

Dynamik der Laserablation von CO₂-Filmen

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
an der Universität Konstanz, Fachbereich Physik

vorgelegt von

Johannes Graf

Tag der mündlichen Prüfung : 18.01.2008

Referenten : Prof. Dr. P. Leiderer
Prof. Dr. T. Dekorsy

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|----|
| Einleitung | 3 |
| 1 Allgemeine Grundlagen | 5 |
| 1.1 Optische Eigenschaften von Materie | 5 |
| 1.1.1 Wechselwirkung von Licht und Materie | 5 |
| 1.1.2 Theorie effektiver Medien | 9 |
| 1.1.3 Optik an Schichtsystemen | 11 |
| 1.2 Thermodynamik | 12 |
| 1.2.1 Phasenübergänge und deren Dynamik | 12 |
| 1.2.2 Wärmeleitung | 17 |
| 1.3 Physik physisorbierter Filme | 21 |
| 1.3.1 Adsorption und Benetzung | 21 |
| 1.3.2 Abschreckende Kondensation | 24 |
| 1.4 Eigenschaften poröser Medien | 26 |
| 2 Stand der Forschung | 29 |
| 2.1 Dynamik von Phasenübergängen und Überhitzung | 29 |
| 2.2 Laser Ablation im Kontakt mit einem Substrat | 32 |
| 3 Experimentelle Details | 35 |
| 3.1 Vakuumkammer, Film- und Probenpräparation | 35 |
| 3.2 Optischer Aufbau und verwendete optische Systeme | 37 |
| 3.3 Messprinzip | 43 |
| 3.4 Eichung der Laserfluenz | 48 |
| 4 Ergebnisse und Diskussion | 51 |
| 4.1 Charakterisierung der verwendeten CO ₂ - Filme | 51 |
| 4.2 Energieregime bei der Ablation | 57 |
| 4.3 Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizienten zwischen Silizium und festem CO ₂ | 62 |
| 4.4 Ablation nach Nanosekundenpulsen | 65 |
| 4.4.1 Schichtdickenabhängigkeit | 65 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 4.4.2 | Energieabhängigkeit | 69 |
| 4.4.3 | Temperaturabhängigkeit | 74 |
| 4.4.4 | Abhängigkeit von der Laserpulslänge | 76 |
| 4.4.5 | Mechanisches Modell der Filmdynamik | 77 |
| 4.4.6 | Rückschlüsse auf den Phasenübergang | 81 |
| 4.5 | Ablation nach Femtosekundenpulsen | 94 |
| 4.5.1 | Nichtlineare optische Eigenschaften der CO ₂ -Schicht | 96 |
| 4.5.2 | Dynamik des Ablationsvorgangs mit hoher Zeitauflösung | 99 |
| 4.5.3 | Energieabhängigkeit des Ablationsvorgangs | 100 |
| 4.5.4 | Rückschlüsse auf den Phasenübergang | 102 |
| 4.6 | Ablationsdynamik auf langer Zeitskala | 104 |
| 5 | Ausblick | 109 |
| | Zusammenfassung | 112 |
| A | Transfermatrix-Formalismus | 115 |
| B | Materialkonstanten | 118 |
| | Literatur | 119 |

Einleitung

Die Wechselwirkung von Laserlicht und Oberflächen nimmt einen immer größeren Stellenwert in der Forschung, in industriellen Anwendungen und auch im Alltag ein. Dabei reicht die Spannweite von der Materialbearbeitung über die Medizintechnik bis hin zu hochsensiblen Anwendungen in der Halbleiterindustrie oder der Analytik.

Im Falle der Materialbearbeitung wird die Laserstrahlung vom zu bearbeitenden Material absorbiert, welches dadurch über die thermischen und mechanischen Belastungsgrenzen hinaus beansprucht und abgetragen wird [Sona, 1987, Steen, 1998]. Ebenso kann ablatiertes Material gezielt auf Substraten adsorbiert werden und so eine Vielzahl neuer Materialien erzeugt werden [Chrisey et al., 2003]. In der Lasermedizin beruhen die meisten Anwendungen dagegen auf der Absorption des Laserlichtes von im Gewebe eingelagertem Wasser [Neumann und Brinkmann, 2005]. Hier werden Laser vorwiegend als hochpräzise Skalpelle eingesetzt [Niemz, 2003]. Im Bereich der Halbleiterindustrie ist vor allem das Laser Cleaning [Luk'yanchuk, 2002] zu nennen. Es handelt sich dabei um die Reinigung von Halbleiteroberflächen von nanoskopischen Verunreinigungen, ohne die hochsensiblen Substrate zu beeinträchtigen. In der Oberflächenanalytik wird dagegen bewusst eine dünne Oberflächenschicht abgetragen und durch Spektrometer analysiert. Dabei ist besonders MALDI (Matrix-assisted laser desorption/ionisation) zu nennen [Karas et al., 1985]. Hier werden die zu analysierenden Moleküle in eine Matrix eingebettet und zusammen mit dieser ablatiert. Dadurch ist es möglich auch große, oftmals instabile Biomoleküle intakt in die Gasphase zu überführen und zu spektroskopieren [Karas und Krüger, 2003].

In dieser Arbeit wird eine spezielle Geometrie der Laserablation untersucht. Es handelt sich um die Ablation eines dünnen, transparenten Films von einem absorbierenden Substrat. In den Film selbst wird Energie nur durch Wärmekontakt mit dem Substrat eingekoppelt, weshalb diese Geometrie oftmals als ‚substrate mediated ablation‘ bezeichnet wird.

Die Experimente dieser Arbeit werden mit festen CO₂-Filmen mit Schichtdicken im Nanometerbereich und Siliziumsubstraten durchgeführt. Dies ist zum einen historisch begründet, da sich diese Materialkombination direkt aus den Untersuchungen zum Matrix unterstützten Laser Cleaning [Graf, 2003,

Luk'yanchuk et al., 2006] ergibt. Dabei wird vor dem Laserbeschuss eine dünne CO₂-Schicht auf die verschmutzte Oberfläche aufgebracht. Die Sublimation und Ablation dieser Schicht führt zur Entfernung der Schmutzpartikel. Zum anderen bildet CO₂ einen Festkörper mit wohldefinierter van-der-Waals-Wechselwirkung und eignet sich deshalb hervorragend als Modellsystem. Weiter zeichnet sich Silizium als Substrat durch seine nahezu atomar glatte Oberfläche aus, wodurch Einflüsse der Oberflächenrauigkeiten, wie sie in Untersuchungen ähnlicher Systeme nachgewiesen wurden [Dobler, 2001], vernachlässigt werden können.

Wie in Kapitel 2.2 gezeigt werden wird, existieren zur Laserablation im Kontakt mit einem absorbierenden Substrat zahlreiche Voruntersuchungen. Zum einen gewähren theoretische Modelle einen immer tieferen Einblick in die Mechanismen des Ablationsvorgangs [Bityurin et al., 2003]. Im Hinblick auf die Frühphase des Prozesses sind vor allem auch Molekulardynamik-Simulationen zu nennen [Zhigilei et al., 2003]. Aber auch experimentelle Arbeiten stoßen immer weiter in die Frühphase der Laserablation vor [Lang, 2007], auch wenn Experimente auf diesem Gebiet durch die Kombination einer sehr hohen Zeitauflösung im sub-Nanosekundenbereich und einer räumlichen Sensitivität von wenigen Nanometern sehr anspruchsvoll sind.

Trotz der vielen Fortschritte der vergangenen Jahre bestehen weiterhin viele offene Fragen im Bezug auf den Einfluss äußerer Parameter auf den Ablationsvorgang, sowie auf die Dynamik des zugrundeliegenden Phasenübergangs, insbesondere die in dieser Arbeit untersuchte Sublimation. Die Experimente dieser Arbeit verfolgen deshalb zwei Richtungen. Zum einen wird der Einfluss geringer Variationen äußerer Parameter wie der eingestrahelten Energiedichte oder der CO₂-Schichtdicke untersucht. Dabei bilden vor Allem die Durchführung reproduzierbarer Experimente und die Detektion mit hoher Zeit- und Ortsauflösung die Herausforderungen. Zum anderen wird die Dynamik der Sublimation der CO₂-Schicht, die Ursache für den Ablationsvorgang, untersucht. In diesem Zusammenhang steht die Frage nach einer vorhandenen Überhitzung und der Zeitskala des Sublimationsvorgangs, sowie die Einordnung in bereits bestehende Modelle im Mittelpunkt.

Diese Arbeit ist wie folgt gegliedert. In Kapitel 1 werden zunächst die für das Verständnis der vorgestellten Experimente erforderlichen Grundlagen vorgestellt. Kapitel 2 ordnet diese Arbeit in bisherige Untersuchungen ein. Das Kernstück dieser Arbeit folgt in den Kapiteln 3 und 4. Hier werden zunächst der Versuchsaufbau und experimentelle Methoden dargestellt, worauf in Kapitel 4 die Ergebnisse dieser Arbeit präsentiert und diskutiert werden. In Kapitel 5 werden Ideen und Konzepte für weiterführende Experimente vorgestellt. Abschließend folgt eine Zusammenfassung dieser Arbeit.

Die Experimente wurden am Fachbereich Physik der Universität Konstanz sowie dem Instituto de Óptica des C.S.I.C. in Madrid durchgeführt.

1 Allgemeine Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die theoretischen Grundlagen, sofern sie für das Verständnis dieser Arbeit erforderlich sind, erläutert werden. Den Anfang bildet dabei die Optik, gefolgt von der Thermodynamik. Zum Abschluss folgt ein kurzer Überblick über die Eigenschaften und Präparation physisorbierter Filme und Molekülkristalle, sowie die physikalischen Eigenschaften poröser Materialien.

1.1 Optische Eigenschaften von Materie

Ein Großteil dieser Arbeit setzte sich aus Problemen und Fragestellungen aus dem Bereich der Optik zusammen. Wenn auch die Dynamik von Phasenübergängen einen Kern dieser Arbeit bilden, werden diese zum einen durch kurze Laserpulse induziert, zum anderen mit optischen Methoden detektiert. Ein Verständnis der optischen Prozesse ist somit Voraussetzung für eine erfolgreiche Durchführung und Analyse der Experimente.

Zunächst werden in Abschnitt 1.1.1 die grundlegenden Phänomene der Wechselwirkung von Licht mit homogenen Medien beschrieben. Diese Darstellung bezieht sich hauptsächlich auf [Bergmann und Schaefer, 2004, Hecht, 2005], weshalb für eine ausführlichere Darstellung auf diese Quellen verwiesen wird.

In Abschnitt 1.1.2 folgt eine kurze Beschreibung der gängigsten Theorien effektiver Medien. Sie beschreiben das optische Verhalten von Systemen, die Inhomogenitäten mit Abmessungen geringer als die Wellenlänge des betrachteten Lichtes besitzen.

Den Abschluss bildet in Kapitel 1.1.3 die Behandlung der optischen Eigenschaften planarer Schichtsysteme.

1.1.1 Wechselwirkung von Licht und Materie

Grundzüge der klassischen Optik

Licht ist eine elektromagnetische Welle und kann mit der elektromagnetischen Wellengleichung, einer direkten Folge der Maxwellschen Gleichungen, beschrieben werden. Deshalb wird auch die Wechselwirkung von Licht mit Materie von deren elektromagnetischen Eigenschaften bestimmt. Da jedoch für fast alle bekannten

Materialien die magnetische Permeabilitätskonstante innerhalb des optischen Frequenzbereichs gleich eins ist¹, spielen für die Optik die elektrischen Eigenschaften des Materials die Hauptrolle.

Aus mikroskopischer Sicht werden durch die elektrischen Wechselfelder des eingestrahnten Lichts die Elektronen des bestrahlten Materials gegenüber den trägen Atomkernen ausgelenkt, was zu einer zeitabhängigen Polarisierung P führt. Im Rahmen der linearen Optik gilt dabei

$$P = \epsilon_0 \chi E \quad (1.1)$$

mit der Dielektrizitätskonstante ϵ_0 und der Suszeptibilität χ . Die Polarisierung P oszilliert mit derselben Frequenz wie die eingestrahlte Welle, aufgrund der Trägheit des Elektronensystems jedoch mit einer Phasenverschiebung ϕ . Jedes polarisierte Atom oder Molekül emittiert ein elektromagnetisches Feld gemäß dem Hertz'schen Dipol. Um nun das resultierende makroskopische Lichtfeld zu erhalten muss die eingestrahlte Welle und alle induzierten Dipolfelder aufsummiert werden [Bergmann und Schaefer, 2004].

Dieser enorme Rechenaufwand kann durch die Definition makroskopischer Stoffeigenschaften umgangen werden. Dies geschieht in Form der Dielektrizitätskonstante $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$. Alternativ wird häufig der komplexe Brechungsindex m mit

$$m = (n + i\kappa) \quad (1.2)$$

verwendet. Dielektrizitätskonstante und Brechungsindex werden auch als optische Konstanten bezeichnet und sind über die Relation $\epsilon = m^2$ miteinander verknüpft. Sind die optischen Materialeigenschaften eines Systems und deren Abhängigkeiten von äußeren Parametern bekannt, können alle Phänomene der klassischen Optik exakt beschrieben werden. Für das Verständnis der Experimente dieser Arbeit sind dabei vor allem drei Prozesse zu berücksichtigen, die Reflexion und die Transmission an einer Grenzfläche, sowie die Absorption innerhalb eines Mediums.

Reflexion und Transmission beschreiben das Phänomen, dass an der Grenzfläche zwischen Materialien mit unterschiedlichen optischen Konstanten ein einfallender Lichtstrahl in einen reflektierten und einen transmittierten Strahl aufgespalten wird. Während der Winkel des reflektierten Strahls identisch mit dem Einfallswinkel gegenüber dem Lot ist, sind im Falle der Transmission der Einfallswinkel ϑ_e und der Transmissionswinkel ϑ_t über das Snellius'sche Brechungsgesetz

$$\frac{\sin \vartheta_e}{\sin \vartheta_t} = \frac{m_t}{m_e} \quad (1.3)$$

verknüpft.

Die Amplitude A_0 einer einfallenden Welle wird dabei beim Übergang vom Medi-

¹Eine Ausnahme bilden speziell konstruierte, anisotrope Materialien, wie z. B. die sogenannten negative index materials

um i in ein Medium j gemäß dem Reflexionskoeffizienten r_{ij} und dem Transmissionskoeffizienten t_{ij} aufgespalten. Die Reflexions- und Transmissionskoeffizienten sind durch die polarisationsabhängigen Fresnelschen Formeln, einer direkten Folge der Maxwell'schen Gleichungen, bestimmt:

$$r_{ij}^s = -\frac{\sin(\vartheta_e - \vartheta_t)}{\sin(\vartheta_e + \vartheta_t)} \quad (1.4)$$

$$r_{ij}^p = \frac{\tan(\vartheta_e - \vartheta_t)}{\tan(\vartheta_e + \vartheta_t)} \quad (1.5)$$

$$t_{ij}^s = 1 - r_{ij}^s \quad (1.6)$$

$$t_{ij}^p = 1 - r_{ij}^p. \quad (1.7)$$

Wie beispielsweise das negative Vorzeichen in Gleichung 1.4 zeigt, werden in dieser Schreibweise auch die Phasen der beteiligten Wellen berücksichtigt. Interessiert man sich stattdessen nur für die Aufspaltung der eingestrahlt Intensität I_0 , wird häufiger die Transmissivität $T_{ij} = \frac{I_t}{I_0} = t_{ij}^2$, bzw. die Reflektivität $R_{ij} = \frac{I_r}{I_0} = r_{ij}^2$ verwendet.

