

**Zur Absorption gepulster
ArF-Laserstrahlung in hochtransparenten
optischen Materialien**

DISSERTATION

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

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

von Diplom-Physiker Christian Mühlig
geboren am 24. 7. 1970 in Jena

Jena, am 01.08.2005

- | | | |
|---------------|-------------------------|-------------------------------------|
| 1. Gutachter: | Prof. Dr. H. Stafast | Friedrich-Schiller-Universität Jena |
| 2. Gutachter: | Prof. Dr. A. Tünnermann | Friedrich-Schiller-Universität Jena |
| 3. Gutachter: | Prof. Dr. W. Pannhorst | Schott Glas Mainz |

Tag der letzten Rigorosumsprüfung: 28.11.2005

Tag der öffentlichen Verteidigung: 13.12.2005

Lebenslauf

Name: Christian Mühlig

Geboren: 24.07.1970 in Jena

Familienstand: ledig

Nationalität: Deutsch

Schulbildung: 1977-1985 Polytechnische Oberschule in Jena
1985-1989 Spezialschule mathematisch-technisch-naturwissenschaftlicher Richtung „Carl Zeiss“ in Jena
Abitur im Juni 1989

Hochschulbildung: 1990-1997 Physik-Studium an der Friedrich-Schiller-Universität in Jena
28.11.1997 Physik-Diplom
1994-1995 Master-Studium „The Physics of Lasercommunications“ an der University of Essex in Colchester, England
26.03.1998 Master-Degree (MSc)
2004-2005 Doktorand an der Physikalisch-Astronomischen Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Arbeitstätigkeit: 1997-2005 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Bereich Lasertechnik am Institut für Physikalische Hochtechnologie in Jena

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unzulässiger Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Art und Weise unentgeltlich geholfen:

1. Prof. Dr. H. Stafast

Diskussion der inhaltlichen Schwerpunkte sowie der Interpretationsmodelle

2. Prof. Dr. W. Triebel

Diskussion der Interpretationsmodelle

3. Dr. M. Letz

Diskussion des Interpretationsmodells für CaF_2

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Die geltende Prüfungsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

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

Jena, den 01.08.2005

Christian Mühlig

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Bereich Lasertechnik des Instituts für Physikalische Hochtechnologie e.V. in Jena (IPHT) angefertigt. Dem Schott-Jenaer-Glas-Fonds und dem IPHT Jena danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Der Firma Schott Lithotec AG Jena danke ich für die Bereitstellung der synthetischen Quarzglas- und CaF_2 -Proben sowie der Möglichkeit, einzelne Experimente am inzwischen in der Firma beheimateten experimentellen Aufbau durchzuführen.

Herrn Prof. H. Stafast danke ich ganz herzlich für die Ermöglichung dieser Promotionsarbeit, die gute Betreuung und Unterstützung, die zahlreichen inhaltlichen Diskussionen sowie sein Engagement bei der Bewerbung für ein Stipendium aus dem Schott-Jenaer-Glas-Fond.

Bei Herrn Prof. W. Triebel bedanke ich mich für die langjährige, sehr angenehme Zusammenarbeit auf diesem interessanten Forschungsgebiet, die unzähligen Diskussionen, Ideen und Hinweise.

Ein ganz besonderer Dank gilt an dieser Stelle meinem Kollegen Herrn S. Kufert, mit dem ich seit 1998 auf dem Gebiet der Charakterisierung optischer Materialien zusammenarbeite. Seine vielfältigen Erfahrungen als „alter Zeissianer“ waren speziell bei den experimentellen Aufbauten an so mancher Stelle sehr hilfreich. Sein größter Verdienst war die ingenieurtechnische Realisierung der LID-Methode, so dass er als „Vater“ der kompakten LID-Apparaturen bezeichnet werden kann.

Bedanken möchte ich mich auch bei den vielen Mitarbeitern der Schott Lithotec AG, die mich bei vielen Fragestellungen zu den untersuchten Proben unterstützt haben.

Den Herren Prof. Dr. W. Pannhorst und Dr. A. Engel von der Schott AG Forschung und Technologieentwicklung danke ich für die sehr gute Betreuung und Zusammenarbeit im Rahmen des Stipendiums des Schott-Jenaer-Glas-Fonds.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Dr. M. Letz von der Schott AG Forschung und Technologieentwicklung für die zahlreichen Diskussionen zum CaF_2 -Absorptionsmodell bedanken.

Mein Dank gilt allen Mitarbeitern des Bereichs Lasertechnik für die angenehme Arbeitsatmosphäre. Hervorheben möchte ich Fr. A. Schumann und Herrn. D. Müller, die gemeinsam alle Rechnerprobleme meisterten. Frau Dr. G. Töpfer und Herrn S. Bublitz sei Dank für die Unterstützung bei Messungen und Herrn F. Kühnlenz für die Hilfe bei der Reaktivierung meiner LATEX-Kenntnisse. Bei Herrn Dr. W. Paa bedanke ich mich für die kritische Durchsicht meiner Arbeit. Natürlich sei allen Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt gedankt für die präzise und schnelle Erledigung aller Aufgaben.

Meiner Freundin Sabine und meinen Eltern danke ich dafür, dass sie mich in meinen Entschlüssen stets unterstützt und bestärkt haben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Ausgewählte Licht-Material-Wechselwirkungen	3
2.1.1	Absorption	3
2.1.2	Streuung	6
2.1.3	<i>Fresnel</i> -Reflexion	8
2.1.4	Thermischer Linseneffekt	8
2.2	Materialauswahl	9
2.2.1	Synthetisches Quarzglas	11
2.2.2	Kalziumfluorid	14
3	Experimentelles	16
3.1	Probenauswahl und -präparation	16
3.2	Laserstrahlquellen	17
3.3	Pulsenergie-Transmissionsmessung	18
3.3.1	Experimenteller Aufbau	18
3.3.2	Messdatenerfassung	20
3.3.3	Messdatenauswertung	20
3.4	Laserinduzierte Teststrahlableitung (LID)	22
3.4.1	Experimenteller Aufbau	22
3.4.2	Messdatenerfassung	25
3.4.3	Messdatenauswertung	26
3.4.4	Kalibrierung der LID-Apparaturen	26
3.5	Bestimmung der Pulsdauer τ_{IS}	30

4	Darstellung der Ergebnisse	31
4.1	Kalziumfluorid - Absorption und Transmission von Laserpulsen	31
4.1.1	Entwicklung bis zur Einstellung stationärer Transmission	31
4.1.2	Abhängigkeit von Laserstrahlparametern	33
4.2	Synthetisches Quarzglas - Absorption und Transmission von Laserpulsen .	36
4.2.1	Entwicklung bei erstmaliger Bestrahlung bis zur stationären Ab- sorption	36
4.2.2	Abhängigkeit von Laserstrahlparametern	38
4.3	Synthetisches Quarzglas und CaF_2 : Absorption in Abhängigkeit von der Probendicke	39
4.4	Kombinierte Transmissions-, Absorptions- und Streulichtmessungen an CaF_2	40
5	Diskussion der Ergebnisse	43
5.1	Modifiziertes <i>Lambert–Beersches</i> Gesetz	43
5.2	Volumenabsorptionsmessung mit laserinduzierter Teststrahlableitung - LID	44
5.2.1	Wärmebilanz	44
5.2.2	Temperaturgradienten und Teststrahlableitung	46
5.2.3	Trennung von Volumen- und Oberflächeneffekten	51
5.2.4	Wärmeeintrag und absorbierte Energie	53
5.2.5	Genauigkeit und Grenzen der Absorptionsmessung	55
5.2.6	Vergleich mit der Kalorimetrie	56
5.3	Absorption in CaF_2	56
5.3.1	Fluenzabhängigkeit	56
5.3.2	Pulsdauerabhängigkeit	57
5.3.3	Repetitionsratenabhängigkeit	58
5.3.4	Abhängigkeit von Verunreinigungen und Defekten	59
5.3.5	Modell zur ArF-laserinduzierten Bildung und Ausheilung von Na- stabilisierten M-Zentren	65
5.4	Absorption in synthetischem Quarzglas	69
5.4.1	Modell zur Entwicklung bei erstmaliger Bestrahlung	69
5.4.2	Modell zur Fluenz- und Repetitionsratenabhängigkeit	76

6 Zusammenfassung und Ausblick	81
Anhang	87
A Na-stabilisierte M-Zentren in CaF₂	87
B E'-Zentren in synthetischem Quarzglas	91
Literaturverzeichnis	93

Kapitel 1

Einleitung

Seit etwa 40 Jahren verdoppelt sich alle ein bis zwei Jahre die Anzahl der elektronischen Bauelemente, z.B. Transistoren, auf einem Computerchip („Moore'sches Gesetz“). Bei konstanter Chipfläche erhöht sich die Transistorenzahl durch deren stetig kleiner werdenden Strukturen. Die Strukturgröße R in der optischen Lithografie verringert sich nach der Abbeschen Bedingung $R = k_1 \cdot \lambda/NA$ mit abnehmendem Auflösungsfaktor k_1 (z.B. phasenschiebende Fotomasken), zunehmender numerischer Apertur NA (z.B. Immersionslithografie) und abnehmender Wellenlänge λ (z.B. UV-Laser statt Quecksilberlampe). Die Verringerung der Wellenlänge λ bietet bisher den einfachsten Weg zur Strukturverkleinerung. In der optischen Lithografie erfolgte deshalb zu Beginn der 1990er Jahre der Übergang von den Quecksilber-Hochdrucklampen mit den Wellenlängen $\lambda = 436$ nm (G-Linie) und $\lambda = 365$ nm (I-Linie) zu den sogenannten UV/DUV-Excimerlasern* mit den Wellenlängen 248 nm (KrF-Laser) und 193 nm (ArF-Laser) [1, 2].

Die Einführung der Laserlithografie stellt eine große Herausforderung dar. Sie betrifft die optischen Materialien und deren Charakterisierung. Aufgrund der Wellenlängenreduzierung nimmt die Lichtabschwächung in optischen Materialien durch Streuung im Volumen ($\sim \lambda^{-4}$ für Rayleigh-Streuung) und an den Oberflächen ($\sim \lambda^{-2}$) sowie durch Volumen- und Oberflächenabsorption stark zu. Auf der Materialseite erfüllen die bislang verwendeten optischen Gläser nicht mehr die Transmissionsanforderungen und werden durch synthetisches Quarzglas und CaF_2 ersetzt. Die Charakterisierung der einzelnen Lichtabschwächungsprozesse wird schwieriger, da alle Prozesse quantitativ die gleiche Größenordnung erreichen können. Ihre Differenzierung ist jedoch von großem Interesse, da sich die Einzelprozesse unterschiedlich auf die Funktion der optischen Bauelemente auswirken. Deshalb wird seit einigen Jahren verstärkt an sensitiven und standardisierten Verfahren

Die Bezeichnung Excimerlaser ist nicht exakt (excimer=excited dimer, z.B. Xe_2^), da es sich um Exiplex-Laser (exiplex=excited complex, z.B. ArF^*) handelt.

zur Messung sehr kleiner Absorption und Streuung im DUV-Wellenlängenbereich gearbeitet [3, 4]. Aufgrund unzureichender Empfindlichkeit bei geringen Laserfluenzen kleiner 10 mJ/cm^2 finden aber die direkten Absorptionsmessverfahren noch keine breite Anwendung zur Charakterisierung optischer Materialien bei DUV-Wellenlängen.

Die gepulste Laserstrahlung zeigt eine grundlegend neuen Eigenschaft der optischen Materialien auf. Innerhalb der angestrebten Lebensdauer von etwa 10^{11} Laserpulsen kommt es durch die hohen Laserpulsintensitäten sowohl in synthetischem Quarzglas ($\lambda = 193$ und 248 nm) als auch in CaF_2 ($\lambda = 193 \text{ nm}$) über nichtlineare Absorption zur Defektbildung und damit zur Absorptionszunahme („Laserlichtalterung“). In synthetischem Quarzglas sind zusätzlich Brechzahländerungen aufgrund lichtinduzierter Strukturänderungen messbar („compaction“, „rarefaction“). Zur Charakterisierung der nichtlinearen Absorption und ihrer Auswirkungen auf die optischen Materialeigenschaften ist die klassische Spektrometermessung nicht mehr aussagekräftig und muss durch laserbasierte Verfahren abgelöst werden. Beispiele dafür sind die Laserbestrahlung mit mindestens 10^9 Laserpulsen für eine Prognose der Stabilität von Absorption und Brechzahl [5–7] und die Charakterisierung der 193 nm -Startabsorption von CaF_2 durch fluenzabhängige Transmissionsmessungen mit einigen 10^4 Laserpulsen [8, 9]. Eine Messvorschrift zur aussagekräftigen Charakterisierung der Startabsorption in synthetischem Quarzglas unter ArF-Laserbestrahlung existiert trotz zahlreicher Versuche noch nicht [10].

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Interpretation der Absorption von gepulster ArF-Laserstrahlung in synthetischem Quarzglas und CaF_2 vor Beginn der „Laserlichtalterung“ als Funktion von Pulszahl, Fluenz, Repetitionsrate und Pulsdauer. Dafür werden im Rahmen der Arbeit experimentelle Aufbauten zur präzisen Transmissions- und Absorptionsmessung realisiert und evaluiert. Mit der laserinduzierten Teststrahlableitung (LID - **l**aser **i**nduced **d**eflection) wird dabei ein Verfahren zur direkten Absorptionsmessung vorgestellt. Danach werden die Messbedingungen für synthetisches Quarzglas und CaF_2 festgelegt, unter denen anschließend die Absorption in beiden Materialien in Abhängigkeit von ausgewählten Bestrahlungsparametern erfolgt. Aus den Ergebnissen werden zusammen mit Literaturbefunden kritische Defekte identifiziert. Deren Einfluss auf das Absorptionsverhalten wird durch Modelle der laserinduzierten Defektbildung und -ausheilung beschrieben und diskutiert. Aus den durch Vergleich mit den Messergebnissen gewonnenen Modellparametern werden Materialkenngrößen bestimmt und anhand vorliegender Literaturdaten diskutiert.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Ausgewählte Licht-Material-Wechselwirkungen

Die Abschwächung von Licht beim Durchgang durch einen transparenten Festkörper ist schematisch in Abbildung 2.1 dargestellt. Beim Eintritt in den Festkörper erfolgen

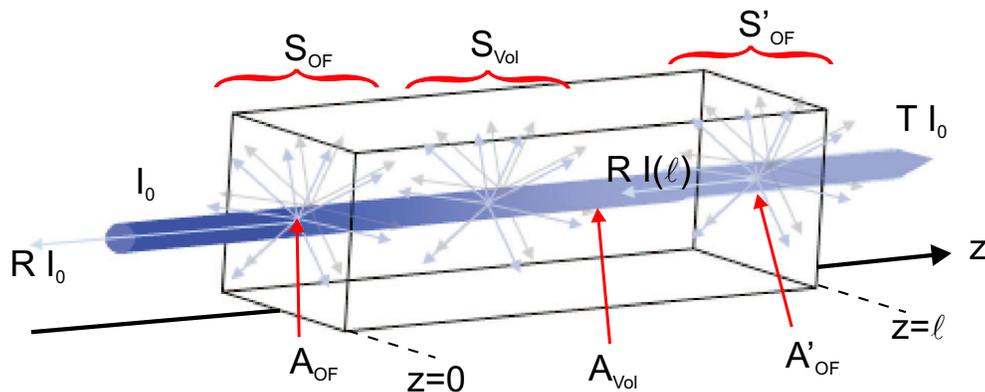


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Lichtabschwächung beim Durchgang durch einen transparenten Festkörper der Länge l bedingt durch Fresnel-Reflexion $R \cdot I_0$ und $R \cdot I(l)$, Oberflächenabsorption A_{OF} und A'_{OF} , Oberflächenstreuung S_{OF} und S'_{OF} , Volumenabsorption A_{Vol} und Volumenstreuung S_{Vol} .

Fresnel-Reflexion $R \cdot I_0$, Oberflächenabsorption A_{OF} und Oberflächenstreuung S_{OF} . Beim Durchgang durch den Festkörper folgen Absorption und Streuung im Volumen, A_{Vol} bzw. S_{Vol} und beim Austritt nochmals Fresnel-Reflexion $R \cdot I(l)$ sowie Oberflächenstreuung S'_{OF} und -absorption A'_{OF} . Die austretende Lichtintensität ist $I_T = T \cdot I_0$.

2.1.1 Absorption

Die intrinsische Absorption in nichtmetallischen Festkörpern kann man vereinfacht unterteilen in: eine starke Absorption im infraroten Wellenlängenbereich (Phononenanregung), eine sehr geringe Absorption bei mittleren Wellenlängen (Transparenzbereich) und eine

starke Absorption im UV/VIS-Bereich durch elektronische Übergänge vom Valenz- ins Leitungsband.

Bändermodell

In der Eielektronennäherung gilt für Kristalle die *Schrödinger*-Gleichung

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right)\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (2.1)$$

Aufgrund der Periodizität des Eielektronenpotentials $V(\mathbf{r})$, das von den Gitterionen (Atomkerne+Rumpfelektronen) gebildet wird, lassen sich die Eigenfunktionen in Form von gitterperiodischen *Bloch*-Funktionen $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})$ mit dem Ausbreitungsvektor \mathbf{k} schreiben. Einsetzen von $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ in Gl. 2.1 führt zu den Energieeigenwerten $E_n(\mathbf{k})$, wobei der Index n die einzelnen Energiebänder unterscheidet und \mathbf{k} die Zustände in einem Band abzählt. Abbildung 2.2 zeigt eine mittels SCF-Methode (self consistent field) berechnete Bandstruktur von CaF_2 .

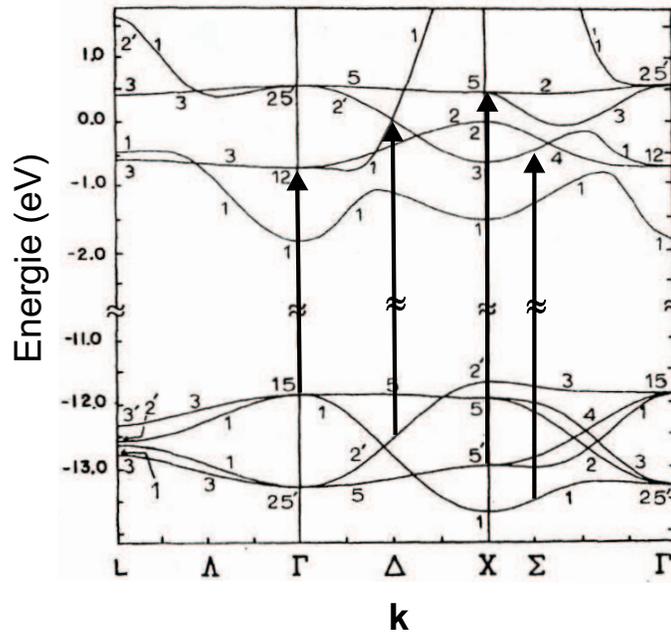


Abbildung 2.2: Berechnete Bandstruktur von CaF_2 entlang den Symmetrieachsen in der Brillouin-Zone [11] sowie ausgewählte erlaubte Dipolübergänge [12]

Die für Halbleiter und Isolatoren typische Bandlücke ist die Ursache des Transparenzbereichs, da die Absorption erst oberhalb der Bandlückenenergie E_0 einsetzt (intrinsische Absorptionskante). Energiezustände in der Bandlücke gehören zu Lösungen von Gl. 2.1 mit komplexem \mathbf{k} , für die die zugehörigen Wellenfunktionen die *Bloch*-Bedingung nicht erfüllen. Ist der periodische Gitteraufbau gestört, so ist es auch die Bandstruktur. Die

Störung kann dabei sowohl gittereigen (fehlgeordnete Gitteratome) als auch gitterfremd (Fremdatome) sein und resultiert in zusätzlichen Energieniveaus innerhalb der Bänder oder in der Bandlücke, die jedoch am Ort der Störung lokalisiert sind.

Für amorphe Festkörper ist aufgrund der fehlenden Fernordnung die oben beschriebene Bandstrukturberechnung nicht möglich. Theoretische Berechnungen der Energiezustände von amorphem SiO_2 mit einer Vielzahl von Modellansätzen zeigen jedoch, dass seine elektronische Struktur derjenigen des kristallinen SiO_2 sehr ähnlich ist [13–15].

Elektron-Photon-Wechselwirkung

Die Wechselwirkung eines elektromagnetischen Strahlungsfeldes mit Materie wird durch die *Maxwell*-Gleichung $\mathbf{D} = \varepsilon \varepsilon_0 \mathbf{E}$ beschrieben. Dabei sind \mathbf{D} die dielektrische Verschiebung, \mathbf{E} das elektrische Feld, ε_0 die Dielektrizitätskonstante im Vakuum und $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ die komplexe dielektrische Funktion. Letztere bestimmt die optischen Eigenschaften des Festkörpers, wobei Real- und Imaginärteil durch die *Kramers-Kronig*-Relationen miteinander verknüpft sind. Über die Beziehungen

$$\varepsilon_1(\lambda) = n^2(\lambda) - k^2(\lambda) \quad \text{und} \quad \varepsilon_2 = 2n(\lambda) \cdot k(\lambda) \quad (2.2)$$

hängen ε_1 und ε_2 mit den physikalisch messbaren Größen Dispersion $n(\lambda)$ und Absorption $k(\lambda)$ zusammen. Der über das *Lambert – Beersche* Gesetz definierte Absorptionskoeffizient α ist mit k durch $\alpha = 4\pi k/\lambda$ verknüpft. Aus den mathematischen Beschreibungen des Absorptionsprozesses durch Störungsrechnungen erster Ordnung (Ein-Photon-Absorption) und zweiter Ordnung (Zwei-Photonen-Absorption) resultieren die quantenmechanischen Wahrscheinlichkeiten $W_{1/2}$ des Ein- bzw. Zwei-Photonen-Übergangs, die mit den Absorptionskoeffizienten $\alpha_{1/2}$ verbunden sind. Allgemein gilt $\alpha_n = 2W_n n \hbar \omega / I^n$ mit dem n -Photonen-Absorptionskoeffizienten α_n , den n -Photonen-Übergangswahrscheinlichkeiten W_n , der Lichtintensität I und der Lichtfrequenz ω [16].

Für die Bestimmung elektronischer Übergänge zwischen Energiebändern werden im einfachsten Fall Dipolauswahlregeln herangezogen. Eine Zusammenstellung erlaubter und nichterlaubter Dipolübergängen in Kristallen mit einem fcc-Gitter findet sich in [12]. Für elektrische Dipolübergänge gilt $\Delta \mathbf{k} = 0$ (Impulserhaltung), d.h. sie sind im Bändermodell als senkrechte Linien einzuzeichnen (Abb. 2.2).

Die Absorption elektromagnetischer Strahlung führt in Halbleitern und Isolatoren zur Bil-

dung von Elektron-Loch-Paaren bzw. Exzitonen. Zwischen dem in das Leitungsband angeregten Elektron und dem Loch im Valenzband kommt es zur Coulomb-Wechselwirkung. Als Folge liegt der Grundzustand eines solchen Elektron-Loch-Paares bzw. Exzitons energetisch für das Elektron um die Bindungsenergie E_{ex} niedriger als das niedrigste Leitungsbandniveau. Die Photonenenergie, die man, ausgehend vom gefüllten Valenzband, aufwenden muss, um ein Exziton zu erzeugen, ist somit geringer als die Bandlückenenergie E_O . In Abhängigkeit von ihrer räumlichen Ausdehnung unterscheidet man in *Frenkel*- oder stark gebundene Exzitonen (geringer Elektron-Loch-Abstand) und *Wannier*- oder schwach gebundene Exzitonen (großer Elektron-Loch-Abstand). Nach der Exziton-Erzeugung erfolgt entweder ein schneller Zerfall durch Elektron-Loch-Rekombination, eine Bildung von „self trapped“-Exzitonen (STE) durch Wechselwirkung mit dem Kristallgitter oder eine Anlagerung an Störstellen.

Im vorherigen Abschnitt wurde bereits erwähnt, dass dem amorphen Festkörper zwar die Fernordnung fehlt, die elektronische Struktur z.B. des Quarzglas jedoch derjenigen des kristallinen SiO_2 sehr ähnlich ist. Dies wird durch experimentelle Resultate belegt [17–20]. Die Ergebnisse bestätigen die allgemeine Regel, dass die fehlende Fernordnung im amorphen Festkörper die Übergänge bei hohen Photonenenergien nur wenig beeinflusst [21]. Die Strukturunterschiede zum kristallinen Festkörper äußern sich in zwei Effekten: eine geringere Steilheit der Absorptionskante (Absorptionsflanke) aufgrund lokalisierter Zustände in der Bandlücke und eine niedrigere Bandlückenenergie E_O . Stärker als die strukturelle Unordnung bestimmen herstellungsbedingte Defekte bzw. Hydroxylgruppen im amorphen SiO_2 die Lage und Struktur der Absorptionsflanke (Abb. 2.3).

2.1.2 Streuung

Die Streuung von Licht beim Durchgang durch transparente Materialien setzt sich aus Beiträgen von den Oberflächen und aus dem Volumen zusammen. Die Streuung an den Oberflächen resultiert hauptsächlich aus deren Rauigkeit σ . Für senkrechten Lichteinfall auf eine unbeschichtete, glatte Oberfläche betragen die Anteile des rückwärts gestreuten Lichts TS_R nach [23] und des vorwärts gestreuten Lichts TS_T nach [24]

$$TS_R = R \cdot \left(\frac{4\pi\sigma}{\lambda} \right)^2 \quad \text{und} \quad (2.3)$$

$$TS_T = T \cdot \left[2\pi \frac{\sigma}{\lambda} (n-1) \right]^2. \quad (2.4)$$

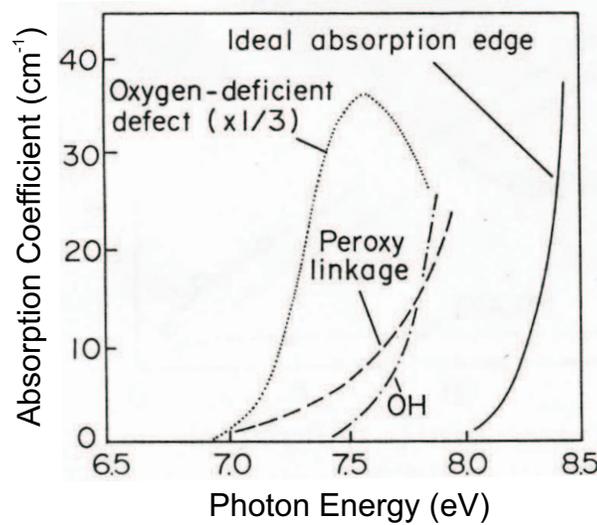


Abbildung 2.3: Änderung der Absorptionsflanke im amorphen SiO_2 durch herstellungsbedingte Defekte bzw. Hydroxylgruppen [22]

Dabei sind R und T das Reflexions- bzw. Transmissionsvermögen der Oberfläche, n der Brechungsindex und λ die Lichtwellenlänge. Die Gleichungen 2.3 und 2.4 beschreiben die quadratische Zunahme von TS_R und TS_T mit abnehmender Wellenlänge bei gegebener Oberflächenrauigkeit σ . Für CaF_2 und Quarzglas streut eine sehr gut polierte Oberfläche mit $\sigma = 0,5 \text{ nm}$ bei $\lambda = 193 \text{ nm}$ einen Anteil des einfallenden Lichts von $1 \cdot 10^{-4}$ bzw. $1,3 \cdot 10^{-4}$.

Die Volumenstreuung in transparenten Materialien resultiert aus Brechzahl-Fluktuationen. Zu den elastischen Streuprozessen gehören die *Rayleigh*-, die *Rayleigh-Gans*- und die *Mie*-Streuung abhängig von der Größe der Streuzentren D_S [25], wobei

1. die *Rayleigh*-Streuung mit einer λ^{-4} -Abhängigkeit für $D_S \ll \lambda$,
2. die *Rayleigh-Gans*-Streuung mit einer λ^{-2} -Abhängigkeit für $D_S \approx \lambda$ und
3. die *Mie*-Streuung mit einer λ^0 Abhängigkeit für $D_S \gg \lambda$ wirksam sind.

Den niedrigstmöglichen Wert für die Volumenstreuung in einem Festkörper erhält man für Dichteänderungen $\Delta\rho$, deren Ausdehnung D_S klein gegen die Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes ist. In kristallinen Festkörpern liegt bzgl. der Struktur ein thermodynamisches Gleichgewicht vor und für die minimale *Rayleigh*-Streuung $S_{\text{Rayleigh}}^{\text{min}}$ gilt [26]

$$S_{\text{Rayleigh}}^{\text{min}} = \frac{8\pi^3}{3} \cdot \frac{1}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{1}{3} n^4 (p_{11} + 2p_{12}) \right)^2 \cdot kT\beta. \quad (2.5)$$

Dabei sind p_{11} und p_{12} die photoelastischen Konstanten, k die *Boltzmann*-Konstante, T die Temperatur und β die isotherme Kompressibilität. In amorphen Festkörpern wie

Quarzglas befindet sich die Festkörperstruktur nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. In Gleichung 2.5 müssen dann die bei der Glasübergangstemperatur T_g gültigen Parameter eingesetzt werden [26].

Zu den inelastischen Streuprozessen gehören die *Raman*-, die *Brillouin*- und die *Compton*-Streuung. Letztere ist erst im Bereich der Röntgenstrahlung relevant. Bei der *Brillouin*- und *Raman*-Streuung sind für die in dieser Arbeit eingesetzten Probenlängen und Laserintensitäten nur die spontanen Streuanteile zu betrachten. Die spontane *Brillouin*-Streuung ist nur für Streuwerte in der selben Größenordnung wie $S_{Rayleigh}^{min}$ (Gl. 2.5) bedeutsam. Die Effizienz des *Raman*-Streuprozesses hängt stark von der Polarisierbarkeit und damit von der Festkörperstruktur sowie der Polarisation des Anregungslichtes ab. Für synthetisches SiO_2 und die KrF-Laserwellenlänge $\lambda = 248$ nm ist die *Raman*-Streuung ca. 3 Größenordnungen schwächer als die *Rayleigh*-Streuung [27]. Da beide Streuprozesse dieselbe Wellenlängenabhängigkeit besitzen, bleibt der Unterschied auch für $\lambda = 193$ nm bestehen. Die *Raman*-Streuung ist somit in den meisten Fällen für die Lichtabschwächung im Festkörper vernachlässigbar.

2.1.3 *Fresnel*-Reflexion

Für den senkrechten Lichteinfall auf optische Materialien in Luft ist der an der Grenzfläche reflektierte Anteil R des auftreffenden Lichts durch die *Fresnel*-Formel

$$R = \left(\frac{n - 1}{n + 1} \right)^2 \quad (2.6)$$

gegeben [28]. Die somit maximal mögliche Transmission T_{max} einer Probe berechnet sich unter Berücksichtigung von Mehrfach-Reflexionen an beiden Grenzflächen zu

$$T_{max} = \frac{(1 - R)^2}{1 - R^2} = \frac{2n}{n^2 + 1}. \quad (2.7)$$

2.1.4 Thermischer Linseneffekt

Durch lokal begrenzte Absorption in einer Probe wird ein Temperatur- und damit verbunden ein Brechzahlprofil induziert (thermische Linse) [29]. Dieses bewirkt bei geeigneter Führung eines Teststrahls durch die Probe dessen Ablenkung [30]. Das Wirkprinzip lässt sich im Wellenbild gut veranschaulichen (Abb. 2.4). Trifft ein Lichtbündel der Breite dR auf ein Gebiet mit örtlichen Brechzahlinhomogenitäten, so hat die Wellenfront ortsabhängige Ausbreitungsgeschwindigkeiten $c/n(R)$. Daraus ergeben sich in der

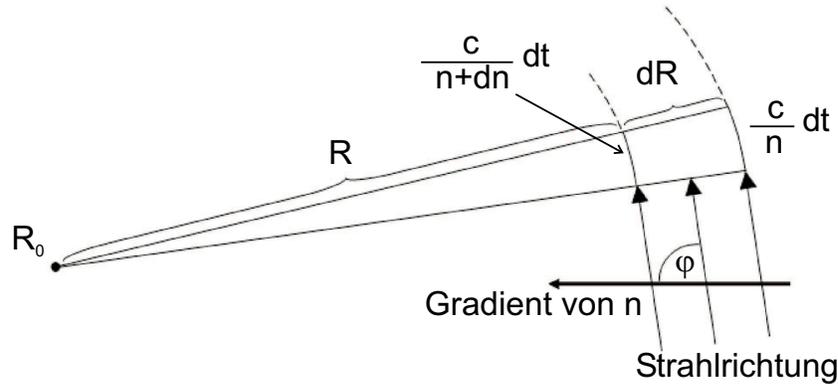


Abbildung 2.4: Krümmung eines Lichtbündels der Breite dR in einem Brechzahlgradienten dn/dR (nach [31])

Zeit dt Wegdifferenzen innerhalb der Wellenfront, angedeutet in Abb. 2.4 durch die Wege $[c/(n+dn)] \cdot dt$ und $(c/n) \cdot dt$ für die Positionen R und $R+dR$. In Strahlrichtung dreht sich dadurch die Wellenfront um den im Abstand R befindlichen Punkt R_0 . Aus Abbildung 2.4 folgt

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{n} \cdot \frac{dn}{dR} \cdot \sin \varphi \quad (2.8)$$

als Krümmungsmaß der Lichtstrahlen, die an jeder Stelle senkrecht auf der Wellenfront stehen. Die Krümmung ist am größten für eine Strahlausbreitung senkrecht zum Brechzahlgradienten. Für Winkel $\varphi < 90^\circ$ zwischen Strahlrichtung und Brechzahlgradient verringert sich die Krümmung um den Faktor $\sin \varphi$.

2.2 Materialauswahl

Für eine geringe Absorption der ArF-Laserstrahlung in optischen Materialien gelten folgende Anforderungen:

1. Ein optischer Bandabstand $E_O > h\nu = 6,4 \text{ eV}$ für eine vernachlässigbare intrinsische Ein-Photon-Absorption,
2. $E_O > 2h\nu = 12,8 \text{ eV}$ zur Vermeidung von Zwei-Photonen-Absorption und
3. Hohe Defektfreiheit zur Vermeidung von Energieniveaus innerhalb der optischen Bandlücke.

Es existieren eine Reihe von Materialien mit $E_O > 6,4 \text{ eV}$ (Tab. 2.1), die mit Ausnahme von Quarzglas kristallin sind. Die Vermeidung von Zwei-Photonen-Absorption ist nur für in LiF mit $E_O > 12,8 \text{ eV}$ möglich.

Für den größten Teil der optischen Anwendungen, z.B. die Laserlithografie, sind optisch isotrope Materialien erforderlich und MgF_2 , Al_2O_3 und $c\text{-SiO}_2$ spielen bei der Materialaus-

Tabelle 2.1: Optischer Bandabstand, optische Anisotropie und Brechzahl optischer Materialien für den Einsatz bei DUV- und VUV-Laserwellenlängen

Material	optischer Bandabstand [eV] ^a	optische Anisotropie	Brechzahl bei 193 nm, wenn nicht anders vermerkt ^a
Lithiumfluorid LiF	13,6/14,2	nein	1,442
Magnesiumfluorid MgF ₂	10,8/11,8	ja	n _o =1,4277 n _e =1,4413
Kalziumfluorid CaF₂	10,0/11/12,1/11,5	nein	1,5015
Strontiumfluorid SrF ₂	9,4/11,2/10,9	nein	1,5106
Bariumfluorid BaF ₂	9,1/10,5/10,7	nein	1,5669
Natriumfluorid NaF	10,5	nein	1,3805 (199 nm)
Saphir Al ₂ O ₃	9,9/8,3	ja	n _o =1,9288 n _e =1,9174
kristalliner Quarz c-SiO ₂	8,4/9	ja	n _o =1,65087, n _e =1,66394 (198nm)
Quarzglas a-SiO₂ (Typ III)	7,3	nein	1,5608

^aZahlenwerte aus verschiedenen Literatur- und Herstellerangaben, z.B. [32–34]

wahl keine Rolle. Trotz des geringsten optischen Bandabstands wird Quarzglas aus technologischen Gründen (schnelle, preiswerte Herstellung großer Volumina und sehr gute Polierbarkeit) sowie aufgrund seiner hohen Brechzahl (→ geringe Linsen-Krümmungsradien) am häufigsten als optisches Material im DUV-Wellenlängenbereich eingesetzt. Zur Realisierung kleinster Strukturen in der Laserlithografie ist jedoch ein zweites optisches Material zur Linsenfehlerkorrektur notwendig. Aufgrund großer Brechzahlunterschiede zum a-SiO₂ wären LiF und NaF am geeignetsten. LiF ist jedoch stark hygroskopisch und, wie auch NaF, noch nicht in ausreichenden Volumina und hoher Qualität herstellbar. Von den verbleibenden Materialien besitzt CaF₂ die niedrigste Brechzahl und ist in großen Volumina und sehr hoher Qualität verfügbar. Deshalb wird es neben Quarzglas am häufigsten für Anwendungen bei DUV-Wellenlängen eingesetzt. Nachfolgend werden neben allgemeinen Eigenschaften vor allem die optische Absorption im UV/DUV-Wellenlängenbereich sowie wichtige intrinsische und extrinsische Defekte der beiden in dieser Arbeit untersuchten Materialien - synthetisches Quarzglas und CaF₂ - zusammengefasst.

2.2.1 Synthetisches Quarzglas

Allgemeines

Synthetisches Quarzglas ist ein amorpher Festkörper der chemischen Zusammensetzung SiO_xH_y in einem bzgl. der Festkörperstruktur thermodynamisch metastabilen Zustand. Im Gegensatz zur regelmäßigen Struktur des kristallinen Quarzes besteht das Quarzglas-Netzwerk aus Si-O-Bindungen mit statistisch verteilten Bindungsabständen und -winkeln. Dadurch ist die im Kristall vorhandene Fernordnung auf atomarer Ebene aufgehoben. Nach ihren Herstellungsmethoden unterscheidet man bis zu 7 verschiedene Quarzglas-Typen. Eine Übersicht der wichtigsten Typen mit ihren charakteristischen Eigenschaften zeigt Tab. 2.2.

Tabelle 2.2: Charakteristische Quarzglas-Typen, deren Herstellung sowie spezielle Eigenschaften nach [37]

Typ ^a	Herstellung	OH-Gehalt (ppm)	Cl-Gehalt (ppm)	Eigenschaften
I	Elektrisches Schmelzen von kristallinem Quarz	≤ 5	keine Angaben (k.A.)	hohe NIR-Transmission, Absorptionsbande bei 247 nm
II	Schmelzen von kristallinem Quarz in H_2/O_2 -Flamme	150-300	k.A.	hohe UV-Transmission
III	Hydrolyse von $SiCl_4$ (oder anderer Silane) in H_2/O_2 -Flamme	800-1200	< 50	sehr hohe UV-Transmission, Absorptionsbanden bei 1,4, 2,2 und 2,7 μm
IIIa	wie III, jedoch in 2 Technologieschritten	200	< 50	sehr hohe UV-Transmission, höhere IR-Transmission als Typ III
IIIb	wie IIIa, jedoch mit Cl-Trocknung	$< 0,1$	1000	sehr hohe Transmission vom UV-IR
IV	Oxidation von $SiCl_4$ in wasserdampf-freier Plasmaflamme	< 5	< 50	reinster bisher hergestellter Typ
V	Elektrisches Schmelzen von kristallinem Quarz in H_2 -Atmosphäre	100	k.A.	OH-Absorption bei 2,7 μm , starke Absorption bei 247 nm

^aDie auch für die Typen III und IV übliche Bezeichnung Quarzglas ist nicht exakt, genauer: synthetisches Kieselglas

Der für den DUV-Wellenlängenbereich bevorzugte und in dieser Arbeit untersuchte Typ III zeichnet sich durch besonders niedrige Konzentrationen an Verunreinigungen (z.B.

Al, Na, Fe, Cu ...) aus [35]. Je nach Herstellungsmethode erfolgt eine teilweise Absättigung offener Valenzen unter Bildung von Bindungsstrukturen $\equiv\text{Si-H}$ und $\equiv\text{Si-OH}$. Daraus resultieren typische OH-Gehalte von 800 - 1200 ppm und eine H_2 -Einlagerung in Zwischenräumen des SiO_2 -Netzwerkes bis zu Konzentrationen von einigen 10^{18} cm^{-3} .

Hochreines synthetisches Quarzglas vom Typ III zeigt eine sehr hohe Transmission im gesamten UV-Wellenlängenbereich. Sein hoher OH-Gehalt führt im VUV-Wellenlängenbereich zu einer starken Absorption für Photonenergien $> 7,5 \text{ eV}$ (Abb. 2.3) [38]. Aus VUV-Spektrometer-Messungen des Absorptionskoeffizienten $\alpha(h\nu)$ von SiO_2 (Typ III) können mit Hilfe der *Urbach*-Regel Absorptionskoeffizienten $\alpha(6,4 \text{ eV})$ in der Größenordnung von wenigen 10^{-4} cm^{-1} berechnet werden [20]. Diese sind eine Größenordnung geringer als typische Messwerte bei 6,4 eV für sehr hochwertiges Quarzglas. Daraus folgt, dass die Absorption in synthetischem Quarzglas bei der ArF-Laserwellenlänge maßgeblich durch lokale Defekte bestimmt wird [20].

Defekte

Durch intensive Untersuchungen in den letzten 20 Jahren sind die Defekte im Quarzglas bezüglich ihrer Struktur und optischen Eigenschaften gut charakterisiert [38–40]. Für den Quarzglas Typ III sind im UV/DUV-Wellenlängenbereich drei Defektzentren von Bedeutung, deren Absorptionsbanden in Abb. 2.5 dargestellt sind.

