ist die schwankende Periode der Ripple-Strukturen. Beobachtet man die Ripple-Strukturen mittels Lichtmikroskop, so lässt sich feststellen, dass die Ripple-Periode  $\Lambda$  in einem Bereich von  $\pm 15$  nm schwankt. Bezieht man diese Schwankungen in die Berechnungen der Gittergleichung ein, so ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen dem berechneten und beobachteten Beugungswinkelbereich. Die große Ausdehnung des Beugungsbildes in senkrechter Richtung lässt sich ebenfalls durch das Bild der Ripple-Strukturen erklären. Einzelne Strukturen können von der Hauptausrichtung der Ripple-Strukturen abweichen. Zusätzlich gibt es einzelne Verzweigungen in den Ripplern wie in Abbildung 22 dargestellt. Diese Störstellen führen zu einer anderen Beugungsrichtung der einfallenden Strahlung.

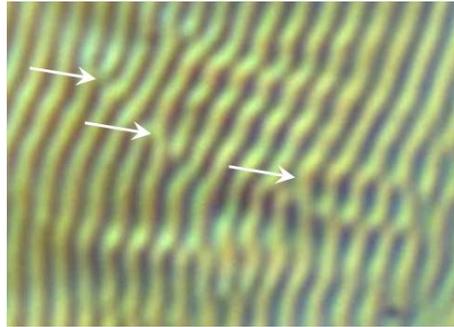


Abbildung 22: Verzweigungen der Ripple-Strukturen

#### 4.2.2 Ermittlung des Nullpunktes

Die Messung der zeitlichen Entstehung von Ripple-Strukturen soll mit Hilfe eines zeitlichen Versatzes zwischen den beiden Teilstrahlen erfolgen. Dieser Versatz wird durch die Befestigung zweier Umlenkspiegel auf einer Linearachse realisiert. Die Achse ist dabei so positioniert, dass in der ersten Extremposition der Achse bei  $x = 0$  mm der Detektionsstrahl vor dem Ripplestrahl auf die Probe trifft. Durch das Verfahren der Achse erhöht sich die Weglänge des Detektionsstrahls, sodass es einen Punkt gibt, an dem beide Teilstrahlen den gleichen Weg zurücklegen und gleichzeitig auf der Probe auftreffen. Diese Achsenposition wird fortan als Nullpunkt bezeichnet. Die genaue Kenntnis der Lage des Nullpunktes ist von entscheidender Bedeutung, da dieser Punkt den Start des zeitlichen Bereiches, der zur Ripple-Entstehung benötigt wird, darstellt (siehe Kapitel 4.3.1). Um den Nullpunkt zu bestimmen, war es notwendig den Aufbau für die Untersuchung der zeitlichen Entstehung von Ripple-Strukturen (Abbildung 12) zu modifizieren. Der veränderte Aufbau ist in Abbildung 23 dargestellt.

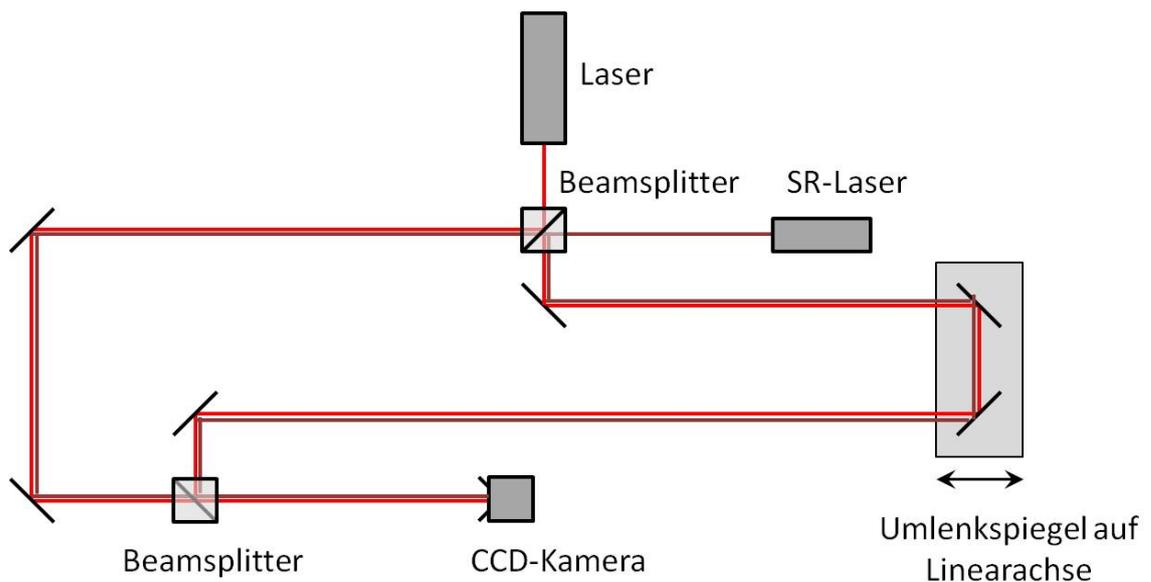


Abbildung 23: Schema des Versuchsaufbaus für die Ermittlung des Nullpunktes

Sämtliche Komponenten, die zu einer Beeinflussung der Wellenlänge (BBO-Kristall), der Polarisation ( $\frac{\lambda}{2}$ -Platte) oder Strahlradius (Optiken) führen, wurden aus dem Strahlengang entfernt. Die beiden dielektrischen Spiegel für die frequenzverdoppelte Strahlung wurden durch einen dielektrischen Spiegel für die Grundwellenlänge und einen zweiten Beamsplitter zur Zusammenführung der Teilstrahlen ersetzt. Es handelt sich jetzt beim Versuchsaufbau um ein Mach-Zehnder-Interferometer. Dabei können die optischen Weglängen der beiden Teilstrahlen unterschiedlich lang sein. Die Ursache für diese Weglängendifferenz ist die Lage der zwei Umlenkspiegel auf der Linearachse. Durch die Überlagerung der beiden Teilstrahlen entsteht ein Interferenzbild, welches mit Hilfe des Detektors aufgezeichnet wird. Als Detektor bzw. Schirm wird eine CCD-Kamera verwendet. Neben dem fs-Laser erfolgte die Einkopplung eines zweiten Lasers in den Strahlengang. Hierbei handelt es sich um einen cw-Diodenlaser vom Typ Stingray der Firma Coherent (SR-Laser) mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 785 \text{ nm}$ .

Der SR-Laser dient der Justierung des Interferometers. Ist der Strahlengang dejustiert, sind auf dem Bild der CCD-Kamera lediglich zwei Strahlflecken ohne Interferenzerscheinungen erkennbar. Erst bei ausreichend genauer Justierung werden im Kamerabild die Interferenzstreifen aus Abbildung 24 sichtbar.

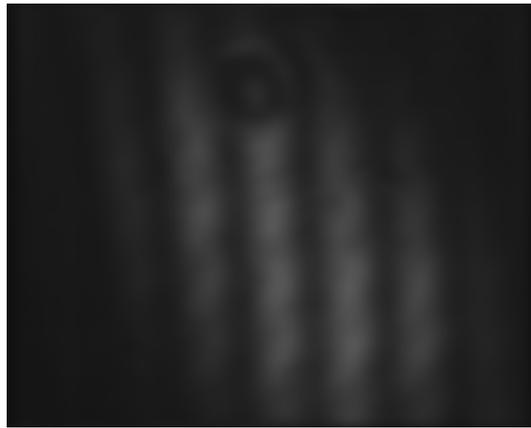


Abbildung 24: *Interferenzbild des Stingray-Lasers*

Im Anschluss an die Justierung erfolgt die eigentliche Messung. Hierfür wird der SR-Laser ausgeschaltet und nur der fs-Laser verwendet. Da der fs-Laser einzelne Pulse aussendet, kann ein Interferenzbild nur entstehen, wenn sich die Pulse räumlich und vor allem zeitlich überlagern. Die Pulse mit einer Pulslänge von etwa 150 fs haben eine räumliche Ausdehnung von etwa  $45 \mu\text{m}$ . Aus diesem Grunde findet die Interferenz in einem zeitlichen Bereich von circa 300 fs statt, was einem Längenbereich von etwa  $90 \mu\text{m}$  entspricht. Für die Messung wurde die Achse ausgehend von der Anfangsposition bei  $x = 300 \text{ mm}$ , in  $5 \mu\text{m}$  Schritten bewegt. Da die Verfahrstrecke der Linearachse zweimal durchlaufen wird, ergibt sich so eine relative Änderung der Weglänge des Detektionsstrahls von  $10 \mu\text{m}$ . Dadurch lässt sich das Interferenzbild in einem Bereich von  $x = 276,72 \text{ mm}$  und  $x = 276,62 \text{ mm}$  beobachten. In diesem Bereich ändert sich je nach zeitlicher Überlagerung der Teilstrahlen die Schärfe des Interferenzbildes. Am deutlichsten war das Interferenzbild in einem Bereich zwischen  $x = 276,68 \text{ mm}$  bis  $276,67 \text{ mm}$ . In diesem Bereich liefert auch eine feinere Verschiebung mit einer Schrittweite von  $1 \mu\text{m}$  keine genaueren Ergebnisse, da die Änderung der Schärfe des Interferenzbildes für das Auge

nicht mehr sichtbar ist. Somit lässt sich mit Hilfe dieser Methode für den Nullpunkt ein Wert von  $x_{NP} = 276,675$  mm mit einem Fehler von  $dx = \pm 5 \mu\text{m}$  bestimmen, was für die weiteren Messungen eine ausreichende Genauigkeit ist. Abbildung 25 zeigt als CCD-Aufnahme das Interferenzbild des fs-Lasers an dieser Position.



Abbildung 25: Interferenzbild des fs-Lasers

Der Versuchsaufbau für die zeitliche Untersuchung beinhaltet einige optische Komponenten, die für die Nullpunktmessung entfernt wurden. Diese optischen Komponenten beeinflussen die optischen Weglängen beider Teilstrahlen und führen somit auch zu einer Verschiebung des Nullpunktes. In der nachfolgenden Tabelle sind für jeden Teilstrahl die jeweiligen benötigten Komponenten mit den dazugehörigen Bauteildicken, Brechungsindizes und den sich daraus ergebenden optischen Weglängen zusammengetragen.

Tabelle 4.1: Bauteile für Detektionsstrahl

Bauteil	Dicke [mm]	n bei 775 nm	optische Weglänge - Dicke [mm]
Beamsplitter	5	1,4538 (Quarzglass)	2,27
BBO-Kristall	1	1,6622	0,66
Fokussieroptik (f = 1000 mm)	2,2	1,5113 (NBK7)	1,12

Tabelle 4.2: Bauteile für Ripplestrahl

Bauteil	Dicke [mm]	n bei 775 nm	optische Weglänge - Dicke [mm]
Beamsplitter	5	1,4538 (Quarzglass)	2,27
$\frac{\lambda}{2}$ -Platte	2	1,4538 (Quarzglass)	0,91
Fokussieroptik (f = 200 mm)	2,8	1,5113 (NBK7)	1,43
dielektrischer Spiegel 45° Durchlauf	11,31	1,5113 (NBK7)	5,78

Im Strahlengang des Detektionsstrahls addieren sich die optischen Weglängen, da alle drei Komponenten für die zeitliche Messung wieder eingebaut werden müssen. Daraus resultiert eine Verlängerung der optischen Weglänge von  $x_{DS_{Diff}} = +4,05$  mm. Im Strahlengang des Ripplestrahls hingegen muss der Beamsplitter subtrahiert und dafür der dielektrische Spiegel zur optischen Weglänge addiert werden. Somit ergibt sich hier eine Verlängerung der optischen Weglänge von  $x_{RS_{Diff}} = +5,85$  mm. Daraus folgt eine Verschiebung des Nullpunktes

von  $\Delta x = 1,80$  mm. Die Erhöhung der optischen Weglänge des Ripplestrahls ist größer als die Erhöhung der optischen Weglänge des Detektionsstrahls. Aus diesem Grunde verschiebt sich die Achsenposition des Nullpunktes in positiver  $x$ -Richtung entlang der Linearachse. Da der Detektionsstrahl zweimal entlang der Linearachse verläuft, ändert sich die absolute Achsenposition des Nullpunktes um die Hälfte des berechneten Wertes  $\Delta x$ . Somit befindet sich die Achsenposition des Nullpunktes für den Strahlengang der zeitlichen Messung bei  $x_{NP} = 275,78$  mm mit einem Fehler von  $dx = \pm 5 \mu\text{m}$ .

### 4.2.3 Ermittlung der Versuchsparameter für die zeitliche Untersuchung

Die zeitliche Messung der Entstehung von Ripple-Strukturen erfolgt durch die Strukturierung einer Vielzahl von Bereichen mit mehreren Pulsen und dem dabei aufgenommenen Beugungssignal. Da die Ausprägung der Ripple einen entscheidenden Einfluss auf das Beugungssignal hat, ist es wichtig deutlich ausgeprägte Strukturen zu erzeugen. Hierfür ist es notwendig geeignete Versuchsparameter zu ermitteln. Die Untersuchungen aus Kapitel 4.1. zeigen, dass es hinsichtlich der Fluenz  $H$  und der Pulsanzahl  $N$  einen größeren Bereich gibt, indem sich Ripple-Strukturen mit unterschiedlicher Ausprägung erzeugen lassen. Weiterhin war zu sehen, dass sich großflächige und homogene Ripple-Strukturen auf Silizium und ta-C nur mittels mehrerer Pulse erzeugen lassen. Ideal wäre für die zeitlichen Untersuchungen ein Material, auf dessen Oberfläche sich großflächige Ripple-Strukturen nach einem einzigen Puls erzeugen lassen. Ein solches stand aber für die Untersuchungen nicht zur Verfügung. Anhand der Versuchsergebnisse ist für die Messung eine geringe Anzahl an Pulsen verwendet worden. Je geringer die Pulsanzahl ist, desto deutlicher fällt die Veränderung zwischen den Pulsen aus, die vom Photodetektor durch das Beugungssignal des Detektionsstrahls aufgezeichnet wird. Nach einem Einzelpuls zeigen beide Materialien nur lokale Ripple. Nach einem weiteren Puls bilden sich zwar durchaus flächig strukturierte Bereiche, allerdings sind hier die Ripple-Strukturen nur bedingt homogen ausgerichtet. Erst nach drei Pulsen, lassen sich auf beiden Materialien großflächige und homogene Ripple erzeugen. Wie aus Kapitel 4.1. hervorgeht, existiert immer ein Fluenzbereich, indem sich Ripple ausbilden. Es galt nun bei einer Pulsanzahl von  $N = 3$  eine geeignete Fluenz festzulegen, bei der die geforderten Eigenschaften der Ripple-Strukturen auftreten. Für diese Untersuchung wurde der in Abbildung 12 aus Kapitel 3.2 ebenfalls geringfügig modifiziert. Da für diese Untersuchung nur der Ripple-Strahl notwendig war, wurde der Detektionsstrahl durch einen Absorptionskörper ausgeblendet.