Für die Absorption innerhalb eines Mediums ist ausschließlich der Imaginärteil κ des Brechungsindex entscheidend. Läuft eine Welle durch ein Medium mit Brechungsindex m , so wird der Vakuumwellenvektor $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}$ in den Wellenvektor $k_0 \cdot m$ überführt. Für eine nach rechts laufenden, ebene Welle ergibt dies eine Intensitätsverteilung der Form

$$I(x) = I_0 \cdot \exp(-2\kappa k_0 x) \cdot \exp(ik_0 x)^2 = I_0 \cdot \exp(-\alpha x) \cdot \exp(ik_0 x)^2. \quad (1.8)$$

Es handelt sich um eine Welle mit verkürzter Wellenlänge $\frac{\lambda_0}{n}$, deren ursprüngliche Intensität I_0 auf der zurückgelegten Strecke x exponentiell mit dem Absorptionskoeffizienten α abfällt. Eine Vergleich der beiden Ausdrücke in Gleichung 1.8 liefert

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda_0} = \frac{1}{d_{opt}}. \quad (1.9)$$

Die Größe d_{opt} als Kehrwert des Absorptionskoeffizienten α wird als optische Eindringtiefe bezeichnet. In vereinfachten Modellen wird angenommen, dass die Energie des Laserpulses bis zu der Tiefe d_{opt} hin deponiert und von dort aus durch Wärmediffusion verteilt wird.

Nichtlineare Optik

Ein komplett anderes optisches Verhalten ergibt sich, sobald man zu sehr hohen Intensitäten übergeht, die besonders bei der Verwendung ultrakurzer Laserpulse anzutreffen sind. Hier beginnen nichtlineare Prozesse eine Rolle zu spielen. Die Auslenkung der Elektronen wird so groß, dass ihr Oszillationsverhalten vom harmonischen Verhalten abweicht. Der Ausdruck 1.1 verliert seine Gültigkeit.

Vielmehr lässt sich die Polarisation in eine Taylorreihe nach der eingestrahnten elektrischen Feldstärke E entwickeln,

$$P = \varepsilon_0(\chi E + (\chi' E)E + ((\chi'' E)E)E + \dots)[\text{Bergmann und Schaefer, 2004}]. \quad (1.10)$$

Je nach Material und Kombination der Suszeptibilitäten höherer Ordnungen χ^i treten dabei eine Fülle neuer Effekte auf. Die Selbstfokussierung, die Erzeugung höherer harmonischer oder elektrooptischer Effekte sind nur einige Beispiele.

Für die Experimente dieser Arbeit ist aber der Anstieg des Imaginärteils des Brechungsindex mit zunehmender Intensität

$$m(I) = n(I) + i\kappa(I) \quad (1.11)$$

und somit auch ein Anstieg des Absorptionskoeffizienten α entscheidend. Für hohe Intensitäten kann dabei selbst in transparenten Dielektrika die optische Eindringtiefe d_{opt} bis auf wenige Nanometer reduziert werden. Deshalb müssen bei der Analyse der Daten stets die auftretenden Intensitäten mit den jeweiligen Schwellwerten für nichtlineare Prozesse verglichen werden.

Dynamik optischer Absorptionsprozesse

Eine weitere Abweichung von Gleichung 1.2 erhält man, sobald die Wechselwirkungen mit Pulslasern auf Pikosekundenzeitskala und darunter betrachtet wird. Die eingestrahnten Photonen werden zunächst durch die Elektronen des bestrahlten Materials absorbiert und erzeugen dadurch ein sogenanntes heißes Elektronengas. Nach etwa 100 fs relaxiert das Elektronengas durch Stöße der Elektronen untereinander in eine Fermiverteilung [Shah, 1996]. Erst jetzt lässt sich eine Temperatur des Elektronengases definieren, die jedoch noch deutlich oberhalb der Temperatur des Atomgitters liegt. Man spricht hier vom Zweitemperaturmodell [Rethfeld et al., 2002a]. Nach etwa 1 ps wird die Wärme durch Elektron-Phonon-Stöße an das Atomgitter weitergegeben [Goldman und Prybyla, 1994]. Erst jetzt lässt sich eine einheitliche Temperatur des Kristalls definieren und die optischen Konstanten nehmen wieder ihre ursprünglichen Werte an [Sokolowski-Tinten et al., 1995]. Da zu diesem Zeitpunkt jedoch noch immer Elektron-Loch-Paare vorhanden sind, kann die Temperatur durch deren Rekombination auch nach dem Laserpuls weiter ansteigen. Dieser Effekt wird als verzögertes Augerheizen bezeichnet und spielt besonders in den ersten 100 ps nach Einsetzen des Laserpulses eine Rolle [Downer und Shank, 1986].

Bei der Verwendung von Laserpulsen mit Pulslängen über einer Pikosekunde sind derlei Effekte von untergeordneter Bedeutung. Die erzeugten Prozesse sind rein thermisch und es können in guter Näherung die optischen Gleichgewichtskonstanten aus Gleichung 1.2 verwendet werden [von der Linde, 1991]. Liegt die

Pulsdauer unterhalb einer Pikosekunde sind die oben beschriebenen Effekte jedoch zu berücksichtigen. Dies ist besonders bei den Experimenten mit Femtosekundenpulsen in Abschnitt 4.5 der Fall.

1.1.2 Theorie effektiver Medien

Wie in Abschnitt 1.1.1 beschrieben wird, können die makroskopischen optischen Konstanten eines Materials durch aufsummieren über alle einzelnen Atome des Systems berechnet werden. Für homogene Systeme, sowie Systeme mit bekannten Inhomogenitäten im makroskopischen Bereich ist dies gut möglich, wenn auch mit einigem Rechenaufwand. Bei Materialien mit Inhomogenitäten auf mikroskopischer Skala ist eine exakte Bestimmung der optischen Konstanten aber nur unter Kenntnis der exakten räumlichen Verteilung $G(x, y, z)$ möglich.

Eine gesonderte Stellung besitzen die *effektive Medien*. Hierunter fallen zweikomponentige Systeme, deren Inhomogenitäten in einem bestimmten Größenbereich liegen. Zum einen müssen sie so groß sein, dass jedes Atom mit einer makroskopischen Dielektrizitätskonstante ϵ beschrieben werden kann. Nach oben wird die Größe der Inhomogenitäten durch die Bedingung beschränkt, dass innerhalb eines ‚Korns‘ einer Komponente die eingestrahlte Lichtwelle eine homogene Amplitude besitzen soll. Somit ergibt sich für den optischen Wellenlängenbereich eine Gültigkeit der effektiven Mediumstheorien für Inhomogenitäten zwischen etwa 3 nm und 30 nm [Niklasson et al., 1981]. Hier lässt sich das heterogene Material durch eine durchschnittliche Dielektrizitätskonstante ϵ_{eff} beschreiben, deren Wert durch die Theorie effektiver Medien gegeben ist.

Bereits seit Beginn des 20. Jahrhunderts wurde eine Vielzahl verschiedener Theorien entwickelt. Hierbei handelt es sich sowohl um phänomenologische, als auch streng analytische Ansätze. Zu den bekanntesten zählen dabei die 1904 von J.C. Maxwell Garnett [Maxwell-Garnett, 1904] und 1935 von D.A.G. Bruggeman [Bruggeman, 1935] veröffentlichten Ansätze. Beide Theorien besitzen jedoch den Nachteil, dass sie mathematisch sehr komplex sind und ihre Anschaulichkeit und physikalische Gültigkeit deshalb zunächst verborgen blieb. Die Unterschiede ihrer mathematischen Struktur wurden beispielsweise erst vierzig Jahre später [Hori, 1973, Stroud, 1975] verstanden.

Eine alternative Herangehensweise verfolgen neuere Ansätze [Smith, 1977]. Hier wird versucht zusammengesetzte Materialien zu konstruieren und daraus die Resultate der bekannten Theorien zu reproduzieren. Ein besonders anschaulicher Ansatz dieser Art findet sich in [Niklasson et al., 1981]. Dieser wird im Folgenden kurz dargestellt.

Der Ausgangspunkt dieser Betrachtung bildet die Konstruktion einer Elementarzelle. Diese setzen sich aus den Materialien A und B mit den jeweiligen Dielektrizitätskonstanten ϵ_A und ϵ_B , sowie einer homogenen Umgebung mit der

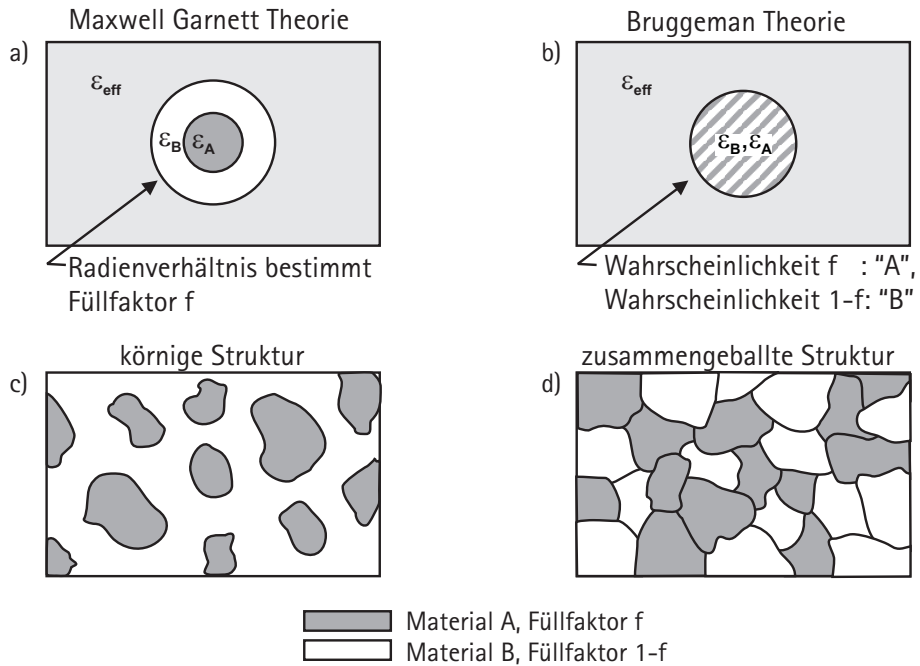


Abbildung 1.1: Skizze zur Veranschaulichung der Maxwell-Garnett und Bruggeman Theorie. Abbildung a) und b) zeigen die in [Niklasson et al., 1981] angenommenen Einheitszellen. Die Abbildung c) und d) skizzieren die dadurch angenäherten Strukturen (Details siehe Text).

gesuchten Dielektrizitätskonstante ϵ_{eff} des effektiven Mediums zusammen. Der Füllfaktor f gibt dabei das Volumenverhältnis der Materialien A und B an. In Abbildung 1.1 a) und b) sind zwei solcher Einheitszellen skizziert.

Die Bedingung lautet nun, dass diese Strukturen kein Streulicht in Vorwärtsrichtung produzieren sollen, bzw. die Absorption dieser Einheitszelle identisch mit der des umgebenden Mediums ist. Mit Hilfe der Mie Theorie [Mie, 1908] lassen sich aus dieser Bedingung Ausdrücke für die Dielektrizitätskonstante des umgebenden effektiven Mediums ableiten. Für die Struktur in Abbildung 1.1a) ergibt sich die Bestimmungsgleichung für die Dielektrizitätskonstante der Maxwell Garnett Theorie ϵ_{MG}

$$\frac{\epsilon_{MG} - \epsilon_B}{\epsilon_{MG} + 2\epsilon_B} = f \cdot \frac{\epsilon_A - \epsilon_B}{\epsilon_A + 2\epsilon_B} \quad , \quad (1.12)$$

sowie für die Struktur aus Abbildung 1.1b) die der Bruggeman Theorie ϵ_{Br}

$$f \cdot \frac{\epsilon_A - \epsilon_{Br}}{\epsilon_A + 2\epsilon_{Br}} + (1 - f) \frac{\epsilon_B - \epsilon_{Br}}{\epsilon_B + 2\epsilon_{Br}} = 0 \quad . \quad (1.13)$$

Die Maxwell Garnett Theorie beschreibt somit hauptsächlich Strukturen mit getrennten Körnern, während die Bruggeman Theorie besser zusammengeballte Strukturen beschreibt.

1.1.3 Optik an Schichtsystemen

Betrachtet man die Reflexion und Transmission von Licht an einem System mehrerer Schichten unterschiedlicher optischer Eigenschaften, ist eine Vielzahl verschiedener Effekten zu berücksichtigen. So wird an jedem Sprung der optischen Materialkonstanten das einfallende Licht gemäß den Fresnelschen Formeln (Gleichung 1.4 bis 1.7) in eine reflektierte und transmittierte Teilwelle aufgespalten. Betrachtet man zusätzlich einen nicht senkrechten Einfall auf das Schichtsystem, erfährt das Licht an jeder Grenzschicht eine Richtungsänderung gemäß dem Snellius'schen Brechungsgesetz (Gleichung 1.3). Sofern eine Schicht eine nicht zu vernachlässigende optische Absorption besitzt, hat dies zur Folge, dass Ebenen gleicher Phase und Amplitude entkoppeln und nicht mehr parallel zueinander liegen. Während die Ebenen gleicher Phase senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Lichts liegen, sind die Ebenen gleicher Amplitude parallel zum Schichtsystem.

Die Hauptrolle bei der Betrachtung optischer Schichtsysteme spielen jedoch Interferenz- und Mehrfachinterferenzeffekte. Sie entstehen durch die Überlagerungen der an den jeweiligen Grenzflächen reflektierten, bzw. transmittierten Teilwellen und treten immer auf, sofern die Abmessungen des Schichtsystems unterhalb der Kohärenzlänge des betrachteten Lichts liegen. Für Schichtdicken im Bereich von Nano- bis Mikrometern ist dies bereits für Sonnenlicht erfüllt, wie die schillernden Farbphänomene z. B. in dünnen Benzinfilmen oder Seifenblasen beweisen. Für Laserlicht, bei welchem die Kohärenzlänge in der Regel mehrere Zentimeter bis hin zu einigen Kilometern beträgt [Young, 1980], ist diese Interferenzbedingung ebenfalls deutlich erfüllt. Die entstehenden Interferenzeffekte an sich zeitlich verändernden Schichtsystemen bildet sogar die Grundlage des Messprinzips dieser Arbeit.

Eine Methode, welche die oben aufgeführten Effekte berücksichtigt und die Berechnung der Reflektivität und Transmission mit vertretbarem Rechenaufwand ermöglicht, ist die Transfermatrix-Methode [Macleod, 1986]. Innerhalb jeder Schicht wird das elektromagnetische Feld als Überlagerung von nach links und rechts laufenden, ebenen Wellen der Amplituden $L_i(x)$ und $R_i(x)$ dargestellt. Diese Amplituden können auch in Form zweikomponentiger Vektoren geschrieben werden. Dabei wird an jeder Grenzfläche eine Transfermatrix \mathbf{T}_{ij} auf Basis der Fresnelschen Formel definiert, welche die Vektoren links und rechts der Grenzfläche linear miteinander verknüpft. Zusätzlich wird die Phasenänderung, sowie die Absorption innerhalb einer Schicht durch die Phasenmatrix \mathbf{P}_i beschrieben. Durch ein sukzessives Aneinanderreihen dieser Matrizen können die Felder im linken und rechten Halbraum miteinander verknüpft und dadurch die Transmission, Reflexion und Absorption innerhalb des kompletten Schichtsystems berechnet werden.

Die Details der Transfermatrix-Methode, sowie die Berechnungen der Matrizen

\mathbf{T}_{ij} und \mathbf{P}_i werden im Anhang A diskutiert.

