

# **Reaktive ionengestützte Prozesse für optische Hochleistungsschichten**

Von der Fakultät für Mathematik und Physik  
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Phys. Henrik Ehlers

geboren am 20.02.1971 in Bremen

2008

Referent: Prof. Dr. Wolfgang Ertmer  
Korreferent: Prof. Dr. Eberhard Tiemann  
Tag der Promotion: 17.11.2008

## Kurzzusammenfassung

Optische Dünnschichtsysteme mit ihren immer komplexeren spektralen Charakteristiken sind in der modernen Photonik unverzichtbar. Jedoch führen immer neue Anwendungsfelder neben immer schärferen spektralen Spezifikationen zu gesteigerten Qualitätsanforderungen. Hierbei sind nicht nur die optischen Verluste sondern auch die Stabilität, beispielsweise gegenüber Umwelteinflüssen oder Laserstrahlung, von zentraler Bedeutung. In Vakuumprozessen müssen diese dielektrischen Schichtsysteme aus heutzutage oftmals mehr als 100 Einzelschichten mit Nanometerpräzision realisiert werden. Insbesondere für den Übergangsbereich vom nahen (NIR) zum mittleren infraroten (MIR) Spektralbereich lassen sich verlustarme Dünnschichtsysteme mit konventionellen Verdampfungsprozessen nicht realisieren: Wasser, das von der porösen Mikrostruktur adsorbiert wird, führt aufgrund zahlreicher spektraler Banden zu intolerablen Absorptionsverlusten.

Ionengestützte Beschichtungsprozesse (Ion Assisted Deposition, IAD), bei denen die kondensierenden Schichten mit einem Ionenstrom beaufschlagt werden, ermöglichen eine gezielte Modifikation der Mikrostruktur und Stöchiometrie. Die übergeordnete Zielstellung der Arbeiten lag in der Bereitung eines grundlegenden Prozessverständnisses zukunftsfähiger IAD-Verfahren, die eine hochpräzise Fertigung komplexer Schichtsysteme gesteigerter Qualität ermöglichen.

Als Kernkomponente kam eine End-Hall-Ionenquelle zum Einsatz, die in ihrer Kontamination minimiert und mittels eines entwickelten Faraday-Cup-Messsystems in ihrer Emissionscharakteristik optimiert wurde. Neben einer Parametrisierung der Ionenstromdichte und -energieverteilung ermöglichen die erzielten Resultate eine von einem theoretischen Modell des Neutralisators abgeleitete neuartige Regelung. Auf dieser Grundlage wurde einerseits eine deutliche Verlängerung der Betriebszeit bei einer gleichzeitigen Stabilisierung der Ionenemission erreicht und andererseits eine neue Option zur Abschätzung der Restlebensdauer des Neutralisators eröffnet.

Ein bewertender Vergleich von Beschichtungsmaterialien beinhaltete die Identifikation, Kontrolle und Optimierung der kritischen IAD-Prozessparameter. Beispielsweise konnten durch den Einsatz von Sauerstoffionen sehr hohe Brechungsindizes oxidischer Schichten erzielt werden. Zudem konnte ein sehr großes Potential von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  als hochbrechendes Alternativmaterial unter Beweis gestellt werden. Die Weiterentwicklung eines Prall-Verschleißtests zu einem aussagekräftigen Messverfahren erlaubte einen direkten Nachweis der signifikant gesteigerten mechanischen Schichtstabilität.

Spektralphotometrische in situ Messungen dienten als Basis einer Analyse von Schichtinhomogenitäten, die zu einer Variation des Brechungsindex in Abhängigkeit von der Schichtdicke führen. Mittels Reproduzierbarkeitsstudien an einer MIR-Breitband-Antireflexbeschichtung konnten Aussagen über die spezifische Inhomogenität gewonnen werden.

Die erfolgreiche Herstellung komplexer MIR- und VIS-Schichtsysteme konnte automatisiert und reproduzierbar realisiert werden. Exemplarische MIR-Optiken sind absorptionsarm, thermisch stabil und weisen keine signifikante Vakuum-Luft-Shift auf.

**Schlagerworte:** *dünne Schichten, optische Schichten, Ion Assisted Deposition, IAD, End-Hall-Ionenquelle, Faraday-Cup, Prozessentwicklung, MIR*



## Abstract

Optical thin film multilayers with their increasingly complex spectral characteristics are indispensable in modern photonics. However, new areas of application lead to more enhanced spectral specifications as well as to higher quality requirements. In this context, quality is concerned not only with the optical losses, but also with stability, for example regarding environmental influences or high-intensity laser radiation. Currently, dielectric multilayers are often composed of more than 100 monolayers, and must be produced with nanometer precision using vacuum coating processes. In particular for the near (NIR) to mid infrared (MIR) spectral region, low-loss multilayers cannot be realized using conventional evaporation processes: Water, which is adsorbed by the porous microstructure, leads to intolerable optical losses due to numerous spectral absorption bands.

Ion Assisted Deposition (IAD) processes, in which the condensing layers are exposed to an ion beam, provide the possibility of systematically modifying the microstructure and stoichiometry. In brief, the central goal of this work was to gain a fundamental process understanding of sustainable IAD processes that allow high-precision manufacturing of complex multilayers with increased quality.

An End-Hall ion source was applied as the IAD core component. On the one hand, the contamination emitted by the source was minimized. On the other hand, the ion emission characteristic of the source was optimized by applying a self-developed Faraday cup measurement system. In addition to a parameterization of the ion current density and the energy distribution, the results obtained enable a new regulation, derived from a theoretical model of the neutralizer. On this basis, a significant extension of the operation time and a simultaneous stabilization of the ion emission were achieved. Furthermore, a new option for an estimation of the remaining lifetime of the neutralizer is provided.

An evaluation of the coating materials included the identification, control, and optimization of the critical IAD process parameters. For example, very high refractive indices of oxide layers could be obtained by applying oxygen ions. Also, a high potential of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as an alternative, high-index material was demonstrated. Further development of an impingement wear test to become a reliable measurement procedure allowed for direct proof of the significantly increased mechanical layer stability.

Spectrophotometric in situ measurements served as a basis for the analysis of layer inhomogeneities, which results in a variation of the refractive index as a function of the layer thickness. Conclusions about the specific inhomogeneity could be reached by reproducibility studies on an MIR broadband anti-reflective coating.

The successful production of complex MIR and VIS multilayers could be demonstrated in an automated process with high reproducibility. Exemplary MIR filters are low-loss, thermally stable, and exhibit no significant vacuum-to-air-shift.

**Keywords:** *thin films, optical coatings, ion assisted deposition, IAD, End-Hall ion source, Faraday cup, process development, MIR*



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen des IAD-Prozesses</b>	<b>7</b>
2.1	Mikrostruktur und Eigenschaften dünner Schichten aus PVD-Prozessen . . . . .	8
2.2	Modifikation des Schichtwachstums durch Ionenstützung . . . . .	10
<b>3</b>	<b>End-Hall-Ionenquelle: Theorie und Ergebnisse</b>	<b>17</b>
3.1	Ionenquellen für optische Dünnschichtprozesse . . . . .	18
3.1.1	Ionenquellen mit Extraktionsgitter . . . . .	18
3.1.2	Gitterlose Ionenquellen . . . . .	19
3.1.3	Die Ionenquelle Denton CC-105 . . . . .	22
3.2	Optimierung der Ionenquelle: Minimierung der Kontamination . . . . .	24
3.3	Faraday-Cup Messungen zum Betriebsverhalten der Ionenquelle . . . . .	28
3.3.1	Experimenteller Aufbau und Automatisierung . . . . .	29
3.3.2	Parameterfelder . . . . .	33
3.3.3	Langzeitstabilität . . . . .	36
3.4	Einfluss des Neutralisators auf die Ionenquelle . . . . .	40
3.4.1	Theoretisches Modell des Filaments . . . . .	40
3.4.2	Vergleich von Theorie und Praxis . . . . .	44
3.4.2.1	Materialkonstanten und Randbedingungen . . . . .	44
3.4.2.2	Experimentelle Ergebnisse . . . . .	47
3.4.3	Implementierung des theoretischen Modells in eine automatisierte Steuerung der Ionenquelle . . . . .	55
3.5	Einfluss des Netzteils auf das Betriebsverhalten der Ionenquelle . . . . .	58
<b>4</b>	<b>Experimentelle Basis der Prozessentwicklung</b>	<b>63</b>
4.1	Beschichtungsanlage . . . . .	63
4.2	Charakterisierungsverfahren . . . . .	63
4.2.1	Spektralphotometrie (UV, VIS und FIR) . . . . .	64
4.2.1.1	UV/VIS/NIR . . . . .	64
4.2.1.2	FIR . . . . .	65
4.2.1.3	VUV . . . . .	65

4.2.2	Laserkalorimetrische Absorptionsmessung . . . . .	65
4.2.3	Hochpräzise R- und T-Messung . . . . .	66
4.2.4	Streulichtmessung . . . . .	66
4.2.5	Thermische Stabilität, „Shift-Messung“ . . . . .	66
4.2.6	Laserinduzierte Zerstörschwelle (LIDT) . . . . .	66
4.2.7	Mechanische Schichteigenschaften und Umweltresistenz . . . . .	66
4.2.7.1	Optimierung eines Prall-Verschleißtests . . . . .	67
4.2.7.2	Abriebtest . . . . .	76
4.2.8	Ergänzende experimentelle Methoden . . . . .	77
<b>5</b>	<b>In situ IAD-Prozessanalyse und -kontrolle</b>	<b>79</b>
5.1	Grundlagen . . . . .	79
5.2	Experimenteller Aufbau . . . . .	79
5.3	Experimentelle Ergebnisse der in situ Messungen . . . . .	82
5.3.1	Prozessanalyse: Vakuum-Luft-Shift, Aufwuchsverhalten und Inhomogenitäten . . . . .	83
5.3.2	Prozesskontrolle: Hochpräzise Schichtdickenkontrolle . . . . .	85
5.4	Brechungsindex-Inhomogenitäten: Theorie und Praxis . . . . .	87
<b>6</b>	<b>Beschichtungsmaterialien im IAD-Prozess: experimentelle Ergebnisse</b>	<b>101</b>
6.1	Schichteigenschaften: Überblick . . . . .	101
6.2	Oxidische Materialien . . . . .	108
6.2.1	TiO <sub>2</sub> . . . . .	108
6.2.2	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	114
6.2.3	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	116
6.2.4	SiO <sub>2</sub> . . . . .	118
6.2.5	Oxidische Materialgemische . . . . .	119
6.3	Fluoridische Materialien . . . . .	121
6.3.1	Alternatives Prozesskonzept: gepulste Ionenbeaufschlagung („pulsed IAD“) . . . . .	123
6.3.2	MgF <sub>2</sub> . . . . .	123
6.3.3	LaF <sub>3</sub> . . . . .	124
6.4	Vergleich der Beschichtungsmaterialien . . . . .	127
6.4.1	Optische Eigenschaften . . . . .	127
6.4.2	Mechanische Eigenschaften . . . . .	130
<b>7</b>	<b>Schichtsysteme</b>	<b>131</b>
7.1	Schichtsysteme für den sichtbaren und NIR Spektralbereich . . . . .	131
7.1.1	Breitband-Antireflexbeschichtungen . . . . .	132
7.1.1.1	Designentwicklung und Designstabilität . . . . .	132
7.1.1.2	Experimentelle Ergebnisse . . . . .	140

7.1.2 Präzisions- und Laseroptik . . . . .	143
7.2 NIR-/MIR-Schichtsysteme . . . . .	145
7.2.1 (Breitband-)Antireflexbeschichtungen . . . . .	146
7.2.2 Hochreflektierende Laserspiegel . . . . .	150
7.2.3 Kantenfilter . . . . .	153
<b>8 Zusammenfassung</b>	<b>157</b>
<b>9 Ausblick</b>	<b>161</b>
<b>A Anhang: Impulsübertrag als zentraler IAD-Parameter</b>	<b>163</b>
<b>B Anhang: Ionentransport in der End-Hall-Quelle</b>	<b>167</b>
<b>C Anhang: XRD-Messungen an TiO<sub>2</sub>-Einzelschichten</b>	<b>171</b>
<b>D Anhang: Symbole und Abkürzungen</b>	<b>175</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>179</b>
<b>Lebenslauf</b>	<b>205</b>
<b>Danksagung</b>	<b>206</b>



# 1 Einleitung

Optische Dünnschichtsysteme zählen zu den klassischen und unverzichtbaren Wegbereitern der modernen Photonik. Dielektrische Mehrschichtsysteme unterschiedlichster Materialien, deren dünnste Schichten eine Dicke von nur wenigen Nanometern aufweisen und deren Schichtanzahl heutzutage oftmals 100 übersteigt, müssen mit Nanometerpräzision realisiert werden. In der - im Vergleich zu der Historie dünner Schichten jungen - Terminologie der Photonischen Kristalle bilden dielektrische Schichtsysteme die Klasse der eindimensionalen Photonischen Kristalle und stehen damit im Zentrum weltweiter Forschungsaktivitäten.

Mit dem unaufhaltsamen Vordringen der Photonik in immer neue wissenschaftliche und technologische Bereiche ergeben sich zwangsläufig steigende Anforderungen an die Leistungsprofile und die Güte optischer Komponenten. Insbesondere bei den optischen Schichtsystemen, die letztendlich die Funktion der Optiken bestimmen, ist ein Trend hin zu komplexeren spektralen Charakteristiken bei gleichzeitig erhöhtem Qualitätsniveau zu verzeichnen.

Die aktuellen Forderungen an die Qualität der Schichtsysteme betreffen nicht nur die optischen Verluste, sondern auch ihre Stabilität sowohl gegenüber chemischen und mechanischen Umwelteinflüssen in der Anwendung als auch unter der Einwirkung von Strahlung höchster Intensität, wie sie mit modernen Laserkonzepten bei verschiedensten Wellenlängen erzeugt werden kann. Neben diesen primären Spezifikationen sind in Zukunft weitere materialtechnische Randbedingungen für die Optiken zu berücksichtigen: Zunehmend kommen in der Präzisionsoptik kostengünstige und gut formbare optische Kunststoffe zur Anwendung, die während der Beschichtung nur geringen Prozesstemperaturen ausgesetzt werden dürfen. Ein weiteres Beispiel stellen oftmals hochempfindliche, beispielsweise periodisch gepolte, Kristallmaterialien dar, die in der modernen Lasertechnik als aktive Komponenten zur Frequenzvervielfachung oder zur Generierung von Summen- und Differenzfrequenzen eingesetzt werden.

Unter diesen Randbedingungen müssen flexible Herstellungsverfahren entwickelt werden, die eine Realisierung von Schichtsystemen mit komplexesten optischen Transferfunktionen ermöglichen. Aus dem stetig steigenden Diversifizierungsgrad der Optiken folgt zudem die Notwendigkeit einer deutlichen Verkürzung der Produktionszyklen von optischen Schichtsystemen, die gegenwärtig noch eine Vielzahl von Iterationsschritten bis zur Erstellung der spezifikationsgerechten Optik umfassen. Insgesamt ergeben sich höchste Ansprüche an die Leistungsfähigkeit und Stabilität der Beschichtungsprozesse, die nur durch eine neuartige Kombination optimal abgestimmter Komponenten und Parameter mit zuverlässigen in situ Prozesskontrollverfahren erfüllt werden können.

Diese Herausforderung wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit aufgegriffen: Übergeordnete

---

Zielstellung ist es, über ein grundlegendes Prozessverständnis zukunftsfähige Verfahren auf der Basis ionengestützter Beschichtungsprozesse zur Verfügung zu stellen. Angestrebt wird die Bereitstellung einer neuen physikalischen und technischen Grundlage für die erfolgreiche Entwicklung zukunftsorientierter optischer Komponenten, die dringend in vielen Technologiebereichen benötigt werden. In ihrer thematischen Einordnung bewegt sich die optische Dünnschichttechnologie im Spannungsfeld der Schwerpunkte Optik, Festkörperphysik und Plasmaphysik. So müssen beispielsweise Abhängigkeiten in den optischen und nicht-optischen Eigenschaften der kondensierenden Schichten aufgeklärt werden oder Ionenquellen hinsichtlich ihres Emissionsvermögens optimiert werden.

Ausgangspunkt für die vorgestellten Forschungsarbeiten sind die ionengestützten Vakuumbeschichtungsprozesse (**Ion Assisted Deposition, IAD**), die eine gezielte Modifikation der Mikrostruktur und der Stöchiometrie der kondensierenden optischen Funktionsschicht ermöglichen. Hierzu wird die wachsende Schicht mit einem Ionenstrom hoher Dichte und moderater Ionenenergie beaufschlagt. Die Wechselwirkung mit den Ionen führt zu einer erheblichen Erhöhung der Beweglichkeit der angelagerten Schichtmoleküle, die so jeweils die energetisch günstigsten Positionen auf der wachsenden Schicht einnehmen können. Damit verbunden sind eine Kompaktifizierung der Schichtstruktur sowie eine Erhöhung des Brechungsindex und der mechanischen Stabilität der Schichten. Eine weitere Komponente, die zur Verdichtung der Schichtstruktur beiträgt, wird den bindungsselektiven Abstäubungseffekten des Ionenprozesses zugeschrieben: Die Ionenunterstützung kann hier als ordnender Prozess begriffen werden, der fest gebundene Moleküle im Schichtverbund belässt, während energetisch ungünstig positionierte Admoleküle bevorzugt abgestäubt werden. Eine Verbesserung der Stöchiometrie kann in vielen Fällen zusätzlich durch die Verwendung reaktiver Ionen erreicht werden. Hinsichtlich der Beschichtung temperaturempfindlicher Kristallmaterialien und Kunststoffe kann der Energieeintrag durch die Ionenstützung zudem einen Verzicht auf die im konventionellen Prozess benötigte separate Heizung ermöglichen, woraus deutlich niedrigere Prozesstemperaturen resultieren.

Über die direkte Beeinflussung der Schichtstruktur eröffnet die Ionenstützung eine Möglichkeit, Schichten mit geringster Absorption insbesondere für den Übergangsbereich vom nahen (NIR) zum mittleren infraroten (MIR) Spektralbereich zu realisieren: Die mikrostrukturellen Defekte und Hohlräume konventioneller Beschichtungen mit geringer Packungsdichte adsorbieren in atmosphärischer Umgebung vornehmlich Wasser, das im Schichtverbund durch seine zahlreichen spektralen Banden das Absorptionsverhalten optischer Funktionsschichten in dem betrachteten Wellenlängenbereich dominiert. Ionengestützt hergestellte Schichtsysteme weisen demgegenüber aufgrund der höheren Packungsdichte wesentlich weniger Hohlräume auf, die zur Wasseraufnahme beitragen können. Mithin sind der Wasseranteil und somit auch die optische Absorption in solchen Schichtsystemen erheblich verringert. Durch eine Optimierung der Prozessparameter mit gleichzeitiger gezielter Materialauswahl sollte das Adsorptionsvermögen der betrachteten Schichten nahezu vollständig unterdrückt und so Absorptionswerte im Bereich der intrinsischen Absorptionsmechanismen erreicht werden können. Die Bearbeitung dieser Thematik bildet eine wesentliche

Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit.

Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die wesentlichen der im Rahmen der Arbeiten intensiv betrachteten Themenfelder gegeben, wobei diese Punkte zugleich die thematische Gliederung der Arbeit verdeutlichen.

- Der wissenschaftliche Zugang zu der angestrebten Prozessentwicklung setzt ein fundamentales physikalisches Prozessverständnis voraus. Daher wird nach einer Vorstellung des Prozesskonzeptes in Kapitel 2 einleitend die Analyse der grundlegenden Wechselwirkungsmechanismen im Schichtwachstum des ionengestützten Beschichtungsprozesses behandelt.
- Innerhalb des Prozesses ist die Ionenquelle als Kernkomponente zu betrachten, deren Beherrschbarkeit sowie das plasmaphysikalische Verständnis ihrer Emissionscharakteristik von elementarer Wichtigkeit sind. Nur auf dieser Basis ist eine stabile Prozessführung unter der gezielten und reproduzierbaren Ausnutzung eines weiten Parameterfeldes möglich. In Kapitel 3 folgt somit eine umfassende theoretische und experimentelle Charakterisierung der Ionenquelle, die in einer Optimierung der Betriebsparameter mündet. Ausgehend von einer Definition der Anforderungen an die verwendete Quelle werden hierbei zunächst die Kontamination durch die Ionenquelle minimiert, die Parameterabhängigkeiten der Quellenemission aufgeklärt und schließlich die Langzeitstabilität der Emissionscharakteristik erhöht. Im Zentrum der experimentellen Arbeiten steht an dieser Stelle die Plasmaanalytik mittels Faraday-Cup-Messungen, die eine Aufnahme energieaufgelöster Ionenspektren ermöglicht. Von theoretischer Seite wird der Einfluss des Neutralisators auf die Emission der Ionenquelle untersucht. Eine Rückführung der für die Filamentemission elementaren Temperaturen und Materialparameter auf messbare Strom- und Spannungswerte ermöglicht letztendlich den Aufbau einer automatisierten stabilisierenden Regelung.
- Von den zur Verfügung stehenden Charakterisierungsmethoden für die optischen und mikrostrukturellen Eigenschaften der dünnen Schichten hängt der Erfolg einer Prozessentwicklung in starkem Maße ab. Hierbei kann gegenwärtig auf eine Vielzahl international genormter Messverfahren zurückgegriffen werden. Im Fall der Bestimmung der mechanischen Stabilität ist ein anwendungsnahes Charakterisierungsverfahren, das quantitative Ergebnisse liefert, zu bevorzugen. Vor diesem Hintergrund beinhaltet das in Kapitel 4 behandelte dritte Themenfeld neben einer Vorstellung der experimentellen Basis des Beschichtungsprozesses und der eingesetzten optischen Charakterisierungsverfahren die Entwicklung einer angepassten Testmethode zur Bestimmung der mechanischen Stabilität der dünnen Schichten und Schichtsysteme. Über die Messung der mechanischen Stabilität wird ein direkter experimenteller Zugang zu dem Einfluss der Ionenstützung auf das Schichtgefüge ermöglicht.
- Als Werkzeug der Prozessoptimierung ist die Bestimmung der mechanischen Stabilität von großem Nutzen. Für ein tieferes physikalisches Verständnis des Schichtwachstums muss diese Methodik jedoch durch weitergehende Untersuchungen ergänzt werden. Von besonderem

---

Interesse ist in diesem Kontext die Aufklärung der Abhängigkeiten der optischen von den mikrostrukturellen Eigenschaften des Schichtgefüges. Dieser Thematik widmet sich Kapitel 5, dessen Ausgangspunkt in situ Analysen des ionengestützten Prozesses bilden, die mittels spektral breitbandiger Transmissionsmessungen direkt am zu beschichtenden Substrat durchgeführt werden. Neben Untersuchungen zu den Veränderungen der spektralen Charakteristik der Schichtsysteme bei dem Übergang von Vakuum- zu Atmosphärenbedingungen („Vakuum-Luft-Shift“) steht hierbei das Aufwuchsverhalten der Schichtmaterialien im Vordergrund. Diese Arbeiten führen letztendlich zu einer Modellierung von Inhomogenitäten im Schichtwachstum, die sich in Brechungsindexinhomogenitäten umsetzen. In diesem Kontext werden Theorie und Praxis anhand von exemplarischen in situ Messungen in Beziehung gesetzt.

- In der modernen optischen Dünnschichttechnik steht eine Vielzahl an Beschichtungsmaterialien zur Verfügung, so dass sich die bisherigen Kapitel auf kritische und aussagekräftige Beispiele beschränken mussten. Die Zielstellung dieser Arbeit beinhaltet jedoch zwangsläufig einerseits einen bewertenden Materialvergleich und andererseits die Qualifizierung möglicher Alternativmaterialien. Auf der bisher betrachteten grundlegenden Prozessentwicklung aufsetzend, stellt sich Kapitel 6 dieser Herausforderung mit experimentellen Arbeiten zu hauptsächlich oxidischen Beschichtungsmaterialien für ionengestützte Prozesse. Materialspezifisch werden erzielte optische und nicht-optische Eigenschaften der Schichten vorgestellt, wobei der mittlere infrarote Spektralbereich hinsichtlich der Wasser- und Absorptionsfreiheit eine hervorgehobene Position einnimmt. Neben einer materialabhängigen Identifizierung, Optimierung und Kontrolle der fundamentalen und relevanten Prozessparameter werden die Materialeigenschaften vergleichend gegenübergestellt. Hinsichtlich der Qualifizierung von Alternativmaterialien liegt der Schwerpunkt neben der Untersuchung von drei oxidischen Materialgemischen auf dem Material Niobpentoxid. In Zerstäubungsprozessen (Sputtern) ist Niobpentoxid ein gängiges Schichtmaterial, jedoch konnte es sich in thermischen Verdampfungsprozessen bisher nicht mit der erforderlichen Schichtqualität durchsetzen.
- Die Motivation der durchgeführten wissenschaftlichen Untersuchungen liegt in der Bereitstellung einer belastbaren Basis für die Herstellung komplexer optischer Filter für Wissenschaft und Technik. Folglich lässt sich der Erfolg der Arbeiten nur an realen Beispielen von Dünnschichtfiltern für konkrete Anwendungen demonstrieren. Deshalb ist das abschließende Kapitel 7 als Synthese der vorgehenden Themenfelder konzipiert: Es dokumentiert die Herstellung und Optimierung praxisgerechter Schichtsysteme mit verfeinerter optischer Güte unter Einsatz neuer Prozesskontrollstrategien sowie angepasster Designs. Der betrachtete Wellenlängenbereich umfasst hierbei einerseits den sichtbaren und nahen infraroten sowie andererseits den vorrangig untersuchten mittleren infraroten Spektralbereich. Neben ausgewählten Optiken aus den Bereichen der Präzisions- und Laseroptik werden zugeordnete Aspekte der Designentwicklung beispielhaft für Breitband-Antireflexbeschichtungen vorgestellt.

Einen Überblick über die erzielten Ergebnisse und Erfolge bietet die sich an die thematischen Kapitel anschließende Zusammenfassung. Des Weiteren haben sich während der Arbeiten einige aussichtsreiche Anknüpfungspunkte für weiterführende Forschungsansätze ergeben, so dass dem Ausblick am Ende dieser Arbeit ein eigener Abschnitt gewidmet wird.



## 2 Grundlagen des IAD-Prozesses

In ihrer bisherigen Entwicklung kann die Produktion von Beschichtungen für die Optik eine gleichermaßen umfang- wie erfolgreiche technische Historie aufweisen. Im Jahr 1852 wurde von W. R. Grove ein Materialniederschlag auf einer polierten Silberoberfläche beschrieben, der in einer Gasentladungsapparatur auftrat [1]. Unter der Bezeichnung „Sputtern“ („Zerstäuben“) wird der zugrundeliegende Effekt dieser Entdeckung bis heute eingesetzt. M. Faraday verdampfte 1857 Golddrähte mittels hoher Ströme explosionsartig in unterschiedlichen Gasatmosphären, um die Eigenschaften feinsten Goldpartikel zu studieren [2]. Jedoch untersuchte er ebenso die optischen Eigenschaften der beobachteten dünnen Goldschichten. Von einem ersten Einsatz einer elektrischen Entladung im Vakuum mit dem Ziel der Produktion optischer Funktionsschichten berichtete A.W. Wright 1877 [3]. Bereits im Jahr 1884 beantragte T. A. Edison ein Patent, das einen auf dem thermischen Verdampfen mittels Widerstandsheizung im Vakuum basierenden Beschichtungsprozess beschreibt und im Jahr 1894 erteilt wurde [4]. Während diese Idee von Edison persönlich jedoch nicht experimentell weiterverfolgt wurde, dokumentierten in den folgenden Jahrzehnten eine Vielzahl an Publikationen die Realisierung zunächst der ersten einzelnen optischen Funktionsschichten und später der immer komplexeren Mehrschichtsysteme [5, 6].

Erste Ideen des technischen Einsatzes von Ionen zu einer positiven Beeinflussung des Schichtwachstums kamen nach 1960 auf. Im Jahr 1967 wurde ein Patent erteilt, welches ein System beschreibt, bei dem eine negative Biasspannung positiv geladenen Ionen auf die Substrate beschleunigt [7]. Diese Technik wurde zu dem Ion-Plating-Verfahren weiterentwickelt, das in der optischen Dünnschichtindustrie seine Verbreitung in unterschiedlichen Modifikationen fand [8–10]. Zu bemerken ist, dass im Ion-Plating-Prozess die Ionen zum Großteil aus einer Aktivierung des verdampften Beschichtungsmaterials resultieren.

Es folgte die Entwicklung des auf separaten Ionenquellen basierenden ionengestützten Beschichtens, die sich als fließender Übergang aus reaktiven Prozessen mit aktivierten (ionisierten) Prozessgasen interpretieren lässt. Diese Ionisierung wurde bereits im Jahr 1957 in der Schweiz für Dünnschichtprozesse patentiert [11] (US-Patent 1960 [12]) und in den folgenden Jahren in Form von Entladungskolben aus Glas technisch umgesetzt [13, 14]. Gegen Ende der siebziger Jahre wurden Ionenquellentypen, die zunächst für Sputterprozesse sowie für die Ionenimplantation in der Halbleiterindustrie entwickelt worden waren, in ionengestützte Beschichtungsprozesse transferiert [15–17]. In Folge des weiteren Fortschritts wurde beispielsweise im Jahr 1982 eine Kaufman-Quelle (vergl. Abschn. 3.1.1) eingesetzt, um mit Argon- und Sauerstoffionen (ca. 300 eV) Titan- sowie Siliziumdioxidschichten zu stützen [18]. Neben einer Erhöhung der Brechungsindizes wurde

hierbei bereits von einem reduzierten Wassereinbau in der Schichtstruktur berichtet.

Bei der Entwicklung von optischen Interferenzfiltern für den von stark ausgeprägten Absorptionsbanden des Wassers sowie chemisorbierter OH-Gruppen gekennzeichneten Übergangsbereich vom nahen (NIR) zum mittleren infraroten (MIR) Spektralbereich (Wellenlänge um 3  $\mu\text{m}$ ) stellt die Realisierung einer wasserfreien Schichtmatrix die vornehmliche Herausforderung dar. Dielektrische Schichten, die in konventionellen thermischen Verdampfungsverfahren aufgebracht werden, weisen eine poröse Mikrostruktur auf, in deren Hohlräumen sich Wasser einlagert. Ionengestützte Beschichtungsprozesse führen in der Regel über eine Verdichtung des Schichtmaterials zu einer erheblich gesteigerten optischen und mechanischen Qualität der hergestellten Schichten. In den folgenden beiden Abschnitten werden die Grundlagen dieser Mikrostrukturbildung sowie der Wechselwirkung der Ionen mit den Schichtbildungsprozessen kurz skizziert, um die Basis der entwickelten Ionenprozesse darzustellen.

### 2.1 Mikrostruktur und Eigenschaften dünner Schichten aus PVD-Prozessen

Konventionelle thermische Beschichtungsprozesse führen zu einer porösen Schichtmikrostruktur, in der Abschattungseffekte ein charakteristisches kolumnares Wachstum induzieren. Im Allgemeinen ist diese Mikrostruktur unerwünscht, da sie eine Reihe von Nachteilen mit sich bringt: Optische Inhomogenitäten und eine mangelnde Reproduzierbarkeit, eine verminderte mechanische Stabilität sowie der bereits erwähnte Wassereinbau sind hierbei an erster Stelle zu nennen. Dagegen liegt das technische Ziel bei der Herstellung dünner optischer Funktionsschichten in der Realisierung homogener, amorpher Schichten, die im Idealfall weder Mikrokristallite noch Hohlräume aufweisen. Nur in Einzelfällen wird die kolumnare Mikrostruktur heutzutage spezifisch eingestellt und damit gezielt genutzt, beispielsweise mit dem Ziel einer zusätzlichen Funktionalität in Form hydrophober Oberflächen [19], für Anwendungen in der Sensortechnik [20] oder auch für poröse breitbandige Antireflexbeschichtungen [21]. Ein weiteres Beispiel stellen zickzack- oder schraubenartige Ausprägungen der Säulenstruktur im Nano- und Mikrometermaßstab dar [22], die für doppelbrechende Schichten [23] oder für Beschichtungen mit einer erniedrigten thermischen Leitfähigkeit genutzt werden [24].

Die thermische Verdampfung im Vakuum stellt eine Prozessvorstufe der im Rahmen der vorliegenden Arbeit betrachteten ionengestützten Beschichtungsprozesse dar, so dass im Folgenden kurz auf die physikalischen Grundlagen der Verdampfung, der Kondensation sowie der Schichtbildung eingegangen wird. Unter der Bezeichnung Hertz-Knudsen-Gleichung ist eine theoretische Beschreibung der Verdampfungsrate bekannt geworden, die auf frühe Arbeiten von H. Hertz [25] und M. Knudsen [26] zurückgeht und maßgeblich von der Differenz des (stark temperaturabhängigen) Sättigungsdampfdruckes  $p^*$  und des Partialdruckes  $p$  des Verdampfungsgutes abhängt [27]:

$$\frac{dN_e}{A_e dt} = \alpha_e \frac{p^* - p}{\sqrt{2\pi m_A k_B T}}, \quad (2.1)$$

hierbei bezeichnen  $dN_e/dt$  die Anzahl der pro Zeiteinheit verdampften Atome (oder Moleküle),  $A_e$  die Oberfläche der Verdampferquelle und  $\alpha_e$  einen Verdampfungskoeffizienten, der von dem zu verdampfenden Material sowie dessen Oberflächenbeschaffenheit abhängt und im Allgemeinen Werte zwischen 0 und 1 annimmt. Des Weiteren gehen die Masse  $m_A$  der Atome (Moleküle), die Boltzmann-Konstante  $k_B$  und die Temperatur  $T$  in die Berechnung ein. Entsprechend der kinetischen Herkunft des Verdampfungsvorganges folgt die theoretische Formulierung der Temperaturabhängigkeit des Sättigungsdampfdruckes aus der Boltzmann-Statistik:

$$p^* = p_0 e^{-\frac{L_0}{k_B T}}, \quad (2.2)$$

mit  $p_0$ =konstant und  $L_0$ : latente Verdampfungswärme pro Atom bzw. Molekül [28]. In der Praxis können die Dampfdruckkurven der meisten Beschichtungsmaterialien detaillierten Tabellenwerken und Datenblättern entnommen werden, z. B. [29, 30].

Soll es auf den Substraten zu einem Schichtwachstum durch Kondensation kommen, so muss dort der Partialdruck des Schichtmaterials über dem Sättigungsdampfdruck liegen, damit die Adsorptionsvorgänge gegenüber den Desorptionsvorgängen überwiegen. Der initiale Kondensationsvorgang, das heißt die Keimbildung, wurde in der Literatur intensiv untersucht [31–33]. Hierbei lassen sich unterschiedliche Wachstumsmoden definieren, die auf den Wechselwirkungen der kondensierenden Adatome untereinander sowie denen mit der Substratoberfläche basieren. Diese Moden führen zu zwei Grenzfällen: Im Fall des Schichtwachstums liegt die Stärke der Wechselwirkung zwischen den Substratatomen und den kondensierenden Atomen deutlich über jener der Wechselwirkung der Adatome untereinander. Es kommt zu einem sukzessiven Schichtaufbau, bei dem die nächste Subschicht erst zu wachsen beginnt, wenn die vorhergehende Subschicht abgeschlossen ist. Den zweiten Grenzfall bildet das Inselwachstum, das beobachtet werden kann, wenn die Stärke der Wechselwirkung der Adatome untereinander größer als die der Wechselwirkung der Adatome mit den Substratatomen ist. In diesem Fall bilden sich lokale Cluster, welche die Keime für eine dreidimensional ausgeprägte Mikrostruktur darstellen. Es ist zu bemerken, dass die Beschaffenheit der Substratoberfläche sowie ihre Reinheit einen großen Einfluss auf diese Keimbildung haben.

Eine systematische Untersuchung der bei der Kondensation dünner Schichten im Vakuum auftretenden dreidimensionalen Mikrostruktureffekte begann im Jahr 1969 zunächst empirisch mit der Aufstellung eines einfachen Zonenmodells, das in Abhängigkeit von dem Verhältnis aus der Substrattemperatur  $T_s$  und dem Schmelzpunkt  $T_m$  des schichtbildenden Materials drei charakteristische Zonen aufweist [34]:

- In der **Zone I** ( $\frac{T_s}{T_m} < 0,22$  bis  $0,26$  für Oxide) dominieren kegelförmige Kristallite, deren Spitzen sich bei einer geringen Oberflächenbeweglichkeit aus einzelnen Keimen entwickelt haben und deren Durchmesser mit zunehmender Höhe ansteigt. Mit zunehmender Substrattemperatur kann ein Größenzuwachs dieser Kegel beobachtet werden, die zu einer großen Oberflächenrauigkeit führen. Insgesamt zeigt sich eine sehr poröse Struktur mit Hohlräumen zwischen den einzelnen Kristalliten, so dass die Dichte der Schicht unter der der massiven Festkörperstruktur liegt. Hierbei hat die Struktur der Substratoberfläche einen entschei-

den Einfluss auf die Keimbildung und damit auf die Größe sowie die Verteilung der einzelnen Kristallite. Defekte der Substratoberfläche oder Verunreinigungen können sich zu kegelförmigen Defekten („nodular defects“) auswachsen, deren Größe die der regulären Kristallite deutlich übersteigt [35].

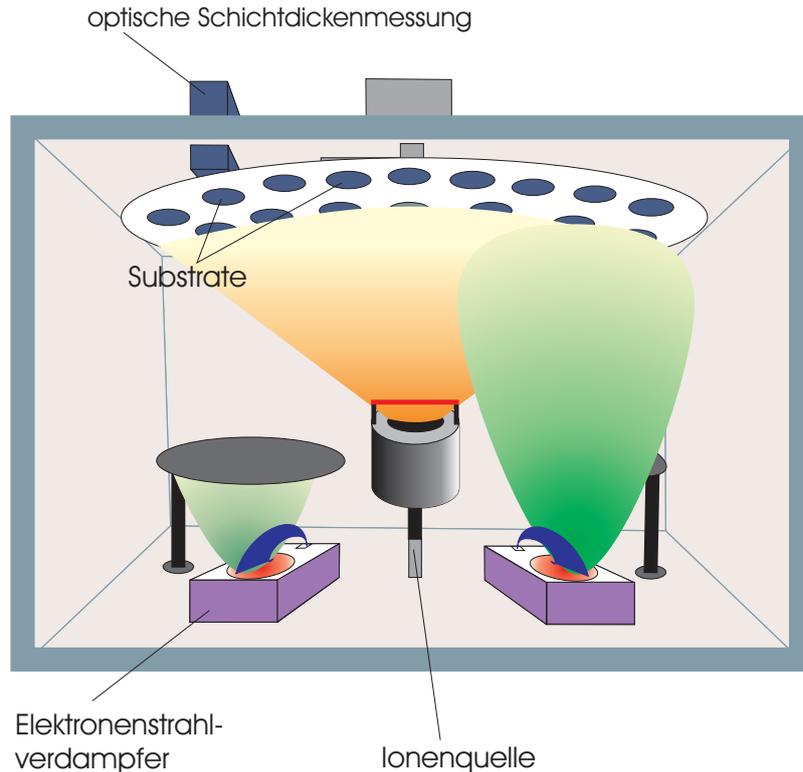
- Mit dem Übergang zur **Zone II** ( $0,22$  bis  $0,26 < \frac{T_s}{T_m} < 0,45$  bis  $0,5$  für Oxide) erreichen die Adatome/ Admoleküle eine Oberflächenbeweglichkeit, die zu einem engen säulenartigen Wachstum mit einer gesteigerten Packungsdichte führt. Hieraus resultiert zudem eine deutliche Abnahme der Oberflächenrauigkeit. Mit steigender Temperatur  $T_s$  wächst der Durchmesser der beobachteten Säulen.
- Bei der Ausbildung der **Zone III** ( $\frac{T_s}{T_m} > 0,45$  bis  $0,5$ ) verliert die Oberflächendiffusion ihre zentrale Bedeutung, an ihrer Stelle bestimmt die Volumendiffusion die entstehende Gefügestruktur. Es kommt zu einer Rekristallisation des Gefüges mit dicht gepackten, voneinander abgegrenzten Kristalliten.

Diese unterschiedlichen im Nanometerbereich liegenden Mikrostrukturen haben nicht nur einen signifikanten Einfluss auf die optischen Eigenschaften der dünnen Schichten, sondern sie bestimmen ebenso deren mechanisches Verhalten, insbesondere die mechanische Stabilität und damit die Umweltresistenz. Nachdem sich die Strukturmodelle anfangs auf Empirie stützten, wurden im Folgenden Modelle entwickelt, die in Computersimulationen das Wachstum der vorgestellten Zonen reproduzieren konnten [36–39]. Hierbei wurden durch die simulierten Abschattungseffekte auch die von einzelnen Keimen ausgehenden kegelförmigen Defekte nachgebildet [40]. Als Folge der weiteren Entwicklung der Computertechnik konnten die anfänglichen zweidimensionalen Ansätze durch komplexe dreidimensionale Monte Carlo Simulationen ergänzt werden [41, 42].

In der technischen Praxis resultiert aus der beschriebenen Temperaturabhängigkeit der Mikrostruktur der in thermischen Verdampfungsprozessen hergestellten dünnen optischen Funktionsschichten das Erfordernis einer Substratheizung, wobei die Substrattemperaturen im Allgemeinen im Bereich von  $300\text{ °C}$  liegen. Die Notwendigkeit einer Substratheizung bringt jedoch eine Reihe von Nachteilen mit sich: Durch die Aufheiz- und Abkühlphasen verlängert sich die Prozesszeit deutlich, was es vor allem aus ökonomischer Sicht zu vermeiden gilt. Zudem können mit diesen Prozessvarianten keine temperaturempfindlichen Substratmaterialien, wie z. B. Kunststoffe, beschichtet werden.

## 2.2 Modifikation des Schichtwachstums durch Ionenstützung

In Abbildung 2.1 ist das grundlegende Prinzip des im Zentrum dieser Arbeit stehenden Verfahrens der ionengestützten Beschichtung (**Ion Assisted Deposition, IAD**) dargestellt. Eine Ionenquelle überlagert den kondensierenden Admolekülen einen Strahl von niederenergetischen inerten oder reaktiven Ionen und führt somit zu einem zusätzlichen Energieeintrag in die wachsende Schicht,



**Abbildung 2.1:** Schematischer Aufbau einer Beschichtungsanlage für das ionengestützte Beschichten (IAD) von Optiken.

der kompaktere Schichtstrukturen zur Folge hat. Auf diese Weise kann beispielsweise der bereits beschriebenen Wassereinlagerung in den mikrostrukturellen Hohlräumen der Schichten entgegengewirkt werden, welche aufgrund der im nahen und mittleren infraroten Spektralbereich vorhandenen  $\text{H}_2\text{O}$ -Absorptionsbanden die Verluste der zu entwickelnden NIR-/ MIR-Optiken drastisch erhöht sowie deren Leistungsverträglichkeit entsprechend erniedrigt.

Analog zu den empirischen Untersuchungen an dünnen Schichten aus thermischen Verdampfungsprozessen, die zu der Aufstellung des vorgestellten Zonenmodells führten, bildeten Analysen der Schichten aus ersten Ionenprozessen die Grundlagen einer Erweiterung des Zonenmodells. Zunächst untersuchte J. A. Thornton den Einfluss des Gasdruckes als weiteren zentralen Parameter in einem Sputter-Prozess<sup>1</sup> und identifizierte hierbei eine Übergangszone zwischen den Zonen I und II, der er den Namen „Zone T“ (Transition Zone) gab [43]. Diese Zone T zeichnet sich durch „fasrige“ Kristallite unterschiedlicher Größen sowie räumlicher Orientierung aus, die gegenüber der Zone I zu einer deutlich erhöhten Packungsdichte bei einer verringerten Oberflächenrauigkeit führen. Durch eine Erhöhung des Energieeintrages in die wachsende Schicht lässt sich die Ausbildung der Zone T zu geringeren  $\frac{T_s}{T_m}$ -Werten verschieben, was durch umfangreiche Untersuchungen

<sup>1</sup>Bei dem verwendeten DC-Sputtern mit einer Entladungsspannung zwischen 500 V und 1000 V hat der Druck sowohl einen Einfluss auf die kinetische Energie der Adatome als auch auf den Energieeintrag durch Ar-Ionen in die wachsende Schicht.

für unterschiedliche Prozessvarianten belegt wurde [39, 44, 45] und den grundlegenden Wirkmechanismus des IAD-Prozesses verdeutlicht.

Zu einer detaillierten Analyse der Wechselwirkungsmechanismen zwischen der Ionenbeaufschlagung und dem Schichtwachstum wurden wiederum Computersimulationen entwickelt. Diese Simulationen setzten meistens auf molekulardynamischen und ballistischen Modellen auf, bei denen über den Impulsübertrag der Ionen ausgelöste Stoßkaskaden in Monte Carlo Simulationen umgesetzt wurden [46–49]. In einzelnen Ansätzen wurden darüber hinaus Finite Elemente Methoden verwendet [50] oder Fraktalmodule aus der Chaosforschung entlehnt [51]. Als relevante Parameter können, neben dem Schichtmaterial und der Ionenspezies, die Ionenenergie sowie das Verhältnis aus der Ionenstromdichte  $j_{ion}$  und der Stromdichte  $j_{ad}$  der Adatome/ Admoleküle genannt werden. Gelegentlich wird mit dem Produkt aus diesem Stromdichteverhältnis und der Ionenenergie  $E_{ion}$  eine charakteristische Größe gebildet, die eine Aussage über den Energieeintrag pro Adatom/ Admolekül zulässt (EPM: Energie pro Molekül):

$$EPM = \frac{j_{ion}}{j_{ad}} E_{ion}. \quad (2.3)$$

Die Simulationen zeigten, in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen, eine anfänglich mit zunehmenden Energieeintrag steigende Packungsdichte, die in einen Sättigungsbereich übergeht. Des Weiteren stellt der Einfallswinkel der Ionen einen zu beachtenden Parameter dar, der einen Einfluss auf die Orientierung des Wachstums der Kristallite sowie auf die resultierende Oberflächenrauigkeit hat [48, 52]. Für die Oberflächenrauigkeit, die eng mit optischen Streuverlusten verbunden ist, existiert zudem ein Sättigungsverhalten in Abhängigkeit von der Schichtdicke [53]. In Hinblick auf die Schichteigenschaften spielen des Weiteren mechanische Spannungen (Stress) in den Schichten eine wichtige Rolle, wobei mittels numerischer Simulationen der in den Experimenten für einen steigenden Energieeintrag beobachtete Übergang von tensilem zu kompressivem Stress nachvollzogen werden konnte [50].

In anfänglichen Überlegungen war von einem Thermal-Spike-Modell ausgegangen worden, in dem der Ionenenergieeintrag zu einer sehr kurzzeitigen starken lokalen Erhitzung führt, die einen eng begrenzten thermischen Relaxationsprozess („Annealing“) zur Folge hat. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass dieser Effekt unter den typischen Bedingungen ionengestützter Beschichtungsprozesse bei der Verdichtung eine untergeordnete Rolle spielt [54–56]. Dagegen konnte der Impulsübertrag, der oberflächennahe Atome/ Moleküle tiefer in die Schichtstruktur transportiert, in den bereits erwähnten molekulardynamischen Simulationen und weiteren theoretischen Untersuchungen als zentraler Mechanismus der Verdichtung identifiziert werden [46, 55–57]. Für Ionen der Masse  $m_{ion}$  und der Energie  $E_{ion}$  ergibt sich der Ionenimpuls  $p_{ion}$  als entscheidender Parameter

$$p_{ion} = \sqrt{2m_{ion}E_{ion}}. \quad (2.4)$$

In der Literatur findet sich in diesem Zusammenhang an Stelle von Gleichung 2.4 des Öfteren ein maximaler Impulsübertrag  $p_{max}$ , der als

$$p_{max} = \sqrt{2m_{ion}\gamma E_{ion}} \quad (2.5)$$

definiert wird [58–60]. Der Faktor  $\gamma$  beinhaltet die Masse  $M$  des ruhenden Stoßpartners (in diesem Fall das kondensierte Adatom beziehungsweise das Admolekül):

$$\gamma = \frac{4m_{ion}M}{(m_{ion} + M)^2}. \quad (2.6)$$

In Anhang A der vorliegenden Arbeit findet sich eine detailliertere, vergleichende Betrachtung dieses alternativen Ansatzes.

Eine Beschreibung des Ionenimpulses  $p_{pm}$  pro Adatom/ -molekül der wachsenden Schicht folgt aus der Multiplikation des Wertes  $p_{ion}$  mit dem Verhältnis der Ionenstromdichte  $j_{ion}$  und der Stromdichte  $j_{ad}$  der Adatome/ Admoleküle:

$$p_{pm} = \frac{j_{ion}}{j_{ad}} p_{ion} = \frac{j_{ion}}{j_{ad}} \sqrt{2m_{ion}E_{ion}}. \quad (2.7)$$

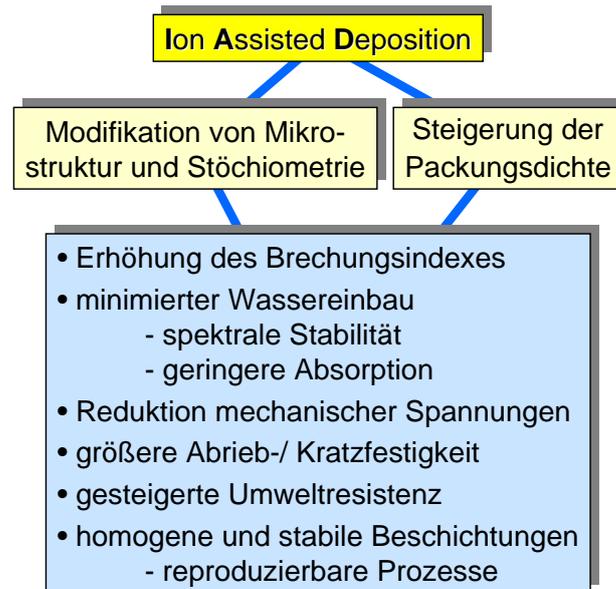
In den bereits erwähnten detaillierten Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die aus dem Impulsübertrag folgende  $\sqrt{E_{ion}}$ -Abhängigkeit, die in Gleichung 2.7 enthalten ist, den Einfluss der Ionenstützung besser beschreibt als die in den EPM-Wert (Gleichung 2.3) eingehende  $E_{ion}$ -Abhängigkeit, die dem Thermal-Spike-Modell zugrunde liegt [46, 55, 56, 61–63]<sup>2</sup>. Außer der Verdichtung der Schichtstruktur, die unter anderem zu einem erhöhten Brechungsindex führt, kann auch die beobachtete Ausbildung von kompressivem Stress auf die Implantation oberflächennaher Atome in das bereits bestehende zugrundeliegende Schichtgefüge zurückgeführt werden [56].

Neben den erwünschten Auswirkungen der auf die kondensierende Schicht auftreffenden Ionen kommt es jedoch, gerade bei ungünstig gewählten Parametern, zu unerwünschten Nebeneffekten. Hierbei ist an erster Stelle das bevorzugte Abstäuben („Preferential Sputtering“) einzelner Bestandteile eines Mehrkomponentensystems zu nennen, das zu einer Verschiebung der Stöchiometrie und damit in den meisten Fällen zu einer deutlichen Verschlechterung der optischen Schichteigenschaften führt. Analog den Betrachtungen zu dem Verdichtungsmechanismus dominieren bei den Abstäubungsprozessen ballistische Effekte, die auf dem Impulsübertrag und nicht auf thermischen Wechselwirkungen basieren [64]. Die Parameterabhängigkeit der Effizienz dieser aus Stoßkaskaden resultierenden Abstäubung konnte wiederum erfolgreich numerisch simuliert werden [65, 66]; hierbei kann mittlerweile auf eine ausgereifte, frei verfügbare Software zurückgegriffen werden [67]. Nach einer bereits im Jahr 1969 von P. Sigmund aufgestellten Theorie linearer Stoßkaskaden ergibt sich das Verhältnis zweier Abstäubungseffizienzen  $Y_A$  und  $Y_B$  für ein binäres System der Komponenten A und B zu

$$\frac{Y_A}{Y_B} = \left(\frac{m_B}{m_A}\right)^{2m} \left(\frac{U_B}{U_A}\right)^{1-2m}, \quad (2.8)$$

mit  $m_A$  und  $m_B$  als Atommassen sowie  $U_A$  und  $U_B$  als Oberflächenbindungsenergien der Stoffe A und B [68, 69]. Des Weiteren geht die Konstante  $m$  in die Berechnung ein, deren Wert von der

<sup>2</sup> vergl. auch Anhang A



**Abbildung 2.2:** Überblick über den IAD-Prozess.

Ionenenergie abhängt und im Bereich zwischen 0 und 1 liegt. Für Ionenenergien im hohen keV-Bereich erreicht  $m$  den Wert 1 (Rutherford Streuung), ein  $m$  von 0,5 repräsentiert ungefähr Energien zwischen 10 und 100 keV und in der gegebenen Anwendung ist von einem  $m$ -Wert unterhalb von 0,2 auszugehen. Im Fall der in der vorliegenden Arbeit primär betrachteten Materialklasse der Metalloxide resultiert aus einer bevorzugten Abstäubung des Sauerstoffs eine Unterstöchiometrie, die aufgrund der sich ausbildenden metallischen Anteile zu einem starken Anstieg der optischen Verluste führt. In Übereinstimmung mit Gleichung 2.8 ergaben experimentelle Untersuchungen ein umso stärkeres Sauerstoffdefizit, je höher die Ordnungszahl der beteiligten Metalle lag<sup>3</sup> [69, 70]. In Hinblick auf die Winkelabhängigkeit des Effektes der bevorzugten Abstäubung ist zu erwähnen, dass dieser für größere Einfallswinkel an Bedeutung verliert [71] (insgesamt steigt jedoch die Abstäubungseffizienz mit dem Einfallswinkel, ihr Maximum liegt im Allgemeinen bei Einfallswinkeln  $> 45^\circ$  [72]). In der Praxis kann der sich ausbildenden Unterstöchiometrie durch eine reaktive Prozessführung begegnet werden, auf die im experimentellen Teil dieser Arbeit tiefer eingegangen wird. Als potenzielle weitere unerwünschte Effekte des Einsatzes der Ionenquelle können Kontaminationen durch Quellenmaterial, Schichtinhomogenitäten durch Betriebsinstabilitäten sowie strahlungsinduzierte Defekte (z. B. Farbzentren in Metallfluoriden) genannt werden [73]. Auch diese Punkte werden in den folgenden Abschnitten der vorliegenden Arbeit gesondert behandelt. Unter der Zielstellung einer IAD-Prozessentwicklung, die zu einem äußerst stabilen und dabei flexiblen Prozess führt, werden in dieser Arbeit die relevanten optischen und nicht-optischen Schichteigenschaften in die Optimierung einbezogen. Neben der Vermeidung der Verluste durch die Absorption des eingelagerten Wassers bringt die Modifikation der Mikrostruktur im IAD-Prozess

<sup>3</sup>Beispielsweise ergaben die Messungen: Defizit( $\text{SiO}_2$ ) < Defizit( $\text{TiO}_2$ ) < Defizit( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) < Defizit( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) entsprechend den Ordnungszahlen  $\text{OZ}_{\text{Si}}:14$ ,  $\text{OZ}_{\text{Ti}}:22$ ,  $\text{OZ}_{\text{Nb}}:41$ ,  $\text{OZ}_{\text{Ta}}:73$ .

noch eine Reihe weiterer Vorteile für die Optiken, mit denen erhebliche Produktvorteile erzielt werden können. Aufgrund ihrer kompakteren Struktur weisen die Schichten eine deutlich gesteigerte mechanische Stabilität sowie Umweltresistenz auf. Zudem kann zum Beispiel bei der Herstellung von Laserspiegeln aufgrund des erhöhten Brechwertkontrastes eine niedrigere Schichtanzahl bei gleicher oder höherer Reflektivität gewählt werden, was sich positiv auf die Prozesszeiten, die Schichtsystemstabilität und die Streuverluste auswirken kann. Eine ausgeglichene Stöchiometrie der Schichtmaterialien kann die optischen Verluste drastisch verringern. Dieser Effekt wird vornehmlich bei dem Betrieb der Ionenquelle mit reinem Sauerstoff zur Stützung von oxidischen Schichtmaterialien ausgenutzt: Die erhöhte Reaktivität der in der Quelle generierten Sauerstoffionen führt zu einer optimierten Oxidation. Die minimierten Absorptionsverluste führen weiterhin zu einer gesteigerten Leistungsverträglichkeit der Schichtsysteme, die gerade für aktuelle Hochleistungslaserkonzepte von entscheidender Bedeutung ist. Einen Überblick über diese potenziellen Vorteile des IAD-Prozesses liefert Abbildung 2.2.

Ferner ergeben sich durch die Ionenstützung Prozessvorteile von hoher ökonomischer Relevanz:

- Kaltprozesse sind realisierbar: Der Verzicht auf die zeitintensiven Heizzyklen führt zu einer deutlichen Verkürzung der Prozesszeiten.
- die Beschichtung temperaturempfindlicher Komponenten, z. B. von Kunststoffsubstraten, wird möglich.
- eine einfache Implementierung in bestehende Prozesskonzepte ist möglich.

Aus den dargestellten Vorteilen ergibt sich das hohe technische und wirtschaftliche Potential von ionengestützten Prozesskonzepten in der optischen Dünnschichttechnologie, das in der vorliegenden Arbeit durch eine detaillierte Untersuchung der wissenschaftlichen Grundlagen eröffnet werden soll. Vergleichbare Ionenprozesse finden ihre Anwendung nicht nur in der Präzisions- und Konsumoptik sondern darüber hinaus beispielsweise in der Displaytechnik, der Elektrotechnik, der Photovoltaik, der Medizintechnik sowie in der Tribologie und in der Herstellung dekorativer Beschichtungen [74–79].

## 2.2. MODIFIKATION DES SCHICHTWACHSTUMS DURCH IONENSTÜTZUNG

---

# 3 End-Hall-Ionenquelle: Theoretische Grundlagen und experimentelle Ergebnisse

Moderne Produktionsumgebungen erfordern in höchstem Maße reproduzierbare und stabile Beschichtungsprozesse. In den betrachteten ionengestützten Prozesskonzepten nimmt die Ionenquelle eine zentrale Stellung ein, ihr Betriebsverhalten beeinflusst den Prozessablauf unmittelbar, so dass Instabilitäten im Betrieb der Ionenquelle strikt vermieden werden müssen. Hieraus resultiert die Forderung nach einer hohen Langzeitstabilität der relevanten Ionenquellenparameter, wobei an erster Stelle die Energieverteilung der Ionen sowie die räumliche Verteilung der Ionenstromdichte zu nennen sind. Für diese Prioritätenzuordnung wurde die elementare Forderung an die im IAD-Prozess einzusetzende Ionenquelle vorausgesetzt: Ihr Parameterfeld muss mit den Bedürfnissen einer optimalen Ionenstützung kompatibel sein, das heißt die Quelle muss hohe Ionenströme bei Ionenenergien unterhalb von 200 eV liefern. Des Weiteren sollte die Ionenquelle in ihrem Betriebsverhalten möglichst flexibel konfigurierbar sein, indem die relevanten Parameter ebenfalls möglichst unabhängig voneinander einstellbar sein sollten, um eine effektive Prozessentwicklung sicherzustellen, die zu optimierten Parametersätzen führt. Schließlich darf die Ionenquelle zudem einer kontaminationsfreien Prozessführung nicht im Wege stehen, so dass jegliche Emission von verunreinigenden Materialien aus dem Quellenkörper minimiert werden sollte.

In dem vorliegenden Kapitel werden die beschriebenen Anforderungen an die Ionenquelle detailliert auf experimenteller Basis untersucht. Hierbei konnte das Betriebsverhalten der verwendeten Ionenquelle durch bauliche Modifikationen sowie optimierte Parametersätze bzw. Regelalgorithmen in vielen Fällen deutlich verbessert werden. Nach einem kurzen Überblick über technische Varianten von Ionenquellen, die in ionengestützten Beschichtungsprozessen für die Optik zum Einsatz kommen, werden zunächst die physikalischen und technischen Grundlagen der verwendeten Ionenquelle vom Typ Denton CC-105 erläutert. Im Anschluss werden die Ergebnisse der experimentellen Charakterisierung und Optimierung des Betriebsverhaltens der Quelle präsentiert und analysiert.

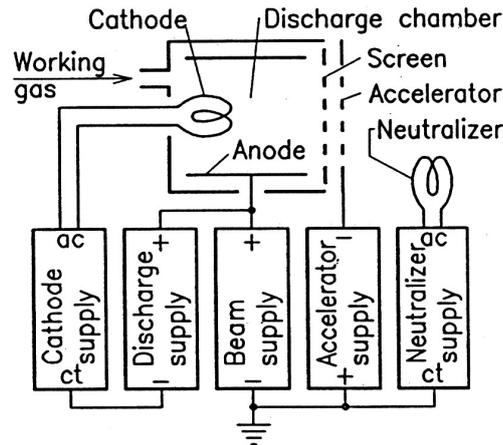
### 3.1 Ionenquellen für optische Dünnschichtprozesse

Eine industrielle und damit kommerzielle Nutzung von Ionenquellen begann um das Jahr 1970 in der Halbleiterindustrie, welche die Technik der Ionenimplantation einsetzte, um die Halbleitermaterialien gezielt mit einer hohen Reproduzierbarkeit dotieren zu können. Die verwendete Ionenquellentechnik stammte zum großen Teil aus der Weltraumforschung, die auf der Suche nach kompakten Antriebs- und Manövrieraggregaten für Satelliten und andere Raumfahrzeuge war. Bereits 1958, im Jahr ihrer Gründung, startete die NASA in den USA ein umfangreiches Forschungsprogramm, das die Entwicklung von elektrischen Antriebstechniken zum Ziel hatte [80]. Die folgende Vorstellung unterschiedlicher technischer Ansätze für Ionenquellen gliedert sich nach einer Einteilung in Quellensysteme, die prinzipbedingt Extraktionsgitter benötigen, und solche, die ohne eine Gitterkonstruktion auskommen. In beiden dieser prinzipiellen Kategorien hat sich inzwischen ein große technische Vielfalt an Ionenquellen für den Einsatz in optischen Dünnschichtprozessen entwickelt [81, 82].

#### 3.1.1 Ionenquellen mit Extraktionsgitter

Die frühen Ionenquellen, die in den Jahren zwischen 1970 und 1980 erstmalig in Dünnschichtprozessen zum Einsatz kamen, wurden ursprünglich von dem damaligen NASA-Mitarbeiter H. R. Kaufman im Rahmen der bereits erwähnten Forschungsinitiative entwickelt [83]. Der prinzipielle Aufbau dieser Quellen, die als Kaufman-Quellen in die Literatur eingingen, ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Kaufman-Ionenquellen bestehen in ihrer klassischen Form aus einem zylindrischen Quellenkörper, in dessen Boden sich eine Gaszufuhr befindet. Innerhalb der Quelle emittiert eine elektrisch geheizte Kathode Elektronen und hält damit eine Entladung zwischen der Kathode und der sich ebenfalls in dem Zylinder befindlichen Anode aufrecht. Den Abschluss des Quellenkörpers bilden im einfachsten Fall zwei Gitter, von denen das eine dem Einschluss des Plasmas dient, und das zweite letztendlich über eine angelegte Beschleunigungsspannung die positiven Ionen aus der Quelle extrahiert. Außerhalb der Ionenquelle befindet sich ein weiteres geheiztes Filament, welches der thermoelektrischen Emission von Elektronen zum Zweck einer Neutralisation des Ionenstrahls dient. Ohne diese Neutralisation kommt es an den nichtleitenden Komponenten des Rezipienten (zum Beispiel den zu beschichtenden Optiken) zu elektrostatischen Aufladungen, die einerseits die gewünschte Ionenbeaufschlagung abschirmen und andererseits zu unerwünschten lokalen Entladungen (Funkenbildung, Kontamination durch Abstäubungseffekte) führen.

Ausgehend von den Kaufman-Ionenquellen, die in unterschiedlichen Geometrien, vornehmlich unter Modifikation des Kathodenfilaments, realisiert wurden, konnte das Potential der ionengestützten Beschichtungsprozesse in vielen Arbeiten aufgezeigt werden. Jedoch besitzt dieser Ionenquellentyp konstruktionsbedingt die entscheidenden Nachteile, dass sowohl die glühende Kathode als auch das Gittersystem einer starken Erosion unterliegen, welche immer mit einer Kontamination des Beschichtungsprozesses durch das Kathoden- und Gittermaterial verbunden ist. Dieser Effekt wird umso stärker, je höher der extrahierte Ionenstrom ist, so dass sich neben der Kon-



**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung einer Kaufman-Ionenquelle, nach Kaufman [84].

taminationsproblematik auch signifikante Beschränkungen in der Lebensdauer der Komponenten ergeben [85].

Eine Abkehr von der heißen Kathode gelang mit der Entwicklung von Ionenquellen, deren Plasma über eine eingekoppelte Hochfrequenz angeregt wird. So wurden beispielsweise 1987/88 Patente für induktiv gekoppelte RF-Ionenquellen (Anregung im MHz-Bereich) erteilt, die in ihrer Geometrie und Gitteranordnung den Kaufman-Quellen ähneln [86, 87]. Der entscheidende Vorteil liegt in dem das Plasma einschließenden Quellenzylinder, der unter Verzicht auf sämtliche Elektroden vollständig aus Quarzglas gefertigt werden kann, das zu keiner einschränkenden Kontamination beiträgt. Des Weiteren wurden mikrowellenangeregte Ionenquellen realisiert, welche als Anregungsmechanismus häufig die im GHz-Bereich liegende hoch effiziente Elektron-Zyklotron-Resonanzbedingung

$$\omega_{HF} = \omega_c = \frac{|q|}{m} B \quad (3.1)$$

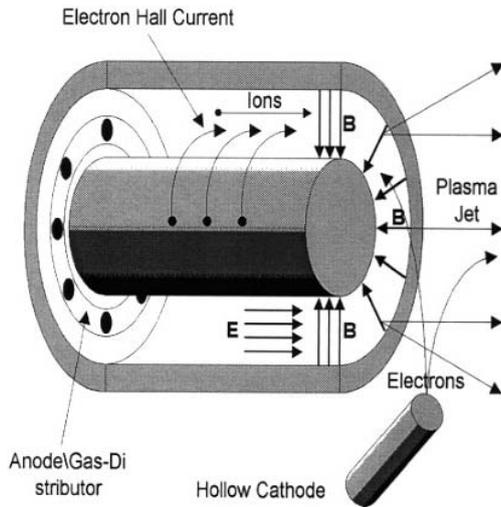
ausnutzen (EZR-Ionenquellen oder auch ECR: Electron Cyclotron Resonance, mit  $\omega_{HF}$ : Anregungsfrequenz;  $\omega_c$ =Zyklotronfrequenz;  $q$ ,  $m$ : Ladung und Masse, hier: des Elektrons;  $B$ : magnetische Flussdichte) [81].

In Hinblick auf den Einsatz der Kaufman- und HF-Ionenquellen in ionengestützten Beschichtungsprozessen gelang es jedoch nicht, die benötigten niedrigen Ionenenergien bei hohen Ionenströmen kontaminationsarm zu realisieren. Höhere Ionenströme erfordern größere Beschleunigungsspannungen, so dass die Domäne dieser mit Extraktionsgittern versehenen Quellentypen vornehmlich im Sektor der Sputterprozesse liegt (Ionenenergien im keV-Bereich).

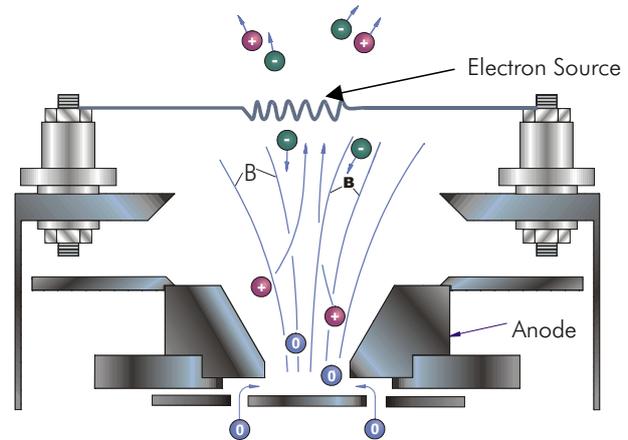
### 3.1.2 Gitterlose Ionenquellen

Aus den dargelegten Nachteilen der oben beschriebenen Ionenquellen - mit Extraktionsgitter - resultierte der Bedarf an einer gitterlosen Ionenquelle, die hohe Ionenströme bei niedrigen Ionenenergien liefern kann. Eine Lösung wurde, wie bereits im Beispiel der Kaufman-Quellen, in der

### 3.1. IONENQUELLEN FÜR OPTISCHE DÜNNSCICHTPROZESSE



**Abbildung 3.2:** Hall Thruster/ Stationary Plasma Thruster (SPT), schematische Darstellung aus [90].



**Abbildung 3.3:** Prinzipskizze einer End-Hall-Ionenquelle (Technische Informationen der Firma Veeco Instruments [91]).

Raumfahrttechnik gefunden. In diesem Fall kamen die entscheidenden Impulse aus der Sowjetunion, wo bereits vor 1970 ausgiebig an Antrieben auf der Basis sogenannter „Hall Thruster“ (oder auch „Stationary Plasma Thruster“, SPT) gearbeitet wurde [80, 88, 89].

Abbildung 3.2 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Hall Thrusters in der SPT-Variante, bei der sich eine Anode innerhalb eines dielektrischen Zylinders befindet und damit einen ringförmigen Entladungsraum bildet. Außerhalb des Zylinders wird ein Elektronenemitter positioniert (Glühkathode oder Hohlkathode), dessen Elektronen in Richtung der Anode in den Quellenkörper hinein gezogen werden, wo sie das Arbeitsgas (Gaseinlass im Quellenboden) ionisieren. Dem elektrischen Feld wird innerhalb der ringförmigen Kammer durch eine Spulenordnung ein radiales Magnetfeld überlagert, so dass aufgrund der  $E \times B$ -Drift im Entladungsstrom azimuthale Kreisströme induziert werden („Hall Current“, vergl. Abb. 3.2). Auf diese Kreisströme wirken im bestehenden Magnetfeld Lorentz-Kräfte mit axialen Komponenten, die letztendlich eine Beschleunigung des quasineutralen Plasmas aus der Quelle heraus zur Folge haben. Für eine detailliertere Analyse der komplexen magnetoplasmadynamischen Effekte sei an dieser Stelle auf die diesbezügliche Literatur verwiesen [89, 92–94]. In einer Modifikation des SPT Hall Thrusters wurde der dielektrische Zylinder durch einen metallischen ersetzt, der zudem in seiner Geometrie deutlich kürzer ausgelegt ist („Thruster with Anode Layer“, TAL) [89]. Die Weiterentwicklung der gitterlosen Ionenquellen für einen Einsatz in der optischen Dünnschichttechnologie führte zu einer sogenannten „End-Hall-Quelle“, die im Jahr 1987 wiederum von H. R. Kaufman vorgestellt wurde [95]. Entgegen den bisher vorgestellten Hall-Thruster-Konzepten mit einem radialem Magnetfeld kommt in der End-Hall-Quelle ein näherungsweise axiales Magnetfeld zum Einsatz. In der Abbildung 3.3 ist eine schematische Zeichnung der End-Hall-Quelle zu erkennen, die gegenwärtig unter dem Pro-

duktnamen „Mark II“ von der Firma Veeco Instruments vertrieben wird. Die Beschleunigung und Extraktion der Ionen basiert in einer End-Hall-Quelle neben dem Durchlaufen der elektrischen Potentialdifferenz im Wesentlichen auf drei dominanten Effekten, bei denen das nahezu axiale Magnetfeld, neben der Erhöhung Ionisationswahrscheinlichkeit, eine entscheidende Rolle spielt.

Zum einen generieren die radialen Entladungsströme in Kombination mit dem axialen Magnetfeld wiederum azimutale Kreisströme, die – in Analogie zu dem oben beschriebenen Prinzip des Hall Thrusters – zur Ionenbeschleunigung beitragen [96].

Zum anderen existiert eine reduzierte elektrische Leitfähigkeit des Plasmas senkrecht zu den Magnetfeldlinien. Die Bedingungen innerhalb der Ionenquelle erlauben in diesem Fall die Anwendung einer Näherung für starke Magnetfelder, die zu dem Ausdruck

$$\frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_{\perp}} = \left( \frac{\omega_c}{\nu} \right)^2 \quad (3.2)$$

für das Verhältnis der Leitfähigkeit parallel zu den Magnetfeldlinien  $\sigma_{\parallel}$  und der Leitfähigkeit senkrecht zu den Magnetfeldlinien  $\sigma_{\perp}$  liefert (vergleiche Anhang B: Ionentransport in der End-Hall-Quelle). Hierbei sind  $\omega_c$  die Gyration- oder Zyklotronfrequenz (vergl. Glg. 3.1) und  $\nu$  die Kollisionsfrequenz der Elektronen. Abschätzungen für  $\nu$ , die auf der Betrachtung von Diffusionsprozessen im Plasma beruhen, liefern unter den in der Ionenquelle gegebenen Randbedingungen die Aussage  $\sigma_{\parallel} \gg \sigma_{\perp}$ , so dass der Ionentransport entlang der Magnetfeldlinien dominiert [95,97].

Des Weiteren führt die Inhomogenität des Magnetfeldes zu der Ausbildung einer Potentialdifferenz  $\Delta V_P$ , die sich im Fall einer homogenen Plasmadichte durch die Beziehung

$$\Delta V_P = \frac{kT_e}{e} \ln \left( \frac{B}{B_0} \right). \quad (3.3)$$

beschreiben lässt [95, 97]. Neben den beiden magnetischen Flussdichten  $B$  und  $B_0$  an zwei Orten im Magnetfeld hängt die Potentialdifferenz von der Elektronentemperatur  $T_e$  im Plasma ab (der Term  $\frac{kT_e}{e}$  mit der Boltzmann-Konstante  $k$  und der Elementarladung  $e$  repräsentiert die Elektronentemperatur in eV). Gilt  $B > B_0$ , so liegt folglich das Plasmapotential am Ort mit der Flussdichte  $B$  über dem am Ort mit der Flussdichte  $B_0$ . In Abbildung 3.3 ist zu erkennen, dass die magnetische Flussdichte im Bereich der Anode am höchsten ist und die Ionen somit aus der Quelle heraus beschleunigt werden („magnetischer Spiegel“, vergl. Anhang B: Ionentransport in der End-Hall-Quelle) [98].

Neben den bisher beschriebenen gitterlosen Ionenquellen wurde im Jahr 1991 ein Quellsystem vorgestellt [99], das in der Folgezeit eine große Verbreitung in der Dünnschichttechnik fand [100, 101]. Die sogenannte APS-Quelle (Advanced Plasma Source) basiert jedoch ebenfalls auf einer DC-Entladung, in diesem Fall mit einer glühenden zylindrischen Lanthanhexaborid-Kathode in einem gekühlten Anodenrohr und einem überlagerten (variablen) Magnetfeld.



**Abbildung 3.4:** Ionenquelle Denton CC-105. Zu erkennen sind zwei Neutralisatordrähte (Wolfram), die über der Quellenapertur montiert sind.

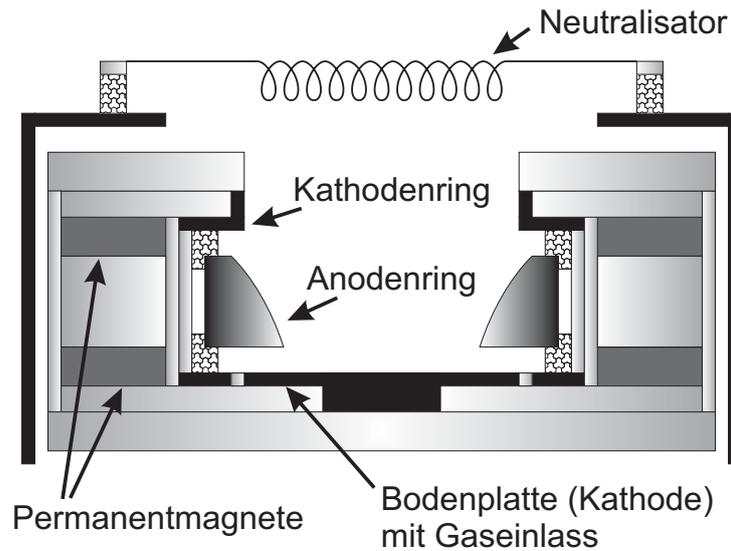
#### 3.1.3 Die Ionenquelle Denton CC-105

Die Ionenquelle Denton CC-105 arbeitet nach dem End-Hall-Prinzip, wobei der Hersteller sie als Kaltkathodenionenquelle vertreibt. In Abbildung 3.4 ist der Quellenkörper der Ionenquelle zu erkennen. Über der Apertur sind zwei Neutralisatordrähte aus Wolfram montiert, auf deren Funktion später im Detail eingegangen wird.

Einen schematischen Querschnitt der Ionenquelle CC-105 zeigt die Abbildung 3.5. Ihre Funktion basiert auf einer elektrischen Entladung (Entladungsstrom bis zu 5,5 A), die zwischen dem auf positiven Potential liegenden Anodenring und den beiden auf Masse liegenden Elementen der Kathode (Bodenplatte und Kathodenring) stattfindet. Des Weiteren wirkt der Elektronen emittierende heiße Neutralisator, der sich direkt über dem Entladungsraum befindet, insbesondere bei hohen Entladungsströmen, als unverzichtbare Kathode. Die Gaszufuhr erfolgt über Einlässe, die in kreisförmiger Anordnung unterhalb des Anodenrings in die Bodenplatte integriert sind. Der Quellenkörper ist wassergekühlt und beinhaltet in zwei Ebenen kreisförmig um den Anodenring angeordnete Permanentmagnete, woraus ein Magnetfeld resultiert, das dem Feld der in Abbildung 3.3 dargestellten End-Hall-Quelle entspricht. Aufgrund der vergleichbaren Geometrie gelten demnach für die Funktionsweise der Ionenquelle CC-105 die in Abschnitt 3.1.2 getroffenen Aussagen.

Einen Überblick über die technischen Daten der Ionenquelle und der Versorgungsnetzteile bietet Tabelle 3.1.

Innerhalb des Rezipienten erfolgt die Versorgung der Ionenquelle über zwei Vakuumdurchführungen. Hierbei beinhaltet die erste die Gaszufuhr sowie die Kühlwasserversorgung der Ionenquelle. Demgegenüber ist die zweite Durchführung elektrischer Natur und liefert den Entladungsstrom sowie den Betriebsstrom für ein bis zwei Neutralisatordrähte. Das die Plasmaentladung versorgende



**Abbildung 3.5:** Schematische Darstellung der Ionenquelle CC-105.

<b>Ionenquelle Denton CC-105</b>	
Entladungsspannung (Netzteil)	50 - 800 V DC
Entladungsstrom (Netzteil)	bis 5,5 A
Durchmesser, Höhe	9 cm, 17,5 cm
Apertur	∅ ca. 3,5 cm
Neutralisator	Filament (typ. Wolfram)
Neutralisatorstrom	max. 33 A
Neutralisatorspannung	typ. 8 - 15 V
Gasfluss	typ. 20 - 40 sccm

**Tabelle 3.1:** Technische Daten der Ionenquelle Denton CC-105.

Netzteil wurde im Modus des konstanten Stromes betrieben, so dass sich die Entladungsspannung in Abhängigkeit der jeweiligen Plasmaimpedanz einstellte.

Eine detaillierte Betrachtung der einzelnen Quellenkomponenten liefern die folgenden Abschnitte, in denen untersucht wird, inwieweit die Ionenquelle CC-105 die Anforderungen des angestrebten IAD-Prozesses zu erfüllen vermag:

- Hohe Ionenströme bei niedrigen Ionenenergien ( $< 200$  eV) für eine möglichst große Stützwirkung bei gleichzeitiger minimaler Schichtschädigung (Problematik des „preferential sputtering“),
- homogene, großflächige Verteilung der Ionenstromdichte auf der Kalotte,
- hohe Stabilität und Zuverlässigkeit bei langen Prozesszeiten,

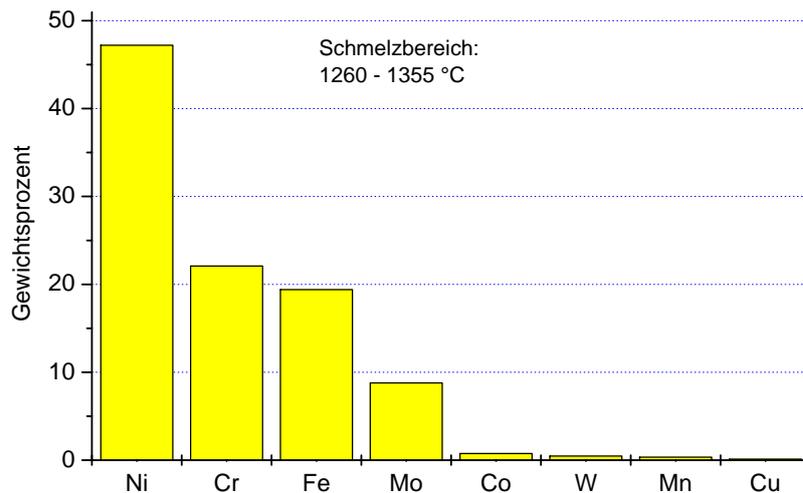
- unabhängige Einstellung von Ionenenergie und Ionenstromdichte in einem weiten Parameterbereich,
- keine/ minimale Kontamination der aufwachsenden Schichten durch Materialien, die der Ionenquelle entstammen,
- Option auf die Verwendung reaktiver Betriebsgase (z. B. reiner Sauerstoff zur Stützung oxidischer Schichtmaterialien),
- geringer Wartungsaufwand sowie niedrige Betriebskosten.

Neben einer Beurteilung der Ionenquelle anhand dieser Kriterien werden die Ergebnisse der Optimierungsarbeiten sowohl in Hinblick auf die Konstruktion als auch auf eine angepasste Regelung vorgestellt.

## 3.2 Optimierung der Ionenquelle: Minimierung der Kontamination

Analog der oben formulierten Anforderung an die Ionenquelle, die aufwachsenden Schichten so wenig wie nur irgend möglich durch Materialien, die der Ionenquelle entstammen, zu kontaminieren, wurden im Rahmen der Arbeiten konstruktive Aspekte der Quelle untersucht. Jede elektrische Entladung geht im betrachteten Parameterfeld mit einem Materialabtrag der Elektroden einher, so dass sich die Arbeiten zunächst auf die für diese Bauteile verwendeten Materialien konzentrieren. Die stärkste Erosion findet an den Kathoden statt, da diese im Gegensatz zu dem Anodenring dem Sputtern durch die auftreffenden Ionen unterliegen. Der entsprechende Abtrag lässt sich im Falle der CC-105 bereits nach einer relativ geringen Betriebszeit rein visuell feststellen: in erster Linie ist die Bodenplatte betroffen. In der originalen Konfiguration bestanden die Kathoden aus dem Material „Hastelloy X“, einer nickelbasierten Legierung hoher Korrosionsbeständigkeit. Abbildung 3.6 zeigt die Zusammensetzung des Materials nach Herstellerangaben [102].

Gerade die drei in der Legierung am häufigsten vertretenen Elemente Nickel, Chrom und Eisen führen bei einem Einbau in das Schichtgefüge zu einem starken Anstieg der Absorption und damit zu, für die angestrebten Präzisionskomponenten nicht tolerablen, optischen Verlusten. Aus diesem Grund wurde anhand von EDX-Messungen (energiedispersive Röntgenanalytik, Energy-Dispersive X-ray) geklärt, ob sich Anteile des Kathodenmaterials in den optischen Funktionsschichten wieder finden. In Abbildung 3.7 ist das Messprotokoll eines unbeschichteten B270-Glassubstrates als Referenz dargestellt. Demgegenüber zeigt Abbildung 3.8 das Ergebnis einer EDX-Messung an einem mit einer  $\text{TiO}_2$ -Einzelschicht (Schichtdicke ca. 600 nm) in einem IAD-Prozess beschichteten B270-Glassubstrat. Die Ionenquelle CC-105 befand sich hierbei im Auslieferungszustand. Es zeigt sich, dass Komponenten des Kathodenmaterials in der Schicht nachgewiesen werden können. Als Resultat dieser Erkenntnis wurden Experimente mit alternativen Kathodenmaterialien durchgeführt. Von besonderem Interesse in den angestrebten reaktiven Prozessen



**Abbildung 3.6:** Zusammensetzung des Materials „Hastelloy X“ nach Herstellerangaben [102].

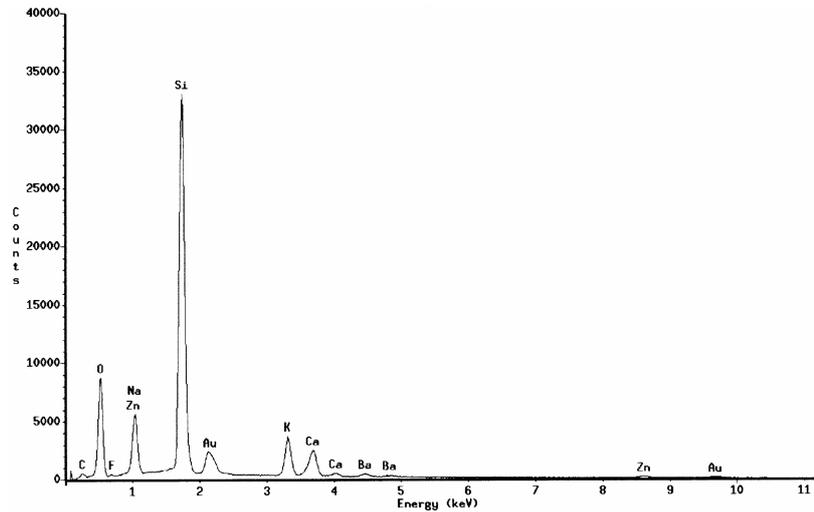
sind Materialien, deren Oxide mit der geplanten Anwendung kompatible optische Eigenschaften (Transmissionsbereiche) aufweisen. Die besten Erfolge konnten in diesem Zusammenhang mit den Materialien Aluminium und Titan (für die besonders beanspruchte Bodenplatte) erzielt werden.

