

**Untersuchungen an oxidischen und oxifluoridischen Material-
mischungen zur Optimierung von Ionenstrahlgesputterten
Dünnschichtsystemen für Hochleistungslaserkomponenten**



DER FAKULTÄT FÜR MATHEMATIK UND PHYSIK
DER GOTTFRIED WILHELM LEIBNIZ UNIVERSITÄT HANNOVER

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation von

Dipl.-Phys. Mathias Mende

2018

Referent: Prof. Dr. Detlev Ristau
Korreferent: Prof. Dr. Uwe Morgner

Tag der Promotion: 06.02.2018

Kurzzusammenfassung

Mathias Mende

Untersuchungen an oxidischen und oxifluoridischen Materialmischungen zur Optimierung von Ionenstrahlgesputterten Dünnschichtsystemen für Hochleistungslaserkomponenten

Dielektrische Dünnschichten nehmen eine Schlüsselposition bei der Produktion von Excimer- und Festkörper-Hochleistungslasern sowie in deren industriellen oder wissenschaftlichen Anwendungen ein. Obwohl das Ionenstrahlputtern ein etabliertes Beschichtungsverfahren zur Herstellung von Laseroptiken für höchste Qualitätsanforderungen darstellt, wächst die Nachfrage nach Beschichtungen mit verbesserten optischen Eigenschaften und gesteigerter Leistungsverträglichkeit mit der fortschreitenden Entwicklung dieser Lasersysteme und ihrer Einsatzbereiche. Die Zielstellung der vorliegenden Arbeit besteht darin verschiedene Eigenschaften von flexibel einstellbaren Materialmischungen zu erforschen, um anschließend einen Ansatz zur Optimierung der Strahlungsfestigkeit von dielektrischen Dünnschichten abzuleiten und mit konkreten Anwendungsbeispielen zu belegen.

Die Ko-Deposition von oxidischen und oxifluoridischen Mischmaterialschichten für diese Arbeit wurde mit einem Ionenstrahlputterprozess in Kombination mit einem 4-Zonentarget unter Zugabe von Reaktivgas(en) realisiert. Für Rein- und Mischschichten aus verschiedenen Materialien wie Ta_2O_5 , ZrO_2 , HfO_2 , Sc_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 und AlF_3 wurden die optischen Konstanten aus spektralphotometrisch und laserkalorimetrisch ermittelten Messdaten bestimmt und mit den mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie und Tiefenprofil-Röntgenphotoelektronenspektroskopie quantifizierten atomaren Zusammensetzungen korreliert. Um die Materialabhängigkeit der von gepulster Laserstrahlung induzierten Zerstörschwelle zu untersuchen, welche darüber hinaus auch von der Wellenlänge, der Pulsdauer und weiteren Parametern abhängig ist, wurden unterschiedliche Testmethoden gemäß ISO 21254:2011 angewendet.

Als Basis für die Entwicklung der erforderlichen Beschichtungsprozesse werden experimentelle Ergebnisse zur Schichtdickenkontrolle mittels optischem Breitbandmonitoring sowie zur Ionenquellencharakterisierung mit einem Gegenfeldanalysator präsentiert. Weiterhin werden einige nicht-optische Schichteigenschaften wie die Mikrostruktur, die Schichtdickenhomogenität und die mechanischen Spannungen anhand konkreter Beispiele diskutiert. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt jedoch auf einer umfangreichen Schichtmaterialstudie zur Analyse des Zusammenhangs zwischen den optischen Konstanten und der laserinduzierten Zerstörschwelle von Kompositschichten im Hinblick auf deren Mischungsverhältnis.

Neben fundamentalen Einzelschichtstudien werden anwendungsorientierte Untersuchungen zu Mehrschichtsystemen für unterschiedliche optische Komponenten, wie hochreflektierende Spiegel, Dichroiten, nichtlineare Kristalle oder Dünnschichtpolarisatoren vorgestellt. Diese decken einen Wellenlängenbereich von 266nm im mittleren Ultraviolett bis hin zu 1064nm im nahen Infrarot ab. Um einen Vergleich der Leistungsfähigkeit mit dem individuellen Stand der Technik zu realisieren, wurden Referenzbeschichtungen von industriellen Optikherstellern evaluiert oder Messwerte aus der Literatur werden zitiert.

Schlagworte: *Dünnschichttechnologie, Ionenstrahlputtern (IBS), Materialmischungen, UV-Beschichtungen, laserinduzierte Zerstörschwelle (LIDT)*

Abstract

Mathias Mende

Analysis of oxide and oxifluoride mixture materials to optimize ion beam sputtered multilayer coatings for high power laser optics

Dielectric thin films play a key role for the production of high power excimer or solid state lasers and for their applications in industry and science. Although ion beam sputtering is an established coating technique to produce highest quality laser optics, the demand for coatings with improved optical properties and superior power handling capabilities is increasing with the progressive development of those lasers and their operational scope. The objective of this thesis is to investigate different properties of flexibly adjustable mixture materials. Subsequently an approach to optimize the radiation resistance of dielectric thin films is deduced and proven by concrete application examples.

The co-deposition of oxide and oxifluoride composite thin films for this thesis is realized by an ion beam sputtering process utilizing a four zone target assembly under a reactive gas environment. For pure and mixture single layers of various materials, such as Ta_2O_5 , ZrO_2 , HfO_2 , Sc_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 and AlF_3 , the optical constants determined from spectrophotometry and laser calorimetry measurements are correlated with the atomic compositions quantified by energy dispersive x-ray spectroscopy or depth profiling x-ray photoelectron spectroscopy. To investigate the materialdependence of the damage threshold induced by pulsed laser irradiation, which is also dependent on the wavelength, the pulse duration and several other parameters, different test methods according to ISO 21254:2011 were employed.

As basis for the development of the required deposition processes, experimental results regarding the layer thickness control by optical broadband monitoring as well as for the ion source characterization with a retarding field analyzer are presented. Furthermore, non-optical coating properties as for instance the microstructure, the uniformity and the mechanical stress are discussed for concrete examples. However, the focus of this thesis lies on an extensive layermaterial study to analyse relations between the optical constants and the laser-induced damage threshold of composite thin films with respect to their mixture ratio.

Besides fundamental single layer studies also application-oriented research on multilayer coatings for different optical components, as for example high reflective mirrors, dichroics, nonlinear optical crystals or thin film polarizers, covering a wavelength range from 266nm in the middle ultraviolet up to 1064nm in the near infrared, is presented. For comparison with the individual state-of-the-art performance, either reference coatings from industrial optic suppliers were examined or measured values from literature are cited.

Keywords: *Thin film technology, ion beam sputtering (IBS), mixture materials, UV-coatings, laser-induced damage threshold (LIDT)*

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen zur Herstellung und Charakterisierung optischer Beschichtungen	3
2.1. Ionenstrahlerzeugung in Hochfrequenz-Ionenquellen und Neutralisation . . .	3
2.2. Schichtenentstehung im reaktiven Ionenstrahlputterprozess	5
2.3. Modellierung des Dispersionsverhaltens von Substrat- und Schichtmaterialien	9
2.4. Mischmodelle für dielektrische Dünnschichten	16
2.5. Laserinduzierte Zerstörmechanismen in Einzelschichten und Dünnschichtsystemen	19
3. Herstellung ionenstrahlgesputterter Dünnschichten	23
3.1. Reaktiver Ko-Sputterprozess unter Verwendung von metallischen, oxidischen und fluoridischen Zonentargets	23
3.2. Schichtdickenkontrolle mittels optischem Breitbandmonitoring	26
3.3. Eigenschaften der verwendeten Substrate	28
4. Methoden der Prozessentwicklung und der Dünnschichtcharakterisierung	32
4.1. Ionenquellencharakterisierung	32
4.2. Schichtstrukturanalyse	34
4.3. Messung von Schichtspannungen	35
4.4. Charakterisierung von optischen Schichteigenschaften	36
4.5. Analyse der atomaren Schichtzusammensetzung	37
4.6. Untersuchung des laserinduzierten Zerstörverhaltens	41
5. Ansätze zur Prozessoptimierung	45
5.1. Parameterstudien an den eingesetzten Ionenquellen	45
5.2. Verteilungsanalysen zum Ko-Sputtern von mehreren Materialien	51
5.3. Schichtdickenhomogenität von Mischmaterialschichten	53
5.4. In- und Ex-situ-Temperexperimente	56
5.5. Prozesskonzepte zur Realisierung von Oxifluoridschichten	61
6. Einzelschichtstudien an verschiedenen Materialsystemen	65
6.1. $\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe	65
6.2. $\text{HfO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ Mischschichtreihe	70
6.3. Schichtspannungsreihe	74
6.4. $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe	77
6.5. $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe	84
6.6. HfO_2+ , $+\text{Al}_2\text{O}_3+$, $+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe	90
6.7. $\text{Sc}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe	95
6.8. $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlF}_3$ Mischschichtreihe	102
6.9. Gegenüberstellung der verschiedenen Materialsysteme	106

7. Untersuchungen an Mischmaterialsichtsystemen	111
7.1. Hochreflektierende Spiegel	111
7.1.1. Reflektoren für 1064nm	112
7.1.2. Reflektoren für 355nm	114
7.1.3. Reflektoren für 266nm	122
7.2. Entspiegelung optischer Komponenten	124
7.2.1. Schwerpunkt-Entspiegelung für 355nm	125
7.2.2. Mehrwellenlängen-Entspiegelung von nichtlinearen Kristallen	128
7.3. Dichroite	133
7.4. Dünnschichtpolarisatoren	137
8. Zusammenfassung	140
9. Ausblick	143
A. Anhang: Vergleich Mess- und Designkurven für Einzelschichten aus verschiedenen Rein- und Mischmaterialien	III
B. Anhang: XPS-Tiefenprofilmessungen an Einzelschichten aus verschiedenen Rein- und Mischmaterialien	XVII
C. Anhang: Vergleich Mess- und Designkurven für hochreflektierende Spiegel aus verschiedenen Rein- und Mischmaterialkombinationen	XXV
Eigene Veröffentlichungen	XXXI
Literaturverzeichnis	XXXIV
Abbildungsverzeichnis	XLV
Tabellenverzeichnis	LIII
Abkürzungen und Konstanten	LIV
Lebenslauf	LV
Danksagung	LVI

1. Einleitung

Oxidische und fluoridische Dünnschichten werden heutzutage für verschiedenste optische Anwendungen im Konsumbereich, in der Industrie und in der Forschung eingesetzt. Die Bandbreite erstreckt sich dabei von Antireflexbeschichtungen für Brillengläser oder komplexe Linsensysteme, über Schmalband- und Bandpassfilter für die Telekommunikation oder die Astronomie, bis hin zu hochreflektierenden Spiegeln, Partialreflektoren, Dünnschichtpolarisatoren und Dichroiten für Hochleistungslaser oder Strahlführungssysteme. Der Forschungsschwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Optimierung der Schichtmaterialien in Dünnschichtsystemen für Hochleistungslaserkomponenten, wobei die Dicke der enthaltenen zwei bis über siebzig einzelnen Schichten typischerweise zwischen wenigen und einigen hundert Nanometern variiert.

Seit 1960 der erste Laser mit einem auf beiden Stirnseiten mit Silberspiegeln bedampften Rubinstab entwickelt wurde [Mai60], haben sich verschiedene Beschichtungsverfahren zur Realisierung von Laseroptiken etabliert. Neben konventionellen und ionengestützten Verdampfungsverfahren werden heute mit steigender Tendenz Sputterverfahren eingesetzt, um die immer komplexer werdenden dielektrischen Schichtsysteme, welche die einfachen Metallspiegel aufgrund ihrer zu geringen Reflektivität und Strahlungsbeständigkeit abgelöst haben, herzustellen. Für diese Arbeit wurde das Mitte der siebziger Jahre vorgestellte Ionenstrahlsputtern (IBS) ausgewählt [Wei89], weil es sich durch die höchste Schichtdickenpräzision und Dispersionsdatenstabilität, sowie durch die geringste Partikeldichte im Vergleich zu anderen Sputter- und Verdampfungsverfahren auszeichnet. Zur Schichtdickenkontrolle wurde ein optischer Breitbandmonitor verwendet, dessen prinzipielle Funktionsweise B. Vidal bereits 1979 beschrieben hat [Vid79]. Mit dem am Laser Zentrum Hannover e. V. (LZH) entwickelten System [Ris06] kann darüber hinaus ein vollautomatischer Beschichtungsprozess realisiert werden, der ein reproduzierbares Erreichen von anspruchsvollen spektralen Spezifikationen unter industriellen Produktionsbedingungen ermöglicht.

Optische Dünnschichtsysteme sind in der Regel als Schichtstapel aus einem hochbrechenden Reinmaterial, das in der üblichen Notation mit H bezeichnet wird, und einem niedrigbrechenden Reinmaterial, welches mit L gekennzeichnet wird, aufgebaut [Kai07]. Die Auswahl an Brechungsindizes, die mit reinen oxidischen oder fluoridischen Materialien realisiert werden können, ist relativ begrenzt, so dass schon 1974 ko-verdampfte Mischmaterialschichten im Hinblick auf ihr variabel einstellbares Dispersionsverhalten untersucht wurden [Yad74]. Einen Spezialfall bilden dabei Mischschichten aus dem Fluorid und dem Oxid eines Metalls oder Halbleiters, die erstmals gezieht von S. Fujiwara hergestellt werden konnten [Fuj63]. Der Zusammenhang zwischen dem Mischungsverhältnis und der laserinduzierten Zerstörschwelle (LIDT) für eine Bestrahlung mit ultrakurzen Pulsen wurde jedoch erst deutlich später von D. Nguyen an einem Probenatz aus acht $\text{TiO}_2+\text{SiO}_2$ Mischschichten erforscht [Ngu08]. Dabei konnte ein monotoner Anstieg der gemessenen LIDT mit zunehmendem SiO_2 Anteil nachgewiesen werden. Der Einsatz von Materialmischungen aus zwei Komponenten stellt auch in der vorliegenden Arbeit den zentralen Optimierungsansatz zur Realisierung von Schichtmaterialien mit maßgeschneidertem Dispersionsverhalten und gesteigerter Strahlungsfestigkeit dar.

Neben der präzisen Herstellung stellt auch die Charakterisierung der chemischen Zusammensetzung, der optischen Konstanten und der laserinduzierten Zerstörschwelle von Dünnschichten eine wissenschaftliche Herausforderung dar, so dass in der Literatur eine Vielzahl von Messmethoden und theoretischen Modellen diskutiert werden. Zur Elementanalyse wurden mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) und der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) zwei etablierte Messmethoden ausgewählt, die sich wie in Abschnitt 4.5 beschrieben deutlich in ihrer Messinformationstiefe unterscheiden. Als Alternative hätten auch andere Methoden, wie beispielsweise die Rutherford-Rückstreuung-Spektrometrie oder die Sekundärionen-Massenspektrometrie, eingesetzt werden können. Diese wurden aber aufgrund ihrer Verfügbarkeit beziehungsweise der höheren Kosten pro Analyse, die bei über einhundertfünfzig quantifizierten Proben ebenfalls ein Auswahlkriterium darstellen, nicht in Betracht gezogen. Das Dispersionsverhalten wurde in dieser Arbeit anhand von spektralphotometrischen und laserkalorimetrischen Messungen an Einzelschichten untersucht. Für diese Aufgabe könnte alternativ auch die Ellipsometrie zur Bestimmung von Brechungsindizes und die laserinduzierte Teststrahlableitung zur Absorptionsmessung verwendet werden. Zur Modellierung der optischen Konstanten in Abhängigkeit von der Wellenlänge oder der Schichtzusammensetzung werden in Abschnitt 2.3 und 2.4 einige anerkannte mathematische Formeln eingeführt und exemplarisch miteinander verglichen. Die Charakterisierung der Strahlungsfestigkeit von Einzelschichten und Dünnschichtsystemen wurde hauptsächlich mittels LIDT-Messungen nach ISO-Norm an verschiedenen Instituten durchgeführt. Um Degradations- und Konditionierungseffekte besser zu berücksichtigen, existieren weitere Messverfahren, welche typischerweise anwendungsorientierter und deshalb weniger standardisiert sind. Für einige Antireflexbeschichtungen wurde zusätzlich auch ein Rasterverfahren eingesetzt, oder es konnten Einsatztests unter Realbedingungen realisiert werden. Da die LIDT einer Dünnschicht neben der hier im Fokus der Experimente stehenden Schichtmaterialabhängigkeit auch von anderen Faktoren wie den Laserstrahlparametern [Jen09] oder der Feldstärkeverteilung innerhalb der Schicht [Bec15] beeinflusst wird, sind die vorgestellten Messergebnisse hinsichtlich der Bestrahlung mit kurzen oder mit ultrakurzen Pulsen, sowie für den ultravioletten (UV) oder den nahen infraroten (NIR) Wellenlängenbereich differenziert zu betrachten. Die Ursache dafür liegt in unterschiedlichen Zerstörmechanismen, die in Abschnitt 2.5 kurz vorgestellt werden.

Der Inhalt dieser Arbeit ist in sechs Kapitel gegliedert, die ihrer Reihenfolge nach aufeinander aufbauen. Im ersten Kapitel werden theoretische und experimentelle Grundlagen der Ionenstrahlerzeugung, zur Schichtentstehung im IBS-Prozess, für die Modellierung optischer Eigenschaften von Rein- und Mischmaterialschichten sowie zu laserinduzierten Zerstörmechanismen in dielektrischen Schichten beschrieben. Das zweite Kapitel geht auf die Herstellung von Ionenstrahlgesputterten Dünnschichten in einem reaktiven Ko-Sputterprozess unter Verwendung eines optischen Breitbandmonitors ein. Die eingesetzten Messmethoden zur Untersuchung von Beschichtungsprozessen und zur Charakterisierung der hergestellten Beschichtungen werden im dritten Kapitel vorgestellt. Das Kapitel 4 umfasst fünf Experimente zur Entwicklung und Optimierung der für die folgenden Kapitel eingesetzten Prozesse. Die Ergebnisse von Einzelschichtstudien an verschiedenen Materialsystemen bilden den Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit und werden im Kapitel 5 diskutiert. Als Ergänzung zu den fundamentalen Studien im vorangegangenen Kapitel werden im sechsten Kapitel anwendungsorientierte Untersuchungen an Mehrschichtsystemen präsentiert, um den Erfolg des zentralen Optimierungsansatzes zu belegen.

2. Grundlagen zur Herstellung und Charakterisierung optischer Beschichtungen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen zur Diskussion der in den folgenden Kapiteln vorgestellten experimentellen Ergebnisse eingeführt. Dabei wird in fünf Abschnitten auf die Ionenstrahlerzeugung, auf die Schichtenstehung im Ionenstrahlsputterprozess, auf die Modellierung optischer Eigenschaften von Rein- und Mischmaterialschichten sowie auf laserinduzierte Zerstörmechanismen in dielektrischen Dünnschichten eingegangen. Um eine Optimierung verschiedener Eigenschaften von Schichtsystemen durch den Einsatz von Materialmischungen zu ermöglichen, sollen die verschiedenen Prozessphasen während der Herstellung von oxidischen und oxifluoridischen Dünnschichten berücksichtigt werden.

2.1. Ionenstrahlerzeugung in Hochfrequenz-Ionenquellen und Neutralisation

Die wichtigste Komponente für einen Ionenstrahlsputterprozess ist die Ionenquelle, deren Performance maßgeblich zur Qualität der Beschichtungen beiträgt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei kommerziell erhältliche Ionenquellen verwendet, die auf zwei unterschiedlichen Funktionsprinzipien beruhen.

Die zum Sputtern von Targetmaterial eingesetzten 16cm RF [Vee02a] und RIM10 [Fre92] Ionenquellen arbeiten beide mit einem induktiv mittels Hochfrequenz bei 13,6 MHz angeregten Plasma in Kombination mit einem 3-Gitter-Extraktionssystem. Dieses besteht aus einem Screen-, einem Accelerator- und einem Decelerator-Gitter, die auf unterschiedliche Potentiale eingestellt werden, um die Ionen aus dem Plasma zu extrahieren und einen Ionenstrahl zu formen. Der Potentialverlauf für ein 3-Gitter-Extraktionssystem ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Die Trajektorien der Ionen durch ein 3-Gitter-Extraktionssystem bis hin zum Target sind neben den angelegten Spannungen U_S und U_A und der eingekoppelten HF-Leistung noch von weiteren Parametern, wie zum Beispiel den Abständen zwischen den einzelnen Gittern, der Gittergeometrie und dem Arbeitsgas, abhängig. Die Energie der Ionen beim Austritt aus der Ionenquelle entspricht der Differenz zwischen dem Plasmapotential und der Anlagenmasse, welche bei der 16cm RF fast ausschließlich über die an das Screen-Gitter angelegte Spannung U_S eingestellt wird. Auf die plasmaphysikalischen Grundlagen von 3-Gitter-Extraktionssystemen wird in dieser Arbeit nicht im Detail eingegangen, so dass an dieser Stelle auf Veröffentlichungen von G. Aston und H. R. Kaufman [Ast79], [Ast81] verwiesen wird, welche diese Thematik ausführlich behandeln. Im Gegensatz zur RIM10 wird die 16cm RF Ionenquelle in Kombination mit einem RFN-300 Neutralisator [Vee02b] zur Stromneutralisation betrieben. Der RF-2001 Controller [Vee05] ermöglicht dabei eine Regelung des Verhältnisses zwischen dem aus der 16cm RF extrahierten Ionenstrom und dem vom RFN-300 emittierten Elektronenstrom, so dass dielektrische Targetmaterialien wie Al_2O_3 , AlF_3 oder SiO_2 gesputtert werden können ohne das Funkenüberschläge durch Aufladung der Targetoberfläche entstehen.

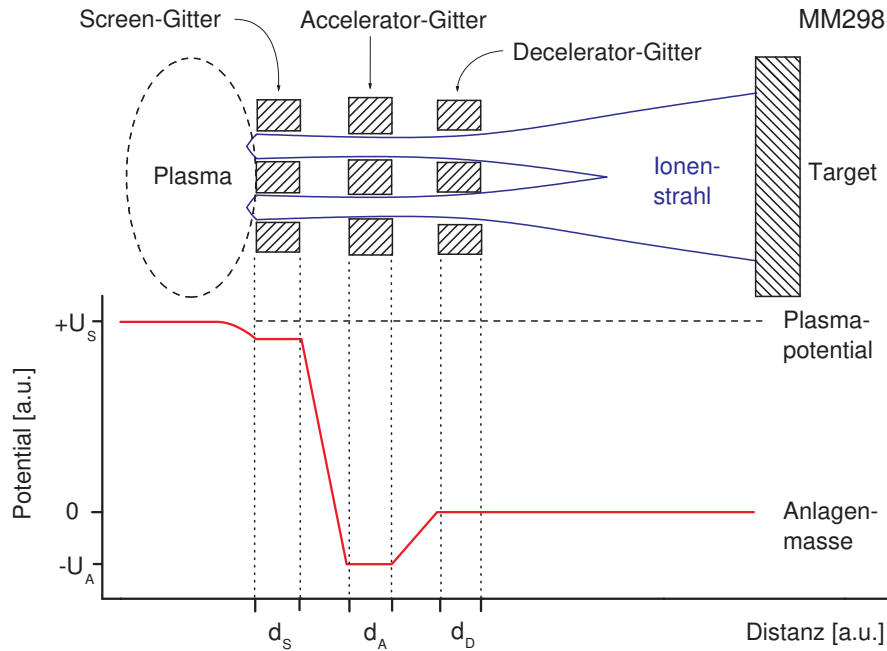


Abbildung 2.1.: Potentialverlauf für ein 3-Gitter-Extraktionssystem.

Zur Reinigung der Oberfläche bestimmter Substrate vor der Beschichtung wurde eine COPRA DN160 Ionenquelle [Wei09] verwendet. Diese funktioniert nach dem Prinzip der Electron Cyclotron Wave Resonance (ECWR), bei welchem die zur Anregung des Plasmas eingekoppelte Hochfrequenz bei 13,6 MHz mit einem transversal verlaufenden statischen Magnetfeld überlagert wird. Das Magnetfeld erzeugt zwei zirkular polarisierte Wellen von denen eine resonant ins Plasma einkoppelt und die Absorption der HF-Leistung verstärkt, so dass höhere Plasmadichten entstehen [Wei98]. Die Energie der extrahierten Ionen ist abhängig von der Potentialdifferenz zwischen dem geerdeten Wolfram-Netz unter der Extraktionsapertur und dem Plasmapotential, welches durch die Überlagerung der hauptsächlich induktiv eingekoppelten HF-Leistung mit einem kapazitiven Anteil variiert werden kann. Für eine detaillierte Beschreibung der plasmaphysikalischen Grundlagen von ECWR-Plasmen wird auf die Veröffentlichungen von H. Öchsner [Oec74] und B. Pfeiffer [Pfe66] verwiesen.

Einige der zur Optimierung eines Ionenstrahlsputterprozesses relevanten Quelleneigenschaften, wie zum Beispiel die Ionenstromverteilung in der Targetebene, sind nicht direkt über die Netzteile der Ionenquellen einstellbar, so dass diese nur mit speziellen Messaperturen in zeitaufwendigen Untersuchungen ermittelt werden können. In Abbildung 2.2 werden die direkt einstellbaren Quellenparameter und die für einen Ionenstrahlsputterprozess relevanten Quelleneigenschaften am Beispiel der hauptsächlich verwendeten 16cm RF Ionenquelle gegenübergestellt. Die verschiedenen Parametersätze für die drei eingesetzten Ionenquellen wurden unter Anwendung des Buches von H. Kaufman und R. Robinson [Kau87a], welches detaillierte Informationen zum Betrieb und zur Parameterisierung von Ionenquellen enthält, festgelegt. Weiterhin wurden in dieser Arbeit einige der aufgeführten Quelleneigenschaften unter Verwendung eines Gegenfeldanalysators näher untersucht.

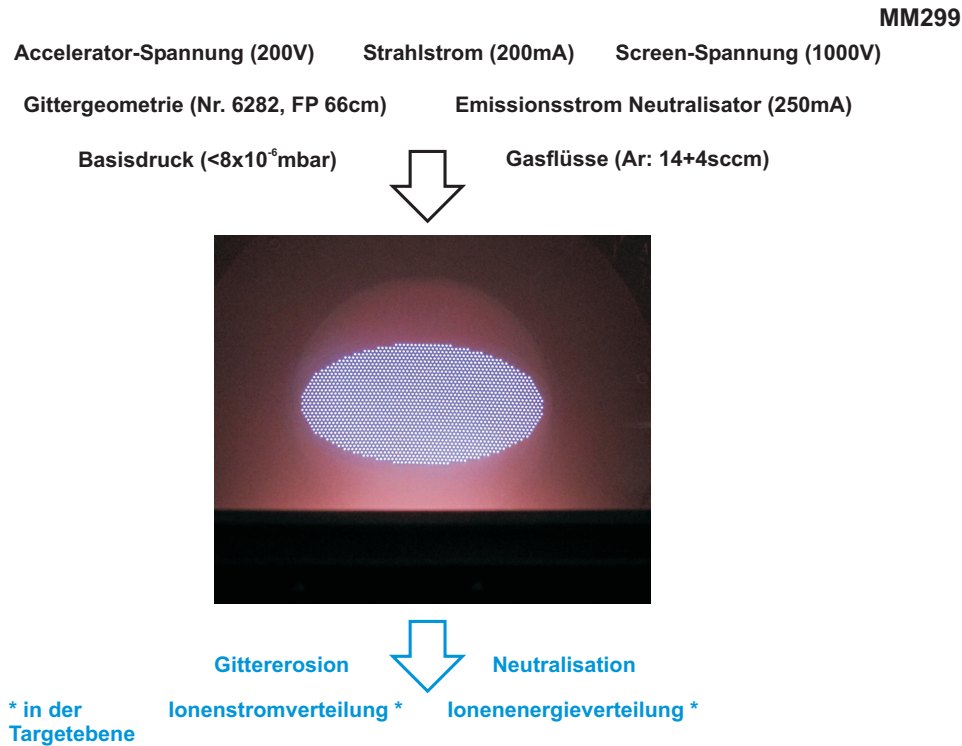


Abbildung 2.2.: Gegenüberstellung der einstellbaren Quellenparameter unter Angabe typischer Werte (schwarz) und der prozessrelevanten Quelleneigenschaften (blau) für die 16cm RF Ionenquelle.

2.2. Schichtenstehung im reaktiven Ionenstrahlputterprozess

Beim Ionenstrahlputtern wird das Beschichtungsmaterial mit einem Ionenstrahl von einer Targetoberfläche abgetragen und kondensiert anschließend unter Zugabe von Reaktivgas(en) auf einem im Materialstrom bewegten Substrat [Wei89], [Bec88]. Ein Vorteil dieses Verfahrens ist, dass die Erzeugung des Ionenstrahls, das Sputtern des Targetmaterials und die Kondensation des Beschichtungsmaterials räumlich getrennt erfolgen und somit weitgehend unabhängig voneinander betrachtet werden können.

Der Sputterprozess auf einem Target wird physikalisch als Wechselwirkung zwischen den einfallenden Ionen und einem amorphen oder polykristallinen Festkörper beschrieben. Abhängig von der Ionenenergie und dem Stoßquerschnitt zwischen den einfallenden Ionen und den Festkörperatomen werden die entstehenden Stoßkaskaden dem „single knockon regime“, dem „linear cascade regime“ oder dem „spike regime“ zugeordnet [Beh07]. Für die beim IBS typischen Ionenenergien von etwa einem keV liegen die Stoßkaskaden im „linear cascade regime“ und können unter Verwendung verschiedener Ansätze modelliert werden. Als Maß für die Effizienz eines Sputterprozesses wird der Sputteryield (2.1) definiert, welcher nach der analytischen Theorie von P. Sigmund [Sig69] mit der „binary collision approximation“ [Bie84] oder molekulardynamisch [Urb97] berechnet werden kann.

$$\text{Sputteryield} = \frac{\text{mittlere Anzahl der gesputterten Atome}}{\text{einfallendes Ion}} \quad (2.1)$$

Material	Dichte [g/cm^3] (Literaturwerte)	Sputter- gas	Sputteryield [Atoms/Ion] (SRIM)	mittlere Energie [eV] (SRIM)
Ta	16,65	Ar	1,85	39,33
		Xe	2,48	44,26
Ta ₂ O ₅	8,20	Ar	0,50 (Ta) + 4,00 (O)	44,46 (Ta) / 15,64 (O)
		Xe	0,56 (Ta) + 4,82 (O)	55,87 (Ta) / 11,38 (O)
Zr	6,49	Ar	1,71	46,26
		Xe	1,54	24,34
ZrO ₂	5,68	Ar	0,75 (Zr) + 3,86 (O)	36,63 (Zr) / 12,83 (O)
		Xe	0,62 (Zr) + 3,68 (O)	14,49 (Zr) / 9,28 (O)
Hf	13,31	Ar	1,97	35,5
		Xe	2,59	40,4
HfO ₂	9,68	Ar	0,79 (Hf) + 4,06 (O)	35,44 (Hf) / 15,35 (O)
		Xe	0,91 (Hf) + 4,73 (O)	41,16 (Hf) / 11,67 (O)
Sc	2,99	Ar	1,62	32,37
		Xe	1,33	16,57
Sc ₂ O ₃	3,86	Ar	1,30 (Sc) + 2,73 (O)	21,06 (Sc) / 11,25 (O)
		Xe	1,17 (Sc) + 2,59 (O)	11,35 (Sc) / 8,57 (O)
Al	2,70	Ar	2,91	16,43
		Xe	2,86	14,0
AlF ₃	2,88	Ar	0,78 (Al) + 3,48 (F)	15,24 (Al) / 11,68 (F)
		Xe	0,77 (Al) + 3,38 (F)	12,89 (Al) / 10,34 (F)
Al ₂ O ₃	3,97	Ar	1,42 (Al) + 3,12 (O)	15,13 (Al) / 11,81 (O)
		Xe	1,31 (Al) + 2,88 (F)	13,18 (Al) + 10,58 (O)
Si	2,30	Ar	1,76	15,99
		Xe	1,67	13,73
SiO ₂	2,32	Ar	0,70 (Si) + 2,59 (O)	15,79 (Si) / 10,61 (O)
		Xe	0,67 (Si) + 2,59 (O)	13,4 (Si) / 8,86 (O)

Tabelle 2.1.: Sputteryield und mittlere Energie der gesputterten Atome für verschiedene Materialien berechnet mit dem Simulationssoftwarepaket SRIM unter Verwendung der angegebenen Materialdichten für eine Ionenenergie von 1keV bei einem Einfallswinkel von 45°.

Zur Berechnung der in Tabelle 2.1 angegebenen Sputteryields wurde das auf dem „binary collision approximation“ Ansatz entwickelte Simulationssoftwarepaket SRIM [Zie10] verwendet. Dabei wurden die ebenfalls in Tabelle 2.1 angegebenen Dichten für die verschiedenen metallischen, oxidischen und fluoridischen Materialien angenommen [Mar05]. Die Berechnungen sind mit einer Ionenenergie von einem keV und bei einem Einfallswinkel von 45° für die beiden Sputtergase Argon und Xenon durchgeführt worden. Der Vergleich der Sputteryields im Hinblick auf das eingesetzte Sputtergas zeigt, dass der Einsatz des schweren Gases Xenon (131u) nur bei den beiden schwersten Materialien Hafnium und Tantal eine Erhöhung des Sputteryields bewirkt. Die anderen untersuchten Materialien können effizienter mit dem leichteren Gas Argon (40u) gesputtert werden. Weiterhin ist der Sputteryield der metallischen Materialien mindestens doppelt so groß wie der metallische Anteil am Sputteryield der oxidischen und fluoridischen Targetmaterialien. Zu

dieser Aussage ist zu bemerken, dass bei den Berechnungen mit dem Simulationssoftwarepaket SRIM die Zugabe von Reaktivgas, um die richtige Stöchiometrie in der aufwachsenden Schicht zu realisieren, nicht berücksichtigt wird. Außerdem wird beim Sputtern von oxidischen und fluoridischen Targetmaterialien die chemische Zusammensetzung der Targetoberfläche abhängig vom Sputteryield der einzelnen Elemente des Targetmaterials verändert [Kel80]. Dieser Effekt wird in der Literatur als „preferential sputtering“ bezeichnet und kann zum Beispiel mit der Simulationssoftware TRIDYN in die Berechnung von Sputteryields für oxidische und fluoridische Targetmaterialien mit einbezogen werden [Eck84]. Neben dem Sputteryield berechnet das Simulationssoftwarepaket SRIM auch die räumliche Verteilung und die Energie der gesputterten Atome. Die räumliche Verteilung entspricht nach M. W. Thompson in erster Näherung einer $\cos(\theta)$ Funktion [Gar89] und kann zur Bestimmung einer optimalen Substratposition im Materialstrom ausgewertet werden [Til96]. In dieser Arbeit wurden die Untersuchung zur räumlichen Verteilung der gesputterten Atome jedoch ausschließlich anhand von experimentell ermittelten Daten durchgeführt. Für den Kondensationsprozess auf dem Substrat ist die Energie der Adatome ein entscheidender Parameter. Die für eine Ionenenergie von einem keV und einem Einfallswinkel von 45° berechneten Energieverteilungen umfassen einen Energiebereich von wenigen bis hin zu mehreren hundert Elektronenvolt und können experimentell nur mit großem Aufwand überprüft werden, da die gesputterten Atome die Targetoberfläche größtenteils als Neutralteilchen verlassen [Beh07]. Die Ionisationswahrscheinlichkeit für gesputterte Atome ist abhängig von verschiedenen in [Wuc08] im Detail diskutierten Mechanismen und kann beispielsweise durch die Oxidation einer metallischen Targetoberfläche gesteigert werden. Der Vergleich der in Tabelle 2.1 angegebenen mittleren Energie der Atome nach dem Austritt aus der Targetoberfläche zeigt sowohl eine Abhängigkeit vom Targetmaterial als auch vom Sputtergas.

Die Kondensationsphase beinhaltet alle Prozesse auf der Substratoberfläche und bestimmt hauptsächlich die Packungsdichte, sowie die idealerweise amorphe aber in der Realität meistens polykristalline Mikrostruktur einer aufwachsenden Dünnschicht [Kai02]. Physikalisch wird die Kondensation des Beschichtungsmaterials über die Adsorption und die Diffusion der Adatome an einer Oberfläche beschrieben. Eine Dünnschicht entsteht dabei, angefangen mit der Nukleation, gefolgt von der Koaleszenz, bis durch die anhaltende Kondensation von weiterem Beschichtungsmaterial die erforderliche Schichtdicke erreicht wird. Diese liegt für dielektrische Dünnschichtsysteme je nach Anwendung zwischen zehn und mehreren hundert Nanometern. In Abhängigkeit von der Mobilität beziehungsweise der Energie der Adatome an der Oberfläche kann die Mikrostruktur von Dünnschichten aus unterschiedlichen Beschichtungsprozessen mit diversen Strukturzonenmodellen klassifiziert werden [Tho74], [Mes84], [Bar98]. Eine Änderung der Mikrostruktur von dielektrischen Dünnschichten, bedingt durch nachträgliche Temperung oder Bestrahlung, wird von den zitierten Strukturzonenmodellen jedoch nicht berücksichtigt. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit die Mikrostruktur für die Schichtmaterialien HfO_2 und SiO_2 , sowie für eine Materialmischung aus beiden in Abhängigkeit von verschiedenen nach der Beschichtung durchgeführten Temperschritten untersucht. Neben der Mikrostruktur, die maßgeblich die Rauheit und die Streuverluste einer Schicht beeinflusst, ist die Stöchiometrie des Schichtmaterials, welche abgesehen von Verunreinigungen die Absorptionsverluste einer Schicht bestimmt, eine entscheidende Schichteigenschaft. Um eine stöchiometrische Zusammensetzung für eine Dünnschicht zu realisieren, wird der Beschichtungsprozess unter Zugabe von Reaktivgasmolekülen, wie zum Beispiel O_2 oder F_2

durchgeführt, welche idealerweise auf der Targetoberfläche oder in einer Ionenquelle dissoziiert werden [Pat06], [Que00]. Zur Untersuchung der atomaren Zusammensetzung der für diese Arbeit hergestellten Rein- und Mischmaterialschichten wurden verschiedene Methoden zur quantitativen Elementanalyse angewendet. Als Maß für die Geschwindigkeit, mit der eine Schicht abgeschieden werden kann, wird die Beschichtungsrate (2.2) definiert. Diese kann für ein Targetmaterial und eine bestimmte Beschichtungsanlagegeometrie entweder experimentell ermittelt oder durch Integration einer simulierten Materialverteilung in der Substratebene berechnet werden [Til96].

$$\text{Beschichtungsrate [nm/s]} = \frac{\text{abgeschiedene Schichtdicke [nm]}}{\text{Zeit [s]}} \quad (2.2)$$

In der Praxis ist eine homogene Schichtdickenverteilung über die Substratpalette aber meistens wichtiger als die Realisierung einer möglichst hohen Beschichtungsrate. Die Schichtdickenverteilung kann über eine Verteilungsblende oder durch eine geschickte Positionierung der Palette in der Sputterkeule eingestellt werden. Dabei bleibt zu berücksichtigen, dass die Schichtdickenverteilung für beide Ansätze abhängig vom eingesetzten Targetmaterial und von der Erosion der jeweiligen Targetoberfläche ist. In Abbildung 2.3 werden einige der direkt oder indirekt einstellbaren Prozessbedingungen und die wichtigsten Eigenschaften von ionenstrahlgesputterten Dünnschichtsystemen für den Einsatz in Hochleistungslasern gegenübergestellt. Abhängig vom Anwendungsbereich kann sich die Relevanz der angegebenen Eigenschaften verändern, oder es können noch weitere Eigenschaften, wie zum Beispiel die Strahlungsbeständigkeit im Weltraum oder eine hohe mechanische Festigkeit, hinzukommen.

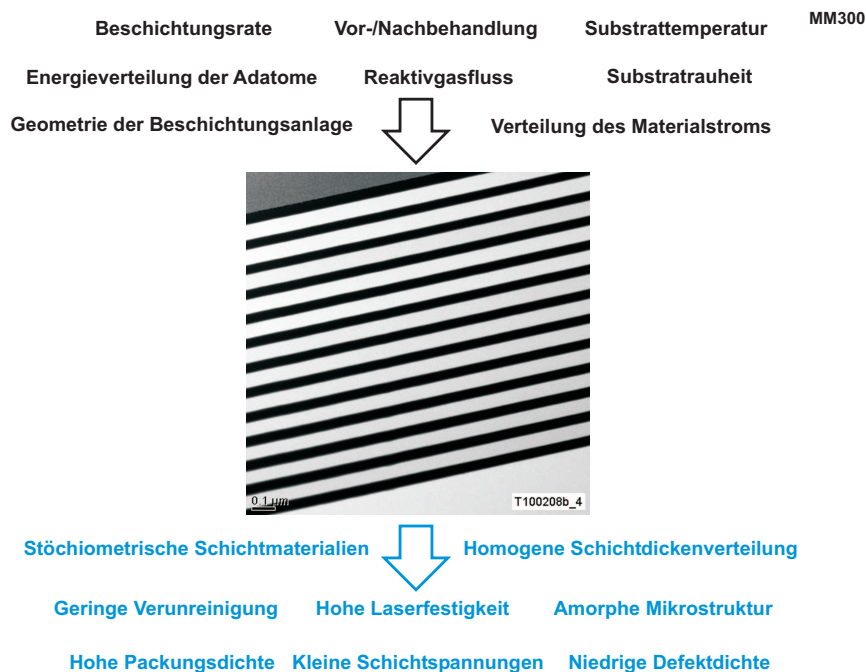


Abbildung 2.3.: Gegenüberstellung von direkt oder indirekt einstellbaren Prozessbedingungen (schwarz) und den wichtigsten Eigenschaften eines ionenstrahlgesputterten Dünnschichtsystems für Hochleistungslaseroptiken (blau).

2.3. Modellierung des Dispersionsverhaltens von Substrat- und Schichtmaterialien

Die Wechselwirkung von Licht mit einem Medium wird in der klassischen Elektrodynamik mit den Maxwell-Gleichungen beschrieben. In Abwesenheit von Quellen und für ein isotropes, nichtleitendes Medium mit der Dielektrizitätskonstante ε und der Permeabilität μ können diese in der folgenden Form dargestellt werden [Jac82].

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0; \nabla \times \vec{E} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0; \nabla \cdot \vec{B} = 0; \nabla \times \vec{B} - \frac{\mu \varepsilon}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = 0 \quad (2.3)$$

Dabei entspricht t der Zeit, c der Lichtgeschwindigkeit, \vec{E} einem elektrischen und \vec{B} einem magnetischen Feld. Unter der Annahme, dass das Medium nicht magnetisch ist, kann aus den Maxwell-Gleichungen (2.3) die folgende Wellengleichung für elektrische Felder hergeleitet werden [Ste05].

$$\Delta \vec{E} - \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (2.4)$$

Die Wellengleichung (2.4) kann mit dem Ansatz der ebenen elektromagnetischen Welle gelöst werden [Jac82].

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \vec{r} - \omega t)} \quad (2.5)$$

In (2.5) bezeichnet ω die Kreisfrequenz, \vec{E}_0 die Amplitude, \vec{k} den Wellenvektor und \vec{r} den Ortsvektor. Für Wellen, die sich nur in einer Raumrichtung, z.B. entlang der x-Achse ausbreiten, ergibt sich durch Einsetzen von (2.5) in (2.4) das Dispersionsgesetz.

$$k_x^2 = \frac{\varepsilon \omega^2}{c^2} \quad (2.6)$$

Mit der Annahme, dass ε komplex ist, kann unter Anwendung von (2.6) die folgende Formulierung für eine ebene Welle in x-Richtung aufgeschrieben werden [Ste05].

$$E_x = E_0 e^{-Im(\sqrt{\varepsilon}) \frac{\omega x}{c}} e^{-i(\omega t - Re(\sqrt{\varepsilon}) \frac{\omega x}{c})} \quad (2.7)$$

Der erste Exponent in (2.7) erzeugt eine Dämpfung der Amplitude der sich in x-Richtung ausbreitenden Welle und definiert den Extinktionskoeffizienten k .

$$k = Im(\sqrt{\varepsilon}) \quad (2.8)$$

Der zweite Exponent in (2.7) beschreibt die Veränderung der Phasengeschwindigkeit einer ebenen Welle innerhalb eines Mediums und definiert den Brechungsindex n .

$$n = Re(\sqrt{\varepsilon}) \quad (2.9)$$

Die Intensität I einer ebenen Welle in x-Richtung entspricht ihrem Betragsquadrat und nimmt nach dem Lambert-Beerschen Gesetz in homogenen absorbierenden Medien exponentiell ab [Ste05].

$$I = E_x E_x^* = |E_{x,0}|^2 e^{\frac{-2\omega k x}{c}} = I_0 e^{-\alpha x} \quad (2.10)$$

In der optischen Dünnschichttechnik wird statt der Kreisfrequenz ω oder der Frequenz f meistens die Wellenlänge λ oder die Wellenzahl ν verwendet.

$$\omega = 2\pi f = 2\pi c \nu = \frac{2\pi c}{\lambda} \quad (2.11)$$

Durch Einsetzen von (2.11) in (2.10) kann der Absorptionskoeffizient α als Funktion der Wellenlänge definiert werden.

$$\alpha = \frac{4 \pi k}{\lambda} \quad (2.12)$$

Zur vollständigen Beschreibung der linearen optischen Eigenschaften von homogenen Schicht- und Substratmaterialien genügt die Kenntnis der eingeführten optischen Konstanten n und k beziehungsweise α . Die Bestimmung der optischen Konstanten in Abhängigkeit von der Wellenlänge wurde in dieser Arbeit anhand von spektralphotometrischen Messungen durchgeführt. Um die Ausbreitung eines gerichteten Lichtstrahls mit vernachlässigbarer Strahldivergenz, der unter dem Einfallswinkel φ auf einen planparallelen Probekörper auftrifft, zu beschreiben, werden die Transmission T , die Reflexion R , die Streuung S und die Absorption A über das Intensitätsverhältnis zum einfallenden Lichtstrahl definiert.

$$T = \frac{I_T}{I_E}; R = \frac{I_R}{I_E}; S = \frac{I_S}{I_E}; A = \frac{I_A}{I_E} \quad (2.13)$$

Dabei entstricht I_E der Intensität des einfallenden Lichtstrahls, I_T der gerichtet durch die Probe transmittierten Lichtintensität, I_R der gerichtet von der Probe reflektierten Lichtintensität, I_S der Intensität des an der Probe gestreuten Lichtes und I_A der in der Probe absorbierten Lichtintensität. Da die Intensität des einfallenden Lichtstrahls gleich der Summe der vier resultierenden Lichtintensitäten sein muss, gilt für die vier in (2.13) definierten Messgrößen der folgende Zusammenhang [Ste05].

$$T + R + A + S = 1 \quad (2.14)$$

Zur Modellierung von gemessenen Transmissions- und Reflexionsspektren unter Verwendung bekannter optischer Konstanten oder zur Bestimmung unbekannter optischer Konstanten aus Transmissions- und Reflexionsmesskurven müssen für den betrachteten Probekörper alle Grenzflächen zwischen zwei Medien, beziehungsweise Materialien mit unterschiedlichen Brechungsindizes berücksichtigt werden. Trifft ein Lichtstrahl, wie in Abbildung 2.4 dargestellt, auf eine Grenzfläche zwischen zwei Medien mit den Brechungsindizes n_1 und n_2 , sowie den Extinktionskoeffizienten k_1 und k_2 , entspricht der Reflexionswinkel dem Einfallswinkel φ und der Brechungswinkel ψ folgt aus dem Snelliussches Brechungsgesetz [Jac82].

$$\frac{\sin \varphi}{\sin \psi} = \frac{n_2 + ik_2}{n_1 + ik_1} \quad (2.15)$$

Über die Amplitudenverhältnisse zwischen gebrochenem, beziehungsweise reflektiertem und einfallendem Lichtstrahl können in Abhängigkeit von der Polarisation die Transmissionskoeffizienten $t_{s(p)}$ und die Reflexionskoeffizienten $r_{s(p)}$ mit den Fresnelschen Formeln eingeführt werden [Jac82].

$$\begin{aligned} r_s &= \left(\frac{E_{0,R}}{E_{0,E}} \right)_s = \frac{(n_1 + ik_1) \cos \varphi - (n_2 + ik_2) \cos \psi}{(n_1 + ik_1) \cos \varphi + (n_2 + ik_2) \cos \psi} \\ t_s &= \left(\frac{E_{0,T}}{E_{0,E}} \right)_s = \frac{2 (n_1 + ik_1) \cos \varphi}{(n_1 + ik_1) \cos \varphi + (n_2 + ik_2) \cos \psi} \\ r_p &= \left(\frac{E_{0,R}}{E_{0,E}} \right)_p = \frac{(n_2 + ik_2) \cos \varphi - (n_1 + ik_1) \cos \psi}{(n_2 + ik_2) \cos \varphi + (n_1 + ik_1) \cos \psi} \\ t_p &= \left(\frac{E_{0,T}}{E_{0,E}} \right)_p = \frac{2 (n_1 + ik_1) \cos \varphi}{(n_2 + ik_2) \cos \varphi + (n_1 + ik_1) \cos \psi} \end{aligned} \quad (2.16)$$

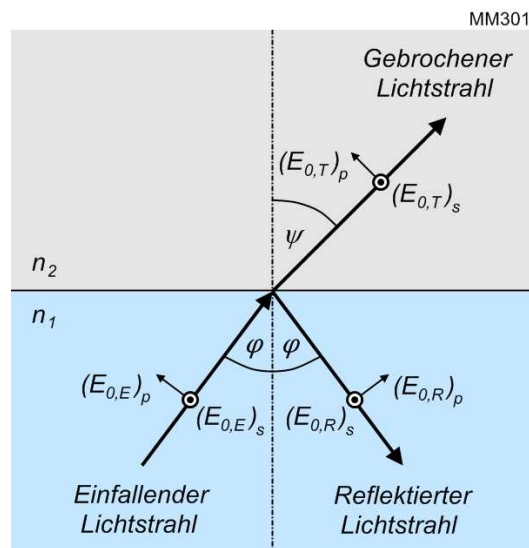


Abbildung 2.4.: Reflexion und Brechung eines Lichtstrahls an einer Grenzfläche zwischen zwei Medien.

In (2.16) steht der Index „s“ für die linear senkrecht und der Index „p“ für die linear parallel zur Einfallsebene polarisierte Komponente eines Lichtstrahls. Wie in Abbildung 2.4 dargestellt, entspricht $E_{0,E}$ der Amplitude des einfallenden, $E_{0,R}$ der Amplitude des reflektierten und $E_{0,T}$ der Amplitude des gebrochenen Lichtstrahls. Die Transmission T und die Reflexion R für eine Grenzfläche kann je nach Polarisationzustand des einfallenden Lichtstrahls aus den Transmissionskoeffizienten $t_{s(p)}$ und den Reflexionskoeffizienten $r_{s(p)}$ berechnet werden [Ste05].

$$T_{s(p)} = \frac{n_2 \cos \psi}{n_1 \cos \varphi} t_{s(p)} t_{s(p)}^* ; R_{s(p)} = r_{s(p)} r_{s(p)}^* \quad (2.17)$$

Als Beispiel wird jetzt die einfachste für diese Arbeit relevante Probengeometrie eines unbeschichteten planparallelen Substrates mit der Dicke d_{sub} betrachtet. Für einen Einfallswinkel φ nahe 0° und unter Berücksichtigung von Absorption im Substratmaterial ergeben sich für die Transmission und die Reflexion die folgenden Formeln [Ste05].

$$T = \frac{(1 - (\frac{n-1}{n+1})^2)^2 e^{-\frac{4\pi k d_{sub}}{\lambda}}}{1 - (\frac{n-1}{n+1})^4 e^{-\frac{8\pi k d_{sub}}{\lambda}}} \quad (2.18)$$

$$R = \frac{(\frac{n-1}{n+1})^2 [1 - e^{-\frac{8\pi k d_{sub}}{\lambda}} (2(\frac{n-1}{n+1})^2 - 1)]}{1 - (\frac{n-1}{n+1})^4 e^{-\frac{8\pi k d_{sub}}{\lambda}}}$$

Aufgrund der Komplexität der Formeln, die den Zusammenhang zwischen der Transmission oder der Reflexion und den optischen Konstanten für eine aus einer oder mehreren Dünnschichten und einem Substrat bestehenden Probengeometrie beschreiben [Swa83], wurden zur Bestimmung von Dispersionsdaten aus aufgenommenen Spektralkurven oder

zur Berechnung von theoretischen Designkurven mit vorgegebenen optischen Konstanten speziell dafür entwickelte Computerprogramme, wie die SPEKTRUM Design Software [Die12] oder die OptiLayer Thin Film Software [Tik10], eingesetzt. Beide Programme basieren auf einem Matrixformalismus, der aus den Randbedingungen für ein elektrisches und ein magnetisches Feld an den Grenzflächen einer Schicht hergeleitet werden kann [The89]. Dazu wird jeder Schicht in einem Dünnschichtsystem aus l Schichten eine charakteristische Matrix $\mathbf{M}_j^{s,p}$ zugeordnet, welche nur die Parameter dieser j -ten Schicht enthält [Ste05].

$$\mathbf{M}_j^{s,p} = \begin{pmatrix} \cos \Theta_j & -\frac{i}{\gamma_j^{s,p}} \sin \Theta_j \\ -i \gamma_j^{s,p} \sin \Theta_j & \cos \Theta_j \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

In (2.19) bezeichnet Θ_j die Phasenverschiebung welche eine elektromagnetische Welle erfährt wenn sie die j -te Schicht einmal durchläuft. Diese Phasenverschiebung ist vom Brechungsindex n_j , vom Extinktionskoeffizient k_j , von der Schichtdicke d_j , von der Wellenlänge λ und von dem mittels (2.15) definierten Brechungswinkel ψ_j abhängig.

$$\Theta_j = \frac{2 \pi (n_j + ik_j) d_j \cos \psi_j}{\lambda} \quad (2.20)$$

Um unabhängig von den beiden Polarisationszuständen „s“ und „p“ eine charakteristische Matrix $\mathbf{M}_j^{s,p}$ einzuführen, werden die Größen $\gamma_j^{s,p}$ wie folgt definiert.

$$\gamma_j^{s,p} = \begin{cases} (n_j + ik_j) \cos \psi_j & \text{für s-Polarisation} \\ \frac{n_j + ik_j}{\cos \psi_j} & \text{für p-Polarisation} \end{cases} \quad (2.21)$$

Eine charakteristische Matrix $\mathbf{M}_j^{s,p}$ verknüpft die elektrische E_{j-1} und die magnetische H_{j-1} Feldstärke an der Grenzfläche zwischen der $(j-1)$ -ten und der j -ten Schicht mit der elektrischen E_j und der magnetischen H_j Feldstärke an der Grenzfläche zwischen der j -ten und der $(j+1)$ -ten Schicht [The89].

$$\begin{pmatrix} E_{j-1} \\ \sqrt{\mu_0/\varepsilon_0} H_{j-1} \end{pmatrix} = \mathbf{M}_j^{s,p} \begin{pmatrix} E_j \\ \sqrt{\mu_0/\varepsilon_0} H_j \end{pmatrix} \quad (2.22)$$

In (2.22) steht μ_0 für die magnetische und ε_0 für die elektrische Feldkonstante. Die Transfermatrix $\mathbf{M}^{s,p}$ für das gesamte Dünnschichtsystem von der Grenzfläche zwischen dem Substrat und der ersten Schicht bis zur Grenzfläche zwischen der l -ten Schicht und dem Umgebungsmedium wird über das Matrizenprodukt aus l charakteristischen Matrizen $\mathbf{M}_j^{s,p}$ berechnet.

$$\mathbf{M}^{s,p} = \prod_{j=1}^l \mathbf{M}_j^{s,p} \quad (2.23)$$

Für den Fall, dass die Substratrückseite mit oder ohne weitere Schichten berücksichtigt werden soll, können in (2.23) die entsprechenden Matrizen hinzugefügt werden. Der Matrixformalismus ermöglicht neben der Berechnung von theoretischen Designkurven oder der Bestimmung von Dispersionsdaten auch die Entwicklung von Schichtdesigns. Für die letzteren beiden Aufgaben werden zusätzlich Optimierungsalgorithmen, wie zum Beispiel ein Monte-Carlo-Algorithmus mit dem eine zufallsgesteuerte Optimierung der Schichtdicken d_j sowie der optischen Konstanten n_j und k_j realisiert werden kann, benötigt.

Darüber hinaus muss eine Bewertungsfunktion, mit der ein Wert für die Abweichung zwischen den anhand von Messkurven oder Spezifikationen festgelegten Stützstellen und den theoretischen Spektralkurven des berechneten Schichtdesigns ermittelt wird, definiert werden. Die SPEKTRUM Design Software [Die12] verwendet die mittlere quadratische Abweichung MSE als Bewertungsfunktion für die „nkd-Optimierung“ zur Bestimmung von Dispersionsdaten.

$$\text{MSE} := \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |\text{Sollwert}_j - \text{Istwert}_j|^2 \tag{2.24}$$

Zur Entwicklung von Schichtdesigns kann die mittlere quadratische Abweichung in der „Designoptimierung“ durch das Einführen von Gewichten G_j und Toleranzen Tol_j wie folgt erweitert werden.

$$\begin{aligned} x_j &= |\text{Sollwert}_j - \text{Istwert}_j| ; \forall x_j \leq Tol_j \Rightarrow x_j = 0 \\ \text{QUSU} &:= \left[\frac{1}{\sum_{j=1}^N G_j} \right] \cdot \left[\sum_{j=1}^N G_j \cdot x_j^2 \right] \end{aligned} \tag{2.25}$$

In (2.24) und (2.25) entspricht N der Anzahl der definierten Stützstellen. Prinzipiell kann ein Dispersionsdatensatz einfach in tabellarischer Form mit drei Spalten für die Wellenlänge, den Brechungsindex und den Extinktionskoeffizienten angegeben werden. Für die Entwicklung von Schichtdesigns sowie für die Bestimmung von Dispersionsdaten ist es jedoch meistens vorteilhaft, ein Modell, welches mindestens den Brechungsindex als Funktion der Wellenlänge mit möglichst wenigen Parametern beschreibt, zu verwenden. In einer Veröffentlichung von D. Poelman und P. F. Smet [Poe03] werden fünf verschiedene Modelle vorgestellt und im Hinblick auf eine Bestimmung von optischen Konstanten verglichen. Zur Auswertung der Einzelschichten im Rahmen dieser Arbeit wurden mit dem Cauchy-, dem Sellmeier- und dem Oszillatormodell drei dieser Modelle mit der SPEKTRUM Design Software [Die12] evaluiert.

$$n(\lambda) = \sum_{j=0}^5 \frac{A_j}{\lambda^{2j}} \tag{2.26}$$

Mit der Cauchy-Formel (2.26) wurden die Brechungsindizes mit bis zu sechs Parametern A_j beschrieben und für die Extinktionskoeffizienten wurden Tabellenwerte angenommen.

$$n^2(\lambda) = 1 + \sum_{j=1}^3 \frac{B_j \lambda^2}{\lambda^2 - C_j} \tag{2.27}$$

Bei der Sellmeier-Formel (2.27) wurden maximal drei Parameterpaare B_j und C_j zum Beschreiben der Brechungsindizes eingesetzt [Tat84]. Die Extinktionskoeffizienten wurden analog zur Cauchy-Formel in tabellarischer Form aufgenommen.

$$\varepsilon(\nu) = [n(\nu) + i k(\nu)]^2 = 1 + \frac{1}{\pi} \sum_{j=1}^3 J_j \left(\frac{1}{\nu_{0j} - \nu - i \Gamma_j} + \frac{1}{\nu_{0j} + \nu + i \Gamma_j} \right) \tag{2.28}$$

Im Gegensatz zur Cauchy- und zur Sellmeier-Formel ermöglicht die Oszillator-Formel (2.28) eine Kramers-Kronig-konsistente Modellierung der Brechungsindizes und der Extinktionskoeffizienten als Funktion der Wellenzahl $\nu = 1/\lambda$ [Ste09]. Dafür wurden bis zu

drei Parametertripel angenommen, wobei J_j die normierten Intensitätsfaktoren, ν_{0j} die Resonanzwellenzahlen und Γ_j die Breite der Absorptionslinien bezeichnet. In Abbildung 2.5 werden exemplarisch die gemessenen Transmissions- und Reflexionskurven für eine ungetemperte HfO₂ Einzelschicht mit den unter Verwendung des Cauchy-, des Sellmeier- und des Oszillatormodells berechneten theoretischen Designkurven verglichen.

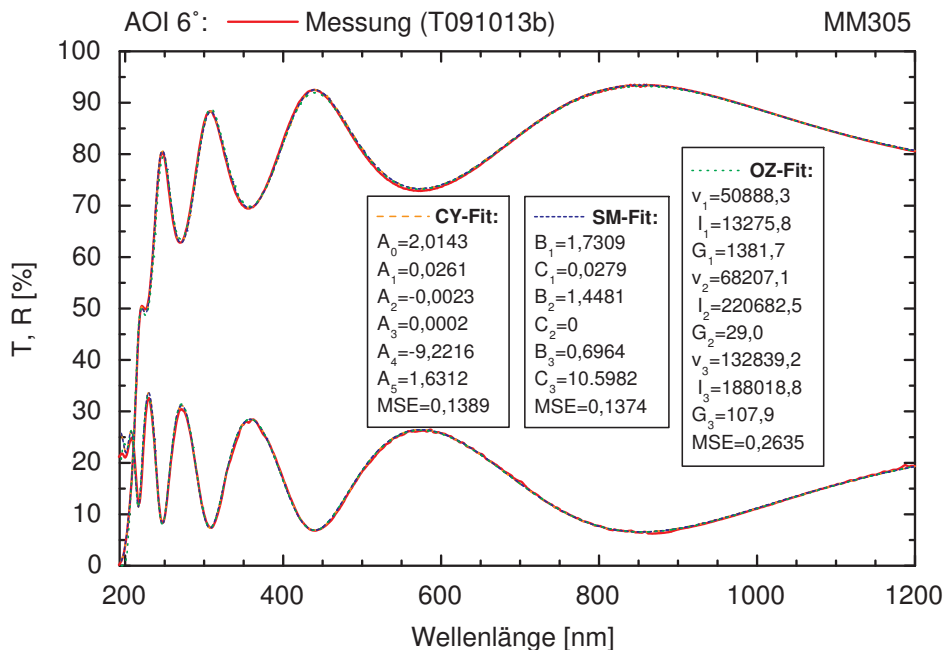


Abbildung 2.5.: Vergleich von Transmissions- und Reflexionsmesskurven mit den unter Verwendung des Cauchy- (CY), des Sellmeier- (SM) und des Oszillatormodells (OZ) berechneten theoretischen Designkurven für eine ungetemperte HfO₂ Einzelschicht.

Die beim Abbruch der zufallsgesteuerten Optimierung erreichten MSE-Werte belegen, dass die Messdaten mit jedem der drei Modelle hinreichend gut modelliert werden können. Bei der Betrachtung der drei ermittelten Dispersionsdatensätze für die ungetemperte HfO₂ Einzelschicht kann eine sehr gute Übereinstimmung im Bereich von 210nm bis 800nm beobachtet werden, jedoch treten Abweichungen im tieferen UV- und im IR-Wellenlängenbereich auf. Die in Abbildung 2.6 dargestellten Unterschiede im Brechungsindex oberhalb von 800nm müssen zum Beispiel bei der Herstellung von Dünnschichtpolarisatoren für 1064nm berücksichtigt werden, um ein optimales Lösungsverhältnis T_p/T_s zu erzielen. Darüber hinaus sind sie aber zu gering, um für diese Arbeit noch weiter relevant zu sein. Im Gegensatz dazu haben die ebenfalls in Abbildung 2.6 gezeigten Abweichungen der Brechungsindizes und der Extinktionskoeffizienten unterhalb von 210nm eventuell einen Einfluss auf die Bestimmung eines Zahlenwertes zur Beschreibung der Lage der UV-Absorptionskante aus den mittels 2.12 berechneten Absorptionskoeffizienten.

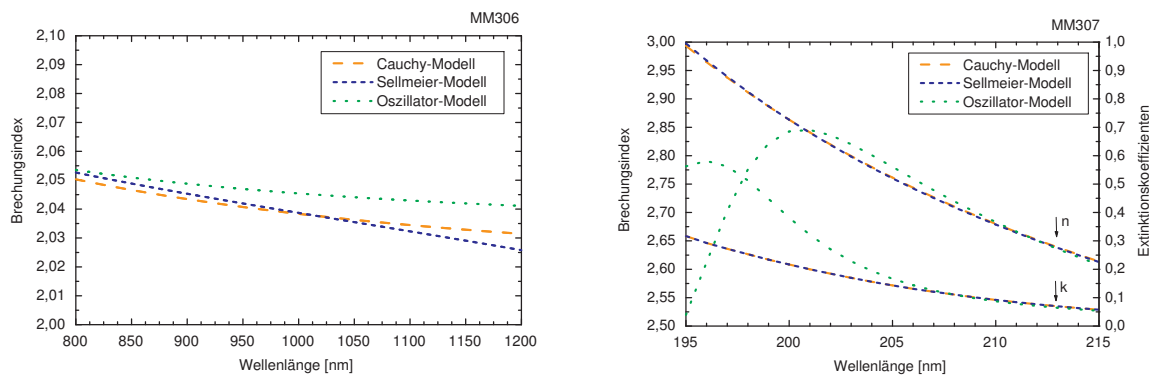


Abbildung 2.6.: Abweichungen der Brechungsindizes oberhalb von 800nm (MM306) sowie der Brechungsindizes und Extinktionskoeffizienten unterhalb von 210nm (MM307) für die drei getesteten Modelle.

Bevor dieser mögliche Einfluss überprüft werden kann, sollen aber zunächst verschiedene Ansätze zur quantitativen Beschreibung der UV-Absorptionskante einer amorphen Dünnschicht diskutiert werden. In der Literatur werden unterschiedliche Verfahren zur Definition eines Zahlenwertes für eine Absorptionskante beschrieben, wobei prinzipiell zwischen Schwellwert- [Fre79] und Extrapolationsverfahren [Tau66], [Cod81] unterschieden werden kann. Mit der Auswahl des E_{04} und des E_{Tauc} Absorptionskantenwertes werden in dieser Arbeit beide Verfahren berücksichtigt, um einen Vergleich zu ermöglichen. Der E_{04} Wert ist als die Energie definiert, bei welcher der als Funktion der Photonenenergie aufgetragene Absorptionskoeffizient α den Wert $1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ annimmt (siehe Abbildung 2.7). Der E_{Tauc} Wert wird mit dem Tauc-Plot-Verfahren, welches auf der folgenden Proportionalität beruht, bestimmt.

$$\sqrt{\alpha h f} \propto (h f - E_{Tauc}) \quad (2.29)$$

Dabei wird $\sqrt{\alpha h f}$ über der Photonenenergie aufgetragen, um durch Extrapolation des linearen Bereiches auf der x-Achse den E_{Tauc} Wert abzulesen (siehe Abbildung 2.7). Nachdem zwei Verfahren zur Bestimmung von Absorptionskantenwerten eingeführt wurden, kann jetzt für beide überprüft werden, ob die in Abbildung 2.6 gezeigten Abweichungen unterhalb von 210nm zwischen dem Sellmeier- und dem Oszillatormodell einen Einfluss auf die ermittelten UV-Absorptionskantenwerte der HfO_2 Einzelschicht haben. Wie in Abbildung 2.7 dargestellt, zeigen die E_{04} Absorptionskantenwerte eine akzeptable Übereinstimmung. Das Tauc-Plot-Verfahren hingegen ergibt eine nicht vernachlässigbare Abweichung von mehr als 0,3eV für die mit dem Sellmeier- und dem Oszillatormodell ermittelten Dispersionsdaten. Da es sich bei diesem Vergleich nur um ein Fallbeispiel zur Veranschaulichung handelt, können daraus keine allgemein gültigen Schlussfolgerungen über die verwendeten Modelle und Verfahren gezogen werden. Um jedoch möglichst konsistente Ergebnisse für alle untersuchten Einzelschichten zu erhalten, wurden die E_{04} und E_{Tauc} Absorptionskantenwerte ausschließlich aus mit dem Sellmeiermodell ermittelten Dispersionsdaten bestimmt und anschließend miteinander abgeglichen.

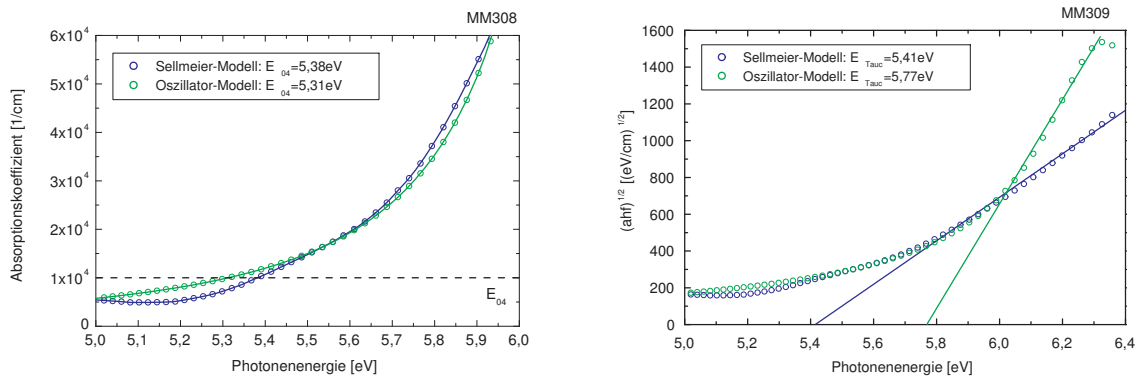


Abbildung 2.7.: Vergleich der E_{04} (MM308) und der E_{Tauc} (MM309) Absorptionskantenbestimmung, um einen Einfluss der Abweichungen zwischen den mit dem Sellmeier- und dem Oszillatormodell ermittelten Extinktionskoeffizienten zu überprüfen.

2.4. Mischmodelle für dielektrische Dünnschichten

Der zentrale Ansatzpunkt zur Optimierung des Dispersionsverhaltens und der Strahlungsfestigkeit von dielektrischen Dünnschichten ist für diese Arbeit der Einsatz von Materialmischungen aus zwei Komponenten. Prinzipiell können diese, wie in Abbildung 2.8 dargestellt, in verschiedenen Formen aus den beiden Komponenten A und B realisiert werden [Ste14]. Obwohl einige der anderen Formen auch in der optischen Dünnschichttechnik angewendet werden, beschränken sich die hier vorgestellten Untersuchungen hauptsächlich auf Schichten die aus gleichberechtigten Mischungen bestehen, wobei ein Auftreten von chemischen Bindungen zwischen den Komponente A und B nicht ausgeschlossen ist. Darüber hinaus werden diese Mischschichten exemplarisch mit Nanolaminaten verglichen.

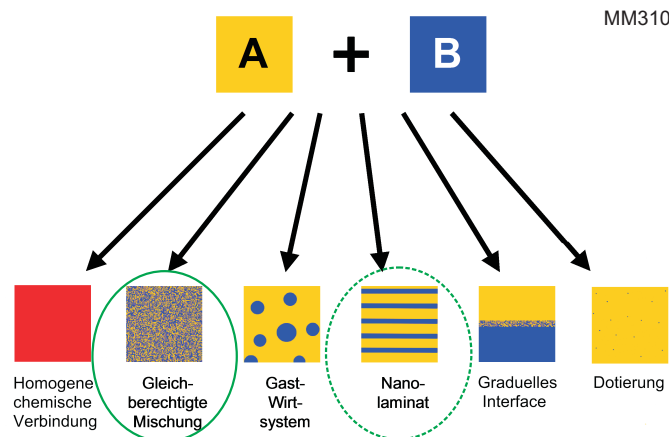


Abbildung 2.8.: Optimierungsansatz: Mischung von zwei Materialien A und B.

Wird in einem Schichtsystem ein reines Schichtmaterial durch eine Materialmischung ersetzt, entsteht mit der atomaren Zusammensetzung dieser Mischschicht(en) eine weitere zu kontrollierende Schichteigenschaft. Zur Beschreibung der optischen Konstanten von Mischmaterialien in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung haben sich in der optischen Dünnschichttechnik mehrere Modelle, die alle aus der „effective-medium theory“ hervorgehen, etabliert [Asp82], [Fel86], [Che96]. Den Ausgangspunkt zur Herleitung dieser Mischmodelle bildet die Lorentz-Beziehung, welche den Zusammenhang zwischen dem lokal auf ein Atom wirkenden elektrischen Feld \vec{E}_{lokal} und dem makroskopischen elektrischen Feld \vec{E} , sowie der Polarisation \vec{P} der übrigen Atome im Medium beschreibt [Kit06].

$$\vec{E}_{\text{lokal}} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3 \varepsilon_0} \quad (2.30)$$

Die Polarisation P eines isotropen Mediums kann nährungsweise aus den materialspezifischen Polarisierbarkeiten der Atome α_j , dem lokalen elektrischen Feld $E_{\text{lokal}}(j)$ an den Position der Atome und aus der Konzentration der Atome K_j berechnet werden.

$$P = \sum_j K_j \alpha_j E_{\text{lokal}}(j) \quad (2.31)$$

Aus (2.30) und (2.31) kann die Clausius-Mossotti-Beziehung abgeleitet werden, welche den Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstanten ε und den Polarisierbarkeiten α_j herstellt [Kit06].

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{1}{3 \varepsilon_0} \sum_j K_j \alpha_j \quad (2.32)$$

Die im Folgenden eingeführten Mischmodelle für ein Medium, das aus zwei Komponenten besteht, basieren auf (2.32), wobei für eine ausführliche Herleitung der Formeln auf die angegebenen Veröffentlichungen verwiesen wird. In dieser Arbeit werden zur Berechnung von Brechungsindizes für Mischschichten mit dem Lorentz-Lorenz-Modell [Lor80b], [Lor80a],

$$\frac{n_{\text{eff}}^2 - 1}{n_{\text{eff}}^2 + 2} = F_A \frac{n_A^2 - 1}{n_A^2 + 2} + F_B \frac{n_B^2 - 1}{n_B^2 + 2} \quad (2.33)$$

dem Bruggeman-Modell [Bru35], das auch als „effective medium approximation“ bezeichnet wird,

$$0 = F_A \frac{n_A^2 - n_{\text{eff}}^2}{n_A^2 + 2 n_{\text{eff}}^2} + F_B \frac{n_B^2 - n_{\text{eff}}^2}{n_B^2 + 2 n_{\text{eff}}^2} \quad (2.34)$$

und den beiden von O. Wiener aufgestellten Grenzformeln [Asp82], die von einer minimalen Abschirmung

$$n_{\text{eff}}^2 = F_A n_A^2 + F_B n_B^2 \quad (2.35)$$

und einer maximalen Abschirmung der einen durch die andere Komponente ausgehen,

$$\frac{1}{n_{\text{eff}}^2} = \frac{F_A}{n_A^2} + \frac{F_B}{n_B^2} \quad (2.36)$$

drei vielfach zitierte Modelle getestet. In den Formeln (2.33), (2.34), (2.35) und (2.36) bezeichnen n_A und n_B die Brechungsindizes der beiden Komponenten und n_{eff} den der

Materialmischung. Die Füllfaktoren F_A und F_B , deren Summe für ein vollständig von den Komponenten A und B ausgefülltes Medium eins ergibt [Ste05], werden wie folgt aus den Konzentrationen K_A und K_B bestimmt.

$$F_{A,B} = \frac{K_{A,B}}{K_A + K_B} \quad (2.37)$$

Zur Gegenüberstellung der drei Mischmodelle werden in Abbildung 2.9 die für Materialmischungen aus HfO_2 und SiO_2 mit Füllfaktoren zwischen 0 und 1 berechneten Brechungsindizes bei 800nm dargestellt.

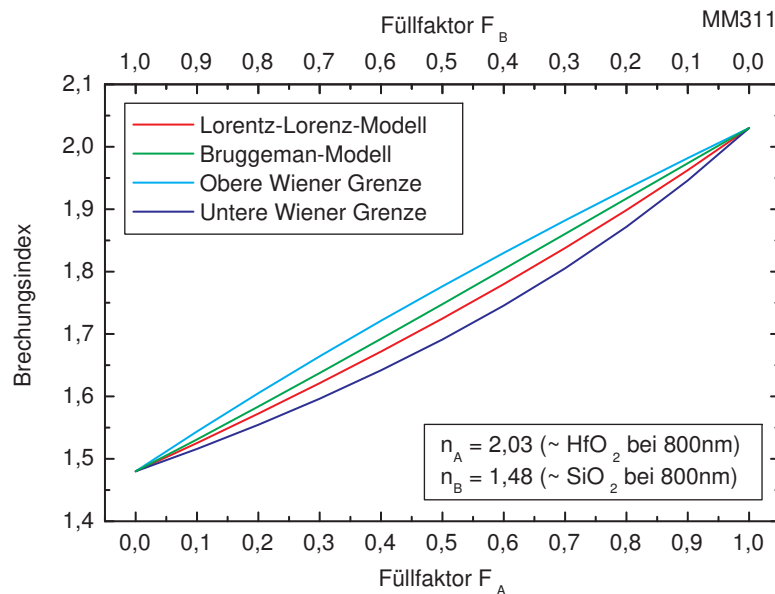


Abbildung 2.9.: Vergleich der mit den eingeführten Modellen berechneten Brechungsindizes als Funktion der Füllfaktoren F_A und F_B .

Um zu überprüfen, ob sich die Brechungsindizes der aus verschiedenen Materialkombination hergestellten Mischschichtreihen mit den eingeführten Mischmodellen beschreiben lassen, werden in Kapitel 6 die anhand von Transmissions- und Reflexionsmessungen bestimmten Brechungsindizes mit den über ein Mischmodell aus den experimentell ermittelten atomaren Zusammensetzung berechneten Brechungsindizes verglichen.

In verschiedenen Veröffentlichungen über Materialmischungen werden neben den optischen Konstanten auch weitere Eigenschaften, wie zum Beispiel die laserinduzierte Zerstörschwelle von Mischschichten, mit unterschiedlichen Modellen beschrieben [Ngu08], [Jup10], [Mel11]. Diese Modelle wurden ursprünglich zur Berechnung von Zerstörschwellen für Reinmaterialien entwickelt, so dass die Zusammensetzung nur indirekt über andere Schichteigenschaften, wie beispielsweise die Lage der UV-Absorptionskante, in die Formeln eingeht.

2.5. Laserinduzierte Zerstörmechanismen in Einzelschichten und Dünnschichtsystemen

Abhängig von den Parametern der beaufschlagten Laserstrahlung treten unterschiedliche physikalische Effekte bei der Wechselwirkung zwischen den Photonen des Laserstrahls und den Atomen der Dünnschicht(en) auf, so dass verschiedene Mechanismen, die letztendlich zur Zerstörung der Dünnschicht(en) führen können, beobachtet werden. In einer Veröffentlichung von D. Ristau [Ris09] werden mit der thermischen und der elektronischen Zerstörung, sowie mit der hauptsächlich durch den Herstellungsprozess der Dünnschicht(en) hervorgerufenen kontaminations- oder defektinduzierten Zerstörung drei mögliche Mechanismen beschrieben.

Eine thermische Zerstörung entsteht bei durch Absorption verursachter übermäßiger Erwärmung einer Dünnschicht, welche ab einer kritischen Temperatur zu spannungsinduzierten Ablösungen und Rissen oder zur Rekristallisation, beziehungsweise zum Aufschmelzen des Schichtmaterials führt [Pla95]. Dieser Mechanismus tritt hauptsächlich bei der Bestrahlung von Beschichtungen mit Langpuls- ($\tau > 0,1\mu\text{s}$) oder Dauerstrich-Lasern auf und hat für die Untersuchungen in dieser Arbeit eine untergeordnete Bedeutung.

Eine elektronische Zerstörung wird unter hohen elektrischen Feldstärken hervorgerufen, wenn durch die Anregung von Elektronen aus dem Valenz- in das Leitungsband eines dielektrischen Materials eine kritische Elektronendichte überschritten wird. Ein dominierendes Auftreten von diesem Zerstörmechanismus ist bei der Bestrahlung von Dünnschichten mit ultrakurzen Pulsen ($\tau < 20\text{ps}$) zu beobachten [Stu96], so dass etwa die Hälfte der hier vorgestellten Messergebnisse zum laserinduzierten Zerstörverhalten auf diesen Mechanismus zurückzuführen sind.

Eine defektinduzierte Zerstörung entsteht, wenn in eine Dünnschicht eingebaute Partikel, Fremdatome oder Fehlstellen bedingt durch die lokal erhöhte Absorption geheizt werden, bis diese eine Zerstörung des umliegenden Materials auslösen [Pap05]. Weiterhin kann sich ein durch den Herstellungsprozess gegebenes Defektensemble verändern, wenn während der Bestrahlung einer Dünnschicht zusätzliche laserinduzierte Defekte, wie zum Beispiel Farbzentern, auftreten [Gal07]. Dieser Zerstörmechanismus wird vornehmlich bei der Beaufschlagung von Beschichtungen mit kurzen Pulsen ($20\text{ps} < \tau < 0,1\mu\text{s}$) verzeichnet und hat somit seinen Dominanzbereich zwischen der thermischen und der elektronischen Zerstörung, wobei die hier angegebenen Pulsdauern τ als Richtwerte zu verstehen sind. Um zu belegen, dass die zweite Hälfte der in dieser Arbeit präsentierten Messergebnisse zur Laserfestigkeit auf einen defektinduzierten Zerstörmechanismus zurückzuführen sind, werden die Messdaten zusammen mit ausgewählten DIC-Mikroskopaufnahmen von typischen Zerstörmorphologien dargestellt.

Obwohl hier die Pulsdauer zur Definition von Bereichen in welchen die eingeführten Zerstörmechanismen dominieren herangezogen wurde, ist der Schwellwert für die Fluenz, ab der eine laserinduzierte Zerstörung in einer Dünnschicht auftritt, abhängig von weiteren Laserstrahl- und Schichtparametern. In Abbildung 2.10 werden die wichtigsten Einflussfaktoren bei der Ermittlung einer laserinduzierten Zerstörschwelle im Kurz- und Ultrakurzpulsbereich zusammengefasst. Zur Untersuchung der Abhängigkeit zwischen der laserinduzierten Zerstörschwelle und dem Schichtmaterial ist es notwendig, alle übrigen Einflussgrößen möglichst konstant zu halten.

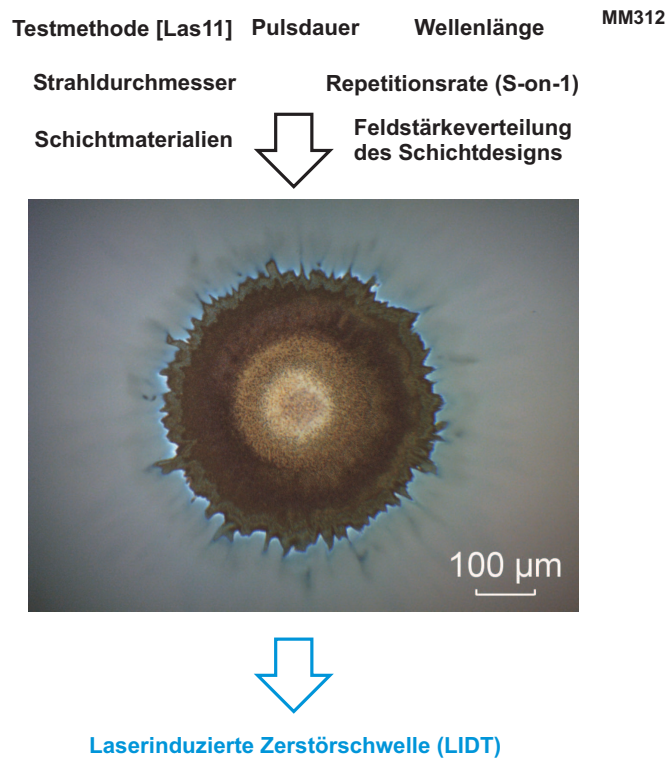


Abbildung 2.10.: Übersicht zu den wichtigsten Einflussfaktoren bei der Ermittlung einer laserinduzierten Zerstörschwelle im Kurz- und Ultrakurzpulsbereich.

In der Literatur und insbesondere im Rahmen des jährlich, seit 1969 in Boulder Colorado, veranstalteten Laser Damage Symposiums wurden eine Vielzahl von Ansätzen zur theoretischen Beschreibung der eingeführten Zerstörmechanismen vorgestellt. Da bisher keine allgemeingültige Theorie existiert, ermöglichen die verfügbaren Modelle und Skalierungsgesetze nur eine Berechnung oder Abschätzung einer laserinduzierten Zerstörschwelle in bestimmten Parameterbereichen. Für eine ausführliche Darstellung der theoretischen Grundlagen zur Modellierung und zur experimentellen Untersuchung des laserinduzierten Zerstörverhaltens von Dünnschichten sei an dieser Stelle auf das Buch von D. Ristau verwiesen [Ris15].

Da ein Schwerpunkt dieser Arbeit auf der Korrelation von experimentell ermittelten Zerstörschwellenwerten mit anderen Dünnschichteigenschaften liegt, wird hier kurz auf das von W. Rudolph beschriebene „standard model“ zur Berechnung von Zerstörschwellen für gepulste Laserstrahlung eingegangen [Rud13]. Dieses soll im Folgenden zum exemplarischen Abgleich mit ausgewählten Messergebnissen verwendet werden. Mit ultrakurzen Pulsen können Elektronen unter hohen Feldstärken durch Multi-Photonen-Absorption oder über den Tunneleffekt aus dem Valenz- ins Leitungsband eines dielektrischen Materials angeregt werden [Kel65]. Zur Berechnung einer Gesamtionisationsrate $\frac{\partial \rho(t)}{\partial t}$ werden diese beiden konkurrierenden Prozesse zur Photoionisationsrate W_{Pi} zusammengefasst. Ab einer bestimmten freien Elektronendichte $\rho(t)$ trägt mit der Avalanche-Ionisation W_{Av} ein weiterer Prozess zur Anregung von Elektronen aus dem Valenz- ins Leitungsband bei, der zum Beispiel mit dem „multiple rate equation“ Ansatz modelliert werden kann [Ret10]. Unter Berücksichtigung der Relaxation W_{Rel} von angeregten Elektronen kann die folgende Ratengleichung (2.38) aufgestellt werden, wobei $I(t)$ der Pulsintensität entspricht [Jup11].

$$\underbrace{\frac{\partial \rho(t)}{\partial t}}_{\text{Ionisationsrate}} = \underbrace{W_{Pi}(I(t))}_{\text{Photoionisation}} + \underbrace{W_{Av}(I(t), \rho(t))}_{\text{Avalanche-Ionisation}} + \underbrace{W_{Rel}(\rho(t))}_{\text{Relaxation}} \quad (2.38)$$

Die Schwierigkeit bei der Berechnung von Zerstörschwellen mit dieser Formel liegt neben der Anwendung des hier nicht im Detail vorgestellten Formalismus in der Bestimmung der notwendigen Materialparameter, wie beispielsweise der effektiven Elektronenmasse m_{eff} , für die betrachteten Beschichtungsmaterialien. Eine deutlich einfachere Formel stellt das aus dem „standard model“ ableitbare Skalierungsgesetz (2.39) dar, in welches mit der Bandlücke E_g nur ein Materialparameter, der üblicherweise aus der Lage der UV-Absorptionskante eines Schichtmaterials abgeschätzt wird, eingeht [Mer05]. Die Gültigkeit dieser von M. Mero zur Beschreibung der 1-on-1 Zerstörschwelle F_{th} von reinen dielektrischen Beschichtungsmaterialien veröffentlichten phänomenologischen Formel, konnte später auch für oxidische Materialmischungen belegt werden [Jen10].

$$F_{th}(E_g, \tau_p) = (c_1 + c_2 E_g) \tau_p^\kappa \quad (2.39)$$

In (2.39) entspricht τ_p der Pulsdauer, die typischerweise mit einem Exponenten von $\kappa \approx 0,3$ eingeht. Die Koeffizienten c_1 und c_2 werden als material- und laserabhängige Konstanten angesetzt. In Abbildung 2.11 werden an $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$ Mischschichten bestimmte 1-on-1 LIDT-Messergebnisse für eine Wellenlänge von 1030nm und eine Pulsdauer von 500fs mit den mittels der Ratengleichung (2.38) berechneten und mit dem Skalierungsgesetz (2.39) gefitteten LIDT-Werten verglichen.

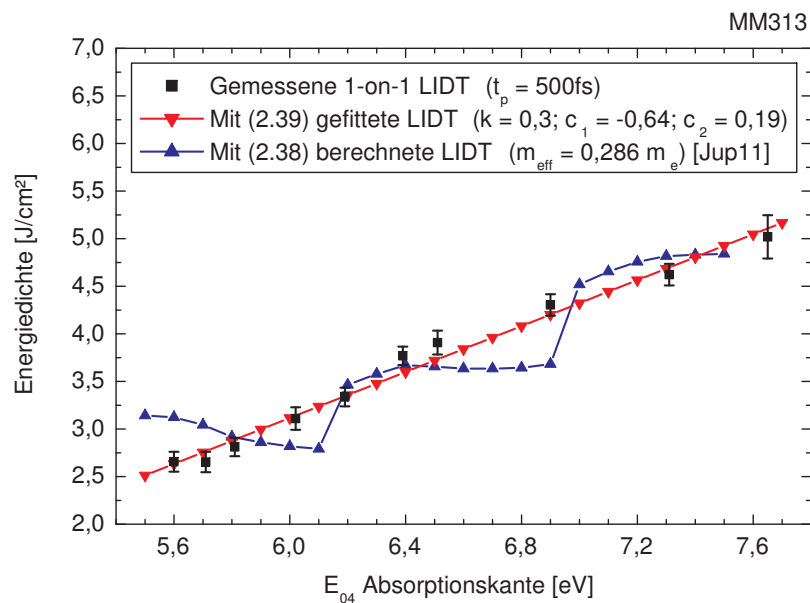


Abbildung 2.11.: Vergleich der mittels (2.38) berechneten und mit (2.39) gefitteten LIDT-Werte mit den bei einer Wellenlänge von 1030nm und einer Pulsdauer von 500fs bestimmten 1-on-1 Messwerten für $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$ Mischschichten.

Die Messdaten und die berechneten LIDT-Werte zeigen eine gute Übereinstimmung sowie einen Anstieg der LIDT hin zu höheren E_{04} Absorptionskantenwerten. Die auf die Multi-Photonen-Absorption zurückzuführende Stufenstruktur in den mittels (2.38) berechneten LIDT-Werten kann mit diesem Messdatensatz nicht experimentell belegt werden. Da es sich bei diesem exemplarischen Vergleich lediglich um ein Beispiel für ein Materialsystem handelt, soll an dieser Stelle keine Bewertung der beiden verwendeten Formeln erfolgen. Der Fokus dieser Arbeit liegt vielmehr darauf, eine materialsystemübergreifende experimentelle Datenbasis zu generieren, um den Zusammenhang zwischen LIDT-Ergebnissen und anderen Dünnschichteigenschaften wie der Schichtzusammensetzung, dem Brechungsindex oder der UV-Absorptionskante zu erforschen.

3. Herstellung ionenstrahlgesputterter Dünnschichten

In diesem Kapitel wird die Herstellung von dielektrischen Dünnschichten mittels Ionenstrahlputtern beschrieben. Dabei wird in drei Abschnitten auf den reaktiven Ko-Sputterprozess unter Verwendung eines im Ionenstrahl positionierbaren Zonentargets, auf die Realisierung einer Schichtdickenkontrolle mittels optischem Breitbandmonitoring und auf die relevanten Eigenschaften der eingesetzten Substrate eingegangen. Bei einigen der angegebenen Werte, wie beispielsweise der Reinheit der Targetmaterialien, handelt es sich um Herstellerangaben, die im Rahmen dieser Arbeit nicht durch unabhängige Messungen überprüft wurden.