Das **E'-Zentrum** ist das am längsten bekannte intrinsische Defektzentrum im Quarzglas. Dabei handelt es sich um ein Siliziumatom mit einem ungepaartem Elektron [41]. Trotz der häufig verwendeten allgemeinen Darstellung $\equiv\text{Si}\bullet$ unterscheidet man verschiedene Strukturen des E'-Zentrums [40]. Das E'-Zentrum ist paramagnetisch und lässt sich mittels Elektron-Spin-Resonanzspektroskopie (ESR) nachweisen. Mit seiner Absorptionsbande bei 5,8 - 5,9 eV stellt es eine Hauptursache für die Absorption bei der ArF-Laserwellenlänge (193 nm = 6,4 eV) dar. Intensive UV/DUV-Laserbestrahlung führt neben der herstellungsbedingten Dichte zur Bildung zusätzlicher E'-Zentren über Ein- und Zwei-Photonen-Prozesse aus verschiedenen Vorläuferdefekten [42–44]. Bei Vorhandensein von molekularem Wasserstoff im Quarzglas heilen die E'-Zentren durch Bildung von SiH-Gruppen aus [45–47]. Diese Prozesse der Defektbildung und -ausheilung sind entscheidend für die Stabilität der Quarzgläser bei sehr langen Bestrahlungszeiten, z.B. in der Laserlithographie [5, 6].

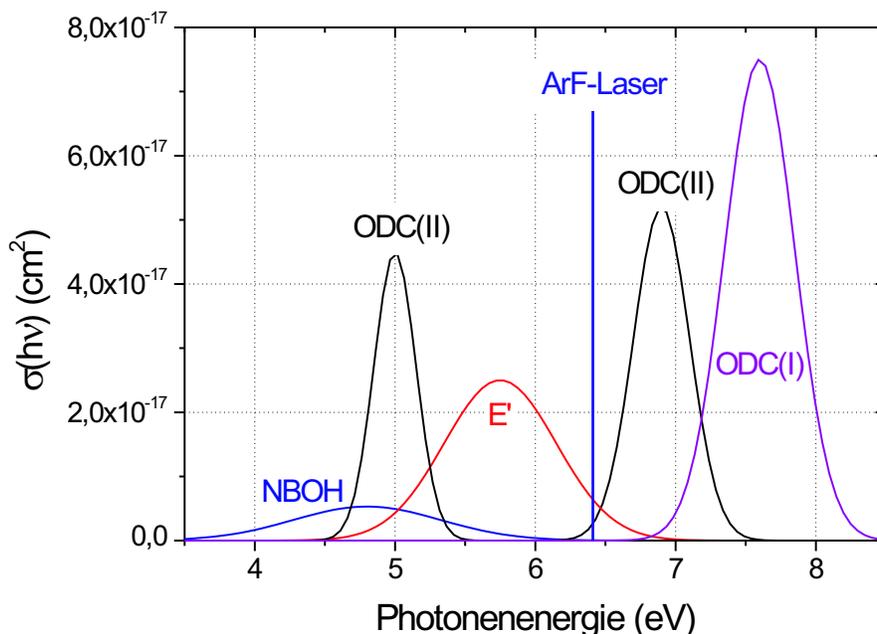


Abbildung 2.5: Spektrale Lage und Absorptionsquerschnitte $\sigma(h\nu)$ der Absorptionsbanden von NBOH- (non-bridging oxygen hole), ODC- (oxygen-deficient center) und E' -Zentren des synthetischen Quarzglases Typ III im UV/DUV-Wellenlängenbereich [38]

Das **NBOH-Zentrum** (*Non-bridging oxygen hole*) mit der Struktur $\equiv\text{Si-O}\bullet$ ist eine freie Sauerstoff-Valenz mit einem ungepaarten Elektron [38, 40, 41]. Es ist paramagnetisch und deshalb durch ESR-Spektroskopie, aber auch durch seine charakteristische Lumineszenz-Bande bei 1.9 eV (650 nm) nachweisbar [48, 49]. Mit der Absorptionsbande bei 4,8 eV ist das NBOH-Zentrum eine Hauptursache für die Absorption bei der KrF-Laserwellenlänge (248 nm = 5 eV). NBOH-Zentren entstehen in Analogie zum E' -Zentrum durch intensive UV/DUV-Laserbestrahlung [43, 50] und werden ebenfalls durch H_2 im Quarzglas ausgeheilt.

Das **ODC** (*oxygen-deficient center*), auch „Sauerstoff-Fehlstelle“ oder „falsche Si-Si-Bindung“, ist ein intrinsischer Defekt der allgemeinen Struktur $\equiv\text{Si-Si}\equiv$ [41, 51] im nichtstöchiometrischen Quarzglas. In der Literatur werden verschiedene ODC-Modifikationen unterschieden: Mit ODCI wird eine relaxierte Sauerstoff-Fehlstelle mit einer starken VUV-Absorptionsbande bei ca. 7,6 eV bezeichnet, deren spektrale Parameter denen des Disilanmoleküls sehr ähnlich sind [41]. Weitere ODC-Strukturen wie die nichtrelaxierte Sauerstoff-Fehlstelle sowie das 2-fach koordinierte Si-Atom (nur zwei statt der üblichen 4 Si-O-Bindungen) zeigen ein anderes Absorptionsverhalten und werden unter der Bezeichnung ODCII zusammengefasst [38]. Wegen seiner Absorptionsbanden bei 5 eV und 6,9 eV ist

das ODCII bei Anregung mit KrF- und ArF-Laserwellenlängen wirksam. Aufgrund charakteristischer Lumineszenzbanden bei 4,4 eV und 2,7 eV [38] sowie bei 3,1 eV [52] ist ODCII im Gegensatz zu ODCI einfach nachweisbar. Zahlreiche Untersuchungen mit energiereicher Strahlung zeigen eine Umwandlung von ODCII- in E'-Zentren. Somit stellt das ODCII einen Vorläuferdefekt für die E'-Zentrenbildung dar [22, 43, 53–55].

2.2.2 Kalziumfluorid

Allgemeines

Kalziumfluorid (CaF_2) kristallisiert in der Fluoritstruktur (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$).

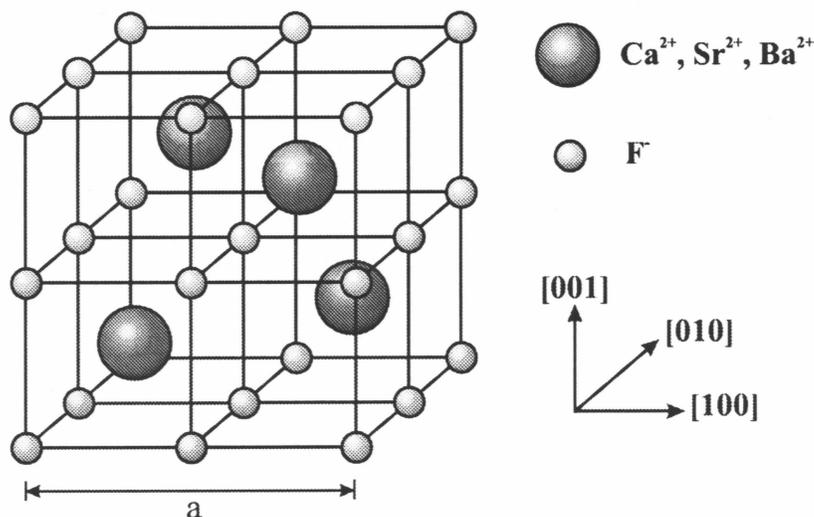


Abbildung 2.6: Kristallstruktur von Erdalkalifluoriden (Fluoritstruktur)

Bei dieser Struktur ist jedes Metallion von 8 äquivalenten Fluorionen umgeben, die die Eckpunkte eines Würfels mit dem Metallion als Mittelpunkt bilden. Umgekehrt ist jedes Fluorion von einem Tetraeder aus 4 äquivalenten Metallionen umgeben. Diese Anordnung führt zu einer alternierenden Abfolge von unbesetzten und mit einem Metallion besetzten Würfeln. Die unbesetzten Würfel (*interstitial sites*) sind die Ursache für die Affinität zur intrinsischen Defektbildung sowie zum Fremdionen-Einbau in Erdalkalifluoriden [36]. Wegen dieser Eigenschaft wurde dotiertes CaF_2 als Wirtsmaterial für Festkörperlaser untersucht. Im Gegensatz dazu ist für den Einsatz als DUV-Optik hochreines CaF_2 erforderlich. Dieses hochreine CaF_2 zeigt über den sehr großen Wellenlängenbereich von 130 nm bis $10\ \mu\text{m}$ eine sehr hohe Transmission.

Defekte

Betrachtet man Absorptionsursachen im CaF_2 , so muss man zwischen intrinsischen und extrinsischen Defekten unterscheiden, deren Strukturen und Absorptionen durch eine Vielzahl von Untersuchungen gut verstanden sind [56]. Die wesentlichen intrinsischen Defekte sind die bei Raumtemperatur instabilen **F-** (ein einzelnes Elektron auf einer Fluor-Fehlstelle) und **M-Zentren** (Aggregat aus zwei F-Zentren), das **V_k -Zentrum** (ein Fluoratom und ein Fluorion entlang einer $\langle 100 \rangle$ -Achse), das **I-Zentrum** (ein Fluorion auf einem Zwischengitterplatz) und das **H-Zentrum** (ein F_2^- -Molekülion auf einer $\langle 111 \rangle$ -Achse).

Haupteinfluss auf die Absorption bei tiefen UV-Wellenlängen haben Verunreinigungen. **Sauerstoff** kann in Form von O^{2-} -Ionen Fluorgitterplätze im Kristall besetzen und zur Absorption bei unter 200 nm führen [56]. Zur Vermeidung des Sauerstoff-Einbaus wird der Schmelze das Reduktionsmittel PbF_2 zugegeben. Das durch die Reaktion mit Sauerstoff gebildete PbO verdampft. Dieser Prozess muss optimiert sein, da unverdampftes Blei im CaF_2 zu starker Absorption im DUV/VUV führt und ein Hauptproblem für die Anwendung bei der F_2 -Laserswellenlänge 157 nm ist. Kritische Verunreinigungen sind auch **Yttrium** und die **Lanthanide** (Seltene Erden), die aufgrund ihrer Ionenradien sehr gut als Substitution für Ca^{2+} in das Kristallgitter oder in die unbesetzten Fluorwürfel eingebaut werden. Dreiwertige Ionen X^{3+} können sowohl als Elektronenfallen wirksam werden und im Kristallfeld des Wirtskristalls eigene optische Übergänge generieren als auch sogenannte **Photochrome Zentren** bilden, deren Absorptionsbanden bis in den DUV-Wellenlängenbereich reichen [57, 58]. Eine weitere Verunreinigung ist **Natrium**. Als einwertiges Kation Na^+ kann es reguläre Kationenplätze besetzen und über die Ladungskompensation F-Zentren und deren Aggregate stabilisieren. Diese Na^+ -stabilisierten Defekte (**F_{A^-}** , **M_{A^-}** -Zentren) zeigen Absorptionen bis in den DUV-Wellenlängenbereich [59, 60].

Kapitel 3

Experimentelles

In diesem Kapitel werden zuerst die Probenauswahl und -präparation sowie die eingesetzten Laserquellen vorgestellt. Anschließend werden die experimentellen Aufbauten, die Messdatenerfassung und -auswertung für die Pulsenergie-Transmissions- und direkten Absorptionsmessungen an synthetischem Quarzglas und CaF_2 dargestellt. Abschließend wird die Bestimmung der Pulsdauer τ_{IS} behandelt.

3.1 Probenauswahl und -präparation

Alle untersuchten Quarzglasproben stammen vom Werk Quarzschmelze Jena der Schott Lithotec AG. Untersucht werden sowohl die im Datenblatt [35] ausgewiesene Qualität „ArF-excimer grade“ als auch andere Qualitäten („experimental grade“). Die Zuordnung gibt Tabelle 3.1:

Tabelle 3.1: Zuordnung der untersuchten Quarzglasproben zur Materialqualität

Probenbezeichnung	Materialqualität
A4	experimental grade
A5	ArF-excimer grade
A6	experimental grade
A7	experimental grade
A9	experimental grade
A10	experimental grade
A12	ArF-excimer grade

Die untersuchten CaF_2 -Proben sind Einkristalle, wurden bei der Schott Lithotec AG mit dem *VGF*-Verfahren (**V**ertical **G**radient **F**reeze) [61] unter Verwendung synthetisch hergestellter Ausgangsmaterialien hoher Reinheit hergestellt und zeigen hohe Transmissionen

für die Laserwellenlänge 193 nm [62]. Die CaF_2 -Proben weisen keine ausgezeichnete Kristallorientierung auf.

Die Standardgeometrie von CaF_2 -Proben für Transmissionsmessungen ist $25 \times 25 \times 100 \text{ mm}^3$, in Ausnahmefällen 30 mm-Länge und für Transmissionsmessungen an synthetischem Quarzglas 300 mm^3 -Länge.

Die Standardprobegeometrie für die direkten Absorptionsmessungen beträgt $20 \times 20 \times 10 \text{ mm}^3$, in Ausnahmefällen $20 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$. Für die Proben wird gefordert, dass gegenüberliegende Seitenflächen höchstens einen Keilwinkel von 1 mrad aufweisen. Durch diese Probenflächen erfolgen der Ein- und Austritt der Testlaserstrahlen.

Vor der Laserbestrahlung werden alle relevanten Probenoberflächen mit wasserfreiem Ethanol (Reinheit > 99,9 %) gereinigt.

3.2 Laserstrahlquellen

Zu Absorptions- und Transmissionsmessungen an Quarzglas- und CaF_2 -Proben dient ein ArF-Laser (LPX 240i, Fa. Lambda Physik). Die maximale konstante Pulsenergie für Repetitionsraten bis maximal 400 Hz beträgt 80 mJ. Der Strahlquerschnitt am Laseraustritt ist rechteckig (20 mm Breite x 8 mm Höhe). Die horizontale Strahldimension weist dabei ein „top hat“-nahes Intensitätsprofil und die vertikale Strahldimension ein Gauß-ähnliches Intensitätsprofil auf [63]. Die Experimente erfolgen bei Repetitionsraten $f \leq 400 \text{ Hz}$ sowie Fluenzen $H^* \leq 50 \text{ mJ/cm}^2$. Die Laserpulsenergie wird mit pyroelektrischen, für 193 nm kalibrierten Energiedektoren (PE-25SH, Fa. OPHIR) gemessen.

Die zeitliche Pulsform, d.h. die Intensitätsverteilung $I_L(t)$ wird durch die Entladungsspannung, die Zusammensetzung und das Alter der Gasmischung sowie das Spiegel- und Fenstermaterial im Resonator beeinflusst [64]. Mit diesen Parametern lassen sich Pulsdauerwerte τ_{IS} (Abschnitt 3.5) zwischen 25 und 40 ns einstellen.

Für Transmissionsmessungen an CaF_2 mit Repetitionsraten zwischen 100 und 1000 Hz bei einer Fluenz $H = 7 \text{ mJ/cm}^2$ wird ein weiterer ArF-Laser (ExciStar S-Industrial 1000, Fa. TuiLaser) eingesetzt. Sein Strahlquerschnitt am Laseraustritt beträgt 6 mm Breite x 3 mm Höhe [65], wobei die vertikale Strahldimension ein „top hat“-nahes Intensitätsprofil und die horizontale Strahldimension ein gaußähnliches Intensitätsprofil aufweist. Der ExciStar S-Industrial 1000 besitzt ein nahezu rechteckförmiges zeitliches Profil mit typischen τ_{IS} -Werte im Bereich von 15 ns. Die Laserpulsenergie wird mit pyroelektrischen, für 193

*übliche Dimensionierung, genauer: $H [\text{mJ cm}^{-2} \cdot \text{Puls}^{-1}]$

nm kalibrierten Energiedetektoren (J25LP-4A-2K, Fa. Coherent) gemessen.

3.3 Pulsenergie-Transmissionsmessung

3.3.1 Experimenteller Aufbau

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Transmissionsmessungen wird das Verhältnis von transmittierter zu eingestrahelter Pulsenergie einer Probe bestimmt. Die beiden dazu verwendeten experimentellen Aufbauten sind nach dem gleichen, in Abb. 3.1 schematisch dargestellten, Prinzip realisiert. Der gesamte Messaufbau steht in einer unterteilten, mit

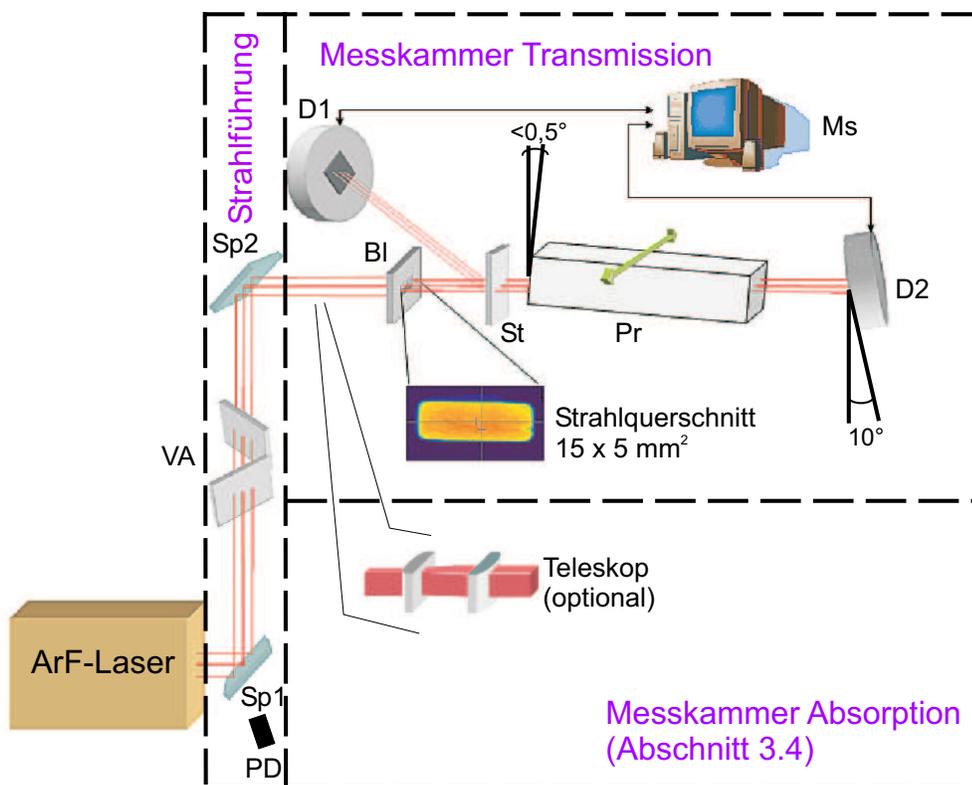


Abbildung 3.1: Schema des experimentellen Aufbaus zur ArF-Pulsenergie-Transmissionsmessung: Strahlführungskammer mit zwei hochreflektierenden Spiegeln Sp1 und Sp2, variablem Abschwächer VA zur Pulsenergieregulierung und Photodiode PD zur zeitlichen Pulsformmessung; Messkammer mit Teleskop (wahlweise), variabler Blende Bl zur Strahlformung, Strahlteiler St, Energiedetektoren D1 und D2, Probe Pr auf einer leicht zum Laserstrahl verkippten, positionierbaren Halterung und Rechner Ms. Der dargestellte Strahlquerschnitt zeigt die räumliche Fluenzverteilung im Laserstrahl des LPX 240i nach der $15 \times 5 \text{ mm}^2$ -Blende.

Stickstoff gespülten Kammer aus Polycarbonat. Luftsauerstoff absorbiert stark bei Wellenlängen $< 200 \text{ nm}$ und würde zusammen mit dem photochemisch erzeugten Ozon zu einer deutlichen Abnahme der Laserenergie entlang des optischen Weges führen. Der N_2 -

Durchfluss wird so eingestellt, dass während der Laserbestrahlung eine O_3 -Konzentration von 0,1 ppm, gemessenen mit einem Ozon-Sensor (SEN6060, Fa. ANSEROS GmbH), nicht überschritten wird.

Zur Transmissionsmessung mit dem ArF-Laser LPX 240i wird dessen Laserstrahl in der Strahlführungskammer über zwei hochreflektierende Spiegel in die Messkammer geführt. In der Nähe des Spiegels Sp1 misst eine schnelle Photodiode (Typ FND-100Q der Fa. Laser Components, Anstiegszeit ca. 1 ns) an gestreutem Laserlicht das zeitliche Laserpulsprofil. Zwischen beiden Spiegeln befindet sich ein variabler Energieabschwächer, dessen drehbare, dielektrisch beschichtete Quarzglasplatten eine mit dem Einfallswinkel kontinuierlich steigende Reflektivität besitzen. Der Strahlversatz durch die erste Abschwächerplatte wird durch die zweite Platte gleicher Dicke und Brechzahl mit gegenläufiger Drehrichtung ausgeglichen (Abb. 3.1). Die innerhalb der Abschwächereinheit reflektierten Laserlichtanteile werden durch Strahlfallen (hier nicht gezeigt) absorbiert. In der Messkammer wird der Laserstrahl durch eine Blende auf $15 \times 5 \text{ mm}^2$ begrenzt, was zu einer homogenen räumlichen Fluenzverteilung hinter der Blende resultiert (Abb. 3.1). Vor der Probe ist eine Quarzglasplatte der Dicke 1 mm unter einem Winkel kleiner 10° zum Laserstrahl positioniert. Der reflektierte Laserlichtanteil wird mit dem Energiedetektor D1 gemessen und dient als Referenzwert für die applizierte Pulsenergie. Die Probe befindet sich auf einer Halterung, die mit einem computergesteuerten Schrittmotor quer zum Laserstrahl bewegt werden kann. Während der Probenbewegung wird der Laserstrahl mit einem elektromechanischen Verschluss (hier nicht gezeigt) geblockt. Alle Proben sind zum Laserstrahl um einen Winkel kleiner $0,5^\circ$ gekippt, damit die Reflexe von den Probenoberflächen nicht in den Laserresonator gelangen. Das transmittierte Laserlicht wird durch einen direkt im Strahlengang befindlichen Energiedetektor polarisationsunabhängig registriert. Der Detektor ist wegen seiner metallischen Schicht auf der Empfängerfläche mit einer Reflektivität von 30 % um ca. 10° zum Laserstrahl verkippt [66]. Bei senkrechter Positionierung der Empfängerfläche zum Laserstrahl würde ein Teil der vom Detektor reflektierten Laserstrahlung durch die Probe wieder auf den Detektor zurückgeworfen und einen systematischen Messfehler erzeugen.

Für die Transmissionsmessungen mit dem ArF-Laser ExciStar S-Industrial 1000 wird der Laserstrahl in horizontaler Dimension durch ein Teleskop aus zwei Zylinderlinsen mit $f_1 = 100 \text{ mm}$ und $f_2 = 200 \text{ mm}$ um den Faktor 2 aufgeweitet. Eine Blende in der Messkammer erzeugt einen Strahlquerschnitt von $4 \times 4 \text{ mm}^2$ mit homogener räumlicher Fluenzverteilung.

3.3.2 Messdatenerfassung

Zuerst wird die zu untersuchende Probe in die N₂-gespülte Messkammer in eine Position außerhalb des Laserstrahls eingesetzt, danach die gewünschte Fluenz mit dem variablen Abschwächer eingestellt und anschließend überprüft, ob der Quotient $E_{leer}^{D2}/E_{leer}^{D1}$ der Energiewerte an den Detektoren D2 und D1 über die Dauer der Messung kleiner 0,2 % stabil bleibt, was maßgeblich von der Thermalisierung der optischen Bauelemente im Laser abhängt. Der aktuelle Quotient $E_{leer}^{D2}/E_{leer}^{D1}$ wird notiert, der Verschluss in den Strahlengang gebracht und die Probe an die Messposition gefahren. Nach der Verschlussöffnung werden die Messwerte E_{mess}^{D1} und E_{mess}^{D2} für jeden Laserpuls paarweise registriert und die Proben­transmission T_{Probe} nach

$$T_{Probe} = \frac{E_{mess}^{D2} \cdot E_{leer}^{D1}}{E_{mess}^{D1} \cdot E_{leer}^{D2}} \quad (3.1)$$

errechnet. Während der Transmissionsmessung wird am Detektor D1 die Pulsenergie (Fluenz) kontrolliert. Nach der vorgegebenen Pulszahl blockiert der Verschluss den Laserstrahl und die Probe wird aus dem Strahlengang herausgefahren. Durch eine Mittelung des Datensatzes $\{Pulszahl, T_{Probe}, E_{mess}^{D1}\}$ wird das Signal-Rausch-Verhältnis auf eine Absolutgenauigkeit kleiner 0,2 % verbessert. Nach der Datenspeicherung wird der Quotient $E_{leer}^{D2}/E_{leer}^{D1}$ nochmals registriert.

3.3.3 Messdatenauswertung

Die Auswertung der Messdaten erfolgt mit der Software ORIGIN. Dazu werden die Datensätze $\{Pulszahl, T_{Probe}, E_{mess}^{D1}\}$ graphisch dargestellt (Beispiel CaF₂ in Abb. 3.2). Zu Bestrahlungsbeginn ändert sich T_{Probe} schnell und erreicht nach einigen 10³ Laserpulsen einen stationären Wert T^{stat} . Die T_{Probe} -Werte für die letzten 1.000-2.000 von typischerweise 30.000 Laserpulsen werden zu einem Mittelwert \bar{T}_{Probe} zusammengefasst und bei Übereinstimmung der Quotienten $E_{leer}^{D2}/E_{leer}^{D1}$ vor und nach der Transmissionsmessung als Wert $T^{stat}(H)$ übernommen. Hat sich der Quotient $E_{leer}^{D2}/E_{leer}^{D1}$ während der Bestrahlung geändert, so wird zur Berechnung von $T^{stat}(H)$ der zuletzt ermittelte Quotient verwendet. Ausgangspunkt zur Berechnung der stationären Absorptionskoeffizienten α_T aus Transmissionsmessungen ist das *Lambert – Beersche* Gesetz in differentieller Form $dI(z)/dz = -\alpha \cdot I(z)$ mit dem Abschwächungskoeffizienten α . Durch ihn wird die Verringerung der Lichtintensität $I(z)$ beim Durchgang durch ein Probenelement der Länge dz aufgrund von Absorption und Streuung beschrieben. Die Streuung wird zunächst gegenüber der

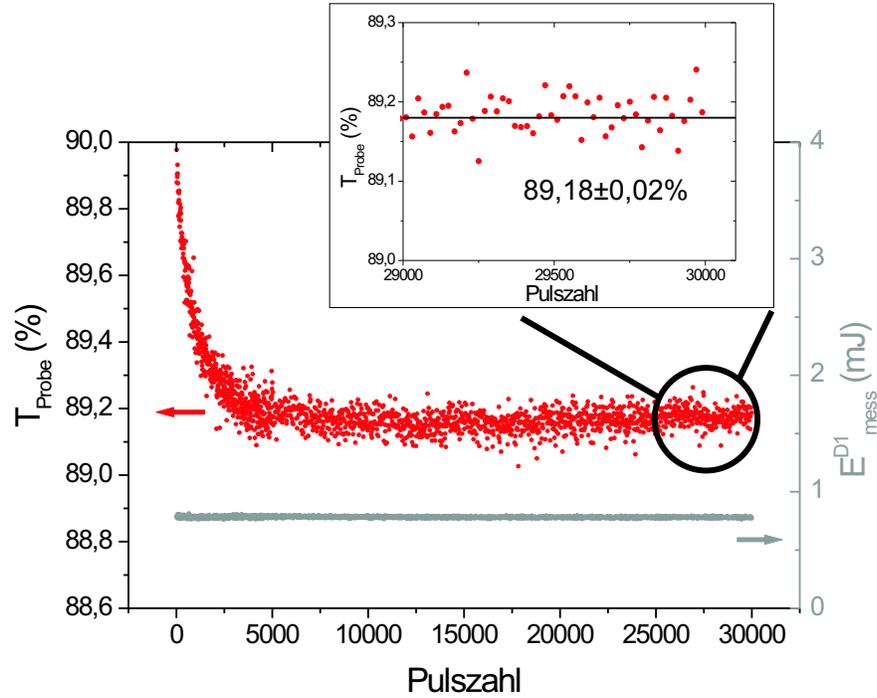


Abbildung 3.2: Verlauf der Transmission T_{Probe} einer CaF_2 -Probe (linke Ordinate) und der am Detektor D1 gemessenen Pulsenergie (rechte Ordinate) mit der applizierten Pulszahl für eine Fluenz $H = 10 \text{ mJ/cm}^2$. Der oben dargestellte Ausschnitt zeigt die T_{Probe} -Werte der letzten 1000 Laserpulse, aus denen der Wert \bar{T}_{Probe} ermittelt wird (vgl. Text).

Absorption vernachlässigt, d.h. α ist der Absorptionskoeffizient. Da bei gepulster ArF-Laserbestrahlung die Absorption in synthetischem Quarzglas und CaF_2 sowohl intensitäts- als auch pulszahlabhängig ist, wird sie mit Einführung von $\alpha(I,n)$ durch eine modifizierte Form des *Lambert–Beerschen* Absorptionsgesetzes in der Form

$$dI(z)/dz = -\alpha(n, I) \cdot I(z) \quad (3.2)$$

beschrieben [16, 67]. Ist der $\alpha(n,I)$ -Wert für die Dauer jedes Einzelpulses bei gegebener Intensität konstant, so lässt sich jedem T_{Probe} - bzw. T^{stat} -Wert nach Integration von Gl. 3.2 der entsprechende Absorptionskoeffizient aus Transmissionsmessungen α_T bzw. α_T^{stat}

$$\alpha_T = -\frac{\ln(T_{Probe}/T_{max})}{z} \quad \text{bzw.} \quad \alpha_T^{stat} = -\frac{\ln(T^{stat}/T_{max})}{z} \quad (3.3)$$

zuordnen. Dabei ist $I(z)/I(0) = T_{Probe}/T_{max}$ bzw. $I^{stat}(z)/I(0) = T^{stat}/T_{max}$ und T_{max} die maximal mögliche Transmission ohne Laserstrahlabschwächung in der Probe und nur begrenzt durch die *Fresnel*-Reflexion (Gl. 2.7).

Für optisch dünne Proben, d.h. $\alpha(n,I) \cdot dz \ll 1$ und $I(z) \approx I$, kann Gl. 3.2 geschrieben werden als

$$\frac{dI}{dz} = \frac{\Delta I}{\Delta z} = -\alpha(n, I) \cdot I. \quad (3.4)$$

Mit

$$\left| \frac{\Delta I}{I} \right| = 1 - \frac{T_{Probe}}{T_{max}} \text{ bzw. } \left| \frac{\Delta I^{stat}}{I} \right| = 1 - \frac{T^{stat}}{T_{max}} \quad (3.5)$$

ergibt sich dann als Näherung für Gl. 3.3

$$\alpha_T = \frac{1 - T_{Probe}/T_{max}}{\Delta z} \text{ bzw. } \alpha_T^{stat} = \frac{1 - T^{stat}/T_{max}}{\Delta z}. \quad (3.6)$$

3.4 Laserinduzierte Teststrahlableitung (LID)

Die direkte Volumenabsorptionsmessung mittels laserinduzierter Teststrahlableitung (Laser induced deflection - LID) basiert auf dem Effekt der thermischen Linse (Abschnitt 2.1.4) und ist in Abb. 3.3 für synthetisches Quarzglas schematisch gezeigt. Bei konstanter Absorption in der Probe und konstanten Bestrahlungsparametern stellt sich ein stationäres Temperaturprofil in der Probe ein, wie in Abb. 3.3 durch Isothermen angedeutet. Für synthetisches Quarzglas ist die Brechzahländerung mit der Temperatur dn/dT positiv, die Brechzahl n nimmt also vom Probenrand zur Probenmitte zu (Abb. 3.3). Für CaF_2 ist dn/dT negativ und die Brechzahl n nimmt zur Probenmitte ab.

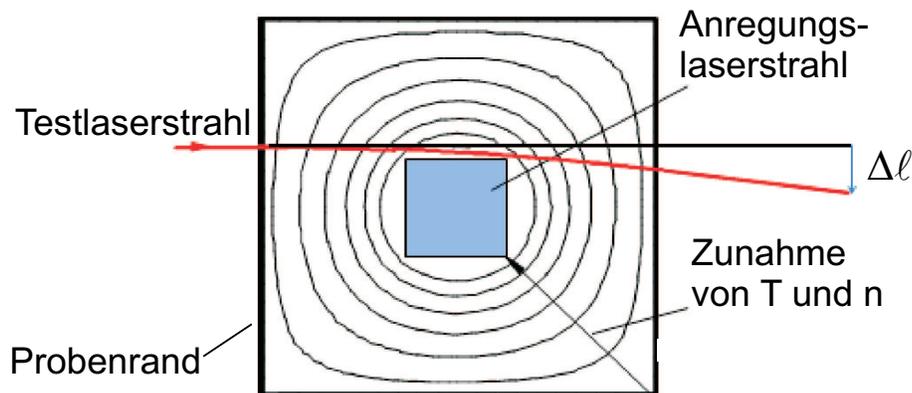


Abbildung 3.3: Schema der LID-Messmethode: Querschnitt einer synthetischen Quarzglasprobe mit Anregungslaserstrahl senkrecht zur Querschnittsebene und Testlaserstrahl in der Querschnittsebene; Kurven zeigen Isothermen bzw. Linien identischer Brechzahl

3.4.1 Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau zur direkten Absorptionsmessung ist schematisch in Abb. 3.4 dargestellt. Der Strahlquerschnitt am Laserausgang von zunächst $20 \times 8 \text{ mm}^2$ (LPX 240i) wird in beiden Strahldimensionen mit je einem Teleskop aus jeweils 2 Zylinderlinsen geformt. Die horizontale Ausdehnung wird mit den Brennweiten $f_1^h = 261 \text{ mm}$ und $f_2^h = -95 \text{ mm}$ um den Faktor 2,8 reduziert, die vertikale Ausdehnung aufgrund ihrer gaußförmigen

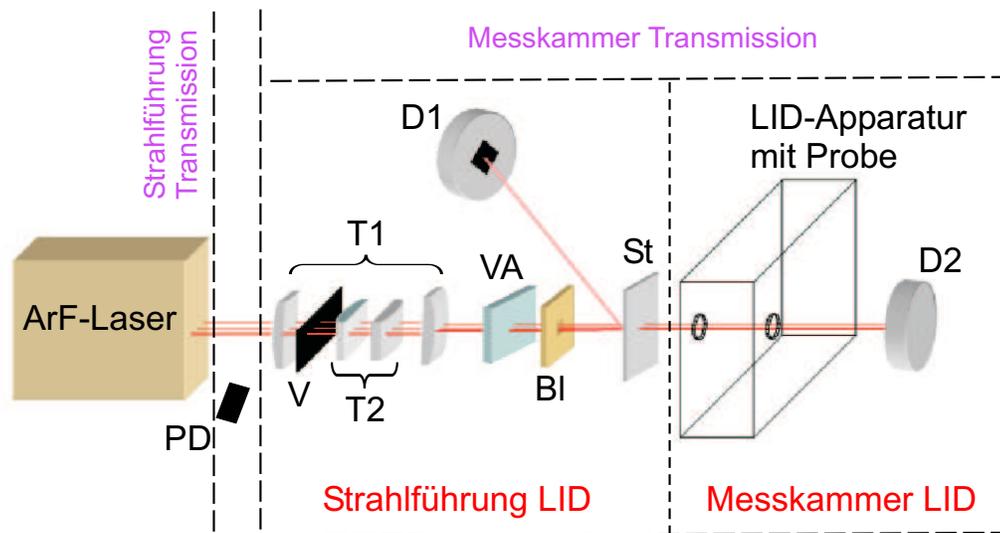


Abbildung 3.4: Schema des experimentellen Aufbaus zur direkten Absorptionsmessung mit laserinduzierter Teststrahlableitung (LID): Strahlführungskammer mit den Teleskopen T1 und T2 zur horizontalen und vertikalen Strahlformung, elektromechanischer Verschluss V, variablem Abschwächer VA zur Pulsenergieregulation, Photodiode PD zur zeitlichen Pulsformmessung, Blende BI zur Strahlformung, Strahlteiler St und Energiedetektor D1; Messkammer mit LID-Apparatur (Einzelheiten in Abschnitt 3.4.1) und Energiedetektor D2.

gen Intensitätsverteilung durch $f_1^v = -95$ mm und $f_2^v = 165$ mm um den Faktor 1,7 aufgeweitet. Zwischen den Linsen f_1^h und f_1^v befindet sich ein beweglicher elektromechanischer Verschluss zum Blockieren des Laserstrahls. Zur Regelung der Laserpulsenergie dient ein variabler Abschwächer, bestehend aus einer drehbaren, dielektrisch beschichteten Quarzglasplatte mit einer vom Einfallswinkel abhängigen Reflektivität. Eine Blende erzeugt einen Strahlquerschnitt von 5×5 mm² mit homogener räumlicher Fluenzverteilung. Hinter der Blende befindet sich unter einem Winkel kleiner 10° als Strahlteiler eine unbeschichtete Quarzglasplatte der Dicke 1 mm, deren reflektierter Laserlichtanteil als Referenz für die applizierte Pulsenergie dient und mit dem Energiedetektor D1 gemessen wird. Hinter der Quarzglasplatte befindet sich die kompakte LID-Apparatur mit Probe. Der Energiedetektor D2 hinter der LID-Apparatur dient zur Kalibrierung des Detektors 1 vor der Messung und wird danach durch eine Strahlfalle (hier nicht gezeigt) ersetzt.

LID-Apparatur

Zur Messung der in Abb. 3.3 dargestellten Teststrahlableitung Δl dienen zwei kompakte LID-Apparaturen I (Abb. 3.5) und II. Die Proben werden über je eine Öffnung in der Vorder- und Rückseite der gekapselten Apparatur bestrahlt. Den Teststrahl liefert eine Laserdiode (LD-510A, Fa. Adtech Photonics Inc.) mit einer Wellenlänge von 655 nm und einer Maximalleistung von 10 mW. Der Teststrahlverlauf ist in Abb. 3.6 schema-

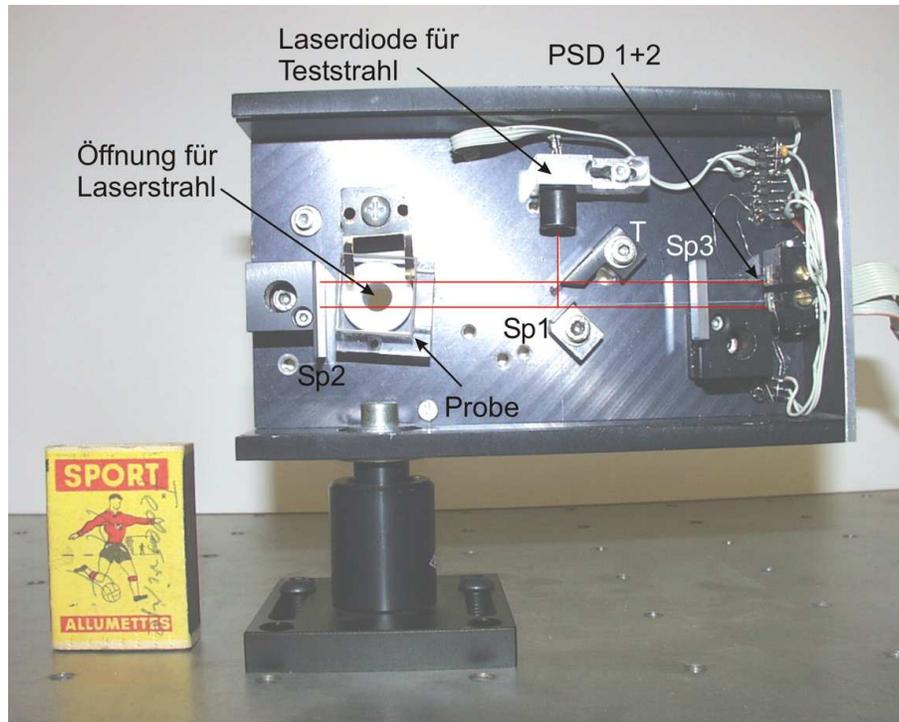


Abbildung 3.5: Kompakte LID-Apparatur I mit Probe, Laserdiode als Teststrahlquelle, 100%-reflektierenden Spiegeln Sp 1-3, teilreflektierender Platte T und positionsempfindlichen Detektoren PSD 1 und 2.

tisch dargestellt. Dabei wird der Testlaserstrahl mit der teilreflektierenden Platte T in zwei Teststrahlen aufgeteilt, diese links bzw. rechts vom bestrahlten Volumen durch die Probe geführt und anschließend durch einen hochreflektierenden Spiegel Sp2 in die Probe reflektiert (Abb. 3.6a). Eine geeignete Verkippung der Spiegel Sp2 und Sp3 zu den Teststrahlen ermöglicht insgesamt vier Probendurchgänge für jeden Teststrahl (Abb. 3.6b). Anschließend treffen beide Teststrahlen jeweils auf einen positionsempfindlichen Detektor PSD (Typ SSO-EL 3,5-6, Fa. Silicon Sensor GmbH). Die PSD-Elektronik wandelt die aktuelle Schwerpunktslage jedes Teststrahls in ein Spannungssignal um. Die damit aus den Teststrahlablenkungen Δl_1 und Δl_2 generierten Spannungsdifferenzen ΔU_1 bzw. ΔU_2 werden mit einer nachgeschalteten Elektronik verstärkt, geglättet und mit einem Oszilloskop (LC334A, Fa. LeCroy Europe GmbH) summiert und registriert.