Abbildung 3.9 stellt die Ergebnisse der durchgeführten Optimierungsarbeiten anhand von EDX-Messungen an zwei TiO<sub>2</sub>-Einzelschichten dar. Der Erfolg zeigt sich deutlich (vergl. die Ausschnittsvergrößerung in Abbildung 3.10): Chrom und Eisen sind in der mittels der optimierten Konfiguration hergestellten Schicht nicht mehr nachweisbar, der Nickelgehalt konnte entscheidend reduziert werden. Die gestiegenen Anteile an Aluminium und Wolfram (Neutralisator) sind aufgrund der optischen Eigenschaften ihrer Oxide als wesentlich unkritischer zu betrachten.

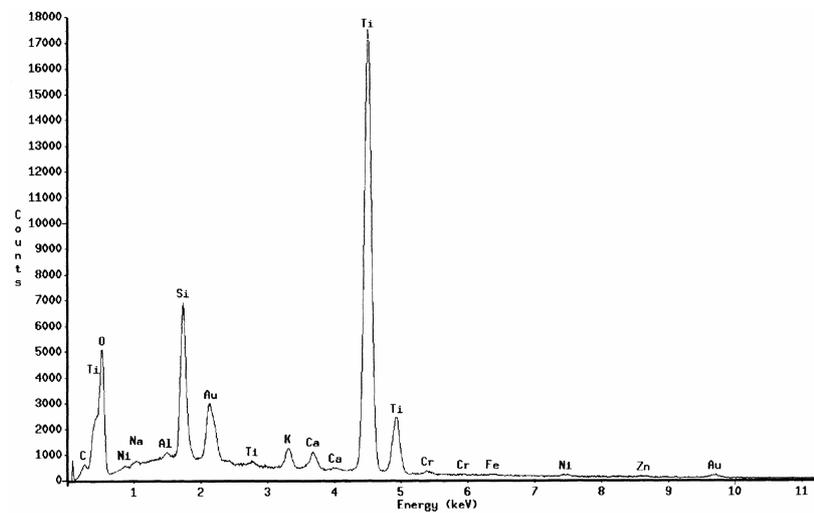
Abschließend dokumentiert Abbildung 3.11 die Übertragung der erzielten Ergebnisse auf die optischen Schichteigenschaften. Zu erkennen sind die Transmissionsspektren von zwei TiO<sub>2</sub>-Einzelschichten, die aus unterschiedlichen Prozessvarianten stammen. Die starke, durch die Kontamination der CC-105 in Originalkonfiguration verursachte, Absorption ist deutlich zu erkennen. Dagegen brachte die Optimierung der Ionenquelle Verbesserungen, die zu einer Transmissionssteigerung von über 10 % führten. Im Vergleich mit der Transmissionskurve des unbeschichteten Quarzsubstrates zeigen sich jedoch unterhalb von 500 nm optische Verluste der Schicht, deren Transmissionsmaxima die Substratkurve hier nicht mehr erreichen. Dieser Effekt ist vornehmlich auf erhöhte Streuverluste der mit einer physikalischen Schichtdicke von ca. 1 µm sehr dicken Schicht zurückzuführen, die TiO<sub>2</sub>-spezifisch beobachtet werden und mit einer stark ausgeprägten Mikrostruktur (große Oberflächenrauheit) verknüpft sind. Eine detaillierte Untersuchung hierzu findet sich in Abschnitt 6.2.1 dieser Arbeit.

Als Resultat der vorgestellten Forschungsergebnisse wird die Ionenquelle CC-105 vom Hersteller inzwischen in einer modifizierten, kontaminationsarmen Version vertrieben.

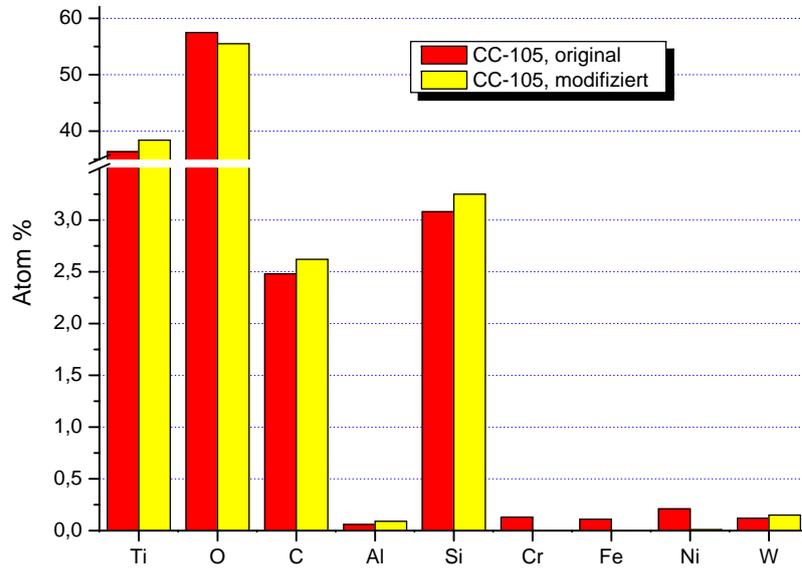
### 3.2. OPTIMIERUNG DER IONENQUELLE: MINIMIERUNG DER KONTAMINATION



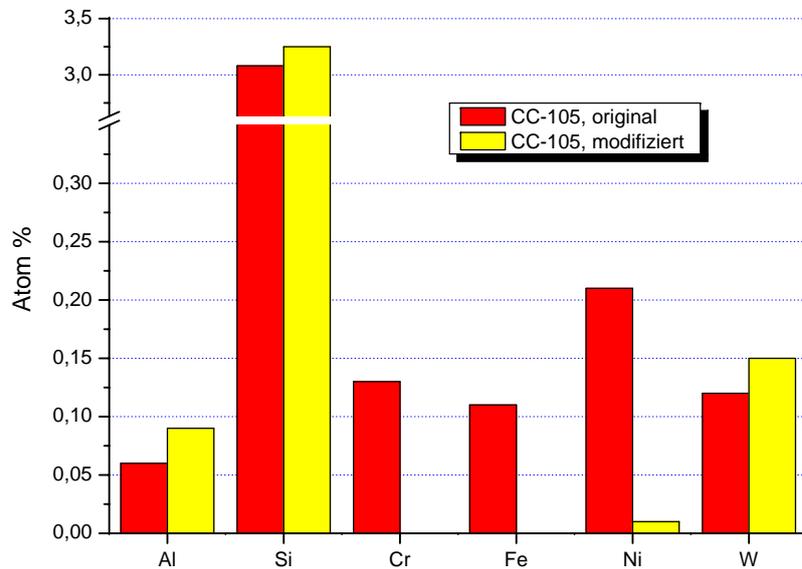
**Abbildung 3.7:** EDX-Spektrum eines unbeschichteten B270-Glassubstrates als Referenz.



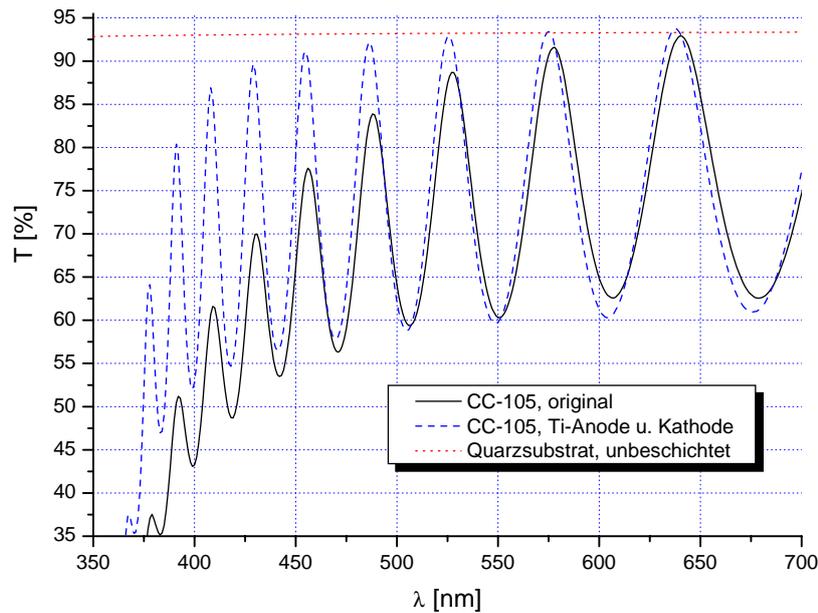
**Abbildung 3.8:** EDX-Spektrum einer  $\text{TiO}_2$ -Einzelschicht (Schichtdicke ca. 600 nm) auf einem B270-Glassubstrat (IAD-Prozess, CC-105 im ursprünglichen Auslieferungszustand, 20 sccm  $\text{O}_2$ / 3,5 A/ 240 V).



**Abbildung 3.9:** EDX-Messungen zum Vergleich der optimierten CC-105 mit der Ionenquelle im Auslieferungszustand („original“).



**Abbildung 3.10:** EDX-Messungen: Ausschnittsvergrößerung aus Abbildung 3.9.

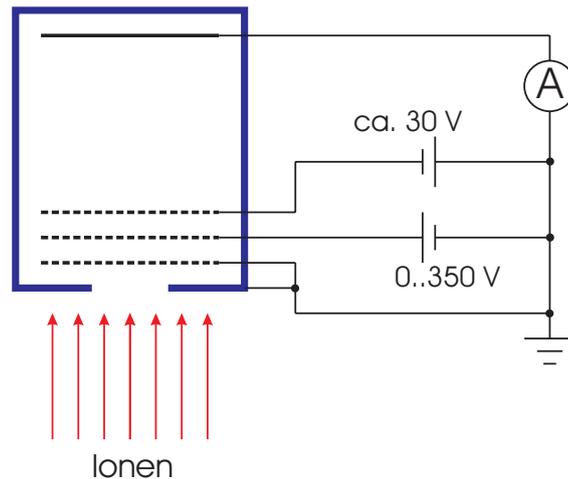


**Abbildung 3.11:** Transmissionsspektren von zwei TiO<sub>2</sub>-Einzelschichten: IAD CC-105 „original“ und IAD CC-105 „optimiert“.

### 3.3 Faraday-Cup Messungen zum Betriebsverhalten der Ionenquelle

Faraday-Cups - auch als Gegenfeldanalysatoren bezeichnet - ermöglichen eine sehr grundlegende Charakterisierung einer Ionenquelle. Sie liefern Informationen über die Energieverteilung der emittierten Ionen und relative Aussagen über die Ionenstromdichte. Eine absolute Kalibration der Messeinrichtungen bezüglich der Ionenstromdichte ist dagegen technisch sehr aufwändig. In Hinblick auf die prozessrelevante Größe des Energieeintrags in die wachsende Schicht ist weiterhin zu bemerken, dass sowohl Ionen als auch Neutralteilchen zu diesem beitragen. Letztere können aber von den verwendeten Faraday-Cups prinzipbedingt nicht detektiert werden. Dennoch erlauben Faraday-Cup Messungen, vor allem wenn sie mit Daten zu optischen Eigenschaften von Einzelschichten korreliert werden, präzise Aussagen zu dem Betriebsverhalten der untersuchten Ionenquelle. In dem vorliegenden Abschnitt erfolgt die Charakterisierung der Ionenquelle CC-105 unter Zielsetzungen, die an typische industrielle Fertigungsbedingungen angepasst sind:

- Langzeitstabilität: Aufnahme von Ionenenergiespektren über einen Zeitraum von ca. vier Stunden,
- Reproduzierbarkeit: Wiederholung der Langzeitmessung nach Verschleißteilwechsel,
- Betriebsparameter: Messung von Ionenenergieverteilungen bei typischen Variationen der quellenspezifischen Parameter, z.B. Entladungsspannung, Entladungsstrom oder Gasfluss,
- Homogenität: Brechzahlverteilung über die Kalotte.

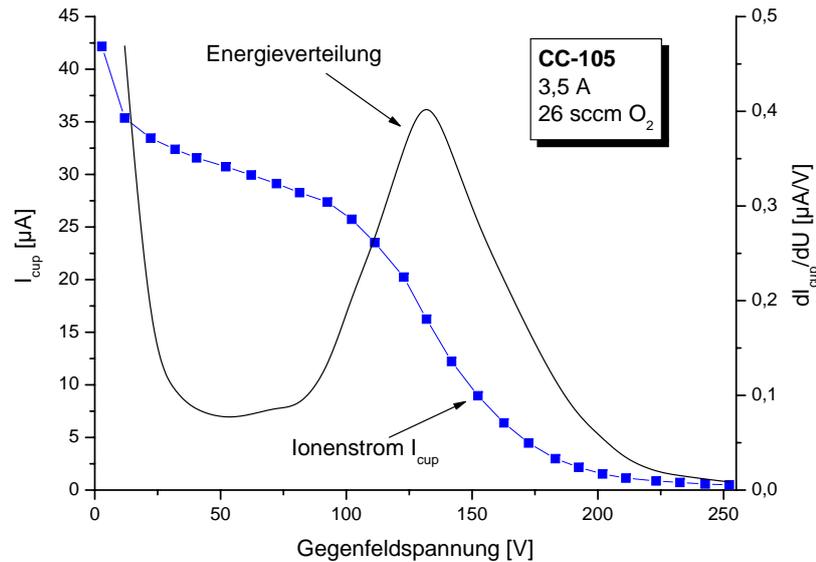


**Abbildung 3.12:** Schematischer Aufbau der Faraday-Cup Messung.

### 3.3.1 Experimenteller Aufbau und Automatisierung

Im Rahmen der Arbeiten wurde ein automatisiertes Messwertaufnahmesystem entwickelt, welches kontinuierlich, von einem in LabView (Fa. National Instruments) geschriebenen Programm gesteuert, Strom-Gegenspannungs-Kennlinien des Faraday-Cups sowie relevante Betriebswerte der Ionenquelle aufnimmt. Mit Hilfe dieses Systems konnte erstmals die zeitliche Entwicklung der Energieverteilung der Ionen über einen Zeitraum von mehreren Stunden (Lebensdauer eines Neutralisators) im Detail analysiert werden. Somit ermöglichen die Messergebnisse eine Aussage über die langzeitliche Prozessstabilität unter gegebenen Prozessparametern für den Ionenquellenbetrieb. Der verwendete Faraday-Becher ist auf einen senkrechten Ioneneinfall ausgelegt und basiert auf einer 3-Gitter Anordnung, welche sich vor einer Kollektorplatte im Inneren des geerdeten Metallbechers befindet. Diese Messanordnung ist schematisch in Abbildung 3.12 dargestellt. In der gegebenen Konfiguration liegt das äußere Gitter auf Massepotential und schirmt das Plasma ab. Ionen, die aus dem Plasma durch dieses Gitter hindurchtreten, erreichen das zweite Gitter, an das die positive Gegenfeldspannung zur Energiediskriminierung der Ionen angelegt wird. Wie bereits beschrieben, erfolgt die Variation der Gegenfeldspannung rechnergesteuert, wobei typische Spannungsrampen von 0 bis ca. 350 V in 10 V Schritten realisiert wurden. Ionen, welche die Gitteranordnung passieren, treffen auf die Kollektorplatte und führen aufgrund der Rekombination zu einem messbaren Strom  $I_{\text{cup}}$ . Bei dem Auftreffen der Ionen können Sekundärelektronen aus der Kollektorplatte herausgeschlagen werden, die das Messsignal verfälschen, falls sie nicht wieder von der Kollektorplatte eingefangen werden. Aus diesem Grund befindet sich das dritte Gitter des Faraday-Bechers gegenüber der Kollektorplatte: Es unterdrückt die Sekundärelektronen mittels einer negativen Spannung von typischerweise -30 V.

Der verwendete Faraday-Cup weist eine Öffnungsfläche von ca.  $3 \text{ cm}^2$  auf, die jedoch keinen direkten Rückschluss von den in  $\mu\text{A}$  gemessenen Ionenströmen auf die realen Ionenstromdichten in  $\frac{\mu\text{A}}{\text{cm}^2}$  erlaubt. Eine absolute Kalibration des Ionenstroms würde die Bestimmung des Transmis-



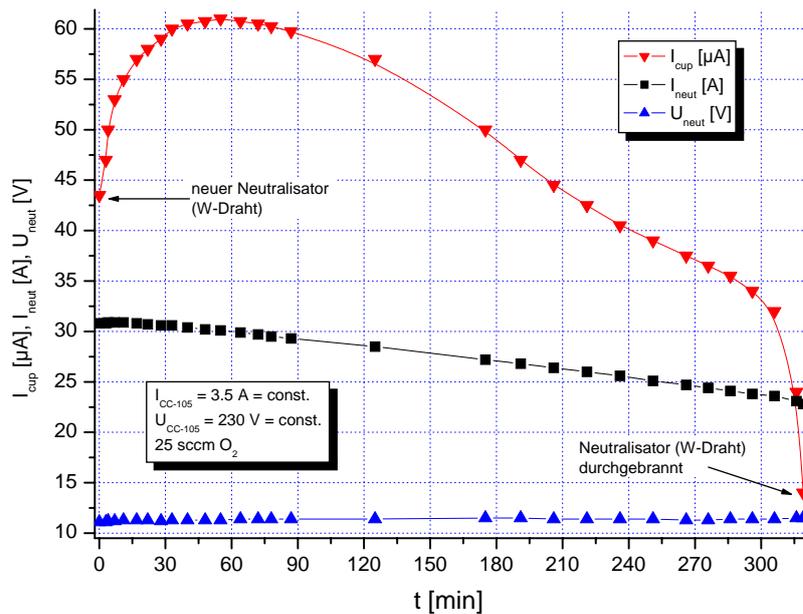
**Abbildung 3.13:** Strom-Spannungskennlinie und deren Ableitung zur Bestimmung der Energieverteilung der Ionen (Faraday-Cup mit variabler Gegenfeldspannung).

sionsgrades der gesamten Gitteranordnung erfordern, was, gerade unter der Variation der Gegenfeldspannung, nur mit einem hohen Aufwand möglich wäre.

In der Abbildung 3.13 wird für exemplarische Prozessparameter der Ionenstrom der Ionenquelle CC-105 in Abhängigkeit der Gegenfeldspannung dargestellt, wobei die einzelnen Messpunkte in 10 V Schritten aufgenommen wurden. Die gesuchte Energieverteilung der Ionen (in eV) ergibt sich rechnerisch durch Bildung der Ableitung des Ionenstroms nach der Gegenspannung (in V). In derselben Abbildung ist die berechnete Ionenenergieverteilung (durchgezogene Kurve, geglättet) dargestellt und mit der rechten vertikalen Achsenbeschriftung skaliert.

Mit Blick auf die Stützung von oxidischen Beschichtungsmaterialien wurde die CC-105 in diesem Beispiel mit 26 sccm reinem Sauerstoff betrieben. Bei dem gewählten Entladungsstrom von 3,5 A ergab sich eine Entladungsspannung von ca. 196 V, der Neutralisator draht wurde mit ca. 30,8 A bei einer Spannung von 10,9 V geheizt. Es zeigt sich, dass das Maximum der Energieverteilung bei ca. 130 eV und damit deutlich unter der Entladungsspannung liegt. Dazu tritt eine relativ breite Energieverteilung auf, deren prinzipielle Form in allen Messungen mit diesem Ionenquellensystem (CC-105, ADL GD30 Netzteil) reproduziert werden konnte. In Hinblick auf die im IAD-Prozess auftretende Problematik des „preferential sputtering“ lassen die gemessenen Ionenenergien (< 200 eV) bei einer Stützung oxidischer Schichtmaterialien mit reaktiven Sauerstoffionen keine signifikanten Strukturdefizite erwarten.

Die wichtige Rolle der Langzeitstabilität der Ionenenergieverteilung wurde eingangs dieses Abschnitts bereits erwähnt. Wird die CC-105 bzw. werden End-Hall-Ionenquellen mit einem Glühdraht als Neutralisator betrachtet, so ist einerseits der Betrieb durch die Lebensdauer des Neutralisator drahtes begrenzt. Andererseits beeinflusst die stetige Degradation des Drahtes bereits die Entladungsbedingungen. Abbildung 3.14 dokumentiert zunächst beispielhaft diese Problematik: Sie

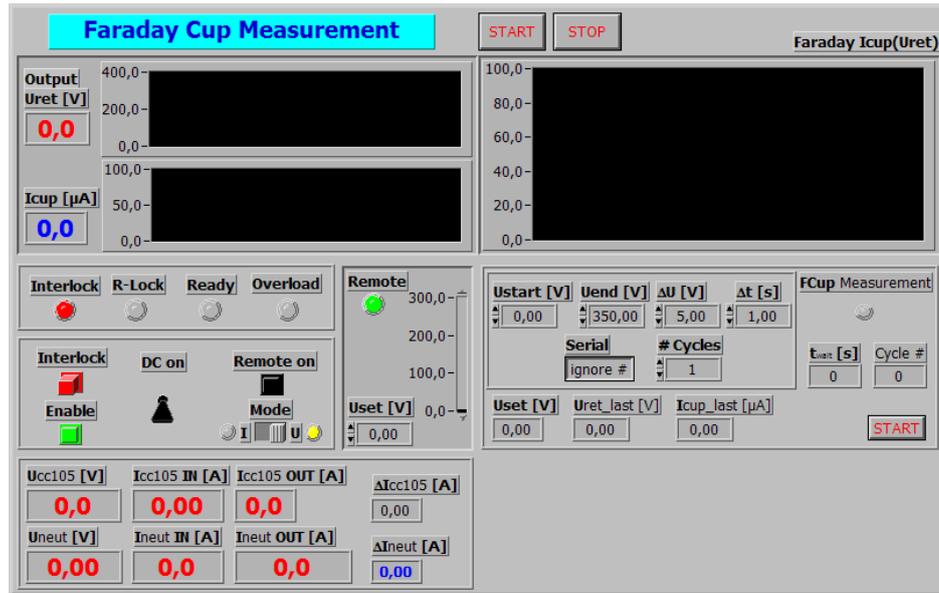


**Abbildung 3.14:** Zeitlicher Verlauf der Ionenquellenparameter für den Lebenszyklus eines Wolfram-Neutralisatordrahtes (Öffnungsfläche des Faraday-Cups hier ca.  $1 \text{ cm}^2$ , aber Gittersystem mit größerer Transparenz).

zeigt den gemessenen Verlauf der Ionenstromdichte, der Neutralisatorspannung und des Neutralisatorstroms in Abhängigkeit von der Betriebszeit der Ionenquelle. Hierbei entspricht der dargestellte Zeitraum von 319 Minuten der Lebenszeit des Neutralisators, dessen abnehmender Durchmesser sich in dem sinkenden Strom bei einer nur schwach variierten Spannung widerspiegelt.

Während des Experiments wurde der Strom durch den Neutralisatordraht nachgeregelt, um die vom Netzteil der Ionenquelle angezeigten Entladungsbedingungen konstant auf  $I_{\text{CC-105}} = 3,5 \text{ A}$  und  $U_{\text{CC-105}} \simeq 230 \text{ V}$  zu halten. Anhand der Abbildung 3.14 ist ersichtlich, dass der Ionenstrom in der ersten halben Stunde ansteigt, dann für ca. eine Stunde relativ zum restlichen Verlauf des Graphen gering variiert und sich daraufhin für die restliche Lebensdauer stetig verringert. Die Gegenfeldspannung des Gitters im Faraday-Becher wurde in diesem Versuch auf  $125 \text{ V}$  konstant gehalten, so dass Ionen mit einer Energie  $\geq 125 \text{ eV}$  detektiert wurden. Eine Verschiebung der Energieverteilung zu geringeren Ionenenergien, die mit einer Reduktion der Stützwirkung einher geht, würde daher zu einer Abnahme des gemessenen Ionenstroms führen. Eine detaillierte Untersuchung der zeitlichen Entwicklung der Energieverteilung der Ionen bietet daher eine deutlich bessere Basis, um zu untersuchen, welche Parameter zu einer höheren zeitlichen Konstanz des Ionenstroms führen können. In Abschnitt 3.3.3 werden entsprechende Messungen vorgestellt, die in Kombination mit einer theoretischen Betrachtung des Filaments (vergl. Abschn. 3.4.1) als Grundlage der Regelungsoptimierung dienen.

Im Rahmen der durchgeführten Arbeiten wurde das Faraday-Messsystem soweit automatisiert, dass die zeitliche Entwicklung der Energieverteilung der Ionen direkt dokumentiert werden kann. Abbildung 3.15 zeigt die Benutzeroberfläche des weiter oben bereits erwähnten LabView-



**Abbildung 3.15:** Benutzeroberfläche des Programms zur Faraday-Cup Messung (Ionenquelle ausgeschaltet).

Programms zur Steuerung der Faraday-Cup Messung. Neben der Erzeugung der Gegenspannungsrampe und der Aufnahme der Strom-Gegenspannungs-Kennlinien können die Kenngrößen der Plasmaentladung  $I_{CC-105}$  und  $U_{CC-105}$  sowie die Parameter des Neutralisator drahtes  $I_{neut}$  und  $U_{neut}$  aufgenommen und in Echtzeit graphisch dargestellt werden.

Eine Verlagerung des Massekontaktes des Neutralisator drahtes aus dem Rezipienten heraus ermöglichte zudem die Messung des Stroms  $I_{neutOUT}$ , der aus dem Neutralisator heraus fließt, mittels eines Hall-Sensors. Aus dem Strom  $I_{neutIN}$ , den das Neutralisatornetzteil liefert und dem Strom  $I_{neutOUT}$  lässt sich folglich der Emissionsstrom  $I_{emis}$  des Filaments bestimmen:

$$I_{emis} = \Delta I_{neut} = I_{neutIN} - I_{neutOUT}. \quad (3.4)$$

Wird der Quellenkörper der CC-105 ebenfalls von dem Massepotential getrennt, so ergibt sich die Option auf eine vergleichbare Messung bezüglich des extrahierten Ionenstroms  $\Delta I_{CC-105}$ . Einen Überblick über die in ihrem zeitlichen Verhalten von der Software monitorierten Parameter und die in dieser Arbeit verwendeten Bezeichnungen liefert Tabelle 3.2. Die angelegte Gegenfeldspannung wird unter Verwendung der Parameter Inkrement  $\Delta U$  und Zeitverzögerung  $\Delta t$  zyklisch von  $U_{start}$  auf  $U_{end}$  erhöht.

Die Auswertung und Analyse der Messdaten erfolgt ebenfalls automatisiert. Hierbei wird die Ableitung des Ionenstroms nach der Gegenfeldspannung numerisch durchgeführt. Weiterhin wird die mit der Ionenenergie gewichtete Energieverteilung berechnet, deren Integral letztendlich auf den Gesamtenergieeintrag führt. Eine zusätzliche Prozedur bestimmt automatisch die Lage und die Amplitude des Maximums der Ionenenergieverteilung.

Parameter	Bezeichnung
gemessener Strom (Faraday-Cup)	$I_{\text{cup}}$
angelegte Gegenfeldspannung (Faraday-Cup)	$U_{\text{ret}}$
Entladungsstrom der CC-105	$I_{\text{CC-105}}$
(Option bei Potentialtrennung der CC-105	$I_{\text{CC-105IN}}, I_{\text{CC-105OUT}}$ )
Entladungsspannung der CC-105	$U_{\text{CC-105}}$
Stromfluss in den Neutralisator	$I_{\text{neutIN}}$
Stromfluss aus (hinter) dem Neutralisator	$I_{\text{neutOUT}}$
Emissionsstrom des Neutralisators	$\Delta I_{\text{neut}}$
am Neutralisator anliegende Spannung	$U_{\text{neut}}$

**Tabelle 3.2:** Automatisierte Faraday-Cup Messung: monitorierte Parameter mit Bezeichnungen.

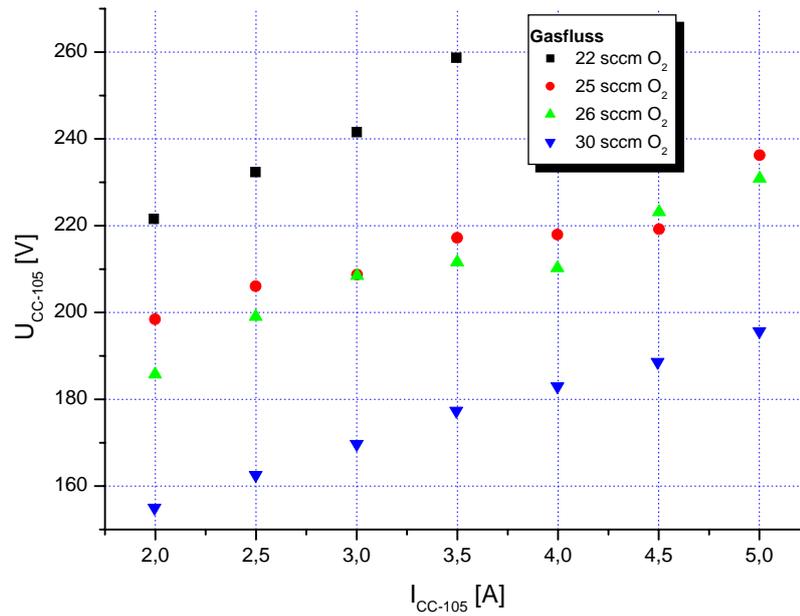
### 3.3.2 Parameterfelder

Anhand der automatisierten Faraday-Cup-Messungen wurde zunächst der Einfluss der zentralen Ionenquellenparameter Gasfluss, Entladungsstrom und -spannung auf den Betrieb der CC-105 sowie auf ihre Ionenenergieverteilung untersucht. Abhängigkeiten, die den Neutralisator betreffen, werden gesondert in Abschnitt 3.4 behandelt.

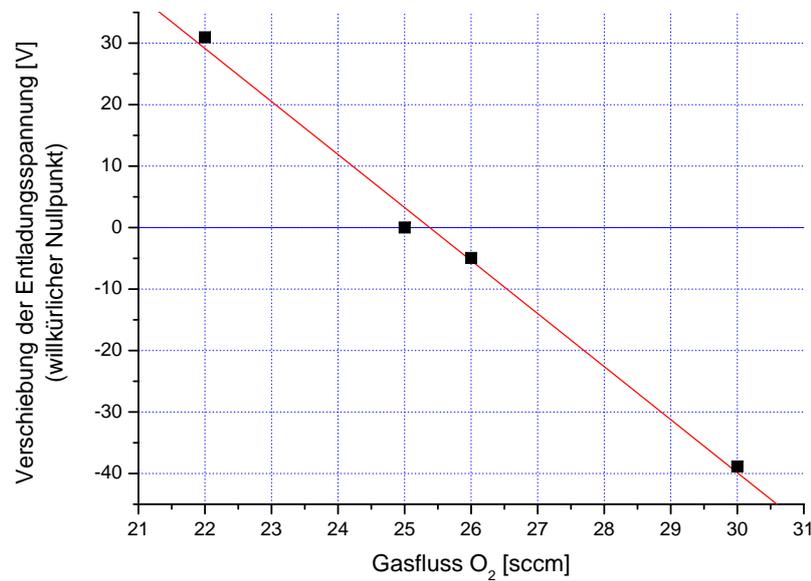
Abbildung 3.16 zeigt Strom-Spannungs-Kennlinien der CC-105, die bei konstanter Neutralisatorspannung unter Variation des Sauerstoffflusses von 22 bis 30 sccm aufgenommen wurden. Für die betrachteten Entladungsströme zwischen 2 und 5 A ergeben sich jeweils in erster Näherung lineare Zusammenhänge zwischen der Entladungsspannung und dem zugehörigen Strom, die auf eine annähernd konstante Plasmaimpedanz schließen lassen. Demgegenüber zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit der Plasmaimpedanz von dem Gasfluss: Ein höherer Gasfluss verringert die Plasmaimpedanz, so dass die Entladungsspannungen sinken.

Eine detailliertere Betrachtung der Abnahme der Plasmaimpedanz mit steigendem Gasfluss liefert Abbildung 3.17. Dargestellt ist die über Entladungsströme von 2 bis 5 A gemittelte Verschiebung der Entladungsspannung, wobei der Auswertung die Daten aus Abb. 3.16 zugrunde liegen. Der Nullpunkt wurde hierbei willkürlich auf einen Gasfluss von 25 sccm gelegt, so dass niedrigere Gasflüsse zu einer positiven und Gasflüsse über 25 sccm zu einer negativen Verschiebung der Entladungsspannung führen. Es ergibt sich zwischen dem Gasfluss und der Spannungsverschiebung ein nahezu linearer Zusammenhang, der eine Steigung von ca.  $-9 \frac{\text{V}}{\text{sccm}}$  aufweist. Somit besteht über die Wahl des Gasflusses eine Möglichkeit, die Entladungsspannung im dargelegten Bereich unabhängig von dem Entladungsstrom einzustellen.

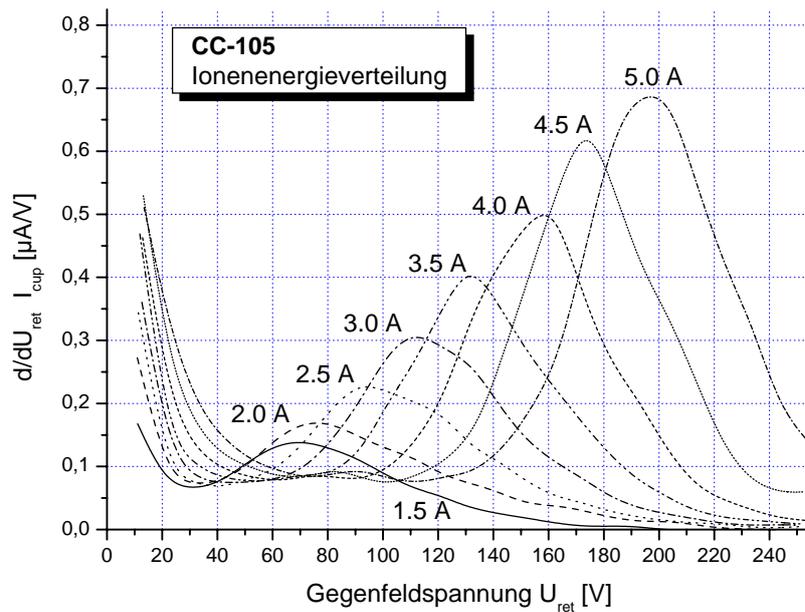
Abbildung 3.18 zeigt die Ionenenergieverteilung der CC-105 als Funktion von Entladungsströmen zwischen 1,5 und 5 A. Die Ionenquelle wurde hierbei mit 26 sccm reinem Sauerstoff betrieben. Es ergibt sich bei einem steigenden Entladungsstrom eine Verschiebung zu höheren Ionenenergien, die aus der steigenden Entladungsspannung resultiert. Weiterhin ist die mit dem steigenden Gesamtionenstrom verknüpfte Zunahme der Fläche unter der Verteilungskurve zu erkennen. Eine



**Abbildung 3.16:** Strom-Spannungs-Kennlinien der Ionenquelle CC-105 unter Variation des Sauerstoffflusses. Die Neutralisatorspannung wurde konstant gehalten.



**Abbildung 3.17:** Einfluss des Sauerstoffflusses: Über Entladungsströme von 2 bis 5 A gemittelte Verschiebung der Entladungsspannung, lineare Regression. Der Nullpunkt wurde willkürlich auf einen Gasfluss von 25 sccm gelegt.



**Abbildung 3.18:** CC-105: Ionenenergieverteilung als Funktion von Entladungsströmen zwischen 1,5 und 5 A. Die Ionenquelle wurde mit 26 sccm reinem Sauerstoff betrieben.

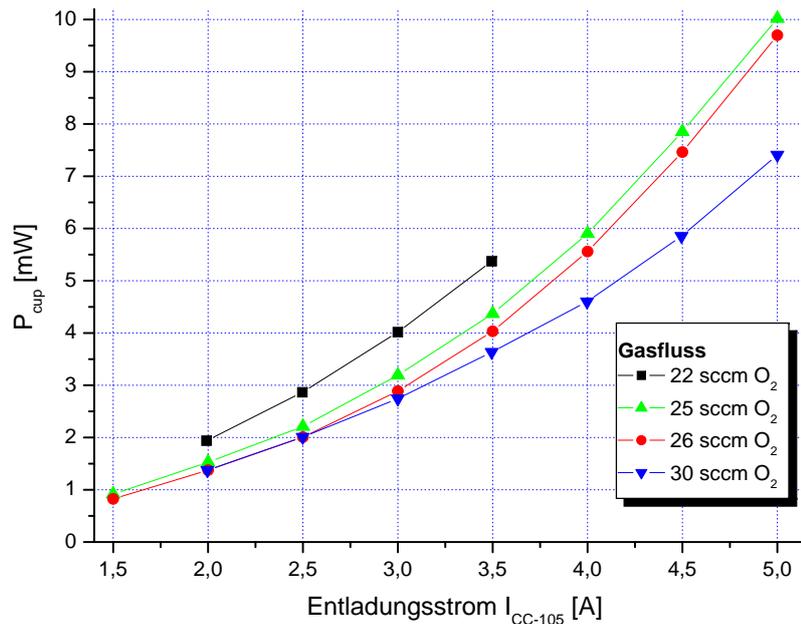
Abschätzung für die Abhängigkeit des Gesamtenergieeintrags von dem Entladungsstrom der Ionenquelle liefert Abbildung 3.19. Dargestellt ist das mit der Ionenenergie gewichtete Integral der Ionenenergieverteilung für unterschiedliche Gasflüsse, welches der vom Faraday-Cup detektierten Leistung  $P_{cup}$  entspricht:

$$P_{cup} = \int \frac{dI_{cup}}{dU_{ret}} U_{ret} dU_{ret}. \quad (3.5)$$

Es ist wiederum zu bemerken, dass diese Leistung aufgrund des mit einer starken Unsicherheit behafteten Transmissionsgrades des Gittersystems und der damit relativen Messung der Ionenstromdichte hinsichtlich der Absolutwerte lediglich als untere Grenze für eine Abschätzung der Leistungsdichte auf der Kalotte dienen kann. Der Energieeintrag in die wachsende Schicht folgt direkt aus der berechneten Leistung  $P_{cup}$ .

Bei konstantem Gasfluss zeigt sich eine annähernd quadratische Abhängigkeit des Energieeintrages von dem Entladungsstrom. Aus einer Reduktion des Gasflusses folgt dagegen bei konstantem Entladungsstrom eine Steigerung des Energieeintrags, die sich mit der in Abb. 3.16 dokumentierten Verschiebung zu höheren Entladungsspannungen (Ionenenergien) erklären lässt. Somit lässt sich ein höherer Energieeintrag sowohl über einen größeren Ionenstrom als auch über eine Steigerung der Ionenenergie erzielen: Im ersten Fall wird der Entladungsstrom erhöht, im zweiten der Gasfluss reduziert. Die Daten in Abbildung 3.19 lassen beispielsweise einen vergleichbaren Energieeintrag für die Parametersätze 3 A/ 22 sccm und 3,5 A/ 26 sccm erkennen.

Abbildung 3.20 zeigt die detektierte Leistung  $P_{cup}$  als Funktion der Entladungsspannung unter Variation des Gasflusses. Die Grafik ermöglicht eine detailliertere Betrachtung der Verschiebung der Ionenenergien und des Gesamtenergieeintrags für die betrachteten Gasflüsse. So folgt zum



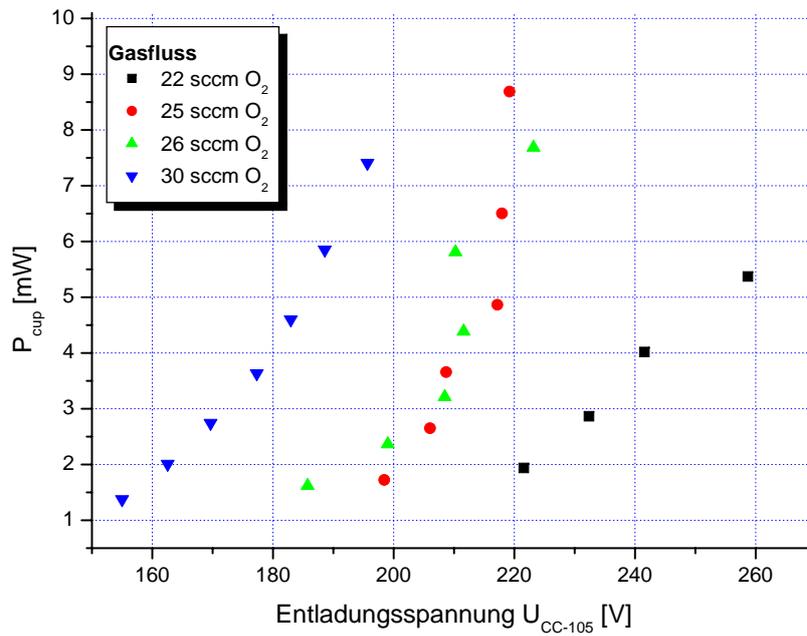
**Abbildung 3.19:** Vom Faraday-Cup detektierte Leistung  $P_{cup}$  als Funktion des Entladungsstromes der CC-105 bei unterschiedlichen Gasflüssen (Gesamtenergieeintrag).

Beispiel ein annähernd gleicher Energieeintrag aus einer Entladungsspannung von ca. 163 V bei 30 sccm sowie von ca. 222 V bei 22 sccm (die Ströme betragen in diesem Fall 2,5 A bzw. 2 A, vergl. Abb. 3.19).

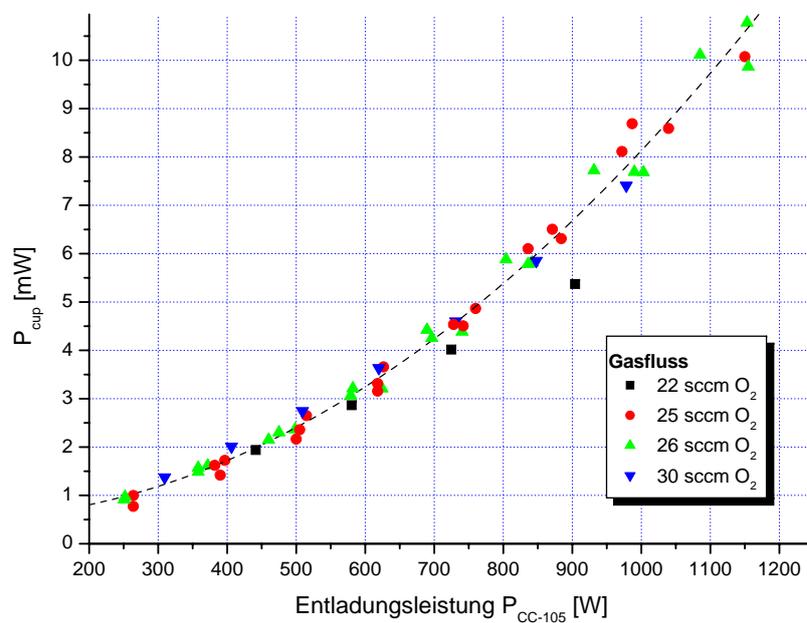
Abschließend stellt sich die Frage nach einer allgemeinen Beschreibung des Gesamtenergieeintrags als Funktion von Entladungsstrom, Entladungsspannung und Gasfluss. Hier zeigte die Analyse der gemessenen Daten, dass der Gesamtenergieeintrag nahezu unabhängig vom Gasfluss ist, wenn als Parameter die elektrische Leistung der Plasmaentladung betrachtet wird. Abbildung 3.21 demonstriert dieses wichtige Ergebnis: Die vom Faraday-Cup detektierte Leistung hängt annähernd quadratisch von der elektrischen Leistung der Entladung ab, was durch eine quadratische Regression verdeutlicht wird. Es ist zu bemerken, dass diese Grafik auf der Auswertung von 79 separat aufgenommenen Energiespektren basiert.

#### 3.3.3 Langzeitstabilität

Das vorgestellte Faraday-Cup-Messsystem erlaubt eine automatisierte Monitorierung der zeitlichen Entwicklung der Energieverteilung der Ionen. Im Folgenden werden die Ergebnisse von Messungen der Ionenenergieverteilung vorgestellt, die jeweils zyklisch über die gesamte Lebensdauer eines Wolfram-Neutralisatorrahtes mit einem Durchmesser von 0,64 mm aufgenommen wurden. Abbildung 3.22 stellt exemplarisch vier Messreihen gegenüber, die vier Experimenten mit unterschiedlichen Parametersätzen entstammen. In den Darstellungen verläuft die Zeitachse von hinten nach vorne - demnach ist die Ionenenergieverteilung direkt nach dem Zünden der Ionenquelle im Hintergrund zu erkennen ( $t=0$ ). Die beiden oberen Grafiken illustrieren einen äußerst instabilen Be-

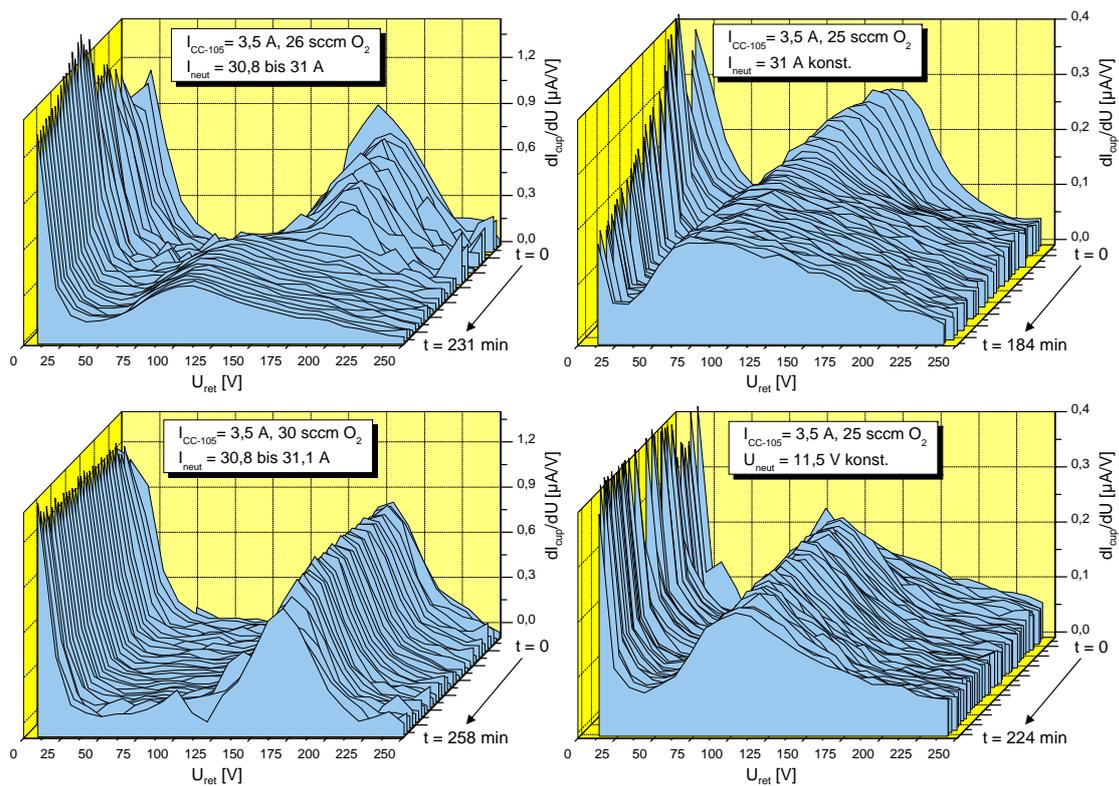


**Abbildung 3.20:** Vom Faraday-Cup detektierte Leistung  $P_{\text{cup}}$  als Funktion der Entladungsspannung der CC-105 bei unterschiedlichen Gasflüssen (Gesamtenergieeintrag).



**Abbildung 3.21:** Vom Faraday-Cup detektierte Leistung  $P_{\text{cup}}$  als Funktion der Entladungsleistung der CC-105 bei unterschiedlichen Gasflüssen (Gesamtenergieeintrag). Weiterhin ist eine quadratische Regression zu erkennen.

### 3.3. FARADAY-CUP MESSUNGEN ZUM BETRIEBSVERHALTEN DER IONENQUELLE



**Abbildung 3.22:** Langzeitstabilität: Zeitlicher Verlauf der Ionenenergieverteilung, erhalten aus Faraday-Cup-Messungen. Dargestellt sind Daten zu unterschiedlichen Parametersätzen der Ionenquelle (in den beiden linken Grafiken: Öffnungsfläche des Faraday-Cups nur ca.  $1 \text{ cm}^2$ , aber Gittersystem mit größerer Transparenz).

trieb der Ionenquelle über einen Zeitraum von 231 min bzw. 184 min, wobei der Entladungsstrom jeweils 3,5 A betrug. In einem Fall wurde die CC-105 mit einem Sauerstofffluss von 26 sccm und einem nahezu konstanten Neutralisatorstrom von ca. 31 A betrieben (links oben), im anderen Fall mit 25 sccm Sauerstoff und einem konstanten Neutralisatorstrom von 31 A (rechts oben). Beide Experimente zeigen eine starke zeitabhängige Variation der Ionenenergieverteilung. Die anfangs stark ausgeprägten Maxima bei ca. 180 V bzw. ca. 160 V flachen deutlich ab und gehen schließlich in eine stabile, sehr breite Verteilung mit Maximalwerten bei ca. 100 V bzw. ca. 80 V über. Derart große Veränderungen in der Ionenbeaufschlagung führen während des Schichtwachstums im IAD-Prozess zu starken Inhomogenitäten in den aufwachsenden Schichten, die für die angestrebten Anwendungen nicht tolerabel sind. Hinzu kommt, dass die instabilen Betriebszustände nicht zwangsläufig am Netzteil der Ionenquelle zu erkennen sind und somit über die reine Monitoring der Strom- und Spannungswerte nicht zu verhindern sind: In dem links oben dargestellten Experiment zeigte sich über den Zeitraum von knapp vier Stunden nur ein sehr geringer Anstieg der Entladungsspannung von ca. 257 V auf ca. 266 V. Im zweiten Beispiel (oben rechts) wurde dagegen ein deutlicher Abfall von der Entladungsspannung von ca. 270 V auf ca. 205 V in nur drei Stunden beobachtet. In beiden Fällen stieg die am Neutralisator anliegende Spannung mit der zunehmenden Degradation des Drahtes von ca. 10,7 V auf ca. 14,5 V.

Den anhand der beiden oberen Graphen demonstrierten Betriebszuständen mit einer äußerst geringen Langzeitstabilität stehen die beiden unteren Grafiken in Abbildung 3.22 gegenüber, die wesentlich stabilere Betriebszustände dokumentieren. In dem unten links dargestellten Fall ergibt sich unter der Verwendung von 30 sccm Sauerstoff bei einem Entladungsstrom von 3,5 A ein deutlich ausgeprägtes Maximum in der Energieverteilung bei ca. 170 V über die gesamte Betriebszeit der Ionenquelle von über vier Stunden. Die Ausprägung des Maximums reduziert sich hier nur geringfügig und verschiebt sich mit zunehmendem Alter des Neutralisators leicht zu geringeren Ionenenergien. Während des Experiments stieg die am Neutralisator anliegende Spannung von ca. 10,8 V auf ca. 15 V. Im Vergleich zu der oben links dargestellten Grafik ist zu bemerken, dass die Entladungsspannung im Fall der 30 sccm im Bereich von 244 V und damit - in Übereinstimmung mit Abb. 3.16 - unter der des Experiments mit 26 sccm lag. Jedoch liegt über einen weiten Zeitraum das Maximum der Ionenenergieverteilung im ersten Fall bei höheren Energien als im zweiten Fall.

Als zweites Beispiel eines stabilen Betriebs ist in der Abbildung 3.22 unten rechts das Ergebnis eines Experiments mit einem Entladungsstrom von 3,5 A und einem Gasfluss von 25 sccm dargestellt, bei dem anstelle des Neutralisatorstroms die Neutralisatorspannung über den Zeitraum von 224 min konstant gehalten wurde. Hierbei fiel der Neutralisatorstrom von ca. 32,2 A auf ca. 27,5 A, während die Entladungsspannung nur gering im Bereich zwischen 235 V und 240 V variierte. In der Grafik zeigt sich eine gute Erhaltung der Form der Ionenenergieverteilung über die Lebensdauer des Neutralisators und somit eine hohe Langzeitstabilität. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Energieverteilung in diesem Fall gegenüber dem Betrieb mit 30 sccm Sauerstoff (Diagramm unten links) deutlich breiter ausgeprägt ist.

Im Rahmen der Arbeiten konnte die Langzeitstabilität wesentlich gesteigert werden, sowohl durch optimierte Ionenquellenparameter als auch durch eine angepasste Regelung. Hierbei zeigte sich vor allem eine starke Abhängigkeit der Stabilität der Ionenquelle von der Wahl der Betriebsparameter für den Neutralisator. Durch eine angepasste Regelung des Neutralisatorstroms konnte die Dauer der stabilen Entladung auf über 4 Stunden verlängert werden, wobei sich diese Zeit durch den Einsatz eines zweiten Neutralisator drahtes deutlich steigern lässt. Nach der in diesem Abschnitt präsentierten phänomenologischen Betrachtung der Langzeitstabilität folgt in Abschn. 3.4 eine grundlegende Analyse des Einflusses des Neutralisators auf das Betriebsverhalten der Ionenquelle. Diese Ergebnisse liefern eine physikalische Erklärung für die zunächst empirisch optimierten Regelparameter. Den Abschluss des vorliegenden Kapitels bilden Untersuchungen zu dem Verhalten des Netzteils, dessen maßgeblicher Einfluss auf die Form der in Abb.3.22 gemessenen Ionenenergieverteilung nachgewiesen werden konnte, was in Abschn. 3.5 aufgezeigt wird. Zusammenfassend ist zu bemerken, dass die erzielten Verbesserungen eine sehr gute Ausgangsposition für die geplanten ionengestützten Beschichtungsprozesse bieten.

## 3.4 Einfluss des Neutralisators auf das Betriebsverhalten der Ionenquelle

Die vorgestellten Ergebnisse haben gezeigt, dass die Entladungsbedingungen und damit das Betriebsverhalten der Ionenquelle äußerst sensitiv auf Änderungen der Neutralisatorparameter reagieren. Dieser Umstand wiegt besonders schwer aufgrund der Tatsache, dass die physikalischen Eigenschaften des Neutralisators als Resultat der unvermeidlichen Degradation des glühenden Drahtes zwangsläufig variieren. Das Ziel der im Folgenden vorgestellten theoretischen Betrachtungen ist ein Verständnis des zeitlichen Ablaufs der Degradation und der damit einhergehenden Änderungen im Emissionsverhalten des eingesetzten Neutralisators. Auf der Basis dieser mit Messdaten verknüpften Berechnungen und Simulationen ergeben sich Ansätze für eine in Hinblick auf die Prozessstabilität optimierte Regelung des Neutralisators, die zudem eine Erklärung für die in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Methoden zur Erhöhung der Langzeitstabilität der Ionenquelle liefert.

### 3.4.1 Theoretisches Modell des Filaments

Das Funktionsprinzip des verwendeten Neutralisators beruht primär auf der Glühemission von Elektronen aus Metallen. In der Physik wird diese Methode zur Erzeugung freier Ladungsträger als Richardson-Effekt bezeichnet, benannt nach O. W. Richardson, der im Jahr 1929 den Nobelpreis für seine diesbezüglichen Arbeiten erhielt [103]. Der vorliegende Abschnitt zeigt einen Weg auf, aus den an einem in Betrieb befindlichen Neutralisator draht gemessenen Strom- und Spannungswerten Rückschlüsse auf dessen Temperatur und Emissionsstrom zu ziehen, indem diese unter Verwendung materialspezifischer Konstanten numerisch berechnet werden.

Die Berechnungen gehen zunächst von folgenden aus dem Experiment bekannten Größen aus:

- $L$ : Länge des Neutralisator drahtes in m,
- $d_{start}$ : Startwert der Neutralisator durchmessers bei Beginn des Experiments in m,
- $U_{neut}(t)$ : Am Neutralisator anliegende Spannung in V als Funktion der Zeit  $t$ ,
- $I_{neut}(t)$ : Heizstrom des Neutralisators in A als Funktion der Zeit  $t$ .

Aus den gemessenen Strom- und Spannungswerten lässt sich der zeitabhängige Widerstand  $R_{neut}(t)$  des Neutralisators berechnen, der sich aufgrund des abnehmenden Durchmessers (Degradation) sowie der Temperaturvariationen stetig ändert:

$$R_{neut}(t) = \frac{U_{neut}(t)}{I_{neut}(t)} \quad (3.6)$$

mit  $R_{neut}(t)$ : Widerstand des Neutralisators in  $\Omega$ .

Aus dem identischen Datensatz lässt sich die zeitabhängige elektrische  $P_{neut}(t)$  Heizleistung berechnen:

$$P_{neut}(t) = U_{neut}(t) \cdot I_{neut}(t) \quad (3.7)$$

mit  $P_{neut}(t)$ : elektrische Leistung des Neutralisators in W.

Bezeichnet  $d(t)$  den kontinuierlich abnehmenden Durchmesser des Neutralisator drahtes, so folgt für dessen Elektronen emittierende Oberfläche  $A(t)$ :

$$A(t) = L \cdot \pi \cdot d(t) \quad (3.8)$$

mit  $A(t)$ : Oberfläche des Neutralisators in  $m^2$ ,  $d(t)$ : Durchmesser des Neutralisators in m.

Einen Zusammenhang zwischen der zeitabhängigen Temperatur  $T(t)$  des Neutralisators und der über die Oberfläche abgestrahlten Leistung liefert das Stefan-Boltzmann-Strahlungsgesetz, das sich aus der Integration des Planckschen Strahlungsgesetzes über alle Frequenzen ergibt:

$$P(t) = A(t) \cdot \varepsilon_t \cdot \sigma \cdot T^4(t) \quad (3.9)$$

mit  $P(t)$ : abgestrahlte Leistung in W,  $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2 \cdot K^4}$  Stefan-Boltzmann-Konstante,  $T(t)$ : Temperatur des Neutralisators in K. Der Faktor  $\varepsilon_t$  repräsentiert zudem den totalen Emissionsgrad des Neutralisators, der im Allgemeinen temperaturabhängig ist. Sein Wert liegt im Intervall zwischen 0 und 1, wobei für einen schwarzen Strahler  $\varepsilon_t = 1$  gilt.

In dem vorliegenden Fall des sich im Vakuum befindenden heißen Filaments entspricht die abgestrahlte Leistung  $P(t)$  nach der anfänglichen Aufheizphase der elektrischen Heizleistung  $P_{neut}(t)$ . Eine Umstellung der Gleichung 3.9 unter Verwendung von Gleichung 3.8 liefert für den Durchmesser  $d(t)$  des Neutralisators:

$$d(t) = \frac{P_{neut}(t)}{\epsilon_t \cdot \sigma \cdot \pi \cdot L \cdot T^4(t)}. \quad (3.10)$$

Des Weiteren lässt sich der in Gleichung 3.6 berechnete Widerstand  $R(t)$  des Neutralisators über den spezifischen Widerstand  $\rho(T(t))$  des verwendeten Material als Funktion der Temperatur darstellen:

$$R_{neut}(t) = \rho(T(t)) \cdot \frac{4 \cdot L}{\pi \cdot d^2(t)} \quad (3.11)$$

mit  $\rho(T(t))$ : spezifischer Widerstand in  $\Omega\text{m}$ .

Aus dem Einsetzen der Gleichung 3.10 in Gleichung 3.11 folgt:

$$R_{neut}(t) = \rho(T(t)) \cdot \epsilon_t^2 \cdot \sigma^2 \cdot \pi \cdot 4 \cdot L^3 \cdot \frac{T^8(t)}{P_{neut}^2(t)}. \quad (3.12)$$

Bezüglich der Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes wird im vorliegenden Fall des Materials Wolfram ein Polynom zweiten Grades als Näherung verwendet:

$$\rho(T(t)) = a \cdot T^2(t) + b \cdot T(t) + c \quad (3.13)$$

mit den materialspezifischen Konstanten  $a$  (in  $\frac{\Omega\text{m}}{\text{K}^2}$ ),  $b$  (in  $\frac{\Omega\text{m}}{\text{K}}$ ) und  $c$  (in  $\Omega\text{m}$ ), auf die in Abschnitt 3.4.2 im Detail eingegangen wird.

Das Einsetzen von Gleichung 3.13 in Gleichung 3.12 liefert:

$$R_{neut}(t) = \frac{\epsilon_t^2 \cdot \sigma^2 \cdot \pi \cdot 4 \cdot L^3}{P_{neut}^2(t)} \cdot (a \cdot T^{10}(t) + b \cdot T^9(t) + c \cdot T^8(t)). \quad (3.14)$$

Eine Umstellung dieser Gleichung verdeutlicht das Ergebnis:

$$a \cdot T^{10}(t) + b \cdot T^9(t) + c \cdot T^8(t) - \frac{R_{neut}(t) \cdot P_{neut}^2(t)}{\epsilon_t^2 \cdot \sigma^2 \cdot \pi \cdot 4 \cdot L^3} = 0, \quad (3.15)$$

das sich unter Einbeziehung der Gleichungen 3.6 und 3.7 auf die Strom- und Spannungsmesswerte zurückführen lässt:

$$a \cdot T^{10}(t) + b \cdot T^9(t) + c \cdot T^8(t) - \frac{U_{neut}^3(t) \cdot I_{neut}(t)}{\epsilon_t^2 \cdot \sigma^2 \cdot \pi \cdot 4 \cdot L^3} = 0. \quad (3.16)$$

Die Gleichung 3.16 enthält nunmehr als einzige Unbekannte die zeitabhängige Temperatur  $T(t)$  des Neutralisators, die über eine einfache Nullstellensuche im physikalisch relevanten Wertebereich numerisch berechnet werden kann. Somit besteht eine Möglichkeit, über die Messung der Neutralisatorspannung und des Neutralisatorstroms eine Aussage über die momentane Temperatur des Filaments zu bekommen.

Des Weiteren ergibt sich nach der Berechnung der Temperatur anhand der Gleichung 3.16 die Möglichkeit, über die Gleichung 3.10 den aktuellen Durchmesser des degradierenden Neutralisatordrahtes zu bestimmen.

Die für den Neutralisatorbetrieb relevante thermische Elektronenemission wird schließlich durch die Richardson-Dushman-Gleichung beschrieben, die den emittierten Sättigungsstrom  $I(t)$  in Abhängigkeit der Temperatur des Metalls, der Oberfläche sowie materialspezifischer Konstanten liefert:

$$I(t) = C_{RD} \cdot A(t) \cdot T^2(t) \cdot e^{-\frac{\phi}{k_B T(t)}} \quad (3.17)$$

mit  $I(t)$ : emittierter Strom in A,  $C_{RD}$ : Richardson-Konstante in  $\frac{A}{\text{cm}^2 \cdot \text{K}^2}$ ,  $\phi$ : Austrittsarbeit in J,  $k_B$ :  $1,38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$  Boltzmann-Konstante [103, 104].

Hierbei wird der durch die Richardson-Dushman-Gleichung (Gl. 3.17) gegebene Emissionsstrom als Sättigungsstrom bezeichnet, um der mit dem Child-Langmuir-Gesetz verknüpften Raumladungsbegrenzung Rechnung zu tragen [105, 106]. Dieser Effekt führt beispielsweise zu der typischen Kennlinie einer Röhrendiode, deren Sättigungsstrom bei einer festen Anodenspannung erreicht wird. Für den Betrieb eines Neutralisators in dem Rezipienten der Beschichtungsanlage bietet sich einerseits die Möglichkeit, das Filament auf ein negatives Potential gegenüber der auf Masse liegenden Kammer zu setzen. Andererseits kann die direkte Wechselwirkung des Neutralisators mit dem Plasma/ den Ionen die Raumladungsbegrenzung abbauen [107–109]. Dieser Fall ist für die betrachtete Ionenquelle gegeben, da sich das Filament unmittelbar vor der Quellenapertur befindet: Erst nach dem Zünden der Entladung kann ein signifikanter Emissionsstrom des geheizten Wolframdrahtes gemessen werden. Somit liegt der reale Emissionsstrom teilweise deutlich unter dem berechneten Sättigungsstrom, wobei jedoch der Wert des Sättigungsstromes eine verlässliche Aussage über das Betriebsverhalten des Neutralisators und somit über die Betriebsbedingungen der Ionenquelle liefert.

Abschließend ist zu bemerken, dass in dem verfolgten Ansatz sowohl der Effekt einer Kühlung durch die Wärmeleitung über die Befestigung des Drahtes als auch die Kühlung durch die thermisch induzierte Elektronenemission vernachlässigt wurde. Diese beiden Effekte spielen aufgrund ihrer Größenordnung für die angestrebten quantitativen Aussagen, die Erkenntnisse hinsichtlich einer optimierten Regelung der Ionenquelle liefern sollen, eine untergeordnete Rolle. Die Geometrie des langen, dünnen Drahtes, der nur an den Enden befestigt ist, steht einem großen Einfluss der Wärmeleitung bzw. der Ausbildung eines signifikanten Temperaturprofils längs des Drahtes entgegen. Der deutlich beeinflusste Randbereich des Drahtes beträgt ca. 10 mm [110]. In [111] und [110] finden sich zudem Abschätzungen für den Einfluss des Energietransportes durch den Elektronenstrom der Thermoemission. Weiterhin wurde in Gleichung 3.9 (Stefan-Boltzmann-Strahlungsgesetz) der Strahlungsaustausch mit der Umgebung auf die reine Abstrahlung des heißen Drahtes reduziert, indem anstelle eines  $(T^4 - T_0^4)$ -Terms ( $T_0$ : Umgebungstemperatur) der  $T^4$ -Term verwendet wurde. Diese Reduktion ist zulässig, da der Einfluss der Absorption des Drahtes vernachlässigt werden kann: Selbst bei einer angenommenen Aufheizung des gesamten (wassergekühlten) Rezipienten auf 600 K würde für Filamenttemperaturen über 2000 K die relative Abweichung unter 1 % betragen. In diesem Zusammenhang ist ferner darauf hinzuweisen, dass die (thermische) Wechselwirkung des Plasmas mit dem Neutralisator gegenüber der maßgeblichen

Widerstandsheizung vernachlässigt wurde.

In der Praxis erwiesen sich die genannten Vereinfachungen in der Modellbildung als zweckmäßig: Die theoretische Analyse der in situ Messwerte ließ sich anhand einer ex situ Bestimmung der Neutralisator Durchmesser verifizieren, was in dem folgenden experimentellen Teil dieser Arbeit dokumentiert wird.

#### 3.4.2 Vergleich von Theorie und Praxis

Im vorhergehenden Abschnitt wurde ein Modell vorgestellt, welches ausgehend von gemessenen Strom- und Spannungswerten die Bestimmung der Temperatur, des aktuellen Durchmessers und des Emissionsstromes des Neutralisators ermöglicht. Die hierzu benötigten Werte  $U_{neut}(t)$  und  $I_{neut}(t)$  wurden in einer Vielzahl von Experimenten automatisiert aufgenommen, wobei der Zeitraum jeweils die Lebensdauer des Neutralisators in der Größenordnung mehrerer Stunden umfasste. Im Folgenden wird das theoretische Modell auf die experimentell ermittelten Daten angewendet, um qualitative Aussagen über das zeitliche Verhalten der Elektronenemission des Neutralisators zu erhalten. Die Genauigkeit der Berechnung der Temperatur und des Durchmessers des Neutralisators wird neben den Messfehlern und den bereits erwähnten Abweichungen vom idealen Modell der homogenen Temperaturverteilung entlang des Drahtes sowie der Kühlung durch die Elektronenemission durch eine Reihe weiterer Faktoren beeinflusst. So führen die Zuleitungs- und Kontaktwiderstände sowie eine ungenügende Kenntnis der Materialkonstanten des verwendeten Wolframs zu zusätzlichen Fehlereinträgen.

##### 3.4.2.1 Materialkonstanten und Randbedingungen

Zunächst werden die benötigten Materialkonstanten des Wolframneutralisators diskutiert, wobei ihre Zahlenwerte durch die Angabe von Literaturquellen belegt werden.

- Richardson-Konstante  $C_{RD}$

In seiner Beschreibung der Thermoemission war O. W. Richardson ursprünglich von der Boltzmann-Statistik ausgegangen und auf eine empirisch zu bestimmende Konstante  $C_{RD}$  sowie den Faktor  $T^{\frac{1}{2}}$  anstelle des  $T^2$  in der Richardson-Dushman-Gleichung (vergl. Gl. 3.17) gestoßen, was aufgrund des dominanten  $e^{-\frac{\Phi}{kT}}$ -Terms jedoch experimentell zunächst nicht unterscheidbar war [103]. Auf der Basis der Fermi-Statistik für die Leitungselektronen im Metall ergab sich in den folgenden Jahren neben des  $T^2$ -Faktors eine theoretische Rückführung der Richardson-Konstante  $C_{RD}$  auf die Elementarladung  $e$ , die Elektronenmasse  $m_e$ , die Boltzmann-Konstante  $k$  sowie die Planck-Konstante  $h$ :

$$C_{RD} = \frac{4\pi \cdot e \cdot m_e \cdot k^2}{h^3} \approx 120 \frac{A}{cm^2 \cdot K^2}. \quad (3.18)$$

Experimentelle Ergebnisse lieferten jedoch kleinere Werte für  $C_{RD}$  und zeigten damit, dass die realen Verhältnisse von den idealisierten Annahmen abweichen. Für das Material Wolfram

wurde ein Wert der experimentellen Richardson-Konstante von ca.  $60 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2 \cdot \text{K}^2}$  gefunden [105, 106], der zudem eine gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert von  $60,2 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2 \cdot \text{K}^2}$  eines erweiterten Ansatzes liefert [104].

- Austrittsarbeit  $\phi$

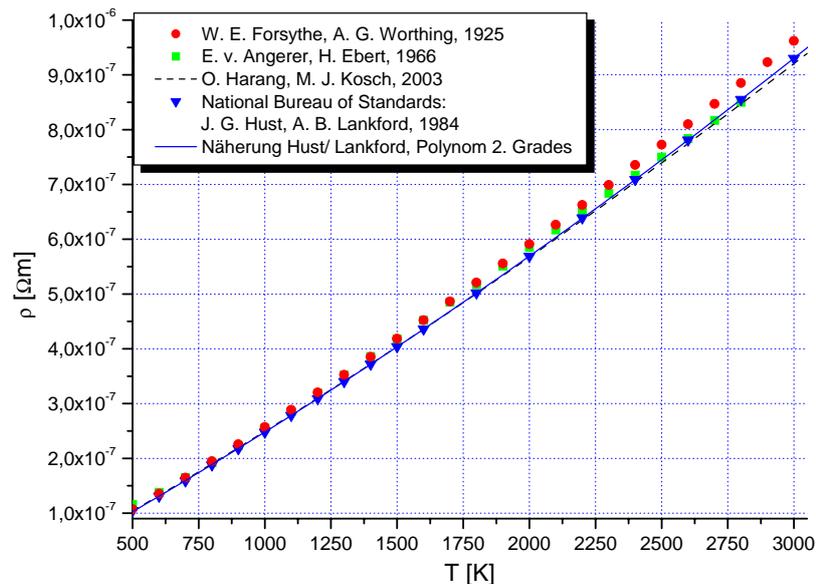
Ein großer Einfluss kommt in der Richardson-Dushman-Gleichung der Austrittsarbeit  $\phi$  zu, die im Exponenten der e-Funktion steht. In der Literatur findet sich für das Material Wolfram im polykristallinen Zustand ein Wert von 4,55 eV, wogegen in der kristallinen Form der Wert in Abhängigkeit von der jeweiligen Kristallfläche zwischen 4,32 eV und 5,22 eV variiert [29]. Zudem bewirken bereits geringe Kontaminationen, beispielsweise in der Form weniger Nanometer dicker Schichten, auf der Wolframoberfläche eine drastische Änderung der Austrittsarbeit. So senkt beispielsweise ein dünner Film Thorium die Austrittsarbeit von Wolfram auf 2,6 eV, eine Cäsiumbeschichtung auf 1,36 eV ab [105]. Aber auch Oxide von Barium, Strontium, Calcium, Magnesium, Aluminium und Scandium werden als Beschichtungsmaterialien für Wolframkathoden eingesetzt, die Austrittsarbeiten unter 2 eV erreichen [107, 112]. Diese Beschichtungen besitzen jedoch den gravierenden Nachteil, dass sie einer starken Erosion unterliegen und damit eine geringe Haltbarkeit aufweisen, insbesondere wenn sie Restgasen ausgesetzt werden. Als stabilere Alternative wurden sogenannte Dispenser-Kathoden entwickelt, bei denen eine poröse Wolframmatrix mit den erwähnten Oxiden aufgefüllt wird. Doch auch diese Kathodenform ist für die angestrebte Anwendung nicht robust genug, da sie einer starken Alterung durch eine Vergiftung unterworfen ist, wenn sie bei Drücken oberhalb von ca.  $7 \cdot 10^7$  mbar betrieben wird ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) [107, 113]. Im Fall des verwendeten unbeschichteten Wolframfilaments bildet sich durch den eingesetzten reaktiven Sauerstoff das Oxid  $\text{WO}_3$ , das die Elektronenemission um den Faktor  $10^{-2}$  bis  $10^{-5}$  reduziert, wenn es an der Oberfläche verbleibt. Bei Temperaturen oberhalb von 2000 K verdampft das sich bildende Oxid jedoch so schnell, dass die Elektronenemission die Werte einer reinen Wolframoberfläche annimmt [114]. Weiterhin beeinflussen starke E-Felder über den Schottky-Effekt mittels einer Potentialabsenkung die Austrittsarbeit, die jedoch erst oberhalb von  $10^5 \frac{\text{V}}{\text{m}}$  relevant wird ( $10^5 \frac{\text{V}}{\text{m}}$  führen zu  $\Delta\phi \approx 0,01$  eV; die Feldemission beginnt ab ca.  $10^9 \frac{\text{V}}{\text{m}}$ ) [105, 107, 115].

- Spezifischer Widerstand  $\rho(T)$

Als weitere Materialeigenschaft ist der Verlauf des temperaturabhängigen spezifischen Widerstands von Wolfram, der nach Gleichung 3.13 durch ein Polynom 2. Grades angenähert wird, von Interesse. In der Abbildung 3.23 ist die verwendete Näherung im Vergleich zu mehreren Literaturquellen dargestellt.

- Totaler Emissionsgrad  $\epsilon_t$

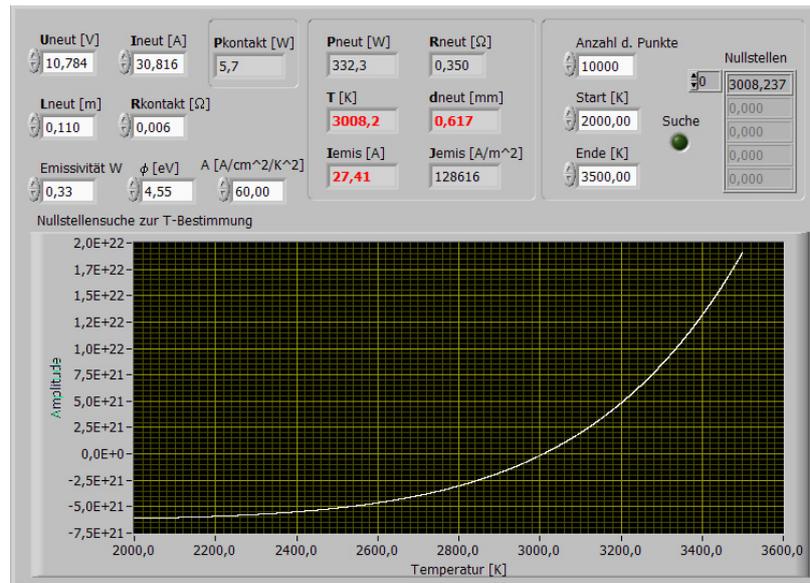
In Gleichung 3.9 wurde der totale Emissionsgrad  $\epsilon_t$  eingeführt, welcher eine temperaturabhängige Größe darstellt. Für Wolfram variiert er in dem betrachteten Temperaturbereich jedoch nur schwach: zwischen 2500 K und 3300 K steigt  $\epsilon_t$  von ca. 0,3 auf ca. 0,35 an [119–121].



**Abbildung 3.23:** Näherung des temperaturabhängigen spezifischen Widerstandes von Wolfram nach Gleichung 3.13 (Referenzdaten: National Bureau of Standards, USA [116]). Literaturdaten zum Vergleich: W. E. Forsythe u. A. G. Worthing [117], E. v. Angerer u. H. Ebert [118], O. Harang u. M. J. Kosch [119].

Mit seinen physikalischen Eigenschaften stellt Wolfram das verbreitetste Material für den Einsatz in Glühkathoden dar. Gelegentlich findet Tantal Verwendung, das bei einer gegenüber Wolfram geringfügig niedrigeren Austrittsarbeit (4,25 eV statt 4,55 eV) einen deutlich erhöhten Verschleiß zeigt (Schmelzpunkt Ta: 3017 °C, W: 3422 °C) [29]. Wie bereits oben erwähnt, kann die Austrittsarbeit von Wolfram durch Beimengungen von Thorium oder Cäsium drastisch verringert werden, jedoch steht diesem Gewinn die staubförmige Freisetzung von radioaktiv belastetem Kathodenmaterial gegenüber.

Als alternatives Material kommt LaB<sub>6</sub> zum Einsatz, das eine niedrige Austrittsarbeit von 2,66 eV aufweist (seltener: CeB<sub>6</sub>, Austrittsarbeit ca. 2,4 eV [122]). Jedoch ist es sehr spröde, nicht in Drahtform verfügbar und zudem kommt es bei Temperaturen um 2000 K bereits zu einem signifikanten Abdampfen und damit zu einer starken Erosion in einer Größenordnung, die bei Wolfram erst bei ca. 3000 K auftritt [107, 123]. Der Kathodenbetrieb erfordert hierbei eine indirekte Heizung, beispielsweise über widerstandsbeheizte Graphitelemente [122], einen primären Elektronenbeschuss [123, 124] oder einen Laser [125]. Versuche, Wolframkathoden mit einer dünnen LaB<sub>6</sub>-Schicht zu versehen, haben aufgrund der Degradation zu keiner langzeitstabilen Lösung geführt [126]. Seine Anwendung findet das Material beispielsweise in den voluminösen Kathoden der Advanced Plasma Source (APS) der Firma Leybold Optics, die eine Lebenszeit von ca. 80 h aufweisen [127].



**Abbildung 3.24:** Benutzeroberfläche des Softwaremoduls zur Berechnung der zeitabhängigen Kenngrößen des Neutralisators, Umsetzung der Theorie aus Abschnitt 3.4.1.

### 3.4.2.2 Experimentelle Ergebnisse

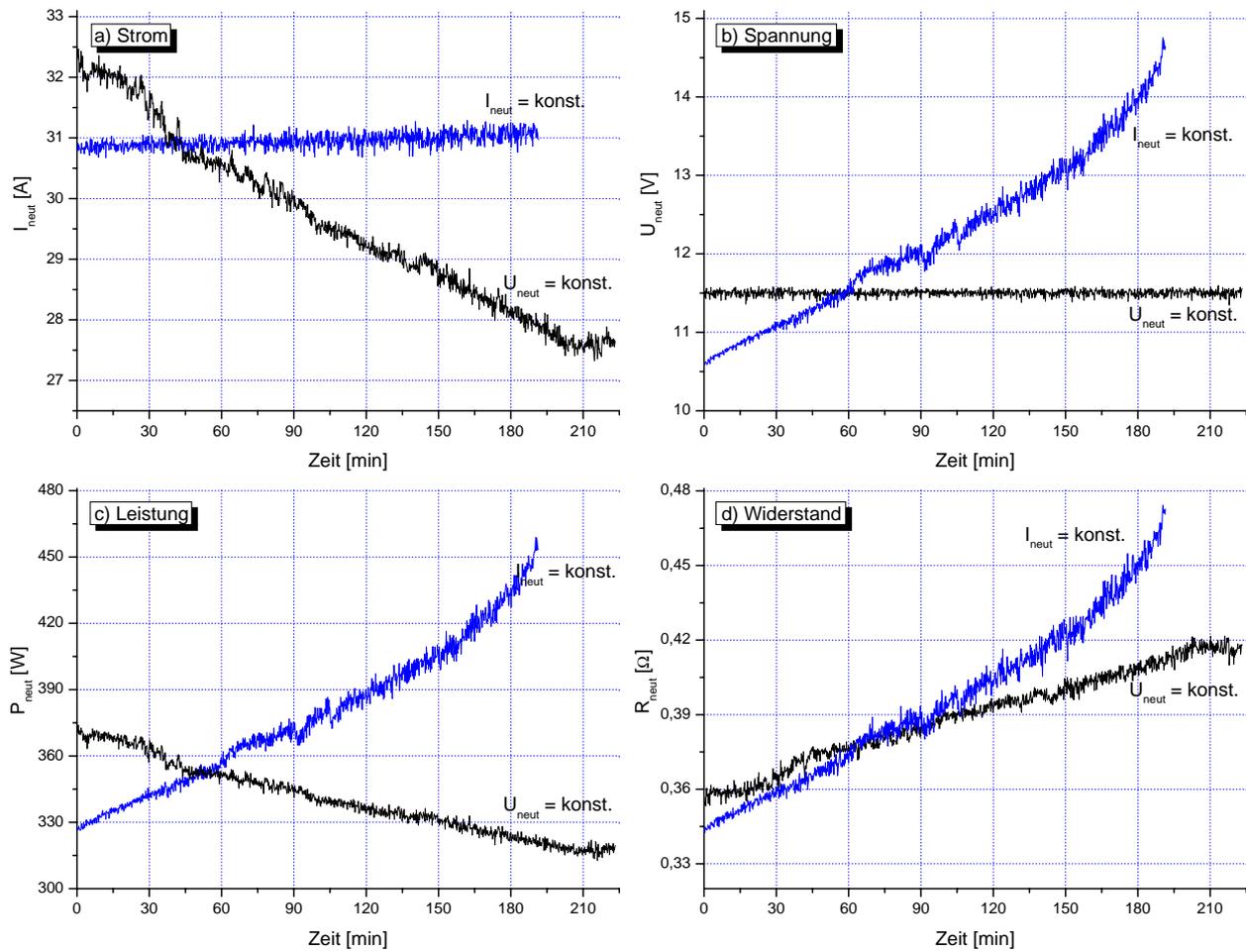
Im ersten Schritt wurden die Berechnungen aus Abschnitt 3.4.1 in ein Softwaremodul implementiert, welches in der Programmierumgebung LabView realisiert wurde. Abbildung 3.24 zeigt die Benutzeroberfläche des Programms, das zur Temperaturberechnung zunächst Gleichung 3.15 numerisch anhand einer Nullstellensuche in dem vorgegebenen, physikalisch sinnvollen, Temperaturbereich löst. Aus der berechneten Temperatur werden nach Gleichung 3.10 der Durchmesser und nach Gleichung 3.17 der Emissionssättigungsstrom des Neutralisators bestimmt.

In Hinblick auf die realen Verhältnisse, unter denen die Messwerte  $U_{\text{neut}}$  und  $I_{\text{neut}}$  direkt am Netzteil des Neutralisators gemessen wurden, wird in die Auswertung zusätzlich ein Kontaktwiderstand  $R_K$  eingeführt, der die Zuleitungen inklusive der Vakuumdurchführung und der Befestigungsklemmen an der Ionenquelle repräsentiert. Dieser Kontaktwiderstand fließt in folgender Form in die Berechnung der Gleichungen 3.15 und 3.10 ein:  $R_{\text{neut}} = R_{\text{mess}} - R_K$  sowie  $P_{\text{neut}} = U_{\text{neut}} \cdot I_{\text{neut}} - R_K \cdot I_{\text{neut}}^2$ . Der Wert für  $R_K$  lässt sich aus einer Randbedingung auf einfache Weise bestimmen: Der initiale Durchmesser des unbenutzten Neutralisators beträgt 0,635 mm, so dass  $R_K$  in der Auswertung entsprechend angepasst werden kann. In der Praxis lagen die auf diese Weise bestimmten Kontaktwiderstände in der Größenordnung von 0,03  $\Omega$ . Testweise erfolgte Messungen direkt an der Vakuumdurchführung konnten den Ansatz bestätigen, indem sich bei kleineren Werten für  $R_K$  eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse für  $T_{\text{neut}}$  und  $d_{\text{neut}}$  zeigte.

Vor der Darstellung der experimentellen Ergebnisse fasst Tabelle 3.3 die für den Wolframdraht verwendeten materialspezifischen Konstanten, welche ausführlich im vorhergehenden Abschnitt behandelt wurden, mit den jeweiligen Quellenangaben zusammen.

In Abbildung 3.25 werden zwei bereits in Abschnitt 3.3.3 vorgestellte Experimente (vergl.

### 3.4. EINFLUSS DES NEUTRALISATORS AUF DIE IONENQUELLE



**Abbildung 3.25:** Zeitliches Verhalten der gemessenen Werte  $U_{\text{neut}}$  und  $I_{\text{neut}}$  sowie der daraus berechneten Werte  $P_{\text{neut}}$  und  $R_{\text{neut}}$ . Die Faraday-Cup-Messungen der beiden Experimente wurden bereits in Abb. 3.22 vorgestellt:  $I_{\text{neut}} = \text{konst.}$  oben rechts,  $U_{\text{neut}} = \text{konst.}$  unten rechts.