3.1. Reaktiver Ko-Sputterprozess unter Verwendung von metallischen, oxidischen und fluoridischen Zonentargets

Zur Herstellung der dielektrischen Dünnschichten für diese Arbeit ist hauptsächlich eine mit einer Veeco 16cm RF und einer CCR COPRA DN160 ausgerüstete Balzers BAK640 Beschichtungsanlage verwendet worden. Diese wurde mit einer Drehschieberpumpe und einer Kryopumpe von Leybold auf einen Basisdruck unterhalb von $8,0 \times 10^{-6}$ mbar abgepumpt bevor durch das Einlassen von Sputtergas und Reaktivgas(en) über MKS Massendurchflussregler ein Prozessdruck im Bereich von $6,9 \times 10^{-5}$ mbar bis $3,7 \times 10^{-4}$ mbar eingestellt wurde. Zur Realisierung der oxidischen und oxifluoridischen Materialmischungen wurde der von M. Cevro [Cev95] zur Untersuchung von $Ta_2O_5+SiO_2$ Mischmaterialschichten beschriebene Ko-Sputterprozess angewendet. Dazu wurde ein 4-Zonentargettisch mit zwei In-situ-Linearachsen konstruiert und aufgebaut, der die Möglichkeit bietet, Mischmaterialschichtsysteme mit zwei, drei oder vier verschiedenen Targetmaterialien herzustellen. Wie sich bei den in Abschnitt 5.2 vorgestellten Experimenten zur Qualifizierung des 4-Zonentargettischaufbaus zeigen wird, kann für das auf den beiden Seiten eines Zonentargetübergangs abgesputterte Material keine homogene Durchmischung in der Substratebene angenommen werden. Um trotzdem eine möglichst homogene Schichtzusammensetzung zu erreichen, wurden die Substrate auf einer Palette mit einer Umdrehung pro Sekunde im Materialstrom rotiert. Die Beschichtungsanlage erlaubt den Abstand zwischen dem 4-Zonentargettisch und der 16cm RF Ionenquelle, sowie den Einfallswinkel des Ionenstrahls auf die Targetoberfläche und die Position der Substratpalette im Materialstrom über dem 4-Zonentargettisch innerhalb bestimmter Bereiche einzustellen, so dass diese drei Freiheitsgrade zur Optimierung der Schichtdickenverteilung auf dem Substrat ohne den Einsatz von Verteilungsblenden genutzt werden können. Um Funkenüberschläge durch wiederholtes Anlegen der Gitterspannungen an die 16cm RF Ionenquelle zu vermeiden, wurde der Beginn und das Ende einer Schicht nicht durch das Ein- und Ausschalten der Gitterspannungen realisiert, sondern durch das Öffnen und Schließen eines schnellen Shutters, der die Substrate abdeckt während die Ionenquelle ungestört weiter betrieben wird. Vor dem Beginn jeder Schicht wurde die Targetoberfläche für mindestens 120 Sekunden bei geschlossenem Shutter mit dem Ionenstrahl konditioniert, um redeponiertes Material von der Beschichtung der vorherigen Schicht zu entfernen.

MM179

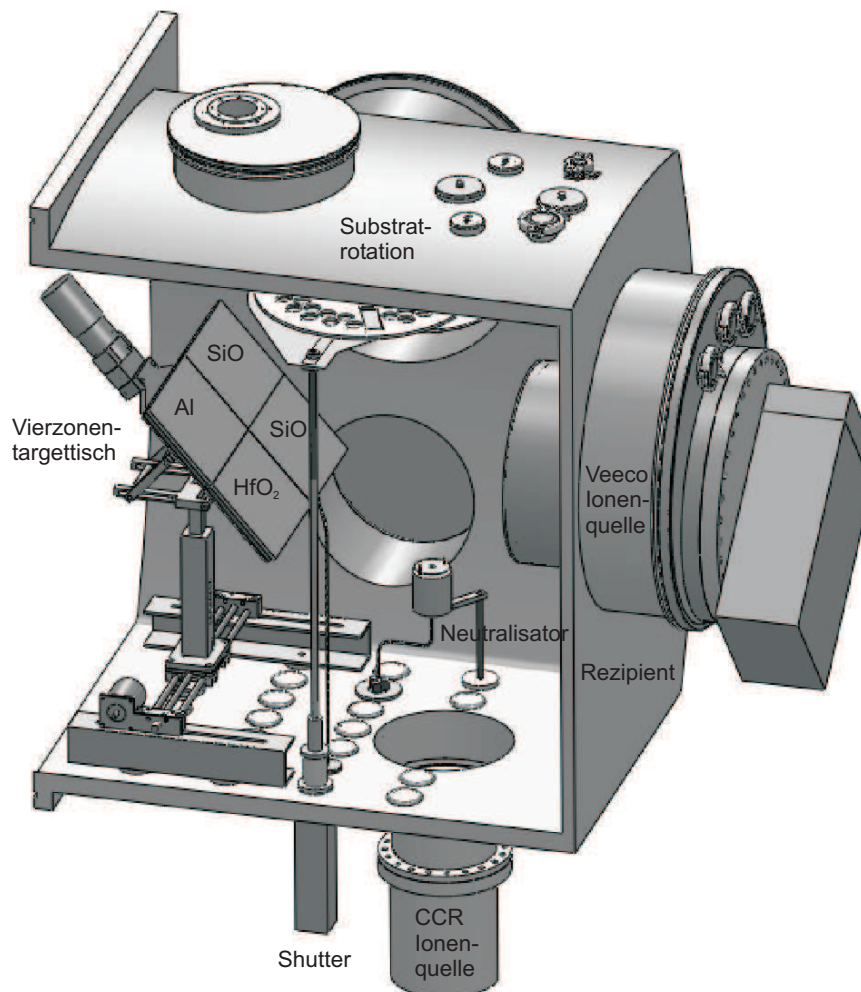


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung der Ionenstrahlspalteranlage mit 4-Zonentargettisch zur Herstellung von Mischschichtsystemen mit bis zu vier verschiedenen Targetmaterialien.

In Abbildung 3.1 wird die hauptsächlich verwendete Ionenstrahlspalteranlage mit dem Vierzonentargettisch schematisch dargestellt. Nur die $\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{SiO}_2$ Mischschichten und ein Schichtsystem aus der Materialkombination $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, sowie die in Kapitel 7 vorgestellten Referenzschichtsysteme von der Laseroptik (LO), Optics Balzers (BAL) und Berliner Glas (BG) wurden mit anderen Beschichtungsanlagen hergestellt. Alle Ta_2O_5 enthaltende Beschichtungen wurden an einer am LZH konstruierten Beschichtungsanlage, die mit einer von der JLU Giessen entwickelten RIM10 Ionenquelle ausgestattet ist, durchgeführt. Der Rezipient ist mit einer Edwards Spiralpumpe und einer Pfeiffer Turbopumpe auf einen Basisdruck unterhalb von $8,0 \times 10^{-6}$ mbar abgepumpt worden, bevor über das Einlassen von Argon als Sputtergas und Sauerstoff als Reaktivgas ein Prozessdruck von etwa $8,0 \times 10^{-4}$ mbar eingestellt wurde. Die Mischmaterialschichten sind in einem Ko-

Sputterprozess mit einem 2-Zonentargettisch, der mit einer Ex-situ-Linearachse über eine Lineardurchführung positioniert wird, realisiert worden. Wenn möglich wurden für die verschiedenen Prozessparameter, wie zum Beispiel für die Rotationsgeschwindigkeit der Palette, die selben Werte wie bei der hauptsächlich verwendeten BAK640 Beschichtungsanlage gewählt.

Die eingesetzten Sputtertargets bestehen aus einer metallischen, oxidischen oder fluoridischen Targetmaterialplatte mit einer Dicke von 6mm und einer mit M6 Gewindebohrungen zur Befestigung am Zonentargettisch versehenen 9mm dicken Kupferrückplatte. Beide Platten werden mittels Indium-Bond- oder Nano-Bond-Verfahren miteinander verbunden, um eine hohe Wärmeleitfähigkeit für die Sputtertargets zu erreichen, ohne dass die Targetmaterialplatte durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten beider Platten Risse bekommt. Unter den Zonentargetübergängen wurden 9mm hohe Leisten aus hochreinem Aluminium auf dem Targettisch befestigt, um eine Kontamination der Beschichtungen mit unter dem dünnen Spalt zwischen den beiden Targetplatten abgesputtertem Kupfer oder Edelstahl zu verhindern. Die Sputtertargets wurden je nach Verfügbarkeit und Preis von verschiedenen Herstellern in unterschiedlicher Reinheit bezogen. Die Reinheit eines Sputtertargets definiert sich zum einen über die Reinheit des Ausgangsmaterials, hängt aber auch von den verschiedenen Schritten während des Herstellungsprozesses, wie beispielsweise dem Heißpressen oder dem Bonden ab. Bei der Bewertung der üblicherweise von den Herstellern durchgeführten Analysen ist zu beachten, nach welchem Prozessschritt eine Analyse durchgeführt wurde und welche Elemente bei der Quantifizierung berücksichtigt worden sind. Mit Tabelle 3.1 wird eine Übersicht zu den für diese Arbeit verwendeten Sputtertargets inklusive der von den aufgeführten Herstellern gemessenen Reinheit gegeben.

Material	Reinheit	Hersteller/ Lieferant(en)	Bemerkung
Ta	3N5	FHR	-
ZrO ₂	3N5	Robeko	-
HfO ₂	4N	Umicore EVOCHEM	Reinheit exklusive Zr-Anteil
Sc ₂ O ₃	4N	EVOCHEM	-
Al	5N5	Umicore EVOCHEM	-
Al ₂ O ₃	4N	EVOCHEM	-
Si	5N	FHR Umicore	B-dotiert (1 Ohm/cm) B-dotiert (0,03 Ohm/cm)
SiO	3N5	EVOCHEM	-
SiO ₂	4N	EVOCHEM	-
AlF ₃	3N	FHR	-

Tabelle 3.1.: Übersicht der verwendeten Sputtertargets.

3.2. Schichtdickenkontrolle mittels optischem Breitbandmonitoring

Für die Herstellung von hochwertigen dielektrischen Dünnschichten ist unabhängig vom eingesetzten Beschichtungsprozess eine möglichst präzise Schichtdickenkontrolle notwendig. Diese kann mit verschiedenen Konzepten wie zum Beispiel mit dem am LZH seit Jahren stetig weiterentwickelten optischen Breitbandmonitor (BBM) erreicht werden [Ris06], [Ehl11]. Der BBM führt während des gesamten Beschichtungsprozesses für jede Palettenumdrehung an mindestens drei Positionen auf einem Palettenradius jeweils eine Transmissionsmessung durch. Ein Aufbau zur Realisierung von Transmissionsmessungen an einer rotierenden Palette ist in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt.

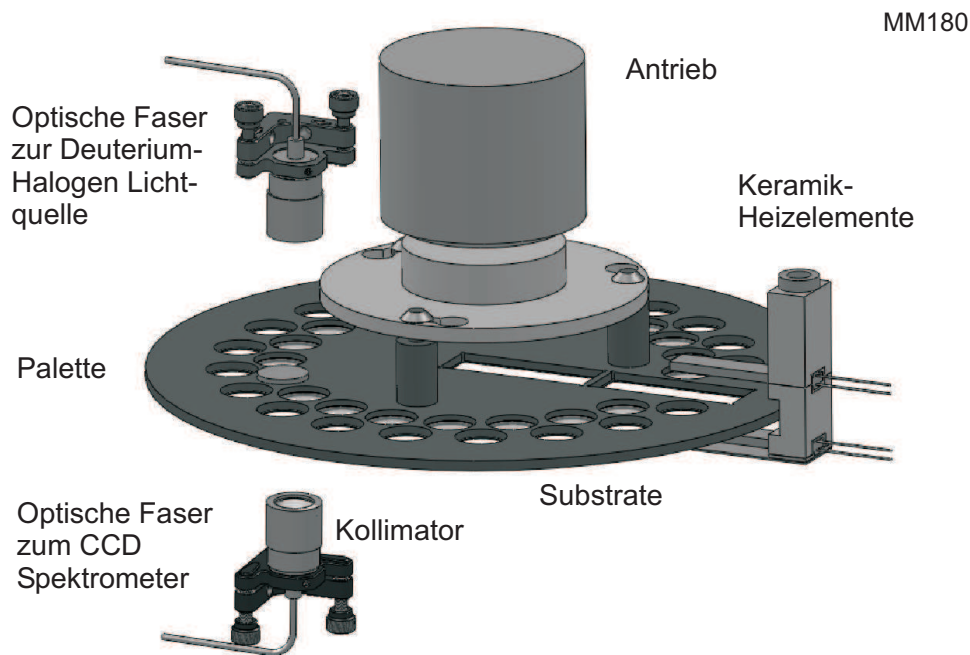


Abbildung 3.2.: Schematische Darstellung einer Palette mit Strahlführung für den optischen Breitbandmonitor.

Neben dem Transmissionsspektrum eines Monitorsubstrats wird zur Kalibration ein Spektrum an einer unbelegten Position (100%-Messung) und an einer lichtundurchlässigen Position (0%-Messung) aufgenommen. Unter Verwendung von vorgegebenen Brechungsindizes und Extinktionskoeffizienten für Substrat- und Schichtmaterialien berechnet der BBM, über den in Abschnitt 2.3 eingeführten Matrixformalismus, die Schichtdicke und die Beschichtungsrate nach jeder Palettenumdrehung. Aus diesen beiden Werten wird die verbleibende Beschichtungszeit für die aktuelle Schicht ermittelt, und sobald diese abgelaufen ist, wird ein Signal zum Schließen des Shutters an die Prozesskontrolle der Beschichtungsanlage ausgegeben. Die erreichbare Schichtdickengenauigkeit liegt für den IBS-Prozess unter einem Nanometer und ist von verschiedenen Faktoren, wie beispielsweise der Dicke der jeweiligen Schicht oder der Stabilität der Dispersionsdaten abhängig. Mit Ausnahme der in Kapitel 7 diskutierten Referenzschichtsysteme wurden alle hier vorgestellten Einzelschichten und Schichtsysteme unter Verwendung des BBM in unterschiedlichen Entwicklungsstufen realisiert. Der zu Beginn dieser Arbeit an der im vorherigen Abschnitt beschrie-

benen BAK640 Beschichtungsanlage vorhandene BBM war mit einer in-situ installierten Osram Halogenlampe in Kombination mit einem Ocean Optics CCD-Spektrometer ausgestattet und konnte so einen Wellenlängenbereich von 380nm bis 1000nm abdecken. Da die Designwellenlänge der meisten für diese Arbeit hergestellten Schichtsysteme unterhalb von 380nm liegt, wurde der Messbereich dieses BBM durch den Einsatz einer DH-2000 Deuterium-Wolfram-Halogen-Lichtquelle von Ocean Optics und eines AvaSpec-2048x14-USB2 CCD-Spektrometers von Avantes auf einen Wellenlängenbereich von 250nm bis 1050nm erweitert. In Abbildung 3.3 wird zur Veranschaulichung des nutzbaren Spektralbereichs ein mit dem AvaSpec-2048x14-USB2 über die glasfaserbasierte Strahlführung aufgenommenes Spektrum der DH-2000 präsentiert.

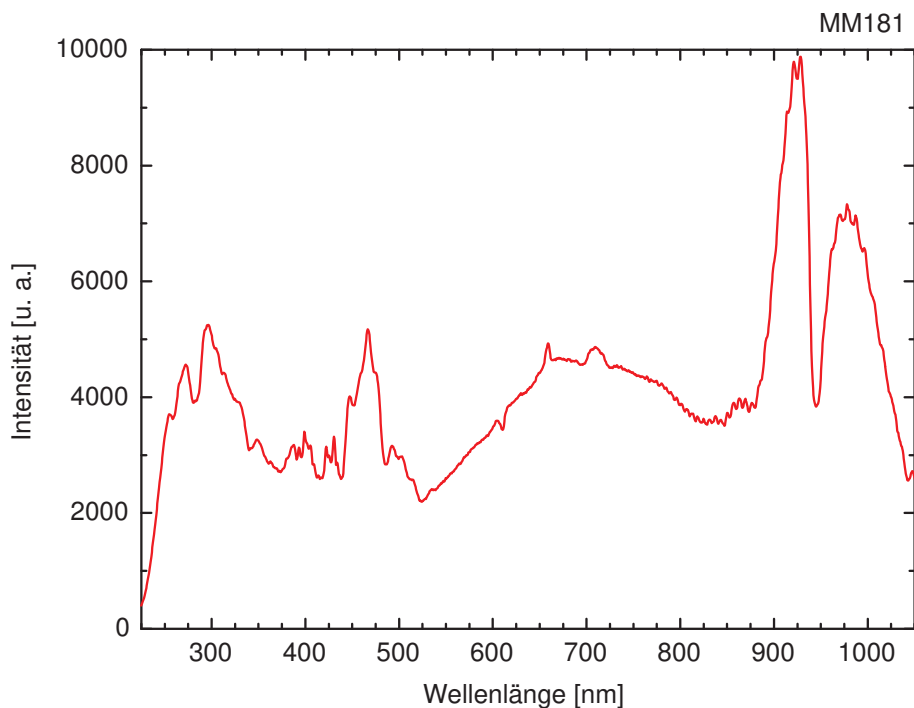


Abbildung 3.3.: Spektrum für den gesamten BBM-Aufbau aus Deuterium-Wolfram-Halogen-Lichtquelle (Ocean Optics DH-2000), glasfaserbasierte Strahlführung und CCD-Spektrometer (AvaSpec-2048x14-USB2).

Durch den Einsatz von vakuumbeständigen Glasfasern und in-situ installierten Kollimatoren, wie in Abbildung 3.2 dargestellt, kann die Strahlführung flexibel auf den gewünschten Messradius auf der Palette angepasst werden. Zur Qualifikation dieses Aufbaus wurde ein Abgleich von im Hochvakuum mit dem BBM gemessenen Transmissionsspektren mit an Atmosphäre im Perkin Elmer Lambda 900 bestimmten Transmissionsspektren für verschiedene Substrate, Einzelschichten und Dünnschichtsysteme durchgeführt. In Abbildung 3.4 werden exemplarisch eine mit dem BBM und eine mit dem Lambda 900 aufgenommene Messkurve, sowie eine mit der SPEKTRUM Design Software [Die12] berechnete theoretische Transmissionskurve für eine $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$ Mischschicht auf einem Suprasil 2 Substrat dargestellt.

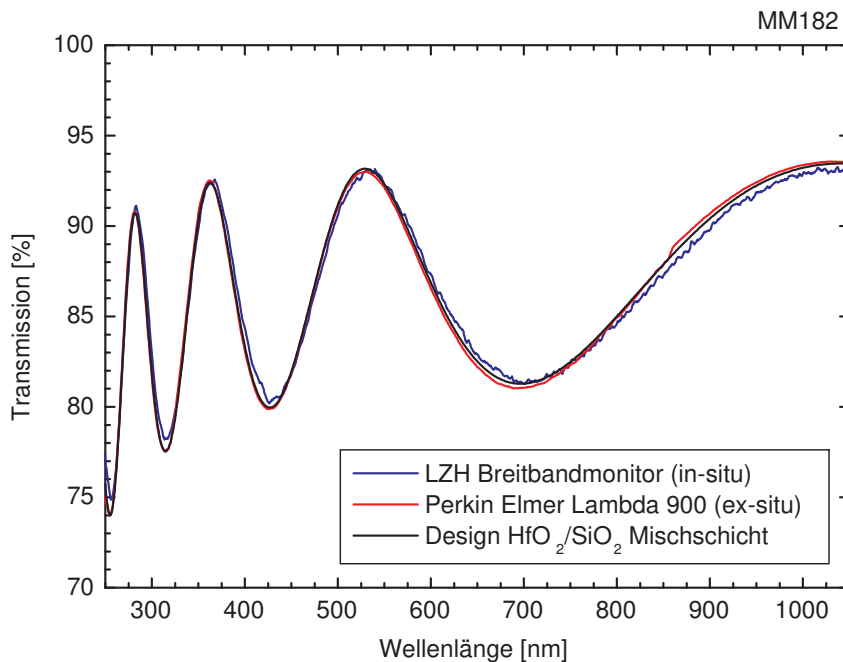


Abbildung 3.4.: Vergleich der in-situ (BBM) und der ex-situ (Lambda 900) gemessenen Transmissionskurven mit der theoretischen Designkurve für eine $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$ Mischschicht.

Die Übereinstimmung der Kurven in Abbildung 3.4, sowie die für Kapitel 7 hergestellten Schichtsysteme belegen, dass mit den neuen Komponenten eine sinnvolle Weiterentwicklung des BBM im UV-Wellenlängenbereich realisiert werden konnte.

3.3. Eigenschaften der verwendeten Substrate

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Untersuchung von Schichtmaterialeigenschaften, wozu die Kenntnis der in diesem Abschnitt vorgestellten Substrateigenschaften eine notwendige Grundlage darstellt. Mit vielen Messmethoden, wie zum Beispiel der Spektralphotometrie, kann eine Dünnschicht nicht unabhängig vom Substrat charakterisiert werden, so dass bei der Auswertung der Messdaten ein Substrateinfluss berücksichtigt werden muss. Die Auswahl der geeigneten Substrattypen für eine Versuchsreihe hängt von verschiedenen Faktoren, wie den anschließend eingesetzten Messmethoden oder der Anwendung der beschichteten Optiken ab. Weiterhin ist darauf zu achten, dass der Herstellungsprozess und die verwendeten Substrattypen kompatibel sein müssen, um Schichtablösungen oder Schäden an den Substraten auszuschließen. In Tabelle 3.2 wird für alle eingesetzten Substrattypen eine im Folgenden verwendete Bezeichnung eingeführt und die wichtigsten Informationen wie der Hersteller, das Material, die Abmessungen, die Oberflächenqualität und der Verwendungszweck werden zusammengefasst. Für eine detaillierte Erklärung zur Spezifikation der Oberflächenqualität sei an dieser Stelle auf die ISO 10110 Normenreihe [Opt17] und die Militärnorm MIL-PRF-13830B [Uni97] verwiesen.

Bezeichnung	Hersteller/ Lieferant(en)	Material	Abmessungen ($\varnothing \times T$ bzw. $L \times B \times T$)	Oberflächen- qualität	Verwendungszweck
Suprasil 2	Heraeus, Aachener Quarzglas	Quarzglas (SiO ₂)	$\varnothing 25\text{mm} \times 1\text{mm}$	$\lambda/2@633\text{nm}$, S/D 60/40	Monitorsubstrat, optische Charakterisierung, LIDT-Messung Schichtspannungsmessung
GO-FS100-1	Gooch and Housego	Corning 7980 1-G (SiO ₂)	$\varnothing 1.000'' \times 0.250''$	$\lambda/10@633\text{nm}$, S/D 10/5, Rauheit < 1A RMS	LIDT-Messung
100054	Layertec	Quarzglas (SiO ₂)	$\varnothing 50\text{mm} \times 9,5\text{mm}$	$\lambda/10@633\text{nm}$, 5/1 \times 0.025; L 1 \times 0.004, Rauheit < 3A RMS	LIDT-Messung (Laser Damage Competition [Sto10])
467PW2037JGS1	Laser Components	Quarzglas (SiO ₂)	$\varnothing 2.000'' \times 0.375''$	$\lambda/10@633\text{nm}$, S/D 10/5	LIDT-Messung (Laser Damage Competition [Sto12], [Sto13])
VUV-Fenster	Korth Kristalle	MgF ₂ einkristallin	$\varnothing 25\text{mm} \times 2\text{mm}$	laserpoliert	optische Charakterisierung, LIDT-Messung
SAPD25.4X1	WZW-Optic AG	Saphir (Al ₂ O ₃)	$\varnothing 25,4\text{mm} \times 1\text{mm}$	$\lambda/4@633\text{nm}$, 3 \times 0.16	optische Charakterisierung, Elementanalyse
Kronglas Fenster	Schott AG	B270	$\varnothing 25\text{mm} \times 2\text{mm}$	-	Elementanalyse
Silizium Wafer	Si-Mat	Si (B-dotiert)	$\varnothing 25,4\text{mm} \times 275\mu\text{m}$	<100>	Elementanalyse
Silizium Wafer	IOF	Si	$\varnothing 76,2\text{mm} \times 400\mu\text{m}$	-	Schichtspannungsmessung
Objektträger	Gerhard Menzel	Kalknatronglas	$76\text{mm} \times 26\text{mm} \times 1\text{mm}$	-	Schichtdickenverlaufsmessung
Molybdän Plättchen	Plansee	Mo	$\varnothing 25\text{mm} \times 0,1\text{mm}$	geglüht	Elementanalyse
LBO Plättchen	Innolight	LiB ₃ O ₅	$12\text{mm} \times 12\text{mm} \times 1\text{mm}$	$\lambda/8@633\text{nm}$, S/D 10/5	optische Charakterisierung, LIDT-Messung
LBO Kristall	Eksma Optics, Innolight	LiB ₃ O ₅	$3\text{mm} \times 3\text{mm} \times 15\text{mm}$, $4\text{mm} \times 4\text{mm} \times 10\text{mm}$	$\lambda/8@633\text{nm}$, S/D 10/5	Schichthaftungstest, Einsatztest

Tabelle 3.2.: Übersicht der verwendeten Substrattypen.

Zur Verifizierung der in verschiedenen Veröffentlichungen und Datenblättern angegebenen Brechungsindizes für Magnesiumfluorid [Dod84], Quarzglas [Her11], Saphir [Mal62] und Lithiumtriborat [Che89] wurden für vier der verwendeten Substrattypen Transmissions- und Reflexionsmessungen mittels Spektralphotometrie unter einem Einfallswinkel von $6^\circ \pm 1^\circ$ zur Oberflächennormalen durchgeführt. Die Messkurven für das LBO Plättchen wurden mit linear senkrecht (s-pol) und parallel (p-pol) polarisiertem Licht aufgenommen, um die Brechungsindizes n_x und n_y für beide Kristallachsen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Lichtstrahls zu ermitteln. Abbildung 3.5 zeigt die gemessenen Transmissions- und Reflexionsspektren für die Substrattypen mit den Bezeichnungen VUV-Fenster, Suprasil 2, SAPD25.4X1 und LBO Plättchen. Die bei einer Wellenlänge um 860nm zu beobachtenden Messfehler sind auf den Gitter- und Detektorwechsel des verwendeten PerkinElmer Lambda 900 Spektralphotometers zurückzuführen.

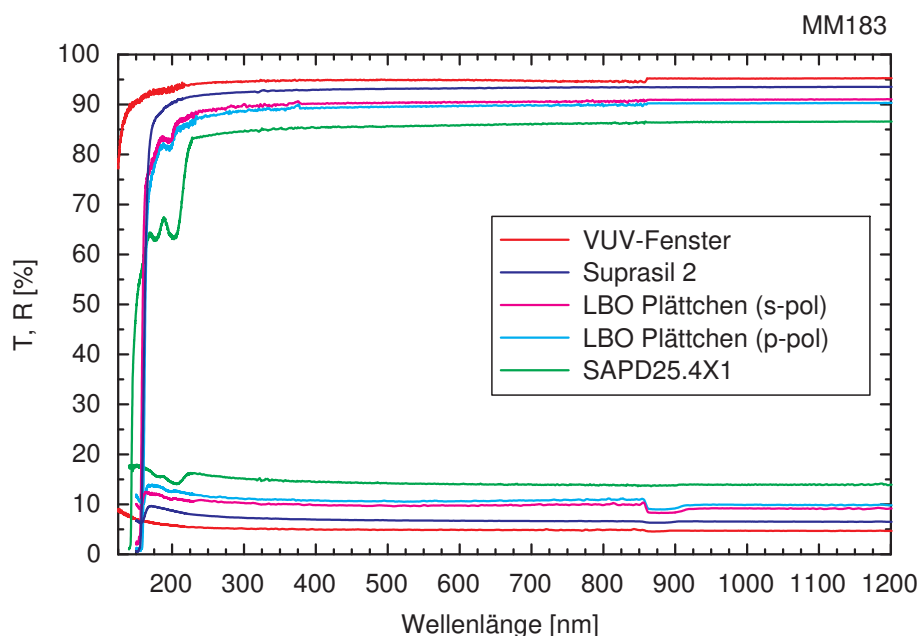


Abbildung 3.5.: Transmissions- und Reflexionsspektren für vier der verwendeten Substrattypen.

Zur Bestimmung der in Abbildung 3.6 als Funktion der Wellenlänge dargestellten Brechungsindizes und der über der Photonenenergie aufgetragenen Absorptionskoeffizienten aus den Messkurven der vier Substrattypen wurden die in Abschnitt 2.3 eingeführten Formeln (2.27), (2.18) und (2.12), sowie die SPEKTRUM Design Software [Die12] angewendet. Die Abweichungen zwischen den aus der Literatur entnommenen und den mittels Spektralphotometrie ermittelten Brechungsindizes liegen bei der zum Vergleich ausgewählten Wellenlänge von 800nm im Bereich der dritten Nachkommastelle. Zur Berechnung von Dispersionsdaten für Einzelschichten und zur Entwicklung von Dünnschichtdesigns wurden bei der Beschreibung der Substrate hauptsächlich die spektralphotometrisch ermittelten optischen Konstanten verwendet, weil diese eine Berücksichtigung der Extinktionskoeffizienten ermöglichen.

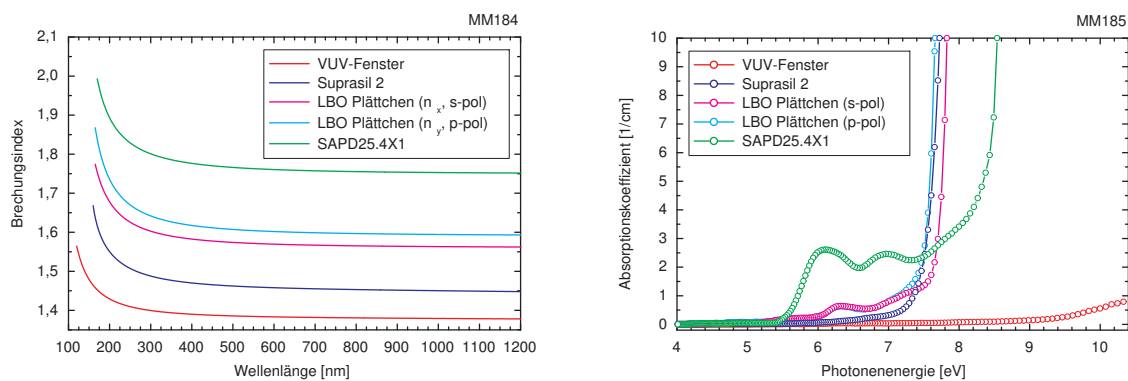


Abbildung 3.6.: Experimentell bestimmte Brechungsindizes als Funktion der Wellenlänge (MM184) und Absorptionskoeffizienten als Funktion der Photonenenergie (185) für vier der verwendeten Substrattypen.

Ein weiterer wichtiger Aspekt hinsichtlich der verwendeten Substrate ist die Reinigung beziehungsweise Vorbehandlung vor der Beschichtung. Am Beispiel der zur Verifizierung der Brechungsindizes ausgewählten Substrattypen werden im Folgenden vier verschiedene Ansätze zur Substratreinigung vorgestellt. Suprasil 2 and SAPD25.4X1 Substrate wurden mit hinreichend gutem Ergebnis mittels Handreinigung mit Aceton oder in einer Ultraschallreinigungsanlage für die Beschichtung vorbereitet. Die VUV-Fenster aus Magnesiumfluorid konnten hingegen nur erfolgreich mit einem Kollodiumabzug gereinigt werden. Bei den LBO Plättchen wurde eine Handreinigung mit Methanol in Kombination mit einer In-situ-Plasmavorbehandlung durchgeführt, um ein optimales Reinigungsergebnis zu erzielen. Abgesehen von der maschinellen Ultraschallreinigung hat bei den übrigen Ansätzen das Geschick der ausführenden Person einen nicht unerheblichen Einfluss auf das Resultat. Die Palette wurde zum Belegen in einer Flowbox aufgestellt, um eine erneute Verschmutzung der gereinigten und mit einem Stereomikroskop inspizierten Substrate beim Einlegen zu minimieren. Abschließend ist hervorzuheben, dass im Vergleich der in Tabelle 3.2 vorgestellten Substrattypen die Handhabung, die Reinigung, die Halterung und die Vorbehandlung der LBO Kristalle die mit Abstand größte Herausforderung darstellt.

4. Methoden der Prozessentwicklung und der Dünnschichtcharakterisierung

In diesem Kapitel werden die eingesetzten Methoden zur Untersuchung von Beschichtungsprozessen und zur Charakterisierung der hergestellten Dünnschichten vorgestellt. In sechs Abschnitten werden Messverfahren zur Ionenquellencharakterisierung, zur Schichtstrukturanalyse, zur Messung von Schichtspannungen, zur Charakterisierung der optischen Schichteigenschaften und zur Bestimmung der atomaren Schichtzusammensetzung, sowie der laserinduzierten Zerstörerschwelle beschrieben. Dieses Kapitel gibt einen Überblick zu den Funktionsprinzipien der verwendeten Analysetechniken, hinsichtlich ausführlicher Gerätebeschreibungen oder messtechnischer Details wird auf weiterführende Literatur verwiesen.

4.1. Ionenquellencharakterisierung

Mit dem Ziel, die Ionenstrom- und die Ionenenergieverteilung in Abhängigkeit von den Betriebsparametern der drei eingesetzten Ionenquellen zu untersuchen, sind mehrere Messreihen mit einem Gegenfeldanalysator durchgeführt worden, die in Abschnitt 5.1 präsentiert werden. In verschiedenen Veröffentlichungen werden unterschiedliche Konzepte für Gegenfeldanalysatoren zur Charakterisierung von Ionen- und Plasmaquellen beschrieben [Boe93], [Oku93], [Kah05]. Die vorgestellten Analysatoren unterscheiden sich hauptsächlich in ihren geometrischen Abmessungen und in der Anzahl an Gittern zwischen der Aperturblende und dem Kollektor. Prinzipiell kann die Funktionweise eines Gegenfeldanalysators und der Messaufbau zur Charakterisierung einer Ionenquelle wie folgt beschrieben werden: Der Analysator wird in einem definierten Abstand und Winkel im Ionenstrahl der zu untersuchenden Ionenquelle positioniert. Die Ionen treffen als erstes auf eine Aperturblende, welche nur einen kleinen Ausschnitt des Ionenstrahls durchlässt, um eine hohe räumliche Auflösung und eine ausreichende Einfallswinkeltoleranz zu erreichen. Anschließend durchfliegen die Ionen ein oder mehrere Gitter, die auf unterschiedlichen Potentialen liegen, um unerwünschte Messartefakte zu minimieren. Bevor die Ionen den Kollektor erreichen können, müssen sie das durchstimmbare Potential, welches an einem weiteren Gitter oder am Kollektor anliegt, überwinden. Auf diese Weise wird eine Energiediskriminierung der Ionen realisiert, denn nur die Ionen mit einer hinreichend großen Energie, um die variable Potentialbarriere zu durchfliegen, können am Kollektor rekombinieren. Der am Kollektor gemessene Strom I_{kol} kann, wie in Abbildung 4.1 in blau dargestellt, als Funktion der am entsprechenden Gitter oder am Kollektor angelegten retardierenden Spannung U_{ret} aufgetragen werden. Die in Abbildung 4.1 in rot gezeigte Ionenenergieverteilung wird aus der Ableitung des Kollektorstroms I_{kol} nach der retardierenden Spannung U_{ret} bestimmt. Zur Aufnahme einer orts aufgelösten Ionenstromverteilung wird der Analysator an verschiedenen Positionen im Ionenstrahl aufgestellt, und die für jede Position ermittelte Ionenenergieverteilung wird gemäß (4.1) über den untersuchten Spannungsbereich integriert, um den positionsabhängigen Gesamtstrom $I_{pos, ges}$ zu erhalten. Im Gegensatz zum Kollektorstrom I_{kol} bei einer retardierenden Spannung von $U_{ret} = 0V$ ist der durch das Ableiten

und anschließende Integrieren des Kollektorstroms berechnete Gesamtstrom $I_{pos, ges}$ um einen bei hohen retardierenden Spannungen zu beobachtenden Offset korrigiert.

$$I_{pos, ges} = \int_{U_{min}}^{U_{max}} \frac{d I_{kol}}{d U_{ret}} d U_{ret} \quad (4.1)$$

Abhängig von der Anwendung der untersuchten Ionenquelle kann zur Auswertung einer Ionenstromverteilung der errechnete Gesamtstrom $I_{pos, ges}$ als Funktion der jeweiligen Analysatorposition in einem 1D-Linienprofil, in einem 2D-Konturgraphen oder in einem 3D-Flächendiagramm dargestellt werden.

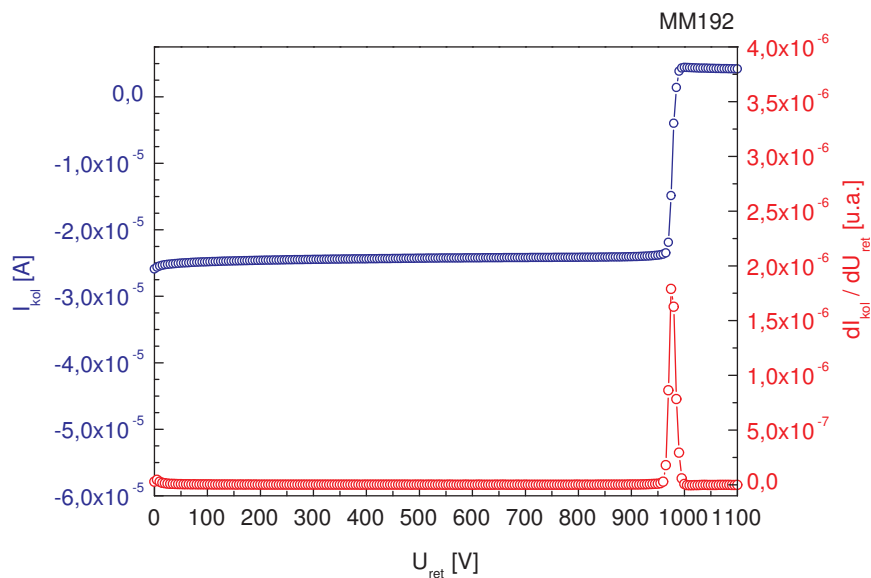


Abbildung 4.1.: Gemessener Kollektorstrom I_{kol} und berechnete Ionenenergieverteilung dI_{kol}/dU_{ret} als Funktion der am Kollektor angelegten Spannung U_{ret} .

Für diese Arbeit wurde das von N. Beermann veröffentlichte Konzept für einen Gegenfeldanalysator zur Charakterisierung von Ionenquellen für ionengestützte Verdampfungsprozesse verwendet [Bee05]. Der Aufbau dieses praxiserprobten Gegenfeldanalysators musste zur Charakterisierung von Ionenquellen für Ionenstrahlsputterprozesse leicht hinsichtlich der elektrischen Kontaktierung und der Isolatoren zum Einstellen der Gitterabstände modifiziert werden. In Abbildung 4.2 wird der Aufbau des verwendeten Analysators, bestehend aus der Aperturblende mit einem Öffnungsdurchmesser von 3mm, einem Massegitter zur Abschirmung der Umgebung vor den im Analysator angelegten Spannungen, einem Suppressorgitter an dem eine Spannung von -50V zum Zurückdrängen von Elektronen aus der Umgebung angelegt wird und dem Kollektor, an dem mit einem Sourcemeeter die retardierende Spannung U_{ret} angelegt und der Kollektorstrom I_{kol} gemessen wird, schematisch dargestellt. Die einzelnen Komponenten werden unter Verwendung von Keramikisolatoren in einem geerdeten Metallgehäuse zur Abschirmung von Umgebungseinflüssen eingespannt. Mit dem eingesetzten Keithley Modell 2410 Sourcemeeter kann eine maximale retardierende Spannung von 1100V generiert werden, wobei der maximal messbare

Kollektorstrom bei 20mA erreicht ist [Kei98]. Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Kollektorströme haben den Mikroampere-Bereich jedoch nicht überschritten.

MM193

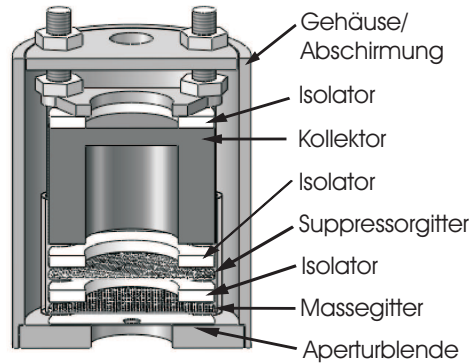


Abbildung 4.2.: Schematische Darstellung des zur Charakterisierung von verschiedenen Ionen-/Plasmaquellen verwendeten Gegenfeldanalysators.

4.2. Schichtstrukturanalyse

Um ein Auftreten von Phasenübergängen in der Mikrostruktur von bei verschiedenen Substrattemperaturen hergestellten und anschließend mit unterschiedlichen Ex-situ-Temperatureschritten behandelten Dünnschichten nachzuweisen, wurde die in Abschnitt 5.4 beschriebene Probenreihe mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) charakterisiert. Weiterhin sind einige Dünnschichtsysteme zur Untersuchung der Schichtstruktur und der Grenzflächen mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) analysiert worden.

Bei der Röntgendiffraktometrie wird ein monochromatischer Röntgenstrahl an den Netzebenen des Kristallgitters in einem Festkörper gebeugt. Mit der Bragg-Gleichung (4.2) kann der Abstand zwischen den Netzebenen aus dem aufgenommenen Beugungsbild berechnet und die Kristallstruktur des untersuchten Festkörpers ermittelt werden [Bra13].

$$N \lambda = 2 d \sin(\theta) \quad (4.2)$$

In (4.2) entspricht λ der Wellenlänge der Röntgenstrahlung, d dem Abstand zwischen den parallelen Netzebenen, θ dem Braggwinkel zwischen dem Röntgenstrahl und den Netzebenen und N der Beugungsordnung. Bei einer konventionellen $\theta/2\theta$ -XRD-Messung dringt die Röntgenstrahlung viele Mikrometer tief in die Probe ein, so dass bei der Analyse von Dünnschichten mit einer Dicke von einigen hundert Nanometern hauptsächlich Informationen über das Substrat im Messsignal enthalten sind. Um das von der Röntgenstrahlung erfasste Probenvolumen zu verringern und auf die Dünnschicht zu begrenzen, wurden die XRD-Messungen für diese Arbeit unter einem kleinen und festen Einfallswinkel ω zur Oberfläche durchgeführt. Mit dieser als GIXRD bezeichneten XRD-Variante kann die Messempfindlichkeit für die Dünnschicht erhöht und das Messsignal des Substrats eliminiert werden. Das Messergebnis wird in einem Diffraktogramm, welches die am De-

tektor gemessene Intensität als Funktion des Winkels 2θ zeigt, dargestellt. Ein Diffraktogramm einer polykristallinen Schicht besteht aus vielen Peaks, die von verschiedenen parallelen Netzebenenscharen mit unterschiedlichen Abständen erzeugt werden. Für eine amorphe Schicht hingegen existieren in einem Diffraktogramm keine Peaks, da es keine Netzebenen gibt und somit die Braggbedingung nicht erfüllt wird. Ein Phasenübergang von einer amorphen zu einer polykristallinen Schichtstruktur kann in einem Wasserfalldiagramm aus mehreren Diffraktogrammen am Entstehen von Peaks einer bestimmten Kristallstruktur nachgewiesen werden. Die XRD-Messungen für diese Arbeit wurden am Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik mit einem PANalytical X'Pert PRO MRD Instrument durchgeführt. Dabei sind 260 bis 360nm dicke Einzelschichten aus unterschiedlichen Beschichtungsmaterialien mit Cu- K_α Röntgenstrahlung ($\lambda = 0,154\text{nm}$) unter streifendem Einfall bei einem Einfallswinkel von $\omega = 0,6^\circ$ untersucht worden.

In einem Transmissionselektronenmikroskop werden Elektronen durch thermische Emission aus einer Glühkathode oder durch Feldemission aus einer Spitzenkathode extrahiert. Anschließend werden diese Elektronen auf eine Energie von einigen hundert keV beschleunigt und mit einem aus mehreren elektromagnetischen Linsen, Ablenkspulen und Aperturblenden bestehenden Kondensorenliniensystem zu einem parallelen Elektronenstrahl gebündelt. Danach fokussiert das Objektivliniensystem den Elektronenstrahl auf die zu analysierende Probe, so dass durch die Wechselwirkung der Elektronen mit den Probenatomen ein Zwischenbild des bestrahlten Probenbereichs entsteht. Dieses Zwischenbild wird mit dem Projektionsliniensystem stark vergrößert und auf einen Fluoreszenzschirm dargestellt oder mit einer CCD-Kamera aufgenommen. Mit der SA-Aperturblende unterhalb des Objektivliniensystems kann, wie bei einem Lichtmikroskop, zwischen einer Hellfeldabbildung, bei welcher die Intensität der weniger gestreuten Elektronen den Kontrast erzeugt, und einer Dunkelfeldabbildung, bei der die Intensität der stärker gestreuten Elektronen den Kontrast bestimmt, gewählt werden. Die TEM-Untersuchungen für diese Arbeit wurden vom SGS Institut Fresenius mit einem FEI Tecnai F20 Mikroskop bei einer Beschleunigungsspannung von 200kV durchgeführt [FEI99]. Zur Analyse eines ein bis zwei Mikrometer dicken oxidischen Schichtsystems auf einem $\text{Ø}25 \times 1\text{mm}$ Quarzsubstrat wurde vorab mit einem fokussierten Ionenstrahl eine sehr dünne Lamelle als Probe präpariert. Dabei wurde auf das dielektrische Schichtsystem eine Gold/Paladiumschicht um Aufladungseffekte zu reduzieren und eine Platin/Kohlenstoffschicht zum Schutz der Beschichtung während des Sputtervorgangs mit 30kV-Galliumionen aufgebracht. Bei der Interpretation von TEM-Aufnahmen ist zu berücksichtigen, dass sowohl die Probenpräparation als auch die TEM-Untersuchung selbst eine Änderung in der Mikrostruktur einer Probe verursachen kann.

4.3. Messung von Schichtspannungen

Eine dielektrische Dünnschicht unterliegt abhängig vom Schichtmaterial und vom Beschichtungsprozess einer bestimmten intrinsischen Spannung. Diese kann als tensile Spannung (Zugspannung) oder als kompressive Spannung (Druckspannung) auftreten. An gesputterten Dünnschichten werden typischerweise hohe kompressive Spannungen im Bereich von einigen hundert MPa gemessen, wobei diese nach gewählter Konvention mit einem negativen Vorzeichen angegeben werden [Thi02b]. Prinzipiell können hohe Schichtspannungen nicht akzeptable Substratverformungen oder einen Verlust der Schichthaftung verursachen und müssen deshalb anwendungsspezifisch berücksichtigt werden. Unabhängig

von der intrinsischen Spannung können äußere Einflüsse zusätzliche Spannungen, wie zum Beispiel thermische oder durch mechanische Kräfte verursachte Spannungen, in Dünnschichten erzeugen. Für diese Arbeit wurden experimentelle Untersuchungen zur intrinsischen Spannung $\sigma_{Material}$ an Einzelschichten aus verschiedenen Materialien und zur Linienspannung $\sigma_{System} \cdot d_{System}$ von Schichtsystemen durchgeführt.

$$\sigma_{System} d_{System} = \sum_{j=1}^l \sigma_{Material, j} d_{Schicht, j} \quad (4.3)$$

Die Linienspannung eines Schichtsystems kann mittels (4.3) aus den materialabhängigen intrinsischen Spannungen berechnet werden, wobei $\sigma_{Material, j}$ der intrinsischen Spannung der j-ten Schicht und $d_{Schicht, j}$ der Schichtdicke der j-ten Schicht in einem Schichtsystem aus l Schichten entspricht. Zur Bestimmung der Schichtspannungen von Einzelschichten und Schichtsystemen wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei unterschiedliche Messmethoden eingesetzt, die auf einer präzisen Messung der Substratkrümmung mit einem Laser-Scanner, beziehungsweise mit einem Interferometer basieren. Bei beiden Messmethoden wird die Substratkrümmung vor und nach der Beschichtung ermittelt, um eine mögliche Vorkrümmung des Substrats zu berücksichtigen. Die Berechnung der Schichtspannung σ aus den gemessenen Substratkrümmungen erfolgt anschließend über die Stoney-Formel [Sto09].

$$\sigma = \frac{E_s d_s^2}{6 (1 - \nu_s) d_f} \left(\frac{1}{R_n} - \frac{1}{R_v} \right) \quad (4.4)$$

In (4.4) stehen d_s , E_s und ν_s für die Dicke, das Elastizitätsmodul und die Poissonzahl des Substrats, d_f entspricht der Gesamtschichtdicke und R_v steht für den Krümmungsradius des unbeschichteten, sowie R_n für den Krümmungsradius des beschichteten Substrats. Die Schichtspannungsmessungen für diese Arbeit wurden hauptsächlich vom Fraunhofer-Institut für Angewandte Optik und Feinmechanik mit einem KLA-Tencor FLX 2320 Instrument auf Ø76,2x0,4mm Silizium Wafern durchgeführt. Zum Abgleich sind die mechanischen Spannungen einiger Schichtsysteme auch interferometrisch mit einem Möller-Wedel V-100 bei einer Wellenlänge von 632,8nm auf Ø25x1mm Quarzglas Substraten bestimmt worden. Um die Konsistenz der ermittelten Messwerte zu prüfen, wurden die Linienspannungen der untersuchten Schichtsysteme mit der SPEKTRUM Design Software [Die12] aus den vorab an Einzelschichten bestimmten materialabhängigen intrinsischen Spannungen berechnet und mit den Messergebnissen verglichen.

4.4. Charakterisierung von optischen Schichteigenschaften

Zur Bestimmung der optischen Eigenschaften von Einzelschichten und Schichtsystemen wurden Transmissions- und Reflexionsmessungen mit zwei unterschiedlichen Spektralphotometern gemäß ISO 15368:2001 [Opt01] und Absorptionsmessungen mittels Laserkalorimetrie nach ISO 11551:2003 [Las03] durchgeführt.

Der prinzipielle Aufbau ist für die beiden eingesetzten Spektralphotometer vergleichbar und besteht im Wesentlichen aus vier Baugruppen, einer Lichtquelle, einer Monochromatoreinheit, einer Probenkammer und einer Detektoreinheit, welche durch weitere Bauelemente zur Polarisationskontrolle, zur Strahlführung und -formung ergänzt werden. In der Lichtquelle wird entsprechend des zu messenden Wellenlängenbereichs ein Lichtstrahl mit verschiedenen Lampen, wie beispielsweise einer Deuteriumlampe für den UV-Bereich

oder einer Halogenlampe für den Vis/NIR-Bereich erzeugt. Mit der Monochromatoreinheit wird der Lichtstrahl mit Beugungsgittern und Spaltblenden wellenlängenselektiv aufgespalten, wobei eine Auflösung unterhalb einem Nanometer erreicht werden kann. In der Probenkammer wird der monochromatische Lichtstrahl in einen Referenz- und einen Teststrahl geteilt, und der Teststrahl wird anschließend auf die zu messende Probe fokussiert. Mit der Detektoreinheit wird die Intensität der beiden Lichtstrahlen unter Verwendung von verschiedenen Detektoren wie zum Beispiel einem Photoelektronenvervielfacher im UV/Vis-Bereich oder einem Bleisulfid-Detektor im NIR-Bereich aufgenommen. Aus den als Funktion der Wellenlänge gemessenen Intensitäten wird abhängig vom Messaufbau in der Probenkammer ein Transmissions- beziehungsweise ein Reflexionsspektrum berechnet. Für die Transmissions- und Reflexionsmessungen im Rahmen dieser Arbeit wurde ein PerkinElmer Lambda 900 Spektralphotometer [Per01] in Kombination mit der Ascanis Lambda-SPX Software [Asc09] im Wellenlängenbereich von 200nm bis 1200nm und ein speziell für den DUV/VUV-Wellenlängenbereich entwickeltes Spektralphotometer [Bla03] im Wellenlängenbereich von 120nm bis 300nm eingesetzt. Alle Messungen an Einzelschichten wurden unter einem Einfallswinkel von $6^\circ \pm 1^\circ$ zur Oberflächennormalen aufgenommen. Die verschiedenen Schichtsysteme hingegen sind unter ihrem Designwinkel gemessen worden. Die Messgenauigkeit im Wellenlängenbereich von 120nm bis 1200nm liegt im allgemeinen unter einem Prozent und ist abhängig von vielen Faktoren, wie beispielsweise den Lampen-, Gitter- und Detektorwechsellpunkten, der Probengeometrie die einen bestimmten Strahlversatz auf dem Detektor generiert oder der Strahldivergenz die bei einfallswinkelsensitiven Optiken, wie Dünnschichtpolarisatoren, das Messergebnis beeinflusst.

Bei der Laserkalorimetrie wird die Temperaturänderung der zu charakterisierenden Optik aufgenommen, während und nachdem diese Optik für wenige Minuten einem Laserstrahl ausgesetzt wurde. Bei einer Laserleistung um ein Watt liegt die Temperaturänderung typischerweise im Millikelvinbereich und kann zum Beispiel mit NTC-Thermistoren gemessen werden. Wenn die mittlere Laserleistung ermittelt wurde und die Wärmekapazität der Probe und des Probenhalters bekannt ist, kann die Absorption einer Optik über einen Fit einer Exponentialfunktion an die aufgenommene Temperaturkurve berechnet werden. Die Absorptionsmessungen bei einer Wellenlänge von 355nm sind mit einem am Laser Zentrum Hannover entwickelten Laserkalorimetrieaufbau [Wil98] unter Verwendung eines frequenzverdreifachten LUMERA UPL-20 Nd:YVO₄-Lasers mit einer Pulsdauer von 10ps und einer Repetitionsrate von 160MHz bei einem Einfallswinkel kleiner 1° zur Oberflächennormalen realisiert worden. Der relative Messfehler für den beschriebenen Messaufbau wird mit 13% angegeben und ist hauptsächlich auf die Messung der Laserleistung zurückzuführen.

Zur Bestimmung der Brechungsindizes sowie der Extinktions- und Absorptionskoeffizienten aus den ermittelten Messdaten wurden für alle Einzelschichten die in Abschnitt 2.3 eingeführten Formeln (2.27) und (2.12) und die SPEKTRUM Design Software [Die12] verwendet.

4.5. Analyse der atomaren Schichtzusammensetzung

Die atomare Zusammensetzung einer dielektrischen Dünnschicht kann abhängig von der Schichtdicke mit einer Vielzahl von unterschiedlichen Messmethoden quantitativ bestimmt werden. Bei den meisten Messmethoden werden durch die Wechselwirkung der anregenden

Teilchen, wie zum Beispiel Photonen, Elektronen oder Ionen, mit dem zu untersuchenden Festkörper die zu detektierenden Teilchen, hauptsächlich wieder Photonen, Elektronen oder Ionen, von diesem emittiert [Gue81]. Dabei wird die Messinformationstiefe entweder durch die Eindringtiefe der anregenden Teilchen oder durch die Austrittstiefe der emittierten Teilchen definiert und ist darüber hinaus meistens abhängig von der atomaren Zusammensetzung des Festkörpers. Bei einigen Messmethoden, wie beispielsweise der Photoelektronenspektroskopie, die sich durch eine relativ geringe Messinformationstiefe auszeichnen, ist es möglich eine Tiefenprofilmessung durch kontrolliertes Absputtern der Dünnschicht mit einem fokussierten Ionenstrahl bis zur Substratgrenzfläche zu realisieren. Zur Analyse der atomaren Zusammensetzung von Einzelschichten wurden im Rahmen dieser Arbeit mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie gemäß ISO 22309:2006 [Mic06] und der Röntgenphotoelektronenspektroskopie zwei Methoden mit einer deutlich unterschiedlichen Messinformationstiefe eingesetzt.

Ein Messaufbau zur Durchführung von EDX-Analysen besteht aus einem Rasterelektronenmikroskop (SEM) oder einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) welches mit einem Röntgendetektor ausgestattet ist. Mit einem SEM [Rei77] wird ein ausgewählter Bereich der Probenoberfläche mit dem fokussierten Elektronenstrahl unter Verwendung einer Ablenkspule abgerastert. Dabei dringen die beschleunigten Primärelektronen in die Probe ein und werden dort elastisch und unelastisch gestreut. Bei elastischen Streuprozessen werden Primärelektronen durch die Coulombfelder der Atomkerne abgelenkt und generieren Bremsstrahlung bevor einige die Probe als Rückstreuelektronen wieder verlassen können. Bei unelastischen Streuprozessen der Primärelektronen werden Sekundärelektronen aus den inneren Atomschalen der Probenatome herausgeschlagen und die entstandenen freien Plätze werden sofort durch energiereichere Elektronen aus höheren Schalen wieder aufgefüllt. Die dabei freiwerdende Energie wird durch Emission von für den jeweiligen Übergang charakteristische Röntgenstrahlung abgegeben. Das mit dem Röntgendetektor aufgenommene Spektrum enthält sowohl den kontinuierlichen Untergrund der Bremsstrahlung als auch die Linien der charakteristischen Röntgenstrahlung. Aus der Intensität und der Lage der einzelnen Linien im Röntgenspektrum kann in einer standardlosen Analyse die atomare Zusammensetzung der Probe bestimmt werden. Dabei werden die Anteile der zu quantifizierenden Elemente aus den Flächen unter den entsprechenden elementspezifischen Peaks nach Abzug des Untergrunds ermittelt. Anschließend werden verschiedene Korrekturen vorgenommen bevor die Anteile der quantifizierten Elemente in Prozent des Gehalts aller quantifizierten Elemente angegeben werden. Neben der charakteristischen Röntgenstrahlung werden beim Wiederbesetzen von freien Plätzen auf den inneren Atomschalen auch Auger-Elektronen emittiert, welche bei der Augerelektronenspektroskopie zur Ermittlung der atomaren Zusammensetzung einer Probe detektiert werden. Im Gegensatz zur Augerelektronenspektroskopie bei der die Austrittstiefe der Augerelektronen die Messinformationstiefe definiert, ist diese beim EDX abhängig von der Eindringtiefe der Primärelektronen, die wiederum von der Beschleunigungsspannung und der mittleren Kernladungszahl der untersuchten Probe bestimmt wird. Die EDX-Analysen für diese Arbeit wurden mit einem CamScan SEM, welches mit einem Noran Röntgendetektor [Vau99] ausgerüstet ist, bei einer Beschleunigungsspannung von 15kV und einem Abnahmewinkel von 35° durchgeführt. Für die analysierten Proben lag die Messinformationstiefe im Bereich von wenigen Mikrometern, so dass sich in den aufgenommenen Spektren das Messsignal der Dünnschicht und des Substrats überlagern. Aus diesem Grund wurde das Substratmaterial immer so gewählt, dass es keine der für die Schicht zu quantifizierenden

Elemente enthält. Um eine Aufladung der Probenoberfläche durch den Elektronenstrahl zu verhindern, wurde auf alle Proben vor der EDX-Analyse eine sehr dünne Goldschicht aufgebracht. Für die durchgeführten EDX-Messungen kann eine Reproduzierbarkeit der Messwerte von $\pm 2,5\text{At}\%$ und eine Messempfindlichkeit von etwa einem $\text{At}\%$ angegeben werden.

Für eine XPS-Analyse wird ein monochromatischer Röntgenstrahl in den zu untersuchenden Festkörper eingestrahlt, um das Energiespektrum der emittierten Photoelektronen zu detektieren [Bri83]. Die Emission von Photoelektronen kann dabei mit einem Drei-Stufen-Modell beschrieben werden. Aufgrund des äußeren Photoeffektes werden in der ersten Stufe von der Röntgenstrahlung Rumpfelektronen aus den inneren Orbitalen der Probenatome herausgelöst. Diese werden als Photoelektronen bezeichnet und können in der zweiten Stufe abhängig von ihrer mittleren freien Weglänge durch den Festkörper zur Oberfläche diffundieren. In der dritten Stufe müssen die Photoelektronen die Grenzfläche zwischen Festkörper und Vakuum durch Ankoppeln an eine ebene Welle überwinden. Die Detektion der Photoelektronen erfolgt anschließend mit einem Halbkugelanalysator in welchen diese auf eine bestimmte Passenergie abgebremst werden bevor sie auf einer Kreisbahn die beiden Elektroden des Analysators durchfliegen, um energieaufgelöste mit einem Multikanal-Sekundärelektronenvervielfacher ausgezählt zu werden. Die gemessene kinetische Energie E_{kin} der Photoelektronen ist abhängig von der Anregungsenergie, wobei f in (4.5) die Frequenz der Röntgenstrahlung bezeichnet, von der Bindungsenergie E_B der Orbitale aus den die Photoelektronen herausgelöst wurden und von dem Produkt aus der Elementarladung e und der Austrittsarbeit Φ_{Spek} des Spektrometers [Wag79].

$$E_{kin} = h f - E_B - e \cdot \Phi_{Spek} \quad (4.5)$$

In einem XPS-Spektrum wird die gemessene Intensität typischerweise in Anzahl pro Sekunde über der mittels (4.5) berechneten Bindungsenergie dargestellt. Nur Photoelektronen aus den oberen Atomlagen, die während der Diffusion zur Oberfläche keine Energie durch inelastische Streuung verlieren, erzeugen die elementspezifischen Peaks im XPS-Spektrum. Inelastisch gestreute Elektronen aus tieferen Atomlagen generieren den Untergrund eines Spektrums. Da die mittlere freie Weglänge von Elektronen im Festkörper für den bei XPS-Analysen relevanten Energiebereich innerhalb weniger Nanometern liegt, wird die Messinformationstiefe durch die Austrittstiefe der ungestreuten Photoelektronen ebenfalls auf wenige Nanometer begrenzt. Analog zur EDX-Analyse werden auch bei einer XPS-Auswertung die Anteile der zu quantifizierenden Elemente aus den Flächen unter den entsprechenden elementspezifischen Peaks nach Abzug des Untergrunds bestimmt. Unter Verwendung von element- und messgerätespezifischen Empfindlichkeitsfaktoren E_j kann der Anteil eines zu quantifizierenden Elements A_1 mittels (4.6) aus den ermittelten Flächen F_j für alle zu quantifizierenden Elemente, wobei N deren Anzahl entspricht, berechnet werden.

$$A_1 = \frac{F_1/E_1}{\sum_{j=1}^N F_j/E_j} \quad (4.6)$$

Da die Schichtdicken der im Rahmen dieser Arbeit zu analysierenden Einzelschichten im Bereich von mehreren hundert Nanometern liegen, wurden die XPS-Analysen ausschließlich als Tiefenprofilmessungen durchgeführt. In Abbildung 4.3 werden zur Veranschaulichung die Übersichtsspektren von einer XPS-Tiefenprofilanalyse an einer 200nm dicken $\text{HfO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ Mischschicht präsentiert. Um eine möglichst hohe Auflösung für die

zur Quantifizierung nötigen Peaks in einer akzeptablen Messzeit zu erreichen, wurden bei den meisten Tiefenprofilanalysen nur Detailspektren dieser Peaks aufgenommen. Im Vergleich zu einer EDX-Analyse oder einer XPS-Oberflächenmessung bietet die XPS-Tiefenprofilmessungen den Vorteil, dass die Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Schichtdicke untersucht wird und so ein möglicherweise prozessbedingter Verlauf in der Zusammensetzung erkannt werden kann. Ein Nachteil der Tiefenprofilanalyse ist jedoch, dass sich die ursprüngliche Schichtzusammensetzung beim Absputtern einer aus verschiedenen Elementen bestehenden Schicht verändern kann. Dieser als „preferential sputtering“ bekannte Effekt ist bei der Interpretation der Messergebnisse von XPS-Tiefenprofilanalysen zu berücksichtigen.

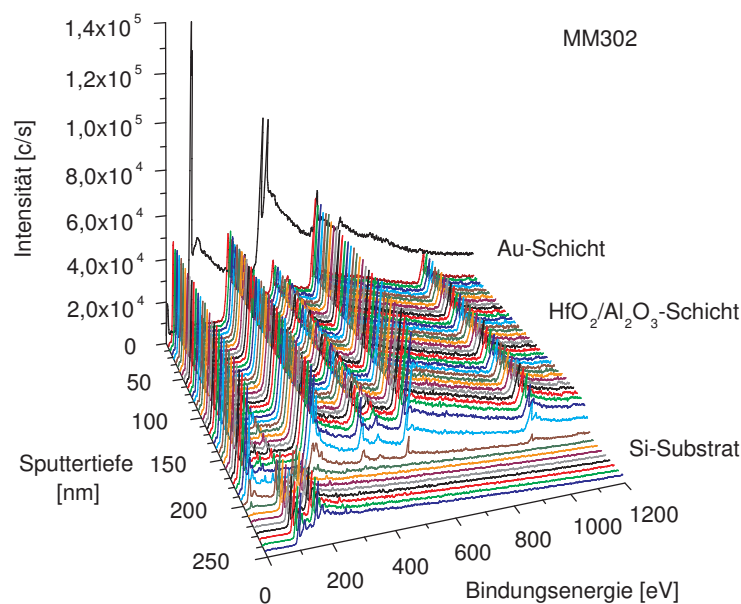


Abbildung 4.3.: Übersichtsspektren einer XPS-Tiefenprofilanalyse an einer 200nm dicken $\text{HfO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ Mischschicht (Charge: T090930).

Die XPS-Analysen für diese Arbeit wurden unter Verwendung eines PHI Quantera SXM Messinstruments in Zusammenarbeit mit der Firma Tascon GmbH durchgeführt. Zur Tiefenprofilanalyse wurde das Schichtmaterial mit Ar-Ionen bei einer Energie von 2keV bis 3keV auf einer Fläche von einem Quadratmillimeter abgesputtert. Die Anregung der Photoelektronen wurde mit monochromatischer Al-K_α Röntgenstrahlung ($E=1486,6\text{eV}$) bei einem Strahldurchmesser von $100\mu\text{m}$ auf der Probenoberfläche durchgeführt. Die Detektion der Photoelektronen erfolgte unter einem Abnahmewinkel von 45° und bei einer Passenergie von 140eV für die Detailspektren eines Tiefenprofils. Die Reproduzierbarkeit der Messwerte liegt, wie bei den EDX-Analysen, ebenfalls bei $\pm 2,5\text{At}\%$, jedoch ist das verwendete XPS-Messinstrument mit einer Nachweisgrenze von $0,1\text{At}\%$ bis $0,5\text{At}\%$ etwas empfindlicher.

4.6. Untersuchung des laserinduzierten Zerstörverhaltens

Zur Bewertung und zum Vergleich des laserinduzierten Zerstörverhaltens von Substraten, Einzelschichten und Schichtsystemen wurde im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich die laserinduzierte Zerstörschwelle nach ISO 21254:2011 [Las11] als Kriterium gewählt. Für die Mehrwellenlängen-Entspiegelungen auf nichtlinearen Kristallen wurden neben LIDT-Messungen zusätzlich Einsatztests unter Realbedingungen von der InnoLight GmbH durchgeführt.

In der ISO 21254:2011 werden zwei Testmethoden für eine LIDT-Messung mit gepulster Laserstrahlung definiert. Bei der Einzelpulsmethode (1-on-1) werden mehrere unbestrahlte Positionen auf der Probenoberfläche einem einzigen Laserpuls mit definierten Parametern ausgesetzt, um eine Zerstörwahrscheinlichkeit für die eingestellte Pulsenergie aufzunehmen. Dieser Vorgang wird für verschiedene Pulsenergie bei konstantem Strahldurchmesser und gleicher Pulsdauer an weiteren unbestrahlten Positionen wiederholt. Anschließend werden alle bestrahlten Positionen mit einem Differential-Interferenz-Kontrast(DIC)-Mikroskop oder einem SEM untersucht, um zu prüfen, ob eine Zerstörung aufgetreten ist. Als Ergebnis werden die ermittelten Zerstörwahrscheinlichkeiten als Funktion der jeweiligen Energiedichte in einem Graphen aufgetragen. Der 0% LIDT-Wert entspricht der höchsten Energiedichte bei welcher eine durch die Zerstörwahrscheinlichkeiten gelegte Rampenfunktion noch den Wert Null annimmt. Der 50% LIDT-Wert ist als die Energiedichte definiert bei der die Rampenfunktion den Wert 0,5 erreicht. In Abbildung 4.4 wird zur Veranschaulichung die Überlebenskurve einer 1-on-1 LIDT-Messung für eine $\text{Sc}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Mischschicht gezeigt.

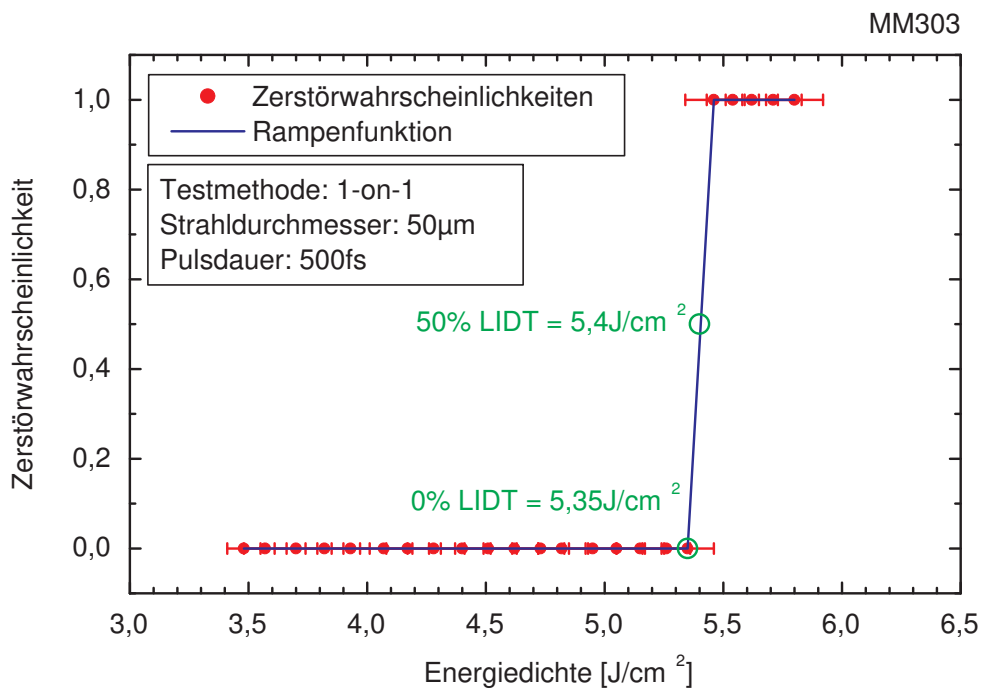


Abbildung 4.4.: Überlebenskurve für eine 1-on-1 LIDT-Messung bei 1030nm an einer Einzelschicht (Charge: T120104).

Bei der Mehrpulsmethode (S-on-1) wird jede Probenposition einem Pulszug aus maximal S Pulsen ausgesetzt. Die Pulsenergie wird analog zur Einzelpulsmethode bei konstantem Strahldurchmesser und gleicher Pulsdauer für die verschiedenen Probenpositionen variiert. Tritt für eine Position eine Zerstörung innerhalb des Pulszuges auf, wird die Bestrahlung dieser Position idealerweise direkt nach dem Puls, der die Zerstörung ausgelöst hat, abgebrochen und die Anzahl der beaufschlagten Pulse wird aufgenommen. Dazu ist eine Online-Zerstördetektion, zum Beispiel über eine Streulichtmessung in Kombination mit einer nachträglichen Kontrolle mittels DIC-Mikroskopie, notwendig. Für die Auswertung wird S in eine bestimmte Anzahl Z logarithmisch äquidistante Pulsanzahlintervalle aufgeteilt. Anschließend werden Zerstörwahrscheinlichkeiten für die Messdaten aus dem ersten Pulsanzahlintervall berechnet, und eine Überlebenskurve für die erste Pulsklasse wird erstellt. Im nächsten Schritt werden Zerstörwahrscheinlichkeiten für die Messdaten aus dem ersten und dem zweiten Pulsanzahlintervall berechnet und die Überlebenskurve der zweiten Pulsklasse wird erzeugt. Dieser Vorgang wird weiter fortgesetzt bis die Zerstörwahrscheinlichkeiten für die Messdaten aus den Pulsanzahlintervallen eins bis Z berechnet sind und eine Überlebenskurve für die Z-te Pulsklasse generiert ist. Aus den Z Überlebenskurven werden jeweils die 0% und die 50% LIDT-Werte entnommen und als Funktion der Pulsanzahl in der charakteristischen Zerstörkurve dargestellt. Abbildung 4.5 zeigt die charakteristische Zerstörkurve von einer 1.000-on-1 LIDT-Messung an einer HR1064nm/0° Optik. Das in der ISO 21254:2011 beschriebene empirische Modell zum Fitten der gemessenen LIDT-Werte erlaubt auch eine Extrapolation der LIDT-Werte hin zu viel höhere Pulszahlen. Zum Vergleich der untersuchten Einzelschichten wurden für diese Arbeit jedoch die LIDT-Werte der Z-ten Pulsklasse ausgewählt.

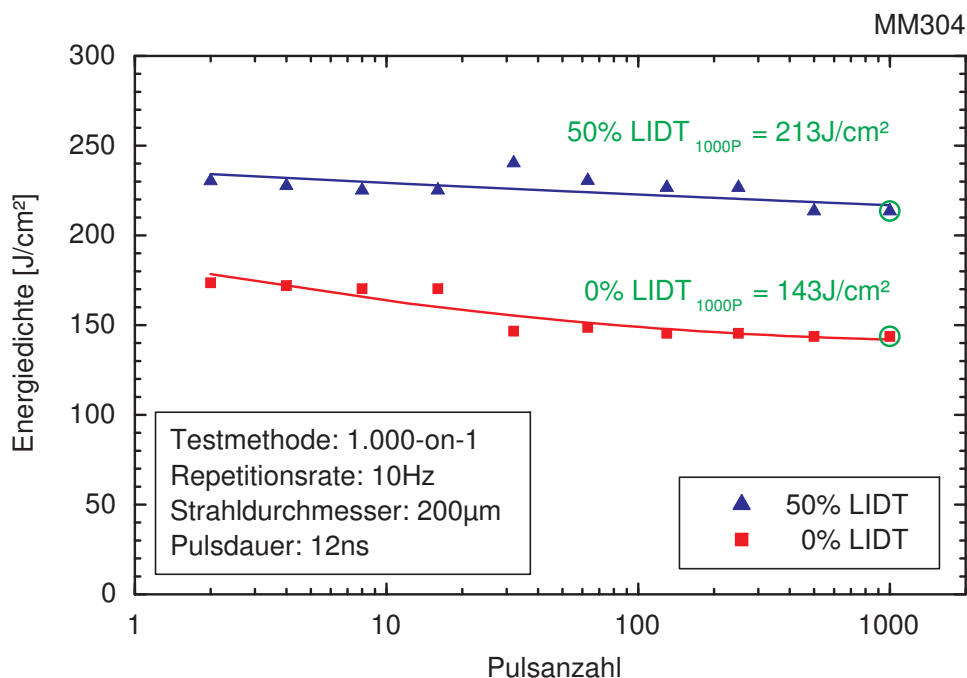


Abbildung 4.5.: Charakteristische Zerstörkurve für eine 1.000-on-1 LIDT-Messung bei 1064nm von einer HR1064nm/0° Optik (Charge: T101020).

Eine weitere Testmethode zur Bestimmung einer LIDT ist das von M. Borden beschriebene Rasterscanverfahren [Bor05]. Dieses spielt für die vorliegende Arbeit nur eine untergeordnete Rolle, wird aber an dieser Stelle kurz erwähnt, weil die Vergleichbarkeit dieses Rasterscanverfahrens zur S-on-1 Methode exemplarisch an den Schwerpunkt-Entspiegelungen für 355nm untersucht wurde. Ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Methoden liegt im deutlich größeren Anteil der Probenoberfläche, die beim Rasterscanverfahren bestrahlt werden kann. Dafür ist ein durch den Überlapp des Laserstrahls verursachter Konditionierungseffekt für die Probe nicht auszuschließen.

Die in dieser Arbeit vorgestellten LIDT-Ergebnisse wurden mit sieben verschiedenen Messaufbauten von sechs unterschiedlichen Institutionen generiert. Ein Messaufbau zur Durchführung von LIDT-Messungen mit gepulster Laserstrahlung besteht prinzipiell aus einer Strahlquelle, welche eine möglichst hohe Puls-zu-Puls-Stabilität aufweisen sollte, einem variablen Abschwächer, um die Pulsenergie einzustellen, einer Wellenplatte, welche die Polarisation festlegt, einer Linse, die den Strahldurchmesser auf der Probe definiert, einem schnellen Shutter, um einen einzelnen Puls für eine 1-on-1 Messung zu separieren oder bei einer S-on-1 Messung innerhalb des Pulszuges abzuschalten, einem Autokorrelator oder einer Photodiode, um je nach Pulsdauer das zeitliche Strahlprofil aufzunehmen, einem Energiesensor zur Messung der Pulsenergie, einer Online-Zerstördetektion, welche nur für S-on-1 Messungen zwingend notwendig ist und einem Probenhalter mit Positionierungseinheit, um die Probenoberfläche abzurastern. In Tabelle 4.1 sind die wichtigsten Messparameter für die verschiedenen Messaufbauten zusammengefasst. Für eine ausführlichere Beschreibung wird an dieser Stelle auf die Veröffentlichungen von B. Mangote [Man12] und L. Jensen [Jen09] verwiesen, welche viele Details zu den beiden am meisten eingesetzten Messplätzen enthalten. Ein allgemeingültiger Messfehler kann hier für die sieben unterschiedlichen Messplätze nicht angegeben werden, so dass die LIDT-Ergebnisse teilweise mit den von dem jeweiligen Messpartner angegebenen Messfehlern dargestellt werden.

Um das laserinduzierte Zerstörverhalten von Beschichtungen auf nichtlinearen Kristallen für Frequenzkonversionsmodule zu untersuchen, sind 10.000-on-1 LIDT-Messungen aufgrund von typischerweise auftretenden Langzeitdegradationseffekten nicht ausreichend. Aus diesem Grund sind für die Mehrwellenlängen-Entspiegelungen auf nichtlinearen Kristallen Einsatztests unter Realbedingungen mit gütegeschalteten Festkörperlasern von der InnoLight GmbH realisiert worden. Diese Einsatztests wurden über mehrere hundert Stunden bei einer Pulsdauer von einigen hundert Pikosekunden, mit einer Repetitionsrate von 30kHz und einem Strahldurchmesser im Bereich von $100\mu\text{m}$ bis $300\mu\text{m}$ durchgeführt. Anschließend wurden die nichtlinearen Kristalle mit einem DIC-Mikroskop und einem SEM untersucht, um zu prüfen, ob und in welcher Form Zerstörungen aufgetreten sind.

Institut	Messmethode	Wellenlänge(n)	Pulsdauer	Repetitions- rate	Strahl- durchmesser	Strahlquelle
LZH (Deutschland)	1.000-on-1	1064nm	12ns	10Hz	200 μ m	Nd:YAG-Laser
Quantel (USA)	200-on-1	1064nm	10ns	20Hz	530 μ m	Nd:YAG-Laser
LZH (Deutschland)	10.000-on-1	1064nm; 355nm; 266nm	10ns; 6ns; 5ns	100Hz	225 μ m; 200 μ m bzw. 120 μ m; 160 μ m bzw. 60 μ m	Nd:YAG-Laser
Institut Fresnel (Frankreich)	1-on-1	1030nm	500fs	-	50 μ m	Yb:KGW-Laser
VULRC (Litauen)	1-on-1	1030nm; 343nm	420fs	-	50 μ m; 15 μ m	Yb:KGW-Laser
UNM (USA)	1-on-1	800nm	35fs bis 1,1ps	-	25 μ m	Ti:Saphir-Laser
Spica (USA)	Raster Scan	355nm	7,5ns	10Hz	580 μ m	Nd:YAG-Laser

Tabelle 4.1.: Parameterübersicht für die eingesetzten Zerstörschwellenmessaufbauten.

5. Ansätze zur Prozessoptimierung

In diesem Kapitel werden verschiedene Experimente zur Prozessentwicklung und Optimierung beschrieben. Mit der Zielstellung, ein tieferes Verständnis für das Ionenstrahl-sputtern aufzubauen, wird in fünf Abschnitten auf Parameterstudien an Ionenquellen, auf Verteilungsanalysen zum Ko-Sputterprozess, auf Untersuchungen zur Schichtdickenhomogenität, auf In- und Ex-situ-Temperexperimente und auf die Entwicklung eines Prozesskonzeptes zur Realisierung von Oxifluoridschichten eingegangen. Die vorgestellten Ergebnisse bilden die experimentelle Grundlage zur Herstellung der Einzelschichten und Dünnschichtsysteme für die beiden folgenden Kapitel.

5.1. Parameterstudien an den eingesetzten Ionenquellen

Für die Untersuchungen an den drei in Abschnitt 2.1 vorgestellten Ionenquellen wurde der in Abschnitt 4.1 beschriebene Gegenfeldanalysatoraufbau eingesetzt. Eine Übersicht zum Funktionsprinzip der drei Ionenquellen und zu den verwendeten Arbeitsgasen wird in Tabelle 5.1 gegeben.

Quellentyp	Hersteller	Funktionsprinzip	Arbeitsgas(e)
16cm RF	Veeco Instruments	HF induktiv (13,6 MHz)	Ar (14sccm) oder Xe (10sccm)
RIM10	JLU Giessen	HF induktiv (13,6 MHz)	Ar (12sccm)
COPRA DN160	CCR Technology	ECWR (13,6 MHz)	Ar (20sccm)

Tabelle 5.1.: Übersicht zu den eingesetzten Ionenquellen.

Bei der Durchführung von Parameterstudien an Ionenquellen mit 3-Gitter-Extraktionssystemen können nicht alle Parameter, wie zum Beispiel die Gitterspannungen, unabhängig voneinander eingestellt werden. Ein ungünstig gewähltes Verhältnis zwischen der Screen- und der Accelerator-Spannung führt zu einem erhöhten Fehlerstrom am Accelerator-Gitter, welcher mit einer stärkeren Abnutzung des Gittersystems einhergeht. Aus diesem Grund wurden für die 16cm RF Ionenquelle die Gitterspannungen immer so gewählt, dass das Verhältnis zwischen dem Strahlstrom I_S und dem Fehlerstrom I_A etwa 1% betrug. Selbst bei sehr geringen Fehlerströmen ist ein Gittersystem als Verschleißteil zu betrachten, dessen Löcher sich in Abhängigkeit von den Betriebsstunden aufweiten. Das dabei abgesputterte Gittermaterial kann mittels Elementanalyse als Kontamination in den hergestellten Dünnschichten nachgewiesen werden. Die drei in der hauptsächlich verwendeten

16cm RF Ionenquelle verbauten Gitter sind aus Molybdän gefertigt, welches nach dem Absputtern mit dem eingelassenen Sauerstoff reagieren kann und als Molybdänoxid in einer aufwachsenden Schicht eingebaut wird. Da die UV-Absorptionskante von Molybdänoxid bei einem E_{Tauc} Wert von etwa 2,85eV liegt [Man02], hat diese zu minimierende Verunreinigung einen nicht vernachlässigbaren Einfluss auf die optischen Eigenschaften der hergestellten Schichtsysteme für den UV-Wellenlängenbereich.

Die erste hier im Detail untersuchte Ionenquelleneigenschaft ist die Ionenenergieverteilung in der Targetebene. Diese wurde für die 16cm RF und die RIM10 unter Variation der Screen-Spannung U_S mit einem statt der Targets in der Targetebene mittig vor der jeweiligen Ionenquelle positionierten Gegenfeldanalysator aufgenommen. In Abbildung 5.1 werden Detailscans zur Ionenenergieverteilung der 16cm RF Ionenquelle für neun verschiedene Screen-Spannungen dargestellt. Zur Auswahl des Messbereiches für einen Detailscan und um auszuschließen, dass weitere Peaks im Energiespektrum vorhanden sind, wurde vorab jeweils ein Übersichtsscan für den gesamten Einstellbereich der retardierenden Spannung U_{ret} von 0V bis 1100V aufgenommen. Der Abstand zwischen dem Decelerator-Gitter der 16cm RF Ionenquelle und der Aperturblende des Gegenfeldanalysators betrug bei dieser Messreihe 30cm.

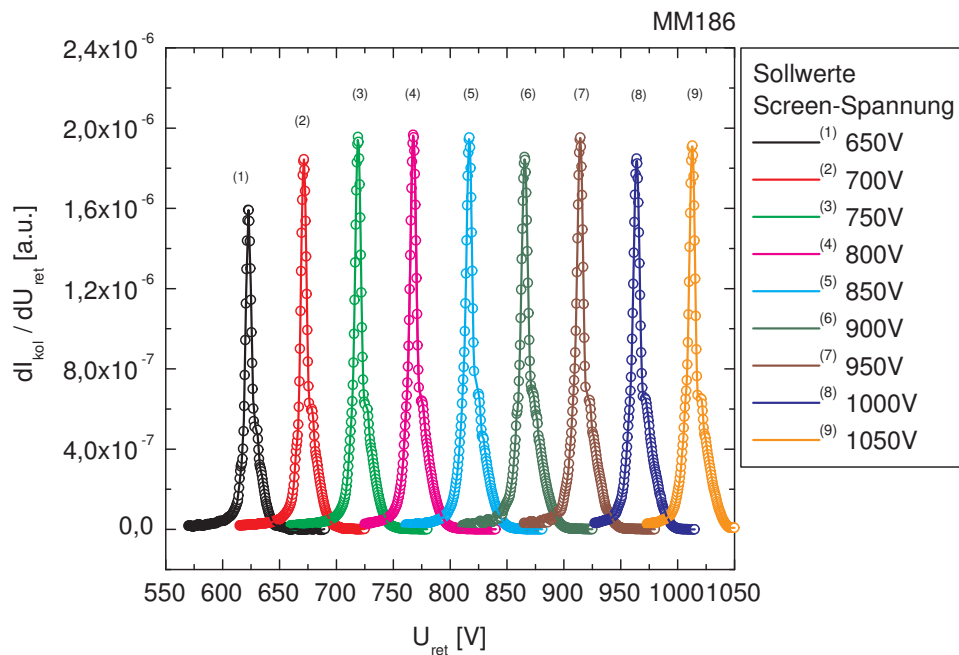


Abbildung 5.1.: Ionenenergieverteilungen für die hauptsächlich verwendete 16cm RF Ionenquelle aufgenommen mit einem Gegenfeldanalysator in der Targetebene für verschiedene Screen-Spannungswerte.

Die Messreihe an der RIM10 Ionenquelle wurde mit dem gleichen Messequipment, jedoch bei einem etwas kleineren Abstand von 27cm durchgeführt. In Abbildung 5.2 werden Detailscans der Ionenenergieverteilung für vier verschiedene Screen-Spannungen dargestellt.

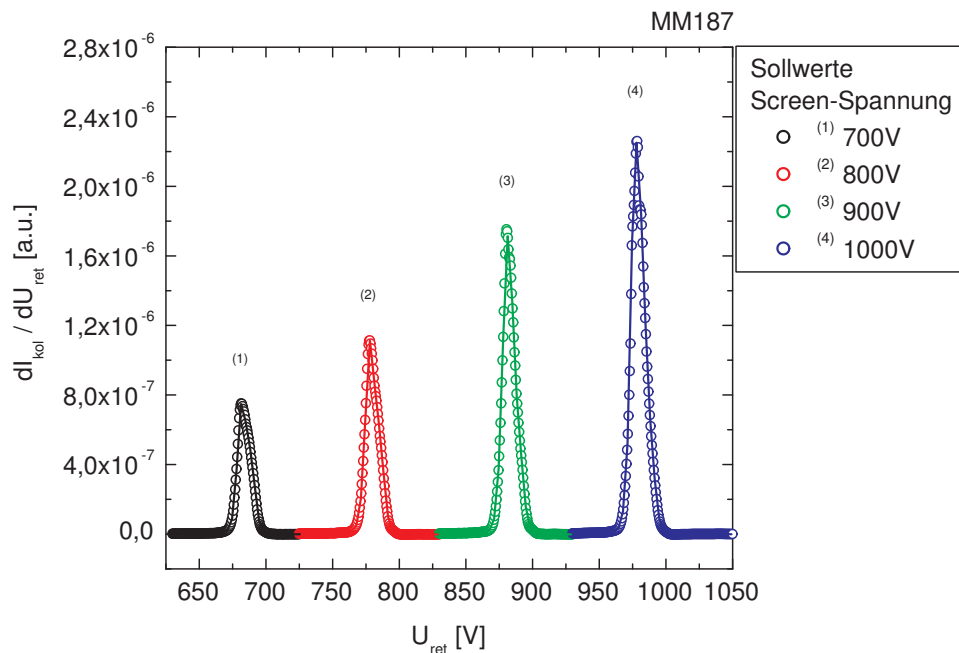


Abbildung 5.2.: Ionenenergieverteilungen für eine RIM10 Ionenquelle aufgenommen mit einem Gegenfeldanalysator in der Targetebene für verschiedene Screen-Spannungssollwerte.

Als Ergebnis der Untersuchungen zur Ionenenergieverteilung in der Targetebene bleibt festzuhalten, dass für die mit beiden Quellentypen extrahierten Edelgasionen eine scharf definierte und über die Screen-Spannung einstellbare Ionenenergie mit einer Halbwertsbreite von etwa 10eV nachgewiesen werden konnte. Im Vergleich zu den an der 16cm RF Ionenquelle aufgenommenen Messdaten nimmt die Peakhöhe der für die RIM10 ermittelten Ionenenergieverteilungen hin zu niedrigeren Screen-Spannungen ab. Die Hauptursache dafür liegt in den unterschiedlichen Betriebsmodi, die während der Messdatenaufnahme ausgewählt wurden. Die RIM10 wurde in „constant power mode“ betrieben, in welchem die HF-Leistung, aus der sich der Strahlstrom bei konstantem Gasfluss ergibt, fest eingestellt wird. Die 16cm RF hingegen bietet mit dem RF-2001 Controller [Vee05] die Möglichkeit, im „constant current mode“ den Strahlstrom bei konstantem Gasfluss über die HF-Leistung auf einen Sollwert zu regeln. Da der extrahierte Strahlstrom nicht unabhängig von den Gitterspannungen ist, kann der Einfluss in der Messreihe für die RIM10 beobachtet werden, wohingegen dieser in der Messreihe für die 16cm RF durch die Vorgabe eines Sollwertes für I_S kompensiert wurde. Weiterhin könnte auch eine, von der Variation der Screen-Spannung hervorgerufene, Veränderung der Ionenstromverteilung in der Targetebene den für die RIM10 beobachteten Abfall der Peakhöhe verursachen. Da die Messreihen zur Ionenenergieverteilung der 16cm RF und der RIM10 Ionenquelle nur mit einem Gegenfeldanalysator in der Mitte des Ionenstrahls aufgenommen wurden, kann diese Annahme hier nicht experimentell bestätigt oder widerlegt werden.

Die zweite in dieser Arbeit näher betrachtete Ionenquelleneigenschaft ist die Ionenstromverteilung in der Targetebene. Diese ist besonders zur Dimensionierung der Targets wäh-

rend der Konstruktionsphase des in Abschnitt 3.1 vorgestellten 4-Zonentargettisches von entscheidender Bedeutung und wurde deshalb für die 16cm RF untersucht. Zur Ermittlung eines Strahlquerschnittes, aus welchem der Strahldurchmesser bestimmt werden kann, wurden für einen Gegenfeldanalysator mit einem Linearantrieb etwa dreißig Messpositionen auf der horizontalen Achse durch den Ionenstrahl angefahren. Aus dem am Kollektor gemessenen Strom I_{kol} wurde der in (4.1) definierte Gesamtstrom $I_{pos, ges}$ für die jeweilige horizontale Position berechnet. Unter Berücksichtigung der effektiven Apertur A_{eff} des Gegenfeldanalysators, die sich aus dem Produkt der Blendenöffnung und dem Transmissionsvermögen der beiden Gitter ergibt, kann unter der Annahme, dass die Ionen hauptsächlich einfach ionisiert sind, aus dem Gesamtstrom die Anzahl der Ionen pro Fläche und Zeit wie folgt abgeschätzt werden.

$$\text{Anzahl Ionen pro Fläche und Zeit} = \frac{I_{pos, ges}}{e A_{eff}} \quad (5.1)$$

In (5.1) entspricht e der Elementarladung. Der ermittelte Strahlquerschnitt für die 16cm RF Ionenquelle wird in Abbildung 5.3 als relativer Vergleich des berechneten Gesamtstroms und als daraus abgeschätzte Anzahl der Ionen pro mm^2 und Sekunde über der Position in horizontaler Richtung (x-Achse) dargestellt.