Neben der LID-Apparatur I in Abb. 3.5 wird eine modifizierte und weiterentwickelte Apparatur II für Kalibrierungsmessungen eingesetzt. Der Laserstrahlengang ist evakuierbar, z.B. für Messungen bei der Laserwellenlänge 157 nm. Der im Vergleich zur Apparatur I vergrößerte Abstand zwischen der Probe und den beiden PSDs führt zu einer erhöhten Positionsänderung Δl bei gegebenem Teststrahlablenkwinkel. Die PSDs sind um 45° gegen die Teststrahlen verkipppt. Die am PSD gemessene Ablenkung $\Delta l'$ ist somit die Projektion von Δl , $\Delta l' = \sqrt{2} \cdot \Delta l$. Mit der Apparatur II sind Probenlängen bis zu 40 mm messbar.

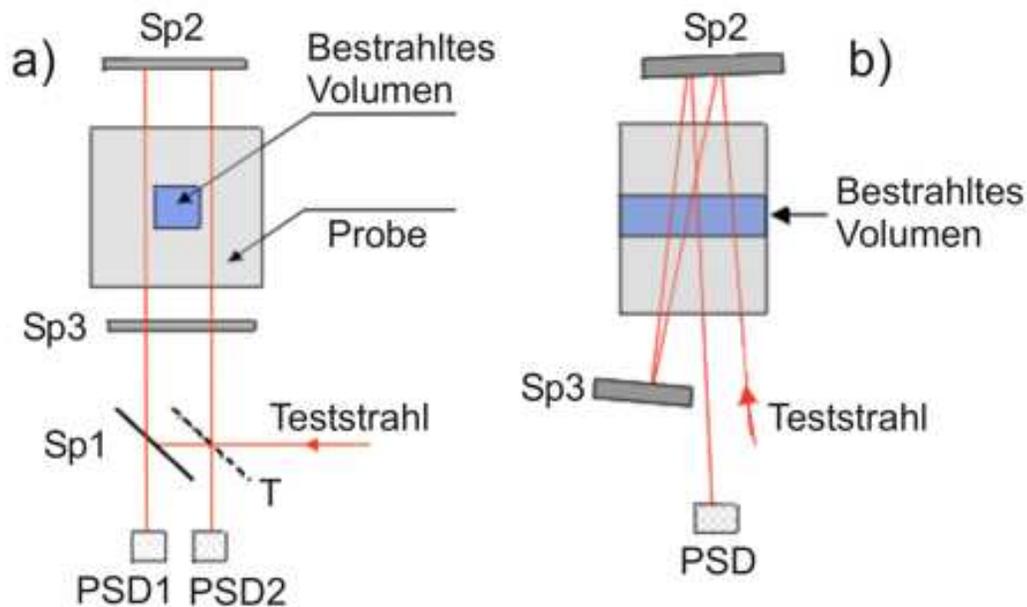


Abbildung 3.6: Schema des Teststrahlverlaufes in den LID-Apparaturen:

a) Blick in Richtung des Anregungslaserstrahls

b) Blick senkrecht zum Anregungslaserstrahl

3.4.2 Messdatenerfassung

Nach ausreichender N_2 -Spülung der Experimentierkammer (Abb. 3.4) wird ohne Probe für die ausgewählten Fluenzen der Quotient $E_{leer}^{D2}/E_{leer}^{D1}$ bestimmt. Dann wird bei ausgeschaltetem Anregungslaser die Messprobe in die LID-Apparatur eingesetzt und der Teststrahlverlauf überprüft. Treffen die Teststrahlen aufgrund eines Keilwinkels zwischen den durchstrahlten Probenoberflächen nicht auf die zugeordneten PSDs, so erfolgt für Keilwinkel kleiner 1 mrad eine Korrektur über die justierbaren Spiegel in der LID-Apparatur. Die anschließende Probenthermalisierung in der LID-Apparatur führt zu Teststrahlablenkungen, die im Allgemeinen viel größer sind als die aufgrund der geringen Absorption des Anregungslasers in der Probe. Diese Thermalisierung wird als abgeschlossen betrachtet, wenn die Gesamtablenkspannung beider Teststrahlen $U_{LID} = |\Delta U_1| + |\Delta U_2|$ über typische Messzeiten bis 1000 s für synthetisches Quarzglas und bis 300 s für CaF_2 im Rahmen der Messgenauigkeit entweder konstant ist oder einen konstanten linearen Verlauf über der Zeit aufweist. Zur Messung (Abb. 3.7) gibt der Verschluss V den Anregungsstrahlengang frei (Zeit t_1). Die Fluenz wird am Detektor D1 kontrolliert und mit Hilfe des variablen Abschwächers VA konstant gehalten. Abbildung 3.7 zeigt den zeitlichen U_{LID} -Verlauf für eine Messung an synthetischem Quarzglas. Bei konstanter Absorption des Anregungslasers in der Probe stellt sich nach einer materialspezifischen Zeit ein stationäres Temperatur- bzw. Brechzahlprofil und damit verbunden eine stationäre U_{LID} -Änderung ein. Der Anre-

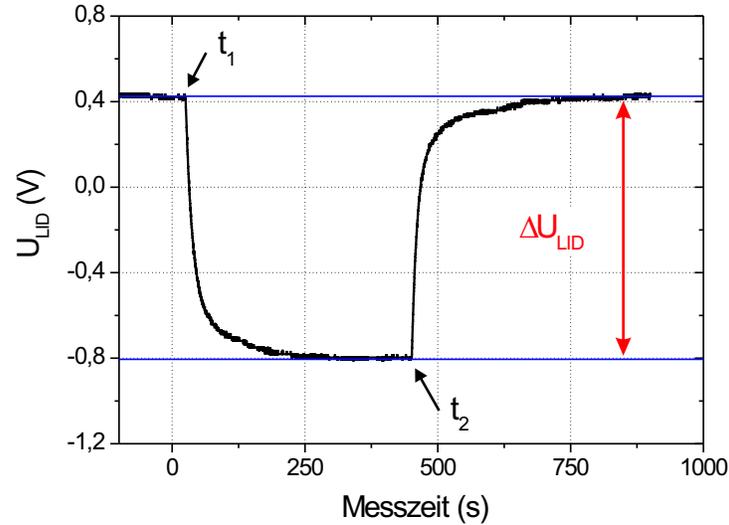


Abbildung 3.7: Gesamt-Teststrahlenablenkspannung U_{LID} als Funktion der Messzeit für synthetisches Quarzglas mit t_1 und t_2 als Bestrahlungsstart bzw. -ende. Die Differenz ΔU_{LID} zwischen den U_{LID} -Werten vor bzw. nach und während der Bestrahlung ist ein Maß für die Absorption in der Probe.

gungslaserstrahl wird jetzt durch den Verschluss blockiert (Zeit t_2) und U_{LID} geht wieder auf den Wert vor der Bestrahlung zurück.

3.4.3 Messdatenauswertung

Die Verläufe $U_{LID}(t)$ ohne Laserbestrahlung sowie im stationären Zustand mit Laserbestrahlung werden über lineare Funktionen

$$U_{LID}^{ohne/mit}(t) = \left(\frac{dU_{LID}}{dt} \right)^{ohne/mit} \cdot t + U_{LID}^{ohne/mit}(0) \quad (3.7)$$

mit den Anstiegen $(dU_{LID}/dt)^{ohne/mit}$ und den Achsenabschnitten $U_{LID}^{vor/nach}(0)$ ohne bzw. mit Laserbestrahlung angepasst (Abb. 3.8).

Nur für gleiche und konstante Anstiege $(dU_{LID}/dt)^{ohne/mit}$ wird die Spannungsdifferenz

$$\Delta U_{LID} = U_{LID}^{ohne}(0) - U_{LID}^{mit}(0) \quad (3.8)$$

als Berechnungsgrundlage für die stationäre Absorption α_{LID}^{stat} genutzt. Ansonsten wird die Messung verworfen.

3.4.4 Kalibrierung der LID-Apparaturen

Die Spannungsdifferenz ΔU_{LID} als Maß für die Teststrahlenablenkung beinhaltet die Volumen- und Oberflächenabsorption der Probe. Die Trennung in die Einzelbeiträge erfolgt über verschiedene elektrische Kalibrierungen, für jede Materialart und jede Proben- dicke d . Zur Kalibrierung der Volumenabsorption wird in eine mittig durchbohrte Probe

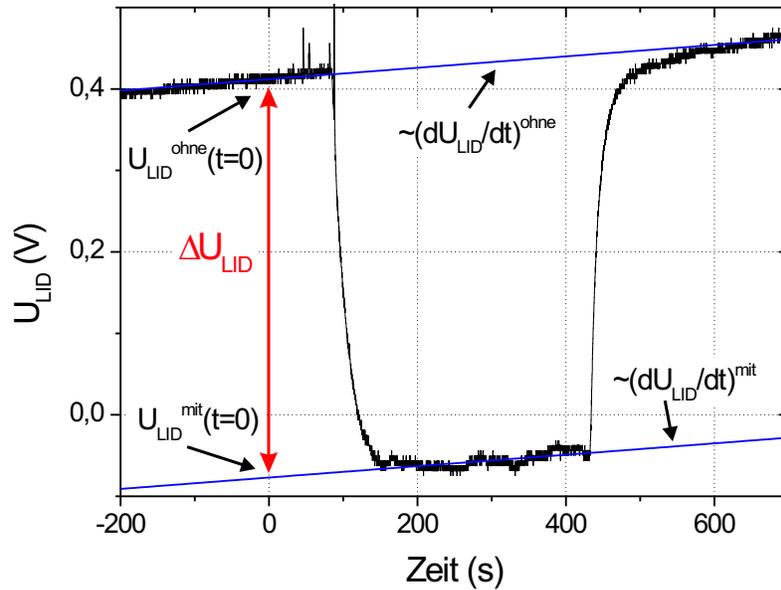


Abbildung 3.8: Anpassung der Verläufe $U_{LID}(t)$ vor bzw. nach Laserbestrahlung und im stationären Zustand während Laserbestrahlung durch lineare Funktionen (Gl. 3.7) mit den Anstiegen $(dU_{LID}/dt)^{ohne/mit}$ und Achsenabschnitten $U_{LID}^{ohne/mit}(0)$.

ein der Probendicke d entsprechend langer Widerstand eingesetzt (Abb. 3.9a). Eine optimale Wärmeleitung zwischen Widerstandsheizung und Probe wird mit Wärmeleitpaste erreicht. Zur Kalibrierung der Oberflächenabsorption werden die ArF-laserbestrahlten

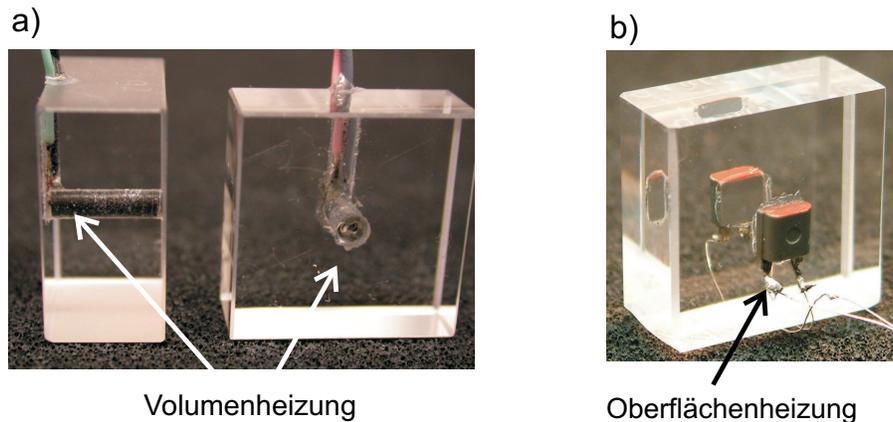


Abbildung 3.9: Fotografien von Kalibrierproben der Geometrie $20 \times 20 \times 10 \text{ mm}^3$:
 a) Eingesetzter elektrischer Widerstand zur Simulation der Volumenabsorption
 b) Simulation der Oberflächenabsorption durch Heizelemente auf den Probenoberflächen

Oberflächen der Probe mit Heizelementen versehen, deren Flächen dem Querschnitt des Anregungslaserstrahls am Ort der Probe entsprechen (Abb. 3.9b). Dieses Vorgehen ist vergleichbar mit dem der elektrischen Kalibrierung von Kalorimeter-Aufbauten. Dort erfolgt über Surface-Mount-Widerstände (SMD) auf einem dünnen Keramiksубstrat die Umsetzung einer definierten elektrischen Leistungen in die Kalibrierproben. Experimen-

te, Simulationsrechnungen und Überlegungen zur Emissivität der Widerstandsoberfläche im Vergleich zu Quarzglas zeigen dabei, dass keine relevanten Unterschiede zwischen gepulster Laserstrahlung und kontinuierlicher elektrischer Heizung bestehen [75].

Durch das Anlegen genau bestimmbarer Spannungen und Stromstärken am Widerstand wird eine definierte elektrische Leistung P_{el} umgesetzt, die eine mittlere absorbierte Laserleistung \bar{P}_{abs} gleichen Betrages an den Probenoberflächen bzw. im -volumen simuliert. Die für unterschiedliche elektrische Leistungen P_{el} gemessenen ΔU_{LID} -Werte werden gegen P_{el} aufgetragen und der Kalibrierfaktor K_{OF} bzw. K_{Vol} aus der Steigung von $\Delta U_{LID} = K_{OF/Vol} \cdot P_{el}$ bestimmt (Beispiele für K_{Vol} in Abb. 3.10).

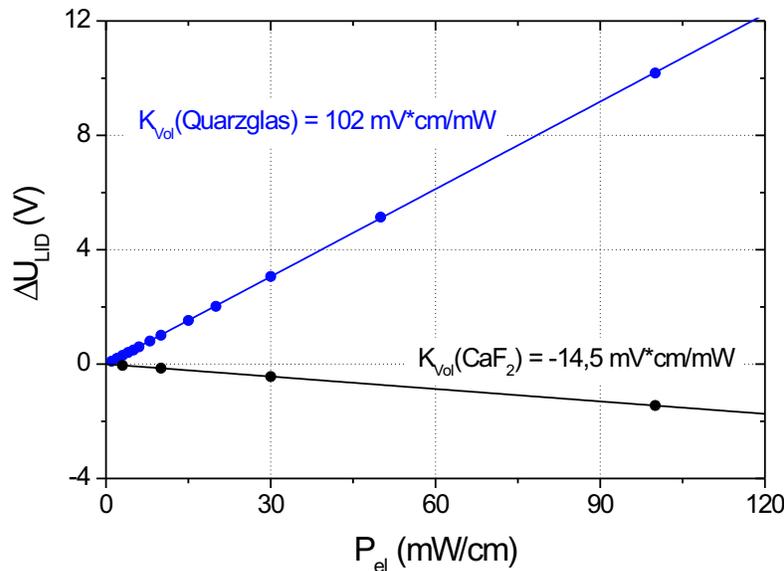


Abbildung 3.10: Kalibrierung der LID-Apparatur I (Abb. 3.5) für Quarzglas- und CaF_2 -Proben der Geometrie $20 \times 20 \times 10 \text{ mm}^3$ mit elektrischer Volumenheizung. Die Kalibrierfaktoren $K_{Vol}(\text{Quarzglas}) = 102 \text{ mV} \cdot \text{cm}/\text{mW}$ und $K_{Vol}(CaF_2) = -14,5 \text{ mV} \cdot \text{cm}/\text{mW}$ sind über $\Delta U_{LID} = K_{Vol} \cdot P_{el}$ bestimmt.

Tabelle 3.2 gibt eine Übersicht der Kalibrierfaktoren K_{OF} und K_{Vol} für beide LID-Apparaturen, beide verwendete Materialien und unterschiedliche Probendicken.

Tabelle 3.2 und Abbildung 3.10 zeigen, dass

- die K-Werte für synthetisches Quarzglas und CaF_2 aufgrund ihrer dn/dT -Werte unterschiedliche Vorzeichen besitzen [$(dn/dT)_{\text{Quarzglas}} = 9,9 \dots 11,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $(dn/dT)_{CaF_2} = (-10,6) \dots (-11,5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$]*.
- $|K|$ für synthetisches Quarzglas deutlich höher ist als für CaF_2 . Dafür verantwortlich ist die geringere Wärmeleitfähigkeit ($\lambda_{\text{Quarzglas}} = 1,3 \dots 1,4 \text{ W}/\text{m} \cdot \text{K}$, $\lambda_{CaF_2} = 9,7 \dots 10$

*Die Werte entstammen unterschiedlichen Literatur- und Herstellerangaben.

Tabelle 3.2: Kalibrierfaktoren K_{OF} und K_{Vol} der LID-Apparaturen I (Abb. 3.5) und II für synthetische Quarzglas- und CaF_2 -Proben unterschiedlicher Dicke d . Bei der Dimension der K_{OF} -Werte ist berücksichtigt, dass die Heizelementflächen dem Laserstrahlquerschnitt entsprechen. Die Werte in Klammern für die LID-Apparatur I sind mit dem bekannten Empfindlichkeitsunterschied der beiden LID-Apparaturen aus den mit Apparatur II gewonnenen Ergebnissen berechnet.

Material	K_{OF} (mV/mW)		K_{Vol} (mV·cm/mW)		
	d=10mm	d=20mm	d=10mm	d=20mm	d=30mm
Quarzglas					
LID I	(51,2)	(6,4)	102	(102,7)	
LID II	471	58,7	939	945,6	
CaF₂					
LID I	(-8,6)	(-1,4)	-14,5	(-9,4)	
LID II	-76,3	-12,7	-128	-82,8	-77,45

$\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)* und der daraus resultierende stärkere Temperaturgradient zwischen bestrahltem Probenvolumen und Probenrand in Quarzglas.

- K_{OF} mit steigender Probendicke abnimmt, erklärbar durch die zunehmende Entfernung der Teststrahlen von den beheizten Oberflächen.
- für synthetisches Quarzglas K_{Vol} für die Probendicken 10 und 20 mm identisch ist, während es für CaF_2 mit steigender Probendicke abnimmt (siehe Abschnitt 5.2.2).

Für gleiche Oberflächen- und Volumenabsorption wird nach Tab. 3.2 der Testlaserstrahl bei Volumenabsorption stärker abgelenkt als bei Oberflächenabsorption. Mit der zusätzlichen Annahme, dass für die angewendeten Laserfluenzen die Volumenabsorption groß gegen die Oberflächenabsorption ist, wird zunächst der Anteil der Oberflächenabsorption an der Teststrahlablenkung vernachlässigt. Für optisch dünne Proben berechnet sich dann der stationäre „Volumenabsorptionskoeffizient α_{LID}^{stat} “ für eine gegebene mittlere Laserleistung \overline{P}_L und mit der mittleren absorbierten Leistung

$$\overline{P}_{abs} = \frac{\Delta U_{LID}}{K_{Vol}} \quad (3.9)$$

sowie über Gl. 3.4

$$\left| \frac{\Delta I}{I} \right| = \frac{\overline{P}_{abs}}{\overline{P}_L} = \alpha_{LID}^{stat} \cdot \Delta z \quad (3.10)$$

zu

$$\alpha_{LID}^{stat} = \frac{\overline{P}_{abs}/\overline{P}_L}{\Delta z}. \quad (3.11)$$

3.5 Bestimmung der Pulsdauer τ_{IS}

Die Photonenenergie des ArF-Lasers von 6,4 eV ist für beide untersuchten Materialien größer als der halbe optische Bandabstand. Dadurch kann Zwei-Photonen-Absorption zur Gesamtabsorption in der Probe beitragen und der Verlauf der Laserintensität $I_L(t)$ muss berücksichtigt werden. Zur Beurteilung der Wirkung unterschiedlicher zeitlicher Pulsformen auf Zwei-Photonen-Absorptionsprozesse wird allgemein die „integral square“-Pulsdauer τ_{IS} mit der Definition

$$\tau_{IS} = \frac{(\int I_L(t)dt)^2}{\int I_L^2(t)dt} \quad (3.12)$$

verwendet [68, 75]. Anschaulich ist τ_{IS} die Pulsdauer eines zeitlichen Rechteckimpulses mit der gleichen Zwei-Photonen-Absorption wie der ursprüngliche Laserpuls gleicher Pulsenergie. Die in den Experimenten registrierten zeitlichen Pulsformen sind deshalb nach Gl. 3.12 ausgewertet. Die lineare Absorption ist dagegen nur durch die Gesamtenergie des Pulses bestimmt unabhängig von der zeitlichen Pulsform. Zur einheitlichen Beschreibung der Experimente wird deshalb sowohl für die lineare als auch die Zwei-Photonen-Absorption die „integral square“-Pulsdauer τ_{IS} verwendet.

Kapitel 4

Darstellung der Ergebnisse

Dieses Kapitel präsentiert die Ergebnisse der Transmissions- und Absorptionsmessungen an CaF_2 und synthetischem Quarzglas unter ArF-Pulslaserbestrahlung. Nach der Beschreibung der Transmission und des Absorptionskoeffizienten von CaF_2 in Abhängigkeit von der Laserpulszahl, dem zeitlichen Pulsprofil, der Repetitionsrate und der Fluenz folgt die zeitliche Entwicklung des Absorptionskoeffizienten für synthetisches Quarzglas bei erstmaliger Probenbestrahlung sowie seine Abhängigkeit von der Repetitionsrate und der Laserfluenz. Danach werden direkte Absorptionsmessungen an synthetischen Quarzglas- und CaF_2 -Proben unterschiedlicher Probendicke behandelt. Den Abschluss bilden kombinierte Messungen der Transmission, der Absorption und des totalen Streulichtes an CaF_2 -Proben.

4.1 Kalziumfluorid - Absorption und Transmission von Laserpulsen

4.1.1 Entwicklung bis zur Einstellung stationärer Transmission

Die Transmission von CaF_2 -Proben bei ArF-Laserbestrahlung zeigt zwei unterschiedliche zeitliche Entwicklungen. Für die Mehrzahl der Proben ergibt sich bei Bestrahlung mit der Fluenzfolge $2 \rightarrow 5 \rightarrow 10 \rightarrow 2 \text{ mJ/cm}^2$ mit jeweils 30.000 Laserpulsen bei 60 Hz Repetitionsrate das Verhalten in Abb. 4.1. Dabei ändert sich die Transmission für jeden Fluenzwechsel innerhalb von einigen 10^3 Laserpulsen und erreicht anschließend einen stationären Wert $T^{stat}(H)$. Beim Übergang zu höheren Fluenzen nimmt die Transmission ab, im umgekehrten Fall steigt sie an. Dieses Verhalten wird in Fachkreisen als „rapid damage“ bezeichnet.

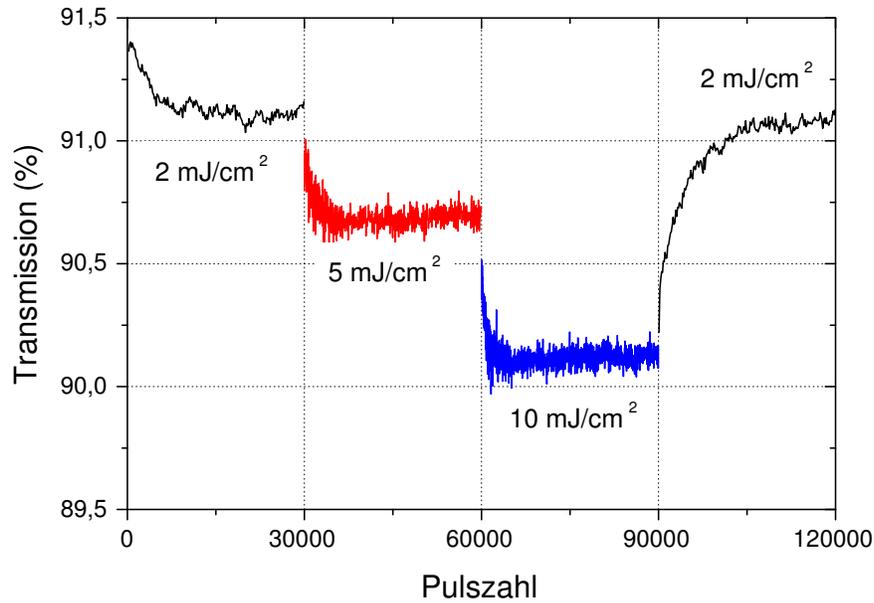


Abbildung 4.1: Transmission T der CaF_2 -Probe C1 in Abhängigkeit von der Fluenz und der Pulszahl für die Bestrahlung mit einem ArF-Laser bei 60 Hz Repetitionsrate

Einige CaF_2 -Proben zeigen bei identischer Bestrahlungsfolge das Verhalten in Abb. 4.2.

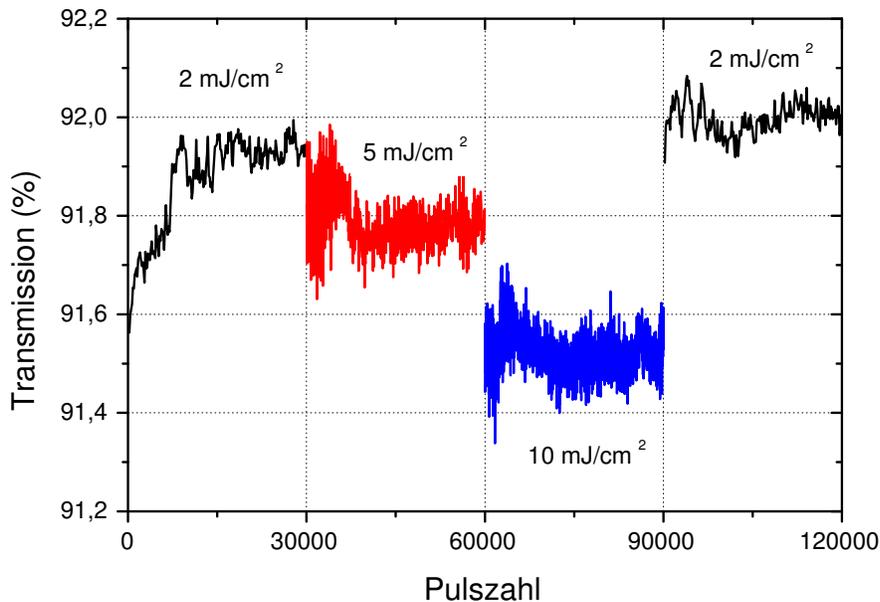


Abbildung 4.2: Transmission T der CaF_2 -Probe C20 in Abhängigkeit von der Fluenz und der Pulszahl für die Bestrahlung mit einem ArF-Laser bei 60 Hz Repetitionsrate

Nach einer Transmissionserhöhung innerhalb der allerersten 10.000 bis 15.000 Pulse (Oberflächenreinigung) und dem nachfolgenden $T^{stat}(2 \text{ mJ/cm}^2)$ -Wert ändert sich $T^{stat}(H)$ in der weiteren Bestrahlungsfolge unmittelbar mit dem Fluenzwechsel. Am deutlichsten ist dieses Verhalten beim Wechsel $5 \rightarrow 10 \text{ mJ/cm}^2$ und $10 \rightarrow 2 \text{ mJ/cm}^2$ sichtbar. Die Messungen mit $5 \rightarrow 10 \rightarrow 2 \text{ mJ/cm}^2$ zeigen ein „Einschwingen“ im Transmissionsverlauf, was auf

Artefakte der Energiedetektoren zurückzuführen ist.

Proben mit dem Verhalten in Abb. 4.2 besitzen im Vergleich zu den anderen sowohl höhere Transmissionen als auch geringere Differenzen ΔT^{stat} zwischen T^{stat} -Werten für verschiedene Fluenzen. Bei allen untersuchten Proben stimmen die beiden T^{stat} (2 mJ/cm^2)-Werte zu Beginn und am Ende der Fluenzfolge innerhalb der Messgenauigkeit kleiner 0,2 % überein.

4.1.2 Abhängigkeit von Laserstrahlparametern

Zeitliches Pulsprofil

Die Abhängigkeit des stationären Absorptionskoeffizienten α_T^{stat} aus Transmissionsmessungen vom zeitlichen Pulsprofil wird im τ_{IS} -Bereich von 25 bis 40 ns an Proben untersucht, zwischen denen große Absorptionsunterschiede erwartet werden. Für jeden τ_{IS} -Wert werden die Proben bei 60 Hz Repetitionsrate mit der Fluenzfolge $2 \rightarrow 5 \rightarrow 10 \rightarrow 2 \text{ mJ/cm}^2$ bestrahlt. Anschließend erfolgt die Anpassung der $\alpha_T^{stat}(H)$ -Werte durch lineare Funktionen

$$\alpha_T^{stat}(H) = \left(\frac{d\alpha_T^{stat}}{dH} \right) \cdot H + \alpha_T^0 \quad (4.1)$$

mit dem Anstieg $d\alpha_T^{stat}/dH$ und dem Achsenabschnitt α_T^0 (Abb. 4.3).

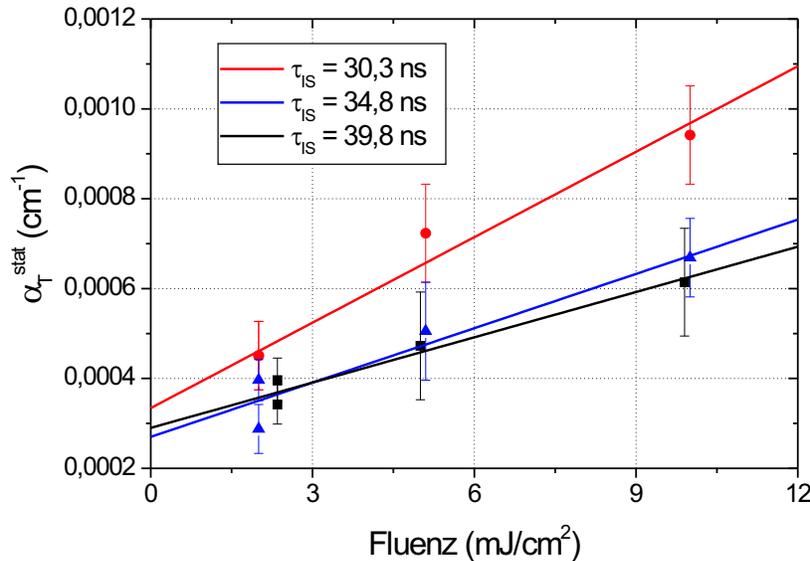


Abbildung 4.3: Fluenzabhängigkeit der stationären Absorptionskoeffizienten α_T^{stat} aus Transmissionsmessungen als Funktion der Pulsdauer τ_{IS} für die CaF_2 -Probe C24. Die ArF-Laserbestrahlung erfolgt mit Fluenzen von 2 - 10 mJ/cm^2 bei 60 Hz Repetitionsrate. Die lineare Anpassung der α_T^{stat} -Werte für jede Pulsdauer folgt Gl. 4.1.

Die Zusammenfassung der Parameter α_T^0 und $d\alpha_T^{stat}/dH$ für verschiedene τ_{IS} -Werte (Tab. 4.1) zeigt, dass $d\alpha_T^{stat}/dH$ für alle Proben mit steigendem τ_{IS} -Wert abnimmt, während α_T^0 unabhängig von τ_{IS} ist.

Tabelle 4.1: Parameter α_T^0 und $d\alpha_T^{stat}/dH$ aus Gl. 4.1 für die ArF-Laserbestrahlung der CaF₂-Proben C7, C24 und C25 in Abhängigkeit von der Pulsdauer τ_{IS}

τ_{IS} (ns)	Probe C7		Probe C24		Probe C25	
	α_T^0 ($10^{-4} \frac{1}{cm}$)	$d\alpha_T^{stat}/dH$ ($10^{-4} \frac{cm}{mJ}$)	α_T^0 ($10^{-4} \frac{1}{cm}$)	$d\alpha_T^{stat}/dH$ ($10^{-4} \frac{cm}{mJ}$)	α_T^0 ($10^{-4} \frac{1}{cm}$)	$d\alpha_T^{stat}/dH$ ($10^{-4} \frac{cm}{mJ}$)
30,3	$10,2 \pm 0,6$	$1,69 \pm 0,14$	$3,3 \pm 0,7$	$0,63 \pm 0,15$	$16,8 \pm 0,5$	$3,08 \pm 0,16$
34,8	$9,2 \pm 0,8$	$1,25 \pm 0,17$	$2,7 \pm 0,5$	$0,4 \pm 0,11$	$14,0 \pm 0,6$	$2,54 \pm 0,12$
39,8	$10,6 \pm 0,6$	$1,04 \pm 0,13$	$2,9 \pm 0,6$	$0,34 \pm 0,16$	$15,7 \pm 0,7$	$2,24 \pm 0,12$

Die Untersuchung einer CaF₂-Probe (C8) über einen Zeitraum von 9 Monaten bei 8 τ_{IS} -Werten zwischen 26,6 und 39,8 ns zeigt die Abnahme von $d\alpha_T^{stat}/dH$ um 30 % mit steigendem τ_{IS} während die α_T^0 -Werte innerhalb einer Standardabweichung von ± 15 % um den mittleren Wert $4,84 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ liegen (Tab. 4.2).

Tabelle 4.2: Parameter α_T^0 und $d\alpha_T^{stat}/dH$ aus Gl. 4.1 für die ArF-Laserbestrahlung der CaF₂-Probe C8 in Abhängigkeit von der Pulsdauer τ_{IS}

τ_{IS} (ns)	α_T^0 (10^{-4} cm^{-1})	$d\alpha_T^{stat}/dH$ (10^{-4} cm/mJ)	Messdatum
26,6	$4,3 \pm 0,8$	$1,08 \pm 0,13$	10.09.2002
27,3	$5,6 \pm 0,7$	$1,08 \pm 0,17$	21.05.2002
28,6	$5,9 \pm 0,6$	$0,84 \pm 0,15$	07.01.2003
29,2	$3,8 \pm 0,8$	$1,03 \pm 0,14$	04.11.2002
30,3	$4,6 \pm 0,6$	$1,15 \pm 0,14$	18.12.2002
31,2	$5,2 \pm 0,6$	$0,87 \pm 0,15$	20.12.2002
33,3	$4,3 \pm 0,8$	$0,78 \pm 0,14$	10.02.2003
39,8	$5,0 \pm 0,6$	$0,71 \pm 0,15$	17.02.2003

Repetitionsrate

Die Messergebnisse für zwei Proben bei Bestrahlung mit konstanter Fluenz $H = 7 \text{ mJ/cm}^2$ und Repetitionsraten im Bereich 100 - 1000 Hz (Abb. 4.4) zeigen im Rahmen der Messge-

nauigkeit konstante stationäre Absorptionskoeffizienten α_T^{stat} , d.h. es liegt keine Abhängigkeit von der Repetitionsrate vor. Da die beiden Proben C26 und C27 das Qualitätsspektrum aller in dieser Arbeit untersuchten CaF_2 (kleinste und größte Absorptionswerte) umfassen, wird das Ergebnis als repräsentativ für alle Proben angesehen.

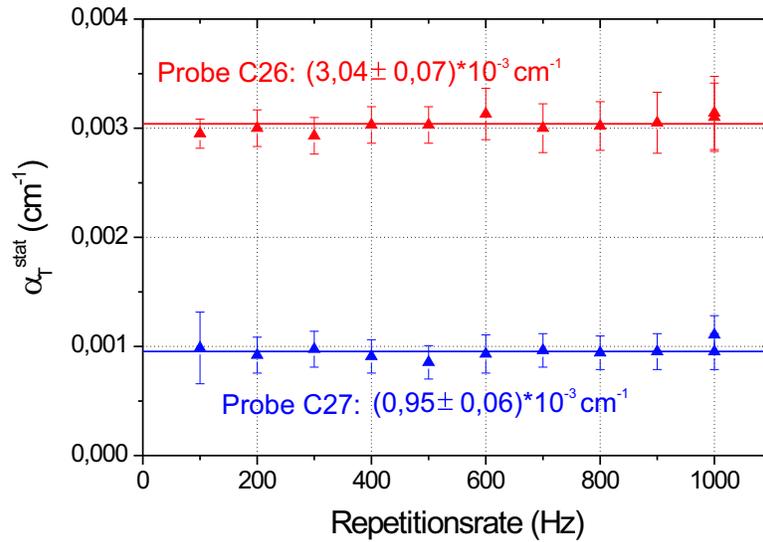


Abbildung 4.4: Stationärer Absorptionskoeffizient α_T^{stat} der CaF_2 -Proben C26 und C27, bestimmt aus Transmissionsmessungen, in Abhängigkeit von der Repetitionsrate für ArF-Laserbestrahlung mit der Fluenz 7 mJ/cm^2

Fluenz

Alle untersuchten Proben zeigen eine lineare Zunahme des stationären Absorptionskoeffizienten α_T^{stat} mit steigender Laserfluenz (Abb. 4.5).

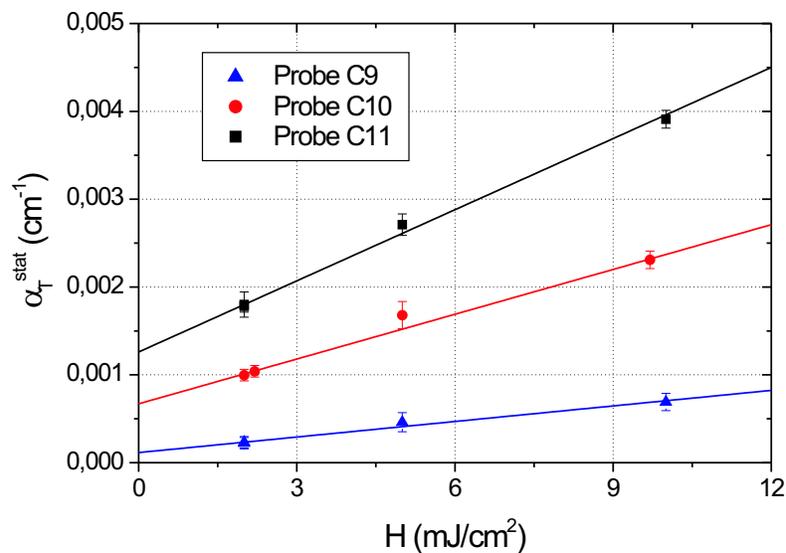


Abbildung 4.5: Stationäre Absorptionskoeffizienten α_T^{stat} für die CaF_2 -Proben C9-C11 bei ArF-Laserbestrahlung mit Fluenzen H von 2 bis 10 mJ/cm^2 bei 60 Hz Repetitionsrate

Die Bestrahlungen mit der Fluenzfolge $2 \rightarrow 5 \rightarrow 10 \rightarrow 2$ mJ/cm² erfolgen bei 60 Hz Repetitionsrate und vergleichbaren τ_{IS} -Werten $\tau_{IS} \approx 29$ ns. Die durch lineare Anpassung (Gl. 4.1) der Messergebnisse ermittelten Parameter $d\alpha_T^{stat}/dH$ und α_T^0 zeigen deutliche Unterschiede zwischen den Proben, die exemplarisch in Tab. 4.3 für die drei Proben aus Abb. 4.5 dargestellt sind. Die Bestrahlungen ausgewählter Proben mit höheren Fluenzen bis zu $H = 50$ mJ/cm² bestätigen die lineare Beziehung $\alpha_{LID}^{stat}(H)$.

Tabelle 4.3: Regressionsparameter α_T^0 und $d\alpha_T^{stat}/dH$ für die ArF-Laserbestrahlung der Proben C9-C11 (Abb. 4.5), ermittelt nach Gleichung 4.1

Probe	α_T^0 (10^{-4} cm ⁻¹)	$d\alpha_T^{stat}/dH$ (10^{-4} cm/mJ)
C9	$1,15 \pm 0,6$	$0,59 \pm 0,13$
C10	$6,7 \pm 0,65$	$1,7 \pm 0,14$
C11	$12,6 \pm 0,8$	$2,7 \pm 0,15$

4.2 Synthetisches Quarzglas - Absorption und Transmission von Laserpulsen

4.2.1 Entwicklung bei erstmaliger Bestrahlung bis zur stationären Absorption

Die erstmalige ArF-Laserbestrahlung führt bei allen untersuchten Proben zu der in Abb. 4.6 für die Fluenz $H = 5$ mJ/cm² dargestellten Änderung der Absorptionskoeffizienten α_T mit der Pulszahl. Einem schnellen Absorptionsanstieg innerhalb einiger 10^3 Laserpulse folgt im weiteren Bestrahlungsverlauf eine Absorptionsabnahme und die Annäherung an einen stationären Wert zum Bestrahlungsende nach $6,5 \cdot 10^5$ Pulsen. Wie Abbildung 4.6 verdeutlicht, unterscheiden sich die Proben sowohl in ihren Startabsorptionen als auch ihren maximalen und am Bestrahlungsende erreichten Absorptionswerten. Da die Ergebnisse zeigen, dass für die Fluenz 5 mJ/cm² die Bestrahlung mit $6,5 \cdot 10^5$ Laserpulsen nicht zum Erreichen einer stationären Absorption ausreicht, werden drei identische Proben mit Fluenzen von 5, 10 und 20 mJ/cm² bei 200 Hz Repetitionsrate bis zum jeweiligen stationären Absorptionswert bestrahlt (Abb. 4.7). Die Verläufe $\alpha_{LID}^{stat}(n)$ sind näherungsweise

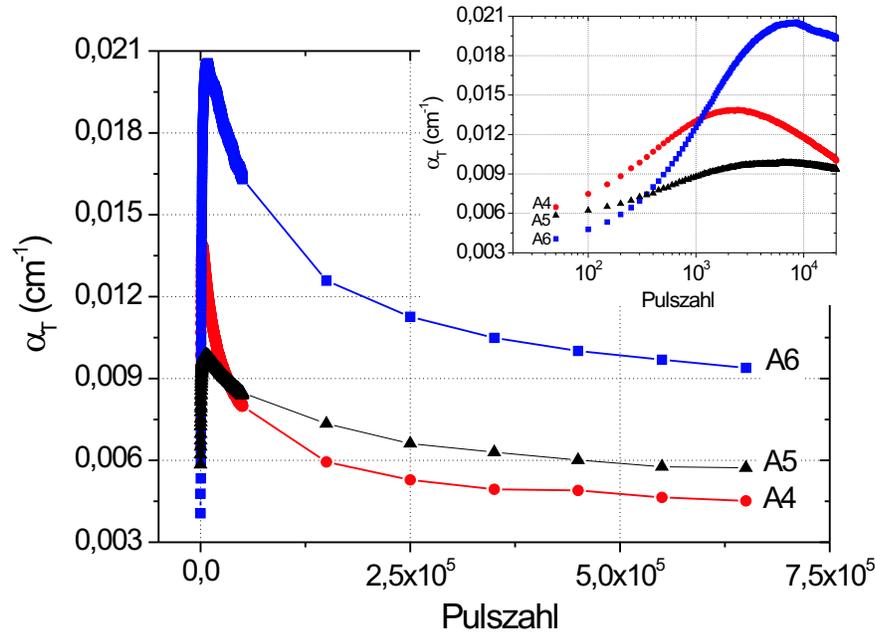


Abbildung 4.6: Absorptionskoeffizient α_T der Quarzglas-Proben A4-A6 aus Transmissionsmessungen während der Erstbestrahlung mit einem ArF-Laser bei der Fluenz 5 mJ/cm^2 . Die Messungen erfolgen mit 150 Hz Repetitionsrate, die Bestrahlung zwischen den Messpunkten (gekennzeichnet durch Geraden) mit 200 Hz . Der oben dargestellte Ausschnitt zeigt α_T für die ersten $2 \cdot 10^4$ Laserpulse mit logarithmischer x-Achseinteilung.

durch jeweils eine exponentielle Abnahme beschreibbar. Die ermittelten $1/e$ -Pulszahlen von 149.000 (5 mJ/cm^2), 78.000 (10 mJ/cm^2) und 37.000 (20 mJ/cm^2) zeigen eine lineare Abnahme mit der Fluenz.