Konstante	Beschreibung	Wert	Literaturquelle
a	quadratischer Term in Glg. 3.13	$2,01 \cdot 10^{-14} \frac{\Omega\text{m}}{\text{K}^2}$	[116], vergl. Abb. 3.23
b	linearer Term in Glg. 3.13	$2,61 \cdot 10^{-10} \frac{\Omega\text{m}}{\text{K}}$	[116], vergl. Abb. 3.23
c	konstanter Term in Glg. 3.13	$-3,28 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$	[116], vergl. Abb. 3.23
$C_{\text{RD}}$	Richardson-Konstante in Glg. 3.17	$60 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2 \cdot \text{K}^2}$	[104–106]
$\phi$	Austrittsarbeit in Glg. 3.17	4,55 eV	[29]
$\epsilon_t$	totaler Emissionsgrad in Glg. 3.9	0,33	[120, 121]

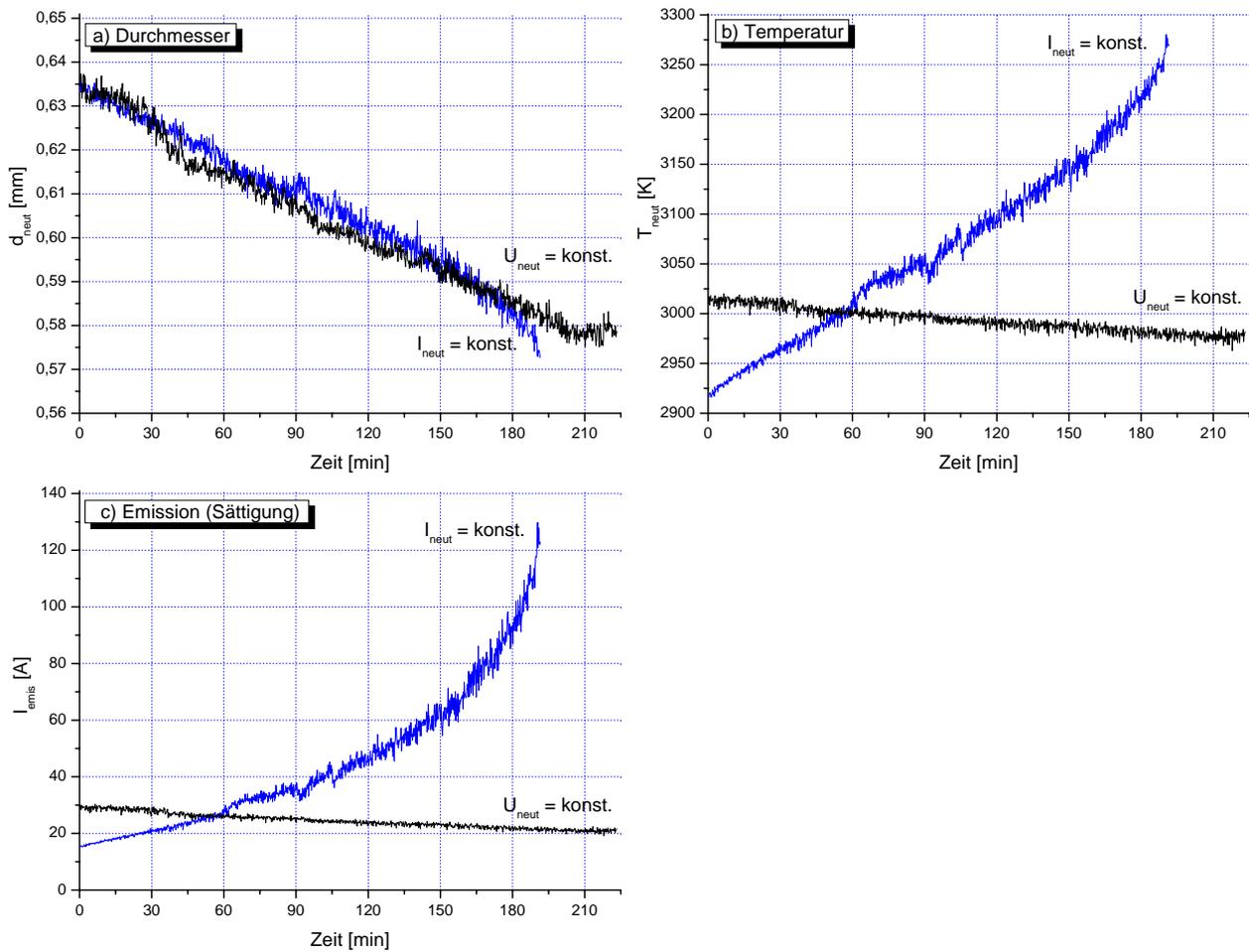
**Tabelle 3.3:** Für die numerischen Berechnungen verwendeten materialspezifischen Konstanten des Wolfram-Filaments.

Abb. 3.22) detaillierter analysiert. Die Grafiken a) und b) zeigen den zeitlichen Verlauf der gemessenen Strom- und Spannungswerte des Neutralisators, in c) und d) sind die aus den Messwerten berechneten Leistungs- und Widerstandswerte dargestellt. Im Fall des (nahezu) konstanten Stromes  $I_{\text{neut}}$  zeigt sich erwartungsgemäß ein starker Anstieg der Spannung  $U_{\text{neut}}$ , der aus der fortschreitenden Degradation des Drahtes und dem damit einhergehenden Anwachsen des Widerstandes  $R_{\text{neut}}$  (vergl. c)) resultiert. Analog dem Anstieg der Spannung steigt folglich die elektrische Leistung  $P_{\text{neut}}$ . Im zweiten dargestellten Experiment wurde die Spannung  $U_{\text{neut}}$  annähernd konstant gehalten. In diesem Fall folgt aus der Degradation des Neutralisators und dem damit verknüpften Anstieg des Widerstandes  $R_{\text{neut}}$  ein Absinken des Stromes  $I_{\text{neut}}$  und damit der Leistung  $P_{\text{neut}}$ . An dieser Stelle deuten die unterschiedlichen Startwerte der Widerstände  $R_{\text{neut}}$  bereits eine Temperaturdifferenz der Wolframdrähte an, die sich aus den ungleichen Heizleistungen zum Zeitpunkt  $t = 0$  ergibt.

Auf Basis der in Abbildung 3.25 gezeigten Messwerte wurden mittels des vorgestellten Auswertemoduls die zeitlichen Verläufe des Durchmessers, der Temperatur und des Sättigungsemissionsstromes des Neutralisators berechnet. In Abbildung 3.26 werden die Ergebnisse dieser Auswertung dargestellt, wobei Grafik a) die Abnahme des Durchmessers  $d_{\text{neut}}$  dokumentiert. Ausgehend von dem Startwert 0,635 mm ergibt sich für beide Messkurven ein ähnlicher Verlauf mit einer vergleichbaren Degradationsrate. Im Fall der Regelung  $I_{\text{neut}} = \text{konst.}$  wurde nach einer Reduktion des Durchmessers um ca. 0,06 mm während der Betriebsdauer von ca. drei Stunden die Lebensdauer des Filaments erreicht: Der Draht brannte durch. Dagegen wurde im zweiten dargestellten Experiment ( $U_{\text{neut}} = \text{konst.}$ ) die Lebensdauer des Neutralisators nicht überschritten.

Einen grundlegend anderen Verlauf weisen die in Abbildung 3.26 b) dargestellten Temperaturverläufe  $T_{\text{neut}}$  auf. Einem starken Temperaturanstieg im  $I_{\text{neut}} = \text{konst.}$ -Experiment steht eine leichte Temperaturabnahme im Fall der  $U_{\text{neut}} = \text{konst.}$ -Regelung gegenüber. Diese beiden gegensätzlichen Verläufe korrelieren mit den in Abbildung 3.25 dargestellten Kurven der elektrischen Heizleistung. In die bisher erfolgte Auswertung floss als Materialkonstante ausschließlich der spezifische Widerstand des Wolframs ein, welcher in der Literatur gut dokumentiert ist. Eine Abschätzung der Genauigkeit der Berechnung des Neutralisatordurchmessers findet sich am Ende dieses Abschnittes.

### 3.4. EINFLUSS DES NEUTRALISATORS AUF DIE IONENQUELLE



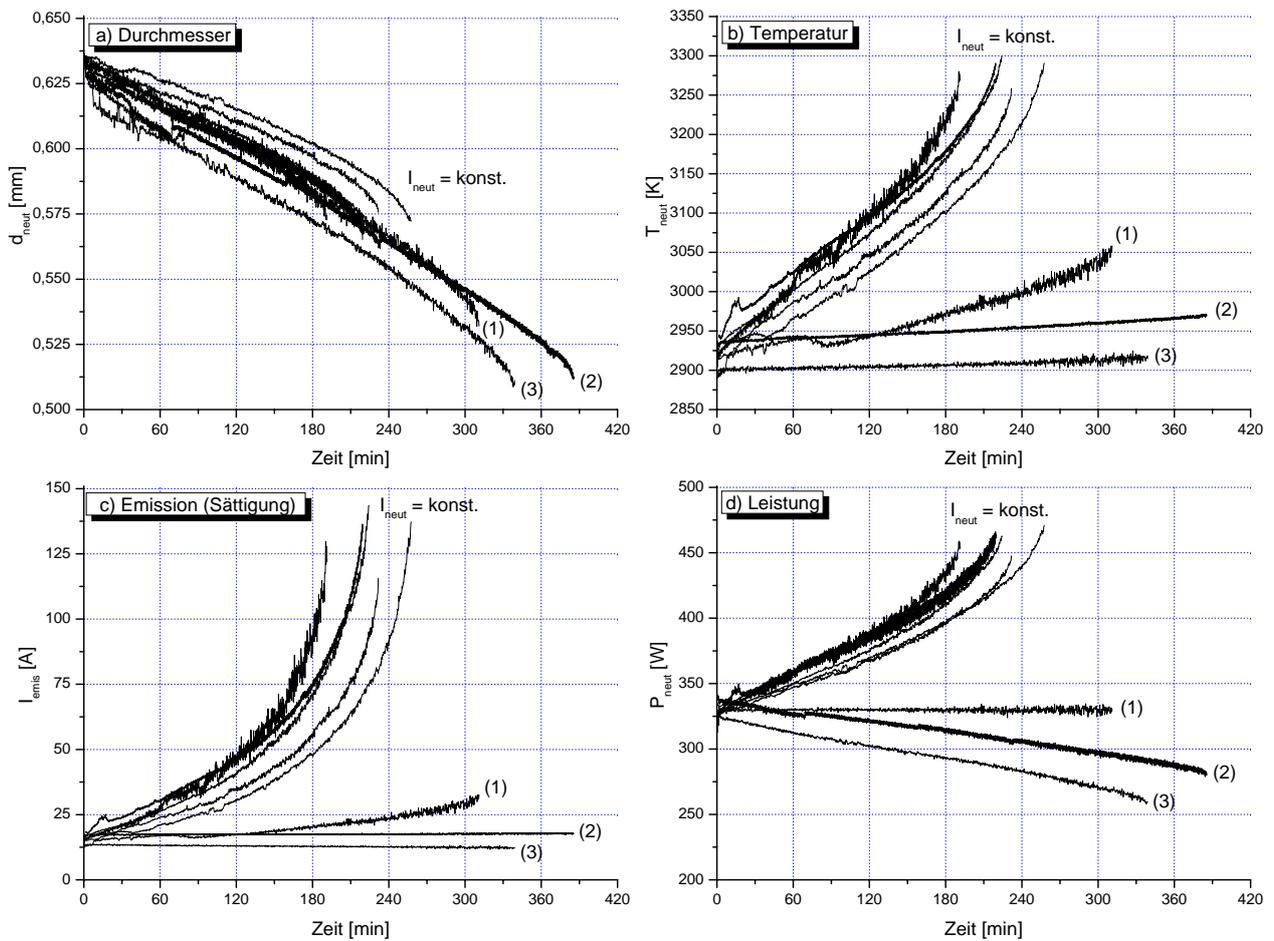
**Abbildung 3.26:** Aus den in Abb. 3.25 dargestellten Messwerten berechnetes zeitliches Verhalten des Durchmessers, der Temperatur und des Sättigungsemissionsstromes des Neutralisators.

Zum Abschluss der Auswertung wurde unter Verwendung der Materialkonstanten  $C_{RD}$ ,  $\phi$  und  $\epsilon_t$  der Sättigungsemissionsstrom nach Gleichung 3.17 berechnet. Aufgrund der Unsicherheiten dieser Konstanten und der Tatsache, dass die Temperatur im Exponenten der e-Funktion steht, ist der Absolutwert des Sättigungsemissionsstromes mit einem größeren Fehler behaftet. Abbildung 3.26 c) zeigt die zeitlichen Verläufe des berechneten Sättigungsemissionsstromes des Neutralisators, die durch die in b) dargestellten Temperaturverläufe bestimmt werden. Obwohl die emittierende Oberfläche kontinuierlich abnimmt, ergibt sich für den Fall der  $I_{neut} = \text{konst.}$ -Regelung entsprechend dem Temperaturverlauf ein starker Anstieg des Sättigungsstromes der Elektronenemission auf mehr als das 6-fache des ursprünglichen Startwertes. Dagegen zeigt sich im Fall der  $U_{neut} = \text{konst.}$ -Regelung über den beobachteten Zeitraum eine leichte Abnahme des Sättigungsemissionsstromes um ca.  $\frac{1}{3}$ . Der Vergleich dieser beiden aus den Messwerten berechneten Emissionsströme liefert eine Erklärung für die in Abschnitt 3.3.3 mittels der Faraday-Cup-Messungen bestimmte Langzeitstabilität der Ionenemission bei unterschiedlichen Regelvorschriften für den Neutralisator. Als Folge des starken Anstiegs der Elektronenemission bei der  $I_{neut} = \text{konst.}$ -Regelung tritt eine Beeinflussung der Entladungsbedingungen in der Ionenquelle auf, woraus eine sehr große Variation der Ionenenergiespektren resultiert, die einer stabilen Prozessführung entgegen steht. Demgegenüber führt im  $U_{neut} = \text{konst.}$ -Fall die wesentlich geringere Änderung der Elektronenemission des Neutralisators zu der gemessenen deutlichen Verbesserung der Langzeitstabilität der Ionenenergiespektren, so dass diese Regelmethode zu bevorzugen ist.

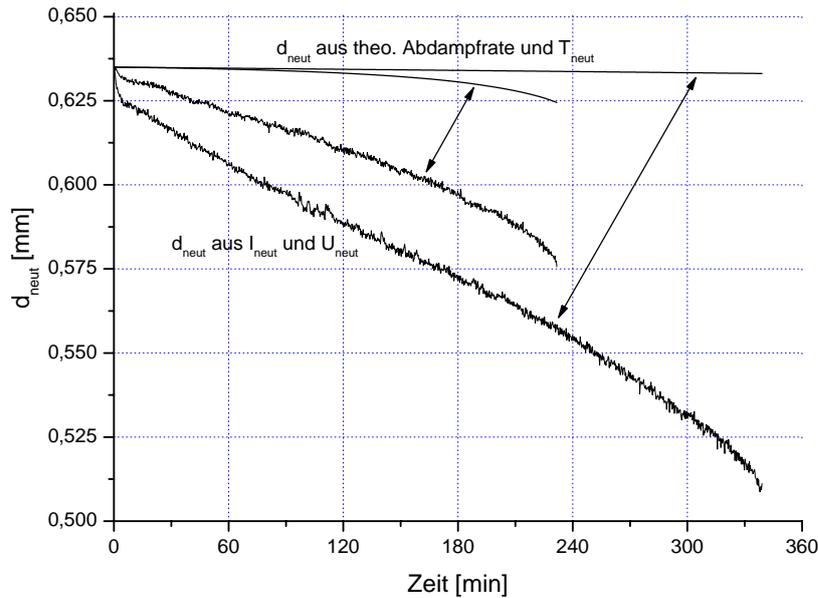
Unter dem Gesichtspunkt der Langzeitstabilität der Ionenemission der Quelle steht die Fragestellung nach der Lebensdauer des Neutralisators an zentraler Position. In der Abbildung 3.27 sind die Ergebnisse von acht Experimenten zusammengefasst, die jeweils den Zeitraum von der Inbetriebnahme bis zum Durchbrennen des Wolframdrahtes abdecken. In fünf der Experimente wurde der Neutralisatorstrom konstant gehalten, in den restlichen drei Experimenten kam eine komplexere Regelung zum Einsatz: In (1) wurde die Leistung  $P_{neut}$ , in (2) und (3) wurde der berechnete Sättigungsemissionsstrom konstant gehalten (die Regelung wird in Abschnitt 3.4.3 detaillierter beschrieben). Obwohl die Temperaturen (Abb. 3.27 b)) stark differieren, zeigen sich bei den berechneten Durchmessern (Abb. 3.27 a)) offensichtlich vergleichbare Degradationsraten. Dieses Phänomen konnte bereits bei den in Abbildung 3.26 a) vorgestellten Daten beobachtet werden, so dass eine untergeordnete Rolle der Temperatur bei der Degradation anzunehmen ist. Aufgrund des Konstruktionsprinzips der Ionenquelle (vergl. Abschn. 3.1.3) sind die heißen Neutralisatordrähte einem kontinuierlichem Ionenbeschuss ausgesetzt, der zu einer dominanten Degradation aufgrund von Sputter-Effekten führt.

Eine anhand von Literaturdaten durchgeführte theoretische Abschätzung bestätigt diese untergeordnete Rolle der Temperatur. Mittels einer temperaturabhängigen Abdampfrate des Wolframs im Vakuum von  $3,8 \cdot e^{-\frac{1,023 \cdot 10^5 \text{K}}{T}} \frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$  [128, 129] wurde die Degradation sukzessive über den bereits berechneten zeitlichen Temperaturverlauf ausgewertet. In Abbildung 3.28 sind die Ergebnisse dieser Berechnung im Vergleich zu den aus den Messwerten bestimmten  $d_{neut}$ -Daten dargestellt. Diese Gegenüberstellung zeigt, dass die beobachtete Degradation nicht primär auf den Einfluss

### 3.4. EINFLUSS DES NEUTRALISATORS AUF DIE IONENQUELLE



**Abbildung 3.27:** Ergebnisse von acht, die jeweilige Lebensdauer des Neutralisators umfassenden, Experimenten. Aus den Messwerten berechnetes zeitliches Verhalten des Durchmessers, der Temperatur und des Sättigungsemissionsstromes des Neutralisators sowie dessen Heizleistung. Der Entladungsstrom der Ionenquelle  $I_{\text{CC-105}}$  betrug in allen Fällen 3,5 A.



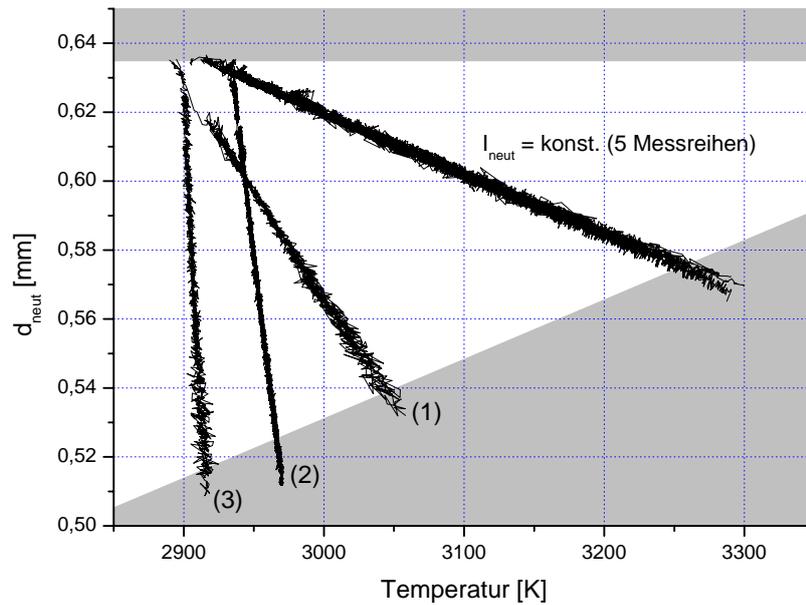
**Abbildung 3.28:** Theoretische Abschätzung der Degradation über einen reinen Temperatureffekt im Vergleich mit den aus den Messwerten berechneten Neutralisatordurchmessern.

der Temperatur des Filaments zurückzuführen ist.

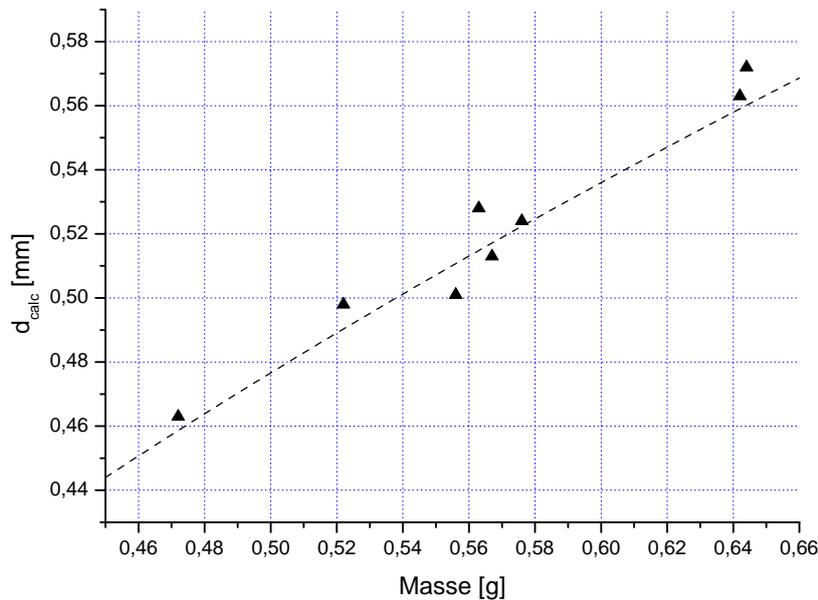
Dennoch spielt die Temperatur des Neutralisators nicht nur für die Elektronenemission sondern auch für dessen Lebensdauer eine entscheidende Rolle. Aus den in Abbildung 3.27 dargestellten Kurven folgt die Frage einer Vorhersagbarkeit des Zeitpunktes, an dem der Wolframneutralisator durchbrennen wird. Eine Betrachtung der acht dokumentierten Experimente zeigt eine minimale Lebensdauer des Filaments von ca.  $3\frac{1}{4}$  h sowie eine maximale Betriebszeit von ca.  $6\frac{1}{2}$  h, die einer Verdopplung der Lebensdauer entspricht. Bei der Auswertung der Messergebnisse zeigte sich in Hinblick auf den Zeitpunkt des Durchbrennens ein entscheidender Zusammenhang zwischen der aktuellen Temperatur und dem aktuellen Durchmesser des Neutralisators. In Abbildung 3.29 sind die  $d_{\text{neut}}$ -Daten aus Abbildung 3.27 a) über den  $T_{\text{neut}}$ -Werten aus Abbildung 3.27 b) aufgetragen. Alle Experimente starteten mit einem Drahtdurchmesser von 0,635 mm, die erzielten Enddurchmesser lagen im Bereich zwischen 0,57 mm und 0,51 mm. In den fünf  $I_{\text{neut}} = \text{konst.}$ -Fällen zeigt sich eine sehr hohe Übereinstimmung in der Zuordnung der  $d_{\text{neut}}$ - zu den  $T_{\text{neut}}$ -Werten, obwohl sich diese in ihrem zeitlichen Verlauf deutlich unterscheiden. Erwartungsgemäß bewirken höhere Temperaturen des Neutralisators ein Durchbrennen bereits bei größeren Durchmessern. Dieser Zusammenhang wird in der unteren Hälfte der Abbildung 3.29 durch den grau hinterlegten Bereich verdeutlicht. Somit ermöglicht die experimentell bestimmte „kritische Zone“ in Kombination mit der aktuellen Degradationsrate eine prozessbegleitende Monitorierung der zu erwartenden Restlebensdauer des Neutralisators, die sich aus den Strom und Spannungswerten nicht grundsätzlich direkt ablesen lässt.

Abschließend soll die Genauigkeit der aus den Strom- und Spannungswerten berechneten Neutra-

### 3.4. EINFLUSS DES NEUTRALISATORS AUF DIE IONENQUELLE



**Abbildung 3.29:** Verlauf der  $d_{\text{neut}}$ -Daten aus Abb. 3.27 a) in Abhängigkeit der  $T_{\text{neut}}$ -Werten aus Abb. 3.27 b) aufgetragen. Der untere grau hinterlegte Bereich markiert die Zone, in der mit einem Durchbrennen des Filaments zu rechnen ist.



**Abbildung 3.30:** Berechnete finale  $d_{\text{neut}}$ -Werte in Abhängigkeit der Masse der zugehörigen Wolframdrähte. Zusätzlich ist der theoretische Verlauf nach Gleichung 3.20 dargestellt.

lisatordurchmesser hinterfragt werden. Um die berechneten Durchmesser mit den realen Durchmessern vergleichen zu können, wurden die Wolframdrähte nach ihrem Einsatz in der Ionenquelle gewogen. In der Abbildung 3.30 sind die berechneten finalen  $d_{\text{neut}}$ -Werte in Abhängigkeit der mittels einer Präzisionswaage bestimmten Masse dargestellt. Über die Dichte des Wolframs  $\rho$  und die Unterteilung des Drahtes in einen geheizten Bereich mit der Länge  $L_f$  und einen ungeheizten Anteil mit der Länge  $L_k$ , der sich in den Klemmanschlüssen befindet, ergibt sich zudem ein theoretischer Zusammenhang zwischen dem Durchmesser und der Masse  $m$  des Neutralisators:

$$m = m_f + m_k = \rho \cdot \pi \cdot (r_f^2 \cdot L_f + r_0^2 \cdot L_k). \quad (3.19)$$

Hierbei stellen  $m_f$  und  $m_k$  die Massen sowie  $r_f$  und  $r_0$  die Radien der beiden Anteile dar. In Abbildung 3.30 repräsentiert die gestrichelte Linie die Funktion

$$d = 2 \cdot \sqrt{\frac{m - \rho \cdot \pi \cdot r_0^2 \cdot L_k}{\rho \cdot \pi \cdot L_f}}, \quad (3.20)$$

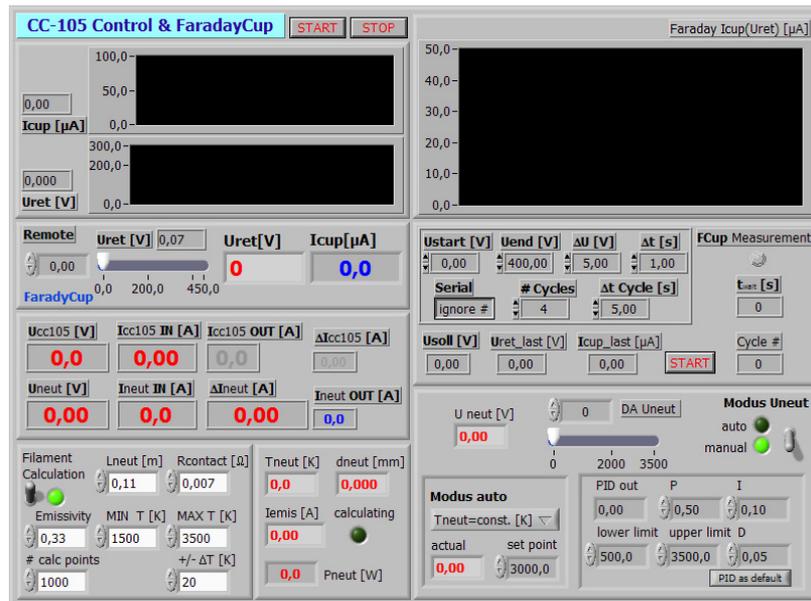
die aus einer Umstellung der Gleichung 3.19 folgt und über die fest gegebenen Parameter eindeutig bestimmt ist. Die Gesamtlänge der eingesetzten Wolframdrähte betrug 13 cm, die sich auf die in allen vorgestellten Auswertungen verwendeten 11 cm für  $L_f$  sowie 2 cm für  $L_k$  aufteilen ( $\rho = 19,3 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ,  $r_0 = \frac{0,635}{2}$  mm). Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der berechneten  $d_{\text{neut}}$ -Werte mit dem theoretischen Verlauf nach Gleichung 3.20. Abweichungen werden hierbei neben den reinen Messfehlern einerseits durch die numerische Mittelung des über die geheizte Drahtlänge variierenden Durchmessers sowie durch den Materialverlust beim Durchbrennen verursacht. Andererseits wurden die einzelnen Drähte vor ihrem Einbau nicht gewogen, so dass sich die Längenunterschiede bemerkbar machen, die aus dem freihändigen Ablängen resultieren (1,5 mm entsprechen ca. 0,01 g). Dennoch liegt die mittlere Abweichung der aus Strom- und Spannungswerten berechneten Neutralisatordurchmesser von den theoretisch aus der Masse bestimmten Durchmessern im Bereich von nur 0,008 mm beziehungsweise 1,6 %.

### 3.4.3 Implementierung des theoretischen Modells in eine automatisierte Steuerung der Ionenquelle

Ausgehend von den im vorhergehenden Abschnitt erzielten Erkenntnissen wurden die beschriebenen Auswertalgorithmen in eine automatisierte Steuerung der Ionenquelle implementiert. Neben der Echtzeitkontrolle der berechneten Parameter gestattet das realisierte Softwaremodul eine aktive Regelung der Ionenquelle über eine definierte Variation der Neutralisatorparameter.

In Abbildung 3.31 ist die Benutzeroberfläche der automatisierten Prozesskontrolle zu erkennen, welche zusätzlich die begleitende Durchführung von Faraday-Cup-Messungen ermöglicht. Einen Überblick über die gemessenen beziehungsweise berechneten Parameter, die einerseits in einem Logfile als Prozessdokumentation gespeichert werden und andererseits als Regelgröße genutzt werden können, bietet Tabelle 3.4.

### 3.4. EINFLUSS DES NEUTRALISATORS AUF DIE IONENQUELLE

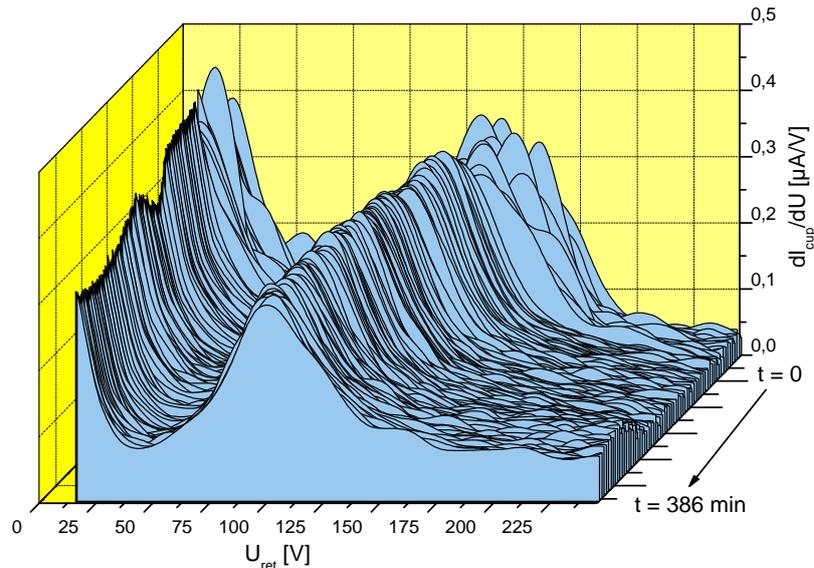


**Abbildung 3.31:** Kombinierte Benutzeroberfläche: automatisierte Prozesskontrolle inklusive der Option auf die Durchführung von Faraday-Cup-Messungen. Ein erweitertes Regelmodul für die Ionenquelle CC-105 ist integriert.

Parameter	Anzeige/ Berechnung, Logfile	Regelung auf Sollwert
$U_{neut}$	✓	✓
$I_{neut}$	✓	✓
$P_{neut}$	✓	✓
$T_{neut}$	✓	✓
$I_{emis}$	✓	✓
$U_{CC-105}$	✓	✓
$I_{CC-105}$	✓	

**Tabelle 3.4:** Ionenquellenparameter in der automatisierten Prozesskontrolle.

Mit ihrer Vielzahl an Regeloptionen stellt die realisierte Software ein äußerst flexibles System für die Prozessentwicklung aber auch für eine zuverlässige und hochstabile Produktionsumgebung dar. Der implementierte Regelkreis basiert auf einem PID-Modul, dessen Bedienoberfläche in der Abbildung 3.31 unten rechts zu erkennen ist, und gestattet die direkte Auswahl der konstant zu haltenden Größe nach Tabelle 3.4. Da die Ionenquelle im Modus des konstanten Entladungsstromes betrieben wird, steht der  $I_{CC-105}$ -Wert fest und ist somit in Tabelle 3.4 nicht als Regelgröße aufgeführt. In der Praxis erwies sich hierbei auch die komplexe Regelung über die numerisch bestimmten Werte der Filamenttemperatur und des Emissionssättigungsstromes als erfolgreich. Im vorhergehenden Abschnitt wurde bereits in den Abbildungen 3.27 und 3.29 mit den Experimenten (2) und (3) die langzeitstabile Regelung des Emissionssättigungsstromes auf einen konstanten Wert demonstriert.

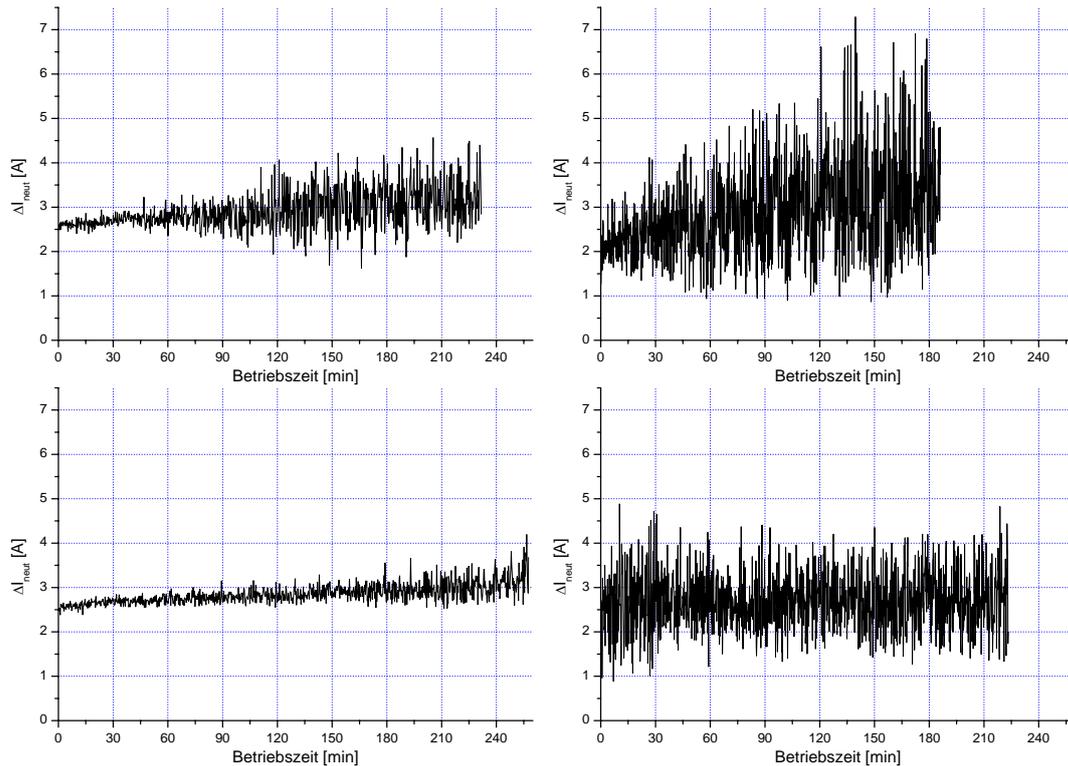


**Abbildung 3.32:** Beispiel des langzeitlichen Verhaltens des Ionenenergiespektrums aus einem Experiment, bei dem die entwickelte Software den berechneten Sättigungsemissionsstrom konstant hielt (vergl. Experiment (2) in den Abb. 3.27 und 3.29).

Die Zielstellung einer automatisierten Regelung der Ionenquelle liegt in einer möglichst hohen Langzeitstabilität ihres Emissionsverhaltens. Dass diese Forderung mit der vorgestellten Regelung erfüllt werden konnte, dokumentiert Abbildung 3.32. In dem oben angesprochenen Experiment (2) (vergl. Abb. 3.27 und 3.29) konnte mit der schonenden  $I_{\text{emis}} = \text{konst.}$ -Regelung eine Lebensdauer des Neutralisators von knapp  $6\frac{1}{2}$  h erreicht werden. Abbildung 3.32 zeigt nun den zeitlichen Verlauf der zugehörigen Ionenenergieverteilung über die gesamte Lebensdauer des Wolframdrahtes. Nach einer anfänglichen etwas instabileren Phase zeigt sich auch nach über 6 h Betriebsdauer keine grundlegende Änderung in der Form der gemessenen Energieverteilung. Somit kann die Ionenquelle bei einer angepassten Regelung über einen Zeitraum von mehr als sechs Stunden mit einem Neutralisator stabil betrieben werden, wobei ein zweiter Neutralisator die mögliche Prozesszeit nochmals deutlich verlängern kann. Zu beachten ist jedoch, dass der zweite Neutralisatordraht bereits vor seiner Inbetriebnahme der Erosion durch das umgebende Plasma ausgesetzt ist.

Im Vergleich zu der direkten elektrischen Messung des Emissionsstromes des Neutralisators, die eine Standardregelungsmethode für thermische Elektronenemitter darstellt, bietet die beschriebene Vorgehensweise einen entscheidenden Vorteil. Ein konstanter Emissionsstrom des Neutralisators korreliert nicht zwangsläufig mit einem konstanten Betriebszustand der Ionenquelle, da sich beispielsweise unterschiedliche Entladungsgeometrien ausbilden können. Im Fall des vorgestellten Ionenquellenkonzeptes ist dieser Effekt aufgrund der zusätzlichen Kathodenfunktion des Filaments besonders stark ausgeprägt. Demgegenüber können mittels der entwickelten Regeltechnik über den konstanten Sättigungsemissionsstrom die Randbedingungen für die Entladung konstant gehalten werden, so dass ein langzeitstabiler Betrieb ermöglicht wird. Diese Regelung konnte erfolgreich in Kombination mit Entladungsnetzteilen demonstriert werden, bei denen die Gefahr instabiler

### 3.5. EINFLUSS DES NETZTEILS AUF DAS BETRIEBSVERHALTEN DER IONENQUELLE



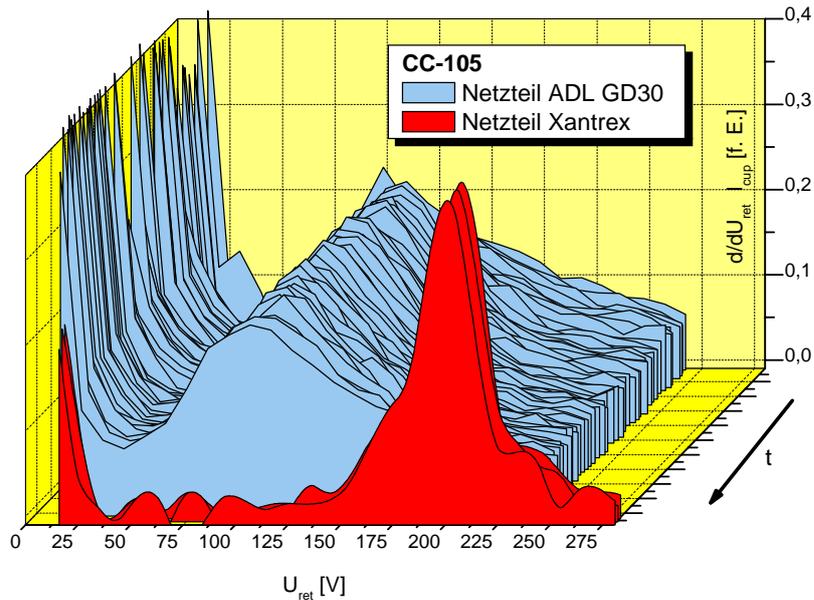
**Abbildung 3.33:** Zeitliche Entwicklung von  $\Delta I_{\text{neut}}$  zu den vier in Abbildung 3.22 dargestellten Experimenten (die Positionen der einzelnen Graphen stimmen überein).

Betriebszustände besteht, was im nächsten Abschnitt thematisiert wird.

## 3.5 Einfluss des Netzteils auf das Betriebsverhalten der Ionenquelle

Den Abschluss der Untersuchungen zu der Charakterisierung der Ionenquelle Denton CC-105 bildet eine Erklärung für das Profil der Ionenenergieverteilung, welches in den oben beschriebenen Experimenten reproduzierbar gemessen wurde. Es zeigte sich eine charakteristische breite Energieverteilung, deren Maximum bei ca.  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{2}{3}$  der Entladungsspannung liegt. Weiterhin weisen die gemessenen Energieverteilungen nennenswerte Anteile an Ionenenergien auf, die über dem abgelesenen Wert der Entladungsspannung liegen. Zudem hat der gewählte Gasfluss eine Auswirkung auf die Form der Ionenenergieverteilung: Höhere Gasflüsse führen tendenziell zu schmaleren Energieverteilungen mit einem ausgeprägteren Maximum (vergl. Abb. 3.22).

Einen ersten Hinweis auf die Ursachen der breiten Energieverteilung der Ionen liefern Strommessungen, die an dem Neutralisator mit Hilfe eines Hall-Sensors durchgeführt wurden (vergl. Abschn. 3.3.1). Aus dem Strom, den das Neutralisatornetzteil liefert, und dem mittels Hall-Sensor nach dem Neutralisator gemessenen Strom wurde der Emissionsstrom  $\Delta I_{\text{neut}}$  des Filaments bestimmt. Die zeitliche Entwicklung von  $\Delta I_{\text{neut}}$  in vier Experimenten wird in Abbildung 3.33 dargestellt. Die-



**Abbildung 3.34:** Einfluss des Netzteils auf die Ionenenergieverteilung der CC-105: ADL GD30 (Standard des Herstellers) und Xantrex-Netzteil.

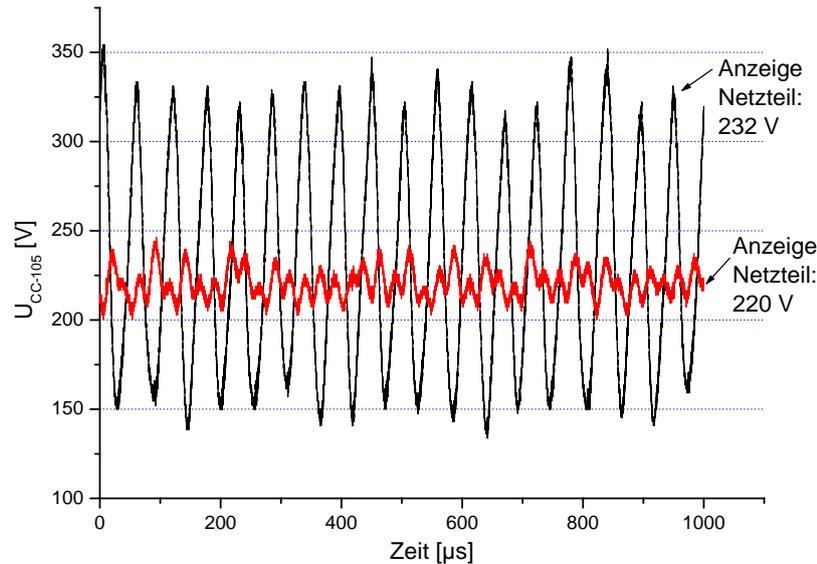
se vier Experimente sind identisch mit denen, deren Ionenenergieverteilung in Abbildung 3.22 zu erkennen ist (die Positionen innerhalb der Grafik stimmen ebenfalls überein). Ein direkter Vergleich zeigt einen Zusammenhang zwischen den Schwankungen des  $\Delta I_{\text{neut}}$ -Messwertes und der Breite der Ionenenergieverteilung: je größer die Signalschwankungen sind, desto breiter ist die mit dem Faraday-Cup gemessene Energieverteilung der Ionen. Die beiden in der oberen Reihe abgebildeten instabilen Verläufe weisen eine starke Zunahme der  $\Delta I_{\text{neut}}$ -Amplitude auf, die mit der zunehmenden Verbreiterung im Energiespektrum der Ionen korreliert. In dem links unten dargestellten Experiment zeigt sich dagegen eine sehr niedrige  $\Delta I_{\text{neut}}$ -Amplitude, die mit ihrer sehr geringen Zunahme einen langzeitstabilen Betrieb dokumentiert. Der ebenfalls stabile Ionenquellenbetrieb, der in der Grafik unten rechts zu erkennen ist, weist deutlich stärker Schwankungen von  $\Delta I_{\text{neut}}$  auf, deren Amplitude jedoch nahezu konstant bleibt. Dieses Verhalten zeigt sich ebenfalls in den Messungen der Ionenenergieverteilung: Sie ist wesentlich breiter als in dem unten links dargestellten Experiment.

In allen bisher vorgestellten Experimenten mit der Ionenquelle CC-105 wurden unterschiedliche Exemplare der standardmäßig mit der Quelle ausgelieferten Netzteile der Firma ADL verwendet. Demgegenüber zeigt Abbildung 3.34 die Ergebnisse eines Experiments mit einem alternativen Netzteil: das Netzteil der Firma Xantrex verändert die Form der Energieverteilung drastisch<sup>1</sup>. Einerseits ist die Ionenenergieverteilung deutlich schmaler und zum anderen stimmt ihr Maximum sehr gut mit der jeweiligen Entladungsspannung überein.

Eine Erklärung für dieses Phänomen liefert Abbildung 3.35, die das hochfrequente Verhalten eines ADL-Netzteils im Betrieb an der Ionenquelle CC-105 zeigt. Zu erkennen sind zwei unterschied-

<sup>1</sup>Die Vergleichsmessungen an den Netzteilen wurden von N. Beermann durchgeführt [130].

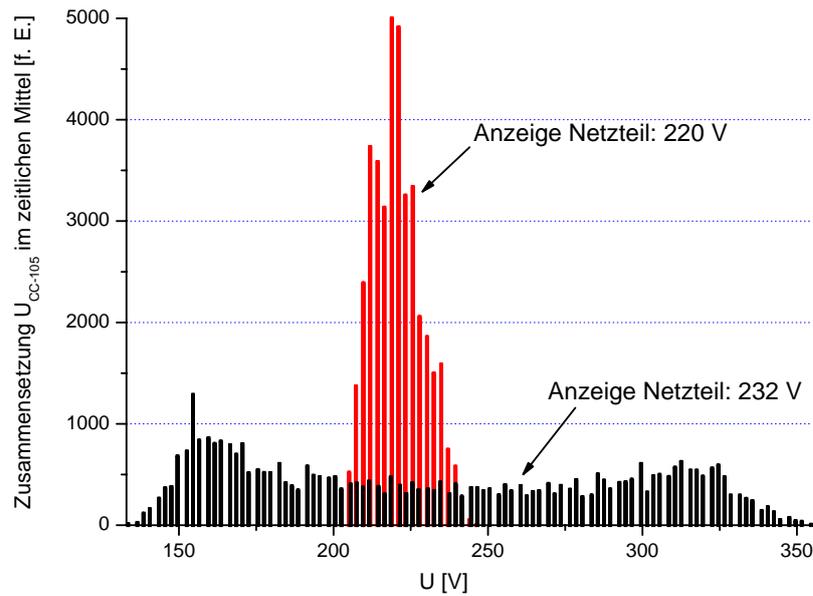
### 3.5. EINFLUSS DES NETZTEILS AUF DAS BETRIEBSVERHALTEN DER IONENQUELLE



**Abbildung 3.35:** Hochfrequentes Verhalten des ADL-Netzteils im Betrieb an der Ionenquelle CC-105 .

liche Betriebszustände, die beide mit einer stabilen Anzeige des Netzteils (232 V bzw. 220 V) einhergehen. Bei der angezeigten Entladungsspannung von 232 V liegen die realen Spannungswerte zwischen ca. 150 V und 350 V, wobei die Frequenz der Oszillation des mit einem Funkenlöschkreis ausgestatteten Schaltnetzteils im Bereich von 17 kHz liegt. Die beobachteten instabilen Regelungszustände resultieren aus der äußerst komplexen Strom-Spannungs-Kennlinie des Plasmas, die beispielsweise Bereiche mit negativer Steigung aufweist und zudem sehr empfindlich von den Entladungsbedingungen (z. B. Neutralisator und Gasfluss) abhängt.

Eine Betrachtung der an der Ionenquelle anliegenden Spannung im zeitlichen Mittel liefert Abbildung 3.36. Das Histogramm stellt die beiden Betriebszustände aus Abbildung 3.35 dar, wobei der 232 V-Zustand mit seiner größeren Amplitude zu der breiten Spannungsverteilung führt. Ein Vergleich dieser breiten Spannungsverteilung mit den in den vorherigen Abschnitten gemessenen Ionenenergieverteilungen zeigt eine äußerst gute Übereinstimmung. Demnach folgen die Ionen den hochfrequenten Spannungsänderungen, so dass sich ihre zeitlich gemittelte Verteilung der Entladungsspannung angleicht. Zudem zeigen die in Abbildung 3.33 dargestellten Messungen des Emissionsstromes des Neutralisators  $\Delta I_{\text{neut}}$ , dass dieser Strom ebenfalls mit den Oszillationen der Entladungsspannung korreliert. Folglich kann in diesen Fällen von einer hochfrequent modulierten Emission der Ionenquelle ausgegangen werden. Die Auswirkungen dieser Betriebszustände, die an den Anzeigen der entsprechenden Netzteile nicht zu erkennen sind, auf den Beschichtungsprozess sind in gezielten Untersuchungen zu klären. So können beispielsweise Anteile hochenergetischer Ionen ( $> 300$  eV) zu einem verstärkten „preferential sputtering“ führen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden jedoch sehr gute Ergebnisse auf der Basis der „breiten“ Ionenenergieverteilung erzielt, deren spezifische Wechselwirkungsmechanismen für die aufwachsende Schicht von Vorteil sein können. In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, dass in Abschnitt 6.3 die Ergebnisse des Einsatzes



**Abbildung 3.36:** Histogramm der an der Ionenquelle anliegenden Spannungen (vergl. Abbildung 3.35).

einer niederfrequent gepulsten Ionenquelle für die Stützung von fluoridischen Schichtmaterialien vorgestellt werden.

Als problematisch ist hingegen die durch das Netzteil hervorgerufene Instabilität der Entladung zu bewerten. Eine geringe Variation der Entladungsbedingungen, beispielsweise der im vorhergehenden Abschnitt betrachteten thermoelektrischen Emission des Neutralisators, führt zu einer deutlichen Abnahme der Langzeitstabilität. Diesem Effekt kann nur mit der bereits vorgestellten angepassten Regelung entgegengewirkt werden, die auf eine maximale Konstanz der Entladungsbedingungen abzielt. Zu einer Unterstützung dieser Regelung bietet sich jedoch die Möglichkeit, die Schwankungen des Emissionsstromes des Neutralisators  $\Delta I_{\text{neut}}$  zu monitorieren, um diese möglichst konstant zu halten.

### 3.5. EINFLUSS DES NETZTEILS AUF DAS BETRIEBSVERHALTEN DER IONENQUELLE

# 4 Experimentelle Basis der Prozessentwicklung

## 4.1 Beschichtungsanlage

Zum Zweck der Entwicklung von Beschichtungsprozessen für die Optik stehen am Laser Zentrum Hannover eine Vielzahl an Prozessplattformen zur Verfügung. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Experimente fast ausschließlich in einer Balzers BAK 760 Beschichtungsanlage mit einem Kalottendurchmesser von 800 mm durchgeführt, die mit einer Öldiffusionspumpe vom Typ DIF 500 ausgestattet ist (vergl. Abb. 4.1) [131]. Das Saugvermögen der Diffusionspumpe für Luft bei  $10^{-4}$  mbar beträgt  $11.500 \frac{1}{s}$ , das resultierende Nettosaugvermögen am Rezipienten ca.  $3.600 \frac{1}{s}$ . Weiterhin ist die Beschichtungsanlage mit einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Baffle BFA 500S ausgerüstet, das ein Saugvermögen von  $26.000 \frac{1}{s}$  für Wasserdampf aufweist.

Neben vier widerstandsbeheizten Schiffchenverdampfern verfügt die Anlage über zwei Elektronenstrahlverdampfer vom Typ ESQ 110 [132]. In Kombination mit den der Stromversorgung EHV 110 A und der Steuereinheit EKS 110 A beträgt die maximale Elektronenstrahlleistung 12 KW bei einem Elektronenstrahlstrom von bis zu 1,2 A und Beschleunigungsspannungen zwischen 5 kV und 11 kV.

Die ursprüngliche Balzers Prozesssteuerung BPU 100 mit dem Verdampfungssteuerteil ECU 101 E1 [133] wurde bezüglich der Ansteuerung der Elektronenstrahlverdampfer und der zugeordneten Shutter im Laufe der Arbeiten durch eine externe Hard- und Softwarelösung ersetzt, die von einem in situ Monitorsystem kontrolliert werden kann, welches in Abschnitt 5 vorgestellt wird.

## 4.2 Charakterisierungsverfahren

Bezüglich der Charakterisierung der optischen und nichtoptischen Eigenschaften der dünnen Schichten und Schichtsysteme kann am Laser Zentrum Hannover auf eine breite Basis an Messmethoden zurückgegriffen werden, welche die relevanten national und international genormten Charakterisierungsverfahren beinhaltet. Im Folgenden werden die zentralen Charakterisierungsverfahren kurz vorgestellt, wobei auf einen mechanischen Prall-Verschleißtest, der im Rahmen der vorliegenden Arbeit optimiert wurde, etwas ausführlicher eingegangen wird.



**Abbildung 4.1:** Blick in den Rezipienten der Balzers BAK 760 Beschichtungsanlage, die in Aluminiumfolie eingekleidete Ionenquelle CC-105 ist in der linken Bildhälfte zu erkennen. Im hinteren Bereich befinden sich zwei Elektronenstrahlverdampfer.

### 4.2.1 Spektralphotometrie (UV, VIS und FIR)

Die verfügbare Spektralphotometrie mittels kommerzieller und am Laser Zentrum Hannover entwickelter Spektrometer erlaubt die Bestimmung der Transmission und der Reflexion vom VUV- bis hin zum FIR-Spektralbereich. Weiterhin stellt die LZH-Software „SPEKTRUM“ ein flexibles Werkzeug zur Bestimmung der Dispersionsdaten der Beschichtungsmaterialien aus den spektralphotometrisch erhaltenen Messkurven dar [134]. In den folgenden drei Aufzählungen werden die Spezifikationen der verwendeten Spektralphotometer zusammengefasst.

#### 4.2.1.1 UV/VIS/NIR

- Perkin Elmer lambda19 oder lambda900 für den Wellenlängenbereich 185 - 2500 nm
- Photometrische Genauigkeit Transmission:  $T < 0,1 \%$  (Herstellerangabe)
- Photometrische Genauigkeit Reflexion:  $R < 0,3 \%$  (Herstellerangabe)

Reflexionsmessungen werden unter einem Einfallswinkel (AOI) von  $6^\circ$  mit einem Standardreflexionseinsatz durchgeführt. Als Reflexionsstandard wird ein Quarzkeil eingesetzt.

#### 4.2.1.2 FIR

- Perkin-Elmer FT1600 Fourier-Transformations-IR-Spektrometer (FTIR)
- Messbereich:  $5000 - 100 \frac{1}{\text{cm}}$  (2 - 100  $\mu\text{m}$ )
- Transmissionsmessungen unter AOI  $0^\circ$
- Reflexionsmessungen: AOI  $16^\circ$ ; Reflexionsstandard: Goldspiegel

#### 4.2.1.3 VUV

Für Transmissions- und Reflexionsmessungen im VUV-Spektralbereich stehen am Laser Zentrum Hannover entwickelte VUV-Spektrometer zur Verfügung [135], die folgende Daten aufweisen:

- Messverfahren:
  - spektrale Reflexion
  - spektrale Transmission
  - winkelaufgelöste spektrale Reflexion
  - winkelaufgelöste spektrale Transmission
- Spektralbereich: 115 - 300 nm (abhängig von der Lichtquelle)
- Kalibrier-Wellenlänge: 160,8 nm (D2-Peak mit schmaler Bandbreite)
- Auflösung:  $< 1$  nm (FWHM) bei 160,8 nm -Linie
- Wiederholgenauigkeit:  $< 0,5$  nm bei 160,8 nm -Linie
- Wellenlängenschritt:  $< 0,1$  nm
- Polarisation: s-, p-Komponente messbar bei 193/ 248 nm
- Reproduzierbarkeit der 100 %-Linie:  $\pm 0,2$  %
- Rauschen der 100 %-Linie:  $< 0,1$  %

### 4.2.2 Laserkalorimetrische Absorptionsmessung

Das Messverfahren der Laserkalorimetrie nach ISO 11551 [136] erlaubt eine präzise Bestimmung der Absorption der optischen Funktionsschichten bis in den Wertebereich weniger ppm. Momentan stehen hierfür ausgewählte Wellenlängen bzw. Wellenlängenbereiche zwischen 193 nm und 10,6  $\mu\text{m}$  zur Verfügung.

### 4.2.3 Hochpräzise R- und T-Messung

Ergänzend zu den kommerziellen Spektralphotometern kann auf einen Messplatz nach ISO/DIS 13697 [137] zurück gegriffen werden, der eine hochpräzise Messung der Reflexion und der Transmission bei festen Wellenlängen ermöglicht.

### 4.2.4 Streulichtmessung

Streulichtmessungen werden am LZH nach ISO 13696 [138] bei unterschiedlichen festen Wellenlängen vom VUV- bis in den NIR-Spektralbereich durchgeführt.

### 4.2.5 Thermische Stabilität, „Shift-Messung“

Die Spektralphotometrie ermöglicht in Kombination mit einem geeigneten heizbaren Substrathalter die Bestimmung der spektralen thermischen Stabilität der Dünnschichtsysteme, aus der sich unter anderem Rückschlüsse auf den Wassergehalt der Schichten ziehen lassen. Für diese Bestimmung der Temperaturempfindlichkeit von optischen Komponenten steht am LZH ein angepasster Probenhalter zur Verfügung, der für ein bestehendes kommerzielles Spektralphotometer ( $\lambda 19$ , Perkin Elmer) konstruiert wurde und mit einem elektronischen Temperaturregler ausgerüstet ist. Die Heizung erfolgt mittels einer Widerstandsheizung, die Kühlung optional durch Wasser. Um eine unerwünschte Aufheizung des Spektrometers zu verhindern, ist der Grundkörper des Halters zudem ständig wassergekühlt. Sowohl die Aufnahme der Messreihen in Form der Transmissionspektren bei unterschiedlichen Substrattemperaturen als auch die nachfolgende Auswertung erfolgt automatisiert über spezielle Softwaremodule.

### 4.2.6 Laserinduzierte Zerstörschwelle (LIDT)

Die Messung der laserinduzierten Zerstörschwelle (LIDT) der Optiken erfolgt gemäß ISO 11254 bei einer Wellenlänge von 1064 nm. Hierfür stehen sowohl Messplätze zur Verfügung, die nach dem „one on one“ [139] als auch nach dem „s on one“ [140] Prinzip arbeiten und zertifizierte Messergebnisse liefern [141].

### 4.2.7 Mechanische Schichteigenschaften und Umweltresistenz

In Hinblick auf die nicht-optischen Eigenschaften ist die mechanische Stabilität und damit die Umweltresistenz der Schichten und Schichtsysteme von entscheidender Bedeutung. Für diese Zwecke finden Prall- und Abriebtests in Form von Sandriesel- sowie Radiergummi- bzw. Mullbindentests ihre Anwendung (DIN 52348, ISO 9211-4 [142, 143]).

#### 4.2.7.1 Optimierung eines Prall-Verschleißtests

Der an dieser Stelle betrachtete Prall-Verschleißtest untersucht die Beständigkeit der Oberfläche gegen eine Beschädigung durch kleine Teilchen, indem die mit den entstehenden Oberflächendefekten einhergehende Zunahme der Streuung bzw. die Abnahme der Transmission vermessen wird. Das grundlegende Prinzip dieser Verschleißprüfung wird in der Norm DIN 52348 [142] beschrieben<sup>1</sup>, wobei der realisierte Aufbau mit seinen Abmessungen in [144] dokumentiert ist.

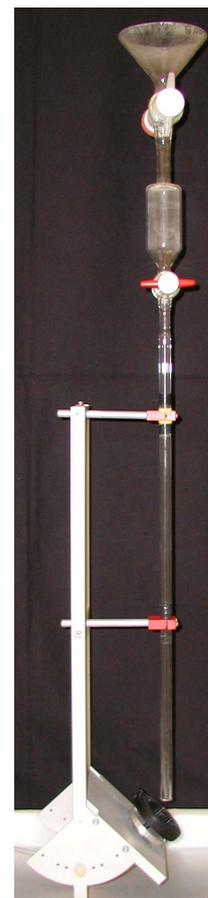
Der Messablauf stellt sich hierbei wie folgt dar:

- Reinigung der zu vermessenden Probe.
- Messung der Transmission/ Streuung der unberieselten Probe.
- Beaufschlagung der Probe, welche auf einem Drehteller montiert wird, mit einer fest definierten Menge Sand (Korngröße: 0,2 mm, Fallhöhe: ca. 60 cm, Durchmesser Fallrohr: ca. 8 mm, vergl. Abbildung 4.2).
- Reinigung der Probe.
- Messung der Transmission/ Streuung.
- Auswertung der Messergebnisse: Differenzbildung der Messwerte vor und nach der Berieselung ergibt Transmissionsverluste.

Um den Prall-Verschleißtest zu einer aussagekräftigen und reproduzierbaren Messmethode zu entwickeln, wurden umfangreiche Arbeiten durchgeführt. In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der einzelnen Optimierungsschritte dargestellt.

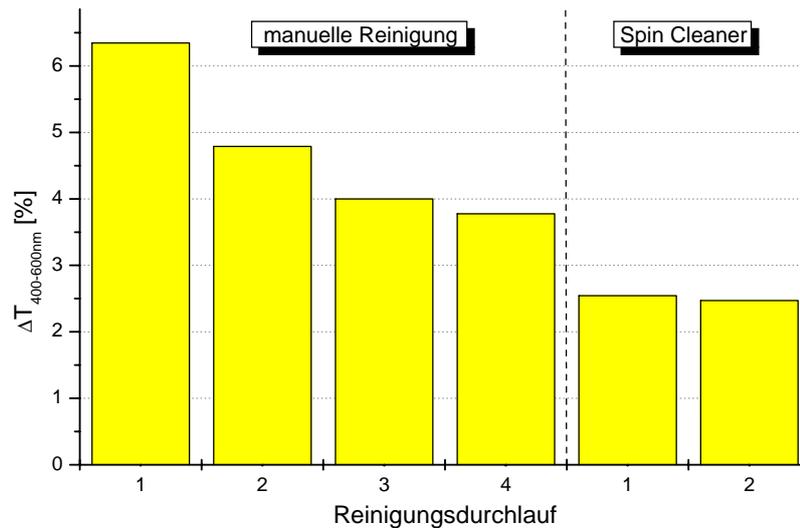
**Reinigungsverfahren** In der bereits erwähnten Norm zu dem Prall-Verschleißtest ist eine manuelle Reinigung der Proben vorgesehen. Diese Reinigungsmethode führte jedoch zu einer nicht unerheblichen Verfälschung der Messergebnisse.

Einen Erfolg versprechenden Lösungsansatz für eine angepasste Reinigungsmethode stellte ein Spin-Cleaner der Firma Solitec dar. Der Spin-Cleaner säubert die Optiken, welche durch einen Unterdruck auf einem rotierenden Substratteller gehalten werden, mittels eines Hochdruckstrahls unter Verwendung von Lösungsmitteln und deionisiertem Wasser. Die auf den Optiken verbleibende Flüssigkeit wird im letzten Schritt durch eine hohe Rotationsgeschwindigkeit (ca. 9000 U/min) abgeschleudert. Einen direkten Vergleich der beiden Reinigungsmethoden liefert Abbildung 4.3, in der die über einen Wellenlängenbereich von 400 bis 600 nm gemittelten Transmissionsverluste



**Abbildung 4.2:** Verschleißtest.

<sup>1</sup>Nach dem Untertitel „Sandriesel-Verfahren“ der DIN-Norm wird diese Form des Prall-Verschleißtests teilweise als Sandrieseltest bezeichnet (engl.: Sand Erosion Test).

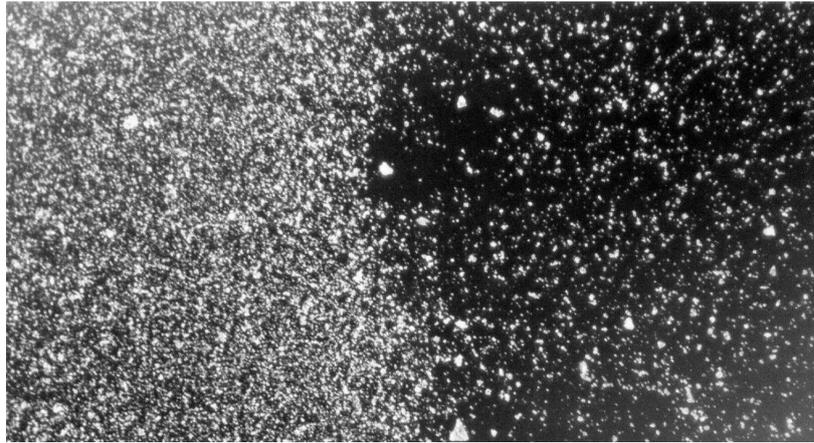


**Abbildung 4.3:** Prall-Verschleißtest: Auswirkung der Reinigungsverfahren.

$\Delta T_{400-600nm}$  dargestellt sind (arithmetisches Mittel). In der Abbildung ist deutlich zu erkennen, dass eine Wiederholung der manuellen Reinigungsprozedur eine Verringerung der Transmissionsverluste zur Folge hat. Demnach reicht die manuelle Methode nicht aus, um eine reproduzierbare Reinigung der Probe zu realisieren, da nach der Reinigung Schmutzreste (Sand, Staub) auf der Probe zurück bleiben. Wird die Probe nach dem Berieseln hingegen mit dem Spin-Cleaner gereinigt, so ergeben sich reproduzierbare Messwerte. Die Transmissionsverluste liegen unter den nach der manuellen Reinigung gemessenen Werten, was bei einer gründlicheren Reinigung zu erwarten ist. Eine mehrfache Anwendung des Spin-Cleaners liefert keine signifikante Änderung in der gemessenen Transmission.

Die Problematik der manuellen Reinigung ist weiterhin in den folgenden Abbildungen dokumentiert. Abbildung 4.4 zeigt die mikroskopische Aufnahme einer manuell gereinigten Probe, welche bei der Berieselung zur Hälfte abgedeckt wurde. In Abbildung 4.5 ist dieselbe Probe nach einer Reinigung mit dem Spin-Cleaner zu erkennen. Der Vergleich zeigt, dass die hellen Streuzentren in der oberen Aufnahme hauptsächlich auf eine Verschmutzung der Probe zurückzuführen sind. Eine Auswertung dieser Probe würde demnach nicht eine erfolgte Beschädigung der Oberfläche sondern ihren Verschmutzungsgrad als Ergebnis liefern. Folglich ist die Reinigung mittels des Spin-Cleaners dem manuellen Reinigungsverfahren überlegen.

Eine dritte im Rahmen der Arbeiten untersuchte Reinigungsmethode ist die Reinigung der Optiken in einem Ultraschallbad. Abbildung 4.6 zeigt die Wirkung des Ultraschallbads im Vergleich mit der des Spin-Cleaners. Zwei Proben aus einer Charge wurden zunächst mit 20 g Sand berieselt und danach mehrfach den Reinigungsprozeduren unterzogen. Bei der sechsten Messung lag die erste Probe insgesamt ca. eine Viertel Stunde im Ultraschallbad. Es ist zu erkennen, dass jede zusätzliche Reinigung im Ultraschallbad zu einer weiteren Reduzierung der Transmissionsverluste führt. Nachdem die Probe mit weiteren 40 g Sand beaufschlagt wurde, setzt sich dieses Verhalten bei den



**Abbildung 4.4:** Berieselte Probe nach manueller Reinigung (rechter Bildausschnitt war während der Berieselung abgedeckt).



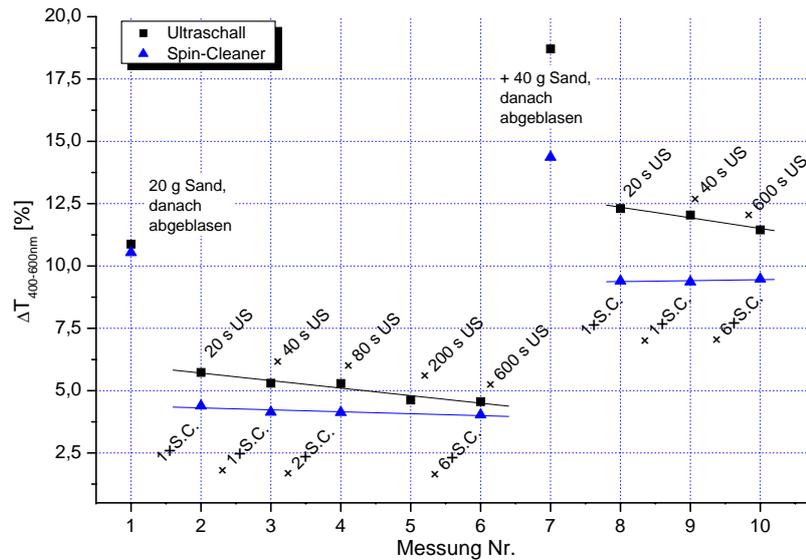
**Abbildung 4.5:** Probe aus Abbildung 4.4 nach einer Reinigung mit dem Spin-Cleaner.

Messungen 8 bis 10 fort. Die Reinigung im Ultraschallbad zeigt demnach ebenfalls die Problematik der manuellen Reinigung: Sie führt zu erheblichen Schwankungen in den Messergebnissen. Dieser Effekt ist einerseits unter der Annahme einer unvollständigen Reinigungswirkung erklärbar. Andererseits besteht in einem Ultraschallbad bekanntermaßen die Gefahr einer zusätzlichen Schädigung, insbesondere von vorgeschädigten Schichtstrukturen beispielsweise durch Kavitation, die zu vergleichbaren Resultaten führen kann.

Bei der mittels des Spin-Cleaners gereinigten Probe ist eine sukzessive Reduzierung der Transmissionsverluste im Rahmen der Messgenauigkeit nicht zu erkennen.

Die Untersuchungen zu den Reinigungsmethoden haben gezeigt, dass sowohl die manuelle Reinigung als auch die Benutzung eines Ultraschallbads zu einer Verfälschung der Messergebnisse führen können. Es besteht die Gefahr, an Stelle der durch eine Oberflächenschädigung bedingten Transmissionsverluste eine Transmissionsabnahme in Abhängigkeit vom Verschmutzungsgrad der Probe zu messen. Der Spin-Cleaner liefert hingegen ein reproduzierbares Reinigungsergebnis, welches durch mikroskopische Untersuchungen bestätigt wurde. Sämtliche der im Folgenden

## 4.2. CHARAKTERISIERUNGSVERFAHREN



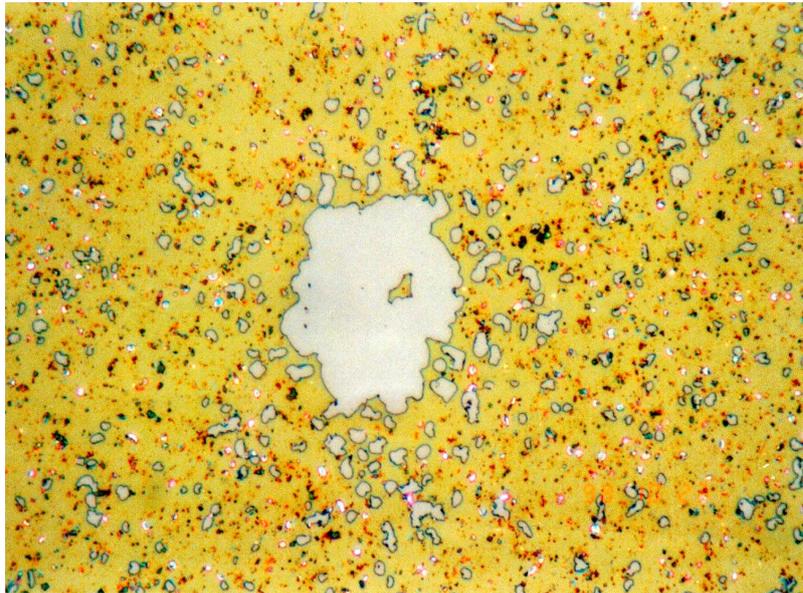
**Abbildung 4.6:** Reinigung mit dem Ultraschallbad (US) und dem Spin-Cleaner (S.C.).

beschriebenen Verschleißexperimente wurden unter Verwendung des Spin-Cleaners realisiert.

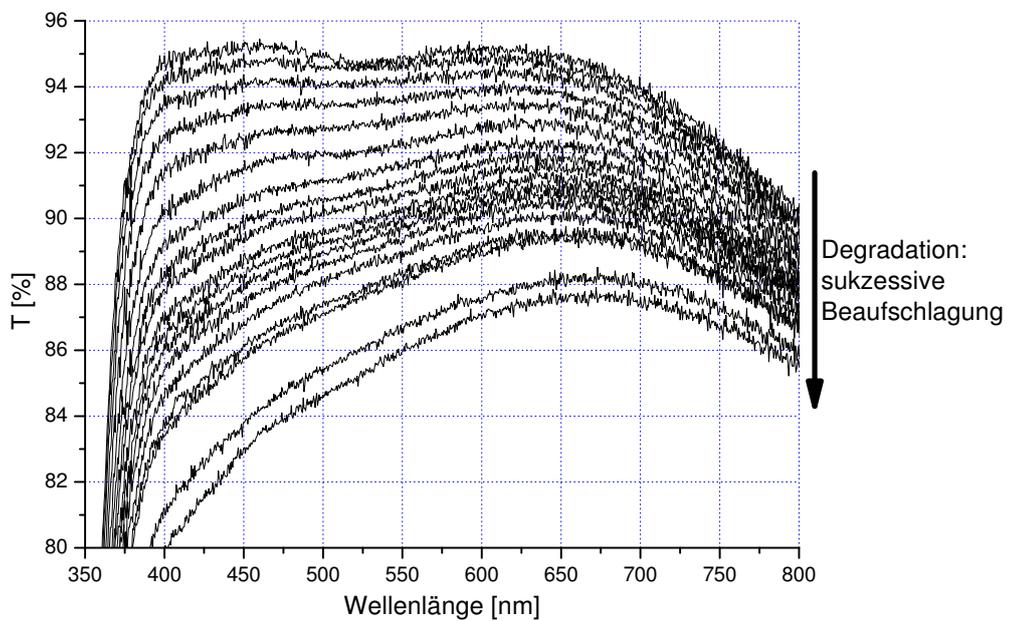
**Sandmenge** Weitere Untersuchungen zeigten den Einfluss der verwendeten Sandmenge auf das Messergebnis. Die beim Prall-Verschleißtest auftretenden Schädigungen der Probenoberfläche können bei entsprechenden Sandmengen beträchtlich sein: Die aus einer Höhe von ca. 60 cm auftreffenden Sandkörner der Korngröße 0,2 mm verursachen Transmissionsverluste im Prozentbereich und können im Extremfall zu einem Abtrag der gesamten Schicht bzw. des Schichtsystems führen. Abbildung 4.7 zeigt die mikroskopische Aufnahme einer durch den Prall-Verschleißtest beschädigten  $\text{SiO}_2$ -Einzelschicht (ca. 300 nm dick). Es ist zu erkennen, dass die Schicht nicht nur oberflächlich geschädigt wurde, sondern über einen größeren Bereich komplett abgeplatzt ist.

Ziel des untersuchten Tests ist es, eine Aussage über die Verschleißfestigkeit der Schicht zu treffen. Hierbei sollen Transmissionsverluste aufgrund einer Oberflächenschädigung und nicht als Auswirkung einer Designänderung, welche ebenfalls einen Einfluss auf die Transmission hat, beobachtet werden. Aus einer signifikanten Verringerung der Schichtdicke als Folge des Materialabtrags würde eine Designänderung resultieren. In Abbildung 4.8 sind die Transmissionspektren einer aus 4 Schichten  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  bestehenden Antireflexbeschichtung dargestellt. Die Messkurven entsprechen Sandmengen von 0-150 g in 10 g Schritten sowie 175 g und 200 g Sand. Zunächst führt die Zunahme der Streuung zu insgesamt tiefer liegenden Transmissionskurven. Mit zunehmender Sandmenge hat der Abtrag der obersten Schicht Auswirkungen auf das Design: die Transmissionspektren ändern ihre Charakteristik.

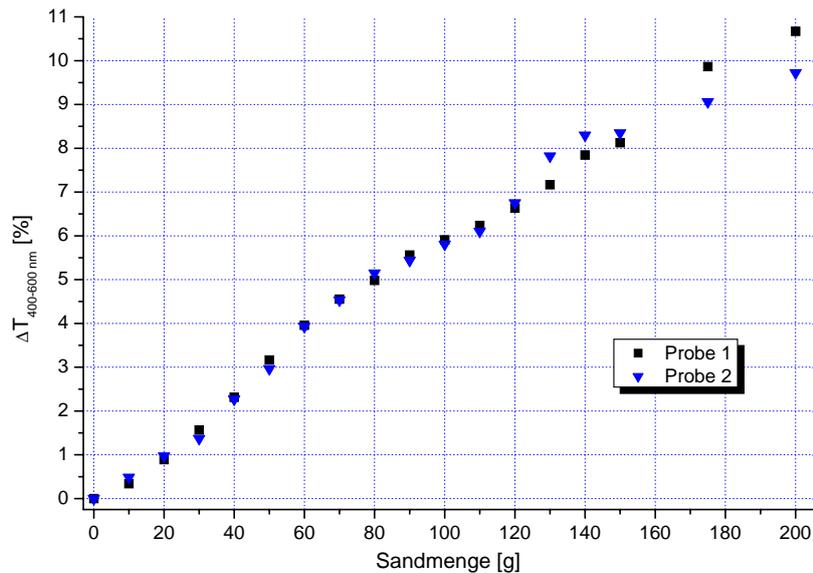
Eine genauere Betrachtung zeigt, dass die Transmissionsverluste für geringe Sandmengen nahezu linear von der Sandmenge abhängen. Weitere Untersuchungen ergaben eine wesentlich höhere Reproduzierbarkeit der Transmissionsverluste, wenn die Sandmenge nicht auf einmal sondern in kleineren Portionen (mit jeweils einer durch die Messung bedingten Reinigung) auf die Probe



**Abbildung 4.7:** Durch den Prall-Verschleißtest stark geschädigte Einzelschicht SiO<sub>2</sub>: makroskopische Schädigung, Abplatzen der Schicht bis in den mm-Bereich.



**Abbildung 4.8:** Transmissionsspektren einer Probe, welche mit unterschiedlichen Sandmengen beaufschlagt wurde.



**Abbildung 4.9:** Auswertung des Prall-Verschleißtests über die Transmissionsverluste.

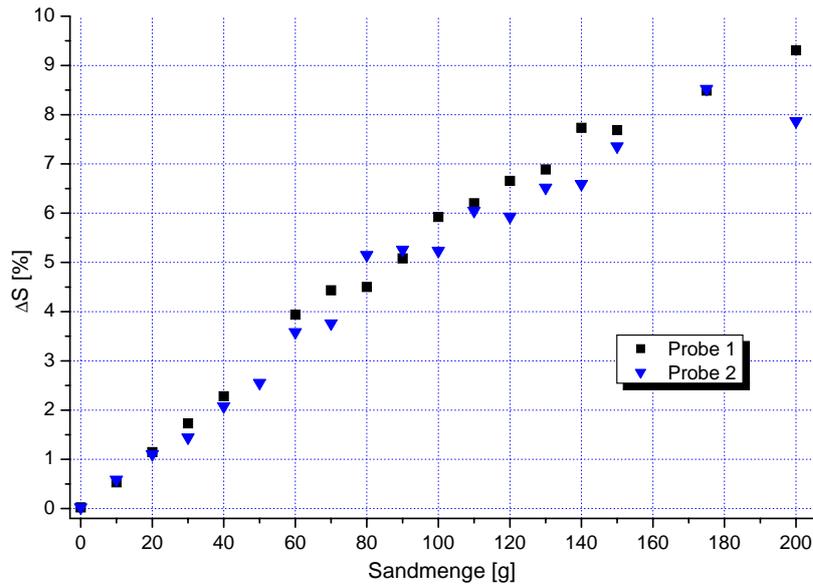
gerieselt wird. So schwanken die Messwerte bei einer einmaligen Beaufschlagung der Probe mit 100 g Sand stärker als bei einer in fünf 20 g Schritte unterteilten Berieselung. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten sind Abschirmungseffekte des auf der Probe haftenden Sands gegen eine weitere Schädigung der Oberfläche.

In den bisher aufgeführten Ergebnissen wurde nur die Abnahme der Transmission gemessen. Im folgenden Abschnitt wird betrachtet, inwieweit diese Abnahme mit einer Zunahme der Streuung korreliert.

**Auswerteverfahren und Reproduzierbarkeit** In der Praxis ist die Auswertung des Prall-Verschleißtests in Form einer einfachen Transmissionsmessung mit einem kommerziellen Spektralphotometer der zeitaufwendigeren Streumessung vorzuziehen. Ziel der hier dargestellten Untersuchungen war die Beantwortung der Frage nach der Vergleichbarkeit der Ergebnisse beider Auswertemethoden.

In Abbildung 4.9 ist die Auswertung des Prall-Verschleißtests mittels der Transmissionsmessung an zwei Proben aus einer Charge (Antireflexbeschichtung, 4 Schichten,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ) dargestellt. Aufgetragen sind wiederum die über einen Wellenlängenbereich von 400 bis 600 nm gemittelten Transmissionsverluste  $\Delta T_{400-600\text{nm}}$ . Es zeigt sich die nahezu lineare, für beide Proben reproduzierbare Abhängigkeit von der Sandmenge (die letzten beiden 25 g Schritte führen im Vergleich zu den vorherigen 10 g Schritten zu einer größeren Schwankung).

Der für die Durchführung der Streumessungen am Laser Zentrum Hannover zur Verfügung stehende Messplatz entspricht dem im internationalen Standard ISO 13696 [138] vorgesehenen Messverfahren zur Bestimmung der totalen Streuung. Die Messungen wurden mit einem HeNe-Laser bei einer Wellenlänge von 633 nm in Form eines eindimensionalen Scans über die Probenoberfläche durchgeführt. Auf diese Weise wird ein Streuprofil der berieselten Probe aufgenommen, das einen



**Abbildung 4.10:** Auswertung des Prall-Verschleißtests über die Streumessung.

zentralen Bereich von ca. 7 mm Durchmesser mit annähernd konstantem Streuverhalten aufzeigt. Als Messwert wird die Differenz zwischen dem Grundwert dieses nahezu homogen berieselten mittleren Bereichs und dem Grundwert der unberieselten Probe herangezogen.

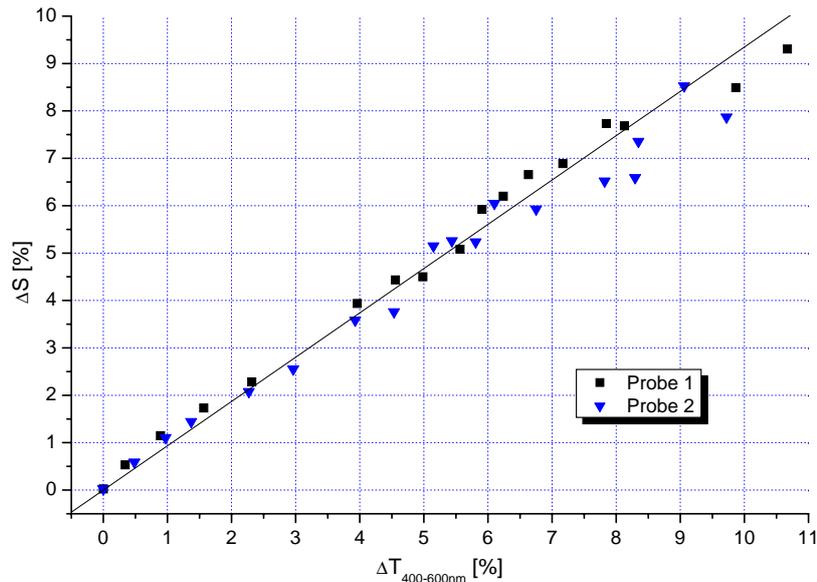
Die Ergebnisse der Streumessungen an den zwei Proben (vergl. Transmissionsmessungen in Abbildung 4.9) sind in Abbildung 4.10 dargestellt. Auch hier zeigt sich innerhalb der Schwankung eine nahezu lineare, für beide Proben reproduzierbare Abhängigkeit der Streuung von der beaufschlagten Sandmenge.