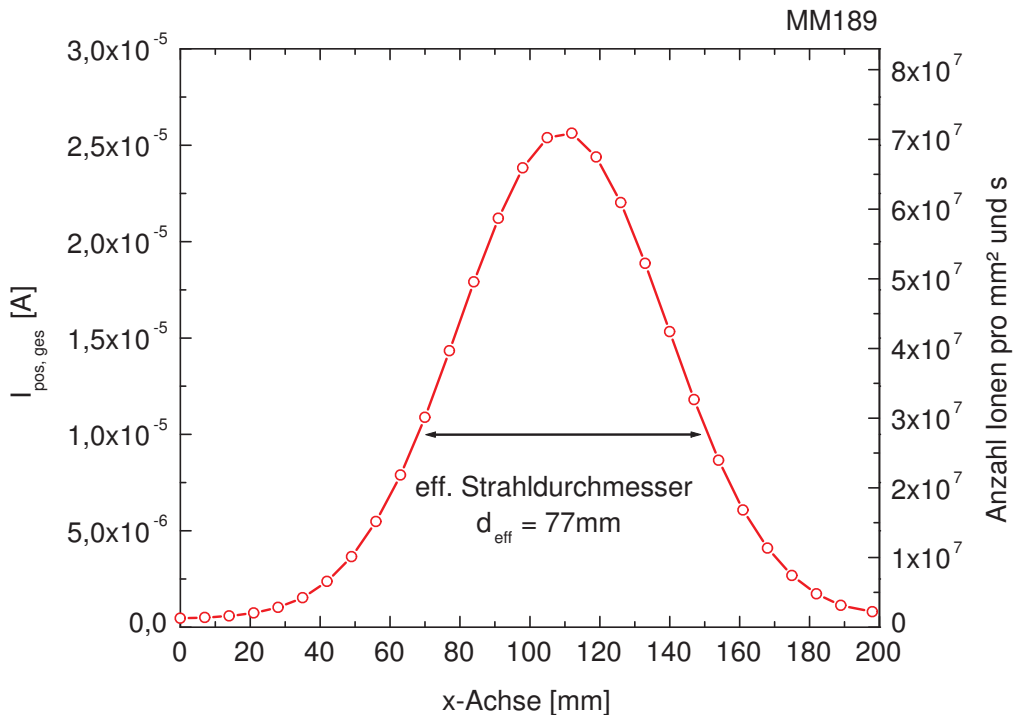


Abbildung 5.3.: Strahlquerschnitt für die hauptsächlich verwendete 16cm RF Ionenquelle aufgenommen mit einem Gegenfeldanalysator in der Targetebene.

Der aus dem Strahlquerschnitt errechnete effektive Strahldurchmesser d_{eff} von 77mm zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem nach einigen Beschichtungschargen auf einem neuen Al-Target vom Ionenstrahl erzeugten Erosionsfleck. Dieser ist zur Veranschaulichung mit der entsprechenden horizontalen Koordinatenachse (x-Achse) wie im Graphen zum Strahlquerschnitt in Abbildung 5.4 dargestellt.

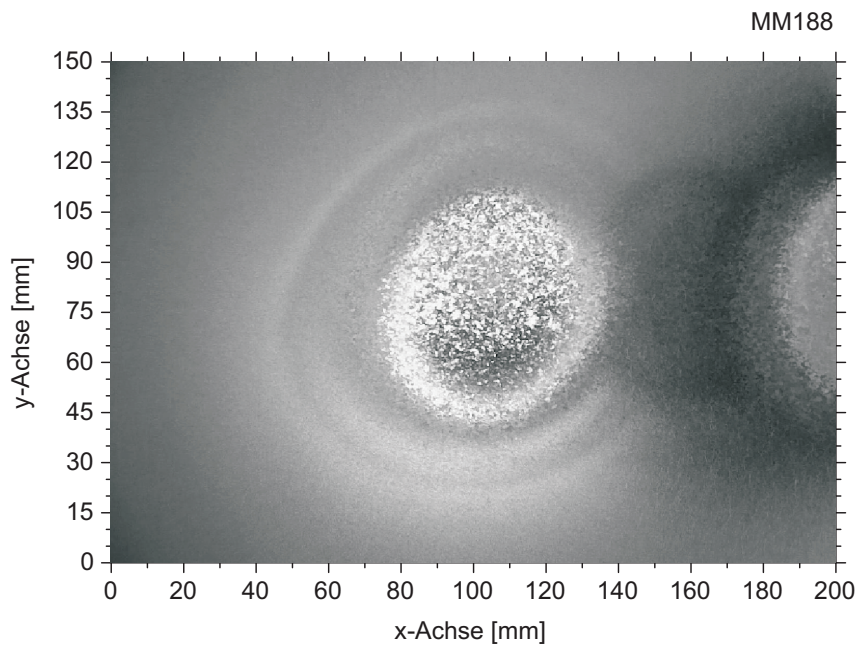


Abbildung 5.4.: Erosionsfleck auf einem Al-Target erzeugt vom Ionenstrahl der 16cm RF Ionenquelle nach einigen Beschichtungschargen.

Die COPRA DN160 Ionenquelle wurde bei den in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten ausschließlich zur Vorbehandlung der Substrate vor der Beschichtung eingesetzt. Für diese Anwendung sind moderate Ionenenergien zu bevorzugen, um die Rauheit der Substratoberflächen nicht zu verändern. Aufgrund des Verwendungszwecks und der damit einhergehenden Einbauposition der COPRA DN160 wurden alle Messreihen für die Substratebene durchgeführt.

Die Ionenenergieverteilung der COPRA DN160 (mit geerdetem Wolfram-Netz) zeigt eine Doppelpeakstruktur [Var03], wobei der hochenergetische Peak über den sogenannten Energietrimmer, der den kapazitiv eingekoppelten HF-Anteil festlegt, manuell verschoben werden kann. Da die Ionenenergieverteilung auch abhängig vom Prozessgasdruck ist, wurde diese zur Auswahl eines geeigneten Quellenparametersatzes unter Variation des Argon Gasflusses, der HF-Leistung und der Energietrimmerposition mit einem Gegenfeldanalysator untersucht. Für den zur Vorbehandlung der Substrate ausgewählten Parametersatz ist anschließend die Langzeitstabilität der COPRA DN160 Ionenquelle für eine Vorbehandlungszeit von dreißig Minuten getestet worden. In Abbildung 5.5 werden die bei diesem Stabilitätstest aufgenommenen Ionenenergieverteilungen präsentiert. Mit dieser Messreihe kann für die niederenergetischen Ionen eine Energie von etwa 20eV und für die hochenergetischen Ionen eine Energie um 150eV belegt werden. Weiterhin konnte eine hinreichende Langzeitstabilität für die gewählten Quellenparameter nachgewiesen werden.

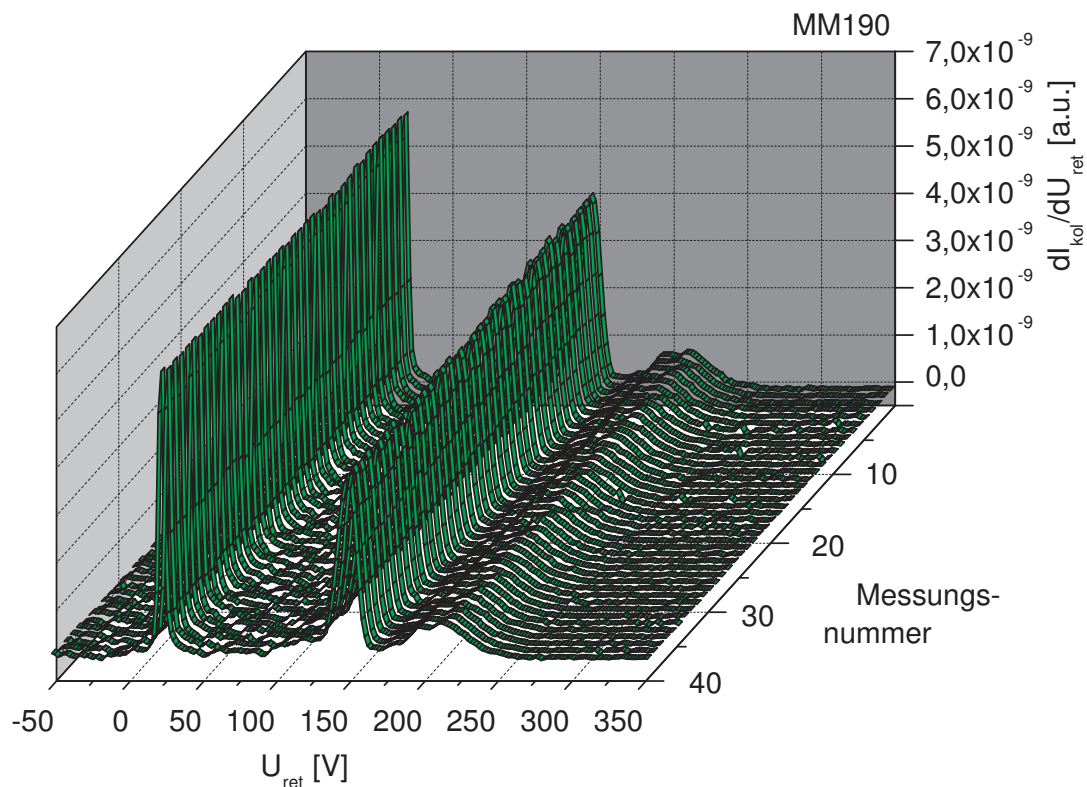


Abbildung 5.5.: Ionenenergieverteilungen für die COPRA DN160 Ionenquelle aufgenommen mit einem Gegenfeldanalysator in der Substratebene (Messzeit insg. 30min).

Die Ionenstromverteilung in der Substratebene stellt bei ionengestützten Beschichtungsverfahren eine wichtige Quelleneigenschaft dar, denn nur durch eine ausgewogene Stützwirkung können homogene optische Konstanten über eine rotierende Palette beziehungsweise Kugelkalotte erzielt werden. Für die Vorbehandlung von Substraten ist eine homogene Ionenstromverteilung über die Palette ebenfalls wünschenswert, um eine gleichmäßige Reinigung und Aktivierung der Substratoberflächen zu erreichen. Zur Überprüfung der Ionenstromverteilung der COPRA DN160 für den ausgewählten Parametersatz sind Messungen mit einem Gegenfeldanalysator nacheinander an acht Positionen in der Substratebene durchgeführt worden. Für die Berechnung des in (4.1) definierten Gesamtstroms $I_{pos, ges}$ wurden die Integrationsgrenzen so gewählt, dass die niederenergetischen und die hochenergetischen Ionen berücksichtigt werden. In Abbildung 5.6 ist der errechnete Gesamtstrom in einem 2D-Konturgraphen dargestellt, wobei die schwarzen Quadrate den Messpositionen entsprechen. Der gestrichelte rote Kreis beschreibt die Rotationsbewegung des Mittelpunktes der Substrate während eines Beschichtungsprozesses für den hauptsächlich verwendeten Ring auf der Palette. Als Ergebnis dieser Messreihe zur Ionenstromverteilung kann für den ermittelten Gesamtstrom auf der dargestellten Substratkreisbahn ein Bereich von $8,5 \times 10^{-8} A$ bis $1,4 \times 10^{-7} A$ angegeben werden.

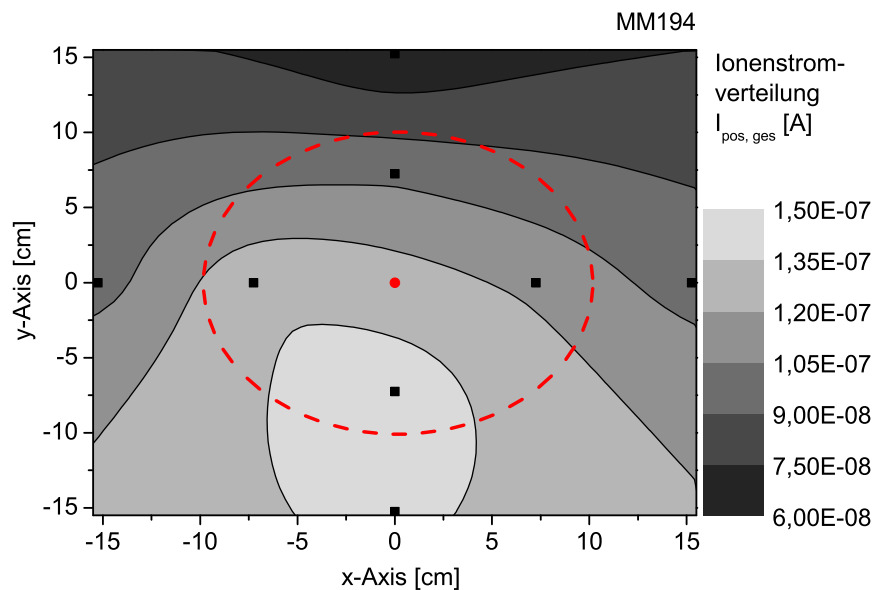


Abbildung 5.6.: Ionenstromverteilung für die COPRA DN160 Ionenquelle aufgenommen mit einem Gegenfeldanalysator in der Substratebene.

5.2. Verteilungsanalysen zum Ko-Sputtern von mehreren Materialien

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Verteilungsuntersuchungen für die Substratebene wurden zur Qualifizierung des 4-Zonentargettischaufbaus durchgeführt [Men11]. Für das simultan auf den beiden Seiten eines Zonentargetübergangs abgesputterte Material kann aufgrund der materialabhängigen Energie- und Austrittswinkelverteilungen keine homogene Durchmischung in der Substratebene erwartet werden [Beh07]. Um trotzdem eine hinreichende Schichthomogenität senkrecht und parallel zur Wachstumsrichtung zu erreichen, werden die zu beschichtenden Substrate üblicherweise im Materialstrom bewegt. Zur Festlegung der Drehachse für die Palette und um eine sinnvolle Rotationsgeschwindigkeit zu definieren, wurde ein Substrathalter mit mehr als 30 Positionen fest in der Substratebene montiert, und die statische Verteilung der Beschichtungsrate, des Brechungsindex und der atomaren Zusammensetzung wurde aufgenommen. Dazu sind für den zentral im Ionenstrahl positionierten horizontalen Zonentargetübergang mit der Targetmaterialkombination HfO_2/SiO sowie für den vertikalen Zonentargetübergang mit der Targetmaterialkombination HfO_2/Al jeweils zwei Einzelschichten abgeschieden worden. Für die erste Einzelschicht wurde der Substrathalter mit Suprasil 2 Substraten zur Bestimmung der Schichtdicken und der Brechungsindizes bestückt, wohingegen er für die zweite Einzelschicht mit Molybdän Plättchen für die Elementanalyse belegt wurde. Die Beschichtungszeit betrug für alle vier Chargen jeweils zwei Stunden. In Abbildung 5.7 werden die aus den ermittelten Schichtdicken berechneten Verteilungen der Beschichtungsrate für beide Zonentargetübergänge als 2D-Konturgraphen dargestellt.

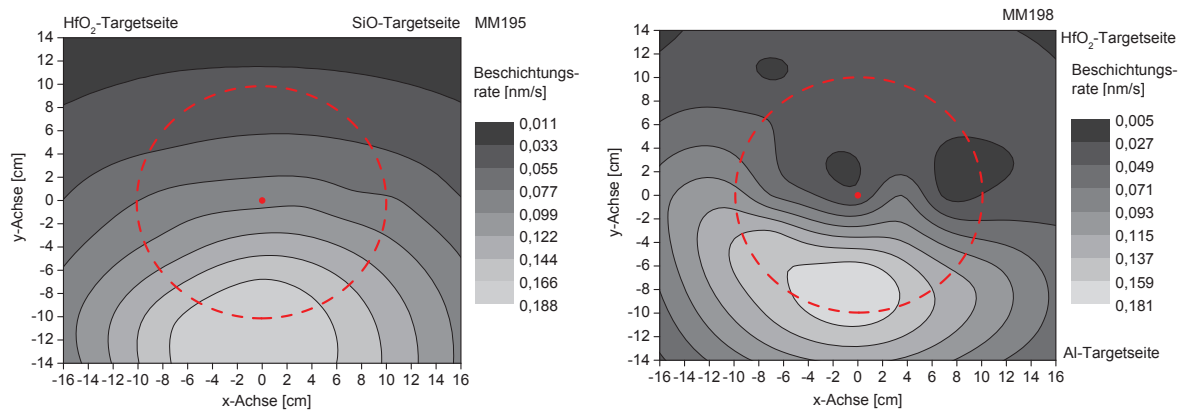


Abbildung 5.7.: Verteilung der Beschichtungsrate in der Substratebene für einen horizontal angeordneten HfO₂/SiO Zonentargetübergang (MM195) und für einen vertikal angeordneten HfO₂/Al Zonentargetübergang (MM198).

Im Vergleich fällt die Beschichtungsrate in der Substratebene für den vertikalen Zonentargetübergang schneller vom Maximum aus ab als für den horizontalen Übergang. Der gestrichelte rote Kreis beschreibt in den Graphen MM195 bis MM200 die Kreisbewegung des Mittelpunktes der Substrate um die anhand der beiden Verteilungen zur Beschichtungsrate festgelegte Drehachse für den hauptsächlich belegten Ring auf der Palette. Als Ergebnis kann für die Beschichtungsrate auf der Substratkreisbahn ein Bereich von 0,18nm/s bis 0,04nm/s für den horizontalen und ein Bereich von 0,18nm/s bis 0,02nm/s für den vertikalen Zonentargetübergang angegeben werden. Da aus den Verteilungen der Beschichtungsrate keine Aussage zur Durchmischung der beiden Materialien abgeleitet werden kann, sind in Abbildung 5.8 die Verteilungen zum Brechungsindex bei einer Wellenlänge von 600nm für beide Zonentargetübergänge dargestellt.

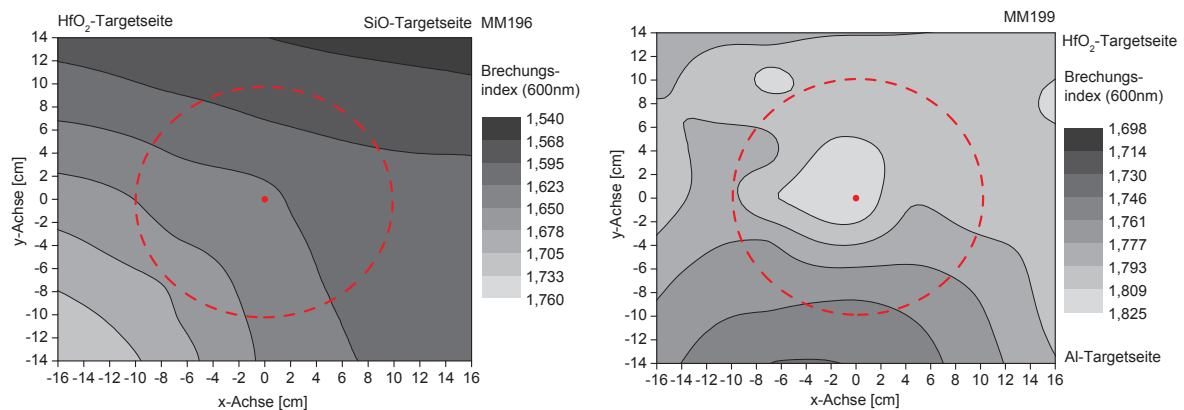


Abbildung 5.8.: Verteilung des Brechungsindex bei einer Wellenlänge von 600nm in der Substratebene für einen horizontal angeordneten HfO₂/SiO Zonentargetübergang (MM196) und für einen vertikal angeordneten HfO₂/Al Zonentargetübergang (MM199).

Der Verlauf des Brechungsindex bei 600nm auf der Substratkreisbahn liegt für den horizontalen Zonentargetübergang bei 19% des Brechungsindexkontrastes von HfO_2 und SiO_2 ($\Delta n = 0,573$) und für den vertikalen Übergang bei 17% des Brechungsindexkontrastes von HfO_2 und Al_2O_3 ($\Delta n = 0,409$). Um diese Aussage zur Durchmischung der beiden Materialien durch Untersuchungen zur atomaren Zusammensetzung zu belegen, wurden die beschichteten Molybdän Plättchen mittels EDX analysiert. In Abbildung 5.9 werden die Verteilungen des Hf Anteils am Hf+Si Gehalt beziehungsweise am Hf+Al Gehalt präsentiert.

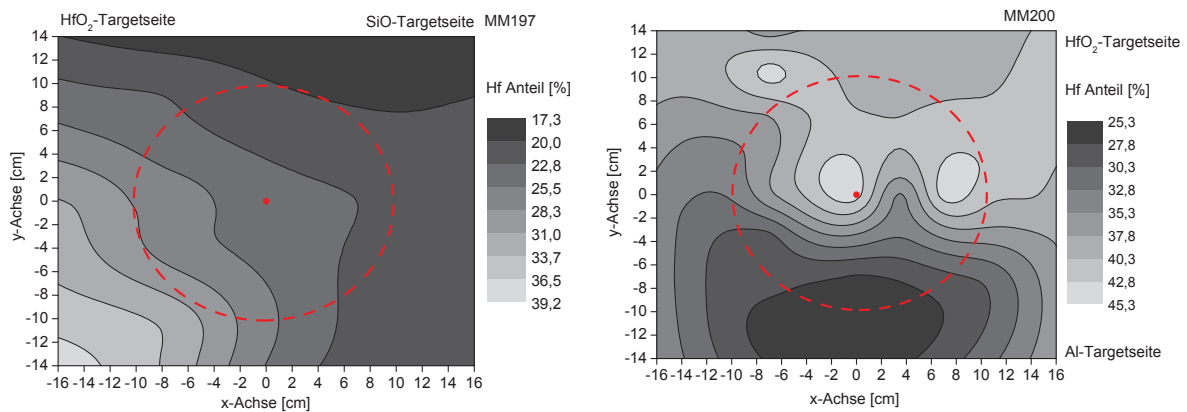


Abbildung 5.9.: Verteilung des Hf Anteils in der Substratebene für einen horizontal angeordneten HfO_2/SiO Zonentargetübergang (MM197) und für einen vertikal angeordneten HfO_2/Al Zonentargetübergang (MM200).

Der Verlauf des Hf Anteils am Hf+Si Gehalt beträgt 11% auf der Substratkreisbahn, wohingegen der Verlauf des Hf Anteils am Hf+Al Gehalt bei 17% liegt. Die ermittelten Brechungsindexverläufe sowie der Verlauf des Hf Anteils für die jeweilige Materialkombination zeigen, dass die Durchmischung der beiden Materialien für den hier untersuchten Ko-Sputterprozess hauptsächlich auf atomarer Ebene in der Sputterkeule erfolgt. Jedoch ist der Beitrag der Substratrotation zur zusätzlichen Durchmischung der ermittelten Verläufe nicht zu vernachlässigen. Um eine möglichst homogene Schichtzusammensetzung zu realisieren, wurde das Verhältnis zwischen der Drehzahl der Palette ($1s^{-1}$) und der mittleren Beschichtungsrate ($0,1\text{nm/s}$) so gewählt, dass etwa eine Monolage Beschichtungsmaterial pro Palettenumdrehung auf den Substraten abgeschieden wird.

5.3. Schichtdickenhomogenität von Mischmaterialschichten

Nachdem im vorherigen Abschnitt die Verteilung des Beschichtungsmaterials in der Substratebene untersucht wurde, soll in diesem Abschnitt der radiale Schichtdickenverlauf auf der rotierenden Palette und auf einzelnen Substraten näher betrachtet werden. Die Optimierung der Schichtdickenhomogenität auf einer rotierenden Palette oder Kalotte kann mit verschiedenen Ansätzen, wie zum Beispiel durch den Einsatz einer Verteilungsblende oder über die Positionierung der Drehachse relativ zum Target, realisiert werden. Um den radialen Schichtdickenverlauf aufzunehmen, wurde die Palette mit zwei Objektträgern entlang des Radius belegt. Diese sind, nachdem eine Einzelschicht des zu untersuchenden Schichtmaterials aufgebracht wurde, mittels Spektralphotometrie bei einer Schritt-

weite von 2mm in Transmission vermessen worden. Anschließend wurden aus den etwa 70 Messkurven die entsprechenden Schichtdicken mit der SPEKTRUM Design Software [Die12] berechnet. Der radiale Schichtdickenverlauf wird hier als Verhältnis der jeweiligen Schichtdicke zur für den Mittelpunkt ermittelten Schichtdicke über dem Palettenradius dargestellt. Zur Veranschaulichung wird in Abbildung 5.10 der radiale Schichtdickenverlauf für drei Positionen der Palettendrehachse relativ zum HfO_2 -Target entlang der Ausbreitungsrichtung des Ionenstrahls verglichen.

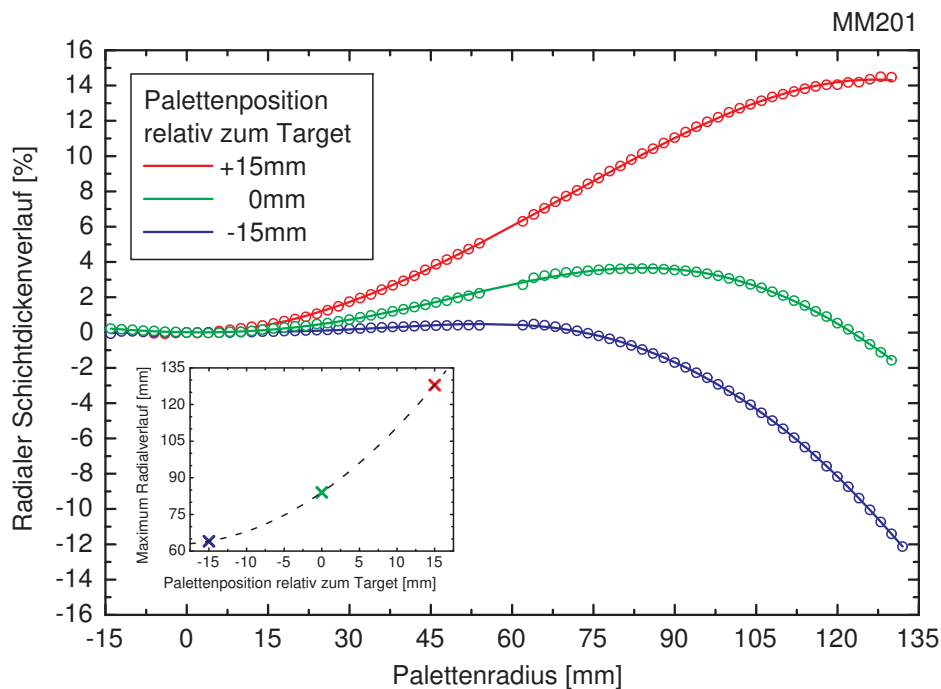


Abbildung 5.10.: Radialer Schichtdickenverlauf als Funktion des Palettenradius für drei Palettenpositionen in der Substratebene.

Die deutliche Abweichung zwischen den drei Schichtdickenverläufen zeigt, dass Änderungen der Palettenposition, relativ zum Target von wenigen Millimetern bereits eine starke Auswirkung auf den radialen Schichtdickenverlauf haben. In der eingesetzten Grafik wird die Lage des Maximums der radialen Schichtdickenverläufe auf dem Palettenradius als Funktion der Palettenposition relativ zum HfO_2 -Target dargestellt. Um für Schichtsysteme eine hinreichende Schichtdickenhomogenität über die Palette ohne den Einsatz von Verteilungsblenden zu erreichen, sollten für alle verwendeten Schichtmaterialien die radialen Schichtdickenverläufe möglichst glatt innerhalb weniger Prozent eingestellt werden, so dass deren Maxima im Idealfall nahe beieinander liegen.

Zur Untersuchung des radialen Schichtdickenverlaufes in Abhängigkeit der Zonentargetposition, beziehungsweise der daraus resultierenden Schichtzusammensetzung, wurden bei der Herstellung der in Abschnitt 6.7 im Detail vorgestellten $\text{Sc}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe mit jeder Charge zwei Objektträger beschichtet und anschließend ausgewertet. In Abbildung 5.11 sind die radialen Schichtdickenverläufe für sechs verschiedene Schichtzusam-

mensetzungen gezeigt. Da die Anlagengeometrie und alle Prozessparameter bis auf die Zonentargetposition während der Realisierung der betrachteten Mischschichtreihe konstant gehalten wurden, können die erkennbaren Abweichungen auf die Zonentargetposition und dementsprechend auf die Schichtzusammensetzung zurückgeführt werden.

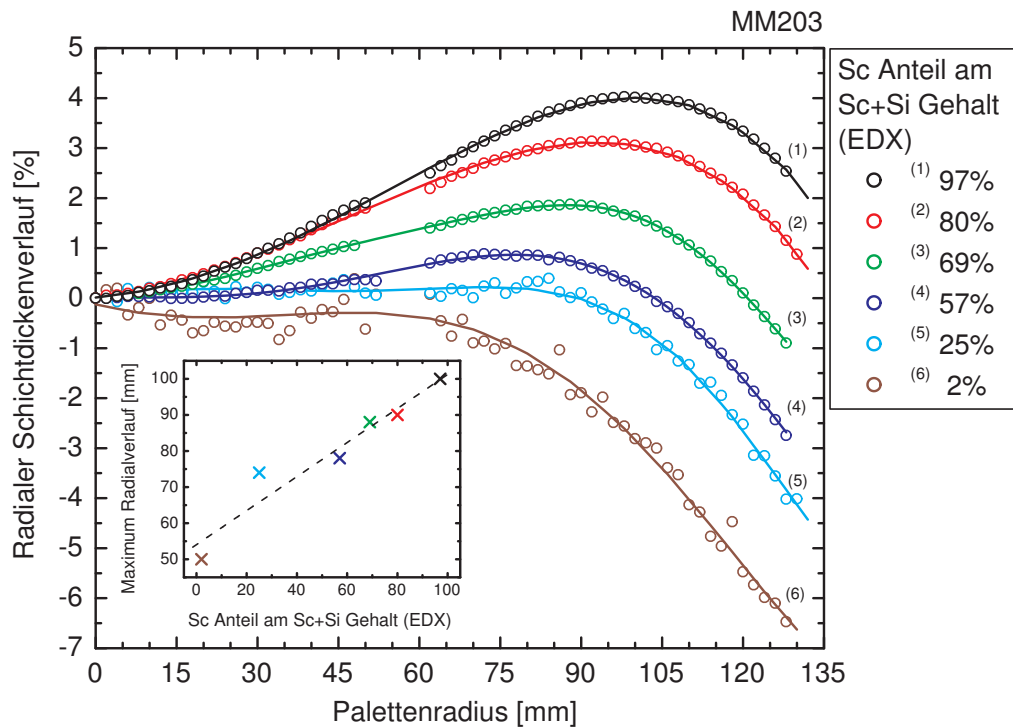


Abbildung 5.11.: Radialer Schichtdickenverlauf als Funktion des Palettenradius für sechs Chargen der $\text{Sc}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.

Die in der eingesetzten Grafik aufgetragene Lage des Maximums der radialen Schichtdickenverläufe auf dem Palettenradius verändert sich in Abhängigkeit von der Schichtzusammensetzung innerhalb der Werte für die beiden reinen Materialien Sc_2O_3 und SiO_2 . Um diesen Effekt zu kompensieren, wäre eine mit der Position des Zonentargets synchronisierte Linearbewegung der Palettendrehachse denkbar. Dieser Ansatz konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit jedoch nicht umgesetzt werden, so dass die für ein Mischmaterialschichtsystem eingestellte Schichtdickenhomogenität immer einen Kompromiss zwischen den idealen Schichtdickenverläufen für die verwendeten hoch- und niedrigbrechenden Materialien darstellt.

Um Zahlenwerte zur erreichten Schichtdickenhomogenität auf den verwendeten Suprasil 2 Substraten für die verschiedenen in Kapitel 6 vorgestellten Mischschichtreihen zu bestimmen, wurden an einem Substrat etwa 20 Transmissionskurven senkrecht zur Rotationsrichtung bei einer Schrittweite von 1mm aufgenommen. In Abbildung 5.12 sind exemplarisch die für die HfO_2+ , $+\text{Al}_2\text{O}_3+$, $+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe (siehe Abschnitt 6.6) ermittelten Schichtdickenverläufe als Funktion des Substratradius dargestellt.

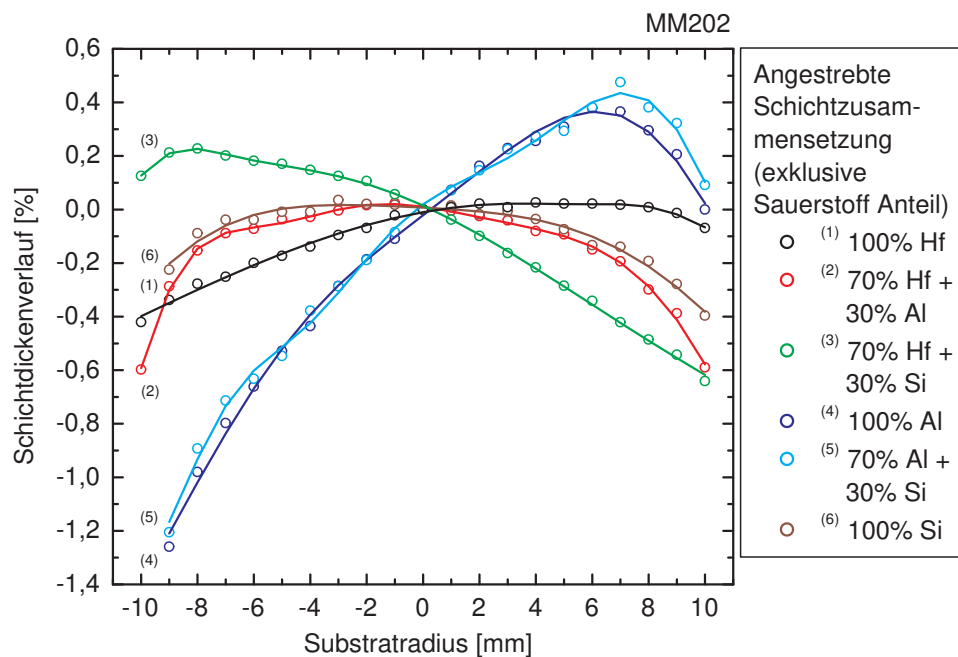


Abbildung 5.12.: Schichtdickenverläufe senkrecht zur Rotationsrichtung als Funktion des Substratradius für die HfO_2 +, $+\text{Al}_2\text{O}_3$ +, $+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.

Die für diese Mischschichtreihe erzielte Schichtdickenhomogenität über den Substratdurchmesser variiert zwischen 0,43% für die reine HfO_2 Schicht und 1,68% für die Al_2O_3 + SiO_2 Mischschicht.

5.4. In- und Ex-situ-Temperexperimente

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse von Temperexperimenten für die Materialkombination $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ vorgestellt [Men12b]. Die Substrattemperatur und der Sauerstoffpartialdruck sind unabhängig vom betrachteten Beschichtungsverfahren, zwei entscheidende Prozessparameter im Hinblick auf die Realisierung von amorphen und verlustarmen HfO_2 Dünnschichten [Jia11], [Mar07]. Für bei Substrattemperaturen um 100°C gesputterte HfO_2 Einzelschichten besteht die Möglichkeit, die Absorptionsverluste sowie die Schichtspannungen durch einen Ex-situ-Tempersschritt zu reduzieren [Zha09], [Men15]. Ein im Anschluss an den Beschichtungsprozess durchgeführter Tempersschritt kann jedoch in Abhängigkeit von der gewählten Temperaturkurve auch die idealerweise amorphe Mikrostruktur einer HfO_2 Dünnschicht verändern [He,05], [Mod06]. Mit dem Ziel mögliche Phasenübergänge in der Mikrostruktur von HfO_2 und SiO_2 Einzelschichten sowie von einer HfO_2 + SiO_2 Mischschicht zu untersuchen, wurden für die drei Materialien jeweils zwei Beschichtungen bei einem konstanten Sauerstofffluss von 15sccm und Substrattemperaturen von 50°C beziehungsweise 200°C durchgeführt. Zur Realisierung einer Substrattemperatur von 200°C wurde die in Abbildung 3.2 dargestellte Substratheizung aus zwei Keramik-Heizelementen mit einer Leistung von je 300W entworfen und aufgebaut. Die Messung

der Substrattemperatur während des Beschichtungsprozesses konnte mit auf den Substratrand geklebten Temperaturmessstreifen realisiert werden. Die auf Suprasil 2 Substraten aufgetragenen Schichten wurden anschließend einem von fünf unterschiedlichen Ex-situ-Tempersritten unterzogen. Dafür sind ein Heraeus M 110 Muffelofen und ein Heraeus T 6060 Wärmeschrank eingesetzt worden. Die eingestellten Temperaturkurven wurden zur Kontrolle mit einem Typ K Thermoelement bei einem Messintervall von zehn Sekunden aufgenommen. Abbildung 5.13 zeigt die gemessenen Temperaturkurven für die fünf verschiedenen Ex-situ-Tempersritte.

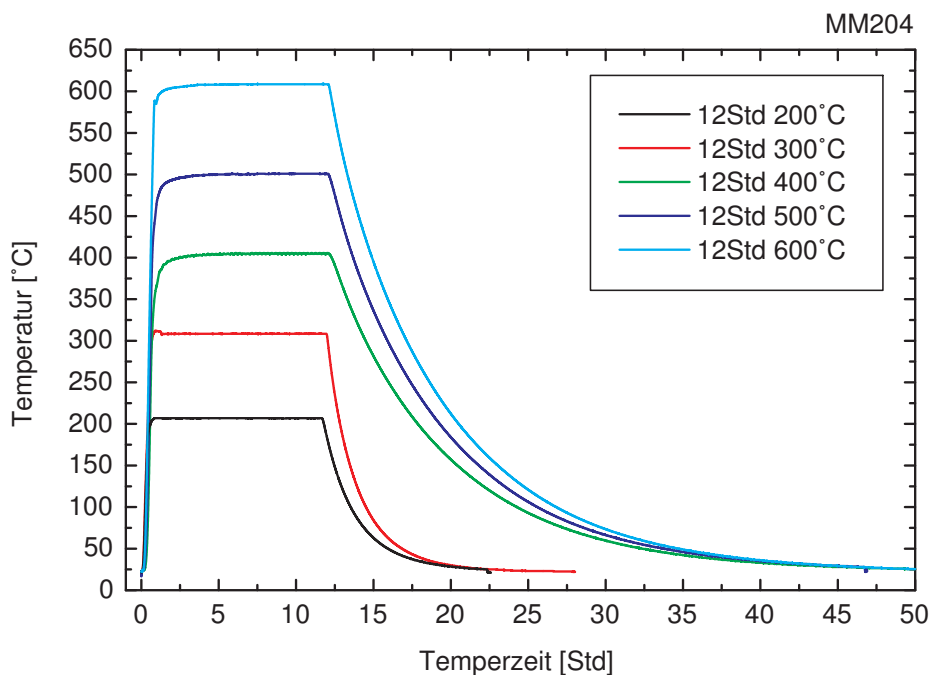


Abbildung 5.13.: Temperaturkurven für die verschiedenen Ex-situ-Tempersritte.

Um alle Kombinationen aus den drei Beschichtungsmaterialien, den zwei Substrattemperaturen und den fünf Ex-situ-Tempersritten abzudecken, ist ein 33 Proben umfassender Probensatz erstellt worden. Dieser wurde mittels Spektralphotometrie in Transmission und Reflexion vermessen, um die optischen Konstanten unter Anwendung von (2.27) mit der SPEKTRUM Design Software [Die12] zu bestimmen. In Abbildung 5.14 sind die Brechungsindizes bei einer Wellenlänge von 355nm für alle Proben über der Maximaltemperatur des jeweiligen Temperschnittes aufgetragen. Der Vergleich der Datenpunkte eines Materials für die beiden verschiedenen Substrattemperaturen zeigt, dass die bei 200°C hergestellten Beschichtungen einen von 0,5% (SiO_2) bis 2% (HfO_2) höheren Brechungsindex bei 355nm aufweisen als die bei 50°C gesputterten Dünnschichten. Weiterhin ist bei jedem Material eine Abnahme der Brechungsindizes bei 355nm um etwa 1% hin zu höheren Maximaltemperaturen zu verzeichnen.

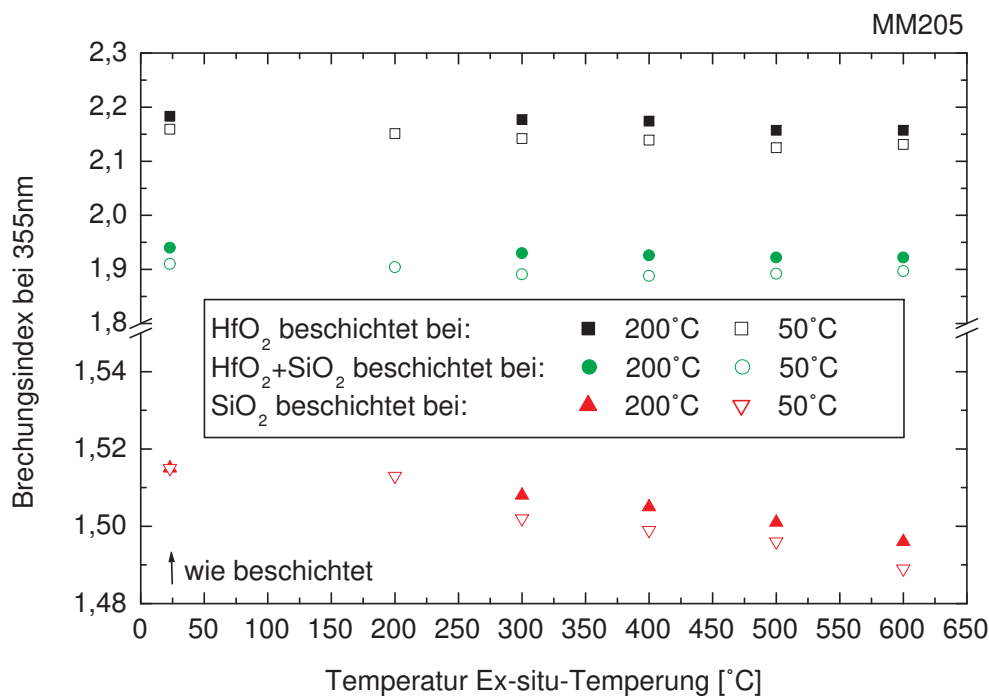


Abbildung 5.14.: Brechungsindizes bei 355nm als Funktion der Maximaltemperatur verschiedener Ex-situ-Temperschnitte für HfO₂, HfO₂+SiO₂, und SiO₂ Einzelschichten, hergestellt bei einer Substrattemperatur von 50°C oder 200°C.

Eine Reduzierung der Extinktionskoeffizienten bei 355nm konnte aus den mittels Spektralphotometrie aufgenommenen Messdaten nur für die HfO₂ Beschichtungen eindeutig nachgewiesen werden. Dabei wurden die kleinsten Extinktionskoeffizienten um 7×10^{-4} für den Temperschnitt mit der Maximaltemperatur von 400°C bestimmt. Oberhalb dieser Maximaltemperatur steigen die für beide Substrattemperaturen ermittelten optischen Verluste wieder an.

Zur Analyse der Mikrostruktur des Probensatzes wurden GIXRD-Messungen mit dem in Abschnitt 4.2 beschriebenen Messinstrument durchgeführt. In Abbildung 5.15 sind die an den bei 200°C beziehungsweise bei 50°C beschichteten HfO₂ Einzelschichten aufgenommenen Diffraktogramme in zwei Wasserfalldiagrammen gegenübergestellt. Für beide HfO₂ Beschichtungen wird ein Phasenübergang in der Mikrostruktur in Abhängigkeit von den durchgeführten Ex-situ-Temperschnitten beobachtet. Jedoch kann für die bei 50°C gesputterten HfO₂ Einzelschichten ein Übergang von amorph zu monoklin zwischen den beiden Maximaltemperaturen von 400°C und 500°C festgestellt werden, wohingegen sich der Übergang von nahezu amorph zu monoklin für die bei 200°C hergestellten HfO₂ Einzelschichten von der ungetemperten bis hin zu der bei einer Maximaltemperatur von 500°C getemperten Probe erstreckt. Dieses Ergebnis belegt, dass bei reinen HfO₂ Schichten, in Abhängigkeit vom zusätzlichen Energieeintrag durch die gewählte Substrattemperatur, bereits während des Beschichtungsprozesses teilweise kristallines Wachstum auftreten kann.

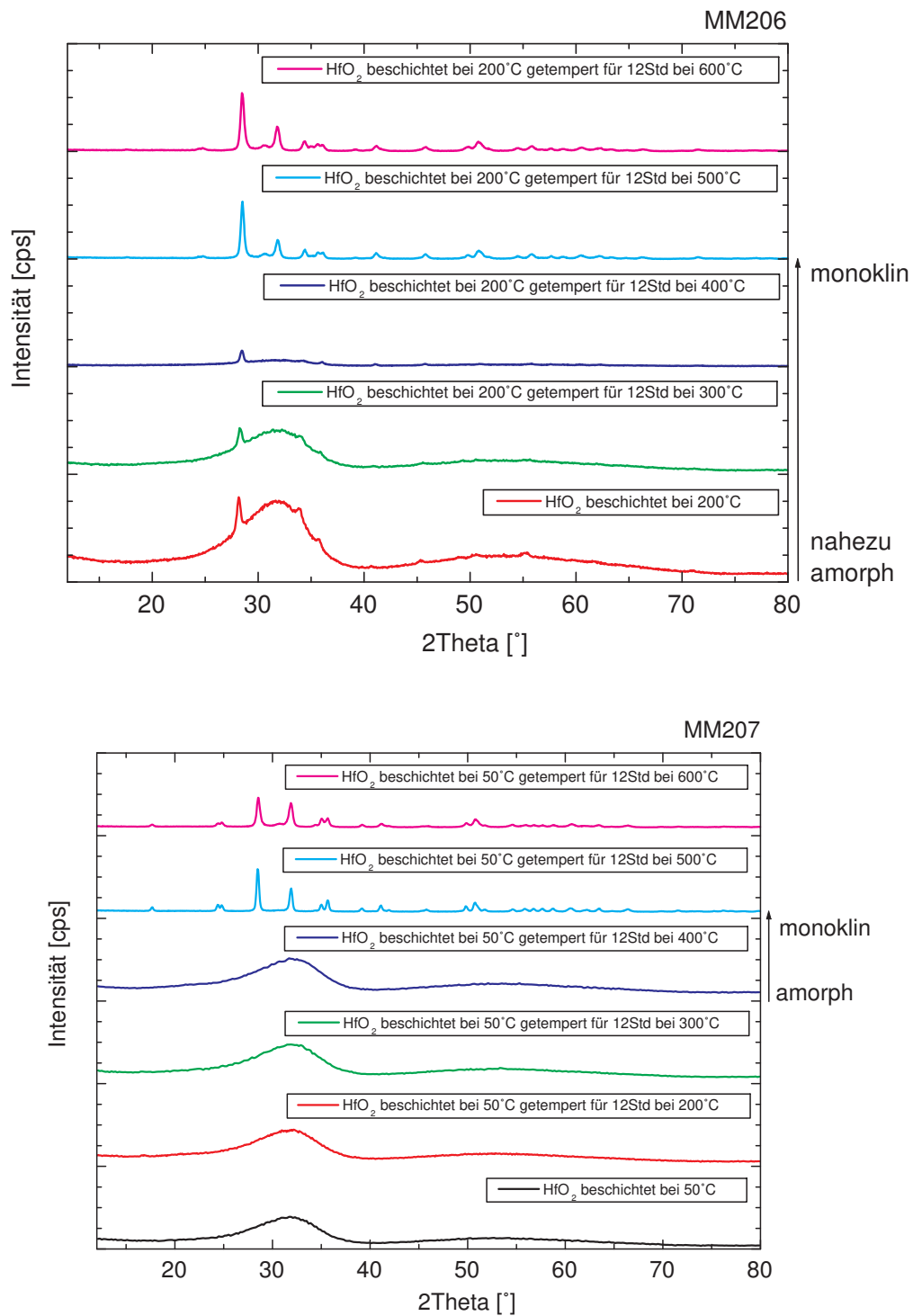


Abbildung 5.15.: Diffraktogramme für bei 200°C (MM206) und bei 50°C (MM207) beschichtete HfO₂ Einzelschichten, aufgenommen nach den verschiedenen Ex-situ-Tempersritten.

Zur Herstellung von amorphen HfO_2 Schichten mit geringen Absorptions- und Streuverlusten für die Experimente der nächsten beiden Kapitel wurde auf der Grundlage der vorgestellten Resultate ein „kalter“ Beschichtungsprozess bei einer Substrattemperatur von 50°C in Kombination mit einem Ex-situ-Temperschnitt mit einer Maximaltemperatur von 300°C oder 400°C ausgewählt.

Im Gegensatz zu den HfO_2 Proben zeigen die SiO_2 Schichten aufgrund der glasbildenden Eigenschaft dieses Materials [Mar05] keinen Phasenübergang in Abhängigkeit von der eingestellten Substrattemperatur oder den durchgeführten Ex-situ-Temperschnitten. In Abbildung 5.16 sind zur Vollständigkeit die Diffraktogramme der ungetemperten und der bei einer Maximaltemperatur von 600°C getemperten SiO_2 Einzelschichten gezeigt.

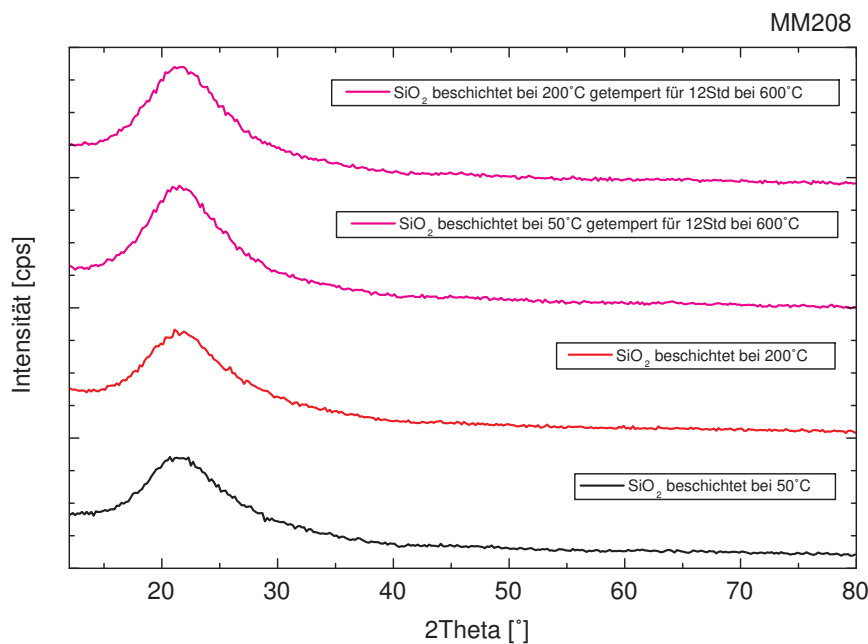


Abbildung 5.16.: Diffraktogramme für bei 50°C und 200°C beschichtete SiO_2 Einzelschichten, aufgenommen an ungetemperten und bei einer Maximaltemperatur von 600°C getemperten Proben.

Die an den reinen HfO_2 und SiO_2 Schichten gewonnenen Erkenntnisse zur Mikrostruktur eröffnen Optimierungsmöglichkeiten für die Schichtstruktur von Materialmischungen aus beiden Komponenten. So konnte eine Stabilisierung der amorphen Phase von hochbrechenden oxidischen Materialien durch eine Beimischung von SiO_2 , zum Beispiel für ionenstrahl-gesputterte ZrO_2 Einzelschichten, bereits nachgewiesen werden [Pon89]. Darüber hinaus ist auch die Temperaturbeständigkeit von HF-magnetron-gesputterten HfO_2 Schichten durch Beimischung von SiO_2 gesteigert worden [Fen09]. Für die hier analysierten $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$ Mischschichten konnte ebenfalls kein Phasenübergang in Abhängigkeit von der eingestellten Substrattemperatur oder den durchgeführten Ex-situ-Temperschnitten festgestellt werden. In Abbildung 5.17 werden die Diffraktogramme der ungetemperten und der bei einer Maximaltemperatur von 600°C getemperten $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$ Mischschichten verglichen.

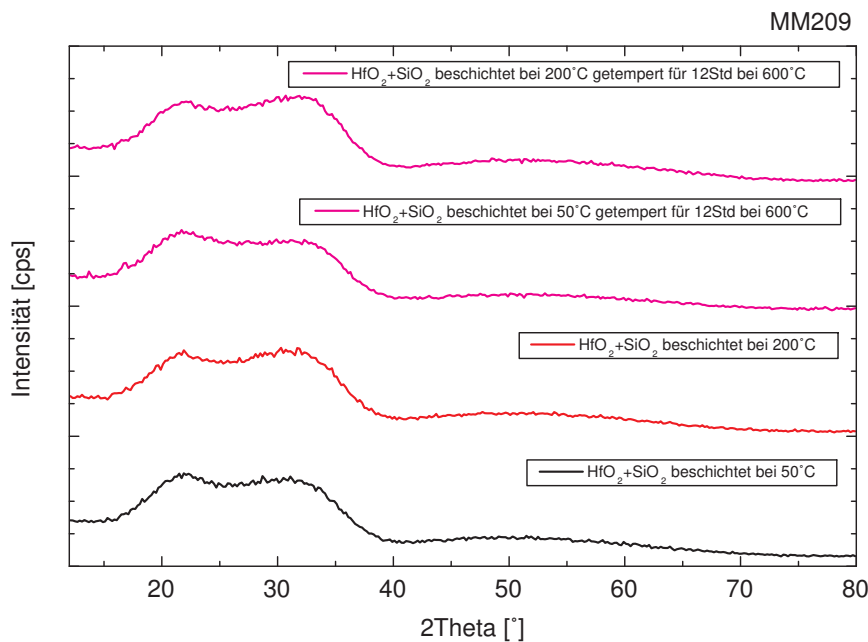


Abbildung 5.17.: Diffraktogramme für bei 50°C und 200°C beschichtete HfO₂+SiO₂ Mischschichten, aufgenommen an ungetemperten und bei einer Maximaltemperatur von 600°C getemperten Proben.

Als Ergebnis für die HfO₂+SiO₂ Mischschichten kann festgehalten werden, dass die Stabilität der amorphen Schichtstruktur im Hinblick auf Phasenübergänge deutlich höher als die von reinen HfO₂ Einzelschichten ist. Das ermöglicht breitere Prozessparameterbereiche für die Substrattemperatur, sowie für Ex-situ-Temperschnitte. Weiterhin kann eine gesteigerte Temperaturbeständigkeit der Beschichtungen unter bestimmten Einsatzbedingungen einen entscheidenden Vorteil darstellen.

Insgesamt konnte das Ziel ein besseres Verständnis für Phasenübergänge in HfO₂ Schichten aufzubauen, um anschließend die Beimischung von SiO₂ als Optimierungsansatz zu bestätigen, erreicht werden.

5.5. Prozesskonzepte zur Realisierung von Oxifluoridschichten

In diesem Abschnitt werden unterschiedliche Ansätze zur Herstellung von Aluminium-oxifluoridschichten für die in Abschnitt 6.8 vorgestellte Mischschichtreihe diskutiert. Sowohl beim Sputtern von oxidischen als auch von fluoridischen Targetmaterialien mit einer stöchiometrischen Ausgangszusammensetzung wachsen die Dünnschichten ohne die Verwendung von Reaktivgas(en) typischerweise unterstöchiometrisch auf. Durch die kontrollierte Zugabe von Sauerstoff oder eines fluorhaltigen Gasgemisches kann ein Sauerstoffbeziehungswise ein Fluordefizit in einer aufwachsenden Dünnschicht deutlich reduziert werden. Für verschiedene Beschichtungsverfahren und Schichtmaterialien wurden bereits Studien mit unterschiedlichen fluorhaltigen Reaktivgasen wie CF₄ [All90], verdünntem F₂ [Fer00], SF₆ [Iwa06] und NF₃ [Ode14] veröffentlicht. Zur Realisierung von Aluminium-

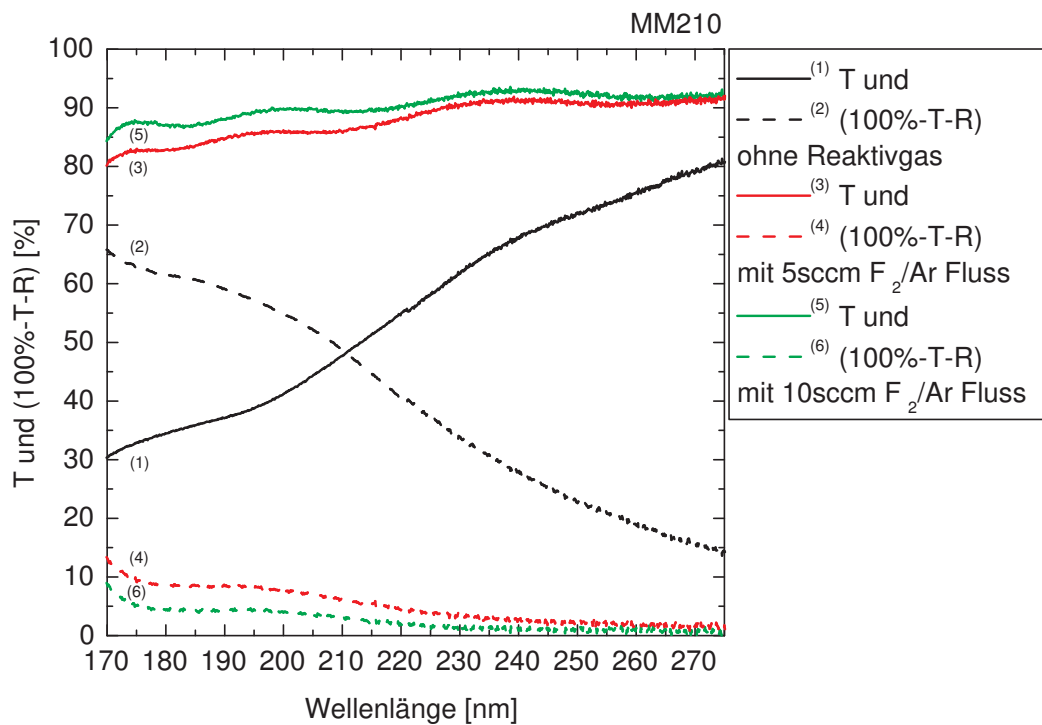


Abbildung 5.18.: Transmission und optische Verluste (100%-T-R) für unter verschiedenen Reaktivgasumgebungen hergestellte AlF_3 Einzelschichten.

oxifluoridschichten wurde in dieser Arbeit ein F_2/Ar Gasgemisch mit einem F_2 -Anteil von 10% verwendet [Men14]. In Abbildung 5.18 werden zur Veranschaulichung die Transmissionsmesskurven und die optischen Verluste von einer ohne Reaktivgas hergestellten AlF_3 Einzelschicht mit den unter Zugabe des F_2/Ar Gasgemisches realisierten Beschichtungen verglichen. Die beobachtete Verbesserung im zweistelligen Prozentbereich belegen eindeutig das Potential und die Notwendigkeit einer fluorhaltigen Reaktivgasumgebung für das Ionenstrahlspattern von verlustarmen Fluoridschichten.

Eine weitere Möglichkeit zur Reduktion der optischen Verluste von fluoridischen Dünschichten stellt eine in mehreren Veröffentlichungen diskutierte Bestrahlung mit einer UV-Lichtquelle dar [Sar07], [Bis08]. Dabei werden auf der Schichtoberfläche angelagerte Kohlenwasserstoffe und andere Kontaminationen entfernt sowie Farbzentren in der Schicht ausgeheilt. Der im Folgenden als UV-Behandlung bezeichnete Prozessschritt wurde mit einer Xenon-Excimer-Lichtquelle, die Photonen bei einer Wellenlänge von 172nm emittiert, in einem mit Stickstoff gespülten Gehäuse durchgeführt. In Abbildung 5.19 werden die vor und nach einer UV-Behandlung aufgenommenen Transmissions- und Reflexionsmesskurven, sowie die optischen Verluste (100%-T-R) für eine AlF_3 Einzelschicht auf einem VUV-Fenster gegenübergestellt. Dabei kann eine Reduktion der optischen Verluste bei 193nm von über 1,5% beobachtet werden, ohne dass eine Veränderung des Brechungsindex festzustellen ist.

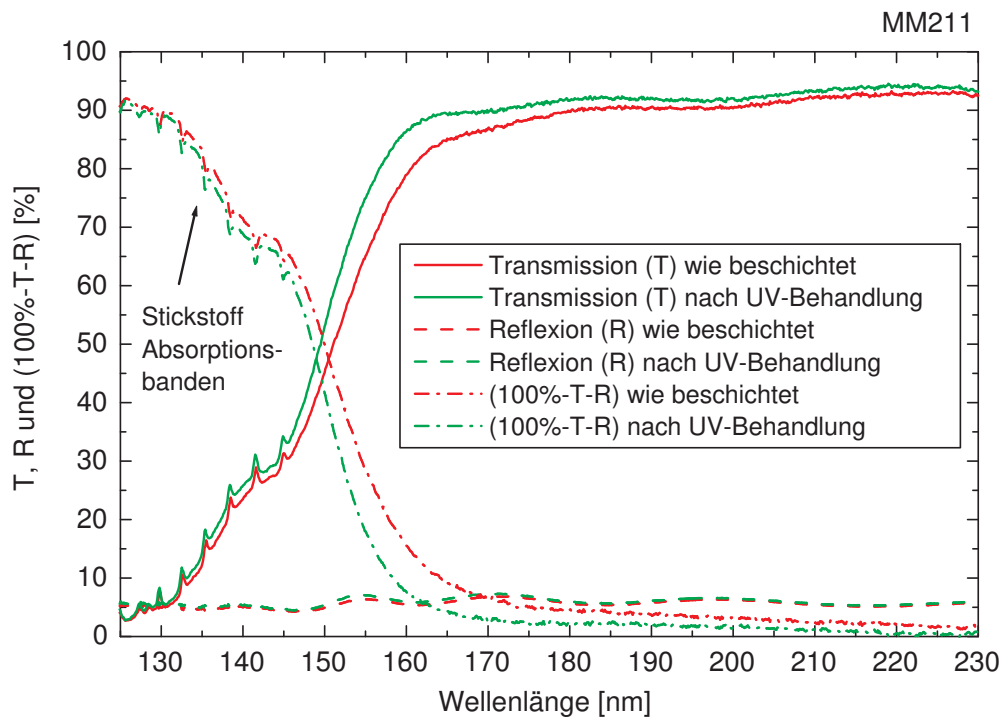


Abbildung 5.19.: Transmission, Reflexion und optische Verluste (100%-T-R) gemessen an einer AlF₃ Einzelschicht auf einem VUV-Fenster vor und nach UV-Behandlung mit einer Xenon-Excimer-Lichtquelle.

Prinzipiell hat sowohl die Kombination aus Target- beziehungsweise Verdampfungsma- terial und der eingestellten Reaktivgasumgebung, als auch die Nachbehandlung durch Temperung oder Bestrahlung einen Einfluss auf die Schichtzusammensetzung von Alumi- niumoxifluoridschichten. Daraus eröffnen sich verschiedene Prozesskonzepte für die Rea- lisierung von Al₂O₃+AlF₃ Mischschichten, welche teilweise bereits erprobt wurden. So beschreibt O. Stenzel einen plasma-ionengestützten Aufdampfprozess bei dem als Ver- dampfungsmaterial Al₂O₃ in Kombination mit F₂ als Reaktivgas verwendet wurde [Ste11]. Mit diesem Ansatz konnten Aluminiumoxifluoridschichten hergestellt werden, die einen Brechungsindex bei 193nm zwischen 1,803 und 1,872 aufweisen und einen Wertebereich von 6,85eV bis 6,58eV für die E₀₄ Absorptionskante abdecken. Ein weiteres Prozesskon- zept, bei dem AlF₃ unter Zugabe von Sauerstoff thermisch verdampft wurde, ist von X. Li untersucht worden [Li,13]. Für die hergestellten Einzelschichten konnte ein Bre- chungsindexbereich bei 200nm von 1,372 bis 1,396 ermittelt werden. Zur Lage der UV- Absorptionskante gibt es in dieser Veröffentlichung keine Angaben. Abschließend ist noch eine Studie von G. Harding zu erwähnen, der einen Magnetron Sputterprozess mit einem Al-Target und die Zugabe von CF₄ und O₂ für die Herstellung von Aluminiumoxifluorid- schichten vorschlägt [Har85]. Der Schwerpunkt liegt jedoch auf der Realisierung von hohen Sputterraten für Großflächenentspiegelungen, so dass auf die optischen Eigenschaften im UV-Wellenlängenbereich nicht eingegangen wird.

Mit dem Ziel, die mit einem plasma-ionengestützten Aufdampfprozess sowie mittels ther- mischem Verdampfen generierten Aussagen für das präzisere Ionenstrahlsputtern zu über- prüfen, wurden vier Aluminiumoxifluorideinzelschichten mit unterschiedlichen Prozess-

konzepten auf VUV-Fenstern abgeschlossen. Dabei ist ein Al_2O_3 - oder ein AlF_3 -Target jeweils in Kombination mit der Zugabe von F_2/Ar oder O_2 als Reaktivgas verwendet worden. In Abbildung 5.20 werden die Transmissionspektren dieser vier etwa 300nm dicken $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlF}_3$ Mischschichten verglichen.

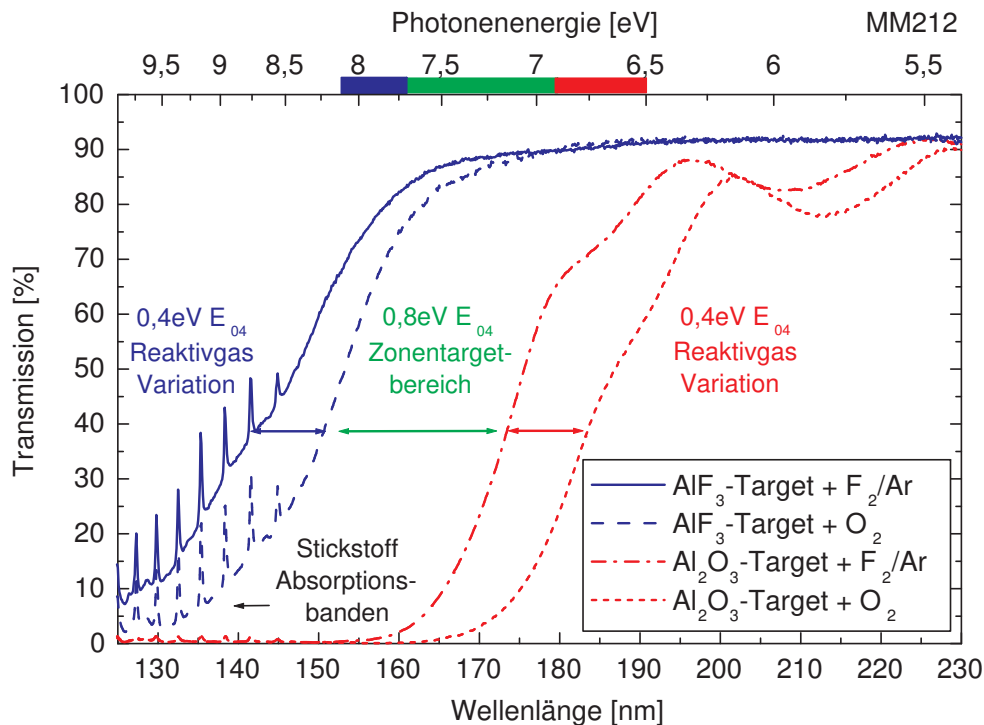


Abbildung 5.20.: Transmissionspektren für vier verschiedene Aluminiumoxifluoridschichten die unter Verwendung eines Al_2O_3 oder eines AlF_3 Targets in Kombination mit F_2/Ar oder O_2 als Reaktivgas beschichtet wurden.

Die für beide Targetmaterialien durch die Variation der Reaktivgasumgebung verursachte Verschiebung der E_{04} Absorptionskante von 0,4eV sowie der Unterschied im Brechungsindex bei 193nm von 0,08 (AlF_3 -Target) beziehungsweise 0,14 (Al_2O_3 -Target) belegen die zitierten Aussagen und zeigen eindeutig, dass mit diesen Prozesskonzepten der vollständige Wertebereich zwischen ionenstrahlgesputterten Al_2O_3 und AlF_3 Einzelschichten nicht abgedeckt werden kann. Erst die im Rahmen der vorliegenden Arbeit realisierte Kombination des Ko-Sputterprozesses mit einer angepassten Reaktivgasumgebung ermöglicht die Herstellung von Aluminiumoxifluoridschichten, die nahezu den gesamten Wertebereich für die E_{04} Absorptionskante und den Brechungsindex umfassen. Für eine ausführliche Diskussion der mit diesem Ansatz generierten Ergebnisse sei an dieser Stelle auf Abschnitt 6.8 verwiesen.

6. Einzelschichtstudien an verschiedenen Materialsystemen

In diesem Kapitel werden Mischschichtstudien für die Materialkombinationen $\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{SiO}_2$, $\text{HfO}_2+\text{ZrO}_2$, $\text{HfO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$, $\text{Sc}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ und $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlF}_3$ vorgestellt. Das in zahlreichen Veröffentlichungen behandelte Materialsystem $\text{TiO}_2+\text{SiO}_2$, für welches die Abhängigkeit der optischen Konstanten und der Mikrostruktur von der Schichtzusammensetzung an mit verschiedenen Beschichtungsverfahren hergestellten Probensätzen bereits ausführlich untersucht wurde, ist für diese Arbeit bewusst nicht erneut realisiert worden [Dem85], [Che96], [Wan99], [Amo07]. Bei der Festlegung der hier erforschten Materialkombinationen wurden Schichtmaterialien ausgewählt, die sich als Reinmaterial in publizierten Studien durch hohe Werte bezüglich der UV-Absorptionskante [Rob04] und der laserinduzierten Zerstörschwelle [Akh89] ausgezeichnet haben. Da die vorliegende Arbeit nur eine begrenzte Auswahl an Materialsystemen behandeln kann, sei zur Ergänzung auf Veröffentlichungen zu weiteren Materialkombinationen wie beispielsweise $\text{ZrO}_2+\text{SiO}_2$ [Pon89], [Mel11] verwiesen, welche die genannten Kriterien ebenfalls erfüllen.

6.1. $\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe

Als Ausgangspunkt und zum Abgleich mit den von M. Cevro [Cev95] mittels IBS in einem vergleichbaren Ko-Sputterprozess hergestellten $\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{SiO}_2$ Materialmischungen, wurde eine aus acht Proben bestehende Mischschichtreihe unter Verwendung eines Ta/Si-Zonentargetaufbaus angefertigt [Men10].

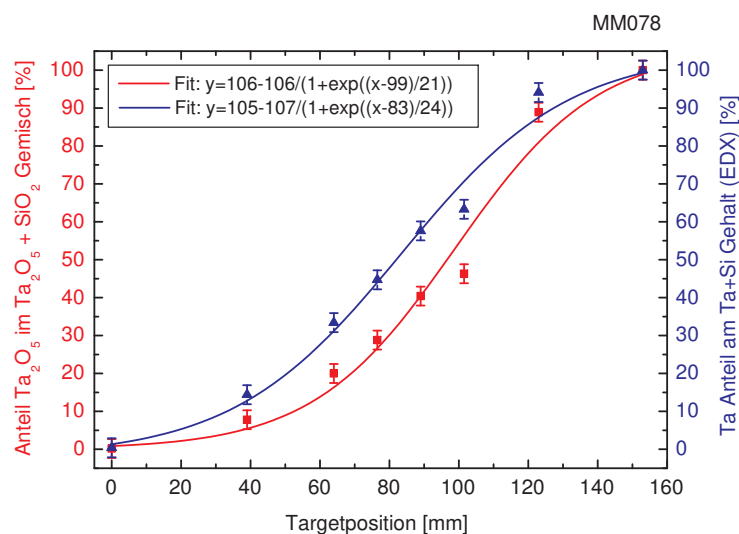


Abbildung 6.1.: Zusammensetzung als Funktion der Targetposition für die $\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.

Die vorab definierte optische Zielschichtdicke von $\lambda/2$ für die Wellenlänge 1064nm konnte mit einer Abweichung von maximal 3,5% realisiert werden. Für die Bestimmung der atomaren Schichtzusammensetzung wurde in jeder der acht Chargen ein SAPD25.4X1 Substrat (siehe Tabelle 3.2) beschichtet, um anschließend die Ta und Si Anteile mittels EDX zu quantifizieren. Abbildung 6.1 zeigt den gemessenen Ta Anteil am Ta+Si Gehalt sowie den daraus berechneten Ta_2O_5 Anteil im $\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{SiO}_2$ Gemisch als Funktion der Targetposition für die jeweilige Charge. Zur Ermittlung der optischen Konstanten aus Transmission- und Reflexionsmessungen sind bei allen Chargen Suprasil 2 Substrate verwendet worden, die nach der Beschichtung für 12 Stunden bei 400°C getempert wurden. Bei der Auswahl der in Abbildung 5.13 grün dargestellten Temperaturkurve wurde insbesondere darauf geachtet, dass die Maximaltemperatur unterhalb der Kristallisationstemperaturen der Schichtmaterialien liegt, um eine Veränderung der amorphen Mikrostruktur auszuschließen [Pol09]. Die gemessenen und die modellierten Spektralkurven sind für jede Probe separat im Anhang in den Abbildungen A.1 gegenübergestellt. Durch die Wahl der Targetpositionen konnte der einstellbare Brechungsindexbereich zwischen den beiden Reinmaterialien Ta_2O_5 und SiO_2 , wie in Abbildung 6.2 dargestellt, gleichmäßig abgedeckt werden.

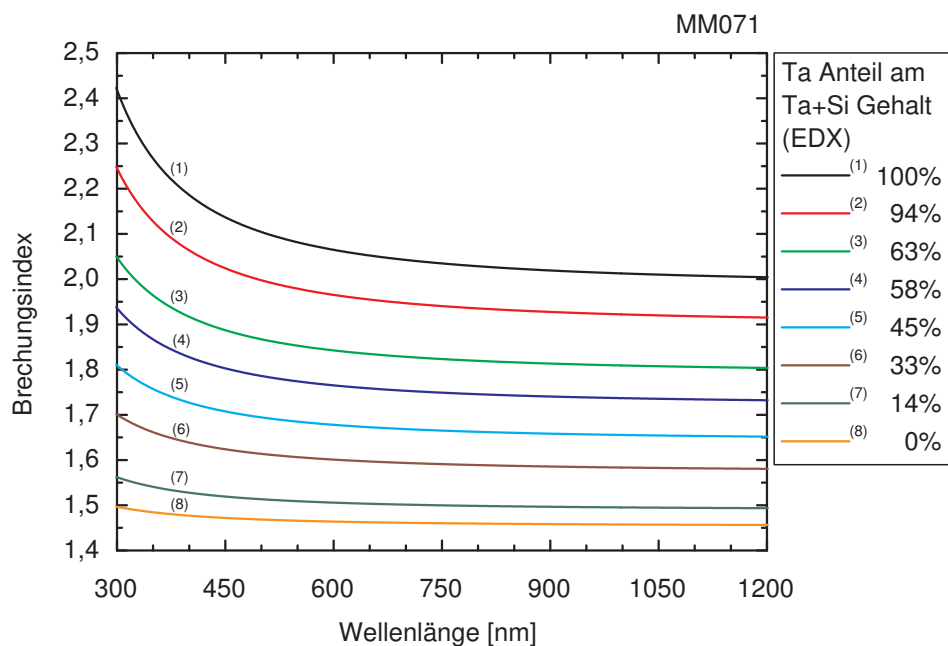


Abbildung 6.2.: Brechungsindex als Funktion der Wellenlänge für die $\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.

Um die Übereinstimmung der anhand von Transmissions- und Reflexionsmessungen ermittelten Brechungsindizes mit den über ein Mischmodell aus den gemessenen Schichtzusammensetzungen berechneten Brechungsindizes bei den Wellenlängen 355nm und 1064nm zu prüfen, wurden die drei in Abschnitt 2.4 eingeführten Modelle angewandt. Zur Veranschaulichung ist in Abbildung 6.3 der Vergleich für die Lorentz-Lorenz-Formel (2.33) dargestellt. Mit diesem Mischmodell konnten im Gegensatz zu der Veröffentlichung von M. Cevro [Cev95] die geringsten Abweichungen nachgewiesen werden.

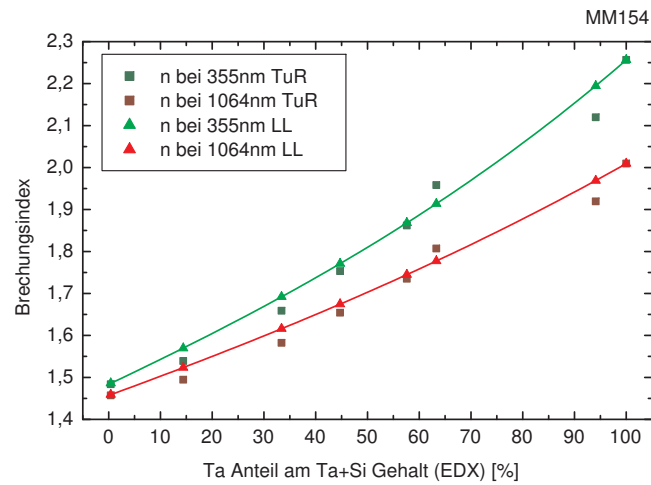


Abbildung 6.3.: Brechungsindizes bei den Wellenlängen 355nm und 1064nm als Funktion der mittels EDX gemessenen Schichtzusammensetzung für die $\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe (TuR = Mittels Spektralphotometrie und Sellmeier-Formel bestimmt; LL = Mit Lorentz-Lorenz-Modell aus der Zusammensetzung berechnet).

Zur quantitativen Beschreibung der UV-Absorptionskante wurden die E_{04} und die E_{Tauc} Werte, wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, für die acht Chargen bestimmt. In Abbildung 6.4 sind die mittels (2.12) aus den Extinktionskoeffizienten abgeleiteten Absorptionskoeffizienten über der Photonenergie aufgetragen, wobei die E_{04} Werte den Photonenergien an den Schnittpunkten der Kurven mit der gestrichelten Linie entsprechen.

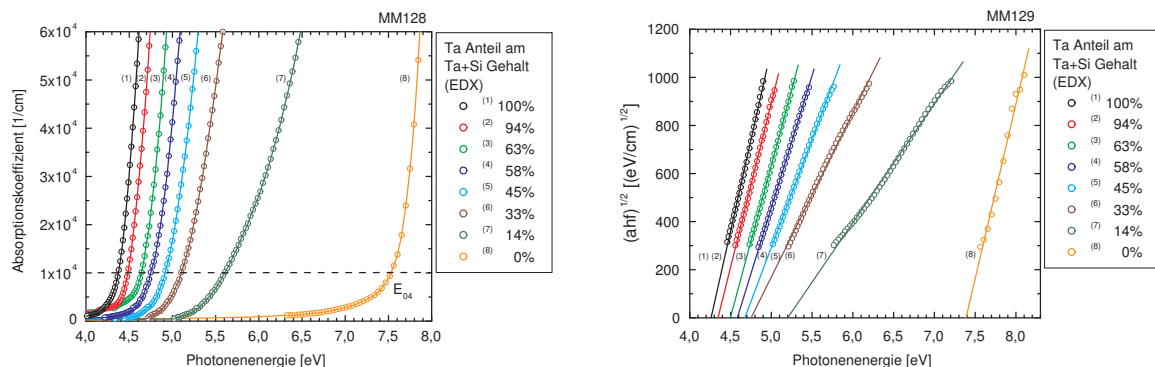


Abbildung 6.4.: Absorptionskoeffizienten als Funktion der Photonenergie (MM128) und Tauc-Plots (MM129) für die $\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.

Die E_{Tauc} Werte können als die Photonenergien an den Schnittpunkten zwischen den Extrapolationsgeraden und der x-Achse in den ebenfalls in Abbildung 6.4 dargestellten Tauc-Plots abgelesen werden.

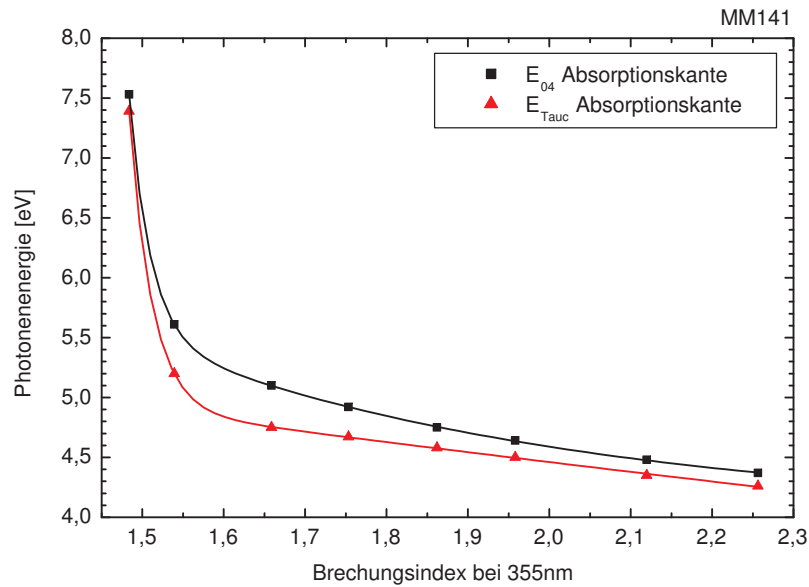


Abbildung 6.5.: Vergleich der E_{04} und E_{Tauc} Absorptionskantenwerte als Funktion des Brechungsindex bei 355nm für die $Ta_2O_5+SiO_2$ Mischschichtreihe.

In Abbildung 6.5 werden die ermittelten E_{04} und E_{Tauc} Absorptionskantenwerte als Funktion des Brechungsindex bei 355nm miteinander verglichen. Beide Kurven zeigen einen übereinstimmenden und ebenfalls von M. Cevro [Cev95] beobachteten Verlauf, wobei die E_{04} Werte um 0,1 bis 0,4eV über den E_{Tauc} Werten liegen.

Zur Untersuchung der Strahlungsfestigkeit wurden für die Materialkombination $Ta_2O_5+SiO_2$ zwei LIDT-Messreihen unter Verwendung von Suprasil 2 Substraten durchgeführt. Die erste Messreihe ist am Institut Fresnel mit einem Yb:KGW-Laser bei einer Wellenlänge von 1030nm und einer Pulsdauer von 500fs realisiert worden [Man11]. Die nach der Einzelpulsmethode mit einem Strahldurchmesser von $50\mu m$ aufgenommenen 0% LIDT-Werte sind in Abbildung 6.6 als Funktion der E_{04} Absorptionskante aufgetragen und lassen einen ansteigenden Verlauf für zunehmende E_{04} Werte erkennen. Für fünf Chargen sind zusätzlich charakteristische Zerstmorphologien gezeigt, die eine elektronische Zerstörung andeuten und keine hervorzuhebenden Unterschiede aufweisen. Bei dem Versuch, die Messwerte mit den in Abschnitt 2.5 eingeführten Formeln zu beschreiben, wurden deutliche Abweichungen beobachtet [Man12]. Aus diesem Grund ist in Abbildung 6.6 keine theoretische Fit-Kurve dargestellt.

Die zweite Messreihe wurde am LZH mit einem zweifach frequenzkonvertierten Nd:YAG-Laser bei einer Wellenlänge von 355nm und einer Pulsdauer von 6ns durchgeführt. Für die nach der Mehrpulsmethode mit einer Repetitionsrate von 100Hz realisierten 10.000-on-1 LIDT-Messungen ist ein Strahldurchmesser von $200\mu m$ eingestellt worden. Zur Gegenüberstellung der Messergebnisse wurden die 0% und die 50% LIDT-Werte der Puls-klasse 10.000 ausgewählt.

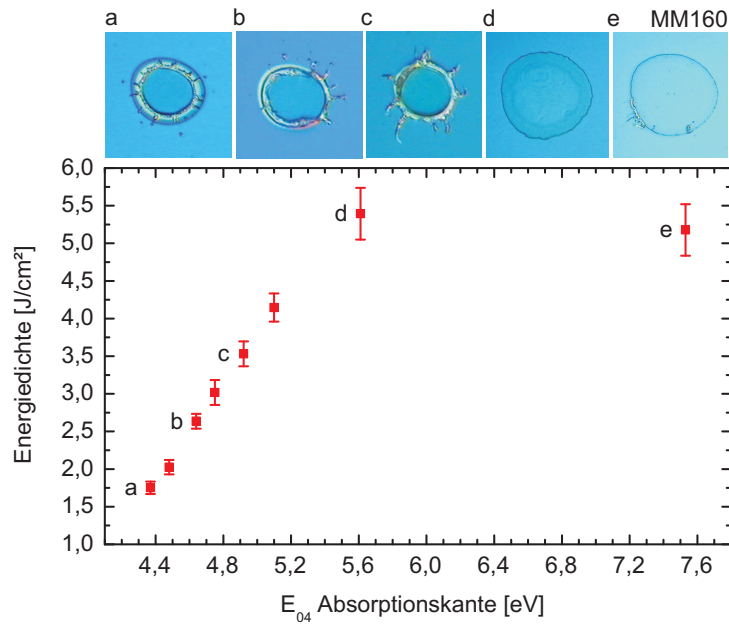


Abbildung 6.6.: 1-on-1 LIDT (0% Werte) bei 1030nm und 500fs Pulsdauer als Funktion der E_{04} Absorptionskante für die $Ta_2O_5+SiO_2$ Mischschichtreihe.

Diese sind in Abbildung 6.7 als Funktion des Brechungsindex bei 355nm aufgetragen und zeigen einen abfallenden Verlauf mit zunehmendem Brechungsindex. Darüber hinaus sind für fünf Chargen charakteristische Zerstörmorphologien dargestellt die eine defektinduzierte Zerstörung sowie eine Veränderung der Defektdichte, beziehungsweise der Defektart(en) in Abhängigkeit von der Schichtzusammensetzung andeuten.

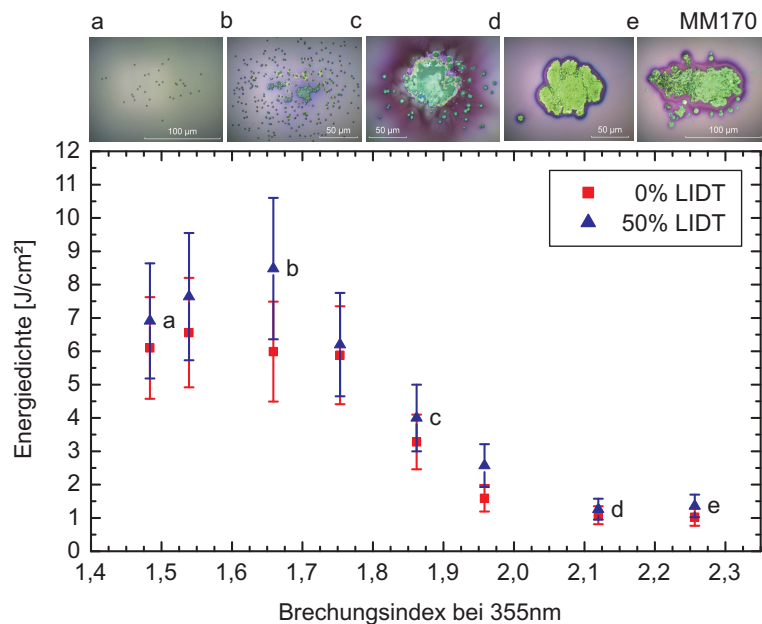


Abbildung 6.7.: 10.000-on-1 LIDT bei 355nm und 7ns Pulsdauer als Funktion des Brechungsindexes bei 355nm für die $Ta_2O_5+SiO_2$ Mischschichtreihe.

Da eine ausführliche Interpretation der Zerstörmorphologien den Rahmen der vorliegenden Arbeit überschreitet, sei an dieser Stelle auf später durchgeführte LIDT-Untersuchungen für die erste Harmonische des Nd:YAG-Laser hingewiesen, an denen L. Jensen einen möglichen Einfluss der Multi-Photonen-Absorption auf das laserinduzierte Zerstörverhalten dieser $\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe diskutiert [Jen12].

6.2. $\text{HfO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ Mischschichtreihe

Bereits vor der Herstellung der $\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{SiO}_2$ Materialmischungen wurde mit der Prozessentwicklung zur Realisierung von Hafnium basierten Rein- und Mischmaterialschichten, unter Verwendung eines HfO_2 Targets, begonnen. Das als erstes untersuchte Materialsystem $\text{HfO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ stellt für die Herstellung von Schichtsystemen oder Rugate Filtern aufgrund des geringen Brechungsindexkontrastes keine sehr erfolgversprechende Option dar. Jedoch weist diese Materialkombination ein hohes Potential als variabel einstellbares hochbrechendes Schichtmaterial in Kombination mit beispielsweise SiO_2 als niedrigbrechendem Material auf. Die aus acht Chargen bestehende $\text{HfO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ Mischschichtreihe wurde mit einem HfO_2/Al -Zonentargetaufbau erstellt, wobei die optische Zielschichtdicke von $\lambda/2$ bei 1064nm mit einer Genauigkeit von 1,5% erreicht werden konnte [Men10]. Zur Quantifizierung der Hf und Al Anteile mittels EDX wurden Suprasil 2 Substrate verwendet. In Abbildung 6.8 wird der gemessenen Hf Anteil am Hf+Al Gehalt sowie der daraus berechnete HfO_2 Anteil im $\text{HfO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ Gemisch über der Targetposition für die jeweilige Charge dargestellt. Dieser Zusammenhang bildet die Grundlage für die gezielte Herstellung von vorab definierten $\text{HfO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ Materialmischungen für die Schichtspannungsreihe (siehe Abschnitt 6.3), die HfO_2+ , $+\text{Al}_2\text{O}_3+$, $+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe (siehe Abschnitt 6.6) und für verschiedene Mischmaterialschichtsysteme (siehe Kapitel 7).

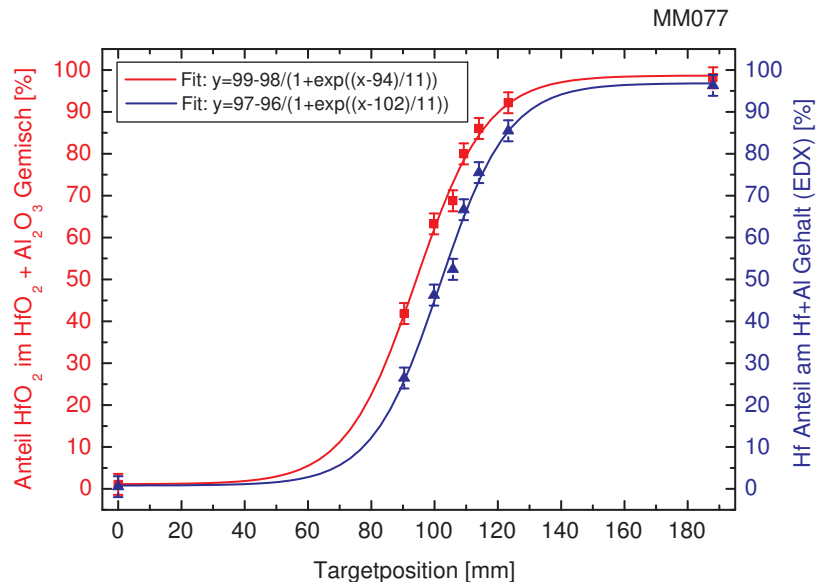


Abbildung 6.8.: Zusammensetzung als Funktion der Targetposition für die $\text{HfO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ Mischschichtreihe.