Eine gute Ausbildung der Ripple-Strukturen zeigte bei Silizium eine Fluenz von  $H = 0,39 \text{ Jcm}^{-2}$ . Die Ripple sind sehr deutlich und über einen großen Bereich homogen ausgeprägt. Bei ta-C wurde bei einer Fluenz von  $H = 2,9 \text{ Jcm}^{-2}$  eine ausreichende Ausprägung der Ripple-Strukturen beobachtet. In Abbildung 26 sind Aufnahmen der bei den genannten Fluenzen erzeugten Ripple dargestellt. Auffällig ist, dass hier die Ripple-Strukturen bei Silizium deutlicher ausgeprägt sind. Im Gegensatz dazu wurden auf ta-C nahezu über den gesamten bestrahlten Bereich Ripple-Strukturen erzeugt. Somit wird die schwächere Ausprägung der Ripple auf ta-C wieder kompensiert. Weiterhin erscheinen die Ripple in Abbildung 26 auf Silizium eine andere Orientierung zu besitzen. Diese Drehung der Ripple-Ausrichtung kann auf eine dejustierte  $\frac{\lambda}{2}$ -

Platte zurückgeführt werden. Durch die Dejustage wurde die Polarisation und folglich auch die Ripple-Ausrichtung ungewollt gedreht.

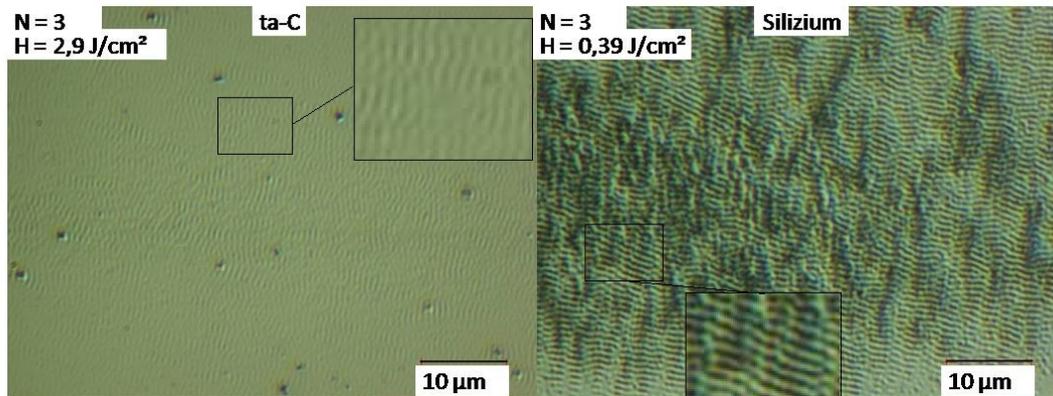


Abbildung 26: Ripple-Strukturen, die mit den ermittelten Versuchsparemtern erzeugt wurden

#### 4.2.4 Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit und Pulsauswahlkriterien

Die zeitlichen Untersuchungen erfolgen mit Hilfe vieler Strukturierungen bei konstanten Prozessparametern. Die einzige variable Größe bei dieser Messung, die einen Einfluss auf den Verlauf des Beugungssignals haben soll, ist dabei die Position der Linearachse. Das bedeutet gleichzeitig, dass die Ripple-Strukturen bei identischen Parametern (Fluenz und Pulsanzahl) reproduzierbar sein müssen. Um dies zu überprüfen, wurden sowohl für Silizium als auch für ta-C identische Strukturierungen durchgeführt. Die Position der Linearachse war bei  $x = 0$  mm und wurde während der Messung nicht verändert. Die Achsenposition von  $x = 0$  mm bedeutet ein das maximale Delay zwischen Ripplestrahl und Detektionsstrahl. Somit sollten, gemäß der theoretischen Überlegungen zum Signalverlauf (siehe Abschnitt 4.3.1), die Spannungswerte beider Teilstrahlen und der dazugehörigen Referenzmessung nahezu identisch sein. Im Anschluss erfolgte eine Auswertung der strukturierten Bereiche mit Hilfe eines Lichtmikroskops.

##### Reproduzierbarkeit Silizium

Im Falle von Silizium wurden 10 identische Strukturierungen durchgeführt und dabei jeweils die Verläufe des zweiten und dritten Pulses aufgezeichnet. Da beim ersten Puls das gemessene Beugungssignal immer sehr gering war und sich kaum vom Grundrauschen abhebt, entfiel die Aufzeichnung dieses Pulses. Die Spitzenwerte der mittels Photodetektor gemessenen Spannungsverläufe (fortan als *Spannungswerte* bezeichnet) sind in Abb. 27 dargestellt.

Die Spannungswerte beider Teilstrahlen zeigen deutlich, dass die Ausbildung der Ripple-Strukturen bei gleichen Versuchsparemtern deutlichen Schwankungen unterliegen. Der Spannungswert des dritten Pulses beider Teilstrahlen schwankt zwischen einem Minimum von etwa 12 mV und einem Maximum von etwa 64 mV. Dagegen liegen die dazugehörigen Referenzmessungen des dritten Pulses mit Ausnahme der Messung 1 im Bereich zwischen 15 mV und 20 mV.

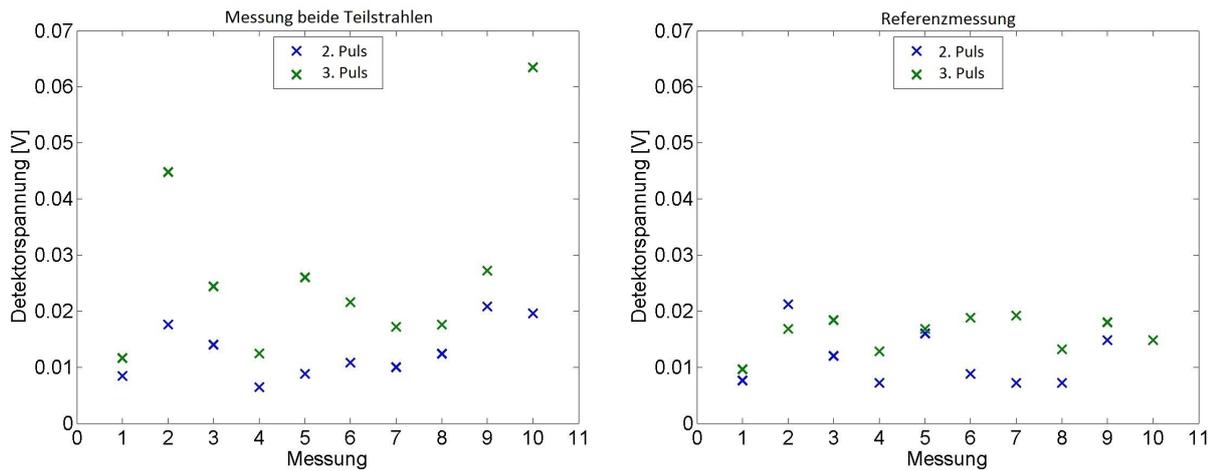


Abbildung 27: Signalverlauf der einzelnen Teilstrahlen bei mehrfacher Messung mit identischen Prozessparametern

Des Weiteren unterscheiden sich auch die Spannungswerte des zweiten und dritten Pulses der Referenzmessungen teils sehr deutlich voneinander. Nach dem dritten Puls sollten deutlich mehr Ripple als nach dem zweiten Puls vorhanden sein. Somit sollte das Beugungssignal deutlich ansteigen. Dies ist bei den Referenzmessungen 3, 4, 6, 7 und 8 der Fall. Bei den Messungen 1, 2, 5, 9, 10 ist dagegen entweder nur ein geringer oder nahezu gar kein Anstieg zu beobachten. In Referenzmessung 2 ist das Signal nach dem dritten Puls sogar deutlich niedriger als das Signal welches nach dem zweiten Puls aufgezeichnet wurde.

Betrachtet man die Verläufe in beiden Diagrammen gemeinsam, so lassen sich wiederkehrende Muster erkennen. In den Messungen 2 und 10 liegen die Werte des zweiten Pulses beider Teilstrahlen und der Referenzmessung nach dem zweiten Puls relativ nahe beieinander. Während sich das Signal in der Referenzmessung nach dem dritten Puls nicht erhöht bzw. sogar abfällt, steigt das Signal des dritten Pulses beider Teilstrahlen deutlich an. Bei diesen beiden Messungen scheint sich die gerippte Fläche also kaum mehr zu verändern, bzw. im Falle von Messung 2 scheint sie sogar nach dem dritten Puls geringer zu sein als nach dem zweiten Puls. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass hier während des dritten Pulses bereits eine Zerstörung der Ripple-Strukturen eingesetzt hat.

Die Messungen 1 und 4 weisen in den Verläufen ebenfalls Gemeinsamkeiten auf. Beide zeigen nach dem dritten Puls in beiden Diagrammen einen geringen Maximalwert im Vergleich zu den anderen Messungen. Hier liegt der Schluss nahe, dass nur ein kleiner Bereich mit Ripplen strukturiert wurde oder diese nur schwach ausgeprägt sind.

Bei der Auswertung der strukturierten Bereiche unter dem Lichtmikroskop konnten die aufgestellten Vermutungen bestätigt werden. Die Ausprägung der Ripple-Strukturen schwankte zwischen einer zu geringen Ausbildung der Ripple und eine großflächigen Zerstörung der Strukturen. Es lassen sich dabei vier Ausprägungsstufen unterscheiden, die einen jeweils charakteristischen Signalverlauf aufweisen und sich somit als Pulsauswahlkriterien eignen:

##### Pulsauswahlkriterien Silizium

Der erste Fall ist eine zu schwache Ausprägung der Ripplestrukturen, wie sie in Abb. 28 dargestellt ist. Charakteristisch dafür ist ein relativ kleiner strukturierter Bereich, in dem Ripple-Strukturen nur vereinzelt auftreten. Der überwiegende Teil der Oberflächenmorphologie besteht aus kraterförmigen Störstellen. Diese Merkmale sind auch im Signalverlauf der Pulse deutlich zu erkennen (Abb. 29).

Die geringe strukturierte Fläche in Kombination mit den wenigen ausgeprägten Ripple-Strukturen

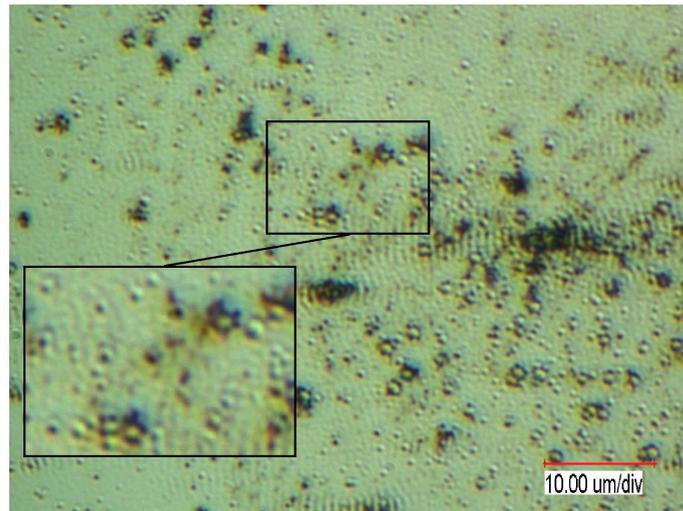


Abbildung 28: schwache Rippleausprägung nach drei Pulsen

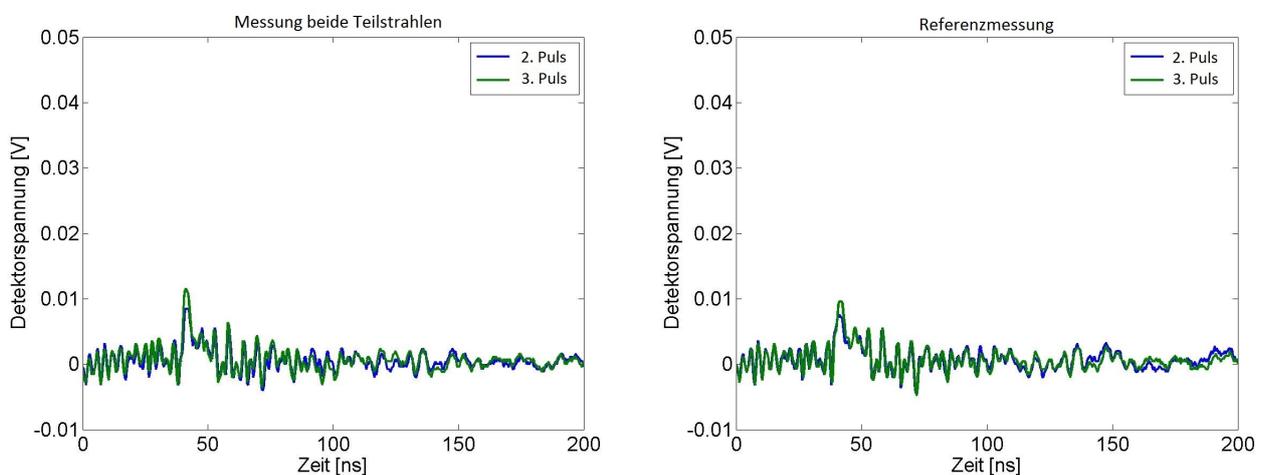


Abbildung 29: Signalverlauf für beide Teilstrahlen und der Referenzmessung bei zu schwacher Ausprägung der Ripple-Strukturen

führen bei beiden Messungen zu einem niedrigen Signal. Durch die nur wenig vorhandenen Ripple-Strukturen wird nur ein geringer Anteil des Detektionsstrahls gebeugt. Dies äußert sich deutlich im Signal der Referenzmessung. Zum einen liegen die Maximalwerte nicht wesentlich über dem Hintergrundrauschen und zum anderen ist ein Anstieg zwischen dem zweiten und dritten Puls kaum zu beobachten. Aufgrund des zu geringen Signals wird diese Ausprägungsstufe bei den zeitlichen Untersuchungen aussortiert und nicht für die Auswertung verwendet.