Der Zusammenhang zwischen den Auswertemethoden Streumessung und Transmissionsmessung ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Bis zu einem Streuwert von ca. 6 % zeigt die gemessenen Transmissionsverluste eine sehr gute Übereinstimmung mit der gemessenen Streuung. Bei größeren Sandmengen wachsen die Transmissionsverluste jedoch stärker als die Streuung. Eine Erklärung liegt in dem merklichen Abtrag der obersten Schicht: Das Design wird verändert, die Antireflexbeschichtung schlechter und damit die Transmission aufgrund der höheren Reflexion geringer.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass sowohl die Transmissionsmessung als auch die Streumessung als Auswerteverfahren für den Prall-Verschleißtest geeignet sind, wenn das Design nicht durch einen Schichtabtrag merklich verändert wird. Bei der Wahl der Sandmenge sollte auf einen linearen Verlauf der Transmissionsabnahme in Abhängigkeit von der Sandmenge geachtet werden, deutliche Änderungen der spektralen Charakteristik sind zu vermeiden.

In Hinblick auf ein effizientes Messverfahren wurde für alle Auswertungen des Prall-Verschleißtests die zeitsparende Methode der Transmissionsmessung gewählt.

**Ergebnisse** Eine weitere erfolgreiche Optimierung des Prall-Verschleißtests in Richtung eines praktikablen Messverfahrens lässt sich der Abbildung 4.12 entnehmen. Aufgetragen sind die ge-



**Abbildung 4.11:** Zusammenhang zwischen Streumessung und Transmissionsmessung.

messenen Transmissionsverluste unterschiedlicher Proben über der Sandmenge, wobei die  $\text{TiO}_2$ - und die  $\text{SiO}_2$ -Proben jeweils aus einer Charge stammen. Eine Auswertung nach dem in der Norm beschriebenen Verfahren führt zu dem Vergleich der zu einer festen Sandmenge gehörigen Transmissionsverluste.

Der linke Teil von Abbildung 4.13 zeigt beispielhaft die Ergebnisse, welche aus einer Sandmenge von 100 g resultieren würden. Aufgrund der starken Schwankungen lässt sich kein signifikanter Unterschied zwischen  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  feststellen:  $\text{TiO}_2$  liefert sowohl den höchsten als auch den niedrigsten  $\Delta T$ -Wert.

Eine geeignetere Methode ist in Abbildung 4.12 zu erkennen, wobei in erster Ordnung von einem linearen Zusammenhang ausgegangen wird. Durch die sieben zu jeder Probe gehörigen Messpunkte wird eine Gerade gelegt, welche nicht zwangsweise durch Null verlaufen muss. Der auftretende Offset ist durch zwei Effekte erklärbar: Zum einen ist auch die erste Transmissionsmessung der unberieselten Probe mit einem Fehler behaftet (ihr Wert wird von jedem Messpunkt abgezogen, um  $\Delta T$  zu bilden). Zum anderen bleibt nach jeder Reinigung eine nicht entfernbare Restverschmutzung auf der Probe zurück, die bei der ersten Transmissionsmessung nicht vorhanden war. Die Abbildung 4.12 zeigt, dass der unterschiedliche Offset zu den beschriebenen Schwankungen in den  $\Delta T$ -Werten führt, die Steigung der Geraden jedoch materialspezifisch reproduzierbar ist.

In dem rechten Teil von Abbildung 4.13 sind die ermittelten Steigungen dargestellt. Der Vorteil dieser Auswertemethode wird im Vergleich mit dem linken Teil deutlich: Die Steigungsmethode zeigt einen signifikanten Unterschied zwischen  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$ , der in der standardmäßigen Auswertung nicht erkennbar ist.

Abbildung 4.14 zeigt das endgültige Ergebnis der Auswertung nach der Steigungsmethode:  $\text{SiO}_2$  ist minimal resistenter gegen die mechanische Einwirkung als  $\text{TiO}_2$ . Für  $\text{TiO}_2$  ergibt sich ein Wert

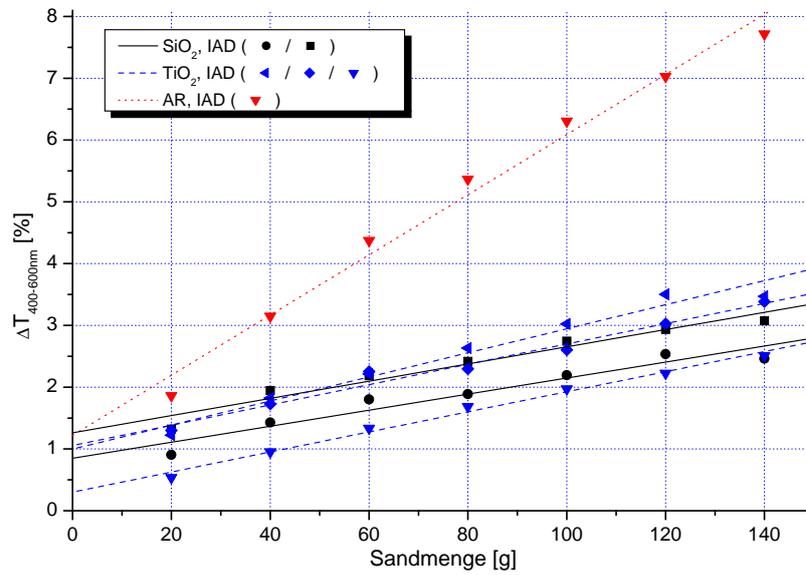


Abbildung 4.12: Prall-Verschleißtest: Steigungsverfahren.

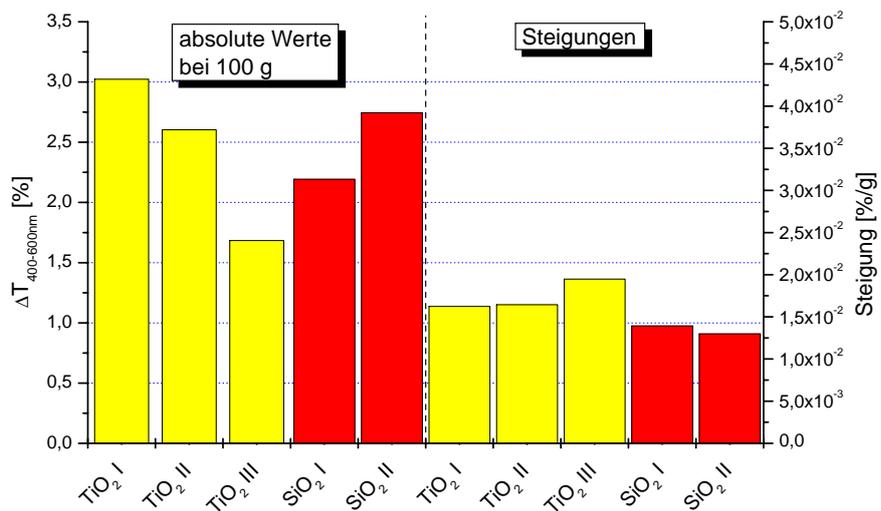
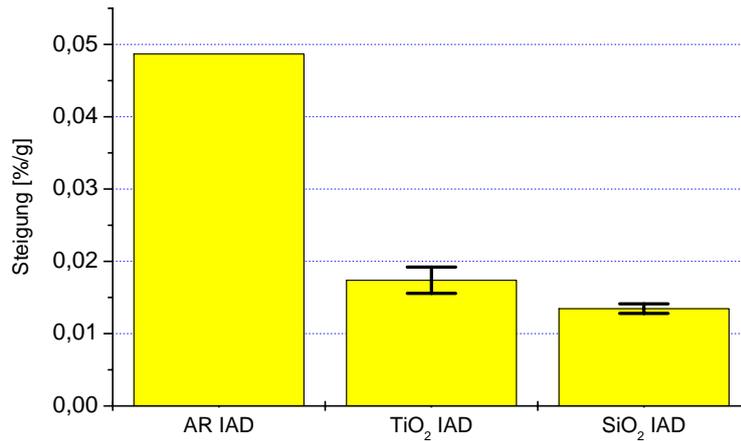


Abbildung 4.13: Prall-Verschleißtest: konventionelles Auswertungsverfahren und Steigungsverfahren.



**Abbildung 4.14:** Prall-Verschleißtest: Steigungen.

von  $0,018 \pm 0,002 \frac{\%}{g}$  für SiO<sub>2</sub> ein Wert von  $0,0135 \pm 0,0005 \frac{\%}{g}$ . Die relativen Fehler liegen damit bei 10 bzw. 5 %. Die ebenfalls vermessene Antireflexbeschichtung wurde bei der Beschichtung schwächer gestützt und weist daher einen höheren Wert auf. Es ist jedoch zusätzlich zu beachten, dass die Transmissionsverluste designspezifisch beeinflusst werden können: Empfindliche Designs reagieren auf einen minimalen Abtrag der obersten Schicht mit einer Änderung ihrer spektralen Charakteristik. In Hinblick auf das Schichtmaterial TiO<sub>2</sub> ist zu bemerken, dass dessen mechanische Stabilität eine größere Abhängigkeit von den Prozessparametern aufweist als es beim SiO<sub>2</sub> der Fall ist [145]. Dieses Verhalten liegt in der komplexeren Mikrostrukturformation des TiO<sub>2</sub> begründet, die durch seine konkurrierenden unterschiedlichen Modifikation bestimmt wird (vergl. Abschn. 5.4 u. 6.2.1).

Mit Hilfe der umfangreichen Untersuchungen konnte der Prall-Verschleißtest zu einem verlässlichen Charakterisierungsverfahren weiterentwickelt werden. Die Verwendung der Steigung als Messwert erlaubt einerseits, eine initiale Verschmutzung der Probe als Offsetwert nicht in die Bewertung einfließen zu lassen, andererseits ergibt sich ein geringerer Messfehler aufgrund der gesteigerten Zahl an Messpunkten. Bei der Auswertung des Prall-Verschleißtests ist jedoch zu beachten, dass ein zu starker Abtrag der Oberfläche, gerade bei Schichtsystemen für den UV- / VUV-Bereich, das Design verändern und damit zu spezifischen Transmissionsverlusten führen kann (mitunter wird sogar eine Transmissionszunahme beobachtet). Demnach sollten die Messungen nur relativ für Proben mit identischem Design durchgeführt werden und die Auswertung in ausgewählten Spektralbereichen bei nicht zu großen Sandmengen erfolgen.

### 4.2.7.2 Abriebtest

Das Abriebprüfverfahren mittels Mullbinden- oder Radiergummitest basiert auf der Norm ISO 9211-4 [143]. Generell ergibt sich bei diesem Verfahren im Gegensatz zu dem Prall-Verschleißtest ein Problem in der absoluten Aussagekraft des Messverfahrens, da die Schädigungen der Oberfläche subjektiv visuell beurteilt werden und ein weites Feld an Interpretationsmög-

lichkeiten eröffnen. Hinzu kommt die Frage des Einflusses von Schmutzpartikeln auf der Oberfläche von Proben mit unterschiedlicher Historie, wenn es um die Interpretation von entstandenen Kratzern und Wischern geht.

### **4.2.8 Ergänzende experimentelle Methoden**

Als ergänzende experimentelle Methoden kamen ein Rasterelektronenmikroskop (REM) sowie ein Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscope, AFM) zum Einsatz, um die Oberflächenstruktur von Einzel- und Mehrschichtsystemen zu untersuchen. Des Weiteren wurden EDX-Messungen (energiedispersive Röntgenanalytik, Energy-Dispersive X-ray) zu einer Analyse der atomaren Schichtzusammensetzung und der Identifikation potenzieller Kontaminationen herangezogen.



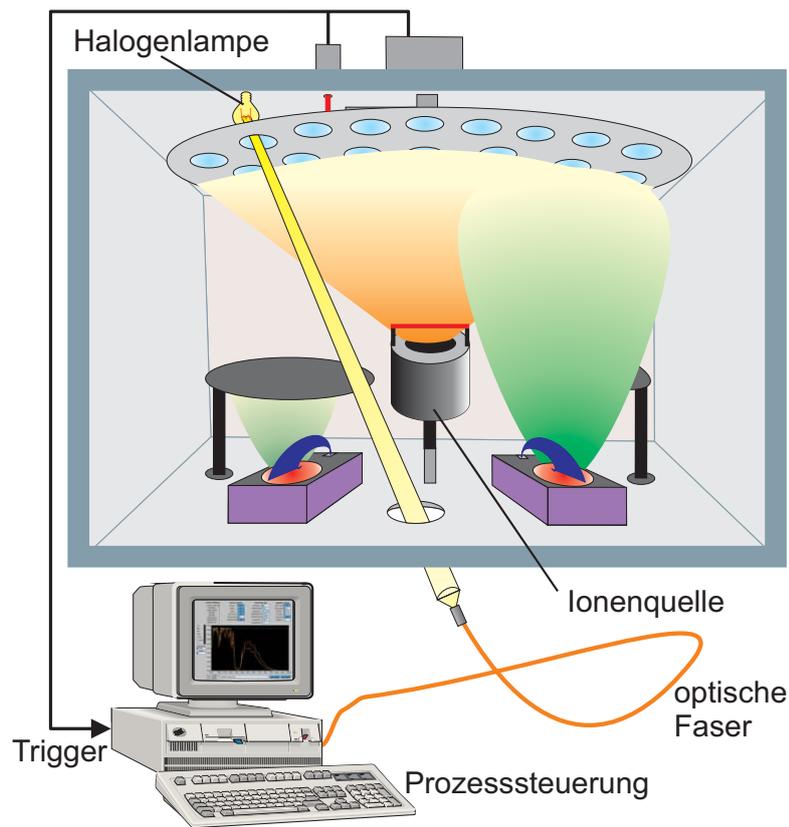
# 5 In situ IAD-Prozessanalyse und -kontrolle

## 5.1 Grundlagen

Der Erfolg einer Prozessentwicklung für die Beschichtung optischer Hochleistungskomponenten hängt entscheidend von der Kenntnis der optischen Eigenschaften der aufgetragenen Schichten ab. Traditionell werden die Transmission und die Reflexion der Einzelschichten oder Schichtsysteme nach der Entnahme der Komponenten aus der Beschichtungsanlage ex situ in einem Spektralphotometer bestimmt. Als Alternative wurde am Laser Zentrum Hannover ein in situ Messsystem neu konzipiert und realisiert, das eine kontinuierliche Aufnahme von Transmissionsspektren im Vakuum direkt an den zu beschichtenden Substraten ermöglicht [146]. Die Wurzeln dieser Technik reichen jedoch deutlich weiter zurück, so wurden schon vor 1980 automatische Monochromatoren in Beschichtungsanlagen eingesetzt, um die Transmission von ortsfesten Testgläsern zu bestimmen [147, 148]. Im Jahr 1981 wurde bereits ein System vorgestellt, das auf einem an einen Computer gekoppelten Spektrometer mit 256 Messpunkten im Wellenlängenbereich von 400 nm bis 1050 nm aufsetzte [149]. Erst die rasante Entwicklung der Computertechnik ermöglichte jedoch die Realisierung der äußerst schnellen und flexiblen Messapparatur, die an dieser Stelle vorgestellt wird. Ihre gegenüber herkömmlichen Systemen deutlich breitere Datenbasis erlaubt detaillierte Aussagen über das Aufwuchsverhalten und eventuelle Inhomogenitäten der optischen Funktionsschichten. Des Weiteren können die für jede Kalottenrotation gewonnenen Transmissionskurven in chronologischen Einzelsequenzen zu einem Film als zusätzliche visuelle Beurteilungsgrundlage zusammengefügt werden, so dass hieraus eine sehr umfangreiche und anschauliche Dokumentation der Beschichtung resultiert. Daneben eignet sich das System für eine präzise Schichtdickenkontrolle und konkurriert damit mit herkömmlichen optischen oder schwingquarzbasierten Monitorsystemen.

## 5.2 Experimenteller Aufbau

Im Rahmen der hier vorgestellten Arbeiten wurde der IAD-Prozess in Kombination mit dem vom IBS-Prozess (Ion Beam Sputtering) transferierten Monitorsystem auf der Basis der erstmalig zur Verfügung stehenden in situ Messdaten zielgerichtet weiterentwickelt. Der IBS-Prozess



**Abbildung 5.1:** Schematische Darstellung des optisch breitbandigen Monitorsystems innerhalb der IAD-Prozessumgebung.

bietet mit seiner hohen Stabilität, den geringen Beschichtungsraten sowie der kalten Prozessumgebung eine ideale Basis für den Einsatz einer optisch breitbandigen Monitorierung zur hochpräzisen Bestimmung der Schichtdicken [150–152]. Der Transfer des in situ Monitors in die IAD-Prozessumgebung innerhalb der Balzers BAK 760 Beschichtungsanlage erforderte somit eine Anpassung des Systems an eine heiße Prozessumgebung, größere Brechzahlswankungen, ein stärkeres Fremdlicht (Ionenquelle, Plasma, Verdampfer), höhere Beschichtungsraten sowie eine Adaption an die Anlagentechnik für Trigger- und Steuerfunktionen.

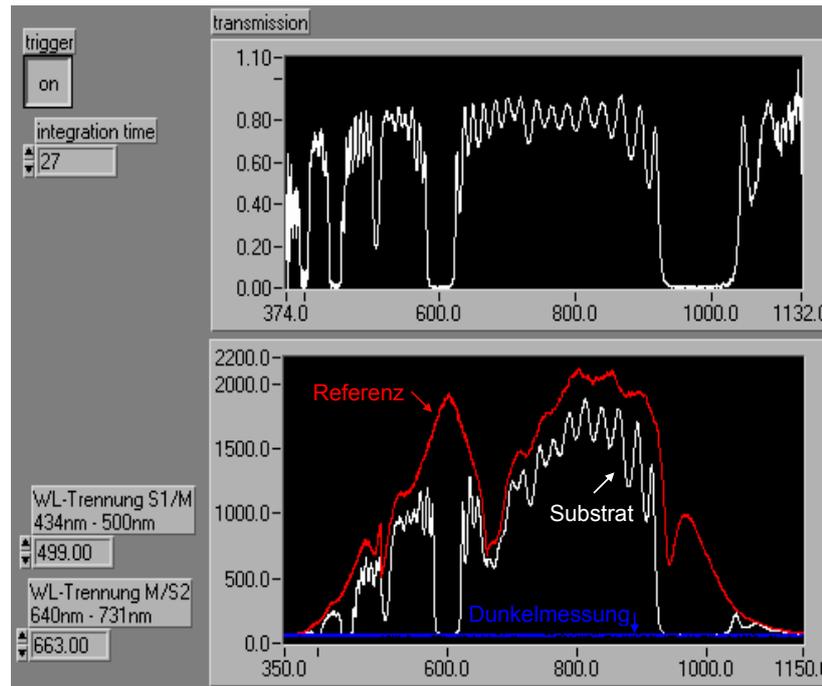
Ein schematischer Aufbau des in der IAD-Prozessumgebung realisierten in situ Monitors ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Die einzige Monitorkomponente innerhalb des Rezipienten besteht aus einer handelsüblichen Halogenlampe, die als Lichtquelle für die Transmissionsmessung oberhalb der Kalotte angebracht ist (in der IBS-Variante des Systems befinden sich optische Fasern innerhalb der Prozesskammer). Somit sind die Anforderungen an ein temperaturunempfindliches Messsystem erfüllt, und heiße Prozesse mit Temperaturen von über 300°C werden möglich. Im Boden des Rezipienten befindet sich ein Fenster, hinter dem das Licht außerhalb des Vakuums in eine Lichtleitfaser eingekoppelt wird, die es wiederum in ein fasergekoppeltes CCD-Spektralphotometer leitet. Die Steuerung der Spektrometerfunktionen wird von einem Computer unter Einsatz der Entwicklungsumgebung LabView übernommen, der zudem die Ansteuerung der Elektronenstrahl-

<b>System</b>	
Leistung der Halogenlampe	50 W
Durchmesser des Faserkerns	200 $\mu\text{m}$
Genauigkeit der Transmissionsmessung	$\pm 1\%$
<b>CCD-Spektrometer</b>	
CCD-Zeile: Anzahl der Pixel	2048
Zeitdauer der Datenaufnahme	< 10 ms
Belichtungszeit	5 bis 100 ms
Analog-Digital-Wandler	12 bit, 2 MHz
Spektralbereich, Kanal 1	300 bis 460 nm
spektrale Auflösung, Kanal 1	2,2 nm
Spektralbereich, Kanal 2	430 bis 730 nm
spektrale Auflösung, Kanal 2	3,9 nm
Spektralbereich, Kanal 3	650 bis 1100 nm
spektrale Auflösung, Kanal 3	6,7 nm

**Tabelle 5.1:** Technische Daten des in situ Monitorsystems, das in der IAD-Prozessumgebung zum Einsatz kommt.

verdampfer (Leistungsregelung) sowie die der zugeordneten Blenden übernimmt. Des Weiteren ermöglicht ein mit dem Kalottenantrieb verbundenes Triggersystem die gezielte Auswahl einer oder mehrerer Messpositionen auf dem festen Messradius der Kalotte.

Das kostengünstige CCD-Spektrometer besitzt drei Messkanäle, die in dem beschriebenen System insgesamt einen Wellenlängenbereich von ca. 400 nm bis 1060 nm abdecken, wobei die Aufteilung des Messlichtes auf die einzelnen Kanäle über einen am LZH konstruierten optischen Demultiplexer erfolgt. Das System ermöglicht die automatisierte Aufnahme der Transmission des (der) ausgewählten bewegten Substrate(s) während jeder einzelnen Umdrehung der Kalotte. Somit ergibt sich unter den Randbedingungen des betrachteten Prozesses pro Substrat ca. alle zwei Sekunden eine breitbandige Transmissionsmessung. In der messtechnischen Abfolge besteht hierbei jede Bestimmung der Transmission aus drei einzelnen Messungen, die während einer Kalottenumdrehung durchgeführt werden. Diese drei Messungen sind in Abbildung 5.2 (unteres Diagramm) zu erkennen: eine Dunkelmessung an einer opaken Stelle der Kalotte, eine Referenzmessung durch ein Loch in der Kalotte sowie die eigentliche Messung an dem zu beschichtenden Substrat. Aus diesen drei Messungen wird die Transmission des Substrates berechnet, sie ist in der Abbildung im oberen Diagramm dargestellt. Die abgebildete Form der Referenzmessung (100 %-Messung) ergibt sich als Überlagerung des Lampenspektrums, der Transmission der im Strahlweg verwendeten optischen Komponenten sowie der spektralen Empfindlichkeit der drei Spektrometerkanäle. Einen Überblick über die technischen Spezifikationen des in der IAD-Prozessumgebung zum Einsatz kommenden in situ Monitorsystems liefert Tabelle 5.1.



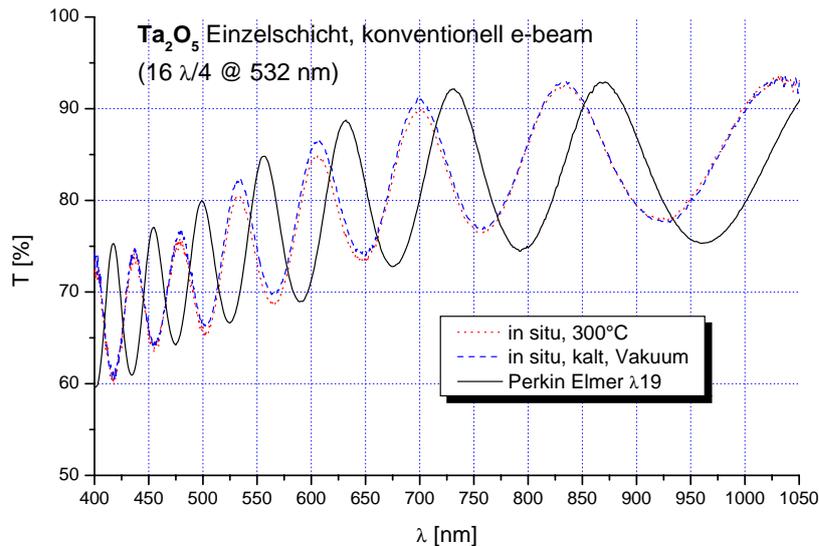
**Abbildung 5.2:** Spektrometermodul: Zu erkennen sind unten die Dunkelmessung, die Referenzmessung und die Messung des zu beschichtenden Substrates. Die aus diesen Einzelmessungen berechnete aktuelle Substrattransmission ist im oberen Teil der Grafik wiedergegeben. Das System wurde am LZH entwickelt [146, 153].

Auf der Basis des beschriebenen Aufbaus konnten sehr gute Ergebnisse erzielt werden, da sich das in situ Monitorsystem unter den Bedingungen eines IAD-Prozesses als äußerst tauglich erwies: Trotz einer starken Hintergrundstrahlung (Ionenquelle, e-beam-Verdampfer) können rauscharme Spektren an bewegten Substraten aufgenommen werden. Diese Tatsache resultiert aus dem innerhalb der Prozesskammer nahezu kollimierten Messstrahl, der mit Hilfe eines Justierlasers präzise auf die Glühwendel der Halogenlampe positioniert wird.

In den folgenden Abschnitten dieses Kapitels werden Ergebnisse zu den beiden wichtigsten Einsatzfeldern des in situ Monitors, der Prozessanalyse und der Prozesskontrolle, vorgestellt. In Abschnitt 5.4 dokumentiert ein detaillierter Praxisvergleich am Beispiel einer Breitband-Antireflexbeschichtung die erfolgreiche mathematische Verarbeitung der Daten des in situ Monitors in einem theoretischen Modell der Brechzahl-Inhomogenitäten von Titandioxidschichten.

## 5.3 Experimentelle Ergebnisse der in situ Messungen

Ausgehend von der im vorigen Abschnitt vorgestellten experimentellen Basis des in situ Monitorsystems wurden im Rahmen dieser Arbeit eine Vielzahl an Experimenten durchgeführt, über deren zentrale Ergebnisse im Folgenden ein Überblick gegeben wird. Über diese spezifischen Resultate hinaus spielt das Messsystem jedoch auch in den folgenden Kapiteln, insbesondere bei der Realisierung der komplexen Schichtsysteme, eine wichtige Rolle.

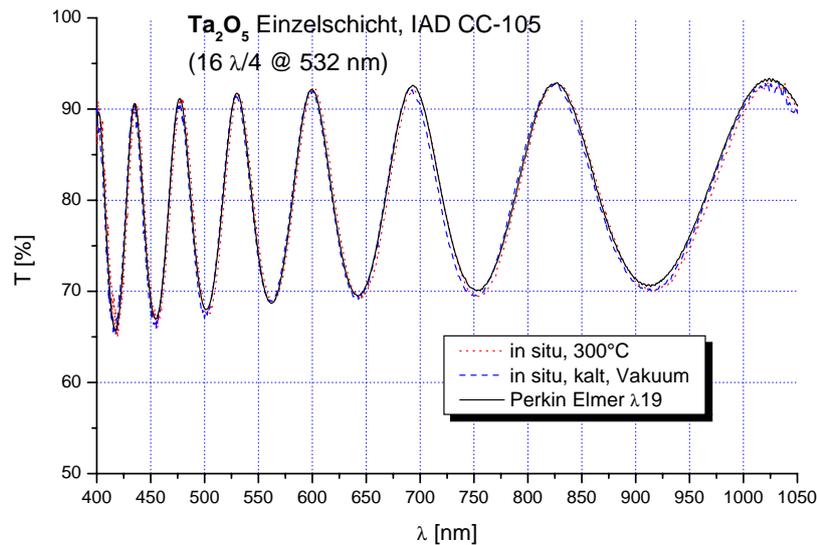


**Abbildung 5.3:** Vakuum-Luft-Shift: Transmissionsspektren einer konventionell aufgedampften Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Einzelschicht.

### 5.3.1 Prozessanalyse: Vakuum-Luft-Shift, Aufwuchsverhalten und Inhomogenitäten

Moderne Prozesskontrollstrategien auf dem Weg hin zum Rapid Prototyping optischer Präzisionskomponenten sind nur auf der Grundlage stabiler Schichtsysteme, die keine messbare Vakuum-Luft-Shift aufweisen, zu realisieren. In konventionellen thermischen Verdampfungsprozessen geht das Belüften des Rezipienten mit einer deutlichen Vakuum-Luft-Shift in den Transmissionsspektren der beschichteten Optiken einher. Dieses Shift-Verhalten wird durch Adsorptionsprozesse während des Belüftens induziert und setzt sich aus einem irreversiblen Anteil sowie einem reversiblen Anteil zusammen, der seinerseits eng mit der Problematik der thermischen spektralen Shift verknüpft ist.

Mit Hilfe der in situ Transmissionsmessungen lässt sich das Phänomen Vakuum-Luft-Shift nun direkt beobachten und analysieren. Hierzu zeigt Abbildung 5.3 als Beispiel drei Transmissionsspektren einer Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Einzelschicht mit einer physikalischen Schichtdicke von ca. 1 μm. Verglichen werden die Messungen, die in situ direkt am heißen Substrat im Vakuum, am kalten Substrat im Vakuum sowie nach dem Belüften in einem kommerziellen Perkin Elmer λ19 Spektralphotometer aufgenommen wurden. Zu erkennen sind eine geringe thermische Shift, die durch den Abkühlvorgang bedingt ist, und der wesentlich stärkere Effekt, der durch das Belüften verursacht wird. Beim Belüften wird offensichtlich Wasser aus der Atmosphäre in der Schichtstruktur eingelagert und bewirkt durch die Erhöhung der effektiven Brechzahl der Schicht eine Verschiebung des Spektrums hin zu größeren Wellenlängen. Des Weiteren ist eine starke Absorption zu erkennen, deren Ursache in einer Unterstöchiometrie begründet liegt, die charakteristisch für Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Schichten aus konventionellen Prozessen ist und einen anschließenden Tempervorgang für eine Nachoxidation zwingend erforderlich macht.



**Abbildung 5.4:** Vakuum-Luft-Shift: Transmissionsspektren einer  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Einzelschicht aus einem optimierten IAD-Prozess.

Im Gegensatz dazu stellt Abbildung 5.4 als Ergebnis der Forschungsarbeiten eine  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ -Einzelschicht (phys. Dicke ca. 970 nm) aus einem optimierten IAD-Prozess dar. In diesem Fall zeigt sich im Rahmen der Messgenauigkeiten eine sehr gute Übereinstimmung der drei Messkurven. Es kommt nur zu äußerst geringen Shift-Effekten, die dem angestrebten online-monitoring Verfahren zur Bestimmung der Schichtdicke für optische Präzisionskomponenten nicht im Wege stehen. Weiterhin sind aufgrund der verbesserten Oxidation durch die Sauerstoffionen im Vergleich zu der konventionellen Schicht signifikant geringere Absorptionsverluste zu beobachten, wodurch in der Regel auf einen zusätzlichen Tempervorgang verzichtet werden kann.

Durch den Einsatz des optischen Breitbandmonitors im IAD-Prozess kann somit eine quantitative Aussage über die spektrale Verschiebung mit ihren irreversiblen und reversiblen Anteilen beim Übergang vom Vakuum an den Atmosphärendruck erreicht werden. Diese zusätzlichen Informationen unterstützen eine zielgerichtete Prozessoptimierung, so dass relevante Parameter identifiziert und optimiert werden können. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass im IAD-Prozess Schichten ohne signifikante Vakuum-Luft-Shift produziert werden können, die prinzipiell eine optische breitbandige Schichtdickenbestimmung ohne den Einsatz von Kalibrationsfaktoren ermöglichen.

Ein weiterer möglicher Einsatzbereich des in situ Monitor systems als Werkzeug zur Analyse des IAD-Prozesses liegt in der Erforschung der optischen und mikrostrukturellen Eigenschaften der aufwachsenden Schichten sowie der Aufklärung ihrer Wechselwirkungsmechanismen. Erfahrungsgemäß neigen in Aufdampfprozessen hergestellte dielektrische Schichten zu Brechzahlinhomogenitäten, die oftmals für komplexe Schichtdesigns nicht tolerabel sind. Mit Hilfe der umfangreichen Datenbasis aus den in situ Messungen können diese Inhomogenitäten zuverlässiger als bisher modelliert werden, um die Einflüsse der einzelnen Prozessparameter nachzuvollziehen. Auf der Basis der Vielzahl an Transmissionsspektren lässt sich die Einzelschicht in einzelne Schichtsegmente ge-

ringer Dicke fragmentieren, die in Hinblick auf ihre optischen Eigenschaften ausgewertet werden können. Aus den verwendeten Wachstumsraten zwischen  $0,15 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$  und  $0,5 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$  sowie dem Zeitabstand von ca. zwei Sekunden zwischen den Transmissionsmessungen kann der Schichtdickenzuwachs bis zu jeder Messwertaufnahme mit ca. 0,3 bis 1 nm abgeschätzt werden, woraus eine sehr hohe Auflösung bezüglich der Dynamik des Schichtwachstums resultiert. Mit den erzielten Ergebnissen konnten erhebliche Fortschritte gegenüber dem herkömmlichen Verfahren, das auf der Auswertung einer Transmissionsmessung der gesamten Einzelschicht beruht, erreicht werden. Eine ausführliche Diskussion der diesbezüglichen Ergebnisse findet sich in Abschnitt 5.4.

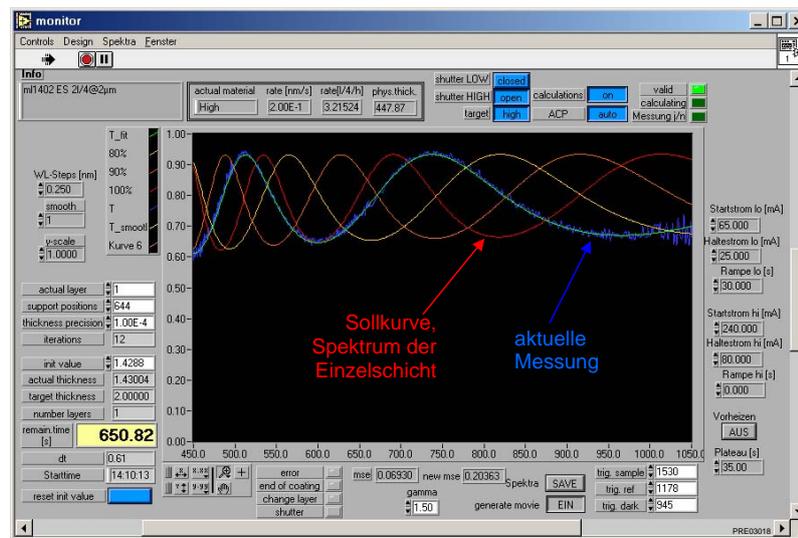
### 5.3.2 Prozesskontrolle: Hochpräzise Schichtdickenkontrolle

Aktuelle Standardmethoden zur Bestimmung der physikalischen Dicke der aufwachsenden Schicht basieren auf Schwingquarzen oder auf Ein- bzw. Mehrwellenlängenspektrometern [154–158]. Diese Systeme offenbaren jedoch eine Reihe von Nachteilen: Schwingquarzmessungen können keine Information über die optischen Eigenschaften der aufwachsenden Schicht liefern und erfordern dazu individuelle Kalibrationsfaktoren, die über Testbeschichtungen bestimmt werden müssen. Optische Messungen, die an zentral montierten Testgläsern ausgeführt werden, erfordern ebenfalls Kalibrationsfaktoren und somit Testbeschichtungen. Des Weiteren beruhen optische Systeme, die bei diskreten Wellenlängen arbeiten, auf einer gezielten Auswahl der Monitorwellenlänge(n). Bei der Selektion der Messwellenlängen können insbesondere bei komplexen Designs Mehrdeutigkeiten auftreten oder überdies zufriedenstellende Lösungen nicht gefunden werden.

Das beschriebene in situ Monitorsystem eröffnet demgegenüber neue Möglichkeiten für eine präzise Schichtdickenkontrolle. Umfangreiche Untersuchungen haben bereits die Zuverlässigkeit und Genauigkeit des Messsystems bei der Bestimmung der Schichtdicke innerhalb der IBS-Prozessumgebung dokumentiert [152, 153]. Zu dem Zweck der Qualifizierung im IAD-Prozess wurde eine Anbindung des Systems an die Balzers BAK 760 Beschichtungsanlage realisiert, um die Elektronenstrahlverdampfer und die Shutter steuern zu können. Die Prozesskontrollsoftware wurde in LabView geschrieben, wobei zum Teil für zeitkritische Berechnungen spezielle Routinen implementiert wurden, die aus der Hochsprache C++ zeitoptimiert kompiliert sind [146].

Ausgehend von einem vollständigen Schichtdesign, das sowohl die Dispersionsdaten als auch die Schichtdicken enthält, wird in diesem Prozessverfolgungsalgorithmus für jede erfolgte Transmissionsmessung am wachsenden Schichtsystem die aktuelle Schichtdicke bestimmt. Die zeitliche Abfolge der berechneten Schichtdicken führt zu einer Bestimmung der aktuellen Beschichtungsrate, die wiederum eine Extrapolation der verbleibenden Zeit bis zum Erreichen der Zielschichtdicke erlaubt. Ist diese extrapolierte Zeit kleiner als ein definierter Grenzwert (abhängig von der „Reaktionszeit“ der Beschichtungsanlage und der Messfrequenz), so erfolgt keine weitere Messung, und die Verdampferblende wird nach Verstreichen der extrapolierten Zeit geschlossen. Ist das Schichtsystem noch nicht fertig gestellt, so wird hierauf automatisch mit dem nächsten Schichtmaterial eine neue Schicht begonnen. Die zugrunde liegenden Algorithmen zur Bestimmung der Schichtdicken, der Beschichtungsrate und der Brechwerte sind ebenfalls in [146] dokumentiert.

### 5.3. EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE DER IN SITU MESSUNGEN



**Abbildung 5.5:** Benutzeroberfläche des Programms zur Prozesskontrolle auf Basis des in situ Monitorsystems. Das System wurde am LZH entwickelt.

In Abbildung 5.5 ist die Benutzeroberfläche des beschriebenen LabView Programms zu erkennen. Die dargestellte aktuelle Messung zeigt die Transmissionskurve einer hochbrechenden Einzelschicht, die auf einem Quarzsubstrat aufwächst (berechnete optische Schichtdicke:  $1,43 \frac{\lambda}{4}$  bei einer Wellenlänge von  $2 \mu\text{m}$ ). Die Sollkurve illustriert das Spektrum einer Einzelschicht, die eine optische Schichtdicke von  $2 \frac{\lambda}{4}$  bei der Wellenlänge von  $2 \mu\text{m}$  aufweist. Weiterhin ist in der Grafik unten links die verbleibende Prozesszeit „remain. time“ ( $\approx 650 \text{ s}$ ) bis zum Erreichen der Zielschichtdicke zu erkennen. Die Ergebnisse des Einsatzes dieses Prozesskontrollsystems zur Abscheidung von komplexen Schichtsystemen werden im Kapitel 7 ausführlich dargestellt.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass der in situ Monitor äußerst erfolgreich in den IAD-Prozess transferiert werden konnte. Die breitbandigen Transmissionsmessungen am bewegten Substrat bieten eine umfangreiche Datenbasis für die Prozessanalyse. Sie liefern zusätzliche Informationen über das Aufwuchsverhalten, die Vakuum-Luft-Shift-Problematik sowie über Schichtinhomogenitäten. Die Verknüpfung des in situ Monitors mit der Anlagensteuerung liefert ein automatisiertes System für die Prozesskontrolle, das auf einer präzisen Bestimmung der Schichtdicke aufsetzt und eine Ausgangsbasis für das Rapid Prototyping komplexer Schichtsysteme darstellt. So kann im Gegensatz zu Standardmonitorstrategien auf Testbeschichtungen und Kalibrationsfaktoren verzichtet werden. Als weitere Option ermöglichen die quasi in Echtzeit erfassten Messwerte die Analyse der Materialdispersionsdaten während des Prozesses, so dass bei auftretenden Abweichungen Design-Reoptimierungen umgesetzt werden können, ohne den Prozess unterbrechen zu müssen. Zusätzlich bietet das Monitorsystem in Hinblick auf die aktuellen Bedürfnisse in der industriellen Produktionsumgebung mit seiner umfangreichen Datenbasis eine gute Ausgangssituation für das Qualitätsmanagement: Es ermöglicht eine umfassende prozessbegleitende elektronische Dokumentation jeder Beschichtung.

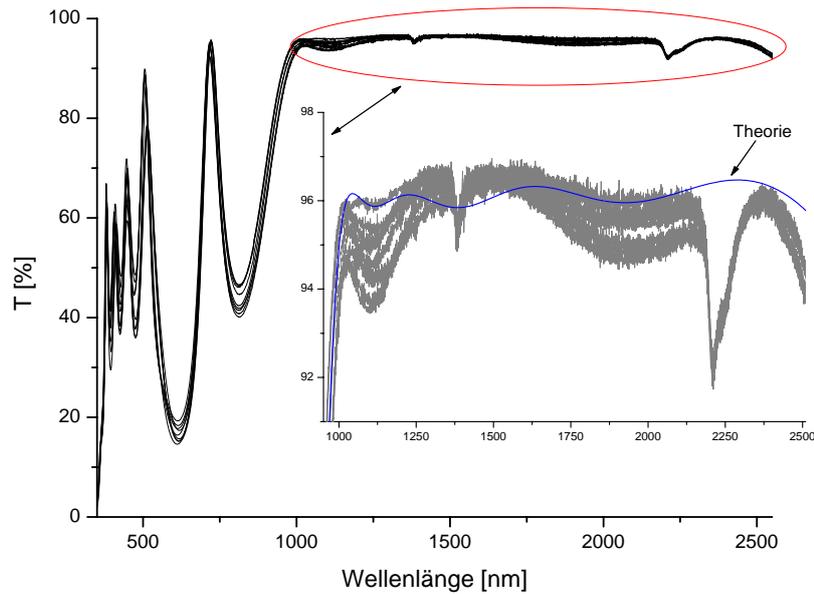
## 5.4 Brechungsindex-Inhomogenitäten: Theorie und Praxis am Beispiel einer Breitband-Antireflexbeschichtung

Die hohe Relevanz von Brechungsindexinhomogenitäten bei der Herstellung von dünnen Schichten als Grundlage optischer Präzisionsfilter wird im Folgenden am Beispiel einer Breitband-Antireflexbeschichtung für einen Wellenlängenbereich zwischen 1  $\mu\text{m}$  und 2,5  $\mu\text{m}$  demonstriert. Hierbei werden im Vergleich von Theorie und Praxis die Grenzen eines homogenen Modells, das auf je einem Dispersionsdatensatz für das hoch- bzw. niedrigbrechende Schichtmaterial basiert, aufgezeigt.

Den Ausgangspunkt der Untersuchungen stellt zunächst ein aus acht Schichten  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  bestehendes Schichtsystem dar, dessen Design auf der Annahme homogener Schichten beruht. Die Optimierung der breitbandigen Antireflexwirkung zwischen 1  $\mu\text{m}$  und 2,5  $\mu\text{m}$  erfolgte für das im mittleren infraroten Spektralbereich transparente Substratmaterial  $\text{BaF}_2$ . Als Monitorsubstrate für die in situ Messungen im Wellenlängenbereich von ca. 400 nm bis 1000 nm kamen dagegen Quarzsubstrate (Suprasil) zum Einsatz, deren Spektren im Folgenden analysiert werden. In der Abbildung 5.6 sind die Transmissionsspektren (ex situ) von antireflex-beschichteten Quarzsubstraten aus neun unterschiedlichen Experimenten im Vergleich zu der theoretischen Transmissionskurve dargestellt. Die Beschichtungen wurden in einem Zeitraum von über einem Jahr realisiert, wobei die Prozessparameter möglichst konstant gehalten wurden und die Prozessführung vollautomatisch mit dem in diesem Kapitel vorgestellten Monitorsystem erfolgte.

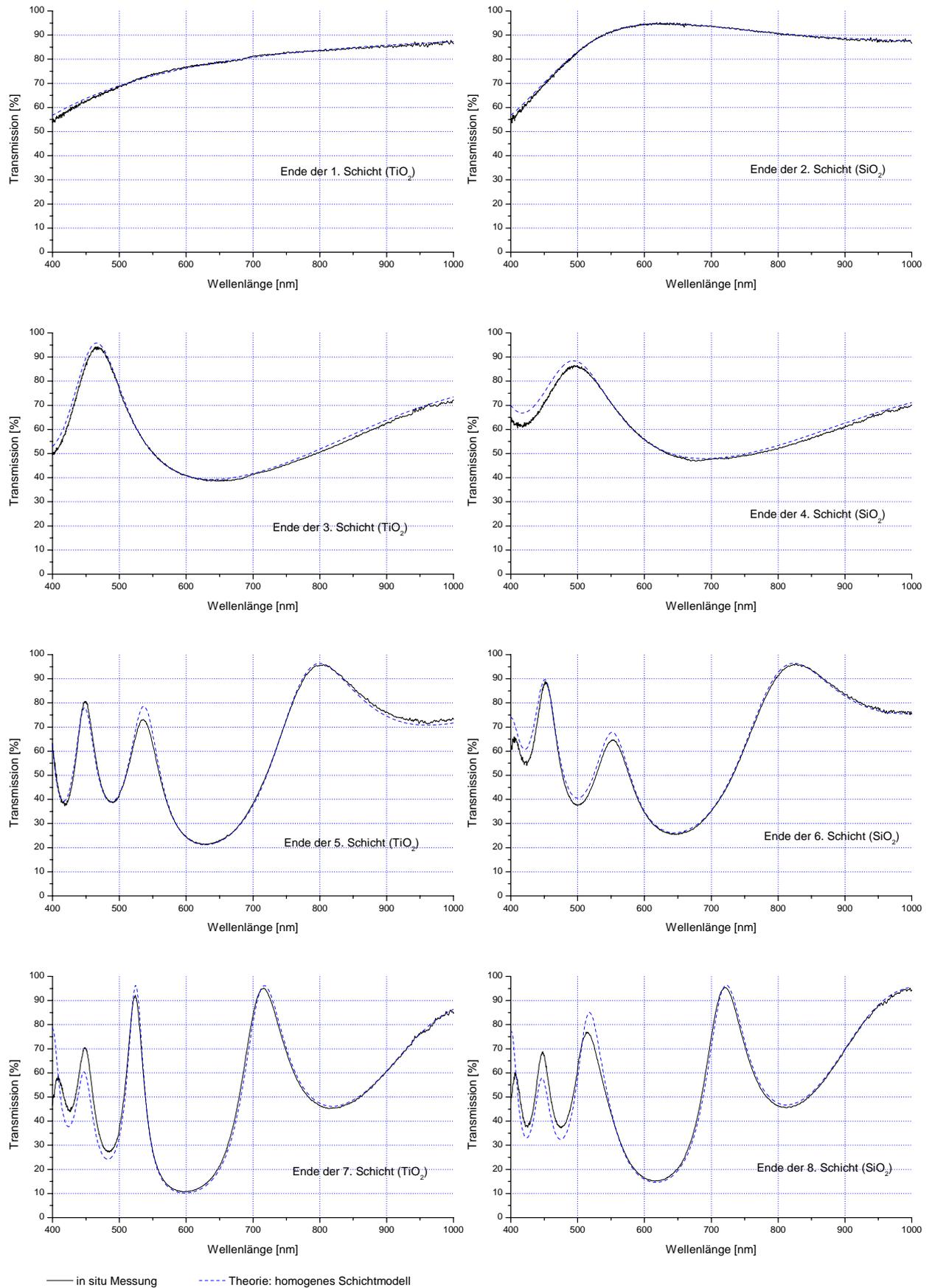
Die gemessenen Spektren weisen zwei Absorptionsbanden bei den Wellenlängen 1,39  $\mu\text{m}$  und 2,2  $\mu\text{m}$  auf, die dem OH-Gehalt von unter 1000 ppm (bezogen auf das Gewicht) des Quarzsubstrates zuzuordnen sind [159], dessen Transmissionsbereich oberhalb von ca. 2,4  $\mu\text{m}$  endet. Ein Vergleich der gemessenen Transmissionskurven mit der eingezeichneten theoretischen Kurve zeigt neben den Schwankungen, die aus Schichtdickenfehlern und leichten Variationen der Prozessparameter resultieren, eine deutliche systematische Abweichung. Das Design weist im Wellenlängenbereich der Antireflexwirkung drei ausgeprägte lokale Minima auf, die sich in keiner der neun experimentell erhaltenen Spektren wiederfinden: sämtliche Messungen weisen nur zwei lokale Minima auf (hier überlagert durch die Absorptionsbanden der Substrate).

Die Verfügbarkeit der in situ Messdaten ermöglicht nun erstmals eine detaillierte Analyse dieser beobachteten systematischen Abweichungen. Die Abbildung 5.7 zeigt in situ aufgenommene Spektren einer der neun in Abbildung 5.6 dargestellten Antireflexbeschichtungen, wobei jeweils die gemessene Transmission nach der Fertigstellung jeder der acht Schichten des Designs zu erkennen ist. Die zum Vergleich eingezeichneten theoretischen Transmissionskurven zeigen Abweichungen, die mit steigender Schichtanzahl anwachsen. Ausgehend von dieser Datengrundlage lassen sich nun theoretische Modelle zu einer Simulation von inhomogenen Brechungsindexverteilungen anwenden, die davon profitieren, dass den zusätzlich eingeführten freien Parametern nun eine deutlich erweiterte Basis an zuverlässigen Messdaten gegenübersteht.



**Abbildung 5.6:** Breitband-Antireflexbeschichtung für einen Wellenlängenbereich zwischen 1  $\mu\text{m}$  und 2,5  $\mu\text{m}$ : Transmissionsspektren (ex situ) von beschichteten Quarzsubstraten aus neun Experimenten im Vergleich mit der theoretischen Transmission (Design optimiert für  $\text{BaF}_2$ -Substrate).

In der Literatur finden sich unterschiedliche theoretische Ansätze, die eine Beschreibung der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit inhomogenen dünnen Schichten ermöglichen und diese einer numerischen Auswertung zugänglich machen. So wurden bereits 1941 durch H. Schröder die Grundlagen eines Modells beschrieben, welches bis heute stetig weiterentwickelt wurde und wird [160]. Das Modell führt für eine inhomogene Einzelschicht zwei Brechzahlen  $n_{\text{SG}}$  (Wert an der Grenzfläche Schicht-Substrat, z. B. Glas) und  $n_{\text{SL}}$  (Wert an der Grenzfläche Schicht-Luft) ein, die auf der Basis der Fresnel-Gleichungen eine Bestimmung der Reflektivität der Einzelschicht unter senkrechtem Lichteinfall ermöglichen, wobei die Gültigkeit unter der Bedingung kleiner Inhomogenitäten ( $\frac{n_{\text{SG}}}{n_{\text{SL}}}$  nahe 1) demonstriert wurde. Der Verlauf des Brechungsindex zwischen den beiden Grenzflächen spielt in diesem Fall keine Rolle, solange  $n_{\text{SG}}$  und  $n_{\text{SL}}$  die obere bzw. die untere Schranke darstellen. Es folgten Erweiterungen der Methode auf einen nicht senkrechten Lichteinfall und erste Schichtsysteme [161]. Im Jahr 1986 stellte C. K. Carniglia ein Verfahren zur Bestimmung der optischen Eigenschaften von inhomogenen, leicht absorbierenden dielektrischen Schichten aus gemessenen Transmissions- und Reflexionsspektren vor, die sogenannte Einhüllenden-Methode („Envelope Method“) [162, 163]. Da die Einhüllenden-Methode auf eine Auswertung der spektralen Maxima und Minima aufsetzt, erfordert sie eine Mindestschichtdicke, ab der genügend Extrema im betrachteten Spektralbereich auftreten. Im Fall einer homogenen aber absorbierenden Schicht liefert eine Transmissionsmessung genügend Information, um den Brechungsindex und den Extinktionskoeffizienten zu bestimmen. Ist eine inhomogene Schicht absorptionsfrei, so lässt sich der Grad der Inhomogenität aus einer alleinigen Reflexionsmessung



**Abbildung 5.7:** In situ aufgenommene Transmissionsspektren (jeweils nach Schichtende) einer der in Abb. 5.6 dargestellten Antireflexbeschichtungen. Zum Vergleich: theoretische Transmissionskurven.

berechnen, wobei wiederum von zwei Brechzahlen  $n_{SG}$  und  $n_{SL}$  ausgegangen wird. Aus diesen Brechzahlen ergibt sich  $\alpha$  als der Grad der Inhomogenität zu  $\alpha = \sqrt{\frac{n_{SG}}{n_{SL}}}$ , der unter der Verwendung komplexer Brechungsindizes sowohl für den Brechungsindex als auch für den Extinktionskoeffizienten gilt. Ist die betrachtete inhomogene Schicht zudem absorbierend, so werden sowohl eine Transmissions- als auch eine Reflexionsmessung zur Auswertung benötigt. Eine detaillierte theoretische Untersuchung der Zusammenhänge von unterschiedlichen Typen kleiner Inhomogenitäten und deren spektralen Charakteristika wurde 1997 von A.V. Tikhonravov et al. vorgestellt [164]. So finden sich neben einem mathematischen Überblick konkrete Beispiele für die Auswirkungen eines linearen Brechzahlverlaufs sowie unterschiedlicher Kombinationen von abgestuften Brechzahlprofilen (zwei bis drei Segmente) auf Einhüllende der oszillierenden Transmissionsspektren. Diese charakteristischen spektralen Effekte sollen im Umkehrschluss eine interpretatorische Aussage über die Art der Inhomogenität ermöglichen.

Die Gemeinsamkeit der vorgestellten theoretischen Modelle liegt in der Interpretation von Transmissions- und/ oder Reflexionsmessungen an der inhomogenen Schicht, die unter der Prämisse einer genügend kleinen Inhomogenität zu einem Wert für den Inhomogenitätsgrad führt. Aussagen, die über diesen Inhomogenitätsgrad hinausgehen, reduzieren sich im Allgemeinen auf die Unterscheidung eines Brechwertverlaufs mit positiver ( $n_{SG} < n_{SL}$ , vom Substrat aus gesehen) oder negativer Steigung ( $n_{SG} > n_{SL}$ ). Demgegenüber schaffen die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten breitbandigen in situ Transmissionsmessungen eine entscheidend umfangreichere Datenbasis, die einen direkten Zugang zu dem Brechzahlverlauf ohne verallgemeinernde Zusatzannahmen ermöglicht. Der gewählte numerische Ansatz beruht darauf, die einzelnen Schichten in Schichtsegmente geringerer Dicke zu fragmentieren und diesen Segmenten individuelle Brechzahlen zuzuweisen. Somit stellt das Verfahren eine diskrete Annäherung an einen kontinuierlichen Brechzahlverlauf dar, dessen Auflösung mit der gewählten Anzahl der Segmente steigt. Andererseits steigt mit der Anzahl der Schichtsegmente die Anzahl der freien Parameter, so dass das jeweilige Modell in der numerischen Anpassung kritisch evaluiert werden muss. Im Folgenden werden als theoretischer Ansatz nur die Titandioxidschichten in einzelne Segmente unterteilt, da die Inhomogenität der Quarzschichten erfahrungsgemäß gegenüber den deutlich höheren Werten der  $TiO_2$ -Schichten vernachlässigt werden kann. Diese Aussage belegen zahlreiche Untersuchungen zu den Mechanismen der Wechselwirkungen der Mikrostruktur und der optischen Eigenschaften von dünnen Schichten. Die starke Anfälligkeit des Materials  $TiO_2$  für ein inhomogenes Schichtwachstum resultiert aus der komplexen Chemie seiner Kristallbildung. Während des Schichtwachstums konkurriert der angestrebte amorphe Zustand mit der Bildung von Mikrokristalliten unterschiedlicher Modifikationen des Titandioxides: Rutil, Anatas und Brookit. In den betrachteten Dünnschichtprozessen sind hierbei vornehmlich die tetragonalen Modifikationen Rutil und Anatas von Relevanz [165–170], die mittels XRD-Messungen (X-ray diffraction) in den Schichten nachgewiesen wurden. Die dritte, orthorhombische Modifikation Brookit wird gelegentlich in CVD-Prozessen beobachtet oder beispielsweise in Laserablationsprozessen (Pulsed Laser Deposition, PLD) gezielt hergestellt [171]. Einen entscheidenden Einfluss auf die Strukturbildung hat die Substrat-

temperatur, wobei die amorphe Struktur niedrigen Temperaturen zugeordnet werden kann. Bereits bei einer Substrattemperatur von 210 °C wurden in PVD-Prozessen Anatas-Strukturen beobachtet [167]. Im Temperaturbereich ab ca. 300 °C koexistieren Anatas- und Rutilphasen, die sich mit steigender Temperatur zunehmend zum reinen Rutil verschieben.

Wird TiO<sub>2</sub> als Schichtmaterial in der optischen Dünnschichttechnologie eingesetzt, so erweisen sich die konkurrierenden Modifikationen als problematisch, da sie sich in ihren physikalischen Eigenschaften deutlich unterscheiden. An erster Stelle steht hierbei der Brechungsindex, der für die amorphe Struktur am niedrigsten und für die Rutil-Struktur am höchsten liegt. Beispielsweise finden sich in [167] für TiO<sub>2</sub>-Schichten mit einer Dicke von 140 nm Brechzahlen von 2,29 (amorph), 2,33 (Anatas) und 2,66 (Rutil). Die Werte gelten für eine Wellenlänge von 550 nm, wobei die Titandioxidschichten in einem reaktiven Prozess (Zufuhr atomaren Sauerstoffs) hergestellt wurden. Des Weiteren geht das Wachstum von Mikrokristalliten, d. h. die Verdrängung der amorphen Struktur, mit der Ausbildung einer poröseren Mikrostruktur einher (vergl. Kapitel 2), die für viele Anwendungen nicht tolerabel ist. Diese Kristallite führen zudem zu einem Anwachsen der Streuverluste, da sie die Oberflächenrauigkeit erhöhen. So ergaben AFM-Messungen an den erwähnten 140 nm dicken TiO<sub>2</sub>-Schichten eine grobkörnige Oberflächenstruktur der Anatas- und Rutil-Schichten im Vergleich zu der deutlich glatteren amorphen Schicht, wobei RMS-Werte von 19 Å (amorph), 54 Å (Anatas) und 57 Å (Rutil) gemessen wurden.

Den beschriebenen Nachteilen steht der große Vorteil gegenüber, dass das Schichtmaterial TiO<sub>2</sub>, gerade in PVD-Prozessen für den sichtbaren Spektralbereich, den höchsten Brechungsindex der zur Verfügung stehenden transparenten und amorph aufwachsenden Materialien bietet. So kann Titandioxid seine Anwendung in angepassten und stabilen Prozessen finden, was durch die experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit belegt wird.

Neben der Ausbildung von Mikrokristalliten unterschiedlicher Struktur haben Brechwertinhomogenitäten Ihre Ursache in Dichtevariationen des Schichtmaterials, die aus dem in Kapitel 2 beschriebenen kolumnaren Wachstum bzw. den Hohlräumen zwischen den Mikrokristalliten resultieren. Einen physikalischen Ansatz zur Beschreibung der Abhängigkeit zwischen der Dichte eines Materials und seines Brechungsindex lieferte 1880 die Theorie von H. A. Lorentz und L. Lorenz, die in der sogenannten Lorentz-Lorenz-Formel zusammengefasst wird:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho} = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{\alpha}{M} \quad (5.1)$$

Hierbei sind  $n$  der Brechungsindex,  $\rho$  die Dichte [ $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ ],  $\alpha$  die molare Polarisierbarkeit [ $\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$ ] und  $M$  das Molekulargewicht [ $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ]. Die Lorentz-Lorenz-Formel geht von idealen atomaren, nicht überlappenden Dipolen aus (der Faktor  $\frac{4\pi}{3}$  gilt für amorphe Phasen bzw. eine kubische Symmetrie) und stellt somit einen Spezialfall dar. Eine allgemeinere Form der Gleichung beinhaltet ein Maß für den Überlapp und damit die Wechselwirkung der einzelnen Dipole in Form des Faktors  $\gamma$ , der in einen Korrekturfaktor  $b$  mit  $b = \frac{4\pi}{3} - \gamma$  eingeht [172, 173]:

$$\frac{n^2 - 1}{4\pi + b(n^2 - 1)} \cdot \frac{1}{\rho} = \frac{\alpha}{M}. \quad (5.2)$$

Im Spezialfall  $\gamma = 0$ , d. h. unter der Annahme idealer, nicht überlappender Dipole, geht die Gleichung 5.2 in die Gleichung 5.1 über. Ein umfangreicher Vergleich experimenteller Daten von Quarzgläsern, die in unterschiedlichen Verfahren verdichtet wurden, erbrachte eine sehr gute Übereinstimmung zwischen der Gleichung 5.2 und den Messwerten für einen Wert von  $b=1,3$  (Glg. 5.1 verwendet  $b = \frac{4\pi}{3} \simeq 4,2$ ). In dem betrachteten Wertebereich zeigt sich eine nahezu lineare Abhängigkeit des Brechungsindex von der Dichte, die ausgehend von dem unkomprimierten  $\text{SiO}_2$  mit einem Brechungsindex von ca. 1,46 und einer Dichte von ca.  $2,2 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  zu einem Brechungsindex von knapp 1,6 bei einer Dichte im Bereich von  $2,9 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  führt [172].

In Bezug auf das Schichtwachstum in PVD-Prozessen stellt Quarz jedoch die große Ausnahme unter den bekannten dielektrischen Materialien dar, da es immer strukturlose amorphe Schichten ausbildet [174]. Hierbei kommt zum einen der gegenüber anderen Oxiden relativ geringe Schmelzpunkt ( $\text{SiO}_2$ : 1713 °C,  $\text{HfO}_2$ : 2812 °C,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 2046 °C,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ : 1880 °C,  $\text{TiO}_2$ : 1775 °C [30]) zum Tragen, der zu einer erhöhten Oberflächenbeweglichkeit der kondensierenden Moleküle führt. Zum anderen besitzt  $\text{SiO}_2$  die bekannte Fähigkeit, aus der Schmelze glasartig amorph zu erstarren. Somit sind die Dichteschwankungen in den Quarzschichten so gering, dass ihre Inhomogenität klein gegenüber der des verwendeten Titandioxides ist, bei dem sich das ausgeprägte Säulenwachstum zudem in Doppelbrechungseffekten bemerkbar macht. So wurden an einer  $\text{TiO}_2$ -Schicht in Abhängigkeit der Polarisationssebene Brechzahlen bei einer Wellenlänge von 630 nm zwischen 2,437 und 2,552 gemessen, was einer Abweichung von ca. 5 % entspricht [175]. Ein Überblick über den Zusammenhang zwischen Dichte und Brechzahl von  $\text{TiO}_2$ -Schichten aus unterschiedlichen Prozessen zeigt wiederum eine annähernd lineare Abhängigkeit der Brechzahl von der Dichte, wobei bei einem Anstieg der Dichte von ca.  $2,8 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  auf ca.  $3,9 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  eine Zunahme der Brechzahl von ca. 2,2 auf ca. 2,55 beobachtet wurde (Wellenlänge: 550 nm) [176]. Für einen  $\rho_{\text{rel}}$ -Wertebereich von  $\frac{\rho}{\rho_{\text{Anatas}}} = 0,74 - 1,0$  ergaben experimentelle Untersuchungen an  $\text{TiO}_2$ -Schichten, die mittels reaktivem Aufdampfen, Ion Plating, Ion Beam Sputtering und Plasma Impuls CVD hergestellt wurden, die prozessübergreifende lineare Näherung  $n_{550\text{nm}} = 0,35 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \rho + 1,23$  [177, 178]. Hierbei bezeichnen  $\rho$  die mittlere Dichte der dünnen Schicht und  $\rho_{\text{Anatas}}$  die Dichte der kristallinen Anatas-Modifikation (hier:  $3,84 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  [177]), woraus sich für  $\rho$  ein absoluter Wertebereich von ca.  $2,84 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  bis  $3,84 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$  ergibt. Detailliertere Betrachtungen zeigten, dass sich die bisher linear angenähernten Daten in Einklang mit der Lorentz-Lorenz-Gleichung bringen lassen, nach der  $\rho$  proportional zu  $\frac{n^2-1}{n^2+2}$  ist, wenn die inhomogene Struktur als Kombination von Anteilen an Anatas- und Rutil-Kristalliten sowie von mit Luft und Wasser gefüllten Zwischenräumen behandelt wird [177, 179]. Diese Methodik basiert auf der Theorie eines „effektiven Mediums“, die 1935 von D. A. G. Bruggeman eingeführt wurde [180].

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Inhomogenitäts-Auswertung der in Abbildung 5.6 dargestellten neun Breitbandantireflexbeschichtungen (BBAR) vorgestellt und analysiert. Der Ansatz der fragmentierten  $\text{TiO}_2$ -Schichten basiert auf einer Unterteilung in 5 Subschichten, deren Ab-

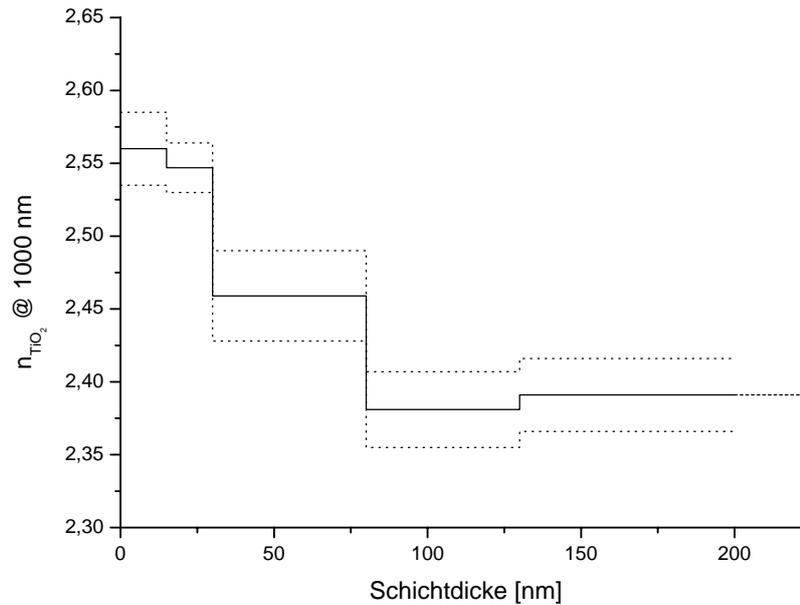
Subschicht	physikalische Dicke	absolute Lage in der TiO <sub>2</sub> -Schicht
Nr. 1	15 nm	0 bis 15 nm
Nr. 2	15 nm	> 15 nm bis 30 nm
Nr. 3	50 nm	> 30 nm bis 80 nm
Nr. 4	50 nm	> 80 nm bis 130 nm
Nr. 5	≥ 1 nm	> 130 nm

**Tabelle 5.2:** Für die Auswertung der Inhomogenität der TiO<sub>2</sub>-Schichten verwendete Fragmentierung in fünf Subschichten.

stufung in Form ihrer physikalischen Dicken in Tabelle 5.2 zu erkennen ist. Die gewählte Zahl von 5 Subschichten und ihre Verteilung resultieren aus der Abwägung einer sinnvoll auswertbaren Zahl an freien Parametern und einem möglichst aussagekräftigen Brechzahlprofil. Hierzu wurden an unterschiedlichen Schichten und Schichtsystemen vergleichende Voruntersuchungen mit variierenden Abstufungen vorgenommen.

Da in den neun untersuchten BBAR-Systemen jeweils vier Titandioxidschichten enthalten sind, standen für die numerische Auswertung insgesamt Messwerte zu 36 TiO<sub>2</sub>-Schichten zur Verfügung, wobei die umfangreiche Anpassung der Brechwerte und Schichtdicken mittels der SPEKTRUM-Software [134] durchgeführt wurde. Als Zielspektren der numerischen Optimierung kamen für jede der neun Beschichtungen parallel die Transmission des fertigen BBAR-Systems sowie die in situ Messkurven zum Einsatz, die nach der Fertigstellung jeder einzelnen Schicht aufgenommen wurden (vergl. Abb. 5.7). Das Ergebnis der Berechnungen ist in Abbildung 5.8 dargestellt, welche das aus sämtlichen Daten gemittelte Brechzahlprofil einer alle fünf Subschichten umfassenden ca. 200 nm dicken TiO<sub>2</sub>-Schicht zeigt (Wellenlänge: 1000 nm). Des Weiteren sind die Fehlergrenzen in Form der Standardabweichung aus der numerischen Auswertung der 36 Titandioxidschichten in der Grafik als gestrichelte Linien zu erkennen. Es ergibt sich eine deutliche Inhomogenität, die als „negative Inhomogenität“ bezeichnet wird, da die Brechzahl an der Grenzfläche Schicht-Luft unter der der Grenzfläche Schicht-Substrat liegt. Weiterhin zeigt sich, dass die Abnahme der Brechzahl vornehmlich in den ersten 100 nm der Schicht (aus der Richtung des Substrates) stattfindet, wogegen in den zweiten 100 nm (Schichtdicke 100 bis 200 nm) im Rahmen der Messgenauigkeit keine Veränderung zu erkennen ist. Dieses Verhalten deutet auf einen sich im Schichtwachstum einstellenden Gleichgewichtszustand in der Ausbildung der von Säulen- und Kristallitbildung bestimmten Mikrostruktur hin.

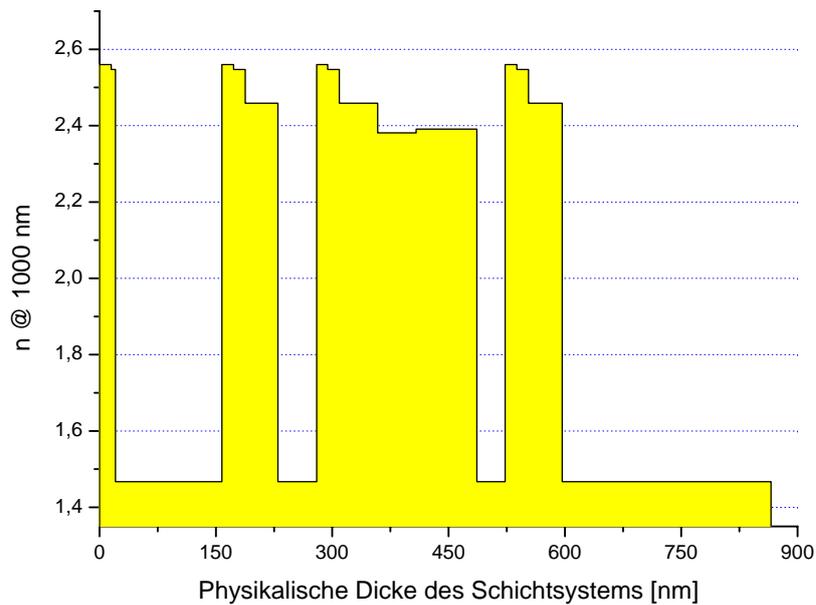
Ausgehend von dem in Abbildung 5.8 dargestellten Brechzahlprofil einer einzelnen Titandioxidschicht ergibt sich die Möglichkeit, das numerisch angepasste Design des gesamten Schichtsystems zu rekonstruieren, da die verwendete in situ Messtechnik die zugrundeliegenden Daten in den kompletten Mehrschichtprozessen aufgenommen hat. Die Abbildung 5.9 zeigt das aus den fragmentierten TiO<sub>2</sub>-Schichten resultierende Design der Breitbandantireflexbeschichtung. Das theoretische „Originaldesign“, nach dem die Prozesskontrolle die einzelnen Schichten realisierte, enthält



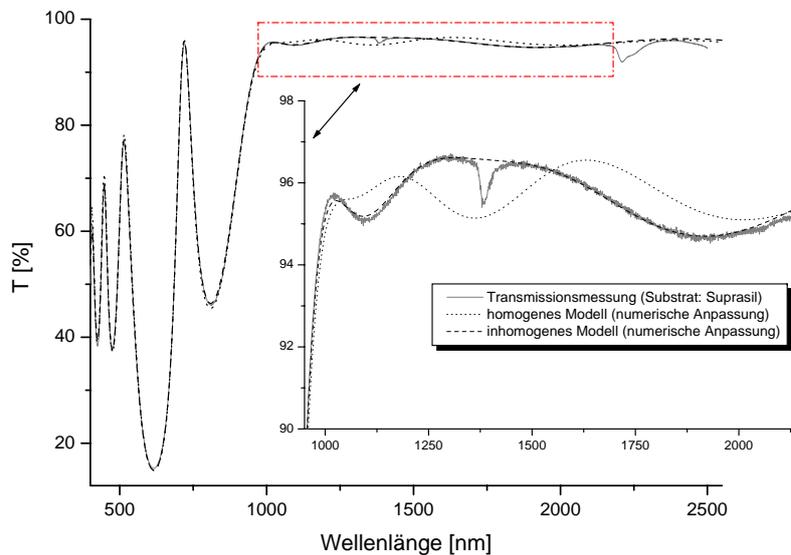
**Abbildung 5.8:** Gemittelte Brechzahlen der in fünf Fragmente unterteilten  $\text{TiO}_2$ -Schichten. Als Datenbasis wurden je vier Schichten unterschiedlicher Dicke aus neun realisierten Schichtsystemen verwendet. Die Fehlerbalken (gepunktet) entsprechen der Standardabweichung aus der numerischen Auswertung der 36  $\text{TiO}_2$ -Schichten.

acht Schichten und zwei Materialien ( $\text{TiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$ ). Im Gegensatz hierzu basiert das inhomogene Design in Abb. 5.9 als Folge der Fragmentierung auf 17 Schichten, denen sechs Materialdatensätze zugrunde liegen ( $\text{TiO}_2$  Nr. 1 - 5 und  $\text{SiO}_2$ ).

Nach der Vorstellung des numerisch angepassten Designs demonstriert die Abbildung 5.10 den sichtbaren Erfolg des inhomogenen Modells. Sie zeigt den Vergleich der Transmissionsmessung an einer der neun Breitbandantireflexbeschichtungen aus Abb. 5.6 mit den theoretischen Spektren eines auf homogenen Schichten basierenden Designs sowie des inhomogenen Designs mit den fragmentierten  $\text{TiO}_2$ -Schichten. Das Design des homogenen Schichtsystems stellt in diesem Fall das beste Ergebnis vieler numerischer Optimierungsversuche dar. Es zeigte sich, dass Designvariationen, die auf den acht Schichten aus zwei Materialien beruhen, stets die bereits angesprochenen drei lokalen Minima in ihrer spektralen Charakteristik des Antireflexbereiches aufweisen. Demgegenüber weisen alle neun Transmissionsmessungen in diesem Bereich nur zwei lokale Minima auf – und damit ein Verhalten, welches das homogene Modell nicht zu erklären vermag. Das beschriebene inhomogene Schichtmodell führt hingegen zu einer theoretischen Transmissionskurve, die eine sehr gute Übereinstimmung mit den Messwerten zeigt, und deren spektrale Charakteristik sehr präzise nachbildet. Hierbei ist anzumerken, dass dem verwendeten Modell, außer der in Tabelle 5.2 dokumentierten Unterteilung der Titandioxidschichten in bis zu fünf Subschichten, keine weiteren Randbedingungen aufgeprägt wurden. Insbesondere wurden die Brechzahlen aller Subschichten frei variiert, d. h. es wurde kein positiver oder negativer Verlauf der Inhomogenität vorgegeben.



**Abbildung 5.9:** Aus den fragmentierten  $\text{TiO}_2$ -Schichten resultierendes Design der Breitbandanti-reflexbeschichtung. Der  $\text{TiO}_2$ -Brechzahlverlauf entspricht für alle vier Schichten dem der Abb. 5.8 (Mittelung über 36 Schichten).



**Abbildung 5.10:** Vergleich der Transmissionsmessung an einer Breitbandantireflexbeschichtung mit den theoretischen Spektren des auf homogenen Schichten basierenden Designs sowie des inhomogenen Designs mit fragmentierten  $\text{TiO}_2$ -Schichten.

Im Anschluss an die Betrachtung des gesamten Schichtsystems sollen im Folgenden nochmals die einzelnen TiO<sub>2</sub>-Schichten im Vordergrund stehen. Eingangs dieses Abschnittes wurden vereinfachende theoretische Modelle für inhomogene Schichten vorgestellt, die jeder Schicht zwei Brechzahlen zuordnen:  $n_{SG}$  (Wert an der Grenzfläche Schicht-Substrat, z. B. Glas) und  $n_{SL}$  (Wert an der Grenzfläche Schicht-Luft). Hierbei wurde über die Form des Brechzahlverlaufs innerhalb der Schicht keine Aussage getroffen, da die Datenbasis konventioneller spektralphotometrischer Messungen an „kompletten“ Einzelschichten hierfür kaum ausreicht. Im einfachsten Fall, der vielen Modellen zugrunde liegt, wird ein linearer Verlauf der Brechzahl angenommen. Damit kann die mittlere Brechzahl  $\bar{n}$  der Schicht als das arithmetische Mittel

$$\bar{n} = \frac{n_{SG} + n_{SL}}{2} \quad (5.3)$$

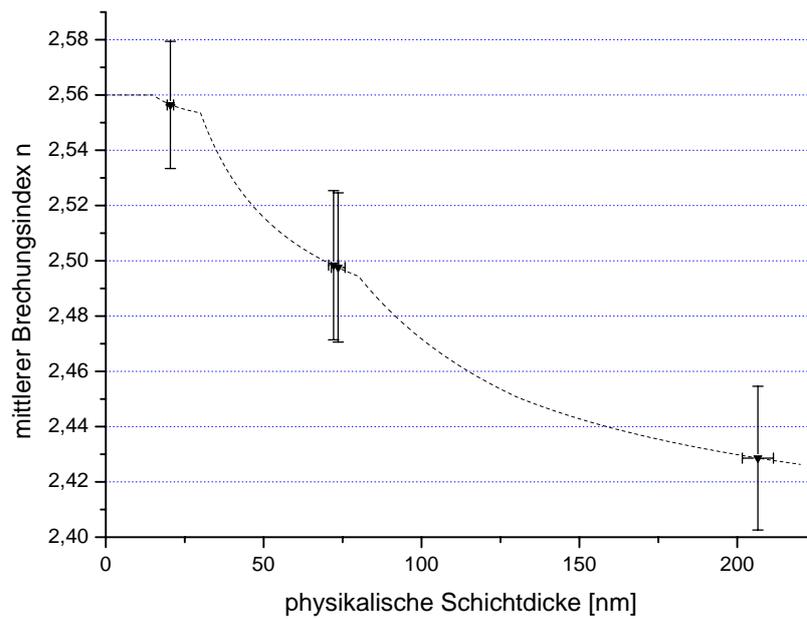
definiert werden. Wird zudem mit  $\Delta n = n_{SL} - n_{SG}$  die Differenz der beiden Brechzahlen gebildet, so lässt sich  $\delta_{inh}$  als Grad der Inhomogenität der Einzelschicht wie folgt definieren:

$$\delta_{inh} = \frac{\Delta n}{\bar{n}}. \quad (5.4)$$

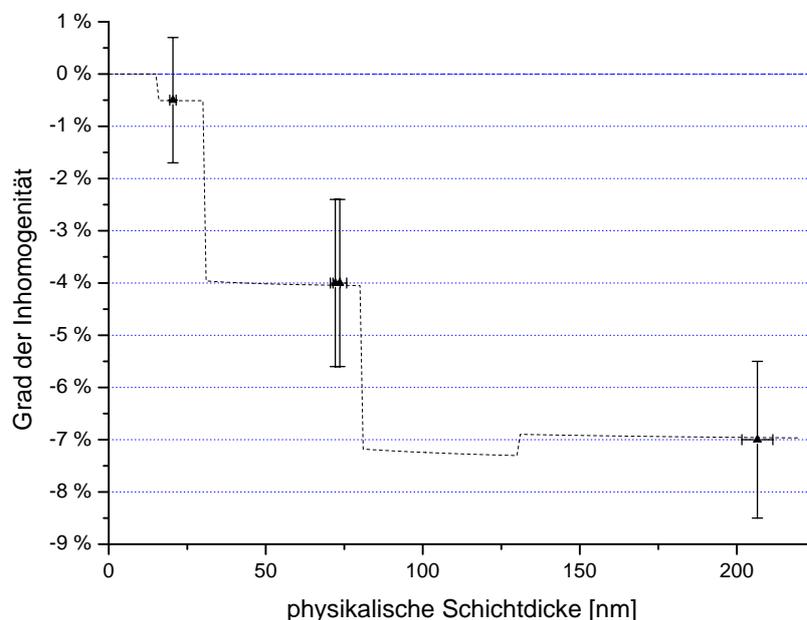
Die Ergebnisse des in dieser Arbeit vorgestellten inhomogenen Modells erlauben die Berechnung einer mittleren Brechzahl für die vier in dem betrachteten Design enthaltenen TiO<sub>2</sub>-Schichten. Hierbei kann, abweichend von dem linearen Modell, das der Glg. 5.3 zugrunde liegt, das arithmetische Mittel auf der Basis der in Abbildung 5.9 enthaltenen Subschichten berechnet werden. Die mittleren Brechzahlen der vier TiO<sub>2</sub>-Schichten mit den physikalischen Schichtdicken von ca. 20,5 nm, 72,1 nm, 206,5 nm und 73,6 nm sind in der Abbildung 5.11 dargestellt. Es zeigt sich eine mit wachsender Schichtdicke von ca. 2,56 auf ca. 2,43 abnehmende mittlere Brechzahl, wobei die zugehörigen Fehlerbalken aus der Standardabweichung der neun ausgewerteten Beschichtungen resultieren. Zur Ergänzung repräsentiert die gestrichelte Kurve die sukzessive Auswertung der fragmentierten TiO<sub>2</sub>-Schicht aus Abb. 5.8.

Ausgehend von den in Abb. 5.11 dargestellten mittleren Brechzahlen lässt sich anhand der Gleichung 5.4 der Inhomogenitätsgrad der vier im Design enthaltenen TiO<sub>2</sub>-Schichten berechnen. Folglich ergibt sich ein Zusammenhang zwischen der physikalischen Schichtdicke und dem Grad der Inhomogenität, der in Abbildung 5.12 dargestellt ist. Mit wachsender Schichtdicke nimmt der Inhomogenitätsgrad der Titandioxidschichten betragsmäßig zu und erreicht für die ca. 206,5 nm dicke Schicht einen Wert von annähernd -7 %. Das negative Vorzeichen verdeutlicht den bereits weiter oben eingeführten Begriff der „negativen Inhomogenität“ und resultiert aus der Tatsache, dass die Brechzahl an der Grenzfläche Schicht-Luft unter der der Grenzfläche Schicht-Substrat liegt. Das zugrundeliegende Sättigungsverhalten wird durch die gestrichelte Kurve verdeutlicht, die einer sukzessiven Auswertung der fragmentierten TiO<sub>2</sub>-Schicht aus Abb. 5.8 entspricht.

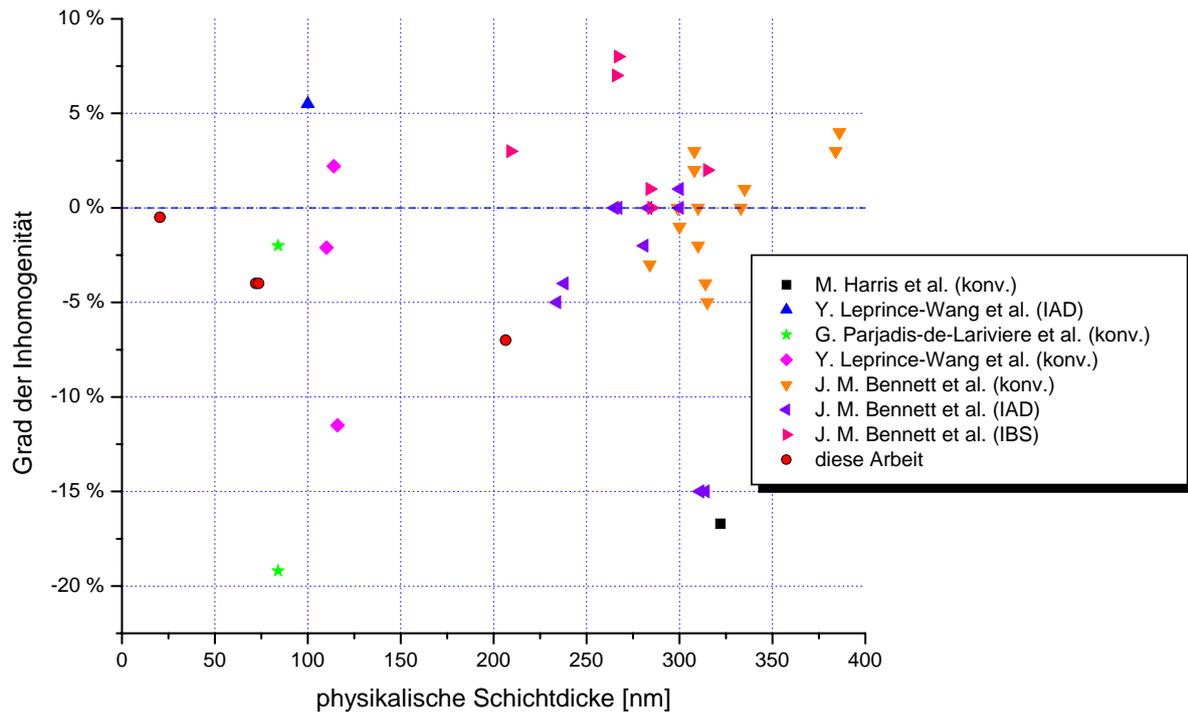
Abschließend sollen die bezüglich des Inhomogenitätsgrades erzielten Ergebnisse in den Kontext von Zahlenwerten gestellt werden, die in der Literatur verfügbar sind. Diese Daten wurden in einer Reihe von Arbeiten experimentell ermittelt, wobei einerseits auf spektralphotometrische Messungen aber auch auf Methoden der spektroskopischen Ellipsometrie [181] zurückgegriffen wurde.