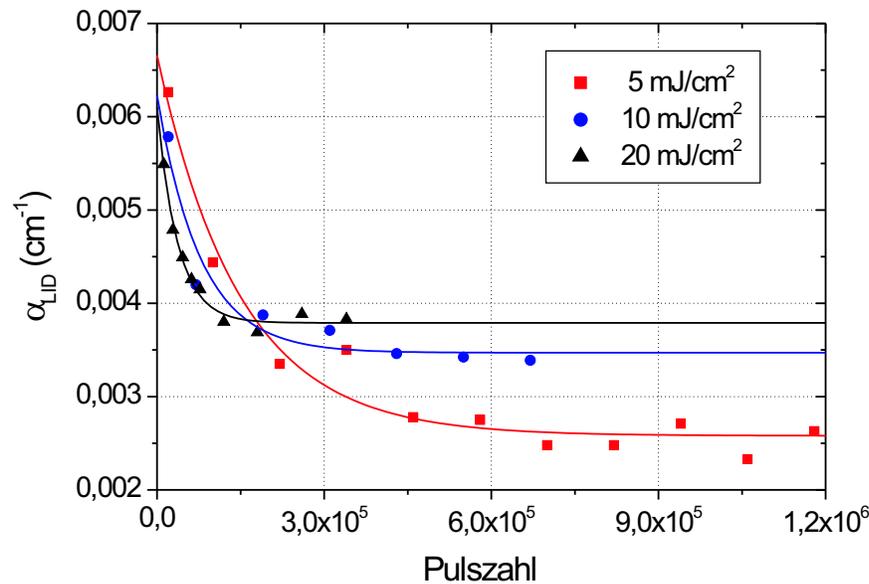


Abbildung 4.7: Absorptionskoeffizienten α_{LID} aus LID-Messungen und deren Beschreibung durch Exponentialfunktionen für die Quarzglas-Proben A7a-c als Funktion der Pulszahl bei ArF-Lasererstbestrahlung mit den Fluenzen 5 , 10 und 20 mJ/cm^2 sowie 200 Hz Repetitionsrate

Die Wiederholung der Bestrahlung mit identischen Bestrahlungsparametern nach mehrtägiger Probenlagerung ergibt auch zu Beginn denselben Absorptionskoeffizienten wie zum Ende der Erstbestrahlung, d.h. die Absorptionsänderung aus den Abb. 4.6 bzw. 4.7 ist irreversibel. Als Folge dieser Ergebnisse werden für alle nachfolgenden Untersuchungen die Proben zunächst bei $H = 5 \text{ mJ/cm}^2$ mit 10^6 Pulsen vorbestrahlt.

4.2.2 Abhängigkeit von Laserstrahlparametern

Aufgrund der Abhängigkeit der Absorption vom zeitlichen Pulsprofil [69] werden innerhalb einer Messserie die Pulsdauern τ_{IS} durch konstante Laserhochspannung vergleichbar gehalten. Die Einstellung der Pulsenergie an der Probe erfolgt durch den variablen Abschwächer.

Repetitionsrate

Der für Quarzglas typische Verlauf von α_{LID}^{stat} bei Bestrahlung mit konstanter Fluenz und Variation der Repetitionsrate ist in Abb. 4.8 am Beispiel von Probe A10 dargestellt.

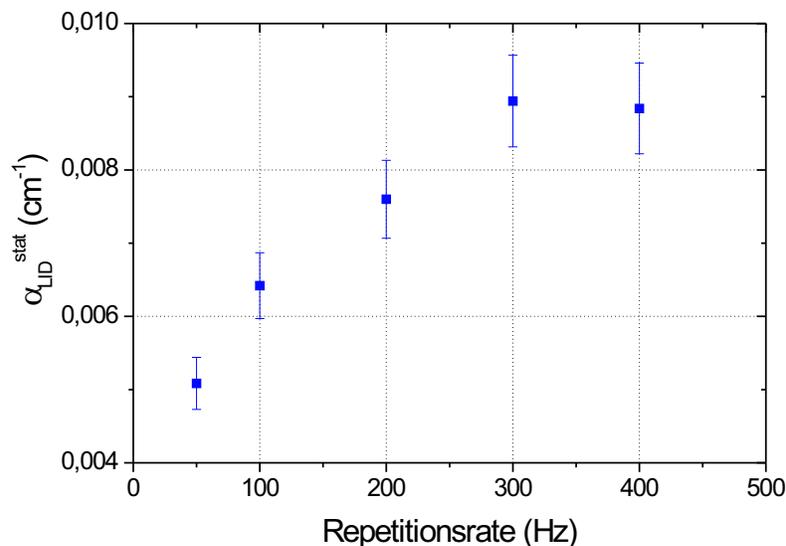


Abbildung 4.8: Stationäre Absorptionskoeffizienten α_{LID}^{stat} der Quarzglas-Probe A10 in Abhängigkeit von der Repetitionsrate für ArF-Laserbestrahlung mit 5 mJ/cm^2

Bei der Fluenz $H = 5 \text{ mJ/cm}^2$ steigt α_{LID}^{stat} im Bereich 50 bis 300 Hz stetig von $5 \cdot 10^{-3}$ auf $9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ an. Bei weiterer Steigerung der Repetitionsrate auf 400 Hz scheint α_{LID}^{stat} konstant zu bleiben.

Fluenz

Die Änderung von α_{LID}^{stat} mit der ArF-Laserfluenz bei 400 Hz Repetitionsrate zeigt Abb. 4.9 am Beispiel von Probe A12. Für diese Probe steigt α_{LID}^{stat} im Fluenzbereich von 3 bis 25

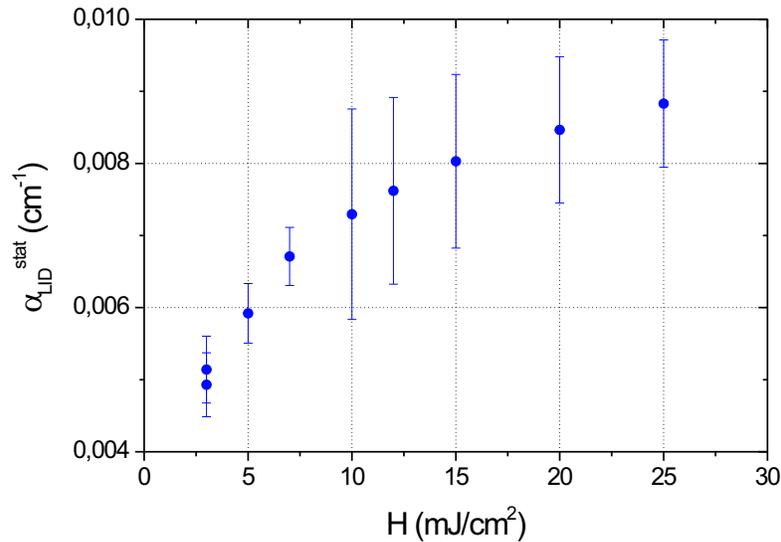


Abbildung 4.9: Stationäre Absorptionskoeffizienten α_{LID}^{stat} der Quarzglas-Probe A12 in Abhängigkeit von der Fluenz H für ArF-Laserbestrahlung mit 400 Hz Repetitionsrate

mJ/cm² stetig, aber nichtlinear, von $5 \cdot 10^{-3}$ auf $9 \cdot 10^{-3}$ cm⁻¹ an. Bei allen synthetischen Quarzglasproben vom Typ III findet man unter ArF-Laserbestrahlung einen nichtlinearen Zusammenhang $\alpha_{LID}^{stat}(H)$ im genannten Fluenzbereich.

4.3 Synthetisches Quarzglas und CaF₂: Absorption in Abhängigkeit von der Probendicke

Ziel der in diesem Kapitel vorgestellten Experimente ist die Erfassung von Volumen- und Oberflächenabsorptionsbeiträgen zum ermittelten Absorptionskoeffizienten. Tabelle 4.4 zeigt die LID-Spannungsdifferenzen ΔU_{LID} und die daraus zunächst berechneten stationären „Volumenabsorptionskoeffizienten“ für Quarzglas- und CaF₂-Proben der Dicken 10 und 20 mm bei Bestrahlung mit der Fluenz 10 mJ/cm² (Quarzglas) bzw. 20 mJ/cm² (CaF₂) bei 300 Hz Repetitionsrate.

Die Quarzglasproben sind eng benachbarten Gebieten einer Quarzglaswalze entnommen und bzgl. ihrer optischen Eigenschaften sehr ähnlich. Die Absorptionskoeffizienten für beide Probendicken stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit überein.

Die Ergebnisse für CaF₂ zeigen für die Proben C5 und C29 einen höheren Wert α_{LID}^{stat} für

Tabelle 4.4: LID-Spannungsdifferenzen ΔU_{LID} der Quarzglas-Probe A9 und der CaF_2 -Proben C5, C6, C28 und C29 mit Probendicken von 10 und 20 mm für ArF-Laserbestrahlung mit der Fluenz 10 mJ/cm^2 (Quarzglas) und 20 mJ/cm^2 (CaF_2) bei 300 Hz Repetitionsrate. Die α_{LID}^{stat} -Werte sind zunächst unter Vernachlässigung der Oberflächenabsorption aus den Kalibrierfaktoren K_{Vol} berechnet.

Probe	10 mm Probe		20 mm Probe	
	ΔU_{LID} (mV)	α_{LID}^{stat} (10^{-3} cm^{-1})	ΔU_{LID} (mV)	α_{LID}^{stat} (10^{-3} cm^{-1})
Quarzglas:				
A9	$340,5 \pm 3,4$	$4,60 \pm 0,28$	$323,7 \pm 3,3$	$4,42 \pm 0,27$
CaF_2 :				
C5	$31,6 \pm 0,3$	$1,55 \pm 0,09$	$26,0 \pm 0,3$	$1,92 \pm 0,12$
C6	$36,3 \pm 0,4$	$1,78 \pm 0,11$	$20,3 \pm 0,3$	$1,50 \pm 0,09$
C28	$40,2 \pm 0,4$	$1,97 \pm 0,12$	$17,5 \pm 0,3$	$1,29 \pm 0,08$
C29	$32,2 \pm 0,3$	$1,58 \pm 0,09$	$26,1 \pm 0,3$	$1,93 \pm 0,12$

die 20 mm dicke Probe, für die Proben C6 und C28 einen höheren Wert α_{LID}^{stat} für die 10 mm dicke Probe.

Messungen der Probe C5 mit einem 157 nm-F₂-Laser bestätigen die Resultate der ArF-Laserbestrahlung, dass die 20 mm dicke Probe einen höheren Absorptionskoeffizienten besitzt als die 10 mm dicke Probe [70].

4.4 Kombinierte Transmissions-, Absorptions- und Streulichtmessungen an CaF_2

Ziele der kombinierten Messungen der Transmission, der Absorption nach dem LID-Prinzip sowie der totalen Streuung an CaF_2 sind eine Energiebilanz und eine Abschätzung der Anteile von Absorption und Streuung an der gesamten, in Transmissionsmessungen ermittelten Laserstrahlabschwächung. Wegen der pulsdauerabhängigen Absorption (Abschnitt 4.1.2) werden für die Transmissions- und Absorptionsmessungen vergleichbare τ_{IS} -Werte eingestellt. Unterschiedliche Repetitionsraten haben keinen Einfluss auf den Absorptionskoeffizienten (Abschnitt 4.1.2). Erste Vergleiche zwischen Transmissions- (Probendicke 100 mm) und direkten Absorptionsmessungen (Probendicke 10 mm) an Proben desselben Kristalls zeigen unterschiedliche Resultate (Abb. 4.10). Für Probe C19 stimmt

der bei der Fluenz 23 mJ/cm^2 direkt gemessene α_{LID}^{stat} -Wert sehr gut mit der linearen Extrapolation der α_T^{stat} -Werte aus den Transmissionsmessungen überein. Für Probe C15 liegt der α_{LID}^{stat} -Wert deutlich unterhalb der linearen Extrapolation der α_T^{stat} -Werte. Die

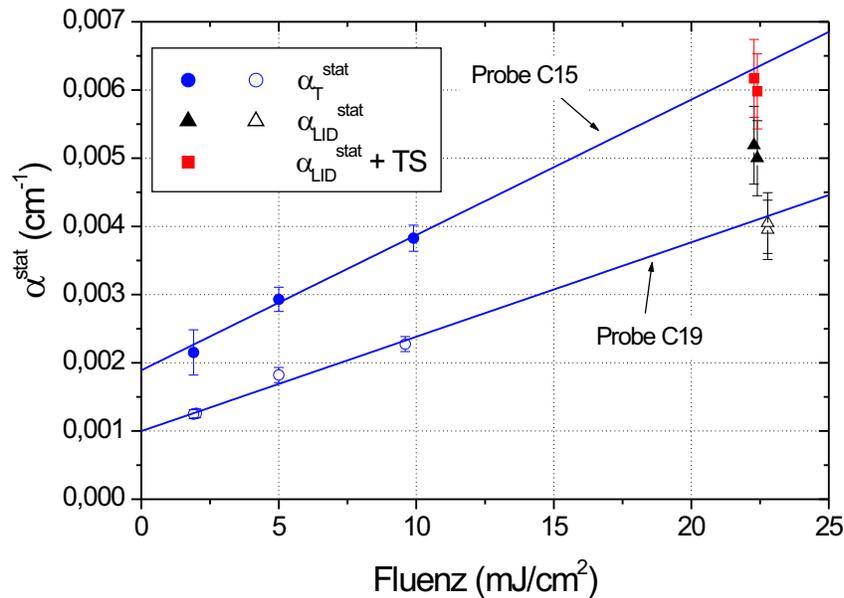


Abbildung 4.10: Stationäre Absorptionskoeffizienten α_T^{stat} und α_{LID}^{stat} für die CaF_2 -Proben C15 und C19 bestimmt aus Transmissions- und LID-Messungen bei ArF-Laserbestrahlung als Funktion der Fluenz bei Repetitionsraten von 60 Hz (Transmission) und 300 Hz (LID). Für Probe C15 ist zusätzlich der Einfluss der totalen Streuung TS dargestellt.

Messung der totalen Streuung TS der 10 mm dicken Probe C15 nach ISO 13696 (Oberflächen- und Volumenstreuung) für die ArF-Laserwellenlänge bei einer Fluenz kleiner $0,5 \text{ mJ/cm}^2$ und 50 Hz Repetitionsrate ergibt $TS = 1 \cdot 10^{-3}$. Addiert man diesen Wert zu α_{LID}^{stat} (22 mJ/cm^2), so ist die Übereinstimmung mit der linearen Extrapolation der α_T^{stat} -Werte sehr gut.

Tabelle 4.5 zeigt die Ergebnisse eines weiteren Experiments. Die Proben C16, C21 und C22 entstammen demselben Kristall, ebenso die Proben C18 und C23. Die Probengeometrie für die Transmissions- und Streulichtmessung beträgt $20 \times 30 \times 30 \text{ mm}^3$, für die direkte Absorptionsmessung an äquivalentem Material $20 \times 20 \times 10 \text{ mm}^3$. Die Transmissions- und direkten Absorptionsmessungen erfolgen mit der Fluenz 20 mJ/cm^2 bei 60 bzw. 300 Hz Repetitionsrate. Für die TS-Messungen beträgt die Fluenz weniger als $0,5 \text{ mJ/cm}^2$ bei 50 Hz Repetitionsrate. Zusätzlich wird die Oberflächenrauigkeit mittels AFM-Messungen bestimmt. Aus den rms-Werten kann die Streuung an den Probenoberflächen S_{OF} abgeschätzt werden [23, 24, 71]. Die drei Kristalle zeigen deutliche Unterschiede in ihren

Tabelle 4.5: Stationäre Transmissionen T^{stat} und Absorptionskoeffizienten α_{LID}^{stat} , totale Streuung TS und Oberflächenstreuung S_{OF} für CaF_2 -Proben bei ArF-Laserbestrahlung; Transmissions- und Absorptionsmessungen mit $H = 20 \text{ mJ/cm}^2$ und 60 bzw. 300 Hz Repetitionsrate; Messungen des totalen Streulichtes bei $H < 0,5 \text{ mJ/cm}^2$ und 50 Hz Repetitionsrate [71]; S_{OF} -Werte aus den Oberflächenrauigkeiten [71]. Die beiden letzten Spalten zeigen die Laserstrahlabschwächungen durch Absorption und Streuung sowie berechnet aus T^{stat} nach Gleichung 3.6.

Probe	T^{stat} (3 cm) (%)	α_{LID}^{stat} (cm^{-1})	TS (3 cm) (%)	S_{OF} (%)	$\alpha_{LID}^{stat} \cdot l + \text{TS}$ (3 cm) (%)	$1 - (T^{stat}/T_{MAX})$ (3 cm) (%)
C21	90,95	$2,47 \cdot 10^{-3}$	1,3	0,53	2,04	1,43
C16	91,22	$2,47 \cdot 10^{-3}$	0,46	0,42	1,2	1,13
C22	91,18	$2,47 \cdot 10^{-3}$	0,32	0,74	1,06	1,18
C17	90,26	$5,0 \cdot 10^{-3}$	0,24	0,39	1,74	2,17
C18	84,85	$1,38 \cdot 10^{-2}$	3,6	0,29	7,75	8,04
C23	84,32	$1,38 \cdot 10^{-2}$	5,6	0,59	9,75	8,61

stationären Transmissionswerten T^{stat} . Der durch die Proben C18 und C23 charakterisierte Kristall zeigt deutlich höhere α_{LID}^{stat} - und TS-Werte als die beiden anderen Kristalle bei vergleichbaren S_{OF} -Werten. Die Proben C16, C17 und C22 besitzen vergleichbare TS-Werte, die T^{stat} -Differenzen resultieren aus unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten α_{LID}^{stat} . Der Vergleich der TS- und S_{OF} -Werte lässt den Schluss zu, dass mit Ausnahme der Proben C18 und C23 die Lichtstreuung maßgeblich durch die Oberflächenrauigkeit bestimmt ist. Die Vergleiche zwischen der aus Absorptions- und Streulicht-Messungen resultierenden Laserstrahlabschwächung (Spalte 6 in Tab. 4.5) mit der nach Gl. 3.6 aus T^{stat} berechneten (letzte Spalte in Tab. 4.5) zeigen eine Übereinstimmung innerhalb von $\pm 15 \%$ mit Ausnahme von Probe C21.

Kapitel 5

Diskussion der Ergebnisse

In diesem Kapitel wird zu Beginn eine Modifikation des *Lambert–Beerschen* Gesetzes behandelt, um dem intensitäts- und dosisabhängigen Absorptionskoeffizienten Rechnung zu tragen. Im zweiten Abschnitt werden die Anwendbarkeit und Grenzen der LID-Methode diskutiert. Dann werden Auswirkungen der gepulsten ArF-Laserstrahlung auf die Absorption in den untersuchten Quarzglas- und CaF₂-Proben behandelt und anhand von Beispielen erläutert. Abschließend werden Zusammenhänge zwischen den Absorptionskoeffizienten für gepulste ArF-Laserbestrahlung von synthetischem Quarzglas und CaF₂ und den Bestrahlungsparametern aufgezeigt und diskutiert.

5.1 Modifiziertes *Lambert – Beersches* Gesetz

Startpunkt ist das *Lambert – Beersche* Gesetz in seiner differentiellen Form $dI(z)/dz = -\alpha \cdot I(z)$. Es beschreibt mit dem von Bestrahlungszeit, Lichtintensität und Ort der Probe unabhängigen Abschwächungskoeffizienten α die Verringerung der Lichtintensität $I(z)$ beim Durchgang durch ein Probenelement der Länge dz aufgrund von Absorption und Streuung. Ist die Streuung gegenüber der Absorption vernachlässigbar, wie in der vorliegenden Arbeit angenommen, so wird α als Absorptionskoeffizient bezeichnet.

Alle in dieser Arbeit untersuchten Quarzglas- und CaF₂-Proben werden als optisch homogen betrachtet. Sie zeigen jedoch einen von der Laserintensität I und der Vorbestrahlung (Pulszahl n) abhängigen Absorptionskoeffizienten $\alpha(n, I)$. Dieses Verhalten ist durch ein „modifiziertes“ *Lambert – Beersches* Gesetz der Form $dI(z)/dz = -\alpha(n, I) \cdot I(z)$ beschreibbar [16, 67]. Für die in dieser Arbeit genutzten Laserparameter ist die simultane Absorption von mehr als zwei Photonen vernachlässigbar (Abschnitt 5.3.1). Mit dem Ein-Photon- und effektiven Zwei-Photonen-Absorptionskoeffizienten $\alpha_0(n, I)$ bzw. $\beta^{eff}(n, I)$ können die über Gl. 3.3, 3.6 und 3.11 ermittelten Absorptionskoeffizienten $\alpha(n, I)$ in der Form

$$\alpha(n, I) = \alpha_0(n, I) + \beta^{eff}(n, I) \cdot I \quad (5.1)$$

dargestellt werden. Ferner ist es möglich, den zeitlichen Verlauf $I(t)$ der Laserintensität während des Laserpulses durch einen Rechteckpuls der Dauer τ_{IS} mit konstanter Intensität I zu ersetzen (Abschnitt 3.5). Für einen homogenen Strahlquerschnitt kann damit die Intensität gemäß $I = H/\tau_{IS}$ durch die Fluenz H ersetzt werden. Mit den beschriebenen Substitutionen lässt sich aus Gl. 5.1 ableiten:

$$\alpha(n, H, \tau_{IS}) = \alpha_0(n, H, \tau_{IS}) + \beta^{eff}(n, H, \tau_{IS}) \cdot \frac{H}{\tau_{IS}}. \quad (5.2)$$

Diese Gleichung ist die Basis für die in diesem Kapitel folgenden Diskussionen der Messergebnisse für CaF_2 und synthetisches Quarzglas.

5.2 Volumenabsorptionsmessung mit laserinduzierter Teststrahlableitung - LID

5.2.1 Wärmebilanz

Wie in Abschnitt 3.4 dargelegt, nutzt das LID-Messprinzip Temperaturgradienten bei lokaler Probenerwärmung. Thermodynamisch stellt die Probe ein offenes System dar, an dem die umgebende Luft und das Gehäuse des LID-Aufbaus als Wärmebad (= System 3) angekoppelt sind (Abb. 5.1). Die Probe selbst ist wiederum in zwei Teilsysteme untergliedert, den bestrahlten bzw. geheizten Teil (= System 1) und den ungeheizten Teil (= System 2).

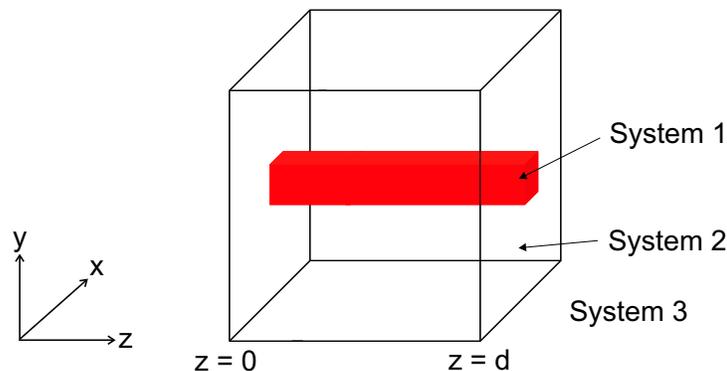


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der LID-Probe mit Aufteilung in die Bereiche, die in die Betrachtung der Wärmebilanz eingehen:

System 1 Geheizter Teil der Probe (Volumen und Oberfläche)

System 2 Ungeheizter Teil der Probe

System 3 Probenumgebung (Luft und Gehäuse des LID-Aufbaus)

Der Wärmeaustausch zwischen den Systemen erfolgt durch die Prozesse Wärmeleitung (siehe nächster Abschnitt), Wärmeübergang und Wärmestrahlung. Als Wärmeübergang bezeichnet man den Wärmeaustausch zwischen einem festen und einem flüssigen bzw.

gasförmigen Körper. Für die Wärmemenge Q , die in einer Zeit t durch eine Grenzfläche A tritt, gilt

$$Q = \tilde{\alpha} \cdot A \cdot t \cdot \Delta T \quad (5.3)$$

mit der Temperaturdifferenz ΔT zwischen dem festen Körper und dem angrenzenden Medium und dem Wärmeübergangskoeffizienten $\tilde{\alpha}$.

Die Wärmestrahlungsleistung P eines Körpers an die Umgebung aufgrund seiner Temperatur T_a wird durch das *Stefan – Boltzmannsche* Gesetz beschrieben. Berücksichtigt man die Rückstrahlung der Umgebung mit der Temperatur T_b , so erhält man

$$P = C_{12} \cdot (T_a^4 - T_b^4). \quad (5.4)$$

Dabei ist C_{12} die Strahlungsaustauschzahl, die durch die Geometrie des Körpers, die Strahlungskonstante σ und die Emissionsverhältnisse $\epsilon_{a/b}$ bestimmt wird [72].

Für das System 1 gilt:

- Die Wärmezufuhr wird als homogene Volumenheizung mit einer zusätzlichen Oberflächenheizung an den Laserein- und austrittsflächen angenommen.
- Aufgrund der eingebrachten Wärme, der Wärmeleitung innerhalb des Systems 1 und der Wärmeabgabe an die Systeme 2 und 3 bildet sich ein Temperaturprofil in System 1 aus.
- Die Wärmeabgabe an das System 2 erfolgt über Wärmeleitung und -strahlung, an das System 3 durch Wärmeübergang und -strahlung.

Für das System 2 gilt:

- Aufgrund der durch das System 1 eingebrachten Wärme, der Wärmeleitung innerhalb des Systems 2 und der Wärmeabgabe an das System 3 bildet sich ein Temperaturprofil aus.
- Die Wärmeabgabe an das System 3 aufgrund der Temperaturdifferenz $\Delta T_{2 \rightarrow 3}$ erfolgt durch Wärmeübergang und -strahlung.

Für das System 3 gilt:

- Für die Betrachtung stationärer Verhältnisse gilt, dass die pro Zeiteinheit aufgenommene Wärme gleich der dem System 1 zugeführten ist.
- Durch Konvektion wird die durch die umgebende Luft aufgenommene Wärme von den Probenoberflächen wegtransportiert und an das Aluminium-Gehäuse des LID-Aufbaus mit seiner hohen absoluten Wärmekapazität abgegeben. Die Temperaturerhöhung des Systems 3 ist somit sehr viel geringer als diejenige in den Systemen 1 und 2.

Für die geringen Temperaturerhöhungen $\Delta T \ll 10$ K liegt das Emissionsmaximum der Wärmestrahlung nach dem *Wienschen* Verschiebungsgesetz im Bereich von $10 \mu\text{m}$. Die starke Absorption in den untersuchten Materialien für diesen Wellenlängenbereich führt zur Reabsorption der Wärmestrahlung, so dass letztere nur für den Wärmeaustausch zwischen den Systemen 1 bzw. 2 und 3 in Betracht kommt. Die Temperaturdifferenzen von einigen 0,1 K zwischen den Systemen 1 bzw. 2 und 3 für die verwendeten Bestrahlungsparameter und typische Absorptionskoeffizienten von synthetischem Quarzglas und CaF_2 lassen eine Vernachlässigung des Wärmeaustauschs durch Wärmestrahlung gegenüber dem durch Wärmeübergang zu.

5.2.2 Temperaturgradienten und Teststrahlblenkung

In diesem Abschnitt werden die Temperaturfelder im bestrahlten und unbestrahlten Teil der Probe, die daraus resultierenden Temperaturgradienten und die Auswirkungen auf die Teststrahlblenkung zunächst am Beispiel des einzelnen Probendurchgangs eines Teststrahls behandelt. Die Betrachtung ist untergliedert in die Grenzfälle für ausschließliche Volumen- oder Oberflächenabsorption. Am Ende des Abschnitts werden zum Vergleich die Kalibrierungsmessungen für den Mehrfachdurchgang von zwei Teststrahlen durch die Probe und Überlagerung von Volumen- und Oberflächenabsorption diskutiert.

Absorption im Volumen

Abbildung 5.2a zeigt schematisch den Verlauf der Isothermen für eine Probe mit konstantem Wärmeeintrag entlang der Probe (z -Koordinate).

Sind der Wärmeübergang an und die Wärmeleitung zu den Probenstirnflächen vernachlässigbar, so verlaufen die Isothermen für die unterschiedlichen Positionen $z_1 - z_3$ parallel zum Bestrahlungsgebiet und das 2-dimensionale Temperaturprofil $T(x,y)$, die daraus resultierenden Temperatur- und Brechzahlgradienten und die Ablenkung Δy des in x -Richtung durch die Probe geführten Teststrahls sind für alle Positionen gleich. Zur Vereinfachung der Berechnung des Temperatur- und Brechzahlprofils in der x - y -Ebene wird als Modell der Querschnitt durch einen Zylinder der Länge l , dem Radius R und einem konstanten Wärmeeintrag η im Bereich $0 \leq r < a$ betrachtet (Abb. 5.3). Die Teststrahlblenkung beim Durchgang durch den Zylinder senkrecht zur z -Richtung resultiert aus dem Brechzahlgradienten dn/dr und dieser aus dem Gradienten des Temperaturfeldes $dT(r)/dr$ und der temperaturabhängigen Brechzahl $n(T)$. Für ein isotropes Medium mit der Wärme-

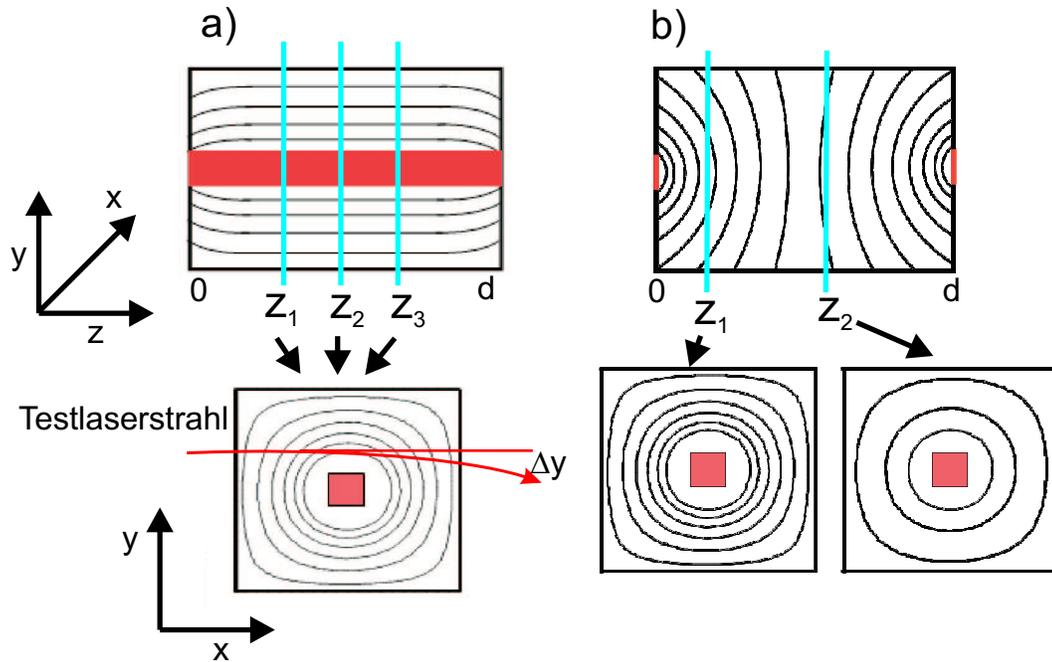


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Isothermen in den y - z - und x - y -Ebenen für eine Probe mit a) konstantem Wärmeeintrag entlang der Probe (z -Koordinate) und b) konstantem Wärmeeintrag über zwei gegenüberliegende Oberflächen

leitfähigkeit λ lauten die stationären, 2-dimensionalen Wärmeleitungsgleichungen

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = -\frac{\eta}{\lambda}, \quad 0 \leq r \leq a \quad (5.5)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = 0, \quad a < r \leq R. \quad (5.6)$$

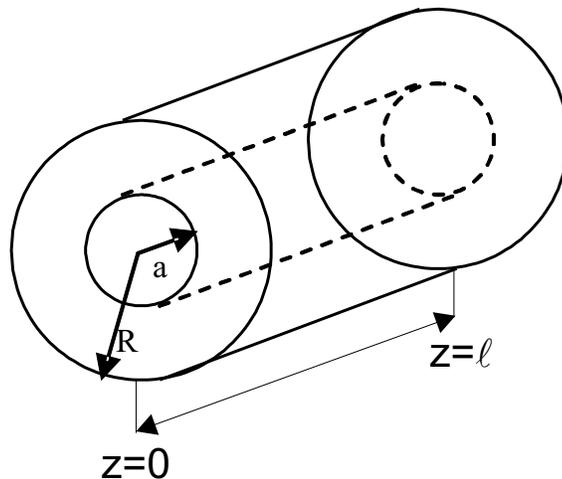


Abbildung 5.3: Zylinder der Länge l , des Radius R und einem konstanten Wärmeeintrag für $0 \leq r < a$

Mit den Randbedingungen eines stetigen Übergangs der Lösungen für $r = a$, $T(r = 0) < \infty$ und $T(R) = T_R$ ergeben sich die radialsymmetrischen Temperaturfelder

$$T(r) = \frac{1}{2} \frac{\eta \cdot a^2}{\lambda} \left[\frac{1}{2} \left(1 - \frac{r^2}{a^2} \right) + \ln \left(\frac{R}{a} \right) \right] + T_R \quad 0 \leq r \leq a \quad (5.7)$$

$$T(r) = \frac{1}{2} \frac{\eta \cdot a^2}{\lambda} \ln\left(\frac{R}{r}\right) + T_R \quad a < r \leq R \quad (5.8)$$

sowie die Temperaturgradienten

$$\frac{dT(r)}{dr} = -\frac{1}{2} \frac{\eta \cdot r}{\lambda}, \quad 0 \leq r \leq a \quad (5.9)$$

$$\frac{dT(r)}{dr} = -\frac{1}{2} \frac{\eta \cdot a^2}{\lambda \cdot r} \quad a < r \leq R. \quad (5.10)$$

Aus den Gleichungen 5.7-5.10 folgt, dass der Temperaturgradient

- für $a \leq r < R$ unabhängig von der Temperatur am Probenrand T_R ist,
- für $\lambda = \text{konst.}$ und $r = \text{konst.}$ proportional zur Heizrate η ist,
- betragsmäßig für $r = a$ am größten wird und
- aufgrund von $\eta = P/A$ (Heiz- bzw. absorbierte Laserleistung P , geheizte Fläche $A = \pi \cdot a^2$) für $P = \text{konst.}$ an einer festen Position r_{fix} unabhängig vom Radius $r = a < r_{fix}$ des geheizten bzw. bestrahlten Gebiets ist.

Für die in der Arbeit verwendete Geometrie der Proben und des Wärmeeintrages ergibt sich ein Temperaturfeld, welches bis in die Nähe der Probenränder dem des Zylinders entspricht [30]. Erst an den Randflächen des quadratischen Probenquerschnitts passt sich das Temperaturfeld der Probengeometrie an (Abb. 3.3).

Zur experimentellen Realisierung der größten Teststrahlablenkung bei $r = a$ ist eine sehr hohe Stabilität der Teststrahlage zum bestrahlten Volumen erforderlich, da der Temperaturgradient sowohl für $r > a$ (Gl. 5.9) als auch für $r < a$ (Gl. 5.10) betragsmäßig abnimmt. Diese genaue Positionierung ist aufgrund der Richtungsstabilität des Anregungslaserstrahls und Abweichungen der Probengeometrie (z.B. Winkelfehler der beiden vom Teststrahl durchstrahlten Probenoberflächen) mit einem sehr hohen experimentellen Aufwand verbunden. Als Kompromiss wird ein Teststrahldurchgang in 1 mm Entfernung vom bestrahlten Volumen gewählt. Dadurch gelangt der Teststrahl bei geringer Änderungen seiner Position nicht in das bestrahlte Volumen, sondern wird nur entweder stärker ($r \rightarrow a$) oder schwächer ($r \rightarrow R$) abgelenkt (Gl. 5.10). Führt man jetzt einen zweiten Teststrahl in einem festen Abstand zum ersten auf der gegenüberliegenden Seite des bestrahlten Volumens durch die Probe (Abb. 3.6a), so ergibt sich für diesen ein gegenläufiger Ablenkungseffekt. Da im Bereich sehr geringer Positionsänderungen der Temperaturgradient linear angenommen werden kann, bleibt die Summe beider Teststrahlablenkungen konstant.

Absorption an den Oberflächen

Aus dem Wärmeeintrag in eine Probe ausschließlich über zwei gegenüberliegende Oberflächen ergeben sich Temperaturfelder in der x-y-Ebene, die zwar qualitativ denen für die Volumenabsorption entsprechen, jedoch von der z-Position abhängen (Abb. 5.2b). Bei gleichem Wärmeeintrag über jede der beiden Oberflächen gilt für den in x-Richtung durch die Probe geführten Teststrahl:

- Aufgrund des qualitativ gleichen Temperaturprofils in der x-y-Ebene wie bei der Volumenabsorption erfährt der Teststrahl eine Ablenkung Δy .
- Für eine gegebene Probendicke d ist die Teststrahlablenkung $\Delta y(z)$ an der Position $z = d/2$ minimal und nimmt jeweils in Richtung der Oberflächen mit Wärmeeintrag zu.
- Für unterschiedliche Probendicken d und einen Teststrahldurchgang bei $d/2$ gilt: je größer d , desto kleiner Δy .

Mehrfachdurchgang der Teststrahlen

Wie in Abschnitt 3.4, Abb. 3.6 gezeigt, wird jeder der beiden Teststrahlen zur Erhöhung seiner Ablenkung viermal durch die Probe geführt. Die einzelnen Durchgänge erfolgen an unterschiedlichen Positionen entlang der Probenachse z (z_1 bis z_4), wobei die Positionen z_1 und z_3 sowie z_2 und z_4 symmetrisch zur Probenmitte liegen und somit jeweils den gleichen Abstand zu den Oberflächen mit Wärmeeintrag aufweisen. Der Bereich $\Delta z = z_3 - z_1$ der Teststrahlen beträgt 4 mm für die LID-Apparatur I und 2 mm für die LID-Apparatur II.

Für den Wärmeeintrag ausschließlich über zwei gegenüberliegende Probenoberflächen ist zu erwarten, dass die Gesamtteststrahlablenkung mit zunehmender Probendicke d abnimmt, wenn der Bereich Δz der Teststrahlpositionen konstant und symmetrisch zur Probenmitte bleibt (Abb. 5.2b). Dies wird durch die elektrische Heizung anstelle der Oberflächenabsorption an CaF_2 - und Quarzglasproben mit den Dicken 10 und 20 mm bestätigt (Abschnitt 3.4.4, Tab. 3.2).

Für den Wärmeeintrag ausschließlich über das Volumen zeigen die bei den Probendicken 10, 20 und 30 mm mit der LID-Apparatur II durchgeführten elektrischen Simulationen ein unterschiedliches Verhalten für die beiden Materialien (Abschnitt 3.4.4, Tab. 3.2). Abbildung 5.4 zeigt die Abhängigkeit des Kalibrierfaktors K_{Vol} vom Abstand D der beiden äußeren Teststrahlen zur jeweils nächstgelegenen Probenstirnfläche.