Der zweite Fall (Abb. 30) zeigt eine wesentlich bessere Ausprägung der Ripple-Strukturen. Nach drei Pulsen sind die Ripple-Strukturen großflächig und homogen ausgeprägt. Sehr vereinzelt sind auf dieser Aufnahme auch noch einige kraterförmige Störstellen zu erkennen. Diese zeigen sich vermehrt am Rand und werden im Zentrum nahezu vollständig von den Ripple-Strukturen überlagert. Die deutlich höhere Anzahl von Ripple-Strukturen, ihre großflächige Homogenität und die größere strukturierte Fläche äußern sich gut sichtbar im Signalverlauf. Dies gilt sowohl für beide Teilstrahlen als auch für die Referenzmessung (31). Bei der Referenzmessung zeigt sich ein erheblicher Anstieg im Signal zwischen dem zweiten und dritten Puls. Die Maximalwerte des dritten Pulses beider Teilstrahlen und der Referenzmessung sind dabei annähernd identisch. Nach dem zweiten Puls können sich (wie in diesem Falle) noch deutlichere Unterschiede zeigen. Da nach dem zweiten Puls eine höhere Anzahl an Störstellen vorhanden ist, führt dies zu einer größeren Streuung und somit zu einem geringfügig höherem Signal bei der Teilstrahlen.

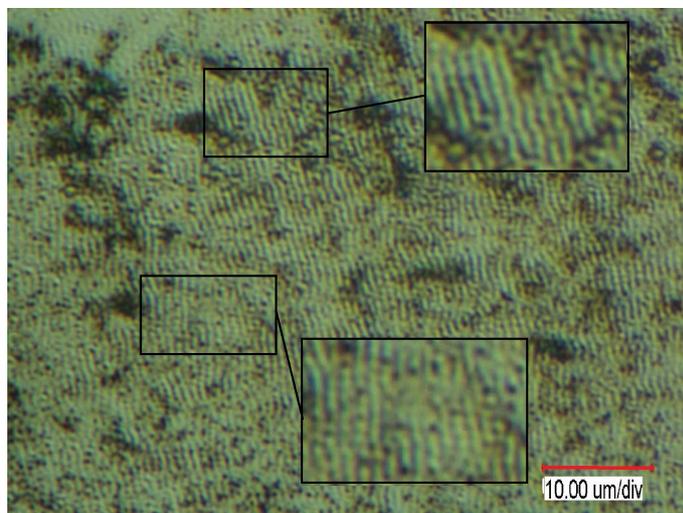


Abbildung 30: deutliche Rippleausprägung nach drei Pulsen

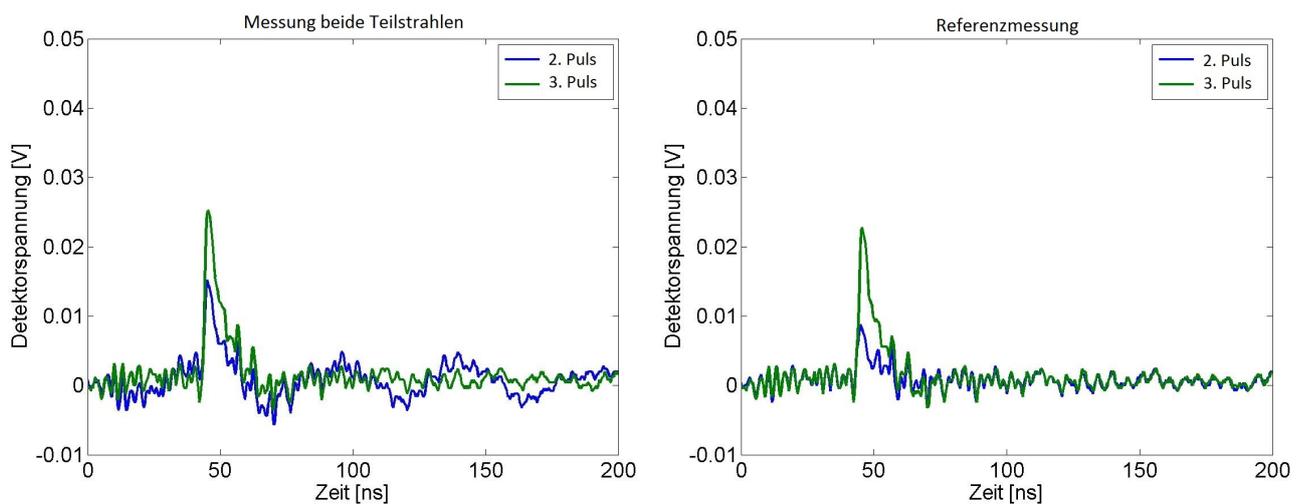


Abbildung 31: Signalverlauf für beide Teilstrahlen und der Referenzmessung bei guter Ausprägung der Ripple-Strukturen

Diese Ausprägung der Ripple-Strukturen mit dem dazugehörigen Signalverlauf stellt das gewünschte Ausprägungsstadium der Ripple-Strukturen dar, die für die zeitlichen Untersuchungen verwendet werden können.

Im dritten Fall ist eine beginnende Zerstörung der Ripple-Strukturen zu beobachten (Abb. 32). Im Zentrum des strukturierten Bereiches werden größere Strukturen als die Ripple-Strukturen sichtbar. Die verstärkte Verfärbung des Materials deutet auf eine beginnende Zerstörung der Ripple-Strukturen durch Materialabtrag hin. Außerhalb dieses Abtrags sind noch deutlich homogene Ripple-Strukturen zu erkennen. Im Signalverlauf (Abb. 33) äußert sich dieser beginnende Materialabtrag durch einen geringeren Anstieg der Referenzmessung zwischen dem zweiten und dritten Puls. Daraus resultiert ein höheres Signal nach dem dritten Puls im Vergleich zur Referenzmessung. Je weiter die Zerstörung voranschreitet, desto geringer wird der Anstieg zwischen zweiten und dritten Puls der Referenzmessung und desto größer der Maximalwert des dritten Pulses beider Teilstrahlen. Dies ist deutlich im vierten und letzten Fall erkennbar.

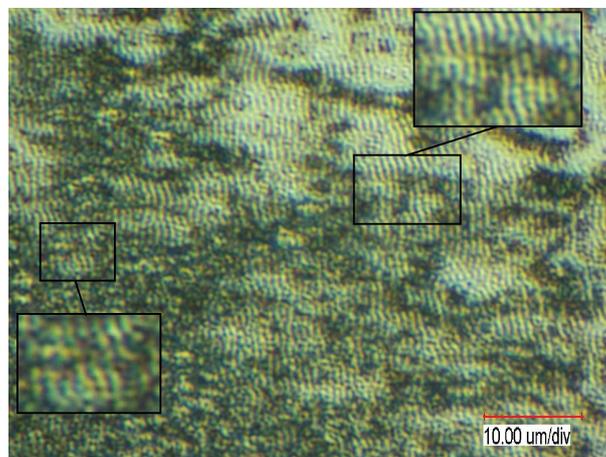


Abbildung 32: teilweise Zerstörung der Ripplestrukturen nach drei Pulsen

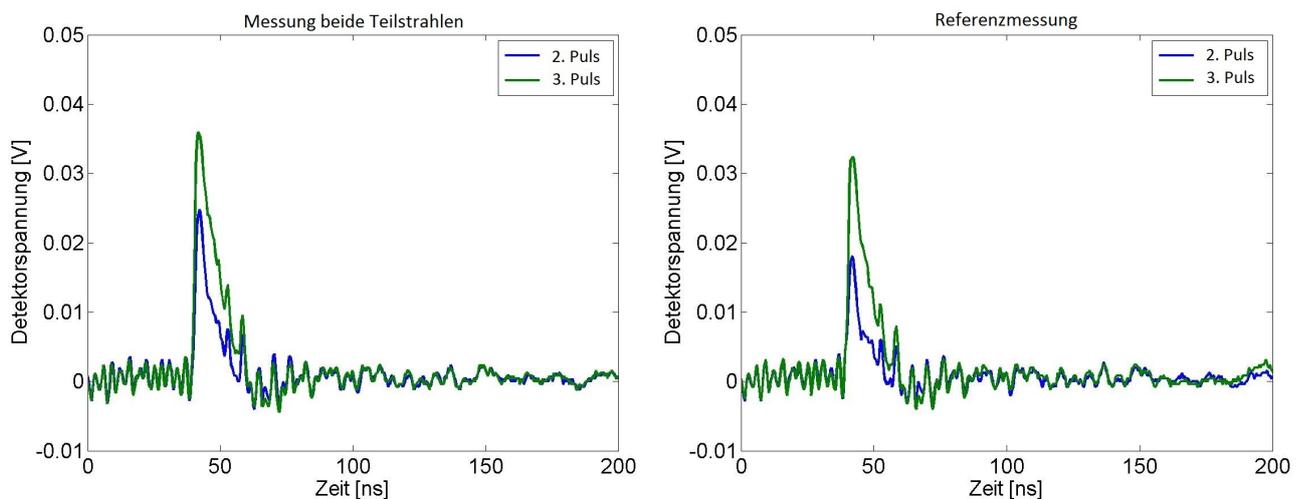


Abbildung 33: Signalverlauf der drei Einzelpulse für beide Teilstrahlen und der Referenzmessung bei beginnender Ripple-Zerstörung

Im letzten der vier Bereiche, ist der Materialabtrag soweit vorangeschritten, dass die Ripple-Strukturen nahezu vollständig zerstört sind (Abb. 34). Es sind lediglich im Randbereich noch Ripple-Strukturen vorhanden. Im Zentrum hingegen lassen sich nur noch Fragmente der Ripple-Strukturen erahnen. Der Bereich des Materialabtrags ist verfärbt und es lässt sich keine periodische Struktur erkennen. Auch diese Oberflächenmorphologie zeigt sich deutlich im Signalverlauf (Abb. 35). Besonders auffällig ist dabei der Pulsverlauf der Referenzmessung. Das Maximum wurde hier bereits nach dem zweiten Puls erreicht und der fortschreitende Materialabtrag führte dazu, dass das Beugungssignal des dritten Pulses unterhalb des zweiten Pulses liegt. Der Großteil des Detektionsstrahls wird an der Abtragsfläche gestreut und lediglich die Ripple-Strukturen im Randbereich tragen noch zum Beugungssignal bei. Im Signalverlauf beider Teilstrahlen zeigt sich der fortschreitende Materialabtrag ebenfalls. Das Signal des zweiten Pulses ist annähernd identisch mit der Referenzmessung. Das Maximum des dritten Pulses beider Teilstrahlen ist jedoch um ein Vielfaches größer als das Maximum der Referenzmessung.

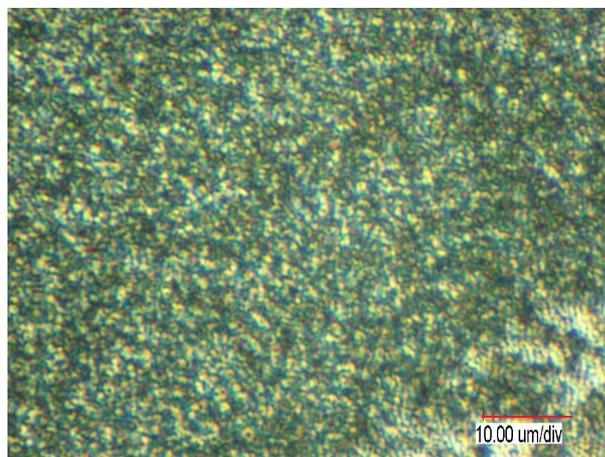


Abbildung 34: großflächige Zerstörung der Ripple-Strukturen nach drei Pulsen

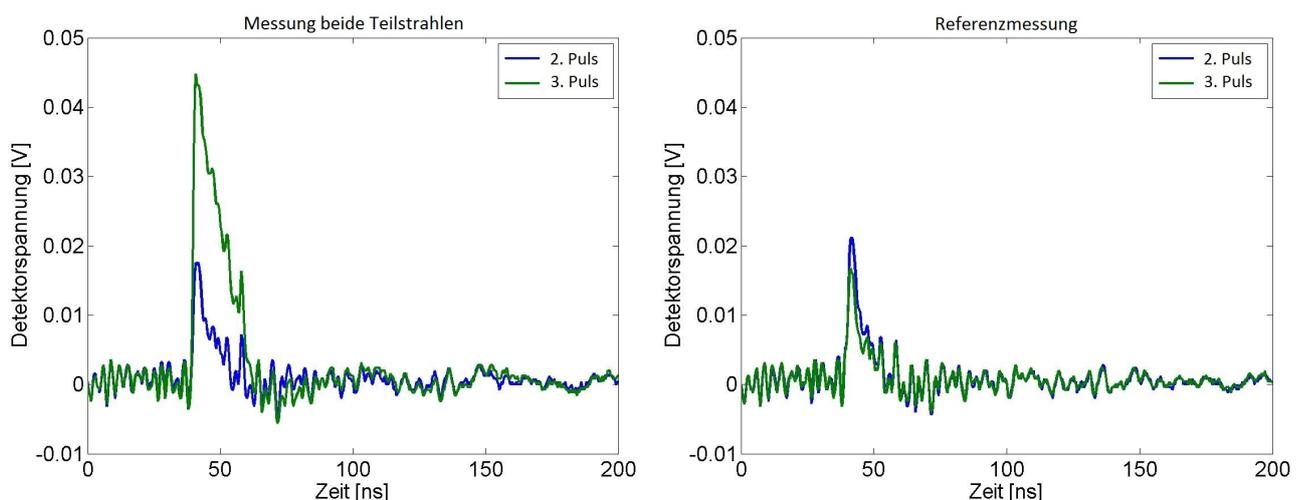


Abbildung 35: Signalverlauf der drei Einzelpulse für beide Teilstrahlen und der Referenzmessung bei zerstörten Ripple-Strukturen

Zusammenfassend ergeben sich im Signalverlauf und dem Signalverhältnis beider Teilstrahlen zur Referenzmessung folgende Merkmale: Bei zu schwacher Ausprägung ist das Signal sehr gering und kaum vom Grundrauschen zu unterscheiden. Eine gute Ausprägung der Ripple-Strukturen führt zu einem deutlichen Anstieg zwischen dem zweiten und dritten Puls. Mit beginnender Zerstörung sinkt dieser Anstieg bei der Referenzmessung sichtbar ab, während das Signal des Anstiegs durch die zunehmende Streuung des Ripplestrahls zunimmt. Bei großflächiger Zerstörung der Ripple kann bei der Referenzmessung sogar ein Absinken zwischen zweiten und dritten Puls beobachtet werden und das Signal beider Teilstrahlen ist nach dem dritten Puls um ein Vielfaches größer als das der Referenzmessung.

Die Signalverläufe eignen sich damit bereits als erstes Auswahlkriterium für die Strukturierungen der zeitlichen Untersuchungen. Allerdings ist eine beginnende Zerstörung nur schwer von einer guten Ripple-Ausprägung zu unterscheiden. Der ablatierte Bereich führt bereits zu einer Verfälschung der Messung. Deshalb ist für Silizium nach der ersten Auswahl eine zweite Selektion erforderlich. Jeder einzelne strukturierte Bereich wird dabei mittels Lichtmikroskop begutachtet.