**Abbildung 5.11:** Mittlere Brechzahlen der vier  $\text{TiO}_2$ -Schichten des BBAR-Designs in Abhängigkeit von der physikalischen Schichtdicke (Wellenlänge: 1000 nm). Die Fehlerbalken resultieren aus der Auswertung der neun untersuchten Beschichtungen, die gestrichelte Kurve repräsentiert die sukzessive Auswertung der Fragmente aus Abb. 5.8



**Abbildung 5.12:** Inhomogenitätsgrade der vier  $\text{TiO}_2$ -Schichten des BBAR-Designs in Abhängigkeit von der physikalischen Schichtdicke. Die Fehlerbalken resultieren wiederum aus der Auswertung der neun untersuchten Beschichtungen und die gestrichelte Kurve repräsentiert die sukzessive Auswertung der Fragmente aus Abb. 5.8.



**Abbildung 5.13:** Überblick über Literaturwerte experimentell bestimmter Inhomogenitätsgrade von  $\text{TiO}_2$ -Schichten aus unterschiedlichen Prozessen. Zum Vergleich sind die Messpunkte aus Abb. 5.12 eingetragen. Die Daten wurden den Veröffentlichungen von M. Harris et al. [182], Y. Leprince-Wang et al. [183, 184], G. Parjadis-de-Lariviere et al. [185] und J. M. Bennett et al. [166] entnommen.

Die Auswertung orientierte sich an den beschriebenen vereinfachenden theoretischen Modellen, so dass aus den Arbeiten der Grad der Inhomogenität für  $\text{TiO}_2$ -Schichten aus unterschiedlichen Prozessvarianten extrahiert werden konnte. In der Abbildung 5.13 sind die gesammelten Literaturwerte in Abhängigkeit der jeweiligen physikalischen Schichtdicke dargestellt, wobei zum Vergleich die in Abbildung 5.12 vorgestellten Daten dieser Arbeit eingezeichnet sind. Auffällig ist die starke Streuung der Datenpunkte, die zum einen aus den unterschiedlichen Prozessvarianten und -parametern resultiert (konv.: thermisches Verdampfen, IAD: ionengestützte Prozesse, IBS: Ionenstrahlzerstäuben). Zum anderen zeigt aber gerade diese Streuung die Unzulänglichkeiten der verwendeten einfachen Modelle, da beispielsweise gezeigt wurde, dass leichte Variation im verwendeten Modell zu starken Schwankungen im Ergebnis führten.

In diesem Abschnitt wurde aufgezeigt, dass sich durch den Einsatz des in situ Monitorsystems das für eine zielgerichtete Prozessentwicklung elementare Prozessverständnis erheblich steigern lässt. Die Möglichkeit, das Aufwuchsverhalten dünner Schichten im Vakuum detailliert studieren zu können, eröffnet neue Wege in der Analyse der Zusammenhänge zwischen den optischen Eigenschaften sowie der Mikrostruktur und Stöchiometrie der Schichten. Interessant ist in diesem Zusammenhang die weitere Verfolgung einer Vielzahl elementarer theoretischer Ansätze, welche die optischen Eigenschaften mit den dielektrischen Eigenschaften heterogener Medien verknüpfen

(„effektives Medium“). Zu nennen sind hier beispielsweise die Ansätze von H. A. Lorentz und L. Lorenz, J. C. Maxwell Garnett sowie D. A. G. Bruggeman [186]. So liefert das Lorentz-Lorenz-Modell zum Beispiel die Möglichkeit, den Brechungsindex  $n$  eines aus zwei Komponenten (A, B; Brechungsindizes:  $n_A, n_B$ ; Molanteile:  $f_A, f_B$ ) bestehenden Mischmaterials zu bestimmen:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = f_A \frac{n_A^2 - 1}{n_A^2 + 2} + f_B \frac{n_B^2 - 1}{n_B^2 + 2}. \quad (5.5)$$

Des Weiteren können zukünftige Untersuchungen zeigen, ob sich mit verfeinerten auf Subschichten basierenden Modellen weitere Effekte aufzeigen lassen. Beispielsweise ist der Einfluss sehr dünner so genannter Deckschichten aufzuklären, die aus dem Übergang zwischen der porösen Schichtstruktur und dem umgebenden Medium resultieren (Oberflächenrauigkeit) und mit Schichtdicken im Bereich von 1 nm simuliert werden können [187]. Ein weiterer zu untersuchender Effekt betrifft den Einfluss der initialen Anwachsbedingungen auf die sich ausbildenden Schichteigenschaften. So konnte experimentell an unterschiedlichen Schichtsystemen gezeigt werden, dass sich der Brechungsindex der ersten Schicht (aufgewachsen auf dem Substrat) von dem der weiteren Schichten des gleichen Materials (aufgewachsen auf der jeweils vorhergehenden Schicht) unterscheidet [188, 189]. Für das an dieser Stelle betrachtete Schichtmaterial Titandioxid ergab sich jedoch ein im Vergleich zu anderen Metalloxiden außerordentlich geringer Brechzahlunterschied, was sich durch eine Dominanz der beschriebenen materialspezifischen Inhomogenitätseffekte erklären lässt. Untersuchungen zu dem Einfluss einer Parametervariation im IAD-Prozess auf die sich ausbildende Mikrostruktur des Titandioxides finden sich im folgenden Abschnitt 6. Zusammenfassend ist zu bemerken, dass die in situ Messdaten einerseits die im IAD-Prozess erzielte Minimierung der Vakuum-Luft-Shift dokumentieren konnten und andererseits die Grundlage der erfolgreichen Modellierung des inhomogenen Schichtwachstums bildeten.



# 6 Beschichtungsmaterialien im IAD-Prozess: experimentelle Ergebnisse

## 6.1 Schichteigenschaften: Überblick

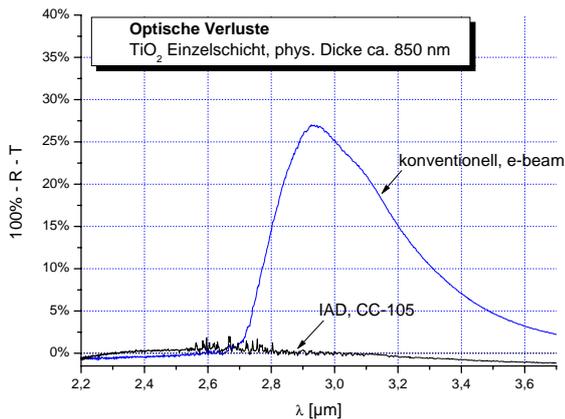
Im Rahmen der Forschungsarbeiten wurden umfangreiche Untersuchungen zu einer Vielfalt an oxidischen und nicht oxidischen Beschichtungsmaterialien im IAD-Prozess durchgeführt. Ausgehend von Arbeiten, die unter der Zielstellung der Produktion absorptionsarmer und damit möglichst wasserfreier Schichten für den NIR-/ MIR-Spektralbereich durchgeführt wurden, liefert dieser Abschnitt zunächst einen Überblick über zentrale Ergebnisse zu oxidischen Schichtmaterialien, die in reaktiven ionengestützten Prozesskonzepten aufgebracht wurden. Die Ionenquelle CC-105 wurde zu diesem Zweck mit reinem Sauerstoff als Arbeitsgas betrieben.

Als erstes Beispiel zeigt Abbildung 6.1 die optischen Verluste von zwei  $\text{TiO}_2$ -Einzelschichten mit einer physikalischen Schichtdicke von ca. 850 nm im Spektralbereich um 3  $\mu\text{m}$ . Die Kurven wurden aus spektralphotometrischen Transmissions- und Reflexionsmessungen berechnet (100%-R-T). Im Fall der konventionellen thermischen Beschichtung kommt es zu Absorptionsverlusten von über 25 %, die mit einer Absorptionsbande des in der Schichtstruktur eingelagerten Wassers korrespondieren [190–192], und damit ein Ausschlusskriterium für den Einsatz in Laser spiegeln für entsprechende Wellenlängen darstellen. Abbildung 6.2 illustriert zum Vergleich den Extinktionskoeffizienten von flüssigem Wasser anhand von Literaturdaten. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der spektralen Charakteristik, wobei die gemessenen Daten aufgrund der Absorption von chemisorbierten OH-Gruppen eine geringe Verbreiterung zu größeren Wellenlängen hin aufweisen.

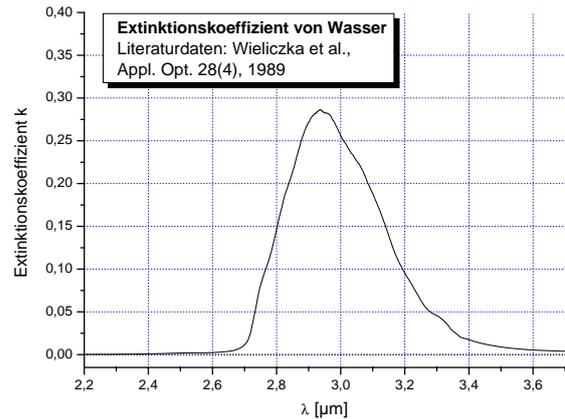
Die zweite Kurve in Abbildung 6.1 zeigt hingegen die optischen Verluste einer  $\text{TiO}_2$ -Einzelschicht, die in dem entwickelten IAD-Prozess unter Einsatz der Ionenquelle CC-105 hergestellt wurde. Im Rahmen der spektralphotometrischen Messgenauigkeit lässt sich bei dieser Probe keine wasserbedingte Absorption nachweisen, was auf eine kompakte Mikrostruktur ohne signifikante Hohlräume schließen lässt.

Ein weiteres Kriterium für die Produktion optischer Präzisionsschichtsysteme stellt die spektrale thermische Stabilität dar, welche die Verschiebung der spektralen Charakteristik einer Optik in Abhängigkeit von ihrer Temperatur bezeichnet. Da dieser Effekt eng mit der Einlagerung von

## 6.1. SCHICHTEIGENSCHAFTEN: ÜBERBLICK



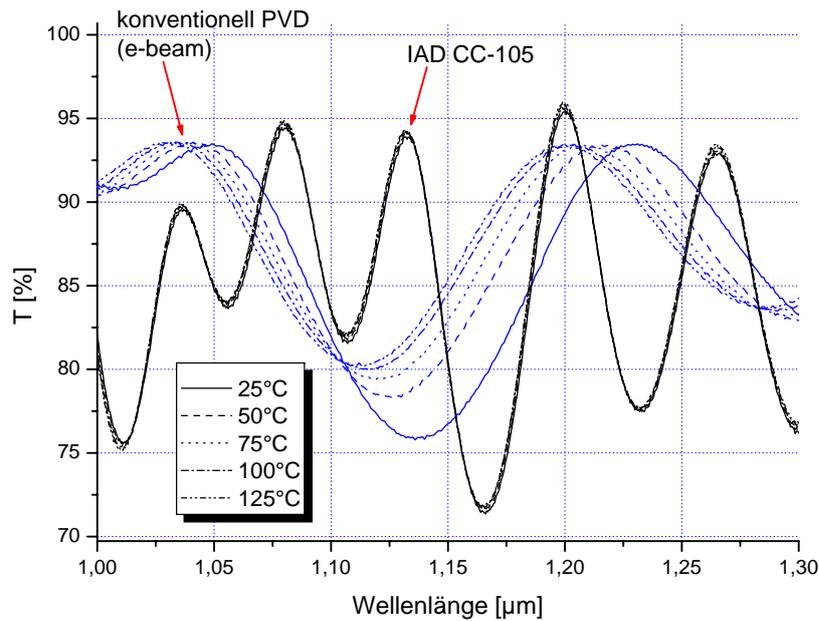
**Abbildung 6.1:** Optische Verluste von  $\text{TiO}_2$ -Schichten: konventioneller und IAD-Prozess (spektralphotometrische Messungen).



**Abbildung 6.2:** Extinktionskoeffizient von Wasser zum Vergleich mit Abb. 6.1, Literaturdaten aus [193].

Wasser in die mikrostrukturellen Hohlräume der Schichten verknüpft ist, führt eine Variation des Feuchtigkeitsgehalts der die Optik umgebenden Atmosphäre zu einem vergleichbaren Effekt. Somit gilt die grundsätzliche Aussage, dass eine Dünnschichtoptik umso stabiler bei wechselnden Umgebungstemperaturen und Luftfeuchten arbeitet, je geringer der Wassereinbau, d.h. je kompakter die Mikrostruktur ist. Es ist zu bemerken, dass in Einzelfällen eine thermische Instabilität erwünscht sein kann, beispielsweise in der Sensortechnik oder bei gezielt durchstimmbaren Filtern für Telekommunikationsanwendungen [194–196].

In Abbildung 6.3 ist die thermische Stabilität zweier  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Schichtsysteme illustriert. Dargestellt sind Transmissionspektren, die bei Temperaturen von 25 °C bis 125 °C in Schritten von 25 °C aufgenommen wurden. Als experimentelle Basis kam hierbei ein kommerzielles Spektrometer der Fa. Perkin Elmer zum Einsatz, das mit einem für diese Aufgabe konstruierten heiz- und kühlbaren Probenhalter ausgestattet wurde. Ein elektronisches Steuersystem ermöglicht weiterhin die automatisierte Aufnahme von kompletten Messzyklen. Die Grafik zeigt für den Fall der konventionellen e-beam-Beschichtung eine starke Verschiebung des Spektrums zu kürzeren Wellenlängen (negative Shift) für steigende Temperaturen. Diese negative Shift ist direkt mit der Desorption des Wassers aus den mikroskopischen Hohlräumen der Schichten verknüpft: Die optischen Dicken der Schichten werden verringert, weil die Brechzahl des desorbierten Wassers deutlich über der der eindringenden Luft liegt. Neben der reinen Wellenlängenverschiebung führt dieser Effekt aufgrund der modifizierten Interferenzbedingungen zu weiteren Änderungen der spektralen Charakteristik der Optik (hier z. B.: Zunahme der Transmission zwischen 1,1 µm und 1,15 µm). Ein signifikant anderes Verhalten zeigen hingegen die Messkurven der IAD-Optik, die im Vergleich als thermisch stabil zu betrachten ist. Diese Aussage deckt sich mit den weiter oben gezeigten Ergebnissen zu den optischen Verlusten im Spektralbereich um 3 µm: Durch die dichtere Mikrostruktur wurde die Wassereinlagerung minimiert.



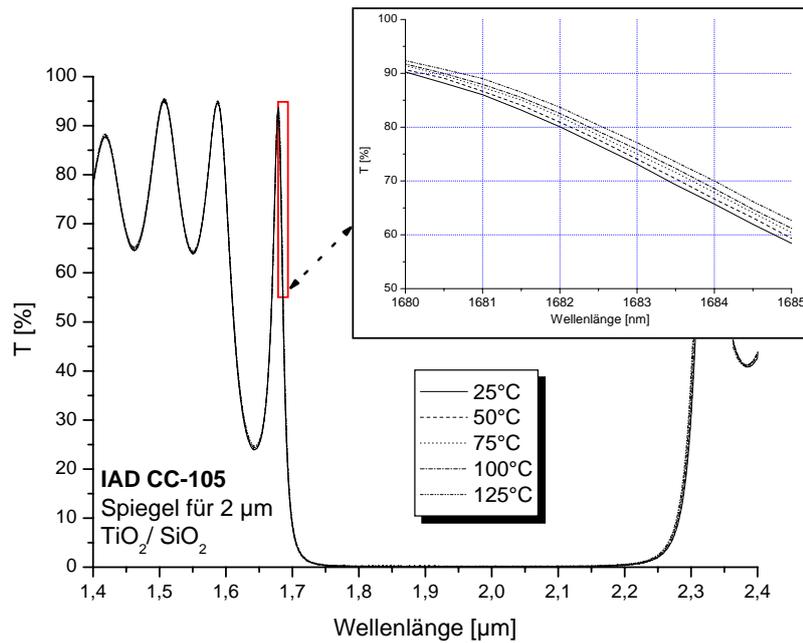
**Abbildung 6.3:** Thermische Stabilität zweier  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Schichtsysteme. Die Transmissionsspektren wurden bei Temperaturen von  $25^\circ\text{C}$  bis  $125^\circ\text{C}$  aufgenommen. IAD- und konventioneller Verdampfungsprozess im Vergleich.

In der Abbildung 6.4 wird die mittels des IAD-Prozesses erzielte thermische Stabilität an einem NIR-Schichtsystem verdeutlicht: Ein Spiegel für die Wellenlänge von  $2\ \mu\text{m}$ , bestehend aus einem  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Schichtsystem. Dargestellt sind wiederum Transmissionsspektren, die bei Temperaturen zwischen  $25^\circ\text{C}$  und  $125^\circ\text{C}$  gemessen wurden.

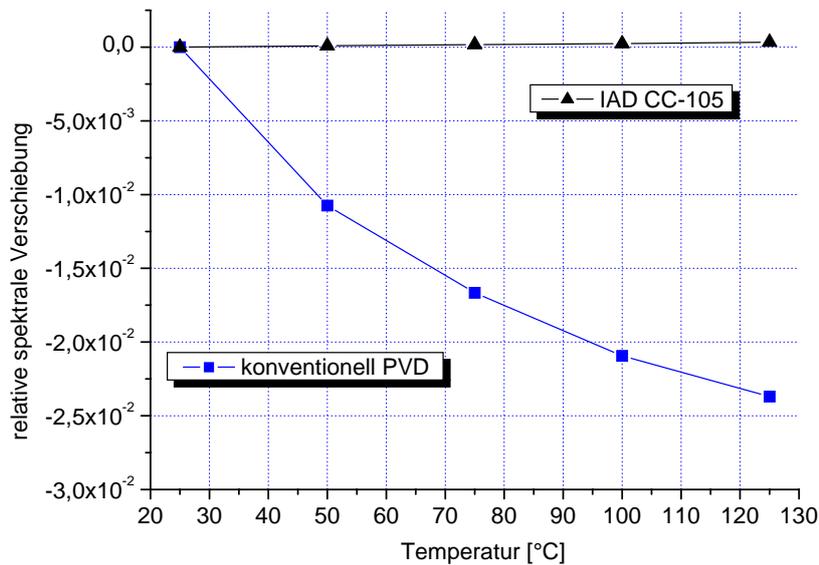
Die Betrachtung des vergrößert dargestellten  $5\ \text{nm}$  breiten Wellenlängenbereichs zwischen  $1680\ \text{nm}$  und  $1685\ \text{nm}$  zeigt eine äußerst geringe Shift zu größeren Wellenlängen (positive Shift). Diese positive Shift resultiert aus physikalischen Effekten (z. B. thermische Ausdehnung der Schichten, Temperaturabhängigkeit der Brechzahlen), die in konventionell hergestellten Schichten aufgrund der dominierenden Rolle der Wasserdesorption nicht zum Tragen kommen.

Um eine bessere Vergleichbarkeit der thermischen Stabilität der einzelnen Schichtsysteme zu erzielen sowie um quantitative Aussagen treffen zu können, wird im Folgenden die relative spektrale Shift  $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$  ( $\lambda$ : Wellenlänge) als Beurteilungskriterium gebildet. Hierbei erfolgt die Auswertung der gemessenen Transmissionsspektren im sichtbaren und nahen infraroten Spektralbereich. Ein Vergleich der relativen spektralen Shift zwischen einer IAD-Optik und einer konventionell bedampften Optik ist in Abbildung 6.5 in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt.

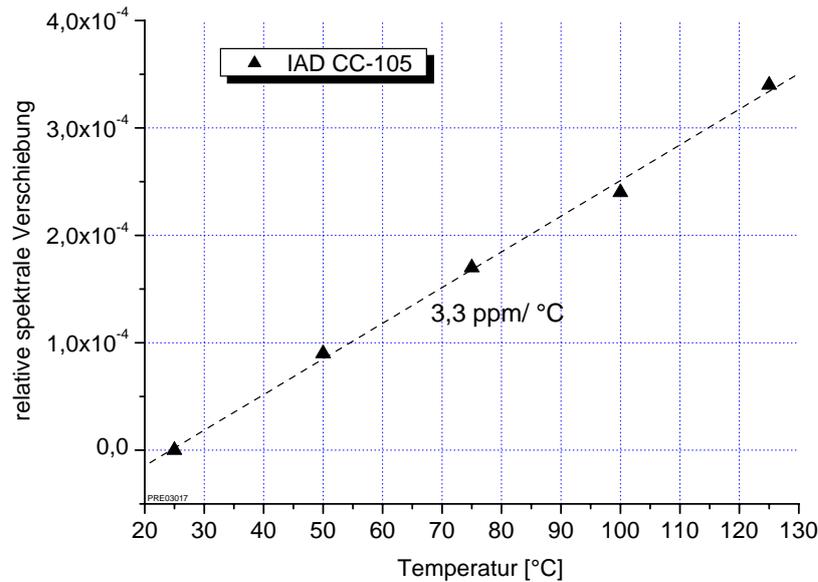
Diese Grafik zeigt wiederum die starke negative Shift der konventionell hergestellten Optik, die bei einer Temperaturdifferenz von  $100^\circ\text{C}$  mehr als  $2\%$  beträgt. Wird eine gemittelte relative spektrale Shift pro  $^\circ\text{C}$  aus der  $125^\circ\text{C}$  Messung berechnet, so ergibt sich ein Wert von  $-273\ \frac{\text{ppm}}{^\circ\text{C}}$ . Zu einer besseren Beurteilung der spektralen Shift der IAD-Optik sind die zugehörigen Messwerte in Abbildung 6.6 vergrößert dargestellt. In diesem Bereich kleinster Wellenlängenverschiebungen lässt sich eine lineare Approximation der Messwerte durchführen, sie liefert einen Wert von  $3,3\ \frac{\text{ppm}}{^\circ\text{C}}$ .



**Abbildung 6.4:** Thermische Stabilität einer IAD-Beschichtung. Transmissionskurven eines  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Spiegels für eine Zentralwellenlänge von  $2\ \mu\text{m}$ . Vergrößert dargestellt ist der Bereich von 1680 bis 1685 nm.



**Abbildung 6.5:** Relative spektrale Wellenlängenverschiebung  $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$  in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Auswertung der zugrunde liegenden Transmissionsmessungen erfolgte im sichtbaren und nahen infraroten Spektralbereich.



**Abbildung 6.6:** Relative spektrale Wellenlängenverschiebung  $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$  in Abhängigkeit der Temperatur für eine IAD-Optik (Ausschnittsvergrößerung aus Abb. 6.5).

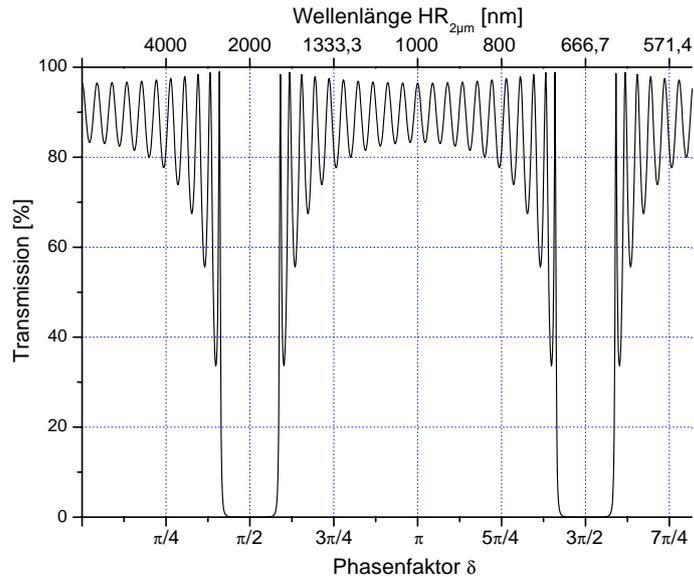
Um die gemessenen Wellenlängenverschiebungen in ihrer Größenordnung mit den zur Erklärung herangezogenen physikalischen Effekten zu verknüpfen, muss die spektrale Charakteristik des Schichtsystems auf die von der Temperaturänderung beeinflussten Größen zurückgeführt werden. Eine etablierte Methode zur Berechnung der optischen Eigenschaften eines dielektrischen Schichtsystems stellt der Matrixformalismus dar, der jeder Schicht eine charakteristische Matrix der Form

$$\begin{bmatrix} \cos(\delta) & \frac{i \cdot \sin(\delta)}{n} \\ i \cdot n \cdot \sin(\delta) & \cos(\delta) \end{bmatrix} \quad (6.1)$$

zuordnet [197]. Hierbei bezeichnen  $n$  den, im Fall von absorbierenden Schichten komplexen, Brechungsindex der jeweiligen Schicht und  $\delta$  einen Phasenfaktor, für den im Fall des senkrechten Einfalls gilt:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot n \cdot d \quad (6.2)$$

mit  $\lambda$ : Wellenlänge und  $d$ : physikalische Schichtdicke (das Produkt  $n \cdot d$  wird als optische Schichtdicke bezeichnet). Die in Abbildung 6.5 dargestellten Messungen wurden an Schichtsystemen durchgeführt, bei denen alle Schichten eine optische Schichtdicke von  $\frac{\lambda_0}{4}$  aufweisen ( $\lambda_0$ : Zentralwellenlänge, hier: 2  $\mu\text{m}$ ). Aufgrund der identischen optischen Dicke aller Schichten kann in diesem Fall mit nur einem Phasenfaktor  $\delta$  für das gesamte Schichtsystem gerechnet werden. In Abbildung 6.7 ist das Transmissionsspektrum eines entsprechenden  $\frac{\lambda}{4}$ -Wechselschichtsystems als Funktion des Phasenfaktors  $\delta$  (untere Skalierung) dargestellt. Das theoretisch berechnete Spektrum basiert auf 21 Schichten mit den dispersionsfreien Brechzahlen 1,45 bzw. 2,4 auf einem Substrat mit der Brechzahl 1,46. Eine Umsetzung des Transmissionsspektrums auf die Wellenlängenskala erfordert die Festlegung auf die Zentralwellenlänge  $\lambda_0$ . Diese Skala ergibt sich durch einfache



**Abbildung 6.7:** Transmissionsspektrum  $\frac{\lambda}{4}$ -Wechselschichtsystems als Funktion des Phasenfaktors  $\delta$  (21 Schichten, konstante Brechzahlen). Zusätzlich: Wellenlängenskala für eine Zentralwellenlänge von  $2 \mu\text{m}$ .

Umstellung der Glg. 6.2:

$$\lambda = \frac{2\pi}{\delta} \cdot (n \cdot d) = \frac{2\pi}{\delta} \cdot \frac{\lambda_0}{4} = \frac{\pi \cdot \lambda_0}{2} \cdot \frac{1}{\delta}. \quad (6.3)$$

In der Abbildung 6.7 ist beispielhaft eine Wellenlängenskala für eine Zentralwellenlänge von  $2 \mu\text{m}$  eingezeichnet (obere Skalierung).

Aus Gleichung 6.3 folgt nun eine direkte Proportionalität zwischen der optischen Schichtdicke  $n \cdot d$  und der Wellenlängenlage des Transmissionsspektrums, so dass die gemessenen Wellenlängenverschiebungen auf Variationen der optischen Schichtdicke zurückgeführt werden können. Demnach müssen in die analytische Betrachtung sowohl die Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex  $\frac{\partial n}{\partial T}$  (T: Temperatur) als auch die der physikalischen Schichtdicke  $\frac{\partial d}{\partial T}$  einbezogen werden:

$$\frac{\partial(nd)}{\partial T} = \frac{\partial n}{\partial T}d + n \frac{\partial d}{\partial T}. \quad (6.4)$$

Im Fall des konventionell in einem reinen Verdampfungsprozess hergestellten Schichtsystems lässt sich der Einfluss einer Wasserdesorption mit zunehmender Temperatur eine effektive Brechzahl beschreiben. Die effektive Brechzahl  $n_{\text{eff}}$  einer optischen Funktionsschicht mit einer säulenartigen Mikrostruktur ergibt sich in erster Ordnung zu

$$n_{\text{eff}} = \rho_P \cdot n_{\text{Mat}} + (1 - \rho_P) \cdot n_{\text{Hohl}} \quad (6.5)$$

mit  $n_{\text{Mat}}$ : Brechzahl des Schichtmaterials,  $n_{\text{Hohl}}$ : Brechzahl der Hohlräume und  $\rho_P$ : Packungsdichte (Verhältnis des vom Material eingenommenen Volumens zu dem Gesamtvolumen der Schicht) [197]. Kommt es zu einer idealisierten vollständigen Desorption des die gesamten Hohlräume

ausfüllenden Wassers, so ändert sich  $n_{\text{Hohl}}$  im betrachteten Wellenlängenbereich von ca. 1,33 [198, 199] auf 1. Sind die effektiven Brechzahlen der Schicht sowohl für den Fall der vollständigen Adsorption des Wassers ( $n_{\text{Ads}}$ ) als auch für den Fall der Wasserdesorption ( $n_{\text{Des}}$ ) bekannt, so lässt sich die Variable  $n_{\text{Mat}}$  aus Glg. 6.5 eliminieren. Eine Umstellung ergibt:

$$\rho_P = 1 - \frac{n_{\text{Ads}} - n_{\text{Des}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} - n_{\text{Luft}}} \quad (6.6)$$

mit  $n_{\text{H}_2\text{O}}$ : Brechzahl des Wassers und  $n_{\text{Luft}}$ : Brechzahl der umgebenden Atmosphäre. Ausgehend von den in Abbildung 6.5 dargestellten Messungen an dem konventionell aufgedampften Schichtsystem ergeben sich nach Glg. 6.3 bei konstanter physikalischer Schichtdicke Brechzahlen für  $n_{\text{Des}}$ , die in der Sättigung ca. 2,5 % unter den Werten von  $n_{\text{Ads}}$  liegen. Hieraus folgt nach Glg. 6.6 eine Packungsdichte, die im Bereich zwischen 0,83 ( $n_{\text{Ads}}=2,3$ :  $\text{TiO}_2$ ) und 0,89 ( $n_{\text{Ads}}=1,45$ :  $\text{SiO}_2$ ) liegt. Diese aus der gemessenen thermischen Verschiebung der Transmissionsspektren erhaltene Abschätzung, bei der vereinfachend für beide Materialien eine identische Verschiebung angenommen wurde, steht in Übereinstimmung mit Literaturdaten für die Packungsdichte von dielektrischen Schichten aus thermischen Verdampfungsprozessen. Für  $\text{TiO}_2$ -Schichten finden sich beispielsweise Werte zwischen 0,81 und 0,87 [182] sowie eine noch geringere Packungsdichte von 0,78 [200]. In Hinblick auf die  $\text{SiO}_2$ -Schichten wird von Werten 0,77 bis unter 0,7 berichtet [201–203]. Auch wenn das vorgestellte Modell die beobachtete thermische negative Shift quantitativ beschreiben kann, sind die Einschränkungen durch die erfolgten Vereinfachungen zu beachten: Die beiden Schichtmaterialien wurden nicht unterschieden, es wurde eine vollständige Ausfüllung der mikrostrukturellen Hohlräume mit Wasser bzw. Luft angenommen, und die Dispersion wurde vernachlässigt.

Im Gegensatz zu der starken negativen Shift der konventionell hergestellten Optik zeigen die Daten des IAD-Schichtsystems in Abbildung 6.6 eine geringe positive Wellenlängenverschiebung im Bereich von ca.  $3,3 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{K}}$ . Dieser Effekt lässt sich, wie bereits angedeutet, durch physikalische Phänomene erklären, die im vorhergehenden Fall von der dominanten Wasserdesorption überdeckt wurden. Zum einen ändert sich der intrinsische Brechungsindex der Beschichtungsmaterialien als Funktion der Temperatur. In der Literatur finden sich für dünne Schichten  $\frac{dn}{dT}$ -Werte im Bereich von 7 bis  $9,7 \cdot 10^{-5} \frac{1}{\text{K}}$  ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) [204]. Diese Brechzahlvariationen lassen sich nach Glg. 6.3 auf die Wellenlängenverschiebung der betrachteten Schichtsysteme umsetzen. Zudem spielen die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Schichten, aber auch die des verwendeten Substrates, eine entscheidende Rolle. Für dünne Schichten wurden Werte im Bereich von  $5 \cdot 10^{-5} \frac{1}{\text{K}}$  für  $\text{TiO}_2$  [205], zwischen  $0,5$  und  $4,4 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{K}}$  für  $\text{SiO}_2$  [206–208] sowie zwischen  $3$  und  $7 \cdot 10^{-6} \frac{1}{\text{K}}$  für  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  [209, 210] gemessen, wobei eine starke Abhängigkeit von dem gewählten Beschichtungsprozess festgestellt wurde. Die in Abbildung 6.6 dargestellte spektrale Verschiebung resultiert aus einer Überlagerung der genannten Effekte, denen jedoch die thermische Ausdehnung des Substrates entgegenwirken kann. Arbeiten zu der thermischen Stabilität von Filtersystemen, die auf unterschiedliche Gläser mit Ausdehnungskoeffizienten von  $< 5 \cdot 10^{-7} \frac{1}{\text{K}}$  bis  $1,42 \cdot 10^{-5} \frac{1}{\text{K}}$  aufgebracht wurden, zeigten für einen steigenden Ausdehnungskoeffizienten den Übergang von

einem positiven zu einem negativen Shiftverhalten [211]. Erklären lässt sich dieses Ergebnis durch die starke laterale Ausdehnung der Substrate, die zu einer Dehnung der anhaftenden Schichten führt. Diese elastische Dehnung hat eine Kontraktion der Schichten in der zur Dehnung senkrechten Richtung zur Folge, deren Größe durch die Poisson-Zahl der Schichten bestimmt wird [212]. In Verbindung mit Glg. 6.3 ergibt diese Kontraktion eine spektrale Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen, die sich den positiven Verschiebungen durch den  $\frac{dn}{dT}$ -Effekt und die thermische Ausdehnung der Schichten überlagert. Demnach erfordert eine Maximierung der thermischen Stabilität letztendlich eine Anpassung der Prozessparameter sowohl an die Schichtmaterialien als auch an das gewählte Substratmaterial. Im Rahmen dieser Arbeit wurde hierbei der bereits vorgestellte sehr niedrige Wert von ca.  $3,3 \cdot 10^{-6} \frac{1}{K}$  erzielt.

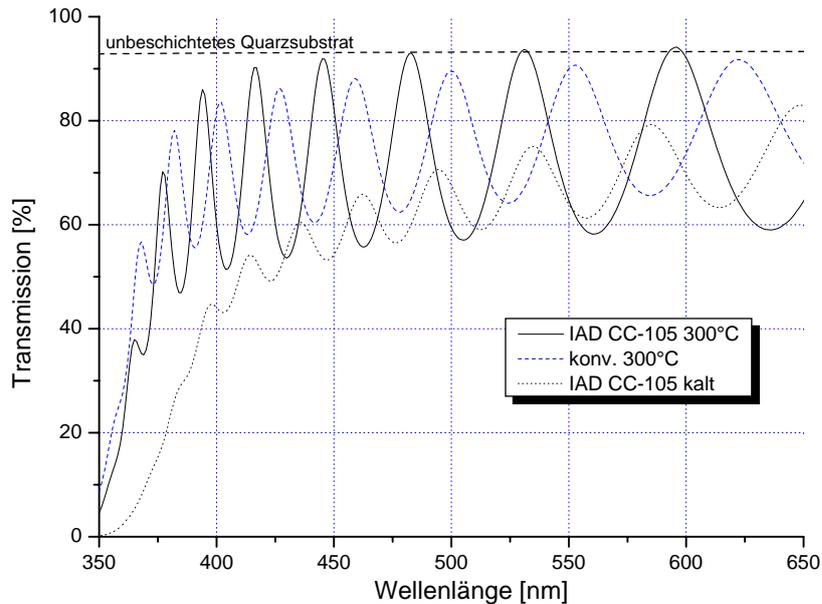
Insgesamt konnte in diesem Abschnitt gezeigt werden, dass die unter Einsatz der Ionenquelle CC-105 im IAD-Prozess hergestellten Schichten eine der wesentlichen Zielstellungen, den minimierten Wassereinbau, erfüllen. Dieses wurde sowohl durch die Messungen der optischen Verluste im Spektralbereich um  $3 \mu\text{m}$  als auch durch die Bestimmung der spektralen Shift belegt. Somit stellen sie ein geeignetes Basismaterial für die angestrebten stabilen NIR-/ MIR-Schichtsysteme dar.

## 6.2 Oxidische Materialien

Im Rahmen der Arbeiten wurden die oxidischen Materialien  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  und  $\text{SiO}_2$  sowie einige oxidische Materialgemische umfassend experimentell charakterisiert. Weiterhin wurden einige Experimente unter der Zielstellung einer Stützung von fluoridischen Schichtmaterialien, die in UV-/ VUV-Anwendungen zum Einsatz kommen, durchgeführt. In dem vorliegenden Abschnitt werden zunächst ausgewählte Ergebnisse zu den spezifischen Charakteristika der einzelnen Materialien vorgestellt. Ein Materialvergleich in Hinblick auf die erzielten optischen und mechanischen Eigenschaften findet sich im anschließenden Abschnitt 6.4.

### 6.2.1 $\text{TiO}_2$

Auf das spezifische Wachstumsverhalten des Materials  $\text{TiO}_2$ , das eng mit seinen unterschiedlichen Modifikationen verbunden ist, wurde bereits in Abschnitt 5.4 ausführlich eingegangen [165]. An dieser Stelle sollen experimentelle Untersuchungen den Einfluss der Ionenstützung mit der Ionenquelle CC-105 auf die Mikrostruktur der  $\text{TiO}_2$ -Schichten aufzeigen. Die Ausbildung der charakteristischen Mikrostruktur lässt sich an Einzelschichten umso besser beobachten, je größer deren physikalische Schichtdicke ist. Zu diesem Zweck wurden  $\text{TiO}_2$ -Einzelschichten unter einer breiten Variation der Prozessparameter aufgebracht. Die Abbildung 6.8 beinhaltet beispielhaft drei Transmissionsspektren, bei denen die physikalische Schichtdicke im Bereich zwischen ca. 820 nm und 1070 nm liegt. Im Vergleich mit der eingezeichneten Transmission des unbeschichteten Quarzsubstrates zeigen sich unterschiedlich starke optische Verluste, die im Fall der Schicht aus dem



**Abbildung 6.8:** Transmissionsspektren von  $\text{TiO}_2$ -Einzelschichten aus unterschiedlichen Prozessen (physikalische Schichtdicken zwischen ca. 820 nm und 1070 nm). Zum Vergleich ist die Transmissionskurve des unbeschichteten Quarzsubstrates eingezeichnet.

ungeheizten Prozess im betrachteten Spektralbereich über 20 % betragen (bei einer idealen Einzelschicht, deren Brechzahl über der des Substrates liegt, erreichen die Transmissionsmaxima exakt die Transmissionswerte des unbeschichteten Substrates).

Eine übersichtlichere Darstellung der aus den Transmissionsspektren extrahierten optischen Verluste lässt sich durch eine Interpolation der Transmissionsmaxima erreichen, die in Abbildung 6.9 für zehn unterschiedliche Einzelschichten durchgeführt wurde. Es zeigt sich eine prozessspezifische Gruppierung der Messkurven, deren Interpretation Abbildung 6.10 vereinfacht, indem die für eine Wellenlänge von 450 nm interpolierten Werte über der physikalischen Schichtdicke aufgetragen werden. Es zeigt sich eine maximale Transmission für Schichten aus dem IAD-Prozess bei einer Substrattemperatur von ca. 300 °C, die über den Transmissionswerten der bei dieser Temperatur konventionell aufgedampften Schichten liegt. Sowohl eine Erhöhung der Temperatur im IAD-Prozess (ca. 350 °C) als auch niedriger Temperaturen (ca. 200 °C) führen zu einer Transmissionsabnahme. Die höchsten optischen Verluste ergeben sich für die IAD-Schicht, bei der auf eine zusätzliche Substrateheizung verzichtet wurde. Hierbei stieg die Temperatur während der Prozesszeit durch die Abstrahlung der Ionenquelle und des Elektronenstrahlverdampfers von ca. 20 °C auf ca. 145 °C. Innerhalb der IAD-Gruppe mit einer Temperatur 300 °C zeigten sich die maximalen Transmissionswerte bei den geringeren Schichtdicken.

Eine Erklärung für die beobachteten optischen Verluste liefert die Betrachtung der Mikrostruktur der Oberfläche der dünnen Schichten. Abbildung 6.11 zeigt mittels eines Rasterelektronenmikroskopes aufgenommene Ausschnitte der Probenoberflächen von vier  $\text{TiO}_2$ -Einzelschichten, einem

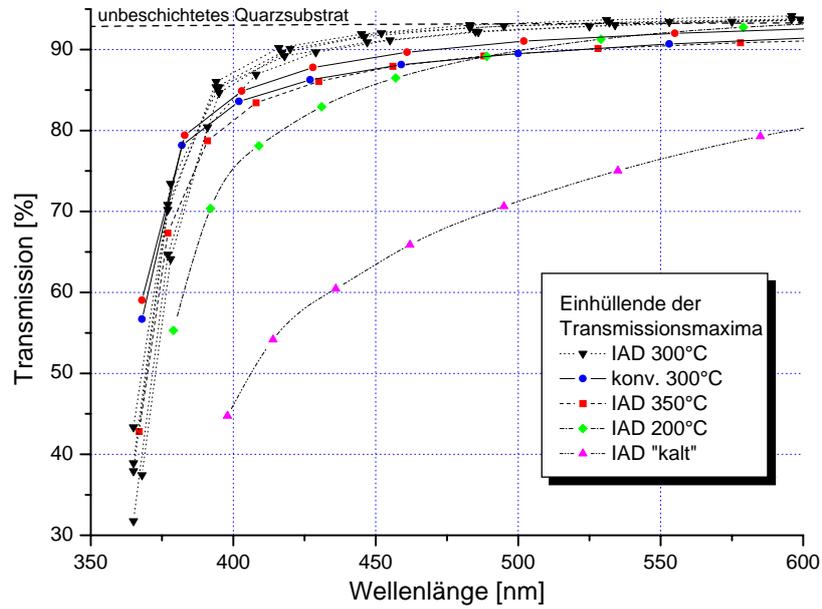


Abbildung 6.9: Interpolierte Transmissionsmaxima von zehn TiO<sub>2</sub>-Einzelschichten aus unterschiedlichen Prozessen.

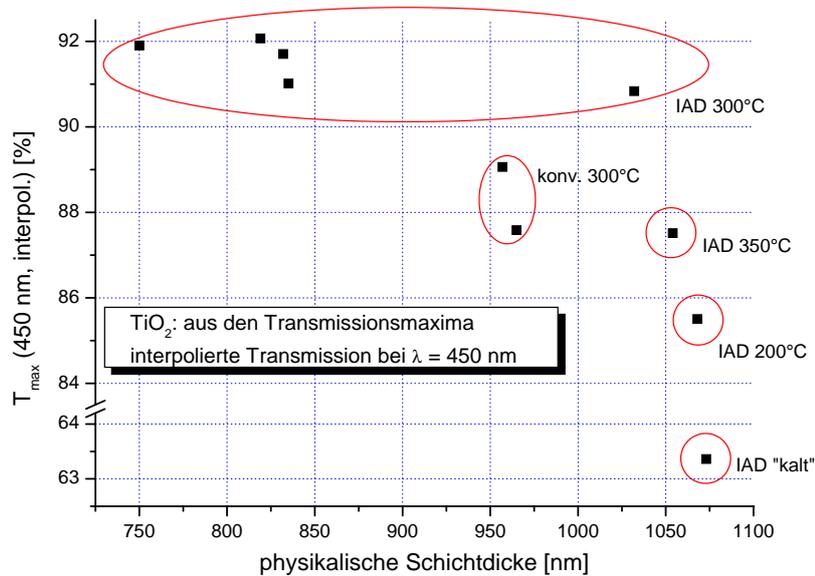
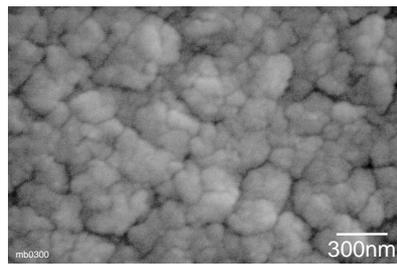
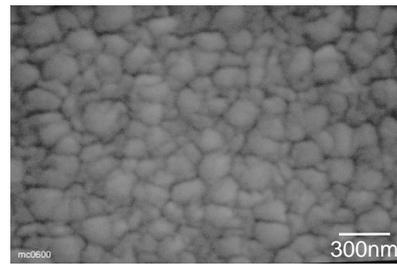


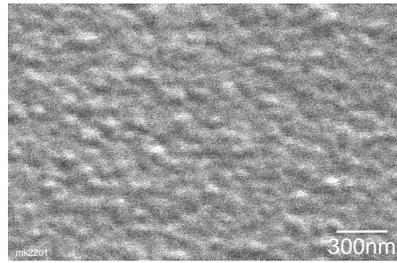
Abbildung 6.10: Für eine Wellenlänge von 450 nm interpolierte Transmissionswerte als Funktion der physikalischen Schichtdicke (vergl. Abb. 6.9).



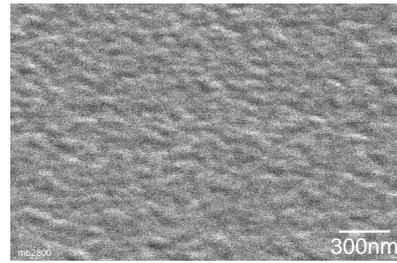
a) TiO<sub>2</sub>, ca. 1,07µm, IAD „kalt“



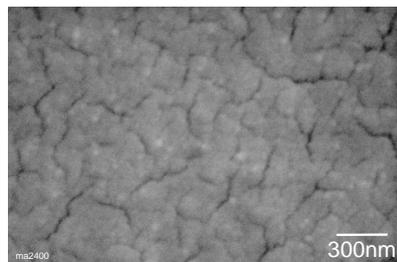
b) TiO<sub>2</sub>, ca. 1,02µm, IAD 300°C, 0,1nm/s



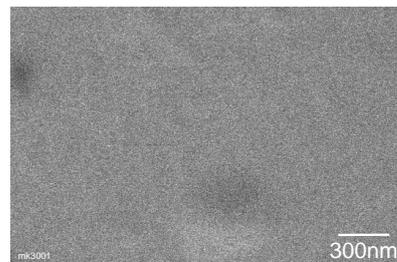
c) TiO<sub>2</sub>, ca. 0,97µm, konv. E-beam



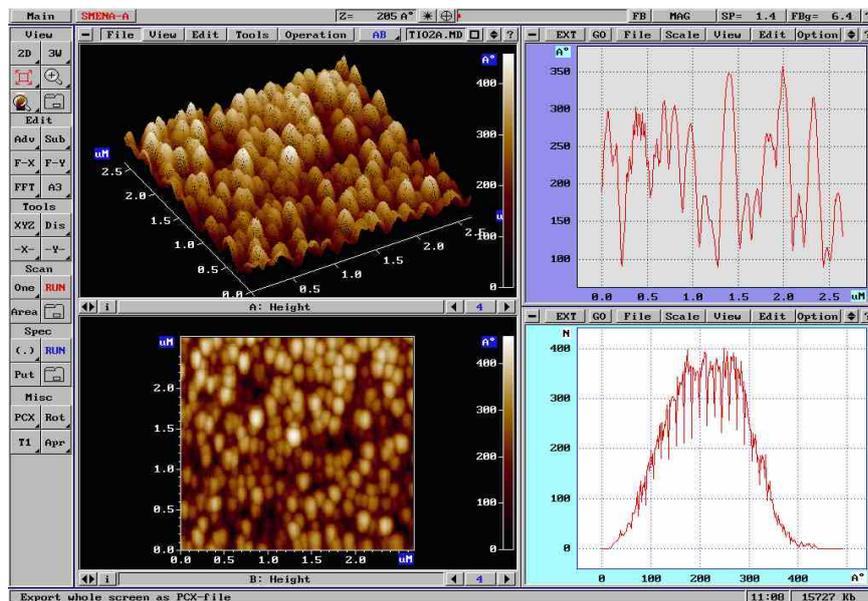
d) TiO<sub>2</sub>, ca. 1,03µm, IAD 300°C



e) HR@2µm, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, 21 Schichten



f) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ca. 0,95µm, IAD 300°C



g) AFM: TiO<sub>2</sub>, ca. 1,02µm, IAD 300°C, 0,1nm/s

**Abbildung 6.11:** Oberflächenstruktur der TiO<sub>2</sub>-Schichten: rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen und AFM-Messung (physikalische Schichtdicke in µm). Soweit nicht anders angegeben, betrug die Aufwachsrate ca. 0,15  $\frac{\text{nm}}{\text{s}}$ .

Schichtsystem und einer Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Einzelschicht. Zusätzlich wurde an einer der TiO<sub>2</sub>-Proben eine AFM-Messung durchgeführt. Die Titandioxidschichten weisen eine unterschiedlich stark ausgeprägte Mikrostruktur auf, die im Fall der ohne Substratheizung im IAD-Prozess aufgetragenen Schicht (a) ein blumenkohlartiges Aussehen mit Strukturgrößen von einigen 100 nm erreicht. Ein Vergleich der Oberflächen der Schichten (a), (c) und (d) mit den in Abbildung 6.10 dargestellten Transmissionswerten zeigt eine Korrelation: Je ausgeprägter die Mikrostruktur ist, desto geringer ist die gemessene Transmission, die im Fall der bei ca. 300 °C produzierten IAD-Schicht (d) ihr Maximum erreicht. Der Einfluss der Aufwachsrate zeigt sich zudem in (b): Hier wurde die Rate um etwa  $\frac{1}{3}$  auf ca.  $0,1 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$  reduziert, wodurch sich der Energieeintrag durch die Ionen pro Admolekül (vergl. Kapitel 2) ca. um den Faktor 1,5 vergrößert. Dieser Effekt führt zu einer stärkeren Ausprägung der Mikrostruktur, die auch bei einer Erhöhung der Temperatur auf 350 °C beobachtet wurde (vergl. Abb. 6.10). Zu einer Erklärung der Mikrostruktur kann auf die in Kap. 2 beschriebene Säulenstruktur verwiesen werden, deren „Köpfe“ die REM- und AFM-Aufnahmen zeigen. Aufgrund der bereits in Abschn. 5.4 ausführlich dargelegten Chemie der unterschiedlichen TiO<sub>2</sub>-Modifikationen ist der Effekt bei diesem Material besonders ausgeprägt. Zu hohe Temperaturen beziehungsweise der durch die Ratenreduktion erhöhte Energieeintrag führen zu einer Ausbildung von Anatas- bzw. Rutil-Mikrokristalliten, die als Keime der beobachteten groben Strukturen fungieren. Beispielhaft durchgeführte XRD-Messungen (X-Ray Diffraction/ Röntgenbeugung) zeigen für die weniger stark ausgeprägten Mikrostrukturen der Abbildungen (c) und (d) einen kristallinen Anteil, der zu annähernd 100 % durch Anatas gebildet wird. Demgegenüber wurde in dem kristallinen Anteil der deutlich gröberen Mikrostruktur der Abbildung (a) neben Anatas ein signifikanter Anteil an Rutil von knapp unter 28 % gemessen (vergl. Anhang C).

Zur Illustration des TiO<sub>2</sub>-spezifischen Effekts zeigt Abbildung 6.11 f) die Oberfläche einer ca. 1 µm dicken Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Einzelschicht, die eine im Vergleich zu den TiO<sub>2</sub>-Schichten äußerst glatte Oberflächenstruktur aufweist. Abbildung 6.11 e) zeigt im Vergleich zu den Einzelschichten die Oberfläche eines anwendungsrelevanten Schichtsystems mit 21 Schichten der Materialkombination TiO<sub>2</sub>/ SiO<sub>2</sub> (Laserspiegel für die Wellenlänge 2 µm, oberste Schicht: ca. 200 nm TiO<sub>2</sub>, Gesamtdicke des Systems: ca. 5,6 µm).

Der beschriebene Zusammenhang zwischen der Oberflächenstruktur und der Transmissionsabnahme lässt sich durch Streuverluste erklären, die eine starke Abhängigkeit von der Oberflächenrauigkeit (hier: komplexe Strukturgrößen bis in Bereiche der betrachteten Wellenlängen) sowie von der Wellenlänge aufweisen [213, 214]. Hierbei führen theoretische Ansätze auf eine  $\lambda^{-x}$ -Abhängigkeit der Streuung von der Wellenlänge  $\lambda$ , wobei der Exponent  $x$  meistens im Bereich zwischen 1 und 4 liegt.

Aus den beobachteten hohen Streuwerten beziehungsweise der zugrundeliegenden ausgeprägten Mikrostruktur resultiert zudem ein bemerkenswerter Folgeeffekt. In laserkalorimetrischen Absorptionsmessungen weisen die rauhen Proben hohe Absorptionsverluste auf, die mit einer Zunahme der Strukturgröße stark ansteigen. Beispielsweise absorbiert die in Abb. 6.11 a) gezeigte Probe bei einer Wellenlänge von 532 nm ca. 5 %, die in Abb. 6.11 b) knapp 2 % und die beiden Pro-



**Abbildung 6.12:** Auswirkung der Mikrostruktur: Interferenzmuster eines lateral in eine  $\text{TiO}_2$ -Schicht eingekoppelten Laserstrahls der Wellenlänge 532 nm.

ben aus den Abbildungen 6.11 c) und d) zwischen 0,5 % und 1 %. Damit liefert die Absorption einen signifikanten Anteil an den optischen Verlusten dieser Schichten, wie ein Vergleich mit Abbildung 6.9 zeigt (Gesamtverluste der Probe „IAD kalt“ bei 532 nm ca. 19 %). Dieser Effekt ist jedoch nicht auf einen hohen Extinktionskoeffizienten des Schichtmaterials zurückzuführen - mit einer Wellenlänge von 1064 nm, bei der die Streuverluste deutlich geringer ausgeprägt sind, durchgeführte laserkalorimetrische Absorptionsmessungen ergaben Extinktionskoeffizienten im Bereich von  $2 \cdot 10^{-4}$ . Vielmehr resultieren die hohen Absorptionsgrade bei der Wellenlänge von 532 nm aus einer lateralen Einkoppelung der Laserstrahlung in die  $\text{TiO}_2$ -Schichten. Hierdurch verlängert sich die Wechselwirkungslänge von der reinen physikalischen Schichtdicke im Bereich von 1  $\mu\text{m}$  auf Strecken im mm-Bereich, woraus auch bei niedrigen Extinktionskoeffizienten hohe Absorptionsverluste folgen. Die Ursache dieser Einkoppelung liegt in der ausgeprägten Mikrostruktur begründet, die neben der reinen Rückwärtsstreuung zu einer starken Volumenstreuung in das Schichtgefüge führt. Des Weiteren stellen die realisierten Schichtgefüge dreidimensionale Strukturen dar, die mit ihrer Periodizität zu Interferenzeffekten bei der lateralen Ausbreitung der Laserstrahlung in den Schichten führen. Abbildung 6.12 verdeutlicht diesen Effekt anhand der in Abb. 6.11 b) dargestellten Probe: Um den Auftreffpunkt des Laserstrahls herum bildet sich ein konzentrisches Interferenzmuster aus. Aufgrund der starken Einkopplung der Strahlung in die dünne Schicht könnte die gezielte Einstellung einer streuenden Mikrostruktur ihre Anwendung beispielsweise in speziellen Sensor- und Strahlformungstechniken oder aktiven Konversionsschichten finden.

Des Weiteren ist zu bemerken, dass zunehmend ergänzende spezielle Funktionalitäten von Beschichtungen gefordert werden, die neben den optischen Eigenschaften zu erfüllen sind. Als prominentes Beispiel kann die photokatalytische Aktivität genannt werden, welche organische Verbindungen aufbricht und damit selbstreinigende bzw. biozide Oberflächen ermöglicht. Das in diesem Abschnitt betrachtete Titandioxid stellt das mit Abstand am häufigsten verwendete Material für photokatalytische Anwendungen dar, wobei Untersuchungen gezeigt haben, dass gerade das Zusammenwirken von koexistierenden Anatas und Rutil Phasen die photokatalytische Aktivität maximieren kann [215–217]. Demnach bieten die vorgestellten Ergebnisse einen vielversprechenden Ansatzpunkt für den Einsatz der Ionenquelle CC-105 zur gezielten Beeinflussung der Kristallmo-

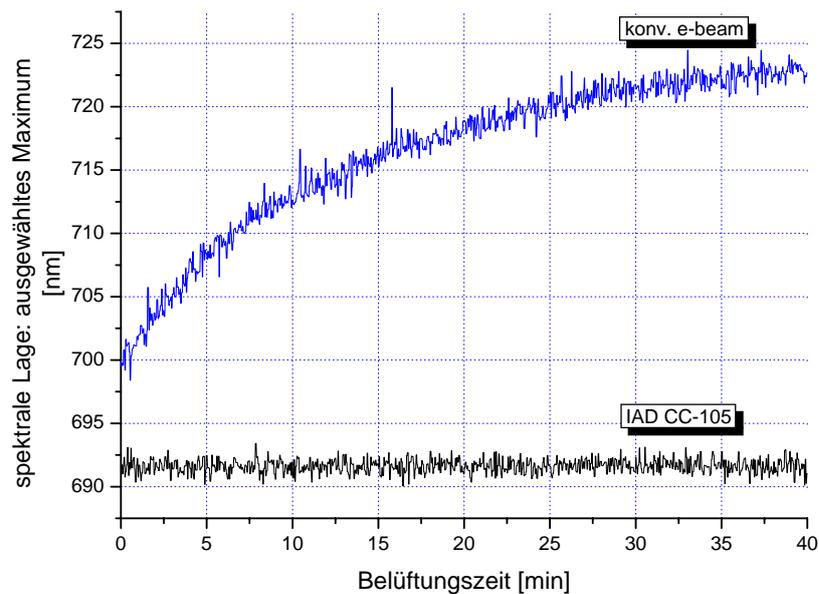
difikationen in der Herstellung photokatalytisch aktiver Titandioxidschichten. In diesem Zusammenhang kann auch eine gezielte Einstellung der in Abbildung 6.11 gezeigten groben Strukturen von Vorteil sein, da die photokatalytische Aktivität mit der Größe der Oberfläche skaliert.

Insgesamt konnten mit dem Material Titandioxid sehr gute Erfolge in dem IAD-Prozess erzielt werden, dessen Einsatz gegenüber den konventionell aufgedampften Schichten bei sehr hohen Brechzahlen zu einer Verringerung der optischen Verluste führte.

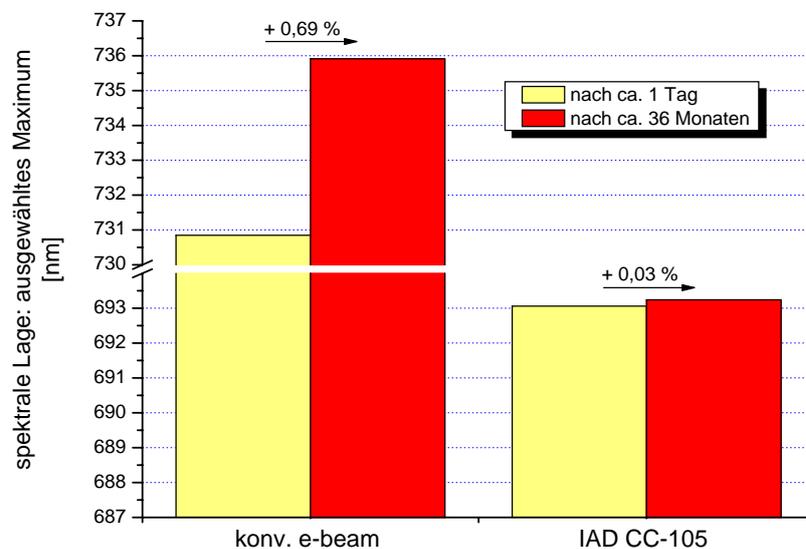
### 6.2.2 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Wie bereits dargelegt, spielt bei dem Schichtmaterial Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> die Mikrostruktur im Vergleich zu den TiO<sub>2</sub>-Schichten im Allgemeinen eine untergeordnete Rolle – wenn es gelingt, dichte Schichten abzuscheiden. Dagegen rückt beim Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> die Stöchiometrie ins Zentrum des Interesses, in Abschnitt 5.3.1 wurden die in Hinblick auf die Stöchiometrie der Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Schichten erzielten Ergebnisse bereits vorgestellt: Bei den IAD-Schichten kann, im Gegensatz zu konventionellen Schichten, auf eine Nachoxidation durch einen separaten Tempervorgang verzichtet werden. An dieser Stelle soll nun zunächst die breite Datenbasis des in situ Monitors zu einer detaillierteren Analyse genutzt werden. Abbildung 6.13 zeigt die spektrale Lage ausgewählter Transmissionsmaxima zweier Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Schichten, wobei die Messdaten während des ca. 40 min umfassenden Belüftungsvorganges des Rezipienten aufgenommen wurden. Im Fall der konventionell aufgedampften Schicht zeigt sich eine kontinuierliche Verschiebung zu längeren Wellenlängen, die aus den bereits beschriebenen Adsorptionsprozessen resultiert. Innerhalb der betrachteten 40 min verschiebt sich das Maximum bei ca. 700 nm um 25 nm. Demgegenüber erweist sich die IAD-Schicht im Rahmen der Messgenauigkeit als äußerst stabil.

Ausgehend von der während des Belüftungsvorganges beobachteten Wellenlängenverschiebung stellt sich die Frage nach der Langzeitstabilität der spektralen Charakteristika der Optiken. In Abbildung 6.14 ist die spektrale Verschiebung dargestellt, die sich für die beiden betrachteten Schichten aus je einer Transmissionsmessung nach ca. einem Tag und nach ca. 36 Monaten ergibt. Die konventionell aufgedampfte Schicht zeigt über diesen Zeitraum noch eine Verschiebung um etwa 5 nm, wogegen die Messungen der IAD-Schicht nur eine Verschiebung unterhalb von 0,2 nm aufweist, womit die Auflösungsgrenze der verwendeten spektralphotometrischen Messung erreicht ist. Demnach weist die IAD-Schicht keine messbare Vakuum-Luft-Shift auf und ist zudem als langzeitstabil zu betrachten, was eine in situ Monitorierung ohne Kalibrationsfaktoren ermöglicht. Die konventionell aufgebraute Schicht zeigte dagegen über ca. 36 Monate insgesamt eine spektrale Shift  $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$  von 5,1 %. Werden nur die ersten 24 Stunden betrachtet, so ergibt sich alleine für diesen Zeitraum eine spektrale Verschiebung von 4,4 %. Es ist zu bemerken, dass ein nachträglicher Tempervorgang der Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Schicht aus dem konventionellen Prozess über die Nachoxidation eine beschleunigte spektrale Verschiebung „im Ofen“ ermöglicht und somit zu einer erhöhten Stabilität führt.



**Abbildung 6.13:** Spektrale Lage ausgewählter Transmissionsmaxima zweier  $Ta_2O_5$ -Schichten. Die Messdaten wurden während des ca. 40 min umfassenden Belüftungsvorganges des Rezipienten aufgenommen (IAD- und konventioneller Prozess im Vergleich, Schichtdicke jeweils ca.  $1 \mu m$ ).



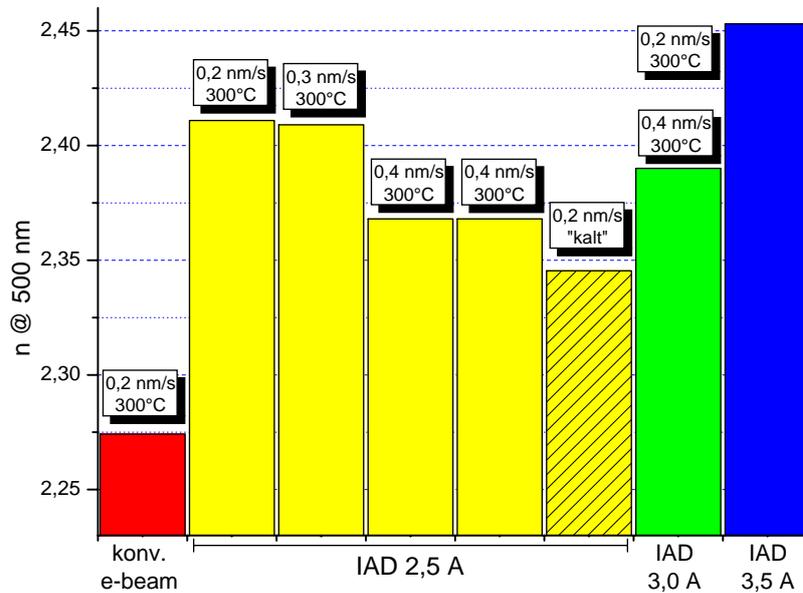
**Abbildung 6.14:** Langzeitstabilität der spektralen Charakteristika der Beschichtungen aus Abb. 6.13. Die angegebenen prozentualen Werte beziehen sich auf die spektrale Verschiebung in dem Zeitraum: ca. 1 Tag bis ca. 36 Monate nach Beschichtung. Im Fall der IAD-Beschichtung ist im Rahmen der Messgenauigkeit keine zusätzliche Vakuum-Luft-Shift nachweisbar, beim konventionellen Prozess erfolgte alleine in den ersten 24 Stunden eine spektrale Verschiebung von ca. 4,4 % (vergl. Abb. 6.13). Der angegebene IAD-Wert von 0,03 % liegt an der Auflösungsgrenze der verwendeten Spektralphotometrie.

### 6.2.3 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

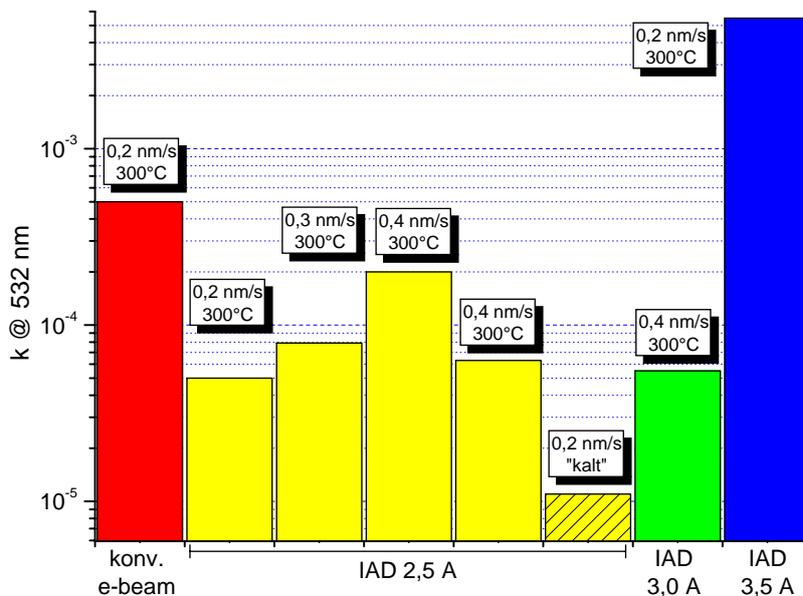
Die beiden bisher betrachteten hochbrechenden Schichtmaterialien TiO<sub>2</sub> und Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> stellen Standardmaterialien konventioneller Verdampfungsprozesse dar, die auch frühzeitig in ionengestützten Prozessen kultiviert wurden. Dagegen kommt das hochbrechende Niobpentoxid bisher vornehmlich in Sputterprozessen zum Einsatz [218], für thermische Beschichtungsprozesse stellte es sich als wenig geeignet heraus. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte das Potential des Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> als vielversprechendes Alternativmaterial zu TiO<sub>2</sub> und Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei einem Einsatz im IAD-Prozess aufgezeigt werden. Der Brechungsindex von Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ordnet sich zum einen zwischen denen von TiO<sub>2</sub> und Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ein und liegt damit über dem des Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Zum anderen bietet Niobpentoxid gegenüber dem Titandioxid den Vorteil einer besseren Kontrollierbarkeit der Mikrostruktur, da das Aufwachsverhalten des Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit dem des Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vergleichbar ist.

In Abbildung 6.15 ist der Brechungsindex von Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Einzelschichten aus unterschiedlichen Prozessvarianten bei einer Wellenlänge von 500 nm zu erkennen. Der niedrigste Brechwert von 2,27 zeigt sich für den konventionellen heißen Verdampfungsprozess. Die Ionenstützung führt zu einer deutlichen Erhöhung des Brechungsindex, wobei eine Interpretation dieser Daten nicht ohne eine Betrachtung der Absorptionswerte der Schichten erfolgen kann. Zu diesem Zweck werden in Abbildung 6.16 die Daten von laserkalorimetrischen Absorptionsmessungen an den Schichten aus Abbildung 6.15 bei einer Wellenlängen von 532 nm dargestellt. Hierbei weist die konventionell aufgedampfte Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Schicht einen relativ hohen Extinktionskoeffizienten von  $5 \cdot 10^{-4}$  auf. In einem ersten IAD-Experiment wurden typische Parametersätze, die sich für die Materialien TiO<sub>2</sub> und Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> als günstig erwiesen hatten, auf das Material Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> übertragen:  $I_{CC-105}$ : 3,5 A,  $U_{CC-105}$ :  $\approx 250$  V bei einer Rate von  $0,2 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$  und einer Substrattemperatur von 300 °C (24,5 sccm O<sub>2</sub>). Mit diesen Parametern konnte zwar die höchste Brechzahl erreicht werden, jedoch waren die Schichten mit einem Extinktionskoeffizienten von  $5,5 \cdot 10^{-3}$  stark absorbierend. Eine diesbezügliche Verbesserung brachte die Reduktion des Entladungsstromes auf 2,5 A bei Raten zwischen  $0,2 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$  und  $0,4 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$ . Der höchste Brechungsindex von 2,41 bei 500 nm ergab sich hierbei erwartungsgemäß für die Rate von  $0,2 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$  – bei einem Extinktionskoeffizienten von  $5 \cdot 10^{-5}$ . Eine noch geringere Absorption wies eine Einzelschicht auf, die ohne zusätzliche Substrateheizung aufgebracht wurde:  $1,1 \cdot 10^{-5}$ . In diesem Fall lag der Brechungsindex mit knapp 2,35 immer noch deutlich über dem Wert der konventionell bei 300 °C aufgedampften Schicht. Weiterhin brachte die simultane Erhöhung der Aufwachsrate und des Entladungsstromes der Ionenquelle einen Erfolg: bei den Werten  $0,4 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$  und 3 A konnten eine Brechzahl von 2,39 und ein Extinktionskoeffizient von  $5,5 \cdot 10^{-5}$  erzielt werden. Diese Verdopplung der Aufwachsrate führt, gerade bei komplexen Schichtsystemen, zu einer signifikanten Zeitersparnis und damit zu einem entscheidenden ökonomischen Vorteil.

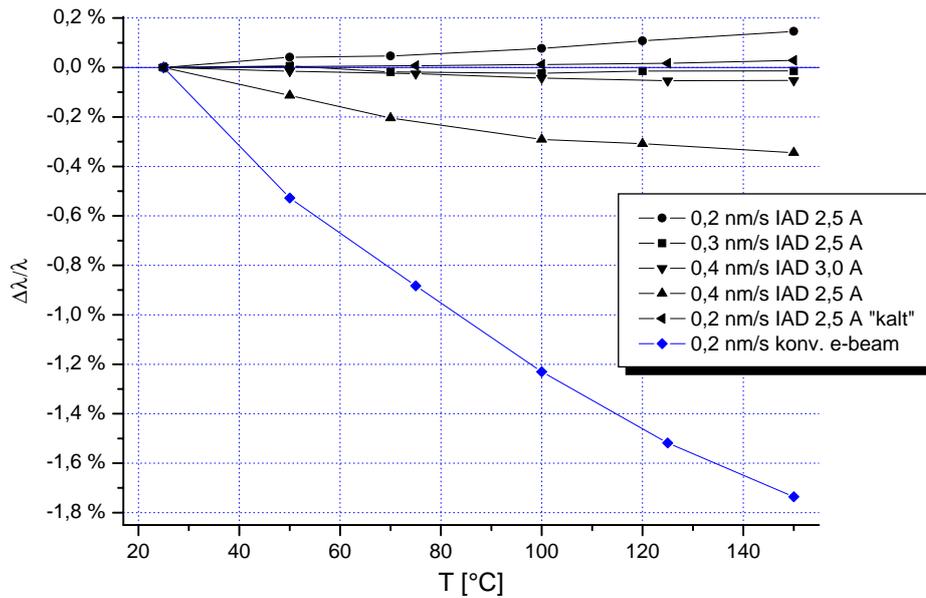
Nach der Betrachtung der Zusammenhänge zwischen den variierten Prozessparametern und den optischen Eigenschaften der Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Schichten folgt eine Analyse der zugehörigen Messungen der spektralen thermischen Stabilität, die nach den Ausführungen in Abschn. 6.1 Informationen über die Mikrostruktur und den Wassergehalt der Schichten liefert. Abbildung 6.17 zeigt die anhand von Transmissionsmessungen bestimmte relative Wellenlängenverschiebung  $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$  als Funktion der



**Abbildung 6.15:** Brechzahlen von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Einzelschichten aus unterschiedlichen Prozessvarianten bei einer Wellenlänge von 500 nm (IAD: 24,5 sccm  $\text{O}_2$ ,  $U_{\text{CC-105}} \approx 250 \text{ V}$ ). Die Schichtdicken liegen bei ca. 450 nm mit den Ausnahmen *konv. e-beam* (ca. 600 nm) und *IAD 3,5 A* (ca. 875 nm).



**Abbildung 6.16:** Laserkalorimetrisch bestimmte Extinktionskoeffizienten von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Einzelschichten bei einer Wellenlänge von 532 nm (Parameter: vergl. Abb. 6.15).



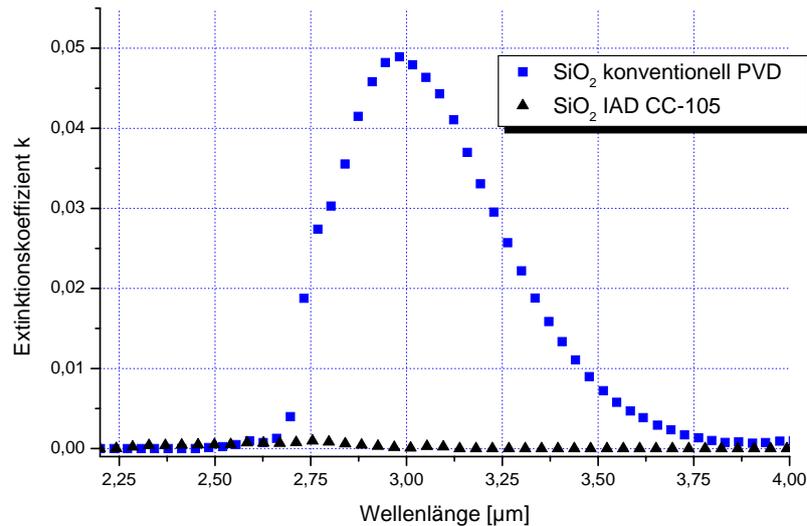
**Abbildung 6.17:** Anhand von Transmissionsmessungen bestimmte relative Wellenlängenverschiebung  $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$  der  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Einzelschichten als Funktion der Temperatur.

Temperatur. Für die konventionell aufgedampfte Schicht ergibt sich bei einer Temperaturerhöhung um 100 °C eine Verschiebung im Bereich von -1,5 %, die wiederum aus der Wasserdesorption resultiert. Weiterhin zeigt sich eine deutliche negative Shift der IAD-Schicht mit den Parametern  $0,4 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$  und  $I_{\text{CC}-105}$ : 2,5 A. In diesem Fall ist der Energieeintrag der Ionen für eine ausreichende Kompaktifizierung zu klein. Die IAD-Schicht mit dem höchsten Brechungsindex ( $0,2 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$  und  $I_{\text{CC}-105}$ : 2,5 A) zeigt die größte positive Verschiebung, die übrigen Messdaten gruppieren sich äußerst nahe der Nulllinie. Eine Diskussion der zugrunde liegenden physikalischen Phänomene erfolgte hierzu bereits in Abschnitt 6.1. Es ist zu bemerken, dass sowohl die ohne Substratheizung aufgebraachte Schicht („kalt“) als auch die mit der verdoppelten Rate produzierte Schicht ( $0,4 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$  und  $I_{\text{CC}-105}$ : 3 A) eine sehr hohe thermische Stabilität aufweisen.

Im praktischen Einsatz zeigte das Material  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  einen weiteren Vorteil gegenüber dem  $\text{TiO}_2$ : Neben den optischen und mechanischen Eigenschaften der aufgebraachten Schichten spielt für die Prozessführung das Einschmelzverhalten des Materials im Tiegel des Elektronenstrahlverdampfers eine entscheidende Rolle. Die Experimente ergaben für  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  eine sehr homogene Schmelze, die eine optimale Materialausnutzung ermöglicht.

#### 6.2.4 $\text{SiO}_2$

Das Material Siliziumdioxid findet seinen Einsatz als niedrigbrechendes Standardmaterial für Wechselschichtsysteme, die in PVD-Prozessen hergestellt werden. Von zentralem Interesse ist für die  $\text{SiO}_2$ -Schichten die Fragestellung nach einer wasserfreien Schichtstruktur, zu deren Erreichen eine hohe Ionendosis nötig ist. Auch hoch kompaktifizierte Quarzschichten weisen noch Poren in der  $\text{SiO}_2$ -Matrix auf, die jedoch voneinander isoliert sind und somit kein Wasser durch Ad-



**Abbildung 6.18:** Spektralphotometrisch ermittelte Extinktionskoeffizienten von zwei  $\text{SiO}_2$ -Einzelschichten (Absorptionsbande um  $3\ \mu\text{m}$ ). Schichtdicken: ca.  $870\ \text{nm}$  (konv.) bzw. ca.  $1650\ \text{nm}$  (IAD).

sorptionsprozesse aufnehmen können [203]. Abbildung 6.18 zeigt spektralphotometrisch ermittelte Extinktionskoeffizienten von zwei  $\text{SiO}_2$ -Einzelschichten aus einem konventionellen und einem optimierten IAD-Prozess. Die als Quadrate dargestellten Messpunkte repräsentieren die in einem konventionellen Prozess auf einem heißen Saphirsubstrat (ca.  $300\ ^\circ\text{C}$ ) aufgedampfte Quarzschicht, deren physikalische Schichtdicke ca.  $870\ \text{nm}$  beträgt. Es zeigt sich wiederum die Absorptionsbande des Wassers beziehungsweise der chemisorbierten OH-Gruppen, die mit optischen Verlusten in der Größenordnung zwischen  $10\ \%$  und  $20\ \%$  korrespondiert. Demgegenüber zeigen die als Dreiecke dargestellten Messwerte die Extinktionskoeffizienten einer Quarzschicht aus einem im Rahmen der Arbeiten optimierten IAD-Prozess. Der Entladungsstrom der Ionenquelle betrug hierbei  $3,5\ \text{A}$ , die Entladungsspannung ca.  $220\ \text{V}$  bei einem Sauerstofffluss von  $30\ \text{sccm}$ . Die physikalische Schichtdicke liegt in diesem Fall bei ca.  $1650\ \text{nm}$ . Im Rahmen der spektralphotometrischen Messgenauigkeit konnte kein Wasser in den Schichten nachgewiesen werden, so dass das Ziel der hoch kompakten Schichtstruktur erreicht werden konnte.

### 6.2.5 Oxidische Materialgemische

Bei der Produktion dünner Schichten für optische Anwendungen kommen nicht nur reine oxidischen Beschichtungsmaterialien sondern auch Materialgemische zum Einsatz. Das Ziel liegt hierbei einerseits in der Herstellung von Schichten, deren Brechzahlen entweder durch ein spezifisches Design gefordert werden oder über einen weiten Bereich kontinuierlich einstellbar sind. Hierbei kann der Brechungsindex des Materialgemisches beispielsweise mittels der Glg. 5.5, die für dünne Mischschichten experimentell bestätigt werden konnte, theoretisch modelliert werden [219]. Schichtsysteme, deren Brechzahl stetig über die Schichtdicke variiert, werden als Rugate-

	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Brechungsindex @ 550 nm (konv.)	1,46	2,3	1,63	1,9
Schmelzpunkt [°C]	1713	1775	2046	2340
T [°C] bei 10 <sup>-2</sup> mbar Dampfdruck	2000	2000	2050	2130

**Tabelle 6.1:** Brechungsindex, Schmelzpunkt und mit einem Dampfdruck von 10<sup>-2</sup> mbar korrespondierende Temperatur der in den Materialgemischen betrachteten Oxide [30].

Filter bezeichnet und gegenwärtig aufgrund ihrer vielfältigen Einsatzmöglichkeiten intensiv erforscht [197, 220–222]. Andererseits bietet der Einsatz von Materialgemischen eine Möglichkeit, neben den optischen Eigenschaften die Mikrostruktur, die Dichte, den Stress sowie die mechanische und thermische Stabilität der dünnen Schichten gezielt zu beeinflussen. Hierbei wurden unter anderem die oxidischen Gemische TiO<sub>2</sub>:La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sowie ZrO<sub>2</sub>:TiO<sub>2</sub> schon frühzeitig untersucht und kommen bereits kommerziell zum Einsatz [223, 224]. Weiterhin wird mit Beimengungen von Quarz zu hochbrechenden Oxiden experimentiert, beispielsweise in den Kombinationen TiO<sub>2</sub>:SiO<sub>2</sub> [225, 226] und ZrO<sub>2</sub>:SiO<sub>2</sub> [227]. Mittels des Hinzufügens von von SiO<sub>2</sub>-Anteilen zu hochbrechenden Oxiden konnten eine gesteigerte Temperaturbeständigkeit der Schichten [219], wie sie zum Beispiel in der Beleuchtungstechnik gefordert wird, sowie eine Veränderung der Absorptionscharakteristik (Verschiebung der Bandkante zu kürzeren Wellenlängen) [228] demonstriert werden. Ausgehend von TiO<sub>2</sub>-Beimengungen zu Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Schichten konnte zudem das „thermal noise“ in Interferometern für den Einsatz in Gravitationswellendetektoren entscheidend reduziert werden [229]. Aber auch Schichten aus einem Gemisch von oxidischen und fluoridischen Materialien konnten erfolgreich realisiert werden, z. B. TiO<sub>2</sub>:CaF<sub>2</sub> [230, 231].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei unterschiedliche oxidische Materialgemische in Hinblick auf ihren Einsatz im IAD-Prozess qualifiziert: SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sowie TiO<sub>2</sub>:Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In Bezug auf die beiden Gemische mit dem Oxid des Lanthanoids Dysprosium zeigte sich jedoch sehr früh eine spezifische Problematik, die diese Gemische für einen Einsatz in den angestrebten stabilen Prozessen als ungeeignet erscheinen ließ. Aus der geforderten Konstanz des Brechungsindex der aufwachsenden Schichten folgt die Notwendigkeit eines konstanten Mischungsverhältnisses im Tiegel des Verdampfers. In den Einzelschichtexperimenten zeigten die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und TiO<sub>2</sub>:Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten jedoch einen Brechungsindex, der mit dem Alter des Tiegels und damit mit der kontinuierlichen Anreicherung einer der beiden Komponenten skalierte. In beiden Fällen kam es zu einer Abnahme der Brechzahlen, so dass sich nach den in Tabelle 6.1 dargestellten Materialdaten im Fall von TiO<sub>2</sub>:Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> TiO<sub>2</sub> und beim Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Tiegel anreicherte. Aufgrund der komplexen Materialchemie in der Schmelze des Gemisches eignen sich die angegebenen Schmelzpunkte der reinen Oxide nur bedingt als Anhaltspunkte. Im IAD-Prozess lagen die Brechzahlen des Gemisches Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Bereich um 1,8, die des TiO<sub>2</sub>:Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> um 2,4.

Als drittes oxidisches Materialgemisch wurde die Kombination SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im IAD-Prozess untersucht, wobei dem Quarz Aluminiumoxidanteile im einstelligen Prozentbereich beigemischt wur-



**Abbildung 6.19:** Oberfläche eines  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegels nach erfolgter Verdampfung (Verschiebung des Mischungsverhältnisses durch fraktionierte Verdampfung).

den. Entsprechende Gemische sind als Beschichtungsmaterialien kommerziell erhältlich und werden im geringen Umfang vornehmlich in der Beschichtung von Kunststoffen, beispielsweise im Konsumgüterbereich für Brillenentspiegelungen, eingesetzt. In dieser Anwendung soll das Materialgemisch zu einer gesteigerten Umweltresistenz führen, von der in der Literatur berichtet wird [232–234].

In Rahmen der durchgeführten Experimente konnten für den Einsatz von  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  in der Präzisionsoptik keine entscheidenden Vorteile aufgezeigt werden. Als problematisch erwies sich wiederum eine fraktionierte Verdampfung, die zu einer Verschiebung des Mischungsverhältnisses im Tiegel des Verdampfers und damit zu einem inhomogenen Schichtwachstum führt. Da die beiden Ausgangsmaterialien im Tiegel nicht vollständig einschmelzen, findet der Prozess der Anreicherung einer Komponente an der Tiegeloberfläche statt. Hierbei wurde die Ausbildung einer netzartigen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anreicherung beobachtet, die in Abbildung 6.19 dokumentiert ist. Dieser Effekt führt mit zunehmenden Alter des Tiegels zu einem leichten Anstieg der Brechzahl der aufwachsenden Schichten (vergl. Tab. 6.1). Dispersionskurven von  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  aus dem IAD-Prozess mit der Ionenquelle CC-105 werden in Abschnitt 6.4 im Vergleich mit Daten von reinen  $\text{SiO}_2$ -Schichten dargestellt.

### 6.3 Fluoridische Materialien

Entsprechend des thematischen Schwerpunktes dieser Arbeit, der Beschichtung von Optiken für den NIR-/MIR-Spektralbereich sowie für ausgewählte Anwendungen im sichtbaren Spektralbereich, wird auf den UV-/VUV-Spektralbereich nur in geringem Umfang eingegangen. In dem vorliegenden Abschnitt wird ein Überblick über die spezifischen Problemfelder gegeben, die sich bei dem Einsatz von fluoridischen Beschichtungsmaterialien in ionengestützten Beschichtungsprozessen ergeben. Weiterhin werden die Ergebnisse experimenteller Arbeiten zu einem neuartigen Prozesskonzept dargestellt.