1.2 Thermodynamik

Neben der Optik stellt die Thermodynamik einen weiteren Kernpunkt dieser Arbeit dar. Wie bereits in Kapitel 1.1.1 beschrieben wurde, wird die von einem Laserpuls in einem Material absorbierte Energie zunächst in Wärmeenergie umgewandelt. Die hierauf folgenden Prozesse wie die thermische Ausdehnung, die Entstehung einer Schockwelle, die Nukleation einer neuen Phase bis hin zur Ablation eines Teils des bestrahlten Materials sind ausschließlich die Folge der mit der Absorption verbundenen Temperaturerhöhung. Da aber insbesondere eine tiefen- und zeitaufgelöste Temperaturverteilung experimentell nicht zugänglich ist, spielt deren Berechnung eine besondere Rolle. Deshalb wird in Kapitel 1.2.2 ein Überblick über die Theorie der Wärmeleitung und deren Umsetzung in dieser Arbeit gegeben. Zuvor steht jedoch mit der Dynamik von Phasenübergängen ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit im Mittelpunkt. Die dabei auftretenden Begriffe und Prinzipien, wie die Überhitzung oder die Nukleationstheorie, werden in Abschnitt 1.2.1 eingeführt.

1.2.1 Phasenübergänge und deren Dynamik

Phasenübergänge spielen in der Physik eine bedeutende Rolle. Eine herausragende Errungenschaft war es dabei, Phasenübergangsphänomene der verschiedensten Themengebiete wie dem Magnetismus, der Supraleitung, Mischungs- oder Benetzungsübergänge usw. durch eine einheitliche Theorie zu beschreiben. Nach der Ehrenfest-Klassifizierung unterteilt man in Phasenübergänge erster und zweiter Ordnung. Bei den Übergängen erster Ordnung besteht ein Sprung in den ersten Ableitungen der thermodynamischen Potentiale wie der Gibbsschen freien Enthalpie G und der Entropie S , was zu der typischen latenten Wärme $Q_{lat} = T\Delta S$ führt [Nolting, 1993]. Bei den Phasenübergängen zweiter Ordnung tritt ein Sprung erst in der zweiten Ableitung der thermodynamischen Potentiale auf. Abgesehen vom kritischen Punkt gehören die hier betrachteten Phasenübergänge zwischen den Aggregatzuständen fest, flüssig und gasförmig zu den Phasenübergängen erster Ordnung, weshalb sich die folgenden Überlegungen auch nur darauf beschränken.

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist ein Phasenübergang durch die Bedingung bestimmt, dass die chemischen Potentiale μ beider Phasen identisch sind. Durch einfache thermodynamische Überlegungen lässt sich daraus die Gleichung von Clausius Clayperon ableiten. Sie beschreibt die Änderung des Druckes p_{GI} , bei welchem der Phasenübergang im thermischen Gleichgewicht auftritt, mit der

Temperatur T . Für einen Phasenübergang von Phase a zu Phase b lautet sie

$$\frac{\partial p_{Gl}}{\partial T} = \frac{Q_{lat}}{T \cdot (V_a - V_b)} \quad (1.14)$$

mit der latenten Wärme pro Molekül Q_{lat} . Gleichung 1.14 beschreibt sowohl die Sublimations-, Schmelz- und auch Dampfdruckkurve. Da dabei die beiden Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht stehen spricht man hier auch von der Binodalen.

Direkt an der Binodalen ist allerdings die Umwandlungsrate zwischen beiden Phasen Null. Nur durch eine metastabile Überhitzung, bzw. Unterkühlung entsteht eine treibende Kraft für den Phasenübergang. Besonders bei sehr hohen Heizraten, wie sie beim Beschuss mit einem kurzen Laserpuls der Fall sind, kann die Überhitzung beachtliche Werte annehmen.

Einen Zugang zur Dynamik von Phasenübergängen bietet die klassische Nukleationstheorie. Man unterscheidet hierbei zwischen der *homogenen* Nukleation, welche inmitten des Volumens auftritt, und der *heterogenen* Nukleation an einer Grenzfläche. Beide Fälle werden im Folgenden kurz erläutert. Eine detaillierte Darstellung findet sich beispielsweise in [Schmelzer, 2005]. Am Ende dieses Kapitels folgt eine Zusammenstellung der thermodynamischen Unterschiede zwischen dem Schmelzen, dem Verdampfen und der Sublimation.

Homogene Nukleation

Einen einfachen Zugang zur homogenen Nukleation erhält man durch die Änderung der Gibbschen freien Enthalpie G . Wird eine Phase 2 in einer Phase 1 nukleiert, so setzt sich die Änderung von G aus einem Volumenanteil und einem Oberflächenanteil zusammen. Für einen sphärischen Keim mit Radius r ergibt sich

$$\Delta G(r, T) = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot (\Delta g_{12} + \Delta e) + 4\pi r^2 \sigma_{12} \quad (1.15)$$

mit der Differenz der Gibbschen Enthalpien der beteiligten Phasen pro Einheitsvolumen Δg_{12} und der Oberflächenspannung σ_{12} . Der Term Δe beschreibt die Änderung der Deformationsenergie pro Einheitsvolumen durch die Volumendifferenz der beiden Phasen. Aufgrund der fehlenden Schersteifigkeit von Flüssigkeiten und Gasen wird Δe nur relevant, sobald eine der beteiligten Phase ein Festkörper ist.

Bei Temperaturen oberhalb der Binodalen ist der Volumenterm stets negativ, d.h. das System gewinnt durch die Nukleation der neuen Phase Energie. Der Oberflächenanteil ist dagegen immer positiv, da zur Erzeugung der Phasengrenzfläche Energie benötigt wird. Für die Gesamtbilanz der Gibbschen Enthalpie ΔG in Abhängigkeit des Keimradius r ergeben sich die in Abbildung 1.2 dargestellten Verläufe. Da der Übergang in das thermische Gleichgewicht mit einer Minimie-

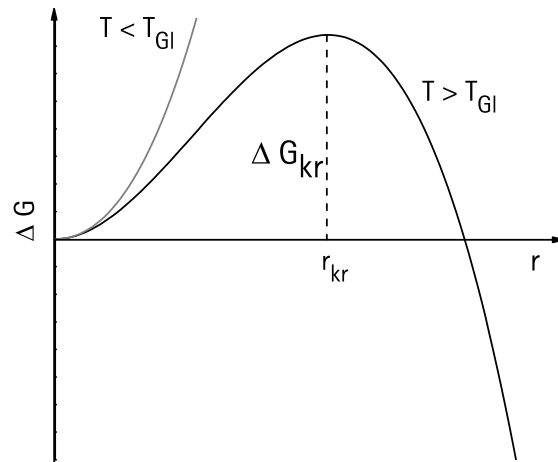


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der Gibbs'schen freien Enthalpie G bei der Bildung eines sphärischen Keims mit Radius r .

Die Bildung von ΔG verbunden ist, ist für $T < T_{GL}$ jeder entstehende Keim instabil und kollabiert. Für Drücke über T_{GL} existiert jedoch ein kritischer Radius r_{kr} , oberhalb welchem das Blasenwachstum energetisch begünstigt wird. Ist der Radius eines durch thermische Fluktuationen erzeugten Keims größer als r_{kr} , beginnt er zu wachsen.

Eine einfache Betrachtung von Gleichung 1.15 liefert für den kritischen Keimradius

$$r_{kr} = -\frac{2 \cdot \sigma_{12}}{(\Delta g_{12} + \Delta e)} \quad (1.16)$$

Ebenso folgt für die Energiebarriere zur Bildung eines kritischen Keims

$$\Delta G_{kr} = \frac{16\pi\sigma_{12}^3}{3(\Delta g_{12} + \Delta e)^2} \quad (1.17)$$

Da die kritischen Keime thermisch erzeugt werden müssen, ergibt sich für die Nukleationsrate J , die Anzahl der gebildeten überkritischen Keime pro Volumen- und Zeiteinheit, ein Boltzmannverhalten mit der Höhe der Energiebarriere ΔG_{kr} . Zusätzlich existiert ein Diffusionsterm, welcher die Kinetik der einzelnen Moleküle und Atome beschreibt. Es folgt [Carey, 1992]

$$J(T) = J_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{kr}}{k_b T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{U_0}{k_b T}\right) \quad (1.18)$$

mit der Aktivierungsenergie der Diffusion U_0 .

Heterogene Nukleation

In realen Situationen ist oftmals eine Grenzfläche oder Inhomogenitäten vorhanden, wodurch die heterogene Nukleation zum Tragen kommt. Die Beschreibung der heterogenen Nukleation kann analog zur homogenen Nukleation erfolgen, jedoch mit dem Unterschied, dass durch die vorhandene Grenzfläche bereits vor der Nukleation in der Gibbschen Enthalpie ein Oberflächenterm vorhanden ist. Für den Fall, dass an der Oberfläche des Substrats (3) in der Ausgangsphase (1) ein Keim der Phase 2 erzeugt wird, gilt

$$\Delta G(r) = -V_2 \cdot (\Delta g_{12} + \Delta e) + A_{12} \cdot \sigma_{12} + A_{23} \cdot \sigma_{23} - A_{13} \cdot \sigma_{13} \quad (1.19)$$

mit den Flächen A_{ij} und den Oberflächenenergien σ_{ij} zwischen den jeweiligen Phasen. Zur Bildung eines Keims muss somit nur die Differenz der Oberflächenenergien überwunden werden, wodurch die Höhe der Barriere ΔG_{kr} in der Regel abnimmt. Eine analoge Überlegung wie bei der homogenen Nukleation zeigt, dass sich dadurch die kinetische Überhitzungsgrenze zu geringeren Werten verschiebt.

Thermodynamische Unterschiede zwischen Verdampfen, Schmelzen und Sublimation

Die bisherige Behandlung von Phasenübergängen wurde bewusst allgemein gehalten, damit sie sowohl für den Schmelzvorgang, das Verdampfen und die Sublimation Gültigkeit besitzt. So sind die Gleichung von Clausius Clayperon und auch die Nukleationstheorie in ihren Grundzügen in allen drei Fällen anwendbar. Dennoch gibt es auch eine Reihe Unterschiede zwischen diesen Übergängen, welche im Folgenden skizziert werden sollen. Die Beschreibung orientiert sich dabei an [Skripov und Faizullin, 2006] und [Skripov und Faizullin, 2005].

Ein erster Unterschied besteht in der Tatsache, dass die Koexistenzkurve des Schmelzvorgangs metastabil in den Bereich negativer Drücke hin extrapoliert werden kann. Im Falle der Sublimation und dem Verdampfen ist dies aufgrund der intrinsischen Instabilität der Gasphase bei negativen Drücken dagegen nicht möglich.

Ein weiterer Unterschied besteht in der Existenz eines kritischen Punktes im Falle des Verdampfens, während dieses Phänomen in Verbindung mit einem Festkörper nicht auftritt.

Der kritische Punkt lässt sich gut anhand der van-der-Waals-Gleichung verdeutlichen [van der Waals, 1881], wie in Abbildung 1.3 im p-V-Diagramm zu sehen ist. Für die Temperatur T_2 ist dort der Verlauf nach der van-der-Waals-Gleichung dargestellt. Auffallend ist der geschwungene Verlauf mit den beiden Extrempunkten S_1 und S_2 innerhalb des Koexistenzgebiets flüssig-gasförmig. Mit Hilfe der von Maxwell vorgeschlagenen Konstruktion lässt sich der Bereich dieses Zweiphasengebiets und dessen Begrenzung, die Binodale, bestimmen. Sie führt zusätzlich zu

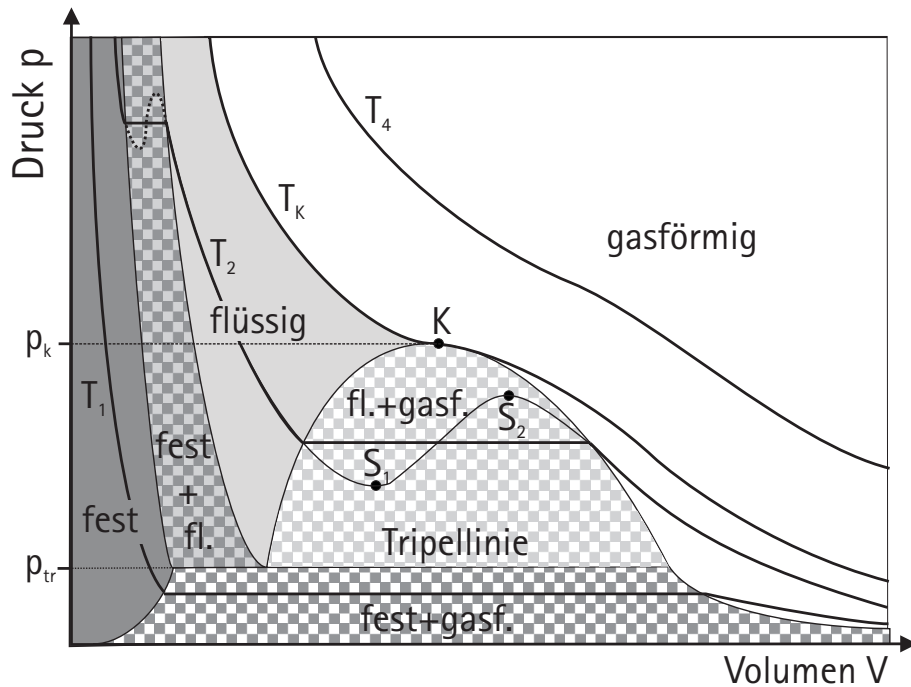


Abbildung 1.3: Schematisches p - V -Diagramm eines realen Gases. K bezeichnet den kritischen Punkt und S_1 und S_2 die spinodalen Punkte einer expandierten Flüssigkeit, bzw. eines komprimierten Gases. Der Tripelpunkt erscheint in diesem Diagramm als Tripellinie, und die Phasengrenzen als die Koexistenzgebiete fest/flüssig, fest/gasförmig und flüssig/flüssig (gemustert). Skizziert sind vier Isothermen für deren Temperaturen $T_1 < T_2 < T_k < T_4$ gilt. T_k bezeichnet dabei die Temperatur des kritischen Punktes. In der Isotherme T_2 ist zusätzlich der Verlauf nach der van-der-Waals-Gleichung dargestellt.

der horizontalen Linie, welche den Verlauf der Isothermen T_2 innerhalb des Koexistenzgebiets beschreibt.

Betrachtet man Isothermen bei immer steigender Temperatur, nimmt die Volumendifferenz der Punkte an der Binodalen stetig ab, bis sie an der Temperatur des kritischen Punktes komplett verschwindet. Hier wird der Phasenübergang kontinuierlich und geht von einem Übergang erster Ordnung zu einem Übergang zweiter Ordnung über.

Eng verbunden mit der Thematik des kritischen Punktes und entscheidend für diese Arbeit ist der Verlauf der van-der-Waals-Isothermen im Koexistenzgebiet und die spinodalen Punkte S_1 und S_2 . Die Spinodalen begrenzen den Bereich, in welchem die Kompressibilität negativ und damit das System mechanisch instabil wird. Eine detaillierte Darstellung hierzu findet sich beispielsweise in [Skripov et al., 1988]. Es gilt festzuhalten, dass bereits die van-der-Waals-Gleichung in Form der Spinodalen eine Grenze für die Überhitzbarkeit bestimmt. Allerdings besitzt die van-der-Waals-Gleichung nur für die flüssige

und die gasförmige Phase Gültigkeit. Es wurden zwar zahlreiche Versuche unternommen, die van-der-Waals-Gleichung zu verfeinern und zu erweitern [Vukalovich und Novikov, 1948] und dadurch den Gültigkeitsbereich auf die feste Phase auszuweiten, jedoch ohne Erfolg. Bis heute existiert keine Zustandsgleichung für Festkörper, welche im Bezug auf die Dynamik von Phasenübergängen eine ähnliche Leistungsfähigkeit besitzt wie die van-der-Waals-Gleichung [Skripov und Faizullin, 2006].