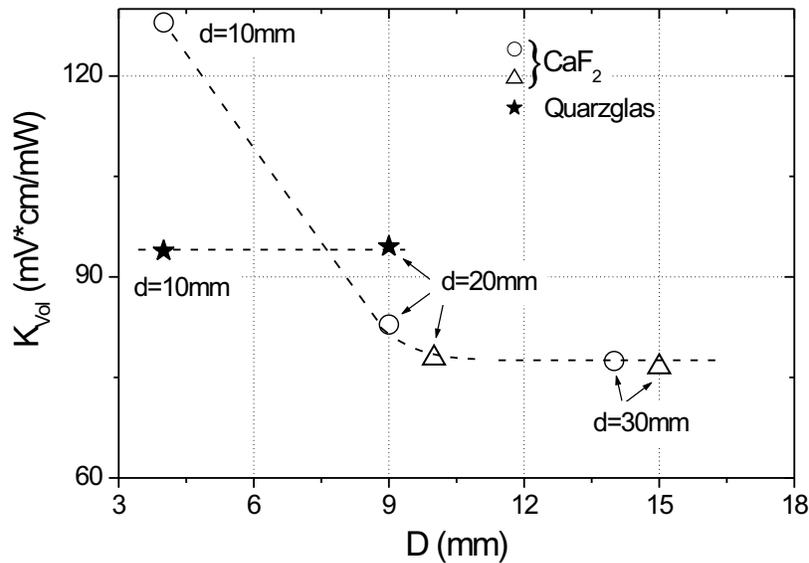


Abbildung 5.4: Kalibrierfaktor K_{Vol} für die Volumenabsorption, gemessen mit der LID-Apparatur II, in Abhängigkeit vom Abstand D der beiden äußeren Teststrahlen zur jeweils nächstgelegenen Probenstirnfläche

- ★ Quarzglas, Vierfachdurchgang ($\times 0,1$)
- CaF₂, Vierfachdurchgang
- △ CaF₂, Zweifachdurchgang ($\times 3,3$)

Die Teststrahldurchgänge mit der Spreizung $\Delta z = 2$ mm (vierfacher Teststrahldurchgang) und $\Delta z \approx 0$ (zweifacher Teststrahldurchgang) liegen immer symmetrisch zur Probenmitte. Für synthetisches Quarzglas ist K_{Vol} für $D = 4$ mm ($d = 10$ mm) und 9 mm ($d = 20$ mm) identisch. Das heißt: bereits für $d = 10$ mm ist die Wärmeleitung zu den Probenstirnflächen vernachlässigbar und das Schema in Abb. 5.2a gültig. Für CaF₂ nimmt K_{Vol} zunächst mit zunehmendem D ab und erreicht für $D \geq 10$ mm einen konstanten Wert. Bezogen auf den Vierfachdurchgang ist damit eine Vernachlässigung der Wärmeleitung zu den Probenstirnflächen erst für Probendicken $d \geq 22$ mm gegeben. Für dünnere Proben ist somit das Temperaturfeld in der x-y-Ebene (siehe Abb. 5.2a) nicht mehr durch einen 2-dimensionalen Ansatz für die Wärmeleitungsgleichung beschreibbar.

In der stationären Wärmeleitungsgleichung (Gl. 5.5) ist die Wärmeleitfähigkeit der einzige Materialparameter. Aufgrund der einheitlichen Probengeometrie sind die verschiedenen Ergebnisse in Abb. 5.4 durch die deutlich unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeiten von Quarzglas ($\lambda \approx 1,3$ W/m·K) und CaF₂ ($\lambda \approx 10$ W/m·K) erklärbar. Mit $\lambda_{CaF_2}/\lambda_{Quarzglas} \approx 7,7$ und den Resultaten für CaF₂ kann für Quarzglas abgeschätzt werden, dass für $D \geq 1,3$ mm, d.h. für Probendicken $d \geq 4,6$ mm (LID-Apparatur II) bzw. $d \geq 6,6$ mm (LID-Apparatur I), die K_{Vol} -Werte konstant sind. Dies ist konform mit den Ergebnissen in Abbildung 5.4.

Überlagerung von Volumen- und Oberflächenabsorption

Im Allgemeinen resultiert das durch Laserbestrahlung hervorgerufene Temperaturprofil in einer Probe aus der Überlagerung der Temperaturfelder für Oberflächen- und Volumenabsorption. Aufgrund der Linearität der Wärmeleitungsgleichung in Bezug auf den Wärmequellterm, der Linearität des Wärmeübergangs am Probenrand (Gl. 5.3) und der Vernachlässigung der Wärmestrahlung (Abschnitt 5.2.1) gilt für diese beiden Temperaturfelder das Superpositionsprinzip. Dies ermöglicht eine Aufteilung der Gesamtteststrahlableitung in ihre Anteile aus der Oberfläche und dem Volumen mit Hilfe separater elektrischer Kalibrierungen für beide Temperaturfelder. Diese Vorgehensweise und die experimentellen Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt diskutiert.

5.2.3 Trennung von Volumen- und Oberflächeneffekten

Die übliche Vorgehensweise zur Trennung von Volumen- und Oberflächeneffekten ist die Messung von Proben unterschiedlicher Dicke (siehe Abschnitt 4.3). Die gemessene Teststrahlableitung ΔU_{LID} setzt sich für jede Probendicke d summarisch aus den Ablenkungen $\Delta U_{Vol}(d)$ und $\Delta U_{OF}(d)$ aufgrund der Volumen- und Oberflächenabsorption zusammen.

$$\Delta U_{LID}(d) = \Delta U_{Vol}(d) + \Delta U_{OF}(d) \quad (5.11)$$

Dabei sind

$$\Delta U_{Vol}(d) = \alpha_{LID} \cdot K_{Vol}(d) \cdot P_L \text{ und} \quad (5.12)$$

$$\Delta U_{OF}(d) = A_{OF} \cdot K_{OF}(d) \cdot P_L \quad (5.13)$$

mit der Volumen- bzw. Oberflächenabsorption α_{LID} und A_{OF} , der mittleren Laserleistung P_L und den ggf. von der Probendicke d abhängigen Faktoren $K_{Vol}(d)$ und $K_{OF}(d)$ aus der elektrischen Kalibrierung von Volumen- und Oberflächenabsorption (siehe Abschnitt 3.4.4). Die Größen α_{LID} und A_{OF} werden durch die Messung von zwei Proben unterschiedlicher Dicke und Anwendung der Gleichungen 5.11 bis 5.13 bestimmt. Diese Vorgehensweise wird im nächsten Abschnitt am Beispiel synthetischen Quarzglas gezeigt. Für CaF_2 werden nur die Ergebnisse präsentiert.

Synthetisches Quarzglas

Für die 10 und 20 mm dicken Proben A9 (Tab. 4.4) ergeben die LID-Messungen bei einer mittleren Laserleistung $\overline{P}_L = 750$ mW eine Teststrahlableitung $\Delta U_{LID}(10 \text{ mm}) = 340,5$ mV bzw. $\Delta U_{LID}(20 \text{ mm}) = 323,7$ mV. Aus Tabelle 3.2 folgt $K_{Vol}(10 \text{ mm}) = K_{Vol}(20$

mm) und $K_{OF}(10\text{mm})/K_{OF}(20\text{mm}) = 8$. Aus den elektrischen Kalibrierungen folgt $K_{Vol} = 97,5 \text{ mV}\cdot\text{cm}/\text{mW}$ und $K_{OF}(20\text{mm}) = 6,1 \text{ mV}/\text{mW}$. Nach Einsetzen der Ergebnisse beider Probendicken in die Gl. 5.11-5.12 und Anwendung des *Gauß*schen Algorithmus erhält man

$$\Delta U_{LID}(10\text{mm}) - \Delta U_{LID}(20\text{mm}) = A_{OF} \cdot \bar{P}_L \cdot 7K_{OF}(20\text{mm}) \quad (5.14)$$

$$16,8\text{mV} = A_{OF} \cdot 750\text{mW} \cdot 7 \cdot 6,1\text{mV}/\text{mW} \quad (5.15)$$

$$\underline{\underline{A_{OF}}} = \underline{\underline{5 \cdot 10^{-4}}} \quad (5.16)$$

Durch Einsetzen von A_{OF} in Gl. 5.13 ergibt sich $\Delta U_{OF}(d)$ und damit über die Gleichungen 5.11 und 5.12 für die Volumenabsorption $\alpha_{LID} = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Vergleicht man dieses Ergebnis mit den beiden unter Vernachlässigung der Oberflächenabsorption bestimmten Werten für die 10 und 20 mm-Probe von $4,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ bzw. $4,42 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ (Abschnitt 4.3, Tab. 4.4), so zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung für die 20 mm-Probe. Das Resultat für die 10 mm-Probe ist ca. $2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ höher, liegt jedoch innerhalb der Messgenauigkeit.

CaF₂

Tabelle 5.1 fasst die aus der analogen Vorgehensweise ermittelten Resultate A_{OF} und α_{LID} für die Messungen an CaF₂-Proben der Dicke 10 und 20 mm zusammen.

Tabelle 5.1: A_{OF} und α_{LID} , berechnet aus den Messungen mit Probendicken von 10 und 20 mm, für die CaF₂-Proben C5, C6, C28 und C29 nach Gl. 5.11 bis 5.13 (vgl. Text). Zur Übersicht sind auch die zunächst unter Vernachlässigung der Oberflächenabsorption bestimmten „Volumenabsorptionskoeffizienten α_{LID} “ aus Tab. 4.4 dargestellt.

Probe	A_{OF} (10^{-4})	α_{LID} (10^{-3} cm^{-1})	„ α_{LID} “ (Tab. 4.4)	
			10 mm (10^{-3} cm^{-1})	20mm (10^{-3} cm^{-1})
C5	-9,7	-	$1,55 \pm 0,09$	$1,92 \pm 0,12$
C6	5,5	1,46	$1,78 \pm 0,11$	$1,50 \pm 0,09$
C28	15,5	1,05	$1,97 \pm 0,12$	$1,29 \pm 0,08$
C29	-9,9	-	$1,58 \pm 0,09$	$1,93 \pm 0,12$

Für zwei der vier untersuchten Probenpaare ergeben sich physikalisch unsinnige, negative A_{OF} -Werte. Diese Artefakte sind nicht durch die Messgenauigkeit der Absorptionswerte erklärbar, sondern resultieren vermutlich aus nicht identischen Volumen- und Oberflächenabsorptionen. Die beiden anderen Probenpaare zeigen um den Faktor drei verschiedene,

positive A_{OF} -Werte. Es ist deshalb zum derzeitigen Zeitpunkt noch keine Aussage möglich, ob generell bzw. ab welcher Probendicke der Beitrag der Oberflächenabsorption zur gemessenen Teststrahlableitung vernachlässigbar ist.

Für eine Trennung von Oberflächen- und Volumenabsorption bei Vermeidung verschiedener Absorptionseigenschaften der Proben innerhalb einer Dickenserie wird für zukünftige Messungen folgendes Vorgehen vorgeschlagen: Die Messung der Teststrahlableitung erfolgt an **einer** Probe, z.B. der Dicke 20 mm, und zwei unterschiedlichen Positionen entlang der Probeachse z. Bei entsprechender elektrischer Simulation der Oberflächen- und Volumenabsorption an denselben Positionen ist über Gl. 5.11 ein äquivalentes Vorgehen wie für die beschriebenen Dickenserien möglich. Dafür müssen die Kalibrierproben mit der Messprobe bzgl. ihrer Probengeometrie vergleichbar sein. Dies ist leichter realisierbar als die Herstellung einer Dickenserie mit vergleichbaren Absorptionseigenschaften an den Oberflächen und im Volumen. Ein großer Vorteil gegenüber einer Dickenserie wäre somit eine identische Oberflächenabsorption A_{OF} für die Messungen an beiden Probenpositionen. Zudem sollte eine ggf. vorhandene Variation von α_{LID} innerhalb einer kurzen Probe geringer sein als bei mehreren Proben unterschiedlicher Dicke. Mit der vorgeschlagenen Messvorschrift könnte dann die Mindest-Probendicke bestimmt werden, ab welcher bei gegebener Politurqualität der Beitrag der Oberflächenabsorption zur Teststrahlableitung vernachlässigbar ist.

5.2.4 Wärmeeintrag und absorbierte Energie

Die in dieser Arbeit verwendete LID-Methode zur direkten Bestimmung der Absorption ist eine Modifikation des transversalen photothermischen Ablenkverfahrens [73]. Alle photothermischen Ablenkverfahren beruhen auf der Temperaturprofilbildung in einer Probe durch die Absorption von Licht. Somit wird bei der Messung der Teil der durch elektronische Anregung absorbierten Energie nicht erfasst, der nicht auf Gitterschwingungen übertragen wird, sondern z.B. durch Lichtemission und akustische Schockwellen abgegeben oder durch chemische Reaktionen (z.B. Defektbildung) oder Strukturänderungen aufgebraucht wird. Im Fall chemischer Reaktionen und Strukturänderungen ist zusätzlich auch eine Freisetzung von Energie denkbar. Allgemein wird für die Absorptionsmessverfahren auf Basis der absorptionsinduzierten Temperaturerhöhung angenommen, dass für die untersuchten Materialien die Summe der nichterfassten Anteile klein ist gegenüber dem Energieübertrag auf Gitterschwingungen [74–76].

In dieser Arbeit sind keine Experimente zur Messung von Fluoreszenzquantenausbeuten,

akustischen Schockwellen oder Bildungsenergien typischer Defekte erfolgt. Deshalb wird auf Ergebnisse anderer Arbeitsgruppen für Quarzglas und CaF_2 zurückgegriffen.

CaF₂

Voraussetzung zur Bestimmung der Gesamtenergieausbeute der Fluoreszenz (Verhältnis der Energie aller emittierten zu der aller absorbierten Photonen) ist die Kenntnis der Fluoreszenzquantenausbeuten sowie der Differenz zwischen absorbierter und emittierter Photonenenergie. Experimente zur Abschätzung summarischer Fluoreszenzquantenausbeuten bei ArF-Pulslaserbestrahlung verschiedener CaF_2 -Proben ergeben selbst für stark verunreinigte Proben Werte kleiner 0,86 % [77]. Im Vergleich zur eingestrahelten Photonenenergie weisen alle in der vorliegenden Arbeit nachgewiesenen Fluoreszenzen eine *Stokes*-Verschiebung auf (Abschnitt 5.3.4). Diese besitzt für die Fluoreszenzen aus Ein-Photon-Absorption Werte zwischen 2,45 und 4,7 eV. Für die intrinsische Fluoreszenz als Folge einer Zwei-Photonen-Absorption liegt die *Stokes*-Verschiebung bei 8,4 eV. Der sich daraus für jede nachgewiesene Fluoreszenz ergebende Anteil der Energie aller emittierten Photonen von kleiner 0,5 % der Energie aller absorbierten Photonen ist somit als Quelle eines systematischen Fehlers in der direkten Absorptionsmessung vernachlässigbar.

Eine Bezifferung der Energieausbeuten für akustische Schockwellen, chemische Reaktionen und Strukturänderungen ist im Vergleich zur Emission schwieriger. Einen einfachen, experimentellen Weg zur Abschätzung aller genannten Effekte bietet ein Vergleich von Transmissions-, Absorptions- und Streulichtmessungen, z.B. für verschiedene CaF_2 -Proben (Abschnitt 4.4). Die Resultate zeigen im Rahmen der Messgenauigkeiten (Streulichtmessung: $\Delta\text{TS} = \pm 16$ %, Absorptionsmessung: $\Delta\alpha_{LID}^{stat} = \pm 14$ %, Transmissionsmessung: $\Delta\text{T}^{stat} = \pm 2...10$ %) für alle untersuchten Proben eine Übereinstimmung zwischen der Summe aus direkt gemessener Absorption und totaler Streuung einerseits und Transmissionsmessungen andererseits (Abb. 4.10 und Tab. 4.5).

Synthetisches Quarzglas

Für Quantenausbeuten bekannter Fluoreszenzen im Quarzglas unter ArF-Pulslaseranregung findet sich in der Literatur nur ein Wert von 0,2 für die Emission der NBOH-Zentren bei 1,9 eV [48]. Da im Quarzglas vom Typ III die NBOH-Zentren im Vergleich zu anderen Defektzentren (E', ODC) nur weniger als 1 % Anteil an der Absorption haben, ist der Anteil der Energie aller emittierten Photonen aus den NBOH-Zentren an der Energie aller absorbierten Photonen zu kleiner 0,1 % abschätzbar. Untersuchungen bei der ArF-Laserwellenlänge zeigen, dass selbst für stark fluoreszierende Proben die Gesamt-

energie aller gestreuten Photonen stets größer ist als die der emittierten Photonen [75]. Eine Abschätzung der Bildungseffizienzen und -energien typischer Defekte im synthetischen Quarzglas [78] führt zu dem Ergebnis, dass die aus Defektbildung und -zerstörung resultierenden Energiebeträge klein gegen die gesamte absorbierte Energie sind. Bestätigt wird dies durch die sehr gute Übereinstimmung von parallel durchgeführten Transmissionsmessungen und kalorimetrischen Absorptionsmessungen an synthetischem Quarzglas bei ArF-Laserbestrahlung [75].

Als Fazit zeigen die Ergebnisse anderer Arbeitsgruppen und die eigenen Messungen, dass für Quarzglas und CaF_2 die Annahme der vollständigen Umwandlung der absorbierten Photonenenergie in Wärme eine gute Näherung ist.

5.2.5 Genauigkeit und Grenzen der Absorptionsmessung

Die Genauigkeit der mittels LID-Methode gemessenen Absorption ist gegeben durch die Messgenauigkeiten für die Teststrahlposition, die Kalibrierung und die mittlere Laserleistung. Unsicherheiten in der Teststrahlposition resultieren aus dem Signal-Rausch-Verhältnis des PSD-Spannungssignals sowie Störungen, deren Zeitkonstanten kleiner als die typischen Messzeiten sind (z.B. Modensprünge der Teststrahllaserdiode aufgrund von Temperaturänderungen). Durch die Einhausung des Messaufbaus und die Modulation der Teststrahllaserdiode wird die Teststrahlposition für alle Messungen mit einer Genauigkeit von $\leq 1\%$ bestimmt. Für den Kalibrierfaktor gilt ebenfalls eine Messgenauigkeit $\leq 1\%$, da sie aufgrund der sehr präzisen Einstellung von elektrischer Spannung und Stromstärke und der vergleichbaren Geometrien von Kalibrier- und Messproben wesentlich durch die Genauigkeit der Teststrahlpositionsmessung bestimmt ist. Die größte Unsicherheit für den Absorptionswert resultiert aus der Bestimmung der mittleren Laserleistung, in welche die Puls-zu-Puls-Schwankungen der Laserausgangsenergie von 3% sowie die Genauigkeit der Energiemessung von 2 bis 16% abhängig von der Pulsenergiegröße eingehen. Damit ergeben sich Gesamtwerte für die Messgenauigkeit von 7 bis 21% .

Der minimal messbare Absorptionskoeffizient wird bestimmt durch die thermo-optischen Konstanten Wärmeleitfähigkeit und temperaturabhängige Brechzahl sowie die minimal messbare PSD-Spannungsdifferenz und die mittlere Laserleistung. Für die beiden vorgestellten LID-Apparaturen und die Probendicke 10 mm ergeben sich bei einer maximal angewandte mittleren Laserleistung $\overline{P}_L = 2,2\text{ W}$ Werte für α_{LID}^{min} von $7 \cdot 10^{-5}\text{ cm}^{-1}$ (LID I) bzw. $7 \cdot 10^{-6}\text{ cm}^{-1}$ (LID II) für synthetisches Quarzglas sowie $5 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$ (LID I) bzw. $5 \cdot 10^{-5}\text{ cm}^{-1}$ (LID II) für CaF_2 .

5.2.6 Vergleich mit der Kalorimetrie

Neben der hier vorgestellten LID-Methode gibt es für Absorptionsmessungen im DUV-Wellenlängenbereich noch weitere Varianten der thermisch induzierten Teststrahlablenkung sowie die Kalorimetrie [73, 75, 80, 81]. Die Kalorimetrie sowie das LID-Prinzip besitzen aufgrund der verwendeten elektrischen Kalibriermöglichkeiten den Vorteil einer einfachen Quantifizierung der Absorption. Andere Verfahren wie die „pulsed surface thermal lens“-Methode [81] benötigen Proben mit bekannter Absorption zur Eichung.

Zur Charakterisierung hochtransparenter optischer Materialien ist die Kalorimetrie das am häufigsten eingesetzte Verfahren. Bezeichnend dafür ist die bereits vorliegende ISO-Norm (ISO 11551) zur Auswertung der Messergebnisse. Vergleicht man die vorliegenden Ergebnisse für die LID-Methode mit denen von kalorimetrischen Apparaturen für den DUV-Wellenlängenbereich [10, 74, 75], so ergibt sich für die LID-Methode

- eine höhere Empfindlichkeit bei gleicher mittlerer Laserleistung,
- eine Trennung von Volumen- und Oberflächenabsorption mit nur einer Probe hinreichender Dicke, was die Unsicherheit von üblichen Dickenserien hinsichtlich identischer Oberflächen- und Volumeneigenschaften vermeidet,
- eine erhebliche Einsparung an Messzeit und Materialkosten sowie
- ein kompakterer sowie transportabler Messaufbau.

5.3 Absorption in CaF_2

5.3.1 Fluenzabhängigkeit

Die experimentellen Ergebnisse in Abschnitt 4.1 zeigen fluenzabhängige Absorptionskoeffizienten $\alpha_T^{\text{stat}}(H)$. Damit ist Mehrphotonenabsorption bei ihrer Interpretation zu berücksichtigen. Für die Photonenenergie des ArF-Lasers von 6,4 eV, den optischen Bandabstand E_O in CaF_2 von ca. 12 eV (Tabelle 2.1), typische τ_{IS} -Werte von 30 ns sowie die maximal angewandte Fluenz von 50 mJ/cm² gilt:

- Im idealen CaF_2 -Kristall gibt es keine Ein-Photon-Absorption wegen $E_O > 6,4$ eV. Simultane Absorption von zwei oder mehr Photonen ist möglich (z.B. $2 \cdot h\nu = 12,8$ eV $> E_O$).
- Die im realen Kristall vorhandenen Verunreinigungen und Defekte erzeugen besetzte und unbesetzte Energiezustände in der Bandlücke und damit Ein-Photon-Absorption auch für $h\nu = 6,4$ eV.

- Aufgrund defektinduzierter Energiezustände ist neben der reinen Zwei-Photonenabsorption in realen Kristallen auch eine Zwei-Schritt-Absorption unter Ausnutzung eines realen Zwischenniveaus möglich.
- Die Wahrscheinlichkeit W_n eines n -Photonen-Übergangs nimmt mit steigender Ordnungszahl n über die Beziehung $W_n \sim (E/E_0)^{2n}$ ab. Dabei ist E die Amplitude des elektrischen Feldes der auftreffenden Strahlung und E_0 die atomare Feldstärke im Kristall [16]. Für die Fluenz $H = 50 \text{ mJ/cm}^2$ und die Pulsdauer $\tau_{IS} = 30 \text{ ns}$ ergibt sich $E \approx 3 \cdot 10^6 \text{ V/m}$ [82]. Die atomare Feldstärke E_0 beträgt $E_0 \approx 10^{11} \text{ V/m}$ [83]. Daraus kann das Verhältnis $W_3/W_2 \approx 10^{-9}$ abgeschätzt werden. Die simultane Absorption von mehr als zwei Photonen ist also vernachlässigbar.

Die Abhängigkeit $\alpha_T^{stat}(H)$ ist im Einklang mit Resultaten anderer Arbeitsgruppen [8, 74, 75] für alle untersuchten Proben bis zu Fluenzen $H = 50 \text{ mJ/cm}^2$ durch eine lineare Funktion beschreibbar. Eine Aufteilung der Zwei-Photonen-Absorption in Anteile aus reiner Zwei-Photonenabsorption und Zwei-Schritt-Absorption ist durch pulsdauerabhängige Messungen möglich, die nachfolgend beschrieben werden.

5.3.2 Pulsdauerabhängigkeit

Bei konstanter Laserpulsintensität $I = (H/\tau_{IS})$ nimmt der Zwei-Schritt-Absorptionskoeffizient mit steigender Pulsdauer τ_{IS} zu, während der reine Zwei-Photonen-Absorptionskoeffizient konstant bleibt [74, 84]. Bei der Beschreibung der experimentellen Ergebnisse nach Gl. 5.2 wird zweckmäßigerweise anstelle des Zwei-Photonen-Absorptionskoeffizienten β ein Wert β^{eff} eingeführt, der neben reiner Zwei-Photonen-Absorption auch die Zwei-Schritt-Absorption beinhaltet. Abbildung 5.5 zeigt die β^{eff} -Werte für 4 CaF_2 -Proben in Abhängigkeit von τ_{IS} . Diese Proben decken mit β^{eff} -Werten zwischen $1,5 \cdot 10^{-9}$ und $9,2 \cdot 10^{-9} \text{ cm/W}$ den gesamten Bereich der experimentell gefundenen Werte ab. Für keine der untersuchten Proben ist eine Zunahme von β^{eff} mit τ_{IS} erkennbar. Die Proben C7, C24 und C25 zeigen bei je nur 3 Messpunkten einen leichten Anstieg von β^{eff} mit abnehmendem τ_{IS} . Dieses Verhalten wird durch den Wert für $\tau_{IS} = 30,3 \text{ ns}$ hervorgerufen, der auch bei Probe C8 über dem Durchschnitt der anderen Messwerte liegt. Geht man bei $\beta^{eff}(30,3\text{ns})$ für alle Proben von einem systematischen Fehler aus, so ist β^{eff} für jede Probe konstant. Somit ist ein Beitrag der Zwei-Schritt-Absorption zu β^{eff} vernachlässigbar.

Im Vergleich dazu zeigen kürzlich veröffentlichte Resultate an CaF_2 -Proben eines anderen Herstellers ein lineares Anwachsen von β^{eff} mit der Pulsdauer [74]. Daraus wird für die

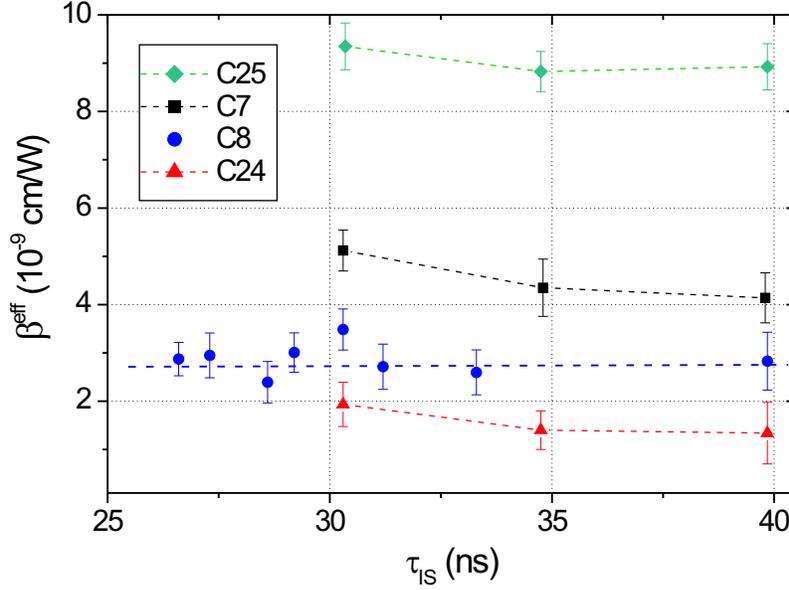


Abbildung 5.5: Effektiver Zwei-Photonen-Absorptionskoeffizient β^{eff} für 4 CaF_2 -Proben in Abhängigkeit von der Pulsdauer τ_{IS}

dort untersuchten Proben eine dominante Zwei-Schritt-Absorption abgeleitet. Aufgrund des unterschiedlichen Absorptionsmechanismus ist davon auszugehen, dass bei diesen Proben andere Absorptionszentren, z.B. Verunreinigungen, wirksam sind als bei den hier untersuchten Proben.

5.3.3 Repetitionsratenabhängigkeit

Die Messung der Absorption in Abhängigkeit von der Repetitionsrate kann Aufschlüsse über Lebensdauern angeregter Zustände geben. Für einen 1-Photonenübergang verringert sich die Absorption, wenn z.B. aufgrund einer langen Lebensdauer des oberen Niveaus eine Entvölkerung des unteren Niveaus stattfindet. Die 2-Schritt-Absorption steigt für zunehmende Repetitionsraten an, wenn die Pulspausen im Bereich der Lebensdauer des Zwischenniveaus liegen. Weiterhin können thermische oder chemische Prozesse zu einem repetitionsratenabhängigen Absorptionsverhalten führen (siehe Ergebnisse für synthetisches Quarzglas). Die exemplarisch an zwei CaF_2 -Proben mit deutlich unterschiedlichem β^{eff} durchgeführten Messungen bei konstanter Fluenz H und Pulsdauer τ_{IS} zeigen einen konstanten Absorptionskoeffizienten für Repetitionsraten von 100 bis 1000 Hz (Abb. 4.4 in Abschnitt 4.1.2). Damit können repetitionsratenabhängige Absorptionsprozesse im Bereich 100 - 1000 Hz vernachlässigt werden.

Für die im letzten Abschnitt zitierten Untersuchungen an CaF_2 -Proben eines anderen Herstellers ergibt sich ab einem $\beta^{eff} > 6 \cdot 10^{-9}$ cm/W eine Zunahme der Absorption mit der Repetitionsrate. Damit wird die Annahme einer Zwei-Schritt-Absorption aufgrund erhöhter Defektkonzentrationen gestützt [74].

5.3.4 Abhängigkeit von Verunreinigungen und Defekten

Die Unterschiede in den Ergebnissen für CaF_2 -Proben verschiedener Hersteller zeigen, dass die vorliegende Defektart im CaF_2 das Absorptionsverhalten bei ArF-Laserbestrahlung beeinflusst. Zur Interpretation der makroskopischen Messgrößen Transmission und Absorption ist deshalb eine zusätzliche Untersuchung der mikroskopischen Ursachen wie Defekt- oder Verunreinigungstypen erforderlich.

Die α_0 - und β^{eff} -Werte aller hier untersuchten CaF_2 -Proben liegen in den relativ zu den Messgenauigkeiten weiten Bereichen $(1,1...17) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ bzw. $(1,5...9,3) \cdot 10^{-9} \text{ cm/W}$, was auf den Einfluss von Verunreinigungen bzw. Defekten auf das Absorptionsverhalten der Proben hinweist. Ein sehr sensitives Verfahren zur Erfassung von Defekten ist die laserinduzierte Fluoreszenz (LIF) [9,85]. Die LIF-Spektren in Abb. 5.6 zeigen fünf charakteristische Emissionsbanden bei 278, 314, 334, 620 und 740 nm.

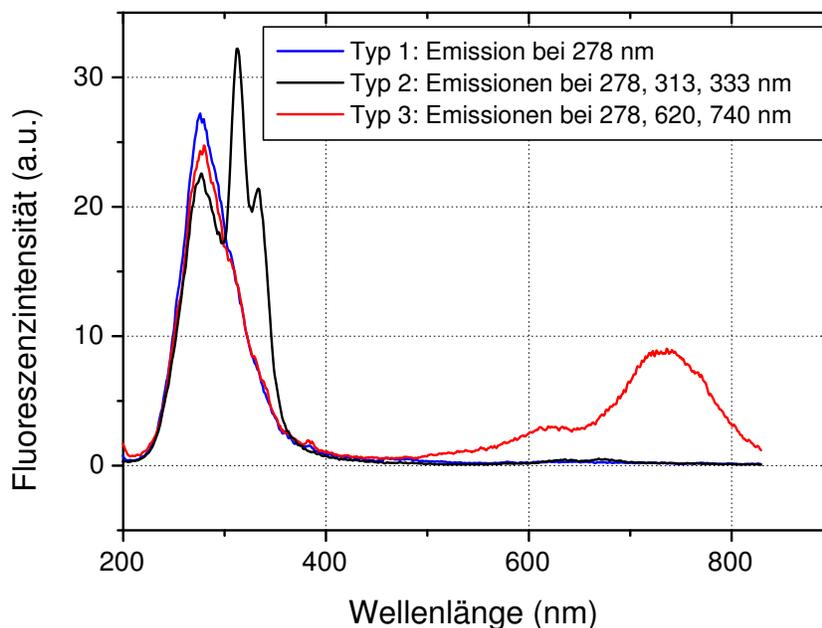


Abbildung 5.6: LIF-Spektren von CaF_2 -Proben eingeteilt nach drei Typen [9,85]. Die Spektren sind zur besseren Übersicht unterschiedlich skaliert.

Während die 278 nm-Emission bei allen Proben in gleicher Intensität vorhanden ist, treten die Emissionen bei 314 und 334 nm sowie 620 und 740 nm jeweils paarweise und probenselektiv auf. Die in Abbildung 5.6 eingeführten drei Probentypen werden im folgenden diskutiert.

Materialtyp 1: Emission bei 278 nm

Aufgrund der spektralen Lage, der gemessenen Fluoreszenzlebensdauer von $1,1 \mu\text{s}$ [9] und der quadratischen Abhängigkeit der maximalen Fluoreszenzintensität von der eingestrah-

ten Laserfluenz [9] lässt sich die 278 nm-Emission der intrinsischen STE-Rekombinationsfluoreszenz (STE = *self-trapped exciton*) zuordnen [36, 86]. Der aus der STE-Bildung über einen Zwei-Photonen-Absorptionsprozess resultierende β^{eff} -Wert ist somit eine untere Grenze für alle CaF_2 -Proben. Der Materialtyp 1 zeigt bei Laserbestrahlung einen pulszahlunabhängigen $\alpha_T(\text{H})$ -Wert, d.h. laserinduzierte Defektbildung ist vernachlässigbar (Abb. 4.2 in Abschnitt 4.1.1). Die Auswertung der fluenzabhängigen Absorptionskoeffizienten für jede Probe nach Gl. 5.2 liefert die in Tab. 5.2 zusammengefassten Parameter α_0 und β^{eff} . Alle Proben weisen sehr ähnliche β^{eff} -Werte um einen Durchschnittswert $\overline{\beta^{eff}} =$

Tabelle 5.2: α_0 - und β^{eff} -Werte für CaF_2 -Proben, deren LIF-Spektrum nur die 278nm-Emission zeigt (Materialtyp 1).

Probe	α_0 (10^{-4} cm^{-1})	β^{eff} (10^{-9} cm/W)
STE1	$1,15 \pm 0,62$	$1,65 \pm 0,37$
STE2	$2,05 \pm 0,64$	$1,65 \pm 0,40$
STE3	$2,35 \pm 0,82$	$1,68 \pm 0,47$
STE4	$4,40 \pm 0,63$	$1,81 \pm 0,43$
STE5	$3,00 \pm 0,63$	$1,81 \pm 0,34$
STE6	$1,30 \pm 0,57$	$1,63 \pm 0,51$

$\beta^{STE} = (1,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-9} \text{ cm/W}$ auf. In der Literatur finden sich verschiedene Arbeiten zur β -Bestimmung von CaF_2 bei der Wellenlänge 193 nm. Für Pulsdauern zwischen 14 und 70 ns ergeben sich minimale β -Werte im Bereich $1 \dots 2 \cdot 10^{-9} \text{ cm/W}$ [74, 75, 87, 88]. Diese Werte stimmen wie auch der hier ermittelte β^{STE} -Wert gut mit dem Literaturwert von $(2 \pm 1) \cdot 10^{-9} \text{ cm/W}$ für die intrinsische Exzitonenbildung in CaF_2 überein [89], der sich aus der Messung des STE-Lumineszenz-Anregungsspektrums mit einem frequenzverdoppelten durchstimmbaren Farbstofflaser ergibt. Experimente bei $\lambda = 193 \text{ nm}$ mit Pulsdauern von 0,7 und 0,8 ps ergeben ein bis zwei Größenordnung niedrigere β -Werte von $3,1 \cdot 10^{-11} \text{ cm/W}$ bzw. $2,5 \cdot 10^{-10} \text{ cm/W}$ [90, 91].

Im Gegensatz zu den β^{eff} -Werten zeigen sich in Tab. 5.2 Unterschiede bis zu einem Faktor vier für die α_0 -Werte. Ursachen dafür können Ein-Photon-Absorptionen ohne bzw. mit nicht registrierten Emissionen sowie Unterschiede in den Oberflächenqualitäten und der Volumenstreuung sein. Zur eindeutigen Klärung könnten Neumessungen nach nochmaliger Politur oder die direkte Bestimmung der Volumenstreuung und Volumenabsorption (z.B. mit der LID-Methode) beitragen.

Materialtyp 2: Zusätzliche Emission bei 314 und 334 nm

Der zweite Materialtyp zeigt eine charakteristische Doppelemission (*doublet peak* = DP) bei 314 und 334 nm. Das Verhältnis der maximalen Intensitäten $I_{Fl}(314\text{nm})$ zu $I_{Fl}(334\text{nm})$ ist für alle Proben nahezu konstant. Die lineare Abhängigkeit der I_{Fl} -Werte von der Laserintensität für beide Emissionen deutet auf eine Anregung über Ein-Photon-Absorption hin [9]. Auch bei diesem Materialtyp liegt ein pulszahlunabhängiger $\alpha_T(\text{H})$ -Wert vor. Tabelle 5.3 zeigt die α_0 - und β^{eff} -Werte für den Materialtyp 2.

*Tabelle 5.3: α_0 - und β^{eff} -Werte für CaF_2 -Proben mit verschiedenen Intensitäten einer Doppelemission (*doublet peak* = DP) bei 314 und 334 nm (Materialtyp 2). Die unterschiedlichen maximalen Intensitäten sind am Beispiel der 314 nm-Emission verdeutlicht.*

Probe	$I_{Fl}(314\text{nm})$ (a.u.)	α_0 (10^{-4} cm^{-1})	β^{eff} (10^{-9} cm/W)
DP1	~ 900	$5,29 \pm 0,63$	$1,70 \pm 0,39$
DP2	~ 1900	$4,60 \pm 0,67$	$1,81 \pm 0,41$
DP3	~ 2500	$7,16 \pm 0,78$	$2,30 \pm 0,52$
DP4	~ 4800	$4,50 \pm 0,80$	$1,46 \pm 0,36$
DP5	~ 11100	$5,59 \pm 0,67$	$2,09 \pm 0,32$
DP6	~ 11600	$5,60 \pm 0,67$	$1,52 \pm 0,39$

Der Durchschnittswert $\overline{\beta^{eff}} = (1,81 \pm 0,4) \cdot 10^{-9} \text{ cm/W}$ stimmt gut mit β^{STE} überein, d.h. neben der intrinsischen gibt es keine weitere Zwei-Photonen-Absorption. Tabelle 5.3 zeigt große $I_{Fl}(314\text{nm})$ -Unterschiede zwischen den Proben, jedoch keine Anpassung mit den α_0 -Werten. Die der Doppelemission zugrunde liegende Ein-Photon-Absorption besitzt somit einen Absorptionskoeffizienten $\alpha_{0,DP}$, der niedriger als die Schwankungsbreite der α_0 -Werte von $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ist.

Es fällt auf, dass der Durchschnitt $\overline{\alpha_0} \approx 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ in Tab. 5.3 ca. $3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ größer ist als $\overline{\alpha_0} \approx 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ für den Materialtyp 1 (Tab. 5.2). Dieser Unterschied resultiert vermutlich aus verschiedenen Oberflächenqualitäten. So würden Oberflächenrauigkeiten σ von 1 nm bzw. $\leq 0,5 \text{ nm}$ Unterschiede für die Oberflächenstreuung von einigen 0,1 % ergeben. Bei Probenlängen von 100 mm entspricht das Beiträgen von einigen 10^{-4} cm^{-1} zum scheinbaren Ein-Photon-Absorptionskoeffizienten. Zur eindeutigen Klärung könnten alle Proben des Materialtyps 2 nachpoliert und nachgemessen werden. Alternativ könnten die 100 mm langen Proben für direkte Absorptionsmessungen (LID-Methode) umgearbei-

tet werden. Dann würde neben der Trennung von Prozessen an den Oberflächen und im Volumen bei ausreichender Empfindlichkeit auch eine Anpassung von α_0 zur Intensität der Doppelemission möglich sein.

In der Literatur wird der $5d \rightarrow 4f$ - Übergang des dreiwertigen Cer-Ions Ce^{3+} als Ursache für die Doppelemission angegeben [92, 93]. Die Doppelstruktur resultiert aus dem Spin-Bahn-aufgespaltenen $4f$ -Niveau mit einer Energiedifferenz von 0,26 eV. Die gemessenen Fluoreszenzlebensdauern im Bereich von 35 ns [85], die spektrale Lage sowie die Separation der beiden Emissionen um 0,24 eV stimmen sehr gut mit den Daten für Ce^{3+} überein. Eine analytische Untersuchung von CaF_2 -Proben mit sehr intensiver Doppelemission (1 Größenordnung stärker als Probe DP6 in Tab. 5.3) ergibt jedoch selbst im ppb-Bereich keine im Vergleich zu anderen Proben erhöhten Cer-Gehalte [94]. LIF-Untersuchungen an speziell dotierten Proben zeigten, dass eine charakteristische Doppelemission auch für andere dreiwertige Ionen X^{3+} im CaF_2 -Wirtskristall vorliegt [95], wobei sich die spektrale Lage der beiden Emissionen nur um wenige Nanometer unterscheidet, ihre Separation jedoch praktisch gleich bleibt. Es ist also ohne analytische Untersuchungen kaum möglich, der Doppelemission eine bestimmte X^{3+} -Verunreinigung zuzuordnen.