Die bisher betrachteten Oxide stellen für den auf Sauerstoffionen basierenden IAD-Prozess eine ideale Materialklasse dar, im UV-/VUV-Spektralbereich sind sie aufgrund der Lage ihrer Ab-

sorptionskanten jedoch nur sehr begrenzt einsetzbar. Für die wichtige Wellenlänge von 193 nm (ArF-Excimerlaser) eignet sich noch eingeschränkt die Kombination SiO<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, die in IAD-Prozessen erfolgreich realisiert wurde, wobei sich die Absorption der nahen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bandkante bereits bemerkbar macht [235, 236]. Zudem erfordert in diesem Fall die Herstellung von Laserspiegeln aufgrund des geringen Brechzahlkontrastes (vergl. Tab. 6.1) eine hohe Schichtanzahl. Für die Wellenlänge von 248 nm des KrF-Excimerlasers steht zusätzlich das im IAD-Prozess verwendbare Oxid HfO<sub>2</sub> mit einer Brechzahl im Bereich von 2,3 (Wellenlänge: 248 nm) zur Verfügung [237, 238]. Dagegen können für die Wellenlänge von 157 nm des F<sub>2</sub>-Excimerlasers, der zunehmend in Lithographieanwendungen seinen Einsatz findet, keine oxidischen Wechselschichtsysteme mehr eingesetzt werden.

Als relevante Schichtmaterialien für den Einsatz im DUV-/ VUV-Spektralbereich stehen für Wellenlängen unterhalb von 193 nm nur noch Metallfluoride zur Verfügung, wobei vornehmlich MgF<sub>2</sub> und LaF<sub>3</sub> verwendet werden. Fluoridische Schichtsysteme für den DUV-/ VUV-Spektralbereich werden gegenwärtig überwiegend in thermischen PVD-Prozessen aufgebracht, da der Einsatz von Ionenprozessen zum Abscheiden von Fluoriden eine Reihe von spezifischen Problemstellungen mit sich bringt. Zum einen bilden Fluoride Ionenkristalle, die sehr empfindlich gegenüber Defekten in Form von Fehlstellen (Farbzentren) sind, welche eine starke Absorption im betrachteten Spektralbereich zur Folge haben [239]. Zum anderen ist die bereits in Kapitel 2 vorgestellte Problematik des Preferential Sputtering bei der Ionenstützung von fluoridischen Schichtmaterialien besonders stark ausgeprägt. Hierbei entsteht in der Regel ein Fluordefizit in den aufwachsenden Schichten, wobei in dem betrachteten Spektralbereich bereits geringste Unterstöchiometrien zu einer deutlichen Erhöhung der Absorption führen. Des Weiteren resultiert aus dem Fluordefizit eine hohe chemische Reaktivität, die bei der Präsenz von Sauerstoff oder Wasser einen Sauerstoffeinbau in das Schichtgefüge zur Folge hat. Die entstehenden Oxide weisen einerseits ungünstigere Bandkanten im längerwelligen UV-Spektralbereich auf, andererseits bieten sie jedoch Vorteile bezüglich der mechanischen Stabilität und, wenn benötigt, ihrer erhöhten Brechzahl. In der Literatur finden sich einige Versuche, Fluoride in einem IAD-Prozess mit Argon- oder Sauerstoffionen zu stützen. Hierbei wurden vornehmlich MgF<sub>2</sub> [240–244] und LaF<sub>3</sub> [241, 245] aber auch eine Reihe weiterer Lanthanoidfluoride untersucht [246]. Zudem konnte in einer Arbeit der Vorteil des Einsatzes von Xe-Ionen gegenüber den Ar-Ionen demonstriert werden [247]. Insgesamt zeigte sich jedoch ein einheitliches Bild: Eine nachweisbare Steigerung der mechanischen Stabilität korrelierte stets mit einer deutlichen Zunahme der Absorptionsverluste.

Bei der Verwendung oxidischer Schichtmaterialien wird dem Preferential Sputtering erfolgreich mit einer reaktiven Stützung unter der Verwendung von Sauerstoff begegnet. Ein reaktiver Prozess für fluoridische Beschichtungen würde dementsprechend den Einsatz von Fluor erfordern, bei dem jedoch die zusätzlichen Problemfelder Korrosion und Arbeitssicherheit zu beachten sind. Mit entsprechenden Ansätzen konnten einige Erfolge auf der Basis reaktiver IAD-Prozesse mittels der Zufuhr von F<sub>2</sub> [248] und C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> (Freon) [249] sowie reaktiver IBS-Prozesse unter der Verwendung von F<sub>2</sub> [239, 248, 250] erzielt werden, die aber letztendlich die konventionellen Prozesskonzepte

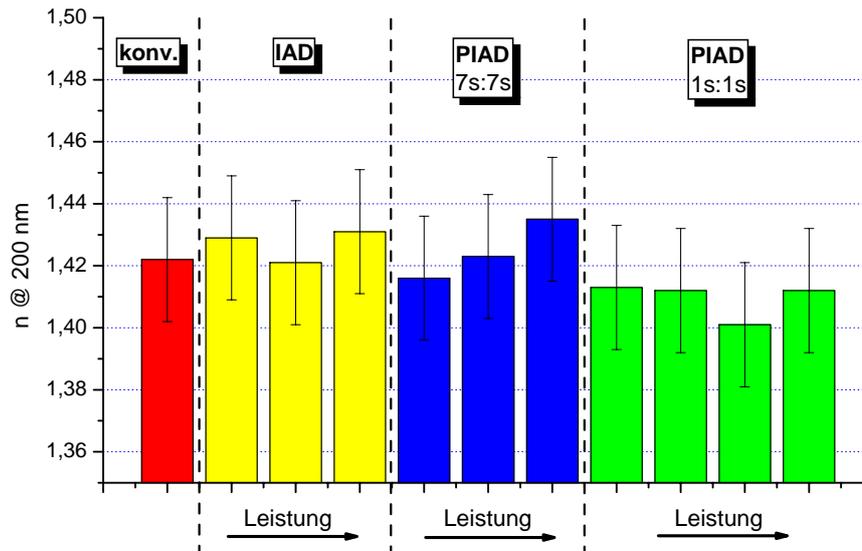
in der industriellen Produktion bisher nicht ersetzen konnten. Des Weiteren wurde in Japan ein Prozess des Magnetron-Sputterns von einem heißen Metallfluorid-Target (Keep Molecules Sputtering) entwickelt, der inzwischen für fluoridische Beschichtungen im Bereich der Konsumoptik eingesetzt wird [251].

### 6.3.1 Alternatives Prozesskonzept: gepulste Ionenbeaufschlagung („pulsed IAD“)

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das Potential eines alternativen IAD-Prozesskonzeptes für fluoridische Materialien evaluiert, wobei aus den oben beschriebenen Gründen von Experimenten zu einer reaktiven Prozessführung auf Fluorbasis abgesehen wurde. Zum Einsatz kam in diesem Fall eine End-Hall-Ionenquelle, die einen gepulsten Betrieb ermöglicht, indem der Kathodenheizstrom periodisch variiert wird (Modell ST 2000 der Firma SainTech Pty Ltd, Australien [252,253]). Das Entladungsnetzteil der Ionenquelle ist für einen maximalen Strom von 2 A bei einer maximalen Spannung von 300 V ausgelegt. Zum Zweck einer automatisierten Steuerung der Quelle wurde ein LabView-Programm realisiert, das unter anderem eine freie Wahl der Zeiten  $t_{\text{an}}$  (Quelle an) und  $t_{\text{aus}}$  (Quelle aus) ermöglicht, um eine maximale Flexibilität des Pulsbetriebes zu gewährleisten. Als experimentelle Basis der Untersuchungen diente eine Balzers BAK600 Beschichtungsanlage, die mit einer Kryopumpe ausgestattet ist.

### 6.3.2 $\text{MgF}_2$

Einzelschichten aus dem Material  $\text{MgF}_2$  wurden in den Prozessvarianten IAD, pulsed IAD (PIAD) und konventionell thermisch mit einer optischen Schichtdicke von  $6 \frac{\lambda}{4}$  bei der Wellenlänge 193 nm auf Calciumfluorid-, Saphir- und Quarzsubstrate aufgebracht. Die Beschichtungen erfolgten ohne eine zusätzliche Aufheizung der Substrate, und die elektrische Leistung der Ionenquelle (Entladung) lag für IAD im Bereich 50 W bis 190 W, für PIAD (mittlere Leistung) im Bereich 80 W bis 140 W ( $t_{\text{an}} : t_{\text{aus}} = 7 \text{ s} : 7 \text{ s}$ ) beziehungsweise 70 W bis 100 W ( $t_{\text{an}} : t_{\text{aus}} = 1 \text{ s} : 1 \text{ s}$ ). Abbildung 6.20 zeigt die spektralphotometrisch ermittelten Brechungsindizes der  $\text{MgF}_2$ -Schichten bei einer Wellenlänge von 200 nm, wobei die Fehlerbalken eine aus der Abschätzung der Messfehler resultierende Schwankung von  $\pm 0,02$  repräsentieren. Im Rahmen der Messgenauigkeit ergibt sich kein signifikanter Unterschied zwischen den gestützten und ungestützten Schichten, jedoch ist bei der Interpretation dieses Resultates zu beachten, dass der Brechungsindex von Wasser bei der Wellenlänge 200 nm im Bereich von 1,42 liegt [199]. Folglich ist die spektralphotometrische Messung wenig geeignet, eine poröse Mikrostruktur nachzuweisen, wenn diese mit adsorbiertem Wasser gefüllt ist. Brechzahlen von  $\text{MgF}_2$ -Schichten aus konventionellen thermischen Prozessen mit einer Substratheizung liegen für die Wellenlänge von 200 nm im Allgemeinen im Bereich zwischen 1,42 und 1,43 [254]. In Abbildung 6.21 sind spektralphotometrisch bestimmte Extinktionskoeffizienten der  $\text{MgF}_2$ -Schichten für die Wellenlänge 200 nm dargestellt (Fehlerbalken:  $\pm 3 \cdot 10^{-4}$ , Abschätzung der Messfehler). Die geringsten Verluste zeigen sich erwartungsgemäß für Schichten aus dem



**Abbildung 6.20:** Brechungsindizes von  $\text{MgF}_2$ -Einzelschichten mit der optischen Schichtdicke von  $6 \frac{\lambda}{4}$  (bei  $\lambda = 193 \text{ nm}$ ) aus unterschiedlichen Prozessvarianten.

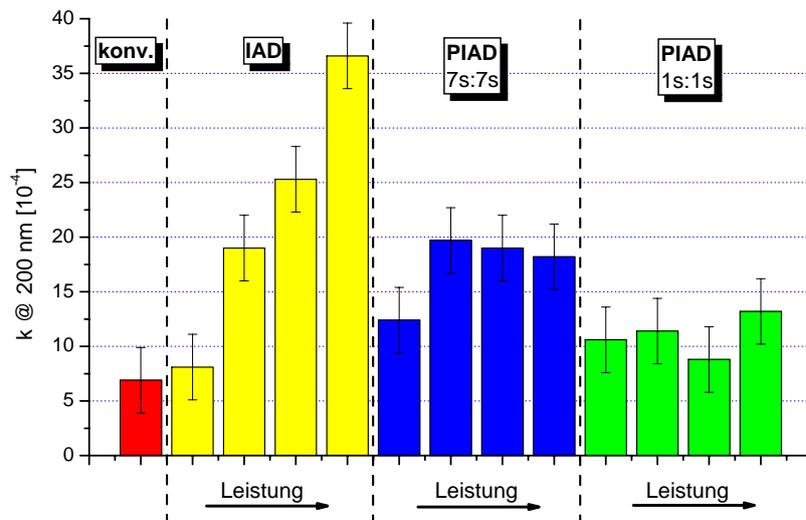
konventionellen Prozess, die höchsten für die IAD-Schichten und die der PIAD-Schichten liegen im mittleren Wertebereich.

Den positiven Einfluss der Ionenstützung auf die mechanische Stabilität der  $\text{MgF}_2$ -Schichten dokumentiert Abbildung 6.22, welche die Ergebnisse der Prall-Verschleißtests (vergl. Abschn. 4.2.7.1) zeigt. Die stärkste Schädigung ergibt sich für die Schicht aus dem konventionellen Prozess, demgegenüber weisen sowohl die IAD- als auch die PIAD-Schicht (beide 80 V, 1 A) eine signifikante Zunahme der mechanischen Stabilität auf. Zu bemerken ist, dass die IAD- und die PIAD-Schicht annähernd vergleichbare Messwerte liefern, obwohl bei der PIAD-Schicht die 1 : 1 Taktung zu einer Halbierung der mittleren Leistung (40 W statt 80 W) führt.

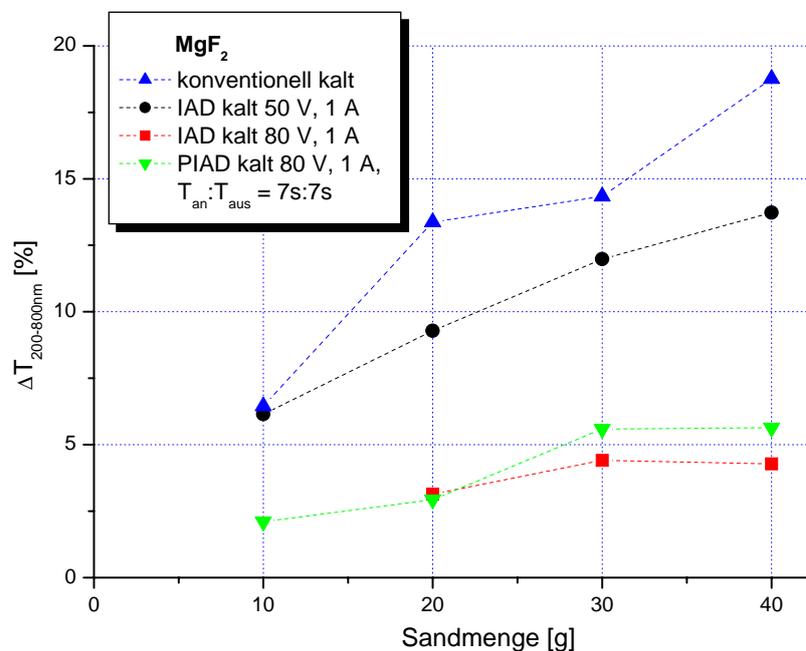
Somit konnte das Potential des PIAD-Prozesses für eine Ionenstützung fluoridischer Schichtmaterialien aufgezeigt werden, wobei insgesamt eine Abwägung der tolerablen optischen Verluste gegenüber der benötigten mechanischen Stabilität erfolgen muss. In Hinblick auf weiterführende Experimente sollte der Einsatz eines reaktiven Fluor-Prozesses in Betracht gezogen werden und zudem die Kontamination durch Material aus der Ionenquelle minimiert werden. Erste Untersuchungen an der verwendeten gepulsten Ionenquelle ergaben Kontaminationsraten, die für die betrachteten Entladungsleistungen mit einer Transmissionsabnahme zwischen ca. 0,1 % und ca. 0,9 % pro Minute korrelieren (gemittelt über den Wellenlängenbereich von 170 nm - 210 nm).

### 6.3.3 $\text{LaF}_3$

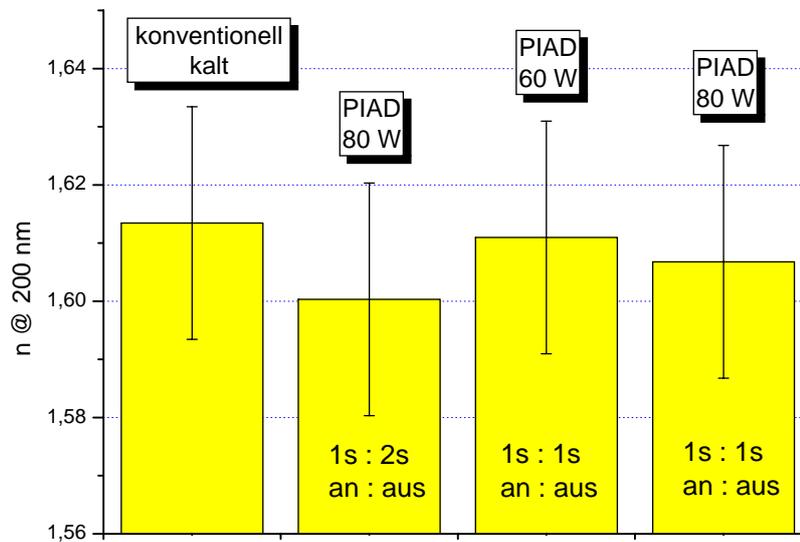
Zu einer abschließenden Vervollständigung der PIAD-Ergebnisse werden im Folgenden die optischen Eigenschaften der realisierten  $\text{LaF}_3$ -Einzelschichten angegeben. Abbildung 6.23 zeigt die Brechungsindizes von  $\text{LaF}_3$ -Schichten aus unterschiedlichen Prozessvarianten, deren optische Dicke  $6 \frac{\lambda}{4}$  bei einer Wellenlänge von 193 nm beträgt. Im Rahmen der Messgenauigkeit und der



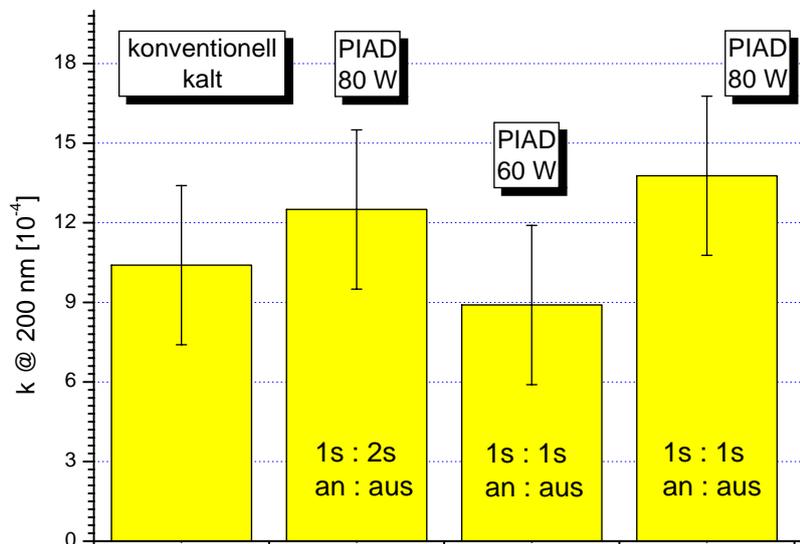
**Abbildung 6.21:** Extinktionskoeffizienten von  $\text{MgF}_2$ -Einzelschichten mit der optischen Schichtdicke von  $6 \frac{\lambda}{4}$  (bei  $\lambda = 193 \text{ nm}$ ) aus unterschiedlichen Prozessvarianten.



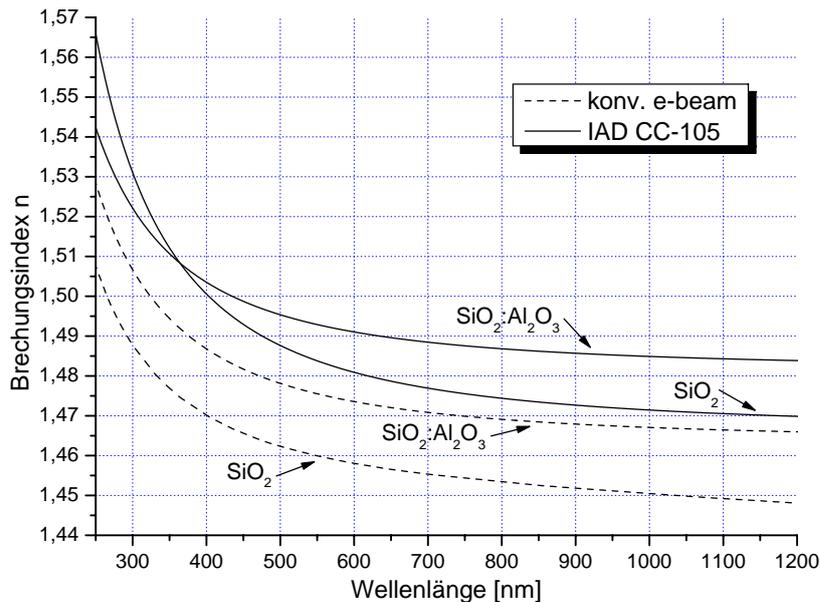
**Abbildung 6.22:** Ergebnisse des Prall-Verschleißtests an  $\text{MgF}_2$ -Einzelschichten mit der optischen Schichtdicke von  $6 \frac{\lambda}{4}$  (bei  $\lambda = 193 \text{ nm}$ ) aus unterschiedlichen Prozessvarianten.



**Abbildung 6.23:** Brechungsindizes von LaF<sub>3</sub>-Einzelschichten mit der optischen Schichtdicke von  $6 \frac{\lambda}{4}$  (bei  $\lambda = 193$  nm) aus unterschiedlichen Prozessvarianten.



**Abbildung 6.24:** Spektralphotometrisch bestimmte Extinktionskoeffizienten von LaF<sub>3</sub>-Einzelschichten mit der optischen Schichtdicke von  $6 \frac{\lambda}{4}$  (bei  $\lambda = 193$  nm) aus unterschiedlichen Prozessvarianten.



**Abbildung 6.25:** Vergleich der Dispersionskurven für Schichten aus dem IAD-Prozess sowie aus einem konventionellen e-beam PVD-Prozess: niedrigbrechende Materialien.

verwendeten Ionenquellenparameter kann bei diesem Material kein signifikanter Einfluss der Ionenstützung auf den Brechungsindex festgestellt werden. In Hinblick auf die optischen Verluste der LaF<sub>3</sub>-Schichten ist eine vergleichbare Aussage zu treffen, was durch die in Abbildung 6.24 dargestellten Extinktionskoeffizienten für die Wellenlänge von 200 nm verdeutlicht wird.

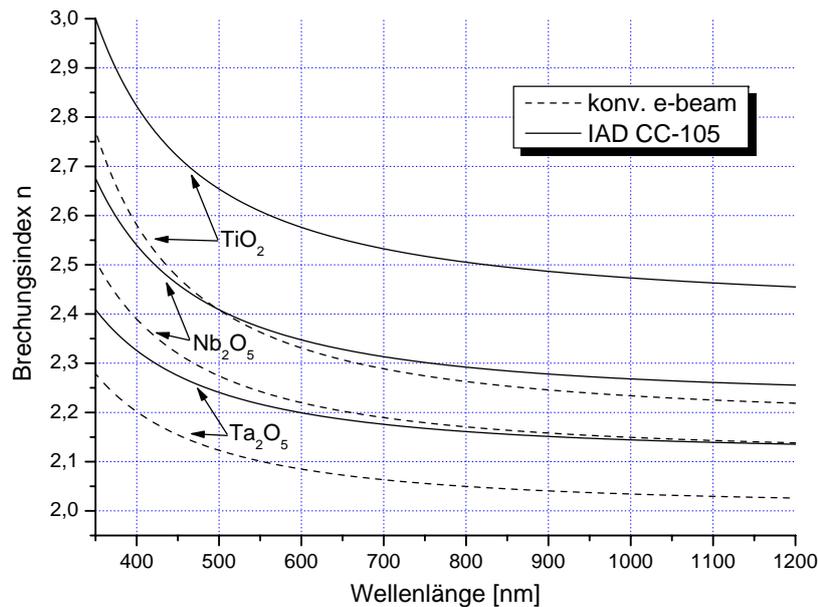
## 6.4 Vergleich der Beschichtungsmaterialien

In den vorhergehenden Abschnitten wurden materialspezifische Aspekte der verwendeten Beschichtungsmaterialien betrachtet. Demgegenüber werden im Folgenden sowohl die optischen als auch die mechanischen Eigenschaften der oxidischen Materialien vergleichend dargestellt.

### 6.4.1 Optische Eigenschaften

Unter dem Gesichtspunkt der optischen Eigenschaften erfolgt zunächst ein prozessübergreifender Vergleich der Dispersionsdaten der oxidischen Beschichtungsmaterialien. In Abbildung 6.25 sind Dispersionskurven des Materials SiO<sub>2</sub> und des Materialgemisches SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (vergl. Abschn. 6.2.5) dargestellt. Diese Gegenüberstellung zeigt jeweils die Brechzahlen für einen konventionellen thermischen Verdampfungsprozess sowie für den auf der CC-105 basierenden IAD-Prozess. Für die Wellenlänge von 500 nm erhöht sich der SiO<sub>2</sub>-Brechungsindex als Folge der Ionenstützung von  $\approx 1,462$  auf  $\approx 1,488$ . Aufgrund des Aluminiumoxidanteils liegen die Brechzahlen des Materialgemisches höher:  $\approx 1,478$  für den konventionellen und  $\approx 1,495$  für den IAD-Prozess.

## 6.4. VERGLEICH DER BESCHICHTUNGSMATERIALIEN

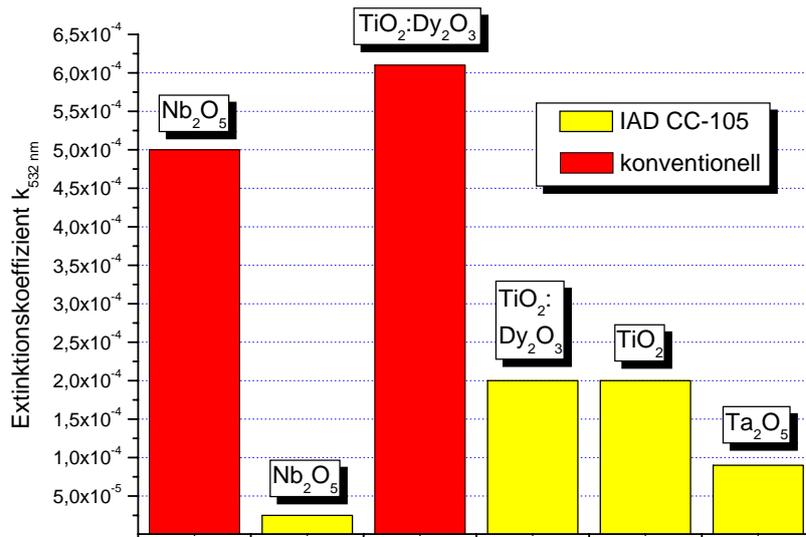


**Abbildung 6.26:** Vergleich der Dispersionskurven für Schichten aus dem IAD-Prozess sowie aus einem konventionellen e-beam PVD-Prozess: hochbrechende Materialien.

Einen Vergleich der untersuchten hochbrechenden oxidischen Materialien zeigt Abbildung 6.26, welche wiederum die Dispersionskurven für Schichten aus dem IAD-Prozess sowie aus einem konventionellen e-beam PVD-Prozess darstellt. Hierbei ordnet sich der Brechungsindex des Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zwischen dem des Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und dem des TiO<sub>2</sub> ein. Die Brechzahlen ungestützter Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Schichten liegen in der Größenordnung der Werte von gestützten Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Schichten, die von gestützten Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Schichten im Bereich der Brechzahlen von ungestützten TiO<sub>2</sub>-Schichten. Den höchsten Brechungsindex weist Titandioxid aus dem IAD-Prozess auf, wobei bei der Wellenlänge von 500 nm Werte von über 2,6 erreicht werden (Anteile von Rutil<sup>1</sup>).

In der Praxis erweisen sich hohe Brechzahlkontraste bei dem Design von Interferenzschichtsystemen als äußerst vorteilhaft. So lassen sich mit einem höheren Brechzahlkontrast beispielsweise steilere Kantenfilter realisieren oder Laserspiegel mit einer geringeren Schichtanzahl fertigen. Eine reduzierte Schichtanzahl und die mit steigendem Brechungsindex abnehmende physikalische Schichtdicke bei konstanter optischer Schichtdicke führen zu einer niedrigeren Gesamtschichtdicke der Systeme und damit neben den ökonomischen Vorteilen (Zeit- und Materialersparnis) zu positiven Effekten in Hinblick auf die Haftung, mechanische Spannungen und die Oberflächenrauigkeit. Als Beispiel soll an dieser Stelle ein Laserspiegel für die Wellenlänge von 1064 nm dienen, der eine Reflektivität von  $\geq 99,95\%$  aufweist. Im beispielhaften konventionellen Prozess werden hierzu mit der Kombination Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ SiO<sub>2</sub> 23 Schichten ( $d_{\text{phys}} \approx 3,54 \mu\text{m}$ ), mit Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ SiO<sub>2</sub> 21 Schichten ( $d_{\text{phys}} \approx 3,20 \mu\text{m}$ ) und mit TiO<sub>2</sub>/ SiO<sub>2</sub> 19 Schichten ( $d_{\text{phys}} \approx 2,83 \mu\text{m}$ ) benötigt. Dagegen werden ausgehend von den vorgestellten IAD-Dispersionsdaten mit der Materialpaarung

<sup>1</sup>Eine exemplarische XRD-Messung ergab, dass die gezeigte Dispersionskurve mit einem Rutilanteil in der kristallinen Phase von ca. 35,5 % korreliert (ca. 64,5 % Anatas).

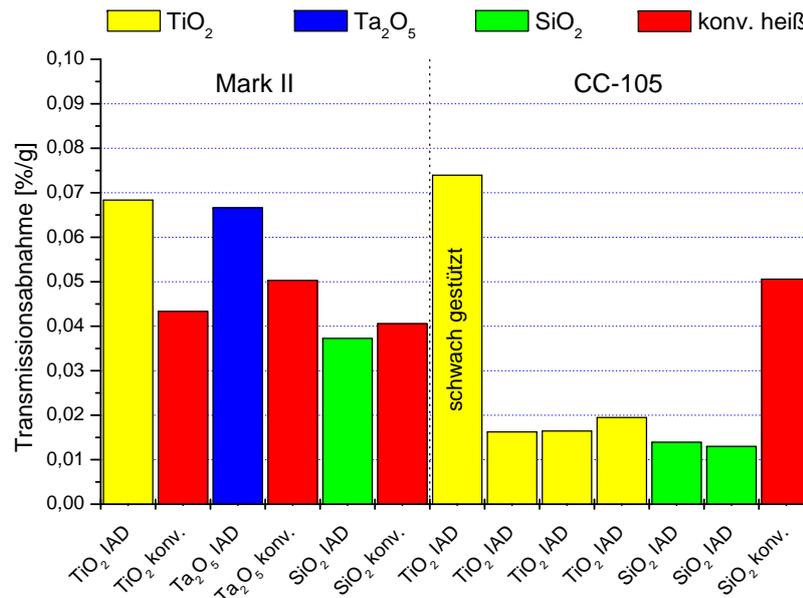


**Abbildung 6.27:** Materialvergleich, laserkalorimetrische Absorptionsmessung bei einer Wellenlänge von 532 nm (Extinktionskoeffizient  $k$ ). Einzelschichten, Schichtdicken ca. (von links nach rechts): 600 nm, 450 nm, 470 nm, 450 nm, 820 nm, 950 nm.

$\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  23 Schichten ( $d_{\text{phys}} \approx 3,48 \mu\text{m}$ ), mit  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  19 Schichten ( $d_{\text{phys}} \approx 2,80 \mu\text{m}$ ) und mit  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  17 Schichten ( $d_{\text{phys}} \approx 2,41 \mu\text{m}$ ) benötigt. Somit liegt die durch den Einsatz der Ionenstützung erzielte Ersparnis an Schichtdicke im Fall von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  bei ca. 13 %, im Fall von  $\text{TiO}_2$  bei ca. 15 %. Innerhalb des IAD-Prozesses führt im vorgestellten Beispiel eine Ersetzung von  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  durch  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  bzw.  $\text{TiO}_2$  zu einer Ersparnis von ca. 19 % bzw. 31 %. Ein weiteres, konkretes Beispiel für den Vorteil hoher Brechzahlkontraste findet sich in Form eines spektral breitbandigen Umlenkens für Femtosekundenlaser in Abschnitt 7.1 der vorliegenden Arbeit.

Einen Überblick über die Absorptionsverluste der unterschiedlichen Materialien bietet Abbildung 6.27 anhand von Ergebnissen laserkalorimetrischer Messungen. Dargestellt ist der Extinktionskoeffizient  $k$  für die Wellenlänge 532 nm, wobei das Material  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  die geringsten Absorptionswerte aufweist – wenn es in einem IAD-Prozess aufgebracht wird. In einem konventionellen e-beam-Prozess aufgedampft, zeigt  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  dagegen deutlich höhere optische Verluste. Bei den Schichten aus dem IAD-Prozess liegen die erzielten Extinktionskoeffizienten für  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  unter  $5 \cdot 10^{-5}$ , für  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  unter  $1 \cdot 10^{-4}$  und für  $\text{TiO}_2$  bei ca.  $2 \cdot 10^{-4}$ .

Zusammenfassend ist zu bemerken, dass mit dem Niobpentoxid im IAD-Prozess ein vielversprechendes hochbrechendes Alternativmaterial zu dem aufgrund seiner konkurrierenden Modifikationen zu Inhomogenitäten neigenden Titandioxid qualifiziert werden konnte. Neben dem hohen Brechungsindex und den geringsten Absorptionsverlusten weist das Material zudem ein sehr gutes Einschmelzverhalten im Tiegel des Elektronenstrahlverdampfers sowie eine ausgezeichnete Verdampfbarkeit auf – bei Raten von bis zu  $0,4 \frac{\text{nm}}{\text{s}}$ .



**Abbildung 6.28:** Mechanische Stabilität im Vergleich, Ergebnisse des Prall-Verschleißtests (Schichtdicken der Einzelschichten ca. 300 nm).

### 6.4.2 Mechanische Eigenschaften

Zu einer vergleichenden Beurteilung der mechanischen Stabilität wurde die experimentelle Methode des Prall-Verschleißtests eingesetzt, deren Optimierung bereits in Kapitel 4 beschrieben wurde. Die Ergebnisse der nach der in Abschnitt 4.2.7.1 eingeführten Steigungsmethode ausgewerteten Experimente an Einzelschichten, welche mit unterschiedlichen Beschichtungsverfahren aufgebracht wurden, sind in Abbildung 6.28 dargestellt.

In den vorgestellten Messungen werden Proben aus ionengestützten Prozessen und aus konventionellen Verdampfungsprozessen verglichen. Die Grafik 6.28 ist unterteilt in Beschichtungen, die konventionell und mit der Ionenquelle Mark II (Produkt der Fa. Veeco Instruments) [91, 255–259] hergestellt wurden (linke Seite), sowie in im Rahmen dieser Arbeit produzierte konventionelle und mit der Ionenquelle CC-105 gestützte Einzelschichten (rechte Seite). Dargestellt ist die über den Wellenlängenbereich von 400 nm bis 600 nm gemittelte Abnahme der Transmission pro g Sand. Bei den konventionellen SiO<sub>2</sub>-Schichten zeigt sich eine gute Übereinstimmung. Die ionengestützten Beschichtungen unterscheiden sich hingegen deutlich. Die Stützung der Ionenquelle Mark II liefert in einem ungeheizten Prozess für TiO<sub>2</sub> und Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> schlechtere Werte als der konventionelle heiße Prozess. Das Ergebnis des mit der Mark II gestützten SiO<sub>2</sub> zeigt einen kleinen Vorteil gegenüber der konventionell aufgedampften Schicht. Die stärkere Ionenstützung der in dieser Arbeit verwendeten Quelle CC-105 führt zu einer höheren mechanischen Beständigkeit der Schichten: Sowohl für TiO<sub>2</sub> als auch für SiO<sub>2</sub> konnten im Vergleich die besten Werte erzielt werden. In den Messergebnissen zeigt sich demnach eine Überlegenheit der Schichten aus dem CC-105-IAD-Prozess sowohl gegenüber den konventionellen als auch gegenüber den durch die Mark II gestützten Schichten.

# 7 Schichtsysteme

Den thematischen Abschluss der vorliegenden Arbeit bilden konsequenterweise Ergebnisse von Untersuchungen zu anwendungsnahen Mehrschichtsystemen. Diese können als ideale Synthese der in den vorherigen Kapiteln präsentierten Resultate gesehen werden: Ein stabiler IAD-Prozess, der keine signifikante Vakuum-Luft-Shift aufweist, stellt sich in Kombination mit dem optisch breitbandigen in situ Monitorsystem bei der Entwicklung und Herstellung der gewünschten Schichtsysteme als ideal dar. Es wird eine hohe Prozessstabilität bei einer guten Reproduzierbarkeit erreicht, so dass auch neue, komplexe Designs ohne Testbeschichtung zuverlässig realisiert werden können. Unter dem experimentellen Gesichtspunkt sind bei den Schichtsystemen Interface-Effekte zu berücksichtigen, die in den bisherigen Einzelschichtuntersuchungen nicht zum Tragen kamen.

Die erhaltenen Ergebnisse werden nach den Zielformulierungen, komplexe Schichtsysteme mit verbesserten Eigenschaften zu realisieren und deren industrielle Umsetzbarkeit zu demonstrieren, bewertet. Zugleich werden wichtige Kriterien sowohl für die Prozess- als auch für die Designentwicklung extrahiert.

Zunächst werden in Abschnitt 7.1 exemplarische Beispiele für erfolgreich realisierte Schichtsysteme vorgestellt, deren Anwendungen im sichtbaren Spektralbereich (380 nm - 780 nm) liegen.

Der thematische Schwerpunkt der Arbeiten lag jedoch in der Entwicklung von Schichtsystemen für den Übergangsbereich zwischen dem nahen und mittleren infraroten (NIR: Wellenlänge bis 3  $\mu\text{m}$ , MIR: Wellenlänge ab 3  $\mu\text{m}$  [260]) Spektralbereich. Diesem Themenkomplex widmet sich abschließend der Abschnitt 7.2.

## 7.1 Schichtsysteme für den sichtbaren und nahen infraroten Spektralbereich

Im Zentrum der Untersuchungen an anspruchsvollen Schichtsystemen für den sichtbaren Spektralbereich (VIS-Bereich) stehen zunächst Arbeiten zu breitbandigen Antireflexbeschichtungen. Obwohl die Entwicklung von Antireflexbeschichtungen eine lange Historie aufweisen kann, muss sie sich immer neuen Herausforderungen stellen. Ein prominentes Beispiel ist die Entspiegelung von Fenstern für die Internationale Raumstation ISS, die mittels eines IAD-Prozesses erfolgte<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup>Aufgrund der großen Substrate mit einem Durchmesser von ca. 74 cm mussten zwei Ionenquellen in einer Beschichtungsanlage eingesetzt werden [261]. Als Design wurden fünf Schichten gewählt, von denen die äußerste als ITO-Schicht (Indiumzinnoxid) den Wärmeschutz sicherstellt [262].

Im Folgenden wird sowohl auf Fragestellungen der Designentwicklung für Antireflexbeschichtungen als auch auf Aspekte der Herstellung dieser komplexen nicht- $\frac{\lambda}{4}$ -Schichtsysteme mit Schichtdicken unter 10 nm im IAD-Prozess eingegangen.

### 7.1.1 Breitband-Antireflexbeschichtungen

Breitbandige Antireflexbeschichtungen, die den gesamten sichtbaren Spektralbereich von ca. 400 bis 700 nm abdecken, finden ihre Anwendung sowohl in der Präzisionsoptik als auch in der Konsumoptik. Als Beispiele sind hier Vergütungen für Teleskope, Mikroskope, hochwertige Photoobjektive, ophthalmologische Produkte sowie für die Messtechnik zu nennen [75]. Ein Beschichtungsprozess, der ohne eine Aufheizung der Substrate auskommt, bietet neben den ökonomischen Vorteilen einer Zeit- und Energieersparnis die Möglichkeit der Beschichtung von temperaturempfindlichen Kunststoffen [263] oder komplexen optischen bzw. optoelektronischen Baugruppen [204,264]. In diesen thematischen Rahmen gliedert sich die Zielstellung der Entwicklung eines optimierten kalten Beschichtungsprozesses zur Herstellung von Breitbandantireflexbeschichtungen (BBAR) für den sichtbaren Spektralbereich ein. Neben den Material- und Parameterstudien wurde parallel mit der Entwicklung von geeigneten BBAR-Designs begonnen, wobei die Ergebnisse der praktischen Arbeiten in die Designbetrachtungen eingeflossen sind.

In der industriellen Fertigung haben sich die in dieser Arbeit betrachteten Antireflexbeschichtungen auf Interferenzbasis, die in PVD-Prozessen auf die Substrate aufgebracht werden, für die beschriebenen Anwendungen zwischenzeitlich durchgesetzt. Prinzipiell existieren jedoch weitere Möglichkeiten, eine Antireflexwirkung physikalisch und technisch zu realisieren. Einerseits wird im Segment einer einfachen aber großflächigen und äußerst kostengünstigen Entspiegelung von Glasflächen, beispielsweise für Bilderrahmen, standardmäßig ein Ätzprozess eingesetzt, der zu einer porösen Grenzschicht führt. Dieser Effekt wurde bereits 1817 von J. Fraunhofer erwähnt [265] und 1904 von H. D. Taylor zum Patent angemeldet [266]. Aktuelle Forschungsarbeiten beziehen sich auf die Realisierung von Nanostrukturen, die eine ideale Impedanzanpassung zwischen dem verwendeten Material und dem Umgebungsmedium (Luft) ermöglichen sollen, und der natürlichen Struktur des Mottenauges nachempfunden sind. Mit Verfahren wie dem Elektronenstrahlschreiben oder Nanoimprinttechniken konnten beispielsweise auf Siliziumsubstraten für Solarzellenanwendungen Strukturen mit Perioden von 200 nm erzeugt werden, deren Restreflektivität in einem breiten Spektralbereich von 200 nm bis 1,1  $\mu\text{m}$  bei einer geringen Winkelabhängigkeit unter 4 % liegt (die Reflektivität des Siliziums ohne Struktur liegt im Bereich von 40 %) [267,268]. Weiterhin konnten Erfolge in der Herstellung reflexmindernder Strukturen mittels des Plasmaätzens von transparenten Polymeren erzielt werden [269].

#### 7.1.1.1 Designentwicklung und Designstabilität

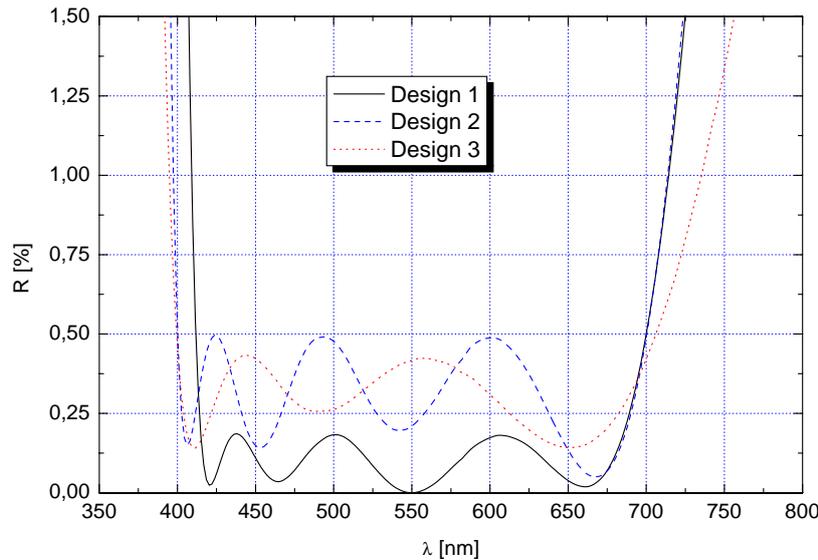
Der Einsatz von Interferenzschichtsystemen als Methode zu einer breitbandigen Entspiegelung hat bereits eine lange Historie. Schon im Jahr 1940 wurden diese Technik sowie eine erste De-

signmethode von W. Geffcken zum Patent angemeldet [270]. Ausgehend von diesen Anfängen wurden bis heute eine Vielzahl an theoretischen und experimentellen Arbeiten durchgeführt, die sich den unterschiedlichsten Designmethoden und -typen widmeten. Quasi optimale Lösungen für Antireflexdesigns liefern inhomogene Schichtsysteme, sogenannte Rugate-Filter, die einen kontinuierlichen Brechwertverlauf über die Dicke des Systems aufweisen, und damit die geforderte Impedanzanpassung zwischen Optik und Umgebung erzielen [271, 272]. Dieser physikalische Zusammenhang zwischen dem spektralen Verhalten einerseits und dem Brechwertverlauf des Schichtsystems andererseits führte zu der Entwicklung einer angepassten Fourier-Transformations-Designmethode, welche auf eine Vielzahl an designspezifischen Fragestellungen angewendet werden kann [273–275]. In Hinblick auf die technische Realisierbarkeit wurden im Folgenden numerische Methoden entwickelt, um die inhomogenen Designs mit kontinuierlichem Brechwertverlauf in diskrete Designs umzusetzen, die vorzugsweise auf zwei Schichtmaterialien basieren. Ihre Anwendung in kommerziellen Design-Softwarelösungen fanden hierbei beispielsweise der „needle“-Algorithmus [276, 277] und die Methode des sogenannten „quadratic programming“ [278].

Ausgehend von den numerischen Methoden zur Designentwicklung, wie den Fourier- oder Needle-Algorithmen, zeigte sich oft eine systematische zyklische Abhängigkeit der Restreflektivität als Funktion der verwendeten Schichtanzahl bzw. Gesamtschichtdicke des Designs. Dieser Effekt wird in der Literatur als multicycle-Design beschrieben und kann zur gezielten Designoptimierung interpretiert und ausgenutzt werden [279]. Umgekehrt lassen vorliegende Transmissions- oder Reflexionsspektren unbekannter Breitbandentspiegelungen auf Basis des spektralen Verhaltens im AR-Bereich Rückschlüsse auf die Anzahl der Zyklen im Design zu [280]. Die resultierenden Designs weisen im Allgemeinen jedoch bei mehreren Zyklen bis zu 30 Schichten mit Gesamtschichtdicken von einigen Mikrometern auf. Die hohe Schichtanzahl und mit ihr die Gesamtdicke des Systems resultieren zudem aus dem zugrunde liegenden Prinzip, dass sich Limitierungen in den verfügbaren Brechwerten durch so genannte „äquivalente Schichten“ ersetzen lassen [279, 281, 282]. Zusammengefasst lassen sich empirische Aussagen über die Abhängigkeiten der erzielbaren mittleren Restreflektivität in Abhängigkeit von der spektralen Bandbreite (Verhältnis der höchsten Frequenz zur niedrigsten Frequenz bzw. der längsten Wellenlänge zur kürzesten Wellenlänge) der Entspiegelung angeben. Als Parameter wurden hierbei die optische Gesamtschichtdicke, die Brechwertdifferenz zwischen dem höchsten und dem niedrigsten Brechungsindex sowie als zusätzliche Variable der Brechungsindex der letzten Schicht (an das Umgebungsmedium angrenzend) untersucht [283, 284].

Für die vorliegende Arbeit standen bei der theoretischen Designentwicklung folgende Punkte im Vordergrund:

- Eine Minimierung der Restreflektivität, angestrebtes Ziel: eine mittlere Restreflektivität unter 0,5 % im sichtbaren Spektralbereich für eine beidseitig entspiegelte Optik.
- Eine Minimierung von Schichtanzahl, Materialanzahl und Gesamtdicke des Systems in Hin-



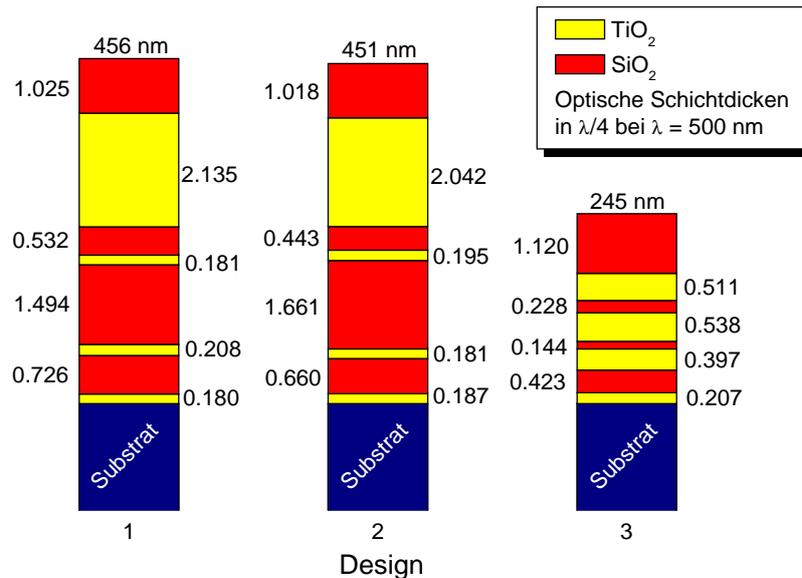
**Abbildung 7.1:** Theoretische Reflexionsspektren von Design 1 bis 3 für eine beschichtete Substratseite.

blick auf einen effizienten Prozess unter Beachtung einer minimalen Einzelschichtdicke von ca. 10 nm.

- Eine Maximierung der Designstabilität, d. h. der Unempfindlichkeit gegenüber Schichtdickenfehlern.

Im Rahmen der durchgeführten Arbeiten wurde eine Vielzahl von Designlösungen mit 4 bis 10 Schichten auf der Basis von zwei Materialien entwickelt. Beispielhaft sollen hier drei Systeme mit jeweils 8 Schichten vorgestellt werden, welche experimentell realisiert wurden und zu guten Ergebnissen führten (vergl. Abschnitt 7.1.1.2). Diese 8 Schichten wurden als optimaler Kompromiss zwischen der Komplexität des Designs und der Restreflexivität der Optiken gewählt. Beispiele für das spektrale Verhalten von Designs mit zwei Schichtmaterialien und 2 bis 18 Schichten finden sich in [285]. Die hohen Anforderungen an die Prozessstabilität und -kontrolle für den Übergang von Breitbandantireflexbeschichtungen, die aus 4 Schichten bestehen, auf Designs mit 8 Schichten werden anhand von Beispielen der Auswirkungen von Produktionsfehlern (Schichtdickenabweichungen) in [286] dokumentiert.

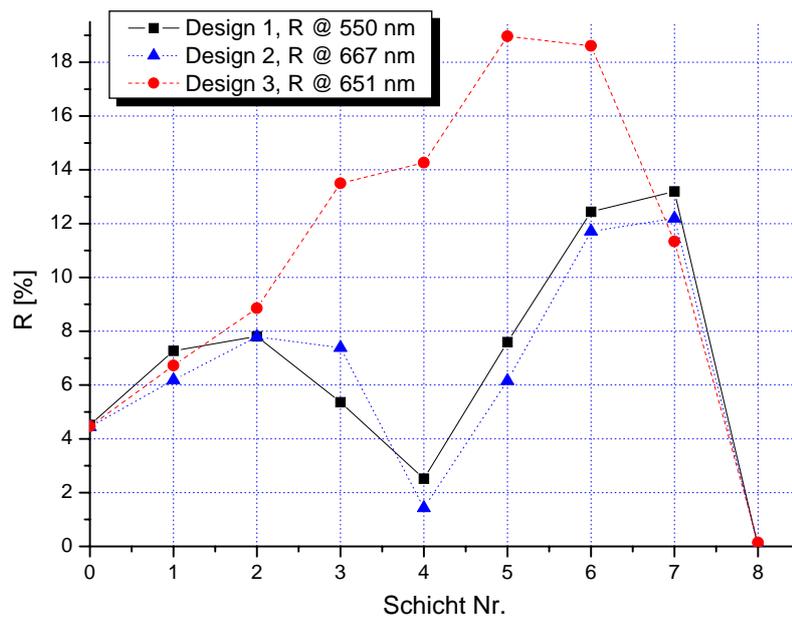
Die Designs wurden unter Einbeziehung der experimentell (IAD CC-105) gewonnenen Dispersionsdaten optimiert. Abbildung 7.1 zeigt die theoretischen Reflexionsspektren der drei Designs für eine beschichtete Grenzfläche. Die Designs 1 und 2 ähneln sich vom prinzipiellen Aufbau, wobei die Entspiegelung bei Design 3 etwas breiter angelegt ist und daher eine höhere Restreflexion aufweist. Das dritte Design ist aus wesentlich dünneren Schichten aufgebaut (vergl. Abbildung 7.2) und weist eine abweichende spektrale Charakteristik auf: Innerhalb des AR-Bereichs liegen nur zwei anstelle von drei lokalen Maxima, wie dieses bei den Designs 1 und 2 der Fall ist. Die mittlere Restreflexion zwischen 400 und 700 nm beträgt bei Design 1 0,2 % und bei Design 3 0,3 %.



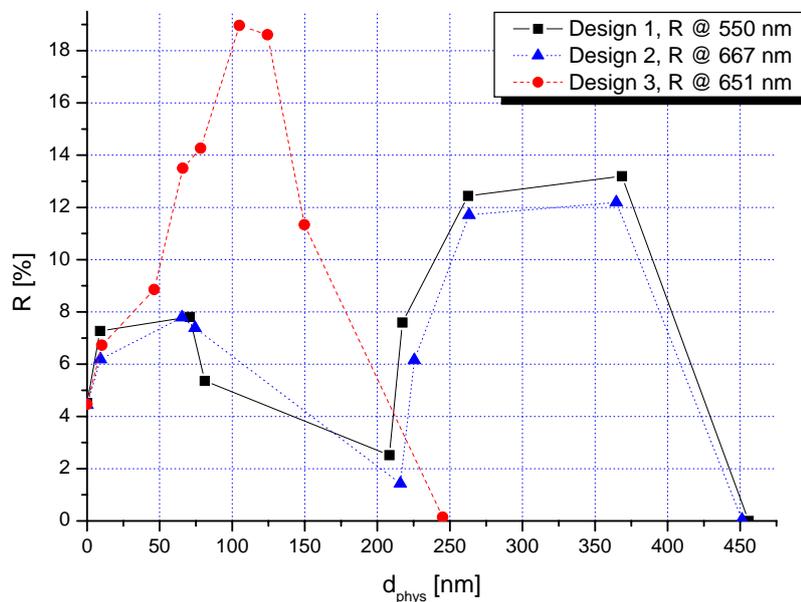
**Abbildung 7.2:** Vorgestellte AR-Systeme, 8 Schichten TiO<sub>2</sub>/ SiO<sub>2</sub>. Die optischen Dicken (Wellenlänge: 500 nm) der TiO<sub>2</sub>-Schichten finden sich rechts des Designs, die der SiO<sub>2</sub>-Schichten auf der linken Seite. Über den Designs steht die physikalische Gesamtschichtdicke des Systems.

Zunächst sollen die drei Designs auf der Basis der bereits angesprochenen multicycle-Theorie analysiert werden. Die Theorie sagt eine zyklische Abhängigkeit der Restreflektivität von der Schichtanzahl voraus, so dass in Abbildung 7.3 zunächst die Reflektivität als Funktion der Schichtnummer dargestellt ist. In der Grafik wurden für alle Designs individuelle feste Wellenlängen ausgewählt, die das Verhalten der mittleren Restreflektivität repräsentieren. Es zeigt sich das in der Theorie beschriebene zyklische Verhalten, wobei der Unterschied zwischen dem dritten und den ersten beiden Designs offensichtlich wird: Das dritte Design weist nur einen Zyklus auf wogegen sowohl in Design 1 als auch in Design 2 zwei Zyklen realisiert wurden. Die Symmetrie des Aufbaus der Designs 1 und 2 zeigt sich in den Schichtnummern, da ein Zyklus jeweils durch vier Einzelschichten realisiert wurde. In Design 3 wird der eine Zyklus hingegen durch alle acht Einzelschichten gebildet, was zu einer geringeren Restreflektivität im Vergleich zu dem ersten 4-Schichten-Zyklus der beiden anderen Designs führt.

Eine weitere Symmetrie zeigt Abbildung 7.4, welche die Restreflektivität als Funktion der physikalischen Schichtdicke der acht einzelnen Schichten darstellt. Wiederum sind bei den Designs 1 und 2 zwei Zyklen zu erkennen, wogegen Design 3 nur einen Zyklus aufweist. Es zeigt sich jedoch, dass in Hinblick auf die physikalische Schichtdicke der eine Zyklus von Design 3 mit den einzelnen Zyklen der beiden anderen Designs vergleichbar ist. Somit verteilen sich die acht Schichten von Design 3 auf eine physikalische Schichtdicke, die in den Designs 1 und 2 von vier Schichten eingenommen wird, was zu der ungefähr halbierten Gesamtschichtdicke von Design 3 gegenüber der der beiden übrigen Designs führt.



**Abbildung 7.3:** Vorgestellte AR-Systeme: Reflektivität als Funktion der Schichtnummer bei festen Wellenlängen. Die Grafik verdeutlicht die Unterschiede der Designs anhand ihrer zyklischen Struktur. Bei Design 3 bilden die 8 Schichten einen Zyklus, bei den Designs 1 und 2 ergeben sich je 2 symmetrische Zyklen mit jeweils 4 Schichten.



**Abbildung 7.4:** Vorgestellte AR-Systeme: Reflektivität als Funktion der der physikalischen Schichtdicke der einzelnen Schichten bei festen Wellenlängen. In Ergänzung zu Abb. 7.3 wird aufgezeigt, dass auf der Schichtdickenskala der eine 8-Schicht-Zyklus von Design 3 mit dem ersten der beiden 4-Schicht-Zyklen der Designs 1 und 2 vergleichbar ist.

Für eine Implementation der entwickelten Prozesse in die industrielle Fertigungsumgebung ist die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse von entscheidender Bedeutung. Aus diesem Grund wurden umfangreiche Analysen der Designstabilität, d. h. der Anfälligkeit der betrachteten Designs gegenüber Schichtdickenfehlern, durchgeführt.

Abbildung 7.5 zeigt beispielhaft die Auswirkungen eines relativen Schichtdickenfehlers von 3 % auf das Design 2. Jeder dargestellte Fehlerbalken (Stützstelle) entspricht für die jeweilige Wellenlänge der - bei 3 % rel. Fehler - maximalen zu erwartenden Abweichung vom Originaldesign. Die Werte lieferte ein Analysealgorithmus, der sämtliche Schichtdicken um bis zu  $\pm 3\%$  variiert, wobei für jede einzelne Stützstelle das Fehlerdesign mit der größten Abweichung gesucht wird. Für Design 2 ist in der Abbildung 7.5 ein Anstieg der Restreflexion auf über 1 % zu erkennen. Abbildung 7.6 zeigt im Vergleich die Auswirkungen eines relativen Schichtdickenfehlers von 3 % auf Design 3. Zu erkennen ist die größere Stabilität von Design 3: die Restreflexion bleibt unter 1 % (max. Abweichung ca. 0.4 %, bei Design 2 ca. 1 %).

Da das Design 3 hauptsächlich dünne Schichten ( $< 30$  nm) enthält, sind in den Abbildungen 7.7 und 7.8 die Auswirkungen eines absoluten Schichtdickenfehlers von 3 nm dargestellt (bei einer Schichtdicke von nur 10 nm entspricht dieser absolute Fehler einem relativen Fehler von 30 %). Jedoch stellt sich Design 3 auch in Hinblick auf die absoluten Fehler positiver dar, wie ein Vergleich von Abbildung 7.7 (Design 2) und Abbildung 7.8 (Design 3) zeigt.

In Hinblick auf die technische Umsetzung in einem reproduzierbaren Beschichtungsprozess spielen bei der Designentwicklung die Auswirkungen der sehr dünnen Schichten ( $\leq 10$  nm) auf die Designstabilität eine besondere Rolle. Es stellt sich die Frage, ob die dünnsten Schichten diejenigen sind, die am empfindlichsten auf Schichtdickenfehler reagieren. In der mathematischen Beschreibung kann hierzu die Zunahme der mittlere quadratische Abweichung (*mse*) von den spektralen Zielspezifikationen (hier: keine Reflektion bei Wellenlängen von 400 nm bis 700 nm) aufgrund simulierter Schichtdickenfehler herangezogen werden. Diese *mse*-Variation  $\delta_{mse}$  ergibt sich zu

$$\delta_{mse_i} = mse_i - mse_{orig}, \quad (7.1)$$

wobei  $mse_{orig}$  die mittlere quadratische Abweichung des Originaldesigns und  $mse_i$  die des Designs mit einem Fehler in der *i*-ten Schicht darstellt. Demnach folgt für die empfindlichste Schicht des aus *n* Schichten bestehenden Originaldesigns der Wert  $\delta_{mse_{max}}$ :

$$\delta_{mse_{max}} = \max_{1 \leq i \leq n} (\delta_{mse_i}). \quad (7.2)$$

Eine Normierung jeder Schichtempfindlichkeit mittels  $\delta_{mse_i} / \delta_{mse_{max}} \cdot 100$  ermöglicht eine übersichtliche Vergleichbarkeit der Ergebnisse. Abbildung 7.9 zeigt die normierte Empfindlichkeit der einzelnen Schichten von Design 1, wobei die Schichten jeweils um bis zu  $\pm 3\%$  bzw.  $\pm 3$  nm variiert wurden.

In der Grafik ist eine Dominanz der absoluten Schichtdickenfehler für kleine Schichtdicken (ca. 10 nm) sowie die der relativen Schichtdickenfehler für große Schichtdicken zu erkennen. Eine Ausnahme stellt die zweitdickste Schicht Nr. 7 dar, welche am unempfindlichsten sowohl auf relative als auch auf absolute Schichtdickenfehler reagiert.

## 7.1. SCHICHTSYSTEME FÜR DEN SICHTBAREN UND NIR SPEKTRALBEREICH

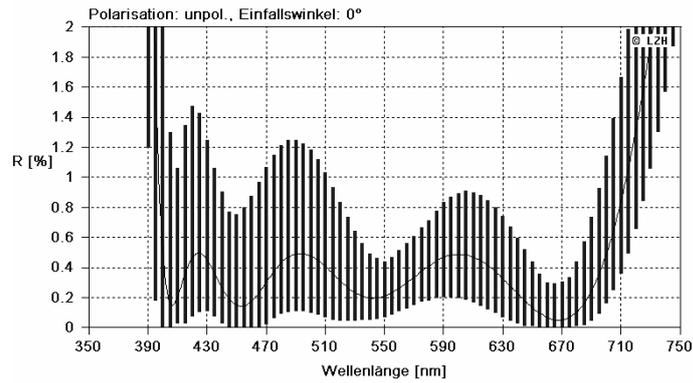


Abbildung 7.5: Design 2, relativer Schichtdickenfehler 3 %.

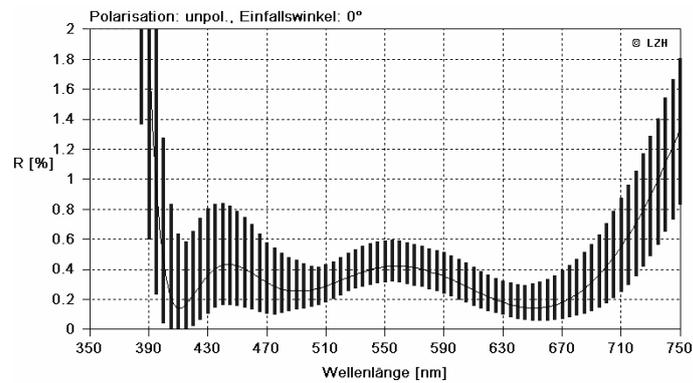


Abbildung 7.6: Design 3, relativer Schichtdickenfehler 3 %.

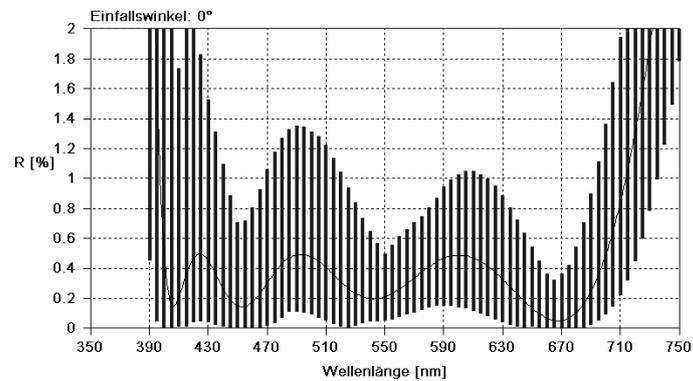


Abbildung 7.7: Design 2, absoluter Schichtdickenfehler 3 nm.

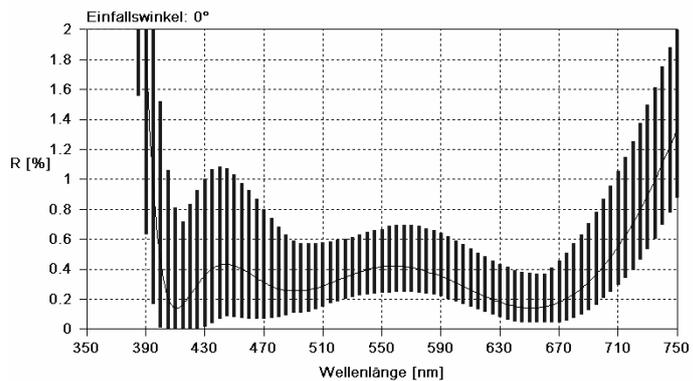
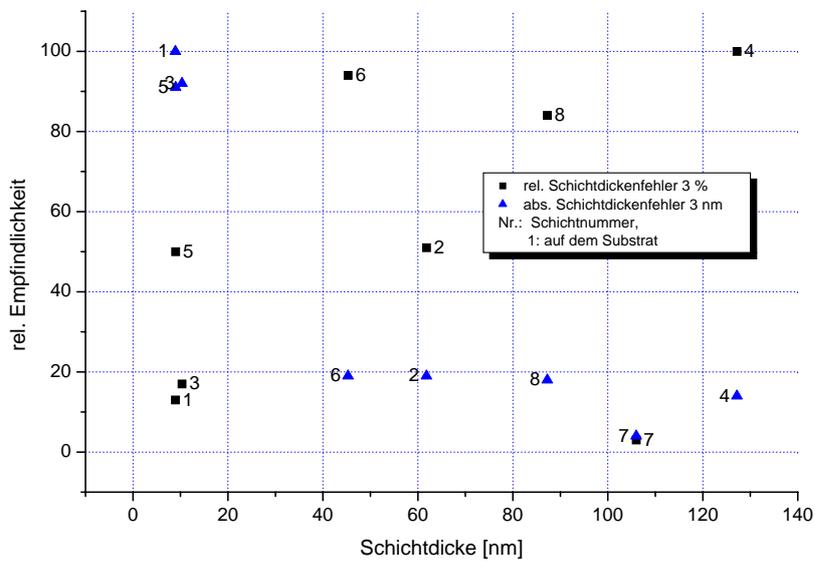
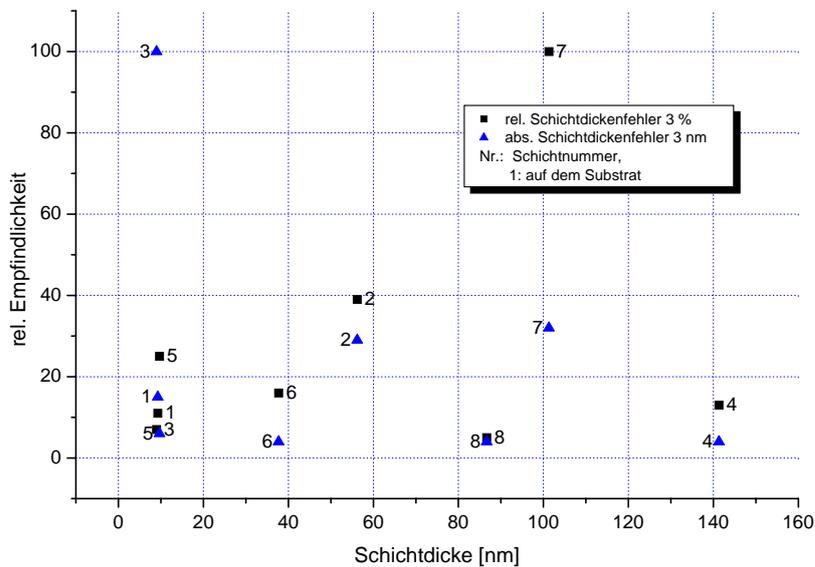


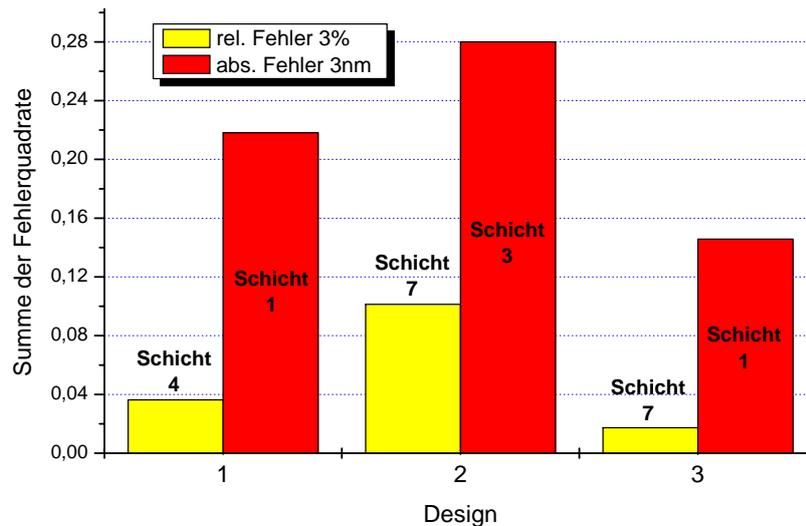
Abbildung 7.8: Design 3, absoluter Schichtdickenfehler 3 nm.



**Abbildung 7.9:** Design 1, über der Schichtdicke aufgetragene normierte Empfindlichkeit der einzelnen Schichten.



**Abbildung 7.10:** Design 2, über der Schichtdicke aufgetragene normierte Empfindlichkeit der einzelnen Schichten.



**Abbildung 7.11:** Absolute Empfindlichkeit der empfindlichsten Schicht, vergl. Abbildung 7.9 und Abbildung 7.10.

In Abbildung 7.10 ist die Empfindlichkeit der einzelnen Schichten für Design 2 dargestellt. Bei diesem Design zeigt sich ein anderes Verhalten: Es existieren zwei sehr empfindliche Schichten (Nr. 3 gegenüber rel., Nr. 7 gegenüber abs. Schichtdickenfehlern). Dagegen sind sowohl die dünnsten als auch die dicksten Schichten relativ unempfindlich gegenüber Schichtdickenschwankungen. Zu einem Vergleich der Designs untereinander und zwischen den Auswirkungen von absoluten und relativen Schichtdickenfehlern sind die Absolutwerte (Summe der Fehlerquadrate) für die jeweils empfindlichste Schicht in Abbildung 7.11 dargestellt.

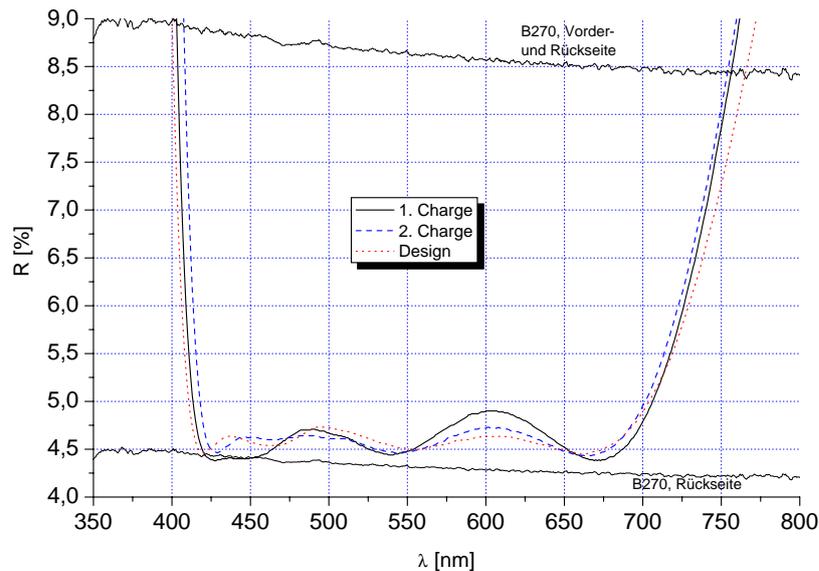
Die im Rahmen der Arbeiten durchgeführten theoretischen Untersuchungen zur Designstabilität erwiesen sich als zweckmäßig, da teilweise erhebliche Unterschiede in der Fehleranfälligkeit deutlich wurden. Eine Optimierung der Designs in Hinblick auf die Designstabilität konnte somit erfolgreich durchgeführt werden.

In den theoretischen Betrachtungen waren die dünnen Schichten nicht zwangsläufig die kritischen Schichten. Eine Realisierbarkeit von BBAR-Systemen mit dünnen Schichten zeigen ebenfalls die experimentellen Ergebnisse, welche Inhalt des nächsten Abschnitts sind.

### 7.1.1.2 Experimentelle Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden beispielhaft einige experimentell realisierte Breitbandantireflexbeschichtungen vorgestellt, welche auf den im vorhergehenden Abschnitt theoretisch beschriebenen Designs basieren.

Abbildung 7.12 zeigt die gemessenen Reflexionsspektren zweier Beschichtungen nach Design 1. Die aus zwei Chargen stammenden BBAR-Systeme wurden einseitig auf B270-Substrate aufgebracht. Zum Vergleich zwischen Theorie und Praxis ist der theoretische Verlauf ebenfalls in der Grafik dargestellt, wobei sich eine weitgehende Übereinstimmung zeigt. Die auftretenden Abwei-



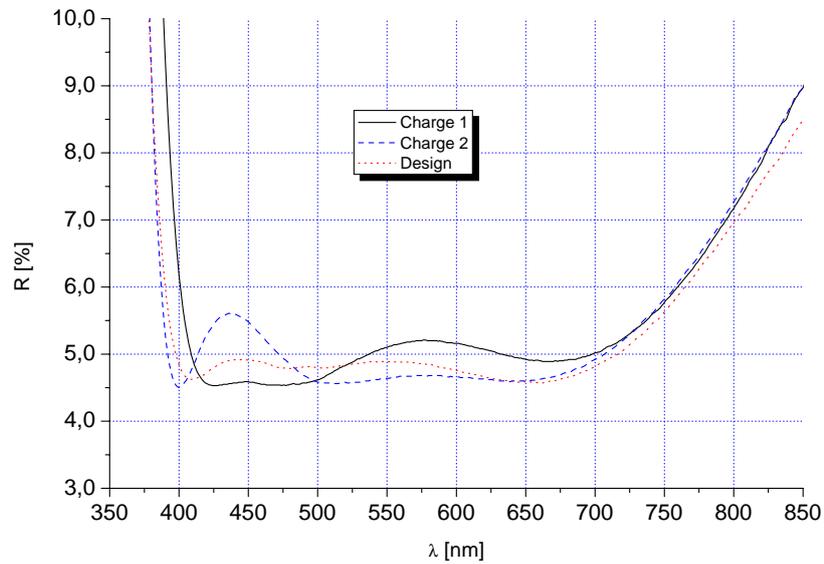
**Abbildung 7.12:** Gemessene Reflexionsspektren zweier einseitig beschichteter B270-Substrate, nach Design 1 (identischer Prozess).

chungen sind anhand der Betrachtungen aus dem vorherigen Abschnitt schon mit kleinen Schichtdickenfehlern im Bereich von 1 % zu erklären. Weiterhin sind die Reflexionsspektren eines unbeschichteten B270-Substrats sowie einer B270-Luft-Grenzfläche abgebildet. Da die Prozessparameter bei den beiden in Abbildung 7.12 dargestellten Chargen identisch waren, zeigt die Grafik zusätzlich die Reproduzierbarkeit des Beschichtungsprozesses.

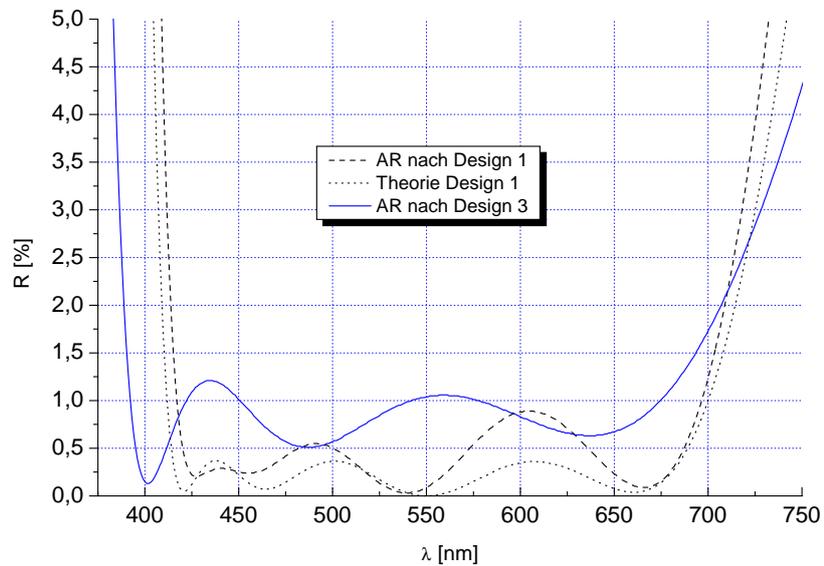
Die gemessenen Reflexionsspektren zweier BBAR-Systeme, einseitig nach dem Design 3 auf B270-Substraten, sind in Abbildung 7.13 zu erkennen. Die acht Schichten  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  mit einer physikalischen Gesamtdicke von 245 nm zeigen im Vergleich mit den theoretischen Werten ebenfalls die erwartete spektrale Charakteristik. Zwischen den beiden Chargen wurden die Schichtdicken leicht modifiziert, was zu den unterschiedlichen Spektralverläufen führt.

Abbildung 7.14 zeigt die Restreflexion zweier beidseitig nach Design 1 und 3 beschichteter B270-Substrate (Dicke: 3 mm) sowie die theoretische Vergleichskurve für Design 1. Die mittlere Restreflektivität beträgt bei Design 1 für einen Wellenlängenbereich von 410 bis 700 nm 0,46 % und liegt damit im angestrebten Zielbereich (Restreflexion im sichtbaren Spektralbereich < 0,5 %).

Abschließend ist zu bemerken, dass die vorgestellten Antireflexbeschichtungen für das Substratmaterial B270 (Quarzglas) optimiert und auf diesem erfolgreich realisiert wurden. Eine Designlösung, die ihr spektrales Verhalten bei einem Wechsel des Brechwertes des Substratmaterials nicht ändert, ist nicht realisierbar. Aus ökonomischer Sicht wären solche Antireflexbeschichtungen jedoch äußerst reizvoll, da sich Zeit und Kosten sparen ließen, wenn unterschiedliche Substratmaterialien in nur einer Charge beschichtet werden könnten. Es existiert jedoch die Möglichkeit, Designs zu entwickeln, die unter vorgegebenen Spezifikationen weniger sensitiv auf bestimmte Variation des Substratbrechwertes reagieren. Bei der Festlegung der Spezifikationen müssen hierbei gegenüber den Lösungen für nur ein Substratmaterial jedoch Abstriche in der Bandbreite und



**Abbildung 7.13:** Gemessene Reflexionsspektren zweier einseitig beschichteter B270-Substrate, nach Design 3 (leicht variierte Prozessparameter).



**Abbildung 7.14:** Gemessene Reflexionsspektren zweier beidseitig beschichteter B270-Substrate (nach Design 1 und 3).

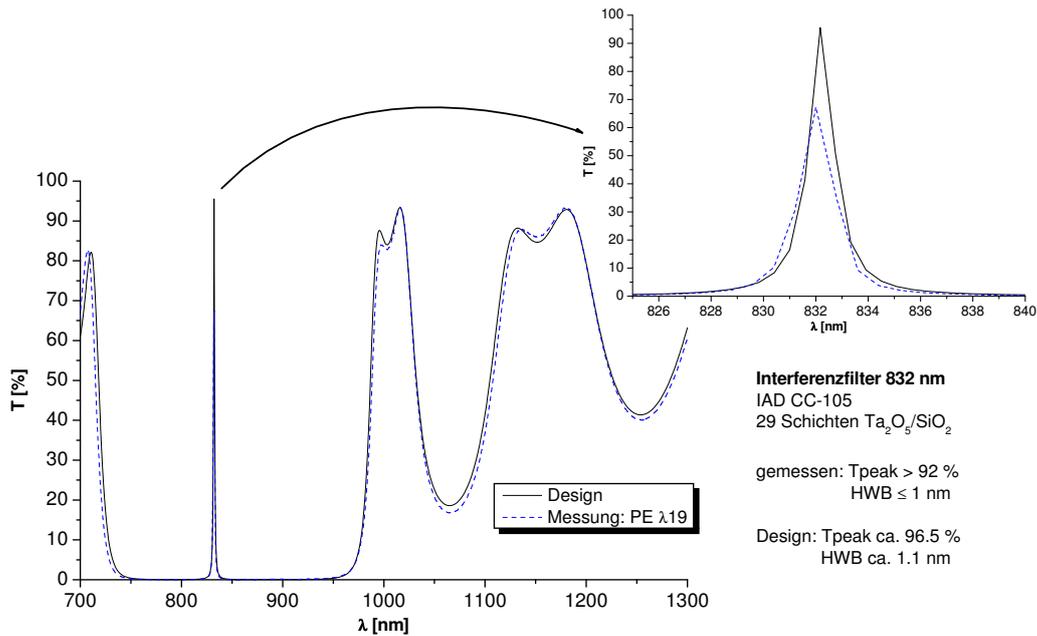
Restreflektivität in Kauf genommen werden. Ein Beispiel für breitbandige Antireflexbeschichtungen im sichtbaren Spektralbereich, die einen Brechwertbereich der Substrate von 1,48 bis 1,75 abdecken, findet sich in [287]. In den in der Veröffentlichung vorgestellten Designs wurden jedoch die Schichtmaterialien ZnS und MgF<sub>2</sub> eingesetzt, die einen hohen Brechwertkontrast bieten, aber auch den Einschränkungen des fluoridischen Materials, gerade in der äußersten Schicht, unterliegen (vergl. 6.3). Insbesondere MgF<sub>2</sub>, das als Beschichtungsmaterial mit dem niedrigsten Brechungsindex zum Einsatz kommt, wird bei hohen Anforderungen an Bandbreite und Restreflektivität oft mit hochbrechenden Oxiden kombiniert, beispielsweise mit TiO<sub>2</sub> [288] oder ZrTiO<sub>4</sub> und ZrO<sub>2</sub> [289]. Neben den oxidischen Beschichtungsmaterialien wird gegenwärtig auch mit porösen bzw. aus Nanopartikeln bestehenden Polymerschichten experimentiert, deren Brechungsindex über die gewählte Materialdichte variiert werden kann [290, 291]. Bei diesem Verfahren wird von äußerst niedrigen Brechwerten von 1,2 bis hinunter zu 1,05 berichtet [291], die in Kombination mit dem Material MgF<sub>2</sub> bereits zu einer breitbandigen Entspiegelung im sichtbaren Spektralbereich eingesetzt wurden. Als Nachteil ergibt sich hierbei aufgrund der weichen Polymere und der Porosität eine sehr geringe mechanische Stabilität.

Eine weitere Randbedingung, die bei der Entwicklung von Antireflexbeschichtungen zu beachten ist, stellt die Winkelabhängigkeit der spektralen Charakteristik der Interferenzschichtsysteme dar. Die vorgestellten Designs sind für einen senkrechten Lichteinfall konzipiert worden, dagegen verlangen viele Anwendungen, insbesondere Linsensysteme, jedoch nach der Abdeckung eines größeren Einfallswinkelbereichs. In diesem Fall sind Designanpassungen möglich, wobei in Hinblick auf Abstriche in der Bandbreite und Restreflektivität hierbei jedoch wiederum die obigen Aussagen gelten. Ein aktuelles Beispiel stellen in diesem Zusammenhang Untersuchungen zu Rugate-Filtern dar, deren Design auf kontinuierlichen Brechzahlverläufen basiert [292].

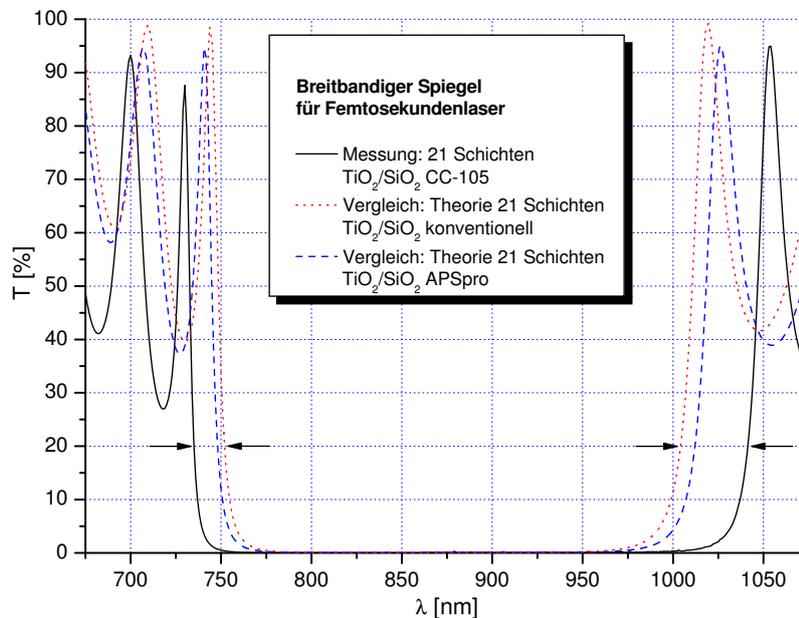
### 7.1.2 Präzisions- und Laseroptik

In den immer vielfältigeren Anwendungsfeldern der modernen Photonik besteht ein stetig steigender Bedarf an komplexen Interferenzfiltern, wie beispielsweise nicht polarisierenden Strahlteilern, Gain-Flattening-Filtern oder Bandpässen von wenigen Nanometern Halbwertsbreite bis hin zu extrem breitbandigen Varianten für die Projektionstechnik („UV-IR-Cut“).