#### Reproduzierbarkeit ta-C

Auch bei ta-C wurden Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit durchgeführt um eventuelle Pulsauswahlkriterien bestimmen zu können. Die Vorgehensweise war dabei analog zu Silizium: Es wurden mehrere Strukturierungen mit identischen Prozessparametern durchgeführt und dabei die Pulsverläufe aufgezeichnet. Nach der Strukturierung fand eine Auswertung der Strukturen unter dem Lichtmikroskop statt.

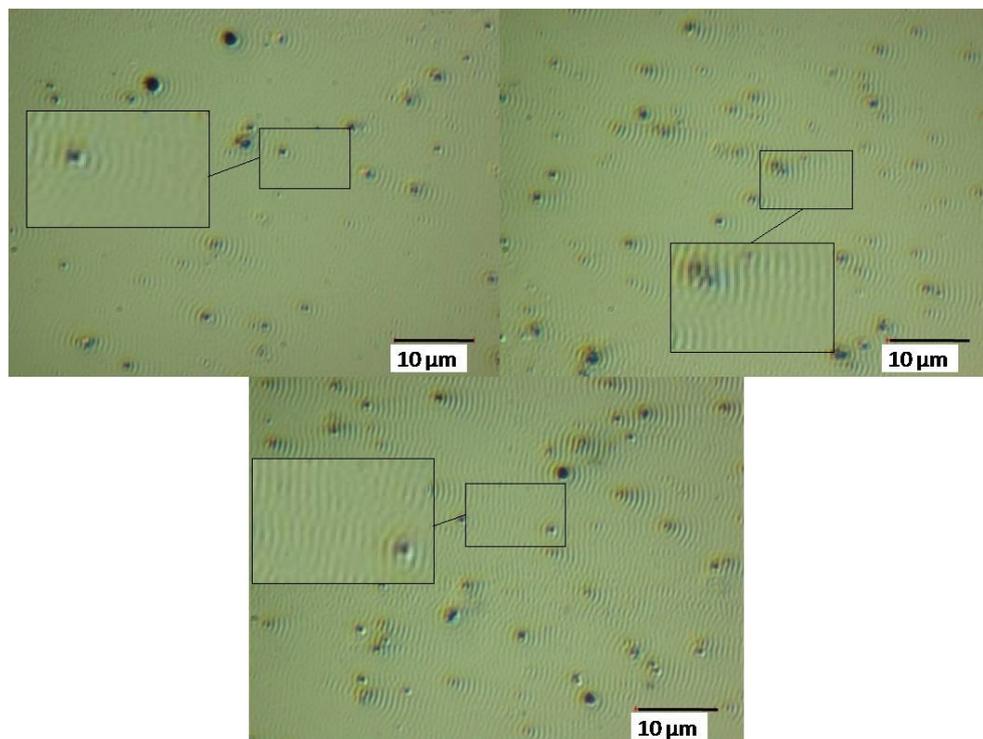


Abbildung 36: Ripple-Strukturen nach 3 Pulsen bei einer Fluenz von  $H = 2,9 \text{ Jcm}^{-2}$  auf ta-C

In Abbildung 36 sind exemplarisch die Aufnahmen von drei Strukturierungen dargestellt. Bei ta-C sind keine so deutlichen Schwankungen der Ripple-Ausprägung wie bei Silizium vorhanden. Es zeigen sich lediglich Unterschiede in der Anzahl der erzeugten Störstellen und in der Ausbildung von Ripple-Strukturen zwischen diesen lokalen Ripple-Feldern. In der linken sind im Vergleich zur mittleren Darstellung weniger Störstellen vorhanden. Des Weiteren sind kaum Ripple zwischen den einzelnen Störstellen zu beobachten. In der mittleren und rechten Darstellung hingegen zeigen sich auch zwischen den lokalen Feldern der Störstellen Ripple-Strukturen. Aufgrund dessen liefern die mittlere und rechte Darstellung auch ein höheres Signal in der Referenzmessung nach dem dritten Puls. Aufgrund der insgesamt hohen Anzahl an Störstellen und der somit ausreichend großen gerippten Fläche, kann auch das Beugungssignal der linken Darstellung für die weiteren Untersuchungen verwendet werden. Es ist daher bei ta-C nicht notwendig jede Strukturierung unter dem Mikroskop auszuwerten und eine Auswahl zu treffen. Allerdings sollten auch bei ta-C aufgrund der schwankenden Ausprägung der Ripple die absoluten Messwerte für eine Auswertung normiert werden.

### 4.2.5 Einfluss der Linearachse auf das Beugungssignal

Dieser letzte Abschnitt der Vorversuche beschäftigt sich mit dem Einfluss der Achsenposition auf den Verlauf des Beugungssignals. Für diese Untersuchung wurde der Ripplestrahl ausgeblendet und ein strukturierter Bereich nur mit dem Detektionsstrahl bestrahlt. Zur Anwendung kamen keine bestimmte Anzahl an Pulsen, sondern ein Shutter, der in der Laseranlage für die Pulsselektion verantwortlich ist. Dieser Shutter selbst wird manuell geöffnet. Somit gelangten kontinuierlich Pulse mit einer Pulswiederholungsfrequenz von 1 kHz auf den strukturierten Bereich. Mit Hilfe des Oszilloskops lässt sich so ein kontinuierlicher Signalverlauf für die 1. Beugungsordnung aufzeichnen. Während der Bestrahlung wurde die Linearachse über die gesamte Verfahrestrecke von 300 mm verfahren. Bei ausreichend genauer Justage und ohne Fehlerquellen sollte das Beugungssignal während des Verfahrens der Achse konstant bleiben. Abbildung 37 zeigt den Einfluss der Linearachse auf das Beugungssignal. Insgesamt wurde die Messung bei fünf strukturierten Bereichen durchgeführt. Wie in Abbildung 37 zu erkennen ist, wird die Höhe des Beugungssignals erheblich durch die Linearachse beeinflusst. Das Beugungssignal steigt zunächst bis zu einer Achsenposition von 130 mm kontinuierlich an um anschließend bis 180 mm wieder stark abzufallen. Ab 180 mm findet bis 240 mm wieder ein deutlicher Anstieg statt. Bei einer Achsenposition von etwa 240 mm bis 250 mm wird das Maximum des Beugungssignals erreicht. Bis 300 mm fällt das Signal dann wieder sehr stark ab. Der Verlauf des Beugungssignals verhält sich bei allen durchgeführten Messungen identisch. Allerdings zeigt sich dieser untypisch für eine Dejustage des Strahlengangs. Wäre ein Spiegel des Strahlengangs, der den Strahl zur Linearachse oder in entgegengesetzter Richtung zum BBO-Kristall führt, dejustiert, so würde eine kontinuierliche Verschiebung des Spots zu beobachten sein und sich das Beugungssignal wie in Abbildung 38 dargestellt, kontinuierlich verändern.

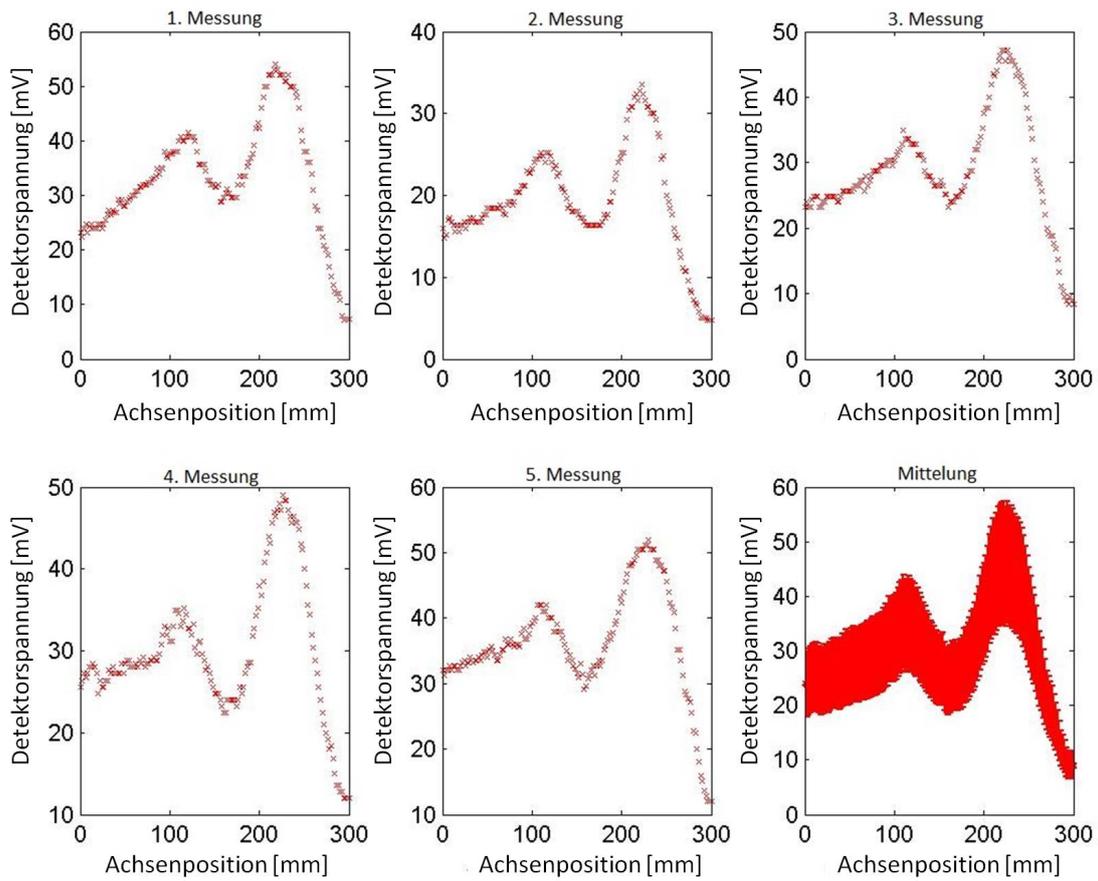


Abbildung 37: Einfluss der Linearachse auf das Beugungsbild

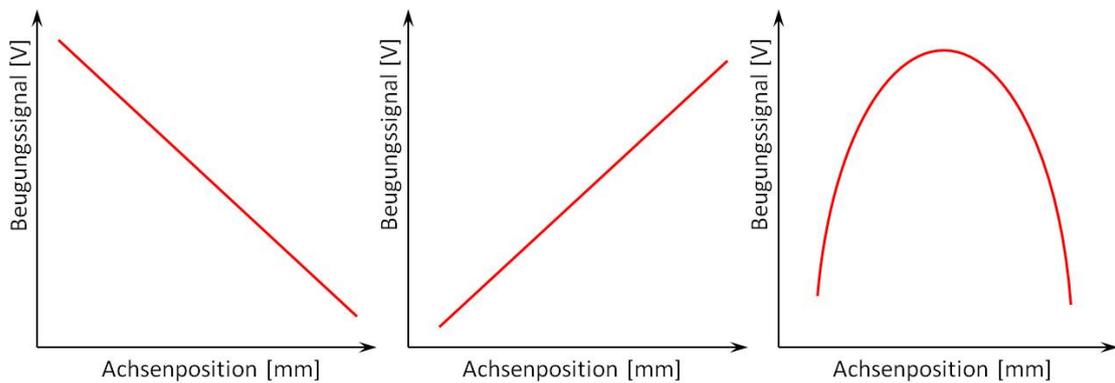


Abbildung 38: Verlauf des Beugungssignals bei Dejustage des Strahlengangs

Im ersten Fall wäre der dejustierte Strahlengang auf die Anfangsposition der Achse justiert. Mit ansteigender Verfahrstrecke, würde der Spot den strukturierten Bereich, welcher die Beugung hervorruft verlassen und somit das Beugungssignal abfallen. Die mittlere Darstellung zeigt den umgekehrten Falle. Hier würde der Spot mit zunehmender Verfahrstrecke immer weiter auf den gerippten Bereich treffen und somit ein größerer Anteil des Detektionsstrahls gebeut werden.

Das Beugungssignal steigt somit kontinuierlich. Im dritten Falle wandert der Spot mit zunehmendem Fahrweg über den gerippten Bereich und verlässt ihn auch wieder.

Diese drei möglichen Verläufe zeigen eine kontinuierliche Veränderung des Signals und nur im dritten Falle würde ein einmaliger Wechsel zwischen Anstieg und Abfallen des Beugungssignals stattfinden. In Abbildung 37 ist aber eine mehrfache Änderung zwischen Anstieg und Abfallen des Beugungssignals erkennbar. Die Linearachse besteht aus einem Schlitten, auf dem sich die optischen Komponenten des Strahlengangs befinden und einer Gewindespindel, die durch den Schlitten geführt und von einem Elektromotor angetrieben wird. Der Verlauf des Beugungssignals deutet nun darauf hin, dass nicht der Strahlengang an sich dejustiert ist, sondern eine Beeinflussung durch die Achse selbst stattfindet. Dies kann zum Beispiel durch eine Verformung der Gewindespindel hervorgerufen werden.

Für die Auswertung der zeitlichen Untersuchungen bedeutet dieser Einfluss der Linearachse, dass nicht die absoluten Werte des Beugungssignals verwendet werden können. Um eine Veränderung aufgrund der zeitlichen Differenz beider Teilstrahlen zu erhalten, muss das Signal beider Teilstrahlen immer auf die dazugehörige Referenzmessung normiert werden.

### 4.3 Untersuchungen zur zeitlichen Entstehung von Ripple-Strukturen

#### 4.3.1 Theoretisch erwarteter Signalverlauf

Dieser erste Unterpunkt, der Untersuchung der zeitlichen Entstehung von Ripple-Strukturen beschäftigt sich mit den Überlegungen zum Verlauf des Beugungssignals in Abhängigkeit von der zeitlichen Differenz zwischen den beiden Teilstrahlen. Die Position der Linearachse mit den beiden Umlenkspiegeln für den Detektionsstrahl ist im Versuchsaufbau so gewählt, dass beide Teilstrahlen den selben Strahlweg haben. (siehe hierzu Abbildung 12 in Kapitel 3.2 und Kapitel 4.2.2 für die Ermittlung des Nullpunktes). In dem Achsenbereich vor dem Nullpunkt, also im Bereich zwischen  $x = 300$  mm und  $x = 274,32$  mm trifft der Detektionsstrahl-Puls zeitlich vor dem Ripplestrahl-Puls auf die Probenoberfläche. Nach dem Nullpunkt erfolgt das zeitliche Auftreffen beider Teilstrahl-Pulse entsprechend umgekehrt. Die Messungen der Signale der beiden auftreffenden Teilstrahlen für die zeitlichen Untersuchungen erfolgen zunächst gleichzeitig. Aufgrund dessen, dass der Detektionsstrahl das Signal des Photodetektors maßgeblich beeinflusst und auch die Streuungsanteile der Ripplestrahlen durch den Versuchsaufbau herausgefiltert werden sollen, erfolgt im Anschluss eine Referenzmessung durch einen einzelnen Puls des Detektionsstrahls. Dies wird für die Pulsnummern 1 bis 3 durchgeführt. Für den Signalverlauf werden die aufgezeichneten Signale jeder Pulsnummer mit der entsprechenden Referenzmessung der gleichen Pulsnummer verglichen. Der erwartete Signalverlauf der aufgezeichneten Detektorspannung in Abhängigkeit von der zeitlichen Differenz beider Teilstrahlen ist in Abb. 39 dargestellt.