Weiter wurde versucht, den schleifenförmigen Verlauf der van-der-Waals-Isothermen im Koexistenzgebiet flüssig-gasförmig auf das Koexistenzgebiet fest-flüssig zu übertragen [Frenkel, 1972] (siehe gestrichener Verlauf der Isothermen T_2 in Abbildung 1.3). Dies widerspricht aber zum einen den gewöhnlich verwendeten Zustandsgleichungen, zum anderen experimentellen Beobachtungen. So sagt der gestrichene Verlauf aus Abbildung 1.3 auch einen spinodalen Punkt in einer komprimierten Flüssigkeit voraus. Experimente zeigen dagegen, dass der Elastizitätskoeffizient $-(\partial p/\partial V)_T$ entlang der Isothermen einer Flüssigkeit mit steigendem Druck stetig ansteigt und damit ein spinodaler Punkt ausgeschlossen werden kann [Skripov und Faizullin, 2006].

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass im Vergleich zum Verdampfungsprozess für die Überhitzbarkeit eines Festkörpers, und damit für den Schmelz- und Sublimationsvorgang, neue Ansätze erarbeitet werden müssen. Viele davon sind noch immer Gegenstand kontroverser Diskussionen. Eine Übersicht hierzu findet sich in Abschnitt 2.1.

1.2.2 Wärmeleitung

Als Wärmeleitung bezeichnet man den Transport von Wärmeenergie durch Phononen, Elektronen, Konvektion oder Wärmestrahlung. Da in den Experimenten dieser Arbeit hauptsächlich Festkörper im Temperaturbereich bis maximal 1700 K untersucht werden, spielt der phononische und elektronische Anteil die Hauptrolle [Wrobel, 1990].

Wärmeleitung findet immer statt, sobald innerhalb eines Systems ein Temperaturgradient vorhanden ist. Erst wenn eine einheitliche Temperatur erreicht wurde, befindet sich das System im thermischen Gleichgewicht (Nullter Hauptsatz der Thermodynamik).

Es lassen sich zwei Fälle unterscheiden, die Wärmeleitung innerhalb eines isotropen Mediums und die Wärmeleitung über eine Grenzfläche hinweg. Letztere wird am Ende dieses Kapitels behandelt.

Wärmeleitung in isotropen Medien

Mathematisch wird die Wärmeleitung durch eine hyperbolische Differentialgleichung beschrieben [Chandrasekharaiah, 1998]. Auf Zeitskalen, für die die

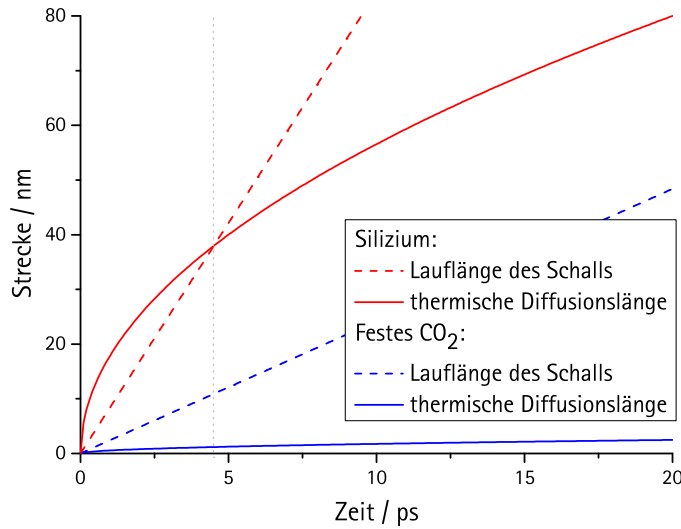


Abbildung 1.4: Vergleich der in der Zeit t zurückgelegten Schalllänge und der thermischen Diffusionslänge d_{therm} (phononischer Anteil) in Silizium und festem CO_2 . Für Zeiten über 5 ps übertrifft in beiden Fällen die Laufänge des Schalls die thermische Diffusionslänge, wodurch die parabolische Näherung der Wärmeleitungsgleichung gerechtfertigt wird.

thermische Diffusionslänge d_{therm} (siehe Gleichung 1.22) klein gegenüber der Laufänge des Schalls ist, stellt die parabolische Form der Wärmeleitungsgleichung eine gute Näherung dar. Wie in Abbildung 1.4 dargestellt ist diese Bedingung für Silizium und festes CO_2 bereits ab etwa 5 ps nach der Wärmeeinkopplung erfüllt. Innerhalb des in den Experimenten beobachteten Zeitfensters ist die Verwendung der parabolischen Wärmeleitungsgleichung somit gerechtfertigt. Sie lautet im eindimensionalen Fall

$$\rho(z, t)C_p(z, t)\frac{\partial T(z, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa(z, t)\frac{\partial T(z, t)}{\partial z} \right) + Q(z, t). \quad (1.20)$$

Hierbei sind ρ , C_p , κ und T die Dichte, die isobare die Wärmekapazität, die Wärmeleitfähigkeit und die Temperatur des betrachteten Materials. Die Größe $Q(z, t)$ beschreibt die am Ort z zum Zeitpunkt t von Außen eingekoppelte Wärmemenge.

Für konstante Materialparameter ist diese Differentialgleichung beispielsweise mit Hilfe des Formalismus der Green-Funktion lösbar [Day, 1985]. In der Regel besitzen jedoch alle Materialkonstanten eine eigene Temperaturabhängigkeit. Auch die eingekoppelte Wärmemenge $Q(z, t)$ erhält im Falle der Bestrahlung mit Laserlicht über die variablen optischen Konstanten indirekt eine Temperaturabhängigkeit. In praxisrelevanten Fällen lässt sich deshalb Gleichung 1.20 nur numerisch lösen.

Im Rahmen dieser Arbeit geschieht dies mit Hilfe eines auf dem Finiten-Elemente Formalismus basierenden Computerprogramms. Details zur Implementierung und Leistungsfähigkeit dieser Methode finden sich in [Bischof, 1996] und [Dobler, 2001]. Die den Rechnungen zugrunde liegenden Materialdaten sowie deren Temperaturabhängigkeiten sind in Anhang B zusammengefasst.

Oftmals ist aber auch eine einfachere Abschätzung der Wärmeleitung ausreichend. Eine gängige Näherung ergibt sich aus der Lösung der parabolischen Wärmeleitungsgleichung für eine räumlich deltaförmige Temperaturverteilung zum Zeitpunkt $t = 0$. Alle Temperaturabhängigkeiten der Materialparameter werden dabei vernachlässigt. Das Ergebnis ist eine gaußförmige Temperaturverteilung,

$$T(\vec{x}, t) \approx \frac{Q}{\rho C_p (4\pi D t)^{m/2}} \exp\left(-\frac{|\vec{x}|^2}{4D t}\right), \quad (1.21)$$

wobei m die räumliche Dimension des Problems beschreibt. Die Größe

$$D = \frac{\kappa}{\rho C_p}$$

wird als Diffusionskonstante bezeichnet. Innerhalb der Zeit t verbreitert sie die Temperaturverteilung um die Abklinglänge

$$d_{therm} = 2\sqrt{Dt}, \quad (1.22)$$

der sogenannten thermischen Diffusionslänge. Sie dient als Maß für die Ausbreitung der Wärme in einer bestimmten Zeit. An Gleichung 1.22 ist die für Diffusionsprozesse typische \sqrt{t} -Abhängigkeit zu erkennen.

Wärmediffusion infolge ultrakurzer Laserpulse

Für eine genaue Betrachtung der Prozesse auf einer Zeitskala von Pikosekunden muss die Dynamik des optischen Absorptionsprozesses mitberücksichtigt werden. Wie in Abschnitt 1.1.1 beschrieben ist, führt die Absorption eines Laserpulses zunächst zur Erzeugung eines heißen Elektronengases. Somit ist auch die Wärmediffusion zunächst auf das Elektronensystem beschränkt [Young und van Driel, 1982]. Im Fall von Silizium liegt die Diffusionskonstante der Ladungsträger typischerweise im Bereich von $D_{e-} = 18 \text{ cm}^2/\text{s}$, kann bei hohen Ladungsträgerdichten jedoch weiter ansteigen [van Driel, 1987]. In Kombination mit der Elektron-Phonon Relaxationszeit von etwa 1 ps (siehe Kapitel 1.1.1) ergibt sich nach Gleichung 1.22 eine Diffusionslänge von ungefähr 80 nm. Im folgenden Verlauf nimmt die elektronische Wärmeleitung durch die Rekombination freier Ladungsträger rapide ab und kommt nach etwa 100 ps gänzlich zum Erliegen [Downer und Shank, 1986].

Bereits zu Beginn der Elektron-Phonon Relaxationszeit, also etwa 1 ps nach Einsetzen des Laserpulses, setzt die phononische Wärmeleitung ein. Wie im Fall

von Silizium in Abbildung 1.4 zu sehen ist, wird hier nach etwa 20 ps ebenfalls eine thermische Diffusionslänge von $d_{therm} = 80$ nm erreicht. Etwa 100 ps nach dem Laserpuls überwiegt dann die phononische Diffusionslänge deutlich gegenüber der elektronischen, weshalb letztere vernachlässigt werden kann.

Einfacher ist die Situation im Falle des festen CO_2 . Aufgrund der für Dielektrika typischen großen Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband werden hier durch eine Bestrahlung im sichtbaren optischen Bereich keine freien Ladungsträger erzeugt, solange nichtlineare Effekte vernachlässigt werden können. Wie in Abschnitt 4.5 gezeigt wird, ist dies in den Experimenten dieser Arbeit jedoch der Fall, so dass hier die Wärmeleitung auch auf der ultrakurzen Zeitskala nur aus dem phononischen Anteil besteht.

Wärmeübergangskoeffizient an Grenzflächen

Betrachtet man den Wärmetransport über eine Grenzfläche zwischen verschiedenen Materialien oder eine Korngrenze innerhalb eines Materials hinweg, beobachtet man dort häufig einen Temperatursprung. Ursache hierfür ist ein eingeschränkter Phononentransport über die Grenzfläche hinweg, wodurch auch die phononische Wärmeleitung behindert wird.

Phänomenologisch wird dieser Effekt durch den Wärmeübergangskoeffizienten ξ beschrieben, der besonders in der Tieftemperaturphysik oftmals nach seinem Entdecker mit Kapitza-Widerstand bezeichnet wird [Kapitza, 1941]. Es gilt

$$\xi = \frac{\dot{Q}}{A \cdot \Delta T} \quad (1.23)$$

mit dem Wärmefluss \dot{Q} durch die Grenzfläche A und dem vorhandenen Temperatursprung ΔT .

Aus theoretischer Sicht existieren für den Wärmeübergangskoeffizienten zwei Erklärungsansätze [Schwartz und Pohl, 1989]:

Im Modell der akustischen Fehlanpassung wird der Sprung der akustischen Impedanzen $Z_i = \rho_i \cdot c_i$ für einen eingeschränkten Phononentransport verantwortlich gemacht. Dabei bezeichnen ρ_i die Dichten und c_i die Schallgeschwindigkeiten der beteiligten Materialien. Die Impedanzen Z_i stellen ein Analogon zu den Brechungsindizes m_i in der Optik dar und es lassen sich ebenso ein phononischer Reflektionskoeffizient bestimmen.

Ein zweiter Ansatz basiert auf der diffusen Streuung von Phononen an der Grenzfläche. Dabei wird angenommen, dass alle Phononen an der Grenzfläche gestreut werden und der Streuquerschnitt von der Anzahl der Phononenzuständen der jeweiligen Materialien abhängt.

Bei beiden Modellen handelt es sich um idealisierte Ansätze. Die Beschaffenheit und Struktur der Grenzfläche wird nicht berücksichtigt, weshalb beide Ansätze nur grobe Näherungswerte liefern [Schwartz und Pohl, 1989]. Verlässliche Werte

müssen im Experiment selbst bestimmt werden.

1.3 Physik physisorbierter Filme

Bei der Wechselwirkung von Atomen und Molekülen mit Oberflächen unterscheidet man zwischen Physisorption und Chemisorption. Während bei der Chemisorption chemische Bindungen zwischen Oberfläche und Adsorbaten existieren, werden bei der Physisorption die Adsorbatmoleküle durch van der Waals - Kräfte an die Oberfläche gebunden, d.h. es findet kein Ladungsaustausch zwischen Adsorbat und Oberfläche statt ². Physisorbierte Filme werden deshalb auch oftmals als van der Waals - Filme bezeichnet.

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Filmen handelt es sich ausschließlich um physisorbierte Filme, weshalb sich die folgende Beschreibung nur auf solche bezieht.

Nach einer kurzen Beschreibung der grundlegenden Phänomene Adsorption, Desorption und Diffusion, sowie dem Benetzungsverhalten im thermischen Gleichgewicht folgt eine Einführung in die Methode der abschreckenden Kondensation. Hierbei handelt es sich um eine Methode der Filmpräparation fernab des thermischen Gleichgewichts.

1.3.1 Adsorption und Benetzung

Ausgangspunkt der folgenden Betrachtung ist eine Oberfläche bei Temperatur T_s , vor welcher sich ein Gas mit der Teilchendichte n und mittlerer Teilchengeschwindigkeit \bar{v} befindet. Hierbei gilt für eine Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung $\bar{v} = \sqrt{8k_b T_g / \pi m_m}$ [Reif, 1965] mit der Gastemperatur T_g und der Molekülmasse m_m .

Sofern die Partikeldichte so gering ist, dass die mittlere freie Weglänge eines Moleküls größer ist als der mittlere Teilchenabstand, können Stöße der Gasmoleküle untereinander vernachlässigt werden. Durch statische Überlegungen lässt sich zeigen, dass für die Auftreffrate von Molekülen auf die Oberfläche pro Sekunde und Einheitsfläche

$$J_{ein} = \frac{n\bar{v}}{4} = \frac{p}{\sqrt{2\pi m_m k_b T_g}} \quad (1.24)$$

gilt [Flood, 1967]. Die Teilchendichte ist dabei über die ideale Gasgleichung mit dem Umgebungsdruck p verknüpft, es gilt $n = p/k_b T_g$.

Nähert sich nun ein Teilchen der Oberfläche an, bewegt es sich in das Wechselwirkungspotential der Oberfläche hinein. In guter Näherung wird ein solches

²In der Praxis besteht hier ein fließender Übergang. Deshalb werden oftmals Prozesse mit Bindungsenergien über 0,5 eV als Chemisorption und mit geringeren Bindungsenergien als Physisorption bezeichnet.

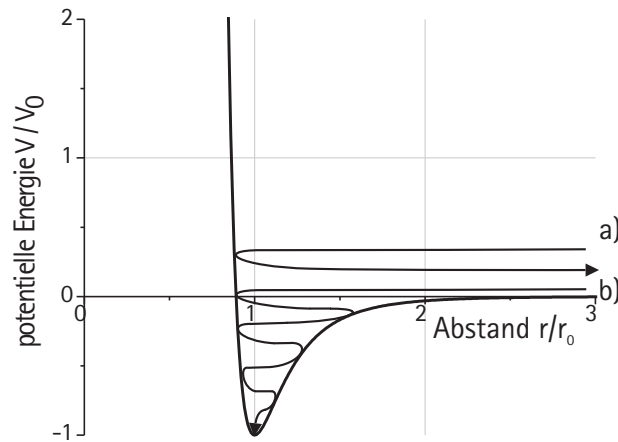


Abbildung 1.5: Skizzierte Bewegung zweier Teilchen im Wechselwirkungspotential zwischen Teilchen und Substrat. Spur a): Der Energieverlust ist gering im Vergleich zur Auftreffenergie. Das Teilchen wird lediglich gestreut. Spur b): Der Energieverlust ist hinreichend groß damit das Teilchen adsorbiert wird.