Als Beispiel eines im Rahmen der Arbeiten realisierten optischen Präzisionsfilters zeigt Abbildung 7.15 einen Interferenzfilter für die Wellenlänge von 832 nm. Dieses Schichtsystem wurde in einem IAD-Prozess in Kombination mit dem in situ Monitorsystem vollautomatisch abgeschieden. Das Design besteht aus 29 Schichten Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> und weist für den Peak eine maximale Transmission von ca. 96,6 % sowie eine Halbwertsbreite von ca. 1,1 nm auf. Die dargestellte Messkurve des kommerziellen Spektralphotometers (Perkin Elmer  $\lambda 19$ ) kann aufgrund der nicht ausreichenden Wellenlängenauflösung diese Spezifikationen jedoch nicht verifizieren. Eine Charakterisierung der Komponente an einem laserbasierten Messplatz zeigte eine Halbwertsbreite des Peaks von  $\leq 1$  nm sowie eine maximale Peak-Transmission von über 92 %.



**Abbildung 7.15:** Interferenzfilter für eine Wellenlänge von 832 nm (IAD-Prozess, in situ Monitor-system). In der Ausschnittsvergrößerung der Messkurve (gepunktet) ist zu erkennen, dass die Wellenlängenauflösung des Spektralphotometers für den schmalen Transmissionspeak nicht ausreicht. Die angegebenen Zahlenwerte entstammen daher einem laserbasierten Messplatz.



**Abbildung 7.16:** Breitbandiger, hochreflektierender Laserspiegel als 45°-Umlenker für Femtosekunden-systeme. Vergleich eines unter 0° gemessenen Transmissionspektrums (unter 45° ergibt sich eine Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen) mit theoretischen Spektralkurven konkurrierender Prozesse. Zu erkennen ist die als Folge des hohen Brechungsindexkontrastes gesteigerte Bandbreite des Spiegels.

Das zweite Beispiel soll den spezifischen Vorteil eines hohen Brechungsindexkontrastes anhand eines breitbandigen Spiegels für Femtosekundenlaser demonstrieren. Je kürzer ein Laserpuls ist, desto höher ist seine spektrale Bandbreite, so dass die benötigten Optiken an diese Bandbreite angepasst werden müssen. In Abbildung 7.16 ist das gemessene Transmissionsspektrum einer entsprechenden Optik dargestellt, die mit 21 Schichten der Materialpaarung  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  in einem IAD-Prozess unter Einsatz der Ionenquelle CC-105 realisiert wurde. Im Vergleich zu den ebenfalls abgebildeten theoretischen Spektralkurven, die unter Verwendung typischer Dispersionsdaten konkurrierender Beschichtungsprozesse berechnet wurden, zeigt sich eine deutliche Steigerung in der erzielten Bandbreite. Gegenüber dem konventionellen thermischen reaktiven Verdampfungsprozess ergibt sich eine Bandbreitensteigerung von ca. 22 %, gegenüber dem Einsatz der verbreiteten Plasmaquelle APSpro (Leybold Optics [127]) in einem alternativen IAD-Prozess liegt die Zunahme bei ca. 16 %. Dieses Ergebnis resultiert aus dem bereits in den vorhergehenden Kapiteln diskutierten hohen Brechungsindex, der mittels der Ionenquelle CC-105 und des Materials  $\text{TiO}_2$  erreicht wurde. Im angeführten Beispiel liegen die Brechungsindizes des Titandioxides bei einer Wellenlänge von 550 nm bei ca. 2,62 (CC-105), 2,39 (APSpro) und 2,35 (konv.). Hinsichtlich des APSpro IAD-Prozesses kann auf einen entscheidenden Unterschied zu dem entwickelten CC-105 Prozess hingewiesen werden: Die APSpro-Quelle lässt sich aufgrund einer Vergiftungsgefahr der heißen Lanthanhexaborid-Kathode nicht mit reinem Sauerstoff betreiben. Für die primäre Entladung wird daher Argon verwendet, dessen Ionen folglich den Hauptenergieeintrag liefern. Bei den APS- (und APSpro-) Quellen zeigt sich ein Plateauverhalten des Brechungsindex in Abhängigkeit von der Stärke der Ionenstützung: Ab einem gewissen Energieeintrag werden die Brechzahlen der gängigen Oxide wieder geringer. Dieses Phänomen konnte durch den Einsatz von reinem Sauerstoff im Betrieb der Ionenquelle CC-105 umgangen werden, so dass mit einem gesteigerten Energieeintrag sehr hohe Brechungsindizes erzielt werden konnten, was Abbildung 7.16 verdeutlicht.

Ein weiterer Effekt der hohen Brechzahlen liegt in einer möglichen Steigerung der Reflektivität der Laserspiegel, deren Wert bei fester Schichtanzahl in einem  $\lambda/4$ -System direkt von dem Brechungsindexkontrast abhängt. Die oben genannten Brechungsindizes korrelieren mit theoretischen Reflektivitäten von ca. 99,998 (CC-105), 99,986 (APSpro) und 99,979 (konv.) bei einer Wellenlänge von 860 nm. Abschließend ist zu bemerken, dass der in Abbildung 7.16 gezeigte Laserspiegel äußerst erfolgreich in einem Titan:Saphir- fs-laserbasierten Materialbearbeitungssystem eingesetzt werden konnte.

## 7.2 NIR- /MIR-Schichtsysteme

Auf dem Gebiet der Laserphysik wird gegenwärtig der mittlere infrarote Spektralbereich neben den klassischen Tm:YAG (1,9  $\mu\text{m}$ ), Ho:YAG (2,1  $\mu\text{m}$ ) und Er:YAG (2,94  $\mu\text{m}$ ) Festkörperlasern zunehmend durch moderne Laserkonzepte erschlossen. Als ein Beispiel können Quantenkaskadenlaser, die aus Mehrschichtstrukturen dotierter Halbleiter bestehen, genannt werden. Mit Interbandkonzepten (Übergänge zwischen Valenzband und Leitungsband) werden in diesen Systemen

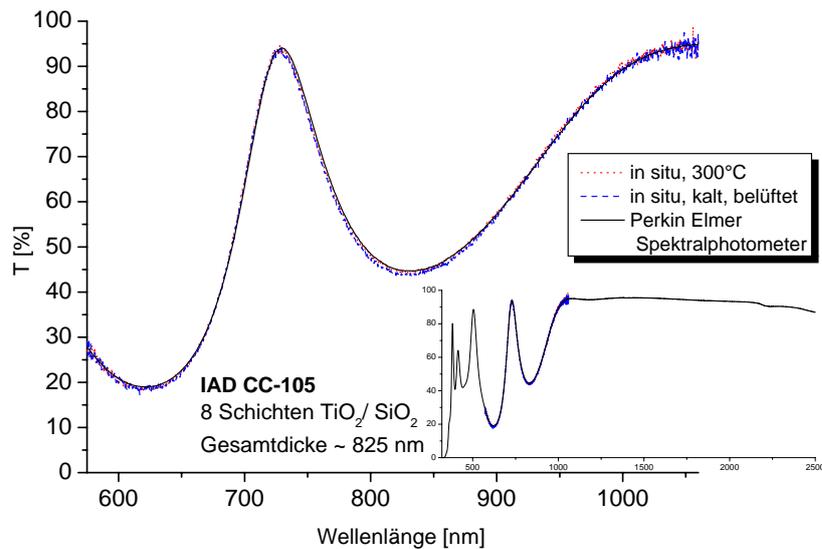
Emissionswellenlängen im Bereich von 3 bis 4  $\mu\text{m}$  realisiert [293], wogegen Intrabandkonzepte (Intersubband-Übergänge innerhalb des Leitungsbandes) Wellenlängen bis in den THz-Bereich abdecken [294]. Ein zweites Beispiel stellen Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser (VCSEL) dar, bei denen Halbleiterlaser, z.B. aus GaSb, mit integrierten oder externen Mehrschichtsystemen („Bragg-Spiegel“) im Wellenlängenbereich von 2 bis 8  $\mu\text{m}$  betrieben werden [295, 296]. Des Weiteren können Quantenpunktlaser (Wellenlängen um 2  $\mu\text{m}$ ) [297] oder auch aktuelle MIR-Femtosekundenlaser (Wellenlängenbereich von 3,2 bis 4,8  $\mu\text{m}$ ) [298] genannt werden. Im Bereich der Anwendungen gewinnen im MIR-Spektralbereich vor allem die Medizintechnik [299–301], die Spektroskopie [302, 303], welche die Umweltanalytik [304, 305] einschließt, sowie die Materialbearbeitung [306, 307] stetig an Relevanz.

Im Folgenden werden Ergebnisse zu Präzisionsoptiken für den nahen und mittleren infraroten Spektralbereich, der mit seinen spezifischen Problemfeldern den Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit bildet, vorgestellt. Anhand von ausgewählten Beispielen werden die erzielten Prozessvorteile verdeutlicht und in Kontext zu den bereits angesprochenen potentiellen Anwendungsfeldern gestellt.

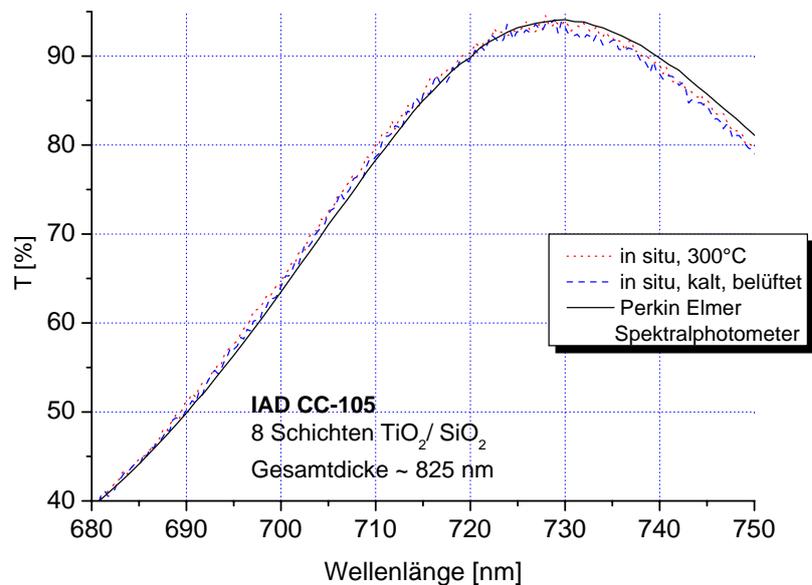
### 7.2.1 (Breitband-)Antireflexbeschichtungen

Zunächst stellt sich die Frage, ob auch Mehrschichtsysteme die Forderung nach einer vernachlässigbaren Vakuum-Luft-Shift erfüllen. Abbildung 7.17 zeigt beispielhaft Transmissionsspektren einer breitbandigen Antireflexbeschichtung für einen Spektralbereich von 1000 nm bis 2500 nm auf einem Quarzsubstrat (Suprasil). Das Design wurde für das Substratmaterial IRG2, einem Glas mit hoher Transmission im nahen infraroten Spektralbereich (Hersteller: Schott) optimiert [308, 309]. Optiken aus dem Material IRG2 gelten in der Kombination mit  $\text{BaF}_2$ -Optiken als eine der besten bekannten Paarungen zum Aufbau von achromatischen Optiksystemen für den Spektralbereich von 0,9 bis 2,5  $\mu\text{m}$  (alternativ wird die Kombination  $\text{SrF}_2$ -IRG3 verwendet) [310]. Ihre konkrete Anwendung finden entsprechende Linsensysteme beispielsweise in der NIR-/MIR-Spektroskopie, die in vielen Feldern der modernen Astronomie von zentraler Bedeutung ist [311]. Die hier demonstrierte breitbandige Antireflexbeschichtung deckt die Wellenlängen der drei wichtigen atmosphärischen Bänder J (1,1  $\mu\text{m}$  - 1,4  $\mu\text{m}$ ), H (1,45  $\mu\text{m}$  - 1,85  $\mu\text{m}$ ) und K (1,95  $\mu\text{m}$  - 2,45  $\mu\text{m}$ ) ab, deren Transparenz in der astronomischen Spektroskopie ausgenutzt wird [312]. Ausgehend von einer Designanpassung wurden zudem auch Beschichtungen auf  $\text{BaF}_2$ -Linsen realisiert.

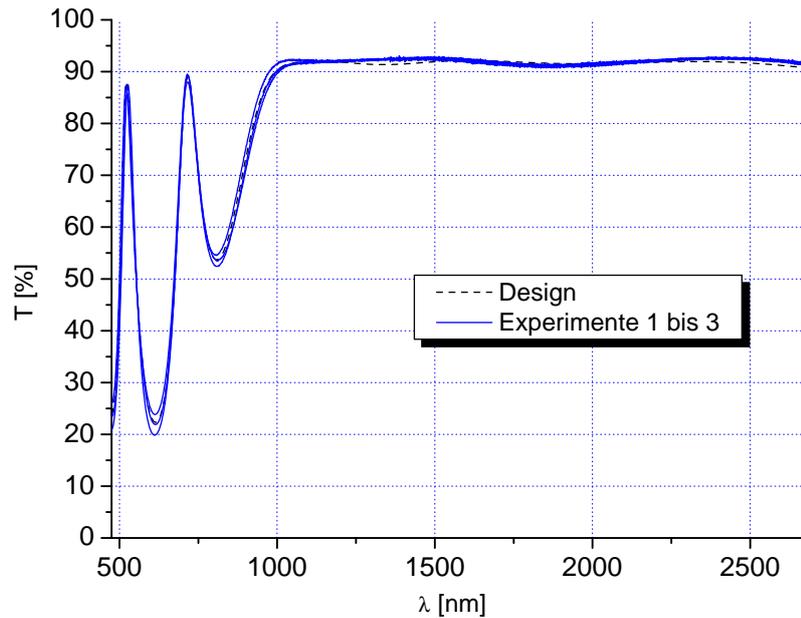
Das Design umfasst insgesamt 8 Schichten aus  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  mit einer Gesamtschichtdicke von ca. 825 nm und wurde unter Einsatz der Denton CC-105 Quelle realisiert. Graphisch überlagert sind in diesem Fall die Spektren des Suprasil Substrats bei 300 °C kurz nach Ende der Beschichtung, nach Abkühlen in der belüfteten Kammer sowie zum Verifizieren der Messwerte ex situ in einem kommerziellen Spektrometer. Die sehr geringen Unterschiede der Messungen sind in Abbildung 7.18 zu erkennen. Anhand der Messungen lässt sich feststellen, dass die guten Ergebnisse der nahezu shift-freien Einzelschichten auf das Schichtsystem übertragen werden konnten.



**Abbildung 7.17:** Breitbandige Antireflexbeschichtung von 1000 nm bis 2500 nm auf einem Quarzsubstrat (Suprasil). Das Design wurde für das Substratmaterial IRG2, einem Glas mit hoher Transmission im nahen infraroten Spektralbereich (Hersteller: Schott) optimiert. Dargestellt ist der von dem in situ Monitor zur Schichtdickenkontrolle verwendete Spektralbereich, in dem keine messbare Vakuum-Luft-Shift zu erkennen ist.



**Abbildung 7.18:** Vergrößerung der Transmissionsspektren des Breitbandmonitors und eines Perkin Elmer Spektrometers aus Abb. 7.17 im Vergleich. Es sind nur geringe Unterschiede zu beobachten.

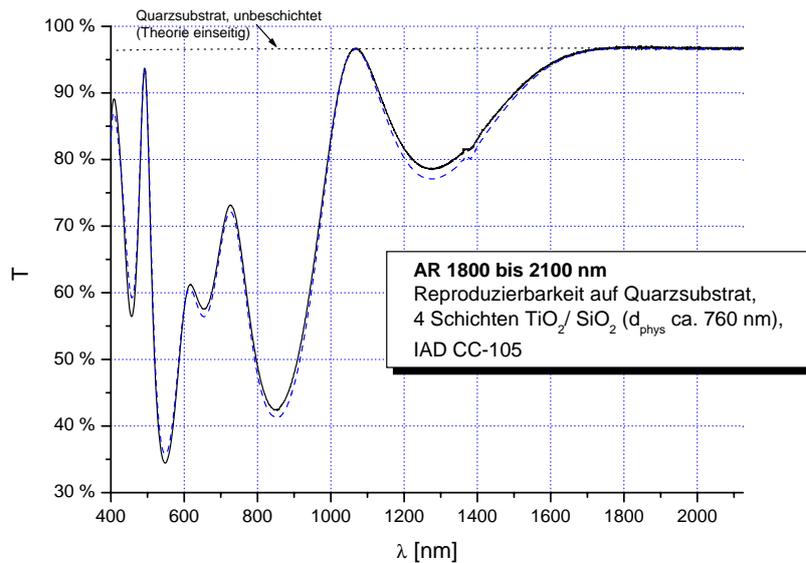


**Abbildung 7.19:** Reproduzierbarkeit des IAD-Prozesses in Kombination mit der spektral breitbandigen Schichtdickenkontrolle (Substratmaterial: Saphir, Design vgl. Abbildung 7.17).

In Hinblick auf die Prozessstabilität und die Präzision der Prozesskontrolle wurden umfangreiche Experimente unter der Fragestellung der Reproduzierbarkeit in Angriff genommen, deren Ergebnisse bereits in Kapitel 5 vorgestellt wurden. In Abbildung 7.19 sind die Transmissionskurven von drei breitbandigen Antireflexbeschichtungen aus drei unterschiedlichen Beschichtungschargen zusammengestellt. Im Unterschied zu den bisher präsentierten Spektren zeigt die Grafik ein beschichtetes Saphirsubstrat, das im Gegensatz zu den Quarzsubstraten keine Absorptionsbanden im betrachteten Wellenlängenbereich aufweist. Zu beachten ist jedoch der Brechzahlunterschied der beiden Substratmaterialien Saphir ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und IRG2, der auf dem Saphirsubstrat zu einer geringeren Antireflexwirkung führt (bei einer Wellenlänge von  $1,5 \mu\text{m}$ :  $n_{\text{Saphir}}$  ca. 1,75,  $n_{\text{IRG2}}$  ca. 1,85).

Bei den gezeigten Beschichtungen wurde der Prozess jeweils vollautomatisch mit identischen äußeren Parametern durch den in situ Monitor gesteuert, der die Schichtdickenkontrolle übernahm. Es zeigt sich eine sehr gute Reproduzierbarkeit und Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment für ein Design, das ohne Testbeschichtung und spezielle Kalibrationszyklen realisiert wurde.

Als zweites Beispiel eines anwendungsnahen Schichtsystems und seiner Reproduzierbarkeit zeigt Abbildung 7.20 die Transmissionsspektren zweier Antireflex-Beschichtungen für den Wellenlängenbereich von 1800 bis 2100 nm aus unterschiedlichen Chargen. Der Wellenlängenbereich um  $2 \mu\text{m}$  ist für eine Vielzahl an Laseranwendungen interessant, beispielsweise für Tm,Ho:YAG-[313, 314] oder Tm:YSO-Lasersysteme [315], wobei die vorgestellte breitbandige Antireflexbeschichtung einen flexiblen Einsatz ermöglicht. Die IAD-Beschichtungen sind aus insgesamt vier

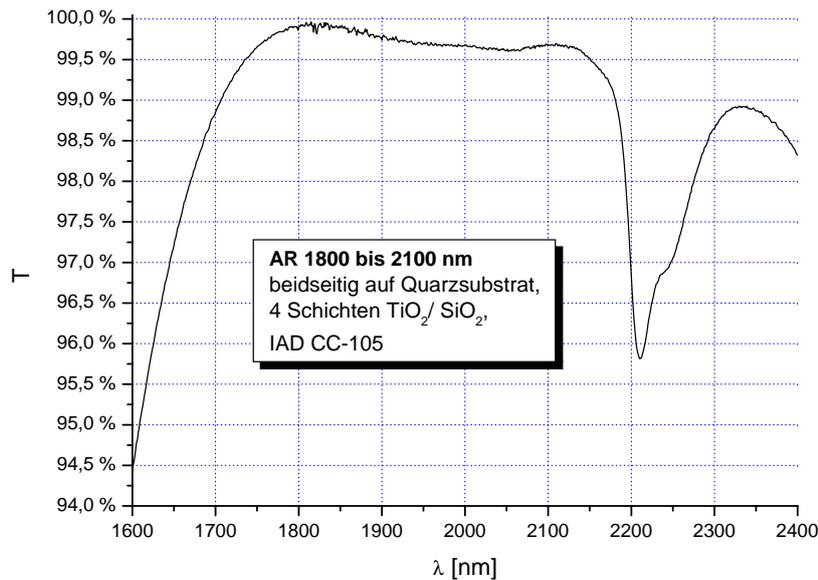


**Abbildung 7.20:** Transmissionsspektren zweier Antireflexbeschichtungen für den Wellenlängenbereich 1800 bis 2100 nm. Herstellung mittels IAD-Verfahren (Denton CC-105) unter automatisierter Kontrolle des in situ Monitors.

Schichten  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  mit einer physikalischen Gesamtdicke von ca. 760 nm aufgebaut, wobei die Stützung mit der Denton CC-105 Ionenquelle erfolgte.

In der Theorie folgt für das berechnete Design in dem Wellenlängenbereich von 1865 bis 2135 nm ein Transmissionsgrad von über 99,99 %. Das im Experiment erzielte Ergebnis ist in Abbildung 7.21 zu erkennen, die den spektralen Verlauf für ein beidseitig beschichtetes Quarzsubstrat zeigt. Es ergibt sich eine gemessene Transmission, die in dem Wellenlängenbereich von 1746 bis 2140 nm über 99,6 % liegt. In dem Wellenlängenabschnitt der maximalen Transmission werden Werte von über 99,9 % gemessen, womit die Auflösungsgrenze des verwendeten kommerziellen Spektralphotometers erreicht wird. Es ist zu beachten, dass es in dem oberen Teil des betrachteten Wellenlängenbereichs bereits zu einer deutlichen Überlagerung mit der Absorptionskurve des Quarzsubstrates kommt.

Wie bereits in Kapitel 6 erwähnt, bestand ein weiterer Arbeitspunkt in der Erprobung eines Alternativmaterials zu den bisher verwendeten oxidischen hochbrechenden Materialien  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Das Material  $\text{TiO}_2$  liefert den höchsten Brechungsindex, weist dagegen jedoch Defizite in der Verdampfbarkeit (Einschmelzverhalten) auf und neigt zu einem inhomogenen Schichtwachstum. Demgegenüber sind die Verdampfungseigenschaften des  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  als besser zu bewerten, jedoch liegt der Brechwert in diesem Fall deutlich niedriger, und es kann oft auf einen nachträglichen Tempervorgang nicht verzichtet werden. Weiterhin kam es in den letzten Jahren aufgrund der immer vielfältigeren technischen Anwendungen von Tantal, beispielsweise in der Mikroelektronik, zu starken Schwankungen der Weltmarktpreise für Tantal bzw. Tantalpentoxid, welche die Suche nach einem Alternativmaterial für  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  aus ökonomischen Gründen als erstrebenswert erscheinen lassen. In diesem Zusammenhang wurden in Abschnitt 6.2.3 Arbeiten zu dem hochbrechenden



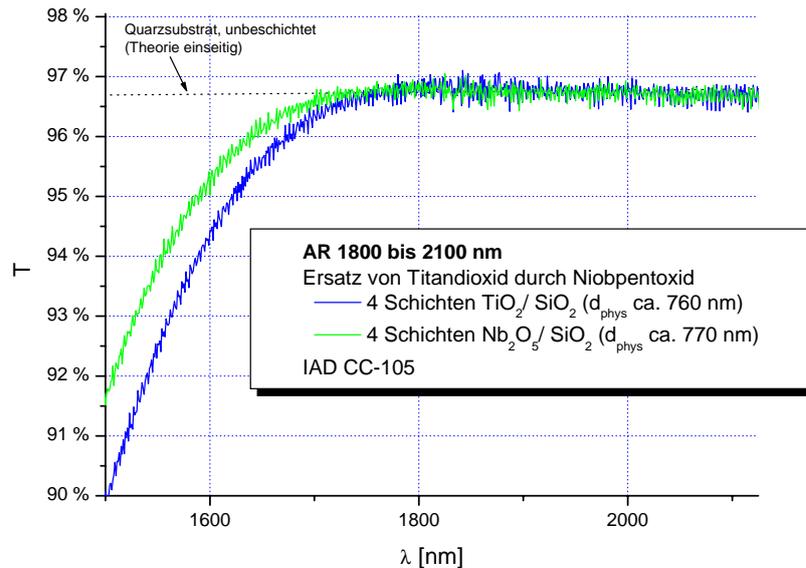
**Abbildung 7.21:** Quarzsubstrat mit beidseitiger AR für 1800 nm bis 2100 nm. Gemessene Transmission  $>99,6\%$  für 1746 nm bis 2140 nm, Abschnittsweise  $>99,9\%$  (Auflösungsgrenze des Spektralphotometers erreicht). Die Transmissionskurve ist überlagert mit dem Absorptionsverhalten des Quarzsubstrates, das in diesem Wellenlängenbereich an Relevanz gewinnt.

Oxid  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  vorgestellt, dessen Brechungsindex zwischen dem des  $\text{TiO}_2$  und dem des  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  liegt. In dem konventionellen Verdampfungsprozess ohne Ionenstützung erwies sich das Beschichtungsmaterial  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ohne einen nachträglichen Tempervorgang als relativ stark absorbierend. In dem IAD-Prozess auf Basis der Ionenquelle CC-105 konnten jedoch absorptionsarme und im Rahmen der Messgenauigkeit Wasser- sowie shift-freie Schichten hergestellt werden. Hinzu kommt ein außerordentlich gutes Einschmelz- und Verdampfungsverhalten, woraus eine sehr gute Eignung des Materials für lange Beschichtungsprozesse und große Gesamtschichtdicken folgt.

Im Folgenden wird beispielhaft ein Ergebnis zu dem Material  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  in Form eines MIR-Schichtsystems vorgestellt. Abbildung 7.22 zeigt eine weitere Antireflexbeschichtung für den Wellenlängenbereich von 1800 bis 2100 nm, bei der das ursprüngliche  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Design (vergl. Abbildung 7.20) auf die Kombination  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  abgeglichen wurde. Im Vergleich ist der etwas breitere AR-Bereich der  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Beschichtung zu erkennen, die mittels in situ Monitor automatisiert abgeschieden wurde. Die gute Verdampfbarkeit führt in diesem Fall zu einer hohen Prozessstabilität und somit zu einer gesteigerten Abschaltgenauigkeit in Hinblick auf die vorgegeben Schichtdicken.

### 7.2.2 Hochreflektierende Laserspiegel

Abbildung 7.23 zeigt die Transmissions- und Reflexions-Spektren eines Spiegelsystems für die Wellenlänge  $3,3\ \mu\text{m}$ , das unter Einsatz eines Vorgängermodells der Ionenquelle CC-105, des Mo-

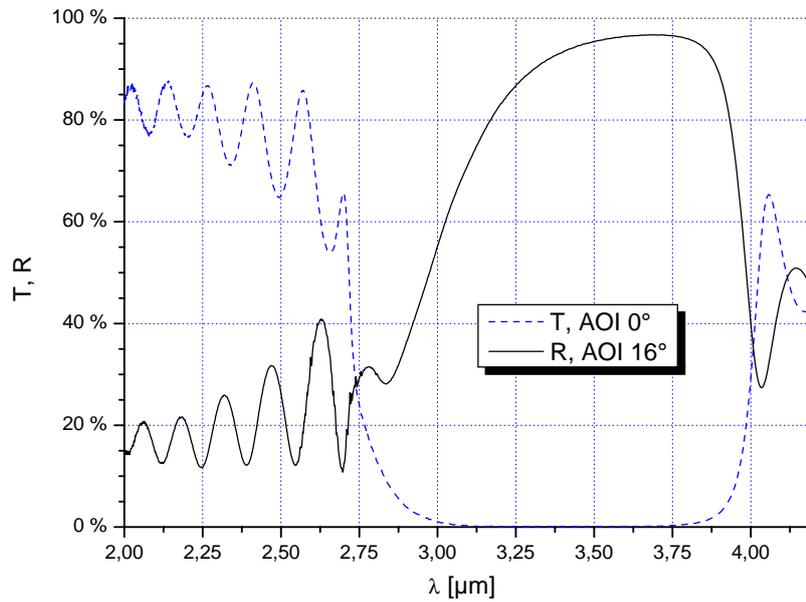


**Abbildung 7.22:** Realisierung der MIR-Antireflexbeschichtung mit dem hochbrechenden Material  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  im IAD-Prozess unter Einsatz der Ionenquelle CC-105. Vergleich mit einem entsprechenden Design für  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ .

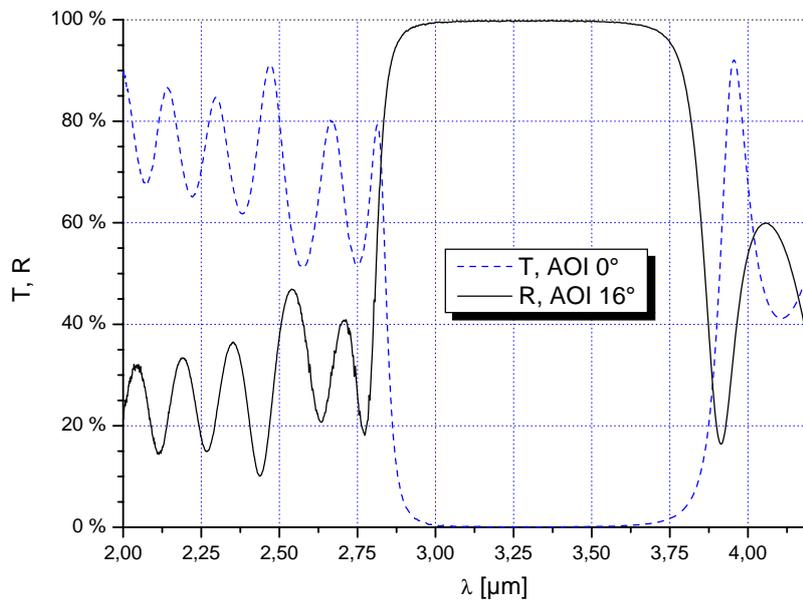
dells CC-104, hergestellt wurde. Diese Ionenquelle weist eine deutlich geringere Stützwirkung als die im Rahmen dieser Arbeit qualifizierte CC-105 auf. Die Messungen zeigen, dass das Reflexionsspektrum im Wellenlängenbereich um  $3\ \mu\text{m}$  in diesem Fall deutlich von der Wasserbande überlagert wird, woraus Absorptionswerte von mehr als 50 % resultieren. Eine Betrachtung eines konventionell thermisch aufgedampften Schichtsystems liefert noch drastischere Verluste. Sowohl die mit den optischen Verlusten einhergehende niedrige laserinduzierte Zerstörschwelle als auch die niedrige Reflektivität bilden ein Ausschlusskriterium für den Einsatz entsprechender Optiken in MIR-Lasersystemen. Als Anwendungsbeispiel für die gewählte Wellenlänge von  $3,3\ \mu\text{m}$  können Differenzfrequenzlaser genannt werden, die wiederum als Basis für Cavity-Ring-Down-Aufbauten dienen können. Cavity-Ring-Down- (oder auch Cavity Leak-Out-) Systeme ermöglichen einerseits den Aufbau hochpräziser Reflektometer, bei denen die Gesamtverluste des den Resonator bildenden Spiegelpaares bestimmt werden [316]. Andererseits können sie die Grundlage hochempfindlicher Spektrometer bilden, die sich beispielsweise in der Umwelttechnik zur atmosphärischen Spurengasanalyse eignen [317,318].

Eine entscheidende Verbesserung nach der erfolgten Prozessoptimierung unter Einsatz der Ionenquelle CC-105 dokumentiert hingegen Abbildung 7.24: die Spektren weisen keine spektralphotometrisch messbaren Absorptionsverluste auf. Die spektralphotometrische Messgenauigkeit reicht jedoch nicht aus, um Reflektivitäten  $> 99\ %$  absolut zu bestimmen.

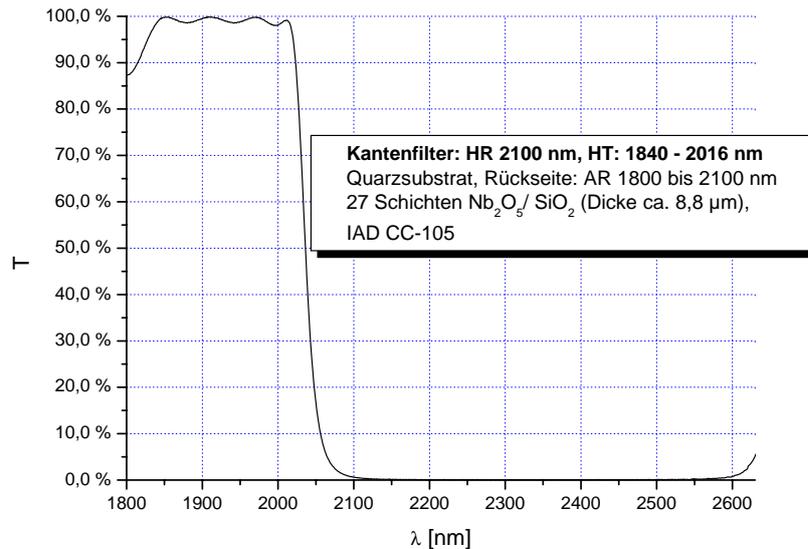
Somit haben die hier vorgestellten Forschungsarbeiten zu Laserspiegeln mit erheblich verbesserten optischen und mechanischen Eigenschaften geführt, die vielfältige Einsatzmöglichkeiten in modernen Lasersystemen mit immer höheren Ausgangsleistungen finden.



**Abbildung 7.23:** Transmissions- und Reflexionsspektrum eines TiO<sub>2</sub>/ SiO<sub>2</sub> HR-Systems für 3,3 μm (19 Schichten, IAD CC-104).



**Abbildung 7.24:** Transmissions- und Reflexionsspektrum eines TiO<sub>2</sub>/ SiO<sub>2</sub> HR-Systems für 3,3 μm (17 Schichten, IAD CC-105).



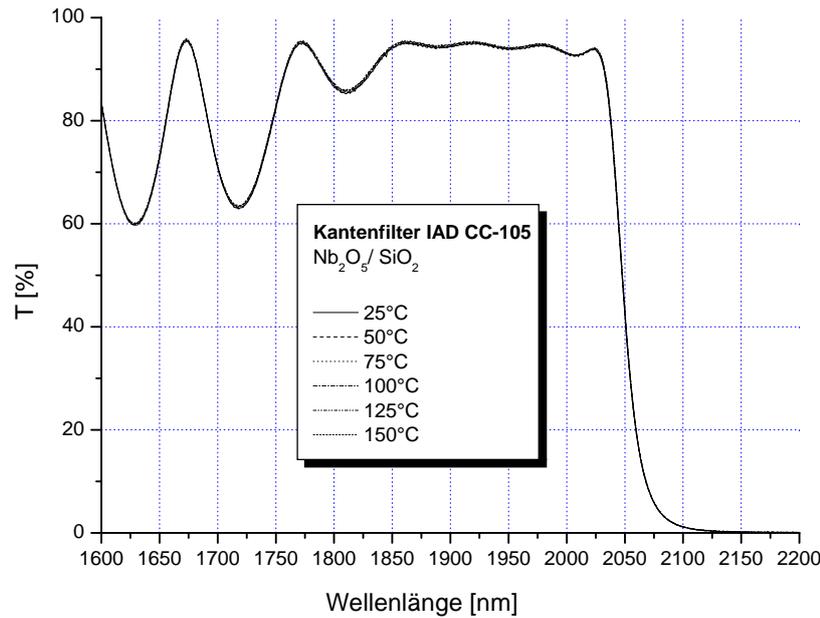
**Abbildung 7.25:** MIR-Kantenfilter:  $T < 0,6 \%$  bei 2100 nm,  $T > 99,1 \%$  bei 2012 nm,  $T > 99,8 \%$  bei 1910 nm. Die Komponente ist beidseitig beschichtet, Rückseite: Antireflexbeschichtung aus Abbildung 7.22.

### 7.2.3 Kantenfilter

Als weiteres Beispiel wurde ein MIR-Kantenfilter in Form eines komplexen Schichtsystems mit einer Gesamtschichtdicke von ca.  $8,8 \mu\text{m}$  untersucht, das die gute Tauglichkeit des Niobpentoxides im IAD-Prozess auch für große Schichtdicken verdeutlicht: In Abbildung 7.25 ist das gemessene Transmissionsspektrum eines beidseitig beschichteten Quarzsubstrates zu erkennen, wobei auf der einen Seite die  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -AR-Beschichtung aus Abbildung 7.22 aufgebracht wurde. Auf der zweiten Seite befindet sich nunmehr der MIR-Kantenfilter, der aus 27 Schichten  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  in dem IAD-Prozess (CC-105) hergestellt wurde. Die Messung der Komponente ergibt eine Transmission von unter  $0,6 \%$  bei der Wellenlänge 2100 nm sowie von über  $99,1 \%$  bei 2012 nm bzw. über  $99,8 \%$  bei 1910 nm. Mit diesen erreichten Spezifikationen eignet sich die Optik für eine Anwendung in fortschrittlichen MIR-Lasersystemen, beispielsweise basierend auf Holmium- bzw. Thulium-dotierten Laserkristallen [319]. Kantenfilter finden hierbei ihren Einsatz als Multiplexer/ Demultiplexer oder bei der Wellenlängentrennung in kombinierten Systemen, in denen z. B. ein  $\text{Tm}:\text{YAlO}_3$ -Laser als Pumpquelle für einen  $\text{Ho}:\text{YLF}$ -Laser dient oder ein  $\text{Ho}:\text{YAG}$ -Laser von einem  $\text{Tm}:\text{YLF}$ -Laser gepumpt wird [320,321].

Somit konnte die Eignung von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  als ein Alternativmaterial zu  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  unter Beweis gestellt werden. Für spezifische Anwendungen ist das Material überdies aufgrund der beschriebenen Vorteile im IAD-Prozess, als teilweise überlegen einzustufen. Der Brechwert des  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ordnet sich hierbei, wie in Kapitel 6 beschrieben, zwischen dem des  $\text{TiO}_2$  und dem des  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ein.

Den Abschluss der Betrachtungen zu den MIR-Schichtsystemen bilden Untersuchungen zu der thermischen Stabilität und damit zu dem Wassergehalt der Schichtsysteme. Hierbei zeigt sich, dass sich die Vorteile des IAD-Prozesses, die sich aus dem Kapitel über Untersuchungen an Ein-

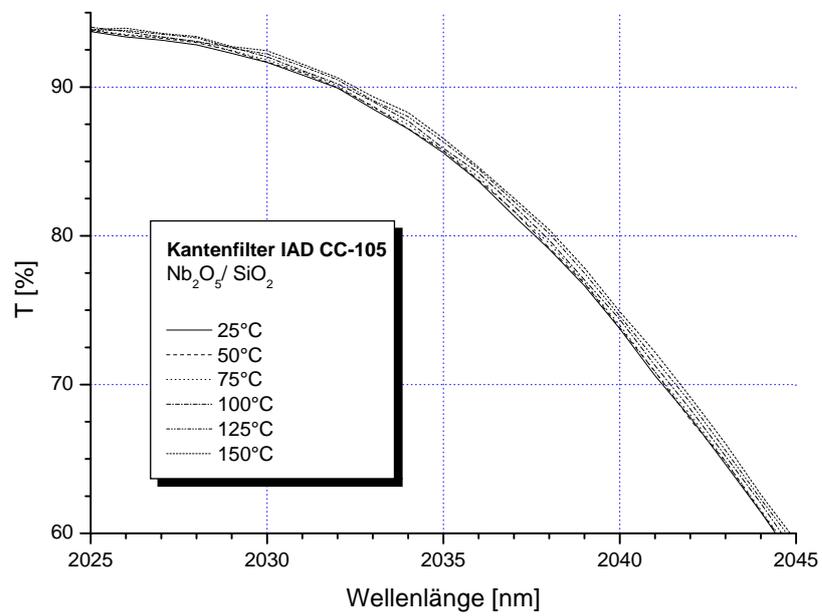


**Abbildung 7.26:** Thermische Stabilität des MIR-Kantenfilters.

zelschichten ergeben haben, auf die Mehrschichtsysteme übertragen lassen.

In den Abbildungen 7.26 und 7.27 sind fünf Transmissionskurven dargestellt, die bei unterschiedlichen Temperaturen an einem beschichteten Glassubstrat gemessen wurden. Bei der Beschichtung handelt es sich um den Kantenfilter, der sich auf der einen Seite der Optik aus Abbildung 7.25 befindet. Es ist zu erkennen, dass die absolute Wellenlängen-Shift (an der Kante bei ca. 2050 nm) über den gesamten Temperaturbereich von 125°C unterhalb von einem Nanometer liegt. Folglich lässt sich die bei den Einzelschichten beobachtete thermische Stabilität auf die MIR-Schichtsysteme übertragen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Kombination des stabilen IAD-Prozesses auf Basis der Ionenquelle CC-105 mit dem optisch breitbandigen Monitorsystem alle Erwartungen erfüllen konnte. Komplexe MIR-Schichtsysteme ließen sich automatisiert und reproduzierbar abscheiden. Die Optiken erweisen sich als absorptionsarm und thermisch stabil, eine signifikante Vakuum-Luft-Shift ist nicht zu beobachten. Weiterhin konnten maßgebliche Ergebnisse in Hinblick auf ein hochbrechendes Alternativmaterial zu  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  erzielt werden:  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  zeigte im IAD-Prozess sein sehr hohes Potential.



**Abbildung 7.27:** Thermische Stabilität des MIR-Kantenfilters, vergrößerter Ausschnitt aus Abb. 7.26.



## 8 Zusammenfassung

Die in der vorliegenden Arbeit zusammengestellten Ergebnisse dokumentieren das hohe physikalisch-technische aber auch wirtschaftliche Potential von ionengestützten Prozesskonzepten in der optischen Dünnschichttechnologie. Im Rahmen der Arbeiten wurden grundlegende Wechselwirkungszusammenhänge zu der Realisierung von stabilen IAD-Prozessen untersucht, wobei als Ausgangspunkt ein Ionenprozess gewählt wurde, der effizient in eine konventionelle Beschichtungsanlage integriert werden kann. Das Prozesskonzept wurde mit einer End-Hall-Ionenquelle umgesetzt, analytisch qualifiziert und weiterentwickelt.

Durch eine Gliederung in vier aufeinander aufsetzende Arbeitsstufen konnte die Forschungsstrategie erfolgreich verwirklicht werden. Zunächst wurde die Ionenquelle als Kernkomponente des IAD-Prozesses in eine Vakuumbeschichtungsanlage implementiert. Diese **erste Phase** war durch eine intensive Auseinandersetzung mit den physikalischen Grundlagen der Quellenemission geprägt und beinhaltete eine umfassende Charakterisierung der Ionenquelle mit einer Identifizierung sowie anschließenden Optimierung der relevanten Betriebsparameter. Im **zweiten Arbeitsschritt** wurde die experimentelle Basis der Prozessentwicklung vervollständigt. Ausgehend von dem Transfer eines optisch breitbandigen Monitorsystems in die IAD-Prozessumgebung ergab sich die Möglichkeit einer tiefgehenden Prozessanalyse als Grundlage für eine fortgeschrittene Prozessentwicklung. Die in situ Transmissionsspektren lieferten eine umfangreiche Datenbasis, beispielsweise für die Untersuchung der Vakuum-Luft-Shift oder des Aufwachsverhaltens der Schichten. Begleitend wurde eine ex situ Messmethode zur Charakterisierung der mechanischen Stabilität der Beschichtungen weiterentwickelt. Die **dritte Arbeitsstufe** setzte mit dem Schwerpunkt Schichteigenschaften auf den geschaffenen Grundlagen auf. Anhand von Einzelschichtuntersuchungen wurden unterschiedliche, hauptsächlich oxidische, Beschichtungsmaterialien für ihren Einsatz in IAD-Prozessen qualifiziert. Hierbei wurden über Parameterfeldstudien die Einflüsse der Betriebsparameter der Ionenquelle detailliert untersucht. Als Synthese der vorhergehenden Arbeitspunkte schloss sich die **vierte Stufe** in Übereinstimmung mit der übergeordneten Zielstellung der Arbeiten nahtlos an: Die Herstellung von anwendungsrelevanten MIR- und VIS-Schichtsystemen in optimierten und an die jeweiligen Beschichtungsmaterialien angepassten Ionenprozessen. Neben der Realisierung von langzeitstabilen und reproduzierbaren physikalischen Schichteigenschaften musste hierzu vor allem die Prozesssteuerung eine präzise Realisierung der geforderten Schichtdicken ermöglichen.

---

Im Wesentlichen sind die folgenden Ergebnisse erzielt worden:

- Mittels einer Modifikation der Ionenquelle konnte die signifikante Kontamination der aufwachsenden Schichten mit Edelstahlbestandteilen eliminiert werden.
- Der Aufbau eines automatisierten Faraday-Cup-Messsystems ermöglichte die präzise Charakterisierung der Quellenemission, die erhaltenen Parameterabhängigkeiten erlauben eine gezielte Beeinflussung von Ionenstromdichte und Ionenenergieverteilung.
- Im Anschluss an die zunächst empirisch durchgeführten Parameteroptimierungen, mittels derer die Dauer der stabilen Entladungsbedingungen durch eine optimierte Regelung des Neutralisatorstroms auf über 4 Stunden ausgedehnt werden konnte, folgte eine grundlegende Analyse des Einflusses des Neutralisators auf das Betriebsverhalten der Ionenquelle. Eine theoretische Modellbildung ermöglichte es, auf Basis der gemessenen Strom- und Spannungswerte Aussagen über die momentane Geometrie, die Temperatur sowie das Emissionsvermögen des Neutralisators zu erhalten. Es zeigte sich eine sehr gute Korrelation der berechneten Werte mit den experimentellen Ergebnissen, so dass das theoretische Modell letztlich erfolgreich in eine automatisierte Steuerung der Ionenquelle integriert werden konnte. Mittels dieser Regelung konnten einerseits Neutralisatorlebensdauern von über 6 Stunden im stabilen Ionenquellenbetrieb demonstriert werden. Andererseits eröffneten die Ergebnisse der durchgeführten Arbeiten eine neue Möglichkeit, die Restlebensdauer des Neutralisators in Abhängigkeit von den aktuellen Messwerten zu bestimmen. Es ist zu bemerken, dass durch den Einsatz eines zweiten Neutralisators die genannte Betriebszeit deutlich erhöht werden kann.
- In Hinblick auf die anwendungsrelevante Charakterisierung der mechanischen Stabilität der optischen Funktionsschichten und Schichtsysteme konnte der Prall-Verschleißtest zu einem verlässlichen und aussagekräftigen Messverfahren weiterentwickelt werden. Mit dieser Messmethode gelang es, die Beeinflussung der Schichtmikrostruktur sowohl oxidischer als fluoridischer Materialien durch die Ionenbeaufschlagung direkt und unabhängig von den optischen Eigenschaften nachzuweisen. Mittels der Ionenstützung konnte die mechanische Stabilität der dünnen Schichten signifikant gesteigert werden.
- Oxidische Schichten, die im optimierten IAD-Prozess hergestellt wurden, konnten die Hauptvorgabe der MIR-Anwendungen, den minimierten Wassereinbau, erfüllen. Spektralphotometrisch konnten keine Wasser-/ OH-Absorptionsbanden im betrachteten NIR-/ MIR-Wellenlängenbereich an den Schichten detektiert werden. In gleicher Weise konnte eine hohe spektrale thermische Stabilität der hergestellten Schichten dokumentiert werden ( $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$  pro °C < 4 ppm).
- Durch den Einsatz von reinem Sauerstoff als Betriebsgas der Ionenquelle konnten bei einem gesteigerten Energieeintrag sehr hohe Brechungsindizes oxidischer Schichten erzielt werden (z. B.  $n = 2,62$  bei der Wellenlänge 550 nm für  $\text{TiO}_2$ ), ohne dass die Absorption signifikant

anstieg. Dieses Ergebnis ist insbesondere im Vergleich mit konkurrierenden Prozessen von Interesse: Bei den beispielhaft zu nennenden APS-/APSPo-Quellen (Leybold Optics) zeigt sich ein Plateauverhalten des Brechungsindex auf einem geringeren Niveau ( $n \simeq 2,39$  bei 550 nm für  $\text{TiO}_2$ ) in Abhängigkeit von der Stärke der Ionenstützung, wodurch es ab einem definierten Energieeintrag zu einer Abnahme der Brechzahlen gängiger Oxide kommt. Auch im Prozess des Ionenstrahlzerstäubens (IBS) liegen die Brechungsindizes unter den in dieser Arbeit erzielten Werten ( $n < 2,5$  bei 550 nm für  $\text{TiO}_2$ ).

- Der in die IAD-Prozessumgebung transferierte in situ Monitor, der breitbandige Transmissionsmessungen am bewegten Substrat ermöglicht, war der Ausgangspunkt einer äußerst erfolgreichen IAD-Prozessanalyse. Mittels des Messsystems konnte gezeigt werden, dass die ionengestützten Schichten des entwickelten Prozesses keine signifikante Vakuum-Luft-Shift aufweisen und somit eine direkte optisch breitbandige Schichtdickenkontrolle auch ohne Kalibrationsfaktoren ermöglichen. Der Schwerpunkt dieser Arbeiten lag jedoch in der Analyse von Schichtinhomogenitäten, die zu einer Variation des Brechungsindex in Abhängigkeit von der Schichtdicke führen. Über Reproduzierbarkeitsstudien an einer exemplarischen Breitband-Antireflexbeschichtung für einen Wellenlängenbereich zwischen 1  $\mu\text{m}$  und 2,5  $\mu\text{m}$  konnten mittels einer Fragmentierung der einzelnen  $\text{TiO}_2$  Schichten in Subschichten Aussagen über den Brechungsindexverlauf gewonnen werden. Während ein auf homogenen Schichten basierendes Design die gemessenen Transmissionsspektren nicht abbilden konnte, lieferte das aus den in situ Messungen gewonnene inhomogene Design eine konsistente Erklärung für die spektralen Charakteristika der Mehrschichtsysteme.
- Die erfolgreiche Herstellung komplexer MIR-, NIR- und VIS-Schichtsysteme konnte automatisiert und reproduzierbar realisiert werden. Hierbei erwies sich die Kombination des stabilen IAD-Prozesses auf Basis der End-Hall-Ionenquelle mit dem optisch breitbandigen Monitorsystem als ideale Synthese. Exemplarisch vorgestellte Optiken für MIR-Anwendungen sind absorptionsarm, thermisch stabil und weisen keine signifikante Vakuum-Luft-Shift auf. Von dem erzielten hohen Brechzahlkontrast profitierten beispielsweise für Femtosekundenlaser-systeme hergestellte Optiken, die einen spektral breitbandigen Reflexionsbereich aufweisen.
- Des Weiteren konnte ein sehr hohes Potential von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  als hochbrechendes Alternativmaterial zu  $\text{TiO}_2$  und  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  im IAD-Prozess unter Beweis gestellt werden.

Im nächsten Abschnitt folgt ein Ausblick, in dem das Potential der geschaffenen wissenschaftlichen Grundlage als Ausgangspunkt für weitergehende Forschungsarbeiten konkretisiert wird.

Zusammenfassend ist zu bemerken, dass die Erarbeitung des grundlegenden Prozessverständnisses erfolgreich in ein deutlich verbessertes Prozesskonzept umgesetzt werden konnte. Die vorgestellten Ergebnisse liefern wichtige Beiträge zu einer zielgerichteten Entwicklung zukünftiger

---

ionengestützter Beschichtungsverfahren für die Herstellung dünner optischer Schichten mit bisher unerreichter Qualität.

## 9 Ausblick

In einem Ausblick werden abschließend beispielhaft einige Forschungsansätze dargestellt, die auf einer Verwertung der erzielten Ergebnisse aufsetzen könnten.

Hinsichtlich der Charakterisierung der Ionenquellenemission könnte eine detailliertere Analyse der räumlichen Abstrahlcharakteristik zu einer weiteren Prozessstabilisierung führen. Beispielsweise mittels einer beweglichen Faraday-Cup-Messeinrichtung oder eines aus mehreren (Micro-) Faraday-Cups bestehenden Systems ließen sich Informationen für eine Optimierung der Homogenität der Ionenstromdichte auf den zu beschichtenden Substraten gewinnen. Ergänzt werden könnte die plasmaphysikalische Analyse zudem durch eine Plasmaspektroskopie, welche Aussagen über die Ionenspezies und ihren Ladungszustand zulässt. Erste Messungen konnten bereits das Potential dieser Methode aufzeigen.

Bezüglich der grundlegenden Wechselwirkungen im IAD-Prozess sollte die Fragestellung geklärt werden, ob Neutralteilchen einen für die wachsenden Schichten relevanten Energiebeitrag liefern. Faraday-Cup-Messungen können prinzipbedingt nur Aussagen über geladenen Teilchen treffen, so dass für eine Bestimmung der kinetischen Energie/ des Impulses von beispielsweise durch Umladungseffekte neutralisierten Ionen neue Messverfahren im Vakuum implementiert werden müssten. Hierbei könnten einerseits energieauflösende Massenspektrometer zum Einsatz kommen. Andererseits haben Untersuchungen des IAD-Prozesses die zentrale Rolle des Impulsübertrages der Ionen auf die wachsende Schicht belegt, so dass ein direkter messtechnischer Zugang zu dem Impulsübertrag neue Erkenntnisse bringen sollte. Eine Realisierungsmöglichkeit läge in (miniaturisierten) optomechanischen Drucksensoren, die im betrachteten Fall jedoch einerseits sehr kleine Signale im Bereich von  $\text{sub-}\mu\text{N pro cm}^2$  detektieren müssten und andererseits eine hohe Signalstabilität unter den variierenden Prozesstemperaturen von mehreren  $100^\circ\text{C}$  aufweisen müssten.

Ein weiterer erfolgversprechender Ansatzpunkt ergibt sich aus dem für die Emission des Neutralisators entwickelten Regelmodell. Hier besteht die Option eines Transfers auf abweichende Ionenquellenkonzepte, wie sie beispielsweise die weit verbreitete APS-Baureihe (Leybold Optics) darstellt, bei der eine Lanthanhexaborid-Kathode indirekt durch einen Kohlenstoffheizer auf Emissionstemperatur gebracht wird. Eine Adaption des vorgestellten, physikalisch motivierten, Regelalgorithmus an Stelle der gegenwärtig verwendeten konstanten Leistung könnte zu einer Erhöhung der Langzeitstabilität der Ionenemission von APS-Quellen beitragen.

Ausgehend von der reinen Ionenquellenregelung könnte die Prozesskontrolle um ein ganzheitliches Regelkonzept erweitert werden. Neben der Einbeziehung weiterer in situ Messungen, beispielsweise der erwähnten Plasmaspektroskopie, könnte die Verknüpfung der optischen Schicht-

---

dickenkontrolle mit der Schwingquarztechnik zu hybriden Abschaltalgorithmen führen. Eine Integration dieser Prozesskontrolle in ein ganzheitliches System aus einer Simulation der Beschichtung im Vorfeld und einer on-line Reoptimierung könnte zu einer adaptiven Fertigungskette führen, welche die Herstellung komplexester Filter ohne iterative Testbeschichtungen ermöglichen würde. Aussichtsreiche Anknüpfungspunkte ergeben sich außerdem aus den mit dem Material  $\text{TiO}_2$  im IAD-Prozess erzielten Ergebnissen. Über die Wahl der Ionenquellenparameter lässt sich die Mikrostruktur der  $\text{TiO}_2$ -Schichten gezielt beeinflussen, so dass beispielsweise ausgeprägte Hohlräume oder Oberflächenstrukturen realisiert werden können. Wie gezeigt werden konnte, führt eine hohe Volumenstreuung zu einer starken Einkopplung der Strahlung in die dünnen Schichten und damit zu einer lateralen Ausbreitung. Dieser Effekt könnte seine Anwendung unter anderem in speziellen Sensor- und Strahlformungstechniken oder aktiven Konversionsschichten finden. Eine weitere Möglichkeit eröffnet die photokatalytische Aktivität des  $\text{TiO}_2$ , welche über das Aufbrechen organischer Verbindungen in selbstreinigenden bzw. bioziden Oberflächen zum Einsatz kommen kann. Sowohl die demonstrierte gezielte Einstellung koexistierender Anatas und Rutil Phasen als auch eine Strukturbildung zur Vergrößerung der Oberfläche könnten die photokatalytische Aktivität von  $\text{TiO}_2$ -Schichten deutlich erhöhen.

Fortschritte im Bereich der qualitativen Eigenschaften dünner optischer Funktionsschichten aus IAD-Prozessen könnten von dem Ansatz der bereits erwähnten selektiven Analyse der Energieeinträge durch Ionen und energetische Neutralteilchen ausgehen. Eine Quantifizierung beziehungsweise Separierung der Spezies als Basis von Untersuchungen der Wechselwirkungen mit den aufwachsenden Schichten könnte zu einer weiteren Aufklärung der grundlegenden IAD-Mechanismen und der resultierenden Mikrostrukturen und Stöchiometrien beitragen. Im zweiten Schritt könnte ein angepasstes Prozessregime mit aufeinander abgestimmten kondensierenden und Impuls übertragenden Spezies ein deterministisches Schichtwachstum mit gezielt einstellbaren optischen und mikrostrukturellen Schichteigenschaften ermöglichen. Hierbei stehen für eine Separierung der geladenen Spezies zusätzlich eingebrachte elektrische und magnetische Felder zur Verfügung. Für ungeladene Partikel besteht die Option einer gezielten vorgeschalteten Ionisierung, so dass diese ebenfalls elektromagnetisch separiert werden könnten. Als Ziel kann an dieser Stelle eine ideale, homogene amorphe Schichtstruktur genannt werden, die zu bisher unerreichten optischen Schichteigenschaften führt.

# A Anhang: Impulsübertrag als zentraler IAD-Parameter

In der sich mit der zentralen Rolle des Impulsübertrages im IAD-Prozess befassenden Literatur findet sich oftmals der auf [55] zurückgehende Ausdruck

$$p_{max} = \sqrt{2m_{ion}\gamma E_{ion}}, \quad (A.1)$$

der unter der Annahme, dass der Energieverlust der Ionen vor dem entscheidenden Stoßprozess vernachlässigbar ist, in Abhängigkeit von der Masse  $m_{ion}$  und der Energie  $E_{ion}$  des stoßenden Ions den maximalen Impulsübertrag  $p_{max}$  auf den ruhenden Stoßpartner der Masse  $M$  beschreiben soll [58–60]. Der Faktor  $\gamma$  wird hierbei wie folgt definiert:

$$\gamma = \frac{4m_{ion}M}{(m_{ion} + M)^2}. \quad (A.2)$$

Die Masse  $M$  repräsentiert in diesem Fall das kondensierte Adatom beziehungsweise das Admolekül. Eine Beschreibung des Impulseintrags  $p_{pm}$  pro Adatom/ -molekül in die wachsende Schicht folgt aus der Multiplikation des Wertes  $p_{max}$  mit dem Verhältnis der Ionenstromdichte  $j_{ion}$  und der Stromdichte  $j_{ad}$  der Adatome/ Admoleküle:

$$p_{pm} = \frac{j_{ion}}{j_{ad}} p_{max} = \frac{j_{ion}}{j_{ad}} \sqrt{2m_{ion}\gamma E_{ion}}. \quad (A.3)$$

An dieser Stelle soll ein kurzer Überblick über alternative, auf dem Impuls basierende Parameter gegeben werden, die im Folgenden anhand der experimentellen Daten aus [55] auf ihre Korrelation mit den Schichteigenschaften (hier: Brechungsindex) überprüft werden.

Ausgehend von dem oben beschriebenen Szenario wird zunächst ein idealer elastischer zentraler Stoß durch ein Ion der Masse  $m_{ion}$  auf ein ruhendes Atom mit der Masse  $M$  betrachtet. Aus der Energie- und Impulserhaltung folgt:

$$v'_M = \frac{2m_{ion}}{m_{ion} + M} \cdot v_{ion}, \quad (A.4)$$

mit  $v'_M$ : Geschwindigkeit des Atoms nach dem Stoß,  $v_{ion}$ : Geschwindigkeit des Ions vor dem Stoß. Der übertragene Impuls  $\Delta p$  ergibt sich zu:

$$\Delta p = M \cdot v'_M = \frac{2m_{ion}M}{m_{ion} + M} \cdot v_{ion}. \quad (A.5)$$

Es gilt:

$$v_{ion} = \sqrt{\frac{2E_{ion}}{m_{ion}}}, \quad (\text{A.6})$$

mit der kinetischen Energie  $E_{ion}$  des Ions vor dem Stoß.

Aus den Gleichungen A.5 und A.6 folgt

$$\Delta p = \sqrt{\frac{8m_{ion}M^2}{(m_{ion} + M)^2} \cdot E_{ion}} = \sqrt{2M\gamma E_{ion}}, \quad (\text{A.7})$$

mit

$$\gamma = \frac{4m_{ion}M}{(m_{ion} + M)^2}. \quad (\text{A.8})$$

Entsprechend ergibt sich der Energieübertrag  $\Delta E$  zu

$$\Delta E = \frac{Mv_M'^2}{2} = \gamma E_{ion}. \quad (\text{A.9})$$

Somit stellt sich der Parameter  $\Delta p$  aus Gleichung A.7 als Alternative zu dem Parameter  $p_{max}$  aus Gleichung A.1 dar. Der Faktor  $\gamma$  ist in beiden Fällen identisch, wie die Gleichungen A.2 und A.8 zeigen.

In einem dritten Ansatz kommt die entscheidende Bedeutung direkt dem Impuls  $p_{ion}$  der Ionen zu. Mit

$$p_{ion} = m_{ion}v_{ion} \quad (\text{A.10})$$

und Gleichung A.6 folgt

$$p_{ion} = \sqrt{2m_{ion}E_{ion}}. \quad (\text{A.11})$$

Analog zu Gleichung A.3 können die drei betrachteten Impulsparameter mit dem Verhältnis von der Ionenstromdichte  $j_{ion}$  zu der Stromdichte  $j_{ad}$  der Adatome/ Admoleküle multipliziert werden. Im Fall der zu betrachtenden experimentellen Daten aus [55] wurde die Beschichtungsrate und somit die Stromdichte  $j_{ad}$  der Adatome/ Admoleküle konstant gehalten. Für die konkrete Auswertung wird daher das Verhältnis der beiden Stromdichten vereinfachend durch die reine Ionenstromdichte ersetzt, die in diesem Fall mit  $J$  bezeichnet wird. Folglich ergeben sich für den Vergleich die Größen  $J\sqrt{2m_{ion}\gamma E_{ion}}$ ,  $J\sqrt{2M\gamma E_{ion}}$ ,  $J\sqrt{2m_{ion}E_{ion}}$  sowie in Ergänzung zu einer Überprüfung der direkten Energieabhängigkeit (Energieeintrag in die wachsende Schicht) der Ausdruck  $J \cdot E_{ion}$ .

Tabelle A.1 zeigt die experimentellen Daten aus [55], die sich auf ionengestützt hergestellte  $\text{LaF}_3$ -Schichten beziehen, sowie die nachträglich berechneten Größen. Zum Zwecke der Variation des Ionenimpulses wurden die Gase Ne, Ar und Kr bei einer festen Ionenenergie von ca. 500 eV verwendet.

In Abbildung A.1 werden die Ergebnisse grafisch nebeneinander gestellt, indem der Brechungsindex des  $\text{LaF}_3$  bei der Wellenlänge von 350 nm über den vier betrachteten Größen aufgetragen wird. Eine jeweils durchgeführte lineare Regression liefert vier Standardabweichungen, die, nach den betrachteten Modellen aufgeschlüsselt, in Abbildung A.2 dargestellt werden.

Ionen- spezies	aus [55]				berechnet		
	$n_{350nm}$ LaF <sub>3</sub>	$J$ [ $\frac{\mu A}{cm^2}$ ]	$\gamma$	(A) $J\sqrt{2m_{ion}\gamma E_{ion}}$ [ $\frac{\mu A\sqrt{u\cdot eV}}{cm^2}$ ]	(B) $J\sqrt{2M\gamma E_{ion}}$ [ $\frac{\mu A\sqrt{u\cdot eV}}{cm^2}$ ]	(C) $J\sqrt{2m_{ion}E_{ion}}$ [ $\frac{\mu A\sqrt{u\cdot eV}}{cm^2}$ ]	(D) $J \cdot E_{ion}$ [ $\frac{\mu A \cdot eV}{cm^2}$ ]
Ne	1,579	39	0,860	$0,51 \cdot 10^4$	$0,80 \cdot 10^4$	$0,55 \cdot 10^4$	$1,92 \cdot 10^4$
Ne	1,589	57	0,860	$0,74 \cdot 10^4$	$1,15 \cdot 10^4$	$0,80 \cdot 10^4$	$2,77 \cdot 10^4$
Ne	1,606	100	0,860	$1,32 \cdot 10^4$	$2,06 \cdot 10^4$	$1,42 \cdot 10^4$	$5,02 \cdot 10^4$
Ar	1,591	40	0,829	$0,72 \cdot 10^4$	$0,80 \cdot 10^4$	$0,79 \cdot 10^4$	$1,69 \cdot 10^4$
Ar	1,600	60	0,829	$1,09 \cdot 10^4$	$1,21 \cdot 10^4$	$1,20 \cdot 10^4$	$2,99 \cdot 10^4$
Kr	1,583	20	0,687	$0,48 \cdot 10^4$	$0,37 \cdot 10^4$	$0,58 \cdot 10^4$	$1,00 \cdot 10^4$
Kr	1,585	36	0,687	$0,86 \cdot 10^4$	$0,66 \cdot 10^4$	$1,04 \cdot 10^4$	$1,78 \cdot 10^4$
Kr	1,618	62	0,687	$1,48 \cdot 10^4$	$1,13 \cdot 10^4$	$1,79 \cdot 10^4$	$3,07 \cdot 10^4$

Tabelle A.1: Experimentellen Daten aus [55], ergänzt durch nachträglich berechnete Größen.

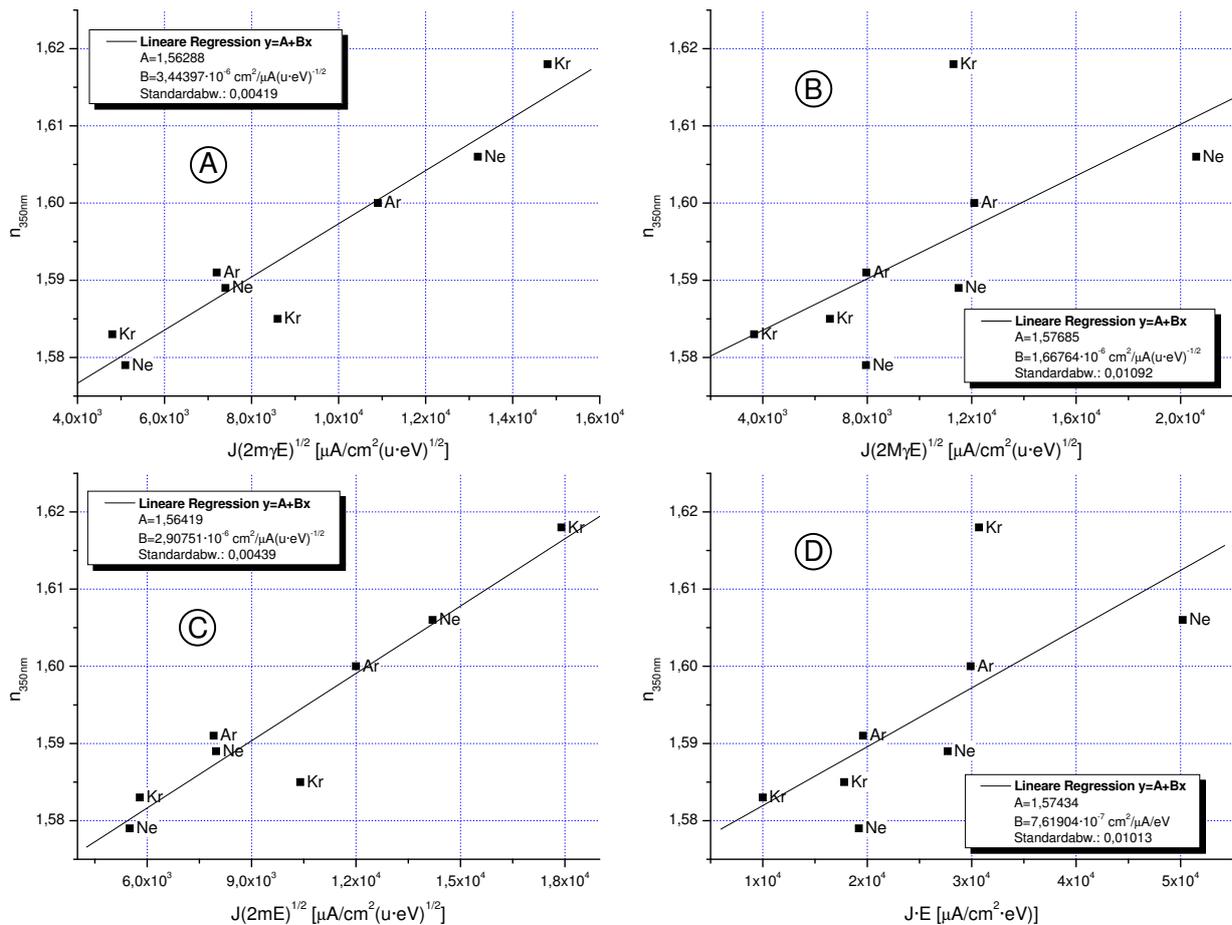
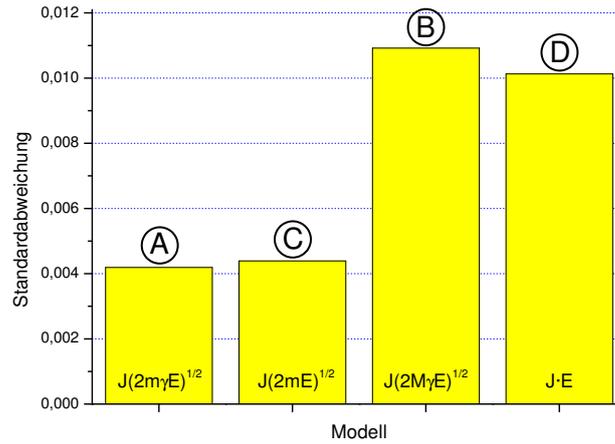


Abbildung A.1: Grafische Darstellung der Datensätze A bis D aus Tabelle A.1, jeweils mit linearer Regression.



**Abbildung A.2:** Standardabweichungen der linearen Regressionen aus Abbildung A.1.

Es zeigen sich zwei Gruppen: Die Größen  $J\sqrt{2m_{\text{ion}}\gamma E_{\text{ion}}}$  und  $J\sqrt{2m_{\text{ion}}E_{\text{ion}}}$  beschreiben die unter Variation der Ionenspezies gemessenen Brechungsindizes signifikant besser als der Ausdruck  $J\sqrt{2M\gamma E_{\text{ion}}}$  beziehungsweise die direkte Energieabhängigkeit  $J \cdot E_{\text{ion}}$ . In der Anwendbarkeit der Größen  $J\sqrt{2m_{\text{ion}}\gamma E_{\text{ion}}}$  und  $J\sqrt{2m_{\text{ion}}E_{\text{ion}}}$  ist aus den Daten kein signifikanter Unterschied zu erkennen. Da jedoch der Faktor  $\gamma$  in  $J\sqrt{2m_{\text{ion}}\gamma E_{\text{ion}}}$  physikalisch nicht ohne weiteres zu motivieren ist, bietet sich der Ausdruck  $J\sqrt{2m_{\text{ion}}E_{\text{ion}}}$  als zentraler Parameter der Stützungswirkung im IAD-Prozess an. In der Literatur findet sich  $J\sqrt{2m_{\text{ion}}E_{\text{ion}}}$  in Zusammenhang mit IAD-Prozessen gelegentlich als „normalized momentum“ [57,322,323] und zeigt beispielsweise eine hohe Korrelation mit intrinsischen mechanischen Schichtspannungen [57, 322].

## B Anhang: Ionentransport in der End-Hall-Quelle

Zu einer Beschreibung von Transportprozessen in einem idealen, nicht-entarteten, klassischen Plasma<sup>1</sup> kann auf Modelle der Hydrodynamik zurückgegriffen werden. Im Gegensatz zu der physikalischen Betrachtung im Bild einzelner Teilchen, die mittels einer Gyrationbewegung der Teilchen (mit der Zyklotronfrequenz  $\omega_c$ , vergl. Glg. 3.1) um die Magnetfeldlinien einen Transport parallel zu den Feldlinien liefert, eröffnet das Vielteilchenmodell der Hydrodynamik über Stoßprozesse die Möglichkeit eines Transports senkrecht zu den Magnetfeldlinien.

Zunächst wird unter Abwesenheit eines externen Magnetfeldes der Teilchenfluss (Strom)  $\vec{j}$  der Elektronen bzw. Ionen im Plasma bei gegebener Teilchendichte  $n$  und einem externen elektrischen Feld  $\vec{E}$  durch

$$\vec{j} = n\mu \vec{E} - D\nabla n \quad (\text{B.1})$$

beschrieben. Der sich aus dem elektrischen Feld ergebende Driffterm  $n\mu \vec{E}$  beinhaltet die Beweglichkeit  $\mu$ :

$$\mu = \frac{|q|}{m\nu} \quad (\text{B.2})$$

mit der Ladung  $q$  der betrachteten Teilchen, deren Stoßfrequenz  $\nu$  (Teilchengeschwindigkeit dividiert durch die mittlere freie Weglänge) und Masse  $m$ . Der zweite Term in Glg. B.1 basiert auf dem Dichtegradienten  $\nabla n$  und enthält die Diffusionskonstante  $D$ :

$$D = \frac{k_B T}{m\nu} \quad (\text{B.3})$$

mit der Boltzmann-Konstante  $k_B$  und der Teilchentemperatur  $T$ . Der aus den Gleichungen B.2 und B.3 ersichtliche Zusammenhang zwischen der Beweglichkeit  $\mu$  und der Diffusionskonstanten  $D$  wird Einstein-Beziehung genannt:

$$\mu = \frac{|q|}{k_B T} D. \quad (\text{B.4})$$

Die in Abschnitt 3.1.2 angesprochene Leitfähigkeit  $\sigma$  des betrachteten idealen Plasmas ergibt sich – zunächst in Abwesenheit externer Magnetfelder – aus dem Ohm'schen Gesetz und der Beweglichkeit  $\mu$  :

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} = en\mu \vec{E}, \quad (\text{B.5})$$

<sup>1</sup>d. h. die thermische Energie der Elektronen ist groß gegenüber der mittleren potentiellen Coulomb-Energie, groß gegenüber der Fermi-Energie und klein gegenüber ihrer Ruhemasse

woraus mit Glg. B.2 folgt:

$$\sigma = \frac{e^2 n}{m v}, \quad (\text{B.6})$$

mit der Elementarladung  $e$ .

Unter der Einbeziehung eines externen Magnetfeldes muss bezüglich der Drift sowie der Diffusion zwischen einem Transport parallel und senkrecht zu dem Magnetfeld unterschieden werden. Hierbei entsprechen sowohl die Beweglichkeit, die Diffusionskonstante als auch die Leitfähigkeit parallel zum Magnetfeld ( $\mu_{\parallel}$ ,  $D_{\parallel}$ ,  $\sigma_{\parallel}$ ) den Beziehungen für  $\mu$ ,  $D$  und  $\sigma$  der Gleichungen B.2, B.3 und B.6. Die mathematische Betrachtung von Stoßprozessen, die den Transport senkrecht zum Magnetfeld ermöglichen, führt zu einem Ausdruck für die Beweglichkeit  $\mu_{\perp}$  senkrecht zum Magnetfeld:

$$\mu_{\perp} = \frac{\mu_{\parallel}}{1 + \omega_c^2 \tau^2}, \quad (\text{B.7})$$

mit der Zyklotronfrequenz  $\omega_c$  (s.o.) und der mittleren Stoßzeit  $\tau$  ( $\tau = v^{-1}$ ). Analog ergibt sich für die Diffusionskonstante  $D_{\perp}$  senkrecht zum Magnetfeld:

$$D_{\perp} = \frac{D_{\parallel}}{1 + \omega_c^2 \tau^2}. \quad (\text{B.8})$$

Nach Gleichung B.5 folgt aus Gleichung B.7 für die Leitfähigkeiten parallel und senkrecht zum Magnetfeld ebenfalls die Beziehung

$$\sigma_{\perp} = \frac{\sigma_{\parallel}}{1 + \omega_c^2 \tau^2}. \quad (\text{B.9})$$

In der Näherung eines starken Magnetfeldes mit  $\omega \tau \gg 1$  folgt hieraus nach Umstellung

$$\frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma_{\perp}} = \left( \frac{\omega_c}{v} \right)^2, \quad (\text{B.10})$$

was der zu erläuternden Aussage in Glg. 3.2 entspricht. Weiterhin ist zu bemerken, dass sich Glg. B.8 in dem betrachteten Fall  $\omega \tau \gg 1$  in Abhängigkeit von  $B$  und  $v$  wie folgt darstellen lässt (Einsetzen der Glg. 3.1 und B.3):

$$D_{\perp} = \frac{k_B T m v}{q^2 B^2}. \quad (\text{B.11})$$

Es zeigt sich, dass die Diffusion senkrecht zum Magnetfeld erwartungsgemäß mit zunehmender Stoßfrequenz ansteigt und bei Erhöhung des Magnetfeldes mit  $\frac{1}{B^2}$  abnimmt.

In der Realität sind die inhomogenen Entladungsbedingungen in der Ionenquelle naturgemäß deutlich komplexer, so dass obige Betrachtungen nur als grobe Anschauung dienen können. Zudem beruhen die obigen Berechnungen auf teilionisierten Plasmen, in denen die Stöße mit Neutralteilchen überwiegen. Werden Stoßprozesse zwischen geladenen Teilchen dominant, so kann die Magneto-hydrodynamik zu einer weiteren Beschreibung der Transportvorgänge hinzugezogen werden. Sie liefert beispielsweise Erklärungen für die zunächst empirisch erhaltene nicht-klassische Bohm-Diffusion  $D_B$

$$D_B = D_{\perp} = \frac{1}{16} \frac{k_B T}{e B}, \quad (\text{B.12})$$

die im Gegensatz zu der klassischen Diffusionskonstanten nur eine  $\frac{1}{B}$ -Abhängigkeit aufweist [324]. Jedoch sind die nicht-klassischen Transportmechanismen in Ionenquellen, die nach dem Hall-Thruster-Prinzip bzw. dem verwandten End-Hall-Prinzip arbeiten, noch immer nicht restlos verstanden und somit weiterhin Gegenstand der aktuellen wissenschaftlichen Diskussion [325–327]. Als zweiter Beitrag zum Ionen­transport soll kurz auf den in Abschnitt 3.1.2 angeführten Effekt des Magnetischen Spiegels (auch: Magnetische Flasche), der in vielen Plasmaanwendungen zum Einschluss des Plasmas genutzt wird, eingegangen werden. Bei der Bewegung eines Teilchens in einem statischen Magnetfeld stellt sein magnetisches Moment  $\mu$  (nicht zu verwechseln mit der oben definierten Beweglichkeit  $\mu$ ) eine Erhaltungsgröße dar:

$$\frac{d\mu}{dt} = 0 \quad (\text{B.13})$$

(t: Zeit). Das magnetische Moment ist definiert als das Produkt aus dem Strom  $I$ , den das Teilchen darstellt und der Fläche  $A$ , die es umkreist. Für das gyrierende Teilchen im Magnetfeld gilt:

$$I = \frac{|q|\omega_c}{2\pi} \quad (\text{B.14})$$

und

$$A = \pi \frac{v_{\perp}^2}{\omega_c^2} \quad (\text{B.15})$$

mit  $v_{\perp}$ : Geschwindigkeitskomponente senkrecht zum Magnetfeld. Für das magnetische Moment gilt folglich

$$\mu = IA = \frac{|q|v_{\perp}^2}{2\omega_c^2} = \frac{mv_{\perp}^2}{2B} = \frac{E_{kin,\perp}}{B} \quad (\text{B.16})$$

mit  $E_{kin,\perp}$ : kinetische Energie senkrecht zum Magnetfeld. In Kombination mit der für das Teilchen geltenden Energieerhaltung ergibt sich aus der Erhaltung von  $\mu$  die zentrale Aussage: Diffundiert das Teilchen entlang der Feldlinien aus einem Gebiet mit schwächerem Magnetfeld in ein Gebiet mit stärkerem Magnetfeld, so muss  $v_{\perp}$  anwachsen, da  $B$  größer wird. Aufgrund der Energieerhaltung muss nun die parallele Komponente  $v_{\parallel}$  abnehmen, so dass die Bewegung entlang der Feldlinien abgebremst wird. Im umgekehrten Fall, der Richtung vom stärkeren zum schwächeren Magnetfeld, wird das Teilchen durch eine zunehmende Komponente  $v_{\parallel}$  entlang der Feldlinien beschleunigt – im betrachteten Fall aus der End-Hall-Ionenquelle hinaus (vergl. Abb. 3.3) [328].



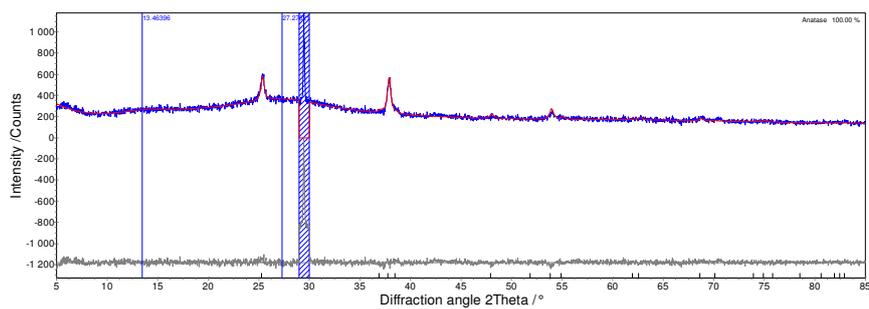
# C Anhang: XRD-Messungen an TiO<sub>2</sub>-Einzelschichten

Im Folgenden finden sich Auszüge aus Messprotokollen von XRD-Messungen an TiO<sub>2</sub>-Einzelschichten, die beispielhaft an der Universität Hannover<sup>1</sup> durchgeführt wurden. Eine Zuordnung der drei Proben zu rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen und zu einer Betrachtung der mikrostrukturellen Unterschiede findet sich in Abschnitt 6.2.1 (vergl. Abb. 6.11).

Alle Prozentangaben der Phasen Anatas und Rutil beziehen sich ausschließlich auf den kristallinen Anteil der TiO<sub>2</sub>-Schichten. Eine quantitative Aussage über das Verhältnis von amorphem und kristallinem Anteil der Schichtstrukturen ist aufgrund einer Überlagerung der amorphen Beiträge der Substrate nicht möglich. In allen drei Messungen kamen Glassubstrate (B270, Schott AG) zum Einsatz.

---

<sup>1</sup>Institut für Mineralogie, Dr. Th. M. Gesing



#### Quantitative Analysis - Rietveld

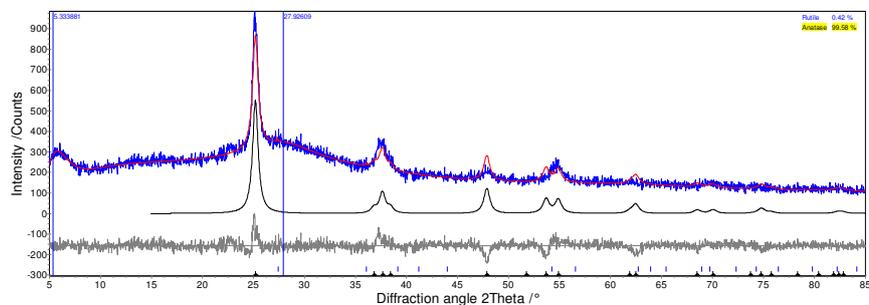
Phase 1: Anatase 100.000 %

#### Structure 1

Phase name	Anatase
R-Bragg	2.610
Spacegroup	I41/amdS
Scale	0.000360 (18)
Cell Mass	319.516
Cell Volume (Å <sup>3</sup> )	137.09678
Wt% - Rietveld	100.000
Crystallite Size	
Cry Size Lorentzian (nm)	28.1 (12)
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	482.022
Crystal Density (g/cm <sup>3</sup> )	3.870
Preferred Orientation (Dir 1 : 0 0 2)	0.5986 (58)
Lattice parameters	
a (Å)	3.7941988
c (Å)	9.5232919

mk2201

Abbildung C.1: XRD-Messung, TiO<sub>2</sub>-Einzelschicht, ca. 0,97 µm, konv. E-beam.



#### Quantitative Analysis - Rietveld

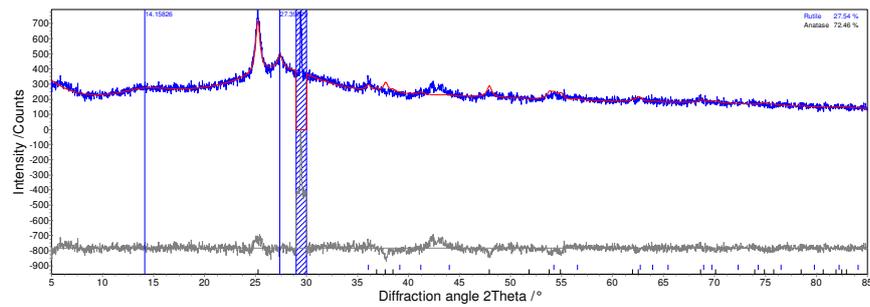
Phase 1: Rutile 0.42 (44) %  
Phase 2: Anatase 99.58 (44) %

#### Structure 2

Phase name	Anatase
R-Bragg	6.238
Spacegroup	I41/amdS
Scale	0.000868 (29)
Cell Mass	319.516
Cell Volume (Å <sup>3</sup> )	137.55 (14)
Wt% - Rietveld	99.58 (44)
Crystallite Size	
Cry Size Lorentzian (nm)	14.94 (52)
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	480.42 (49)
Crystal Density (g/cm <sup>3</sup> )	3.8572 (39)
Lattice parameters	
a (Å)	3.7959 (17)
c (Å)	9.5464 (48)

mb2800

Abbildung C.2: XRD-Messung, TiO<sub>2</sub>-Einzelschicht, ca. 1,03 µm, IAD 300 °C.