Zur Bestimmung der optischen Konstanten aus Transmissions- und Reflexionsmessungen sind ebenfalls Suprasil 2 Substrate verwendet worden, die nach der Beschichtung für acht Stunden unterhalb einer Maximaltemperatur von 300°C getempert wurden. Eine Gegenüberstellung der gemessenen und der modellierten Spektralkurven erfolgt für jede Probe separat im Anhang in den Abbildungen A.2. Die ermittelten Brechungsindizes sind in Abbildung 6.9 als Funktion der Wellenlänge gezeigt.

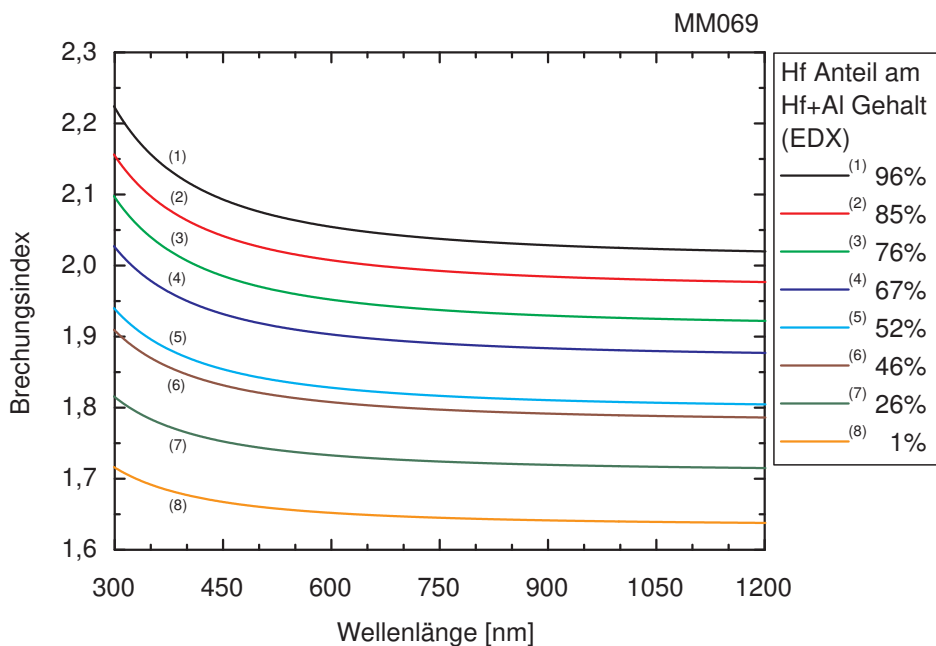


Abbildung 6.9.: Brechungsindizes als Funktion der Wellenlänge für die $\text{HfO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ Mischschichtreihe.

Auch für die $\text{HfO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ Mischschichtreihe wurde die Übereinstimmung der anhand von Transmissions- und Reflexionsmessungen ermittelten Brechungsindizes mit den über ein Mischmodell aus den gemessenen Schichtzusammensetzungen berechneten Brechungsindizes bei den Wellenlängen 355nm und 1064nm untersucht. Wie schon bei der $\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe konnte auch in diesem Fall die beste Übereinstimmung für die Lorentz-Lorenz-Formel (2.33) beobachtet werden. Zur Verdeutlichung sind die jeweiligen Brechungsindizes für beide Wellenlängen in Abbildung 6.10 über dem Hf Anteil am Hf+Al Gehalt dargestellt.

Um die spektrale Lage der UV-Absorptionskante mit dem Mischungsverhältnis beziehungsweise mit dem Brechungsindex bei 355nm zu korrelieren, wurde der E_{04} und der E_{Tauc} Absorptionskantenwert für jede der acht Chargen bestimmt. Die dazu abgeleiteten Absorptionskoeffizienten werden in Abbildung 6.11 als Funktion der Photonenenergie präsentiert.

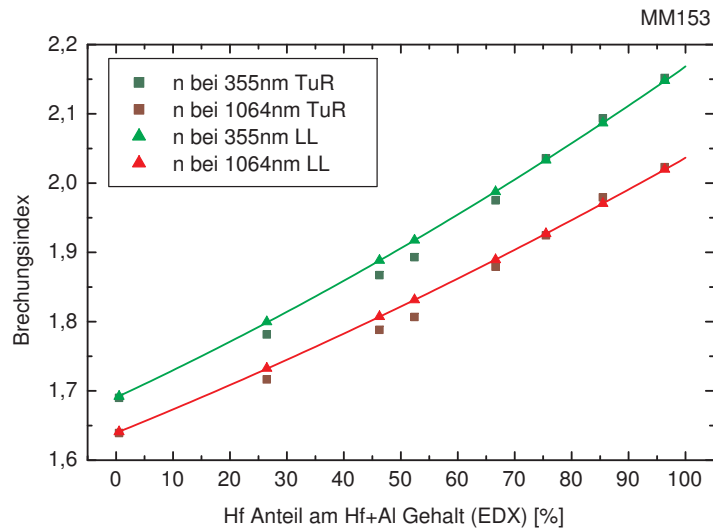


Abbildung 6.10.: Brechungsindizes bei den Wellenlängen 355nm und 1064nm als Funktion der mittels EDX gemessenen Schichtzusammensetzung für die $\text{HfO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ Mischschichtreihe (TuR = Mittels Spektralphotometrie und Sellmeier-Formel bestimmt; LL = Mit Lorentz-Lorenz-Modell aus der Zusammensetzung berechnet).

Der Vollständigkeit halber sind auch die Tauc-Plots für die verschiedenen Mischungsverhältnisse in Abbildung 6.11 dargestellt. Eine Gegenüberstellung der ermittelten E_{04} und E_{Tauc} Werte als Funktion des Brechungsindex bei 355nm erfolgt in Abbildung 6.12. Im Gegensatz zur $\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe zeigen beide Werte einen annähernd linearen Verlauf, wobei die E_{04} Werte mit abnehmendem Brechungsindex um bis zu 0,3eV über den E_{Tauc} Werten liegen.

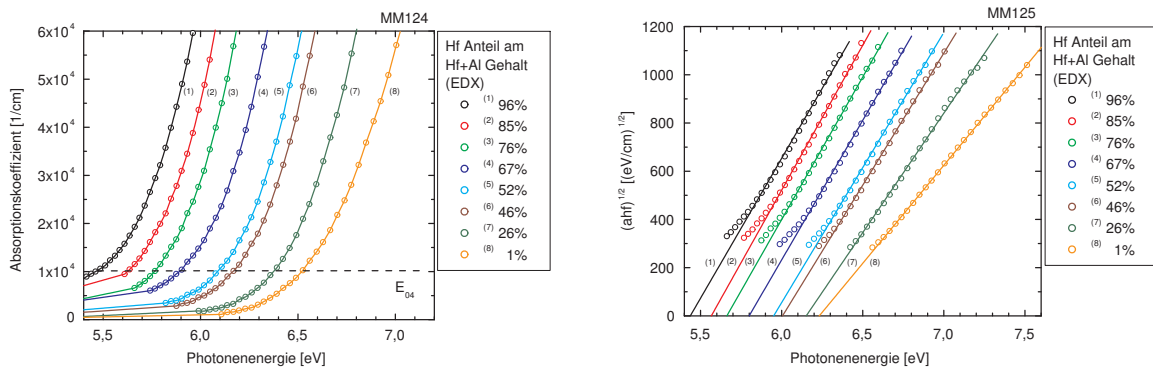


Abbildung 6.11.: Absorptionskoeffizienten als Funktion der Photonenergie (MM124) und Tauc-Plots (MM125) für die $\text{HfO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ Mischschichtreihe.

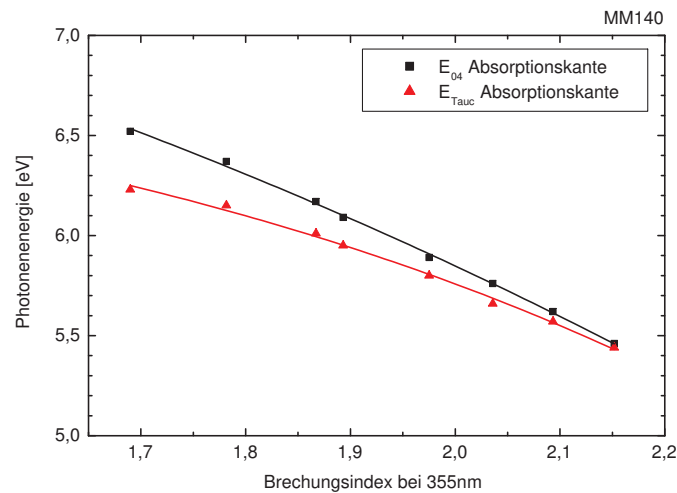


Abbildung 6.12.: Vergleich der E_{04} und E_{Tauc} Absorptionskantenwerte als Funktion des Brechungsindex bei 355nm für die $HfO_2+Al_2O_3$ Mischschichtreihe.

Für die Materialkombination $HfO_2+Al_2O_3$ konnte eine LIDT-Messreihe mit dem zweifach frequenzkonvertierten Nd:YAG-Laser bei einer Wellenlänge von 355nm und einer Pulsdauer von 6ns an beschichteten Suprasil 2 Substraten realisiert werden. Die Ergebnisse der mit einer Repetitionsrate von 100Hz und einem Strahldurchmesser von $200\mu m$ durchgeführten 10.000-on-1 LIDT-Messungen sind in Abbildung 6.13 als 0% und 50% LIDT-Werte der Pulsklasse 10.000 dargestellt. Beide LIDT-Werte zeigen einen linearen Anstieg mit abnehmendem Brechungsindex bei 355nm und belegen damit, dass eine Beimischung von Al_2O_3 die LIDT von HfO_2 Schichten erhöhen kann.

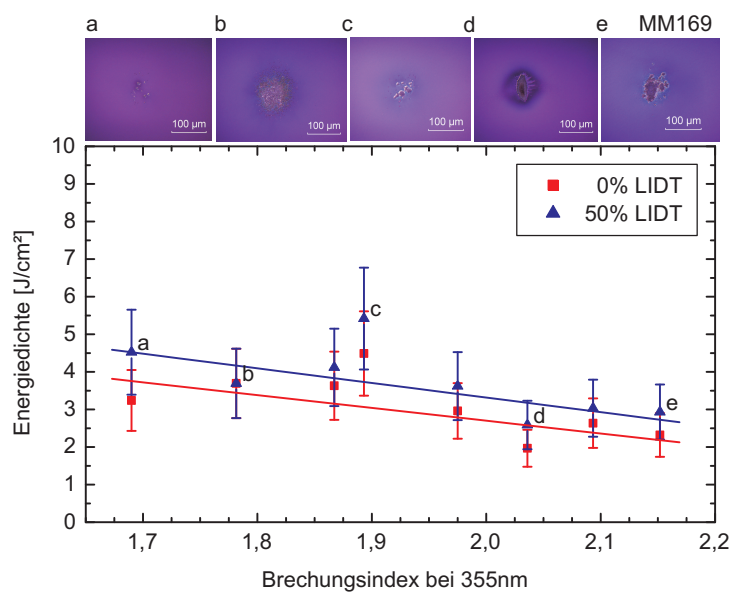


Abbildung 6.13.: 10.000-on-1 LIDT bei 355nm und 7ns Pulsdauer als Funktion des Brechungsindex bei 355nm für die $HfO_2+Al_2O_3$ Mischschichtreihe.

Die ebenfalls in Abbildung 6.13 präsentierten charakteristischen Zerstörmorphologien entsprechen einer typischen defektinduzierten Zerstörung und lassen keine auffälligen Unterschiede erkennen.

6.3. Schichtspannungsreihe

Diese Beschichtungsreihe wurde als Teil einer Studie im Rahmen des Verbundprojektes „TAILOR“ zur Untersuchung von optischen und mechanischen Schichteigenschaften angefertigt [Ste11b]. Dazu sind eine $\text{HfO}_2+\text{ZrO}_2$ und eine $\text{HfO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ Mischmaterialschicht, sowie eine ZrO_2 , eine HfO_2 , eine Al_2O_3 und eine SiO_2 Reinmaterialschicht als Referenz hergestellt worden. Die dabei realisierten physikalischen Schichtdicken liegen in einem Bereich von 188nm bis 209nm. Für die beiden Mischschichten wurden vorab eine molekulare Zusammensetzung von 70% HfO_2 zu 30% ZrO_2 , beziehungsweise Al_2O_3 festgelegt. Aus den in Abbildung 6.8 gezeigten Kurven kann für die $\text{HfO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ Materialmischung ein atomarer Hf Anteil am Hf+Al Gehalt von 54% abgelesen werden, der einer Targetposition von 105mm entspricht. Die 70% HfO_2 +30% Al_2O_3 Mischschicht wurde mit exakt dieser Zonentargetposition auf Suprasil 2 Substraten für die optische Charakterisierung sowie auf Silizium Wafern für die Elementanalyse ($\text{Ø}25,4\text{mm}$) und die Schichtspannungsmessung ($\text{Ø}76,2\text{mm}$) realisiert. Für das $\text{HfO}_2+\text{ZrO}_2$ Materialsystem wurde aufgrund des geringen Unterschiedes in den optischen Eigenschaften ($\Delta n \approx 0,1$; $\Delta E_{04} \approx 0,4\text{eV}$) keine umfangreiche Mischschichtreihe aufgenommen. Zur Bestimmung der einzustellenden Targetposition um eine 70% HfO_2 +30% ZrO_2 Mischschicht anzufertigen wurden zwei Testbeschichtungen auf Molybdän Plättchen hergestellt und direkt mittels EDX ausgewertet. Die Zonentarget-

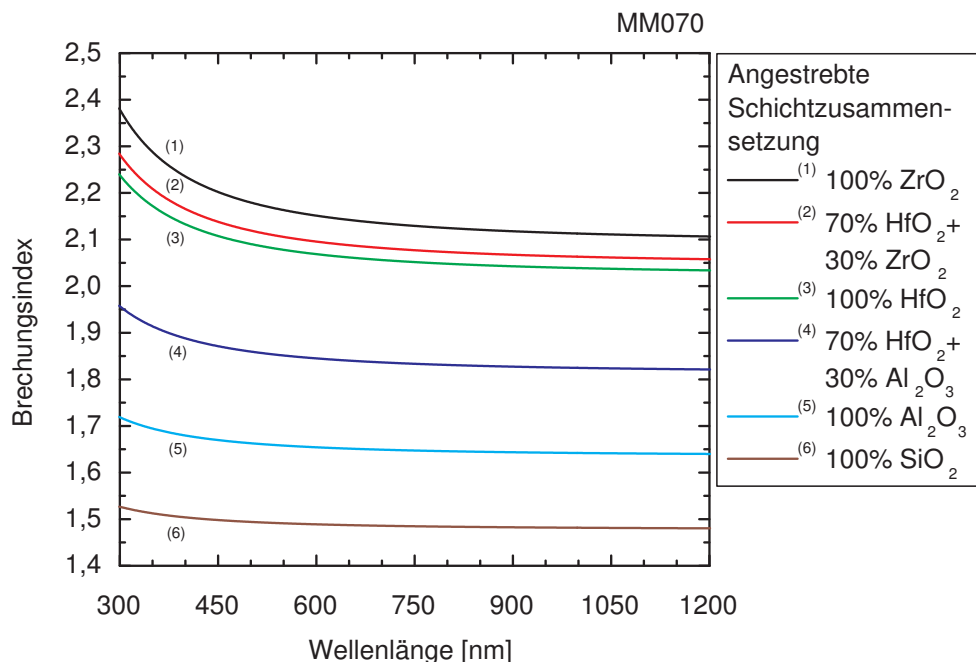


Abbildung 6.14.: Brechungsindizes als Funktion der Wellenlänge für die Schichtspannungsreihe.

positionen wurden dabei so gewählt, dass der gewünschte atomare Hf Anteil von 70% am Hf+Zr Gehalt bereits fast erreicht werden konnte. Für die anschließend auf Suprasil 2 Substraten zur optischen Charakterisierung, auf einem Silizium Wafer ($\varnothing 76,2\text{mm}$) zur Schichtspannungsmessung und auf einem Molybdän Plättchen zur Elementanalyse beschichtete $70\%\text{HfO}_2+30\%\text{ZrO}_2$ Mischschicht wurde die Targetposition aus einer linearen Interpolation entnommen. Die optischen Konstanten sind für die sechs Chargen dieser Beschichtungsreihe aus Transmissions- und Reflexionsmessungen an ungetemperten Suprasil 2 Substraten bestimmt worden. Ein Vergleich der gemessenen und der modellierten Spektralkurven erfolgt für jede Probe separat im Anhang in den Abbildungen A.3. Die ermittelten Brechungsindizes werden unter Angabe der angestrebten Schichtzusammensetzungen in Abbildung 6.14 über der Wellenlänge dargestellt. Zur Vollständigkeit sind in Abbildung 6.15 die Absorptionskoeffizienten als Funktion der Photonenenergie sowie die Tauc-Plots gezeigt. Auf einen Abgleich mit über ein Mischmodell berechneten Brechungsindizes sowie auf eine Gegenüberstellung der E_{04} und der E_{Tauc} Werte wird an dieser Stelle verzichtet, da diese Beschichtungsreihe keine abgestufte Variation eines Materialsystems darstellt.

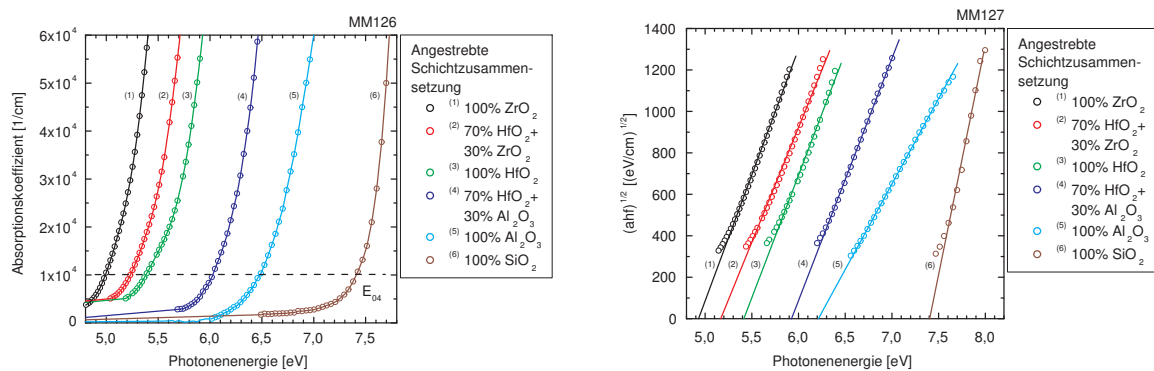


Abbildung 6.15.: Absorptionskoeffizienten als Funktion der Photonenenergie (MM126) und Tauc-Plots (MM127) für die Schichtspannungsreihe.

Unabhängig von den Untersuchungen innerhalb des Verbundprojektes wurde die $70\%\text{HfO}_2+30\%\text{Al}_2\text{O}_3$ Mischschicht zur Bewertung der Reproduzierbarkeit der mit den beiden in Abschnitt 4.5 beschriebenen Elementanalyseverfahren generierten Messergebnisse ausgewählt. Dazu wurde ein Silizium Wafer erst mittels EDX vermessen, um anschließend an drei Positionen (Links, Mitte und Rechts) ein XPS-Tiefenprofil aufzunehmen. Im Abstand von jeweils einem Jahr wurden noch zwei weitere EDX-Analysen an diesem Silizium Wafer durchgeführt. Weiterhin sind an einem Suprasil 2 Substrat erst eine Oberflächen- und eine Tiefenprofilanalyse mittels XPS, gefolgt von zwei EDX-Analysen, realisiert worden. Der jeweils ermittelte Hf Anteil am Hf+Al Gehalt wird für alle zehn Analysen in Abbildung 6.16 verglichen. Auch für die $70\%\text{HfO}_2+30\%\text{ZrO}_2$ Mischschicht konnte eine Oberflächen- in Kombination mit einer Tiefenprofilanalyse mittels XPS an einem Suprasil 2 Substrat und eine EDX-Analyse an einem Molybdän Plättchen verwirklicht werden. Die gemessenen Hf Anteile am Hf+Zr Gehalt sind ebenfalls in Abbildung 6.16 aufgetragen. Als Ergänzung sind die Verläufe der bei den fünf XPS-Analysen aufgenommenen atomaren Konzentrationen im Anhang in den Abbildungen B.1 über der Sputtertiefe dargestellt.

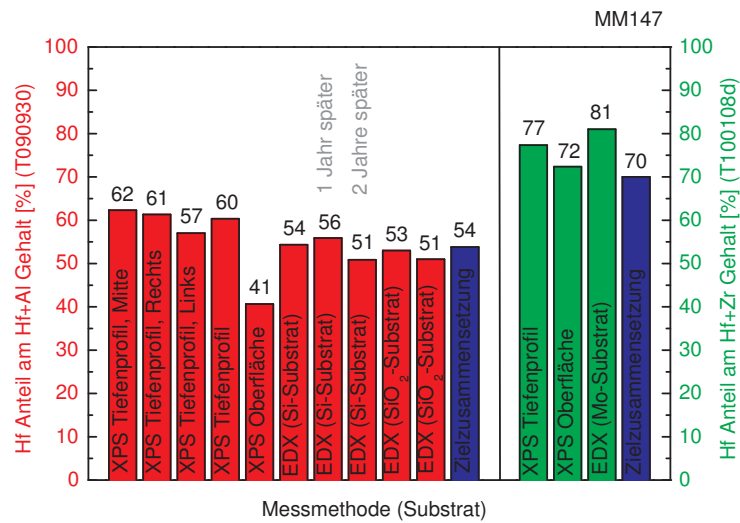


Abbildung 6.16.: Vergleich von EDX- und XPS-Messdaten für die $\text{HfO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ und die $\text{HfO}_2+\text{ZrO}_2$ Mischschicht aus der Schichtspannungsreihe.

Die Reproduzierbarkeit für die mit der jeweiligen Messmethode erhaltenen Ergebnisse kann als hinreichend bewertet werden. Jedoch ergeben beide XPS-Oberflächenanalysen im Vergleich zu den XPS-Tiefenprofilanalysen einen geringeren Hf Anteil. Diese systematische Abweichung ist auf das in Abschnitt 2.2 beschriebene „preferential sputtering“ zurückzuführen und kann über das Sputterratenverhältnis der gemischten Reinmaterialien teilweise korrigiert werden. Die beobachtete Abweichung von einigen Prozent zwischen den beiden Messmethoden werden im Folgenden an mehreren Mischschichtreihen weiter diskutiert.

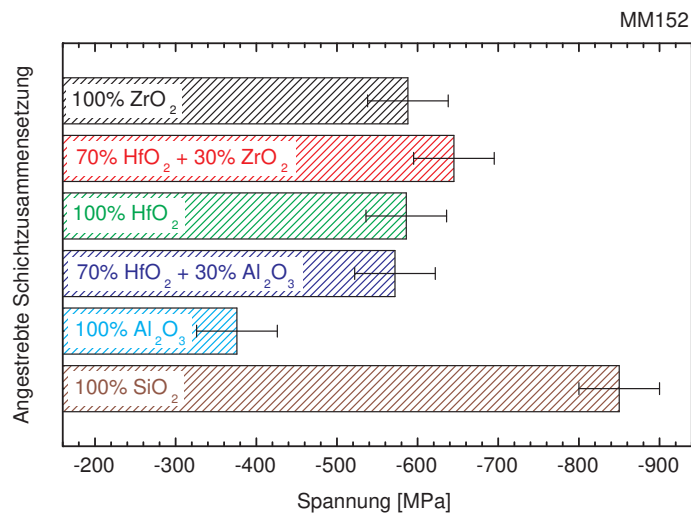


Abbildung 6.17.: Vergleich der materialspezifischen Druckspannungen für die Schichtspannungsreihe.

Am Ende dieses Abschnitts werden die am Fraunhofer-Institut für Angewandte Optik und Feinmechanik bestimmten intrinsischen Schichtspannungen behandelt. Für die sechs Proben wurden erwartungsgemäß hohe kompressive Spannungen im MPa-Bereich gemessen die in Abbildung 6.17 gegenübergestellt sind. Das Messergebnis für die $\text{HfO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ Mischschicht deutet ein innerhalb des Messfehlers liegendes Optimierungspotential hinsichtlich der Linienspannung eines $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ Dünnschichtsystems an, welche durch die Beimischung von Al_2O_3 in die HfO_2 Schichten möglicherweise reduziert werden kann. Dieser Optimierungsansatz wird in Kapitel 7 wieder aufgegriffen und mit einem Experiment überprüft.

6.4. $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe

Das Materialsystem $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$ ist aufgrund seiner exzellenten optischen und elektronischen Eigenschaften sowohl für die optische Dünnschichttechnik zur Realisierung von Schichtsystemen mit höchster Leistungsbeständigkeit als auch für die Mikroelektronik als High-k-Gate-Dielektrikum sehr interessant. Deshalb ist es Gegenstand zahlreicher aktueller Forschungsarbeiten [Bru11], [Kam11], [Ven11] und wurde auch in der vorliegenden Arbeit am ausführlichsten untersucht [Jen10], [Jup11], [Men12b]. Die aus zehn Chargen bestehende Mischschichtreihe wurde mit einem $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ -Zonentargetaufbau erstellt, wobei die optische Zielschichtdicke von $\lambda/2$ bei 1064nm mit einer Genauigkeit von 3,5% erreicht werden konnte. Zur Quantifizierung des in Abbildung 6.18 über der Zonentargetposition aufgetragenen Hf Anteils am Hf+Si Gehalt, wurde in jeder Charge ein SAPD25.4X1 Substrat (siehe Tabelle 3.2) beschichtet und mittels EDX analysiert. Erst die Kenntnis dieses Zusammenhangs ermöglicht eine gezielte Herstellung von bestimmten $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$ Materialmischungen für die HfO_2+ , $+\text{Al}_2\text{O}_3+$, $+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe (siehe Abschnitt 6.6) sowie für mehrere unterschiedliche Mischmaterialschichtsysteme (siehe Kapitel 7).

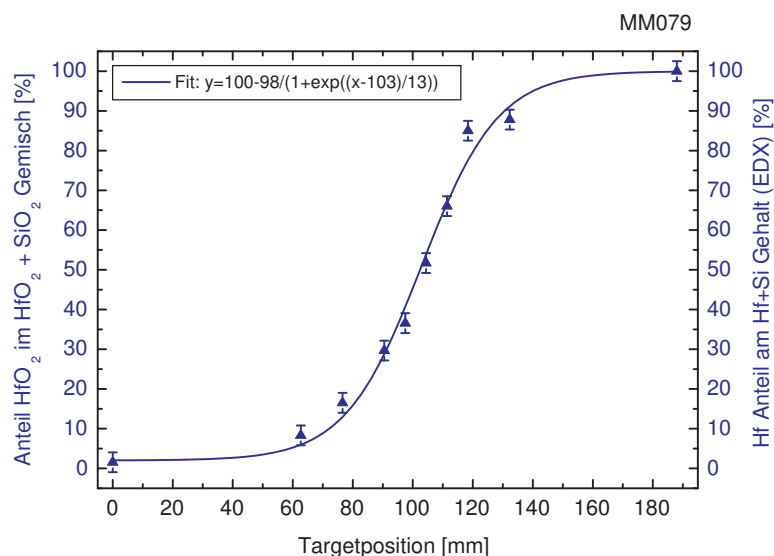


Abbildung 6.18.: Zusammensetzung als Funktion der Targetposition für die $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.

Zur Ermittlung der optischen Konstanten aus Transmissions- und Reflexionsmessungen wurden auch für diese Mischschichtreihe Suprasil 2 Substrate verwendet, die entsprechend der in Abschnitt 5.4 vorgestellten Resultate nach der Beschichtung für 12 Stunden bei 400°C getempert worden sind. Die gemessenen und die modellierten Spektralkurven sind für jede Probe separat im Anhang in den Abbildungen A.4 gegenübergestellt. Mit den gewählten Targetpositionen konnte, wie in Abbildung 6.19 gezeigt, eine umfassende Abdeckung des Brechungsindexbereiches zwischen den beiden Reinmaterialien HfO_2 und SiO_2 erzielt werden.

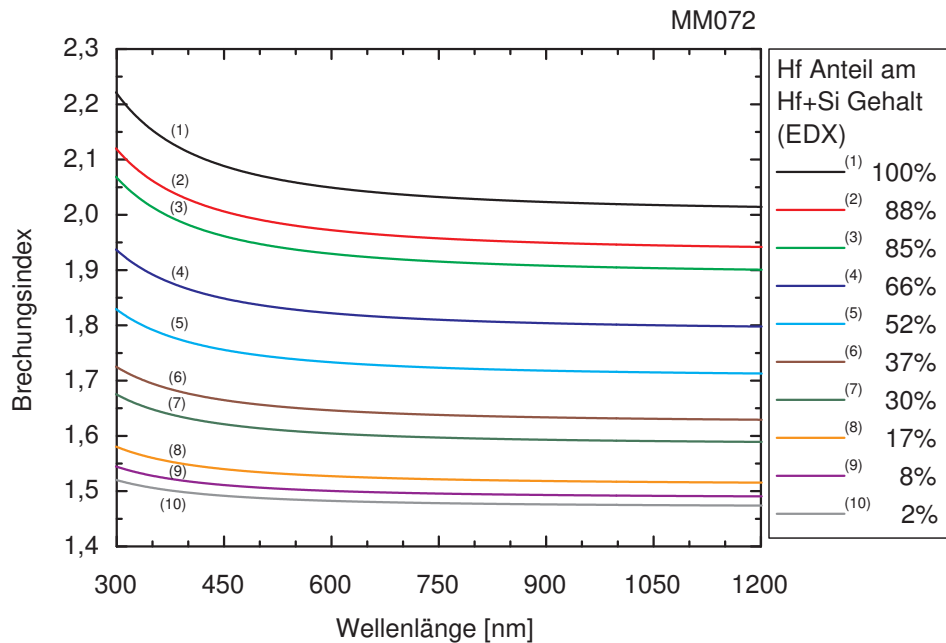


Abbildung 6.19.: Brechungsindizes als Funktion der Wellenlänge für die $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.

Analog zur $\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{SiO}_2$ und zur $\text{HfO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ Mischschichtreihe wurde auch für diesen Probenatz überprüft, ob die anhand von Transmissions- und Reflexionsmessungen ermittelten Brechungsindizes mit den über ein Mischmodell aus den gemessenen Schichtzusammensetzungen berechneten Brechungsindizes bei den Wellenlängen 355nm und 1064nm übereinstimmen. Dabei lieferte die Lorentz-Lorenz-Formel (2.33), wie in Abbildung 6.20 dargestellt, erneut ein sehr gutes Ergebnis.

Für die $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe wurde aufgrund der im vorangegangenen Abschnitt beobachteten Abweichungen zwischen den eingesetzten Elementaranalysemethoden für jede Charge nach der EDX-Analyse auch eine XPS-Tiefenprofilanalyse, gefolgt von einer weiteren EDX-Analyse an dem selben SAPD25.4X1 Substrat, durchgeführt. Im Anhang in den Abbildungen B.2 sind für jedes XPS-Tiefenprofil separat die gemessenen atomaren Konzentrationen über der Sputtertiefe aufgetragen. Die glatten Verläufe der quantifizierten Elemente Hf, Si und O belegen sowohl für die Rein- als auch für die Mischmaterialschichten eine sehr homogene Schichtzusammensetzung in Aufwachsrichtung.

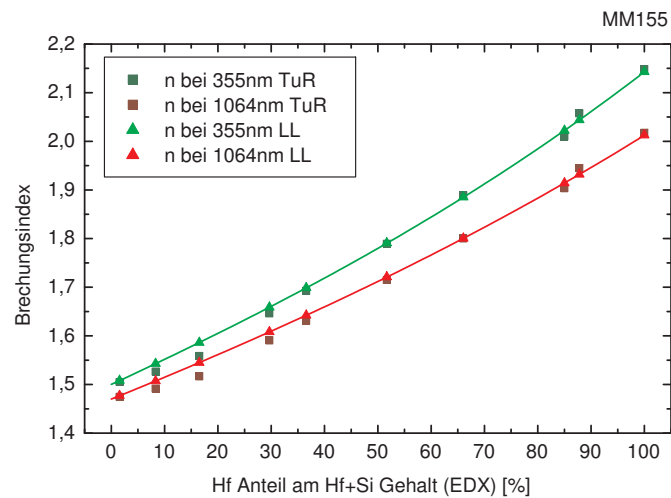


Abbildung 6.20.: Brechungsindizes bei den Wellenlängen 355nm und 1064nm als Funktion der mittels EDX gemessenen Schichtzusammensetzung für die $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe (TuR = Mittels Spektralphotometrie und Sellmeier-Formel bestimmt; LL = Mit Lorentz-Lorenz-Modell aus der Zusammensetzung berechnet).

Abbildung 6.21 zeigt einen Vergleich des gemessenen Hf Anteils am Hf+Si Gehalt als Funktion des Brechungsindex bei 355nm für die drei nacheinander aufgenommenen Messreihen. Die beiden EDX-Messreihen weisen eine ausgezeichnete Übereinstimmung, die deutlich unterhalb der angegebenen Reproduzierbarkeit von $\pm 2,5\text{At}\%$ liegt, auf.

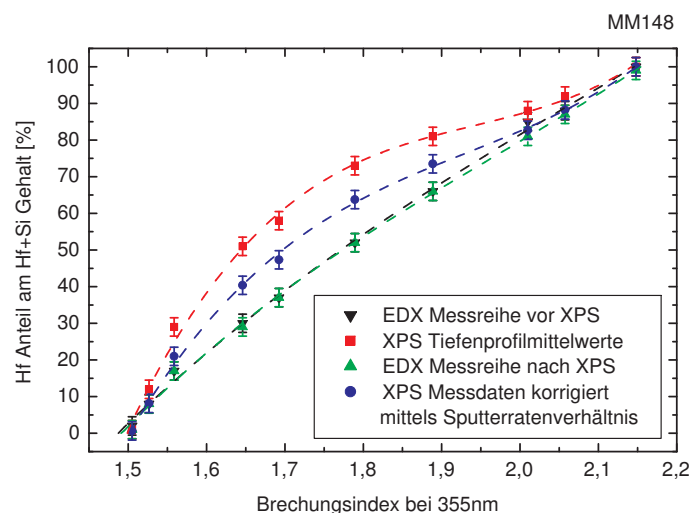


Abbildung 6.21.: Vergleich von EDX- und XPS-Messdaten als Funktion des Brechungsindex bei 355nm für die $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.

Zwischen den EDX und den XPS-Messwerten sind jedoch deutliche Abweichungen von über 10% zu beobachten. Diese können, wie in Abbildung 6.21 dargestellt, mit einem aus dem Sputterratenverhältnis zwischen den reinen HfO_2 und SiO_2 Schichten berechneten Korrekturfaktor von 0,65 zwar halbiert aber nicht vollständig korrigiert werden.

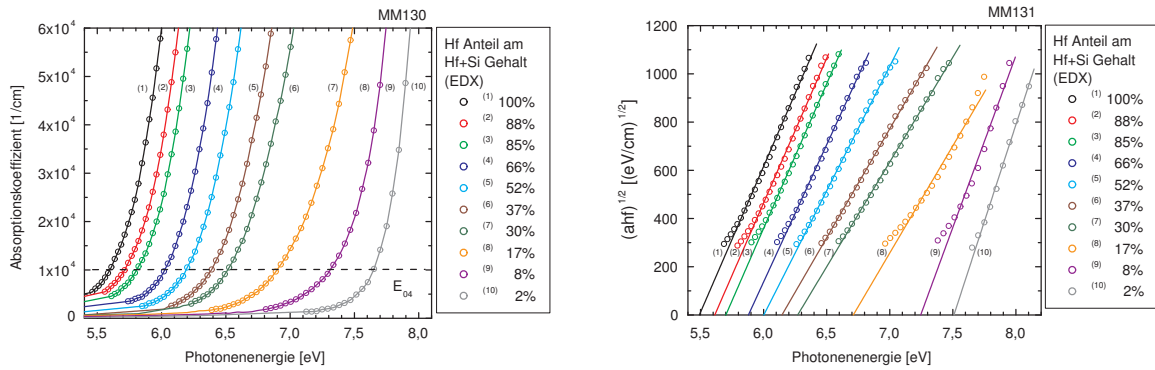


Abbildung 6.22.: Absorptionskoeffizienten als Funktion der Photonenergie (MM130) und Tauc-Plots (MM131) für die $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.

In Abbildung 6.22 sind die Absorptionskoeffizienten als Funktion der Photonenergie und die Tauc-Plots gezeigt aus denen die E_{04} und die E_{Tauc} Absorptionskantenwerte entnommen wurden. Die Gegenüberstellung beider Werte in Abbildung 6.23 offenbart einen identischen Kurvenverlauf, wobei die E_{04} Werte zwischen 0,1 und 0,3eV größer als die E_{Tauc} Werte sind. Für die mittels EDX bestimmten Schichtzusammensetzungen kann ein in [Kam11] für ko-verdampfte $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$ Materialmischungen beobachteter näherungsweise linearer Zusammenhang mit den Absorptionskantenwerten bestätigt werden.

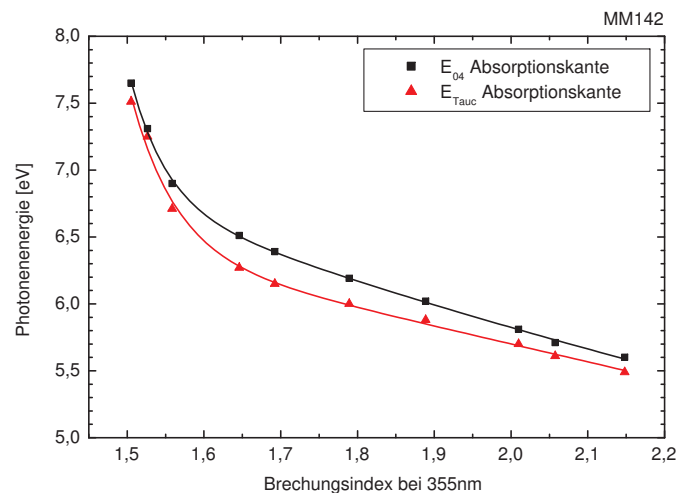


Abbildung 6.23.: Vergleich der E_{04} und E_{Tauc} Absorptionskantenwerte als Funktion des Brechungsindex bei 355nm für die $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.

Die Strahlungsfestigkeit für die Materialkombination $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$ wurde in vier LIDT-Messreihen bei verschiedenen Wellenlängen und Pulsdauern unter Verwendung von Su-prasil 2 Substraten untersucht. Die erste Messreihe ist an der Universität von New Mexico (UNM) mit einem Ti:Saphir-Laser bei einer Wellenlänge von 800nm und verschiedenen Pulsdauern im Bereich von 35fs bis 1,1ps durchgeführt worden [Jen10]. Die nach der Einzelpulsmethode mit einem Strahldurchmesser von $25\mu\text{m}$ aufgenommenen 0% LIDT-Werte sind in Abbildung 6.24 als Funktion der E_{04} Absorptionskante aufgetragen.

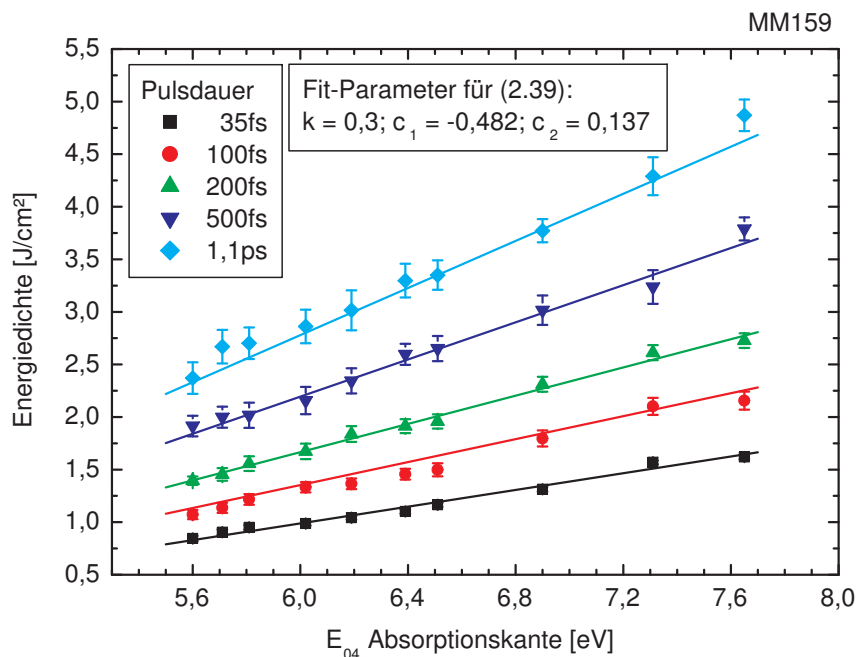


Abbildung 6.24.: 1-on-1 LIDT (0% Werte) bei 800nm für fünf verschiedene Pulsdauern als Funktion der E_{04} Absorptionskante für die $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.

Die Messwerte für die fünf unterschiedlichen Pulsdauern zeigen jeweils einen kontinuierlichen Anstieg für zunehmende E_{04} Werte sowie eine eindeutige Abhängigkeit von der Pulsdauer. Bei der Beschreibung der Messdaten mit dem in Abschnitt 2.5 eingeführten Skalierungsgesetz (2.39) kann für die angegebenen Werte der Koeffizienten c_1 und c_2 sowie des Exponenten κ eine sehr gute Übereinstimmung erzielt werden, wie die in Abbildung 6.24 dargestellten Fit-Kurven belegen. Für den untersuchten Pulsdauerbereich kann somit eine elektronische Zerstörung als dominierender Mechanismus angenommen werden, wobei eine auf die Multi-Photonen-Absorption zurückzuführende Stufe um 6,2eV ($4E_{\text{Photon}}$ bei 800nm) aufgrund der geringen Wahrscheinlichkeit für einen 4-Photonen-Anregungsprozess nicht beobachtet wird.

Die zweite Messreihe konnte am Institut Fresnel mit dem Yb:KGW-Laser, der auch für die LIDT-Messungen an der $\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe eingesetzt wurde, bei identischen Messparametern durchgeführt werden. Die nach der Einzelpulsmethode aufgenommenen 0% LIDT-Werte sind in Abbildung 6.25 als Funktion der E_{04} Absorptionskante aufgetragen und zeigen einen linearen Anstieg für zunehmende E_{04} Werte.

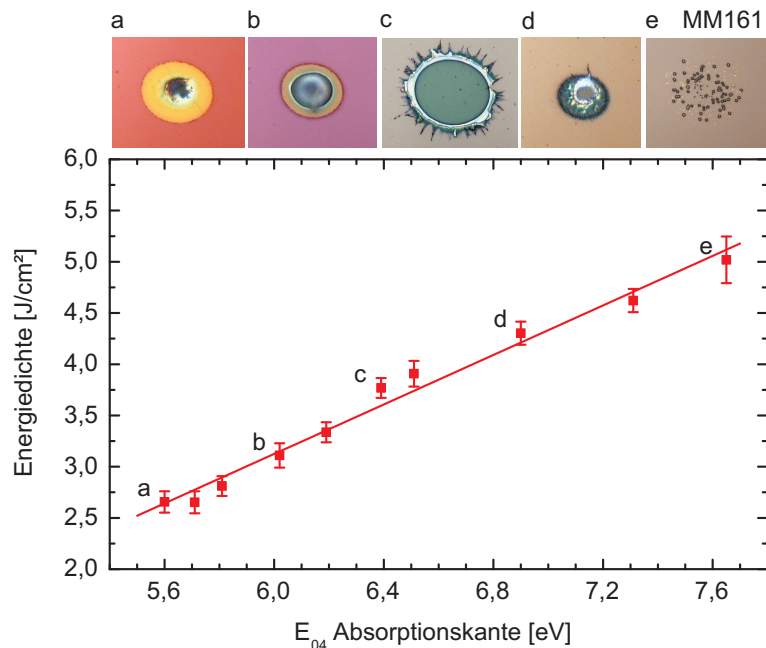


Abbildung 6.25.: 1-on-1 LIDT (0% Werte) bei 1030nm und 500fs Pulsdauer als Funktion der E_{04} Absorptionskante für die $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.

Zur theoretischen Beschreibung dieser Messwerte wurden, wie bereits in Abbildung 2.11 gegenübergestellt, sowohl Berechnungen mit der Ratengleichung (2.38) als auch der hier dargestellte Fit mit dem Skalierungsgesetz (2.39) durchgeführt. Im Gegensatz zu den charakteristischen Zerstörmorphologien der $\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe weisen die ebenfalls in Abbildung 6.25 gezeigten typischen DIC-Mikroskopaufnahmen für fünf Chargen auf einen Übergang des dominierenden Zerstörmechanismus von rein elektronisch zu defektinduziert hin. Für eine mögliche Erklärung zu dieser Beobachtung sei auf eine Publikation von M. Jupé verwiesen, in welcher ein thermischer Einfluss durch die Erzeugung von Phononen während der Relaxation der Elektronen diskutiert wird [Jup11].

Die dritte Messreihe ist an der Vilnius Universität im Laser Research Center (VULRC) mit einem Yb:KGW-Laser bei den Wellenlängen 1030nm und 343nm realisiert worden. Dabei stand die Untersuchung einer Wellenlängenskalierung der LIDT zwischen der Fundamentalen und der zweiten Harmonischen im Vordergrund. Für die Fundamentale konnte mit einem Autokorrelator eine Pulsdauer von 420fs ermittelt werden. Die nach der Einzelpulsmethode mit einem Strahldurchmesser von $50\mu\text{m}$ für die Fundamentale und $15\mu\text{m}$ für die zweite Harmonische aufgenommenen 0% LIDT-Werte werden in Abbildung 6.26 als Funktion der E_{04} Absorptionskante miteinander verglichen. Für beide Wellenlängen ist ein ansteigender Kurvenverlauf mit zunehmenden E_{04} Werten zu beobachten, wobei im Mittel ein Skalierungsfaktor von 0,6 zwischen den 0% LIDT-Werten bei 1030nm und 343nm berechnet werden kann.

Die vierte Messreihe wurde am LZH mit dem zweifach frequenzkonvertierten Nd:YAG-Laser, der bereits für LIDT-Messungen an der $\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{SiO}_2$ und der $\text{HfO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ Mischschichtreihe zum Einsatz kam, unter vergleichbaren Messparametern durchgeführt (siehe Tabelle 4.1) [Men12b]. Die Ergebnisse der 10.000-on-1 LIDT-Messungen werden in Form der 0% und 50% LIDT-Werte für die höchste Pulsklasse in Abbildung 6.27 präsentiert.

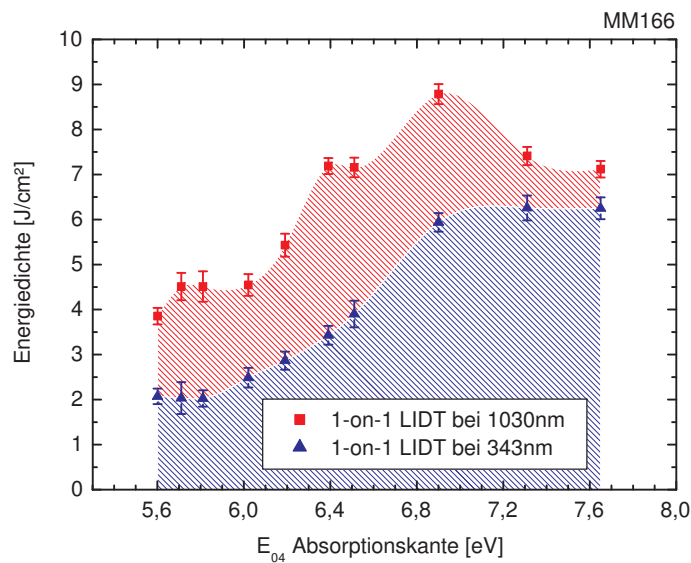


Abbildung 6.26.: 1-on-1 LIDT (0% Werte) bei 1030nm (418fs Pulsdauer) und bei 343nm als Funktion der E_{04} Absorptionskante für die $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.

Analog zur $\text{HfO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ Mischschichtreihe lassen beide LIDT-Werte einen linearen Anstieg mit abnehmendem Brechungsindex bei 355nm erkennen, so dass auch durch eine Beimischung von SiO_2 in HfO_2 Schichten eine Erhöhung der LIDT erreicht werden kann. Die ebenfalls in Abbildung 6.27 gezeigten charakteristischen Zerstörmorphologien für fünf Chargen deuten auf defektinduzierte Zerstörungen, sowie auf eine auch für die $\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe beobachtete Veränderung der Defektdichte beziehungsweise der Defektart(en) in Abhängigkeit von der Schichtzusammensetzung hin.

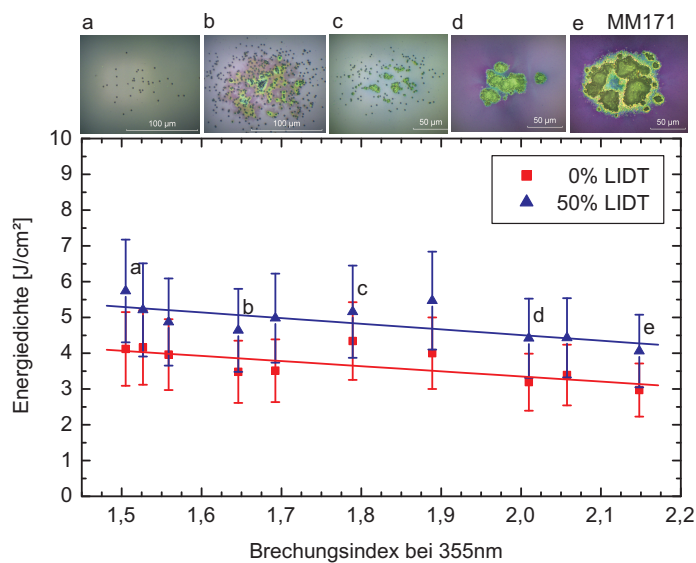


Abbildung 6.27.: 10.000-on-1 LIDT bei 355nm und 7ns Pulsdauer als Funktion des Brechungsindex bei 355nm für die $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.

6.5. $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe

Die Schichtmaterialien Al_2O_3 und SiO_2 zeichnen sich besonders durch die Lage ihrer UV-Absorptionskanten unterhalb von 200nm aus, so dass diese Materialkombination, auch bedingt durch den geringen Brechungsindexkontrast, hauptsächlich zur Beschichtung von Optiken für den UV-Wellenlängenbereich eingesetzt wird [Thi02a]. Zu den Eigenschaften von Mischschichten existieren für dieses Materialsystem bisher kaum wissenschaftliche Publikationen, weshalb an dieser Stelle nur eine Veröffentlichung von H. Blaschke, deren Schwerpunkt auf den Leistungsmerkmalen von hochreflektierenden Spiegeln für 193nm liegt, zitiert werden kann [Bla07]. Zur Herstellung der im Folgenden diskutierten $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe wurde ein Al/SiO-Zonentargetaufbau verwendet [Men14]. Für die zehn Chargen konnte die vorab definierte optische Zielschichtdicke von $\lambda/2$ bei 1064nm mit einer Genauigkeit von 2% realisiert werden. Die Schichtzusammensetzungen wurden an beschichteten Molybdän Plättchen mittels EDX analysiert. Der gemessene Al Anteil am Al+Si Gehalt sowie der daraus berechnete Al_2O_3 Anteil im $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Gemisch sind in Abbildung 6.28 über der Targetposition für die jeweilige Charge dargestellt. Dieser Zusammenhang wird als Grundlage zur gezielten Herstellung einer bestimmten $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Materialmischung für die im folgenden Abschnitt präsentierte HfO_2+ , $+\text{Al}_2\text{O}_3+$, $+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe benötigt.

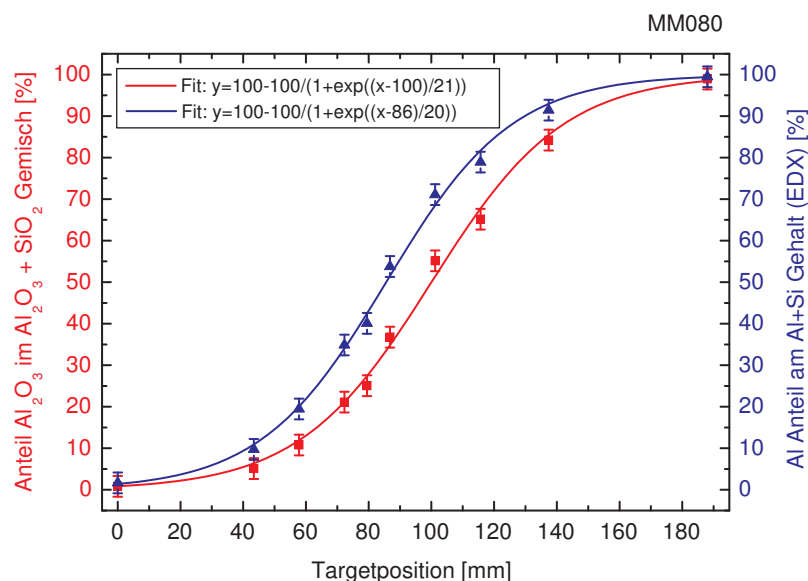


Abbildung 6.28.: Zusammensetzung als Funktion der Targetposition für die $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.

Zur Bestimmung der optischen Konstanten aus Transmissions- und Reflexionsmessungen wurden für diese Mischschichtreihe ebenfalls Suprasil 2 Substrate verwendet, die nach der Beschichtung für 12 Stunden bei 400°C getempert worden. Die gemessenen und die modellierten Spektralkurven sind für jede Probe separat im Anhang in den Abbildungen A.5 gegenübergestellt. Die für die zehn verschiedenen Zusammensetzungen ermittelten Brechungsindizes werden in Abbildung 6.29 als Funktion der Wellenlänge präsentiert.

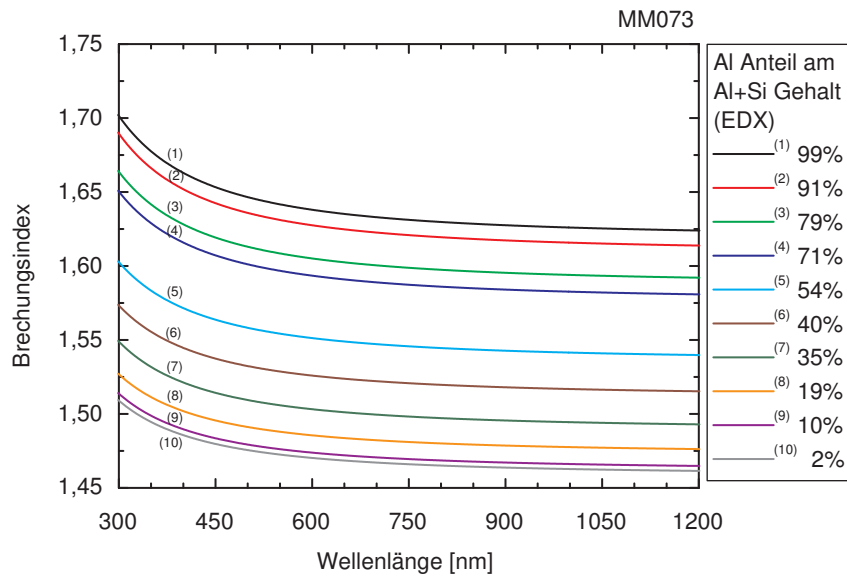


Abbildung 6.29.: Brechungsindizes als Funktion der Wellenlänge für die $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.

Die Übereinstimmung zwischen den anhand von Transmissions- und Reflexionsmessungen ermittelten Brechungsindizes und den über ein Mischmodell aus den gemessenen Schichtzusammensetzungen berechneten Brechungsindizes wurde auch für dieses Materialsystem bei den Wellenlängen 355nm und 1064nm untersucht.

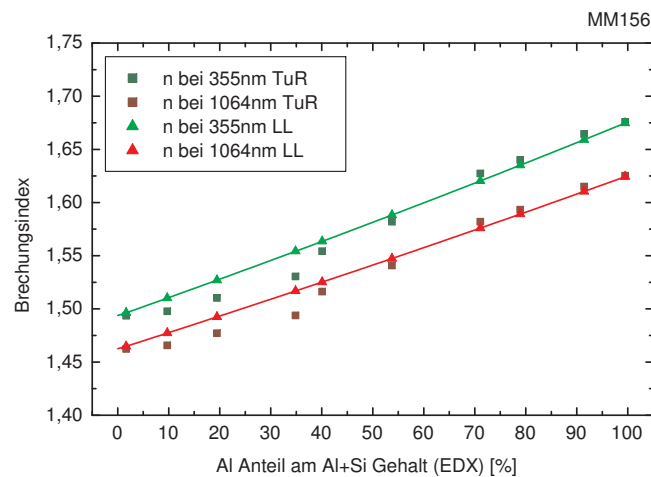


Abbildung 6.30.: Brechungsindizes bei den Wellenlängen 355nm und 1064nm als Funktion der mittels EDX gemessenen Schichtzusammensetzung für die $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe (TuR = Mittels Spektralphotometrie und Sellmeier-Formel bestimmt; LL = Mit Lorentz-Lorenz-Modell aus der Zusammensetzung berechnet).

Entsprechend der Ergebnisse für die drei bereits diskutierten Mischschichtreihen können, wie in Abbildung 6.30 gezeigt, auch für das Materialsystem $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ verhältnismäßig geringe Abweichungen bei der Anwendung der Lorentz-Lorenz-Formel (2.33) beobachtet werden.

Als Ergänzung zu den EDX-Analysen wurden sowohl Oberflächen- als auch Tiefenprofilmessungen mittels XPS an, auf dem gleichen Palettenradius wie die Molybdän Plättchen, beschichteten Kronglas Fenstern durchgeführt. Die gemessenen atomaren Konzentrationen werden als Funktion der Sputtertiefe für jedes XPS-Tiefenprofil separat in den Abbildungen B.3 im Anhang präsentiert. Analog zu den Messwerten für die $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe können auch für die an diesem Probenatz quantifizierten Elemente Al, Si und O keine signifikanten Kurvenverläufe beobachtet werden, so dass eine Ermittlung von Mittelwerten für die Tiefenprofilmessungen ebenfalls sinnvoll erscheint. Eine Ausnahme bilden jedoch die ersten zwei bis drei dargestellten Messpunkte, die den Übergang von der Oberflächen- zur Tiefenprofilmessung beschreiben, und demzufolge bei der Mittelwertberechnung nicht berücksichtigt wurden. In Abbildung 6.31 werden die mittels EDX und XPS ermittelten Schichtzusammensetzungen in Form des Al Anteils am Al+Si Gehalt als Funktion des Brechungsindex bei 355nm einander gegenübergestellt. Die Abweichungen von bis zu 10% zwischen den mit XPS bestimmten Oberflächen- und den Tiefenprofilwerten sind ebenfalls durch das „preferential sputtering“ zu erklären, so dass auch in diesem Fall eine Korrektur der Tiefenprofilergebnisse mit dem Sputterratenverhältnis der gemischten Reinmaterialien von 0,59 durchgeführt wurde. Die relativ gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen Oberflächen- und den korrigierten Tiefenprofilwerten bestätigt den gewählten Korrekturansatz, jedoch bleibt zu bemerken, dass die bestehenden Abweichungen zu den EDX-Daten in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis einige Prozente betragen können.

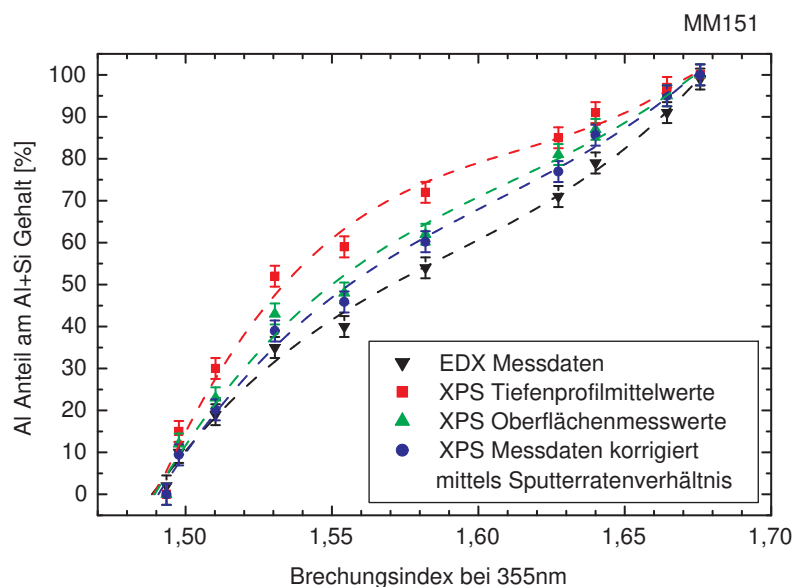


Abbildung 6.31.: Vergleich von EDX- und XPS-Messdaten als Funktion des Brechungsindex bei 355nm für die $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.

Zur Korrelation mit dem Brechungsindex bei 355nm sowie mit den im Folgenden vorgestellten LIDT-Messergebnissen wurden die E_{04} und die E_{Tauc} Absorptionskantenwerte auf die gleiche Weise wie für die bereits diskutierten Mischschichtreihen bestimmt. Die dazu ermittelten Absorptionskoeffizienten als Funktion der Photonenenergie sowie die daraus abgeleiteten Tauc-Plots werden in Abbildung 6.32 präsentiert.

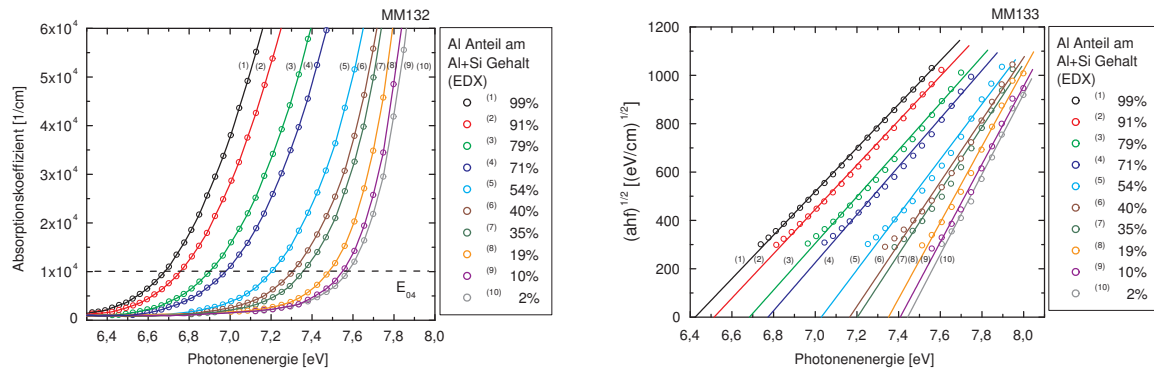


Abbildung 6.32.: Absorptionskoeffizienten als Funktion der Photonenenergie (MM132) und Tauc-Plots (MM133) für die Al₂O₃+SiO₂ Mischschichtreihe.

Darüber hinaus sind die E_{04} und die E_{Tauc} Absorptionskantenwerte zum Vergleich in Abbildung 6.33 über dem Brechungsindex bei 355nm dargestellt. Beide Kurven weisen einen linearen Verlauf auf, jedoch liegen die E_{04} Werte im Mittel 0,18eV über den E_{Tauc} Werten der entsprechenden Charge.

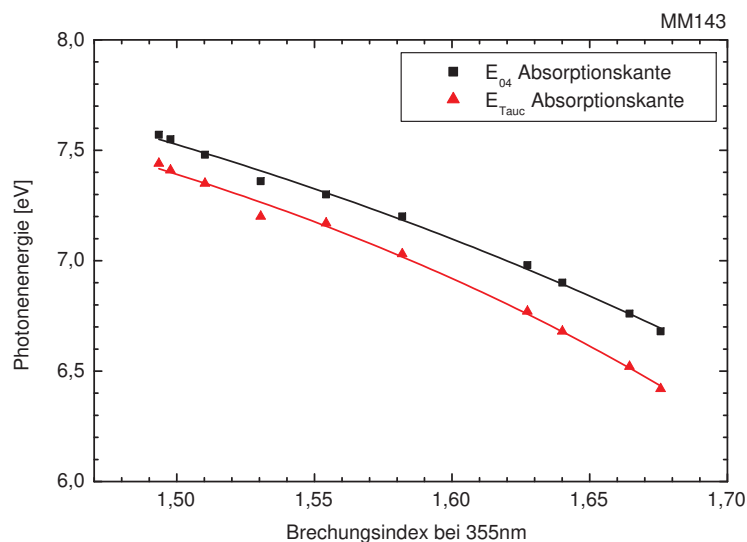


Abbildung 6.33.: Vergleich der E_{04} und E_{Tauc} Absorptionskantenwerte als Funktion des Brechungsindexes bei 355nm für die Al₂O₃+SiO₂ Mischschichtreihe.

Zur Untersuchung der Strahlungsbeständigkeit konnten für das Materialsystem $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ drei LIDT-Messreihen an beschichteten Suprasil 2 Substraten realisiert werden. Die erste Messreihe ist mit dem Yb:KGW-Laser am Institut Fresnel unter vergleichbaren Messparametern wie bei den Untersuchungen an der $\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{SiO}_2$ und der $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe durchgeführt worden [Man11]. In Abbildung 6.34 sind die aus 1-on-1 Messungen ermittelten 0% LIDT-Werte über der E_{04} Absorptionskante aufgetragen. Der ebenfalls dargestellte Fit mit dem Skalierungsgesetz (2.39) zeigt für den mit 0,3 angesetzten Exponenten κ und die erhaltenen Koeffizienten $c_1=0,22$ und $c_2=0,06$ einen linearen Anstieg hin zu größeren E_{04} Werten. Die aufgenommenen charakteristischen Zerstörmorphologien weisen keine nennenswerten Unterschiede auf und deuten ein elektronisch dominiertes Zerstörverhalten an.

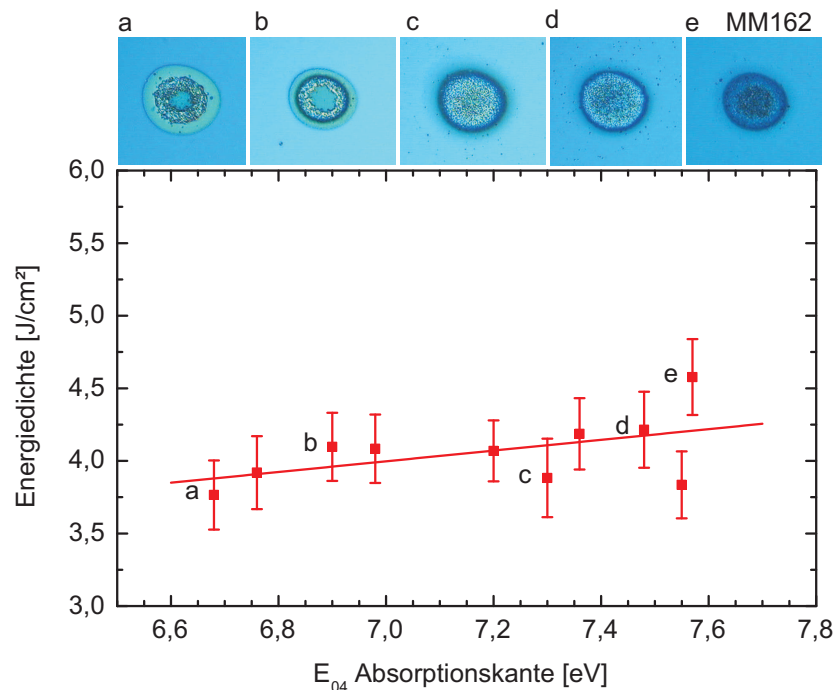


Abbildung 6.34.: 1-on-1 LIDT (0% Werte) bei 1030nm und 500fs Pulsdauer als Funktion der E_{04} Absorptionskante für die $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.

Die Intention für die zweite LIDT-Messreihe ist die Fortführung der Untersuchungen zur Wellenlängenskalierung der LIDT zwischen der Fundamentalen und der zweiten Harmonischen des Yb:KGW-Laser, die an den $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$ Mischschichten begonnen wurde. Die im Folgenden vorgestellte Messreihe wurde demzufolge nach der Einzelpulsmethode mit identischen Messparametern an der Vilnius Universität durchgeführt. In Abbildung 6.35 werden die ermittelten 0% LIDT-Werte für die beiden Wellenlängen 1030nm und 343nm einander als Funktion E_{04} Absorptionskante gegenübergestellt. Die Messergebnisse beider Wellenlängen zeigen ebenfalls einen ansteigenden Verlauf für zunehmende E_{04} Werte, so dass die Angabe eines Mittelwertes als Skalierungsfaktor von 0,7 sinnvoll erscheint.

Wie schon für drei der bereits diskutierten Materialsysteme konnte die 10.000-on-1 LIDT bei 355nm auch für die $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe im Rahmen einer dritten Messreihe untersucht werden. Dabei wurden die im Abschnitt 6.1 angegebenen Messparameter für den zweifach frequenzkonvertierten Nd:YAG-Laser übernommen. In Abbildung 6.36

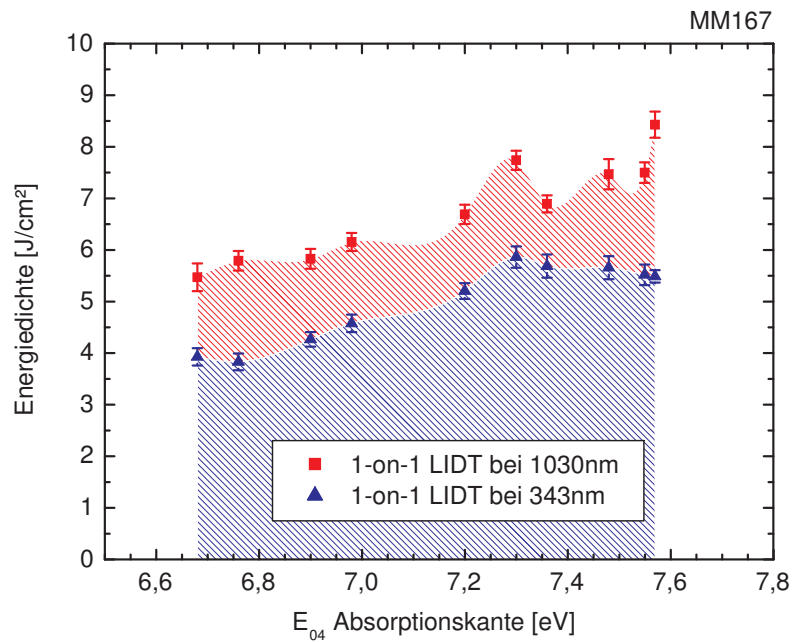


Abbildung 6.35.: 1-on-1 LIDT (0% Werte) bei 1030nm (418fs Pulsdauer) und bei 343nm als Funktion der E_{04} Absorptionskante für die $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.

sind die 0% und 50% LIDT-Werte für die höchste Pulsklasse über dem Brechungsindex bei 355nm aufgetragen. Im Gegensatz zu den vorangegangenen Untersuchungen bei

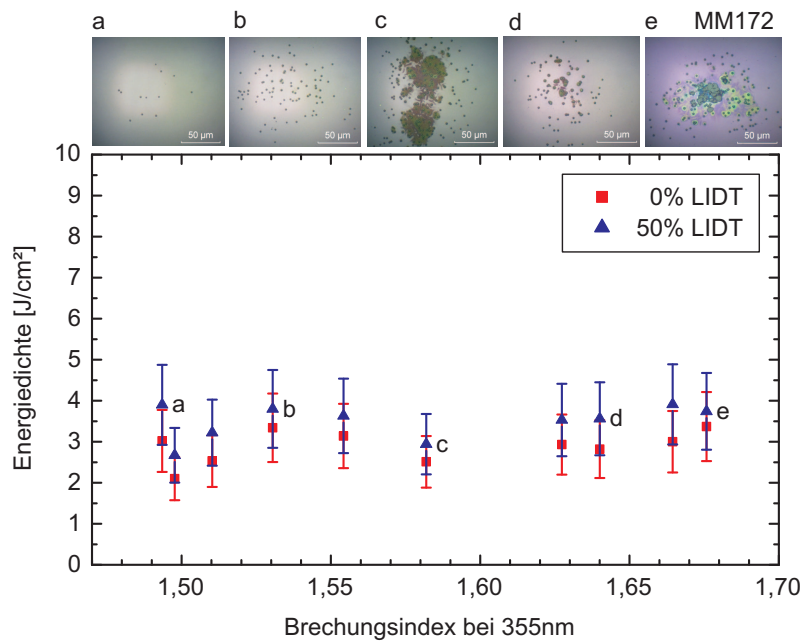


Abbildung 6.36.: 10.000-on-1 LIDT bei 355nm und 7ns Pulsdauer als Funktion des Brechungsindex bei 355nm für die $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.

355nm sind diese Messergebnisse im Rahmen des Messfehlers als konstant zu bewerten und zeigen somit keine Abhängigkeit vom Brechungsindex. Weiterhin deuten die zusätzlich in Abbildung 6.36 präsentierten charakteristischen Zerstörmorphologien defektinduzierte Zerstörungen sowie eine von der Schichtzusammensetzung weitestgehend unabhängige Defektdichte an.

6.6. HfO_2 +, $+\text{Al}_2\text{O}_3$ +, $+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe

Diese Mischschichtreihe wurde mit der Intention hergestellt, das laserinduzierte Zerstörverhalten von verschiedenen Einzelschichten unter Mehrpulsbestrahlung mit Pulsdauern im Nanosekundenbereich bei den Wellenlängen 266nm und 355nm zu vergleichen [Jen11]. Mit den Reinmaterialien HfO_2 , Al_2O_3 und SiO_2 wurden drei der für die beiden Wellenlängen als am wichtigsten einzustufenden Schichtmaterialien ausgewählt [Thi02a]. Diese wurden um eine $\text{HfO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$, eine $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$ und eine $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Materialmischung mit einem atomaren Anteil von 70% für den Metallgehalt des jeweiligen hochbrechenden Materials am gesamten Metallgehalt ergänzt. Die entsprechenden Zonentargetpositionen für die Targetmaterialkombinationen HfO_2/Al , HfO_2/SiO und Al/SiO wurden aus den Abbildungen 6.8, 6.18 und 6.28 entnommen. Für die vorab festgelegte optische Zielschichtdicke von 2λ bei 266nm kann eine Abweichung von 1,5% angegeben werden. Im Gegensatz zu allen vorangegangenen LIDT-Studien, bei denen ausschließlich Suprasil 2 Substrate verwendet wurden, konnten für die LIDT-Experimente an diesen sechs Einzelschichten superpolierte GO-FS100-1 Substrate eingesetzt werden. Die Charakterisierung der optischen Eigenschaften wurde wie bisher an Suprasil 2 Substraten durchgeführt, die nach der Beschichtung für 12 Stunden bei 400°C getempert worden sind. Im Anhang werden die gemessenen und die modellierten Transmissions- und Reflexionskurven in den Abbildungen A.6 miteinander verglichen. Darüber hinaus sind in Abbildung 6.37 die für

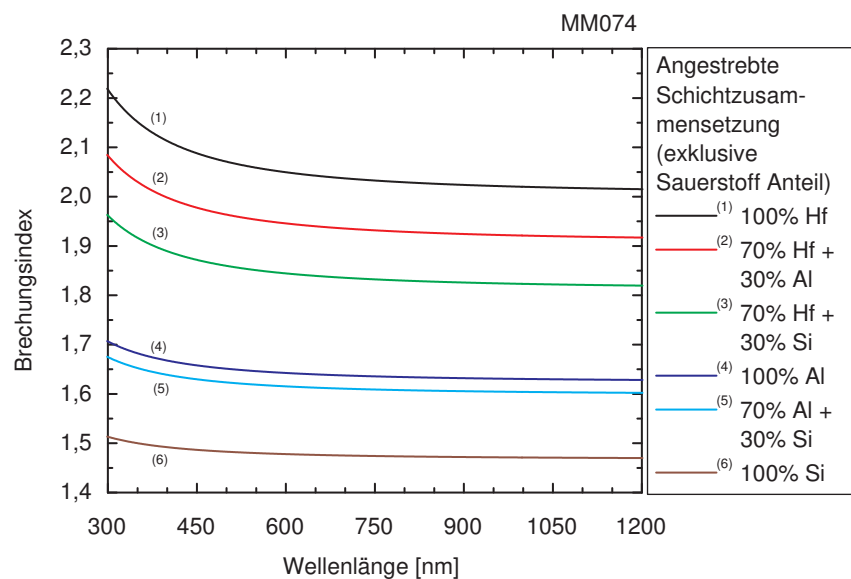


Abbildung 6.37.: Brechungsindizes als Funktion der Wellenlänge für die HfO_2 +, $+\text{Al}_2\text{O}_3$ +, $+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.

die sechs Chargen bestimmten Brechungsindizes als Funktion der Wellenlänge gezeigt. Obwohl hier zur Gegenüberstellung der verschiedenen Messergebnisse für diese Mischschichtreihe ausschließlich der Brechungsindex ausgewählt wurde, sind die E_{04} und die E_{Tauc} Absorptionskantenwerte ermittelt und in den angegebenen Veröffentlichungen zur Korrelation verwendet worden. Die dazu notwendigen Absorptionskoeffizienten sowie die daraus abgeleiteten Tauc-Plots werden in Abbildung 6.38 über der Photonenergie dargestellt.

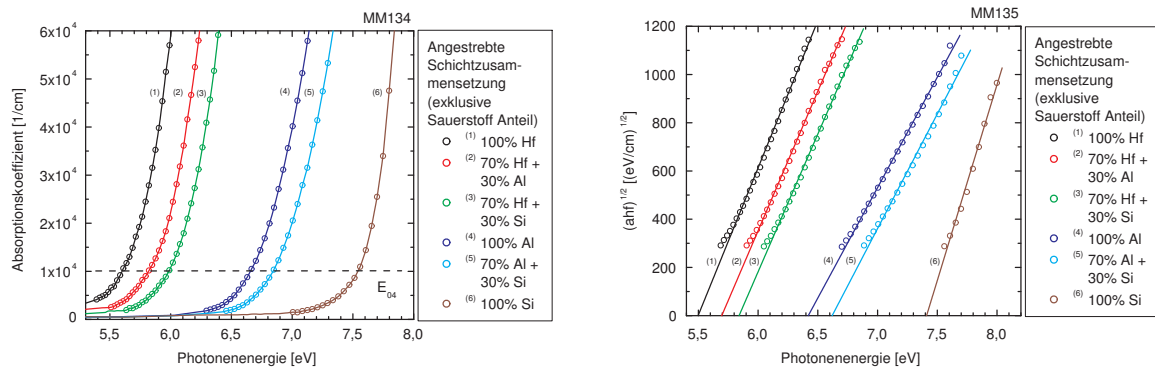


Abbildung 6.38.: Absorptionskoeffizienten als Funktion der Photonenergie (MM134) und Tauc-Plots (MM135) für die HfO_2 , $+\text{Al}_2\text{O}_3$, $+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.

Die mittels Spektralphotometrie ermittelten Extinktionskoeffizienten beinhalten sowohl die Absorptions- als auch die Streuverluste der untersuchten Dünnschicht, wobei die beiden Anteile nicht separat betrachtet werden können. Erst durch zusätzliche Absorptions-

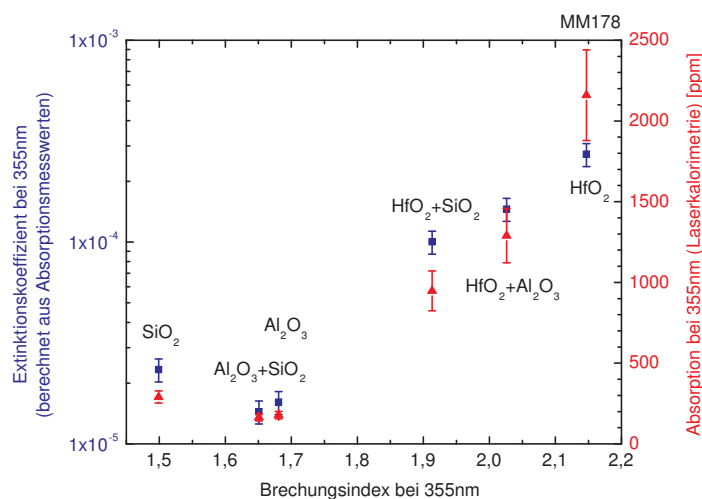


Abbildung 6.39.: Absorptionsmesswerte und Extinktionskoeffizienten bei 355 nm als Funktion des Brechungsindex bei 355 nm für die HfO_2 , $+\text{Al}_2\text{O}_3$, $+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.

messungen mittels Laserkalorimetrie ergibt sich die Möglichkeit, den Anteil der Absorptionsverluste am Extinktionskoeffizienten bei 355nm für die sechs unterschiedlichen Schichtmaterialien direkt zu vergleichen. In Abbildung 6.39 werden die gemessenen Absorptionswerte sowie die daraus berechneten Extinktionskoeffizienten als Funktion des Brechungsindex bei 355nm präsentiert. Der geringste Absorptionsanteil am Extinktionskoeffizienten von $1,5 \times 10^{-5}$ für die $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ Mischschicht ist um mehr als eine Größenordnung kleiner als der Wert für die HfO_2 Einzelschicht mit $2,8 \times 10^{-4}$. Da ein entsprechender Vergleich bei 355nm auch für fünf der anderen Mischschichtreihen durchgeführt wurde, sei an dieser Stelle noch auf die Abbildung 6.61 verwiesen, in der diese Ergebnisse gegenübergestellt werden. Als mögliche Ursachen für die höheren Absorptionsverluste der HfO_2 enthaltenden Dünnschichten sind beispielsweise Unterstöchiometrie oder Sauerstoff-Fehlstellen, die Zwischenzustände innerhalb des materialspezifischen Bandabstandes zwischen Valenz- und Leitungsband erzeugen, zu nennen [Fos02]. Zur Untersuchung der Schichtzusammensetzung auch im Hinblick auf den Sauerstoffanteil, wurden Oberflächen- und Tiefenprofilmessungen mittels XPS an Silizium Wafern durchgeführt. Im Anhang sind die jeweils gemessenen atomaren Konzentrationen in den Abbildungen B.4 über der Sputtertiefe aufgetragen. Der aus den Konzentrationen berechnete atomare Anteil für den Metallgehalt des jeweiligen hochbrechenden Materials am gesamten Metallgehalt sowie das Sauerstoffverhältnis zum Metallgehalt werden in Abbildung 6.40 anhand der Oberflächen- und die Tiefenprofilmesswerte für die sechs Chargen miteinander verglichen. Die angestrebte Zusammensetzung von 70% $\text{Hf} + 30\% \text{Al}$ beziehungsweise Si kann für die $\text{HfO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ und die $\text{HfO}_2 + \text{SiO}_2$ Mischschicht im Rahmen der durch das „preferential sputtering“ bedingten systematischen Messabweichungen bestätigt werden. Darüber hinaus entsprechen auch die ermittelten Brechungsindizes bei 355nm sowie die UV-Absorptionskantenwerte den Erwartungen. Für die $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ Mischschicht stimmt der gemessene Al Anteil von über 80% mit dem schon während des Beschichtungsprozesses als etwas zu hoch beobachteten Brechungsindex überein, so dass für diese Charge von einem geringen Positionierungsfehler der Zonentargetgeometrie auszugehen ist.

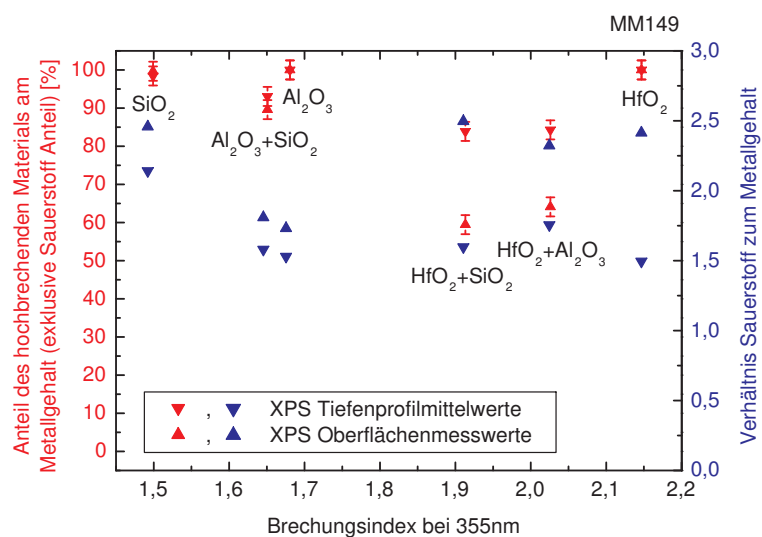


Abbildung 6.40.: XPS-Messdaten als Funktion des Brechungsindex bei 355nm für die $\text{HfO}_2 +$, $+\text{Al}_2\text{O}_3 +$, $+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.

Die Interpretation der errechneten Sauerstoffverhältnisse zum Metallgehalt ist aufgrund der deutlichen Abweichungen zwischen den Oberflächen- und den Tiefenprofilmesswerten schwierig, da sowohl die Ergebnisse der ungesputterten Oberfläche bedingt durch physisorbierte Adsorbate, wie beispielsweise Kohlenstoffverbindungen, als auch die Resultate der gesputterten Schicht wegen den elementspezifischen Sputteryields mit systematischen Fehlern behaftet sind. Eine exakte Aussage zur Stöchiometrie der sechs untersuchten Schichtmaterialien, welche die höheren Absorptionsverluste der HfO_2 enthaltenden Dünnschichten eindeutig erklärt, kann aus diesen XPS-Untersuchungen nicht abgeleitet werden.

Zum Vergleich des laserinduzierten Zerstörungsverhaltens bei den Wellenlängen 266nm und 355nm konnten zwei Messreihen am LZH an bei 400°C getemperten GO-FS100-1 Substraten mit dem bereits mehrfach bei 355nm eingesetzten Nd:YAG-Laser realisiert werden. Für die erste Messreihe bei 355nm wurde, abweichend von dem bisher gewählten Wert um $200\mu\text{m}$, ein Strahldurchmesser von $120\mu\text{m}$ eingestellt. Die zweite Messreihe bei 266nm ist hingegen mit einem Strahldurchmesser von $60\mu\text{m}$ durchgeführt worden. Zur Gegenüberstellung der 10.000-on-1 LIDT-Messungen für die sechs Schichtmaterialien werden die 0% und die 50% LIDT-Werte der höchsten Pulsklasse in Abbildung 6.41 für die dritte Harmonische und in Abbildung 6.42 für die vierte Harmonische des Nd:YAG-Lasers präsentiert. Darüber hinaus ist über beiden Graphen für jede Charge eine charakteristische Zerstörmorphologie dargestellt. Unabhängig von der Wellenlänge wird eine Zunahme der LIDT mit abnehmendem Brechungsindex beobachtet, wobei die Messwerte für 355nm um Faktor zwei über den für 266nm liegen. Im Vergleich zu drei der vorangegangenen LIDT-Messreihen bei 355nm, die bereits in den Abbildungen 6.13, 6.27 und 6.36 vorgestellt wurden, können zwei weitere Beobachtungen festgehalten werden:

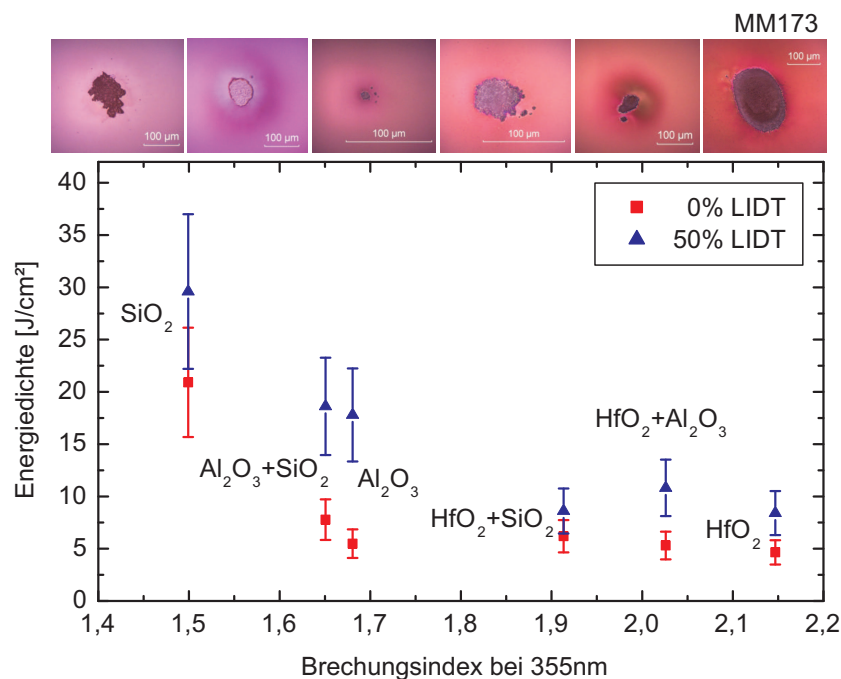


Abbildung 6.41.: 10.000-on-1 LIDT bei 355nm und 6ns Pulsdauer als Funktion des Brechungsindexes bei 355nm für die HfO_2 +, $+\text{Al}_2\text{O}_3$ +, $+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.

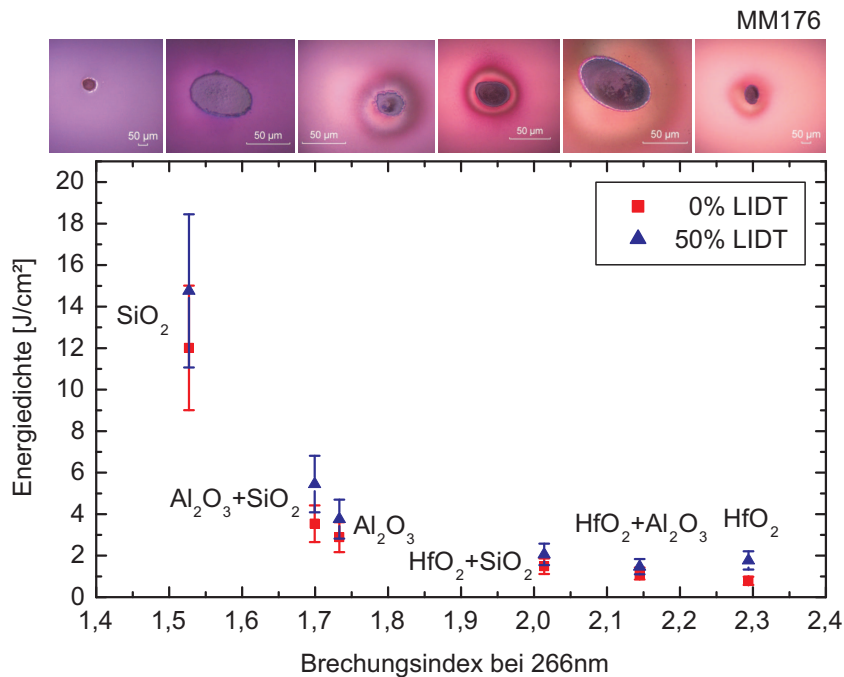


Abbildung 6.42.: 10.000-on-1 LIDT bei 266nm und 5ns Pulsdauer als Funktion des Brechungsindex bei 266nm für die HfO₂+, +Al₂O₃+, +SiO₂ Mischschichtreihe.

Erstens sind die an den GO-FS100-1 Substraten ermittelten LIDT-Ergebnisse für die drei Reinmaterialien HfO₂, Al₂O₃ und SiO₂ mindestens um einen Faktor zwei höher als die zuvor an den Suprasil 2 Substraten bestimmten Messwerte, was entsprechend der Veröffentlichung von L. Jensen [Jen09] nicht auf die Reduzierung des Strahldurchmessers zurück zuführen ist. Zweitens zeigen die charakteristischen Zerstörmorphologien der SiO₂ Dünnschichten auf den Suprasil 2 Substraten viele um 1µm große Punktdefekte innerhalb des Strahlflecks, welche an dem mit SiO₂ beschichteten GO-FS100-1 Substrat nicht beobachtet werden, so dass ein Substrateinfluss an dieser Stelle nicht auszuschließen ist. Zur genaueren Untersuchung dieser Beobachtungen werden die LIDT-Messungen bei 355nm für die im nächsten Abschnitt vorgestellte Mischschichtreihe mit in der selben Charge beschichteten Suprasil 2 und GO-FS100-1 Substraten durchgeführt.