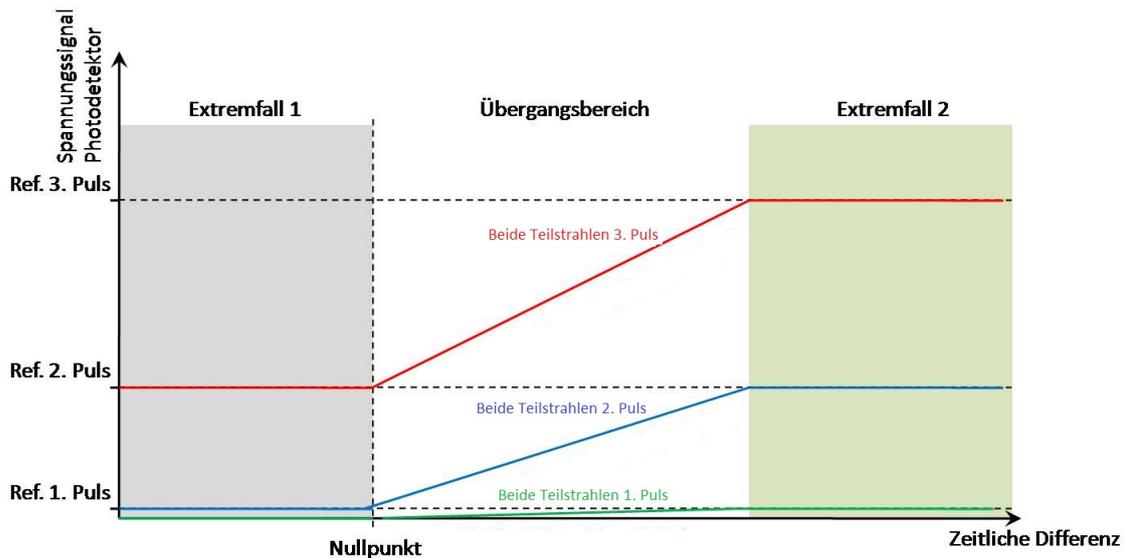


Abbildung 39: Erwartetes Verhalten des Beugungssignals in Abhängigkeit von der zeitlichen Differenz zwischen Ripple- und Detektionsstrahl

Es sind im Signalverlauf drei unterschiedliche Bereiche zu erkennen. Der erste Bereich, der in Abbildung 39 als Extremfall 1 gekennzeichnet ist, bezeichnet den Bereich zwischen der maximalen Verfahrsposition der Linearachse und dem Nullpunkt. Durch das vorherige zeitliche Auftreffen des Detektionsstrahls vor dem Ripplestrahl, wird auf dem Detektor das Signal des vorherigen Pulses abgebildet. Eine Veränderung der Ripple-Strukturen durch den nachfolgenden Ripplestrahl-Puls erfolgt erst danach. Aus diesem Grunde sollten in diesem Bereich idealerweise das Spannungssignal beider Teilstrahlen und das der Referenzmessung des vorherigen Pulses identisch sein. Das bedeutet für drei Pulse explizit: Puls 1 beider Teilstrahlen trifft auf die Probenoberfläche, der vorher auftreffende Detektionsstrahl-Puls liefert kein Signal oberhalb des Grundrauschens, da noch keine Oberflächenmodifikation stattgefunden hat. Dies geschieht erst durch den nachfolgend auftreffenden Ripplestrahl-Puls. Die Detektion dieser Modifikation erfolgt erst durch die Referenzmessung des ersten Pulses. Nun treffen wieder beide Teilstrahlen in Puls 2 auf die Probenoberfläche. Der früher auftreffende Detektionsstrahl-Puls bildet nun ebenfalls die Oberflächenmodifikation nach dem ersten Puls ab und liefert somit das gleiche Signal wie Referenzmessung Nr. 1. Eine weitere Oberflächenveränderung erfolgt erst durch den später auftreffenden Ripplestrahl-Puls. Diese Veränderung wird wiederum durch die zweite Referenzmessung detektiert. Analog gilt dies für den Puls 3. Der frühere Detektionsstrahl-Puls bildet die Modifikation durch den zweiten Puls ab und der nachfolgende Ripplestrahl-Puls führt zur entgültigen Ausprägung der Ripple. Diese werden dann durch die Referenzmessung 3 detektiert.

Der zweite Bereich wird in Abbildung 39 als Extremfall 2 bezeichnet. In diesem Bereich ist der zeitliche Versatz zwischen beiden Teilstrahlen größer als die Zeit, die für die Entstehung der Ripple-Strukturen benötigt wird. Treffen hier nun wieder beide Teilstrahlen auf die Probenoberfläche, so erfolgt durch den früher auftreffenden Ripplestrahl-Puls eine Oberflächenmodifikation. Aufgrund der hohen zeitlichen Differenz und der damit verbundenen abgeschlossenen Oberflächenmodifikation, kann diese nun vollständig vom später auftreffenden Detektionsstrahl-

Puls detektiert werden. Die im Anschluss erfolgende Referenzmessung bildet den gleichen Zustand ab. Somit sollten beide Messungen idealerweise für jede Pulsnummer ein identisches Signal liefern.

Zwischen diesen beiden Bereichen der Extremfälle 1 und 2 befindet sich der dritte Bereich. Dieser beginnt am Nullpunkt und erstreckt sich zeitlich bis zu dem Zeitpunkt, an dem die Ripple vollständig ausgeprägt sind. Er wird in Abbildung 39 als Übergangsbereich bezeichnet. Treffen beide Teilstrahlen auf die Probenoberfläche, so wird, wie bereits beschrieben, durch den früher auftreffenden Ripplestrahl-Puls eine Oberflächenveränderung induziert. Der nachfolgende Detektionsstrahl-Puls trifft, im Gegensatz zum Extremfall 2 auf die Probenoberfläche, bevor die Oberflächenmodifikation vollständig abgeschlossen ist. Dadurch wird durch den Detektionsstrahl-Puls nur ein Teil der Veränderung detektiert. Die im Anschluss durchgeführte Referenzmessung bildet wiederum die gesamte Veränderung ab. Daher unterscheiden sich die beiden Signale voneinander. Das Signal beider Teilstrahlen liegt zwischen der Referenzmessung des vorherigen Pulses und der Referenzmessung des aktuellen Pulses. Da mit zunehmender zeitlicher Differenz zwischen beiden Teilstrahlen immer mehr von der Veränderung abgebildet wird, sollte das Signal beider Teilstrahlen ansteigen. Dabei ist nicht festgelegt, ob der Anstieg des Signals beider Teilstrahlen, wie in Abbildung 39 exemplarisch dargestellt, linear ist oder nicht. Es könnte auch ein anderer funktionaler Zusammenhang bestehen. Über die Art des Anstiegs lassen sich aber eventuell Rückschlüsse über die Art und Weise der Ripple-Entstehung ziehen. Ein linearer Anstieg deutet beispielsweise auf eine kontinuierliche Ripple-Entstehung hin. Während ein sprunghafter Anstieg auf eine plötzliche Veränderung der Oberfläche hinweist, die unter anderem durch Ablation hervorgerufen werden kann. Das Ziel der Untersuchungen besteht nun darin, den Signalverlauf in diesem Übergangsbereich und damit insbesondere das zeitliche Intervall dieses Übergangsbereiches zu ermitteln. Die Größe dieses zeitlichen Intervalls und damit die benötigte Zeit für die Bildung von Ripple-Strukturen liefert einen entscheidenden Hinweis über den Entstehungsmechanismus bzw. welche bestehenden Theorien eventuell widerlegt werden können.

### 4.3.2 Zeitlicher Verlauf Silizium

Der zweite Abschnitt beinhaltet die Ergebnisse der zeitlichen Untersuchungen auf Silizium. Für die Messreihe wurde die Linearachse verfahren, um so eine Differenz der Strahlungswege zwischen beiden Teilstrahlen zu erzeugen. Durch die unterschiedlichen Weglängen treffen die Teilstrahl-Pulse zeitlich versetzt auf der Probenoberfläche auf. Der zeitliche Versatz wurde zwischen  $-0,17$  ns und  $+1,83$  ns mit einer Schrittweite von  $0,067$  ns variiert. Das negative Vorzeichen bedeutet, dass der Detektionsstrahl zeitlich vor dem Ripplestrahl auf der Probe auftrifft. Der Bereich der negativen zeitlichen Differenz stellt somit den Bereich Extremfall 1 aus Abbildung 39 dar (siehe Abschnitt 4.3.1). Die Strukturierungen erfolgten bei gleichen Prozessparametern mit  $N = 3$  Pulsen mit einer Fluenz von  $H = 0,39$  Jcm<sup>-2</sup> (siehe Kapitel 4.2.3). Die Auswahl der für die Messreihe verwendeten Strukturierungen erfolgte anhand der aufgezeichneten Signalverläufe nach den in Kapitel 4.2.4. ermittelten Pulsauswahlkriterien.

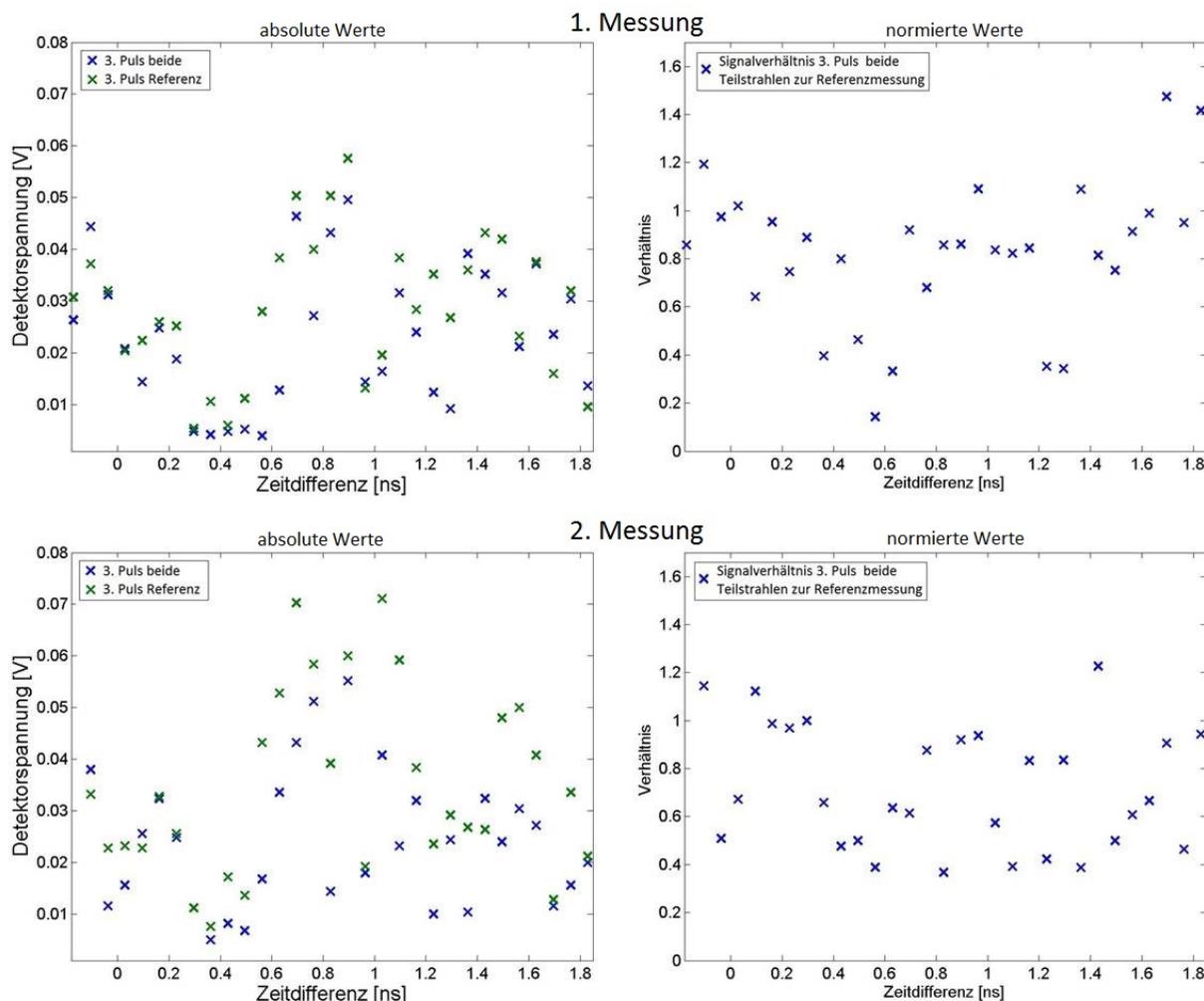


Abbildung 40: 1. und 2. Messung des zeitlichen Verlaufs des Beugungssignals in Abhängigkeit von der zeitlichen Differenz bei Si

Abbildung 40 zeigt die Ergebnisse der ersten beiden durchgeführten Messreihen. Da bei der Strukturierung die größte Veränderung der Oberfläche durch den dritten Puls hervorgerufen wird, sind auf der linken Seite nur der Signalverlauf beider Teilstrahlen des dritten Pulses und die dazugehörige Referenzmessung dargestellt. Auf der rechten Seite wurde als Normierung das Verhältnis vom Signal beider Teilstrahlen zum Signal der Referenzmessung gebildet. In keinem der Diagramme lässt sich ein eindeutiger Trend der Messwerte erkennen. Bei den absoluten Messwerten ist die hohe Schwankung der Signalhöhen auffällig. Die Ursachen hierfür liegen zum einen im Einfluss der Linearachse (siehe Kapitel 4.2.5) und zum anderen in der Schwankung der Ripple-Ausprägung (siehe Kapitel 4.2.4). Über die Normierung der Messwerte sollte zumindestens der Einfluss der Linearachse beseitigt werden. Diese wirkt sich nur auf die absoluten Messwerte und nicht auf die Verhältnisse der Signale untereinander aus. Allerdings zeigt sich auch hier kein Verlauf, der den Überlegungen aus Abschnitt 4.3.1 entspricht. Nach den Überlegungen aus Kapitel 4.3.1 sollte das Verhältnis bei einer geringen Zeitdifferenz niedrig sein. Im Bereich einer negativen zeitlichen Differenz bis hin zum Nullpunkt, die Position der Achse, an der kein zeitlicher Versatz zwischen den Teilstrahlen vorhanden ist, sollte das

Verhältnis zwischen beiden Teilstrahlen und Referenzmessung gering und konstant sein. Mit zunehmender zeitlicher Differenz sollte dieses Verhältnis ansteigen bis es den Wert 1 erreicht. Dieses Verhalten ist weder bei Messung eins, noch bei Messung zwei zu erkennen. Trotz der Anwendung der Pulsauswahlkriterien sind mehrere Messwerte vorhanden, an denen das Verhältnis der Signale größer als 1 ist. Diese Tatsache kann als Indiz dafür gesehen werden, dass sich nicht alle Strukturierungen, die Zerstörung zeigen, erkannt wurden. Diese führen zu einer Verfälschung der Ergebnisse.