Potential durch ein Lennard-Jones-Potential wie in Abbildung 1.5 beschrieben. Ist dabei die Wechselwirkung elastisch oder nur mit einem geringen Energieverlust verbunden, kann das Teilchen die Oberfläche wieder verlassen. Es wird lediglich an der Oberfläche gestreut (Spur a in Abbildung 1.5). Erfolgt die Wechselwirkung jedoch inelastisch kann das Teilchen adsorbiert werden (Spur b in Abbildung 1.5). In Abhängigkeit der Temperaturen des Substrates und der Gasphase lässt sich eine Wahrscheinlichkeit für die Absorption eines auftreffenden Teilchens definieren. Diese Wahrscheinlichkeit S wird als Haft- oder Sticking-Koeffizient bezeichnet und ergibt sich zu

$$S = \frac{J_{ads}}{J_{ein}} \quad (1.25)$$

mit der einfallenden Teilchenstromdichte J_{ein} und dem davon adsorbierten Anteil J_{ads} .

Befindet sich nun ein Atom oder Molekül auf der Oberfläche, kann es dort entweder durch Diffusion seine Position wechseln oder durch Desorption die Oberfläche wieder verlassen. Beide Prozesse sind thermisch aktiviert und genügen deshalb einem Arrheniusverhalten. Für die Stromdichte desorbierteter Teilchen J_{des} und Diffusionsstromdichte J_{diff} gilt somit

$$J_{des} = \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{V_0}{k_b T}\right) \quad (1.26)$$

$$J_{diff} = \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{U_0}{k_b T}\right) \quad (1.27)$$

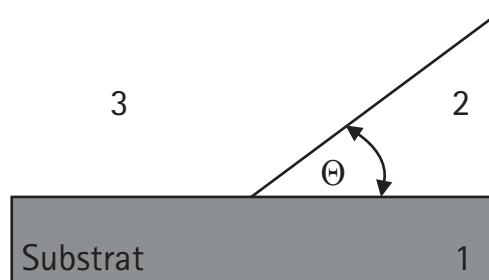


Abbildung 1.6: Skizze zum Benetzungsverhalten zwischen Substrat (1), Adsorbat (2) und angrenzender Gasphase (3). Der Winkel Θ wird als Benetzungswinkel bezeichnet.

mit der sogenannten Versuchsfrequenz ν_0 , den jeweiligen Potentialtiefen V_0 und U_0 , der Boltzmannkonstante k_b und der Temperatur T .

Eine konstante Schichtdicke stellt sich dann ein, sobald ein Gleichgewicht aus adsorbierter und desorbierter Stromdichte besteht, also

$$J_{ads} = S \cdot J_{ein} = J_{des} \quad (1.28)$$

gilt.

Da die Potentialbarriere für Diffusionsprozesse U_0 deutlich geringer ist als die Potentialtiefe V_0 senkrecht zur Oberfläche, finden Diffusionsprozesse auch bei adsorbierten Partikeln in großem Maße statt. Dadurch wird der adsorbierte Film umstrukturiert und strebt seinem thermischen Gleichgewichtszustand entgegen.

Einen thermodynamischen Zugang zum Benetzungsverhalten besteht über eine Betrachtung der freien Energie F . Für ein dreikomponentiges System aus Substrat, Adsorbat und angrenzender Gasphase (siehe Abbildung 1.6) gilt im Gleichgewicht:

$$dF = \sigma_{13}dA_{13} + \sigma_{12}dA_{12} + \sigma_{23}dA_{23} = 0 \quad (1.29)$$

mit den Oberflächenspannungen σ_{ij} und Grenzflächen A_{ij} zwischen den jeweiligen Materialien. Mit den Substitutionen

$$\begin{aligned} dA_{13} &= -dA_{12} \\ dA_{23} &= -\cos \Theta dA_{13} \end{aligned} \quad (1.30)$$

ergibt sich daraus die Young - Gleichung für den Kontaktwinkel Θ :

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{12}}{\sigma_{23}}. \quad (1.31)$$

Dabei resultiert die Vereinfachung 1.30 aus der Geometrie einer Kugelkappe für die Grenzfläche zwischen Adsorbat und Gasphase, weshalb die Young - Gleichung in vollem Maße nur für flüssige Filme und Tropfen gültig ist. Für feste Filme, deren Form deutlich von einer Kugelkappe abweichen kann, lassen sich jedoch durch den



Abbildung 1.7: Unterscheidung unterschiedlicher Wachstumsmodi (vgl. Tabelle 1.1).

| Benetzungswinkel | Benetzungsverhalten | Bezeichnung |
|--------------------------------|--------------------------|------------------------|
| $\Theta = 0^\circ$ | vollständige Benetzung | Franck - van der Merwe |
| $0^\circ < \Theta < 180^\circ$ | unvollständige Benetzung | Stranski - Krastanov |
| $\Theta = 180^\circ$ | nicht benetzend | Vollmer - Weber |

Tabelle 1.1: Unterscheidung des Benetzungsverhaltens nach Kontaktwinkel und Filmwachstum

von Gleichung 1.31 definierten Kontaktwinkel qualitative Aussagen machen und drei verschiedene Wachstumsformen unterscheiden. Diese sind in Tabelle 1.1 und Abbildung 1.7 dargestellt.

Zeigt ein System ein Wachstumsverhalten nach Stranski - Krastanov oder Vollmer - Weber ist keine Präparation eines glatten Films durch ein gleichgewichtsnahes Aufwachsen möglich. Eine Möglichkeit dennoch dicke Filme zu erhalten bietet die *abschreckende Kondensation*. Sie wird im folgenden Abschnitt vorgestellt.

1.3.2 Abschreckende Kondensation

Wie in Abschnitt 1.3.1 beschrieben, strebt ein präparierter Film den in Tabelle 1.1 beschriebenen Gleichgewichtszuständen entgegen. Dieser Prozess kann jedoch verzögert werden, indem die thermisch aktivierten Diffusionsprozesse weitgehend unterbunden werden. Man erreicht somit ein System im *thermodynamischen Nichtgleichgewicht*. Im Falle der abschreckenden Kondensation geschieht dies durch die Abscheidung aus der Gasphase auf ein stark gekühltes Substrat mit Temperatur T_s . Meist entsteht dabei eine amorphe oder polykristalline Struktur, die zunächst durch das statistische Auftreffen der Adsorbatmoleküle bestimmt ist. Je nach Temperatur des adsorbierten Films T_f und den dadurch verbleibenden Diffusions- und Desorptionsprozessen kann die exakte mikroskopische Struktur jedoch deutlich variieren [Müller, 1987]. Zudem wird durch T_f auch die Stabilität der Filmstruktur, d.h die Zeitskala eines Übergangs in einen be- oder entnetzenden Gleichgewichtszustand bestimmt.

Einen Zugang zur Filmtemperatur T_f erhält man über eine Leistungsbilanz der beteiligten Wärmebeiträge:

- *Kinetischer Beitrag*: jedes auftreffende Gasmolekül koppelt seine kinetische Energie ein. Diese ist nach der kinetischen Gastheorie direkt mit der Temperatur der Gasphase T_g verknüpft.
- *Kondensationswärme*: wird ein Gasmolekül im Oberflächenpotential gebunden, wird potentielle Energie in Höhe der Potentialtiefe V_0 frei (siehe Abbildung 1.5). Diese Energie wird als Kondensationswärme bezeichnet.
- *Kristallisationswärme*: beim Übergang vom amorphen in den kristallinen Zustand wird Kristallisationswärme frei, welche in noch ungeordneten Bereichen ebenfalls die Kristallisation vorantreiben kann.
- *Wärmeleitung*: durch Wärmeleitung wird ein Teil der Wärmeenergie des Adsorbats an das in der Regel kältere Substrat abgeführt. Besitzt das Substrat eine geringere Temperatur T_s , wird mehr Energie vom Adsorbat abgeführt, so dass diesem weniger Energie verbleibt um auszuheilen. Es entsteht somit ein Film mit höherer Porosität [Schneider et al., 1985].

Für den gesamten Wärmeeintrag \dot{Q} in den adsorbierten Film pro Einheitsfläche ergibt sich:

$$\dot{Q} = \underbrace{n_f \frac{\nu}{2} k_b T_g}_{\text{Kin. Beitrag}} + \underbrace{n_f \cdot V_0}_{\text{Kondensation}} + \underbrace{n_f x_c \Delta h}_{\text{Kristall.}} - \underbrace{\frac{T_f - T_s}{d} \xi}_{\text{Wärmeleitung}}$$

mit den Temperaturen T_g und T_s des aufkondensierenden Gases und des Substrats, der Flächendichte des Adsorbats n_f , den Freiheitsgraden ν der ankommenden Gasmoleküle, dem Volumenanteil des kristallisierten Materials x_c , der Kristallisationswärme Δh , der Filmdicke d , der spezifischen Wärmekapazität des Films C_f und dem Wärmeübergangskoeffizienten ξ .

Für die Filmtemperatur T_f ergibt sich damit

$$T_f(t) = T_f(t_0) + \frac{1}{C_f d} \int_{t_0}^t \dot{Q}(t') dt' . \quad (1.32)$$

Mit der Variation der Temperaturen von Substrat T_s und eingebrachtem Gas T_g , sowie der Auftreffrate n_f sind somit im Experiment drei Parameter zugänglich, mit welchen die Temperatur T_f und dadurch die Struktur der präparierten Filme variiert werden kann.

1.4 Eigenschaften poröser Medien

Wie in Kapitel 4.1 gezeigt werden wird, besitzen die in dieser Arbeit untersuchten CO₂-Filme eine poröse Struktur. Gegenüber dem dichtgepackten Festkörper verändern sich dadurch viele Materialeigenschaften. Ein entscheidender Punkt, die Änderungen der optischen Konstanten, wurde bereits in Abschnitt 1.1.2 in Form der Theorien effektiver Medien vorgestellt. Die Abhängigkeiten aller weiteren für diese Arbeit relevanten Stoffeigenschaften werden im Folgenden skizziert. Der Einfachheit halber wird dabei vernachlässigt, dass sich die Materialeigenschaften an einer Grenz- oder Oberfläche von jenen innerhalb eines homogenen Bereichs unterscheiden können. Stattdessen wird innerhalb einer Phase ein konstanter Wert angenommen, wobei der Index 1 die Eigenschaften des festen Anteils³, der Index 2 diejenigen innerhalb der Pore und der Füllfaktor f den Anteil der festen Phase am Gesamtvolumen bezeichnet.

Dichte, thermodynamische Potentiale und Wärmekapazität

Es kann vermutet werden, dass sich die Dichte, die thermodynamischen Potentiale und die Wärmekapazität einer porösen Struktur als mit dem Füllfaktor f gewichtete Mittelwerte ergeben. Dies lässt sich folgendermaßen zeigen. Für die Dichte gilt

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m_1 + m_2}{V} = \frac{\rho_1 \cdot V_1 + \rho_2 \cdot V_2}{V} = f \cdot \rho_1 + (1 - f) \cdot \rho_2 \quad . \quad (1.33)$$

Die thermodynamischen Potentiale innere Energie U , freie Energie F , Enthalpie H , freie Enthalpie G , sowie die Entropie S sind allesamt extensive Größen, d.h. sie verhalten sich bei der Vergrößerung eines Systems additiv. Gedanklich lässt sich die poröse Struktur in f Volumenelemente des festen Anteils und $(1 - f)$ Volumenelementen der gasförmigen Poren zerlegen. Die Potentiale ergeben sich dann als Summe über all diese Elemente. Im Fall der Entropie folgt so

$$S = f \cdot S_1 + (1 - f) \cdot S_2 \quad . \quad (1.34)$$

Für die isochore Wärmekapazität C_V gilt $C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)$, woraus mit Gleichung 1.34

$$C_V = f \cdot C_{V,1} + (1 - f) \cdot C_{V,2} \quad (1.35)$$

folgt.

³Generell fallen unter den Begriff poröser Medien auch Kombinationen der Aggregatzustände fest-fest, fest-flüssig und flüssig-gasförmig. Der Einfachheit halber bleibt die Betrachtung aber auf den in dieser Arbeit vorliegenden Fall einer festen Matrix mit gasförmigen Poren beschränkt.

Wärmeleitung

Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit κ einer porösen Substanz gibt es zwei Ansätze. Zum einen kann versucht werden aus der mikroskopischen Struktur in Verbindung mit den mikroskopischen Wärmeleitungsmechanismen einen makroskopischen Wert für κ zu erhalten. Zum anderen kann durch eine der Struktur entsprechenden Gewichtung der makroskopischen Eigenschaften der beteiligten Stoffe ein gemittelter Wert abgeleitet werden.

Aus mikroskopischer Sicht setzt sich die Wärmeleitung aus zwei Beiträgen zusammen, dem phononischen und dem photonischen Anteil, welcher sich aus dem Austausch von Wärmestrahlung ergibt. Während innerhalb der festen Bereiche der porösen Struktur beide Mechanismen zum Tragen kommen, ist in der gasförmigen Pore der photonische Anteil überwiegend [Gladkov, 2003]. Dabei wird die Wärmeleitfähigkeit durch Verlust- und Streuprozesse der Photonen und Phononen begrenzt. In vielen Fällen ist die Abmessung der Poren deutlich kleiner als die Wellenlänge der thermisch emittierten Photonen, so dass deren Streuquerschnitt unabhängig von der exakten Struktur des porösen Mediums ist. Die Behandlung des phononischen Anteils ist jedoch sehr komplex und erfordert eine Reihe von Annahmen, welche nur oberhalb der Debye-Temperatur θ berechtigt sind [Gladkov, 2003]. Zusätzlich ist die mathematische Behandlung sehr anspruchsvoll.

Vielversprechender ist der Ansatz auf Basis der bekannten makroskopischen Eigenschaften. Dabei kann die gemittelte Wärmeleitfähigkeit als Summe der einzelnen Beiträge innerhalb des festen Anteils κ_1 , innerhalb der Poren κ_2 , sowie über die Grenzflächen hinweg (κ_{12} und κ_{21}) zusammengesetzt werden [Gladkov, 2003]. Es gilt

$$\kappa = f^2\kappa_1 + f(1-f)\kappa_{12} + f(1-f)\kappa_{21} + (1-f)^2\kappa_2 \quad . \quad (1.36)$$

Für geringe Füllfaktoren f oder geringe Werte von κ_{12} und κ_{21} , wie in dem hier vorliegenden Fall zwischen Festkörper und Gas, kann die Wärmeleitfähigkeit über die Grenzflächen hinweg vernachlässigt werden. Es folgt

$$\kappa = f^2\kappa_1 + (1-f)^2\kappa_2 \quad . \quad (1.37)$$

Materialtransport

Der Materialtransport durch ein poröses Medium wurde bereits im Jahre 1856 von Henry Darcy anhand empirischer Untersuchungen des Wasserflusses der Brunnen Dijons untersucht [Darcy, 1856]. Das nach ihm bezeichnete Gesetz lautet für den Teilchenstrom $\frac{dN}{dt}$ durch die Fläche A einer Membran

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{\kappa \cdot A}{\eta L} \Delta p \quad (1.38)$$

mit der Viskosität η des durchfließenden Materials, der Druckdifferenz Δp zwischen beiden Seiten der Membran, deren Dicke L und Permeabilitätskonstante κ . Es gibt eine Reihe Ansätze, die Permeabilitätskonstante aus der mikroskopischen Struktur der Membran zu bestimmen. Einen Überblick hierüber ist beispielsweise in [Gladkov, 2003] zu finden. Bei nur ungenau bekanntem Aufbau der Membran erweist es sich jedoch als zweckmäßiger, auf experimentell bekannte Werte vergleichbarer Systeme zurückzugreifen.