In Zusammenarbeit mit dem Institut Fresnel ist für die zwölf am LZH durchgeführten LIDT-Messungen die Dichte der Zerstörungen verursachenden Defekte als Funktion der Energiedichte nach dem in [Jen11] beschriebenen Ansatz aus den jeweiligen Überlebenskurven extrahiert worden. Im Gegensatz zu [Jen11], wo die Dichten der Zerstörungen verursachenden Defekte für 10 und 10.000 Pulse gegenübergestellt werden, um strahlungsinduzierte Veränderungen hervorzuheben, steht hier der Unterschied zwischen den Schichtmaterialien im Vordergrund. Entsprechend der Laserwellenlänge auf zwei Graphen aufgeteilt, werden die für 10.000 Pulse ermittelten Dichten der Zerstörungen verursachenden Defekte in Abbildung 6.43 für die sechs verschiedenen Schichtmaterialien miteinander verglichen. Obwohl die Zerstörschwelle für beide Wellenlängen mit abnehmendem Brechungsindex ansteigt, können an den Dichten der Zerstörungen verursachenden Defekte nur verhältnismäßig geringe Unterschiede beobachtet werden.

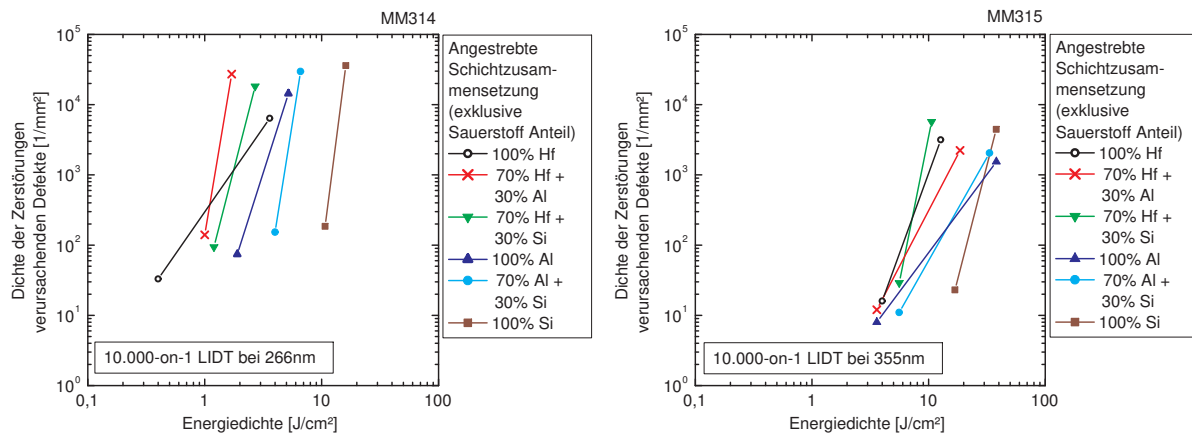


Abbildung 6.43.: Dichte der Zerstörungen verursachenden Defekte als Funktion der Energiedichte für 10.000-on-1 LIDT-Messungen bei 266nm (MM314) und bei 355nm (MM315) an der HfO_2+ , $+\text{Al}_2\text{O}_3+$, $+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.

Zur Verifizierung und als Ergänzung der beiden am LZH realisierten Messreihen konnten am Institut Fresnel weitere S-on-1 LIDT-Messreihen bei einer Repetitionsrate von 50Hz und einer Pulsdauer von 8ns mit fünf verschiedenen Strahldurchmessern an diesem Probensatz aufgenommen werden [Gou12], [Wag15]. Dabei konnte sowohl mit Strahldurchmessern von $9\mu\text{m}$ und $40\mu\text{m}$ für die dritte Harmonische, als auch mit Strahldurchmessern von $11,5\mu\text{m}$ und $30\mu\text{m}$ für die vierte Harmonische des Nd:YAG-Lasers ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen der UV-Absorptionskantenlage und der LIDT nachgewiesen werden. Hinsichtlich detaillierter Informationen zum experimentellen Aufbau sowie zur Messdatenauswertung für diese Messreihen sei an dieser Stelle auf die beiden zitierten Publikationen verwiesen.

6.7. $\text{Sc}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe

Als Alternativmaterial zu Hafniumoxid stellt Scandiumoxid aufgrund des nur geringfügig kleineren Brechungsindex und einer vergleichbaren UV-Bandkantenlage eine vielversprechende Option für die Herstellung von dielektrischen Dünnschichtsystemen dar [Hei73]. Bisher existiert jedoch nur eine überschaubare Anzahl von Studien zu den optischen Eigenschaften, zur Schichtstruktur und zur laserinduzierten Zerstörschwelle von, mit unterschiedlichen Beschichtungsverfahren realisierten, Sc_2O_3 Einzelschichten [Al-03], [Liu10], [Men10]. Zu Mischschichten für das Materialsystem $\text{Sc}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ gab es zum Zeitpunkt der hier vorgestellten Mischschichtreihe noch keine wissenschaftlichen Veröffentlichungen, so dass der Innovationsgrad der im Rahmen dieser Arbeit erarbeiteten und in [Men13b] publizierten Ergebnisse besonders hervorzuheben ist. Für die Beschichtung des zehn Chargen umfassenden Probensatzes wurde ein $\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ Zonentarget mit einer spezifizierten Reinheit von mindestens 4N verwendet. Die zuvor festgelegte optische Zielschichtdicke von $\lambda/2$ bei 1064nm konnte mit einer Abweichung von maximal 1,4% erreicht werden. Zur Bestimmung der Schichtzusammensetzung wurde pro Charge ein SAPD25.4X1 Substrat und ein Silizium Wafer beschichtet, wobei die SAPD25.4X1 Substrate direkt nach der Beschichtung mittels EDX analysiert wurden, um den Zusammenhang zur Zonentargetposition herzustellen. In Abbildung 6.44 wird der gemessene

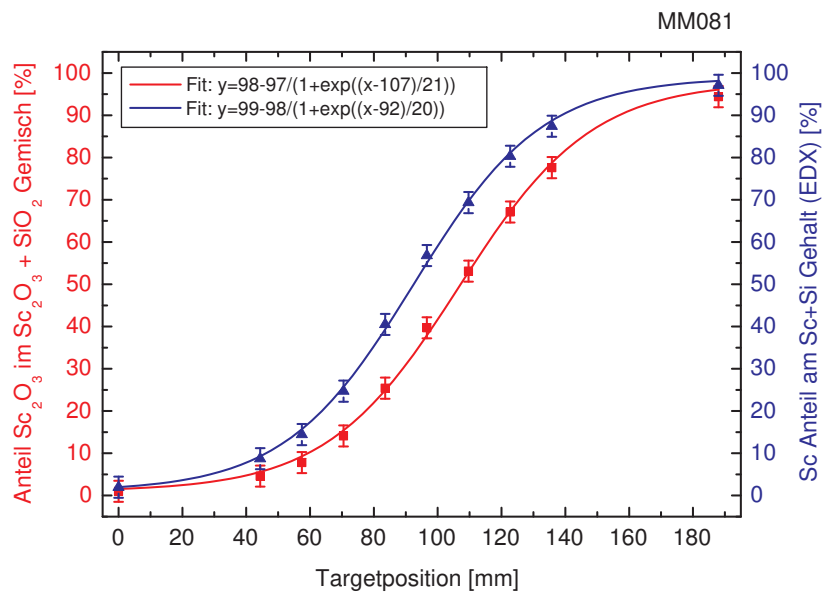


Abbildung 6.44.: Zusammensetzung als Funktion der Targetposition für die $\text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.

Sc Anteil am Sc+Si Gehalt sowie der daraus berechnete Sc_2O_3 Anteil im $\text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ Gemisch als Funktion der jeweiligen Targetposition dargestellt. Diese Beziehung ist notwendig für die gezielte Herstellung von mehreren im Kapitel 7 diskutierten Mischmaterialschichtsystemen. Die optischen Konstanten wurden analog zu den bisher untersuchten

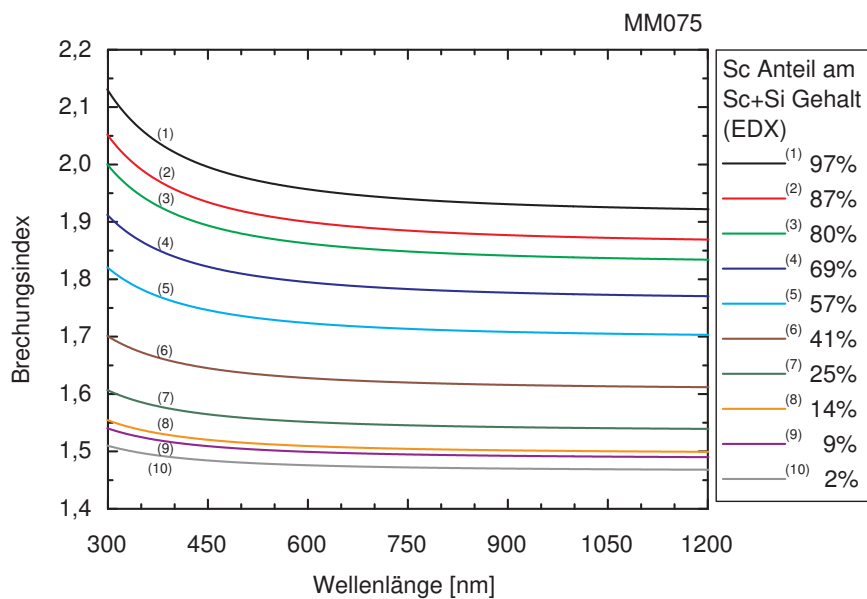


Abbildung 6.45.: Brechungsindizes als Funktion der Wellenlänge für die $\text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.

Mischschichtreihen aus Transmissions- und Reflexionsmessungen an beschichteten Suprasil 2 Substraten ermittelt. Diese wurden zuvor für acht Stunden bei 300°C getempert, wobei aufgrund von vorangegangenen aber hier nicht explizit vorgestellten XRD-Untersuchungen eine Veränderung der amorphen Mikrostruktur ausgeschlossen werden kann. Eine Gegenüberstellung der gemessenen und der modellierten Spektralkurven erfolgt für jede Charge einzeln in den Abbildungen A.7 im Anhang. Durch die getroffene Auswahl an Targetpositionen konnte, wie in Abbildung 6.45 dargestellt, eine umfangreiche Abdeckung des Brechungsindexbereiches zwischen den beiden Reinmaterialien Sc_2O_3 und SiO_2 realisiert werden.

Entsprechend der für die bereits diskutierten Materialsysteme durchgeführten Untersuchungen wurden auch in diesem Fall die anhand von Transmissions- und Reflexionsmessungen ermittelten Brechungsindizes mit den über ein Mischmodell aus den gemessenen Schichtzusammensetzungen berechneten Brechungsindizes für die Wellenlängen 355nm und 1064nm verglichen. Dabei konnte, wie in Abbildung 6.46 gezeigt, erneut eine sehr gute Übereinstimmung für die Lorentz-Lorenz-Formel (2.33) nachgewiesen werden.

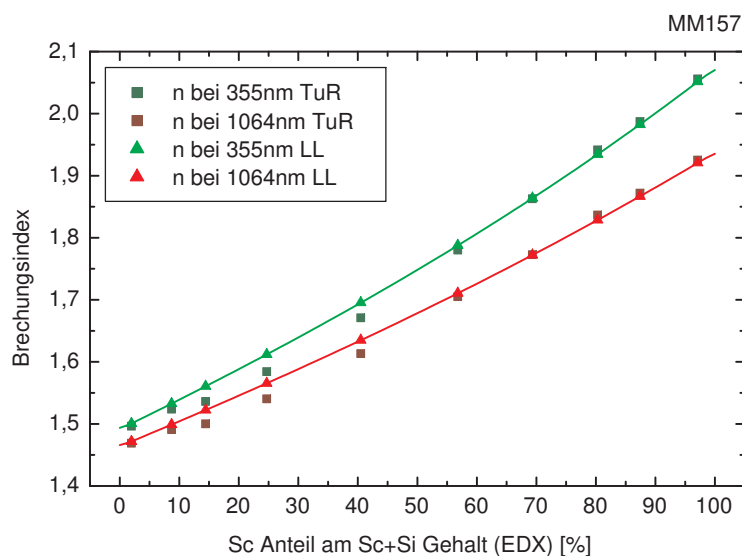


Abbildung 6.46.: Brechungsindizes bei den Wellenlängen 355nm und 1064nm als Funktion der mittels EDX gemessenen Schichtzusammensetzung für die $\text{Sc}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe (TuR = Mittels Spektralphotometrie und Sellmeier-Formel bestimmt; LL = Mit Lorentz-Lorenz-Modell aus der Zusammensetzung berechnet).

Zum Abgleich mit den aus den EDX-Analysen erhaltenen Schichtzusammensetzungen konnten später sowohl Oberflächen- als auch Tiefenprofilmessungen mittels XPS an den dafür vorgesehenen Silizium Wafern durchgeführt werden. Die in den Abbildungen B.5 für jede Charge einzeln über der Sputtertiefe aufgetragen atomaren Konzentrationen zeigen unter Ausnahme der ersten zwei Messpunkte sehr konstante Messkurven für die quantifizierten Elemente Sc, Si und O. In Übereinstimmung mit den zuvor präsentierten Resultaten kann somit auch für diesen Probensatz eine sehr homogene Schichtzusammen-

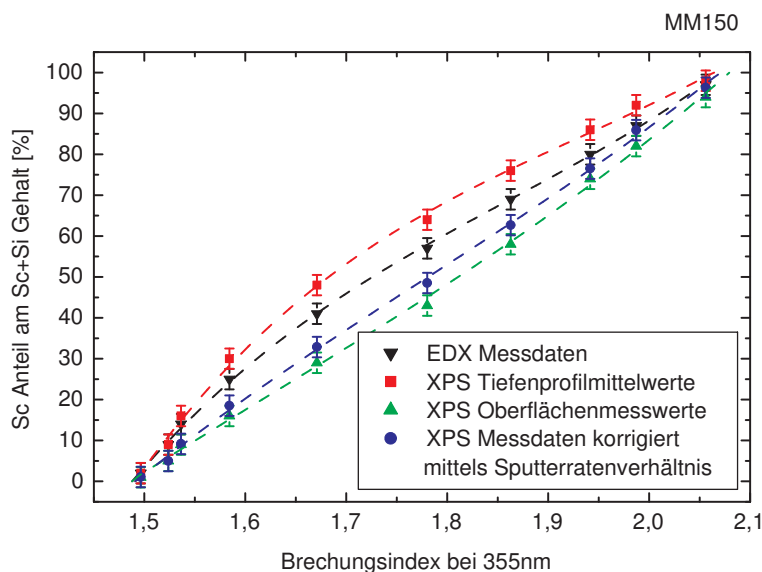


Abbildung 6.47.: Vergleich von EDX- und XPS-Messdaten als Funktion des Brechungsindex bei 355nm für die $\text{Sc}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.

setzung in Aufwuchsrichtung belegt werden. Die Messwerte für die ungesputterte Oberfläche sowie die Mittelwerte der Tiefenprofilmessungen werden als Sc Anteil am Sc+Si Gehalt in Abbildung 6.47 den Ergebnissen der EDX-Analysen gegenübergestellt. Im Gegensatz zur $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$ und zur $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe liegen in diesem Fall die XPS-Oberflächenmesswerte unterhalb und die XPS-Tiefenprofilmittelwerte oberhalb der EDX-Messdaten, so dass eine Korrektur der Tiefenprofilmittelwerte über das Sputterratenverhältnis die beobachteten Abweichungen von bis zu 10% nicht weiter reduziert. Die mit einem Korrekturfaktor von 0,53 errechneten XPS-Messdaten sind zur Vollständigkeit in Abbildung 6.47 mit aufgeführt.

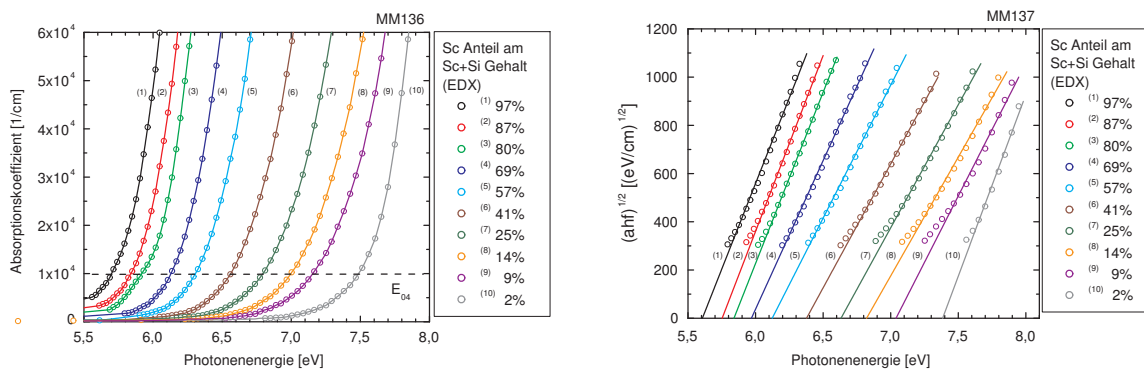


Abbildung 6.48.: Absorptionskoeffizienten als Funktion der Photonenergie (MM136) und Tauc-Plots (MM137) für die $\text{Sc}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.

Zum Vergleich und für folgende Korrelationen wurden die E_{04} und die E_{Tauc} Absorptionskantenwerte auch für die zehn Chargen dieser Mischschichtreihe bestimmt. In Abbildung 6.48 sind sowohl die Absorptionskoeffizienten über der Photonenenergie inklusive der gestrichelten E_{04} Linie als auch die Tauc-Plots dargestellt. An der Gegenüberstellung beider Absorptionskantenwerte in Abbildung 6.49, kann ein Versatz um 0,15eV zwischen den beiden nahezu identischen Kurvenverläufen beobachtet werden.

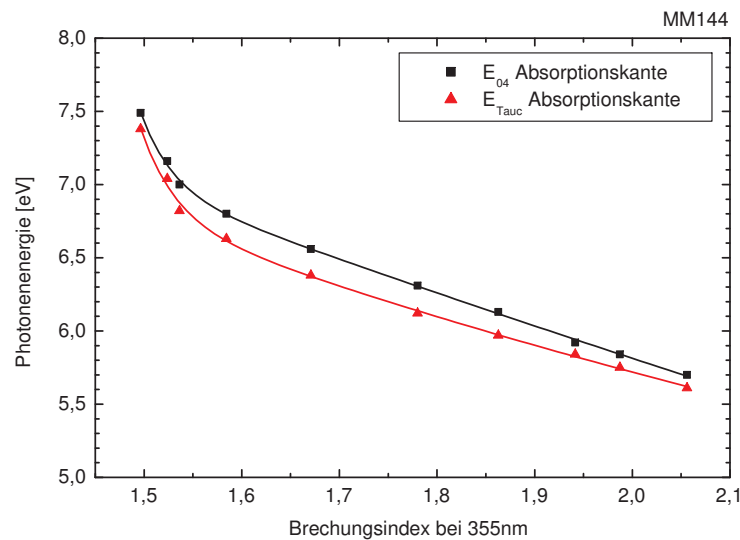


Abbildung 6.49.: Vergleich der E_{04} und E_{Tauc} Absorptionskantenwerte als Funktion des Brechungsindex bei 355nm für die $Sc_2O_3+SiO_2$ Mischschichtreihe.

Für das Materialsystem $Sc_2O_3+SiO_2$ wurden drei LIDT-Messreihen bei unterschiedlichen Wellenlängen und Pulsdauern durchgeführt, wobei für zwei Messreihen zur Untersuchung eines möglichen Substrateinflusses sowohl Suprasil 2 als auch GO-FS100-1 Substrate mit identischen Beschichtungen bestrahlt worden sind. Die erste Messreihe konnte am Institut Fresnel mit dem Yb:KGW-Laser unter vergleichbaren Messparametern wie bei den drei bereits vorgestellten 1-on-1 LIDT-Experimenten realisiert werden. In Abbildung 6.50 werden die 0% LIDT-Werte als Funktion der E_{04} Absorptionskante für die beiden eingesetzten Substrattypen miteinander verglichen. Die zwei Datensätze weisen eine hervorragende Übereinstimmung auf, so dass ein Substrateinfluss auf die Messergebnisse auszuschließen ist. Im Gegensatz zur HfO_2+SiO_2 und zur $Al_2O_3+SiO_2$ Mischschichtreihe kann für dieses Materialsystem keine lineare Abhängigkeit zwischen der 0% LIDT und der E_{04} Absorptionskante nachgewiesen werden. Aus diesem Grund wurde in Abbildung 6.50 kein theoretischer Fit entsprechend dem Skalierungsgesetz (2.39) eingefügt. Die für fünf Chargen präsentierten charakteristischen Zerstörmorphologien deuten dennoch auf einen elektronisch dominierten Zerstörmechanismus hin, wobei für die Mischschichten mit einer E_{04} Absorptionskante unterhalb von 6,2eV zusätzlich Aufschmelzungen am Rand des Strahlflecks beobachtet wurden [Men13b]. Die Ursache für diesen Effekt konnte jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter experimentell untersucht werden.

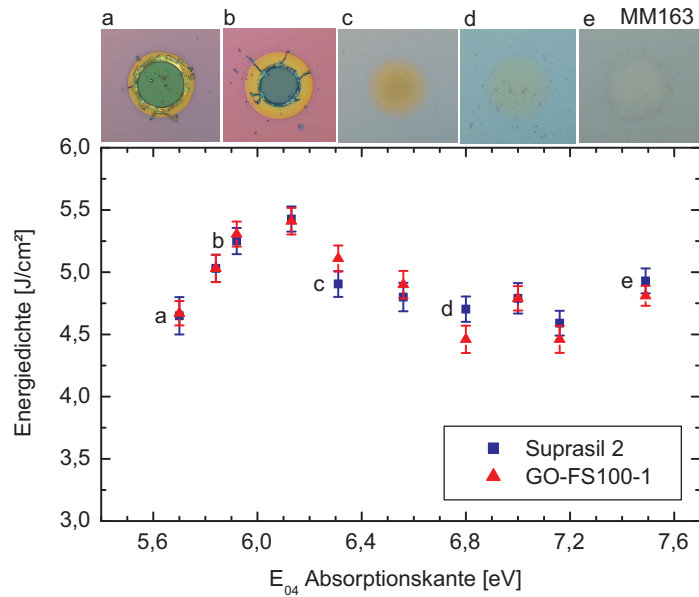


Abbildung 6.50.: 1-on-1 LIDT (0% Werte) bei 1030nm und 500fs Pulsdauer als Funktion der E_{04} Absorptionskante für die $Sc_2O_3+SiO_2$ Mischschichtreihe.

Die zweite LIDT-Messreihe wurde als dritte von insgesamt drei Messreihen zur Untersuchung der Wellenlängenskalierung der LIDT zwischen der Fundamentalen und der zweiten Harmonischen des Yb:KGW-Lasers an der Vilnius Universität aufgenommen. Die Messdaten sind dementsprechend nach der Einzelpulsmethode mit identischen Parametern wie bei den vorangegangenen Messreihen an Suprasil 2 Substraten ermittelt worden.

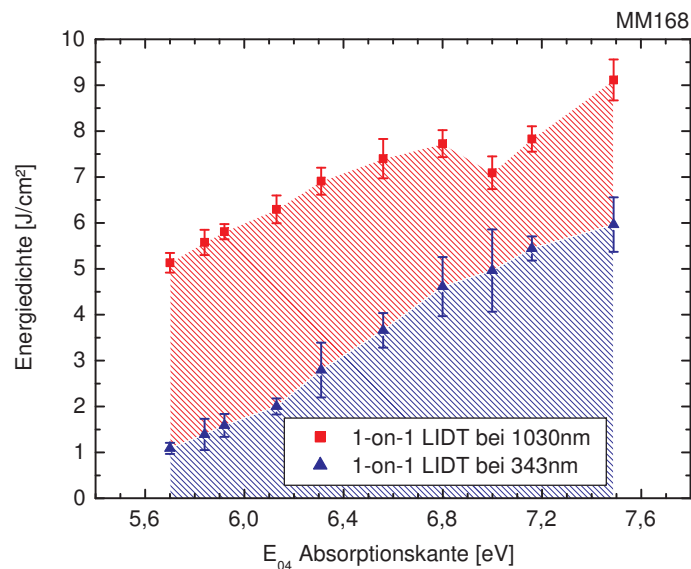


Abbildung 6.51.: 1-on-1 LIDT (0% Werte) bei 1030nm (418fs Pulsdauer) und bei 343nm als Funktion der E_{04} Absorptionskante für die $Sc_2O_3+SiO_2$ Mischschichtreihe.

In Abbildung 6.51 werden die 0% LIDT-Werte für die beiden Wellenlängen 1030nm und 343nm als Funktion der E_{04} Absorptionskante miteinander verglichen. Auch für das Materialsystem $\text{Sc}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ zeigen beide Datensätze einen ansteigenden Kurvenverlauf für zunehmende E_{04} Werte, so dass im Mittel ein Skalierungsfaktor von 0,5 angegeben werden kann. Ein auf die Beschichtungen zurückzuführender Grund für die unterschiedlichen Kurvenverläufe, der unter annähernd vergleichbaren Messparametern am Institut Fresnel und an der Vilnius Universität generierten 1-on-1 LIDT-Ergebnisse bei 1030nm, konnte nicht ermittelt werden.

Im Rahmen der dritten Messreihe konnte die 10.000-on-1 LIDT bei 355nm mit dem zweifach frequenzkonvertierten Nd:YAG Laser am LZH untersucht werden. Dabei wurden analog zur ersten LIDT-Messreihe sowohl Suprasil 2 als auch GO-FS100-1 Substrate zur Abschätzung einer möglichen Substratabhängigkeit der LIDT-Werte verwendet. Die unter vergleichbaren Messparametern wie für die vier bereits charakterisierten Materialsysteme aufgenommenen Messergebnisse werden entsprechend der eingesetzten Substrattypen separiert auf zwei Graphen in Form der 0% und 50% LIDT-Werte für die höchste Pulsklasse präsentiert. Ein Vergleich der in Abbildung 6.52 für die Suprasil 2 Substrate und in Abbildung 6.53 für die GO-FS100-1 Substrate über dem Brechungsindex bei 355nm dargestellten Resultate zeigt zunehmende Abweichungen der gemessenen Energiedichten mit abnehmendem Brechungsindex. Eine mögliche Erklärung für die beobachteten Abwei-

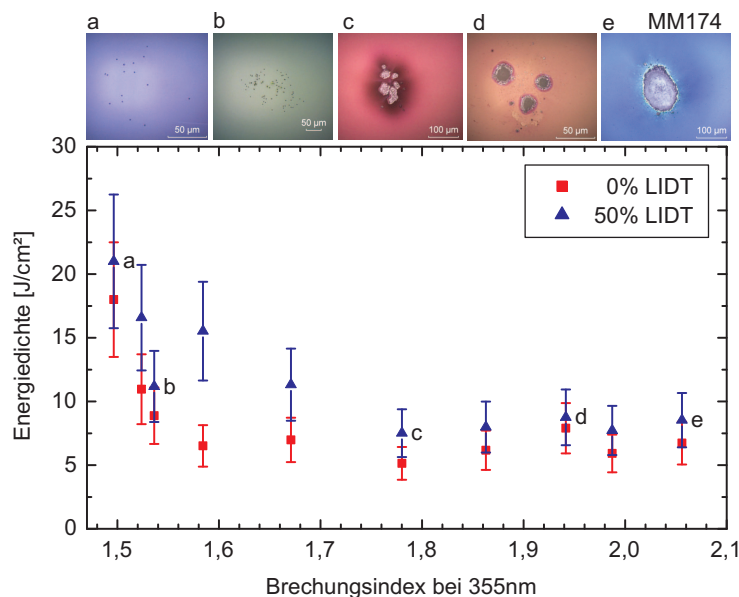


Abbildung 6.52.: 10.000-on-1 LIDT bei 355nm und 7ns Pulsdauer als Funktion des Brechungsindexes bei 355nm für die $\text{Sc}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe beschichtet auf Suprasil 2.

chungen zwischen den zwei Substrattypen kann aus den als Ergänzung zu den Messdaten in beiden Graphen präsentierten charakteristischen Zerstörmorphologien abgeleitet werden. Diese zeigen für die auf den Suprasil 2 Substraten abgeschiedenen Mischschichten mit einem Brechungsindex unterhalb von 1,75 eine deutlich höhere Anzahl an etwa $1\mu\text{m}$ großen Punktdefekten als für die entsprechenden Dünnschichten auf den GO-FS100-1 Substraten. Als denkbare Ursache für diese zusätzliche Veränderung der Defektdichte, die einer ebenfalls beobachteten schichtzusammensetzungsabhängigen Entwicklung der

Defektdichte beziehungsweise der Defektart(en) überlagert ist, kann die unterschiedliche Oberflächenqualität der beiden Substrattypen angenommen werden [Men13b]. Unabhängig von den abweichenden Messwerten belegen beide Kurvenverläufe dennoch, dass die LIDT von Sc_2O_3 Dünnschichten prinzipiell durch die Beimischung von SiO_2 gesteigert werden kann.

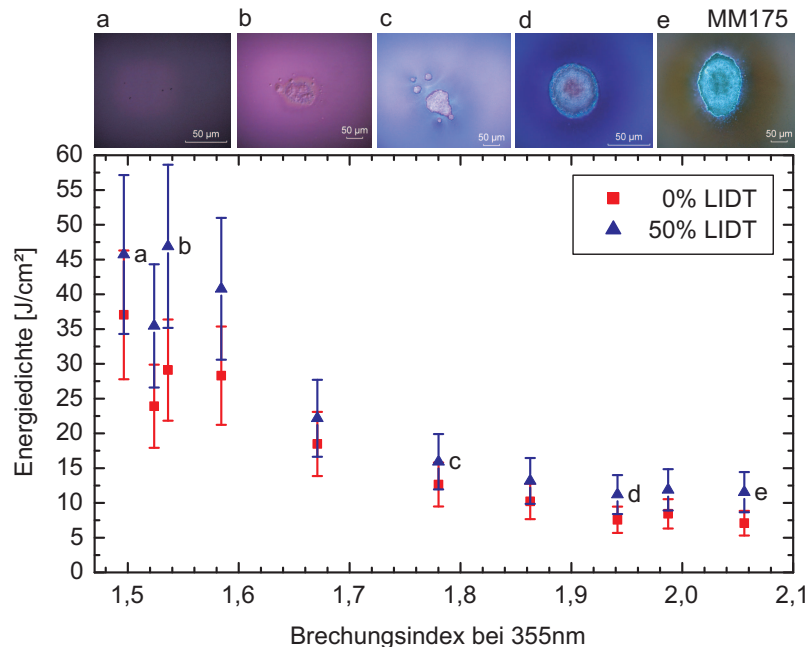


Abbildung 6.53.: 10.000-on-1 LIDT bei 355nm und 7ns Pulsdauer als Funktion des Brechungsindexes bei 355nm für die $\text{Sc}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe beschichtet auf GO-FS100-1.

6.8. $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlF}_3$ Mischschichtreihe

Alle bisher diskutierten Mischschichten sind ausschließlich aus Oxiden von zwei verschiedenen chemischen Elementen aufgebaut. Zur Herstellung der aus Oxidfluoriden eines chemischen Elements bestehenden Mischschichten wurde der erstmals 2013 in [Men13a] veröffentlichte und in Abschnitt 5.5 anhand von mehreren Vorversuchen motivierte Ansatz ausgewählt. Das Materialsystem $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlF}_3$ stellt aufgrund der ebenfalls unterhalb von 200nm liegenden UV-Absorptionskanten eine vielversprechende Alternative zur Materialkombination $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ dar. Die aus zehn Proben bestehende Mischschichtreihe umfasst neun $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlF}_3$ Mischschichten, welche in definierten Reaktivgasumgebungen unter Verwendung eines $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ -Zonentargetaufbaus angefertigt wurden, sowie eine SiO_2 Dünnschicht als Referenz, die von einem SiO Target gesputtert wurde [Men14]. Die vorab festgelegte optische Zielschichtdicke von $\lambda/2$ bei 1064nm konnte mit einer Genauigkeit von 1,7% getroffen werden. Zur Bestimmung der atomaren Schichtzusammensetzung wurde in jeder Charge ein Silizium Wafer beschichtet und mittels EDX analysiert. Der gemessene O Anteil am O+F Gehalt sowie der daraus abgeleitete Al_2O_3 Anteil im $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlF}_3$ Gemisch werden in Abbildung 6.54 über der gewählten Targetposition mit entsprechenden Angaben zu den eingelassenen Reaktivgasen dargestellt.

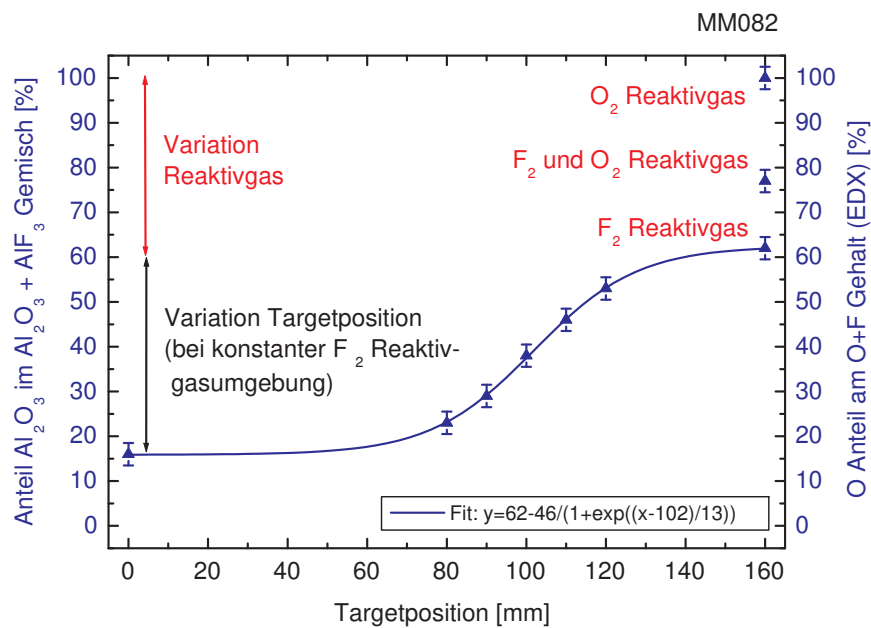


Abbildung 6.54.: Zusammensetzung als Funktion der Targetposition für die $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlF}_3$ Mischschichtreihe.

Die EDX-Messdaten belegen, dass durch die Variation der Targetposition und der Reaktivgasumgebung ein Al_2O_3 Anteil im $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlF}_3$ Gemisch von 15% bis 100% realisiert werden konnte. Zur Bestimmung der optischen Konstanten aus Transmissions- und Re-

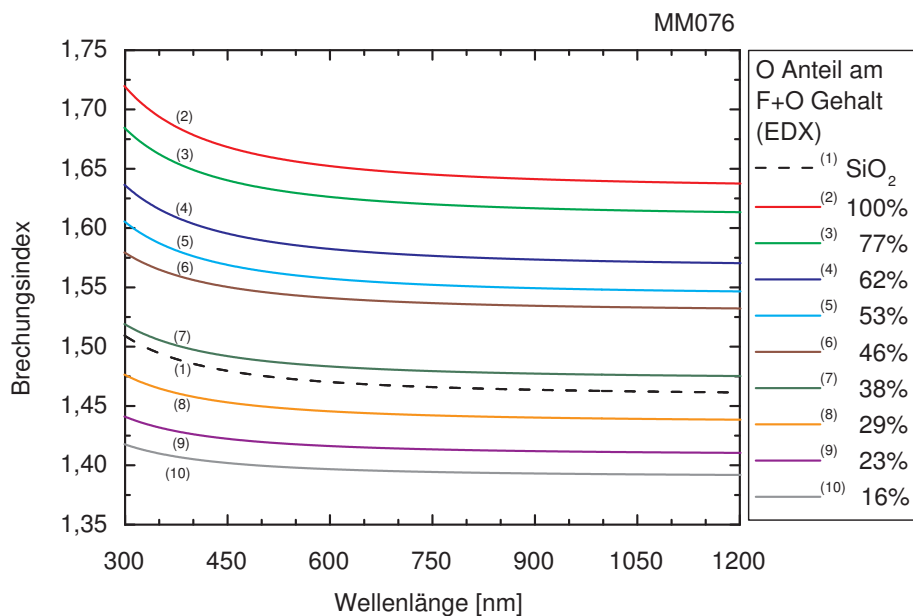


Abbildung 6.55.: Brechungsindizes als Funktion der Wellenlänge für die $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlF}_3$ Mischschichtreihe.

flexionsmessungen wurden VUV-Fenster aus MgF_2 (siehe Tabelle 3.2) beschichtet und entsprechend vorangegangener Untersuchungen einer 12 stündigen UV-Bestrahlung beziehungsweise Temperung unterzogen oder nicht weiter nachbehandelt. Die gemessenen und die modellierten Spektralkurven sind für jede Probe separat im Anhang in den Abbildungen A.8 gegenübergestellt. Weiterhin werden die ermittelten Brechungsindizes in Abbildung 6.55 als Funktion der Wellenlänge präsentiert, wobei die Resultate für die $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlF}_3$ Mischschichten bezogen auf den gemessenen O Anteil am F+O Gehalt in verschiedenen Farben dargestellt sind und die Kurve für die SiO_2 Referenzschicht schwarz gestrichelt aufgeführt ist. Obwohl für die an der Targetposition 0 unter Zugabe des F_2/Ar Gasgemisches hergestellte Aluminiumoxifluoridschicht ein O Anteil von 15% am F+O Gehalt gemessen wurde, liegen die erreichten optischen Konstanten für 193nm mit einem Brechungsindex von 1,46 und einem Extinktionskoeffizienten von 4×10^{-4} im Bereich der von H. Schink [Sch90] oder H. Blaschke [Bla10] publizierten Messergebnisse für ionenstrahlgesputterte AlF_3 Dünnschichten von 1,49 und 17×10^{-4} beziehungsweise 1,44 und 3×10^{-4} .

Analog zu den bisher vorgestellten oxidischen Mischschichtreihen wurde auch für diese Aluminiumoxifluoridschichten untersucht, ob die anhand von Transmissions- und Reflexionsmessungen ermittelten Brechungsindizes mit den, über die in Abschnitt 2.4 eingeführten Mischmodelle, aus den gemessenen Schichtzusammensetzungen berechneten Brechungsindizes übereinstimmen. Dabei können, wie in Abbildung 6.56 exemplarisch für die Wellenlänge 355nm gezeigt, signifikante Abweichungen beobachtet werden. Neben der Schlussfolgerung, dass sich die optischen Konstanten dieser Aluminiumoxifluoridschichten nicht mit den drei aus der „effective-medium theory“ hervorgehenden Modellen beschreiben lassen, ist auch die Annahme, dass ein erhöhter Messfehler bei der Quantifizierung der leichten Elemente Sauerstoff und Fluor eine mögliche Ursache darstellen kann, aufzuführen. Obwohl die Schichtzusammensetzung als Ergänzung zu den EDX-Analysen auch

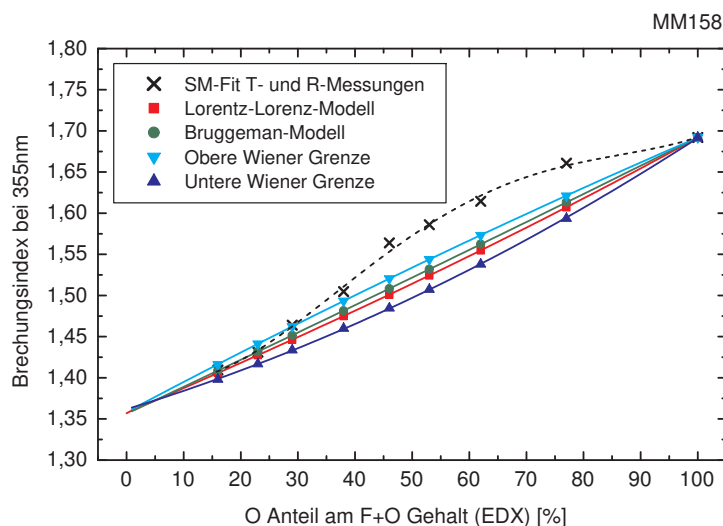


Abbildung 6.56.: Vergleich der mittels Spektralphotometrie und Sellmeier-Modell (SM) bestimmten Brechungsindizes bei 355nm mit den über verschiedene Mischmodelle aus den EDX-Analysen abgeleiteten Werten für die $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlF}_3$ Mischschichtreihe.

mittels EUV-Reflektometrie unter streifendem Einfall untersucht wurde [Bal14], kann an dieser Stelle keine eindeutige Erklärung für die beobachteten Abweichungen gegeben werden. Zur Bestimmung der E_{04} sowie der E_{Tauc} Absorptionskantenwerte wurden im Gegen-

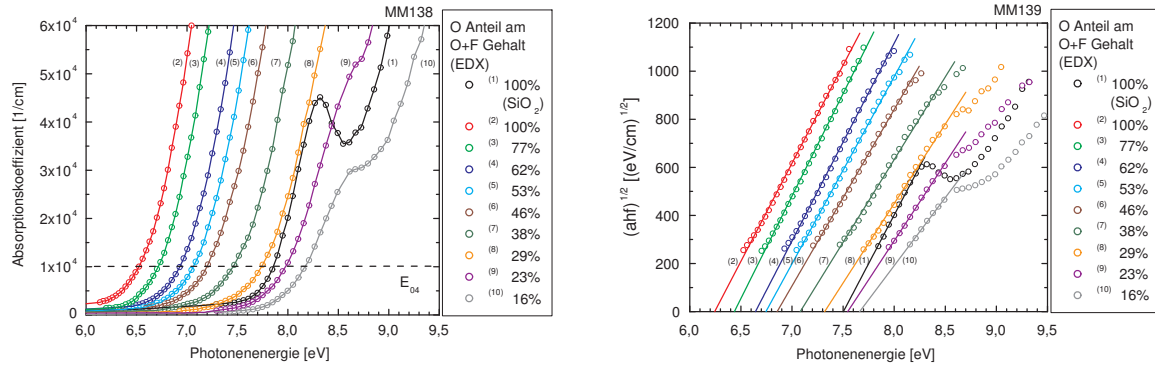


Abbildung 6.57.: Absorptionskoeffizienten als Funktion der Photonenergie (MM138) und Tauc-Plots (MM139) für die Al₂O₃+AlF₃ Mischschichtreihe.

satz zu den bisher diskutierten Mischschichtreihen die Extinktionskoeffizienten der auf den VUV-Fenstern abgeschiedenen Dünnschichten ausgewertet. In Abbildung 6.57 sind die dazu benötigten Absorptionskoeffizienten als Funktion der Photonenergie sowie die daraus abgeleiteten Tauc-Plots dargestellt. Der Vergleich beider in Abbildung 6.58 über dem Brechungsindex bei 355nm aufgetragenen Werte belegt einen Mittelwert von 0,36eV für den Versatz zwischen den zwei nahezu linear verlaufenden Kurven. Weiterhin kann-

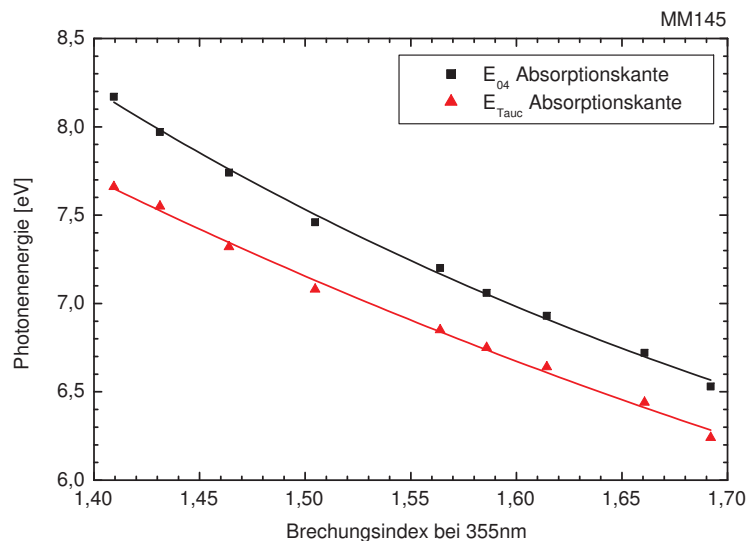


Abbildung 6.58.: Vergleich der E_{04} und E_{Tauc} Absorptionskantenwerte als Funktion des Brechungsindex bei 355nm für die Al₂O₃+AlF₃ Mischschichtreihe.

te für die SiO_2 Referenzschicht auf dem VUV-Fenster aus MgF_2 ein um $0,3\text{eV}$ größerer E_{04} Wert bestimmt werden als für alle bisher auf Suprasil 2 Substraten realisierten SiO_2 Dünnschichten. Der E_{Tauc} Wert hingegen liegt in Übereinstimmung mit den sechs vorher ausgewerteten SiO_2 -Schichten im erwarteten Bereich von $7,4 \pm 0,1\text{eV}$.

Die Strahlungsfestigkeit des Materialsystems $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlF}_3$ wurde mit einer Messreihe, welche das insgesamt siebente am Institut Fresnel unter identischen Parametern durchgeführte 1-on-1 LIDT-Experiment darstellt, untersucht. In Abbildung 6.59 sind die ebenfalls an beschichteten VUV-Fenstern ermittelten 0% LIDT-Werte über der E_{04} Absorptionskante aufgetragen. Der zusätzlich eingezeichnete Fit mit dem Skalierungsgesetz (2.39)

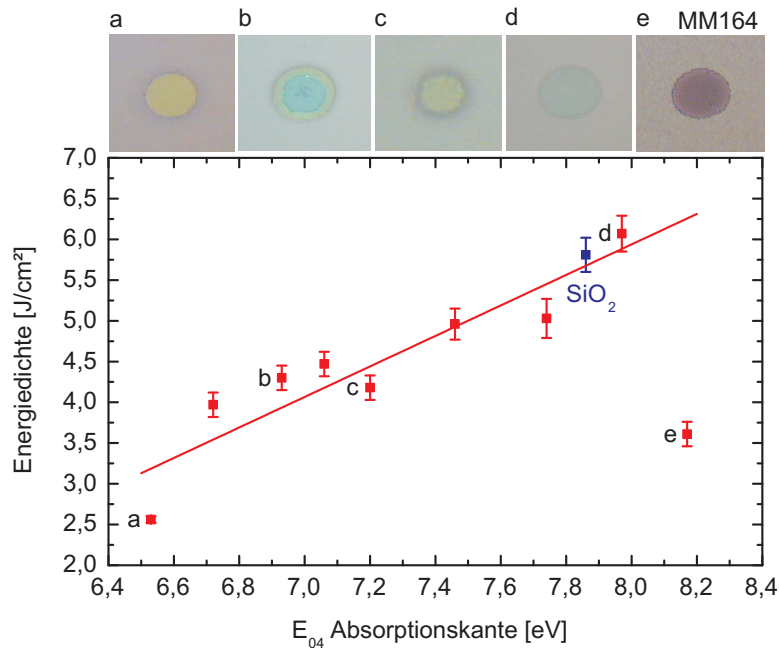


Abbildung 6.59.: 1-on-1 LIDT (0% Werte) bei 1030nm und 500fs Pulsdauer als Funktion der E_{04} Absorptionskante für die $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlF}_3$ Mischschichtreihe inklusive der SiO_2 Referenzschicht.

zeigt für den mit $0,3$ angesetzten Exponenten κ und die beiden Koeffizienten $c_1=-1,40$ und $c_2=0,29$ eine akzeptable Übereinstimmung mit den Messdaten. Eine Ausnahme bildet dabei der verhältnismäßig kleine LIDT-Wert für die Oxifluoridschicht mit der höchsten E_{04} Absorptionskante, welcher jedoch mit dem an den charakteristischen Zerstörmorphologien beobachteten Auftreten von Mikrokristalliten in dieser Schicht erklärt werden kann. Dennoch konnten an der Aluminiumoxifluoridschicht mit dem E_{04} Wert von $8,0\text{eV}$ und an der SiO_2 Referenzschicht die beiden höchsten LIDT-Messwerte der in Zusammenarbeit mit dem Institut Fresnel realisierten Messreihen ermittelt werden.

6.9. Gegenüberstellung der verschiedenen Materialsysteme

In den vorangegangenen acht Abschnitten wurden die vorgestellten Ergebnisse hauptsächlich separat für die jeweilige Mischschichtreihe diskutiert. Im letzten Abschnitt dieses Kapitels werden die unter vergleichbaren Bedingungen generierten Resultate wieder aufgegriffen, um einen umfassenderen Vergleich der ermittelten Eigenschaften für ionenstrahl-

gesputterte Mischschichten aus den untersuchten Materialkombinationen herzustellen. Als erstes werden in Abbildung 6.60 die E_{04} Absorptionskantenwerte für die Materialsysteme $\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{SiO}_2$, $\text{HfO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$, $\text{Sc}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ und $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlF}_3$ in Abhängigkeit vom Brechungsindex bei 355nm gegenübergestellt, um einen allgemeingültigen Zusammenhang abzuleiten. Zur Beschreibung der materialübergreifenden Beziehung

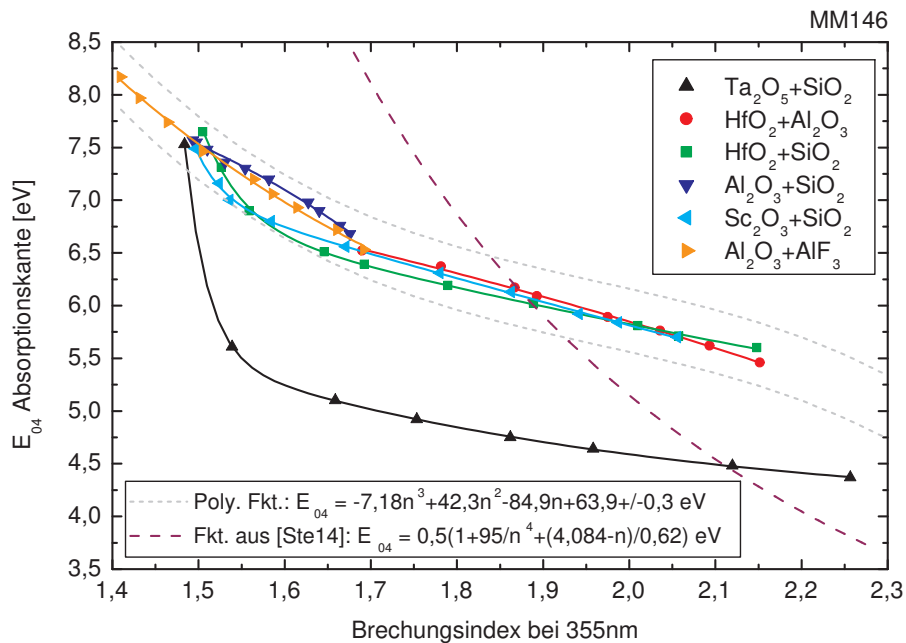


Abbildung 6.60.: Vergleich der E_{04} Absorptionskantenwerte als Funktion des Brechungsindex bei 355nm für die Mischschichtreihen aus den Materialkombinationen $\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{SiO}_2$, $\text{HfO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$, $\text{Sc}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ und $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlF}_3$.

zwischen diesen beiden Schichteigenschaften wurde die in Abbildung 6.60 angegebene Polynomfunktion dritten Grades ausgewählt, welche mit Ausnahme der Materialkombination $\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{SiO}_2$ eine gute Übereinstimmung, innerhalb einer maximalen Abweichung von $\pm 0,3\text{eV}$, mit den übrigen Datenpunkten aufweist. Als Erklärung für die Diskrepanz zwischen dem Kurvenverlauf der Materialkombination $\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{SiO}_2$ und denen der anderen Materialsysteme kann eine materialspezifische Eigenart, die möglicherweise mit dem höheren Brechungsindexkontrast zusammenhängt, angenommen werden. Dennoch soll eine anlagen- beziehungsweise prozessbedingte Ursache, welche gegebenenfalls auf die verwendeten Targetmaterialien oder das Sputtergas zurückzuführen ist, an dieser Stelle nicht vollständig ausgeschlossen werden. Neben der Polynomfunktion dritten Grades ist in Abbildung 6.60 noch eine weitere aus [Ste14] entnommene Funktion dargestellt. Diese zeigt jedoch eine deutlich größere Abweichung zur experimentell ermittelten Abhängigkeit der E_{04} Absorptionskante vom Brechungsindex bei 355nm. Abschließend bleibt festzuhalten, dass die E_{04} Absorptionskante für alle sechs untersuchten Materialsysteme mit abnehmendem Brechungsindex monoton ansteigt.

Nach der Lage der UV-Absorptionskante soll als nächstes die Abhängigkeit der erreichten Absorptionsverluste vom Brechungsindex für die Wellenlänge 355nm diskutiert werden. Eine Gegenüberstellung der Absorptionsverluste für sechs unterschiedliche Schicht-

materialien wurde bereits in Abschnitt 6.6 anhand mittels Laserkalorimetrie bestimmter Absorptionsmesswerte vorgenommen. Um den Schichtdickeneinfluss zu eliminieren ist analog zu Abbildung 6.39 der Anteil der Absorptionsverluste am Extinktionskoeffizienten bei 355nm für fünf oxidische Materialsysteme, aus ebenfalls mittels Laserkalorimetrie aufgenommenen Absorptionsmessdaten, berechnet worden. In Abbildung 6.61 werden die entsprechenden Extinktionskoeffizienten als Funktion des Brechungsindex für die $\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{SiO}_2$, die $\text{HfO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$, die $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$, die $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ und die $\text{Sc}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe miteinander verglichen. Im Gegensatz zur UV-Absorptionskante zeigt

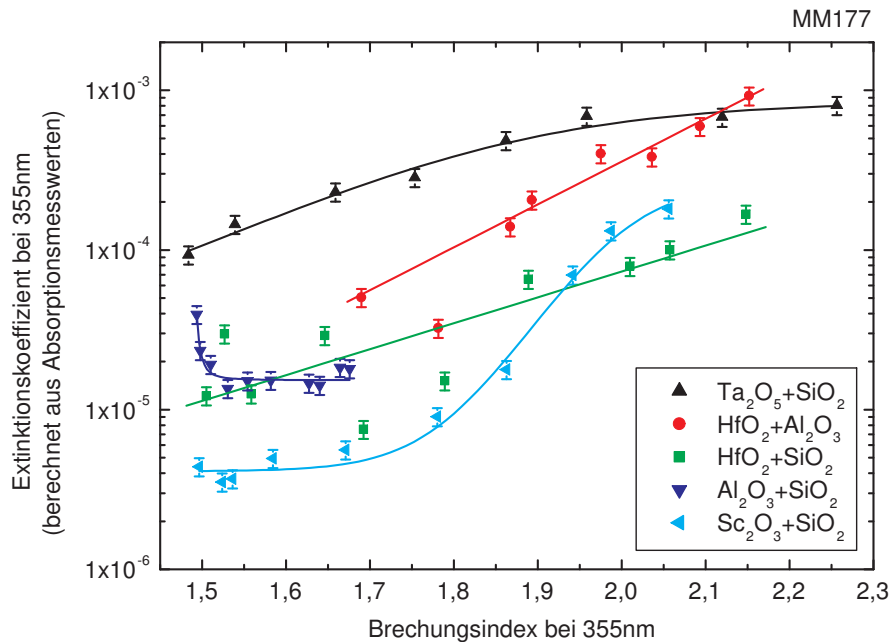


Abbildung 6.61.: Vergleich der Extinktionskoeffizienten bei 355nm als Funktion des Brechungsindex bei 355nm für die Mischschichtreihen aus den Materialkombinationen $\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{SiO}_2$, $\text{HfO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ und $\text{Sc}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$.

der auf die Stöchiometrie des Schichtmaterials oder die Kontamination durch die Gittererosion deutlich sensiblere Anteil der Absorptionsverluste am Extinktionskoeffizienten keine eindeutige Abhängigkeit vom Brechungsindex. Die unterschiedlichen Werte der vier SiO_2 Einzelschichten, welche einen Bereich von $4,4 \times 10^{-6}$ bis $1,4 \times 10^{-4}$ abdecken, sind beispielsweise auf die drei verwendeten Targetmaterialien Si, SiO und SiO_2 und den darauf angepassten O_2 Reaktivgasfluss zurückzuführen. Auch der nach den Beschichtungen durchgeführte ex-situ Tempersschritt kann, wie zum Beispiel an den zwei für acht Stunden bei 300°C oder für 12 Stunden bei 400°C getemperten HfO_2 und Al_2O_3 Einzelschichten zu beobachten, einen deutlichen Einfluss auf die Absorptionsverluste haben. Dennoch zeigen die zusätzlich dargestellten Ausgleichskurven, dass der Anteil der Absorptionsverluste am Extinktionskoeffizienten für die fünf untersuchten Mischschichtreihen immer vom Reinmaterial mit dem höheren Wert hin zum Reinmaterial mit dem geringeren Wert abfällt.

Als drittes soll zum Abschluss dieses Abschnitts ein materialübergreifender Zusammenhang zwischen der laserinduzierten Zerstörschwelle und dem Brechungsindex abgeleitet werden. Dafür müssen die hauptsächlich für die beiden Wellenlängen 355nm und 1030nm generierten Messergebnisse jedoch differenziert betrachtet werden. Die für eine Pulsdauer von 7ns bei der Wellenlänge 355nm an fünf Materialsystemen gemessenen 10.000-on-1 LIDT-Werte liefern zwar für jede Mischschichtreihe separat interpretiert aussagekräftige Ergebnisse, dennoch können diese Messdaten aufgrund der in Abschnitt 6.7 beobachteten Substratabhängigkeit insgesamt nicht als konsistent eingestuft werden. Auf eine grafische Gegenüberstellung wird deshalb an dieser Stelle verzichtet. Die für eine Pulsdauer von 500fs bei der Wellenlänge 1030nm gemessenen 1-on-1 LIDT-Werte hingegen erlauben einen in Abbildung 6.62 dargestellten Vergleich für fünf Materialsysteme. Die von L. Gallais [Gal12] zu einem Großteil der gezeigten Messdaten veröffentlichte Gegenüberstellung beinhaltet noch zwei weitere Mischschichtreihen aus den Materialkombinationen $\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{SiO}_2$ und $\text{ZrO}_2+\text{SiO}_2$, welche jedoch nicht im Rahmen dieser Arbeit hergestellt wurden und demzufolge hier nicht mit aufgeführt sind. Zur Übersichtlichkeit wurden die Datenpunkte

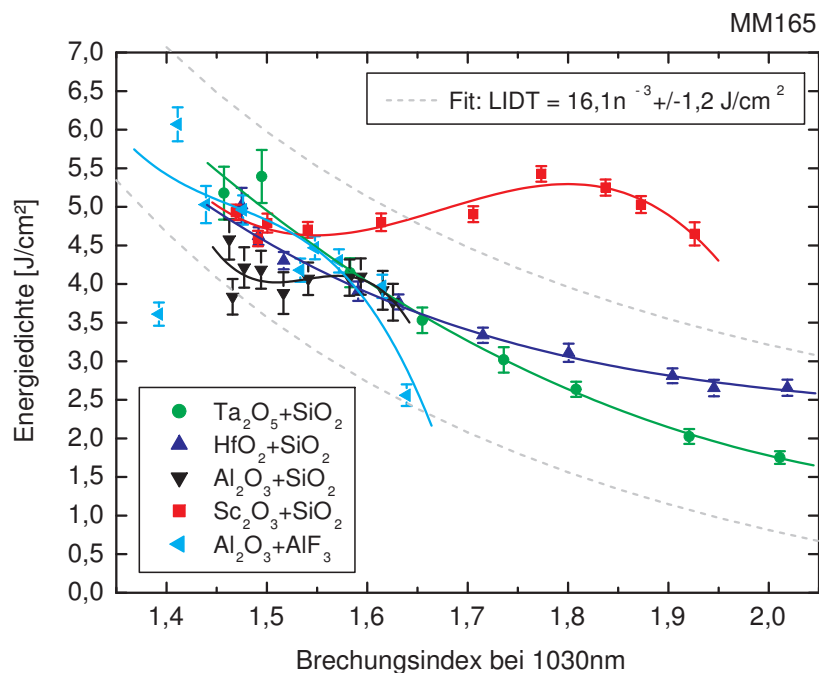


Abbildung 6.62.: Vergleich der 1-on-1 LIDT (0% Werte) bei 1030nm und 500fs Pulsdauer als Funktion des Brechungsindex bei 1030nm für die Mischschichtreihen aus den Materialkombinationen $\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{SiO}_2$, $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$, $\text{Sc}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ und $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlF}_3$.

der verschiedenen Materialsysteme in Abbildung 6.62 jeweils um eine Ausgleichskurve, die einer Polynomfunktion dritten Grades entspricht, ergänzt. Weiterhin ist analog zur Veröffentlichung von B. Mangote [Man12] die angegebene Potenzfunktion verwendet worden, um die materialübergreifende Beziehung zwischen den beiden dargestellten Schichteigenschaften zu beschreiben. Mit Ausnahme der Materialkombination $\text{Sc}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ und der einen bereits im vorherigen Abschnitt kommentierten $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlF}_3$ Mischschicht liegen alle

übrigen Messergebnisse innerhalb der eingezeichneten Abweichung von $\pm 1,2 \text{ J/cm}^2$. Da neben den vom Institut Fresnel bei 1030nm aufgenommenen Messreihen auch an der Vilnius Universität LIDT-Messungen mit vergleichbaren Messparametern an Dünnschichten aus den gleichen Chargen durchgeführt wurden, muss an dieser Stelle auf die voneinander abweichenden Messergebnisse hingewiesen werden. Da für die Diskrepanz zwischen den mit beiden Zerstörschwellenmessaufbauten generierten Messdaten im Rahmen dieser Arbeit keine eindeutige Erklärung gegeben werden kann, ist es für zukünftige LIDT-Experimente empfehlenswert, entsprechende Referenzproben wie beispielsweise Silizium Wafer zu qualifizieren, um einen präzisen Abgleich unterschiedlicher Messaufbauten zu ermöglichen. Dennoch bleibt als abschließendes Ergebnis festzuhalten, dass von beiden Instituten die höchsten LIDT-Werte in der Gegenüberstellung von Mischschichten mit gleichem Brechungsindex für das Materialsystem $\text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ ermittelt worden sind. Demzufolge ist dieser Materialkombination im Vergleich zu den anderen bei 1030nm untersuchten Materialsystemen das höchste Potential zur Herstellung von Dünnschichtsystemen für Hochleistungslaseranwendungen im Ultrakurzpulsbereich zuzuordnen. Die in Abbildung 6.62 präsentierten Daten bilden weiterhin die Grundlage zur Auswahl der optimalen Mischmaterialien für eine anwendungsorientiertere Designentwicklung von Dünnschichtsystemen, da sie, wie beispielsweise in den Publikationen [Jup07] und [Gal16] beschrieben, eine Abschätzung der LIDT eines Schichtsystems für 1030nm über die Intensität des elektrischen Feldes ermöglichen. Die in diesem Kapitel präsentierte und insgesamt sieben verschiedene Materialsysteme umfassende Studie belegt, dass der grundlegende Teil der Zielstellung dieser Arbeit erfolgreich erarbeitet werden konnte.

7. Untersuchungen an Mischmaterialschichtsystemen

In diesem Kapitel werden anwendungsorientierte Studien an unterschiedlichen Schichtsystemen für die Fundamentale und die ersten drei Harmonischen des Nd:YAG-Lasers vorgestellt. Dabei wird auf die Ergebnisse aus den vorherigen Kapiteln zurückgegriffen, um entsprechend der Zielstellung dieser Arbeit den Zusammenhang zwischen den verwendeten Schichtmaterialien und der Leistungsfähigkeit einer beschichteten Optik in der Laser-Anwendung zu erforschen. Die Darstellung der realisierten Mehrschichtdesigns erfolgt hauptsächlich mittels der üblichen Notation in der Einheit QWOT [Kai07]. Diese Einheit, sowie der Zusammenhang mit der physikalischen Schichtdicke d_{Phys} und der optischen Schichtdicke d_{Opt} ist wie folgt definiert.

$$d_{Opt} [QWOT] = d_{Phys} n_{DW} \frac{4}{\lambda_{DW}} \quad (7.1)$$

Dabei entspricht λ_{DW} der Designwellenlänge und n_{DW} dem Brechungsindex des Schichtmaterials bei dieser Wellenlänge. Weiterhin werden in dieser Arbeit nur Schichten aus hoch- und niedrigbrechenden Reinmaterialien und einer optischen Dicke von einem QWOT mit H beziehungsweise L bezeichnet. Alle ein QWOT dicken Mischmaterialschichten sind mit dem Buchstaben M gekennzeichnet, der bei Verwendung oder zum Vergleich von verschiedenen Materialmischungen mit einem Index versehen wird. Für komplexere Schichtdesigns mit über dreißig voneinander abweichenden Schichtdicken beschränken sich die Angaben zum Design auf die Schichtanzahl.

7.1. Hochreflektierende Spiegel

Bei den in diesem Abschnitt vorgestellten hochreflektierenden Beschichtungen handelt es sich um Bragg-Spiegel aus verschiedenen dielektrischen Schichtmaterialien, die zur Gegenüberstellung für eine der drei Designwellenlängen 1064nm, 355nm oder 266nm ausgelegt sind. Um eine Vergleichbarkeit der Dünnschichtsysteme im Hinblick auf die Anwendung sicherzustellen, wurden die folgenden Rahmenspezifikationen festgelegt:

- Substrate mit $\varnothing 25\text{mm}$ aus synthetischem Quarzglas
- Designwinkel 0°
- Mindestens zu erreichendes Reflexionsvermögen (Wellenlängenabhängig)

Im Gegensatz zu den in Kapitel 6 vorgestellten LIDT-Messreihen an Einzelschichten, ist für hochreflektierende Spiegel die Intensität des elektrischen Feldes am Substratinterface und damit auch ein Substrateinfluss auf eine LIDT-Messung viel geringer. Diese Eigenschaft soll hier für Untersuchungen zur S-on-1 LIDT im Kurzpulsbereich ausgenutzt werden, um eine deutliche Abhängigkeit der defektinduzierten Zerstörmechanismen von den verwendeten Rein- und Mischmaterialien zu belegen. Darüber hinaus werden weitere Schichteigenschaften, wie die Absorptionsverluste, die Mikrostruktur oder die mechanischen Spannungen exemplarisch an Reflektoren für 355nm diskutiert.

7.1.1. Reflektoren für 1064nm

Die Aussagen zur Strahlungsfestigkeit bei 1064nm sollen in dieser Arbeit ausschließlich aus Ergebnissen für Mehrschichtsysteme abgeleitet werden, um so einen möglichen Substrateinfluss zu minimieren. Deshalb wurde im vorherigen Kapitel auch nicht auf die von Xinghai Fu [Fu,14] für diese Wellenlänge an drei Mischschichtreihen durchgeführten 1-on-1 LIDT-Messungen eingegangen. Für die im Folgenden vorgestellte Studie konnten zwölf unterschiedliche HR1064nm/0° Designs mit drei verschiedenen Beschichtungsverfahren realisiert werden. Das zu erreichende Reflexionsvermögen wurde analog zu den spektralen Anforderungen für die „BDS thin film damage competition“ [Sto08] auf über 99,5% festgelegt. Neben den neun mit der in Abschnitt 3.1 beschriebenen Ionenstrahl-sputteranlage beschichteten Reflektoren wurden zum Abgleich mit dem aktuellen Stand der Technik drei Referenzschichtsysteme unter industriellen Produktionsbedingungen von der Laseroptik (LO) mittels Elektronenstrahlverdampfen (EBD) und Magnetronspaltern (MS) hergestellt [Men11]. Eine Gegenüberstellung der Brechwertprofile erfolgt in Abbildung 7.1 unter Angabe der jeweiligen Schichtmaterialkombination, der Designvariante und des Brechungsindexkontrastes.

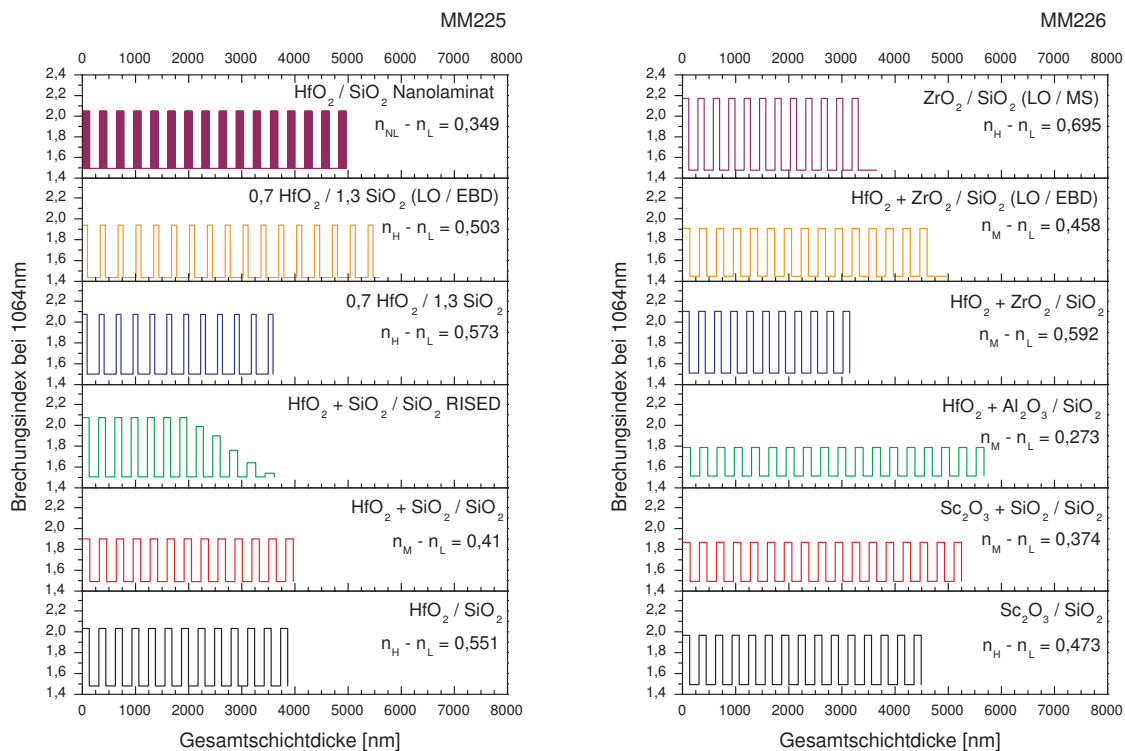


Abbildung 7.1.: Brechwertprofile für das HR1064nm/0° Experiment.

Als Ergänzung wird in Abbildung 7.2 ein Schichtpaar des teilweise aus Nanolaminaten bestehenden Reflektors im Detail dargestellt, um zu verdeutlichen, wie die hochbrechenden HfO₂/SiO₂ Nanolaminatschichten aufgebaut sind, damit ein Brechungsindex von 1,843 realisiert werden kann. Die Auswahl der Subschichtdicken von 6nm und 4nm wurde hauptsächlich von der mit dem BBM zu erreichenden Schichtdickenpräzision begrenzt.

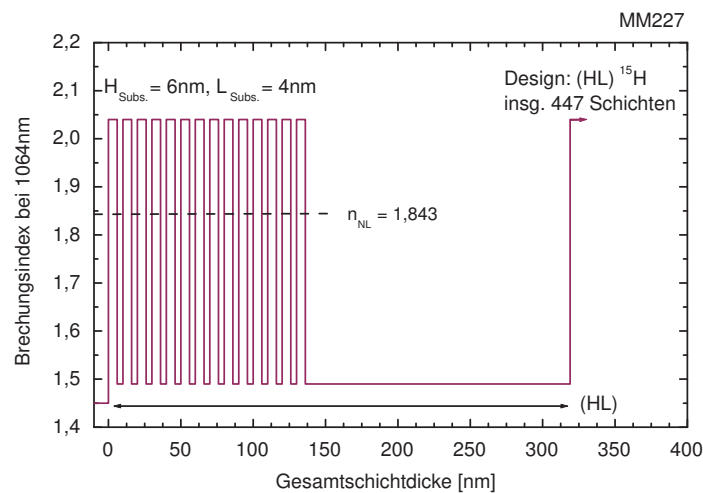
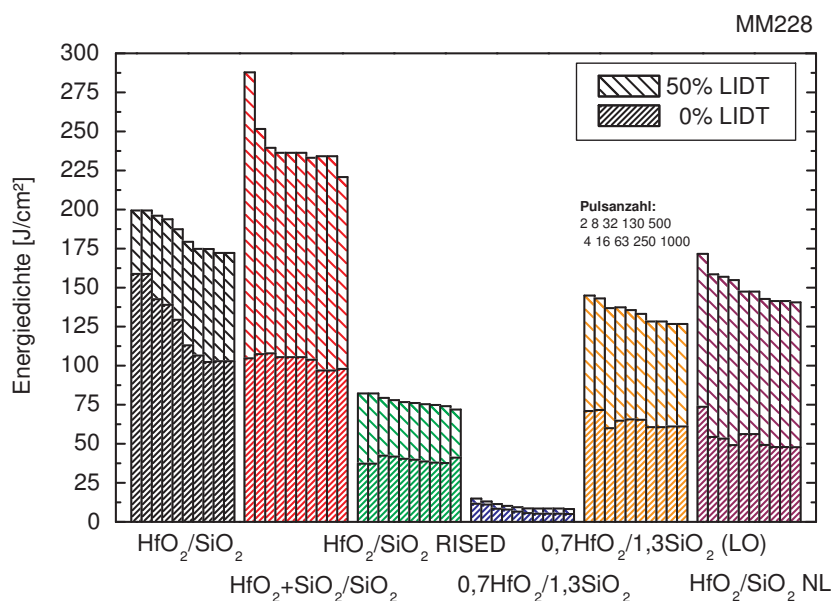


Abbildung 7.2.: Brechwertprofil für ein Schichtpaar des Nanolaminatschichtsystems.

Die unter einem Einfallswinkel von 6° gemessenen Transmissionsspektren werden in den Abbildungen C.1 im Anhang mit den jeweiligen Designkurven verglichen, um zu belegen, dass die zwölf Reflektoren entsprechend der vorgegebenen Schichtdesigns hergestellt wurden. Zur Untersuchung der Strahlungsfestigkeit konnten am LZH 1.000-on-1 LIDT-Messungen bei einer Repetitionsrate von 10Hz durchgeführt werden. Die Pulsdauer des verwendeten Nd:YAG-Lasers lag bei 12ns, und der Strahldurchmesser wurde auf $200\mu\text{m}$ festgelegt. Abweichend von der bisher für die Einzelschichtstudien gewählten Darstellung der 0% und 50% LIDT für die höchste Pulsklasse werden in diesem Kapitel die 0% und 50% Werte aller zehn Pulsklassen in Balkendiagrammen präsentiert, um das Mehrpulsverhalten besser zu veranschaulichen. Die Messergebnisse für die zwölf HR1064nm/ 0° Designs sind in Abbildung 7.3 unter Angabe der Materialkombination gegenübergestellt.



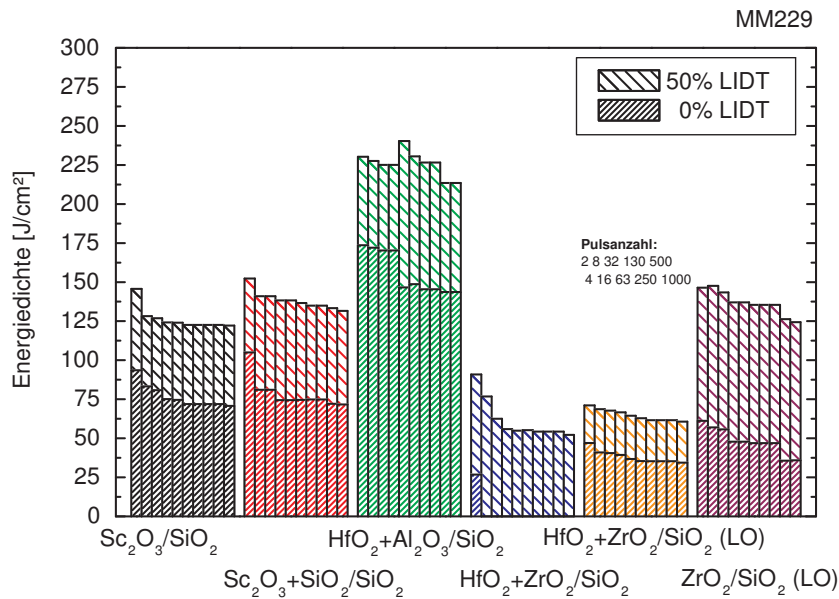


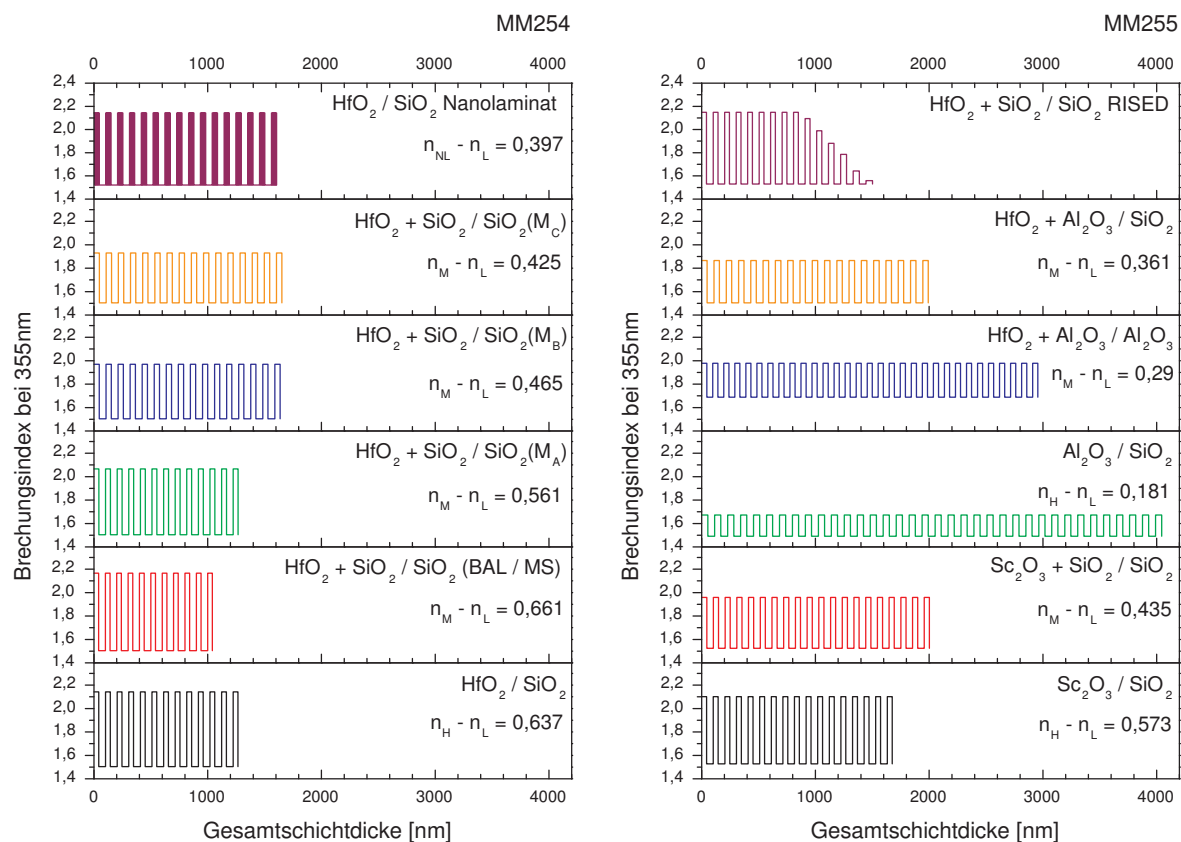
Abbildung 7.3.: 1.000-on-1 LIDT bei 1064nm und 12ns Pulsdauer für das HR1064nm/0° Experiment.

Die ermittelten 0% LIDT-Werte für die höchste Pulsklasse erstrecken sich von unter einem J/cm^2 bis hin zu über $140 J/cm^2$ und entsprechen damit dem Wertebereich der im Rahmen der „BDS thin film damage competition“ [Sto08], für hauptsächlich mittels Elektronenstrahlverdampfen (EBD) und in ionengestützten Verdampfungsprozessen (IAD) hergestellte Reflektoren, veröffentlicht wurde. Da alle Reflektoren aus dem niedrigbrechenden Schichtmaterial SiO_2 aufgebaut sind, werden die beobachteten Unterschiede in den LIDT-Daten hier auf die verwendeten hochbrechenden Schichtmaterialien zurückgeführt. Der mit dem Wechsel des hochbrechenden Schichtmaterials einhergehende Prozesseinfluss sowie die Änderung des Brechungsindexkontrastes und der Feldstärkeverteilung im Dünnschichtsystem werden dabei nicht separat diskutiert. Eine Ausnahme bildet das auf dem von M. Jupé [Jup07] veröffentlichten „Refractive Index StEps Down“ Ansatz beruhende RISED-Design. Dieses besteht aus fünf verschiedenen Materialmischungen, so dass eine Korrelation der LIDT mit den hochbrechenden Schichtmaterialien nicht ohne die Berücksichtigung der Feldstärkeverteilung möglich ist. Die höchste Strahlungsfestigkeit konnte in diesem Experiment für den Reflektor, der aus hochbrechenden 70% HfO_2 +30% Al_2O_3 Mischschichten aufgebaut ist, nachgewiesen werden. Da der an diesem Mischmaterialschichtsystem für die höchste Pulsklasse bestimmte 0% LIDT-Wert von $143 J/cm^2$ deutlich über den Ergebnissen der Referenzschichtsysteme und über mehreren unter vergleichbaren Testbedingungen aufgenommenen Literaturwerten für HR1064nm/0° Beschichtungen [Bod95], [Jen09] liegt, wurde diese Materialkombination zur Gegenüberstellung von Dünnschichtpolarisatoren aus Rein- und Mischmaterialien in Abschnitt 7.4 ausgewählt.

7.1.2. Reflektoren für 355nm

Das im Folgenden diskutierte Experiment umfasst achtzehn verschiedene HR355nm/0° Designs und stellt damit den umfangreichsten Probensatz dieses Abschnitts dar. Davon wurden fünf Beschichtungen im Rahmen des öffentlich geförderten Verbundprojek-

tes „*TAILOR*“ [Men12a] von der Laseroptik (LO) mittels Elektronenstrahlverdampfen (EBD), von Berliner Glas (BG) in einem ionengestützten Verdampfungsprozess (IAD) und von Balzers Optics (BAL) mit einem Magnetronsputterverfahren (MS) hergestellt. Abweichend von der Studie an HR1064nm/0° Schichtsystemen wurde für dieses Experiment vorab ein zu erreichendes Reflexionsvermögen von über 99,9% festgelegt. Weiterhin konnten zur Erweiterung der bisher untersuchten Schichtmaterialkombinationen ein $\text{HfO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$, ein $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ und mehrere $\text{HfO}_2 + \text{SiO}_2 / \text{SiO}_2$ Dünnschichtsysteme realisiert werden. Drei dieser aus unterschiedlichen $\text{HfO}_2 + \text{SiO}_2$ Materialmischungen aufgebauten und mit M_A , M_B und M_C gekennzeichneten Reflektoren werden später im Hinblick auf die Entwicklung der Strahlungsfestigkeit in Abhängigkeit vom Brechungsindex bei 355nm mit den Ergebnissen der $\text{HfO}_2 + \text{SiO}_2$ Mischschichtreihe aus Abschnitt 6.4 verglichen. Darüber hinaus entspricht der Brechungsindex der mit M_C bezeichneten $\text{HfO}_2 + \text{SiO}_2$ Materialmischung nahezu dem der bereits vorgestellten $\text{HfO}_2 / \text{SiO}_2$ Nanolaminat, wodurch eine Gegenüberstellung der LIDT von HR355nm/0° Beschichtungen aus hochbrechenden Mischschichten und Nanolaminatschichten bei identischem Brechungsindexkontrast ermöglicht wird. Die Brechungsindexprofile der HR355nm/0° Designs werden in Abbildung 7.4 unter Angabe der jeweiligen Schichtmaterialkombination, der Designvariante und des Brechungsindexkontrastes präsentiert. Als Nachweis, dass alle achtzehn Reflektoren mit hinreichender Präzision abgeschieden wurden, sind in den Abbildungen C.2 im Anhang die ebenfalls unter einem Einfallswinkel von 6° gemessenen Transmissi-
onsspektren im Vergleich mit den entsprechenden Designkurven dargestellt.



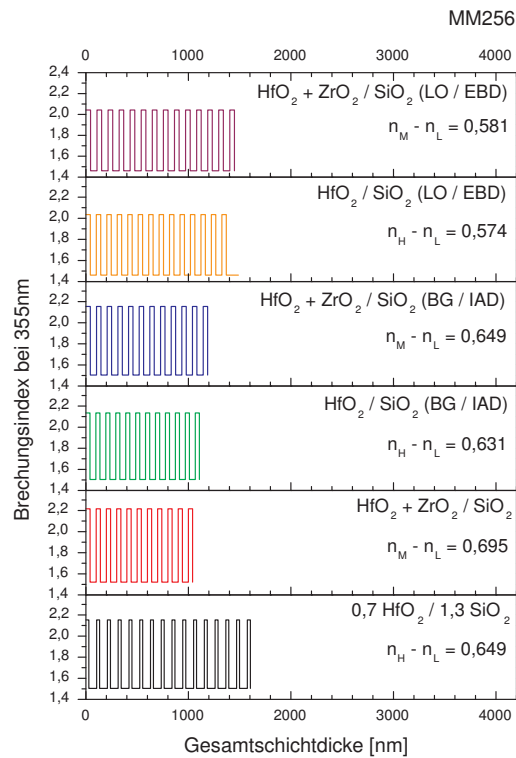


Abbildung 7.4.: Brechwertprofile für das HR355nm/0° Experiment.

Zusätzlich konnten zwei ionenstrahlgesputterte Reflektoren mittels Transmissionselektronenmikroskopie hinsichtlich der einzelnen Schichtdicken, der Grenzflächen zwischen den Schichtmaterialien und ihrer Mikrostruktur untersucht werden. Um mögliche Unterschiede zwischen Dünnschichtsystemen aus hochbrechenden Rein- und Mischmaterialschichten zu erforschen, wurden dafür zwei für 12 Stunden bei 400°C getemperte Reflektoren aus den Materialkombinationen HfO₂/SiO₂ und HfO₂+SiO₂/SiO₂ ausgewählt. In Abbildung 7.5 sind für beide Materialkombinationen jeweils eine Übersichtsaufnahme mit Schichtdickenmessungen und eine hochauflösende Aufnahme mit Schichtübergangsbereichsmessungen dargestellt [Men11]. Die Schichtdickenmessungen ergeben Abweichungen von maximal 2-3nm die innerhalb der vom SGS Institut Fresenius für die betrachteten Proben angegebenen Messgenauigkeit von $\pm 5\%$ liegen. Für die Schichtübergangsbereiche wurden unabhängig von der Materialfolge Messwerte unterhalb von 2nm bestimmt. Da sowohl in den Übersichtsaufnahmen als auch in den hochauflösenden Aufnahmen keine Mikro- oder Nanokristallite zu erkennen sind, kann für die drei untersuchten Misch- und Reinmaterialien von einer vollständig amorphen Schichtstruktur ausgegangen werden. Insgesamt zeigen die TEM-Aufnahmen keine nennenswerten Unterschiede zwischen den beiden HR355nm/0° Schichtstapeln aus hochbrechenden Rein- beziehungsweise Mischmaterialschichten.

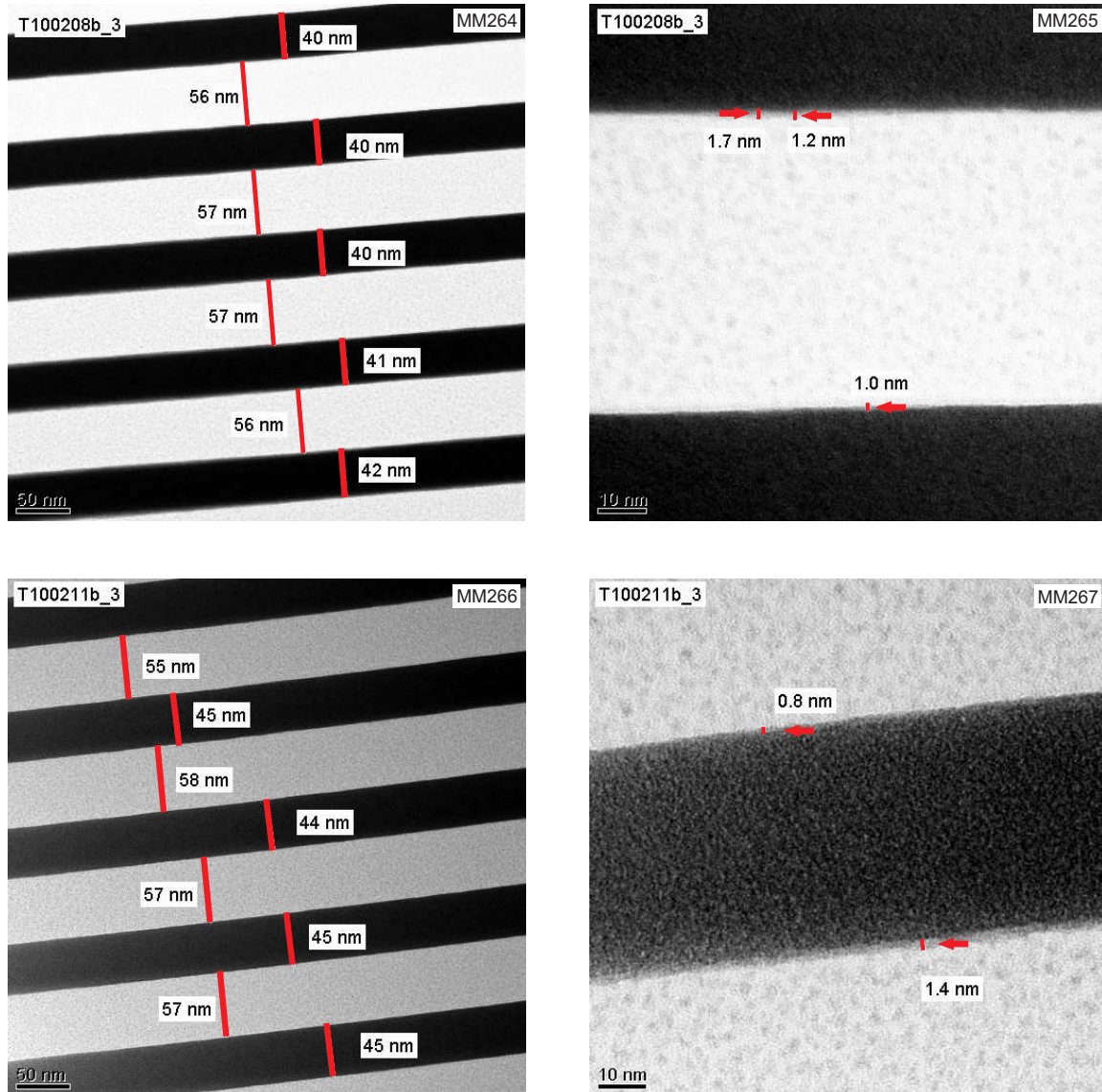


Abbildung 7.5.: TEM-Aufnahmen eines HR355nm/0° Schichtstapels aus der Reinformalkombination $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$: Schichtdickenmessungen (MM264) und Schichtübergangsbereichsmessungen (MM265); TEM-Aufnahmen eines HR355nm/0° Schichtstapels aus der Mischmaterialkombination $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2/\text{SiO}_2(\text{M}_B)$: Schichtdickenmessungen (MM266) und Schichtübergangsbereichsmessungen (MM267).