Nach der Auswertung der ersten beiden Messreihen wurde eine weitere durchgeführt. In der dritten Messreihe wurde das zeitliche Intervall der Messwerte nicht verändert. Dafür wurden an jeder Achsposition so viele Strukturierungen durchgeführt, bis eine Messung dem Schema der Pulsauswahlkriterien entsprach. Dies bedeutet bei einem großen zeitlichen Versatz der Teilstrahlen, dass das Signal des dritten Pulses beider Teilstrahlen nicht höher sein darf, als die Referenzmessung des dritten Pulses. Die Auswertung dieser dritten Messreihe ist in Abbildung 41 dargestellt.

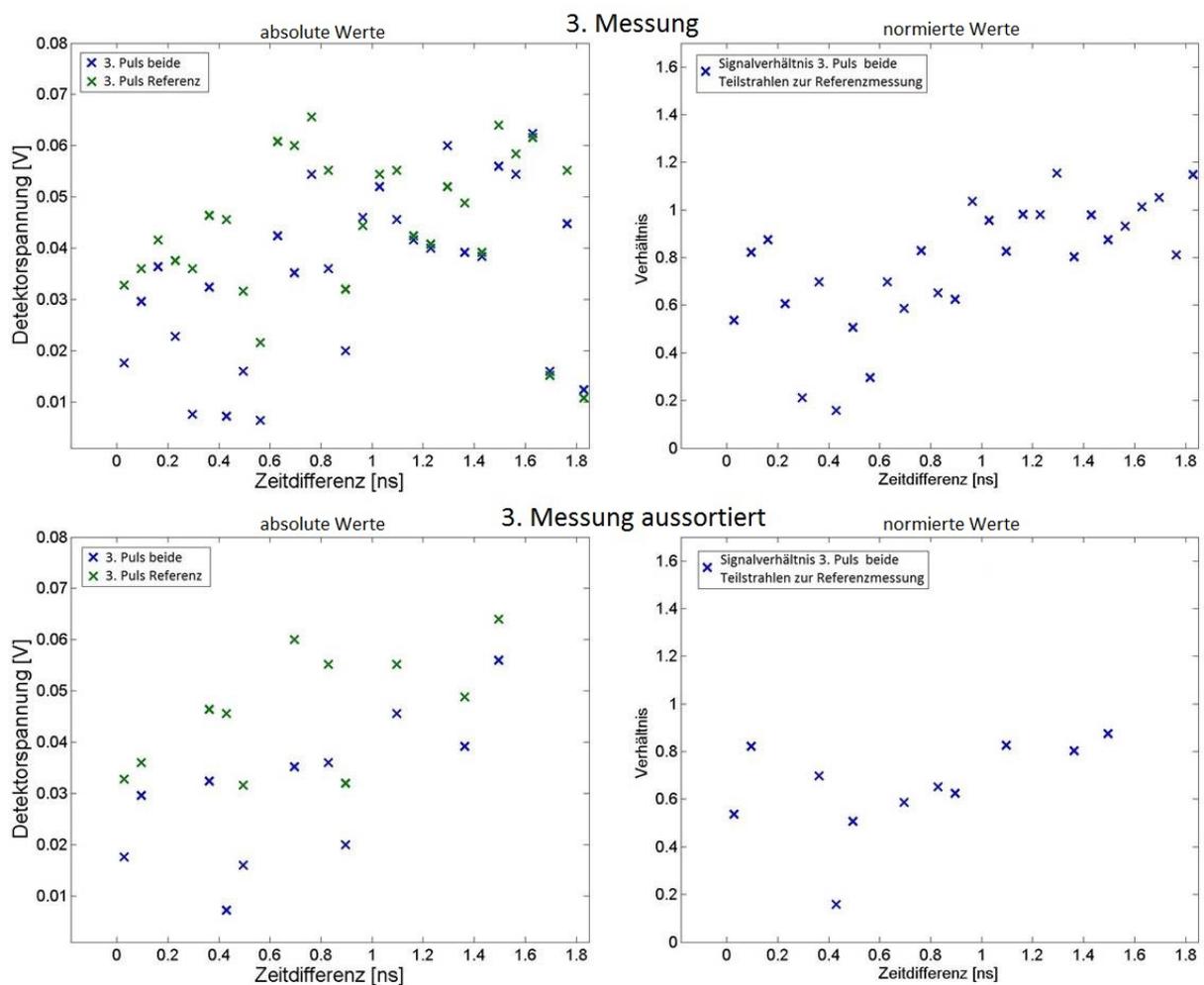


Abbildung 41: 3. Messung des zeitlichen Verlaufs des Beugungssignals in Abhängigkeit von der zeitlichen Differenz bei Si

Bei dieser Messreihe zeigt sich in der normierten Darstellung oben rechts zwischen 0,4 ns und 1,8 ns ein Anstieg des Verhältnisses. Dieses Anstieg befindet sich im Einklang mit dem postulierten Verlauf. Allerdings widerspricht der Bereich zwischen 0 ns und 0,4 ns der aufgestellten Theorie. Hier sollte ebenfalls ein Anstieg des Signalverhältnisses zu beobachten sein, aber es zeigt sich eine deutliche Schwankung. Weiterhin war es in dieser Messreihe bei den Achsenpositionen, die der zeitlichen Differenz vor dem Nullpunkt entsprechen, trotz einer Vielzahl von Versuchen nicht möglich, geeignete Strukturierungen zu erzeugen. Somit existieren für diese zeitlichen Differenzen bei dieser Messreihe keine Daten. Die große Schwankung im Zusammenhang mit der Tatsache, dass trotz der Anwendung der Pulsauswahlkriterien mehrere Messpunkte vorhanden sind, bei denen das Signalverhältnis größer ist, führten zu der Erkenntnis, dass die in Kapitel 4.2.4 aufgestellten Kriterien zur Pulsauswahl alleine nicht ausreichen. Es ist notwendig die Ausbildung der Ripple nach der Strukturierung mittels Lichtmikroskop zu untersuchen, um eine weitere Selektion durchführen zu können. Im Zuge der Auswertung der Strukturen unter dem Lichtmikroskop wurden alle Messdaten aus der Messreihe entfernt, bei denen sich im strukturierten Bereich Zerstörung zeigte. Die verbliebenen Messwerte sind in Abbildung 41 in den unteren beiden Diagrammen dargestellt.

Vergleicht man die Diagramme aus Abbildung 41 miteinander, so fällt auf, dass mehr als die Hälfte der ursprünglichen Messwerte aussortiert wurden. Im Diagramm der absoluten Werte ist mit zunehmender zeitlicher Differenz ein Anstieg der Spannungssignal zu erkennen. Dieser Trend wird allerdings durch die normierte Darstellung nicht bestätigt. Vielmehr zeigt sich auch hier ein ähnlicher Verlauf wie in der darüber liegenden normierten Darstellung. Im Bereich zwischen 0,4 ns bis 1,6 ns ist ein Anstieg des Signalverhältnisses sichtbar. Die drei verbliebenen Messpunkt zwischen 0 und 0,4 ns widersprechen diesem Trend allerdings. Insgesamt sind bei dieser Messreihe nach dem zweiten Selektionsschritt nur noch wenige Messwerte vorhanden, wodurch eine allgemeine Aussage bezüglich der Abhängigkeit von der zeitlichen Differenz schwierig ist.

Mit den Erkenntnissen aus den ersten drei Messreihen wurde noch eine vierte und letzte Messreihe für Silizium aufgezeichnet. Hierbei wurden Signalverläufe ab dem zweiten Puls aufgezeichnet. Das Ziel dieser Messreihe bestand darin, für jede Achsposition zumindestens einen Messwert zu haben. Daher wurden pro Achsposition 10 Strukturierungen durchgeführt. Jede Struktur wurde dabei mit Hilfe des Lichtmikroskops ausgewertet, um so die Selektion durchführen zu können. Für den Fall, dass nach der Selektion mehrere Messwerte für eine Achsposition verblieben sind, wurde diese gemittelt. Aufgrund des größeren Umfangs dieser Messreihe wurde das Intervall zwischen den Messwerten auf 0,13 ns erhöht. Abbildung 42 zeigt das Ergebnis dieser Messreihe. Auf der linken Seite sind die absoluten Messwerte des zweiten und dritten Pulses beider Teilstrahlen und die dazugehörigen Referenzmessungen des zweiten und dritten Pulses dargestellt. Die rechte Seite zeigt wiederum eine normierte Darstellung. Dafür wurde zum einen das Verhältnis aus dem dritten Puls beider Teilstrahlen und der Referenzmessung des dritten Pulses gebildet. Zusätzlich ist der Verlauf des Verhältnisses zwischen der Referenzmessung des zweiten und dritten Pulses dargestellt.

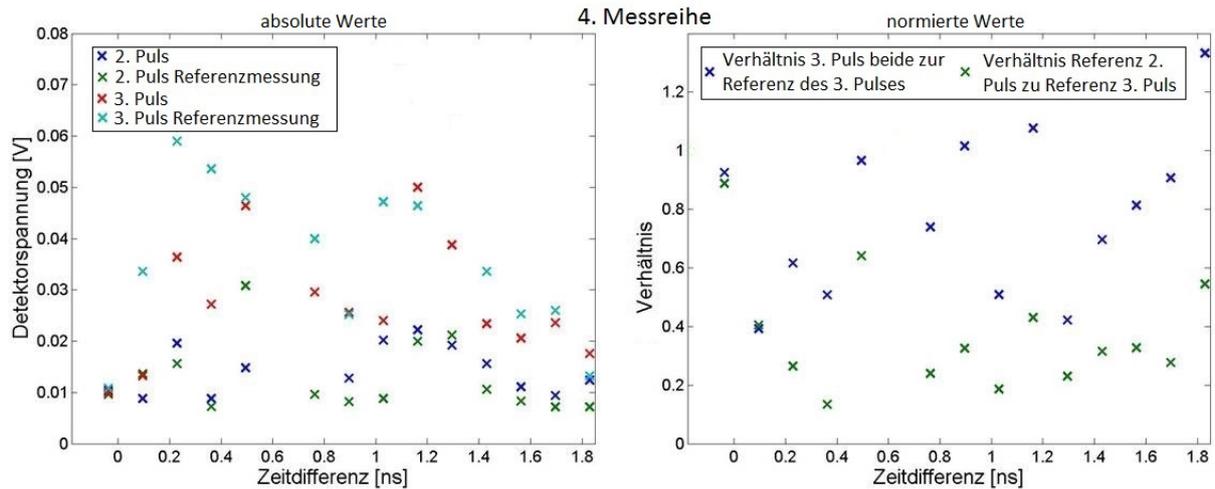


Abbildung 42: 4. Messung des zeitlichen Verlaufs des Beugungssignals in Abhängigkeit von der zeitlichen Differenz bei Si

Auch in diesem Diagramm zeigt sich trotz der Selektionsschritte eine große Schwankung der Messwerte. Somit ergibt sich kein Signalverlauf, der vollständig in Einklang mit der aufgestellten Theorie steht. Bei 0,1 ns sind die Werte des dritten Pulses beider Teilstrahlen und die Referenzmessung des zweiten Pulses nahezu identisch, während die Referenzmessung des dritten Pulses ein deutlich höheres Signal lieferte. Dies ist auch in der normierten Darstellung zu erkennen. Die beiden Signalverhältnisse sind nahezu gleich bei 40%. Mit steigender zeitlicher Differenz zwischen den Teilstrahlen sind deutliche Unterschiede zwischen den Signalverhältnissen zu erkennen. Allerdings steigt die Differenz zwischen den Signalverhältnissen nicht kontinuierlich an, sondern verhält sich eher zufällig. Aus diesem Grunde ist der Verlauf zu ungenau, um einen eindeutigen zeitlichen Bereich zu ermitteln, in dem Ripple-Strukturen vollständig ausgebildet werden.

Das Hauptproblem für diesen zu ungenauen zeitlichen Verlauf scheint die kaum vorhandene Reproduzierbarkeit bei Silizium zu sein. Nach dem ersten Puls bilden sich auf der Siliziumoberfläche nicht immer eine identische Anzahl von Störstellen aus. Somit unterscheidet sich bereits hier die Ausprägung der Ripple-Strukturen. Mit zunehmender Pulsanzahl pflanzt sich dieser Fehler weiter fort. Werden nach dem ersten Puls eine große Anzahl an Störstellen gebildet, kann die bestmögliche Ausprägung der Ripple-Strukturen bereits nach dem zweiten Puls auftreten und nach dem dritten Puls bereits Zerstörung zu beobachten sein. Um diese Problematik zu lösen wurde versucht Pulsauswahlkriterien festzulegen, die allem Anschein nach nicht ausreichend sind. Um bei Silizium eine eindeutige Aussage treffen zu können sind pro Achsenposition eine große Anzahl von verwendbaren Messwerten notwendig. Diese können dann statistisch ausgewertet werden.

Allerdings wäre dies für die aktuelle manuelle Durchführung der Messungen ein zu großer zeitlicher Aufwand. Zum einen müsste die Aufnahme des Beugungssignals und das Verfahren der Probe automatisiert werden. Hierbei muss auch gleich eine Beurteilungen der aufgenommenen Signale anhand der aufgestellten Pulsauswahlkriterien getroffen werden. Diese erwiesen sich bei den Extremfällen einer zu schwachen Ausprägung der Ripple-Strukturen oder einer großflächigen Zerstörung als zuverlässig. Das Problem dieser Kriterien besteht im Herausfil-

tern von Strukturierungen, die nur einen gewissen Grad an Zerstörung aufweisen. An dieser Stelle erfolgt die Auswertung der Strukturen mit Hilfe eines Lichtmikroskops.