**Quantitative Analysis - Rietveld**

Phase 1	: Rutile	27.5 (43) %
Phase 2	: Anatase	72.5 (43) %

**Structure 1**

Phase name	Rutile
R-Bragg	3.389
Spacegroup	P42/mnm
Scale	0.00069 (14)
Cell Mass	159.758
Cell Volume (Å <sup>3</sup> )	62.59342
Wt% - Rietveld	27.5 (43)
Crystallite Size	
Cry Size Lorentzian (nm)	20.0 (38)
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	527.880
Crystal Density (g/cm <sup>3</sup> )	4.238
Lattice parameters	
a (Å)	4.5993545
c (Å)	2.9589316

**Structure 2**

Phase name	Anatase
R-Bragg	5.876
Spacegroup	I41/amdS
Scale	0.000417 (24)
Cell Mass	319.516
Cell Volume (Å <sup>3</sup> )	137.09678
Wt% - Rietveld	72.5 (43)
Crystallite Size	
Cry Size Lorentzian (nm)	19.6 (12)
Crystal Linear Absorption Coeff. (1/cm)	482.022
Crystal Density (g/cm <sup>3</sup> )	3.870
Lattice parameters	
a (Å)	3.7941988
c (Å)	9.5232919

mb0300

**Abbildung C.3:** XRD-Messung, TiO<sub>2</sub>-Einzelschicht, ca. 1,07 µm, IAD „kalt“.



# D Anhang: Symbole und Abkürzungen

Bezeichnung	Bedeutung	Einheit
A	Oberfläche des Neutralisators	m <sup>2</sup>
A <sub>e</sub>	Oberfläche der Verdampferquelle	m <sup>2</sup>
APS	Advanced Plasma Source (Plasmaquelle der Fa. Leybold Optics)	-
B	magnetische Flussdichte	T
BBAR	spektral breitbandige Antireflexbeschichtung	-
C <sub>RD</sub>	Richardson-Konstante	cm <sup>-2</sup> K <sup>-2</sup> A
dN <sub>e</sub> /dt	Verdampfungsrate: Anzahl der pro Zeiteinheit verdampften Atome	s <sup>-1</sup>
d	Dicke	m
d <sub>start</sub>	Startwert des Neutralisatordurchmessers	m
E <sub>ion</sub>	Ionenenergie	J
EPM	Energie pro Molekül	J
EZR	Elektron Zyklotron Resonanz, Electron Cyclotron Resonance (ECR)	-
I <sub>CC-105</sub>	Entladungsstrom der Ionenquelle CC-105	A
I <sub>cup</sub>	am Kollektor des Faraday-Cups gemessener (Ionen-)Strom	A
I <sub>emis</sub>	Emissionsstrom des Neutralisators	A
I <sub>neutIN</sub>	Stromfluss in den Neutralisator	A
I <sub>neutOUT</sub>	Stromfluss aus (hinter) dem Neutralisator	A
IAD	Ion Assisted Deposition	-
j <sub>ad</sub>	Stromdichte der Adatome/ -moleküle (Anzahl pro Zeiteinheit und Fläche)	m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>
j <sub>ion</sub>	Ionenstromdichte (Anzahl pro Zeiteinheit und Fläche)	m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup>
k <sub>B</sub>	Boltzmann-Konstante: $1,381 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$	JK <sup>-1</sup>
L	Länge des Neutralisators	m
L <sub>0</sub>	latente Verdampfungswärme pro Atom bzw. Molekül	J
m, M	Masse	kg
m <sub>A</sub>	Atommasse	kg

---

$m_{\text{ion}}$	Ionenmasse	kg
MIR	mittlerer infraroter Spektralbereich	-
NIR	naher infraroter Spektralbereich	-
$n$	Brechungsindex	-
$n_{\text{SG}}$	Brechungsindex einer inhomogenen Schicht an der Grenzfläche Schicht-Substrat	-
$n_{\text{SL}}$	Brechungsindex einer inhomogenen Schicht an der Grenzfläche Schicht-Luft	-
$P$	abgestrahlte Leistung des Neutralisators	W
$P_{\text{cup}}$	vom Faraday-Cup detektierte Leistung	W
$P_{\text{neut}}$	elektrische Leistung des Neutralisators	W
$p$	Partialdruck	Pa
$p^*$	Sättigungsdampfdruck	Pa
$p_0$	Konstante (Druck)	Pa
$p_{\text{ion}}$	Ionenimpuls	$\text{kgms}^{-1}$
$p_{\text{max}}$	maximaler Impulsübertrag	$\text{kgms}^{-1}$
$p_{\text{pm}}$	Impulsübertrag pro pro Adatom/ -molekül	$\text{kgms}^{-1}$
PIAD	Pulsed Ion Assisted Deposition (pulsed IAD)	-
PVD	physikalische Gasphasenabscheidung (Physical Vapor Deposition)	-
$q$	Ladung	C
$R_{\text{neut}}$	elektrischer Widerstand des Neutralisators	$\Omega$
SPT	Stationary Plasma Thruster	-
$T$	Temperatur	K
$T_{\text{m}}$	Schmelzpunkt des schichtbildenden Materials	K
$T_{\text{s}}$	Substrattemperatur	K
$U_{\text{A,B}}$	Oberflächenbindungsenergien der Komponenten A bzw. B	J
$U_{\text{CC-105}}$	Entladungsspannung der Ionenquelle CC-105	V
$U_{\text{neut}}$	am Neutralisator anliegende Spannung	V
$U_{\text{ret}}$	angelegte Gegenfeldspannung (Faraday-Cup)	V
VIS	sichtbarer Spektralbereich	-
$Y_{\text{A,B}}$	Abstäubungseffizienzen der Komponenten A bzw. B	-
$\alpha$	molare Polarisierbarkeit	$\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$
$\alpha_{\text{e}}$	Verdampfungskoeffizient	-
$\gamma$	Faktor des Impulsübertrages	-
$\Delta I_{\text{neut}}$	Emissionsstrom des Neutralisators	A
$\Delta V_{\text{P}}$	Potentialdifferenz im Plasma	eV

$\delta$	Phasenfaktor	-
$\delta_{\text{inh}}$	Grad der Inhomogenität einer Einzelschicht	-
$\varepsilon_t$	totaler Emissionsgrad	-
$\nu$	Kollisionsfrequenz der Elektronen im Plasma	$\text{s}^{-1}$
$\rho$	Dichte	$\text{kgm}^{-3}$
$\rho_p$	Packungsdichte	-
$\rho(T)$	temperaturabhängiger spezifischer Widerstand	$\Omega\text{m}$
$\sigma$	Stefan-Boltzmann-Konstante: $5,67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2\text{K}^4}$	$\text{m}^{-2}\text{K}^{-4}\text{W}$
$\sigma_{\parallel,\perp}$	Leitfähigkeit des Plasmas senkrecht/ parallel zum Magnetfeld	$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$
$\phi$	Austrittsarbeit	J
$\omega_c$	Zyklotronfrequenz	$\text{s}^{-1}$
$\omega_{\text{HF}}$	Anregungsfrequenz	$\text{s}^{-1}$



# Literaturverzeichnis

- [1] GROVE, W. R.: *On the Electro-Chemical Polarity of Gases*. Philosophical Transactions of the Royal Society, London, 142:87–101, 1852.
- [2] FARADAY, M.: *The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light*. Philosophical Transactions of the Royal Society, London, 147(Part I):145–181, 1857.
- [3] WRIGHT, A. W.: *On The Production of Transparent Metallic Films by The Electrical Discharge in Exhausted Tubes*. Am. J. Science Arts 3rd Ser., 13(73):49–55, 1877.
- [4] EDISON, T. A.: *Art of Plating One Material with Another*. United States Patent No. 526,147, 1894.
- [5] MATTOX, D. M.: *The Foundations of Vacuum Coating Technology*. Noyes Publications/William Andrew Publishing, 150 Seiten, 2003.
- [6] MACLEOD, A.: *The Early Days of Optical Coatings*. Journal of Optics A: Pure and Applied Optics, 1:779–783, 1999.
- [7] MATTOX, D. M.: *Apparatus for Coating a Cathodically Biased Substrate from Plasma of Ionized Coating Material*. United States Patent No. 3,329,601, 1967.
- [8] GUENTHER, KARL H., CHARLES W. FELLOWS und RON WILLEY: *Reactive Ion Plating - A Novel Deposition Technique for Improved Optical Coatings*. Proc. Soc. Vac. Coaters, 31:186–191, 1988.
- [9] MARTIN, P.: *Ionization-Assisted Evaporative Processes: Techniques and Film Properties*. IEEE Transactions on Plasma Science, 18(6):885–868, 1990.
- [10] PULKER, H. K. und K. H. GUENTHER: *Reactive Physical Vapor Deposition Processes*. Thin Films for Optical Systems, F. R. Flory (Ed.), Marcel Dekker, Inc., Seiten 91–115, 1995.
- [11] AUWÄRTER, M.: *Verfahren und Einrichtung zur Herstellung dünner Schichten aus Metallverbindungen enthaltenden Ausgangssubstanzen durch Aufdampfen im Vakuum und nach dem Verfahren erhaltene Aufdampfschicht*. Schweizerische Patentschrift Nr. 322265, 1957.

- [12] AUWARTER, M.: *Process for the Manufacture of Thin Films*. United States Patent No. 2,920,002, 1960.
- [13] HEITMANN, W.: *Reactive Evaporation in Ionized Gases*. Appl. Opt., 10(11):2414–2418, 1971.
- [14] EBERT, J.: *Activated Reactive Evaporation*. Proc. SPIE, 325:29–38, 1982.
- [15] DUDONIS, J. und L. PRANEVICIUS: *Influence of Ion Bombardment on the Properties of Vacuum-Evaporated Thin Films*. Thin Solid Films, 36(1):117–120, 1976.
- [16] PRANEVICIUS, L.: *Structure and Properties of Deposits Grown by Ion-Beam-Activated Vacuum Deposition Techniques*. Thin Solid Films, 63:77–85, 1979.
- [17] WEISSMANTEL, C., H. J. REISSE, G. UND ERLER, F. HENNY, K. BEWILOGUA, U. EBERSBACH und C. SCHURER: *Preparation of Hard Coatings by Ion Beam Methods*. Thin Solid Films, 63:315–325, 1979.
- [18] ALLEN, T. H.: *Ion Assisted Deposition Of Titania and Silica Films*. Proceedings of the Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, Los Angeles, Seite 93, 01 1982.
- [19] FLEMMING, M., A. HULTAKER, K. REIHS und A. DUPARRE: *Modeling and Characterizing Thin Film Nanostructures for Ultrahydrophobic Surfaces with Controlled Optical Scatter*. Proc. SPIE, 5250:56–63, 2004.
- [20] SHIMIZU, Y., S. KARINO, Y. TAKAO, T. HYODO, K. BABA und M. EGASHIRA: *Improvement of Long-Term Stability of Thin Film Gas Sensors by Ion Beam- Assisted Deposition*. Journal of the Electrochemical Society, USA, 147(11):4379–4384, 2000.
- [21] KENNEDY, S. R. und M. J. BRETT: *Porous Broadband Antireflection Coating by Glancing Angle Deposition*. Applied Optics, 42(22):4573–4579, 2003.
- [22] LAKHTAKIA, A. und R. MESSIER: *Sculptured Thin Films: Nanoengineered Morphology and Optics*. SPIE Vol. PM143, 2005.
- [23] HODGKINSON, I. und QI-HONG-WU: *Ion-Beam Control of Thin-Film Microstructural Columnar Angle*. Mod. Phys. Lett. B (Singapore), 15(28-29):1328–1331, 2001.
- [24] GU, S., T. J. LU, D. D. HASS und H. N. G. WADLEY: *Thermal Conductivity of Zirconia Coatings with Zig Zag Pore Microstructures*. Acta Materialia, 49:2539–2547, 2001.
- [25] HERTZ, H.: *I. Über die Verdunstung der Flüssigkeiten, insbesondere des Quecksilbers, im luftleeren Raume*. Annalen der Physik und Chemie, 17(Neue Folge):177–200, 1882.
- [26] KNUDSEN, M.: *Die maximale Verdampfungsgeschwindigkeit des Quecksilbers*. Annalen der Physik, 47(Vierte Folge, Heft 13):697–708, 1915.

- [27] WUTZ, H., H. ADAM, W. WALCHER und K. JOUSTEN: *Handbuch Vakuumtechnik*. Vieweg, 7. Auflage, 2000.
- [28] KITTEL, CH. und H. KRÖMER: *Physik der Wärme*. R. Oldenbourg Verlag, 4. Auflage, 1993.
- [29] LIDE, D. R. (Herausgeber): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Band 82. CRC Press LLC, 2001.
- [30] *Consumables for PVD Applications: Evaporation Materials and Accessories - Technical Data*. Technischer Bericht, Umicore Materials AG, 2003.
- [31] OUTLAW, R. A. und J. H. HEINBOCKEL: *A Potential Energy Scaling Monte Carlo Simulation of Thin Film Nucleation Growth*. Thin Solid Films, 108:79–86, 1983.
- [32] REICHELT, K.: *Keimbildung und Wachstum von Schichten*. Vakuum-Technik, 36(1):2–22, 1987.
- [33] EISENMENGER-SITTNER, C. und A. BERGAUER: *Correlations Between Island Nucleation and Grain Growth for Polycrystalline Films*. Materials Research Society Symposium Proc., 672:O5.2.1–6, 2001.
- [34] MOVCHAN, B. A. und A. V. DEMCHISHIN: *Study of the Structure and Properties of Thick Vacuum Condensates of Nickel, Titanium, Tungsten, Aluminium Oxide and Zirconium Dioxide*. Phys. Met. Metallogr., 28(4):83–90, 1969.
- [35] GUENTHER, H. K.: *Nodular Defects in Dielectric Multilayers and Thick Single Layers*. Applied Optics, 20(6):1034–1038, 1981.
- [36] HENDERSON, D., M. H. BRODSKY und P. CHAUDHARI: *Simulation of Structural Anisotropy and Void Formation in Amorphous Thin Films*. Appl. Phys. Lett., 25(11):641–643, 1974.
- [37] KIM, S., D. HENDERSON und P. CHAUDHARI: *Computer Simulation of Amorphous Thin Films of Hard Spheres*. Thin Solid Films, 47(2):155–158, 1977.
- [38] HUANG, H. und G. H. GILMER: *Multi-Lattice Monte Carlo Model of Thin Films*. Journal of Computer-Aided Materials Design, 6:117–127, 1999.
- [39] PETROV, I., P. B. BARNA, L. HULTMAN und J. E. GREENE: *Microstructural Evolution During Film Growth*. J. Vac. Sci. Technol. A, 21(5):117–128, 2003.
- [40] GUENTHER, K. H.: *Columnar and Nodular Growth of Thin Films*. Proc. SPIE, 346:9–18, 1982.

- [41] G. H. GILMER, G. H., J. DALLA TORRE, F. H. BAUMANN und T. DIAZ DE LA RUBIA: *Monte Carlo Modeling of Thin Film Deposition: Factors That Influence 3d Islands*. Proc. of the 2002 Conference on Computational Nanoscience and Nanotechnology, Computational Pubs., Cambridge, MA, Seiten 166–169, 2002.
- [42] DALLA TORRE, J., G. H. GILMER, D. L. WINDT, R. KALYANARAMAN, F. H. BAUMANN, P. L. O’SULLIVAN, J. SAPJETA, T. DIAZ DE LA RUBIA und M. DJAFARI ROUHANI: *Microstructure of Thin Tantalum Films Sputtered Onto Inclined Substrates: Experiments and Atomistic Simulations*. Journal of Applied Physics, 94(1):263–271, 2003.
- [43] THORNTON, J. A.: *Influence of Apparatus Geometry and Deposition Conditions on the Structure and Topography of Thick Coatings*. J. Vac. Sci. Technol., 11(4):666–670, 1974.
- [44] MESSIER, R., A. P. GIRI und R. A. ROY: *Revised Structure Zone Model for Thin Film Physical Structure*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2(2):500–503, 1984.
- [45] BARNA, P. B. und M. ADAMIK: *Growth Mechanisms of Polycrystalline Thin Films*. C. Maticotta, G. Ottaviani (Eds.), World Scientific Publishing, Singapore, Seiten 1–28, 1995.
- [46] MUELLER, K. H.: *Model for Ion-Assisted Thin-Film Densification*. J. Appl. Phys., 59(8):2803–2807, 1986.
- [47] GUENTHER, K. H., BOON-LOO, D. BURNS, J. EDGELL, D. WINDHAM und K. H. MULLER: *Microstructure Analysis of Thin Films Deposited by Reactive Evaporation and by Reactive Ion Plating*. J. Vac. Sci. Technol. A, Vac. Surf. Films, 7(3):1436–1445, 1989.
- [48] OLESZKIEWICZ, W. und P. ROMISZOWSKI: *Monte Carlo Modeling of the IBAD Growth of the Optical Films*. Vacuum (UK), 63(4):613–617, 2001.
- [49] MUELLER, K. H.: *Models for Microstructure Evolution During Optical Thin Film Growth*. Proc. SPIE, 821:36–44, 1988.
- [50] WARD, D. J. und R. D. ARNELL: *Finite Element Modelling of Stress Development During Deposition of Ion Assisted Coatings*. Thin Solid Films, 420-421:269–274, 2002.
- [51] GUENTHER, H. K.: *Optical Thin Films Deposited by Energetic Particle Processes*. Proc. SPIE, 1782:344–355, 1992.
- [52] YU, L. S., J. M. E. HARPER, J. J. CUOMO und D. A. SMITH: *Control of Thin Film Orientation by Glancing Angle Ion Bombardment During Growth*. J. Vac. Sci. Technol. A, 4(3):443–447, 05 1986.
- [53] JI, H. und G. S. WAS: *Mechanism of in-Plane Texture Development by Ion-Beam-Assisted Deposition*. Journal of Materials Research, 14(6):2524–2532, 1999.

- [54] MUELLER, K. H.: *Monte Carlo Calculation for Structural Modifications in Ion-Assisted Thin Film Deposition Due to Thermal Spikes*. J. Vac. Sci. Technol. A, 4:184–188, 1986.
- [55] TARGOVE, J. D. und H. A. MACLEOD: *Verification of Momentum Transfer as the Dominant Densifying Mechanism in Ion-Assisted Deposition*. Applied Optics, 27(18):3779–3781, 1988.
- [56] CARTER, G.: *Peening in Ion Assisted Thin Film Deposition: A Generalized Model*. J. Phys. D: Appl. Phys., Seiten 1046–1055, 1994.
- [57] WINDISCHMANN, H.: *Intrinsic Stress in Sputter-Deposited Thin Films*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 17(6):547–596, 1992.
- [58] KESTER, D. J. und R. MESSIER: *Phase Control of Cubic Boron Nitride Thin Films*. Journal of Applied Physics, 72(2):504–513, 1992.
- [59] ALVISI, M., S. SCAGLIONE, S. MARTELLI, A. RIZZO und VASANELLI L.: *Structural and Optical Modification in Hafnium Oxide Thin Films Related to the Momentum Parameter Transferred by Ion Beam Assistance*. Thin Solid Films, 354:19–23, 1999.
- [60] GONZALEZ-ELIPE, A. R., F. YUBERO und J. M. SERRANO SANZ: *Low Energy Ion Assisted Film Growth*. Imperial College Press, 297 Seiten, 2003.
- [61] SCAGLIONE, S., F. SARTO, A. RIZZO und M. ALVISI: *Dependence of the HfO<sub>2</sub> Thin Film Structure on the Momentum Transfer in Ion-Beam-Assisted Deposition*. Proc. SPIE, 3578:154–161, 1999.
- [62] SCAGLIONE, S., S. FRANCESCA, M. ALVISI, A. RIZZO, M. R. PERONNE und M. L. PROTOPAPA: *Correlation Between the Structural and Optical Properties of Ion Assisted Hafnia Thin Films*. Proc. SPIE, 3902:194–203, 2000.
- [63] KLINGENBERG, M. L.: *Ion Energy/Momentum Effects During Ion Assisted Growth of Nb<sub>x</sub>N<sub>y</sub> Films*. Doktorarbeit, Pennsylvania State University - College of Engineering, 2005.
- [64] BERG, S. und I. V. KATARDJIEV: *Preferential Sputtering Effects in Thin Film Processing*. J. Vac. Sci. Technol. A, 17(4):1916–1925, 1999.
- [65] BIERSACK, J. P. und L. G. HAGGMARK: *A Monte Carlo Program for the Transport of Energetic Ions in Amorphous Targets*. Nucl. Instr. Meth., 174:257–269, 1980.
- [66] ZIEGLER, J. F., J. P. BIERSACK und U. LITTMARK: *The Stopping and Range of Ions in Solids*. Pergamon Press, New York, 1985.
- [67] ZIEGLER, J. F. und J. P. BIERSACK: *Software SRIM - The Stopping and Range of Ions in Matter*. www.srim.org, 2003.

- [68] SIGMUND, P.: *Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets*. Phys. Rev., 184:383–416, 1969.
- [69] MALHERBE, J. B., S. HOFMANN und J. M. SANZ: *Preferential Sputtering of Oxides: A Comparison of Model Predictions with Experimental Data*. Appl. Surf. Sci., 27(3):355–365, 1986.
- [70] HOFMANN, S.: *Sputter Depth Profile Analysis of Interfaces*. Rep. Prog. Phys., 61:827–888, 1998.
- [71] LEE, J. C., C. S. CHUNG, H. J. KANG, Y. P. KIM, H. K. KIM und D. W. MOON: *Non-destructive and Quantitative Depth Profiling Analysis of Ion Bombarded Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Surfaces by Medium Energy Ion Scattering Spectroscopy*. J. Vac. Sci. Technol. A, 13(3):1325–1330, 1995.
- [72] ENDERS, B., A. CHAYAHARA und K. FUJII: *Ion Beam Assisted Deposition under Off-Normal Ion Incidence: An Experimental and Analytical Study of Re-Sputtering Effects*. Surf. Coat. Technol. (Switzerland), 128-129:303–307, 2000.
- [73] RICHTER, F.: *Formation of Optical Thin Films by Ion and Plasma Assisted Techniques*. Contrib. Plasma Phys. (Germany), 41(6):549–561, 2001.
- [74] COLLIGON, J. S.: *Applications of Ion-Beam-Assisted Deposition*. Materials Science and Engineering, A139:199–206, 1991.
- [75] PULKER, H. K.: *Coatings on Glass*. Nummer ISBN 0444501037. Elsevier Science Pub Co, 2. Auflage, 1999.
- [76] IDE EKTESSABI, A., H. UEHARA und S. KAMITANI: *Dry Processing of Thin Film Capacitors Arrays Using Ion Beam Assisted Deposition*. Thin Solid Films, 447-448:388–391, 2004.
- [77] SONG, J.S., S. LEE, G.C. CHA, S.H. JUNG, S.Y. CHOI, K.H. KIM und M.S. MUN: *Surface Modification of Silicone Rubber by Ion Beam Assisted Deposition (IBAD) for Improved Biocompatibility*. Journal of Applied Polymer Science, 96(4):1095–1101, 2005.
- [78] KOPACZ, U. und R. RIEDL: *Deposition of Decorative Gold-Coloured Thin Films by Ion-Assisted PVD Processes*. Zeitschrift für Metallkunde, 83(7):492–499, 1992.
- [79] RAUSCHENBACH, B.: *Ion Beam Assisted Deposition - a Processing Technique for Preparing Thin Films for High-Technology Applications*. Vacuum, 69(1-3):3–10, 2002.
- [80] KAUFMAN, HAROLD R.: *Broad-Beam Ion Sources (Invited)*. Rev. Sci. Instrum., 61(1):230–235, 1990.

- [81] ENSINGER, W.: *Ion Sources for Ion Beam Assisted Thin-Film Deposition*. Rev. Sci. Instrum., 63(11):5217–5233, 1992.
- [82] ANDERS, A.: *Plasma and Ion Sources in Large Area Coating: A Review*. Surface and Coatings Technology, 200(5-6):1893–1906, 2005.
- [83] KAUFMAN, HAROLD R.: *Technology of Ion Beam Sources Used in Sputtering*. J. Vac. Sci. Technol., 15(2):272–276, 1978.
- [84] *Broad-Beam Industrial Ion Sources*. Technischer Bericht KRI-01, Kaufman & Robinson, Inc., 2003.
- [85] KAUFMAN, HAROLD R.: *Broad-Beam Ion Sources: Present Status and Future Directions*. J. Vac. Sci. Technol. A, 4(3):764–771, 1986.
- [86] OECHSNER, H.: *Hochfrequenz-Ionenquelle*. Deutsches Patent DE 3708716, 1987.
- [87] LÖB, H., A. SCHARMANN, J. FREISINGER und W. SENGER: *Hochfrequenz-Ionenstrahlquelle*. Deutsches Patent DE 3842756, 1988.
- [88] ZHURIN, V. V., H. R. KAUFMAN und R. S. ROBINSON: *Physics of Closed Drift Thrusters (Review Article)*. Plasma Sources Science and Technology, 8(1):R1–R20, 1999.
- [89] CHOEIRI, E. Y.: *Fundamental Difference Between the Two Hall Thruster Variants*. Physics of Plasmas, 8(11):5025–5033, 2001.
- [90] ASHKENAZY, J., A. FRUCHTMAN, Y. RAITSES und N. FISCH: *Modeling the Behavior of a Hall Current Plasma Accelerator*. Plasma Physics and Controlled Fusion, 41:A357–364, 1999.
- [91] *Gridless Ion Source Technology and Applications*. Technischer Bericht, Veeco Instruments, 2004.
- [92] KRUELLE, G., M. AUWETER-KURTZ und A. SASOH: *Technology and Application Aspects of Applied Field Magnetoplasmadynamic Propulsion*. Journal of Propulsion and Power, 14(5):754–763, 1998.
- [93] KAUFMAN, H. R.: *Theory of Ion Acceleration with Closed Electron Drift*. Journal of Spacecraft and Rockets, 21(6):558–562, 1984.
- [94] HEIERMANN, J. und M. AUWETER-KURTZ: *Numerical and Experimental Investigation of the Current Distribution in Self-Field MPD Thrusters*. American Institute of Aeronautics and Astronautics Paper, 3498:1–12, 2001.
- [95] KAUFMAN, H. R., R. S. ROBINSON und R. I. SEDDON: *End-Hall Ion Source*. J. Vac. Sci. Technol. A, Vac. Surf. Films, 5(4):2081–2084, 1987.

- [96] SASOH, A.: *Generalized Hall Acceleration*. Journal of Propulsion and Power, 10(2):251–254, 1994.
- [97] KAUFMAN, H. R. und R. S. ROBINSON: *Operation of Broad-Beam Sources*. Commonwealth Scientific Corporation, Alexandria/ Virginia, 1987.
- [98] KEIDAR, M. und I. D. BOYD: *Progress in Hydrodynamic Modeling of Hall Thrusters*. IEPC Paper-05-044, 15 Seiten, 2005.
- [99] MATL, K., W. KLUG und A. ZÖLLER: *Ion Assisted Deposition with a New Plasma Source*. Materials Science & Engineering, A140:523–527, 1991.
- [100] ZOELLER, A., S. BEISSWENGER, R. GOETZELMANN und K. MATL: *Plasma-Ion-Assisted-Deposition: A Novel Technique for the Production of Optical Coatings*. Proc. SPIE, 2253:394–402, 1994.
- [101] HAGEDORN, H.: *Solutions for High-Productivity High-Performance Coating Systems*. Proc. SPIE, 5250:493–501, 2004.
- [102] *Hastelloy X Alloy*. Technischer Bericht, Haynes International, 1997.
- [103] RICHARDSON, O. W.: *Thermionic Phenomena and the Laws Which Govern Them*. Nobel Lecture, December 1929.
- [104] DUSHMAN, S.: *Electron Emission from Metals as a Function of Temperature*. Phys. Rev., 21(6):623–636, 1923.
- [105] BERGMANN, S. und C. SCHÄFER: *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 2, Elektromagnetismus*. Walter de Gruyter, 8. Auflage, 1999.
- [106] HILL, C. E.: *Ion and Electron Sources*. CAS Cyclotrons, Linacs and their Applications, CERN/PS 94-36, 1994.
- [107] HUMPHRIES, S.: *Charged Particle Beams*. John Wiley and Sons, 1990.
- [108] ASANO, K., N. OHNO, M. Y. YE, S. FUKUTA und S. TAKAMURA: *2-D PIC Simulation on Space-Charge Limited Emission Current from Plasma-Facing Components*. Contrib. Plasma Phys., 40(3-4):478–483, 2000.
- [109] YE, M. Y., T. SHIMADA, T. KUWABARA, N. OHNO und S. TAKAMURA: *Space-Charge Limited Emission Current from Material Surface in a Plasma*. Proc. ICPP, 25th EPS Conference on Controlled Fusion and Plasma Physics, 22C:23, 1998.
- [110] DURAKIEWICZ, T. und S. HALAS: *Cooling of an Incandescent Filament by Thermionic Emission*. International Journal of Mass Spectrometry, 177(2-3):155–161, 1998.

- [111] HALFMANN, H.: *Simulation des Wärmehaushalts von Wechselstromelektroden aus Wolfram*. Bochumer Seminar für Plasmatechnik, 2002.
- [112] HADLEY, C. P.: *Thermionic Emission from Oxide-Coated Tungsten Filaments*. Technischer Bericht 218, Research Laboratory of Electronics - Massachusetts Institute of Technology, 1951.
- [113] SHIH, A.: *High Emission Density Thermionic Cathode*. Workshop on Cathodes for Relativistic Electron Beams, NRL Washington DC, 2001.
- [114] LANGMUIR, I.: *Surface Chemistry*. Nobel Lecture, December 1932.
- [115] COULOMBE, S. und J. L. MEUNIER: *Thermo-Field Emission: A Comparative Study*. Journal of Physics D (Applied Physics), 30(5):776–80, 1997.
- [116] HUST, J. G. und A. B. LANKFORD: *Update of Thermal Conductivity and Electrical Resistivity of Electrolytic Iron, Tungsten, and Stainless Steel*. National Bureau of Standards Special Publication 260-90, Standard Reference Materials, Boulder, Seiten 1–71, 1984.
- [117] FORSYTHE, W. E. und A. G. WORTHING: *The Properties of Tungsten and the Characteristics of Tungsten Lamps*. Astrophysical J., 61:146–185, 1925.
- [118] ANGERER, E. V. und H. EBERT: *Physical Laboratory Handbook*. Sir Isaac Pitman & Sons, London, 1966.
- [119] HARANG, O. und M. J. KOSCH: *Absolute Optical Calibrations Using a Simple Tungsten Bulb: Theory*. Sodankylae Geophysical Observatory Publications, 92:121–123, 2003.
- [120] YIH, S. W. H. und C. T. WANG: *Tungsten: Sources, Metallurgy, Properties, and Applications*. Plenum Press, New York, 1979.
- [121] MATSUMOTO, T., A. ONO und G. BARREIRO: *Measurements of Specific Heat Capacity and Hemispherical Total Emittance of Refractory Metals Using a Feedback-Controlled Pulse-Heating Technique*. Proc. 14th Symp. Thermophys. Properties, Boulder, CO, 2000.
- [122] TOGAWA, K., H. BABA, T. INAGAKI, K. ONOE, T. SHINTAKE, T. TANAKA und H. MATSUMOTO: *Low Emittance 500 kV Thermionic Electron Gun*. Proceedings of the Linear Accelerator Conference LINAC, (TU202), 2004.
- [123] IIYOSHI, R., H. SHIMOYAMA und S. MARUSE: *A Comparison of Thermionic Emission Current Density and Brightness Against Evaporation Loss for LaB<sub>6</sub> and Tungsten*. Journal of Electron Microscopy, Japan: Japanese Soc. Electron Microsc., 45(6):514–17, 1996.
- [124] HERNITER, M. E. und W. D. GETTY: *Development of High-Current-Density LaB<sub>6</sub> Thermionic Emitters for a Space-Charge-Limited Electron Gun*. Proceedings of the IEEE Particle Accelerator Conference, Seiten 292–294, 1987.

- [125] GILGENBACH, R. M., D. VOLLERS, R. JAYNES, J. RINTAMAKI, M. JOHNSTON, W. COHEN, W. D. GETTY, Y. Y. LAU und T.A. SPENCER: *Laser Heated LaB<sub>6</sub> Thermionic Cathode on a MV Electron Beam Accelerator*. Plasma Science ICOPS, IEEE, Seiten 270–, 1999.
- [126] WALDHAUSER, W., C. MITTERER, J. LAIMER und H. STÖRI: *Structure and Electron Emission Characteristics of Sputtered Lanthanum Hexaboride Films*. Surface and Coatings Technology, 74-75:890–896, 1995.
- [127] *APSprö Advanced Plasma Source*. Technischer Bericht, Leybold Optics GmbH, 2004.
- [128] PLANTE, E. R. und A. B. SESSOMS: *Vapor Pressure and Heat of Sublimation of Tungsten*. Journal of Research of the National Bureau of Standards, Section A, 77A(2):237–242, 1973.
- [129] BERGMAN, R., L. BIGIO und J. RANISH: *Filament Lamps*. General Electric Technical Information Series, 98CRD027:1–34, 1998.
- [130] BEERMANN, N.: *Veröffentlichung geplant*.
- [131] *Hochvakuum-Bedampfungsanlage BAK 760: Anlage mit kubischem Rezipienten für die industrielle Grossproduktion hochwertiger Dünner Schichten in der Optik und Elektronik*. Technischer Bericht BB 800 090 PD 7609, Balzers AG für Hochvakuumtechnik und Dünne Schichten, 1976.
- [132] *Elektronenstrahlquellen ESQ 110, ESQ 200, ESQ 300 U: Elektronenstrahl-Verdampfungsquellen für feste und ortsungebundene Montage; Spezialquelle für UHV-Systeme*. Technischer Bericht BB 800 067 PD 7604, Balzers AG für Hochvakuumtechnik und Dünne Schichten, 1976.
- [133] *Steuer-Systeme BPU 100: Universell einsetzbare, automatische Pumpstand- und Verdampfungssteuerungen für Bedampfungsanlagen*. Technischer Bericht BB 800 108 PD 7705, Balzers AG für Hochvakuumtechnik und Dünne Schichten, 1977.
- [134] DIECKMANN, MANFRED: *Spektrum: Software for Optical Interference Coatings*. Laser Zentrum Hannover e.V., Hollerithallee 8, 30419 Hannover, Germany, 2007.
- [135] BLASCHKE, H., J. KOHLHAAS, P. KADKHODA und D. RISTAU: *DUV/VUV Spectrophotometry for High Precision Spectral Characterization*. Proc. SPIE, 4932(524):536–544, 2003.
- [136] *ISO 11551: Optics and Optical Instruments – Lasers and Laser-Related Equipment – Test Method for Absorptance of Optical Laser Components*. International Standard, 2003. International Organization for Standardization.

- [137] *ISO 13697: Optics and Photonics – Lasers and Laser-Related Equipment – Test Methods for Specular Reflectance and Transmittance of Optical Laser Components*. International Standard, 2006. International Organization for Standardization.
- [138] *ISO 13696: Optics and Optical Instruments – Test Methods for Radiation Scattered by Optical Components*. International Standard, 2002. International Organization for Standardization.
- [139] *ISO 11254-1: Lasers and Laser-Related Equipment – Determination of Laser-Induced Damage Threshold of Optical Surfaces – Part 1: 1-on-1 Test*. International Standard, 2000. International Organization for Standardization.
- [140] *ISO 11254-2: Lasers and Laser-Related Equipment – Determination of Laser-Induced Damage Threshold of Optical Surfaces – Part 2: S-on-1 Test*. International Standard, 2001. International Organization for Standardization.
- [141] *ISO 11254-3: Lasers and Laser-Related Equipment – Determination of Laser Induced Damage Threshold of Optical Surfaces – Part 3: Assurance of Laser Power (Energy) Handling Capabilities*. International Standard, 2006. International Organization for Standardization.
- [142] *DIN 52348: Prüfung Von Glas und Kunststoff; Verschleißprüfung; Sandriesel-Verfahren*. Deutsche Norm, 1985. Deutsches Institut für Normung e.V.
- [143] *ISO 9211-4: Optics and Optical Instruments – Optical Coatings – Part 4: Specific Test Methods*. International Standard, 1996. International Organization for Standardization.
- [144] WEST, R. A. und C. W. NICHOLS: *Quantitative Characterization of Coatings - Part II: Abrasion Resistance*. NBS Special Publication - Laser Induced Damage in Optical Materials, 509:378–384, 1977.
- [145] KLEMBERG-SAPIEHA, J. E., J. OBERSTE-BERGHAUS, L. MARTINU, R. BLACKER, I. STEVENSON, G. SADKIN, D. MORTON, S. MCELDOWNEY, R. KLINGER, P. J. MARTIN, N. COURT, S. DLIGATCH, M. GROSS und R. P. NETTERFIELD: *Mechanical Characteristics of Optical Coatings Prepared by Various Techniques: A Comparative Study*. Applied Optics, 43(13):2670–2679, 2004.
- [146] STARKE, K., T. GROSS, M. LAPPSCHIES und D. RISTAU: *Rapid Prototyping of Optical Thin Film Filters*. Proc. SPIE, 4094:83–92, 10 2000.
- [147] VIDAL, B., A. FORNIER und E. PELLETIER: *Optical Monitoring of Non-Quarter-Wave Multilayer Filters*. Appl. Opt., 17:1038–1047, 1978.
- [148] VIDAL, B., A. FORNIER und E. PELLETIER: *Wideband Optical Monitoring of Non-Quarter-Wave Multilayer Filters*. Appl. Opt., 18:3851–3856, 1979.

- [149] BORGOGNO, J. P., P. BOUSQUET, F. FLORY, B. LAZARIDES, E. PELLETIER und P. ROCHE: *Inhomogeneity in Films: Limitation of the Accuracy of Optical Monitoring of Thin Films*. Appl. Opt., 20(1):90, 1981.
- [150] WEI, DAVID T.: *Low-Loss Ion Beam Sputtered Coatings in the Nineties*. Proc. SPIE, 2253:362–373, 1994.
- [151] SCHEUER, V., M. TILSCH und T. T. TSCHUDI: *Reduction of Absorption Losses in Ion Beam Sputter Deposition of Optical Coatings for the Visible and Near Infrared*. Proc. SPIE, 2253:445–454, 1994.
- [152] GROSS, T., M. LAPPSCHIES, K. STARKE und D. RISTAU: *Systematic Errors in Broadband Optical Monitoring*. Optical Interference Coatings, OSA TOPS, 63, 2001.
- [153] LAPPSCHIES, M., T. GROSS, H. EHLERS und D. RISTAU: *Broadband Optical Monitoring for the Deposition of Complex Coating Designs*. Proc. SPIE, 5250:637–645, 2004.
- [154] MACLEOD, H. A.: *Monitoring of Optical Coatings*. Appl. Opt., 20(1):82–89, 1 1981.
- [155] NETTERFIELD, ROGER P., PHILIP J. MARTIN und KARL-HEINZ MÜLLER: *In-Situ Optical Monitoring of Thin Film Deposition*. Proc. SPIE, 1012:10, 1989.
- [156] HEYMAN, J. S. und W. E. MILLER: *Effects of Accumulated Film Layers on the Accuracy of Quartz Film Thickness Monitors*. Journal of Vacuum Science and Technology, 15(2):219–222, 1978.
- [157] ZOELLER, A., R. HERRMANN, W. KLUG und W. ZÜLTZKE: *Optical Monitoring: Comparison of Different Monitoring Strategies with Respect to the Resulting Reproducibility to the Completed Layer Systems*. SPIE, 652:21–26, 1986.
- [158] MORTON, DALE E.: *Considerations and Examples for Determining Precision of Indirect Optical Monitoring*. 44th Annual Technical Conference Proc., Society of Vacuum Coaters (ISSN 0737-5921), 2001.
- [159] *Quarzglas für die Optik - Daten und Eigenschaften: Suprasil*. Technischer Bericht, Heraeus Quarzglas GmbH & Co. KG, 2003.
- [160] SCHROEDER, H.: *Bemerkung zur Theorie des Lichtdurchgangs durch inhomogene durchsichtige Schichten*. Annalen der Physik, 39(5th series):55–58, 1941.
- [161] KOPPELMANN, G. und K. KREBS: *Die optischen Eigenschaften dielektrischer Schichten mit kleinen Homogenitätsstörungen*. Zeitschrift für Physik, 164:539–556, 1961.
- [162] CARNIGLIA, C. K.: *Method for Measuring the Optical Properties of Slightly Absorbing, Inhomogeneous Dielectric Thin Films*. J. Opt. Soc. Am. A, 3(13):40, 1986.

- [163] CARNIGLIA, C. K.: *Effects of Dispersion on the Determination of Optical Constants of Thin Films*. Proc. SPIE, 652:158–165, 1986.
- [164] TIKHONRAVOV, A. V., M. K. TRUBETSKOV, BRIAN T. SULLIVAN und J. A. DOBROWOLSKI: *Influence of Small Inhomogeneities on the Spectral Characteristics of Single Thin Films*. Appl. Opt., 36(28):7188–7198, October 1997.
- [165] PULKER, H. K., G. PAESOLD und E. RITTER: *Refractive Indices of TiO<sub>2</sub> Films Produced by Reactive Evaporation of Various Titanium-Oxygen Phases*. Applied Optics, 15(12):2986–2991, 1976.
- [166] BENNETT, J. M., E. PELLETIER, G. ALBRAND, J. P. BORGOGNO, B. LAZARIDES, C. K. CARNIGLIA, R. A. SCHMELL, H. ALLEN, T. TUTTLE-HART, K. H. GUENTHER und A. SAXER: *Comparison of the Properties of Titanium Dioxide Films Prepared by Various Techniques*. Applied Optics, 28(16):3303–3317, 1989.
- [167] GRAHN, J. V.; LINDER, M.; FREDRIKSSON E.: *In Situ Growth of Evaporated TiO<sub>2</sub> Thin Films Using Oxygen Radicals: Effect of Deposition Temperature*. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 16(4):2495–2500, July 1998.
- [168] QI-TANG, K. KIKUCHI, S. OGURA und A. MACLEOD: *Mechanism of Columnar Microstructure Growth in Titanium Oxide Thin Films Deposited by Ion-Beam Assisted Deposition*. Journal of Vacuum Science and Technology A (Vacuum, Surfaces, and Films), 17(6):3379–3384, 1999.
- [169] YOKOTA, K., K. NAKAMURA, T. SASAGAWA, T. KAMATANI und F. MIYASHITA: *An Oxygen Ion Dose Dependence of Dielectric Constant and Surface Roughness of Titanium Oxide Films Deposited on Silicon by an Ion Beam Assisted Deposition Technique*. Ion Implantation Technology, Conference 2000, Seiten 350–353, 2000.
- [170] CHEN, H. C., C. C. LEE, C. C. JAING, M.-H. SHIAO, C. J. LU und F. S. SHIEU: *Effects of Temperature on Columnar Microstructure and Recrystallization of TiO<sub>2</sub> Film Produced by Ion-Assisted Deposition*. Applied Optics, 45(9):1979–1984, 2006.
- [171] MORET, M. P., ZALLEN R., D. P. VIJAY und S. B. DESU: *Brookite-Rich Titania Films Made by Pulsed Laser Deposition*. Thin Solid Films, 366:8–10, 2000.
- [172] ARNDT, J. und W. HUMMEL: *The General Refractivity Formula Applied to Densified Silicate Glasses*. Physics and Chemistry of Minerals, 15(4):363–369, 1988.
- [173] PULKER, H. K. und S. SCHLICHTERLE: *Density-Related Properties of Metal Oxide Films*. Proc. SPIE, 5250:1–11, 2004.
- [174] GUENTHER, K. H.: *Microstructure of Vapor-Deposited Optical Coatings*. Applied Optics, 23(21):3806–3816, 1984.

- [175] MACLEOD, H. A.: *Structure-Related Optical Properties of Thin Films*. J. Vac. Sci. Technol. A, 4(3):418–, 1986.
- [176] OTTERMANN, C. R. und K. BANGE: *Correlation Between the Density of TiO<sub>2</sub> Films and their Properties*. Thin Solid Films, 286(1-2):32–34, 1996.
- [177] MERGEL, D.: *Modeling Thin TiO<sub>2</sub> Films of Various Densities as an Effective Optical Medium*. Thin Solid Films, 397:216–222, 2001.
- [178] LAUBE, M., F. RAUCH, C. OTTERMANN, O. ANDERSON und K. BANGE: *Density of Thin TiO<sub>2</sub> Films*. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Research, B(113):288–292, 1996.
- [179] MERGEL, D, D. BUSCHENDORF, S. EGGERT, R. GRAMMES und B. SAMSET: *Density and Refractive Index of TiO<sub>2</sub> Films Prepared by Reactive Evaporation*. Thin Solid Films, 371:218–224, 2000.
- [180] BRUGGEMAN, D. A. G.: *The Calculation of Various Physical Constants of Heterogeneous Substances. I. The Dielectric Constants and Conductivities of Mixtures Composed of Isotropic Substances*. Annalen der Physik, 24(Folge 5):636–664, 1935.
- [181] LARIVIERE, G. PARJADIS-DE, J. M. FRIGERIO, J. RIVORY und F. ABELES: *Estimate of the Degree of Inhomogeneity of the Refractive Index of Dielectric Films from Spectroscopic Ellipsometry*. Applied Optics, 31(28):6056–6061, 1992.
- [182] HARRIS, M., H. A. MACLEOD und S. OGURA: *The Relationship Between Optical Inhomogeneity and Film Structure*. Thin Solid Films, 57:173–178, 1979.
- [183] LEPRINCE-WANG, Y., D. SOUCHE, K. YU-ZHANG, S. FISSON, G. VUYE und J. RIVORY: *Relations Between the Optical Properties and the Microstructure of TiO<sub>2</sub> Thin Films Prepared by Ion-Assisted Deposition*. Thin Solid Films, 359(2):171–176, 2000.
- [184] LEPRINCE-WANG, Y., K. YU-ZHANG, V. NGUYEN-VAN, D. SOUCHE und J. RIVORY: *Correlation Between Microstructure and the Optical Properties of TiO<sub>2</sub> Thin Films Prepared on Different Substrates*. Thin Solid Films, 307(1-2):38–42, 1997.
- [185] LARIVIERE, G. PARJADIS-DE, J. M. FRIGERIO, F. BRIDOU und J. RIVORY: *Modelling of Ellipsometric Data of Inhomogeneous TiO<sub>2</sub> Films*. Thin Solid Films, 234(1-2):458–462, 1993.
- [186] ASPNES, D. E.: *Optical Properties of Thin Films*. Thin Solid Films, 89:249–262, 1982.
- [187] TIKHONRAVOV, A. V., M. K. TRUBETSKOV, G. CLARKE, B. T. SULLIVAN und J. A. DOBROWOLSKI: *Ellipsometric Study of Optical Properties and Small Inhomogeneities of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Films*. Proc. SPIE, 3738:183–187, 09 1999.

- [188] MASSANEDA, J., F. FLORY und E. PELLETIER: *Determination of the Refractive Indices of Layers in a Multilayer Stack by a Guided-Wave Technique*. Applied Optics, 38(19):4177–4181, 1999.
- [189] TONOVA, D. A. und B. VON BLANCKENHAGEN: *Characterization of Multilayer Dielectric Coatings by Ellipsometry and X-Ray Grazing Incidence Reflectometry*. Proc. SPIE, 5250:254–262, 2004.
- [190] HALE, G. M. und M. R. QUERRY: *Optical Constants of Water in the 200 nm to 200  $\mu\text{m}$  Wavelength Region*. Appl. Opt., 12:555–563, 1973.
- [191] SOCIETY, THE COBLENTZ: *Water: IR Spectrum, Liquid (Neat)*. Technischer Bericht Coblenz No. 10116, NIST Standard Reference Data, Dow Chemical Company, 2003.
- [192] SMITH, A.L.: *The Coblenz Society Desk Book of Infrared Spectra, Second Edition*. The Coblenz Society, Kirkwood, 1982.
- [193] WIELICZKA, D. M., S. WENG und M. R. QUERRY: *Wedge Shaped Cell for Highly Absorbent Liquids: Infrared Optical Constants of Water*. Applied Optics, 28(9):1714–1719, 1989.
- [194] LEQUIME, M., R. PARMENTIER, F. LEMARCHAND und C. AMRA: *Toward Tunable Thin-Film Filters for Wavelength Division Multiplexing Applications*. Applied Optics, 41(16):3277–3284, 2002.
- [195] DOMASH, H.: *Tunable Thin Film Filters Using Thermo-Optic Silicon*. Optical Interference Coatings, The Optical Society of America, Washington, DC, (ThB2), 2004.
- [196] FLORIOT, J., F. LEMARCHAND und M. LEQUIME: *Tunable Double-Cavity Solid-Spaced Bandpass Filter*. Optics Express, 12(25):10, 2004.
- [197] MACLEOD, H. A.: *Thin-Film Optical Filters*. Institute of Physics Publishing, Dirac House, Temple Back, Bristol BS1 6BE, UK, 3. Auflage, 2001.
- [198] HARVEY, A. H., J. S. GALLAGHER und J. M. H. LEVELT SENGERS: *Revised Formulation for the Refractive Index of Water and Steam as a Function of Wavelength, Temperature and Density*. J. Phys. Chem. Ref. Data, 27:761–774, 1998.
- [199] *Release on the Refractive Index of Ordinary Water Substance as a Function of Wavelength, Temperature and Pressure*. Technischer Bericht, The International Association for the Properties of Water and Steam, NIST Standard Reference Database, 1997.
- [200] BAKER, S. P., C. R. OTTERMANN, M. LAUBE, F. RAUCH und K. BANGE: *Dependence of Hardness and Stiffness on Density of  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  and  $\text{TiO}_2$  Layers*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 436:71–76, 1997.

- [201] LEFEVRE, A., L. J. LEWIS, L. MARTINU und M. R. WERTHEIMER: *Structural Properties of Silicon Dioxide Thin Films Densified by Medium- Energy Particles*. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), 64(11), 2001.
- [202] BRUNET-BRUNEAU, A., J. RIVORY, B. RAFIN, J. Y. ROBIC und P. CHATON: *Infrared Ellipsometry Study of Evaporated SiO<sub>2</sub> Films : Matrix Densification, Porosity, Water Sorption*. J. Appl. Phys., 82(3):1330–1335, 1997.
- [203] BRUNET-BRUNEAU, A., D. SOUCHE, S. FISSON, V. NGUYEN VAN, G. VUYE, F. ABELES und J. RIVORY: *Microstructural Characterization of Ion Assisted SiO<sub>2</sub> Thin Films by Visible and Infrared Ellipsometry*. J. Vac. Sci. Technol. A, 16(4):2281–2286, 1998.
- [204] ESCOUBAS, L. und F. FLORY: *Optical Thin Films For Micro-Components*. Springer Series in Optical Sciences: Optical Interference Coatings, Seiten 231–255, 2003.
- [205] GULSEN, G. und M. N. INCI: *Thermal Optical Properties of TiO<sub>2</sub> Films*. Optical Materials, 18(4):373–381, 2002.
- [206] RAO, S. R.: *Mirror Thermal Noise in Interferometric Gravitational Wave Detectors*. Doktorarbeit, California Institute of Technology, 2003.
- [207] ZHAO, J. H., T. RYAN, P. S. HO, A. J. MCKERROW und W. Y. SHIH: *Measurement of Elastic Modulus, Poisson Ratio, and Coefficient of Thermal Expansion of on-Wafer Submicron Films*. J. of Applied Physics, 85(9):6421–6424, 1999.
- [208] BLECH, I. und U. COHEN: *Effects of Humidity on Stress in Thin Silicon Dioxide Films*. Journal of Applied Physics, 53(6):4202–4207, 1982.
- [209] TIEN, C. L., C.C. JAING, C. C. LEE und K. P. CHUNG: *Simultaneous Determination of the Thermal Expansion Coefficient and the Elastic Modulus of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Thin Film Using Phase Shifting Interferometry*. J. Modern Opt., 47(10):1681–1691, 2000.
- [210] BRAGINSKY, V. B. und A. A. SAMOILENKO: *Measurements of the Optical Mirror Coating Properties*. Phys.Lett., A315:175–177, 2003.
- [211] TAKASHASHI, H.: *Temperature Stability of Thin-Film Narrow-Bandpass Filters Produced by Ion-Assisted Deposition*. Applied Optics, 34(4):667–675, 1995.
- [212] KIM, S. H. und C. K. HWANGBO: *Derivation of the Center-Wavelength Shift of Narrow-Bandpass Filters under Temperature Change*. Optics Express, 12(23):5634–5639, 2004.
- [213] BENNETT, H. und J. PORTEUS: *Relation Between Surface Roughness and Specular Reflectance at Normal Incidence*. J. Opt. Soc. Am., 51(2):123–129, 1961.

- [214] BENNETT, J.M. und L. MATTSON: *Introduction to Surface Roughness and Scattering*. Optical Society of America, 2. Auflage, 1999. ISBN 1-55752-609-5.
- [215] HURUM, D. C., A. G. AGRIOS und K. A. GRAY: *Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO<sub>2</sub> Using EPR*. J. Phys. Chem. B, 107(19):4545–4549, 2003.
- [216] MIYAGI, T., M. KAMEI, T. MITSUHASHI, T. ISHIGAKI und A. YAMAZAKI: *Charge Separation at the Rutile/Anatase Interface: A Dominant Factor of Photocatalytic Activity*. Chemical Physics Letters, 390(4-6):399–402, 2004.
- [217] ZHANG, W. Z., T. ZHANG, W. YIN und G. Y. CAO: *Relationship Between Photocatalytic Activity and Structure of TiO<sub>2</sub> Thin Film*. Chin. J. Chem. Phys., 20(1):95–98, 2007.
- [218] DOBROWOLSKI, J. A., J. R. PEKELSKY, R. PELLETIER, M. RANGER, B. T. SULLIVAN und A. J. WALDORF: *Practical Magnetron Sputtering System for the Deposition of Optical Multilayer Coatings*. Appl. Opt., 31(19):3784–3789, 1992.
- [219] WANG, X., H. MASUMOTO, Y. SOMENO und T. HIRAI: *Microstructure and Optical Properties of Amorphous TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Composite Films Synthesized by Helicon Plasma Sputtering*. Thin Solid Films, 338(1):105–109, 1999.
- [220] LAPPSCHIES, M., B. GÖRTZ und D. RISTAU: *Application of Optical Broad Band Monitoring to Quasirugate Filters by Ion Beam Sputtering*. Optical Interference Coatings, OSA TOPS, 2004.
- [221] ALLAN, S. T., K. MACKRODT, S. ASHWELL und P. GIROW: *Design Study for a Two Colour Avionic Head Up Display*. Optical Interference Coatings, OSA TOPS, 2004.
- [222] LEE, C. C., C. J. TANG und J. Y. WU: *Rugate Filter Made with Composite Thin Films by Ion-Beam Sputtering*. Applied Optics, 45(7):1333–1337, 2006.
- [223] ARNON, O. und T. J. CHOU: *Wide Band Measurement of the Refractive Index of Optical thin films during their Deposition*. Thin Solid Films, 91:23–31, 1982.
- [224] FRIZ, M. und F. WAIBEL: *Coating Materials*. Optical Interference Coatings, Springer Series in Optical Sciences - Kaiser, N. and Pulker, H. K. (Eds.), Seiten 105–130, 2003.
- [225] BRUNET-BRUNEAU, A., S. FISSON, G. GALLAS, B. AND VUYE und J. RIVORY: *Optical Properties of Mixed TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Films, from Infrared to Ultraviolet*. Proc. SPIE, 3738:188–196, 09 1999.
- [226] CHAO, SHIUH, WEN-HSIANG WANG, MIN-YU HSU und LIANG-CHU WANG: *Characteristics of Ion-Beam-Sputtered High-Refractive-Index TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Mixed Films*. J. Opt. Soc. Am. A, 16(6):1477–1483, 06 1999.

- [227] POND, BRADLEY J., J. I. DEBAR, CHARLES K. CARNIGLIA und T. RAJ: *Stress Reduction in Ion Beam Sputtered Mixed Oxide Films*. Appl. Opt., 28(14):2800–2805, 07 1989.
- [228] LAPPSCHIES, M., M. JUPÉ und D. RISTAU: *Extension of Ion Beam Sputtered Oxide Mixtures Into the UV Spectral Range*. Opt. Interfer. Coatings, OSA Technical Digest TuA7, 2007.
- [229] HARRY, G. M., M. R. ABERNATHY, A. E. BECERRA-TOLEDO, H. ARMANDULA, E. BLACK, K. DOOLEY, M. EICHENFIELD, C. NWABUGWU, A. VILLAR, D. R. M. CROOKS, G. CAGNOLI, J. HOUGH, C. R. HOW, I. MACLAREN, P. MURRAY, S. REID, S. ROWAN, P. H. SNEDDON, M. M. FEJER, R. ROUTE, S. D. PENN, P. GANAU, J. M. MACKOWSKI, C. MICHEL, L. PINARD und A. REMILLIEUX: *Titania-Doped Tantalum/Silica Coatings for Gravitational-Wave Detection*. Class. Quantum Grav., 24:405–415, 2007.
- [230] TSAI, RUNG Y., SEN C. SHIAU, FANG C. HO und MU-YI HUA: *Composition-Dependent Structural, Optical, Mechanical, and Moisture Resistant Properties of CaF<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Composite Filters Prepared by Reactive Ion-Assisted Codeposition*. Optical Engineering, 37(09):2625–2629, 1998.
- [231] TSAI, RUNG-YWAN, SEN-CHRONG SHIAU, DORIS LIN, FANG CHUAN HO und MU-YI HUA: *Ion-Assisted Codeposition of CaF<sub>2</sub>-Rich CaF<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Composites as Infrared-Transmitting Films*. Appl. Opt., 38(25):5452–5457, September 1999.
- [232] SELHOFER, H. und R. MÜLLER: *Comparison of Pure and Mixed Coating Materials for AR Coatings for Use by Reactive Evaporation on Glass and Plastic Lenses*. Thin Solid Films, 351:180–183, 1999.
- [233] KÖNIG, F., M. FRIZ, K. LAU, U. SCHULZ und N. KAISER: *Alumina-Containing Silica for Durable Coatings on Polycarbonate*. Society of Vacuum Coaters - 47th Annual Technical Conference Proceedings, 2004.
- [234] LAU, K., U. SCHULZ, N. KAISER, M. FRIZ und F. KÖNIG: *SiO<sub>2</sub> Coatings on Polycarbonate Evaporated from Pure and Alumina-Containing Silica Granules*. 5th International Conference on Coatings on Glass Proceedings, 2004.
- [235] THIELSCH, R., J. HEBER, N. KAISER, O. APEL, K. MANN, D. RISTAU, H. BLASCHKE und W. ARENS: *Absorption Limited Performance of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Multi-Layer Coatings at 193nm - a Systematic Study*. Optical Interference Coatings, OSA Technical Digest, Seite ThA6, 07 2001.
- [236] NOVOPASHIN, V.V., E.A. LEVCHUK und A.A. SHESTAKOV: *Dielectric Interference Coatings for Medical Excimer Set Up at 193 nm*. Proc. SPIE, 3573:469–472, 1998.

- [237] THIELSCH, R., T. FEIGL, N. KAISER, S. MARTIN, S. SCAGLIONE, F. SARTO, M. ALVISI und A. RIZZO: *Comparison of the Optical Properties and UV Radiation Resistance of HfO<sub>2</sub> Single Layers Deposited by Reactive Evaporation, IAD, and PIAD*. Proc. SPIE, 3902:182–193, 2000.
- [238] THIELSCH, R., A. GATTO, J. HEBER und N. KAISER: *A Comparative Study of the UV Optical and Structural Properties of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and HfO<sub>2</sub> Single Layers Deposited by Reactive Evaporation, Ion-Assisted Deposition and Plasma Ion-Assisted Deposition*. Thin Solid Films, 410:86–93, 2002.
- [239] QUESNEL, E., DUMAS L., D. JACOB und F. PEIRÓ: *Optical and Microstructural Properties of MgF<sub>2</sub> UV Coatings Grown by Ion Beam Sputtering Process*. J. Vac. Sci. Technol. A, 18(6):2869–76, 2000.
- [240] KENNEMORE, C.M. III und U.J. GIBSON: *Ion Beam Processing for Coating MgF<sub>2</sub> Onto Ambient Temperature Substrates*. Applied Optics, 23(20):3608–11, 1984.
- [241] TARGOVE, J. D., M. J. MESSERLY, J. P. LEHAN, C. C. WENG, R. H. POTOFF und H. A. MACLEOD: *Ion-Assisted Deposition of Fluorides*. Proc. SPIE, 678:115–122, 1986.
- [242] JACOBS, S.D., A.L. HRYCIN, K.A. CERQUA, C.M. KENNEMORE III und U.J. GIBSON: *Adhesion Enhancements and Internal Stress in MgF<sub>2</sub> Films Deposited with Ion Beam Assistance*. Thin Solid Films, 144(1):69–76, 1986.
- [243] SCAGLIONE, S., D. FLORI, I. SOYMIE und A. PIEGARI: *Laser Optical Coatings Produced by Ion Beam Assisted Deposition*. Thin-Solid-Films, 214(2):188–193, 1992.
- [244] RADJABOV, T.D., I.E. DJAMALETDINOVA, A.V. SHARUDO und H. HAMIDOVA: *Ion-Beam-Assisted Deposition as a Method for Production of Effective Optical Coatings*. Surface and Coatings Technology, 72(1-2):99–102, 1995.
- [245] TARGOVE, J. D., J. P. LEHAN, L. J. LINGG, H. A. MACLEOD, J. A. LEAVITT und L. C. MCINTYRE JR.: *Ion-Assisted Deposition of Lanthanum Fluoride Thin Films*. Appl. Opt., 26(17):3733–3737, 1987.
- [246] LINGG, L. J., J. D. TARGOVE, J. P. LEHAN und H. A. MACLEOD: *Ion-assisted deposition of lanthanide trifluorides for VUV applications*. Proc. SPIE, 818:86–92, 1987.
- [247] KENNEDY, M., D. RISTAU und H.S. NIEDERWALD: *Ion Beam Assisted Deposition of MgF<sub>2</sub> and YbF<sub>3</sub> Films*. Thin Solid Films, 333:191–195, 1998.
- [248] KOLBE, JÜRGEN und HARALD SCHINK: *Optical Losses of Dielectric VUV-Mirrors Deposited by Conventional Evaporation, IAD, and IBS*. Proc. SPIE, 1782:435–446, 1993.

- [249] GIBSON, U.J. und C.M. III KENNEMORE: *Ambient Temperature Deposition of MgF<sub>2</sub> with Noble and Fluorocarbon Ion Assistance. (Optical films)*. Proc. SPIE, 678:130–3, 1986.
- [250] DIJON, J., E. QUESNEL, C. PELLE und R. THIELSCH: *Laser Damage of Optical Coatings from UV to Deep UV at 193 nm*. Proceedings of the SPIE, 3578:54–63, 1999.
- [251] KAWAMATA, K., T. SHOUZU und N. MITAMURA: *K-M-S (Keep-Molecules Sputtering) Deposition of Optical MgF<sub>2</sub> Thin Films*. Vacuum, 51(4):559–564, 1998.
- [252] SAINTY, W. G.: *Ion Source*. United States Patent Application Publication, US 2002/0092473 A1, 2002.
- [253] NIEDERWALD, H., H. EHLERS, S. GÜNSTER und D. RISTAU: *Physical Vapor Deposition of Fluoride Coatings Using a Pulsed Ion Source*. Optical Interference Coatings, OSA TOPS, 2004.
- [254] RISTAU, D., S. GÜNSTER, S. BOSCH, A. DUPARRE, E. MASETTI, J. FERRE-BORRULL, G. KIRIAKIDIS, F. PEIRO, E. QUESNEL und A. TIKHONRAVOV: *Ultraviolet Optical and Microstructural Properties of MgF<sub>2</sub> and LaF<sub>3</sub> Coatings Deposited by Ion-Beam Sputtering and Boat and Electron-Beam Evaporation*. Applied Optics, 41(16):3196–3204, 2002.
- [255] WILLEY, RONALD R.: *Some Comparisons in the Application of End-Hall and Cold Cathode Ion Sources in the Conversion of SiO to SiO<sub>2</sub>*. Proc. SPIE, 2262:14–20, 1994.
- [256] FULTON, M. L., D. HESHMATY und R. MITCHELL: *Approaches Explored for Producing a Variety of Ion-Assisted-Deposited Thin-Film Coatings Using an End-Hall Ion Source*. Proc. SPIE, 2776:114–125, 1996.
- [257] GILO, M. und N. CROITORU: *Study of HfO<sub>2</sub> Films Prepared by Ion-Assisted Deposition Using a Gridless End-Hall Ion Source*. Thin Solid Films, 350(1-2):203–208, 1999.
- [258] NIEDERWALD, H., S. LAUX, M. KENNEDY, U. SCHALLENBERG, A. DUPARRE, M. MERTIN, N. KAISER und D. RISTAU: *Ion-Assisted Deposition of Oxide Materials at Room Temperature by Use of Different Ion Sources*. Applied Optics, 38(16):3610–3613, 1999.
- [259] WILLEY, RONALD R.: *Application of Oxygen IAD Using a New High-Power Gridless Plasma Source*. Proc. SPIE, 2776:106–113, 1996.
- [260] *ISO 20473: Optics and Photonics – Spectral Bands*. International Standard, 2007. International Organization for Standardization.
- [261] FULTON, M. L.: *The Future Development of Energetic Thin-Film Processes for Spaced Based Depositions*. Society for the Advancement of Material and Process Engineering,

- CD-ROM of the 50th International SAMPE Symposium: New Horizons for Materials and Processing Technologies, 13 Seiten, 2005.
- [262] FULTON, M. L.: *From Deep Space to Earth: Photovoltaic Concentrators Impact the Future of Terrestrial Solar Energy*. What Physicists Do Lectures, Sonoma State University CA/USA, 79 Seiten, 09 2007.
- [263] SCHULZ, U., U. B. SCHALLENBERG und N. KAISER: *Antireflection Coating Design for Plastic Optics*. Appl. Opt., 41(16):3107–3110, 2002.
- [264] LEE, J., T. TANAKA, S. SASAKI, S. UCHIYAMA, M. TSUCHIYA und T. KAMIYA: *Novel Design Procedure of Broad-Band Multilayer Antireflection Coatings for Optical and Optoelectronic Devices*. Journal of Lightwave Technology, 16(5):884–91, 1998.
- [265] FRAUNHOFER, J. V.: *Versuche über die Ursachen des Anlaufens und Mattwerdens des Glases und die Mittel, denselben zuvorzukommen*. Vorgestellt 1817; Joseph von Fraunhofers gesammelte Schriften, Verlag der Königlich Bayerischen Akademie der Wissenschaften, München, 1888.
- [266] TAYLOR, H. D.: *A Method of Increasing the Brilliancy of the Images Formed by Lenses*. GB Patent No. 29561, 1904.
- [267] YU, Z., H. GAO, W. WU, H. GE und S. Y. CHOU: *Fabrication of Large Area Subwavelength Antireflection Structures on Si Using Trilayer Resist Nanoimprint Lithography and Liftoff*. J. Vac. Sci. Technol. B, 21(6):2874–2877, 2003.
- [268] LALANNE, P. und M. HUTLEY: *Artificial Media Optical Properties - Subwavelength Scale*. Encyclopedia of Optical Engineering, Marcel Dekker Inc., Seiten 62–71, 2003.
- [269] SCHULZ, U., P. MUNZERT, R. LEITEL, I. WENDLING, N. KAISER und A. TÜNNERMANN: *Antireflection of Transparent Polymers by Advanced Plasma Etching Procedures*. Optics Express, 15(20):13108–13113, 2007.
- [270] GEFFCKEN, W.: *Überzug aus mindestens drei Schichten von verschiedener Brechungsanzahl für einen nichtmetallischen Gegenstand zur Verminderung von dessen Oberflächenreflexion*. Deutsches Patent DRP 758 767, 1940.
- [271] WILLEY, RONALD R.: *Rugate Broadband Antireflection Coating Design*. Proc. SPIE, 1168:224–228, 1989.
- [272] VERLY, P. G., A. V. TIKONRAVOV und M. K. TRUBETSKOV: *Efficient Refinement Algorithm for the Synthesis of Inhomogeneous Optical Coatings*. Appl. Optics, 36(7):1487–1495, 1997.

- [273] WILLEY, RONALD R., PIERRE G. VERLY und JERZY A. DOBROWOLSKI: *Design of Wideband Antireflection Coating with the Fourier Transform Method*. Proc. SPIE, 1270:36–44, 1990.
- [274] VERLY, P. G., J. A. DOBROWOLSKI und R. R. WILLEY: *Fourier-Transform Method for the Design of Wideband Antireflection Coatings*. Appl. Opt., 31(19):3836–3846, July 1992.
- [275] WILLEY, RONALD R.: *New point of view on the synthesis of thin films using Fourier transforms*. Proc. SPIE, 1782:133–144, 1992.
- [276] FURMAN, SH. A. und A. V. TIKHONRAVOV: *Basics of Optics of Multilayer Systems*. Gif-sur-Yvette, France: Editions Frontieres, 1992.
- [277] DOBROWOLSKI, J. A., A. V. TIKHONRAVOV, MICHAEL K. TRUBETSKOV, BRIAN T. SULLIVAN und P. G. VERLY: *Optimal Single-Band Normal-Incidence Antireflection Coatings*. Appl. Opt., 35(4):644–658, 1996.
- [278] TIKHONRAVOV, A. V. und J. A. DOBROWOLSKI: *Quasi-Optimal Synthesis for Antireflection Coatings: a New Method*. Appl. Opt., 32(22):4265–4275, 08 1993.
- [279] SCHALLENBERG, U., U. SCHULZ und N. KAISER: *Multicycle AR Coatings: A Theoretical Approach*. Proc. SPIE, 5250:357–366, 2004.
- [280] WILLEY, R. R.: *Refined Criteria for Estimating Limits of Broadband AR Coatings*. Proc. SPIE, 5250:393–399, 2004.
- [281] WILLEY, RONALD R.: *Graphic Description of Equivalent Index Approximations and Limitations*. Appl. Opt., 28(20):4432–4435, 1989.
- [282] WILLEY, RONALD R.: *Overcoming Low Index Limitations in Antireflection Coatings with Additional Thickness*. Proc. SPIE, 2253:51–58, 1994.
- [283] WILLEY, RONALD R.: *Broadband Antireflection Coating Design Performance Estimation*. Proc. Soc. Vac. Coaters, (34):205–208, 1991.
- [284] WILLEY, RONALD R.: *Predicting Achievable Design Performance of Broadband Antireflection Coatings*. Appl. Opt., 32(28):5447–5451, 1993.
- [285] DOBROWOLSKI, J. A. und A. V. TIKHONRAVOV: *A Series of Optimal or Near-Optimal Solutions to an Antireflection Problem*. Proc. SPIE, 2046:62–68, 11 1993.
- [286] WILLEY, RONALD R.: *Design of Optical Coatings Taking Consideration of Probable Production Errors*. Proc. Soc. Vac. Coaters, (43):230–233, 2000.
- [287] DOBROWOLSKI, J. A. und BRIAN T. SULLIVAN: *Universal Antireflection Coatings for Substrates for the Visible Spectral Region*. Appl. Opt., 35(25):4993, 1996.

- [288] WILLEY, RONALD R.: *Realization of a Very Broad Band AR Coating*. Proc. Soc. Vac. Coaters, (33):232–236, 1990.
- [289] SHANBHOGUE, H. G., C. L. NAGENDRA, M. N. ANNAPURNA, S. A. KUMAR und G. K. M. THUTUPALLI: *Multilayer Antireflection Coatings for the Visible and Near-Infrared Regions*. Applied Optics, 36(25):6339–6351, 1997.
- [290] KOO, H. Y., D. K. YI, S. J. YOO und D. Y. KIM: *A Snowman-Like Array of Colloidal Dimers for Antireflection Surfaces*. Adv. Mater., 16(3):274–277, 2004.
- [291] WALHEIM, S., E. SCHAEFFER, J. MLYNEK und U. STEINER: *Nanophase-Separated Polymer Films as High-Performance Antireflection Coatings*. Science, 283:520–522, 1999.
- [292] JANICKI, V., D. GÄBLER, S. WILBRANDT, R. LEITEL, O. STENZEL, N. KAISER, M. LAPPSCHIES, B. GÖRTZ, C. RISTAU, D. RICKERS und M. VERGÖHL: *Deposition and Spectral Performance of an Inhomogeneous Broadband Wide-Angular Antireflective Coating*. Appl. Opt., 45(30):7851–7857, 2006.
- [293] CANEDY, C. L., W. W. BEWLEY, M. KIM, C. S. KIM, J. A. NOLDE, D. C. LARRABEE, J. R. LINDLE, I. VURGAFTMAN und J. R. MEYER: *High-Temperature Interband Cascade Lasers Emitting at  $\lambda=3.6\text{--}4.3\ \mu\text{m}$* . Applied Physics Letters, 90(18):181120/1–3, 2007.
- [294] WILLIAMS, B. S.: *Terahertz Quantum-Cascade Lasers / Review Article*. Nature Photonics, 1:517 – 525, 2007.
- [295] GENTY, F., A. GARNACHE und L. CERUTTI: *VCSELS Emitting in the 2-3  $\mu\text{m}$  Wavelength Range*. Mid-Infrared Semiconductor Optoelectronics - Springer Series in Optical Sciences, 118:159–188, 2006.
- [296] LAUER, C., O. DIER, A. BACHMANN, T. HUESGEN und M. C. AMANN: *Mid-Infrared Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers*. Proc. 8th International Conference on Mid-Infrared Optoelectronics, 12 Seiten, 2007.
- [297] YANG, R. Q. und Y. QIU: *Mid-Infrared Quantum Dot Lasers*. Proc. 8th International Conference on Mid-Infrared Optoelectronics, 12 Seiten, 2007.
- [298] ERNY, C., K. MOUTZOURIS, J. BIEGERT, D. KÜHLKE, F. ADLER, A. LEITENSTORFER und U. KELLER: *Mid-Infrared Difference-Frequency Generation of Ultrashort Pulses Tunable Between 3.2 and 4.8  $\mu\text{m}$  from a Compact Fiber Source*. Optics Letters, 32(9):1138–1140, 2007.
- [299] JEAN, B. und T. BENDE: *Mid-IR Laser Applications in Medicine*. Springer Topics in Applied Physics: Solid-State Mid-Infrared Laser Sources, 89:514–544, 2003.

- [300] MCCURDY, M. R., Y. BAKHIRKIN, G. WYSOCKI, R. LEWICKI und F. K. TITTEL: *Recent Advances of Laser-Spectroscopybased Techniques for Applications in Breath Analysis*. J. Breath Res., 1:R1–R12, 2007.
- [301] THEISEN-KUNDE, D., V. OTT, R. BRINKMANN und R. KELLER: *Potential of a New CW 2  $\mu\text{m}$  Laser Scalpel for Laparoscopic Surgery*. Medical Laser Application, 22(2):139–145, 2007.
- [302] TITTEL, F. K., D. RICHTER und A. FRIED: *Mid-Infrared Laser Applications in Spectroscopy*. Springer Topics in Applied Physics: Solid-State Mid-Infrared Laser Sources, 89:445–510, 2003.
- [303] VERBRAAK, H., A. K. Y. NGAI, S. T. PERSIEN, F. J. M. HARREN und H. LINNARTZ: *Mid-Infrared Continuous Wave Cavity Ring Down Spectroscopy of Molecular Ions Using an Optical Parametric Oscillator*. Chemical Physics Letters, 442:145–149, 2007.
- [304] MÜRTZ, M., D. KLEINE, S. STRY, H. DAHNKE, P. HERING, J. LAUTERBACH, K. KLEINERMANN, W. URBAN, H. EHLERS und D. RISTAU: *Ultra-Sensitive Trace Gas Monitoring with a Cw Ring-Down Spectrometer*. Environmental Science and Pollution research, Special Issue 4:61–67, 2002.
- [305] WYSOCKI, G., Y. BAKHIRKIN, S. SO, F. K. TITTEL, C. J. HILL, R. Q. YANG und M. P. FRASER: *Dual Interband Cascade Laser Based Trace-Gas Sensor for Environmental Monitoring*. Applied Optics, 46(33):8202–8210, 2007.
- [306] HAGLUND, R. F., D. BUBB, D. ERMER, J. HORWITZ, B. IVANOV und M. PAPANTONAKIS: *Laser Processing of Materials Comes of Age with Tunable, Ultrashort-Pulse Infrared Lasers*. American Institute of Physics, Industrial Physics Forum: New Tools for New Materials, Williamsburg, 2002.
- [307] HAGLUND, R. F., D. M. BUBB, D. R. ERMER, G. K. HUBLER, E. J. HOUSER, J. S. HORWITZ, B. L. IVANOV, M. R. PAPANTONAKIS, B. R. RINGEISEN und K. E. SCHRIEVER: *Resonant Infrared Laser Materials Processing at High Vibrational Excitation Density: Applications and Mechanisms*. Proc. SPIE, 5063(1):13–23, 2003.
- [308] OLIVA, E. und S. GENNARI: *Achromatic Lens Systems for Near Infrared Instruments. II. Performances and Limitations of Standard Flint Glasses*. Astronomy and Astrophysics Supplement Series, France: Editions de Physique, 128(3):599–603, 1998.
- [309] HARTMANN, P. und H. F. MORIAN: *100 Years of Mirror Blanks from SCHOTT*. Proc. SPIE, 5382:331–336, 2004.

- [310] OLIVA, E. und S. GENNARI: *Achromatic Lens Systems for Near Infrared Instruments*. Astronomy and Astrophysics Supplement Series, France: Editions de Physique, 114(1):179–182, 1995.
- [311] EISENHAUER, F., P. VAN DER WERF, N. THATTE, T. DE ZEEUW, M. TECZA, M. FRANX und C. ISERLOHE: *Scientific Potential of Enhancing the Integral-Field Spectrometer SPIFFI with a Large Detector and High Spectral Resolution*. VLT/VLTI Instrumentation Proc. of the ESO, Seiten 149–157, 2001.
- [312] EISENHAUER, F., M. TECZA, S. MENGEL, N. THATTE, C. RÖHRLE, K. BICKERT und J. SCHREIBER: *Imaging the Universe in 3D with the VLT: The Next Generation Field Spectrometer SPIFFI*. Proc. SPIE, 4008:289–297, 2000.
- [313] FAN, TSO YEE, G. HUBER, ROBERT L. BYER und MITZSCHERLICH: *Spectroscopy and Diode Laser-Pumped Operation of Tm, Ho:YAG*. IEEE Journal of Quantum Electronics, 24(6):924–, 1988.
- [314] PETRIN, ROGER R., MAHENDRA G. JANI und RICHARD C. POWELL: *Spectral Dynamics of Laser-Pumped Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Tm,Ho Lasers*. Opt. Materials, 1(2):111–124, 1992.
- [315] FOING, J.-P., E. SCHEER, B. VIANA, N. BRITOS und B. FERRAND: *Comparison of Diode Pumped Tm<sup>3+</sup> Doped Silicate Lasers*. OSA TOPS Advanced Solid-State Lasers, 19, 1998.
- [316] ANDERSON, DANA Z., JOSEF C. FRISCH und CARL S. MASSER: *Mirror Reflectometer Based on Optical Cavity Decay Time*. Appl. Opt., 23(8):1238–1245, 1984.
- [317] PETROV, K.P., S. WALTMAN, E.J. DLUGOKENCKY, M. ARBORE, M.M. FEJER, F.K. TITTEL und L.W. HOLLBERG: *Precise Measurement of Methane in Air Using Diode-Pumped 3.4 μm Difference-Frequency Generation in PPLN*. Applied Physics B Lasers and Optics, 64(5):567–572, 1997.
- [318] STRY, S.: *Ein mobiler Differenzfrequenzlaser für den höchstempfindlichen Spurengasnachweis mit einem Infrarot Cavity Leak-Out Spektrometer*. Doktorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 2001.
- [319] BARNES, NORMAN P., WALDO J. RODRIGUEZ und BRIAN M. WALSH: *Ho:Tm:YLF Laser Amplifiers*. J. Opt. Soc. Am. B., 13(12):2872–2882, 1996.
- [320] PETROS, M., Y. JIRONG, SINGH. U. N. und N. P. BARNES: *High Energy Directly Pumped Ho:YLF Laser*. OSA Trends in Optics and Photonics. Advanced Solid State Lasers, 34:178–181, 2000.
- [321] SCHELLHORN, M., A. HIRTH und C. KIELECK: *Ho:YAG Laser Intracavity Pumped by a Diode-Pumped Tm:YLF Laser*. Optics Letters, 28(20):1933–1935, 2003.

- [322] WINDISCHMANN, H.: *Intrinsic Stress in Sputtered Thin Films*. J. Vac. Sci. Technol. A, 9(4):2431–2436, 1991.
- [323] DUMAS, L., E. QUESNEL, F. PIERRE und F. BERTIN: *Optical Properties of Magnesium Fluoride Thin Films Produced by Argon Ion-Beam Assisted Deposition*. J. Vac. Sci. Technol. A, 20(1):102–106, 2002.
- [324] CHEN, F. F.: *Introduction to Plasma Physics*. Plenum Press, New York, 1974.
- [325] SMIRNOV, A., Y. RAITSES und FISCH N. J.: *Electron Cross-Field Transport in a Low Power Cylindrical Hall Thruster*. Phys. Plasmas, 11(11):4922–4933, 2004.
- [326] KING, L. B.: *A (Re-) Examination of Electron Motion in Hall Thruster Fields*. IEPC-Paper 2005-258, 15 Seiten, 2005.
- [327] KEIDAR, M. und I. I. BEILIS: *Electron Transport Phenomena in Plasma Devices with ExB Drift*. IEEE Transaction on Plasma Science - Special Issue on Nonlocal, Collisionless Electron Transport in Plasmas, 34(3):804–814, 2006.
- [328] GOLDSTON, R. J. und P. H. RUTHERFORD: *Plasmaphysik. Eine Einführung*. Vieweg, 1998.

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name	Henrik Ehlers
Geburtsdatum	20.02.1971
Geburtsort	Bremen
Familienstand	verheiratet, zwei Kinder

## Ausbildung

1977-1981	Grundschule an der Carl-Schurz-Straße, Bremen
1981-1983	Orientierungsstufe am Kippenberg-Gymnasium, Bremen
1983-1990	Kippenberg-Gymnasium, Bremen Abschluss: Abitur
1990-1991	Zivildienst, Krankenhaus St. Joseph-Stift, Bremen
1992-1994	Grundstudium Diplom-Physik, Universität Hannover
1994-1998	Hauptstudium Diplom-Physik, Universität Hannover
04/1998	Abschluss des Studiums als Diplom-Physiker

## Beruflicher Werdegang

05/1998-12/2000	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Laser Zentrum Hannover e.V.
seit 01/2001	Leiter der Gruppe Prozessentwicklung, Abteilung Laserkomponenten, Laser Zentrum Hannover e.V.

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denen danken, die zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Ertmer danke ich für die Möglichkeit, diese Arbeit mit der interessanten Themenstellung am Laser Zentrum Hannover durchführen zu können.

Für die freundliche Übernahme des Korreferats danke ich Herrn Prof. Dr. Eberhard Tiemann.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Dr. Detlev Ristau für die ständige Unterstützung während der Durchführung dieser Arbeit, die anregenden fachlichen Diskussionen sowie die kritische Durchsicht des Manuskripts. Seit Beginn meiner Zeit am LZH hat er mich intensiv und engagiert begleitet.

Den Kolleginnen und Kollegen der Abteilung Laserkomponenten, insbesondere der Gruppe Prozessentwicklung, die auf vielfältige Weise zum Gelingen dieser Arbeit und zur guten Arbeitsatmosphäre beigetragen haben, möchte ich herzlich danken. Die namentliche Auflistung all derer, die mich unterstützt haben, würde den Rahmen sprengen - den Dank werde ich gerne persönlich aussprechen.

Für seine direkten Beiträge zu dieser Arbeit danke ich Herrn Nils Beermann.

Zudem gilt mein Dank den ehemaligen Kollegen Herrn Tobias Groß und Herrn Marc Lappschies für hilfreiche Diskussionen und Ideen zur experimentellen Realisierung der Arbeit. Mit der gemeinsamen Zeit im LZH verbinde ich viele schöne Erinnerungen.

Weiterhin möchte ich allen Partnern der vielfältigen Projekte für die gute und produktive Zusammenarbeit, die konstruktiven Rückmeldungen und die angenehme Kommunikation danken.

Meiner im Lauf der Entstehung der vorliegenden Arbeit deutlich gewachsenen Familie sage ich schlicht: Danke! In erster Linie selbstverständlich meiner von Natur aus äußerst multitaskingfähigen Frau Stephie...

---

Die dargestellten Arbeiten waren am Laser Zentrum Hannover in unterschiedliche Forschungsprojekte eingebunden. Im Mittelpunkt stand hierbei das vom Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit (heute: Bundesministerium für Wirtschaft) geförderte InnoNet-Netzwerk *IntIon - Integrative Ionenverfahren für die moderne Optik* (16IN0088). In diesem Zusammenhang sind Teilergebnisse aus Prioritätsgründen bereits vorveröffentlicht worden.