Die bereits in Abschnitt 6.3 an Einzelschichten aus verschiedenen Rein- und Mischmaterialien untersuchten intrinsischen Schichtspannungen sollen als nächstes am Beispiel von zwei Schichtsystemen wieder aufgegriffen werden. Dafür wurden die beiden Materialkombinationen $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ und $70\%\text{HfO}_2+30\%\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ausgewählt, um eine Reduzierung der intrinsischen Spannung eines $\text{HR}355\text{nm}/0^\circ$ Schichtstapels durch die Beimischung von Al_2O_3 in die HfO_2 Schichten zu belegen. Da sich die Schichtspannungen von ionenstrahlgesputterten Dünnschichten üblicherweise mit einem nachträglich durchgeführten Tempereschritt deutlich reduzieren lassen [Men15], werden zur Gegenüberstellung die Messergebnisse von ungetemperten Reflektoren verwendet, um die Maximalwerte, die während des Herstellungsprozesses aufgenommen werden konnten, zu vergleichen. In Abbildung 7.6 sind die am Fraunhofer-Institut für Angewandte Optik und Feinmechanik gemessenen intrinsischen Spannungen für die beiden Reflektoren aufgetragen [Ste11a]. Obwohl die Mess-

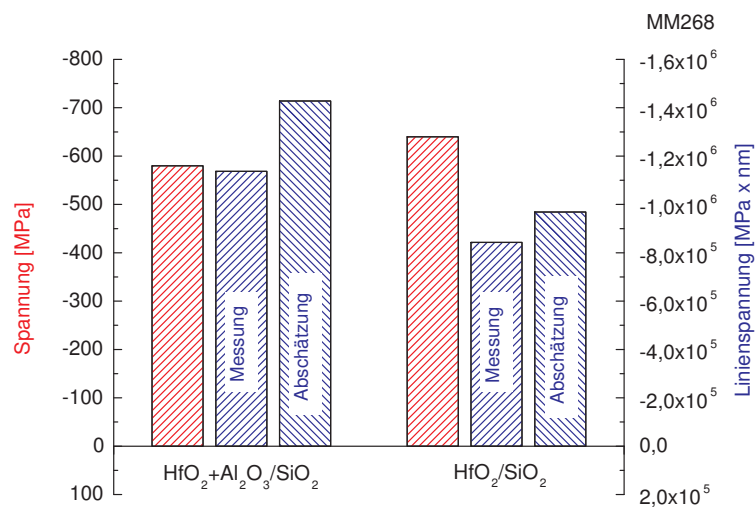


Abbildung 7.6.: Vergleich der intrinsischen Spannung (rot) mit den Linienspannung (blau) für $\text{HR}355\text{nm}/0^\circ$ Schichtstapel aus den Schichtmaterialkombinationen $\text{HfO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ und $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$.

ergebnisse eine reduzierte intrinsische Spannung aufgrund der Beimischung von Al_2O_3 in die hochbrechenden Schichten bestätigen, liegt die ebenfalls in Abbildung 7.6 dargestellte Linienspannung des Schichtsystems aus $\text{HfO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ deutlich über dem Wert für das Schichtsystem aus $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$, wenn beide für eine Reflektivität größer 99,9% ausgelegt sind. Um die Konsistenz zwischen den an Einzelschichten und an Dünnschichtsystemen ermittelten Messdaten zu überprüfen, sind in Abbildung 7.6 zusätzlich die mit der SPEKTRUM Design Software [Die12] aus den intrinsischen Spannungen der Einzelschichtstudie abgeschätzten Linienspannungen für beide Reflektoren aufgetragen. Die aus der Abschätzung hervorgehenden Werte liegen etwa 20% über den Messdaten und zeigen ebenfalls eine höhere Linienspannung für das Schichtsystem aus $\text{HfO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Als abschließendes Ergebnis zu diesem Experiment kann festgehalten werden, dass die Reduzierung der intrinsischen Spannung durch eine Beimischung von Al_2O_3 in die hochbrechenden Schichten die aus dem geringeren Brechungsindexkontrast resultierende Erhöhung der Gesamtschichtdicke und die damit einhergehende Zunahme der Linienspannung nicht kompensiert. Die höhere Gesamtschichtdicke für den Reflektor aus $\text{HfO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ist

im Detail sowohl auf die größere physikalische Schichtdicke der ein QWOT dicken hochbrechenden Schichten als auch auf die zusätzlich benötigten Schichtpaare, damit eine Reflexion über 99,9% erreicht wird, zurückzuführen. Um den Einfluss von verschiedenen Messverfahren und Substrattypen zu evaluieren, wurden für die beiden HR355nm/0° Schichtstapel auch Spannungsmessungen auf Quarzglas Substraten mittels Interferometrie realisiert. Im Vergleich konnten an den Messergebnissen jedoch keine systematischen Abweichungen zwischen den Messverfahren beziehungsweise den Substrattypen identifiziert werden [Ste11a].

Als Ergänzung zu den spektralphotometrischen Transmissionsmessungen wurden für alle achtzehn Reflektoren die Absorptionsverluste bei 355nm mittels Laserkalorimetrie aufgenommen. Die ermittelten Messwerte erstrecken sich von 83ppm bis zu 1690ppm und umfassen damit mehr als eine Größenordnung. In Abbildung 7.7 sind die Messergebnisse unter Angabe der Schichtmaterialkombination und der Designvariante gegenübergestellt. Da die Absorptionsverluste eines Dünnschichtsystems neben den verwendeten Schichtmaterialien auch abhängig von zahlreichen anderen Einflussfaktoren, wie beispielsweise der Targetreinheit, einer Kontamination durch Gittererosion oder der Temperaturkurve eines ex-situ Temperschrittes sind, stellt sich analog zu Abschnitt 6.9 die Interpretation der Absorptionsmesswerte hinsichtlich der eingesetzten Schichtmaterialkombinationen auch für dieses Experiment schwierig dar. Dennoch soll an dieser Stelle festgehalten werden, dass die geringsten Absorptionswerte für ionenstrahl- und magnetrongesputterte Reflektoren mit der Materialkombination $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ erreicht werden konnten. Weiterhin

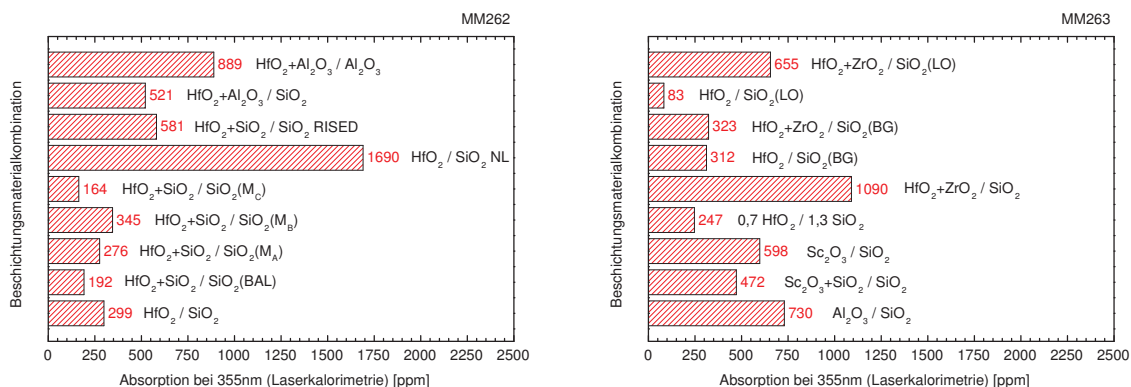


Abbildung 7.7.: Absorptionsmesswerte bei 355nm für das HR355nm/0° Experiment.

werden die Absorptionsdaten im Folgenden zur Korrelation mit den Ergebnissen der als nächstes vorgestellten 10.000-on-1 LIDT-Untersuchungen wieder aufgegriffen. Diese wurden am LZH mit dem zweifach frequenzkonvertierten Nd:YAG-Laser bei einer Repetitionsrate von 100Hz und einer Pulsdauer von 6ns mit einem Strahldurchmesser von $200\mu\text{m}$ realisiert. Analog zu Unterabschnitt 7.1.1 werden die 0% und die 50% Werte für alle zehn Pulsklassen in Balkendiagrammen gegenübergestellt. Ein Vergleich der Messergebnisse für die achtzehn HR355nm/0° Designs erfolgt Abbildung 7.8.

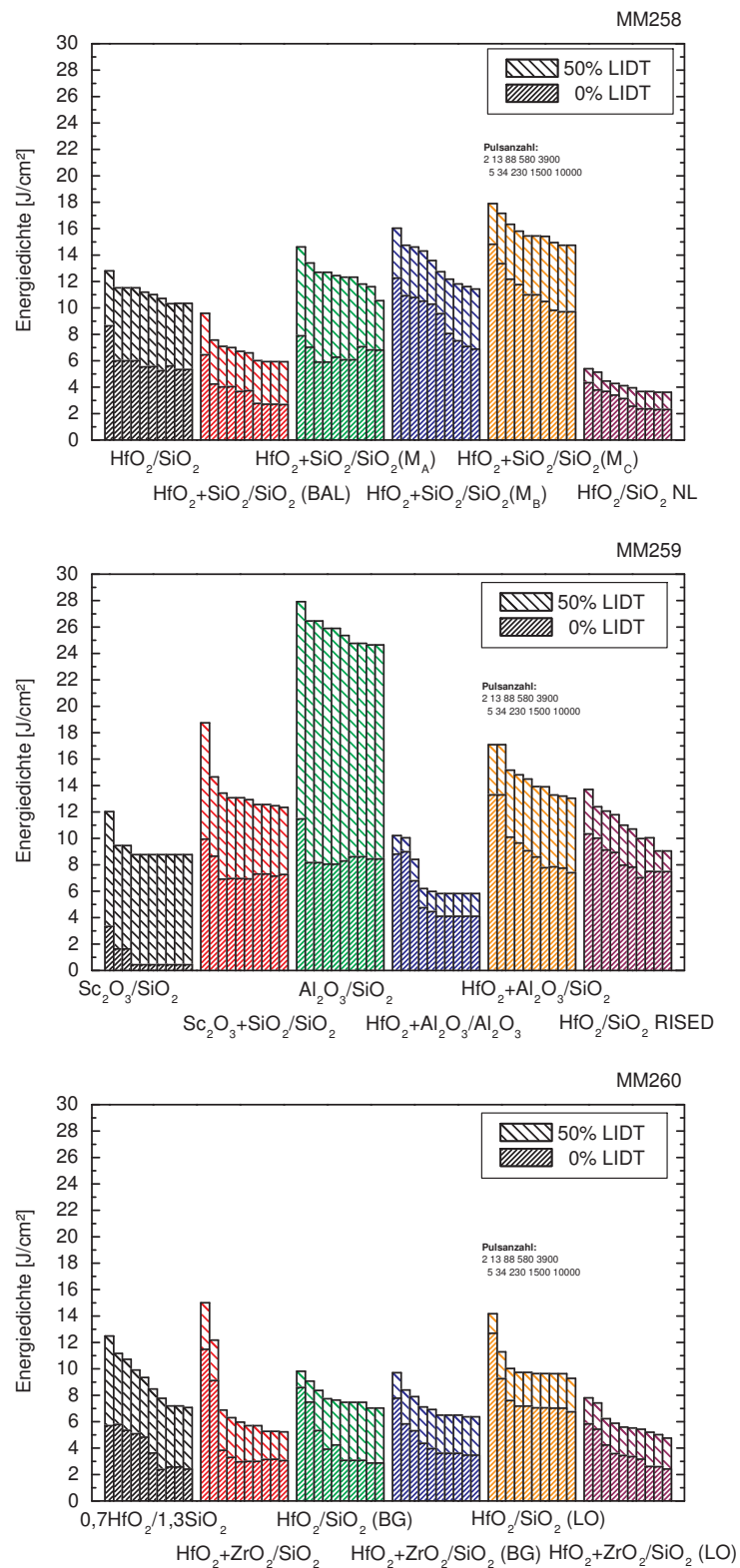


Abbildung 7.8.: 10.000-on-1 LIDT bei 355nm und 6ns Pulsdauer für das HR355nm/0° Experiment.

Die Werte für die Pulsklasse 10.000 erstrecken sich bei der 0% LIDT von unter einem J/cm^2 bis hin zu $10J/cm^2$ und decken für die 50% LIDT den Bereich zwischen $3J/cm^2$ und $25J/cm^2$ ab. Dabei konnte die höchste 0% LIDT für den mit M_C bezeichneten Reflektor aus der Materialkombination HfO_2+SiO_2/SiO_2 nachgewiesen werden. Die höchste 50% LIDT in diesem Experiment wurde hingegen für die Materialkombination Al_2O_3/SiO_2 ermittelt. Im Abgleich mit Literaturdaten, die unter vergleichbaren Messparametern bestimmt wurden, übertreffen die höchsten hier erreichten 0% LIDT-Werte die von A. Bode mann [Bod95] für HfO_2/SiO_2 Reflektoren angegebenen $5,2J/cm^2$ oder die von S. Tamura [Tam93] an hochreflektierenden Spiegeln aus Sc_2O_3/SiO_2 bestimmten $4,5J/cm^2$ deutlich. Für die Gegenüberstellung von Antireflexbeschichtungen aus Rein- und Mischmaterialien im folgenden Abschnitt wurde aufgrund der bisher für die Wellenlänge 355nm erhaltenen Ergebnisse die Materialkombination HfO_2+SiO_2/SiO_2 ausgewählt.

Um einen möglichen Zusammenhang zwischen den Zerstörschwellendaten und den zuvor präsentierten Absorptionsverlusten zu überprüfen, sind in Abbildung 7.9 die 0% LIDT und die 50% LIDT über der gemessenen Absorption aufgetragen. Eine eindeutige Abhängigkeit der beiden LIDT-Werte von den Absorptionsverlusten kann jedoch für dieses Experiment nicht nachgewiesen werden.

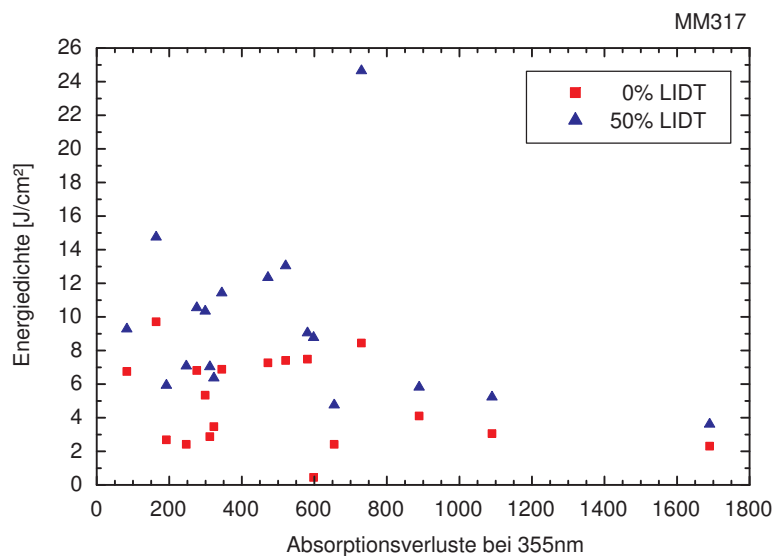


Abbildung 7.9.: 10.000-on-1 LIDT als Funktion der Absorptionsverluste für das HR355nm/0° Experiment.

Zum Abschluss dieses Unterabschnittes sollen die LIDT-Ergebnisse der HfO_2+SiO_2 Mischschichtreihe den Messdaten von mehreren ionenstrahlgesputterten Reflektoren aus den Materialkombinationen HfO_2/SiO_2 und HfO_2+SiO_2/SiO_2 gegenübergestellt werden, um die Entwicklung der Strahlungsfestigkeit in Abhängigkeit vom Brechungsindex der Einzelschichten beziehungsweise der hochbrechenden Schichten zu vergleichen. In Abbildung 7.10 sind dazu die 0% LIDT und die 50% LIDT von fünf Einzelschichten und fünf HR355nm/0° Beschichtungen über dem Brechungsindex bei 355nm aufgetragen.

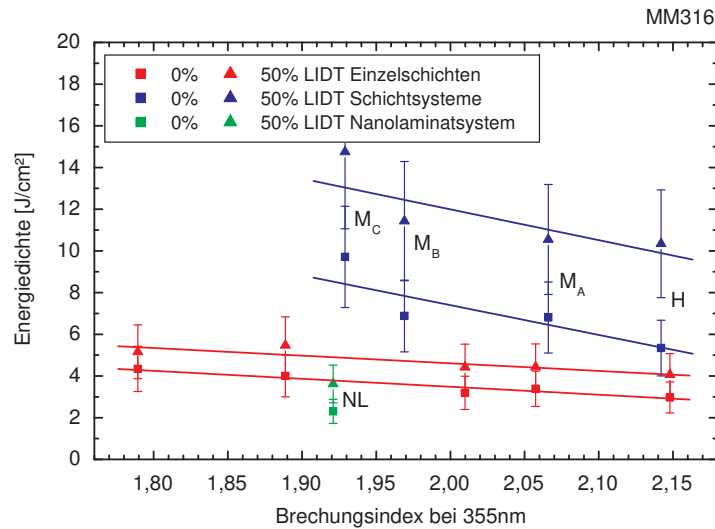


Abbildung 7.10.: Gegenüberstellung der 10.000-on-1 LIDT bei 355nm als Funktion des Brechungsindex (der hochbrechenden Schichten bei Reflektoren): HfO_2 bzw. $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$ Einzelschichten (rot), $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ bzw. $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ Schichtsysteme (blau) und $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ Nanolaminatsystem (grün).

Sowohl die fünf Einzelschichten aus HfO_2 bzw. $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$ als auch die vier Schichtsysteme aus hochbrechenden HfO_2 bzw. $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$ Schichten zeigen ansteigende LIDT-Werte mit abnehmendem Brechungsindex. Jedoch liegen die Steigungen der eingezeichneten Ausgleichsgeraden für die Schichtsysteme um Faktor 4 über denen der Einzelschichten. Da für die Reflektoren die Intensität des elektrischen Feldes am Substratinterface deutlich geringer ist als für die Einzelschichten, wird zur Erklärung der beobachteten Abweichungen ein von der Intensität des elektrischen Feldes abhängiger Substrateinfluss auf die LIDT-Messungen angenommen. Weiterhin belegen die zusätzlich dargestellten LIDT-Werte für das $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ Nanolaminatsystem, dass die Steigerung der Strahlungsfestigkeit durch die Verwendung von hochbrechenden Mischschichten nicht durch Nanolaminatschichten mit identischem Brechungsindex erreicht werden kann. Als mögliche Ursache dafür ist die etwa sechsfache Anzahl an Schichtübergängen für das Nanolaminatsystem anzuführen.

7.1.3. Reflektoren für 266nm

Die letzte der drei Studien an hochreflektierenden Spiegeln hat mit sechs HR266nm/0° Designs einen kleineren Umfang als die beiden zuvor präsentierten Experimente. Ein Grund dafür liegt im festgelegten Reflexionsvermögen von mindestens 99%, das mit einigen der bei 1064nm und 355nm verwendeten Materialkombinationen, bedingt durch zu hohe Absorptionsverluste, nicht mehr realisiert werden konnte. Die Brechwertprofile der ausschließlich mittels Ionenstrahlputtern hergestellten HR266nm/0° Designs werden in Abbildung 7.11 unter Angabe der jeweiligen Schichtmaterialkombination und des Brechungsindexkontrastes gegenübergestellt. Zur Demonstration, dass alle Reflektoren entsprechend der angegebenen Schichtdesigns realisiert wurden, sind in den Abbildungen C.3 im Anhang die unter einem Einfallswinkel von 7° gemessenen Transmissionsspektren zum Vergleich mit den dazugehörigen Designkurven abgebildet.

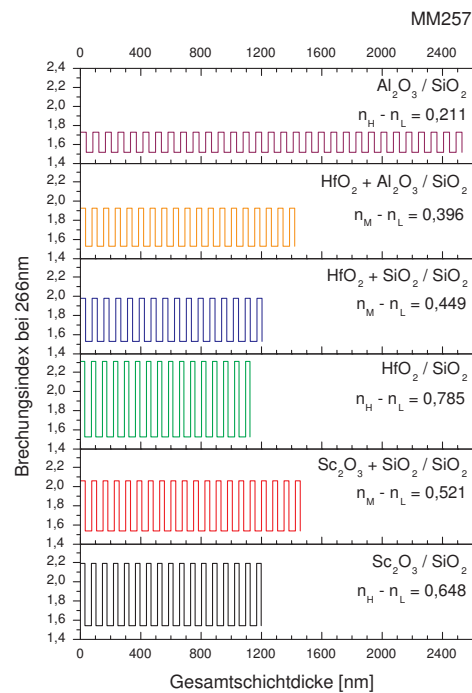


Abbildung 7.11.: Brechwertprofile für das HR266nm/0° Experiment.

Die Strahlungsfestigkeit der HR266nm/0° Beschichtungen wurde am LZH bei einer Pulsdauer von 5ns und einem Strahldurchmesser von 160 μm mit dem dreifach frequenzkonvertierten Nd:YAG-Laser untersucht. Die Ergebnisse der bei einer Repetitionsrate von 100Hz durchgeführt 10.000-on-1 LIDT-Messungen werden in Abbildung 7.12 im Hinblick auf die unterschiedlichen Schichtmaterialkombinationen miteinander verglichen.

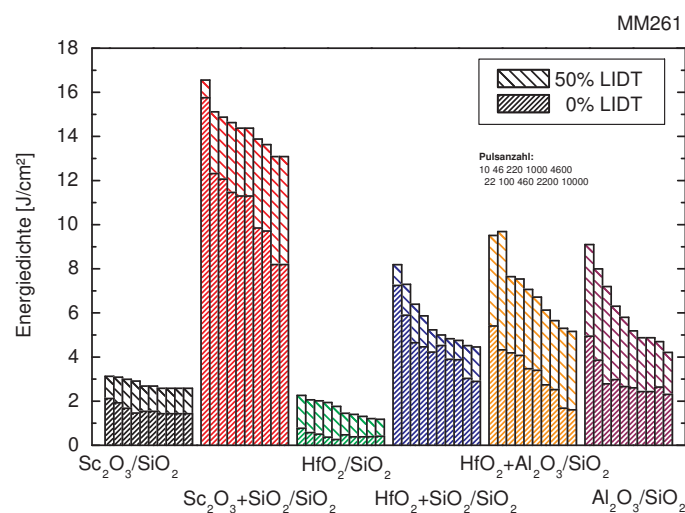


Abbildung 7.12.: 10.000-on-1 LIDT bei 266nm und 6ns Pulsdauer für das HR266nm/0° Experiment.

Der höchste 0% LIDT-Wert für die Pulsklasse 10.000 von $8J/cm^2$ konnte in diesem Experiment an einem Reflektor aus der Materialkombination $Sc_2O_3+SiO_2/SiO_2$ ermittelt werden. Dieses Resultat zeigt, dass neben HfO_2+SiO_2 auch $Sc_2O_3+SiO_2$ Materialmischungen ein großes Potential als hochbrechendes Schichtmaterial für Laserspiegel mit ausgezeichneter UV-Strahlungsfestigkeit aufweisen.

Zum Abschluss dieses Abschnitts soll anhand der gewonnenen experimentellen Ergebnisse die Abhängigkeit der laserinduzierten Zerstörschwelle von der Laser- bzw. der Designwellenlänge untersucht werden. Den Ausgangspunkt stellt dabei eine von L. Jensen durchgeführte Studie zur Strahldurchmesserabhängigkeit der S-on-1 LIDT für die Fundamentale und die ersten drei Harmonischen des Nd:YAG-Lasers dar [Jen09]. Die in dieser Publikation für einen Strahldurchmesser zwischen $150\mu m$ und $250\mu m$ angegebenen 0% LIDT-Werte der höchsten Pulsklasse sind in Abbildung 7.13 über der Laserwellenlänge aufgetragen. Als Erweiterung dieser Studie sind die unter vergleichbaren Messbedingungen generierten Ergebnisse der sechs ionenstrahlgesputterten Reflektoren aus den beiden Materialkombinationen HfO_2/SiO_2 und $HfO_2+Al_2O_3/SiO_2$ zusätzlich dargestellt. Die drei

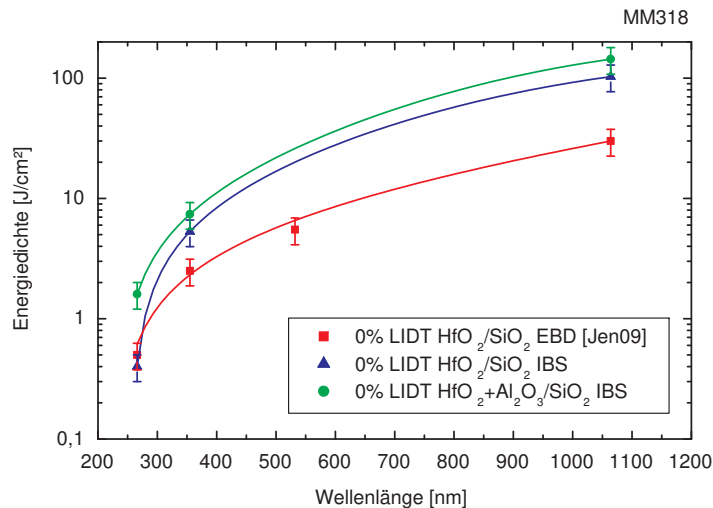


Abbildung 7.13.: 0% LIDT von hochreflektierenden Spiegeln für die Fundamentale und die ersten drei Harmonischen des Nd:YAG-Lasers.

Datensätze zeigen einen übereinstimmenden und zu kürzeren Wellenlängen abfallenden Kurvenverlauf, wobei die Datenpunkte der mittels Elektronenstrahlverdampfen aus der Materialkombination HfO_2/SiO_2 hergestellten Reflektoren etwas unterhalb der im Rahmen dieser Arbeit realisierten HfO_2/SiO_2 Dünnschichtsysteme liegen. Unabhängig von der Laserwellenlänge kann durch die Beimischung von Al_2O_3 in die hochbrechenden HfO_2 Schichten eine gesteigerte Strahlungsfestigkeit im Vergleich zu den Reinmaterialschichtsystemen nachgewiesen werden.

7.2. Entspiegelung optischer Komponenten

Im Gegensatz zum vorangegangenen Abschnitt werden an dieser Stelle keine ausführlichen Beschichtungsmaterialstudien sondern zwei konkrete Anwendungsbeispiele zur Gegenüberstellung der beiden Materialkombinationen HfO_2/SiO_2 und HfO_2+SiO_2/SiO_2 behandelt.

Dabei sollen unter anderem auch verschiedene Ansätze zur Evaluierung der Strahlungsfestigkeit von optischen Komponenten miteinander verglichen werden.

7.2.1. Schwerpunkt-Entspiegelung für 355nm

Als erstes Anwendungsbeispiel wurde ein beidseitig für die Wellenlänge 355nm zu entspiegelndes Quarzglasfenster ausgewählt. Dieses wird sowohl am LZH nach der ISO 21254:2011 Mehrpulsmethode als auch im Rahmen der „BDS Thin Film UV Antireflection Laser Damage Competition“ [Sto10] mit dem in Abschnitt 4.6 eingeführten Rasterverfahren hinsichtlich seiner laserinduzierten Zerstörschwelle charakterisiert. Für die Materialkombination $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ wurde ein typisches Zweischichtdesign aus einer 15,5nm dünnen HfO_2 Schicht und einer 75,2nm dicken SiO_2 Schicht mit der SPEKTRUM Design Software [Die12] berechnet. Diese in Abbildung 7.14 rot eingezeichnete Lösung stellt jedoch nicht das optimale Zweischichtdesign zur Schwerpunkt-Entspiegelung von Quarzglas bei 355nm dar. Durch die Variation des Brechungsindex für die hochbrechende Schicht kann aber eine im Hinblick auf die Reflexion und die Strahlungsfestigkeit optimierte Lösung gefunden werden [Jup07], die dem in Abbildung 7.14 blau eingezeichneten Zweischichtdesign mit optischen Schichtdicken von einem QWOT entspricht. Der zur Realisierung dieser Schwerpunkt-Entspiegelung benötigte Brechungsindex von 1,87 wurde über eine $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$ Materialmischung eingestellt. Zum Nachweis, dass beide Zweischichtdesigns

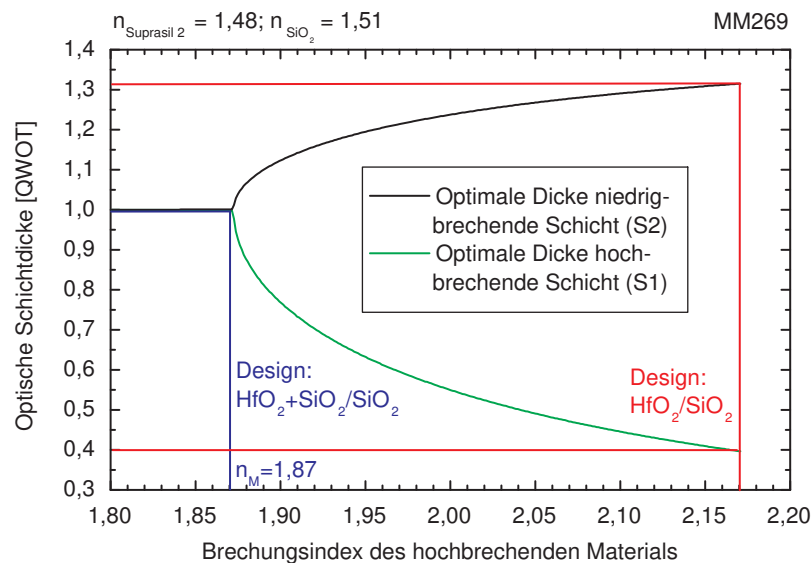


Abbildung 7.14.: Berechnung des optimalen Zweischichtdesigns zur Schwerpunkt-Entspiegelung von Quarzglas bei 355nm: $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ Reinmaterialdesign (rot) und $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ Mischmaterialdesign (blau).

mit hinreichender Präzision hergestellt werden konnten, sind in Abbildung 7.15 die unter einem Einfallswinkel von 6° gemessenen Transmissionsspektren für die Vorderseiten- und die Rückseitenbeschichtung sowie für das beidseitig entspiegelte Quarzglasfenster im Vergleich zu den Designkurven dargestellt. Die hervorragende Übereinstimmung zwischen

den Messkurven für die Vorderseite und die Rückseite belegt, dass für beide Materialkombinationen von einer ausgezeichneten Reproduzierbarkeit ausgegangen werden kann. Die spektrale Anforderung der „BDS Thin Film UV Antireflection Laser Damage Competition“ von einer Restreflexion unterhalb 0,5% für die Wellenlänge 351nm bei einem senkrechten Einfallswinkel wurde darüber hinaus ohne einen Ex-situ-Temperschnitt erreicht.

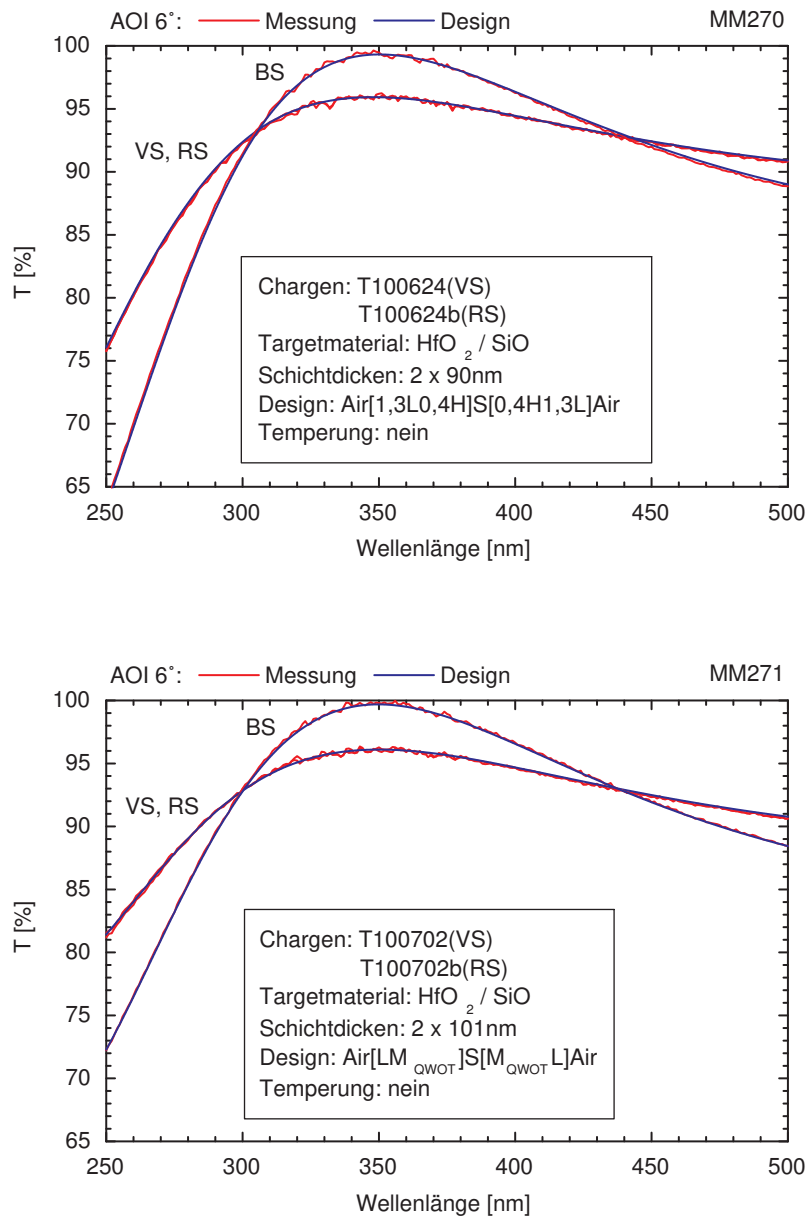


Abbildung 7.15.: Mess- und Designkurven für mit den Materialkombinationen $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ (MM270) und $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ (MM271) beidseitig entspiegelte Suprasil 2 Substrate (Vorderseite = VS, Rückseite = RS und beide Seiten = BS).

Als Ergänzung zur Auswertung der Transmissionsspektren wurden Absorptionsmessungen mittels Laserkalorimetrie an den beidseitig entspiegelten Quarzglasfenstern durchgeführt. Die in Abbildung 7.16 gegenübergestellten Messwerte für beide mit denselben Sputtertargets realisierten Materialkombinationen zeigen, dass die Absorptionsverluste durch den gewählten Optimierungsansatz halbiert werden konnten.

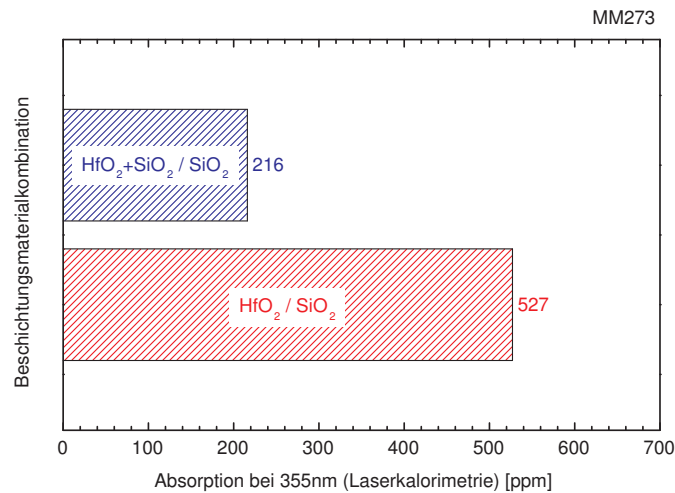


Abbildung 7.16.: Absorptionsmesswerte bei 355nm für mit den Materialkombinationen HfO₂/SiO₂ und HfO₂+SiO₂/SiO₂ beidseitig entspiegelte Suprasil 2 Substrate.

Zur Untersuchung der laserinduzierten Zerstörschwelle wurden mit den Materialkombinationen HfO₂/SiO₂ und HfO₂+SiO₂/SiO₂ jeweils ein Suprasil 2 und zwei Quarzglassubstrate mit der Bezeichnung 100054 (siehe Tabelle 3.2) beidseitig entspiegelt. Für jeden Substrattyp wurde am LZH eine 10.000-on-1 LIDT-Messung bei einer Pulsdauer von 6ns, einer Repetitionsrate von 100Hz und einem Strahldurchmesser von 200μm realisiert. Die übrigen zwei entspiegelten Quarzglasfenster sowie ein unbeschichtetes Substrat mit der Bezeichnung 100054 wurden im Rahmen der „BDS Thin Film UV Antireflection Laser Damage Competition“ von Spica mittels Rasterverfahren bei einer Repetitionsrate von 10Hz, einer Pulsdauer von 7,5ns und einem Strahldurchmesser von 580μm charakterisiert [Sto10]. Die Resultate der insgesamt sieben durchgeführten LIDT-Messungen werden in Abbildung 7.17 präsentiert. Die 10.000-on-1 LIDT-Ergebnisse zeigen keine nennenswerten Abweichungen zwischen den beiden Substrattypen und belegen darüber hinaus eine deutliche Steigerung der Strahlungsfestigkeit durch den gewählten Optimierungsansatz. Die Darstellung der Ergebnisse des Rasterverfahren erfolgt anhand von drei Werten die mit „No damage“, „Initiation“ und „Fail“ bezeichnet werden. Da die „No damage“ Daten ihrer Definition nach annähernd der 0% LIDT für die Pulsklasse 10.000 entsprechen, wurden diese beiden Werte zum Vergleich der unterschiedlichen Messverfahren ausgewählt. Unabhängig von der Schichtmaterialkombination zeigen diese Ergebnisse eine gute Übereinstimmung innerhalb einer maximalen Abweichung von 25% zwischen den beiden Messverfahren. Der „No damage“ Wertebereich aller für die „BDS Thin Film UV Antireflection Laser Damage Competition“ eingereichten Mehrschichtsysteme erstreckt

sich von unter einem J/cm^2 bis hin zu $30J/cm^2$, womit die Resultate der im Rahmen dieser Arbeit beidseitig entspiegelten Quarzglasfenster im Mittelfeld der erreichten „No damage“ Werte wiederzufinden sind. Als Ursache dafür ist die vergleichsweise geringe Strahlungsfestigkeit der verwendeten Substrate anzuführen, so dass wie schon in Abschnitt 6.7 beobachtet, auch bei diesem Experiment ein überlagerter Substrateinfluss die erreichbare LIDT limitiert.

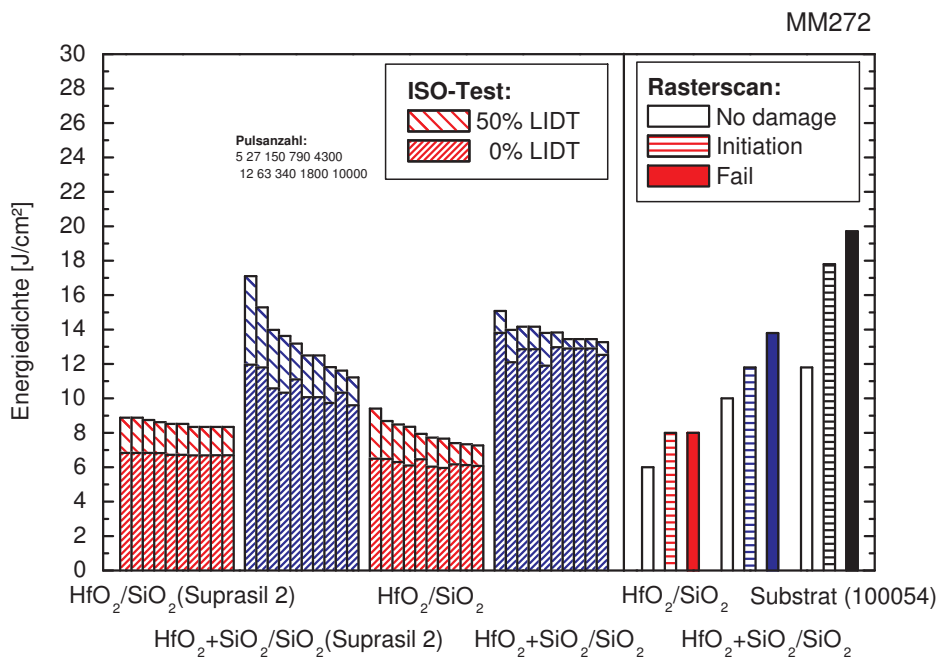


Abbildung 7.17.: Vergleich der mittels ISO-Test bei 355nm bestimmten 10.000-on-1 LIDT mit der durch das Rasterscanverfahren ermittelten LIDT bei 355nm für die mit den Materialkombinationen HfO₂/SiO₂ und HfO₂+SiO₂/SiO₂ beidseitig entspiegelten Quarzglasfenster.

7.2.2. Mehrwellenlängen-Entspiegelung von nichtlinearen Kristallen

Als zweites Anwendungsbeispiel dieses Abschnitts werden beidseitig zu entspiegelnde Lithiumtriboratkristalle zur Generation der dritten Harmonischen des Nd:YAG-Lasers behandelt. Dafür sind eine AR532nm+1064nm/0° Beschichtung auf der mit VS bezeichneten Eintrittsseite und eine AR355nm+532nm+1064nm/0° Beschichtung auf der Austrittsseite, die im Folgenden mit RS gekennzeichnet wird, aufzubringen. Sowohl die Doppel- als auch die Dreifachantireflexbeschichtung wurde zur Gegenüberstellung mit den Schichtmaterialkombinationen HfO₂/SiO₂ und HfO₂+SiO₂/SiO₂ realisiert [Men12b]. Darüber hinaus stellt die Substratreinigung und die damit einhergehende Schichthftung auf den hygroskopischen Kristalloberflächen eine zusätzliche Herausforderung bei diesem Anwendungsbeispiel dar. In der Literatur werden verschiedene Ansätze zur Steigerung der Schichthftung auf LBO Kristallen wie beispielsweise eine In-situ-Plasmavorbehandlung für einen IAD-Prozess [Lev99] oder die Einführung einer SiO₂ Zwischenschicht bei EBD-Beschichtungen [Den07] diskutiert. In einer hier nicht im Detail präsentierten Vorabstudie zur Abhängigkeit

der Schichthftung von der Reinigung der Kristalloberflchen konnte durch eine In-situ-Plasmavorbehandlung mit der CCR COPRA DN160 eine Lsung zu dieser Herausforderung fr einen IBS-Prozess bei einer Substrattemperatur von 50°C erarbeitet werden. In Abbildung 7.18 sind zur Veranschaulichung der beobachteten Schichthftungsverluste zwei DIC-Mikroskopaufnahmen von mit und ohne In-situ-Plasmavorbehandlung durchgefhrten Doppelantireflexbeschichtungen dargestellt. Fr die im Folgenden vorgestell-

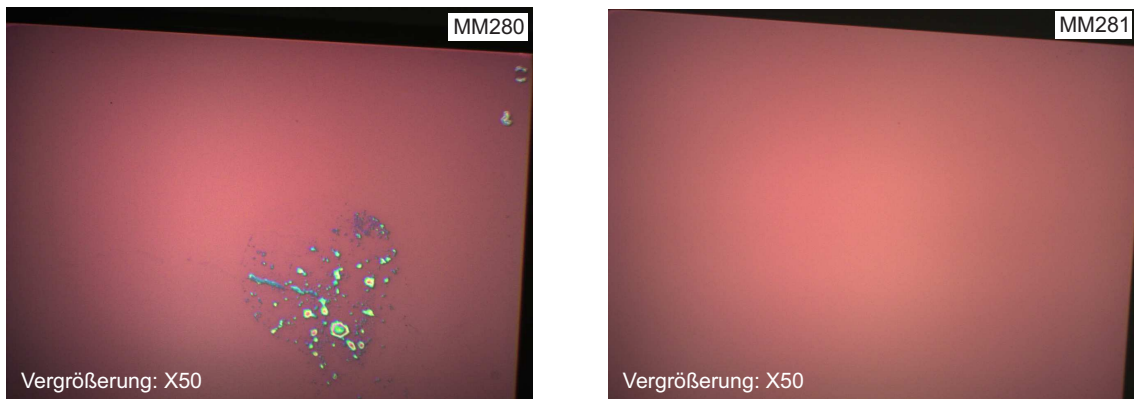


Abbildung 7.18.: DIC-Mikroskopaufnahmen von AR532nm+1064nm/0° Beschichtungen aus der Materialkombination $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ auf LBO Kristall: Typische Defekte ohne Plasmareinigung (MM280) und defektfreie Beschichtung nach Plasmareinigung (MM281).

ten Untersuchungen wurden Suprasil 2 Substrate zur spektralen Charakterisierung der einzelnen Dünnschichtsysteme sowie LBO Kristalle fr die Einsatztests bei der Inno-Light GmbH beschichtet. Weiterhin konnten mit den Dreifachantireflexbeschichtungen

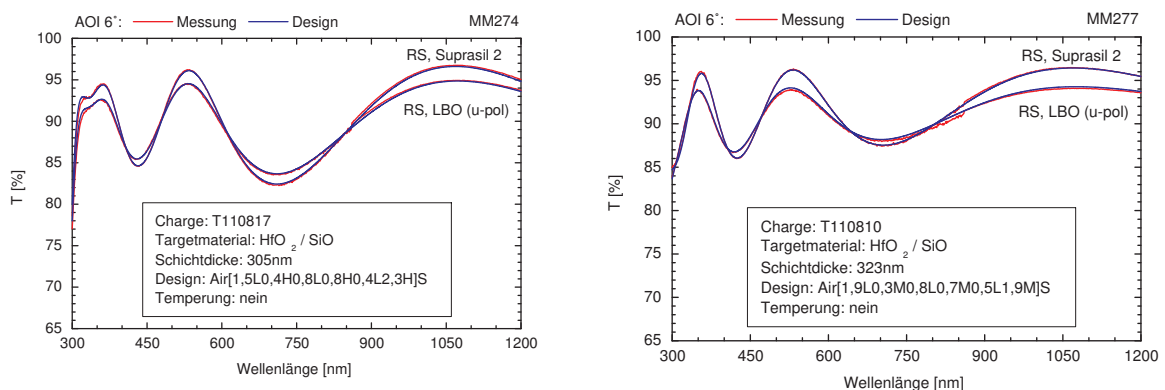


Abbildung 7.19.: Vergleich von Mess- und Designkurven fr AR355nm+532nm+1064nm/0° Beschichtungen aus den Materialkombinationen $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ (MM274) beziehungsweise $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ (MM277) auf Suprasil 2 Substraten und auf LBO Plttchen.

auch LBO Plättchen entspiegelt werden, um einen Abgleich mit den Transmissionsmessungen an Suprasil 2 Substraten sowie 10.000-on-1 LIDT-Messungen bei 355nm durchzuführen. Die in Abbildung 7.19 miteinander verglichenen Transmissionskurven für einseitig entspiegelte Suprasil 2 Substrate und LBO Plättchen belegen, unabhängig von der verwendeten Schichtmaterialkombination, eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den theoretischen und den gemessenen Transmissionspektren. Bei den Doppelantireflexbeschichtungen wurden aufgrund dieses Ergebnisses keine LBO Plättchen beigelegt, so dass in Abbildung 7.20 neben den Mess- und Designkurven für Suprasil 2 Substrate nur die theoretischen Transmissionspektren für LBO Kristall präsentiert werden. Dennoch belegt die Gegenüberstellung der Transmissionskurven für die Suprasil 2 Substrate, dass die AR532nm+1064nm/0° Beschichtungen entsprechend der angestrebten Schichtdesigns realisiert werden konnten. Die beidseitige Entspiegelung der LBO Kristalle für die Einsatz-

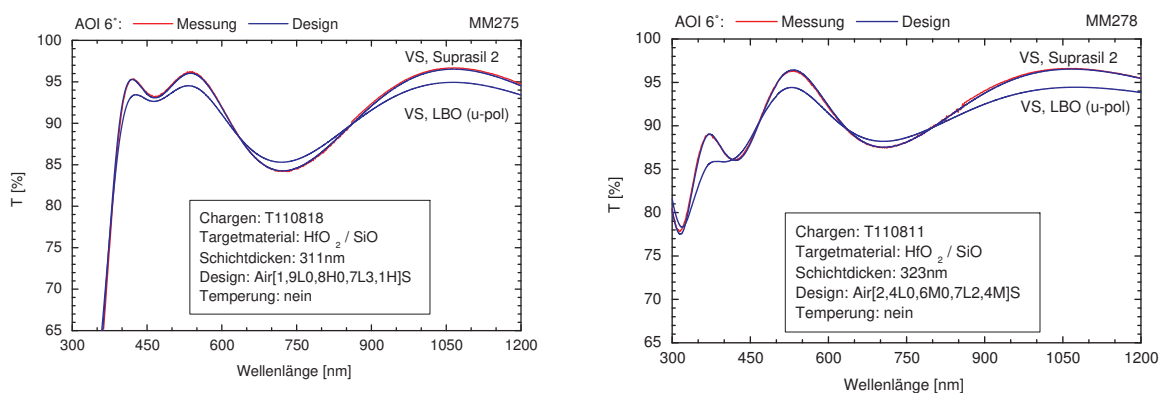


Abbildung 7.20.: Mess- und Designkurven für AR532nm+1064nm/0° Beschichtungen aus den Materialkombinationen $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ (MM275) beziehungsweise $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ (MM278) auf Suprasil 2 Substraten sowie daraus berechnete Designkurven für LBO Kristall.

tests ist mit den vier vorgestellten Chargen abgeschlossen. Für die LBO Plättchen wurden jedoch noch zwei weitere AR355nm+532nm+1064nm/0° Beschichtungen durchgeführt, um für einen Vergleich mit den LIDT-Ergebnissen aus dem vorangegangenen Unterabschnitt ebenfalls beidseitig entspiegelte Proben zu charakterisieren. Zur Vollständigkeit werden in Abbildung 7.21 die theoretischen und die gemessenen Transmissionspektren für die einseitig beschichteten Suprasil 2 Substrate aus der fünften und sechsten Charge, sowie für die beidseitig entspiegelten LBO Plättchen gezeigt. Auf eine Ex-situ-Temperatur der LBO-Kristalle und Plättchen zur Reduktion der Absorptionsverluste wurden auf Wunsch der InnoLight GmbH verzichtet, um ein zusätzliches Risiko für die sehr wertvollen Kristalle auszuschließen.

Zur Evaluierung der Strahlungsfestigkeit wurden drei 10.000-on-1 LIDT-Messungen bei 355nm mit einer Repetitionsrate von 100Hz, einer Pulsdauer von 6ns und einem Strahldurchmesser um $250\mu\text{m}$ an einem unbeschichteten und zwei beidseitig entspiegelten LBO Plättchen durchgeführt. In Abbildung 7.22 sind jeweils die 0% und die 50% Werte der zehn Pulsklassen in einem Balkendiagramm aufgetragen, wobei die unterschiedliche Y-Achsenkalierung zu beachten ist. Im Vergleich zu den beiden entspiegelten LBO-Plättchen wurden für das unbeschichtete Plättchen um Faktor 10 höhere LIDT-Werte ermittelt.

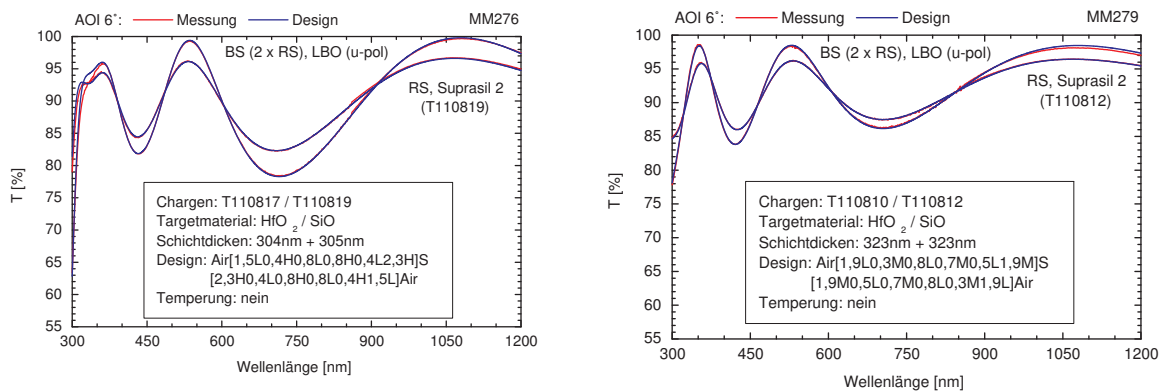


Abbildung 7.21.: Mess- und Designkurven für AR355nm+532nm+1064nm/0° Beschichtungen aus der Materialkombinationen $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ (MM276) beziehungsweise $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ (MM279) auf Suprasil 2 Substraten (einseitig) und auf LBO Plättchen (beidseitig).

Darüber hinaus ist, wie schon bei der Schwerpunkt-Entspiegelung auf Quarzglas, auch für die Dreifachantireflexbeschichtung auf Lithiumtriborat ein Schichtmaterialeinfluss auf die Strahlungsfestigkeit bei 355nm erkennbar, so dass durch die Beimischung von SiO_2 in die drei hochbrechenden HfO_2 Schichten eine Steigerung der 0% LIDT für die Pulsklasse 10.000 von $2,7\text{J}/\text{cm}^2$ auf $4,6\text{J}/\text{cm}^2$ nachgewiesen werden kann. Insgesamt sind

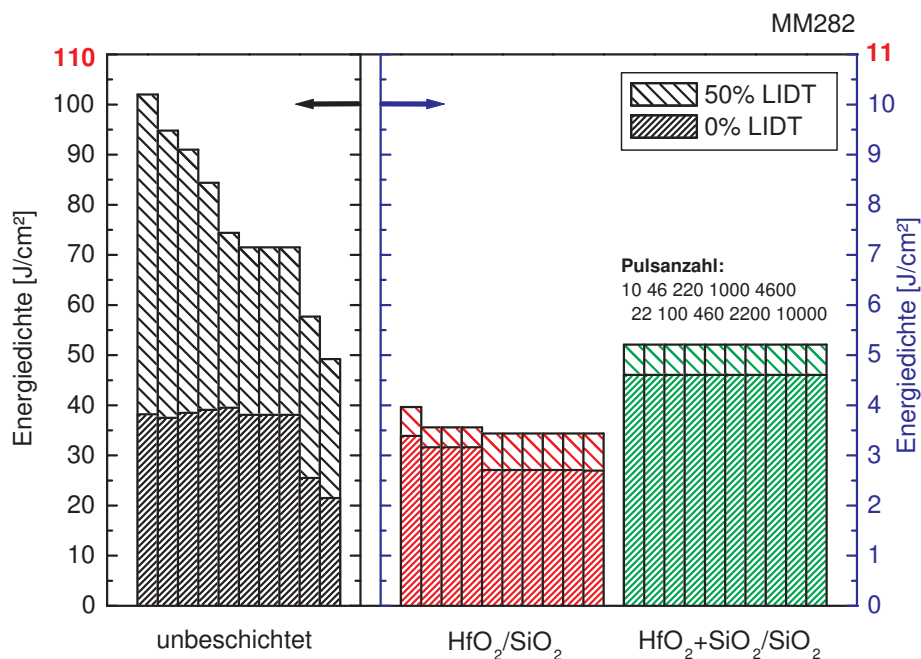


Abbildung 7.22.: 10.000-on-1 LIDT bei 355nm und 6ns Pulsdauer für ein unbeschichtetes und zwei beidseitig mit AR355nm+532nm+1064nm/0° Beschichtungen entspiegelte LBO-Plättchen.

die LIDT-Werte für die zuvor diskutierten AR355nm/0° Zweischichtdesigns etwa doppelt so hoch wie die der mit nahezu identischem Brechungsindexkontrast realisierten AR355nm+532nm+1064nm/0° Sechsschichtdesigns. Dennoch liegen die hier präsentierten Ergebnisse im Bereich der unter vergleichbaren Messbedingungen an Dreifachantireflexbeschichtung aus den Materialsystemen $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ und $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ aufgenommenen und in [Abr11] publizierten LIDT-Werte von $5\text{J}/\text{cm}^2$ bis $7\text{J}/\text{cm}^2$.

Bei den Einsatztests unter Realbedingungen wurden von der InnoLight GmbH für beide Schichtmaterialkombinationen jeweils vier LBO-Kristalle bestrahlt. Die Einsatzdauer pro Kristall betrug dabei bis zu 600 Stunden, woraus sich bei einer Repetitionsrate von 30kHz eine maximale Pulsanzahl von $6,48 \times 10^{10}$ ergibt. Nach der Bestrahlung konnten an den LBO-Kristallen anhand von SEM- und DIC-Mikroskopaufnahmen der Austrittsseite zwei unterschiedliche Degradationserscheinungen identifiziert werden. In Abhängigkeit von der

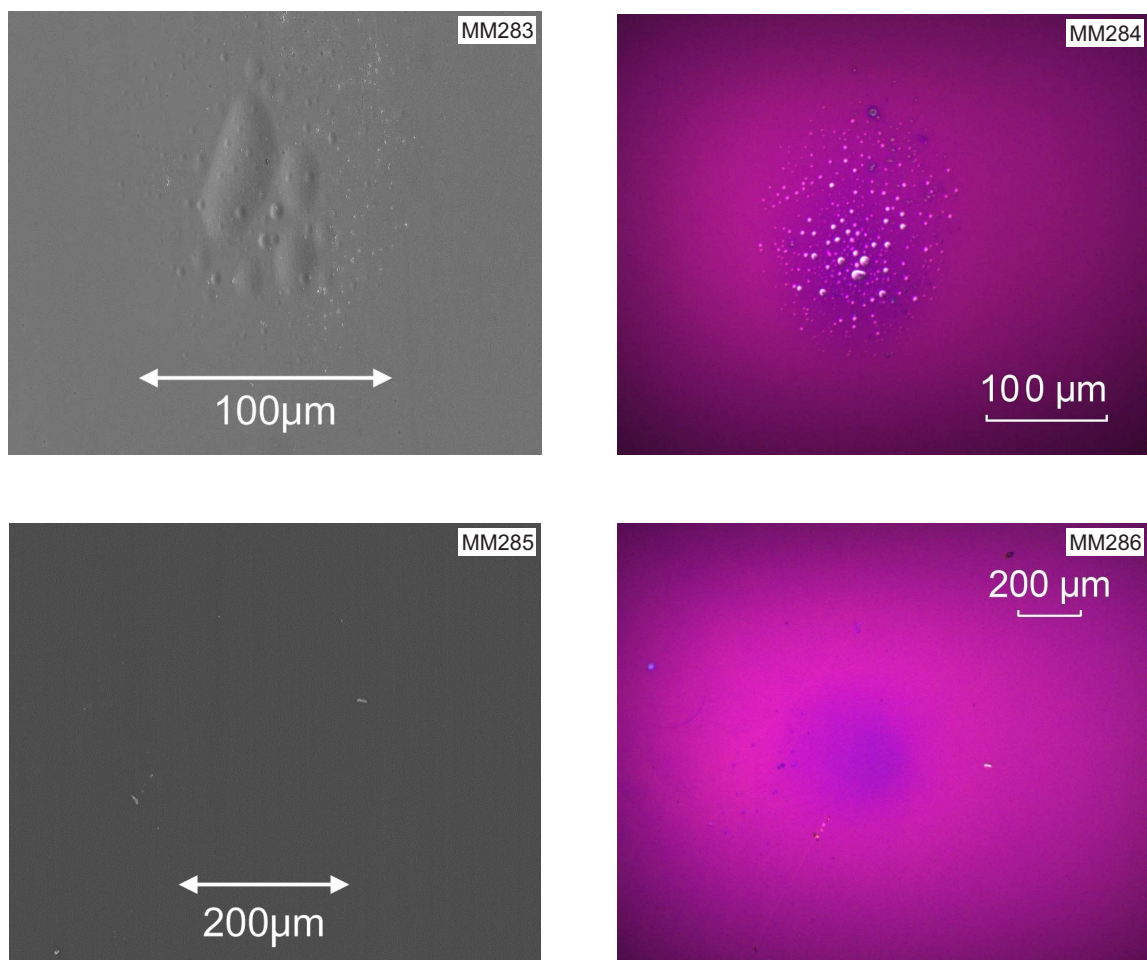


Abbildung 7.23.: SEM- und DIC-Mikroskopaufnahmen von AR355nm+532nm+1064nm/0° Beschichtungen auf der Austrittsseite von 4x4x10mm LBO Kristallen nach Einsatztests: Reinmaterialkombination $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ (MM283, MM284) im Vergleich zur Mischmaterialkombination $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ (MM285, MM286).

gewählten Schichtmaterialkombination sind, wie in Abbildung 7.23 exemplarisch dargestellt, entweder Verfärbungen in Kombination mit Bläschen und Schichtaufwölbungen an den Beschichtungen aus $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ oder nur Verfärbungen für die Entspiegelungen aus $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ zu beobachten. Zur genaueren Untersuchung der wahrscheinlich durch Schichthaftungsverluste hervorgerufenen Bläschen und Aufwölbungen konnten weitere in Abbildung 7.24 gezeigte SEM-Aufnahmen an einer von oben geöffneten Aufwölbung realisiert werden. Da innerhalb der Öffnung keine typischerweise von den einzelnen Dünnschicht-

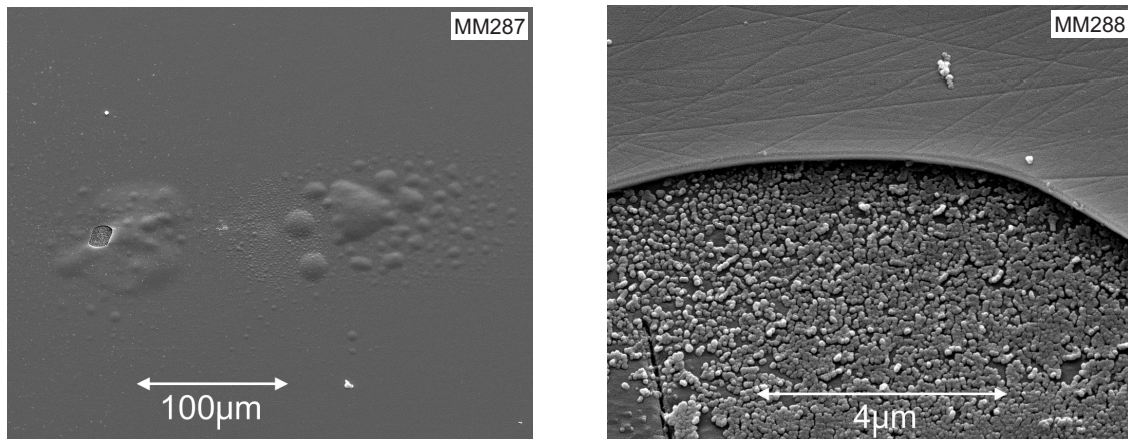


Abbildung 7.24.: SEM-Untersuchung einer durch den Einsatztest an einer $\text{AR}355\text{nm}+532\text{nm}+1064\text{nm}/0^\circ$ Beschichtung aus der Materialkombination $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ hervorgerufenen Aufwölbung.

ten reproduzierten Polierspuren zu erkennen sind, ist anzunehmen, dass die Ablösungen am Substratinterface auftreten. Um eindeutige Aussagen zur Ursache der Aufwölbungen und der Verfärbungen zu treffen, sind ausführlichere Experimente in Kooperation mit einem Kristallhersteller erforderlich, die aber im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr umgesetzt werden konnten.

Die Ergebnisse der beiden für die LBO-Kristalle gewählten Ansätze zur Evaluierung der Strahlungsfestigkeit zeigen jedoch, dass bestimmte Degradationserscheinungen, die bei LIDT-Messungen nicht auftreten müssen, erst mit deutlich zeitaufwendigeren Einsatztests unter Realbedingungen erfasst werden können. Abschließend kann weiterhin festgehalten werden, dass die für dieses Anwendungsbeispiel sehr kritische Bläschenbildung und Schichtaufwölbung unter realen Einsatzbedingungen mit dem Ersetzen der hochbrechenden Reinmaterialschichten durch Mischmaterialschichten abgestellt werden konnte.

7.3. Dichroite

Neben dem im vorherigen Abschnitt behandelten nichtlinearen Kristall erfordert ein typischer Aufbau zur Generation der dritten Harmonischen des Nd:YAG-Lasers einen Dichroiten, welcher nach der Frequenzkonversion zur Wellenlängenselektion eingesetzt wird. Diese optische Komponente muss ebenfalls als kritisch hinsichtlich ihrer Strahlungsfestigkeit eingestuft werden, da sie wie der nichtlineare Kristall den drei vorhandenen Laser-

wellenlängen gleichzeitig ausgesetzt ist. Die in dieser Arbeit diskutierten Dichroite wurden entsprechend der von InnoLight definierten und im Folgenden angegebenen Rahmenspezifikationen mit den drei Materialkombinationen $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ und $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ realisiert [Men12b].

- Suprasil 2 Substrate die nach der Beschichtung von InnoLight vereinzelt werden
- Designwinkel $45^\circ \pm 1^\circ$
- Transmissions- bzw. Reflexionsvermögen: R_{s-pol} 355nm > 99,8%
 T_{p-pol} 532nm > 97,0%
 T_{s-pol} 1064nm > 97,0%

Um die spektralen Spezifikationen sicher zu erfüllen, wurde für die drei Materialkombinationen jeweils ein HR355nm/s HT532nm/p HT1064nm/s/45° Design für die Substratvorderseite und ein AR532nm/p AR1064nm/s/45° Design für die Rückseite mit der SPEKTRUM Design Software [Die12] berechnet. In Abbildung 7.25 sind die Brechwertprofile der verschiedenen Dichroite unter Angabe des Brechungsindexkontrastes dargestellt. Zum

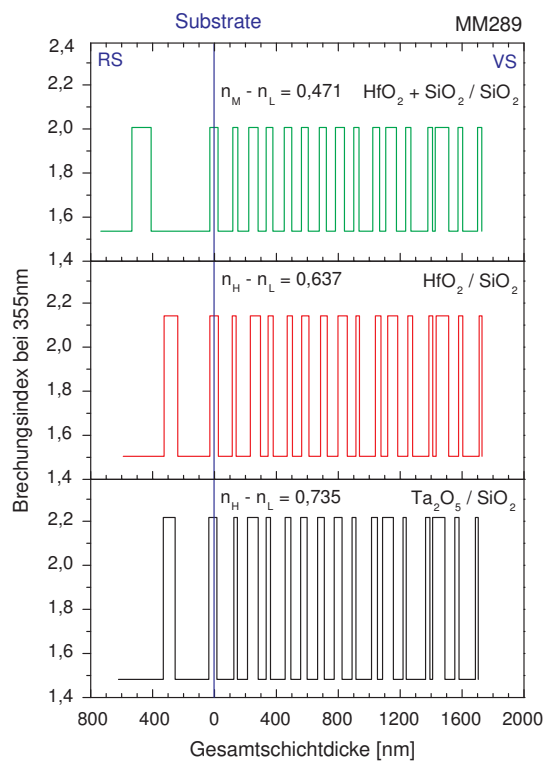


Abbildung 7.25.: Brechwertprofile für drei Dichroite aus den Materialkombinationen $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ und $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$.

Nachweis, dass die Schichtdesigns mit hinreichender Präzision hergestellt werden konnten, sind in Abbildung 7.26 die unter einem Einfallswinkel von 45° mit linear senkrecht (s-pol) und linear parallel (p-pol) polarisiertem Licht gemessenen Transmissionsspektren den entsprechenden Designkurven gegenübergestellt.

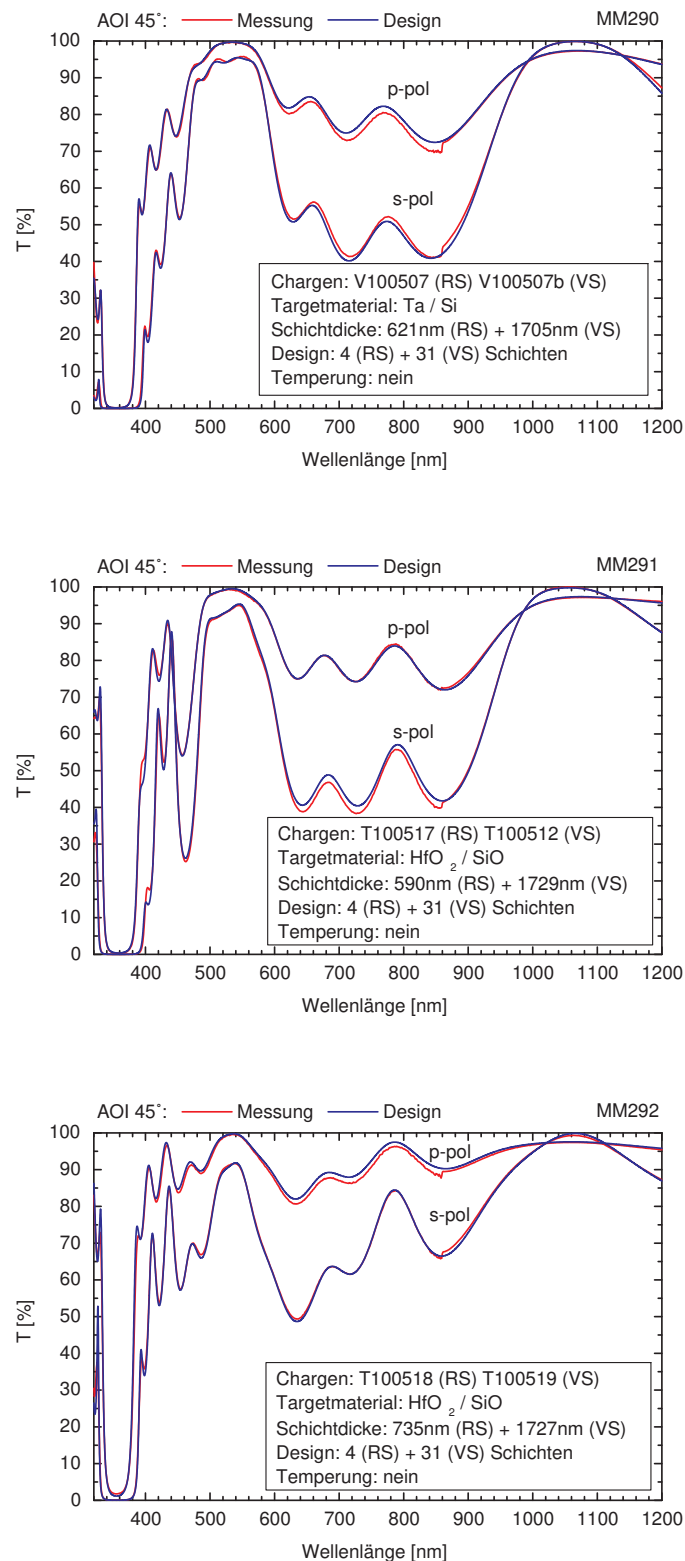


Abbildung 7.26.: Vergleich von Mess- und Designkurven für drei Dichroite aus den Materialkombinationen $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ (MM290), $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ (MM291) und $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ (MM292).

Zur Charakterisierung der Strahlungsfestigkeit konnten an den drei verschiedenen Dichroiten 10.000-on-1 LIDT-Messungen bei 355nm mit einer Pulsdauer von 6ns und einer Repetitionsrate von 100Hz durchgeführt werden. Für den Strahldurchmesser wurde unter dem Einfallswinkel von 45° bei linear senkrechter Polarisation ein Wert von $260\mu\text{m}$ bestimmt. In Abbildung 7.27 werden die 0% und 50% LIDT-Werte der zehn Pulsklassen für die drei unterschiedlichen Schichtmaterialkombinationen gegenübergestellt. Im Vergleich

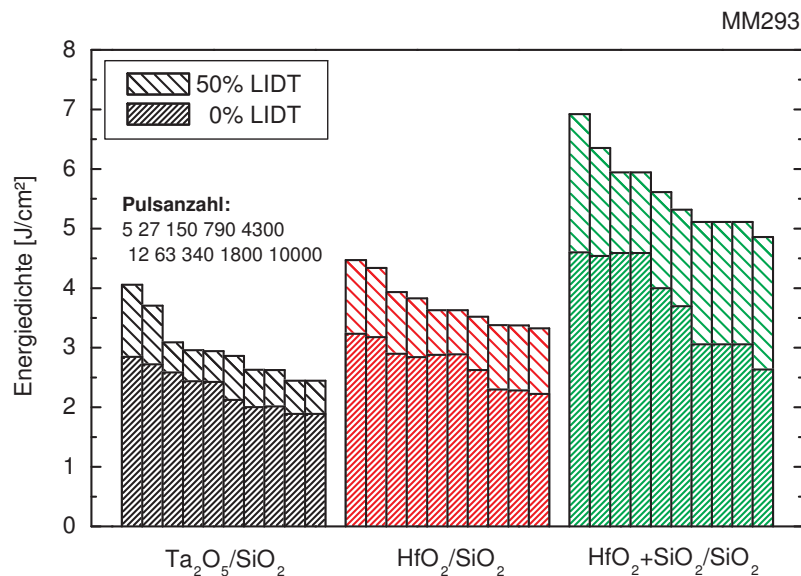


Abbildung 7.27.: 10.000-on-1 LIDT bei 355nm und 6ns Pulsdauer für drei Dichroite aus den Materialkombinationen Ta₂O₅/SiO₂, HfO₂/SiO₂ und HfO₂+SiO₂/SiO₂.

zeigt der Dichroit aus der Materialkombination Ta₂O₅/SiO₂ mit $1,8J/cm^2$ die kleinste 0% LIDT in der höchsten Pulsklasse. Bereits durch das Ersetzen von Ta₂O₅ durch HfO₂ konnte eine 0% LIDT für die höchste Pulsklasse von $2,2J/cm^2$ erreicht werden. Eine weitere Steigerung wurde erwartungsgemäß durch die Beimischung von SiO₂ in die hochbrechenden HfO₂ Schichten erzielt, so dass insgesamt ein Anstieg der 0%-LIDT für die höchste Pulsklasse um 44% von $1,8J/cm^2$ auf $2,6J/cm^2$ zu verzeichnen ist. Obwohl die LIDT-Werte der Dichroite etwas unterhalb der für die Dreifachantireflexbeschichtungen aufgenommenen Messdaten liegen, zeigen die bei den Einsatztests zusammen mit den nichtlinearen Kristallen bestrahlten Dichroite, abgesehen von auf der HR355nm/s HT532nm/p HT1064nm/s/45° Beschichtung beobachteten Ablagerungen, keine Auffälligkeiten.

Generell bleibt zu den LIDT-Experimenten an den für drei Wellenlängen ausgelegten Optiken zu bemerken, dass in dieser Arbeit ausschließlich Messungen bei der kürzesten Laserwellenlänge diskutiert werden. Bei einer gleichzeitigen Bestrahlung mit mehreren Laserwellenlängen, wie sie später beispielsweise von M. Gyamfi für ultrakurze Pulse realisiert wurde [Gya16], können möglicherweise LIDT-Messdaten aufgenommen werden, welche die realen Einsatzbedingungen noch besser berücksichtigen.

7.4. Dünnschichtpolarisatoren

In der Lasertechnik wird ein Dünnschichtpolarisator (TFP) als Alternative zu einem Polarisationsprisma für eine Vielzahl von Anwendungen, wie zum Beispiel durch die Kombination mit einer Pockels-Zelle als resonatorinterner Güteschalter, eingesetzt. Dabei spielt neben dem Lösungsverhältnis zwischen paralleler und senkrechter Polarisation oft auch die Strahlungsfestigkeit eine entscheidende Rolle, so dass die Ergebnisse aus Abschnitt 7.1.1 hier wieder aufgegriffen werden, um die laserinduzierte Zerstörschwelle von Dünnschichtpolarisatoren für 1064nm zu optimieren. Die dazu benötigten S-on-1 LIDT-Messungen sind gemäß ISO 21254:2011 sowohl am LZH als auch im Rahmen der „Brewster Angle Thin Film Polarizing Beamsplitter Laser Damage Competition“ [Sto12], [Sto13] von Quantel durchgeführt worden. Bei der Designentwicklung mussten deshalb die folgenden Vorgaben berücksichtigt werden.

- Substrate aus Quarzglas oder BK7
- Designwinkel $56,4^\circ$
- Reflexions- bzw. Transmissionsvermögen: $R_{s-pol} > 99,0\%$ und $T_{p-pol} > 95,0\%$

Um wie in Abschnitt 7.2.1 einen direkten Vergleich zwischen einer aus Reinmaterialien und einer unter Verwendung einer hochbrechenden Materialmischung hergestellten Komponente zu realisieren, wurden zwei TFP1064nm/56° Schichtdesigns für die Materialkombinationen $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ und $\text{HfO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ berechnet. Die Brechwertprofile für die beiden Dünnschichtpolarisatoren sind in Abbildung 7.28 unter Angabe des Brechungsindexkontrastes bei 1064nm dargestellt.

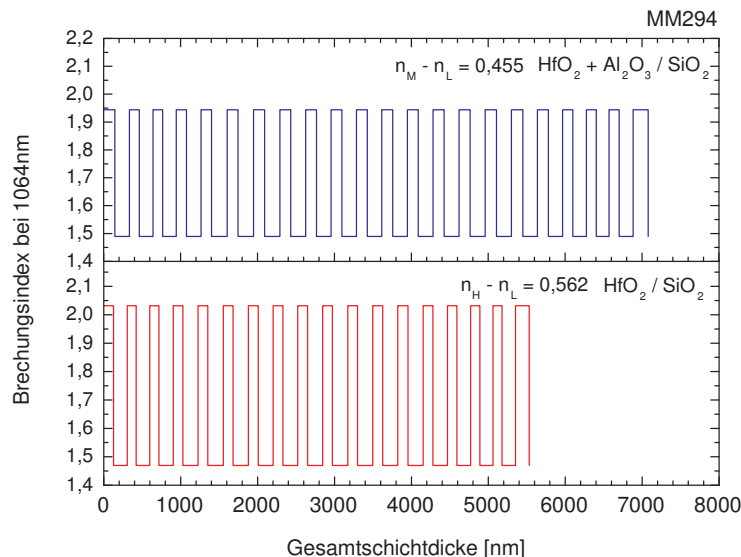


Abbildung 7.28.: Brechwertprofile für zwei Dünnschichtpolarisatoren aus den Materialkombinationen $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ und $\text{HfO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.

Zur spektralen Charakterisierung wurden Suprasil 2 Substrate beschichtet und anschließend unter einem Einfallswinkel von 56° mit linear senkrecht (s-pol) und linear parallel (p-pol) polarisiertem Licht in Transmission vermessen. Anhand der in Abbildung 7.29 im Vergleich zu den Designkurven dargestellten Transmissionsmesskurven kann für beide Komponenten eine ausgezeichnete Fertigungspräzision sowie ein Lösungsverhältnis von mindestens 1:990 zwischen der parallelen und der senkrechten Polarisation nachgewiesen werden. Für die Untersuchungen zur Strahlungsfestigkeit wurden die beiden TFP1064nm/ 56°

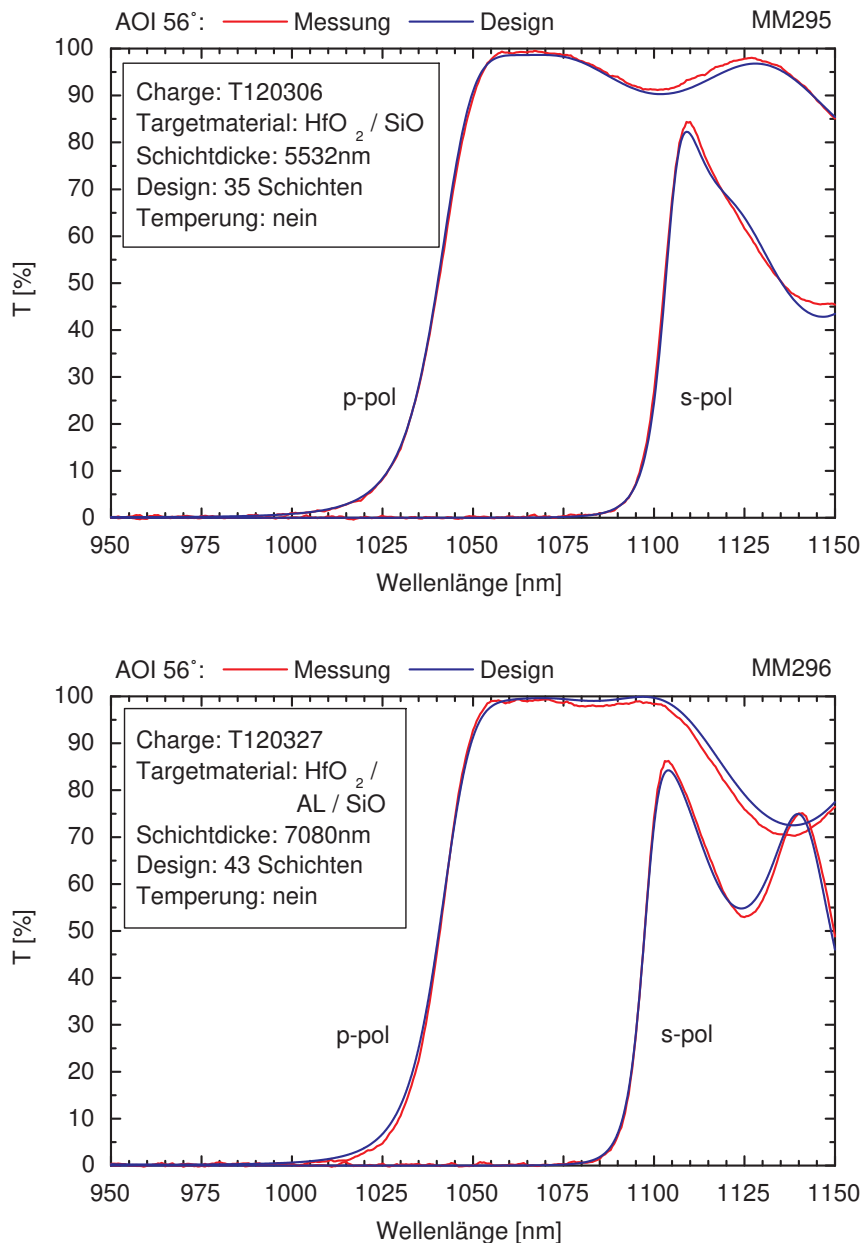


Abbildung 7.29.: Vergleich von Mess- und Designkurven für zwei Dünnschichtpolarisatoren aus den Materialkombinationen $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ (MM295) und $\text{HfO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (MM296).

Designs jeweils auf zwei Quarzglassubstrate mit der Bezeichnung 467PW2037JGS1 (siehe Tabelle 3.2) beschichtet. Am LZH konnten für beide Dünnschichtpolarisatoren 10.000-on-1 LIDT-Messungen bei einer Repetitionsrate von 100Hz und einer Pulsdauer von 10ns realisiert werden. Der Strahldurchmesser für den Einfallswinkel von $56,4^\circ$ betrug dabei $225\mu\text{m}$. Von Quantel hingegen wurden 200-on-1 LIDT-Messungen bei identischer Pulsdauer und einer Repetitionsrate von 20Hz an den zwei verbleibenden Optiken durchgeführt. Für diese vier Messungen wird ein Strahldurchmesser in der Probenebene von $530\mu\text{m}$ angegeben. In Abbildung 7.30 werden die am LZH bestimmten 0% und 50% LIDT-Werte für zehn Pulsklassen, den von Quantel im Rahmen der „Brewster Angle Thin Film Polarizing Beamsplitter Laser Damage Competition“ ermittelten 0% LIDT-Daten für 200 Pulse gegenübergestellt. Im direkten Vergleich liegen die von Quantel gemessenen 0% LIDT-

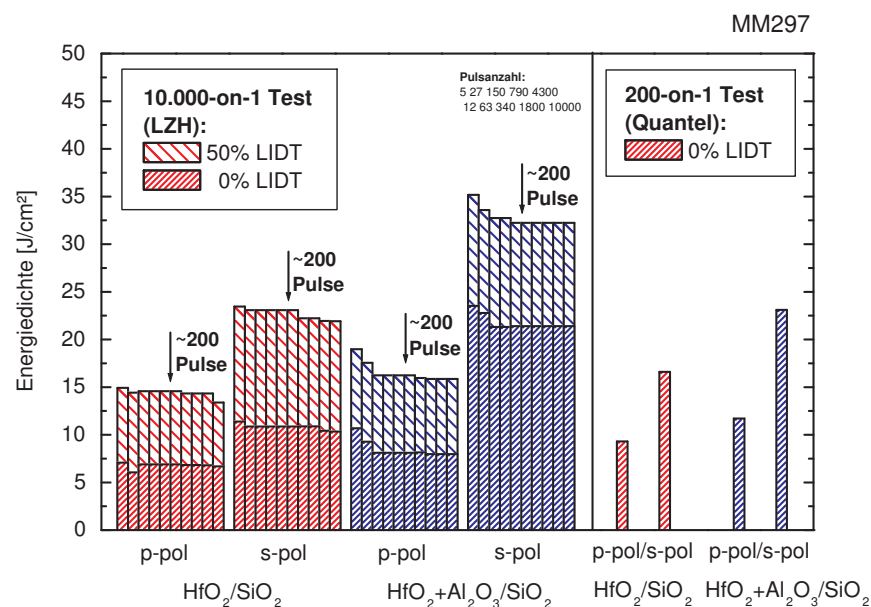


Abbildung 7.30.: Vergleich der mit zwei verschiedenen ISO-Tests bestimmten LIDT bei 1064nm für zwei Dünnschichtpolarisatoren aus den Materialkombinationen HfO₂/SiO₂ und HfO₂+Al₂O₃/SiO₂.

Ergebnisse zwischen 8% bis 52% über den am LZH aufgenommenen 0% LIDT-Werten der etwa 200 Pulsen entsprechenden Klasse. Unabhängig davon zeigen die Datensätze beider Messaufbauten eine deutlich höhere LIDT für die senkrechte im Gegensatz zur parallelen Polarisationsrichtung. Dieses Resultat wird zudem von den übrigen 29 für die „Brewster Angle Thin Film Polarizing Beamsplitter Laser Damage Competition“ charakterisierten Dünnschichtpolarisatoren bestätigt, und ist mit dem typischerweise abfallenden Feldstärkeverlauf für das reflektierte senkrecht polarisierte Licht im Vergleich zum nahezu konstanten Feldstärkeverlauf des transmittierten parallel polarisierten Lichts zu erklären [Sto13]. Darüber hinaus belegen die acht LIDT-Messungen an den vier für diese Arbeit hergestellten Optiken eine Steigerung der laserinduzierten Zerstörschwelle durch den Einsatz einer HfO₂+Al₂O₃ Materialmischung statt reinem HfO₂ als hochbrechendes Schichtmaterial, so dass dieser bereits an HR1064nm/0° Reflektoren erprobte Optimierungsansatz erfolgreich auf TFP1064nm/56° Komponenten übertragen werden konnte.

8. Zusammenfassung

Die Zielstellung dieser Arbeit bestand darin, die Eigenschaften von oxidischen und oxifluoridischen Materialmischungen zu erforschen, um anschließend einen Ansatz zur Optimierung von Ionenstrahlgesputterten Dünnschichtsystemen für Hochleistungslaserkomponenten abzuleiten. Der Erfolg dieses Optimierungsansatzes sollte anschließend anhand von mehreren konkreten Anwendungsbeispielen überprüft werden.

Zur Herstellung der Mischschichten wurde der am LZH bereits erprobte Ko-Sputterprozess unter Verwendung eines im Ionenstrahl positionierbaren 2-Zonentargets ausgewählt und durch die Konstruktion und Inbetriebnahme eines 4-Zonentargettisches weiterentwickelt. Darüber hinaus konnte auch die Schichtdickenkontrolle mittels optischem Breitbandmonitor durch den Einsatz neuer faserbasierter Komponenten in der Flexibilität der Strahlführung und im nutzbaren Spektralbereich auf 250nm bis 1050nm erweitert werden. Den Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit stellen jedoch die durchgeführten Einzelschichtstudien dar, welche insgesamt sieben verschiedene Materialsysteme umfassen. Bei der Auswahl der Materialkombinationen wurden ausschließlich Ausgangsmaterialien berücksichtigt, die UV-Absorptionskantenwerte über 4,0eV erreichen und sich in der Literatur durch eine hohe Laserfestigkeit auszeichnen. Da die verschiedenen Schichtmaterialien typischerweise unterschiedliche Prozessführungen erfordern, um eine sehr gute Schichtqualität zu erzielen, wurden für jede Mischschichtreihe vorab Parameterstudien durchgeführt, wobei hier insbesondere die Entwicklung eines Prozesskonzepts zur Realisierung von Aluminiumoxifluoridschichten im Detail diskutiert wird. Neben einer systematischen Bestimmung und einer Korrelation der vier bei den Einzelschichtstudien im Vordergrund stehenden Eigenschaften

1. Atomare Zusammensetzung
2. Brechungsindex
3. UV-Absorptionskante
4. Laserinduzierte Zerstörschwelle

konnten noch weitere relevante Kriterien, wie beispielsweise die Schichtdickenhomogenität, die Mikrostruktur und die mechanischen Spannungen, exemplarisch untersucht werden. Sowohl mit den in Abschnitt 6.1 bis 6.8 für die verschiedenen Mischschichtreihen präsentierten Messergebnissen als auch anhand ihrer Gegenüberstellung in Abschnitt 6.9 können die folgenden Erkenntnisse belegt werden:

- Die atomare Schichtzusammensetzung kann, wie mittels EDX belegt, für die Materialsysteme $\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{SiO}_2$, $\text{HfO}_2+\text{ZrO}_2$, $\text{HfO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$, $\text{Sc}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ und $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ gezielt über die Zonentargetposition im gesamten Wertebereich eingestellt werden. Eine Ausnahme bildet dabei die Materialkombination $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlF}_3$, bei der eine Kombination des Ko-Sputterprozesses mit einer angepassten Reaktivgasumgebung erforderlich ist, um einen Al_2O_3 Anteil im $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlF}_3$ Gemisch von 15% bis 100% abzudecken.

- Der Zusammenhang zwischen den mit der Sellmeier-Formel aus Transmissions- und Reflexionsmessungen bestimmten Brechungsindizes und den mit EDX-Analysen quantifizierten Schichtzusammensetzungen kann, abgesehen von den Aluminiumoxifluoridschichten, erfolgreich mit dem Lorentz-Lorenz-Modell beschrieben werden.
- Um die via EDX aufgenommenen Schichtzusammensetzungen durch eine zweite Messmethode zu bestätigen, konnten für die $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$, die $\text{Sc}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ und die $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe XPS-Tiefenprofilanalysen durchgeführt werden. Dabei wurden systematische Abweichungen außerhalb der Fehlergrenzen festgestellt, die durch einen Korrekturansatz über die Sputterratenverhältnisse der gemischten Reinmaterialien teilweise korrigiert werden können, so dass abschließend eine Messabweichung von bis zu 6,7At% zwischen den beiden Methoden anzugeben ist.
- Zur quantitativen Beschreibung der UV-Absorptionskante wurde die E_{04} Definition ausgewählt, wobei die E_{04} Daten einen Offset von bis zu +0,4eV gegenüber den zum Vergleich bestimmten E_{Tauc} Werten aufweisen. Insgesamt kann an den E_{04} Absorptionskantenwerten von sechs untersuchten Materialsystemen ein monotoner Anstieg mit abnehmendem Brechungsindex bei 355nm beobachtet werden.
- Mit einer ausführlichen Studie zur 1-on-1 LIDT bei 1030nm ist für vier Mischschichtreihen eine deutliche Abhängigkeit der laserinduzierten Zerstörschwelle im Ultrakurzpulsbereich vom Brechungsindex bei 1030nm und von der E_{04} Absorptionskante belegt worden. Eine Ausnahme stellt hingegen das Materialsystem $\text{Sc}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ dar, weil die vergleichsweise hohen LIDT-Messwerte keinen eindeutigen Zusammenhang zur E_{04} Absorptionskante oder zum Brechungsindex bei 1030nm zeigen.
- In zwei weiteren 1-on-1 LIDT-Experimenten mit ultrakurzen Pulsen wird eine dem Skalierungsgesetz (2.39) entsprechende Pulsdauerabhängigkeit mit einem Ti:Saphir-Laser sowie eine Wellenlängenskalierung zwischen der 0% LIDT für die Fundamentele und der für die zweite Harmonische des Yb:KGW-Lasers nachgewiesen.
- Die 10.000-on-1 LIDT-Untersuchungen bei 355nm bestätigen, für jede Mischschichtreihe separat interpretiert, einen Zusammenhang zwischen der laserinduzierten Zerstörschwelle im Kurzpulsbereich und dem Brechungsindex. Dennoch können die LIDT-Werte im Vergleich der verschiedenen Messreihen aufgrund der beobachteten Substratabhängigkeit insgesamt nicht als konsistent eingestuft werden.