Pro Achsenposition müssten nach Anwendung dieser beiden Kriterien pro Achsenposition mindestens 15 bis 20 Messungen verbleiben, damit diese statistisch ausgewertet werden können. Für eine statistische Auswertung gilt, je mehr Messwerte vorhanden sind, desto zuverlässiger ist das Ergebnis. Weiterhin war zu dem Zeitpunkt der Messungen auf Silizium kein geeigneter Bandfilter vor dem Detektor vorhanden. Eventuell gestreute Grundwellenlängenstrahlung sollte durch den direkt vor dem Detektor positionierten dielektrischen Spiegel herausgefiltert werden. Es scheint so, dass dieser dielektrische Spiegel dafür nicht ausreichend ist. Ein geeigneter Bandfilter könnte direkt vor dem Detektor angebracht werden. Dieser transmittiert nur einen sehr schmalen Wellenlängenbereich und somit wäre ein vollständiges Herausfiltern der Grundwellenlänge möglich.

Alternativ sollte ein Material ermittelt oder eine Oberfläche so vorbehandelt werden, dass sich bereits nach einem einzigen Puls großflächige homogene Ripple-Strukturen ausbilden können. Somit sollte es möglich sein, die Reproduzierbarkeit der Ripple-Ausprägung deutlich zu verbessern. Weiterhin muss für eine möglichst genaue Bestimmung das Intervall der zeitlichen Differenz möglichst gering gewählt werden. Eventuell sollte eine Abstufung im einstelligen ps-Bereich erfolgen. Dadurch würde sich der zeitliche Aufwand einer Messung wieder deutlich erhöhen, was wiederum zu einer Teilautomatisierung der Messung voraussetzt.

### 4.3.3 Zeitlicher Verlauf taC

Im diesem letzten Abschnitt sind die Ergebnisse der zeitlichen Untersuchungen zur Ripple-Entstehung auf ta-C dargestellt. Die Vorgehensweise erfolgte dabei in Analogie zu der bei Silizium. Das Intervall zwischen zwei Messpunkten wurde wieder auf 20 mm festgesetzt, was einer zeitlichen Differenz von ca. 133 ps entspricht. Pro Messposition wurden die Verläufe von drei Strukturierungen aufgezeichnet. Aus diesen drei Messungen wurde der Mittelwert gebildet. Im Gegensatz zu Silizium mussten bei ta-C keine Pulsauswahlkriterien angewendet werden. Lediglich extrem niedrige Messwerte wurden von der Messung ausgeschlossen. Zusätzlich wurde bei ta-C ein Bandfilter vor dem Detektor angebracht. Dieser transmittiert nur Strahlung im Bereich zwischen 380 nm bis 400 nm und lässt somit nur den frequenzverdoppelten Strahlungsanteil auf den Detektor. Eventuell vorhanden Strahlungsanteile der Grundwellenlänge und eventuelle Umgebungseinflüsse werden mit Hilfe dieses Bandfilters zuverlässig herausgefiltert. Das Ergebnis dieser Messreihe ist in Abbildung 43 dargestellt. Auf der linken Seite sind die absoluten Werte des Beugungssignals des zweiten und dritten Pulses beider Teilstrahlen mit den dazugehörigen Referenzmessungen dargestellt. Die rechte Seite zeigt wieder die Verhältnisse des dritten Pulses beider Teilstrahlen und der Referenzmessung des zweiten Pulses zur Referenzmessung des dritten Pulses. Die Signale des ersten Pulses wurden nicht dargestellt, da sich diese ebenfalls kaum vom Grundrauschen abgehoben haben.

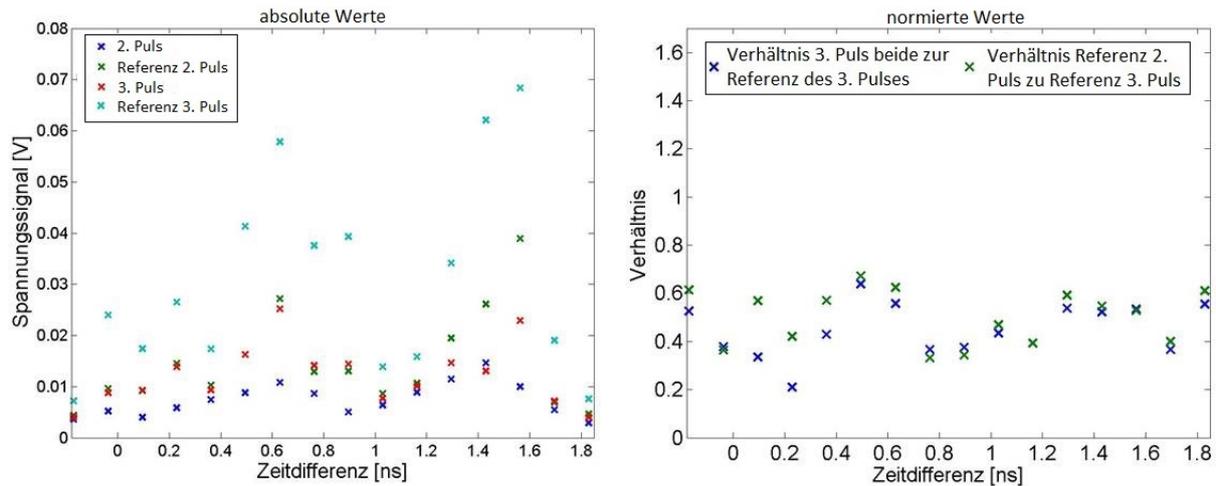


Abbildung 43: zeitlicher Verlauf des Beugungssignals in Abhängigkeit von der zeitlichen Differenz bei taC

Bei den absoluten Spannungswerten des Beugungssignals zeigt sich jeweils ein Anstieg des Signals zwischen dem zweiten und dritten Puls. Dies ist sowohl beim Signal beider Teilstrahlen und den Referenzmessungen zu beobachten. Dies zeigt, die gesteigerte Ausbildung der Ripple-Strukturen nach einem weiteren Puls. Allerdings ist im Verlauf der Referenzmessung des dritten Pulses eine starke Schwankung zu beobachten. Dies bedeutet, dass die Ripple-Ausprägung bzw. die flächige Ausbildung der Ripple-Strukturen doch stärker variiert als zunächst vermutet. Weiterhin zeigt der Verlauf der Normierung in der rechten Darstellung zeigt keine Ähnlichkeit zu dem in Kapitel 4.3.1 postulierten Verlauf. Nach diesem Verlauf sollten die beiden Verhältnisse bei einer negativen zeitlichen Differenz identisch sein. Dies ist zumindestens bei  $-0,07$  ns der Fall. Mit steigendem positiven zeitlichen Versatz zwischen diesen Teilstrahlen sollte das Verhältnis des dritten Pulses zur dritten Referenzmessung ansteigen und sich einem Wert von 1 annähern. In dieser Messreihe dagegen sind die beiden Verhältnisse über den gesamten Bereich der Messung nahezu identisch. Teilweise liegen die Werte des dritten Pulses sogar unterhalb der Werte der Referenzmessung des zweiten Pulses. Dies steht in völligem Widerspruch zu den Überlegungen, nach denen bei einer höheren zeitlichen Differenz eine höheres Maß der Oberflächenveränderung abgebildet werden sollte. Dadurch sollte das Signal des dritten Pulses beider Teilstrahlen mit steigender zeitlicher Differenz ebenfalls ansteigen.

Der Verlauf lässt entweder darauf schließen, dass die Ripple-Bildung bei ta-C entweder noch nicht begonnen hat oder andere Ursachen das Messsignal beeinflusst haben. Ersteres erscheint auch aufgrund der Ergebnisse von Silizium als unwahrscheinlich. Auch wenn der erwartete Signalverlauf nicht vollständig bestätigt werden konnte, so zeigte sich doch zumindestens ein Anstieg des Verhältnisses des dritten Pulses zur dazugehörigen Referenzmessung. Eine andere Ursache könnte in der Ausbildung eines Plasmas liegen. Während eines Strukturierungspulses konnte immer ein Plasma als Leuchterscheinung über dem strukturierten Bereich beobachtet werden. Dieses wird durch den Ripplestrahl-Puls hervorgerufen und könnte dazu führen, dass das Signal des zeitlich nachfolgenden Detektionsstrahl-Pulses abgeschwächt

wird oder vollständig von den Ripple-Strukturen abgeschirmt wird und dadurch keine Detektion der Oberflächenveränderung stattfindet. Während der Referenzmessung wurde aufgrund der deutlich geringeren Energie des Detektionsstrahls kein Plasma gebildet. Dadurch gelangte das Beugungssignal ohne vorherige Abschwächung auf den Detektor.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Die durchgeführten Untersuchungen zeigten Problemstellungen auf, die bei der Ermittlung des zeitlichen Bereiches der Ripple-Entstehung mit dem verwendeten oder ähnlichen Aufbauschema berücksichtigt werden müssen. Hieraus lassen sich weitere notwendige Untersuchungen und Optimierungsmöglichkeiten ableiten.

Als erster Schritt wurden in Kapitel 4.1 allgemeine Untersuchungen zur Entstehung von Ripple in Abhängigkeit von der Fluenz  $H$  und der Pulsanzahl  $N$  auf Silizium und ta-C durchgeführt. Es zeigte sich dabei, dass beide Parameter eng miteinander verknüpft sind und sich gegenseitig stark beeinflussen. Das Auftreten von Ripple-Strukturen erfolgte nicht bei konkreten Parametern. Vielmehr existiert in Abhängigkeit von der Pulsanzahl eine Schwellfluenz ab der Ripple-Strukturen gebildet werden. Durch eine Steigerung der Fluenz kann dabei eine stärkere Ausprägung bzw. eine große mit Ripplern strukturierte Fläche erzeugt werden. Wird die Fluenz allerdings zu hoch gewählt, werden die Ripple wieder zerstört. Eine Steigerung der Pulsanzahl führt zu einem Absinken der Schwellfluenzen für die Entstehung und Zerstörung von Ripple-Strukturen. Allerdings führte bei ta-C eine Strukturierung mit höherer Pulsanzahl bei niedrigerer Fluenz zu homogenen Ripple-Strukturen.

Im zweiten Schritt erfolgten Untersuchungen zur Funktionsweise des Versuchsaufbaus und der Identifikation von einflussnehmenden Parametern. Hierzu zählen ein Diffraktometerversuch, durch den belegt werden konnte, dass Ripple einfallende elektromagnetische Strahlung aufgrund der periodischen Struktur in gleicher Weise beeinflussen wie ein Reflexionsgitter, die Ermittlung der Position der Linearachse an der beide Teilstrahlen den gleichen Strahlweg zurücklegen und der Einfluss des Verfahrens der Linearachse auf das Beugungssignal. Normalerweise sollte sich ein Verschieben der Linearachse nicht auf die Höhe des Beugungssignals auswirken. Allerdings zeigte sich dieser Einfluss der Linearachse auf das Beugungssignal.

Weiterhin erfolgten Untersuchungen zur Ermittlung der Strukturierungsparameter und der Reproduzierbarkeit der Ripple-Strukturen. Es zeigte sich, dass die Ripple-Ausprägung bei Silizium trotz gleicher Strukturierungsparameter starken Schwankungen unterliegt. Somit war es notwendig für die zeitlichen Untersuchungen Pulsauswahlkriterien festzulegen um Messungen, die das Ergebnis durch zu schwach ausgeprägte oder zerstörte Ripple-Strukturen zu stark beeinflussen, selektieren zu können. Diese zeigten sich bei den weiteren Untersuchungen als nicht ausreichend, sodass alle strukturierten Bereiche mit Hilfe eines Lichtmikroskops ausgewertet werden mussten. Bei ta-C wurde eine wesentlich bessere Reproduzierbarkeit beobachtet. Zwar wurden auch hier Unterschiede in der Ausprägung der Ripple-Strukturen beobachtet, allerdings waren diese deutlich geringer als bei Silizium, sodass keine expliziten Auswahlkriterien ermittelt werden mussten.

Im Anschluss an die Voruntersuchungen erfolgten die Messungen zur zeitlichen Entstehung von Ripple-Strukturen auf Silizium und ta-C. Hierfür wurden im Vorfeld Überlegungen über den vermutlichen Signalverlauf in Abhängigkeit von der zeitlichen Differenz der beiden Teilstrahlen durchgeführt (siehe Kapitel 4.3.1). Dieser theoretische Verlauf konnte aber weder bei Silizium, noch bei ta-C bestätigt oder eindeutig widerlegt werden. Bei Silizium zeigte sich durchaus ein Trend im Verlauf, der den theoretischen Überlegungen entspricht. Allerdings ergaben sich aufgrund der geringen Reproduzierbarkeit der Ripple-Strukturen für Silizium nur wenige verwertbare Messwerte, sodass hier keine eindeutige Aussage möglich ist. Anhand der Untersuchungsergebnisse auf ta-C ist ebenfalls keine Aussage über die zeitliche Entstehung möglich. Durch die Referenzmessungen konnte ein Anstieg der Ripple nach jedem Puls beobachtet werden. Allerdings zeigte sich im zeitlichen Verlauf keine Veränderung im Signal. Vielmehr lag das Signal des dritten Strukturierungspulses häufig unterhalb der Referenzmessung des zweiten Pulses und es zeigte sich keine Veränderung in Abhängigkeit von der zeitlichen Differenz zwischen den Teilstrahlen. Nach den theoretischen Überlegungen sollte das Signal des dritten Pulses mit größerer zeitlicher Differenz ansteigen, da die Ausbildung der Ripple-Strukturen weiter voran geschritten ist. Während der Strukturierung konnten bei jedem Puls ein Plasma als helle Leuchterscheinung beobachtet werden. Naheliegend ist nun, dass dieses Plasma, welches durch den Ripplestrahl und der dadurch auftretenden Oberflächenmodifizierung hervorgerufen wird, den zeitlich nachfolgenden Detektionsstrahl beeinflusst. Allerdings müsste hierfür das Plasma-Entstehung in einem sehr kleinen zeitlichen Bereich stattfinden, da das Verhalten im Signalverlauf auch bei einer kleinen zeitlichen Differenz von unter 200 ps beobachtet werden konnte.

Aus diesem Grund sollten weiterführende Untersuchung zum Plasma und dessen Einflüsse durchgeführt werden. Sollte sich bestätigen, dass das Plasma schnell genug ausgebildet wird, um auch bei einer geringen zeitlichen Differenz zwischen den Teilstrahlen einen Einfluss auf den Detektionsstrahl auszuüben, müsste weitere Optimierung des Versuchsaufbaus erfolgen. Hierbei müsste gewährleistet werden, dass der Detektionsstrahl nicht auf das Plasma trifft und so von den Ripple-Strukturen abgeschirmt wird. Dies ließe sich über eine Untersuchung an transparenten Proben gewährleisten. Der Ripplestrahl würde auf der Vorderseite Ripple-Strukturen erzeugen. Der Detektionsstrahl würde über die Rückseite der Probe auf die Ripple geführt. Ordnet man das ganze so an, dass der Detektionsstrahl unter dem Winkel der Totalreflexion auf die Ripple-Strukturen trifft, wäre eine Beeinflussung durch das Plasma ausgeschlossen.