Materialtyp 3: Zusätzliche Emission bei 620 und 740 nm

Der Materialtyp 3 ist am häufigsten und wird charakterisiert durch Emissionsbanden bei 620 und 740 nm. Die maximale Intensität bei 620 nm ist deutlich geringer als die bei 740 nm. Das Intensitätsverhältnis $I_{Fl}(740\text{nm})$ zu $I_{Fl}(620\text{nm})$ ist für alle Proben vergleichbar. In Proben vom Materialtyp 3 ändert sich der Absorptionskoeffizient α_T während der Laserbestrahlung und erreicht nach einigen 10^3 Laserpulsen einen stationären Wert α_T^{stat} (Abb. 4.1). Abbildung 5.7 zeigt die aus den $\alpha_T^{stat}(H)$ über Gl. 5.2 ermittelten α_0 - und β^{eff} -Werte als Funktion der maximalen 740 nm-Intensität im stationären Zustand I_{Fl}^{stat} . Die starke Streuung der α_0 -Werte für eine gegebene Peak-Intensität I_{Fl}^{stat} lässt keine sinnvolle Anpassung aller Messwerte zu. Passt man die niedrigsten α_0 -Werte für verschiedene I_{Fl}^{stat} mit einer linearen Funktion an (Abb. 5.7 oben), so ergibt sich ein Wert $\alpha_0(I_{Fl}^{stat}=0) = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Dieser ist vergleichbar mit $\bar{\alpha}_0 = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ für den Materialtyp 1. Die großen α_0 -Differenzen für einen gegebenen I_{Fl}^{stat} -Wert können wie bei den beiden anderen Proben aus Ein-Photon-Absorptionen ohne bzw. mit nicht registrierten Emissionen sowie aus Unterschieden in den Oberflächenqualitäten und der Volumenstreuung resultieren.

Die β^{eff} -Werte steigen mit einer deutlich geringeren Messwert-Streuung als bei α_0 sublinear mit I_{Fl}^{stat} an. Der in Abbildung 5.7 eingezeichnete Verlauf $\beta^{eff}(I_{Fl}^{stat})$ deutet auf einen

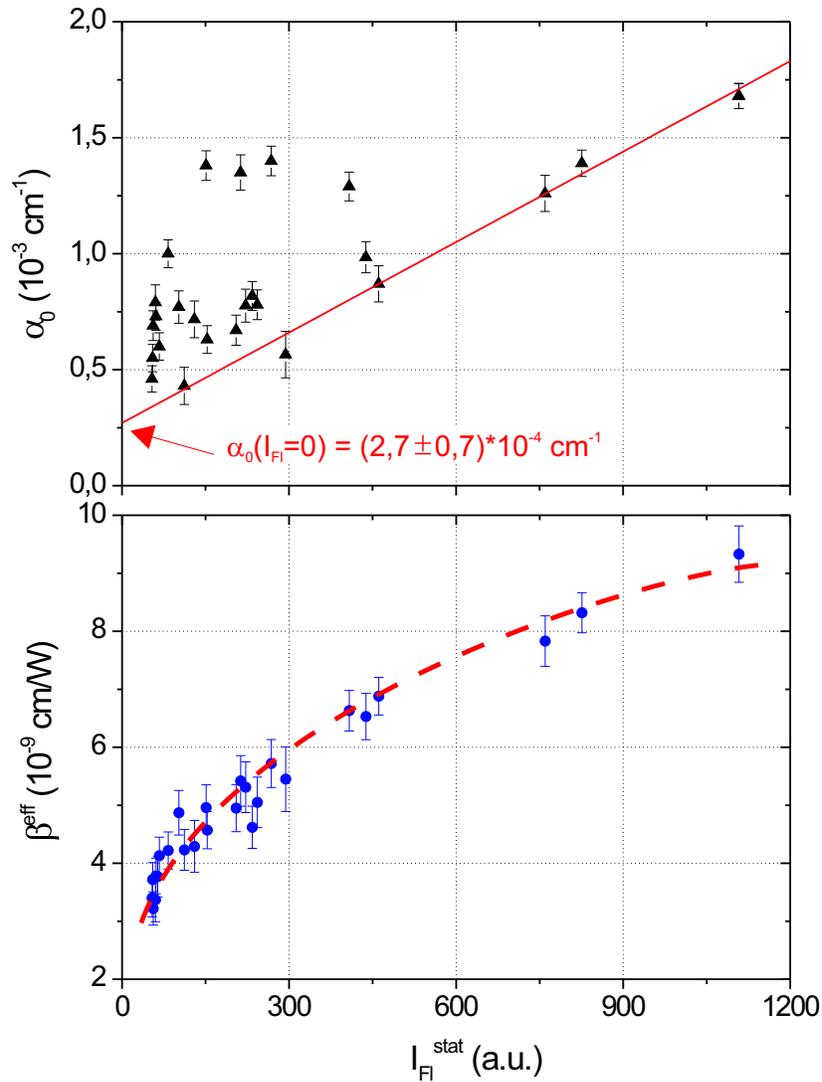


Abbildung 5.7: α_0 - und β^{eff} -Werte für CaF_2 -Proben des Materialtyps 3 in Abhängigkeit von der Peak-Intensität I_{Fl}^{stat} der 740nm-Emission im stationären Zustand.

Wert $\beta^{eff}(I_{Fl}^{stat} = 0) \approx 2 \cdot 10^{-9} \text{ cm/W}$ hin. Dieser liegt im Bereich der β^{STE} -Werte für Proben ohne Emissionen bei 620 nm und 740 nm.

Parallele LIF- und Transmissionsmessungen an einer Probe des Materialtyps 3 zeigen, dass die Zunahme der Absorption bei Laserbestrahlung bis zu einem stationären Zustand mit dem gleichzeitigen Anwachsen der 740 nm-Emission verbunden ist [9](Abb. 5.8). Zusammen mit den Ergebnissen für die Materialtypen 1 und 2 bedeutet dies, dass der in der Literatur als CaF_2 -typisch bezeichnete „rapid damage“-Verlauf (Abb. 4.1) durch spezielle Defekte hervorgerufen wird und keine intrinsische Materialeigenschaft ist. Die stationäre 740 nm-Fluoreszenzintensität steigt bei konstanter Bestrahlungsfluenz und Repetitionsrate mit der Probestemperatur an (Abb. 5.9).

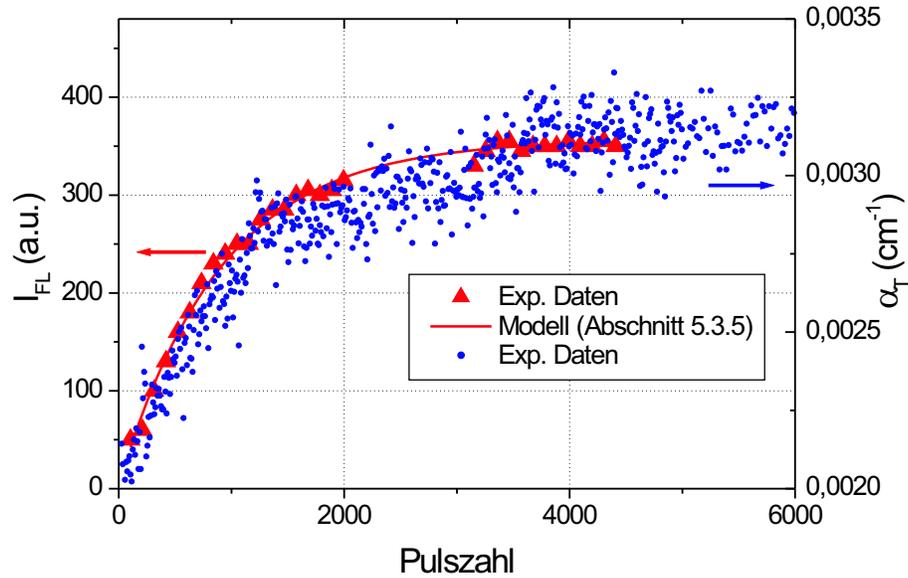


Abbildung 5.8: Peak-Intensität I_{FL} der 740nm-Emission und Absorptionskoeffizient α_T aus Transmissionsmessung für den CaF_2 -Materialtyp 3 als Funktion der Pulszahl für die Laserfluenz $H = 10 \text{ mJ/cm}^2$

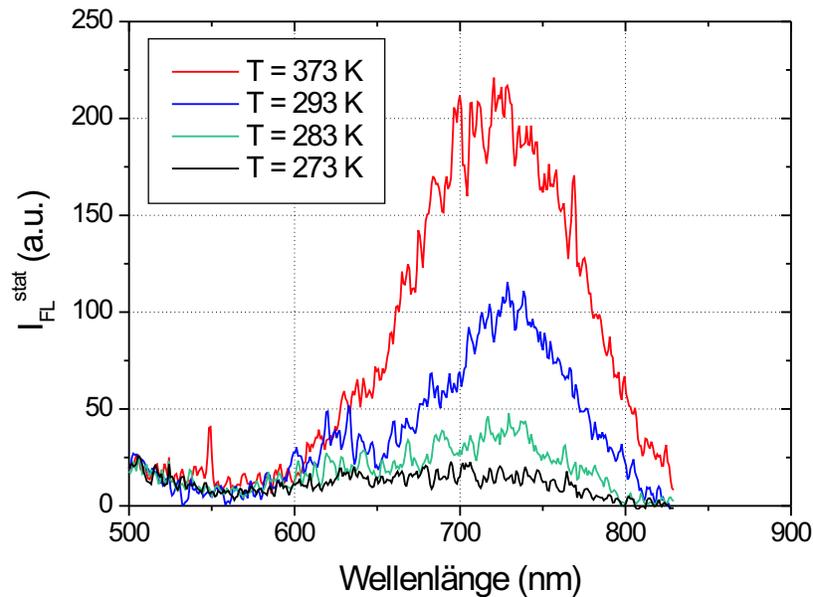


Abbildung 5.9: Zunahme der 740nm-Emission im stationären Zustand des CaF_2 -Materialtyps 3 mit der Proben temperatur für die Laserfluenz $H = 10 \text{ mJ/cm}^2$ und 60 Hz Repetitionsrate

Diese Untersuchungen wurden mit einer temperierbaren Zelle durchgeführt [96]. Aus den Ergebnissen folgt, dass zur Defektbildung mindestens ein Prozess mit einer Aktivierungsenergie in der Größenordnung $E_A = 0,025 \text{ eV}$ beiträgt.

5.3.5 Modell zur ArF-laserinduzierten Bildung und Ausheilung von Na-stabilisierten M-Zentren

Aus den in Tab. 5.4 zusammengefassten Literaturdaten und eigenen Befunden zur 740 nm-Emission des CaF_2 -Materialtyps 3 sowie zu Na-stabilisierten F- und M-Zentren lässt sich die 740 nm-Emission auf das Na-stabilisierte M-Zentrum (M_{Na}) zurückführen. Für dessen Bildung und Ausheilung wird das Modell in Abb. 5.10 vorgeschlagen. Dabei ist zur Übersichtlichkeit nur die Emission bei 740 nm dargestellt.

Tabelle 5.4: Experimentelle Ergebnisse zur 740 nm-Emission des CaF_2 -Materialtyps 3

Zunahme der Absorption bei Laserbestrahlung bis zu einem stationären Zustand und Anwachsen der 740 nm-Emission zeigen dieselbe Dynamik (Abb. 5.8).
Die maximale Intensität der 740 nm-Emission steigt linear mit der eingestrahnten Laserintensität an [9].
Mit steigender Proben temperatur nimmt die 740 nm-Fluoreszenzintensität im stationären Zustand zu (Abb. 5.9).
Röntgenbestrahlung von Na-dotiertem CaF_2 führt zur Ausbildung von stabilisierten M-Zentren (M_{Na}) [59], die nach Absorption bei 620-630 nm und 740-750 nm emittieren. Der Einbau von Li^+ in das CaF_2 -Gitter führt zu ähnlichen Absorptionsbanden (M_{Li} -Zentrum); die Lumineszenzbanden liegen jedoch bei ca. 620 und 800 nm [59].
Für eine mit 100 ppb Na-dotierte Probe ist das LIF-Spektrum des Proben typs 3 nachweisbar [97].
Die 740 nm-Emission ist auch ohne Laserbestrahlung durch selektive Anregung mit einer Halogenlampe nachweisbar [94]. Das Fluoreszenzanregungsspektrum zeigt die charakteristischen Absorptionsbanden bei ca. 330, 380 und 600 nm der durch Fremdionen-Einbau stabilisierten M-Zentren in CaF_2 [60, 98].
Der Na-Einbau in das CaF_2 -Gitter erzeugt stabilisierte F-Zentren (F_{Na}), die mit weiteren F-Zentren Aggregate bilden können (M_{Na^-} , R_{Na^-} -Zentren) [99].
Optische Anregung in die Absorptionsbanden der M_{Na} -Zentren führt zu deren Ausbleichen. Die resultierenden Absorptionsbanden sind mit denen des F_{Na} -Zentrums vergleichbar [59].
Aus Transmissionsmessungen an Na-dotierten CaF_2 -Proben mit einem ArF-Laser wird eine M_{Na} -Zentrenbildung über einen Zwei-Photonen-Absorptionsprozess mit gleichzeitiger Ausheilung über einen Ein-Photon-Absorptionsprozess angenommen [60].

Bildung von M_{Na} -Zentren

Voraussetzung für die M_{Na} -Zentrenbildung ist eine Na-Verunreinigung im CaF_2 -Kristall. Bereits nach der Herstellung, noch vor Bestrahlungsbeginn, liegen dann über die Reaktion

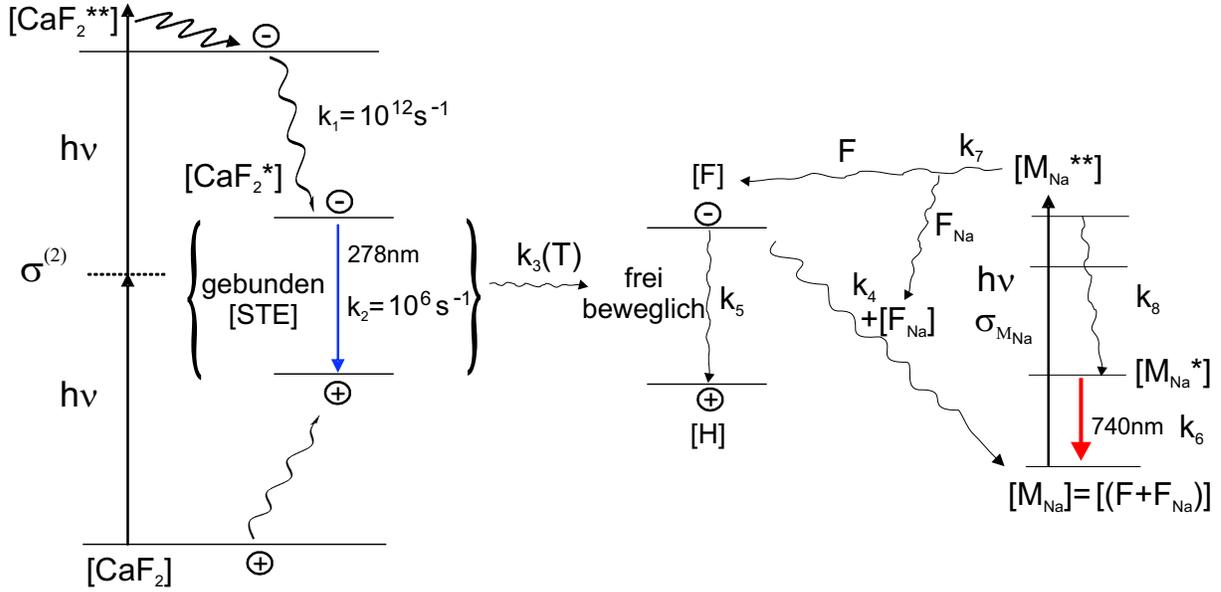
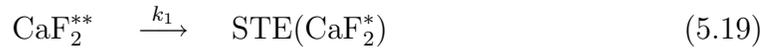


Abbildung 5.10: Modell zur Bildung und Ausheilung von Na-stabilisierten M_{Na} -Zentren in CaF_2 ($M_{Na} = \text{Aggregat aus } F + F_{Na}$)

mit dem Natrium gemäß



Ausgangsdichten $[F_{Na}]^{start}$ und $[M_{Na}]^{start}$ im Kristall vor. Die zusätzliche ArF-laserinduzierte M_{Na} -Bildung erfolgt über die Prozesse (Abb. 5.10)



Dabei ist die intrinsische Zwei-Photonen-Absorption (Gl. 5.18) der Ausgangspunkt für die M_{Na} -Bildung. Aus dem hochangeregten Zustand CaF_2^{**} bilden sich im ps-Zeitbereich, unter Schaffung einer Gitterverzerrung, sehr schnell (Geschwindigkeitskonstante $k_1 = 10^{12} s^{-1}$) gebundene Elektron-Loch-Paare (*Self-trapped Exzitonen* $STE = CaF_2^*$) [86]. Die STE rekombinieren strahlend ($k_2 = 10^6 s^{-1}$, Emission: 278 nm) oder trennen sich in frei bewegliche Elektronen (= F-Zentren) und Löcher (= H-Zentren) [86]. Die Trennung erfolgt über eine Energiebarriere in der Größenordnung $kT_R \approx 25 \text{ meV}$ ($T_R = \text{Raumtemperatur}$) mit der Geschwindigkeitskonstanten $k_3(T)$. Die STE-Rekombination ist wegen $k_2 = 10^6 s^{-1}$ während der Pulsdauer $\tau_{IS} \approx 30 \text{ ns}$ vernachlässigbar. Dies wird auch für die Bildung der frei beweglichen F- und H-Zentren angenommen. Somit können die Prozesse der STE-Bildung (während des Pulses) und der STE-Zerstörung (während der Pulspause)

zeitlich getrennt werden. In der Pulspause können die frei beweglichen F-Zentren entweder mit den vorhandenen H-Zentren rekombinieren (k_5) oder mit den herstellungsbedingt vorliegenden F_{Na} -Zentren neue M_{Na} -Zentren bilden (Rate $k_4 \cdot [F_{Na}]$).

Ausheilung von M_{Na} -Zentren

Eine Ausheilung des M_{Na} -Zentrums ist nach einer Ein-Photon-Absorption in einen hochangeregten Zustand M_{Na}^{**} durch die Trennung in je ein F- und F_{Na} -Zentrum möglich (k_7). Dabei wird von einer minimalen Umbesetzung zwischen den M_{Na} - und M_{Na}^{**} -Niveaus ausgegangen, d.h. $\sigma_{M_{Na}} \cdot I \cdot \tau_{IS} \ll 1$. Der Ausheilprozess findet somit im Gegensatz zur M_{Na} -Bildung *während* der Pulsdauer τ_{IS} statt. Die nicht dissoziierten Zentren im M_{Na}^{**} -Zustand relaxieren schnell in den energetisch niedrigeren Zustand M_{Na}^* (k_8) und von dort strahlend in den M_{Na} -Grundzustand ($k_6 > 6,7 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ [85]).

Modellerggebnisse

Mit dem oben beschriebenen Modell sind die Bildung und die Ausheilung der M_{Na} -Zentren zeitlich getrennt betrachtbar. Die Bilanzgleichungen für die in Abb. 5.10 gezeigten M_{Na} -Bildungs- und Ausheilprozesse sowie deren Lösungen sind im Anhang A dargestellt. Die Lösungen sind getrennt für einen Laserpuls bzw. eine Pulspause gerechnet und können über viele Laserpulse bzw. Pulspausen akkumuliert werden. Die Rechnung liefert als M_{Na} -Dichte $[M_{Na}](n)$ nach dem n-ten Puls

$$[M_{Na}](n) = \varepsilon^n \cdot [M_{Na}]^{start} + [M_{Na}]^{add} \cdot \frac{1 - \varepsilon^n}{1 - \varepsilon}. \quad (5.22)$$

$[M_{Na}]^{add}$ ist die in einer Pulspause erzeugte M_{Na} -Dichte. Der Wert $\varepsilon < 1$ kennzeichnet die am Ende des Laserpulses noch vorhandene M_{Na} -Dichte, d.h. $(1-\varepsilon)$ beschreibt den Anteil der in F- und F_{Na} -Zentren dissoziierten M_{Na} -Zentren.

Die M_{Na} -Dichte im stationären Zustand $[M_{Na}]^{stat}$ ergibt sich aus Gleichung 5.22 für $n \rightarrow \infty$, also $\varepsilon^n \rightarrow 0$. Nach Einsetzen der Gleichungen für $[M_{Na}]^{add}$ und ε (siehe Anhang A) erhält man

$$[M_{Na}]^{stat} = \left(\frac{k_7 + k_8}{k_7} \right) \cdot \left(\frac{k_3(T)}{k_2 + k_3(T)} \right) \cdot \left(\frac{k_4 \cdot [F_{Na}]}{k_4 \cdot [F_{Na}] + k_5} \right) \cdot \frac{\sigma^{(2)}}{\sigma_{M_{Na}}} \cdot [CaF_2] \cdot I. \quad (5.23)$$

Setzt man die Absorptionskoeffizienten der M_{Na} -Zentren im stationären Zustand ($\sigma_{M_{Na}} \cdot [M_{Na}]^{stat}$), der herstellungsbedingten F_{Na} -Zentren ($\sigma_{F_{Na}} \cdot [F_{Na}]$) und der intrinsischen Zwei-Photonen-Absorption ($\beta^{STE} = \sigma^{(2)} \cdot [CaF_2]$) in die allgemeine Formel für die Lichtabschwächung (Gl. 5.2) ein, so erhält man

$$\alpha_T^{stat}(I) = \alpha_0^{F_{Na}} + \left\{ 1 + \left(\frac{k_7 + k_8}{k_7} \right) \left(\frac{k_3(T)}{k_2 + k_3(T)} \right) \left(\frac{k_4 [F_{Na}]}{k_4 [F_{Na}] + k_5} \right) \right\} \beta^{STE} I \quad (5.24)$$

$$= \alpha_0^{F_{Na}} + \beta^{eff} \cdot I. \quad (5.25)$$

Die Gleichungen 5.22 bis 5.24 bestätigen folgende experimentellen Befunde dieser Arbeit:

1. Bei Bestrahlung mit konstanten Bestrahlungsparametern wächst $[M_{Na}]$, somit auch α_T , mit der Pulszahl n zunächst an und erreicht einen stationären Wert $[M_{Na}]^{stat}$ bzw. α_T^{stat} . Dieses „rapid damage“ genannte Verhalten ist somit defektinduziert und keine intrinsische CaF_2 -Eigenschaft. Das „rapid damage“-Verhalten gilt wegen der Proportionalität zu $[M_{Na}]$ auch für die Intensität I_{Fl} der 740 nm-Emission. Der Verlauf $I_{Fl}(n)$ in Abb. 5.8 lässt sich sehr gut mit Gl. 5.22 wiedergeben. Die Parameter $\varepsilon = 0,999$, $I_{Fl}^{start} \sim [M_{Na}]^{start} = 3,7$ a.u., $I_{Fl}^{add} \sim [M_{Na}]^{add} = 0,39$ a.u. und $I_{Fl}^{stat} \sim [M_{Na}]^{stat} = 354$ a.u. aus der Anpassung an die experimentellen Daten zeigen, dass $[M_{Na}]^{stat}$ durch die laserinduzierte Neubildung $[M_{Na}]^{add}$ und nicht durch die herstellungsbedingte M_{Na} -Ausgangskonzentration $[M_{Na}]^{start}$ bestimmt wird.
2. Die temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante $k_3(T)$ führt zu einer Erhöhung von $[M_{Na}]^{stat}$ und damit $I_{Fl}^{stat}(740\text{nm})$ mit steigender Proben temperatur.
3. Der stationäre Absorptionskoeffizient der M_{Na} -Zentren $\alpha_{M_{Na}}^{stat} = \sigma_{M_{Na}} \cdot [M_{Na}]^{stat}$ hängt linear von der eingestrahnten Laserintensität ab. Er erhöht somit den effektiven Zwei-Photonen-Absorptionskoeffizienten β^{eff} , liefert aber keinen Beitrag zum Ein-Photon-Absorptionskoeffizienten α_0 .
4. Die lineare Zunahme von α_0 mit $I_{Fl}^{stat}(740\text{nm})$ in Abb. 5.7 wird durch die herstellungsbedingte F_{Na} -Dichte $[F_{Na}]^{start}$ erklärt, die mit dem Na-Gehalt in der Probe ansteigt. Mit dem F_{Na} -Zentrum als Vorläuferdefekt für das M_{Na} -Zentrum gilt: je höher der Na-Probengehalt, desto höher sind $\alpha_0^{F_{Na}} \sim [F_{Na}]^{start}$ und auch $I_{Fl}^{stat}(740\text{nm}) \sim M_{Na}^{stat}$.
5. Erfolgt die Bestrahlung mit konstanter zeitlicher Laserpulsform, so ist $\alpha_{M_{Na}}^{stat}$ und damit β^{eff} unabhängig von der Pulsdauer τ_{IS} .

Aus dem Modell lassen sich Möglichkeiten zur Verringerung der stationären M_{Na} -Dichte und somit β^{eff} ableiten. Diese sind getrennt für die ersten 3 Vorfaktoren aus Gl. 5.23 in Tab. 5.5 zusammengefasst.

Die folgenden experimentellen Befunde sind nicht durch das Modell beschreibbar:

- Statt dem gemessenen, sublinearen Verlauf $\beta^{eff}(I_{Fl}^{stat})$ in Abb. 5.7 sagt das Modell eine lineare Beziehung zwischen β^{eff} und $I_{Fl}^{stat} \sim [M_{Na}]^{stat}$ voraus.
- Während nach dem Modell $I_{Fl}^{stat}(740\text{nm})$ quadratisch mit der eingestrahnten Laserintensität I_L zunimmt, zeigt das Experiment einen linearen Anstieg [9].

Tabelle 5.5: Beispiele für eine Verkleinerung der drei Vorfaktoren in Gl. 5.23 und damit für eine Reduzierung der Absorption durch M_{Na} -Zentren in CaF_2

Vorfaktor	mögliche Verringerung
$\frac{k_7 + k_8}{k_7}$	- zusätzliche M_{Na} -Vernichtung durch zeitversetzte Bestrahlung in den Pulspausen mit Intensitäten $\ll I_L$, d.h. bei vernachlässigbarer M_{Na} -Bildung
$\frac{k_3(T)}{k_2 + k_3(T)}$	- Erniedrigung der Proben temperatur ($\Delta T=10$ K $\rightarrow I_{Fl}$ reduziert sich um Faktor >2 (Abb. 5.9)) - zusätzliche STE-Deaktivierungskanäle
$\frac{k_4 \cdot [F_{Na}]}{k_4 \cdot [F_{Na}] + k_5}$	- Verringerung der Na-Dichte - zusätzliche Deaktivierungskanäle für frei bewegliche F-Zentren

Die Ursachen für fehlende Übereinstimmungen zwischen den experimentellen Befunden und dem Modell können aus den zum großen Teil probenunabhängig angenommenen Geschwindigkeitskonstanten, der Vernachlässigung von Wechselwirkungen zwischen den betrachteten Defekten und ggf. weiteren Defektzentren sowie zusätzlichen Bildungs- und Ausheilprozessen der betrachteten Defekte resultieren. Einerseits wäre zum Beispiel die lineare Beziehung zwischen $I_{Fl}^{stat}(740\text{nm})$ und I_L mit einer von der stationären M_{Na} -Dichte und somit von der Laserintensität abhängigen Geschwindigkeitskonstanten k_7 erklärbar. Andererseits ist ein sublinearer Verlauf $\beta^{eff}(I_{Fl}^{stat})$ vorstellbar, wenn ein weiterer M_{Na} -Bildungsprozess stattfindet, der im stationären Zustand eine laserintensitätsunabhängige M_{Na} -Dichte erzeugt. Damit verbunden wäre eine Zunahme der LIF-Intensität der 740 nm-Emission und des α_0 -Wertes, nicht jedoch des β^{eff} -Wertes.

5.4 Absorption in synthetischem Quarzglas

5.4.1 Modell zur Entwicklung bei erstmaliger Bestrahlung

Der Anstieg des Absorptionskoeffizienten α_T innerhalb einiger 10^3 Laserpulse und seine anschließende Abnahme auf einen stationären Wert innerhalb von 10^6 Laserpulsen bei Bestrahlung mit $H = 5$ mJ/cm² sind charakteristisch für die erstmalige Bestrahlung aller untersuchten Quarzglasproben (Abb. 4.6 in Abschnitt 4.2.1). Zur Beschreibung dieses Verhaltens wird ein Modell der Erzeugung von E' -Zentren aus verschiedenen Vorläuferdefekten (ODC II, SiH^\ddagger , schwache Si-O-Bindungen P) sowie E' -Ausheilung durch Reaktion mit Wasserstoff vorgeschlagen, da das E' -Zentrum als Hauptursache der Absorption bei $h\nu = 6,4$ eV gilt. Die für das Modell relevanten Reaktionen sind





Beiträge einer herstellungsbedingten E'-Anfangsdichte und Beiträge weiterer Defekte zur Absorption bei 6,4 eV werden zunächst vernachlässigt. Es ist bekannt, dass die über die Reaktionen 5.30 und 5.31 gebildeten SiH-Gruppen photolytisch wieder in E'-Zentren zurückgewandelt werden. Mit der Annahme, dass sich dadurch erst zum Ende der Erstbestrahlung eine signifikante SiH-Dichte aufgebaut hat, wird dieser E'-Bildungsprozess zunächst vernachlässigt. Das heisst auch, dass die Reaktion 5.30 zur Ausheilung der E'-Zentren unberücksichtigt bleibt.

Erzeugung von E'-Zentren aus Vorläuferdefekten

Oxygen-Deficient-Center (ODC):

LIF-Messungen in Abhängigkeit von der Pulszahl bei ArF-Lasererstbestrahlung von synthetischem Quarzglas zeigen, dass die integrale Intensität der ODCII-Emissionen bei 3 und 4 eV mit der Pulszahl abnimmt [100]. Ursache ist die photolytische Umwandlung der ODCII- in E'-Zentren (Reaktion 5.26) [22, 43, 53–55]. Diese Abnahme lässt sich durch je eine Exponentialfunktion

$$[\text{ODCII}](n) = \sum_{i=1}^2 \left([\text{E}']^{\text{ODCII}^i} \cdot e^{-n \cdot \tau_{IS} k_{\text{ODCII}}^{(i)}} \right) + [\text{ODCII}](\infty) \quad (5.32)$$

beschreiben. Dabei sind $[\text{E}']^{\text{ODCII}^i}$ die Dichten von E'-Zentren aus der Umwandlung von ODCII^i , τ_{IS} die Laserpulsdauer, $k_{\text{ODCII}}^{(i)}$ die fluenzabhängigen Geschwindigkeitskonstanten, $[\text{ODCII}](\infty)$ die Dichte an verbleibenden ODCII-Zentren und n die Pulszahl. Die unvollständige ODCII \rightarrow E'-Umwandlung kann aus der Rückreaktion von Reaktion 5.26 oder aus stabilen ODCII-Modifikationen resultieren. Letzteres wird durch die experimentell gefundene Änderung der Lage und Halbwertsbreite der ODCII-LIF-Banden unter Bestrahlung unterstützt (Abb. 5.11a). Im einfachsten Fall kann die Entwicklung der ODCII-Bande bei 4 eV mit der Pulszahl (Abb. 5.11a) durch zwei Sub-Banden A und B interpretiert werden, von denen eine aufgrund der laserinduzierten Umwandlung von ODCII- in E'-Zentren ausbleicht (Abb. 5.11b).

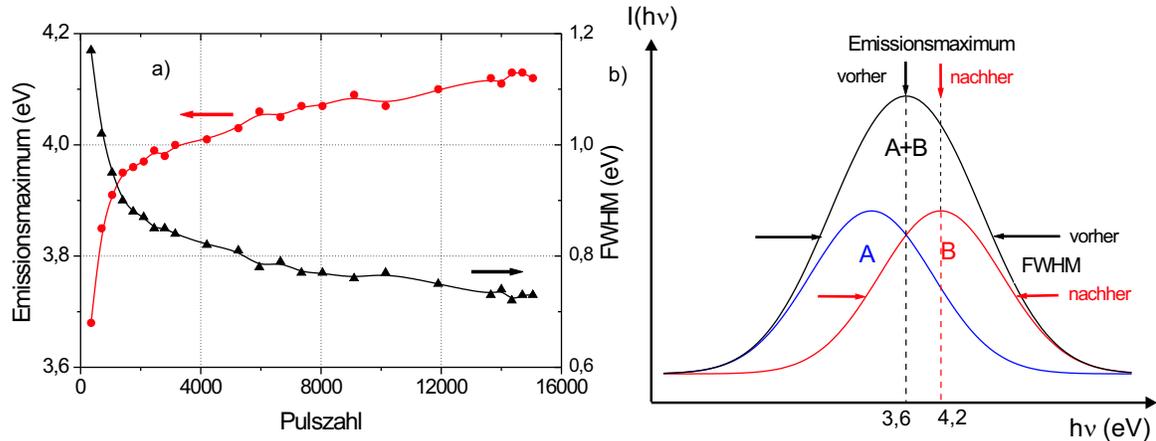


Abbildung 5.11: Änderung von Lage und Halbwertsbreite der ODC II-Fluoreszenz bei 4 eV während erstmaliger ArF-Bestrahlung:

a) Messwerte für die Entwicklung des Emissionsmaximums und der Halbwertsbreite FWHM mit der Pulszahl

b) Schematische Darstellung der laserinduzierten Transformation der Emissionsbande A+B (schwarze Kurve) in die Bande B (rote Kurve) durch Ausbleichen der Bande A

SiH[#]:

Kombinierte Transmissions- und Raman-Messungen an Quarzgläsern vom Typ III ergeben, dass mit einer metastabilen, reaktionsfreudigen SiH-Struktur (Abkürzung: SiH[#]) mindestens ein weiterer Defekttyp zur photolytischen Erzeugung von E'-Zentren beiträgt [101] (Gl. 5.27). Die Abnahme der SiH[#]-Dichte mit der Pulszahl folgt einem Exponentialgesetz

$$[SiH^{\#}](n) = [SiH^{\#}](0) \cdot e^{-n \cdot \tau_{IS} \cdot k_{SiH^{\#}}} \quad (5.33)$$

mit der SiH[#]-Ausgangsdichte $[SiH^{\#}](0)$ und der Geschwindigkeitskonstanten $k_{SiH^{\#}}$.

Vorläuferdefekte im Si-O-Si-Netzwerk:

Ausgangspunkt für diesen Weg der E'-Zentrenbildung ist eine Exzitonen-Bildung im SiO₂-Netzwerk über Zwei-Photonen-Absorption (Reaktion 5.28, Abb. 5.12). Das Exziton relaxiert in den SiO₂-Grundzustand oder überträgt seine Energie an lokalisierte Zustände. Diese Vorläuferdefekte P sind z.B. schwächer gebundene, gestreckte oder verdrehte Si-O-Bindungen, deren Bruch E'-Zentren generiert (Reaktion 5.29, $k_2[P]=\text{konst.}$ für die betrachtete Pulszahl) [42–47].

Ausheilung von E'-Zentren

Neben der Erzeugung der E'-Zentren während der Pulse erfolgt deren Ausheilung entweder durch den in der Glasmatrix vorhandenen molekularen Wasserstoff mit der Rate $k_{32}[H_2]$ (Reaktion 5.31) oder durch den über Reaktion 5.27 frei gewordenen atomaren Wasserstoff mit der Rate $k_{31}[H]$ (Reaktion 5.30). Als Reaktionsprodukt entstehen jeweils

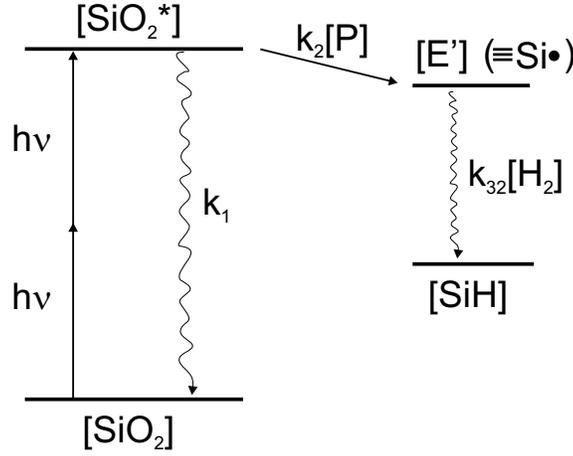


Abbildung 5.12: Zwei-Photonen-Absorption im SiO₂-Netzwerk und anschließende E'-Zentrenbildung (Rate k₂[P]) aus Vorläuferdefekten P (schwache Si-O-Bindungen) (linke Seite) und H₂-induzierte Ausheilung der E'-Zentren zu SiH (rechte Seite).

SiH-Gruppen. Zur Beschreibung dieses Prozesses wird die Pulsdauer τ_{IS} (30 ns) gegenüber der Pulspause τ_{pp} (ms-Bereich) vernachlässigt. Mit der Vernachlässigung der Rate k₃₁[H] im Modell kann der Ausheilprozess durch eine einfache Exponentialfunktion

$$[E']^{n,t_L=0}(\tau_{pp}) = [E']^{n-1,t_L=\tau_{IS}} \cdot e^{-\tau_{pp} \cdot k_{32}[H_2]} \quad (5.34)$$

beschrieben werden [102]. Dabei ist [E']^{n,t_L} die zum Zeitpunkt t_L während des n-ten Laserpulses vorliegende E'-Dichte und k₃₂[H₂] die vom H₂-Gehalt abhängige Ausheilrate.

Modellerggebnisse

Die E'-Dichte nach dem n-ten Puls resultiert aus der Akkumulation aller bis dahin aus Vorläuferdefekten umgewandelten E'-Zentren und deren partielle Ausheilung in den Pulspausen. Aus Gleichung 5.32 ergibt sich für die Dichte der aus ODCII-Zentren gebildeten E'-Zentren Δ[E']^{ODCII}(n) als Funktion der Pulszahl n

$$\Delta[E']^{ODCII}(n) = \sum_{i=1}^2 \left([E']^{ODCII^i} \cdot e^{-(n-1)\tau_{IS}k_{ODCII}^{(i)}} \cdot (1 - e^{-\tau_{IS}k_{ODCII}^{(i)}}) \right) \quad (5.35)$$

und in Analogie für Δ[E']^{SiH[#]}(n) (Gl. 5.33)

$$\Delta[E']^{SiH^\#}(n) = [SiH^\#](0) \cdot e^{-(n-1)\tau_{IS} \cdot k_{SiH^\#}} \cdot (1 - e^{-\tau_{IS} \cdot k_{SiH^\#}}). \quad (5.36)$$

Aus Abbildung 5.12 und Gl. 5.28 folgt für jeden Puls für Δ[E']^{2hν} aus Vorläuferdefekten des SiO₂-Netzwerkes

$$\Delta[E']^{2h\nu}(n) = \frac{k_2[P]}{k_1 + k_2[P]} \cdot \sigma^{(2)} \cdot [SiO_2] \cdot I^2 \left(1 - e^{-(k_1+k_2[P])\tau_{IS}} \right). \quad (5.37)$$

Aus den Gleichungen 5.34 bis 5.37 ergibt sich die E'-Dichte nach dem n-ten Laserpuls zu

$$[E'](n) = A^n \left[\sum_{i=1}^2 \left(B_i \cdot \sum_{j=0}^{n-1} C_i^j A^{-j} \right) + D \cdot \sum_{j=0}^{n-1} A^{-j} + E \cdot \sum_{j=0}^{n-1} F^j A^{-j} \right]. \quad (5.38)$$

Dabei sind folgende Abkürzungen eingeführt:

$$\begin{aligned}
 A &= e^{-\tau_{pp} \cdot k_{32} [H_2]} \quad , \quad B_i = [E']^{ODCII^i} (1 - e^{-\tau_{IS} \cdot k_{ODCII}^{(i)}}) \\
 C_i &= e^{-\tau_{IS} \cdot k_{ODCII}^{(i)}} \quad , \quad D = \frac{k_2 [P]}{k_1 + k_2 [P]} \cdot \sigma^{(2)} \cdot [SiO_2] \cdot I^2 \cdot (1 - e^{-(k_1 + k_2 [P]) \cdot \tau_{IS}}) \\
 E &= [SiH^\ddagger](0) (1 - e^{-\tau_{IS} \cdot k_{SiH^\ddagger}}) \quad , \quad F = e^{-\tau_{IS} \cdot k_{SiH^\ddagger}}
 \end{aligned}$$

Nach Einsetzen der Lösungen für die endlichen geometrischen Reihen in Gl. 5.38 folgt

$$[E'](n) = \sum_{i=1}^2 \frac{A \cdot B_i}{C_i - A} (C_i^n - A^n) + \frac{A \cdot D}{1 - A} (1 - A^n) + \frac{A \cdot E}{F - A} (F^n - A^n) \quad (5.39)$$

und für den E'-Absorptionskoeffizienten $\alpha_{E'}(n) = \sigma_{E'} \cdot [E'](n)$. Für die Anpassung an die experimentellen Daten werden festgesetzt: $\sigma_{E'} = 8 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ als Mittelwert aus unterschiedlichen Literaturangaben, $k_{ODCII}^{(1)} = 2 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ und $k_{ODCII}^{(2)} = 2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ aus den ODCII-LIF-Messungen. Abbildung 5.13 zeigt am Beispiel von Probe A6 die Anpassung des Modells an die experimentellen Daten.