2 Stand der Forschung

2.1 Dynamik von Phasenübergängen und Überhitzung

Die meisten Untersuchungen zur Dynamik von Phasenübergängen beziehen sich auf den Übergang flüssig-gasförmig. So wurden bereits im Jahre 1861 Experimente zu überhitzten Wassertropfen in Öl durchgeführt [Dufour, 1861]. Durch die Verwendung zweier sich nicht mischender Flüssigkeiten konnte die inhomogene Nukleation unterdrückt werden. Diese Versuchsgeometrie wurde in zahlreichen Experimenten erweitert, worüber [Avedisian, 1985] einen guten Überblick gibt. Festzuhalten gilt, dass dabei für die gemessenen Überhitzungstemperaturen eine gute Übereinstimmung mit der klassischen Nukleationstheorie der homogenen Nukleation besteht [Skripov et al., 1988].

Erste Untersuchungen zur laserinduzierten Verdampfung wurden zu Beginn der 1990er Jahre durchgeführt. Dabei kamen mit optischen Reflektions- und Transmissionsmessungen [Leung et al., 1992], piezoelektrischen Messungen akustischer Amplituden [Tam et al., 1992a, Yavas et al., 1994], Laser Flashfotografie [Zapka et al., 1991], Oberflächenplasmonenspektroskopie [Schilling et al., 1996, Yavas et al., 1997] und Michelson-Interferometrie [Kim et al., 2001] eine Vielzahl experimenteller Techniken zum Einsatz. Einen Überblick über diese Arbeiten findet sich in [Lang, 2007]. Es wurde festgestellt, dass im Kontakt mit einer Grenzfläche stets die heterogene Nukleation über die homogene Nukleation überwiegt [Yavas et al., 1997]. Die auftretenden Überhitzungstemperaturen konnten erstmals unter Berücksichtigung des Wärmeübergangskoeffizienten zwischen dem Substrat und der Flüssigkeit bestimmt werden [Dobler, 2001]. Dabei ergab sich eine starke Abhängigkeit der Überhitzungstemperatur von der Substratbeschaffenheit. Die typische Zeitskala des Verdampfungsvorganges wurde auf etwa 500 ps abgeschätzt [Kudryashov und Allen, 2004]. Experimentelle Werte liegen im Bereich um 700 ps [Lang, 2007].

Im Hinblick auf die Reinigungstechnik des Steam Laser Cleaning (SLC) konzentrierten sich seit Beginn dieses Jahrhunderts die Untersuchungen auf die Verdampfung dünner Filme im Kontakt mit einem durch Laser geheizten Substrat [Lang, 2002, Frank, 2006]. Dabei wurde bei steigender eingestrahelter Energiedichte ein Wechsel des Mechanismus festgestellt [Lang, 2007]. Während bei geringen

Energiedichten die maximale Überhitzungstemperatur stetig zunimmt, erreicht sie bei hohen Energiedichten einen konstanten Wert von etwa $0,9 \cdot T_c$, was den Vorhersagen der Spinodalen entspricht. Dies deckt sich mit Überlegungen von A. Vogel, wonach bei geringen Energiedichten und Heizraten die homogene und heterogene Nukleation überwiegt, bei großen Energiedichten und Pulslängen im Nanosekundenbereich aufgrund der Trägheit des Blasenwachstums die Spinodale jedoch erreicht werden kann [Vogel und Venugopalan, 2003].

Im Falle der Phasenübergänge von Festkörpern wurde lange Zeit angenommen, dass diese nicht überhitzbar sind. Die Ursache liegt darin, dass der Schmelzvorgang in der Regel an freien Oberflächen oder Nukleationszentren wie beispielsweise Korngrenzen startet [Cahn, 1986, Maddox, 1987]. Aus energetischen Gründen existiert dort aber schon unterhalb der Schmelztemperatur T_m eine dünne, geschmolzene Schicht [Turnbull, 1956]. Diese Schicht ist nicht nur auf freien Oberflächen beschränkt, sondern kann ebenso an der Grenzfläche zu einem Substrat auftreten [Engemann et al., 2004]. Da diese geschmolzene Schicht als Nukleationskeim dient ist ein Überhitzen kaum möglich. Wird diese heterogene Nukleation vermieden sind aber sehr wohl Überhitzungen erreichbar. Dies kann z.B. durch das Einbetten des untersuchten Materials in eine Umgebung mit höherem Schmelzpunkt [Daeges et al., 1986], das Heizen im Inneren des Materials [Herman und Elsayed-Ali, 1992] oder mit extrem hohen Heizraten [Rethfeld et al., 2002b] erreicht werden. Im Falle des Schmelzens von Metallen konnten dadurch Überhitzungen bis zur 0,1-fachen der Schmelztemperatur T_m beobachtet werden [Lu und Li, 1998]. Im Falle des laserinduzierten Schmelzens von Eis wurden Überhitzungen bis auf 330 K, also etwa $1,2 \cdot T_m$, beobachtet [Schmeisser et al., 2006, Schmeisser et al., 2007].

Seit Ende der 1980er Jahre bis in die heutige Zeit hinein wurden zahlreiche kontrovers diskutierte Versuche unternommen, ein theoretisches Limit für die maximale Überhitzungstemperatur eines Kristalls zu erhalten:

Fecht und Johnson schlugen in Form der Isentropen ein thermodynamisches Limit vor [Fecht und Johnson, 1988]. Die Isentrope ist die Linie, an welcher die Entropie des Kristalls identisch mit der Entropie der Flüssigkeit wird. Dadurch verschwindet die latente Wärme Q_{lat} und der Phasenübergang 1. Ordnung geht in einen Phasenübergang 2. Ordnung über. Die Isentrope ist somit ein Äquivalent zum kritischen Punkt im Falle der Verdampfung.

Es zeigt sich, dass die Vorhersagen der Isentrope die experimentell beobachteten Überhitzungstemperaturen bei weitem übersteigen. Lu und Li machten daher die homogene Nukleation innerhalb des Kristalls für die Überhitzungsgrenze verantwortlich. Auf Basis der klassischen Nukleationstheorie erhielten sie eine Instabilitätsgrenze bei $T = 1,2 \cdot T_m$ [Lu und Li, 1998]. Dieses Limit wurde von Iwamatsu durch eine Theorie auf Basis des Ordnungsparameters auf den Wert $T = 1,11 \cdot T_m$ korrigiert, was eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtun-

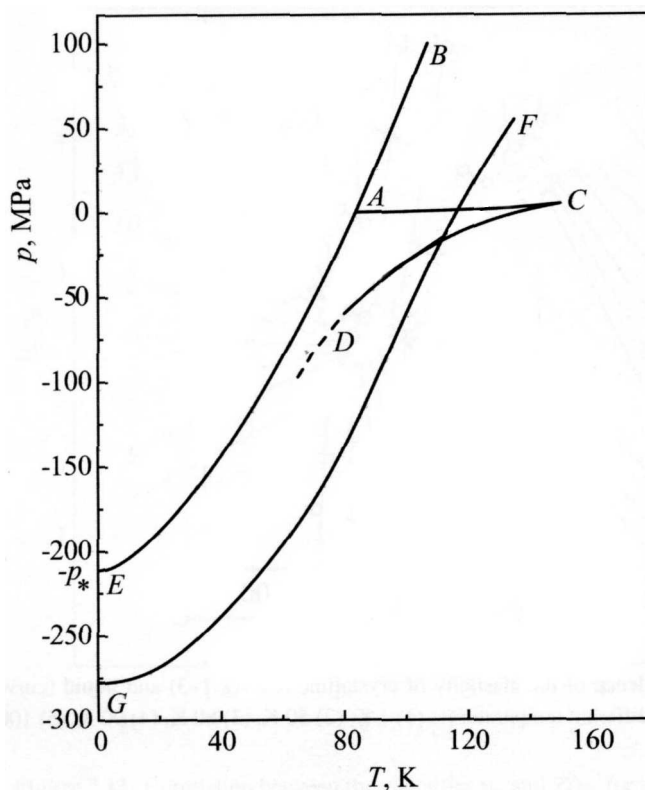


Abbildung 2.1: Phasendiagramm für Argon inklusive negativer Drücke aus [Skripov und Faizullin, 2006]. Darin bezeichnet die Linie (BA) die Schmelzkurve mit ihrer metastabilen Fortsetzung zu negativen Drücken (AE) und (AC) die Koexistenzlinie flüssig-gasförmig. Die Sublimationslinie ist nicht eingezeichnet, sie verläuft in dieser Darstellung vom Tripelpunkt A ausgehend nahezu waagrecht nach links. Die Linie (FG) bezeichnet die Spinodale des Kristalls und (CD) die Spinodale der Flüssigkeit, ausgehend vom kritischen Punkt C.

gen darstellt [Iwamatsu, 1999].

Erst in den letzten drei Jahren begann die Diskussion eines weiteren Stabilitätslimits, der Spinodalen eines Kristalls, d.h. der Punkte, an welchen die Kompressibilität $\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)$ negativ wird. Dazu sind Messungen der Kompressibilität bei negativen Drücken, also unter Zugspannung nötig. Experimente mit Hilfe von Schockwellen bieten hier neue Möglichkeiten [Antoun et al., 2003]. Parallel dazu wurde versucht die Spinodale numerisch durch Molekulardynamik- und Monte Carlo- Simulationen zu bestimmen [Baidakov und Protsenko, 2005]. Ein Beispiel der so erhaltenen Spinodalen ist im Falle von festem Argon in Abbildung 2.1 dargestellt. Die Existenz der Spinodalen eines Festkörpers wird aber weiterhin kontrovers diskutiert [Skripov und Faizullin, 2006].

Für den Fall der Sublimation existieren vergleichsweise wenige Voruntersuchungen. Dies dürfte daran liegen, dass nur für wenige Stoffe der Tripelpunkt

oberhalb des Atmosphärendrucks liegt. Für Alltagsphänomene spielt die Sublimation deshalb nur eine untergeordnete Rolle. Ein Großteil der Experimente zur Dynamik von Sublimationsprozessen bezieht sich deshalb auf die Kosmologie und Meteorologie. So wurde zum einen die Sublimationsdynamik von Eismischen aus Wasser und weiteren flüchtigen Molekülen, wie sie häufig in Kometen anzutreffen sind, sowohl theoretisch [Delsemme, 1982, Mendis et al., 1985] als auch experimentell [Hudson und Donn, 1991] untersucht. Bei langsamer Erwärmung wird das flüchtigere Gas nicht kontinuierlich, sondern innerhalb diskreter Temperaturintervalle freigesetzt, was auf Strukturänderungen des Eises zurückgeführt wird. Im Hinblick auf Fragen der Meteorologie wurde in zahlreichen Arbeiten das Sublimationsverhalten von Eiskristallen in einer nahezu gesättigten Gasatmosphäre untersucht [Shaw und Mason, 1955, Oraltay und Hallett, 1989]. Die Sublimationsrate hängt dabei von der lokalen Umgebung der einzelnen Moleküle und damit ebenfalls von der mikroskopischen Struktur und der Form des Eiskristalls ab. Zusätzlich zeigt sich, dass die Sublimationsrate diffusionsbegrenzt ist [Nelson, 1997].

Weitere Untersuchungen existieren zur Sublimationsdynamik dünner Eisfilme auf unterschiedlichen Substraten [Löfgren et al., 1996]. Dabei wurde eine Abhängigkeit der Sublimationsrate von der Wachstumsform und der Oberflächenbedeckung festgestellt.

Allen diesen Experimenten ist jedoch gemeinsam, dass sie mit einer freien Oberfläche und auch geringen Heizraten im Bereich von 1 K/s durchgeführt wurden. Alle Vorgänge fanden somit nahe des thermodynamischen Gleichgewichts statt. Im Hinblick auf eine Überhitzung und einer mögliche Obergrenze hierfür konnten in der Literatur weder experimentelle, noch theoretische Untersuchungen gefunden werden. Vielmehr ist die Meinung weit verbreitet, dass im Falle der Sublimation keine Überhitzungen möglich sind. Dies zeigt beispielsweise die Terminologie im Bereich der Analysetechnik MALDI. Hier wird nur die Desorption einzelner Moleküle als Sublimation bezeichnet. Treten dagegen Nukleationsphänomene und Überhitzungen auf wird von Verdampfen (vaporization) gesprochen [Dreisewerd, 2003].

Die Experimente dieser Arbeit erschließen somit ein neues Gebiet und eine der Aufgaben wird darin bestehen, die oben genannten Konzepte des Schmelzvorgangs auf die Sublimation zu übertragen.

2.2 Laser Ablation im Kontakt mit einem Substrat

Seit etwa dem Jahr 1990 wurde eine Vielzahl von Untersuchungen zur Laserablation unterschiedlicher Materialien durchgeführt. Einen guten Überblick hierzu geben zum Beispiel [Paltauf und Dyer, 2003] und [Vogel und Venugopalan, 2003]. Den meisten Untersuchungen ist jedoch gemeinsam, dass die eingestrahlte

Laserstrahlung direkt im zu ablatierenden Material absorbiert wird. In dieser Arbeit liegt jedoch eine besondere Versuchsgeometrie vor, die Ablation im Kontakt mit einem absorbierenden Substrat, in der Literatur als ‚substrate mediated ablation‘ bezeichnet. Die zu ablatierende Schicht ist dabei transparent für die eingestrahlte Laserstrahlung, so dass Energie nur durch den Wärmekontakt mit einem den Laser absorbierenden Substrat eingekoppelt wird. Der Ablationsvorgang startet darauf an der Grenzfläche zum Substrat, weshalb dieser Spezialfall oft auch als ‚confined ablation‘ bezeichnet wird (eine detailliertere Darstellung der Versuchsgeometrie folgt in Abschnitt 3.3). Der Ablationsmechanismus kann deutlich von der Ablation eines direkt absorbierenden Materials abweichen [Georgiou und Koubenakis, 2003].

Die spezielle Versuchsanordnung der ‚substrate mediated ablation‘ wird häufig für die Erzeugung molekularer Teilchenströme oder die Oberflächenanalyse verwendet. So wurde die Ablation von Schichtbedeckungen unter einer Monolage in vielen Arbeiten untersucht [Maechling et al., 1996]. Das Interesse begründet sich aus der Tatsache, dass selbst empfindliche Moleküle mit nur minimaler Dekomposition in die Gasphase überführt und detektiert werden können. Dabei konnte gezeigt werden, dass der Ablationsmechanismus rein thermischer Natur ist [Handschuh et al., 1998], d.h. ausschließlich durch die Wärmeeinkopplung über das Substrat begründet ist.

Auch die Ablation von Nano- bis Mikrometer dicken Filmen, größtenteils Biopolymeren [Nelson et al., 1989, Speir und Amster, 1992], wurde untersucht. Zielrichtung war die gezielte Deponierung zuvor ablatierter Polymere auf verschiedenen Substraten. Die Versuche litten jedoch unter mangelnder Reproduzierbarkeit [Cousins et al., 1989], was wohl auf die unzureichende Kontrolle der Schichtdicken der zu ablatierenden Filme zurückzuführen ist [Georgiou und Koubenakis, 2003].

Bei verschiedenen Systemen wurden in Abhängigkeit der eingestrahlten Energiedichte drei Bereiche identifiziert. Für kleine Fluenzen kann im Falle dünner Schichten oder hoher thermischer Leitfähigkeit die Temperatur der freien Oberfläche soweit ansteigen, dass dort ein Desorptionsprozess einsetzt. Bei höheren Energiedichten verdampft ein Teil des ablatierenden Material an der Grenzfläche zum Substrat. Der Druck in dieser Gasschicht muss aber nicht ausreichend sein um die Adhäsionskräfte des Films zu überwinden. Wie durch Videomikroskopieaufnahmen gezeigt wurde [Young et al., 2001] folgt lediglich eine Deformation des Filmes, ohne dass Material ablatiert wird. Eine weiter steigende Energiedichte führt zu einem erhöhten Druck der Gasschicht und damit der Ablation des gesamten Films. Die Bedeutung des induzierten Drucks in der Gasschicht wird auch von Molekulardynamik-Simulationen unterstützt [Dou et al., 2001a].