Zusätzlich sollten sich die Ripple-Strukturen durch einen einzigen Puls erzeugen lassen. Hierfür müssten entweder geeignete Materialien ermittelt werden oder die Probenoberfläche im Vorfeld so modifiziert werden, dass sich großflächig homogene Ripple nach der Bestrahlung mit einem Einzelpuls erzeugen lassen. Bei der Erzeugung von Ripplern mittels mehrerer Einzelpulse führen die ersten Pulse zur Generierung von Störstellen und ersten lokalen Ripple-Feldern. Durch die nachfolgenden Pulse wachsen diese Ripple Felder und Überlagern sich. Als Ergebnis entstehen großflächig homogene Ripple-Strukturen. Allerdings variiert die Anzahl der generierte Störstellen bei jeder Strukturierung. Dieser Fehler setzt sich mit jedem weiteren Puls fort und führt somit zu einer schlechteren Reproduzierbarkeit. Zwar zeigt zum Beispiel

ta-C bei einer Pulsanzahl von  $N = 7$  oder  $N = 10$  eine hohe Reproduzierbarkeit der Ripple-Strukturen, aber für die zeitlichen Untersuchungen muss die Pulsanzahl so niedrig wie möglich gewählt werden, damit zwischen den einzelnen Pulsen eine größtmögliche Veränderung der Oberflächenmorphologie stattfindet.

# Literaturverzeichnis

- [1] Jörg Schille, Lutz Schneider, Mathias Müller, Udo Löschner, Nicholas Goddard, Patricia Scully, Horst Exner; Highspeed Laser Micro Processing using Ultrashort Laser Pulses; Proceedings of LAMP2013 - the 6th International Congress on Laser Advanced Materials Processing
- [2] M. Birnbaum; Semiconductor Surface Damage Produced by Ruby Lasers; J. Appl. Physics 36 3688 (1965);
- [3] T.H.R. Crawford, H. K. Haugen; Sub-wavelength surface structures on silicon irradiated by femtosecond laser pulses at 1300 and 2100 nm wavelengths; Applied Surface Science 253 (2007) 4970-4977
- [4] Manuel Pfeiffer, Andy Engel, Katja Günther, Hagen Grüttner, Steffen Weißmantel, Günther Reißer; Ripple-Bildung mittels Femtosekundenlaserstrahlung auf Oberflächen von Metallen, Hartstoffen und superharten wasserstofffreien, amorphen Kohlenstoffschichten; Journal of the University of Applied Sciences Mittweida Vol. 9 (2011), ISSN 1437-7624, 51-57
- [5] J. E. Sipe, J. F. Young, J. S. Preston, and H. M. van Driel; Laser-induced periodic surface structure; Phys. Rev. B27, 1141 (1983)
- [6] V.S. Mitko, G.R.B.E. Römerb, A.J. Huis in Veld, J.Z.P. Skolski, J.V. Obona, V. Ocelík, J.T.M. De Hosson; Properties of High-Frequency Sub-Wavelength Ripples on Stainless Steel 304L under Ultra Short Pulse Laser Irradiation; Physics Procedia 12 (2011) 99–104
- [7] Jeff F. Young, J. S. Preston, H. M. van Driel, and J. E. Sipe; Laser-induced periodic surface structure. II. Experiments on Ge, Si, Al, and brass Phys. Rev. B 27, 1155 – Published 15 January 1983
- [8] P. M. Fauchet and A. E. Siegman; Surface ripples on silicon and gallium arsenide under picosecond laser illumination; Appl. Phys. Lett. 40, 824 (1982)
- [9] A.Y. Vorobyev, Chunlei Guo; Femtosecond laser structuring of titanium implants; Applied Surface Science 253 (2007) 7272–7280
- [10] A. Y. Vorobyev, V. S. Makin, and Chunlei Guo; Periodic ordering of random surface nanostructures induced by femtosecond laser pulses on metals; J. Appl. Phys. 101, 034903 (2007)

- [11] A. Borowiec and H. K. Haugen ; Subwavelength ripple formation on the surfaces of compound semiconductors irradiated with femtosecond laser pulses; *Appl. Phys. Lett.* 82, 4462 (2003)
- [12] R. Le Harzic, D. Dörr, D. Sauer, M. Neumeier, M. Epple, H. Zimmermann and F. Stracke; Formation of Periodic Nanoripples on Silicon and Germanium Induced by Femtosecond Laser Pulses; *Physics Procedia* 12 (2011) 29–36
- [13] S. Höhm, A. Rosenfeld, J. Krüger, and J. Bonse Femtosecond laser-induced periodic surface structures on silica; *J. Appl. Phys.* 112, 014901 (2012)
- [14] S. Höhm, M. Rohloff, A. Rosenfeld, J. Krüger, J. Bonse; Dynamics of the formation of laser-induced periodic surface structures on dielectrics and semiconductors upon femtosecond laser pulse irradiation sequences; *Appl Phys A* (2013) 110:553–557
- [15] P. Slepíčkaa, O. Neděla, P. Sajdlb, Z. Kolskác, V.Švorcíkaa; Polyethylene naphthalate as an excellent candidate for ripplenanopatterning; *Applied Surface Science* 285P (2013) 885– 892
- [16] P. Bizi-Bandoki, S. Benayoun, S. Valette, B. Beaugiraud, E. Audouard; Modifications of roughness and wettability properties of metals induced by femtosecond laser treatment; *Applied Surface Science* 257 (2011) 5213–5218
- [17] B. Dusser, Z. Sagan, H. Soder, N. Faure<sup>1</sup>, J.P. Colombier, M. Jourlin<sup>1</sup> and E. Audouard; Controlled nanostructures formation by ultra fast laser pulses for color marking; *Optics Express*, Vol. 18, No. 3 February 2010, 2913-2924
- [18] Jianwu Yao, Chengyun Zhang, Haiying Liu, Qiaofeng Dai, Lijun Wu, Sheng Lan, Achanta Venu Gopal, Vyacheslav A. Trofimov, Tatiana M. Lysak; Selective appearance of several laser-induced periodic surface structure patterns on a metal surface using structural colors produced by femtosecond laser pulses; *Applied Surface Science* 258 (2012) 7625–7632
- [19] F. Pedrotti, L. Pedrotti, W. Bausch, H. Schmidt; *Optik für Ingenieure*; 2. Auflage 2002, Springer Verlag
- [20] Ričard Buividas, Mindaug Mikutis, Sauliu Juodkakis; Surface and bulk structuring of materials by ripples with long and short laserpulses: Recentadvances; *Progress in Quantum Electronics* 38(2014) 119–156
- [21] Shazia Bashir, M. Shahid Rafique, Wolfgang Husinsky; Femtosecond laser-induced sub-wavelength ripples on Al, Si, CaF<sub>2</sub> and CR-39; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 275 (2012) 1–6
- [22] X.C. Wang, G.C. Lim, F.L. Ng, W. Liu, S.J. Chua; Femtosecond pulsed laser-induced periodic surface structures on GaN/sapphire; *Applied Surface Science* 252 (2005) 1492–1497

- [23] M. Barberoglou, D. Gray, E. Magoulakis, C. Fotakis, P. A. Loukakos, and E. Stratakis; Controlling ripples' periodicity using temporally delayed femtosecond laser double pulses, *Optics Express* Vol. 21, No. 15, July 2013; 18501-18508
- [24] W. Kautek, P. Rudolph, G. Daminelli, J. Krüger; Physico-chemical aspects of femtosecond-pulse-laser-induced surface nanostructures; *Appl. Phys. A* 81, 65–70 (2005)
- [25] H.X. Qian, W.Zhou, H.Y.Zheng, X.R.Zeng, H.C.Sheng; Evolution of periodic structures on InP (100) surface irradiated with femtosecond laser; *Materials Letters* 124 (2014) 235–238
- [26] Stephan Gräf, Frank A. Müller; Polarisation-dependent generation of fs-laser induced periodic surface structures; *Applied Surface Science* 331 (2015) 150–155
- [27] D. C. Emmony, R. P. Howson and L. J. Willis; Laser mirror damage in germanium at 10.6  $\mu\text{m}$ ; *Appl. Phys. Lett.* 23, 598 (1973);
- [28] J. Bonse, M. Munz, and H. Sturm; Structure formation on the surface of indium phosphide irradiated by femtosecond laser pulses; *Journal of Applied Physics* 97, 013538 (2005)
- [29] M. Csete, S. Hild, A. Plettl, P. Ziemann, Zs. Bor, O.Marti; The role of original surface roughness in laser-induced periodic surface structure formation process on polycarbonate films; *Thin Solid Films* 453 –454 (2004) 114–120
- [30] Jörn Bonse, Arkadi Rosenfeld, and Jörg Krüger; On the role of surface plasmon polaritons in the formation of laser-induced periodic surface structures upon irradiation of silicon by femtosecond-laser pulses; *J. Appl. Phys.* 106, 104910 (2009)
- [31] Thibault J.-Y. Derrien, Tatiana E. Itina, Rémi Torres, Thierry Sarnet, and Marc Sentis; Possible surface plasmon polariton excitation under femtosecond laser irradiation of silicon; *Journal of Applied Physics* 114, 083104 (2013);
- [32] F. Garrelie, J. P. Colombier, F. Pigeon, S. Tonchev, N. Faure, M. Bounhalli, S. Reynaud, and O. Parriaux; Evidence of surface plasmon resonance in ultrafast laser-induced ripples; *Optical Society of America, Optics Express* Vol. 19, No. 10 9035-9043 (2011)
- [33] E.L. Gurevich; On the influence of surface plasmon-polariton waves on pattern formation upon laser ablation; *Applied Surface Science* 278 (2013) 52–56
- [34] M. Straub, M. Afshar, D. Feili, H. Seidel, and K. König; Surface plasmon polariton model of high-spatial frequency laser-induced periodic surface structure generation in silicon; *Journal of Applied Physics* 111, 124315 (2012)
- [35] D. Dufft, A. Rosenfeld, S. K. Das, R. Grunwald, and J. Bonse; Femtosecond laser-induced periodic surface structures revisited: A comparative study on ZnO; *Journal of Applied Physics* 105, 034908 (2009)

- [36] N. C. Kerr, B. A. Omar, S. E. Clark and D. C. Emmony; The topography of laser-induced ripple 1 structures; *J. Phys. D: Appl. Phys.* 23 884 (1990)
- [37] E.L. Gurevich, S.V. Gurevich; Laser Induced Periodic Surface Structures induced by surfaceplasmons coupled via roughness; *Applied Surface Science* 302 (2014) 118–123
- [38] Jincheng Wang and Chunlei Guo; Ultrafast dynamics of femtosecond laser-induced periodic surface pattern formation on metals; *Appl. Phys. Lett.* 87, 251914 (2005);
- [39] Shazia Bashir, M. Shahid Rafique, Wolfgang Husinsky; Femtosecond laser-induced sub-wavelength ripples on Al, Si, CaF<sub>2</sub> and CR-39; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 275 (2012) 1–6
- [40] G. D. Tsibidis, M. Barberoglou, P. A. Loukakos, E. Stratakis, C. Fotakis; Dynamics of ripple formation on silicon surfaces by ultrashort laser pulses in subablation conditions; *Physical Review B*, 86, 115316, 2012
- [41] Jürgen Reif, Florenta Costache, Matthias Henyk, Stanislav V. Pandelov; Replies revisited: non-classical morphology at the bottom of femtosecond laser ablation craters in transparent dielectrics; *Applied Surface Science* 197-198 (2002) 891-895
- [42] J. Reif, F. Costache, M. Bestehorn, in: J. Perriere, E. Millon, E. Fogarassy (Eds.), *Recent Advances in Laser Processing of Materials*, Elsevier, Amsterdam, 2006, p. 275 (Chapter 9)
- [43] V. Zorba, L. Persano, D. Pisignano, A. Athanassiou, E. Stratakis, R. Cingolani, P. Tzanetakis, C. Fotakis; Making silicon hydrophobic: wettability control by two-lengthscale simultaneous patterning with femtosecond laser irradiation; *Nanotechnology* 17(13)(2006)3234–3238.
- [44] V. Zorba, E. Stratakis, M. Barberoglou, E. Spanakis, P. Tzanetakis, S.H. Anastasiadis, C. Fotakis; Biomimetic Artificial Surfaces Quantitatively Reproduce the Water Repellency of a Lotus Leaf; *Adv.Mater.* 20 (21) (2008) 4049–4054.
- [45] A.Y. Vorobyev, C.Guo; Laser turns silicon superwicking; *Opt. Express* 18 (7) (2010) 6455–6460.
- [46] R. Blossey; Self-cleaning surfaces — virtual realities; *Nat. Mater.* 2 (May) (2003) 301–306.
- [47] A. Vorobyev, V.Makin, C.Guo; Brighter Light Sources from Black Metal: Significant Increase in Emission Efficiency of Incandescent Light Sources; *Phys. Rev. Lett.* 102 (23) (2009) 234301.
- [48] A. Karabutov, V. Frolov, E. Loubnin, A. Simakin, G. Shafeev; Low-threshold field electron emission of Si micro-tip arrays produced by laser ablation; *Appl. Phys. A* 76 (3) (2003) 413–416.

- [49] V. Zorba, P. Tzanetakis, C. Fotakis, E. Spanakis, E. Stratakis, D.G. Papazoglou, I. Zergioti; Silicon electron emitters fabricated by ultraviolet laser pulses; *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006)
- [50] A. Žukauskas, M. Malinauskas, A. Kadys, G. Gervinskas, G. Seniutinas, S. Kandasamy, S. Juodkazis; Black silicon: substrate for laser 3D micro/nano-polymerization; *Opt. Express* 21 (6) (2013) 6901–6909.
- [51] G. Gervinskas, G. Seniutinas, J.S. Hartley, S. Kandasamy, P. R. Stoddart, N. F. Fahim, S. Juodkazis; Surface-enhanced Raman scattering sensing on black silicon; *Ann. Phys.* 525 (2013) 907–914.
- [52] K. Al-Naimee; Nanostructure formation in Silicon photovoltaic cell surface by femtosecond laser pulses; *Indian J. Sci. Technol.* 3 (3) (2010) 308–310.
- [53] A. Y. Vorobyev, Chunlei Guo; Colorizing metals with femtosecond laser pulses; *Appl. Phys. Lett.* 92, 041914 (2008)
- [54] B. Dusser, Z. Sagan, H. Soder, N. Faure, J. P. Colombier, M. Jourlin, E. Audouard; Controlled nanostructures formation by ultra fast laser pulses for color marking; *Opt. Express* 18 (3) (2010) 2913–2924.

# Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Diese Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Mittweida, den 01.06.2015

Christian Ebner