Diese aus den Einzelschichtstudien abgeleiteten Erkenntnisse motivieren den in Kapitel 7 zur Optimierung von Dünnschichtsystemen gewählten Ansatz, mit Materialmischungen als hochbrechendes Schichtmaterial überlegene Eigenschaften in der Gegenüberstellung mit Reinmaterialschichtsystemen zu erzielen. Zusammenfassend können für mehrere anwendungsorientierte Experimente zu verschiedenen Hochleistungslaserkomponenten die folgenden Ergebnisse aufgeführt werden:

- Drei Studien zur S-on-1 LIDT von hochreflektierenden Spiegeln für die Fundamentele, die zweite und die dritte Harmonische des Nd:YAG-Lasers belegen den Erfolg des zentralen Optimierungsansatzes für die drei Schichtmaterialkombinationen $\text{HfO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ und $\text{Sc}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$.

- Mit TEM- und XRD-Untersuchungen zur Mikrostruktur und zu den Grenzflächen zwischen den Schichtmaterialien werden vollständig amorphe Schichtstrukturen sowie Schichtübergangsbereiche unterhalb von 2nm für Dünnschichtsysteme aus den Materialkombinationen $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ und $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ nachgewiesen.
- Eine Reduzierung der für das Ionenstrahlputtern typischen intrinsischen Druckspannungen von hochbrechenden HfO_2 Schichten wird durch eine Beimischung von Al_2O_3 sowohl an Einzelschichten als auch mit HR355nm/0° Schichtstapeln demonstriert. Für einen hochreflektierenden Spiegel mit einer fest vorgegebenen Reflektivität bei 355nm kann aufgrund der vom abnehmenden Brechungsindexkontrast hervorgerufenen Zunahme der Gesamtschichtdicke jedoch keine Reduzierung der schichtdesignspezifischen Linienspannung erreicht werden.
- Die Schichthaftung von Mehrwellenlängen-Entspiegelungen auf LBO Kristall konnte mit der Einführung einer In-situ-Plasmavorbehandlung signifikant verbessert werden. Unter dieser Voraussetzung kann mit einem LIDT-Experiment und mit Einsatztests unter Realbedingungen eine gesteigerte Strahlungsfestigkeit für LBO Kristalle mit Antireflexbeschichtungen aus der Materialkombination $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ im Vergleich zu $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ gezeigt werden.
- Mit der Realisierung und Charakterisierung von Dichroiten und Dünnschichtpolarisatoren wird herausgestellt, dass mit dem gewählten Optimierungsansatz auch für komplexere Laserkomponenten höhere laserinduzierte Zerstörschwellen im Kurzpulsbereich zu erzielen sind.

Die Zusammenfassung der sowohl mit Einzelschichtstudien zu oxidischen und oxifluoridischen Materialmischungen als auch mit anwendungsorientierten Untersuchungen an Dünnschichtsystemen erarbeiteten Forschungsergebnisse belegt, dass die Zielstellung dieser Arbeit erfolgreich umgesetzt wurde. Ein Ausblick zur industriellen Verwertung der gewonnenen Erkenntnisse sowie zu neuen Forschungsansätzen, die sich aus dieser Arbeit ableiten lassen, wird im folgenden Kapitel gegeben.

9. Ausblick

In diesem Kapitel wird diskutiert, wie die Ergebnisse dieser Arbeit industriell zu verwerthen sind und welche technischen Innovationen damit ermöglicht werden. Weiterhin werden noch offene oder neu entstandene Fragestellungen angesprochen, die als Arbeitspunkte in zukünftige Forschungsprojekte einfließen können.

Der radiale Schichtdickenverlauf auf einem rotierenden Substrathalter ist, wie in Abschnitt 5.3 gezeigt, abhängig von der über die Zonentargetposition eingestellten Schichtzusammensetzung. Dieser Zusammenhang reduziert die Schichtdickenpräzision und damit die Ausbeute bei einer industriellen Produktion von Schichtsystemen, die aus mehreren Materialmischungen aufgebaut sind. Neben der weniger flexiblen Verwendung von Mischmaterialtargets mit festen Zusammensetzungen in Kombination mit Verteilungsblenden, stellt eine auf die Zonentargetposition abgestimmte Linearbewegung der Palettendrehachse in der Substratebene ebenfalls eine Lösung zu dieser Herausforderung dar.

Neben oxidischen weisen insbesondere fluoridische Materialien ein großes Potential zur Herstellung ionenstrahlgesputterter Dünnschichten mit einer hohen Laserfestigkeit im UV-Wellenlängenbereich auf [DiJ97]. Aus diesem Grund wurde auch im Rahmen dieser Arbeit versucht, eine fluoridische Mischschichtreihe für das Materialsystem $\text{LaF}_3 + \text{MgF}_2$ zu realisieren. Die technische Umsetzung scheiterte jedoch an der Qualität der beschafften LaF_3 Rechtecktargets. Möglicherweise liefert eine steigende Nachfrage zu Hochleistungslaserkomponenten für den ultravioletten Spektralbereich in Zukunft die Motivation, dieses Experiment wieder aufzugreifen.

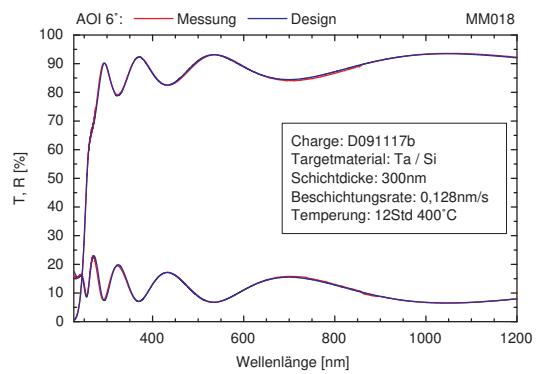
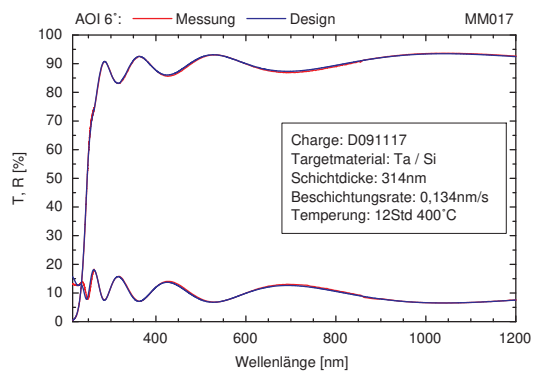
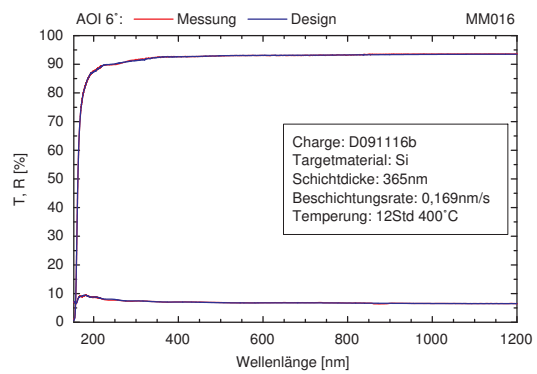
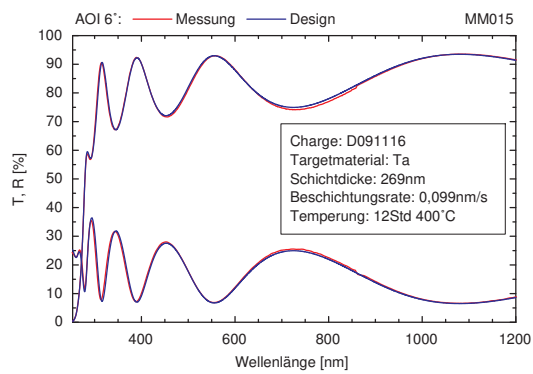
Die umfangreiche Studie zur 1-on-1 LIDT bei 1030nm für eine Pulsdauer von 500fs kann zum Beispiel direkt als Grundlage für eine LIDT-orientierte Designentwicklung von Dünnschichtsystemen verwertet werden, da die Messdaten eine Abschätzung der LIDT eines Schichtstapels für 1030nm über die Intensität des elektrischen Feldes ermöglichen. Ein Experiment in Kooperation mit dem Institut Fresnel zur Gegenüberstellung der gemessenen und der abgeschätzten LIDT für HR1030nm/0° Beschichtungen wurde initiiert, konnte aber im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr abgeschlossen werden.

Mit einem Großteil der hier vorgestellten Untersuchungen wurden die wissenschaftlichen Voraussetzungen für die Entwicklung einer Ionenstrahlsputteranlage und eines Prozesskonzeptes zur Beschichtung von bis zu zwei Meter langen Zylinderlinsen und Planoptiken für Strahlführungssysteme geschaffen [Men15], [Men16]. Ein von der Coherent Inc. entwickeltes „Triple VYPER LineBeam 1500 System“, welches für den essentiellen „Excimer Laser Annealing“ Prozessschritt bei der Herstellung von AMOLED Smartphone- und Tablet-Displays verwendet wird, kann durch die Kombination von sechs Oszillatoren eine mittlere Laser-Leistung von 3,6kW bei 308nm generieren und einen über 1,5m langen und etwa 400 μm breiten Linienstrahl formen [Sim16]. Die mit dieser Ionenstrahlsputteranlage beschichteten Optiken können mit einer so enormen Laser-Leistung beaufschlagt werden, ohne erkennbare Zerstörungen aufzuweisen. In diesem Zusammenhang hat sich die in dieser Arbeit ausführlich behandelte Schichtmaterialkombination $\text{HfO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ besonders bei der Realisierung von hochreflektierenden Dünnschichtsystemen und Anti-reflexbeschichtungen für 308nm bewährt.

Abschließend ist somit festzuhalten, dass die hier erarbeiteten Erkenntnisse zum Teil be-

reits erfolgreich in der industriellen Serienproduktion von Hochleistungslaserkomponenten angewendet werden.

A. Anhang: Vergleich Mess- und Designkurven für Einzelschichten aus verschiedenen Rein- und Mischmaterialien



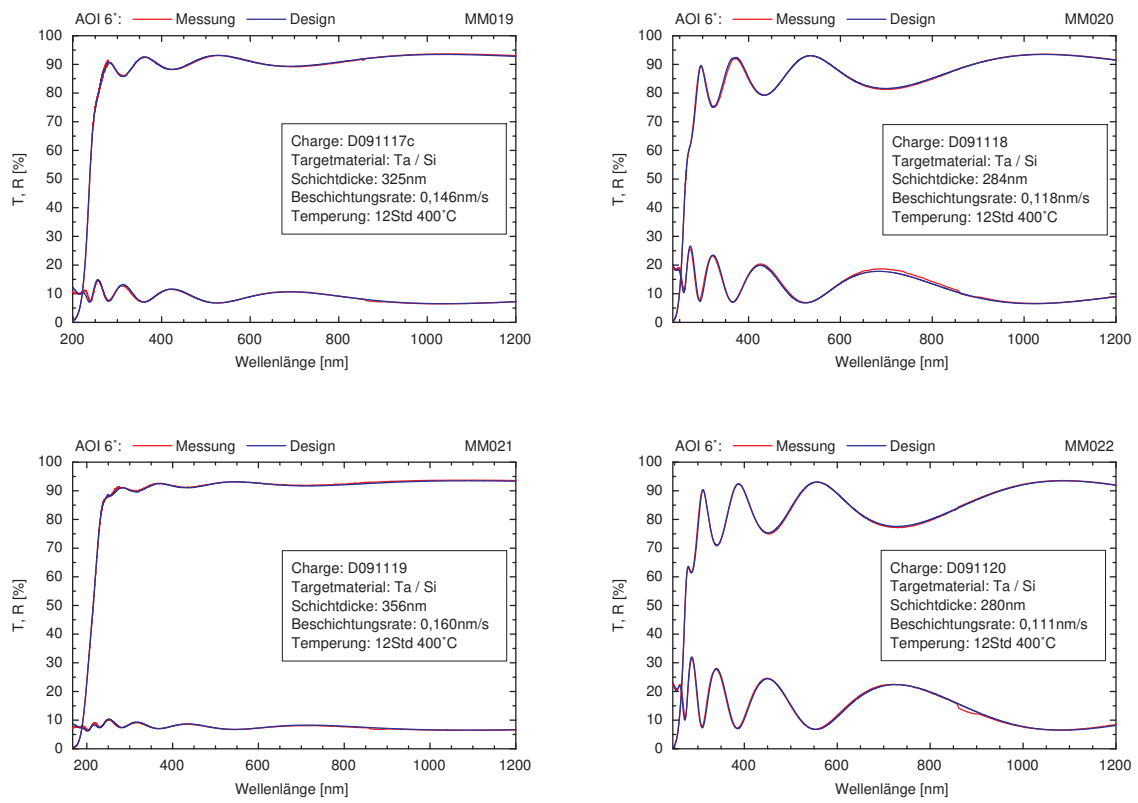
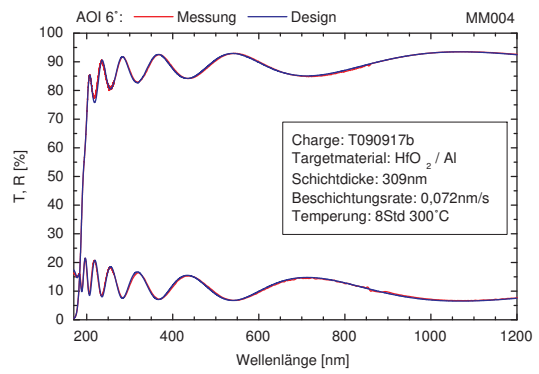
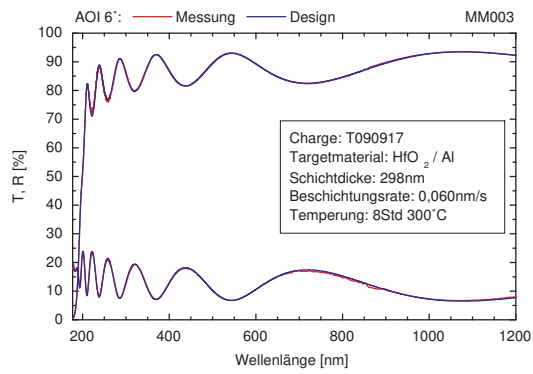
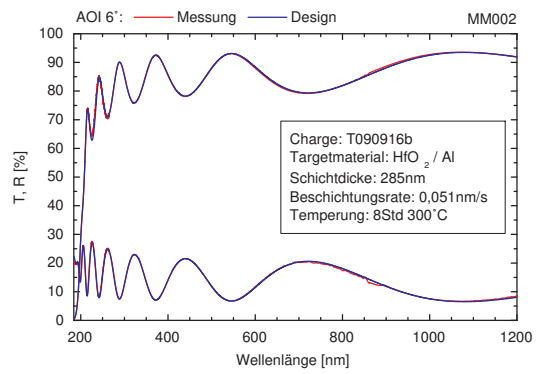
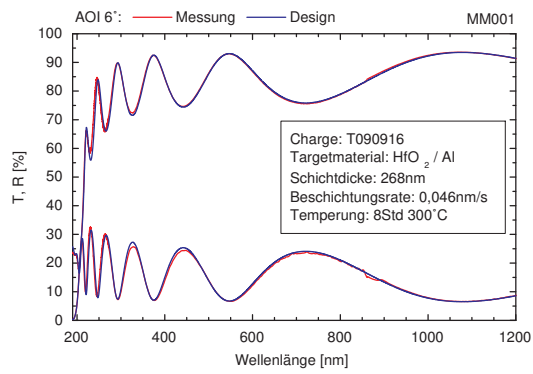


Abbildung A.1.: Mess- und Designkurven für die $\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.



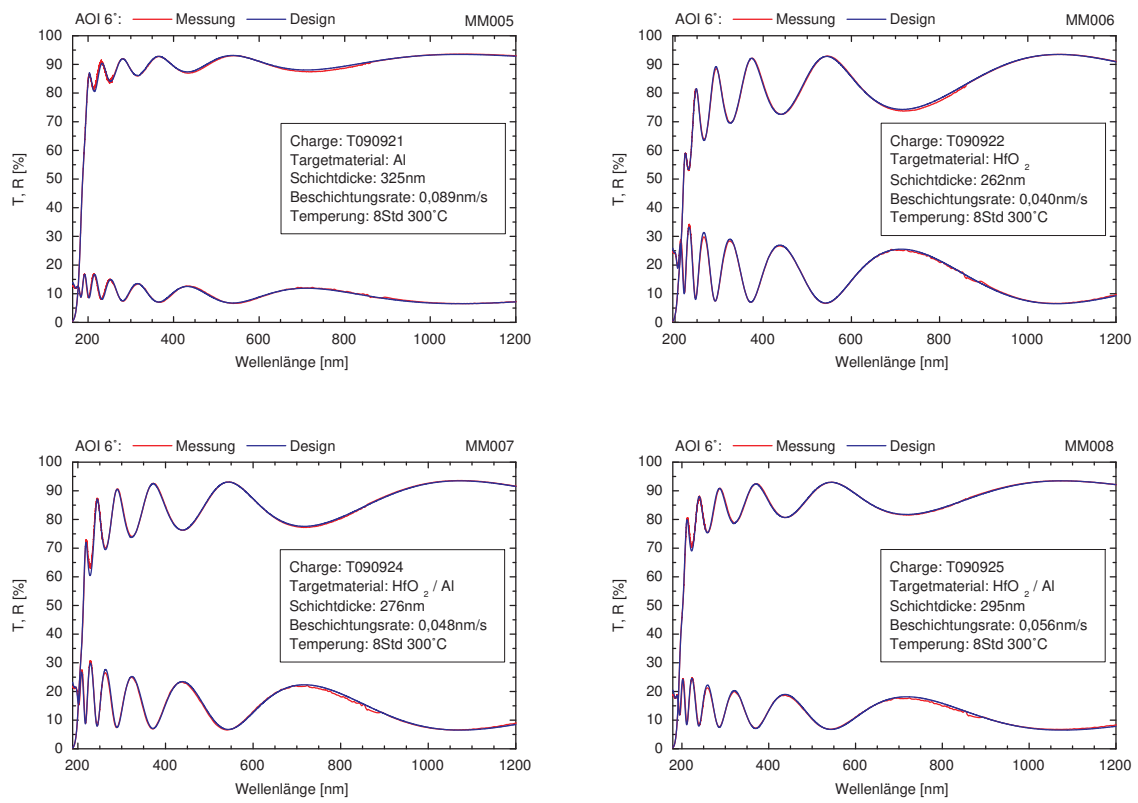


Abbildung A.2.: Mess- und Designkurven für die HfO₂+Al₂O₃ Mischschichtreihe.

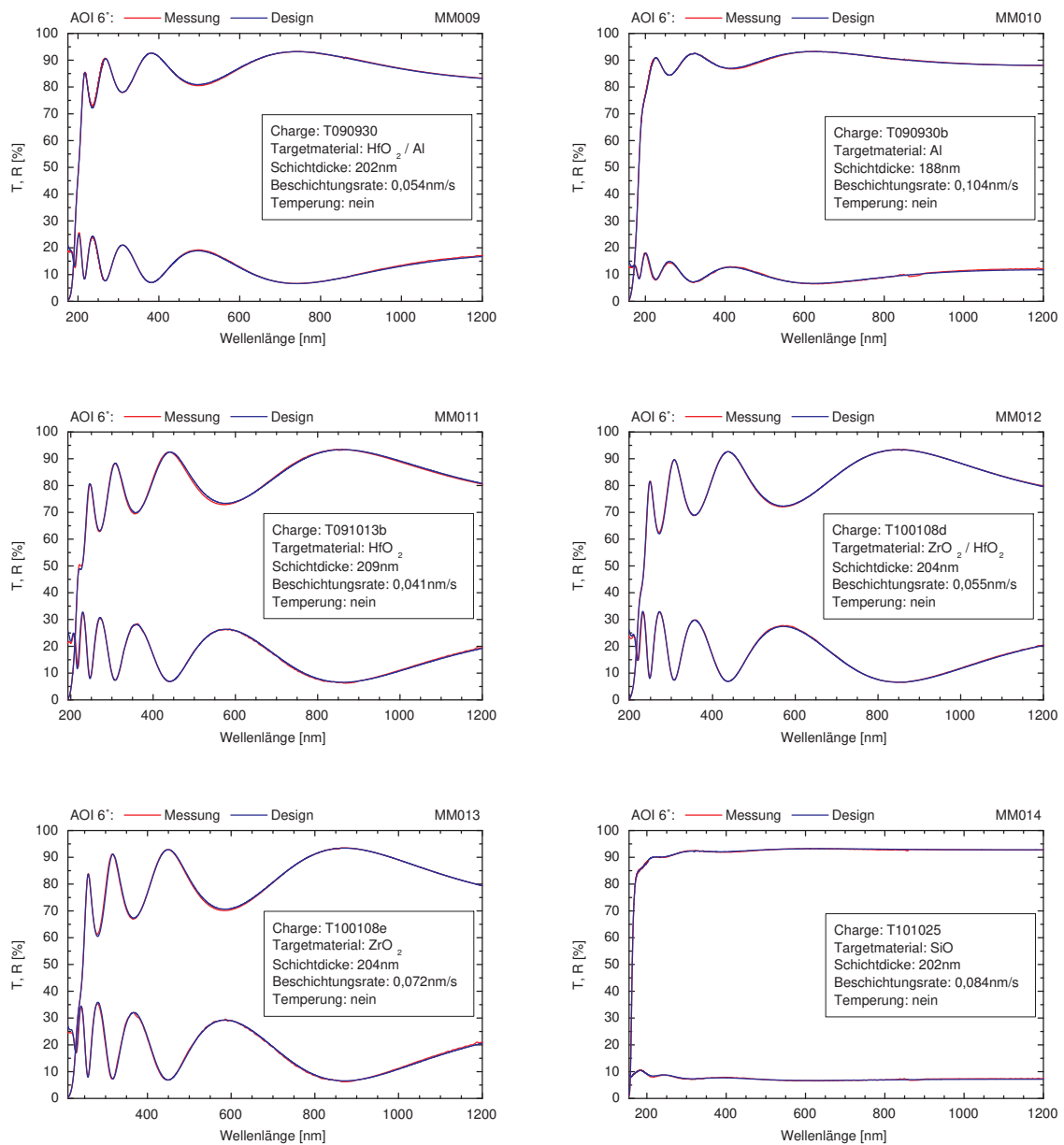
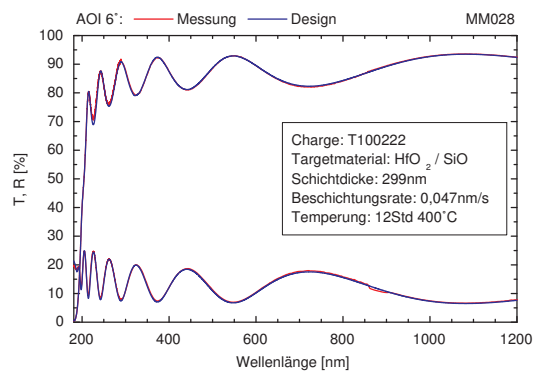
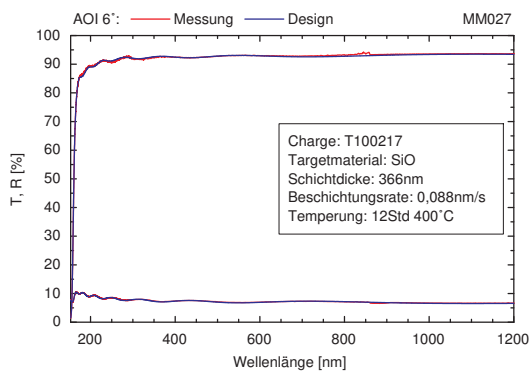
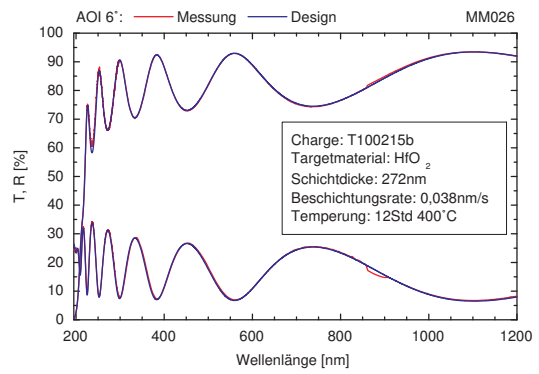
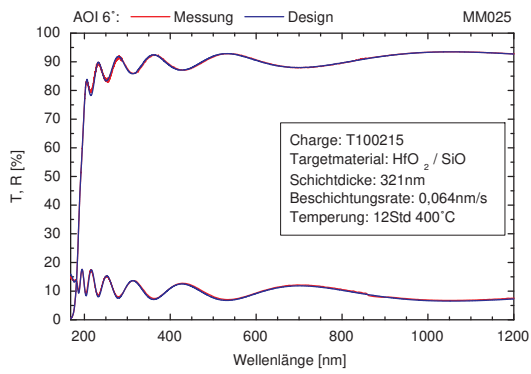
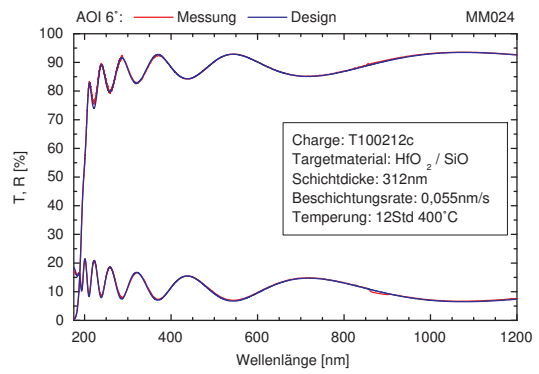
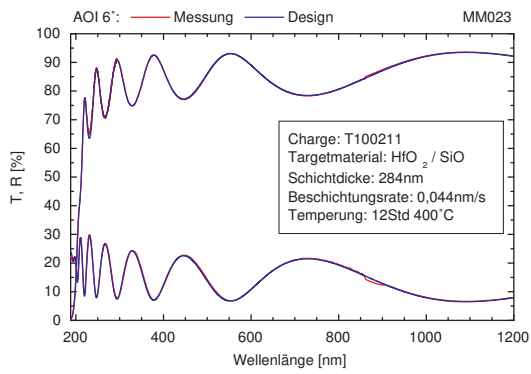
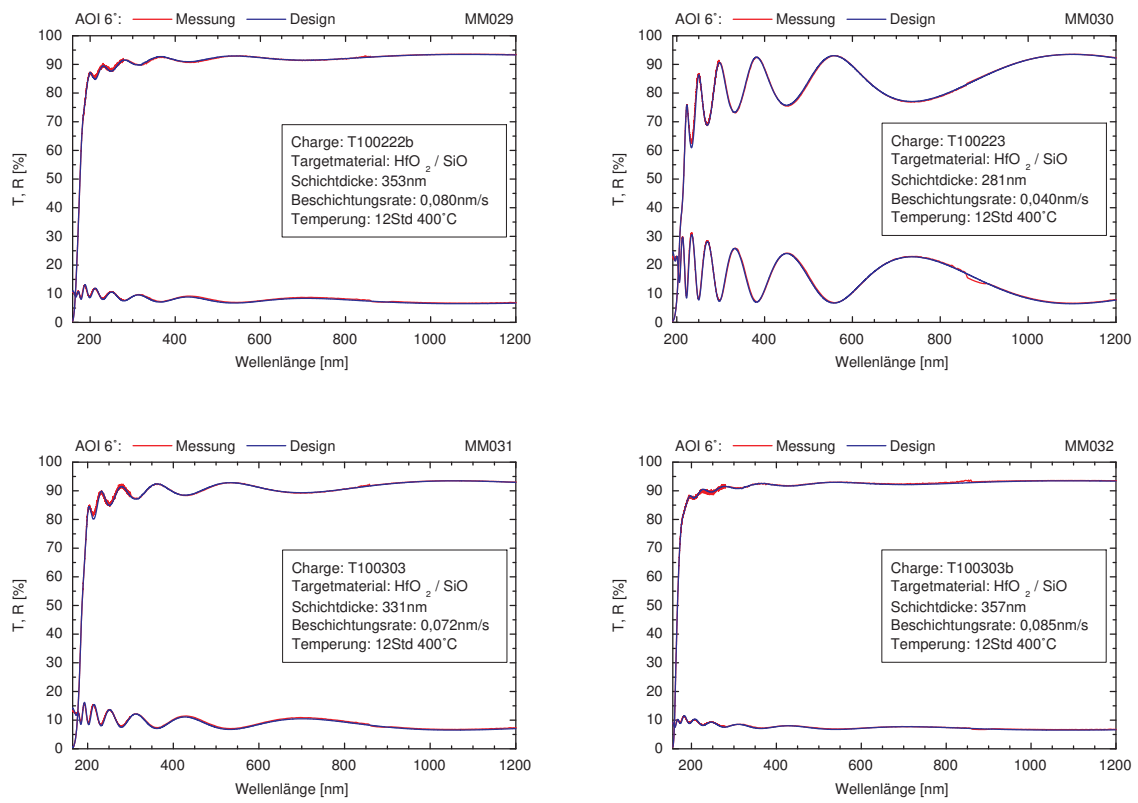
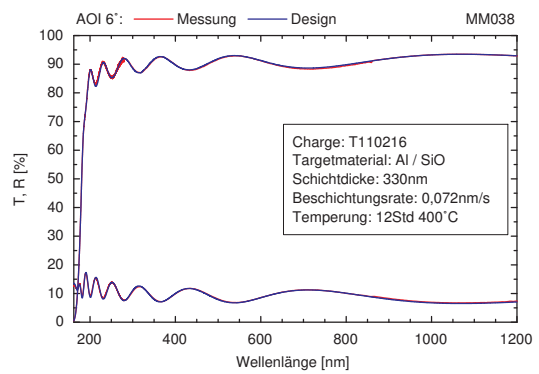
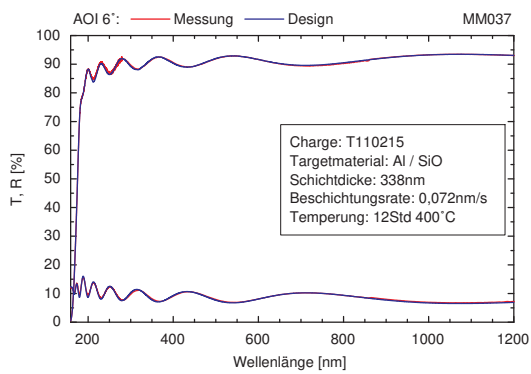
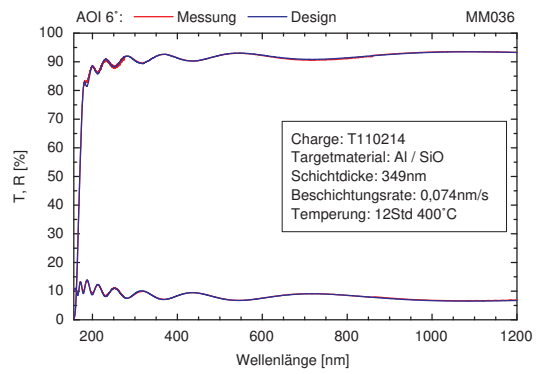
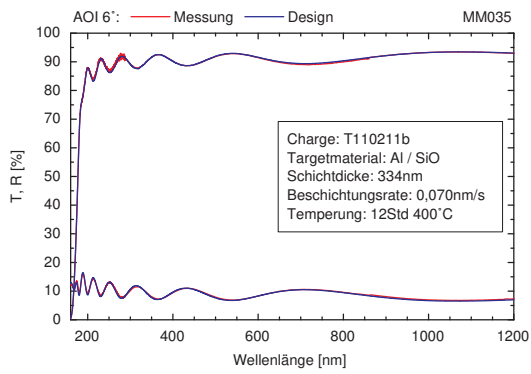
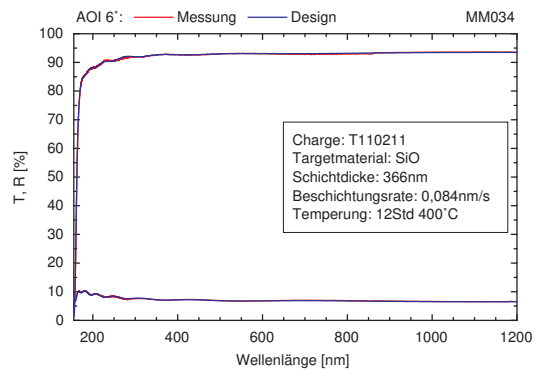
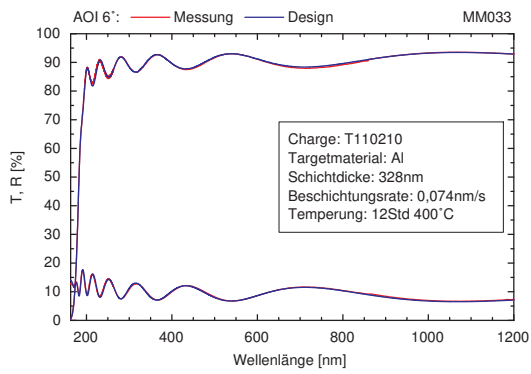
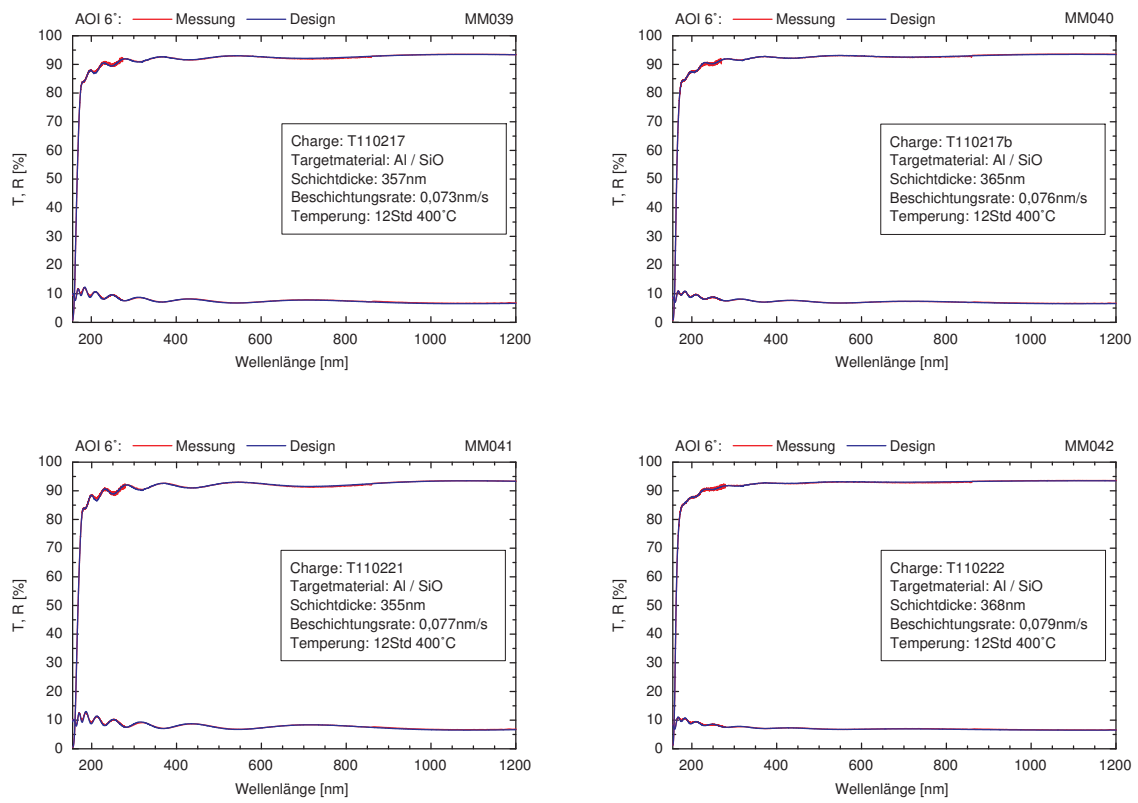


Abbildung A.3.: Mess- und Designkurven für die Schichtspannsreihe.



Abbildung A.4.: Mess- und Designkurven für die HfO₂+SiO₂ Mischschichtreihe.



Abbildung A.5.: Mess- und Designkurven für die $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.

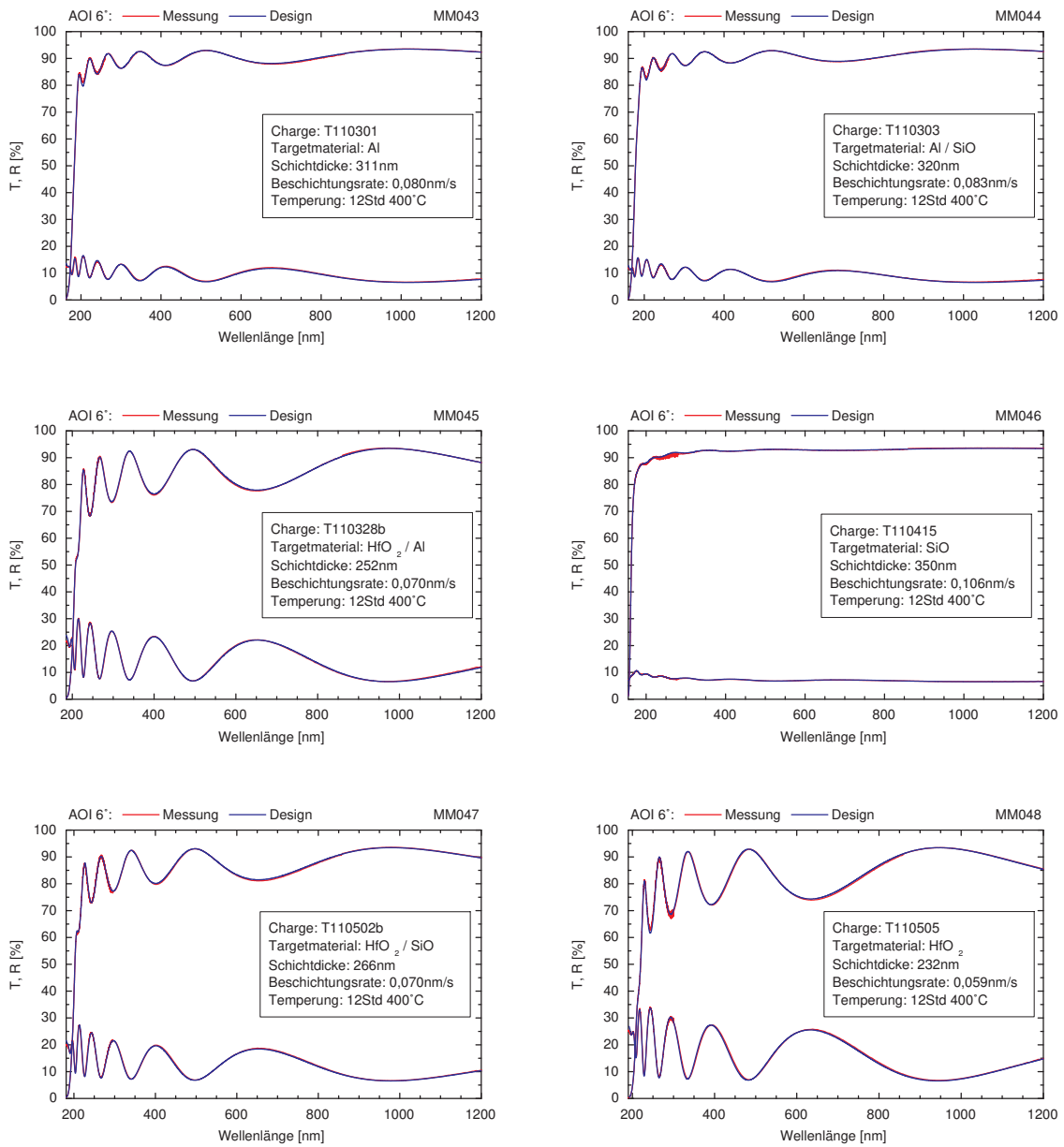
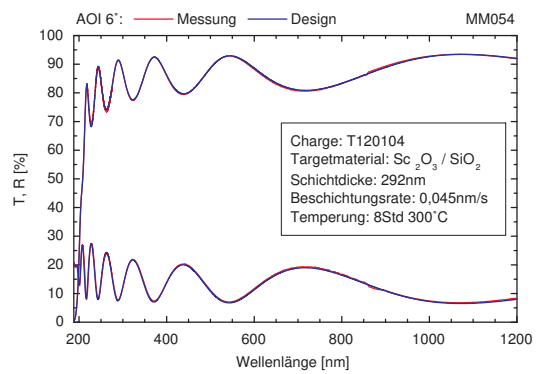
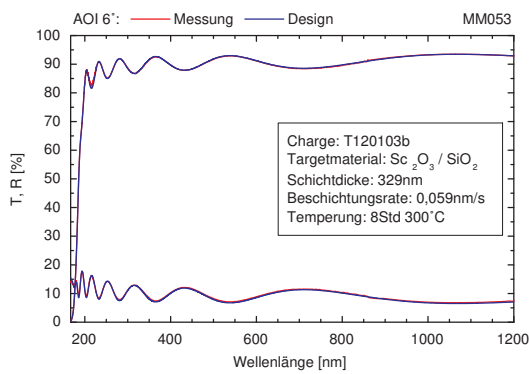
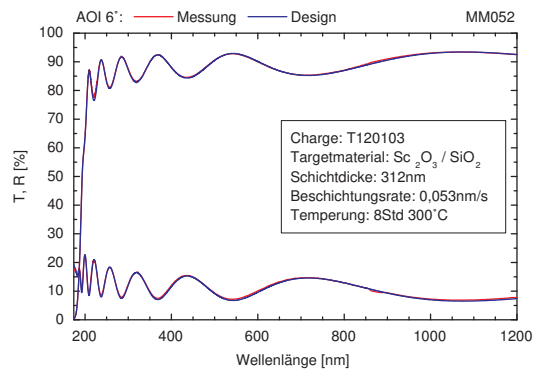
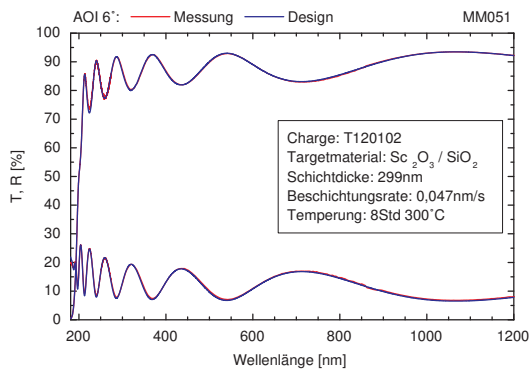
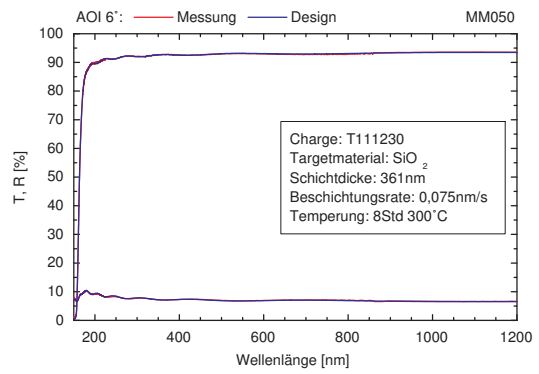
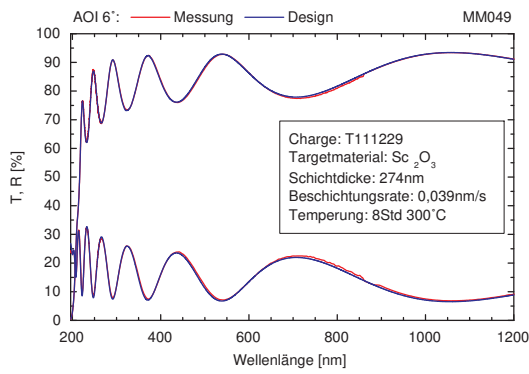


Abbildung A.6.: Mess- und Designkurven für die HfO₂, +Al₂O₃, +SiO₂ Mischschichtreihe.



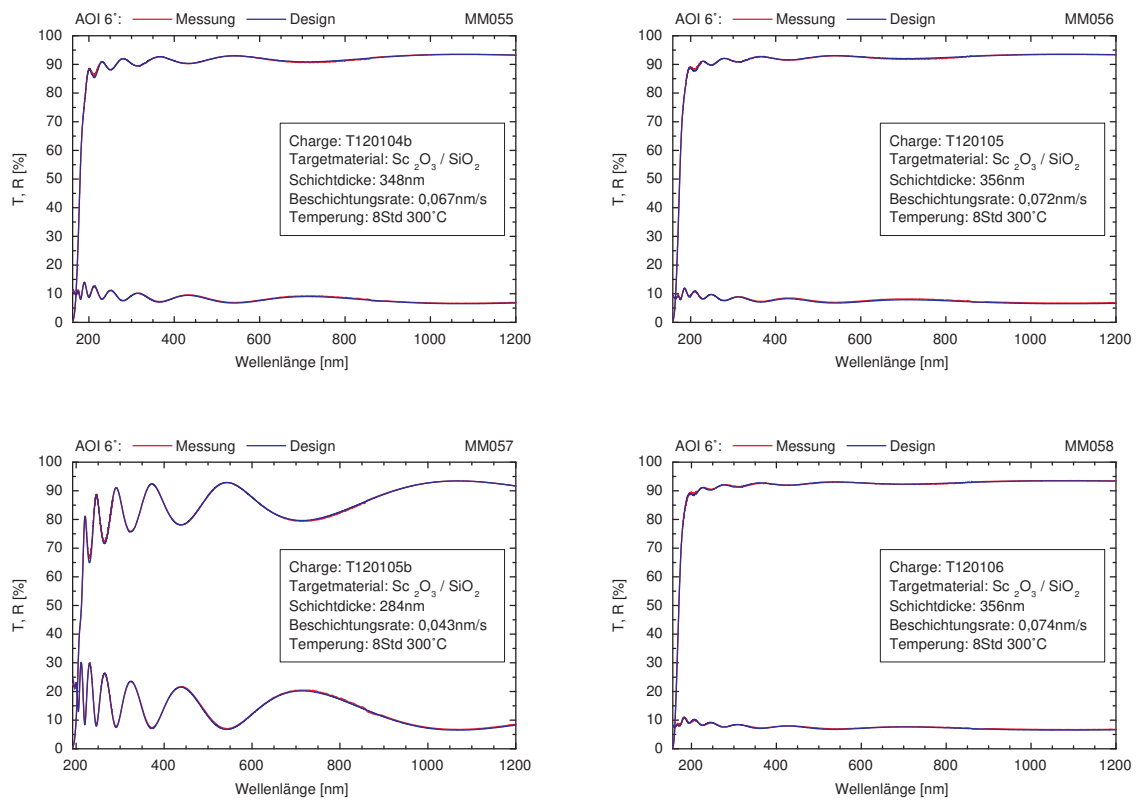
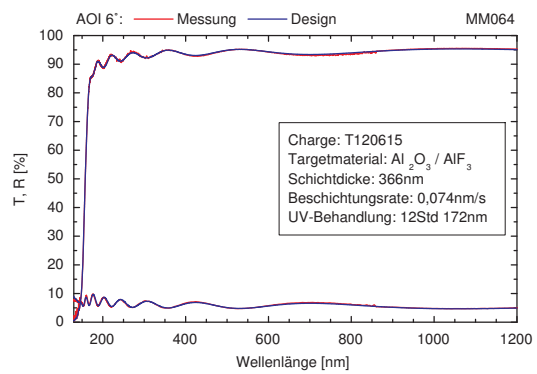
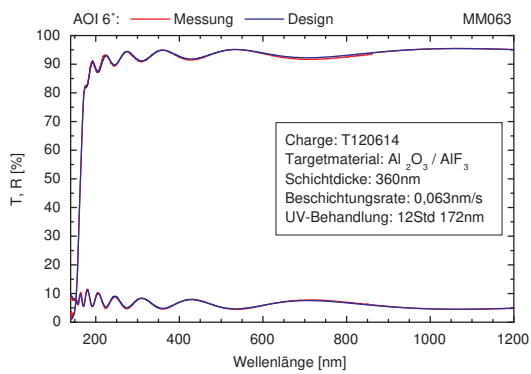
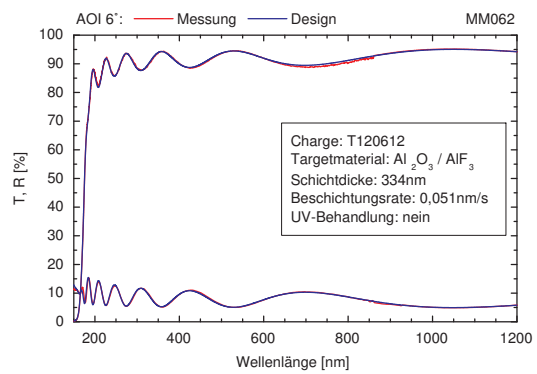
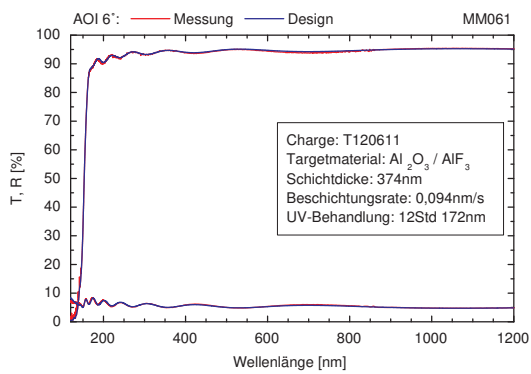
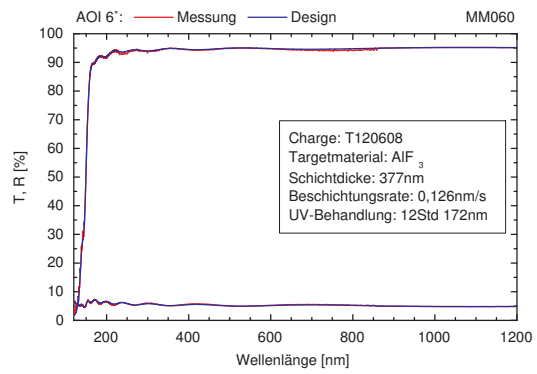
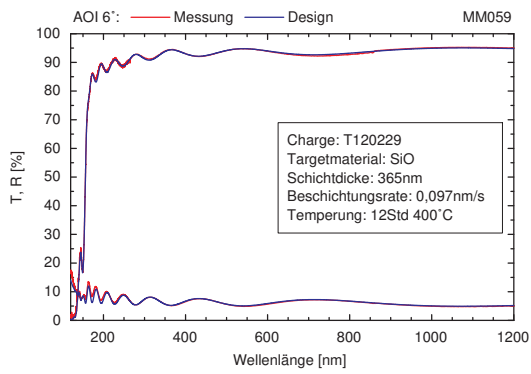
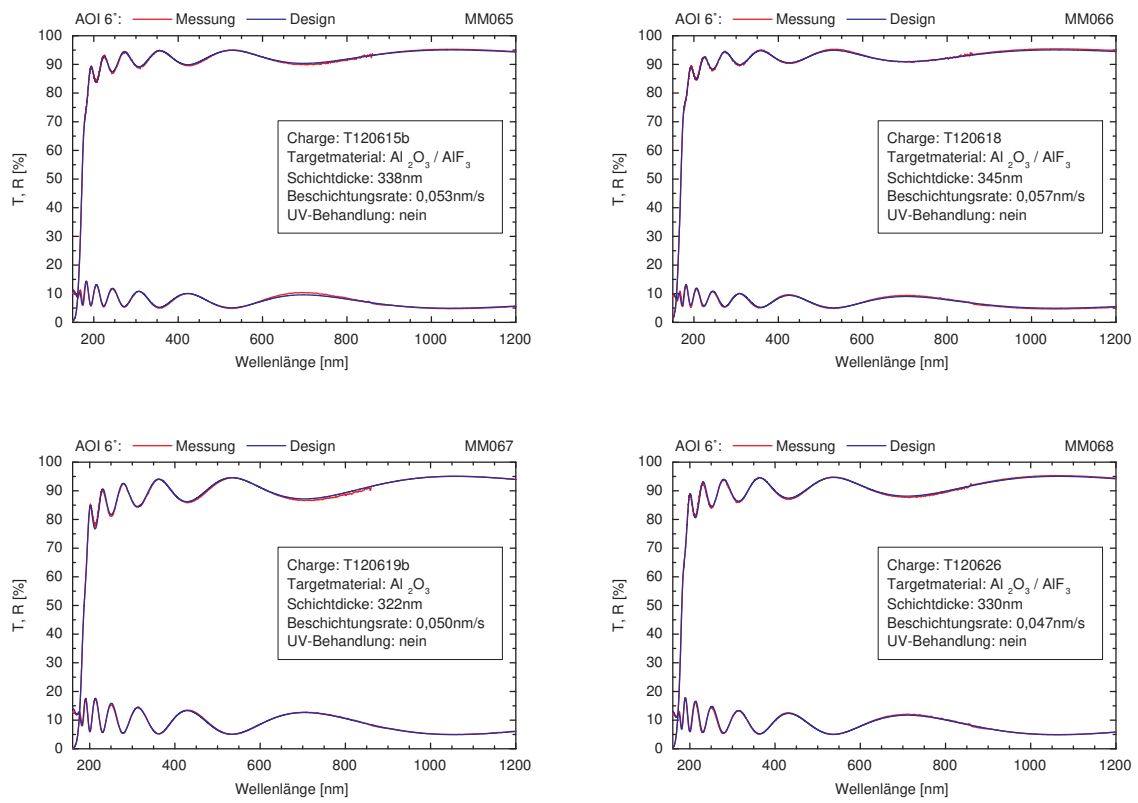


Abbildung A.7.: Mess- und Designkurven für die $\text{Sc}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.



Abbildung A.8.: Mess- und Designkurven für die $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{AlF}_3$ Mischschichtreihe.

B. Anhang: XPS-Tiefenprofilmessungen an Einzelschichten aus verschiedenen Rein- und Mischmaterialien

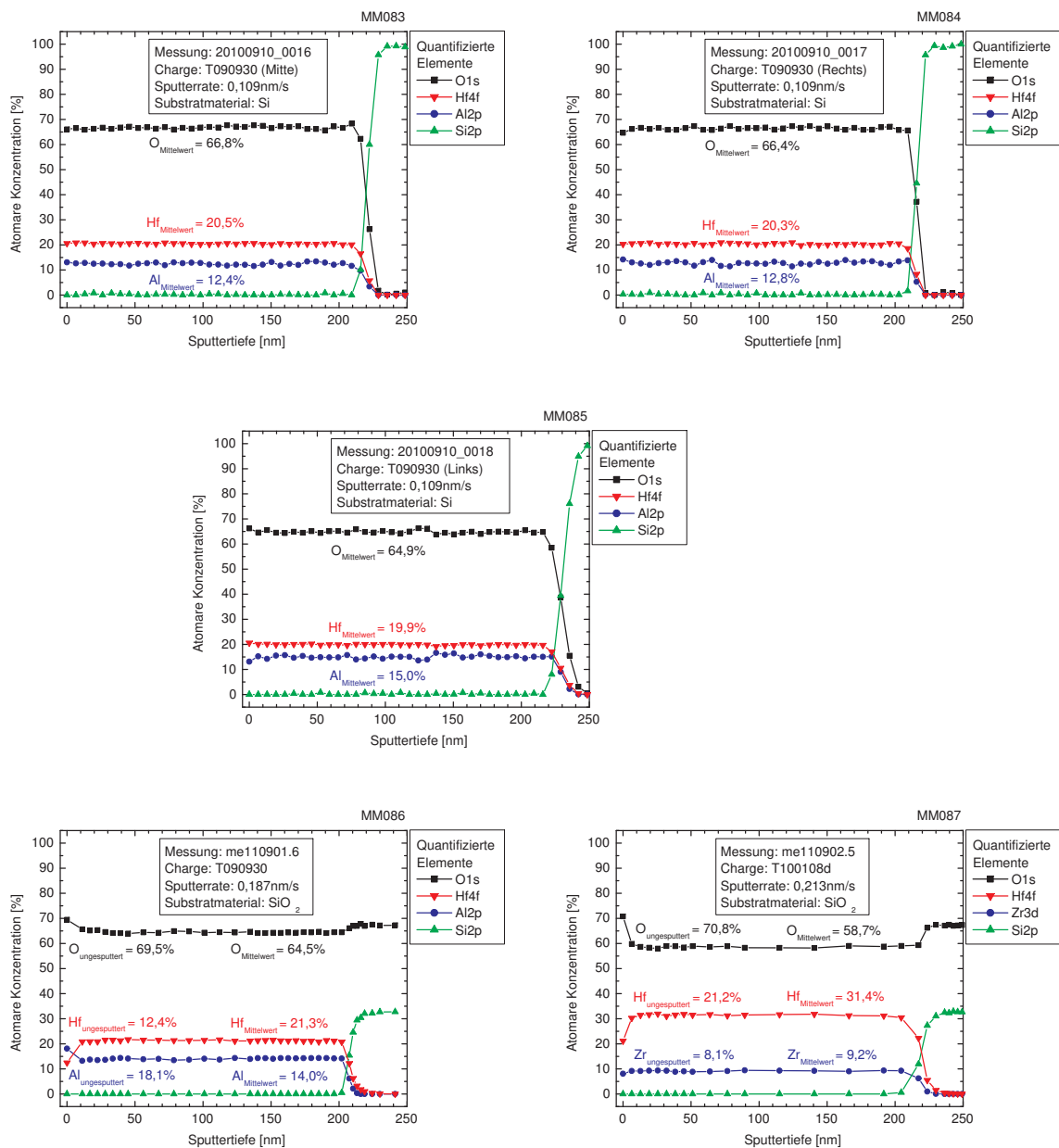
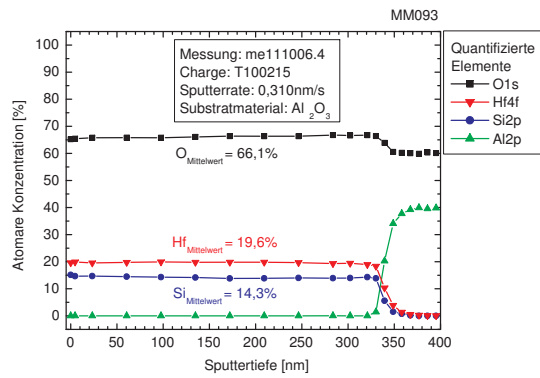
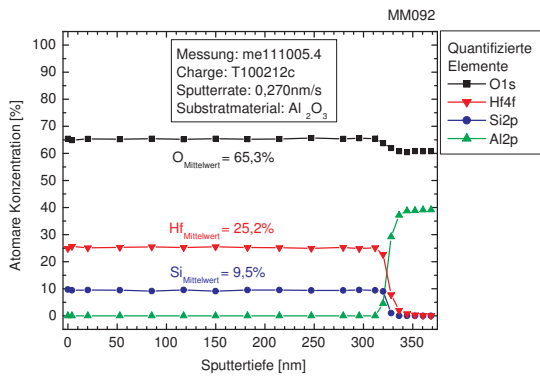
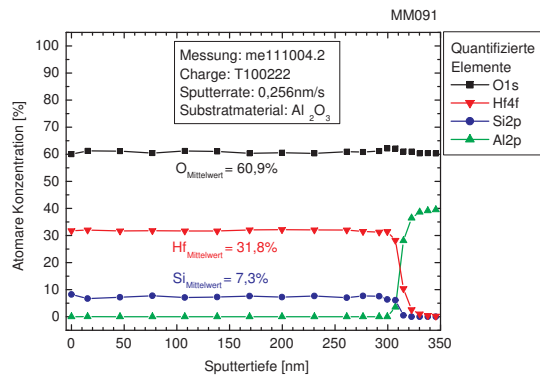
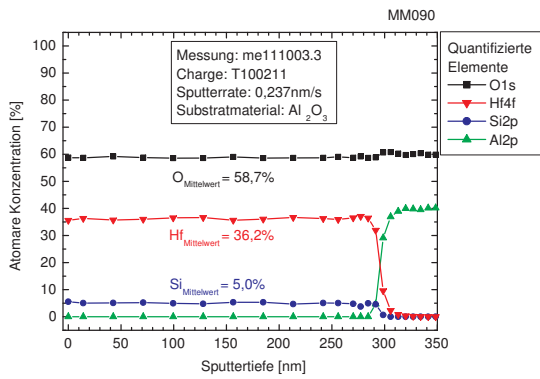
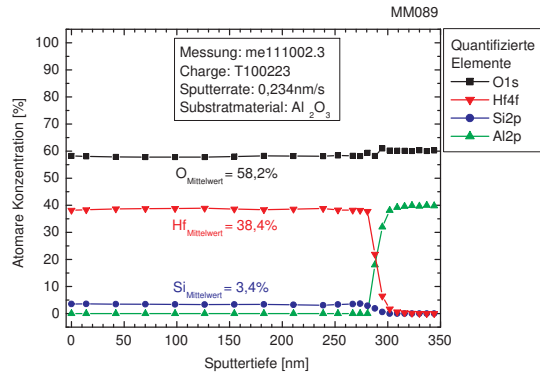
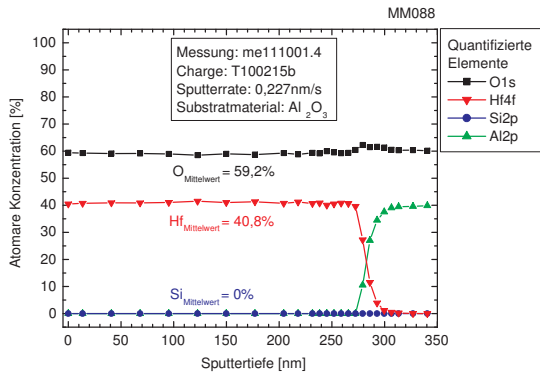
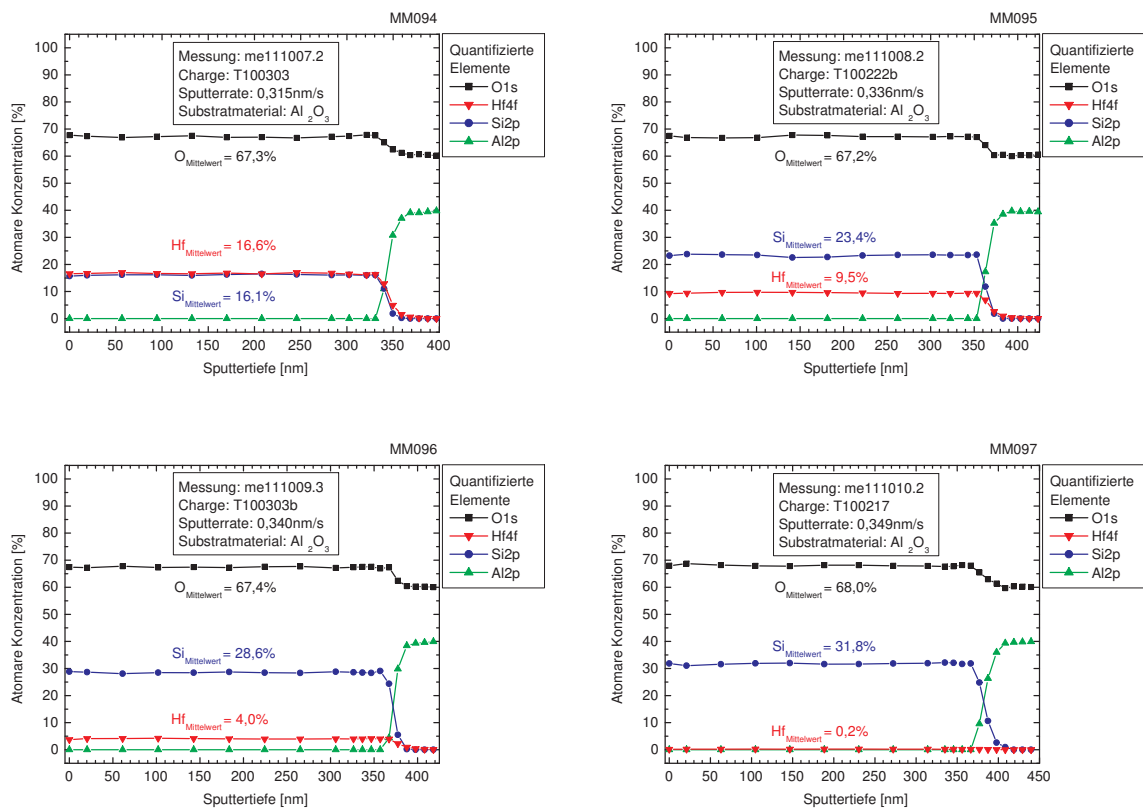
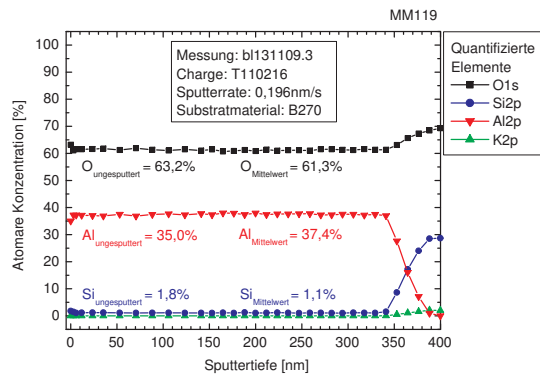
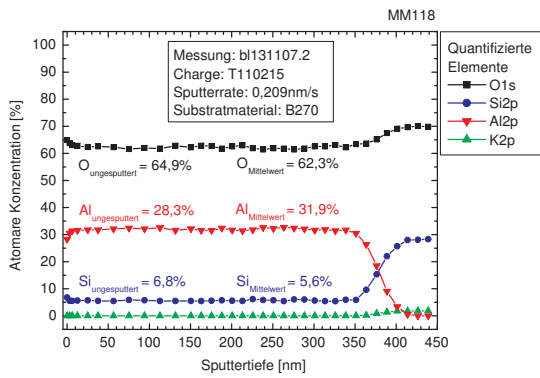
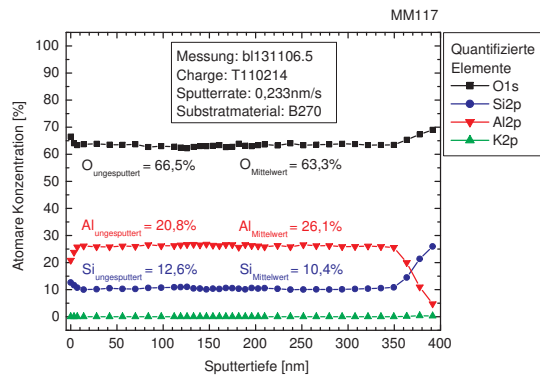
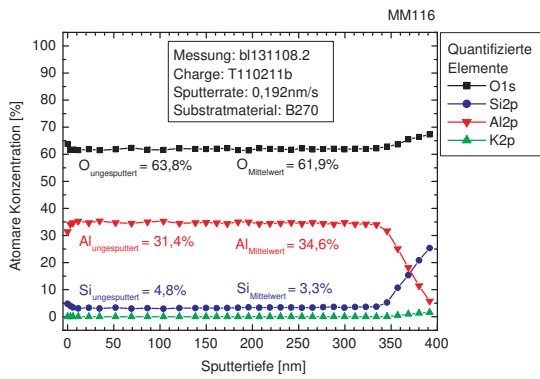
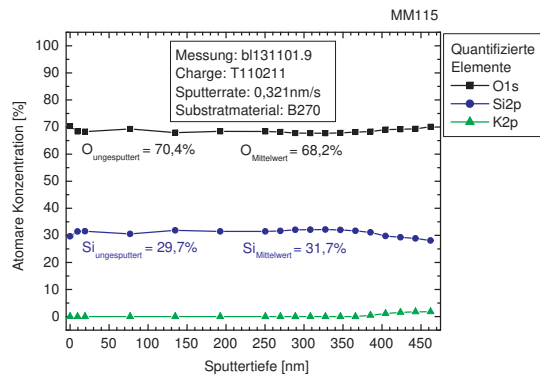
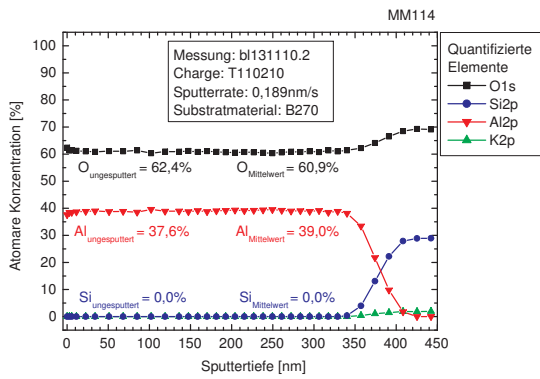


Abbildung B.1.: XPS-Tiefenprofilmessungen für die Schichtspannsreihe.



Abbildung B.2.: XPS-Tiefenprofilmessungen für die HfO₂+SiO₂ Mischschichtreihe.



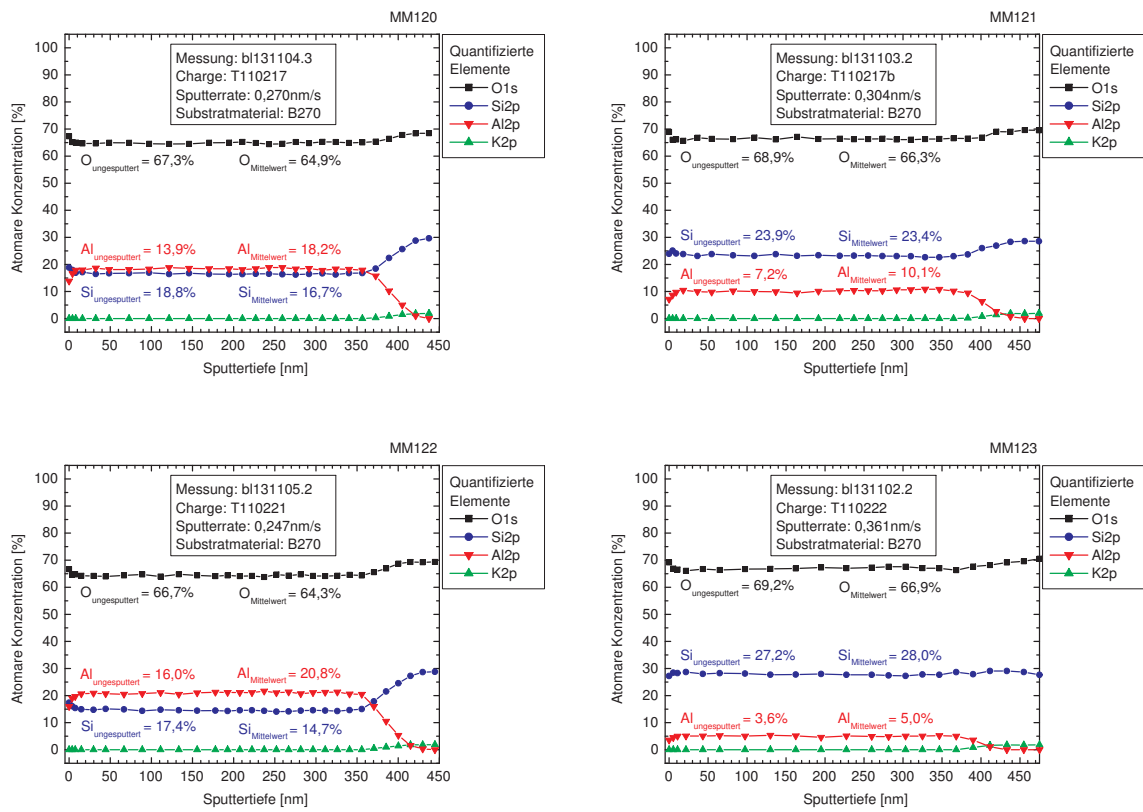


Abbildung B.3.: XPS-Tiefenprofilmessungen für die Al₂O₃+SiO₂ Mischschichtreihe.

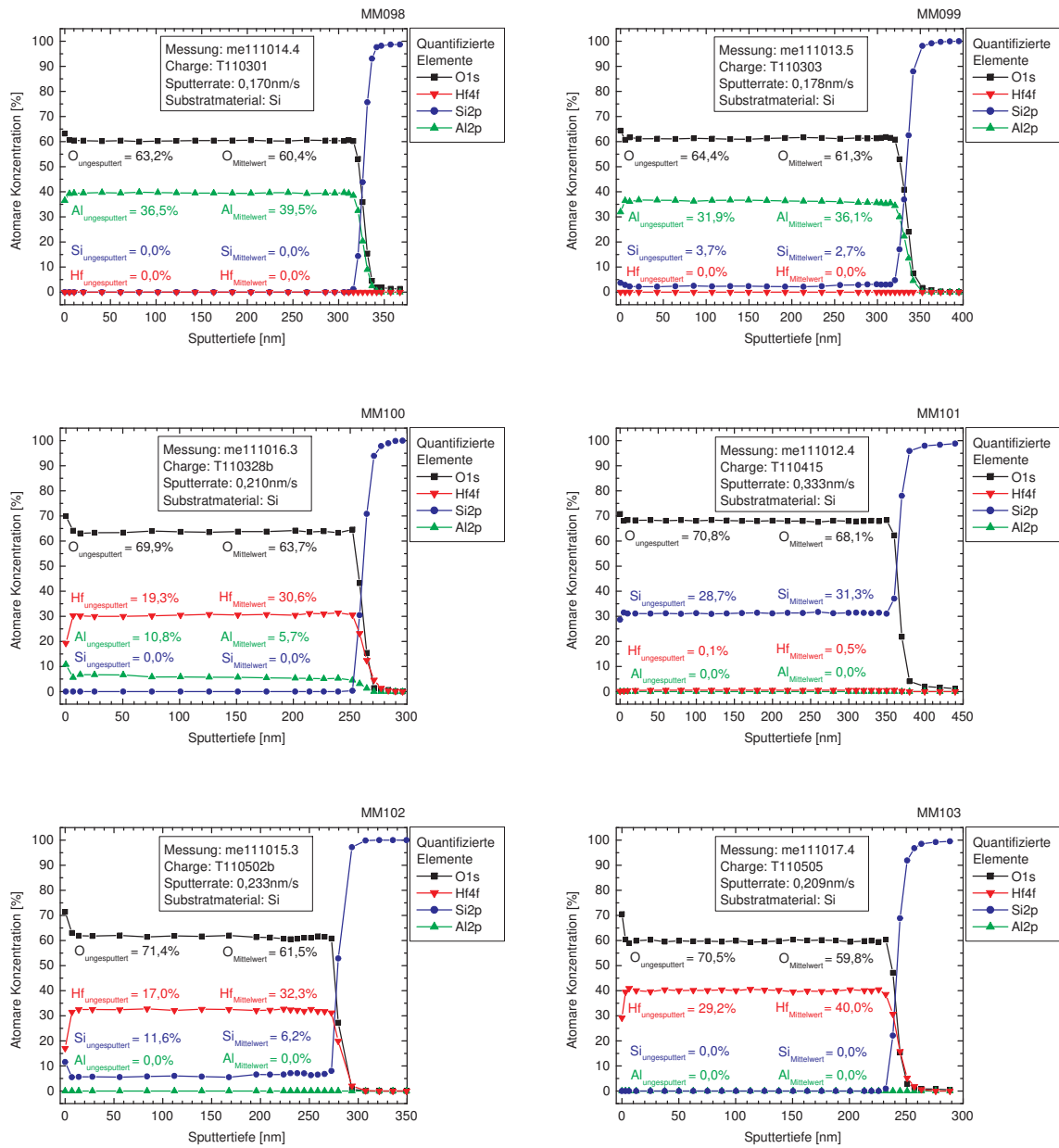
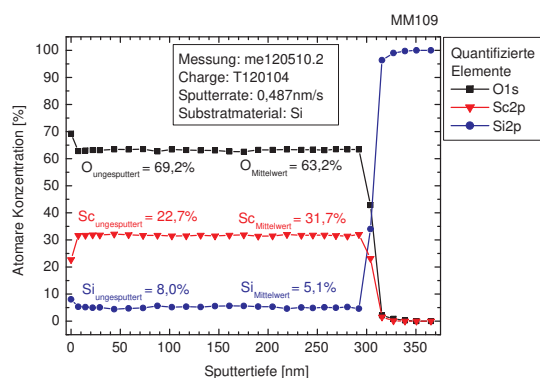
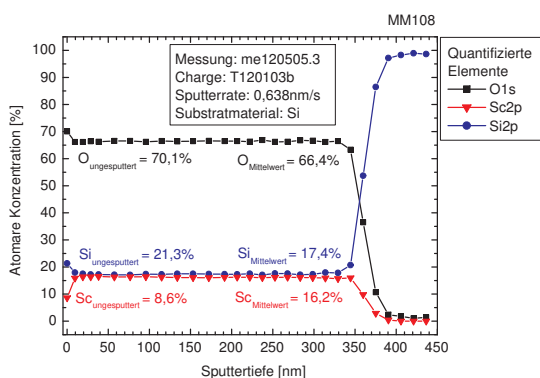
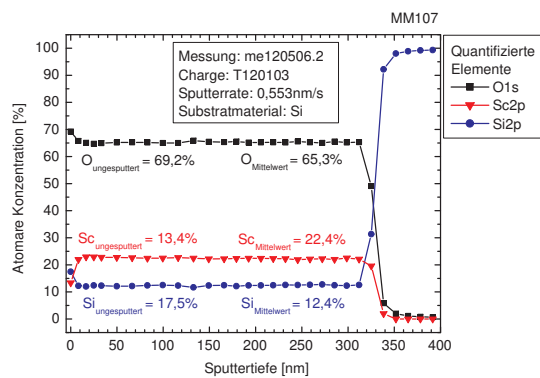
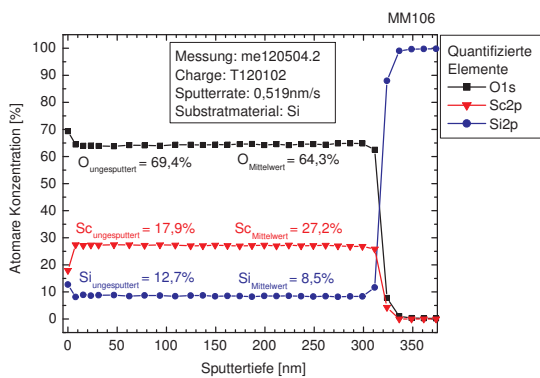
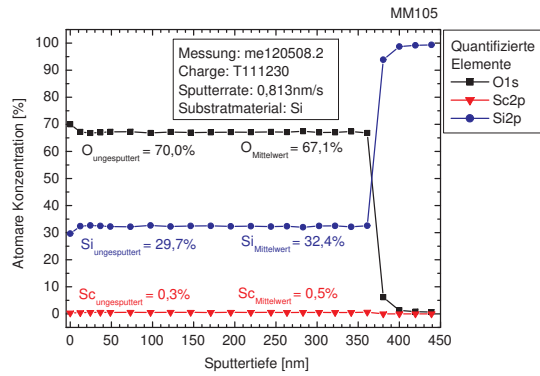
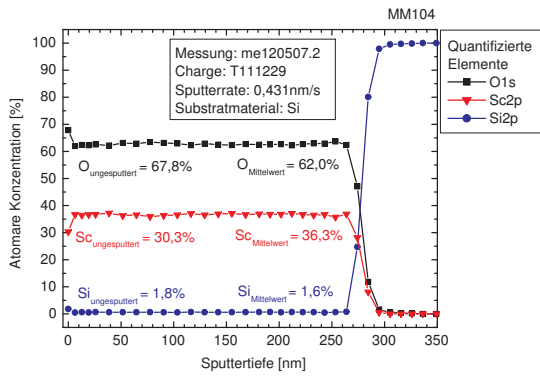


Abbildung B.4.: XPS-Tiefenprofilmessungen für die HfO_2 , $+\text{Al}_2\text{O}_3$, $+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.



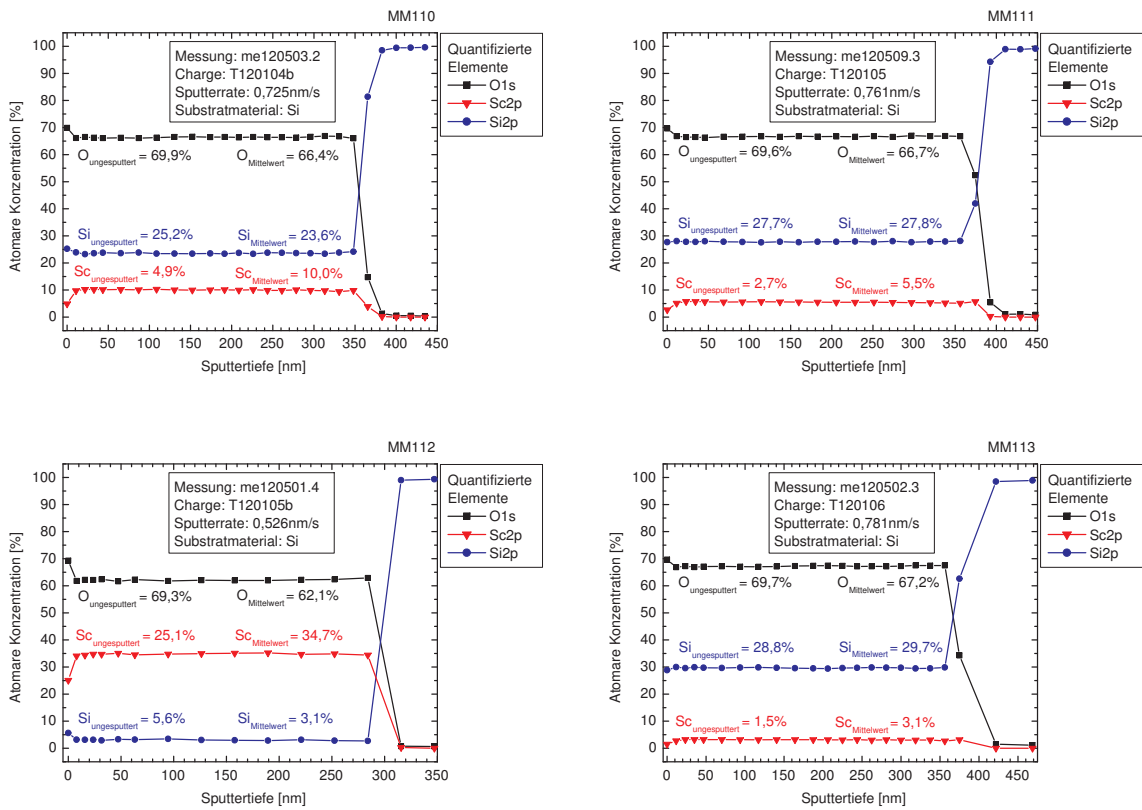
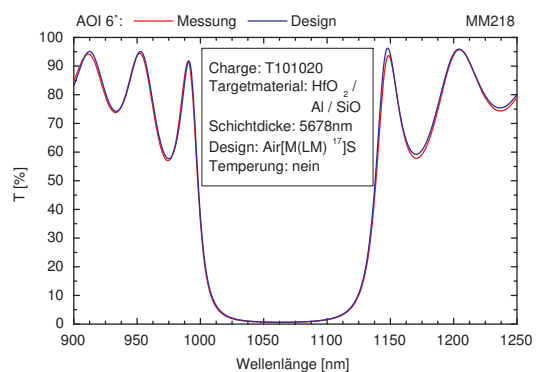
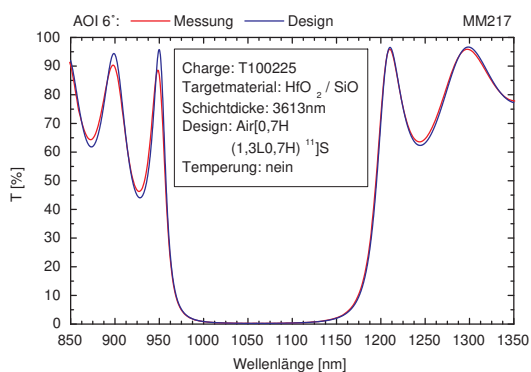
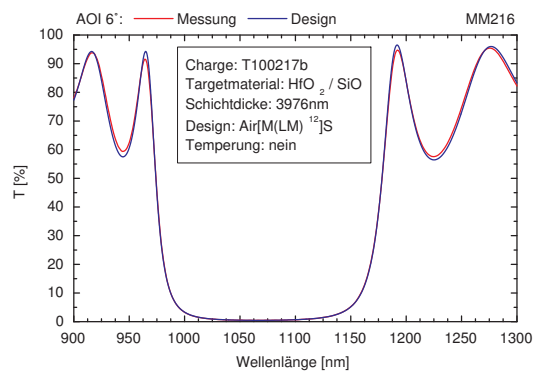
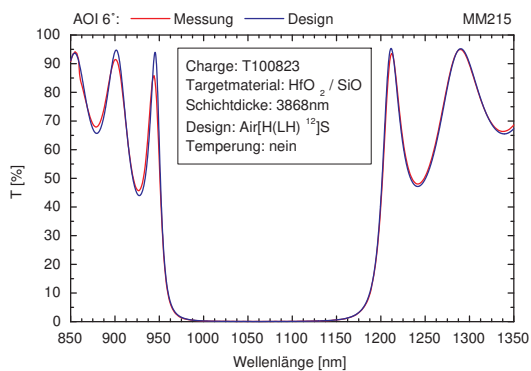
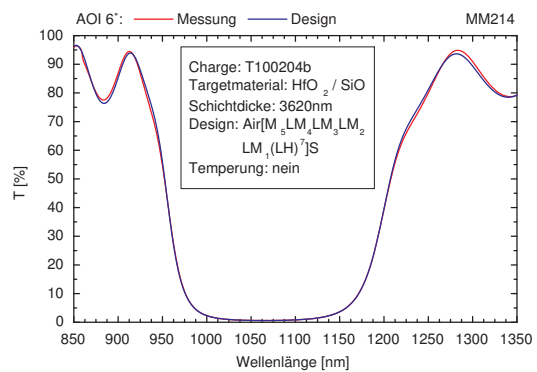
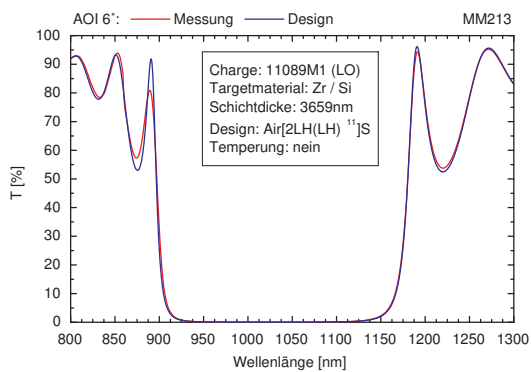


Abbildung B.5.: XPS-Tiefenprofilmessungen für die Sc₂O₃+SiO₂ Mischschichtreihe.