In vielen Fällen zerfällt der Film nach Verlassen des Substrats in Bruchstücke [Georgiou et al., 1997, Smith et al., 2003], wie auch Untersuchungen aufgefangenen, ablatierten Materials durch Rasterkraftmikroskopie zeigen

[Handschuh et al., 1999]. Oft bleiben die Filme aber auch über mehrere zehn Mikrosekunden im Flug stabil [Zapka, 2002, Dou et al., 2001b].

Die Dynamik und Trajektorien ablatierender Filme wurden zunächst durch Laser-Flashfotographie [Zapka, 2002] und Videomikroskopie untersucht. Dadurch bedingt besaßen diese Experimente nur eine begrenzte Zeit- und Ortsauflösung. Für die Verzögerung zwischen dem Laserpuls und dem Einsatz der Ablation ergaben sich sehr hohe Zeiten zwischen 100 ns und 500 ns, was zum einen auf die mangelnde Auflösung, zum anderen eine hohe Viskosität der untersuchten Filme und deshalb einer geringen Wachstumsgeschwindigkeit nukleierter Blasen zurückzuführen ist [Young et al., 2001]. Neuere Untersuchungen, vor allem im Bezug auf die Ablation von Flüssigkeitsfilmen, verwendeten zur Bestimmung der Filmtrajektorien eine Lichtschranke [Kudryashov und Allen, 2003] oder zeitaufgelöste Reflektometriemessungen [Lang und Leiderer, 2006]. Dabei wurden Geschwindigkeiten der ablatierten Flüssigkeitsfilme von mehreren zehn m/s gemessen.

Der Einfluss der Schichtdicke auf den Ablationsvorgang wurde in diesem Zusammenhang ebenfalls untersucht [Lang, 2007]. Aufgrund von nur zwei untersuchten Schichtdicken bleibt die Aussagekraft jedoch eingeschränkt.

Zur substratübermittelten Ablation mit Femtosekundenpulsen existieren weit weniger Vorarbeiten. So wurde in [Arnolds et al., 2000] gezeigt, dass bei der Ablation von Benzol von einem Platinsubstrat Ablationsgeschwindigkeiten auftreten, welche nicht durch einen rein thermischen Prozess erklärt werden können. Deshalb wurde die Ablation dem Impulsübertrag aufgrund der thermoelastischen Ausdehnung des Substrats zugeschrieben. Weiter wurde gezeigt, dass bei der Verwendung von Femtosekundenpulsen die Winkelverteilung des ablatierten Materials äußerst stark vorwärts gerichtet ist [Karaiskou et al., 2003], deutlich stärker als im Fall von Nanosekundenpulsen. Diese Tatsache kann genutzt werden, um die Deponierung von Biopolymeren mit sub- μm Auflösung auf diversen Substraten zu realisieren.

3 Experimentelle Details

3.1 Vakuumkammer, Film- und Probenpräparation

Die in dieser Arbeit untersuchten CO_2 - Filme werden durch abschreckende Kondensation präpariert. Wie in Abschnitt 1.3.2 beschrieben ist, muss dazu das Substrat auf Temperaturen unterhalb der Kondensationstemperatur des betrachteten Materials herabgekühlt werden können. Im Falle von CO_2 sind dies bei Atmosphärendruck Temperaturen unterhalb $-78,5^\circ\text{C}$ oder $194,6\text{ K}$. Findet dieses Abkühlen an Raumbedingung statt, tritt bereits bei deutlich höheren Temperaturen eine Anlagerung unerwünschter Moleküle aus der Atmosphäre auf. Besonders die Kondensation von Luftfeuchtigkeit spielt hier eine Hauptrolle. Innerhalb einer Vakuumkammer kann diese unerwünschte Kondensation aber weitgehend unterdrückt werden.

In Abbildung 3.1 ist eine Skizze der eigens für die Experimente dieser Arbeit konstruierten Vakuumkammer dargestellt. Die Kantenlänge der Kammer beträgt etwa 20 cm .

Das Kernstück der Kammer bildet der aus Kupfer gefertigte Probenhalter. In ihn sind mehrere mäanderförmige Durchführungen eingearbeitet, durch welche zur Kühlung flüssiger Stickstoff geleitet werden kann. Zusätzlich sind zur aktiven Temperaturregelung zwei Heizpatronen eingelassen. Die Temperatur wird durch zwei Pt100 Widerstandstemperaturfühler (*Heraeus Sensor Technology*) gemessen. Ein Fühler ist direkt in den Probenhalter eingelassen. Der andere wird mit einer Spannfeder auf die Oberfläche der Probe aufgedrückt, die wiederum mit Wärmeleitpaste an den Probenhalter angekoppelt ist. Die beiden Temperaturfühler liefern dabei Temperaturdifferenzen von weniger als 3 K . Lediglich bei sehr hohen Kühlraten während des Abkühlens, d.h. vor der eigentlichen Messung, weichen die Temperaturwerte deutlicher voneinander ab.

Zur thermischen Isolation des Probenhalters gegenüber der Kammer ist dieser ausschließlich durch Teflonbauteile und dünnwandige Hohlröhren mit der Kammer verbunden. Die Zu- und Ableitung des flüssigen Stickstoffs werden durch thermisch isolierte Spezialdurchführungen für kryogene Flüssigkeiten durch die Kammerwand geführt.

Der Probenhalter ist nur an dem rückseitigen Deckel mit der Kammer verbunden.

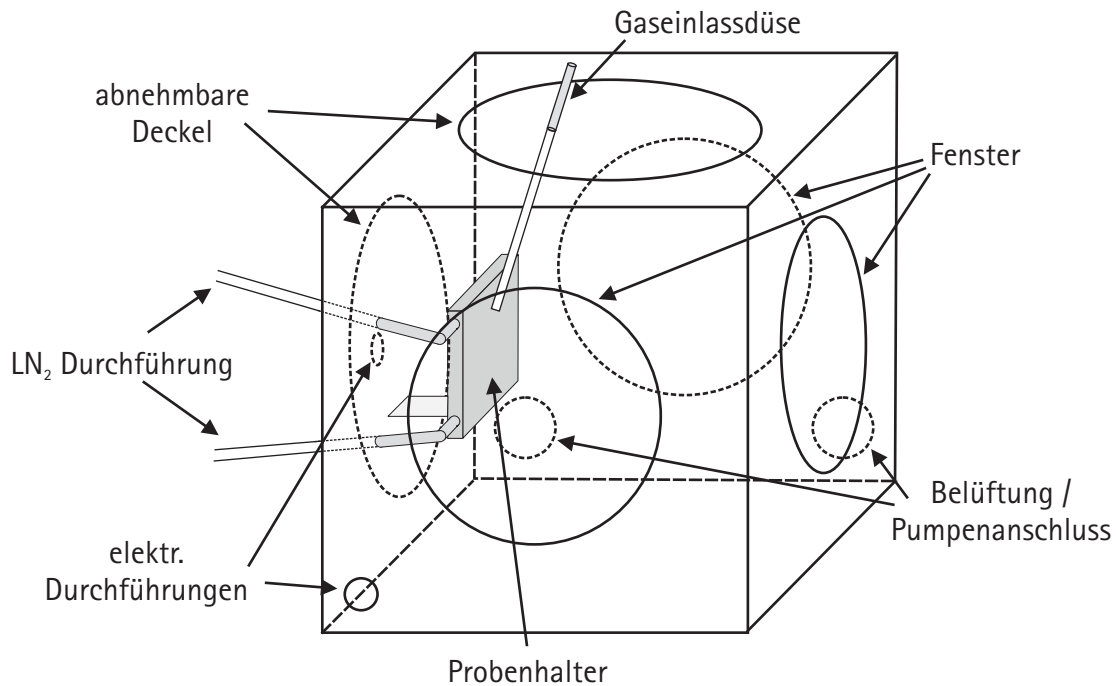


Abbildung 3.1: Skizze der speziell für die Experimente dieser Arbeit konstruierten Vakuumkammer. Die Besonderheiten liegen im kühlbaren Probenhalter, der Gaseinlassdüse, sowie den großzügigen optischen Zugängen (Details siehe Text).

Somit kann zum einfachen Wechsel der Probe der Probenhalter problemlos aus der Kammer genommen werden.

Im Deckel an der Oberseite der Kammer ist die Einlassdüse für das aufzukondensierende Gas eingearbeitet. Sie lässt sich gegenüber der Probe sowohl im Winkel, als auch im Abstand variieren. Typische Werte sind hier ein Winkel von 25° zwischen Düse und Probenoberfläche bei einem Abstand von 2 cm. Der vorderste Teil der Düsenöffnung ist konisch gefertigt, um eine möglichst homogenen Gasverteilung über der Probe zu ermöglichen. Durch außenliegende Kugel- und Nadelventile kann der Gasfluss reguliert werden.

Großflächige Fenster an den Seiten der Kammer und gegenüber des Probenhalters ermöglichen einen variablen optischen Zugang zur Probe.

Vor der Präparation der untersuchten CO_2 -Filme wird die Kammer über mehrere Stunden bis zu einem Druck der Größenordnung 10^{-4} mbar evakuiert. Hier kommen eine mechanische Drehschieberpumpe (*AEG AMEB 71FY4*) und eine Turbomolekularpumpe (*Balzars TCP121*) zum Einsatz. Zusätzlich wird die Kammer mehrmals mit CO_2 Gas gespült.

Die eigentliche Messung beginnt mit dem Start des Abkühlvorgangs der Probe durch den flüssigen Stickstoff. Die verwendeten Substrattemperaturen liegen dabei zwischen 130 K und 185 K. Sobald die gewünschte Probentemperatur erreicht ist, wird der später untersuchte Bereich der Probe mit mehreren Pulsen des Vor-

reinigungslasers (siehe Abschnitt 3.2) großflächig gereinigt. Die Pulsenergie ist dabei so gewählt, dass die Siliziumprobe nicht beschädigt wird, dünne Schichten unerwünschter Adsorbatmoleküle jedoch entfernt werden. Noch während den letzten Laserpulsen wird der CO₂-Gasfluss in die Kammer gestartet. Dadurch wird gewährleistet, dass auch die substratnahen Schichten der hergestellten Filme zu einem hohen Prozentsatz aus CO₂ bestehen. Wie in Kapitel 4 gezeigt werden wird, spielen gerade diese substratnahen Schichten die Hauptrolle bei den untersuchten Phasenübergängen.

Durch das Öffnen des Gaseinlassventils steigt der Druck innerhalb der Kammer um mehr als drei Größenordnungen auf bis zu 10⁰ mbar an. Der CO₂ Partialdruck liegt deshalb ebenfalls um mehr als drei Größenordnungen über den Partialdrücken aller Restgase innerhalb der Kammer. Aufgrund des hohen Haftkoeffizienten $S \approx 1$ von CO₂ [Weida et al., 1996] besitzen die hergestellten CO₂-Filme damit eine sehr hohe Reinheit. Sie wird hauptsächlich durch die Reinheit des verwendeten CO₂ Gases (*Sauerstoffwerk Friedrichshafen, Reinheit 99,95%*) bestimmt und sollte im Bereich über 99% liegen. Die erreichten Wachstumsraten liegen im Bereich zwischen 40 ML/s und 350 ML/s.

Das Aufkondensieren des Filmes wird in situ durch optische Methoden kontrolliert (siehe Abschnitt 3.2). So können durch die Messung der gestreuten und reflektierten Intensitäten Aussagen über die mikroskopische Filmstruktur gemacht werden (siehe Kapitel 4.1). Zusätzlich kann die Schichtdicke mit einer Genauigkeit von etwa 3 nm bestimmt werden.

Als Substrate wurden in allen Experimenten dieser Arbeit schwach dotierte Siliziumwafer mit (100)-Orientierung und einer natürlichen Oxidschicht verwendet (*Wacker Siltronics, Burghausen*). Sie zeichnen sich besonders durch ihre geringe Oberflächenrauigkeit aus. Obwohl die Wafer unter Reinraumbedingungen gefertigt und verpackt wurden, werden sie nach Öffnen der Verpackung im Labor normaler Raumluft ausgesetzt und dabei durch Staubpartikel verunreinigt. Zusätzlich erzeugt das Zuschneiden auf die gewünschte Probengröße mit einem Diamantschneider Siliziumstaub. Die Proben wurden deshalb direkt vor ihrer Verwendung in Isopropylalkohol (IPA) mit zusätzlicher Ultraschalleinwirkung gereinigt und anschließend mit speziell staubfreien Tüchern (*Kimwipe*) getrocknet.

3.2 Optischer Aufbau und verwendete optische Systeme

Aus experimenteller Sicht bildet der optische Versuchsaufbau das Kernstück dieser Arbeit. Dieser wurde oftmals modifiziert und umgestaltet, so dass eine Vielzahl an Konfigurationen und Komponenten verwendet wurde. Diesbezüglich unterscheiden sich vor allem die Versuchsaufbauten an der Universität Konstanz und dem Instituto de Óptica des C.S.I.C in Madrid deutlich. Alle Versuchskonfigurationen

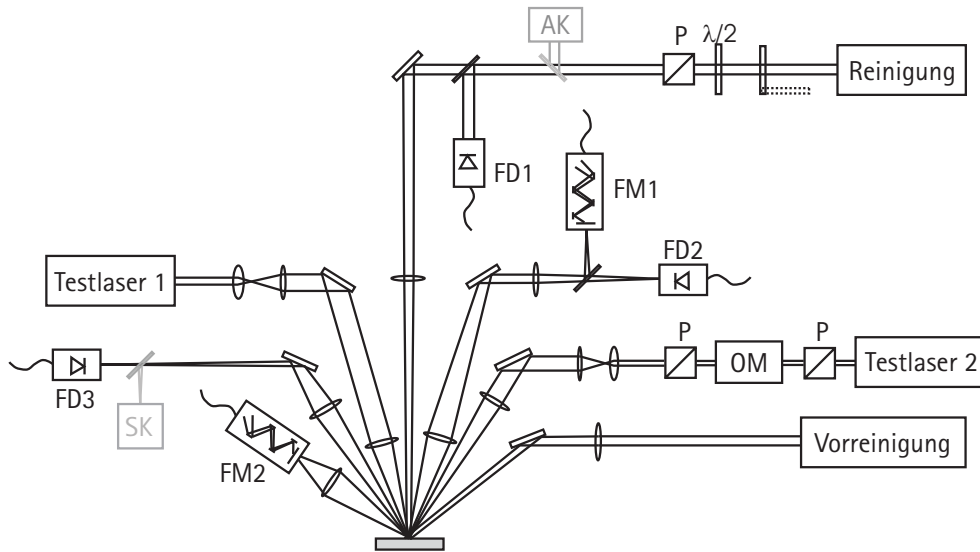


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus dieser Arbeit. Wenn auch verschiedene Versuchsaufbauten zum Einsatz kamen lassen sich alle auf dieses Schema zurückführen. Die in grau dargestellten Komponenten Autokorrelator (AK) und Streak-Kamera (SK) kamen ausschliesslich bei den Experimenten in Madrid zum Einsatz. Die weiteren Bezeichnungen stehen für folgende Komponenten: Fotodioden (FD), Fotomultiplier (FM), polarisierende Strahlteiler (P), $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte ($\lambda/2$), elektro-/akusto-optischer Modulator (OM)(Details siehe Text).

lassen sich jedoch auf ein einheitliches Schema zurückführen. Dieses ist in Abbildung 3.2 dargestellt und wird im Folgenden erläutert. Darauf folgt eine genauere Beschreibung der eingesetzten Komponenten.