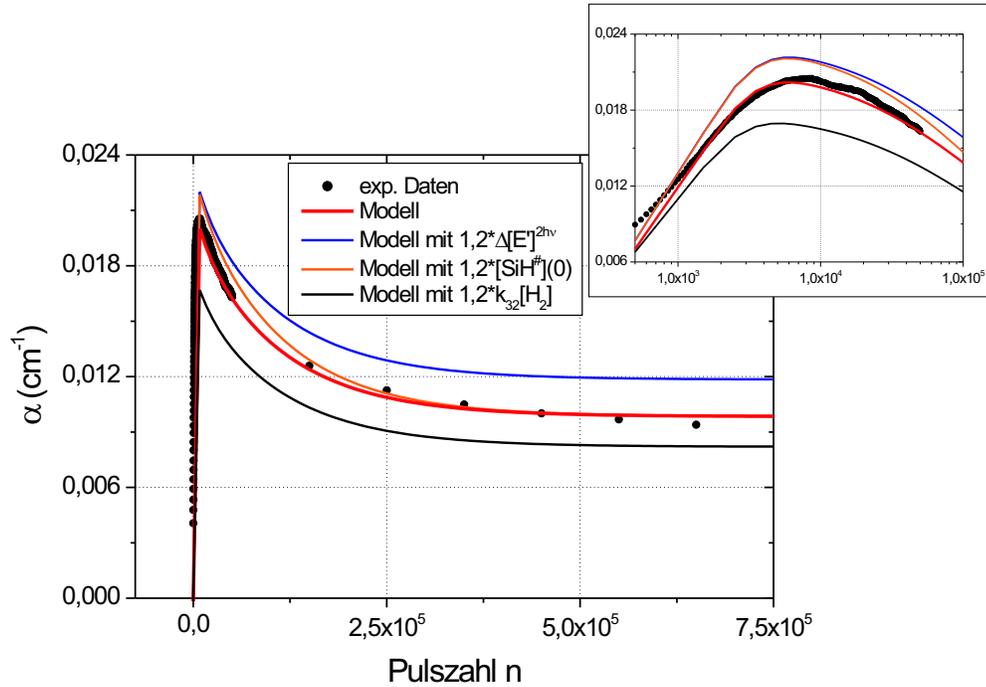


Abbildung 5.13: Vergleich der gemessenen Absorptionskoeffizienten der Probe A 6 mit dem Modell für die Quarzglasabsorption bei Erstbestrahlung mit einem ArF-Laser; Zusätzlich ist der Einfluss der Parameter $\Delta[E']^{2h\nu}$, $[SiH^\ddagger](0)$ und $k_{32}[H_2]$ auf das Modell-Absorptionsverhalten am Beispiel einer jeweils 20 %igen Erhöhung dargestellt. Die restlichen Modellparameter werden dabei konstant gehalten. Der Ausschnitt rechts oben zeigt eine vergrößerte Darstellung der ersten 10^4 Laserpulse.

Tabelle 5.6 fasst die Fitparameter für die drei untersuchten Proben A4-A6 aus Abb. 4.6 zusammen. Die umgewandelten ODCII-Zentren in Dichten von 10^{15} - 10^{16} cm^{-3} liegen im Bereich der Abschätzungen für herstellungsbedingte Punktdefektkonzentrationen in

Tabelle 5.6: Parameter der Messwertanpassung für die Proben A4-A6 mit dem Modell zur Bildung und Ausheilung von E'-Zentren (Gl. 5.39) sowie erster und letzter gemessener Absorptionskoeffizient α_{start} bzw. α_e (Mittelwert aus jeweils 50 Laserpulsen)

Probe	$[E'_{ODCI1}]$ (cm^{-3})	$[E'_{ODCI2}]$ (cm^{-3})	$[\text{SiH}^\#](0)$ (cm^{-3})	$\Delta[E']^{2h\nu}$ ($\text{cm}^{-3}\text{Puls}^{-1}$)	$k_{32}[H_2]$ (s^{-1})	$k_{SiH^\#}$ (s^{-1})	α_{start} (cm^{-1})	α_e (cm^{-1})
A4	$3,3 \cdot 10^{14}$	$5,2 \cdot 10^{16}$	$2,5 \cdot 10^{17}$	$2,3 \cdot 10^{12}$	0,66	240	0,0065	0,0045
A5	$3,2 \cdot 10^{13}$	$2 \cdot 10^{15}$	$3 \cdot 10^{17}$	$3,2 \cdot 10^{12}$	0,78	241	0,0058	0,0057
A6	$1,2 \cdot 10^{13}$	$3 \cdot 10^{15}$	$1,1 \cdot 10^{17}$	$1,1 \cdot 10^{12}$	0,14	300	0,0041	0,0094

stöchiometrischem Quarzglas mit H_2 -Beladung von maximal einigen 10^{16} cm^{-3} [103]. Für die Anfangsdichte $[\text{SiH}^\#](0)$ und die Geschwindigkeitskonstante $k_{SiH^\#}$ liegen keine Vergleichswerte in der Literatur vor. Für die E'-Ausheilung werden in der Literatur zwei Raten $k_{31}[H]$ im Bereich 10 s^{-1} und $k_{32}[H_2]$ im Bereich $0,01-0,1 \text{ s}^{-1}$ diskutiert [101, 102]. Die durch die Rückreaktion von Reaktion 5.30 photolytisch gebildeten E'-Zentren reagieren mit dem frei gewordenen atomaren Wasserstoff und der Rate $k_{31}[H]$ (Zwillingspaar $[E'+H]$ [101]). Die Rate $k_{32}[H_2]$ wird der Ausheilung neugebildeter E'-Zentren durch molekularen Wasserstoff zugeordnet [101]. Die experimentell gefundenen $k_{32}[H_2]$ -Werte von $0,1 \dots 0,8 \text{ s}^{-1}$ liegen etwas oberhalb der Literaturwerte. Die E'-Ausheilung während der Erstbestrahlung ist somit vorrangig der Reaktion 5.31 zuordenbar, was den Modellansatz unterstützt, die photolytische E'-Bildung aus SiH am Bestrahlungsbeginn zu vernachlässigen.

Die $[E']^{2h\nu}$ -Werte für die Fluenz $H = 5 \text{ mJ/cm}^2$ liegen 2-3 Größenordnungen höher als die Literaturwerte für OH-freies Quarzglas ($[\text{OH}] < 1 \text{ ppm}$) [104]. Mit steigendem OH-Gehalt nimmt $[E']^{2h\nu}$ jedoch stark zu. Beleg dafür ist ein Wert $[E']^{2h\nu} \approx 2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3} \text{ Puls}^{-1}$ für $H = 35 \text{ mJ/cm}^2$ und $[\text{OH}] = 20 \text{ ppm}$ [53], was nach Gl. 5.37 einem Wert $[E']^{2h\nu} \approx 4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3} \text{ Puls}^{-1}$ für $H = 5 \text{ mJ/cm}^2$ entspricht. Nach Erstbestrahlung einer hier nicht dargestellten Probe ($[\text{OH}] > 1000 \text{ ppm}$) mit $H = 5 \text{ mJ/cm}^2$ und 10^6 Pulsen ist ein H_2 -Verbrauch von $1,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ messbar [105], d.h. $[E']^{2h\nu} = 1,5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3} \text{ Puls}^{-1}$. Die $[E']^{2h\nu}$ -Werte in Tab. 5.6 sind somit eine Größenordnung zu hoch. Ursachen dafür könnten die zum Ende der Erstbestrahlung an Bedeutung zunehmende, aber im Modell vernachlässigte E'-Bildung aus SiH sowie die Streuung im Probenvolumen sein.

Variation der probenabhängigen Modellparameter

Am Beispiel von Probe A6 wird der Einfluss der probenabhängigen Modellparameter (Tab. 5.6) auf das Absorptionsverhalten bewertet, indem jeder der Parameter $[E'_{ODCII}]$, $[\text{SiH}^\#](0)$, $\Delta[E']^{2h\nu}$ und $k_{32}[H_2]$ einzeln um 20 % erhöht wird. Alle anderen Parameter werden dabei jeweils konstant gehalten. Als Resultat ergibt sich, dass die Änderung der Dichten $[E'_{ODCII}]$ keinen Einfluss auf das Absorptionsverhalten zeigt. Erst bei Erreichen der Größenordnung der $[\text{SiH}^\#](0)$ -Dichte, d.h. bei einer Erhöhung um mehr als eine Größenordnung, sind die umgewandelten ODCII-Zentren von Relevanz. Die Auswirkungen der geänderten Parameter $[\text{SiH}^\#](0)$, $\Delta[E']^{2h\nu}$ und $k_{32}[H_2]$ sind in Abb. 5.13 dargestellt. Hier zeigt sich, dass die Erhöhung der $[\text{SiH}^\#](0)$ -Dichte nur im ersten Drittel der Bestrahlung zu einer Absorptionzunahme führt. Der Endwert α_e der Absorption wird nicht beeinflusst. Die Zunahme der pro Puls über Zwei-Photonen-Absorption gebildeten E'-Zentren $\Delta[E']^{2h\nu}$ führt zu einer ansteigenden Absorption im gesamten Bestrahlungsverlauf, speziell aber am Ende der Bestrahlung. Der α_e -Wert steigt hier in gleichem Maße wie $\Delta[E']^{2h\nu}$ an. Den größten Einfluss auf das Absorptionsverhalten besitzt die Ausheilrate $k_{32}[H_2]$, da im gesamten Bestrahlungsverlauf die Absorption im selben Maße abnimmt wie die Ausheilrate ansteigt.

Korrelation zwischen Probenabsorption und Modellparametern

Bestrahlungsbeginn: Im Gegensatz zur Modellannahme zeigen die Proben im Einklang mit Spektrometermessungen eine Anfangsabsorption α_{start} . Die α_{start} -Werte korrelieren mit den herstellungsbedingten Ausgangsdichten der ODCII- und $\text{SiH}^\#$ -Zentren. Während diese für die Proben A4 und A5 mit ca. $3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ praktisch identisch sind und die α_{start} -Werte $6,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ und $5,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ übereinstimmen, besitzt Probe A6 niedrigere Werte $1,1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ bzw. $4,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Diese Ergebnisse machen eine Modellerweiterung notwendig in Form einer defektbedingten Anfangsabsorption, die während der Bestrahlung deutlich reduziert wird.

Bestrahlungsende: Zum Ende der Bestrahlung nach ca. 10^6 Laserpulsen wird $[E'](n)$ und damit die Absorption α_e durch die Rate $k_{32}[H_2]$ und durch $\Delta[E']^{2h\nu}$ bestimmt. Der große Einfluss von $k_{32}[H_2]$, d.h. die „Neigung“ zur E'-Ausheilung, wird für Probe A6 deutlich. Aufgrund der deutlich geringeren Ausheilrate gegenüber den anderen Proben ist $\alpha_e = 9,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ am höchstem, obwohl die Bildung $\Delta[E']^{2h\nu} = 1,1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3} \text{ Puls}^{-1}$ am niedrigsten ist. Für die Proben A4 und A5 sind $\Delta[E']^{2h\nu}$ und $k_{32}[H_2]$ jeweils ähnlich und die α_e -Werte vergleichbar.

Die Zuordnung von α_{start} und α_e zu verschiedenen probenspezifischen Parametern ist wich-

tig für die Materialcharakterisierung und besonders am Beispiel der Proben A4 und A6 sichtbar. Zu Bestrahlungsbeginn ist $\alpha_{ini}^{A6} < \alpha_{ini}^{A4}$, am Bestrahlungsende jedoch $\alpha_e^{A6} > \alpha_e^{A4}$. Eine aussagekräftige Absorptionsmessung in Quarzglas vom Typ III ist somit erst nach der erstmaligen ArF-Laserbestrahlung möglich, die nach einer Dosis von ca. 5 kJ/cm² zu einem stationären Absorptionskoeffizient führt [100].

5.4.2 Modell zur Fluenz- und Repetitionsratenabhängigkeit

Die experimentellen Ergebnisse in Abb. 4.9 zeigen, dass nach Beendigung der Erstbestrahlung die Fluenzabhängigkeit des stationären Absorptionskoeffizienten $\alpha_{LID}^{stat}(H)$ nicht durch eine lineare Funktion beschreibbar ist. Zur Beschreibung wird, analog wie im vorherigen Abschnitt, ein Modell der Bildung und Ausheilung von E'-Zentren vorgeschlagen (Abb. 5.14).

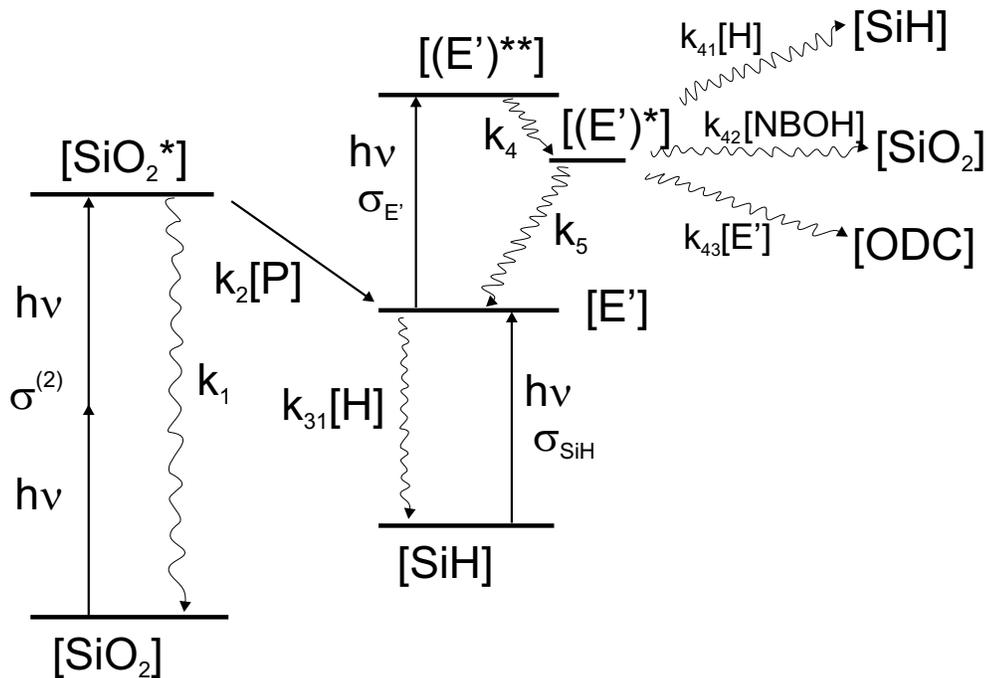
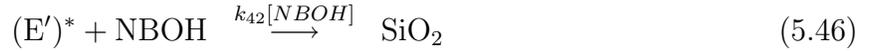
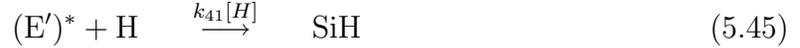
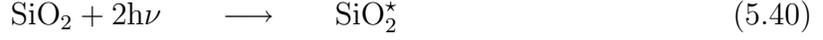


Abbildung 5.14: Zwei-Photonen-Absorption im SiO₂-Netzwerk und anschließende E'-Zentrenbildung aus Prekursoren P (schwache Si-O-Bindungen), Absorption der E'-Zentren, Ausheilung mit Wasserstoff zu SiH und photolytische Regenerierung aus SiH

Mit dem Erreichen des stationären Absorptionskoeffizienten am Ende der ArF-Lasererstbestrahlung (Abschnitt 5.4.1) erfolgt die E'-Bildung nicht mehr über die Vorläuferdefekte ODCII und SiH[‡]. Zur E'-Bildung aus Vorläuferdefekten P im SiO₂-Netzwerk kommt jetzt eine photolytische E'-Bildung aus den durch E'-Ausheilung entstandenen SiH-Gruppen hinzu. Aus deren hoher Dichte [SiH] = 10¹⁷-10¹⁸ cm⁻³ wird ein hoher Anteil an photolytisch aus SiH-Gruppen gebildeten E'-Zentren abgeleitet. Dies erlaubt die Annahme, dass die E'-Ausheilung vorwiegend über die Reaktion mit atomarem Wasserstoff (k₃₁[H]) er-

folgt. Zusätzlich werden verschiedene Reaktionen angenommen, die ausgehend vom angeregten Zustand $(E')^*$ eine Reduzierung der E' -Zentrendichte bewirken. Dabei sind in Abb. 5.14 und in der folgenden Auflistung einige Beispielreaktionen angegeben. Für das jetzt betrachtete Modell ergeben sich die nachfolgenden E' -Bildungs- und -Ausheilungsreaktionen:



Fluenz und Absorption: Modellergebnisse

Die Bilanzgleichung und deren Lösung für die zeitliche Entwicklung der E' -Zentren während eines Laserpulses nach Abb. 5.14 ist in Anhang B dargestellt. Aus den Ergebnissen für die E' -Bildung während eines Einzelpulses

$$[E'](\tau_{IS}) = [E'](0)(1 - \sigma_{E'} I \tau_{IS}) + \frac{k_2[P]}{k_1 + k_2[P]} \sigma^{(2)} I^2 [\text{SiO}_2] \tau_{IS} + \sigma_{SiH} [\text{SiH}] I \tau_{IS}. \quad (5.49)$$

mit der zum Pulsbeginn vorliegende E' -Dichte $[E'](0)$ sowie für die E' -Ausheilung in der Pulspause τ_{pp} (Gl. 5.34) und die photolytische Deaktivierung (Reaktionen 5.45-5.47) wird die stationäre E' -Dichte $[E']^{stat}(I)$ durch Akkumulation über viele Laserpulse und Puls-pausen berechnet. Ersetzt man in der Lösung die Laserintensität I gemäß $I = H/\tau_{IS}$ durch die Fluenz H , so ergibt sich für $[E']^{stat}(H)$

$$[E']^{stat}(H) = \frac{1}{1 - e^{-k_{31}[H]\tau_{pp}}(1 - \sigma_{E'} H)} \left(\frac{k_2[P]}{k_1 + k_2[P]} \cdot \sigma^{(2)} [\text{SiO}_2] \frac{H^2}{\tau_{IS}} + \sigma_{SiH} [\text{SiH}] H \right). \quad (5.50)$$

Für die stationäre E' -Absorption gilt $\alpha_{E'}^{stat}(H) = \sigma_{E'} \cdot [E']^{stat}(H)$. Der stationäre fluenz-abhängige Gesamtabsorptionskoeffizient $\alpha^{stat}(H)$ ergibt sich nach Gl. 5.2 zu

$$\alpha^{stat}(H) = \alpha_0 + \alpha_{E'}^{stat}(H) + \frac{\beta^{SiO_2}}{\tau_{IS}} \cdot H. \quad (5.51)$$

Dabei sind α_0 die Summe der fluenzunabhängigen Ein-Photon-Absorptionskoeffizienten (verbliebene ODCII, SiH,...) und $\beta^{SiO_2} = \sigma^{(2)}[\text{SiO}_2]$ der intrinsische Zwei-Photonen-Absorptionskoeffizient. Einsetzen der Lösung für $\alpha_{E'}^{stat}(H)$ in Gl. 5.51 liefert zur Anpassung der

experimentellen Daten

$$\alpha^{stat}(H) = P1 + \frac{P2 \cdot H + P3 \cdot H^2}{P4 + P5 \cdot H}, \quad (5.52)$$

mit den Abkürzungen:

$$P1 = \alpha_0, \quad P2 = \frac{\beta^{SiO_2}}{\tau_{IS}} \left(1 - e^{-k_{31}[H]\tau_{pp}}\right) + \sigma_{E'}\sigma_{SiH}[SiH]$$

$$P3 = \frac{\beta^{SiO_2}\sigma_{E'}}{\tau_{IS}} \left(e^{-k_{31}[H]\tau_{pp}} + \frac{k_2[P]}{k_1 + k_2[P]}\right), \quad P4 = 1 - e^{-k_{31}[H]\tau_{pp}}, \quad P5 = \sigma_{E'} \cdot e^{-k_{31}[H]\tau_{pp}}$$

Abbildung 5.15 zeigt am Beispiel von Probe A12 die Wiedergabe der experimentellen Daten im Bereich 3...25 mJ/cm² durch Gl. 5.52. Die im Modell getroffenen Hypothe-

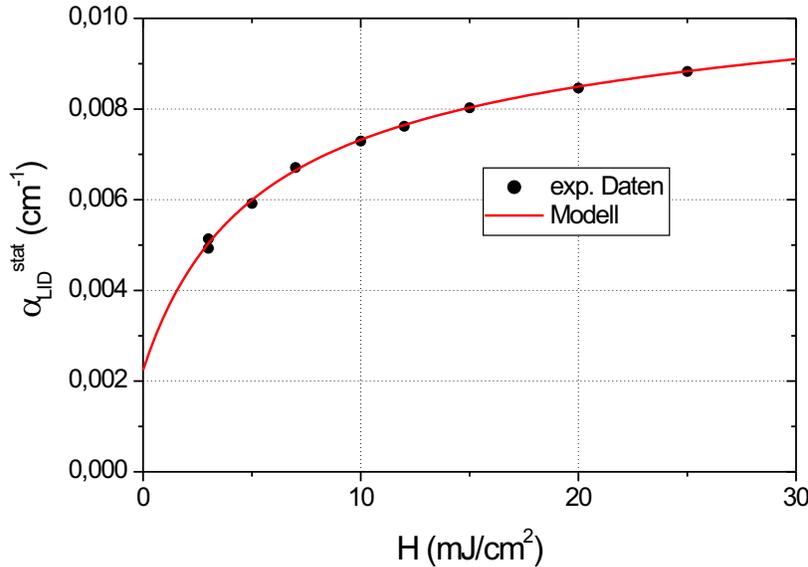


Abbildung 5.15: Vergleich der gemessenen stationären Absorptionskoeffizienten α_{LID}^{stat} mit dem Modell für die fluenzabhängige Absorption in Quarzglas vom Typ III (Gl. 5.52) nach Abschluss der ArF-Laser-Erstbestrahlung

sen erscheinen somit gerechtfertigt. Als Fitparameter ergeben sich $P1=2,24 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, $P2=9 \cdot 10^{-5} \text{ cm/mJ}$, $P3=2,13 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mJ}^2$, $P4=0,06$ und $P5=0,012 \text{ cm}^2/\text{mJ}$. Aus dem Parameter $P4$ und mit $\tau_{pp} = 2,5 \text{ ms}$ ergibt sich die E' -Ausheilrate $k_{31}[H] = 24,75 \text{ s}^{-1}$. Dieser Wert ist vergleichbar mit den Literaturwerten im Bereich 10 s^{-1} [101] und bestätigt die Annahme, dass die E' -Ausheilung im Anschluss an die Erstbestrahlung mit 10^6 Pulsen vorrangig durch atomaren Wasserstoff erfolgt. Ursache dafür ist die nach der Erstbestrahlung vorhandene SiH-Dichte und deren dominanter Einfluss auf die E' -Bildung (Reaktion 5.42) und -Ausheilung (Reaktion 5.48).

Mit den Werten $\tau_{pp} = 2,5 \text{ ms}$ und $k_{31}[H] = 24,75 \text{ s}^{-1}$ erhält man aus $P5$ den E' -Absorptionsquerschnitt $\sigma_{E'} = 1,3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$. Dieser Wert liegt oberhalb des in Abschnitt 5.4.1 eingesetzten mittleren Literaturwertes von $8 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$, was vermutlich mit den Mo-

dellvereinfachungen (Anhang B) zusammenhängt. Weitere Materialparameter sind aufgrund der komplexen Struktur der Parameter P2 und P3 aus den bisherigen Messungen nicht ableitbar.

Trotz langjähriger Untersuchungen an synthetischem Quarzglas gibt es bisher nur wenig Literatur zu fluenzabhängigen Absorptions- bzw. Transmissionsmessungen unter DUV-Laserbestrahlung. Der größte Teil der Arbeiten beinhaltet kalorimetrische Absorptionsmessungen in den Fluenzbereichen 0,1...1 J/cm² ($\lambda = 248$ nm) [75,106] und 30...90 mJ/cm² ($\lambda = 193$ nm) [10]. Als Ergebnis wird jeweils eine lineare Zunahme des stationären Absorptionskoeffizienten mit der Fluenz ermittelt. Der Anstieg aus der linearen Extrapolation auf Fluenz $H = 0$ wird dem Zwei-Photonen-Absorptionskoeffizienten β^{SiO_2} und der Schnittpunkt mit der Ordinate dem Kleinsignalabsorptionskoeffizienten α_0 gleichgesetzt. Die Ergebnisse von zwei weiteren Arbeitsgruppen [101,107] sowie die eigenen experimentellen Befunde zeigen jedoch eine nichtlineare Funktion $\alpha(H)$ im Fluenzbereich kleiner 30 mJ/cm². Betrachtet man Gl. 5.52, so gilt für $P5 \cdot H \gg P4$

$$\alpha^{stat}(H) = P1 + \frac{P2}{P5} + \frac{P3}{P5} \cdot H, \quad (5.53)$$

d.h. ein linearer Anstieg von $\alpha(H)$ mit der Fluenz. Allerdings beschreiben der lineare Anstieg ($P3/P5$) und die Extrapolation auf Fluenz $H = 0$ ($P1+P2/P5$) jetzt nicht nur allein den β^{SiO_2} - bzw. den α_0 -Wert. Aus den ermittelten Fitparametern P4 und P5 für Probe A12 ist Gl. 5.53 erst für Fluenzen ab 50 mJ/cm² anwendbar ($P5 \cdot H \geq 10 \cdot P4$).

Für den Fall $P5 \cdot H \ll P4$ ergibt sich ein Polynom 2. Ordnung

$$\alpha^{stat}(H) = P1 + \frac{P2}{P4} \cdot H + \frac{P3}{P4} \cdot H^2. \quad (5.54)$$

Für eine Überprüfung von Gl. 5.54 liegen derzeit wegen der begrenzten Messempfindlichkeit der LID-Apparatur I noch keine experimentellen Daten vor.

Repetitionsrate und Absorption: Modellergebnisse

Synthetisches Quarzglas zeigt eine repetitionsratenabhängige Absorption im untersuchten Bereich 50...400 Hz. Zur Anpassung der experimentellen Daten wird Gl. 5.52 für eine konstante Fluenz H in die Form $\alpha^{stat}(f = 1/\tau_{pp})$ überführt. Wegen $k_{31}[H] \cdot \tau_{pp} \ll 1$ gilt $[1 - \exp(-k_{31}[H] \cdot \tau_{pp})] \approx k_{31}[H] \cdot \tau_{pp}$ und man erhält

$$\alpha^{stat}(f) = P1' + \frac{P2' \cdot f}{P3' + P4' \cdot f} \quad (5.55)$$

mit den Abkürzungen

$$P1' = \alpha_0 + \frac{\beta^{SiO_2} \cdot H}{\tau_{IS}}, \quad P2' = \frac{k_2[P] \beta^{SiO_2} \sigma_{E'} H^2}{\tau_{IS} \cdot (k_1 + k_2[P])} + \sigma_{E'} \sigma_{SiH} [SiH] H$$

$$P3' = k_{31}[H] (1 - \sigma_{E'} H), \quad P4' = \sigma_{E'} H.$$

Mit $\sigma_{E'} = 1,3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ (vorheriger Abschnitt) und einer Fluenz $H = 5 \text{ mJ/cm}^2$ wird $P4' = 0,0638$ zum festen Parameter in Gl. 5.55. Abbildung 5.16 zeigt für Probe A10 die Übereinstimmung des Modells mit den experimentellen Daten. Aus dem Fit ergeben sich $P1'$

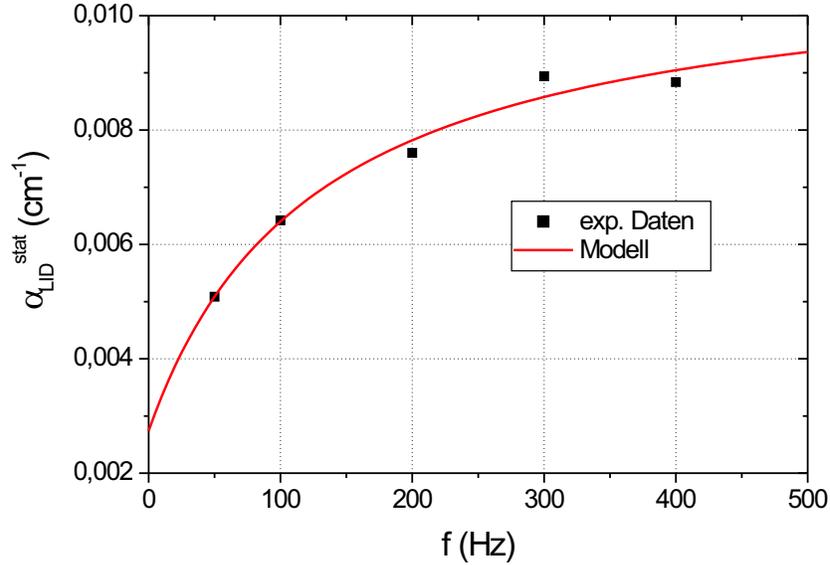


Abbildung 5.16: Vergleich der gemessenen stationären Absorptionskoeffizienten α_{LID}^{stat} mit dem Modell für die repetitionsratenabhängige Absorption in Quarzglas vom Typ III (Gl. 5.55) nach Abschluss der ArF-Laser-Erstbestrahlung

= $0,00274 \text{ cm}^{-1}$, $P2' = 0,00053 \text{ cm}^{-1}$ und $P3' = 8,1 \text{ s}^{-1}$. Aus $P3'$ folgt $k_{31}[H] = 8,65 \text{ s}^{-1}$. Probe A10 neigt somit weniger zur E'-Ausheilung als Probe A12. Damit ist für die Bestrahlungsparameter $H = 5 \text{ mJ/cm}^2$ und $f = 400 \text{ Hz}$ der höhere Absorptionskoeffizient $\alpha_{LID}^{stat} = 8,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ von Probe A10 gegenüber $\alpha_{LID}^{stat} = 5,9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ von Probe A12 erklärbar.

Die Bestimmung weiterer Materialparameter, z.B. aus den Werten $P1'$ und $P2'$, ist ohne zusätzliche Messungen nicht möglich. Dazu wäre es erforderlich, an einer Probe die Abhängigkeit von der Fluenz und von der Repetitionsrate zu messen. Im Allgemeinen limitiert jedoch der Beginn der Langzeitdegradation (Ansteigen der Absorption bei konstanten Bestrahlungsparametern) die Bestrahlungszeit einer Probe, d.h. die verschiedenen Untersuchungen müssten auf mehrere identische Proben aufgeteilt werden.

Die in diesem Abschnitt abgeleiteten Gleichungen 5.52 und 5.55 unterscheiden sich von den bisher aus einem einfachen Stufenabsorptionsmodell abgeleiteten Funktionen [100, 108, 109] hinsichtlich der Fluenzabhängigkeit. Im Wesentlichen resultiert dies aus der Erweiterung des bisherigen Modells um die photolytische E'-Zentrenbildung aus SiH-Gruppen.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschreibt Experimente und Modellrechnungen zur Absorption gepulster ArF-Laserstrahlung in synthetischem Quarzglas (Typ III) und CaF_2 . Für die Experimente werden die Proben mit einigen 10^3 - 10^6 Laserpulsen, Fluenzen H zwischen 2 und 50 mJ/cm^2 , Repetitionsraten f von 50 bis 1000 Hz und „integral square“-Pulsdauern τ_{IS} zwischen 25 und 40 ns bestrahlt. CaF_2 wird überwiegend mit Pulsenergie-Transmissionsmessungen an 100 mm langen Proben untersucht, wobei die Transmissionswerte eine Absolutgenauigkeit $\Delta T < 0,2 \%$ aufweisen. Die Charakterisierung von synthetischem Quarzglas erfolgt an 10 mm dicken Proben hauptsächlich durch direkte Absorptionsmessungen mit der hier erprobten LID-Methode (LID - laser induced deflection / laserinduzierte Teststrahlableitung). Alle Absorptionskoeffizienten werden nach einem modifizierten *Lambert – Beerschen* Absorptionsgesetz ermittelt. Die Modellrechnungen dienen zur Simulation der Absorption in Abhängigkeit von den genannten Bestrahlungsparametern.

Die LID-Methode basiert auf einer durch die Absorption im Volumen und an den Oberflächen der Probe induzierten thermischen Linse. Deren Brennweite hängt bei gegebener mittlerer absorbiertes Leistung von der Wärmeleitfähigkeit λ und der Temperaturabhängigkeit der Brechzahl $n(T)$ ab. Die Linsenwirkung kann mit der Richtungsänderung eines Teststrahls in der Probe quantitativ erfasst werden [30]. Mit Hilfe von elektrischer Heizung an Oberflächen und im Volumen gleicher Proben lässt sich die Abhängigkeit der Teststrahlableitung von der Absorptionsleistung absolut kalibrieren. Ferner können bei Messung mit verschiedenen Probendicken bzw. an verschiedenen Positionen entlang einer Probe die Anteile der Oberflächen- und Volumenabsorption an der Teststrahlableitung separiert werden. Für eine geeignete Probendicke, z.B. 20 mm für synthetisches Quarzglas, wird erstmals experimentell gezeigt, dass mit der LID-Apparatur die Volumenabsorption

optischer Materialien direkt mit nur einer Probe und nur einer Messung bestimmbar ist. Die Abschätzung für die mit der eingesetzten LID-Apparatur minimal messbare mittlere absorbierte Leistung in der Probe ergibt 0,15 mW für synthetisches Quarzglas und 1 mW für CaF₂. Diese Grenze ist durch die Punktstabilität des Testlaserstrahls am Ort der Ablenkungsmessung bestimmt. Mit der maximal angewandten mittleren Laserleistung von 2,2 W sind somit minimale Absorptionskoeffizienten α_{LID}^{min} von $7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ und $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ für synthetisches Quarzglas bzw. CaF₂ messbar. Diese Werte liegen um den Faktor zwei unterhalb denen bekannter DUV-Kalorimeternaufbauten [10].

Kombinierte Messungen der Absorption, Transmission und totalen Streuung an CaF₂ zeigen mit Berücksichtigung der *Fresnel*-Reflexion die praktisch vollständige Umsetzung der absorbierten Laserenergie in Wärme. Da dies auch auf Quarzglas zutrifft [75], ist die LID-Methode für beide Materialien zur direkten Absorptionmessung einsetzbar.

ArF-Laserbestrahlung führt bei den meisten CaF₂-Proben nach einigen 10^3 Laserpulsen, aber bei wenigen Proben instantan zu stationären, fluenzabhängigen Absorptionskoeffizienten. Es wird damit experimentell bestätigt, dass die verzögerte Einstellung auf den stationären Absorptionskoeffizienten keine intrinsische CaF₂-Eigenschaft ist. Die verzögerte Einstellung wird in Fachkreisen als „rapid damage“ bezeichnet im Unterschied zur „Laserlichtalterung“ über 10^9 oder mehr Pulse.

Die Abhängigkeit des stationären Absorptionskoeffizienten von der Fluenz H ist für alle CaF₂-Proben durch eine lineare Funktion

$$\alpha^{stat}(H) = \alpha_0 + \frac{\beta^{eff}}{\tau_{IS}} \cdot H$$

beschreibbar und liefert die Ein-Photon-Absorptionskoeffizienten α_0 und den effektiven Zwei-Photonen-Absorptionskoeffizienten β^{eff} für die Pulsdauer τ_{IS} . Messungen in Abhängigkeit von der „integral square“-Pulsdauer τ_{IS} an einer repräsentativen CaF₂-Probenauswahl zeigen, dass die α_0 - und β^{eff} -Werte für jede Probe konstant und damit 2-Schritt-Absorptionsbeiträge zum β^{eff} -Wert vernachlässigbar sind. Der Einfluss der Pulsrepetitionrate im Bereich 100 bis 1000 Hz auf die Absorption kann vernachlässigt werden.

Tabelle 6.1 fasst die ermittelten α_0 - und β^{eff} -Werte für die drei CaF₂-Materialtypen zusammen. Die Materialtypen 1 und 2 zeigen vergleichbare β^{eff} -Werte in Übereinstimmung mit dem Literaturwert von $(2 \pm 1) \cdot 10^{-9} \text{ cm/W}$ für die intrinsische Exzitonenbildung in

Tabelle 6.1: Ein-Photon-Absorptionskoeffizienten α_0 und effektive Zwei-Photonen-Absorptionskoeffizienten β^{eff} für die durch ihre LIF-Spektren definierten drei CaF_2 -Typen.

CaF ₂ -Typ (LIF-Emissionsbanden)	α_0 (10^{-4} cm^{-1}) [Durchschnitt $\overline{\alpha_0}$]	β^{eff} (10^{-9} cm/W) [Durchschnitt $\overline{\beta^{eff}}$]
Typ 1 (278 nm)	(1,15±0,6)...(4,4±0,6) [2,4±0,65]	(1,63±0,5)...(1,81±0,4) [1,7±0,4]
Typ 2 (278, 314, 334 nm)	(4,5±0,8)...(7,2±0,8) [5,5±0,7]	(1,5±0,4)...(2,3±0,5) [1,81±0,4]
Typ 3 (278, 620, 740 nm)	(4,3±0,8)...(16,8±0,5)	(3,2±0,3)...(9,3±0,5)

CaF₂ bei 5,8 eV-Laseranregung [89]. Diese stellen somit die untere β^{eff} -Grenze für CaF₂ bei ArF-Laserbestrahlung dar. Für die α_0 -Unterschiede gibt es noch keine eindeutige Zuordnung. Der Materialtyp 1 zeigt nur die intrinsische Rekombinationslumineszenz der „self trapped“-Exzitonen bei 278 nm. Beim Materialtyp 2 sind die α_0 -Werte nicht mit der Intensität der Doppelemission bei 314 und 334 nm (Quelle: X³⁺-Ionen, z.B. Ce³⁺) korreliert. Die verschiedenen Durchschnittswerte $\overline{\alpha_0}^{Typ1}$ und $\overline{\alpha_0}^{Typ2}$ resultieren vermutlich aus unterschiedlichen Probenpolituren. Für den Typ 3 nehmen die α_0 -Werte innerhalb einer großen Messwertstreuung linear, die β^{eff} -Werte sublinear mit der Intensität der 740 nm-Emission zu. Die Ursache dieser Emissionsbande ist die Absorption durch das Na-stabilisierte M-Zentrum M_{Na} , das aus zwei F-Zentren (Elektron auf Fluorfehlstelle) und einem Natriumion besteht. Aus den experimentellen Befunden lässt sich die verzögerte Einstellung auf die stationäre Absorption dem M_{Na} -Zentrum zuordnen. Temperaturabhängige ArF-Laserbestrahlungen an CaF₂-Proben zeigen eine mit der Proben temperatur zunehmende stationäre 740 nm-LIF-Intensität.

Erstmalig wird ein Modell zur ArF-laserinduzierten Bildung und Ausheilung der M_{Na} -Zentren vorgestellt. Das Modell beschreibt, dass für ns-Laserpulse die M_{Na} -Bildung über die intrinsische 2-Photonen-Absorption zwar lichtinduziert ist, aber vorwiegend in den Pulspausen stattfindet. Im Gegensatz dazu erfolgt die Ausheilung der M_{Na} -Zentren während der Laserpulse durch Ein-Photon-Absorption und nachfolgende Dissoziation.

Die Erstbestrahlung aller untersuchten synthetischen Quarzglasproben mit einer Fluenz von z.B. $H = 5 \text{ mJ/cm}^2$ führt zunächst zu einer probenabhängigen Absorptionzunahme

innerhalb einiger 10^3 Laserpulse. Die im weiteren Bestrahlungsverlauf wieder abnehmende Absorption erreicht nach 10^6 Laserpulsen einen stationären Wert, der partiell niedriger ist als zu Bestrahlungsbeginn bzw. als der Spektrometerwert für die unbestrahlte Probe. Die zeitliche Entwicklung der Absorption bei ArF-Lasererstbestrahlung wird erstmals durch ein kinetisches Modell der Bildung und Ausheilung von E'-Zentren ($\equiv \text{Si}\bullet$) reproduziert. Es beinhaltet die E'-Zentrenbildung durch Umwandlung herstellungsbedingter Defekte über Ein-Photon-Absorption (oxygen deficient center ODCII, metastabile SiH-Konfiguration SiH^\ddagger [101]) und Zwei-Photonen-Absorption (schwache Si-O-Bindungen) sowie die E'-Zentrenausheilung durch Wasserstoff im SiO_2 -Netzwerk. Die Modellanpassung an die Messergebnisse liefert Defektdichten von $10^{15} \dots 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ für ODCII und $1 \dots 3 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ für SiH^\ddagger . Die ODCII-Ergebnisse stimmen mit Literaturdaten überein. Für SiH^\ddagger sind keine Vergleichswerte bekannt. Die Werte von $1 \dots 3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3} \text{ Puls}^{-1}$ für die aus schwachen Si-O-Bindungen generierten E'-Zentren sind eine Größenordnung höher als Literaturdaten. Dies hängt vermutlich mit den Modellvereinfachungen zusammen (Anhang B). Die E'-Ausheilraten $k_{32}[\text{H}_2]$ von 0,1 bis $0,8 \text{ s}^{-1}$ sind vergleichbar mit Literaturdaten für die E'-Zentrenausheilung durch *molekularen* Wasserstoff.

Nach Abschluss der Erstbestrahlung zeigen fluenzabhängige Absorptionsmessungen ein sublineares Ansteigen des stationären Absorptionskoeffizienten mit der Fluenz im Bereich $3\text{-}25 \text{ mJ/cm}^2$. Erstmalig wird dieses Verhalten erklärt durch laserinduzierte E'-Zentrenbildung und -Vernichtung sowie der wasserstoffinduzierten E'-Zentren-Ausheilung. Die E'-Zentrenbildung nach der ArF-Erstbestrahlung reduziert sich auf zwei Kanäle: aus schwachen Si-O-Bindungen über Zwei-Photonen-Absorption und aus SiH-Gruppen (ausgeheilte E'-Zentren) über Ein-Photon-Absorption. Aus dem Modell folgt für die Fluenzabhängigkeit des stationären Absorptionskoeffizienten $\alpha^{stat}(H)$

$$\alpha^{stat}(H) = \alpha_0 + \frac{C_1 \cdot H + C_2 \cdot H^2}{C_3 + C_4 \cdot H}.$$

Die Modellanpassung an die Messergebnisse im Bereich $3 \dots 25 \text{ mJ/cm}^2$ weist auf eine dominante Reaktion $\text{SiH} \xrightarrow{h\nu} \text{E}' + \text{H}$ hin. Die in der Stationarität bestimmte E'-Ausheilrate $k_{31}[H]$ von 25 s^{-1} stimmt mit Literaturwerten für die Ausheilung durch *atomaren* Wasserstoff überein. Für den Absorptionsquerschnitt des E'-Zentrums liefert das Modell mit $\sigma_{E'} = 1,3 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$ einen Wert etwas oberhalb des mittleren Literaturwertes von $8 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$. Dies hängt vermutlich mit den Modellvereinfachungen zusammen (Anhang B). Der

repetitionsratenabhängige Absorptionskoeffizient von Quarzglas im untersuchten Intervall 50 - 400 Hz resultiert aus der E'-Ausheilung durch Wasserstoff. Die Messergebnisse können ebenfalls mit dem genannten Modell reproduziert werden.