C. Anhang: Vergleich Mess- und Designkurven für hochreflektierende Spiegel aus verschiedenen Rein- und Mischmaterialkombinationen



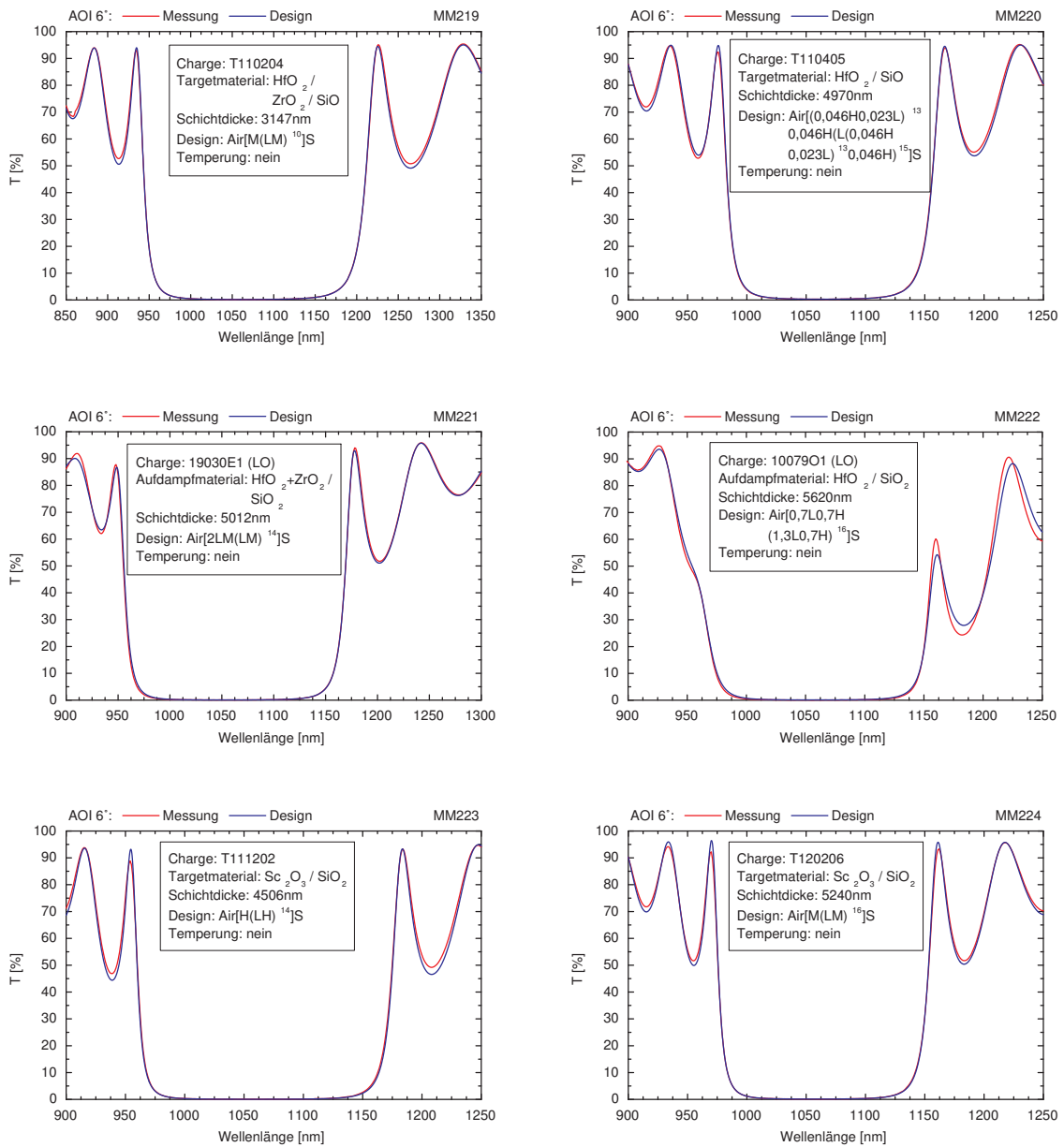
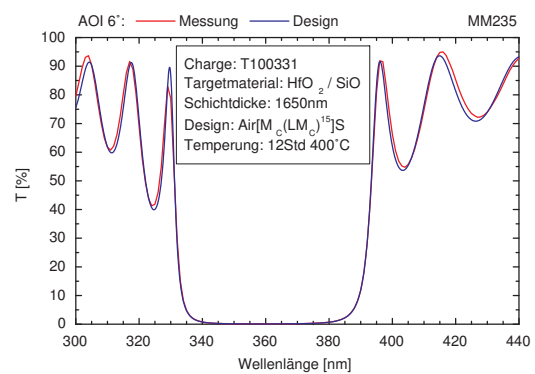
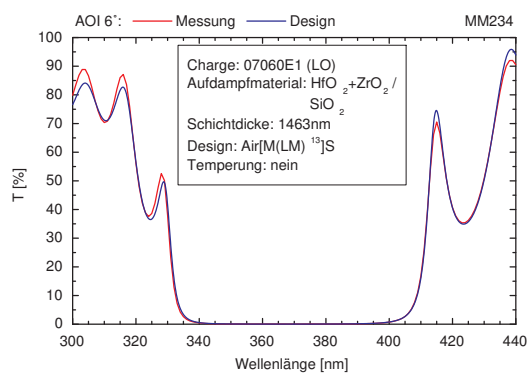
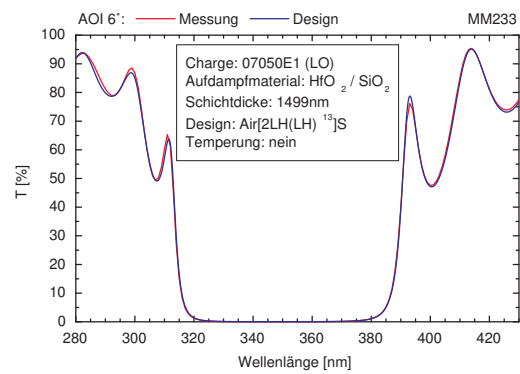
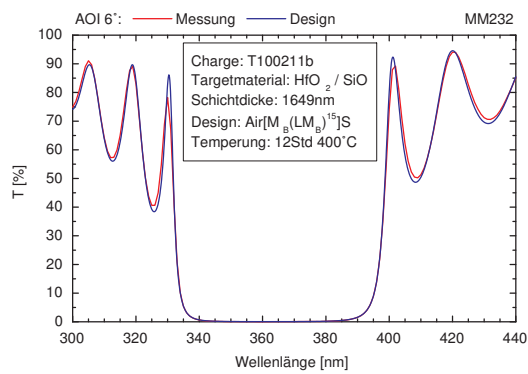
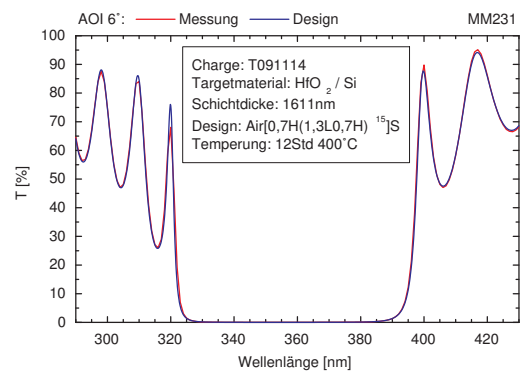
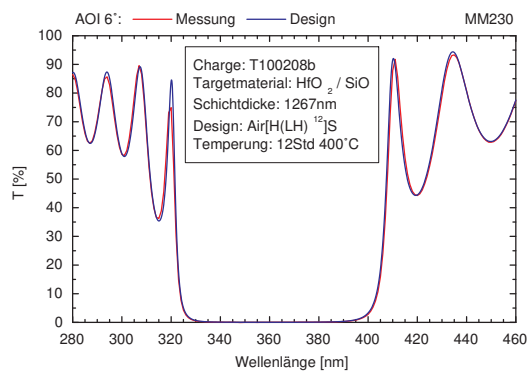
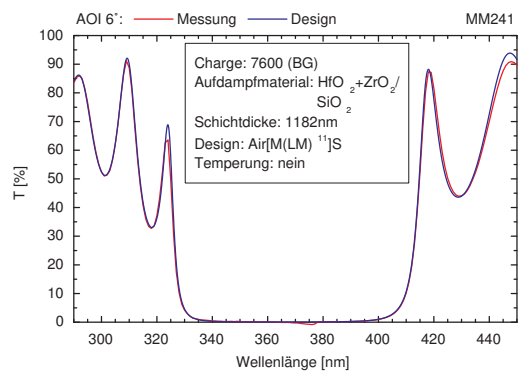
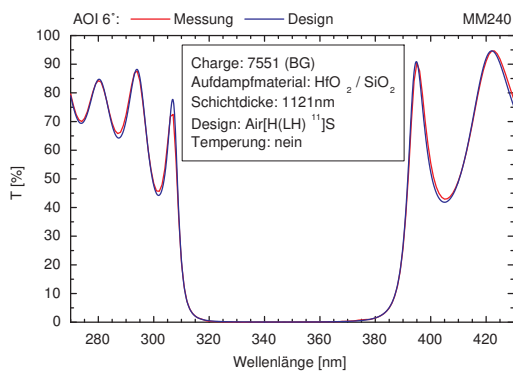
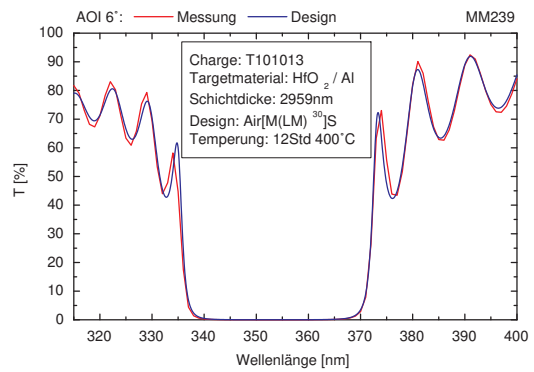
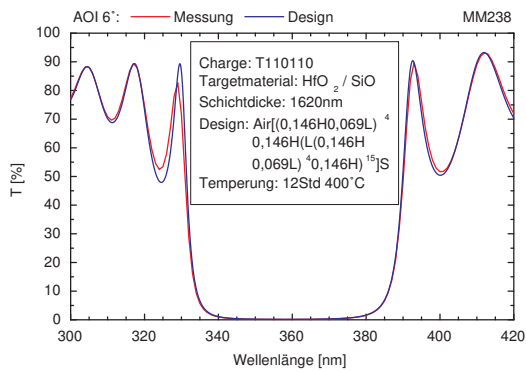
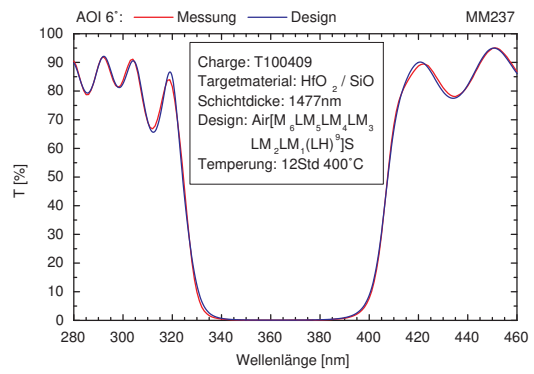
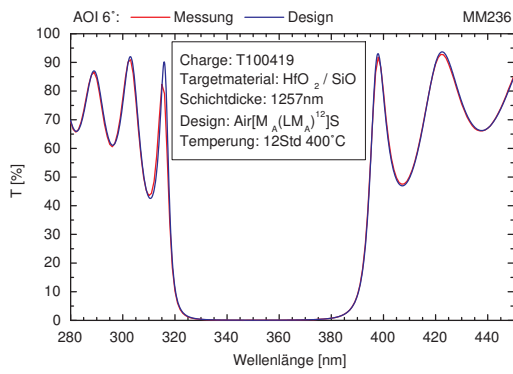


Abbildung C.1.: Mess- und Designkurven von Reflektoren für 1064nm.





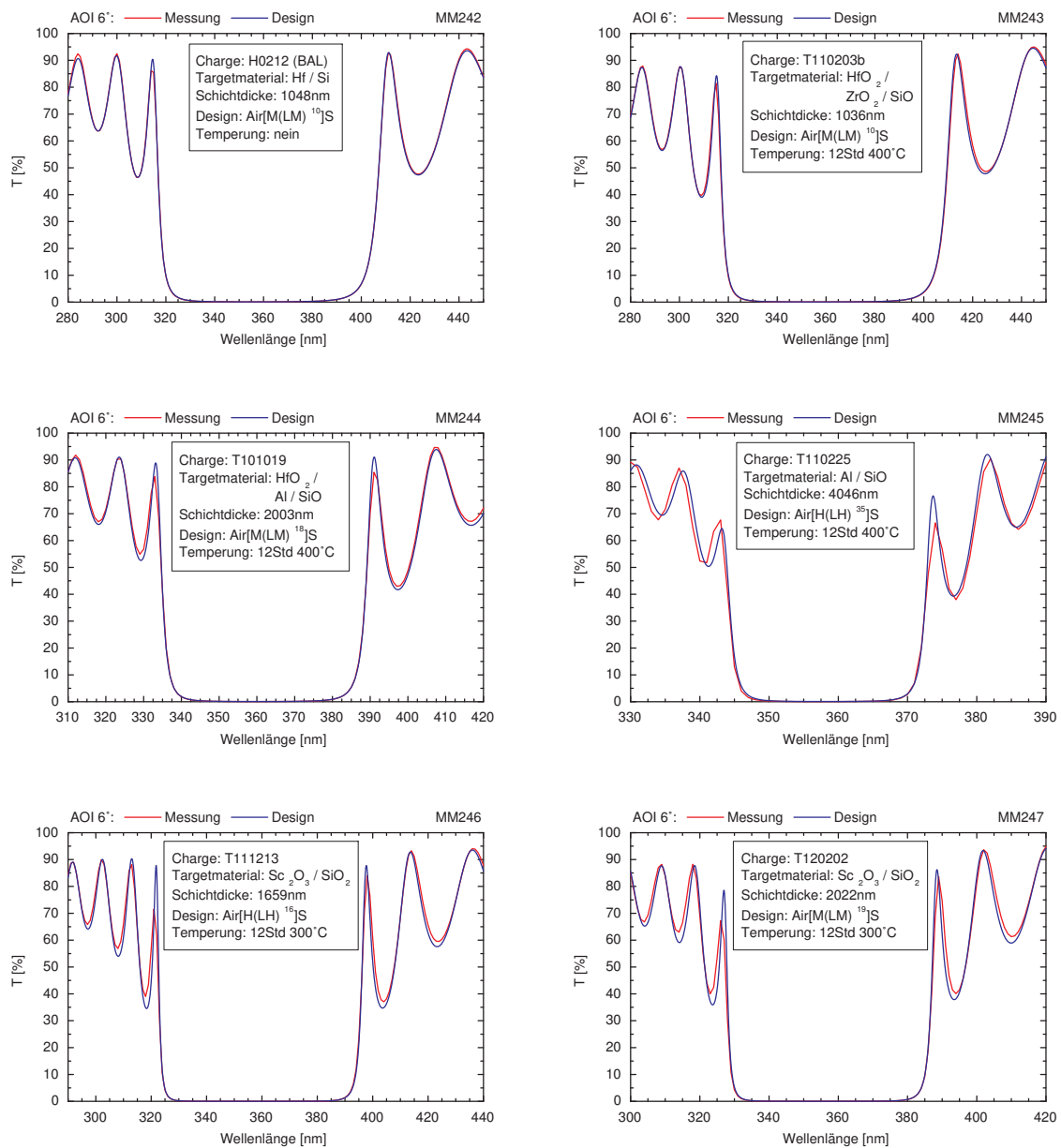


Abbildung C.2.: Mess- und Designkurven von Reflektoren für 355nm.

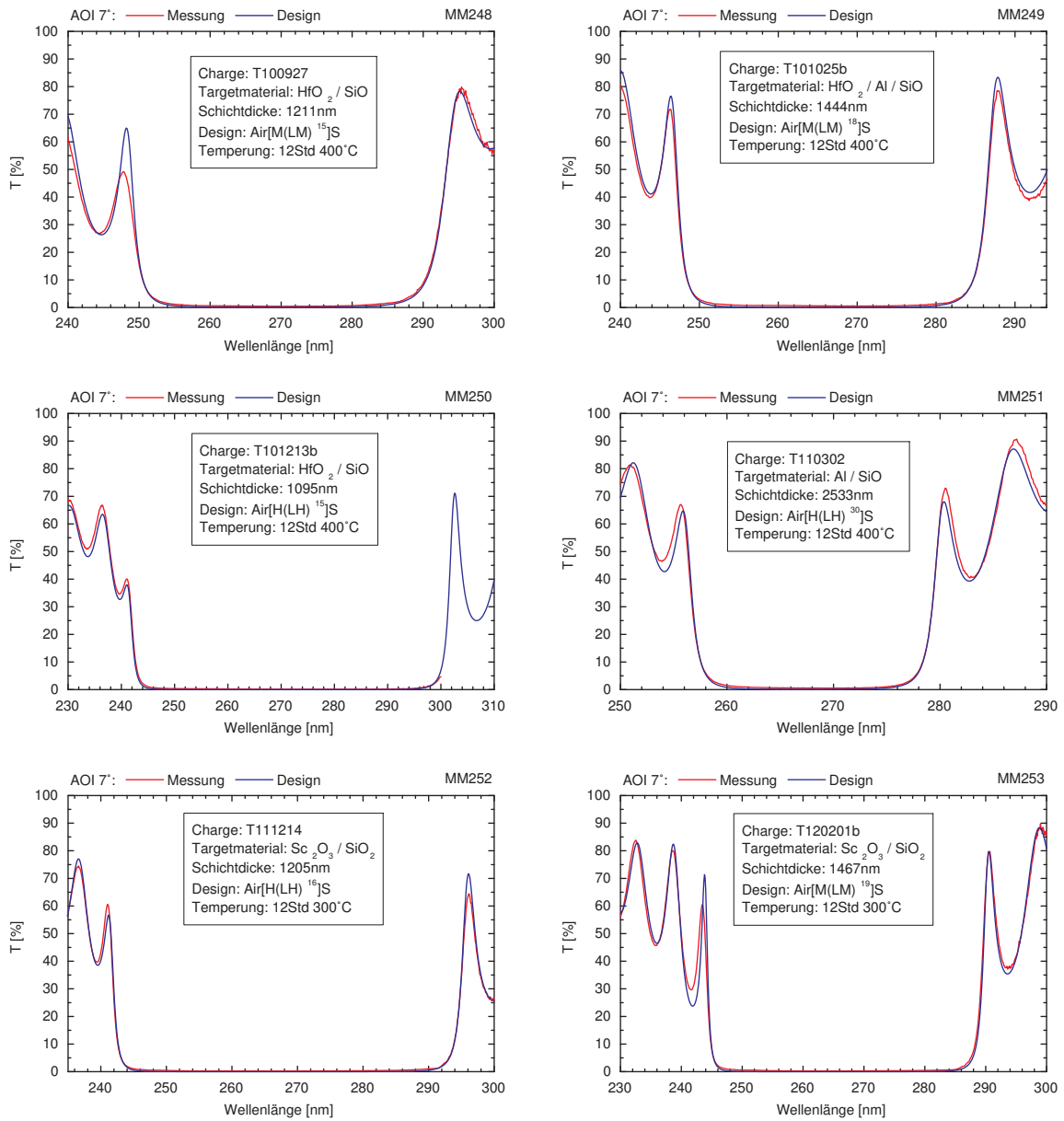


Abbildung C.3.: Mess- und Designkurven von Reflektoren für 266nm.

Eigene Veröffentlichungen

- [Bal14] BALASA, I.; NEIERS, X.; MENDE, M.; JENSEN, L.; RISTAU, D. : *Investigation of binary coating material mixtures using grazing incidence EUV-reflectometry*. Proceedings of SPIE: Laser-Induced Damage in Optical Materials, 92371Y, 2014.
- [Bec15] BECKER, H.; TONOVA, D.; SUNDERMANN, M.; JENSEN, L.; GYAMFI, M.; RISTAU, D.; MENDE, M.: *Advanced femtosecond laser coatings raise damage thresholds*. Proceedings of SPIE: Advances in Optical Thin Films V, 962716, 2015.
- [Bla10] BLASCHKE, H.; EHLERS, H.; MENDE, M.; RISTAU, D.: *Verbundprojekt FLUX: Fluoridische Laserkomponenten für den UV-X Spektralbereich. Teilvorhaben des LZH: Neue Prozesskonzepte für fluoridische Laserkomponenten*. Abschlussbericht, FKZ 13N8932, 2010.
- [Fu,14] FU, X.; GALLAIS, L.; COMMANDRÉ, M.; MENDE, M.; EHLERS, H.; RISTAU, D.: *Laser-induced damage in composites of scandium, hafnium, aluminum oxides with silicon oxide in the infrared*. Appl. Opt., 53:A392–A398, 2014.
- [Gal12] GALLAIS, L.; MANGOTE, B.; COMMANDRÉ, M.; MENDE, M.; JENSEN, L.; EHLERS, H.; JUPÉ, M.; RISTAU, D.; MELNINKAITIS, A.; SIRUTKAITIS, V.; KICAS, S.; TOLENIS, T.; DRAZDYS R.: *An exhaustive study of laser damage in ion beam sputtered pure and mixture oxide thin films at 1030 nm with 500 fs pulse durations*. Proceedings of SPIE: Laser-Induced Damage in Optical Materials, 85300K, 2012.
- [Gou12] GOULDIEFF, C.; WAGNER, F.; JENSEN, L.; MENDE, M.; NATOLI, J.-Y.; RISTAU, D.: *Oxide mixtures for UV coatings*. Proceedings of SPIE: Laser-Induced Damage in Optical Materials, 85300T, 2012.
- [Gya16] GYAMFI, M.; COSTELLA, M.; WILLEMSSEN, T.; JÜRGENS, P.; MENDE, M.; JENSEN, L.; RISTAU, D.: *Dual wavelength laser damage mechanisms in the ultra-short pulse regime*. Proceedings of SPIE: Laser-Induced Damage in Optical Materials, 100141B, 2016.
- [Jen10] JENSEN, L.; MENDE, M.; BLASCHKE, H.; RISTAU, D.; NGUYEN, D.; EM-MERT, L.; RUDOLPH, W.: *Investigations on SiO₂/HfO₂ mixtures for nanosecond and femtosecond pulses*. Proceedings of SPIE: Laser-Induced Damage in Optical Materials, 784207, 2010.
- [Jen11] JENSEN, L.; WAGNER, F.; MENDE, M.; GOULDIEFF, C.; BLASCHKE, H.; NATOLI, J.-Y.; RISTAU, D.: *Defect formation in oxide thin films*. Proceedings of SPIE: Laser-Induced Damage in Optical Materials, 81900D, 2011.

- [Jen12] JENSEN, L.; MENDE, M.; SCHRAMEYER, S.; JUPÉ, M.; RISTAU, D.: *Role of two-photon absorption in Ta₂O₅ thin films in nanosecond laser-induced damage*. Opt. Lett., 37:4329–4331, 2012.
- [Jup10] JUPÉ, M.; JENSEN, L.; MENDE, M.; RISTAU, D.; MELNINKAITIS, A.; SIRUTKAITIS, V.; NGUYEN, D.; EMMERT, L.; RUDOLPH, W.: *Calculation and Measurement of fs-LIDT of Ti_xSi_{1-x}O₂-Mixtures*. Proceedings of SPIE: Laser-Induced Damage in Optical Materials, 78420Z, 2010.
- [Jup11] JUPÉ, M.; MENDE, M.; KOLLECK, C.; RISTAU, D.; GALLAIS, L.; MANGOTE, B.: *Measurement and calculation of ternary oxide mixtures for thin films for ultra short pulse laser optics*. Proceedings of SPIE: Laser-Induced Damage in Optical Materials, 819004, 2011.
- [Man11] MANGOTE, B.; GALLAIS, L.; ZERRAD, M.; COMMANDRÉ, M.; GAO, L. H.; LEMARCHAND, F.; LEQUIME, M.; MELNINKAITIS, A.; MIRAIKAS, J.; SIRUTKAITIS, V.; KICAS, S.; TOLENIS, T.; DRAZDYS, R.; MENDE, M.; JENSEN, L.; EHLERS, H.; RISTAU, D.: *Study of the laser matter interaction in the femtosecond regime: Application to the analysis of the laser damage of optical thin films*. Proceedings of SPIE: Advances in Optical Thin Films IV, 816815, 2011.
- [Man12] MANGOTE, B.; GALLAIS, L.; COMMANDRÉ, M.; MENDE, M.; JENSEN, L.; EHLERS, H.; JUPÉ, M.; RISTAU, D.; MELNINKAITIS, A.; MIRAIKAS, J.; SIRUTKAITIS, V.; KICAS, S.; TOLENIS, T.; DRAZDYS, R.: *Femtosecond laser damage resistance of oxide and mixture oxide optical coatings*. Opt. Lett., 37:1478–1480, 2012.
- [Men10] MENDE, M.; GÜNSTER, S.; EHLERS, H.; RISTAU, D.: *Optical Properties of Ion Beam Sputtered Oxide Mixture Coatings*. OSA Technical Digest: Optical Interference Coatings Topical Meeting, ThA4, 2010.
- [Men11] MENDE, M.; JENSEN, L.; EHLERS, H.; RIGGERS, W.; BLASCHKE, H.; RISTAU, D.: *Laser induced damage of pure and mixture material high reflectors for 355 nm and 1064 nm wavelength*. Proceedings of SPIE: Advances in Optical Thin Films IV, 816821, 2011.
- [Men12a] MENDE, M.; EHLERS, H.; RISTAU, D.: *Verbundprojekt TAILOR: Maßgeschneiderte Nanokompositschichten für die Optik. Teilvorhaben des LZH: Fertigung hochpräziser optischer Nanokompositschichten*. Abschlussbericht, FKZ 16IN0667, 2012.
- [Men12b] MENDE, M.; JENSEN, L.; EHLERS, H.; BRUNS, S.; VERGÖHL, M.; BURDACK, P.; RISTAU, D.: *Applying hafnia mixtures to enhance the laser-induced damage threshold of coatings for third-harmonic generation optics*. Proceedings of SPIE: Laser-Induced Damage in Optical Materials, 85300W, 2012.
- [Men13a] MENDE, M.; BALASA, I.; EHLERS, H.; RISTAU, D.; DOUTI, D.; GALLAIS, L.; COMMANDRÉ, M.: *Correlation of Optical Properties and Laser Damage*

- Resistance for Ion Beam Sputtered Al_2O_3/AlF_3 and Al_2O_3/SiO_2 Mixture Coatings.* OSA Technical Digest: Optical Interference Coatings Topical Meeting, FA5, 2013.
- [Men13b] MENDE, M.; SCHRAMEYER, S.; EHLERS, H.; RISTAU, D.; GALLAIS, L.: *Laser damage resistance of ion-beam sputtered Sc_2O_3/SiO_2 mixture optical coatings.* Appl. Opt., 52:1368–1376, 2013.
- [Men14] MENDE, M.; BALASA, I.; EHLERS, H.; RISTAU, D.; DOUTI, D.; GALLAIS, L.; COMMANDRÉ, M.: *Relation of optical properties and femtosecond laser damage resistance for Al_2O_3/AlF_3 and Al_2O_3/SiO_2 composite coatings.* Appl. Opt., 53:A383–A391, 2014.
- [Men15] MENDE, M.; KOHLHAAS, J.; EBERT, W.: *Ion beam sputtering for plane and curved optics on 2-meter scale.* Proceedings of SPIE: Advances in Optical Thin Films V, 96271O, 2015.
- [Men16] MENDE, M.; KOHLHAAS, J.; EBERT, W.: *High power coatings for line beam optics of up to 2-meter in length.* Proceedings of SPIE: Components and Packaging for Laser Systems II, 973015, 2016.
- [Ste11a] STENZEL, O.; SCHÜRMAN, M.; WILBRANDT, S.; KAISER, N.; TÜNNERMANN, A.; MENDE, M.; EHLERS, H.; RISTAU, D.; BRUNS, S.; VERGÖHL, M.; RIGGERS, W.; BISCHOFF, M.; HELD, M.: *Optical and mechanical properties of oxide UV coatings, prepared by PVD techniques.* Proceedings of SPIE: Advances in Optical Thin Films IV, 81681W, 2011.
- [Ste11b] STENZEL, O.; WILBRANDT, S.; SCHÜRMAN, M.; KAISER, N.; EHLERS, H.; MENDE, M.; RISTAU, D.; BRUNS, S.; VERGÖHL, M.; STOLZE, M.; HELD, M.; NIEDERWALD, H.; KOCH, T.; RIGGERS, W.; BURDACK, P.; MARK, G.; SCHÄFER, R.; MEWES, S.; BISCHOFF, M.; ARNTZEN, M.; EISENKRÄMER, F.; LAPPSCHIES, M.; JAKOBS, S.; KOCH, S.; BAUMGARTEN, B.; TÜNNERMANN, A.: *Mixed oxide coatings for optics.* Appl. Opt., 50:C69–C74, 2011.

Literaturverzeichnis

- [Abr11] ABROMAVIČIUS, G.; BUZELIS, R.; DRAZDYS, R.; JUŠKEVIČIUS, K.; KIČAS, S.; TOLENIS, T.; MIRAUSKAS, J.; ŠČIUKA, M.; SIRUTKAITIS, V.; MELNINKAITIS, A.: *Optical resistance and spectral properties of anti-reflective coatings deposited on LBO crystals by ion beam sputtering*. Lith. J. Phys., 51:303–308, 2011.
- [Akh89] AKHTAR, S. M. J.; RISTAU, D.; EBERT, J.; WELLING, H.: *Characterization of Dielectric Films and Damage Threshold at 1.064 μ m*. Phys. Stat. Sol., 115:191–198, 1989.
- [Al-03] AL-KUHAILI, M. F.: *Optical properties of scandium oxide films prepared by electron beam evaporation*. Thin Solid Films, 426:178–185, 2003.
- [All90] ALLEN, T. H.; LEHAN, J. P.; MCINTYRE, L. C.: *Ion-beam-sputtered metal fluorides*. Proceedings of SPIE: Optical Thin Films III, 1323:227–290, 1990.
- [Amo07] AMOTCHKINA, T. V.; RISTAU, D.; LAPPSCHIES, M.; JUPÉ, M.; TIKHONRAVOV, A. V.; TRUBETSKOV, M. K.: *Optical Properties of TiO₂-SiO₂ Mixture Thin Films Produced by Ion-Beam Sputtering*. OSA Technical Digest: Optical Interference Coatings Topical Meeting, TuA8, 2007.
- [Asc09] ASCANIS OHG: *Lambda-SPX/S Anwendungs-Software für Perkin Elmer UV/Vis- und UV/Vis/NIR-Spektrometer*. Version 1.6, 2009.
- [Asp82] ASPNES, D. E.: *Local-field effects and effective-medium theory: A microscopic perspective*. Am. J. Phys., 50:704–709, 1982.
- [Ast79] ASTON, G.; KAUFMAN, H. R.: *Ion Beam Divergence Characteristics of Three-Grid Accelerator Systems*. AIAA Journal, 17:64–70, 1979.
- [Ast81] ASTON, G.; WILBUR, P. G.: *Ion extraction from a plasma*. J. Appl. Phys., 52:2614–2626, 1981.
- [Bar98] BARNA, P. B.; ADAMIK, M.: *Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models*. Thin Solid Films, 317:27–33, 1998.
- [Bec88] BECKER, J.; SCHEUER, V.: *Multilayer optical coating fabrication by ion beam sputter deposition*. Proceedings of SPIE: Thin Film Technologies III, 1019:32–39, 1988.
- [Bee05] BEERMANN, N.; EHLERS, H.; RISTAU, D.: *Ion source characterization based on an array of retarding field analyzers*. Proceedings of SPIE: Advances in Optical Thin Films II, 59630H, 2005.

- [Beh07] BEHRISCH, R.; ECKSTEIN, W.: *Sputtering by Particle Bombardment*. Springer-Verlag, 2007.
- [Bie84] BIERSACK, J. P.; ECKSTEIN, W.: *Sputtering Studies with the Monte Carlo Program TRIM.SP*. Appl. Phys. A, 34:73–94, 1984.
- [Bis08] BISCHOFF, M.; SODE, M.; GÄBLER, D.; BERNITZKI, H.; ZACZEK, C.; KAISER, N.; TÜNNERMANN, A.: *Metal fluoride coatings prepared by ion-assisted deposition*. Proceedings of SPIE: Advances in Optical Thin Films III, 71010L, 2008.
- [Bla03] BLASCHKE, H.; KOHLHAAS, J.; KADKHODA, P.; RISTAU, D.: *DUV/VUV spectrophotometry for high precision spectral characterization*. Proceedings of SPIE: Laser-Induced Damage in Optical Materials, 4932:536, 2003.
- [Bla07] BLASCHKE, H.; LAPPSCHIES, M.; RISTAU, D.: *Performance enhancement of ion beam sputtered oxide coatings for 193nm*. Proceedings of SPIE: Laser-Induced Damage in Optical Materials, 67200T, 2007.
- [Bod95] BODEMANN, A.; KAISER, N.; KOZLOWSKI, M.; PIERCE, E.; STOLZ, C.: *Comparison between 355nm and 1064nm damage of high grade dielectric mirror coatings*. Proceedings of SPIE: Laser-Induced Damage in Optical Materials, 2714:395, 1995.
- [Boe93] BOEHM, C.; PERRIN, J.: *Retarding-field analyzer for measurements of ion energy distributions and secondary electron emission coefficients in low-pressure radio frequency discharges*. Rev. Sci. Instrum., 64:31–44, 1993.
- [Bor05] BORDEN, M. R.; FOLTA, J. A.; STOLZ, C. J.; TAYLOR, J. R.; WOLFE, J. E.; GRIFFIN, A. J.; THOMAS, M. D.: *Improved Method for Laser Damage Testing Coated Optics*. Proceedings of SPIE: Laser-Induced Damage in Optical Materials, 59912A, 2005.
- [Bra13] BRAGG, W. H.; BRAGG, W. L.: *The Reflection of X-rays by Crystals*. Proc. R. Soc. Lond. A, 88:428–438, 1913.
- [Bri83] BRIGGS, D.; SEAH, M. P.: *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. John Wiley and Sons, 1983.
- [Bru35] BRUGGEMAN, D. A. G.: *Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen*. Ann. Phys., 24:636–664, 1935.
- [Bru11] BRUNS, S.; VERGÖHL, M.: *Optical and thin film properties of mixed oxides deposited by pulsed reactive magnetron sputtering*. Proceedings of SPIE: Advances in Optical Thin Films IV, 81680N, 2011.
- [Cev95] CEVRO, M.: *Ion-beam sputtering of $(Ta_2O_5)_x - (SiO_2)_{1-x}$ composite thin films*. Thin Solid Films, 258:91–103, 1995.
- [Che89] CHEN, C.; WU, Y.; JIANG, A.; WU, B.; YOU, G.; LI, R.; LIN, S.: *New nonlinear-optical crystal: LiB_3O_5* . J. Opt. Soc. Am. B, 6:616–621, 1989.

- [Che96] CHEN, J.-S.; CHAO, S.; KAO, J.-S.; NIU, H.; CHEN, C.-H.: *Mixed films of TiO_2 - SiO_2 deposited by double electron-beam coevaporation*. Appl. Opt., 35:90–96, 1996.
- [Cod81] CODY, G. D.; TIEDJE, T.; ABELES, B.; BROOKS, B.; GOLDSTEIN, Y.: *Disorder and the optical-absorption edge of hydrogenated amorphous silicon*. Phys. Rev. Lett., 47:1480–1483, 1981.
- [Dem85] DEMIRYONT, H.: *Optical properties of SiO_2 - TiO_2 composite films*. Appl. Opt., 24:2647–2650, 1985.
- [Den07] DENG, Z.; GAO, H.; XIAO, L.; HE, H.; FAN, Z.; SHAO, J.: *Design and preparation of frequency doubling antireflection coating with different thicknesses of interlayer for LiB_3O_5 crystal*. Chin. Opt. Lett., 5:60–62, 2007.
- [Die12] DIECKMANN, M.: *SPEKTRUM 32 - Design Software*. Laser Zentrum Hannover e. V., 2012.
- [DiJ97] DIJON, J.; QUESNEL, E.; ROLLAND, B.; GARREC, P.; PELLÉ, C.; HUE, J.: *High-damage-threshold fluoride UV mirrors made by ion-beam sputtering*. Proceedings of SPIE: Laser-Induced Damage in Optical Materials, 3244:406, 1997.
- [Dod84] DODGE, M. J.: *Refractive properties of magnesium fluoride*. Appl. Opt., 23:1980–1985, 1984.
- [Eck84] ECKSTEIN, W.; MÖLLER, W.: *Tridyn-A TRIM simulation code including dynamic composition changes*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2:814–818, 1984.
- [Ehl11] EHLERS, H.; SCHLICHTING, S.; SCHMITZ, C.; RISTAU, D.: *From independent thickness monitoring to adaptive manufacturing: advanced deposition control of complex optical coatings*. Proceedings of SPIE: Advances in Optical Thin Films IV, 81681F, 2011.
- [FEI99] FEI COMPANY: *Tecnai F20/F30 Transmission Electron Microscopes Operating Manual*. 1999.
- [Fel86] FELDMAN, A.; FARABAUGH, E. N.; HALLER, W. K.; SANDERS, D. M.; STEMPIAK, R. A.: *Modifying structure and properties of optical films by coevaporation*. J. Vac. Sci. Technol. A, 4:2969–2974, 1986.
- [Fen09] FENG, L.-P.; LIU, Z.-T.; SHEN, Y.-M.: *Compositional, structural and electronic characteristics of HfO_2 and $HfSiO$ dielectrics prepared by radio frequency magnetron sputtering*. Vacuum, 83:902–905, 2009.
- [Fer00] FERRÉ-BORRULL, J.; DUPARRÉ, A.; QUESNEL, E.: *Roughness and light scattering of ion-beam-sputtered fluoride coatings for 193 nm*. Appl. Opt., 38:5854–5864, 2000.
- [Fos02] FOSTER, A. S.; LOPEZ GEJO, F.; SHLUGER, A. L.; NIEMINEN, R. M.: *Vacancy and interstitial defects in hafnia*. Phys. Rev. B, 65:174117, 2002.

- [Fre79] FREEMAN, E. C.; PAUL, W.: *Optical constants of rf sputtered hydrogenated amorphous Si*. Phys. Rev. B, 20:716–728, 1979.
- [Fre92] FREISINGER, J.; HELAND, J.; KRÄMER, D.; LÖB, H.; SCHARMANN, A.: *Performance of the rf-ion sources RIM for reactive and nonreactive gases*. Rev. Sci. Instrum., 63:2571–2573, 1992.
- [Fuj63] FUJIWARA, S.: *Refractive indices of evaporated Cerium Dioxide - Cerium Fluoride films*. J. Opt. Soc. Am., 53:880, 1963.
- [Gal07] GALLAIS, L.; CAPOULADE, J.; WAGNER, F.; NATOLI, J. Y.; COMMANDRÉ, M.: *Analysis of material modifications induced during laser damage in SiO₂ thin films*. Opt. Commun., 272:221–226, 2007.
- [Gal16] GALLAIS, L.: *Laser damage resistance of optical coatings in the sub-ps regime: limitations and improvement of damage threshold*. Proceedings of SPIE: Laser Sources and Applications III, 989305, 2016.
- [Gar89] GARRISON, B. J.: *Energy and angular distributions of atoms sputtered from polycrystalline surfaces: Thompson and beyond*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 40:313–316, 1989.
- [Gue81] GUENTHER, K. H.: *Nonoptical characterization of optical coatings*. Appl. Opt., 20:3487–3502, 1981.
- [Har85] HARDING, G. L.: *Production and properties of high rate sputtered low index transparent dielectric materials based on aluminium-oxy-fluorine*. Sol. Energ. Mat., 12:169–186, 1985.
- [He,05] HE, G.; LIU, M.; ZHU, L. Q.; CHANG, M.; FANG, Q.; ZHANG, L. D.: *Effect of postdeposition annealing on the thermal stability and structural characteristics of sputtered HfO₂ films on Si (100)*. Surf. Sci., 576:67–75, 2005.
- [Hei73] HEITMANN, W.: *Reactively Evaporated Films of Scandia and Yttria*. Appl. Opt., 12:394–397, 1973.
- [Her11] HERAEUS QUARZGLAS GMBH: *Quarzglas für die Optik - Daten und Eigenschaften*. Division Optics, 2011.
- [Iwa06] IWAHORI, K.; FURUTA, M.; TAKI, Y.; YAMAMURA, T.; TANAKA, A.: *Optical properties of fluoride thin films deposited by RF magnetron sputtering*. Appl. Opt., 45:4598–4602, 2006.
- [Jac82] JACKSON, J. D.: *Klassische Elektrodynamik*. Walter de Gruyter, 1982.
- [Jen09] JENSEN, L.; SCHRAMMEYER, S.; JUPÉ, M.; BLASCHKE, H.; RISTAU, D.: *Spot-size dependence of the LIDT from the NIR to the UV*. Proceedings of SPIE: Laser-Induced Damage in Optical Materials, 75041E, 2009.
- [Jia11] JIAO, H.; CHENG, X.; LU, J.; BAO, G.; LIU, Y.; MA, B.; HE, P.; WANG, Z.: *Effects of substrate temperatures on the structure and properties of hafnium dioxide films*. Appl. Opt., 50:C309–C315, 2011.

- [Jup07] JUPÉ, M.; LAPPSCHIES, M.; JENSEN, L.; STARKE, K.; RISTAU, D.; MELNINKAITIS, A.; SIRUTKAITIS, V.; CRAVETCHI, I.; RUDOLPH, W.: *Mixed oxide coatings for advanced fs-laser applications*. Proceedings of SPIE: Laser-Induced Damage in Optical Materials, 67200U, 2007.
- [Kah05] KAHN, J. R.; KAUFMAN H. R.; NETHERY, R. E.; ROBINSON, R. S.; SHONKA, C. M.: *Low Energy End-Hall Ion Source Characterisation at Millitorr Pressures*. Technical Conference Proceedings of SVC: Plasma Processing, 48, 2005.
- [Kai02] KAISER, N.: *Review of the fundamentals of thin-film growth*. Appl. Opt., 41:3053–3060, 2002.
- [Kai07] KAISER, N.: *Alte Faustregeln für das Design optischer Schichtsysteme*. Vakuum in Forschung und Praxis, 19:17–23, 2007.
- [Kam11] KAMBLE, N. M.; TOKAS, R. B.; BISWAS, A.; THAKUR, S.; BHATTACHARYYA, D.; SAHOO, N. K.: *Determination of the optical constants of HfO₂-SiO₂ composite thin films through reverse fitting of transmission spectra*. Vacuum, 86:422–428, 2011.
- [Kau87a] KAUFMAN, H. R.; ROBINSON, R. S.: *Operation of Broad-Beam Sources*. Commonwealth Scientific Corporation, 1987.
- [Kei98] KEITHLEY INSTRUMENTS INC.: *2400 Series SourceMeter - User's Manual*. #2400S-900-01 Rev. G, 1998.
- [Kel65] KELDYSH, L. V.: *Ionization in the field of a strong electromagnetic wave*. Sov. Phys. JETP, 20:1307–1314, 1965.
- [Kel80] KELLY, R.: *On the problem of whether mass or chemical bonding is more important to bombardment-induced compositional changes in alloys and oxides*. Surf. Sci., 100:85–107, 1980.
- [Kit06] KITTEL, C.: *Einführung in die Festkörperphysik*. 14. Auflage, Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2006.
- [Las03] LASERS AND LASER-RELATED EQUIPMENT: *Test method for absorptance of optical laser components*. International Organization for Standardization, ISO 11551, 2003.
- [Las11] LASERS AND LASER-RELATED EQUIPMENT: *Test methods for laser-induced damage threshold*. International Organization for Standardization, ISO/FDIS 21254:Part 1–3, 2011.
- [Lev99] LEVTCHOUK, E. A.; NOVOPACHINE, V. V.; SHESTAKOV, A. V.: *High-quality interference coatings for LBO and BBO crystals produced by the ion-beam technique*. Proceedings of SPIE: Advances in Optical Interference Coatings, 3738:118, 1999.

- [Li,13] LI, X.; ZHANG, W.; SUN, J.; LIU, J.; HOU, Y.; LIN, L.; HE, K.; YI, K.: *Influence of oxygen pressure and substrate temperature on the properties of aluminum fluoride thin films*. Appl. Surf. Sci., 282:226–230, 2013.
- [Liu10] LIU, G.; JIN, Y.; HE, H.; FAN, Z.: *Effect of substrate temperatures on the optical properties of evaporated Sc₂O₃ thin films*. Thin Solid Films, 518:2920–2923, 2010.
- [Lor80a] LORENTZ, H. A.: *Ueber die Beziehung zwischen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes und der Körperdichte*. Ann. Phys., 245:641–665, 1880.
- [Lor80b] LORENZ, L.: *Ueber die Refractionsconstante*. Ann. Phys., 247:70103, 1880.
- [Mai60] MAIMAN, T. H.: *Stimulated optical radiation in ruby*. Nature, 4736:493–494, 1960.
- [Mal62] MALITSON, I. H.: *Refraction and Dispersion of Synthetic Sapphire*. J. Opt. Soc. Am., 52:1377–1379, 1962.
- [Man02] MANNO, D.; DI GIULIO, M.; SERRA, A.; SICILIANO, T.; MICOCCHI, G.: *Physical properties of sputtered molybdenum oxide thin films suitable for gas sensing applications*. J. Phys. D: Appl. Phys., 35:228–233, 2002.
- [Man12] MANGOTE, B.; GALLAIS, L.; ZERRAD, M.; LEMARCHAND, F.; GAO, L. H.; COMMANDRÉ, M.; LEQUIME, M.: *A high accuracy femto-/picosecond laser damage test facility dedicated to the study of optical thin films*. Rev. Sci. Instrum., 83:013109, 2012.
- [Mar05] MARTIENSSEN, W.; WARLIMONT, H.: *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*. Springer-Verlag, 2005.
- [Mar07] MARTÍNEZ, F. L.; TOLEDANO-LUQUE, M.; GANDÍA, J. J.; CÁRABE, J.; BOHNE, W.; RÖHRICH, J.; STRUB, E.; MÁRTIL, I.: *Optical properties and structure of HfO₂ thin films grown by high pressure reactive sputtering*. J. Phys. D: Appl. Phys., 40:5256–5265, 2007.
- [Mel11] MELNINKAITIS, A.; TOLENIS, T.; MAZULE, L.; MIRAIKAS, J.; SIRUTKAITIS, V.; MANGOTE, B.; FU, X.; ZERRAD, M.; GALLAIS, L.; COMMANDRÉ, M.; KICAS, S.; DRAZDYS, R.: *Characterization of zirconia- and niobia-silica mixture coatings produced by ion-beam sputtering*. Appl. Opt., 50:C188–C196, 2011.
- [Men10] MENONI, C. S.; KROUS, E. M.; PATEL, D.; LANGSTON, P.; TOLLERUD, J.; NGUYEN, D. N.; EMMERT, L. A.; MARKOSYAN, A.; ROUTE, R.; FEJER, M.; RUDOLPH W.: *Advances in ion beam sputtered Sc₂O₃ for optical interference coatings*. Proceedings of SPIE: Laser-Induced Damage in Optical Materials, 784202, 2010.
- [Mer05] MERO, M.; LIU, J.; RUDOLPH, W.; RISTAU, D.; STARKE, K.: *Scaling laws of femtosecond laser pulse induced breakdown in oxide films*. Phys. Rev. B, 71:115109, 2005.

- [Mes84] MESSIER, R.; GIRI, A. P.; ROY, R. A.: *Revised structure zone model for thin film physical structure*. J. Vac. Sci. Technol. A, 2:500–503, 1984.
- [Mic06] MICROBEAM ANALYSIS: *Quantitative analysis using energy-dispersive spectrometry (EDS)*. International Organization for Standardization, ISO 22309, 2006.
- [Mod06] MODREANU, M.; SANCHO-PARRAMON, J.; DURAND, O.; SERVET, B.; STCHAKOVSKY, M.; EYPERT, C.; NAUDIN, C.; KNOWLES, A.; BRIDOU, F.; RAVET, M.: *Investigation of thermal annealing effects on microstructural and optical properties of HfO₂ thin films*. Appl. Surf. Sci., 253:328–334, 2006.
- [Ngu08] NGUYEN, D.; EMMERT, L. A.; CRAVETCHI, I. V.; MERO, M.; RUDOLPH, W.; JUPÉ, M.; LAPPSCHIES, M.; STARKE, K.; RISTAU, D.: *Ti_xSi_{1-x}O₂ optical coatings with tunable index and their response to intense subpicosecond laser pulse irradiation*. Appl. Phys. Lett., 93:261903, 2008.
- [Ode14] ODE, A.: *Ion beam sputtering of fluoride thin films for 193 nm applications*. Appl. Opt., 53:A330–A333, 2014.
- [Oec74] OECHSNER, H.: *Electron cyclotron wave resonances and power absorption effects in electrodeless low pressure h.f. plasmas with a superimposed static magnetic field*. Plasma Phys., 16:835–844, 1974.
- [Oku93] OKUNO, Y.; OHTSU, Y.; FUJITA, H.: *Two-dimensional ion velocity distribution functions in electron cyclotron resonance plasma under a divergent magnetic field*. J. Appl. Phys., 74:5990–5996, 1993.
- [Opt01] OPTICS AND OPTICAL INSTRUMENTS: *Measurement of reflectance of plane surfaces and transmittance of plane parallel elements*. International Organization for Standardization, ISO 15368, 2001.
- [Opt17] OPTICS AND PHOTONICS: *Preparation of drawings for optical elements and systems*. International Organization for Standardization, ISO/FDIS 10110:Part 1–19, 1996-2017.
- [Pap05] PAPERNOV, S.; SCHMID, W.: *Two mechanisms of crater formation in ultraviolet-pulsed-laser irradiated SiO₂ thin films with artificial defects*. J. Appl. Phys., 97:114906, 2005.
- [Pat06] PATEL, D.; WANG, Y.; LAROTONDA, M.; LOVEWELL, J.; JENSEN, J.; HSIAO, K. J.; KROUS, E.; ROCCA, J. J.; MENONI, C. S.; TOMASEL, F.; KHOLI, S.; MCCURDY, P.: *Assessing the impact of atomic oxygen in the damage threshold and stress of Hafnia films grown by Ion Beam Sputter deposition*. Proceedings of SPIE: Laser-Induced Damage in Optical Materials, 640314, 2006.
- [Per01] PERKIN ELMER INSTRUMENTS LLC: *Lambda 800/900 User's Guide*. #09934427, 2001.
- [Pfe66] PFEIFFER, B.: *Skin Effect in Anisotropic Plasmas and Resonance Excitation of Electron Cyclotron Waves. II. Experiments*. J. Appl. Phys., 37:1628–1633, 1966.

- [Pla95] PLASS, W.; GIESEN, A.: *Stress- and Defect Damage of CO₂ - Laseroptics: Time of Damage Analysis*. Proceedings of SPIE: Laser-Induced Damage in Optical Materials, 2714:166–176, 1995.
- [Poe03] POELMAN, D.; SMET, P. F.: *Methods for the determination of the optical constants of thin films from single transmission measurements: a critical review*. J. Phys. D: Appl. Phys., 36:1850–1857, 2003.
- [Pol09] POLENZKY, C.; RICKERS, C.; VERGÖHL, M.: *Properties of cosputtered SiO₂-Ta₂O₅-mixtures*. Thin Solid Films, 517:3126–3129, 2009.
- [Pon89] POND, B. J.; DEBAR, J. I.; CARNIGLIA, C. K.; RAJ, T.: *Stress reduction in ion beam sputtered mixed oxide films*. Appl. Opt., 28:2800–2805, 1989.
- [Que00] QUESNEL, E.; DUMAS, L.; JACOB, D.; PEIRO, F.: *Optical and microstructural properties of MgF₂ UV coatings grown by ion beam sputtering process*. J. Vac. Sci. Technol. A, 18:2869–2876, 2000.
- [Rei77] REIMER, L.; PFEFFERKORN, G.: *Raster-Elektronenmikroskopie*. 2. Auflage, Springer-Verlag, 1977.
- [Ret10] RETHFELD, B.; BRENK, O.; MEDVEDEV, N.; KRUTSCH, H.; HOFFMANN, D. H.: *Interaction of dielectrics with femtosecond laser pulses: application of kinetic approach and multiple rate equation*. Appl. Phys. A, 101:19–25, 2010.
- [Ris06] RISTAU, D.; EHLERS, H.; GROSS, T.; LAPPSCHIES, M.: *Optical broadband monitoring of conventional and ion processes*. Appl. Opt., 45:1495–1501, 2006.
- [Ris09] RISTAU, D.; JUPÉ, M.; STARKE, K.: *Laser damage thresholds of optical coatings*. Thin Solid Films, 518:1607–1613, 2009.
- [Ris15] RISTAU, D. (EDITOR): *Laser-Induced Damage in Optical Materials*. CRC Press Taylor & Francis Group, 2015.
- [Rob04] ROBERTSON, J.: *High dielectric constant oxides*. Eur. Phys. J. Appl. Phys., 28:265–291, 2004.
- [Rud13] RUDOLPH, W.; EMMERT, L.; SUN, Z.; PATEL, D.; MENONI, C.: *Laser damage in thin films - what we know and what we don't*. Proceedings of SPIE: Laser-Induced Damage in Optical Materials, 888516, 2013.
- [Sar07] SARTO, F.; NICHELATTI, E.; FLORI, D.; VADRUCCHI, M.; SANTONI, A.; PIETRANTONI, S.; GUENSTER, S.; RISTAU, D.; GATTO, A.; TROVO, M.; DANAILOV, M.; DIVIACCO, B.: *Vacuum-ultraviolet optical properties of ion beam assisted fluoride coatings for free electron laser applications*. Thin Solid Films, 515:3858–3866, 2007.
- [Sch90] SCHINK, H.; KOLBE, J.; ZIMMERMANN, F.; RISTAU, D.; WELLING, H.: *Reactive Ion-Beam-Sputtering of fluoride coatings for the UV/VUV range*. Proceedings of SPIE: Laser-Induced Damage in Optical Materials, 1441:327–338, 1990.

- [Sig69] SIGMUND, P.: *Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets*. Phys. Rev., 184:383–416, 1969.
- [Sim16] SIMON, F.: *Evolution von Linienstrahlen im UV*. Strahlpropagation durch Hochleistungsoptiken: Thermische Linsen, Messtechnik und Simulation, 2016.
- [Ste05] STENZEL, O.: *The Physics of Thin Film Optical Spectra*. Springer-Verlag, 2005.
- [Ste09] STENZEL, O.; WILBRANDT, S.; FRIEDRICH, K.; KAISER, N.: *Realistische Modellierung der NIR/VIS/UV-optischen Konstanten dünner optischer Schichten im Rahmen des Oszillatormodells*. Vakuum in Forschung und Praxis, 21:15–23, 2009.
- [Ste11] STENZEL, O.; GÄBLER, D.; WILBRANDT, S.; KAISER, N.; STEFFEN, H.; OHL, A.: *Plasma ion assisted deposition of aluminium oxide and aluminium oxifluoride layers for applications in the ultraviolet spectral range*. Opt. Mater., 33:1681–1687, 2011.
- [Ste14] STENZEL, O.: *Optical Coatings - Material Aspects in Theory and Practice*. Springer-Verlag, 2014.
- [Sto09] STONEY, G. G.: *The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis*. Proc. R. Soc. Lond. A, 82:172–175, 1909.
- [Sto08] STOLZ, C. J.; THOMAS, M. D.; GRIFFIN, A. J.: *BDS Thin Film Damage Competition*. Proceedings of SPIE: Laser-Induced Damage in Optical Materials, 71320C, 2008.
- [Sto10] STOLZ, C. J.; CAPUTO, M.; GRIFFIN, A. J.; THOMAS, M. D.: *BDS Thin Film UV Antireflection Laser Damage Competition*. Proceedings of SPIE: Laser-Induced Damage in Optical Materials, 784206, 2010.
- [Sto12] STOLZ, C. J.; RUNKEL, J.: *Brewster Angle Polarizing Beamsplitter Laser Damage Competition: "P" polarization*. Proceedings of SPIE: Laser-Induced Damage in Optical Materials, 85300M, 2012.
- [Sto13] STOLZ, C. J.; RUNKEL, J.: *Brewster Angle Thin Film Polarizing Beamsplitter Laser Damage Competition: S Polarization*. Proceedings of SPIE: Laser-Induced Damage in Optical Materials, 888509, 2013.
- [Stu96] STUART, B. C.; FEIT, M. D.; HERMAN, S.; RUBENCHIK, A. M.; SHORE, B. W.; PERRY, M. D.: *Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics*. Phys. Rev. B, 53:1749–1761, 1996.
- [Swa83] SWANEPOEL, R.: *Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon*. J. Phys. E: Sci. Instrum., 16:1214–1222, 1983.
- [Tam93] TAMURA, S.; KIMURA, S.; SATO, Y.; YOSHIDA, H.; YOSHIDA, K.: *Laser-damage threshold of Sc_2O_3/SiO_2 high reflector coatings for a laser wavelength of 355 nm*. Thin Solid Films, 228:222–224, 1993.

- [Tat84] TATIAN, B.: *Fitting refractive-index data with the Sellmeier dispersion formula*. Appl. Opt., 23:4477–4485, 1984.
- [Tau66] TAUC, J.; GRIGOROVIC, R.; VANCU, A.: *Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium*. Phys. Stat. Sol., 15:627–637, 1966.
- [The89] THELEN, A.: *Design of Optical Interference Coatings*. McGraw-Hill Book Company, 1989.
- [Thi02a] THIELSCH, R.; GATTO, A.; HEBER, J.; KAISER, N.: *A comparative study of the UV optical and structural properties of SiO₂, Al₂O₃, and HfO₂ single layers deposited by reactive evaporation, ion-assisted deposition and plasma ion-assisted deposition*. Thin Solid Films, 410:86–93, 2002.
- [Thi02b] THIELSCH, R.; GATTO, A.; KAISER, N.: *Mechanical stress and thermal-elastic properties of oxide coatings for use in the deep-ultraviolet spectral region*. Appl. Opt., 41:3211–3217, 2002.
- [Tho74] THORNTON, J. A.: *Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings*. J. Vac. Sci. Technol. A, 11:666–670, 1974.
- [Tik10] TIKHONRAVOV, A.; TRUBETSKOV, M.: *OptiLayer - Thin Film Software*. Version 8.18g, Langbein Thelen Consulting, 2010.
- [Til96] TILSCH, M.; SCHEUER, V.; BIRSACK, J.; TSCHUDI, T.: *3D simulation of thin film growth conditions at ion beam sputter deposition and comparison to experimental investigations*. Proceedings of SPIE: Specification, Production, and Testing of Optical Components and Systems, 2775:585–592, 1996.
- [Uni97] UNITED STATES DEPARTMENT OF DEFENCE: *Optical components for fire control instruments; general specification governing the manufacture, assembly and inspection*. Performance specification, MIL-PRF-13830B, 1997.
- [Urb97] URBASSEK, H. M.: *Molecular-dynamics simulation of sputtering*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 122:427–441, 1997.
- [Var03] VARTOLOMEI, V.; HANNEMANN, M.; STEFFEN, H.; HIPPLER, R.: *The plasma diffusion from an ECWR source and the effect of a grounded grid on this process*. Proceedings of the 26th ICPIG, 113, 2003.
- [Vau99] VAUGHAN, D.: *Energy-Dispersive X-ray Microanalysis*. NORAN Instruments, 1999.
- [Vee02a] VEECO INSTRUMENTS INC.: *16cm RF Ion Source Technical Manual*. #412499 Rev. K, 2002.
- [Vee02b] VEECO INSTRUMENTS INC.: *RFN-300 RF Neutralizer Technical Manual*. #425430 Rev. D, 2002.
- [Vee05] VEECO INSTRUMENTS INC.: *RF-2001 Controller Technical Manual*. #427010 Rev. E, 2005.

- [Ven11] VENKATACHALAM, D. K.; BRADBY, J. E.; SALEH, M. N.; RUFFELL, S.; ELLIMAN, R. G.: *Nanomechanical properties of sputter-deposited HfO_2 and $Hf_xSi_{1-x}O_2$ thin films*. J. Appl. Phys., 110:043527, 2011.
- [Vid79] VIDAL, B.; FORNIER, A.; PELLETIER, E.: *Wideband optical monitoring of nonquarterwave multilayer filters*. Appl. Opt., 18:3851–3856, 1979.
- [Wag79] WAGNER, C. D.; RIGGS, W. M.; DAVIS, L. E.; MOULDER J. F.; MUILENBERG, G. E.: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, 1979.
- [Wag15] WAGNER, F. R.; GOULDIEFF, C.; NATOLI, J.-Y.; COMMANDRÉ, M.: *Nano-second multi-pulse laser-induced damage mechanisms in pure and mixed oxide thin films*. Thin Solid Films, 592:225–231, 2015.
- [Wan99] WANG, X.; MASUMOTO, H.; SOMENO, Y.; HIRAI, T.: *Microstructure and optical properties of amorphous TiO_2 - SiO_2 composite films synthesized by helicon plasma sputtering*. Thin Solid Films, 338:105–109, 1999.
- [Wei89] WEI, D. T.: *Ion beam interference coating for ultralow optical loss*. Appl. Opt., 28:2813–2816, 1989.
- [Wei98] WEILER, M.; LANG, K.; LI, E.; ROBERTSON, J.: *Deposition of tetrahedral hydrogenated amorphous carbon using a novel electron cyclotron wave resonance reactor*. Appl. Phys. Lett., 72:1314, 1998.
- [Wei09] WEILER, M.: *COPRA DN160 and DN200 Plasma Sources for Research and Development*. CCR Technology GmbH, 2009.
- [Wil98] WILLAMOWSKI, U.; RISTAU, D.; WELSCH, E.: *Measuring the absolute absorptance of optical laser components*. Appl. Opt., 37:8362–8370, 1998.
- [Wuc08] WUCHER, A.: *Formation of atomic secondary ions in sputtering*. Appl. Surf. Sci., 255:1194–1200, 2008.
- [Yad74] YADAVA, V. N.; SHARMA S. K.; CHOPRA, K. L.: *Optical dispersion of homogeneously mixed ZnS - MgF_2 films*. Thin Solid Films, 22:57–66, 1974.
- [Zha09] ZHANG, Z.; WANG, C.; FAN, P.; CAI, X.; LIANG, G.; SHAO, J.; FAN, Z.: *Influence of substoichiometer on the laser-induced damage characters of HfO_2 thin films*. Appl. Surf. Sci., 255:4646–4649, 2009.
- [Zie10] ZIEGLER, J. F.; ZIEGLER, M. D.; BIRSACK, J. P.: *SRIM-The stopping and range of ions in matter*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 268:1818–1823, 2010.

Abbildungsverzeichnis

2.1.	Potentialverlauf für ein 3-Gitter-Extraktionssystem.	4
2.2.	Gegenüberstellung der einstellbaren Quellenparameter unter Angabe typischer Werte (schwarz) und der prozessrelevanten Quelleneigenschaften (blau) für die 16cm RF Ionenquelle.	5
2.3.	Gegenüberstellung von direkt oder indirekt einstellbaren Prozessbedingungen (schwarz) und den wichtigsten Eigenschaften eines ionenstrahlgesputterten Dünnschichtsystems für Hochleistungslaseroptiken (blau).	8
2.4.	Reflexion und Brechung eines Lichtstrahls an einer Grenzfläche zwischen zwei Medien.	11
2.5.	Vergleich von Transmissions- und Reflexionsmesskurven mit den unter Verwendung des Cauchy- (CY), des Sellmeier- (SM) und des Oszillatormodells (OZ) berechneten theoretischen Designkurven für eine ungetemperte HfO ₂ Einzelschicht.	14
2.6.	Abweichungen der Brechungsindizes oberhalb von 800nm (MM306) sowie der Brechungsindizes und Extinktionskoeffizienten unterhalb von 210nm (MM307) für die drei getesteten Modelle.	15
2.7.	Vergleich der E ₀₄ (MM308) und der E _{Tauc} (MM309) Absorptionskantenbestimmung, um einen Einfluss der Abweichungen zwischen den mit dem Sellmeier- und dem Oszillatormodell ermittelten Extinktionskoeffizienten zu überprüfen.	16
2.8.	Optimierungsansatz: Mischung von zwei Materialien A und B.	16
2.9.	Vergleich der mit den eingeführten Modellen berechneten Brechungsindizes als Funktion der Füllfaktoren F_A und F_B	18
2.10.	Übersicht zu den wichtigsten Einflussfaktoren bei der Ermittlung einer laserinduzierten Zerstörschwelle im Kurz- und Ultrakurzpulsbereich.	20
2.11.	Vergleich der mittels (2.38) berechneten und mit (2.39) gefitteten LIDT-Werte mit den bei einer Wellenlänge von 1030nm und einer Pulsdauer von 500fs bestimmten 1-on-1 Messwerten für HfO ₂ +SiO ₂ Mischschichten.	21
3.1.	Schematische Darstellung der Ionenstrahlsputteranlage mit 4-Zonentargetisch zur Herstellung von Mischschichtsystemen mit bis zu vier verschiedenen Targetmaterialien.	24
3.2.	Schematische Darstellung einer Palette mit Strahlführung für den optischen Breitbandmonitor.	26
3.3.	Spektrum für den gesamten BBM-Aufbau aus Deuterium-Wolfram-Halogen-Lichtquelle (Ocean Optics DH-2000), glasfaserbasierte Strahlführung und CCD-Spektrometer (AvaSpec-2048x14-USB2).	27
3.4.	Vergleich der in-situ (BBM) und der ex-situ (Lambda 900) gemessenen Transmissionskurven mit der theoretischen Designkurve für eine HfO ₂ +SiO ₂ Mischschicht.	28

3.5.	Transmissions- und Reflexionsspektren für vier der verwendeten Substrattypen.	30
3.6.	Experimentell bestimmte Brechungsindizes als Funktion der Wellenlänge (MM184) und Absorptionskoeffizienten als Funktion der Photonenenergie (185) für vier der verwendeten Substrattypen.	31
4.1.	Gemessener Kollektorstrom I_{kol} und berechnete Ionenenergieverteilung dI_{kol}/dU_{ret} als Funktion der am Kollektor angelegten Spannung U_{ret}	33
4.2.	Schematische Darstellung des zur Charakterisierung von verschiedenen Ionen-/Plasmaquellen verwendeten Gegenfeldanalysators.	34
4.3.	Übersichtsspektren einer XPS-Tiefenprofilanalyse an einer 200nm dicken $HfO_2+Al_2O_3$ Mischschicht (Charge: T090930).	40
4.4.	Überlebenskurve für eine 1-on-1 LIDT-Messung bei 1030nm an einer Einzelschicht (Charge: T120104).	41
4.5.	Charakteristische Zerstörkurve für eine 1.000-on-1 LIDT-Messung bei 1064nm von einer HR1064nm/0° Optik (Charge: T101020).	42
5.1.	Ionenenergieverteilungen für die hauptsächlich verwendete 16cm RF Ionenquelle aufgenommen mit einem Gegenfeldanalysator in der Targetebene für verschiedene Screen-Spannungswerte.	46
5.2.	Ionenenergieverteilungen für eine RIM10 Ionenquelle aufgenommen mit einem Gegenfeldanalysator in der Targetebene für verschiedene Screen-Spannungswerte.	47
5.3.	Strahlquerschnitt für die hauptsächlich verwendete 16cm RF Ionenquelle aufgenommen mit einem Gegenfeldanalysator in der Targetebene.	48
5.4.	Erosionsfleck auf einem Al-Target erzeugt vom Ionenstrahl der 16cm RF Ionenquelle nach einigen Beschichtungschargen.	49
5.5.	Ionenenergieverteilungen für die COPRA DN160 Ionenquelle aufgenommen mit einem Gegenfeldanalysator in der Substratebene (Messzeit insg. 30min).	50
5.6.	Ionenstromverteilung für die COPRA DN160 Ionenquelle aufgenommen mit einem Gegenfeldanalysator in der Substratebene.	51
5.7.	Verteilung der Beschichtungsrate in der Substratebene für einen horizontal angeordneten HfO_2/SiO Zonentargetübergang (MM195) und für einen vertikal angeordneten HfO_2/Al Zonentargetübergang (MM198).	52
5.8.	Verteilung des Brechungsindex bei einer Wellenlänge von 600nm in der Substratebene für einen horizontal angeordneten HfO_2/SiO Zonentargetübergang (MM196) und für einen vertikal angeordneten HfO_2/Al Zonentargetübergang (MM199).	52
5.9.	Verteilung des Hf Anteils in der Substratebene für einen horizontal angeordneten HfO_2/SiO Zonentargetübergang (MM197) und für einen vertikal angeordneten HfO_2/Al Zonentargetübergang (MM200).	53
5.10.	Radialer Schichtdickenverlauf als Funktion des Palettenradius für drei Palettenpositionen in der Substratebene.	54
5.11.	Radialer Schichtdickenverlauf als Funktion des Palettenradius für sechs Chargen der $Sc_2O_3+SiO_2$ Mischschichtreihe.	55
5.12.	Schichtdickenverläufe senkrecht zur Rotationsrichtung als Funktion des Substratradius für die HfO_2+ , $+Al_2O_3+$, $+SiO_2$ Mischschichtreihe.	56
5.13.	Temperaturkurven für die verschiedenen Ex-situ-Temperschritte.	57

5.14. Brechungsindizes bei 355nm als Funktion der Maximaltemperatur verschiedener Ex-situ-Temperschritte für HfO ₂ , HfO ₂ +SiO ₂ , und SiO ₂ Einzelschichten, hergestellt bei einer Substrattemperatur von 50°C oder 200°C.	58
5.15. Diffraktogramme für bei 200°C (MM206) und bei 50°C (MM207) beschichtete HfO ₂ Einzelschichten, aufgenommen nach den verschiedenen Ex-situ-Temperschritten.	59
5.16. Diffraktogramme für bei 50°C und 200°C beschichtete SiO ₂ Einzelschichten, aufgenommen an ungetemperten und bei einer Maximaltemperatur von 600°C getemperten Proben.	60
5.17. Diffraktogramme für bei 50°C und 200°C beschichtete HfO ₂ +SiO ₂ Mischschichten, aufgenommen an ungetemperten und bei einer Maximaltemperatur von 600°C getemperten Proben.	61
5.18. Transmission und optische Verluste (100%-T-R) für unter verschiedenen Reaktivgasumgebungen hergestellte AlF ₃ Einzelschichten.	62
5.19. Transmission, Reflexion und optische Verluste (100%-T-R) gemessen an einer AlF ₃ Einzelschicht auf einem VUV-Fenster vor und nach UV-Behandlung mit einer Xenon-Excimer-Lichtquelle.	63
5.20. Transmissionspektren für vier verschiedene Aluminiumoxifluoridschichten die unter Verwendung eines Al ₂ O ₃ oder eines AlF ₃ Targets in Kombination mit F ₂ /Ar oder O ₂ als Reaktivgas beschichtet wurden.	64
6.1. Zusammensetzung als Funktion der Targetposition für die Ta ₂ O ₅ +SiO ₂ Mischschichtreihe.	65
6.2. Brechungsindizes als Funktion der Wellenlänge für die Ta ₂ O ₅ +SiO ₂ Mischschichtreihe.	66
6.3. Brechungsindizes bei den Wellenlängen 355nm und 1064nm als Funktion der mittels EDX gemessenen Schichtzusammensetzung für die Ta ₂ O ₅ +SiO ₂ Mischschichtreihe (TuR = Mittels Spektralphotometrie und Sellmeier-Formel bestimmt; LL = Mit Lorentz-Lorenz-Modell aus der Zusammensetzung berechnet).	67
6.4. Absorptionskoeffizienten als Funktion der Photonenenergie (MM128) und Tauc-Plots (MM129) für die Ta ₂ O ₅ +SiO ₂ Mischschichtreihe.	67
6.5. Vergleich der E ₀₄ und E _{Tauc} Absorptionskantenwerte als Funktion des Brechungsindex bei 355nm für die Ta ₂ O ₅ +SiO ₂ Mischschichtreihe.	68
6.6. 1-on-1 LIDT (0% Werte) bei 1030nm und 500fs Pulsdauer als Funktion der E ₀₄ Absorptionskante für die Ta ₂ O ₅ +SiO ₂ Mischschichtreihe.	69
6.7. 10.000-on-1 LIDT bei 355nm und 7ns Pulsdauer als Funktion des Brechungsindex bei 355nm für die Ta ₂ O ₅ +SiO ₂ Mischschichtreihe.	69
6.8. Zusammensetzung als Funktion der Targetposition für die HfO ₂ +Al ₂ O ₃ Mischschichtreihe.	70
6.9. Brechungsindizes als Funktion der Wellenlänge für die HfO ₂ +Al ₂ O ₃ Mischschichtreihe.	71
6.10. Brechungsindizes bei den Wellenlängen 355nm und 1064nm als Funktion der mittels EDX gemessenen Schichtzusammensetzung für die HfO ₂ +Al ₂ O ₃ Mischschichtreihe (TuR = Mittels Spektralphotometrie und Sellmeier-Formel bestimmt; LL = Mit Lorentz-Lorenz-Modell aus der Zusammensetzung berechnet).	72

6.11. Absorptionskoeffizienten als Funktion der Photonenenergie (MM124) und Tauc-Plots (MM125) für die $\text{HfO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ Mischschichtreihe.	72
6.12. Vergleich der E_{04} und E_{Tauc} Absorptionskantenwerte als Funktion des Brechungsindex bei 355nm für die $\text{HfO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ Mischschichtreihe.	73
6.13. 10.000-on-1 LIDT bei 355nm und 7ns Pulsdauer als Funktion des Brechungsindex bei 355nm für die $\text{HfO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ Mischschichtreihe.	73
6.14. Brechungsindizes als Funktion der Wellenlänge für die Schichtspannungsreihe.	74
6.15. Absorptionskoeffizienten als Funktion der Photonenenergie (MM126) und Tauc-Plots (MM127) für die Schichtspannungsreihe.	75
6.16. Vergleich von EDX- und XPS-Messdaten für die $\text{HfO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ und die $\text{HfO}_2+\text{ZrO}_2$ Mischschicht aus der Schichtspannungsreihe.	76
6.17. Vergleich der materialspezifischen Druckspannungen für die Schichtspannungsreihe.	76
6.18. Zusammensetzung als Funktion der Targetposition für die $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.	77
6.19. Brechungsindizes als Funktion der Wellenlänge für die $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.	78
6.20. Brechungsindizes bei den Wellenlängen 355nm und 1064nm als Funktion der mittels EDX gemessenen Schichtzusammensetzung für die $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe (TuR = Mittels Spektralphotometrie und Sellmeier-Formel bestimmt; LL = Mit Lorentz-Lorenz-Modell aus der Zusammensetzung berechnet).	79
6.21. Vergleich von EDX- und XPS-Messdaten als Funktion des Brechungsindex bei 355nm für die $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.	79
6.22. Absorptionskoeffizienten als Funktion der Photonenenergie (MM130) und Tauc-Plots (MM131) für die $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.	80
6.23. Vergleich der E_{04} und E_{Tauc} Absorptionskantenwerte als Funktion des Brechungsindex bei 355nm für die $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.	80
6.24. 1-on-1 LIDT (0% Werte) bei 800nm für fünf verschiedene Pulsdauern als Funktion der E_{04} Absorptionskante für die $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe. .	81
6.25. 1-on-1 LIDT (0% Werte) bei 1030nm und 500fs Pulsdauer als Funktion der E_{04} Absorptionskante für die $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.	82
6.26. 1-on-1 LIDT (0% Werte) bei 1030nm (418fs Pulsdauer) und bei 343nm als Funktion der E_{04} Absorptionskante für die $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe. .	83
6.27. 10.000-on-1 LIDT bei 355nm und 7ns Pulsdauer als Funktion des Brechungsindex bei 355nm für die $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.	83
6.28. Zusammensetzung als Funktion der Targetposition für die $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.	84
6.29. Brechungsindizes als Funktion der Wellenlänge für die $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.	85
6.30. Brechungsindizes bei den Wellenlängen 355nm und 1064nm als Funktion der mittels EDX gemessenen Schichtzusammensetzung für die $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe (TuR = Mittels Spektralphotometrie und Sellmeier-Formel bestimmt; LL = Mit Lorentz-Lorenz-Modell aus der Zusammensetzung berechnet).	85
6.31. Vergleich von EDX- und XPS-Messdaten als Funktion des Brechungsindex bei 355nm für die $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.	86

6.32. Absorptionskoeffizienten als Funktion der Photonenenergie (MM132) und Tauc-Plots (MM133) für die $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.	87
6.33. Vergleich der E_{04} und E_{Tauc} Absorptionskantenwerte als Funktion des Brechungsindex bei 355nm für die $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.	87
6.34. 1-on-1 LIDT (0% Werte) bei 1030nm und 500fs Pulsdauer als Funktion der E_{04} Absorptionskante für die $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.	88
6.35. 1-on-1 LIDT (0% Werte) bei 1030nm (418fs Pulsdauer) und bei 343nm als Funktion der E_{04} Absorptionskante für die $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.	89
6.36. 10.000-on-1 LIDT bei 355nm und 7ns Pulsdauer als Funktion des Brechungsindex bei 355nm für die $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.	89
6.37. Brechungsindizes als Funktion der Wellenlänge für die HfO_2+ , $+\text{Al}_2\text{O}_3+$, $+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.	90
6.38. Absorptionskoeffizienten als Funktion der Photonenenergie (MM134) und Tauc-Plots (MM135) für die HfO_2+ , $+\text{Al}_2\text{O}_3+$, $+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.	91
6.39. Absorptionsmesswerte und Extinktionskoeffizienten bei 355nm als Funktion des Brechungsindex bei 355nm für die HfO_2+ , $+\text{Al}_2\text{O}_3+$, $+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.	91
6.40. XPS-Messdaten als Funktion des Brechungsindex bei 355nm für die HfO_2+ , $+\text{Al}_2\text{O}_3+$, $+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.	92
6.41. 10.000-on-1 LIDT bei 355nm und 6ns Pulsdauer als Funktion des Brechungsindex bei 355nm für die HfO_2+ , $+\text{Al}_2\text{O}_3+$, $+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.	93
6.42. 10.000-on-1 LIDT bei 266nm und 5ns Pulsdauer als Funktion des Brechungsindex bei 266nm für die HfO_2+ , $+\text{Al}_2\text{O}_3+$, $+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.	94
6.43. Dichte der Zerstörungen verursachenden Defekte als Funktion der Energiedichte für 10.000-on-1 LIDT-Messungen bei 266nm (MM314) und bei 355nm (MM315) an der HfO_2+ , $+\text{Al}_2\text{O}_3+$, $+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.	95
6.44. Zusammensetzung als Funktion der Targetposition für die $\text{Sc}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.	96
6.45. Brechungsindizes als Funktion der Wellenlänge für die $\text{Sc}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.	96
6.46. Brechungsindizes bei den Wellenlängen 355nm und 1064nm als Funktion der mittels EDX gemessenen Schichtzusammensetzung für die $\text{Sc}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe (TuR = Mittels Spektralphotometrie und Sellmeier-Formel bestimmt; LL = Mit Lorentz-Lorenz-Modell aus der Zusammensetzung berechnet).	97
6.47. Vergleich von EDX- und XPS-Messdaten als Funktion des Brechungsindex bei 355nm für die $\text{Sc}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.	98
6.48. Absorptionskoeffizienten als Funktion der Photonenenergie (MM136) und Tauc-Plots (MM137) für die $\text{Sc}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.	98
6.49. Vergleich der E_{04} und E_{Tauc} Absorptionskantenwerte als Funktion des Brechungsindex bei 355nm für die $\text{Sc}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.	99
6.50. 1-on-1 LIDT (0% Werte) bei 1030nm und 500fs Pulsdauer als Funktion der E_{04} Absorptionskante für die $\text{Sc}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.	100
6.51. 1-on-1 LIDT (0% Werte) bei 1030nm (418fs Pulsdauer) und bei 343nm als Funktion der E_{04} Absorptionskante für die $\text{Sc}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe.	100

6.52. 10.000-on-1 LIDT bei 355nm und 7ns Pulsdauer als Funktion des Brechungsindex bei 355nm für die $\text{Sc}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe beschichtet auf Suprasil 2.	101
6.53. 10.000-on-1 LIDT bei 355nm und 7ns Pulsdauer als Funktion des Brechungsindex bei 355nm für die $\text{Sc}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ Mischschichtreihe beschichtet auf GO-FS100-1.	102
6.54. Zusammensetzung als Funktion der Targetposition für die $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlF}_3$ Mischschichtreihe.	103
6.55. Brechungsindizes als Funktion der Wellenlänge für die $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlF}_3$ Mischschichtreihe.	103
6.56. Vergleich der mittels Spektralphotometrie und Sellmeier-Modell (SM) bestimmten Brechungsindizes bei 355nm mit den über verschiedene Mischmodelle aus den EDX-Analysen abgeleiteten Werten für die $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlF}_3$ Mischschichtreihe.	104
6.57. Absorptionskoeffizienten als Funktion der Photonenenergie (MM138) und Tauc-Plots (MM139) für die $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlF}_3$ Mischschichtreihe.	105
6.58. Vergleich der E_{04} und E_{Tauc} Absorptionskantenwerte als Funktion des Brechungsindex bei 355nm für die $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlF}_3$ Mischschichtreihe.	105
6.59. 1-on-1 LIDT (0% Werte) bei 1030nm und 500fs Pulsdauer als Funktion der E_{04} Absorptionskante für die $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlF}_3$ Mischschichtreihe inklusive der SiO_2 Referenzschicht.	106
6.60. Vergleich der E_{04} Absorptionskantenwerte als Funktion des Brechungsindex bei 355nm für die Mischschichtreihen aus den Materialkombinationen $\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{SiO}_2$, $\text{HfO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$, $\text{Sc}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ und $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlF}_3$	107
6.61. Vergleich der Extinktionskoeffizienten bei 355nm als Funktion des Brechungsindex bei 355nm für die Mischschichtreihen aus den Materialkombinationen $\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{SiO}_2$, $\text{HfO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ und $\text{Sc}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$	108
6.62. Vergleich der 1-on-1 LIDT (0% Werte) bei 1030nm und 500fs Pulsdauer als Funktion des Brechungsindex bei 1030nm für die Mischschichtreihen aus den Materialkombinationen $\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{SiO}_2$, $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$, $\text{Sc}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ und $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlF}_3$	109
7.1. Brechwertprofile für das HR1064nm/0° Experiment.	112
7.2. Brechwertprofil für ein Schichtpaar des Nanolaminatschichtsystems.	113
7.3. 1.000-on-1 LIDT bei 1064nm und 12ns Pulsdauer für das HR1064nm/0° Experiment.	114
7.4. Brechwertprofile für das HR355nm/0° Experiment.	116
7.5. TEM-Aufnahmen eines HR355nm/0° Schichtstapels aus der Reinmaterialkombination $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$: Schichtdickenmessungen (MM264) und Schichtübergangsbereichsmessungen (MM265); TEM-Aufnahmen eines HR355nm/0° Schichtstapels aus der Mischmaterialkombination $\text{HfO}_2+\text{SiO}_2/\text{SiO}_2(M_B)$: Schichtdickenmessungen (MM266) und Schichtübergangsbereichsmessungen (MM267).	117

7.6. Vergleich der intrinsischen Spannung (rot) mit den Linienspannung (blau) für HR355nm/0° Schichtstapel aus den Schichtmaterialkombinationen HfO ₂ +Al ₂ O ₃ /SiO ₂ und HfO ₂ /SiO ₂	118
7.7. Absorptionsmesswerte bei 355nm für das HR355nm/0° Experiment.	119
7.8. 10.000-on-1 LIDT bei 355nm und 6ns Pulsdauer für das HR355nm/0° Experiment.	120
7.9. 10.000-on-1 LIDT als Funktion der Absorptionsverluste für das HR355nm/0° Experiment.	121
7.10. Gegenüberstellung der 10.000-on-1 LIDT bei 355nm als Funktion des Brechungsindex (der hochbrechenden Schichten bei Reflektoren): HfO ₂ bzw. HfO ₂ +SiO ₂ Einzelschichten (rot), HfO ₂ /SiO ₂ bzw. HfO ₂ +SiO ₂ /SiO ₂ Schichtsysteme (blau) und HfO ₂ /SiO ₂ Nanolaminatsystem (grün).	122
7.11. Brechwertprofile für das HR266nm/0° Experiment.	123
7.12. 10.000-on-1 LIDT bei 266nm und 6ns Pulsdauer für das HR266nm/0° Experiment.	123
7.13. 0% LIDT von hochreflektierenden Spiegeln für die Fundamentale und die ersten drei Harmonischen des Nd:YAG-Lasers.	124
7.14. Berechnung des optimalen Zweischichtdesigns zur Schwerpunkt-Entspiegelung von Quarzglas bei 355nm: HfO ₂ /SiO ₂ Reinmaterialdesign (rot) und HfO ₂ +SiO ₂ /SiO ₂ Mischmaterialdesign (blau).	125
7.15. Mess- und Designkurven für mit den Materialkombinationen HfO ₂ /SiO ₂ (MM270) und HfO ₂ +SiO ₂ /SiO ₂ (MM271) beidseitig entspiegelte Suprasil 2 Substrate (Vorderseite = VS, Rückseite = RS und beide Seiten = BS).	126
7.16. Absorptionsmesswerte bei 355nm für mit den Materialkombinationen HfO ₂ /SiO ₂ und HfO ₂ +SiO ₂ /SiO ₂ beidseitig entspiegelte Suprasil 2 Substrate.	127
7.17. Vergleich der mittels ISO-Test bei 355nm bestimmten 10.000-on-1 LIDT mit der durch das Rasterverfahren ermittelten LIDT bei 355nm für die mit den Materialkombinationen HfO ₂ /SiO ₂ und HfO ₂ +SiO ₂ /SiO ₂ beidseitig entspiegelten Quarzglasfenster.	128
7.18. DIC-Mikroskopaufnahmen von AR532nm+1064nm/0° Beschichtungen aus der Materialkombination HfO ₂ /SiO ₂ auf LBO Kristall: Typische Defekte ohne Plasmareinigung (MM280) und defektfreie Beschichtung nach Plasmareinigung (MM281).	129
7.19. Vergleich von Mess- und Designkurven für AR355nm+532nm+1064nm/0° Beschichtungen aus den Materialkombinationen HfO ₂ /SiO ₂ (MM274) beziehungsweise HfO ₂ +SiO ₂ /SiO ₂ (MM277) auf Suprasil 2 Substraten und auf LBO Plättchen.	129
7.20. Mess- und Designkurven für AR532nm+1064nm/0° Beschichtungen aus den Materialkombinationen HfO ₂ /SiO ₂ (MM275) beziehungsweise HfO ₂ +SiO ₂ /SiO ₂ (MM278) auf Suprasil 2 Substraten sowie daraus berechnete Designkurven für LBO Kristall.	130
7.21. Mess- und Designkurven für AR355nm+532nm+1064nm/0° Beschichtungen aus der Materialkombinationen HfO ₂ /SiO ₂ (MM276) beziehungsweise HfO ₂ +SiO ₂ /SiO ₂ (MM279) auf Suprasil 2 Substraten (einseitig) und auf LBO Plättchen (beidseitig).	131

7.22.	10.000-on-1 LIDT bei 355nm und 6ns Pulsdauer für ein unbeschichtetes und zwei beidseitig mit AR355nm+532nm+1064nm/0° Beschichtungen entspiegelte LBO-Plättchen.	131
7.23.	SEM- und DIC-Mikroskopaufnahmen von AR355nm+532nm+1064nm/0° Beschichtungen auf der Austrittsseite von 4x4x10mm LBO Kristallen nach Einsatztests: Reinmaterialkombination HfO ₂ /SiO ₂ (MM283, MM284) im Vergleich zur Mischmaterialkombination HfO ₂ +SiO ₂ /SiO ₂ (MM285, MM286).	132
7.24.	SEM-Untersuchung einer durch den Einsatztest an einer AR355nm+532nm+1064nm/0° Beschichtung aus der Materialkombination HfO ₂ /SiO ₂ hervorgerufenen Aufwölbung.	133
7.25.	Brechwertprofile für drei Dichroite aus den Materialkombinationen Ta ₂ O ₅ /SiO ₂ , HfO ₂ /SiO ₂ und HfO ₂ +SiO ₂ /SiO ₂	134
7.26.	Vergleich von Mess- und Designkurven für drei Dichroite aus den Materialkombinationen Ta ₂ O ₅ /SiO ₂ (MM290), HfO ₂ /SiO ₂ (MM291) und HfO ₂ +SiO ₂ /SiO ₂ (MM292).	135
7.27.	10.000-on-1 LIDT bei 355nm und 6ns Pulsdauer für drei Dichroite aus den Materialkombinationen Ta ₂ O ₅ /SiO ₂ , HfO ₂ /SiO ₂ und HfO ₂ +SiO ₂ /SiO ₂	136
7.28.	Brechwertprofile für zwei Dünnschichtpolarisatoren aus den Materialkombinationen HfO ₂ /SiO ₂ und HfO ₂ +Al ₂ O ₃ /SiO ₂	137
7.29.	Vergleich von Mess- und Designkurven für zwei Dünnschichtpolarisatoren aus den Materialkombinationen HfO ₂ /SiO ₂ (MM295) und HfO ₂ +Al ₂ O ₃ /SiO ₂ (MM296).	138
7.30.	Vergleich der mit zwei verschiedenen ISO-Tests bestimmten LIDT bei 1064nm für zwei Dünnschichtpolarisatoren aus den Materialkombinationen HfO ₂ /SiO ₂ und HfO ₂ +Al ₂ O ₃ /SiO ₂	139
A.1.	Mess- und Designkurven für die Ta ₂ O ₅ +SiO ₂ Mischschichtreihe.	IV
A.2.	Mess- und Designkurven für die HfO ₂ +Al ₂ O ₃ Mischschichtreihe.	VI
A.3.	Mess- und Designkurven für die Schichtspannungsreihe.	VII
A.4.	Mess- und Designkurven für die HfO ₂ +SiO ₂ Mischschichtreihe.	IX
A.5.	Mess- und Designkurven für die Al ₂ O ₃ +SiO ₂ Mischschichtreihe.	XI
A.6.	Mess- und Designkurven für die HfO ₂ +, +Al ₂ O ₃ +, +SiO ₂ Mischschichtreihe.	XII
A.7.	Mess- und Designkurven für die Sc ₂ O ₃ +SiO ₂ Mischschichtreihe.	XIV
A.8.	Mess- und Designkurven für die Al ₂ O ₃ +AlF ₃ Mischschichtreihe.	XVI
B.1.	XPS-Tiefenprofilmessungen für die Schichtspannungsreihe.	XVII
B.2.	XPS-Tiefenprofilmessungen für die HfO ₂ +SiO ₂ Mischschichtreihe.	XIX
B.3.	XPS-Tiefenprofilmessungen für die Al ₂ O ₃ +SiO ₂ Mischschichtreihe.	XXI
B.4.	XPS-Tiefenprofilmessungen für die HfO ₂ +, +Al ₂ O ₃ +, +SiO ₂ Mischschichtreihe.	XXII
B.5.	XPS-Tiefenprofilmessungen für die Sc ₂ O ₃ +SiO ₂ Mischschichtreihe.	XXIV
C.1.	Mess- und Designkurven von Reflektoren für 1064nm.	XXVI
C.2.	Mess- und Designkurven von Reflektoren für 355nm.	XXIX
C.3.	Mess- und Designkurven von Reflektoren für 266nm.	XXX

Tabellenverzeichnis

2.1. Sputteryield und mittlere Energie der gesputterten Atome für verschiedene Materialien berechnet mit den Simulationssoftwarepaket SRIM unter Verwendung der angegebenen Materialdichten für eine Ionenenergie von 1keV bei einem Einfallswinkel von 45°.	6
3.1. Übersicht der verwendeten Sputtertargets.	25
3.2. Übersicht der verwendeten Substrattypen.	29
4.1. Parameterübersicht für die eingesetzten Zerstörschwellenmessaufbauten. . .	44
5.1. Übersicht zu den eingesetzten Ionenquellen.	45

Abkürzungen und Konstanten

Bezeichnung	Beschreibung	Wert/Einheit
BAL	Optics Balzers	-
BBM	Optical Broadband Monitoring System	-
BG	Berliner Glas	-
c	Lichtgeschwindigkeit	299792458 m/s
DIC	Differential Interference Contrast	-
e	Elementarladung	$1,602176620898 \times 10^{-19}$ C
EBD	Electron Beam Deposition	-
ECWR	Electron Cyclotron Wave Resonance	-
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy	-
ε_0	elektrische Feldkonstante	$8,85418782 \times 10^{-12}$ As/Vm
h	Plancksches Wirkungsquantum	$6,62607004 \times 10^{-34}$ Js
HF	Hochfrequenz	Hz
IAD	Ion Assisted Deposition	-
IBS	Ion Beam Sputtering	-
LBO	Lithiumtriborat	-
LIDT	Laser Induced Damage Threshold	-
LO	Laseroptik	-
LZH	Laser Zentrum Hannover e. V.	-
μ_0	magnetische Feldkonstante	$1,25663706 \times 10^{-6}$ N/A ²
MS	Magnetron Sputtering	-
π	Kreiszahl	3,1415926...
QWOT	Quarter-Wave Optical Thickness	-
RISED	Refractive Index Steps Down	-
SEM	Scanning Electron Microscopy	-
TEM	Transmission Electron Microscopy	-
TFP	Thin Film Polarizer	-
UNM	University of New Mexico	-
VULRC	Vilnius University Laser Research Center	-
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy	-
XRD	X-ray Diffraction	-

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name	Mathias Mende
Geburtsdatum	15.02.1981
Geburtsort	Hannover
Familienstand	verheiratet

Ausbildung

1987 - 1991	Grundschule, Steimbke
1991 - 1993	Orientierungsstufe, Erichshagen
1993 - 1999	Albert-Schweitzer-Gymnasium, Nienburg
1999 - 2001	KGS, Neustadt a. Rbge. Abschluss: Abitur
2001 - 2002	Zivildienst, Pflege- und Betreuungszentrum Landsitz Weseraue, Landesbergen
2002 - 2009	Studium der Physik an der Universität Hannover Abschluss: Diplom-Physiker

Beruflicher Werdegang

07/2007 - 11/2007	Praktikum bei der Continental AG, Hannover
03/2009 - 06/2012	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Laser Zentrum Hannover e. V., Abteilung Laserkomponenten
seit 07/2012	Angestellter bei Laseroptik GmbH, Garbsen

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Detlev Ristau danke ich für die Möglichkeit diese Arbeit am Laser Zentrum Hannover e. V. durchführen zu können, sowie für die umfangreiche Betreuung.

Für die Übernahme des Korreferats danke ich Herrn Prof. Dr. Uwe Morgner.

Herrn Dr. Henrik Ehlers danke ich besonders für die zahlreichen Anregungen und die fachliche Diskussion meiner Beschichtungs- und Messergebnisse.

Dem Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) sei für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des InnoNet-Netzwerks „TAILOR: *Maßgeschneiderte Nanokompositschichten für die Optik*“ (FKZ 16IN0667) gedankt. In diesem Zusammenhang wurden ausgewählte Ergebnisse aus Prioritätsgründen bereits vorveröffentlicht. Darüber hinaus bedanke ich mich bei allen Verbundpartnern und insbesondere bei Herrn Dr. Peer Burdack, Herrn Werner Riggers, Herrn Dr. Marc Lappschies, Herrn Stephan Koch, Herrn Dr. Olaf Stenzel und Herrn Stefan Bruns für die hervorragende Zusammenarbeit.

Für die Realisierung verschiedener Zerstörschwellenmessreihen danke ich Dr. Laurent Galais, Dr. Benoit Mangote und Prof. Dr. Mireille Commandré vom Institut Fresnel in Marseille, Prof. Dr. Wolfgang Rudolph und Dr. Luke Emmert von der University of New Mexico, Stefan Schrameyer und Heinrich Mädebach vom Laser Zentrum Hannover e. V. sowie Dr. Andrius Melninkaitis und Dr. Gintare Bataviciute von der Vilnius University.

Herrn Istvan Balasa und Herrn Dr. Lars Jensen danke ich für die zahlreichen Absorptionsmessungen, sowie für eine sehr gute Zusammenarbeit bei unseren gemeinsamen Veröffentlichungen.

Für die Durchführung der verschiedenen XPS-Tiefenprofilmessreihen nach meinen Vorgaben bedanke ich mich bei Herrn Bernd Bock von der Tascon GmbH.

Herrn Dr. Marco Jupé danke ich für die Berechnungen zur laserinduzierten Zerstörschwelle im Femtosekunden Pulsbereich und die damit einhergehenden fachlichen Diskussionen.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitarbeitern der Abteilung Laserkomponenten, insbesondere bei den Kollegen aus der Gruppe Prozessentwicklung, für Ihre Unterstützung in einer freundlichen Arbeitsatmosphäre bedanken.

Meiner Frau Anika und meiner Tochter Pauline danke ich besonders für die Geduld während der Entstehung dieser Arbeit.