In Summe tragen die in dieser Dissertation vorgestellten Experimente und Modellrechnungen zu einem detaillierteren Verständnis der Absorption von ArF-Laserpulsen in synthetischem Quarzglas (Typ III) und CaF_2 bei. Ein Vergleich zwischen beiden untersuchten Materialien zeigt: Während im CaF_2 Verunreinigungen das Absorptionsverhalten bestimmen, wird dieses im synthetischen Quarzglas durch intrinsische Defekte bewirkt. In den untersuchten CaF_2 -Proben ist das vorhandene Natrium für eine Stabilisierung der sonst instabilen intrinsischen F- und M-Defektzentren verantwortlich. Im synthetischen Quarzglas werden herstellungsbedingte, intrinsische Defekte photolytisch in E'-Zentren umgewandelt. Für kristallines CaF_2 ist der stationäre Absorptionskoeffizient $\alpha^{stat}(H)$ eine einfache lineare Funktion der Fluenz H , für das amorphe Quarzglas hingegen eine komplexe Beziehung. Das untersuchte CaF_2 -Material zeigt keine Repetitionsratenabhängigkeit des stationären Absorptionskoeffizienten α^{stat} , während im Quarzglas α^{stat} mit steigender Repetitionsrate deutlich zunimmt. Die vorliegende Arbeit zeigt für den Einsatz beider Materialien in ArF-Laseranwendungen, dass eine aussagekräftige Charakterisierung der Absorption nur durch laserbasierte Methoden möglich ist. Hierfür sind direkte Absorptionmessverfahren wie die vorgestellte LID-Methode besonders geeignet, da im Messergebnis die Beiträge aus Streuung und Oberflächenabsorption vermeidbar bzw. separierbar sind. Die Ergebnisse stehen in engem Zusammenhang mit technologisch wichtigen Fragen zur Materialherstellung und sind eine Basis zur Definition neuer Messvorschriften bzw. zum Vergleich von Messergebnissen unterschiedlicher Arbeitsgruppen.

Zur Verifizierung oder ggf. Erweiterung der vorgestellten Absorptionsmodelle für synthetisches Quarzglas und CaF_2 und zur Bestimmung weiterer Materialparameter aus den experimentellen Daten sind folgende Untersuchungen erstrebenswert:

- Absorptionsverhalten von Quarzglas bei erstmaliger ArF-Laserbestrahlung in Abhängigkeit von Fluenz, Repetitionsrate und zeitlichem Strahlprofil,
- Sowohl Fluenz- als auch Repetitionsratenabhängigkeit des stationären Absorptionskoeffizienten in Proben beider Materialien,

- Prüfung des Quarzglas-Absorptionsmodells bei weiterer Annäherung der Fluenz an den Kleinsignalfall ($H = 0 \text{ mJ/cm}^2$),
- Untersuchung des angeregten E' -Zentrenniveaus auf mögliche Deaktivierungs-Reaktionen, z.B. mit „pump-and-probe“-Verfahren,
- CaF_2 -Bestrahlung mit fs-Laserpulsen im Bereich 193 nm zur Beurteilung der in der Literatur gefundenen Differenzen in den Zwei-Photonen-Absorptionskoeffizienten zwischen ns- und fs-Laserbestrahlung,
- Einsatz von fs-Laserpulsen im Bereich 193 nm zur beschleunigten Charakterisierung der Laserlichtalterung in synthetischem Quarzglas und CaF_2 .

Interessant ist auch die Frage, ob das deutlich komplexere Absorptionsverhalten $\alpha(H)$ des amorphen Quarzglases im Vergleich zum kristallinen CaF_2 aus der unterschiedlichen Festkörperstruktur resultiert. Untersuchungen an kristallinem Quarz können hier eine Antwort liefern.

Anhang A

Bildung und Ausheilung von Na-stabilisierten M-Zentren in CaF_2

Das Modell zur ArF-laserinduzierten Bildung und Ausheilung von M_{Na} -Zentren basiert auf dem Ansatz, dass die Bildung zwar laserinduziert ist, aber in den Pulspausen stattfindet, während die Ausheilung während des Laserpulses erfolgt.

Bilanzgleichungen für die Bildung Na-stabiler M-Zentren (M_{Na})

Aus Abbildung 5.10 ergeben sich für die Einzelschritte der M_{Na} -Bildung folgende Bilanzgleichungen:

$$\frac{d[CaF_2^{**}](t)}{dt} = \sigma^{(2)} \cdot I^2 \cdot [CaF_2] - k_1 \cdot [CaF_2^{**}](t) \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{d[STE](t)}{dt} = k_1 \cdot [CaF_2^{**}](t) - (k_2 + k_3(T)) \cdot [STE](t) \quad (\text{A.2})$$

$$\frac{d[F](t)}{dt} = k_3(T) \cdot [STE](t) + k_7 \cdot [M_{Na}^{**}](t) - (k_4 \cdot [F_{Na}] + k_5) \cdot [F](t) \quad (\text{A.3})$$

$$\frac{d[M_{Na}](t)}{dt} = k_4 \cdot [F_{Na}] \cdot [F](t) + k_6 \cdot [M_{Na}^*](t) - \sigma_{M_{Na}} \cdot [M_{Na}](t) \cdot I \quad (\text{A.4})$$

Entwicklung des Ausgangszustandes im Laserpuls:

Aufgrund der langen Lebensdauer der *Self-trapped* Exzitonen STE von ca. $1 \mu\text{s}$ ($k_2 = 10^6 \text{ s}^{-1}$) ist deren Rekombination während der Pulsdauer $\tau_{IS} \approx 30 \text{ ns}$ vernachlässigbar. Dies wird auch für die STE-Dissoziation in je ein F- und H-Zentrum mit $k_3(T)$ angenommen. Für den zeitlichen Rechteck-Puls der Dauer τ_{IS} ergibt sich aufgrund der sehr hohen Geschwindigkeitskonstanten $k_1 = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ eine δ -pulsförmige STE-Bildung über Zwei-Photonen-Absorption mit einer Dichte zum Laserpulsende von $[STE](\tau_{IS}) \approx \sigma^{(2)}[CaF_2]I^2\tau_{IS}$.

STE-Entwicklung in der Pulspause:

Für die zeitliche Entwicklung der STE-Dichte in der Pulspause τ_{pp} entfällt der erste Term der rechten Seite von Gl. A.2 und die Lösung der Differentialgleichung ergibt

$$[STE](t) = [STE](\tau_{IS}) \cdot e^{-(k_2+k_3(T)) \cdot t}, \quad \tau_{IS} < t \leq \tau_{IS} + \tau_{pp}. \quad (\text{A.5})$$

Für die F-Zentrenbildung geht das Modell von $k_3(T) \cdot [STE](t) \gg k_7 \cdot [M_{Na}^{**}]$ aus. Dass heisst: F-Zentren werden überwiegend aus den STE und somit in der Pulspause erzeugt. Damit ist zum Ende des Laserpulses $[F](\tau_{IS}) \approx 0$ und der zweite Term der rechten Seite in Gl. A.3 entfällt für den Zeitraum zwischen den Laserpulsen. Zur Lösung von Gl. A.3 wird angenommen, dass der herstellungsbedingte F_{Na} -Vorrat groß gegen seine Änderung ist. Daraus folgt $[F_{Na}] \approx \text{konst.}$ Einsetzen von Gl. A.5 in A.3 und Integration liefert dann die zeitliche Änderung der F-Zentrendichte $[F](t)$ in der Pulspause τ_{pp}

$$[F](t) = \frac{k_3(T)[STE](\tau_{IS})}{(k_4[F_{Na}] + k_5) - (k_2 + k_3(T))} \left[e^{-(k_2+k_3(T))t} - e^{-(k_4[F_{Na}]+k_5)t} \right]. \quad (\text{A.6})$$

Die Erzeugung der M_{Na} -Zentren ist an die Bildung von F-Zentren gebunden und erfolgt deshalb ebenso nur in der Pulspause. Damit entfällt der letzte Term in Gl. A.4. Aus Messungen der 740 nm-Fluoreszenzlebensdauer folgt $k_6 > 6,7 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ [85]. Damit ist der zweite Term der rechten Seite von Gl. A.4 für die Zeit nach dem Laserpuls vernachlässigbar ($[M_{Na}^*]=0$) und Gl. A.4 vereinfacht sich für die Pulspause τ_{pp} zu

$$\frac{d[M_{Na}](t)}{dt} = k_4 \cdot [F_{Na}] \cdot [F](t). \quad (\text{A.7})$$

Einsetzen von Gl. A.6 und Integration in den Grenzen $0 \leq t \leq \tau_{pp}$ liefert das Ergebnis für $[M_{Na}](\tau_{pp})$. Dieses lässt sich wegen $1/(k_2+k_3) \ll \tau_{pp}$ und $1/(k_4 \cdot [F_{Na}]+k_5) \ll \tau_{pp}$ [?] vereinfachen und $[M_{Na}](\tau_{pp})$ ist gegeben durch

$$[M_{Na}](\tau_{pp}) = \left(\frac{k_3(T)}{k_2 + k_3(T)} \right) \cdot \left(\frac{k_4 \cdot [F_{Na}]}{k_4 \cdot [F_{Na}] + k_5} \right) \cdot \sigma^{(2)} \cdot [CaF_2] \cdot I^2 \cdot \tau_{IS} = [M_{Na}]^{add}. \quad (\text{A.8})$$

Bilanzgleichungen für die Ausheilung Na-stabilsierter M-Zentren (M_{Na})

Aus Abbildung 5.10 ergeben sich für die Einzelschritte zur M_{Na} -Dissoziation folgende Bilanzgleichungen:

$$\frac{d[M_{Na}](t)}{dt} = k_4 \cdot [F_{Na}](t) \cdot [F](t) + k_6 \cdot [M_{Na}^*](t) - \sigma_{M_{Na}} \cdot [M_{Na}](t) \cdot I \quad (\text{A.9})$$

$$\frac{d[M_{Na}^{**}](t)}{dt} = \sigma_{M_{Na}} \cdot [M_{Na}](t) \cdot I - (k_7 + k_8) \cdot [M_{Na}^{**}](t) \quad (\text{A.10})$$

$$\frac{d[F](t)}{dt} = k_7 \cdot [M_{Na}^{**}](t) + k_3(T) \cdot [STE](t) - (k_5 + k_4[F_{Na}](t)) \cdot [F](t) \quad (\text{A.11})$$

$$\frac{d[F_{Na}](t)}{dt} = k_7 \cdot [M_{Na}^{**}](t) - k_4[F_{Na}](t)[F](t). \quad (\text{A.12})$$

Da die Ausheilung während der Laserpulse stattfindet, entfallen nach den Ausführungen im vorherigen Abschnitt eine Vielzahl der Terme in den Gl. A.9-A.12. Nimmt man zusätzlich eine minimale Umbesetzung zwischen den Niveaus M_{Na} und M_{Na}^{**} an, so erhält man das vereinfachte Bilanzgleichungssystem

$$\frac{d[M_{Na}](t)}{dt} = 0, \text{ d.h. } [M_{Na}] = [M_{Na}]_n(0) = \text{konstant} \quad (\text{A.13})$$

$$\frac{d[M_{Na}^{**}](t)}{dt} = \sigma_{M_{Na}} \cdot [M_{Na}](t) \cdot I - (k_7 + k_8) \cdot [M_{Na}^{**}](t) \quad (\text{A.14})$$

$$\frac{d[F](t)}{dt} = \frac{d[F_{Na}](t)}{dt} = k_7 \cdot [M_{Na}^{**}](t). \quad (\text{A.15})$$

Dabei ist $[M_{Na}]_n(0)$ die zum Zeitpunkt $t = 0$ des n -ten Laserpulses vorhandene M_{Na} -Dichte. Die Lösung von Gl. A.10 für die Zeitdauer des n -ten Laserpulses ist dann

$$[M_{Na}^{**}]_n(t) = \frac{\sigma_{M_{Na}} [M_{Na}]_n(0) I}{k_7 + k_8} \left(1 - e^{-(k_7+k_8)t}\right). \quad (\text{A.16})$$

Einsetzen von Gl. A.16 in A.11 und Integration in den Grenzen $0 \leq t \leq \tau_{IS}$ liefert das Ergebnis für $[F]_n(\tau_{IS}) = [F_{Na}]_n(\tau_{IS})$, das sich mit $k_8 > k_6$ zu

$$[F]_n(\tau_{IS}) = [F_{Na}]_n(\tau_{IS}) = \frac{k_7}{k_7 + k_8} \cdot \sigma_{M_{Na}} \cdot [M_{Na}]_n(0) \cdot I \cdot \tau_{IS} \quad (\text{A.17})$$

vereinfacht. Die M_{Na} -Dichte am Ende des n -ten Laserpulses reduziert sich somit auf

$$[M_{Na}]_n(\tau_{IS}) = [M_{Na}]_n(0) \left[1 - \left(\frac{k_7}{k_7 + k_8}\right) \cdot \sigma_{M_{Na}} \cdot I \cdot \tau_{IS}\right] \quad (\text{A.18})$$

$$= [M_{Na}]_n(0) \cdot \varepsilon, \quad \varepsilon < 1. \quad (\text{A.19})$$

Akkumulation über viele Laserpulse

Aus der für konstante Bestrahlungsparameter für jeden Puls konstanten Bildung $[M_{Na}]^{add}$ (Gl. A.8) in den Pulspausen und der Ausheilung $(1-\varepsilon)$ während des Laserpulses wird die Entwicklung der M_{Na} -Dichte mit der Pulszahl n ermittelt. Die Dichte $[M_{Na}]_{n=1}(0)$ zu Beginn des ersten Laserpulses ist gleich der herstellungsbedingten Dichte $[M_{Na}]^{start}$. Für die Entwicklung von $[M_{Na}]_n(t)$ ergibt sich

$$[M_{Na}]_1(t = \tau_{IS}) = \varepsilon [M_{Na}]_1(t = 0) = \varepsilon [M_{Na}]^{start}$$

$$\begin{aligned}
 [M_{Na}]_2(t=0) &= \varepsilon[M_{Na}]_1(t=0) + [M_{Na}]^{add} = \varepsilon[M_{Na}]^{start} + [M_{Na}]^{add} \\
 [M_{Na}]_2(t=\tau_{IS}) &= \varepsilon[M_{Na}]_2(t=0) = \varepsilon^2[M_{Na}]^{start} + \varepsilon[M_{Na}]^{add} \\
 [M_{Na}]_3(t=0) &= [M_{Na}]_2(t=\tau_{IS}) + [M_{Na}]^{add} = \varepsilon^2[M_{Na}]^{start} + \varepsilon[M_{Na}]^{add} + [M_{Na}]^{add} \\
 [M_{Na}]_3(t=\tau_{IS}) &= \varepsilon[M_{Na}]_3(t=0) = \varepsilon^3[M_{Na}]^{start} + \varepsilon^2[M_{Na}]^{add} + \varepsilon[M_{Na}]^{add} \\
 & \vdots \\
 & \vdots \\
 [M_{Na}]_n(t=\tau_{IS}) &= \varepsilon_n \cdot [M_{Na}]^{start} + [M_{Na}]^{add} \cdot \sum_{i=1}^{n-1} \varepsilon^i \\
 &= \underline{\underline{\varepsilon^n \cdot [M_{Na}]^{start} + [M_{Na}]^{add} \cdot \frac{1-\varepsilon^n}{1-\varepsilon}}}.
 \end{aligned}$$

Anhang B

Bildung und Ausheilung von E'-Zentren in synthetischem Quarzglas vom Typ III

Für die zeitliche Änderung der E'-Dichte während des Laserpulses gilt nach Abb. 5.14 die Bilanzgleichung:

$$\frac{d[E'](t)}{dt} = k_2[P] \cdot [SiO_2^*](t) + \sigma_{SiH} \cdot [SiH](t) \cdot I + k_5 \cdot [(E')^*](t) - \sigma_{E'} \cdot [E'](t) \cdot I - k_{31}[H][E'](t). \quad (B.1)$$

Eine Vereinfachung der Differentialgleichung erfolgt durch: $(k_1 + k_2[P]) \gg 1/\tau_{IS}$, d.h. die E'-Bildung ($k_2[P]$) oder die Relaxation von SiO_2^* in den SiO_2 -Grundzustand (k_1) erfolgt sehr schnell während des Laserpulses. Die SiH-Dichte sei konstant für die kurzen, fluenz-abhängigen Bestrahlungsphasen. Als Hypothese wird $k_4 \gg 1/\tau_{IS}$ und $k_5 \ll 1/\tau_{IS}$ zur Entkopplung der Differentialgleichungen für $[E'](t)$ und $[(E')^*](t)$ angenommen. Für die E'-Ausheilrate gilt $k_{31}[H] \ll 1/\tau_{IS}$ (siehe Abschnitt 5.4.1). Mit $[SiO_2^*] = \sigma^{(2)} \cdot I^2 \cdot [SiO_2] \cdot 1/(k_1 + k_2[P])$ vereinfacht sich Gl. B.1 zu

$$\frac{d[E'](t)}{dt} = \frac{k_2[P]}{k_1 + k_2[P]} \cdot \sigma^{(2)} \cdot I^2 \cdot [SiO_2] + \sigma_{SiH} \cdot [SiH] \cdot I - \sigma_{E'} \cdot [E'](t) \cdot I. \quad (B.2)$$

Für die applizierten Intensitäten und Pulsdauern gilt $\sigma_{E'} \cdot I \cdot \tau_{IS} \ll 1$, d.h. $\exp(-\sigma_{E'} \cdot I \cdot \tau_{IS}) \approx 1 - \sigma_{E'} \cdot I \cdot \tau_{IS}$. Die Lösung der Differentialgleichung B.2 in den Grenzen des zeitlichen Rechteckpulses $0 \leq t \leq \tau_{IS}$ ergibt

$$[E'](\tau_{IS}) = [E'](0)(1 - \sigma_{E'} I \tau_{IS}) + \frac{k_2[P]}{k_1 + k_2[P]} \sigma^{(2)} I^2 [SiO_2] \tau_{IS} + \sigma_{SiH} [SiH] I \tau_{IS}. \quad (B.3)$$

$[E'](0)$ ist die zum Pulsbeginn vorliegende E'-Dichte. Mit diesem Ergebnis für die E'-Bildung im Einzelpuls, der Gl. 5.34 für die E'-Ausheilung in den Pulspausen und der photolytischen E'-Deaktivierung wird analog zum Anhang A die stationäre E'-Dichte $[E']^{stat}$ berechnet. Dabei wird angenommen, dass die Zahl der E'-Zentren aus der Relaxation aus dem angeregten in den Grundzustand resultiert (Reaktion 5.44) vernachlässigbar klein ist gegen die bereits vorhandene E'-Zentrenanzahl.

Mit den folgenden Abkürzungen

$$\begin{aligned}
 A &= \frac{k_2[P]}{k_1 + k_2[P]} \sigma^{(2)} I^2 [SiO_2] \tau_{IS} + \sigma_{SiH} [SiH] I \tau_{IS} \\
 B &= 1 - \sigma_{E'} I \tau_{IS} \text{ und} \\
 C &= e^{-k_{31}[H] \tau_{pp}}
 \end{aligned}$$

ergibt sich für die Entwicklung der E'-Zentrendichte mit der Pulszahl und für die Zeiten $t = 0$ und $t = \tau_{IS}$ des Laserpulses $[E']_n(t)$:

$$\begin{aligned}
 [E']_1(t = 0) &= 0 \\
 [E']_1(t = \tau_{IS}) &= A \\
 [E']_2(t = 0) &= A \cdot C \\
 [E']_2(t = \tau_{IS}) &= (A \cdot C) \cdot B + A \\
 [E']_3(t = 0) &= \{(A \cdot C) \cdot B\} \cdot C + A \cdot C = A \cdot B \cdot C^2 + A \cdot C \\
 [E']_3(t = \tau_{IS}) &= A \cdot B^2 \cdot C^2 + A \cdot B \cdot C + A \\
 &\vdots \\
 [E']_n(t = \tau_{IS}) &= A \cdot (B^{n-1} C^{n-1} + B^{n-2} C^{n-2} + \dots + BC + 1) = A \cdot \sum_{i=0}^{n-1} (B \cdot C)^i \\
 &= A \cdot \frac{1 - (B \cdot C)^n}{1 - B \cdot C}
 \end{aligned}$$

Es gilt $B < 1$ und $C < 1$ und somit für den stationären Zustand

$$[E']^{stat} = \frac{A}{1 - B \cdot C}.$$

Einsetzen der Abkürzungen liefert das Resultat für die intensitätsabhängige E'-Zentrendichte im stationären Zustand

$$[E']^{stat}(I) = \frac{1}{1 - e^{-k_{31}[H] \tau_{pp}} (1 - \sigma_{E'} I \tau_{IS})} \left(\frac{k_2[P]}{k_1 + k_2[P]} \cdot \sigma^{(2)} I^2 [SiO_2] \tau_{IS} + \sigma_{SiH} [SiH] I \tau_{IS} \right). \quad (B.4)$$

Literaturverzeichnis

- [1] M. Rothschild. Projection optical lithography, *Materialstoday*, February 2005
- [2] W. Kaiser. The Roadmap to the Future of Optical Lithography, *Innovation - The Magazine of Carl Zeiss*, July 1998
- [3] *Prüfverfahren für den Absorptionsgrad von optischen Laserkomponenten*, DIN EN ISO 11551
- [4] *Bestimmung von Streustrahlung hervorgerufen durch optische Komponenten*, DIN EN ISO 13696
- [5] M. Shimbo, T. Nakajima, N. Tsuji, T. Kakuno, T. Obara. Estimation of the life of synthetic silica glass under long time irradiation by ArF excimer laser, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38:848-850, 1999
- [6] V. Liberman, M. Rothschild, J.H.C. Sedlacek, R.S. Uttaro, A.K. Bates, C. Van Pelski. Long-term 193-nm laser-induced degradation of fused silica and calcium fluoride, *Proc. SPIE*, 3679:1137-1141, 1999
- [7] U. Natura, O. Sohr, R. Martin, M. Kahlke, G. Fasold. Mechanisms of radiation-induced defect generation in fused silica, *Proc. SPIE*, 5273:155-194, 2004
- [8] G. Kohnke. Fluence-Dependent Transmission (FDT) of Calcium Fluoride, Posterbeitrag zur Konferenz *SPIE Microlithography*, Februar 2003
- [9] Ch. Mühlig, W. Triebel, G. Töpfer, J. Bergmann, S. Brückner, Ch. Chojetzki, R. Martin. Laser induced fluorescence of calcium fluoride upon 193 nm and 157 nm excitation, *Proc. SPIE*, 5188:123-133, 2003
- [10] U. Natura, Ch. Mühlig, W. Triebel, C. Görling, U. Leinhos, K. Mann, E. Eva, A. Pfeiffer. Characterization of 193 nm light absorption in fused silica and calcium fluoride by various measurement techniques (Round-Robin experiments), in *Instruments and Standard Test Procedures for Laser Beam and Optics Characterization - CHOCLAB II*, VDI-Technology Center, Düsseldorf, 280-294, 2003

- [11] R.A. Heaton, C.C. Lin. Electronic energy-band structure of the calcium fluoride crystal, *Phys. Rev. B*, 22:3629-3638, 1980
- [12] W. Eberhardt, F.J. Himpsel. Dipole selection rules for optical transitions in the fcc and bcc lattices, *Phys. Rev. B*, 21:5572-5576, 1980
- [13] F.L. Galeener. The structure and vibrational excitations of simple glasses, *J.Non-Cryst.Solids*, 123:182-196, 1990
- [14] R.P. Gupta. Electronic structure of crystalline and amorphous silicon dioxide, *Phys. Rev. B*, 32:8278-8292, 1985
- [15] R.B. Laughlin. Optical absorption edge of SiO₂, *Phys. Rev. B*, 22:3021-3029, 1980
- [16] V. Nathan, A.H. Guenther, S.S. Mitra. Review of multiphoton absorption in crystalline solids, *J. Opt. Soc. Am. B*, 2:294-316, 1985
- [17] K. Saito, A.J. Ikushima. Absorption edge in silica glasses, *Phys. Rev. B*, 62:8584-8587, 2000
- [18] V.I. Arbuzov. Fundamental absorption spectra and elementary electronic excitations in oxide glasses, *Glass Physics and Chemistry*, 22:477-489, 1996
- [19] G.-L. Tan, M.F. Lemon, R.H. French. Optical properties and London dispersion forces of amorphous silica determined by vacuum ultraviolet spectroscopy and spectroscopic ellipsometry, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86:1885-1892, 2003
- [20] F. Kühnlenz. *Vakuum-UV-Spektroskopie an synthetischem Quarzglas unter UV-Pulslaserbestrahlung*, Dissertation, Universität Jena, 2004
- [21] J. Tauc. Optical Properties of Non-crystalline Solids, in F. Abelès (ed.) *Optical Properties of Solids*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1972
- [22] H. Imai, K. Arai, H. Imagawa, H. Hosono, Y. Abe. Two types of oxygen-deficient centers in synthetic silica glass, *Phys. Rev.B*, 38:12772-12775, 1988
- [23] J.M. Elson, J.P. Rahn, J.M. Bennett. Relationship of the total integrated scattering from multilayer-coated optics to angle of incidence, polarization, correlation length, and roughness cross-correlation properties, *Appl. Opt.*, 22:3201-3219, 1983
- [24] C.K. Carniglia. Scalar scattering theory for multilayer optical coatings, *Opt. Eng.*, 18:104-115, 1979
- [25] R. Menzel. *Photonics: linear and nonlinear interactions of laser light and matter*, Springer-Verlag, Berlin, 2001

- [26] J. Tauc. Highly Transparent Glasses, in S.S Mitra, B. Bendow (eds.) *Optical Properties of Highly Transparent Solids*, Plenum Press, New York & London, 1975
- [27] Ch. Mühlig, W. Triebel, S. Bark-Zollmann, D. Grebner. In situ diagnostics of pulse laser-induced defects in DUV transparent fused silica glasses, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B (NIMB)*, 166-167:698-703, 2000
- [28] A. Sommerfeld. *Optik*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1959
- [29] W. Koechner. *Solid-State Laser Engineering*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1999
- [30] M. Guntau, W. Triebel. Novel method to measure bulk absorption in optically transparent materials, *Rev. Sci. Instrum.*, 71:2279-2282, 2000
- [31] Ch. Gerthsen, H.O. Kneser, H. Vogel. *Physik*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1992
- [32] T. Tomiki, T. Miyata. Optical Studies of Alkali Fluorides and Alkaline Earth Fluorides in VUV Region, *J. Phys. Soc. Japan*, 27:658-678, 1969
- [33] R. Lindner, R.T. Williams, M. Reichling. Time-dependent luminescence of self-trapped excitons in alkaline-earth fluorides excited by femtosecond laser pulses, *Phys. Rev. B*, 63:075110-1 - 7, 2001
- [34] E.D. Palik. *Handbook of Optical Constants*, Academic Press, London, 1998
- [35] Schott Lithotec AG, Jena: Datenblatt Synthetic Fused Silica
- [36] K.S. Song, R.T. Williams. Self-Trapped-Excitons, *Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 105*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1993
- [37] R. Brückner. Silicon Dioxide, *Encyclopedia of Applied Physics*, 18:101-131, VCH Publishers, Inc., Weinheim, 1997
- [38] L. Skuja, H. Hosono, M. Hirano. Laser-induced color centers in silica, *Proc. SPIE*, 4347:155-168, 2001
- [39] D.L. Griscom. Optical properties and structure of defects in silica glass, *J. Ceram. Soc. Jpn*, 99:899-916, 1991
- [40] L. Skuja. Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide, *J. Non-Cryst. Solids*, 239:16-48, 1998

- [41] L. Skuja. Color Centers and their Transformations in Glassy SiO₂, *Photosensitivity in Optical Waveguides and Glasses - a Paper to the Summer School Lecture*, Vitznau (Switzerland), July 13-18, 1998
- [42] A.R. Silins, L.N. Skuja, A.N. Trukhin. Intrinsic Defect Generation Mechanisms in Fused Silica, *J. Non-Cryst. Solids*, 38&39:195-200, 1980
- [43] H. Imai, H. Hirashima. Intrinsic- and extrinsic-defect formation in silica glasses by radiation, *J. Non-Cryst. Solids*, 179:202-213, 1994
- [44] W.L. Warren, P.M. Lenahan, C.J. Brinker. Experimental evidence for two fundamentally different E' precursors in amorphous silicon dioxide, *J. Non-Cryst. Solids*, 136:151-162, 1991
- [45] W. Triebel, M. Guntau, Ch. Mühlig, A. Wiese. Time resolved investigation of pulse laser induced defects in optical glasses of high UV-transmission, *Glass. Sci. Technol.*, 71C:67-72, 1999
- [46] R.J. Araujo, N.F. Borrelli, C. Smith. Induced absorption in silica (a preliminary model), *Proc. SPIE*, 3424:2-9, 1998
- [47] R. Takke. Excimer laser challenge glass manufacturers, *Europhotonics*, October/November 1999
- [48] L.N. Skuja, A.R. Silin, A.G. Boganov. On the Nature of the 1.9 eV Luminescence Centers in Amorphous SiO₂, *J. Non-Cryst. Solids*, 63:431-436, 1984
- [49] M. Cannas, M. Leone. Photoluminescence at 1.9 eV in synthetic wet silica, *J. Non-Cryst. Solids*, 280:183-187, 2001
- [50] N. Leclerc, C. Pfeiderer, J. Wolfrum, K. Greulich, W.P. Leung, M. Kulkarni, A.C. Tam. Transient absorption and fluorescence spectroscopy in fused silica induced by pulsed KrF excimer laser irradiation, *Appl. Phys. Lett.*, 59:3369-3371, 1991
- [51] A.V. Amossov, A.O. Rybaltovsky. Oxygen-deficient centers in silica glasses: a review of their properties and structure, *J. Non-Cryst. Solids*, 179:75-83, 1994
- [52] Y. Sakurai. The 3.1 eV photoluminescence band in oxygen-deficient silica glass, *J. Non-Cryst. Solids*, 271:218-223, 2000
- [53] H. Nishikawa, E. Watanabe, D. Ito, Y. Ohki. Kinetics of enhanced photogeneration of E' centers in oxygen-deficient silica, *J. Non-Cryst. Solids*, 179:179-184, 1994
- [54] N. Kuzuu. ArF-excimer-laser induced absorption in soot-remelted silicas, *Proc. SPIE*, 2714:41-51, 1996

- [55] S. Agnello, R. Boscaino, M. Cannas, F.M. Gelardi, M. Leone. γ -ray-induced bleaching in silica: Conversion from optical to paramagnetic defects, *Phys. Rev. B*, 61:1946-1950, 2000
- [56] W. Hayes. *Crystals with the fluorite structure - electronic, vibrational, and defect properties*, Clarendon Press, Oxford, 1974
- [57] E. Loh. Ultraviolet absorption spectra of photochromic centers in CaF_2 crystals, *Phys. Rev. B*, 4:2002-2006, 1971
- [58] D.L. Staebler, S.E. Schnatterly. Optical studies of a photochromic color center in rare-earth-doped CaF_2 , *Phys. Rev. B*, 3:516-526, 1971
- [59] R. Rauch, G. Schwotzer. Disturbed colour centres in oxygen- and alkali-doped alkaline earth fluoride crystals after X-ray irradiation, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 74:123-131, 1982
- [60] N. Komine, S. Sakuma, M. Shiozawa, T. Mizugaki, E. Sato. Influence of sodium impurities on ArF excimer-laser-induced absorption in CaF_2 crystals, *Appl. Opt.*, 39:3925-3930, 2000
- [61] Schott Lithotec AG, Jena. Method and device for growing large volume oriented monocrystals, *Internationale Patentanmeldung* WO 01/64975, 3.3.2000
- [62] Schott Lithotec AG, Jena: Datenblatt Calcium Fluoride
- [63] Lambda Physik Göttingen: Datenblatt Lambda Physik Excimer Laser
- [64] G. Schmidl. *Pulsformanalyse eines ArF-Excimerlasers für Anwendungen zur Charakterisierung synthetischer Quarzgläser*, IPHT-Praktikumsbericht, 1999
- [65] TuiLaser München: Produktinformation für Laser der ExciStar S-Industrial - Serie
- [66] OPHIR Optronics, Inc. Jerusalem: Datenblatt für pyroelektrische Energiemessköpfe
- [67] K. Mann, E. Eva, B. Granitza. Characterization of absorption and degradation on optical components for high power excimer lasers, *Proc. SPIE*, 2714:2-11, 1996
- [68] R. Sandstrom, R. Morton, T. Duffey. Dependence of compaction in fused silica on laser pulsewidth at 248 nm, *Proc. SPIE*, 3578:28-30, 1999
- [69] Ch. Mühlig, S. Kufert, S. Bark-Zollmann, W. Triebel. Measuring small absorption losses of laser pulses in fused silica by a pump and probe technique, *Proc. SPIE*, 4449:13-21, 2001

- [70] Ch. Mühlig, S. Kufert, W. Triebel. Direkte Messung der Volumenabsorption hochtransparenter optischer Materialien mittels laserinduzierter Teststrahlablenkung (LID), *Internet-Tagungsband 105. Jahrestagung der DGaO*, 2004
- [71] S. Gliech, S. Schröder (Fraunhofer-Institut für Angewandte Optik und Feinmechanik Jena). *Private Mitteilung*
- [72] *VDI-Wärmeatlas: Berechnungsblätter für den Wärmeübergang*, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1988
- [73] Q. He, R. Vyas, R. Gupta. Photothermal lensing detection: theory and experiment, *Appl. Opt.*, 36: 7046-7058, 1997
- [74] C. Görling. *Wechselwirkungsmechanismen von DUV- und VUV-Laserstrahlung mit fluoridischen Einkristallen*, Dissertation, Universität Göttingen, 2003
- [75] E. Eva. *Zweiphotonenabsorption und Defektbildung in Erdalkalifluoriden und Quarzglas unter gepulster UV-Bestrahlung*, Dissertation, Universität Göttingen, 1999
- [76] E. Welsch, D. Ristau. Photothermal measurements on optical thin films, *Appl. Opt.*, 34: 7239-7253, 1995
- [77] K. Heinze. *CaF₂-Einkristalle: Identifizierung und Charakterisierung von Defekten anhand laserinduzierter Fluoreszenz*, Diplomarbeit, Universität Oldenburg, 1999
- [78] E. Eva. *Kalorimetrische Bestimmung der UV-Strahlungsabsorption an optischen Gläsern und dünnen Schichten unter besonderer Berücksichtigung laserinduzierter Änderungen*, Diplomarbeit, Universität Göttingen, 1994
- [79] S. Logunov, S. Kuchinsky. Scattering losses in fused silica and CaF₂ for DUV applications, *Proc. SPIE*, 5040:1396-1407, 2003
- [80] U. Williamowski, D. Ristau, E. Welsch. Measuring the absolute absorptance of optical laser components, *Appl. Opt.*, 37: 8362-8370, 1998
- [81] B. Li, S. Xiong, Y. Zhang, S. Martin, E. Welsch. Nonlinear absorption measurement of UV dielectric components by pulsed top-hat beam thermal lens, *Opt. Commun.*, 244:367-376, 2005
- [82] M. Schubert, B. Wilhelmi. *Einführung in die nichtlineare Optik Bd. 2*, BSB B. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1971
- [83] M. Schubert, B. Wilhelmi. *Einführung in die nichtlineare Optik Bd. 1*, BSB B. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1971

- [84] H.P. Weber. Two-Photon-Absorption Laws for Coherent and Incoherent Radiation, *J. Quantum Electron.*, QE-7:189-195, 1971
- [85] Ch. Mühlig, W. Triebel, G. Töpfer, A. Jordanov. Calcium fluoride for ArF laser lithography - characterization by in situ transmission and LIF measurements, in *Instruments and Standard Test Procedures for Laser Beam and Optics Characterization - CHOCLAB II*, VDI-Technology Center, Düsseldorf, 257-267, 2003
- [86] R. Lindner. *Bildungs- und Relaxationsdynamik von Self-Trapped-Excitons in Erdalkalifluoriden*, Dissertation, Freie Universität Berlin, 2000
- [87] E. Eva, K. Mann. Calorimetric measurement of two-photon absorption and color-center formation in ultraviolet-window materials, *Appl. Phys. A*, 62:143-149, 1996
- [88] M. Yu. Artem'ev, V.M. Nesterov, A.P. Sergeev, P.B. Sergeev. Nonlinear absorption in optical materials at a wavelength of 193 nm, *Quantum Electron.*, 34:147-150, 2004
- [89] T. Tsujibayashi, K. Toyoda, S. Sakuragi, M. Kamada, M. Itoh. Spectral profile of the two-photon absorption coefficients in CaF₂ and BaF₂, *Appl. Phys. Lett.*, 80:2883-2885, 2002
- [90] K. Mossavi, Th. Hofmann, G. Szabo, F. K. Tittel. Femtosecond gain characteristics of the discharge-pumped ArF excimer amplifier, *Opt. Lett.*, 18:435-437, 1993
- [91] O. Kittelmann, J. Ringling. Intensity-dependent transmission properties of window materials at 193-nm irradiation, *Opt. Lett.* 19(24):2053-2055, 1994
- [92] M. Schlesinger, P.W. Whippey. Investigations of $4f \rightarrow 5d$ Transitions of Ce⁺³ in CaF₂, *Phys. Rev* 171(2):361-364, 1968
- [93] S.B. Mirov, A.Yu. Dergachev, W.A. Sibley, V.B. Sigachev, A.G. Papashvili, T.T. Basiev. Investigation of Luminescence Properties of Ce:Sc:CaF₂ Crystals, *Mat. Sci. Forum*, 239-241:227-230, 1997
- [94] Engel, Axel; mündliche Mitteilung der Schott AG: Forschung und Technologieentwicklung, Mainz
- [95] Parthier, Lutz; mündliche Mitteilung der Schott Lithotec AG
- [96] S. Bark-Zollmann, H. Stafast, W. Triebel. Temperature Dependence of UV Laser Induced Fluorescence in Fused Silica, *Glass. Sci. Technol.*, 75C2:30-35, 2002
- [97] Martin, Regina; mündliche Mitteilung der Schott Lithotec AG

- [98] V. Liberman, M. Rothschild. Ultraviolet and Vacuum Ultraviolet Sources and Materials for Lithography, in P. Misra, M.A. Dubinskii (eds.) *Ultraviolet Spectroscopy and UV Lasers*, Practical Spectroscopy Series, Vol. 30, Marcel Dekker, Inc. New York, 2002
- [99] J.M. Tijero, F. Jaque. Thermal and optical properties of F_A and $(F_2^+)_A$ centers in Na-doped CaF_2 crystals, *Phys. Rev. B*, 41:3832-3836, 1990
- [100] Ch. Mühlig, S. Kufert, W. Triebel, F. Coriand. Simultaneous measurement of bulk absorption and fluorescence in fused silica upon ArF laser irradiation, *Proc. SPIE*, 4779: 107-116, 2002
- [101] C.M. Smith, N.F. Borrelli, R.J. Araujo. Transient absorption in excimer-exposed silica, *Appl. Opt.*, 39:5778-5784, 2000
- [102] W. Triebel, S. Bark-Zollmann, F. Kühnlenz. Arbeitsbericht für den Zeitraum 1.5.1999-31.12.2000 zum DFG-Projekt „Untersuchungen von UV-laserinduzierten Absorptionszentren und deren Vorstufen in Gläsern hoher DUV-Transmission“, 2001
- [103] A. Silins, L. Lace, A. Lukjanska. Point defect equilibrium concentrations at higher temperatures in fused silica, *Latvian J. Phys. Techn. Sci.*, N5:3-15, 1999
- [104] K. Arai, H. Imai, H. Hosono, Y. Abe, H. Imagawa. Two-photon processes in defect formation by excimer lasers in synthetic silica glass, *Appl. Phys. Lett.*, 53:1891-1893, 1988
- [105] Natura, Ute; mündliche Mitteilung der Schott Lithotec AG
- [106] E. Eva, K. Mann. High-resolution calorimetric absorption measurements on optical components for excimer lasers, *Proc. SPIE*, 2966:48-56, 1997
- [107] U. Natura, R. Martin, G. Gönnä, M. Kahlke, G. Fasold. Kinetics of Laser Induced Changes of Characteristic Optical Properties in Lithosil with 193nm Excimer Laser Exposure, *Proc. SPIE*, 5754, im Druck
- [108] Ch. Mühlig, S. Kufert, W. Triebel, F. Coriand, L. Parthier, A. Voitsch. Bulk absorption measurements of highly transparent DUV/VUV optical materials, *Proc. SPIE*, 5457:701-712, 2004
- [109] J. Herrmann. *Zur Theorie nichtlinearer optischer Prozesse im Ultrakurzzeit-Bereich*, Promotion B, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1978