Am unteren Rand von Abbildung 3.2 ist die zu untersuchende Probe dargestellt. Die Vakuumkammer und ein Videomikroskop zur Justage und zur Beobachtung der Vorgänge auf der Probe sind der Übersicht halber nicht dargestellt. Alle optischen Komponenten befinden sich außerhalb der Kammer. Dies bringt sowohl Vor-, als auch Nachteile mit sich:

Zum einen kann die gesamte Vakuumkammer mit Hilfe von Verschiebetischen gegenüber dem restlichen Aufbau verschoben werden. Dadurch ist es möglich, ohne eine Veränderung der optischen Justage unterschiedliche Stelle auf der Probe zu adressieren und zu untersuchen. Dennoch kann zwischen zwei Versuchsdurchführungen das Experiment nachjustiert oder modifiziert werden, ohne dass dabei die Vakuumkammer belüftet werden muss.

Auf der anderen Seite ist durch die Abmessungen der Kammer der minimale Arbeitsabstand begrenzt. Dies macht sich besonders bei der Justage der beiden Testlaser bemerkbar, bei welchen ein möglichst kleiner Strahldurchmesser auf der Probe erwünscht ist. Nach der Gauß'schen Strahlenoptik ist bei der Fokussierung durch eine Linse der minimale Strahldurchmesser jedoch proportional zu

deren Brennweite f , und damit auch proportional zum Abstand zwischen der Linse und der Probe [Bergmann und Schaefer, 2004]. Durch die Positionierung der Linse außerhalb der Vakuumkammer wird somit eine Einschränkung in Kauf genommen, die es anderweitig zu kompensieren gilt. Da der Strahldurchmesser im Fokus aber auch antiproportional zum Strahldurchmesser vor der Linse ist, kann dies durch eine Aufweitung der Laserstrahlen vor der Linse erzielt werden. Dies wird im Experiment mit jeweils zwei Linsen im Stile eines Galileifernrohrs erreicht.

Aus zeitlicher Sicht kommt in einer Messdurchführung zunächst der *Vorreinigungslaser* zum Einsatz. Hierbei handelte es sich um einen frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser oder einen Excimer-Laser mit Pulsdauern zwischen 9 ns FWHM, bzw. 45 ns. Wie in Abschnitt 3.1 beschrieben ist dient der *Vorreinigungslaser* zur großflächigen Reinigung des Substrats von Verunreinigungen und Molekülen, die während dem Abkühlvorgang auf der Probe kondensiert sind. Um eine großflächige Reinigung und ein homogenes Strahlprofil über den gesamten später untersuchten Bereich sicherzustellen, wird der Strahl des *Vorreinigungslaser* nur sehr schwach auf die Probe fokussiert. Die Laserfluenz liegt dabei knapp unterhalb der Anmelzschwelle F_{as} von Silizium (siehe Abschnitt 3.4). Da es sich bei der lasergestützten Reinigung um einen Schwellwertprozess handelt, kann bei möglichst hoher Leistungsdichte mit der Reinigung möglichst vieler Verunreinigungsarten gerechnet werden. Andererseits können, sofern Nahfeldeffekte an vereinzelt Schmutzpartikeln vernachlässigt werden, bei Energiedichten unterhalb der Anmelzschwelle selbst durch Rasterkraftmikroskopie keine topographischen Veränderungen am Substrat festgestellt werden [Bertsch, 2001, Graf, 2003].

Als *Testlaser 1* kommt in allen Experimenten eine Laserdiode mit der Wellenlänge $\lambda = 660$ nm und der Ausgangsleistung von 12 mW im kollimierten Strahl zum Einsatz. Diese Ausgangsleistung ist so gering, dass der Laser im Dauerstrichbetrieb auf die Probe gerichtet werden kann ohne dabei eine signifikante Erwärmung zu erzeugen. Aus diesem Grund eignet sich dieser Laser hervorragend zur Kontrolle und Messungen des CO₂-Filmwachstums durch die in Abschnitt 3.3 beschriebene Reflektometrie. Hierzu wird das vom aufwachsenden Schichtsystem reflektierte Licht auf Sekundenzeitskala im Fotomultiplier FM1 detektiert. Darüberhinaus kommt der *Testlaser 1* auch bei Messungen mit hoher Zeitauflösung zum Einsatz. Dazu wird ein Teil des reflektierten Strahles mit der Fotodiode FD2 detektiert.

Die Ausgangsleistungen des *Testlaser 2* liegt mit 50 mW bis 500 mW deutlich über derjenigen von *Testlaser 1*. In diesem Leistungsbereich kann eine Erwärmung des Substrats und Beeinflussung des Filmwachstums nicht mehr ausgeschlossen werden, weshalb dieser Laser bei der Verwendung großer Leistungen zeitlich auf den *Reinigungslaser* getriggert wird. Je nach Versuchsaufbau kommt hierzu eine Kombination aus zwei Polarisatoren und einem elektro-optischen Modulator oder einem akusto-optischen Modulator und einer Lochblende zum Einsatz.

Der von der Probe reflektierte Anteil des *Testlasers 2* wird von der Fotodiode FD3 mit hoher Zeitaufösung detektiert. Bei den Experimenten in Madrid kommt zusätzlich eine Streak-Kamera zum Einsatz. Der gestreute Anteil wird aus den in Abschnitt 3.3 erwähnten Gründen nahe des reflektierten Strahles durch eine Linse gebündelt und mit dem Fotomultiplier FM2 detektiert.

Die eigentliche Messung beginnt mit der Anregung eines Phasenübergangs innerhalb der CO₂-Schicht. Dies geschieht durch den sogenannten *Reinigungslaser*¹, wobei gepulste Laser mit Pulsdauern zwischen 150 fs und 45 ns zum Einsatz kommen. Die einfallende Pulsenergie wird durch die Kombination eines $\lambda/2$ -Verzögerungsplättchens und einem polarisierenden Strahlteiler variiert. Um die zeitliche Form und die Pulsenergie charakterisieren zu können wird ein Teil des Strahles auf die Fotodiode FD1 und ein Energiemessgerät (*Coherent Fieldmaster*, nicht in Abbildung 3.2 dargestellt) ausgekoppelt. Das an der Fotodiode gemessene Signal dient zusätzlich zur zeitlichen Synchronisation des Pulses des *Reinigungslaser* mit den gemessenen Signalen der Testlaser. Im Falle des Femtosekundensystems wird die Pulsdauer durch einen Autokorrelator (*Coherent Positive Light SSA*) bestimmt.

Durch eine Linse wird der Strahl des *Reinigungslasers* so auf die Probe fokussiert, dass das Strahlprofil komplett innerhalb des vom *Vorreinigungslaser* gereinigten Bereichs liegt, jedoch deutlich größer als die Strahldurchmesser der beiden Testlaserstrahlen ist.

Im Detail werden folgende Komponenten verwendet:

Vorreinigungslaser:

- Bei den Experimenten in Konstanz wird als Vorreinigungslaser ein Excimer Laser (*Lambda Physik COMPeX*) eingesetzt. Mit der verwendeten KrF-Gasfüllung emittiert er Strahlung mit einer Wellenlänge von 248 nm und einer Gesamtpulslänge von etwa 40 ns. Diese setzt sich aus einer steilen ansteigenden Flanke von 5 ns (10-90%) und einer langen abklingenden Flanke zusammen. Das räumliche Profil besteht aus einem gaußförmigen Strahlprofil in horizontaler, sowie einem Rechteckprofil in vertikaler Richtung.
- Bei den in Madrid durchgeführten Experimente kommt zur Vorreinigung ein frequenzverdoppelter Nd:YAG - Laser (*Spectra Physics, Navigator I*) mit 532 nm Wellenlänge und einem räumlich gaußförmigen Profil bei einer

¹Die Bezeichnung wurde von den Betrachtungen zum Matrix unterstützten Laser Cleaning übernommen, wo mit Hilfe der aufgebrachtten CO₂-Schicht Nanopartikel entfernt werden können [Graf, 2003, Graf et al., 2007]. Sie hat aber auch hier ihre Berechtigung, da durch die induzierte Ablation das Substrat ebenfalls von den zuvor aufgebrachtten Schichten ‚gereinigt‘ wird.

Pulslänge von 9 ns FWHM zum Einsatz.

Reinigungslaser:

- Der bereits bei den Vorreinigungslasern beschriebenen Excimer Laser (*Lambda Physik COMPex*) wird ebenfalls als Reinigungslaser eingesetzt. Zur Energievariation zwischen Vorreinigungs- und Reinigungspuls werden mehrere Quarzplättchen in den Strahlengang eingebracht.
- Als weiterer Nanosekundenlaser kommt ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser (*Continuum Powerlite*) mit einer Wellenlänge von 532 nm zum Einsatz. Durch Variation der Auskoppelzeit können hiermit Pulslängen zwischen 9 und 25 ns FWHM bei zeitlich und räumlich gaußförmigen Profil erreicht werden.
- In den Experimenten am Instituto de Óptica in Madrid wird ein Ti:Sa Femtosekunden-Lasersystem (*Spectra Physics*) verwendet. Es besteht aus einem modengekoppelten Femtosekundenoszillator (*Spectra Physics Tsunami*), der durch einen frequenzverdoppelten Nd:YAG Laser im Dauerstrichbetrieb (*Spectra Physics Millennia*) angeregt wird. Die erzeugten Femtosekundenpulse werden vom Verstärkersystem (*Spectra Physics Spitfire*) weiter verstärkt. Als Pumplaser dient dabei ein gütegeschalteter Nd:YAG Laser (*Coherent Evolution-x*).

Das gesamte Lasersystem emittiert Pulse bei einer mittleren Wellenlänge von 800 nm. Die Pulslänge kann von 150 fs bis hin zu 1 ps variiert werden. Für eine genauere Darstellung der Funktionsweise des Femtosekundensystems wird auf [Silfvast, 2004, Kneubuehl und Sigrist, 1988] oder den Hersteller [Spectra Physics] verwiesen.

Testlaser 1:

- Hier wird in allen Experimenten eine Laserdiode (*Sanyo DL 45147*) im Dauerstrichbetrieb mit einer Ausgangsleistung von etwa 12 mW im kollimierten Strahl eingesetzt. Die Wellenlänge der Diode beträgt 660 nm.

Testlaser 2:

- Bei den Experimenten in Konstanz wird ein Argon-Ionen-Laser (*Coherent Innova 400*) bei der Wellenlänge von 488 nm verwendet. Um Beschädigungen des verwendeten elektro-optischen Modulators vorzubeugen werden im Experiment nur Leistungen unter 500 mW verwendet.
- In Madrid wurde als zweiter Testlaser ein frequenzverdoppelter Nd:YAG Dauerstrichlaser (*Spectra Physics Excelsior Scientific*) verwendet. Die verwendete Ausgangsleistung wird auf 50 mW beschränkt.

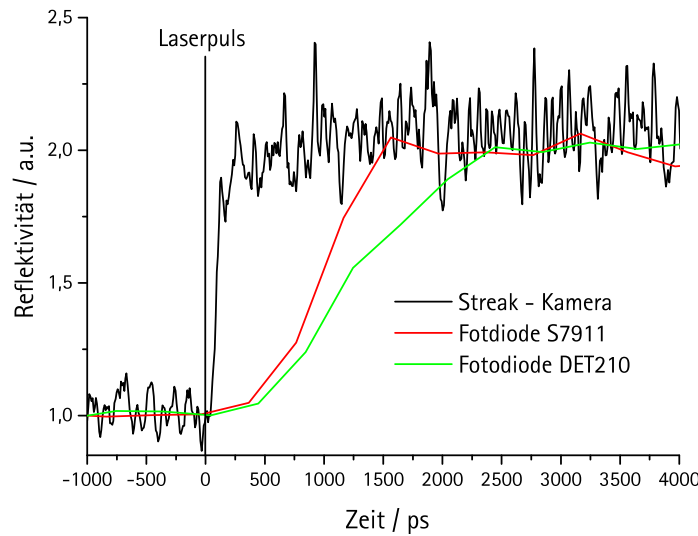


Abbildung 3.3: Vergleich der Signalanstiegszeiten der verwendeten Detektoren, optimiert auf eine möglichst exakte Reproduktion der Pulsform. Als Signal diente in allen Fällen die Reflektivitätsänderung eines anschmelzenden Siliziumsubstrats nach der Bestrahlung mit einem Laserpuls der Pulslänge 150 fs. Da Silizium beim Schmelzen vom halbleitenden in den metallischen Zustand übergeht steigt die Reflektivität nahezu instantan etwa auf den doppelten Wert an.

Detektoren:

- In dieser Arbeit kommen zwei Fotomultiplier zum Einsatz, *Nucletron NU495* und *Hamamatsu H6780-01*. Letzterer zeichnet sich durch die für einen Fotomultiplier hohe Zeitauflösung von etwa 1 ns aus und wird deshalb zur zeitaufgelösten Streulichtmessung verwendet.
- Folgende Fotodioden kommen zum Einsatz, *EG&G FND100Q*, *Hamamatsu S7911* und *Hamamatsu S4753*. Sie unterscheiden sich teilweise deutlich in der Größe der detektierenden Fläche und ihrer zeitlichen Auflösung. Für eine genauere Darstellung wird auf den Hersteller verwiesen [Hamamatsu]. Die elektronische Ansteuerung wurde selbst erstellt und je nach Bedarf auf eine steil ansteigende Flanke (bis zu 250 ps, oftmals gefolgt von Überschwingungen) oder eine exakte Reproduktion der tatsächlichen Pulsform (mit Verlust der Anstiegszeit) optimiert. Weiterhin kommt eine auf exakte Reproduktion der Pulsform optimierte, kommerzielle Fotodiode (Thorlabs DET210) zum Einsatz.
- In den Experimenten in Madrid steht eine Streak-Kamera (*Hamamatsu C5680*) zu Verfügung, womit eine deutlich erhöhte Zeitauflösung bis zu

20 ps erreicht werden kann. Hier werden an einer Fotokathode freie Elektronen erzeugt, welche auf eine Anode hinbeschleunigt werden. Durch zeitlich variierende elektrische Ablenkfelder wird die zeitliche Verteilung der Fotoelektronen in eine räumliche Verteilung überführt. Für eine detaillierte Beschreibung und Spezifikationen sei ebenfalls auf den Hersteller verwiesen [Hamamatsu].

In Abbildung 3.3 ist ein Vergleich der zeitlichen Auflösung der verwendeten Detektoren dargestellt. Als Signal diente die Reflektivitätsänderung beim Anschmelzen des Siliziumsubstrats nach der Bestrahlung mit einem 150 fs langen Laserpuls. Die tatsächliche Anstiegszeit beträgt etwa 100 ps [Sokolowski-Tinten et al., 1995]. Die Fotodioden sind dabei auf eine möglichst genaue Reproduktion der Pulsform optimiert. Die dadurch deutlich geringere zeitliche Auflösung muss bei der Analyse der Daten stets berücksichtigt werden.

3.3 Messprinzip

Ziel dieser Arbeit ist, laserinduzierte Phasenübergänge, insbesondere die Sublimation, und deren Dynamik zu untersuchen. Theoretisch werden diese Phasenübergänge durch eine Änderung des sogenannten Ordnungsparameters Φ beschrieben. Bei Übergängen zwischen zwei Aggregatzuständen eines Materials beschreibt der Ordnungsparameter die Dichtedifferenz der beteiligten Phasen. Im Falle der Sublimation bedeutet dies $\Phi = \rho(T, p, V) - \rho_{gas}$ mit der momentanen Dichte $\rho(T, p, V)$ des Systems und der Dichte der Gasphase ρ_{gas} . Es ist somit naheliegend die Dichte eines Systems, also den Abstand der Moleküle voneinander, direkt zu bestimmen. Eine Möglichkeit hierzu bietet die Röntgenbeugung [Plech et al., 2003, Kotaidis und Plech, 2005]. Eine Zeitauflösung von etwa 100 ps wird dabei durch die Verwendung von gepulster Synchrotronstrahlung in Verbindung mit dem sogenannten Pump-Probe-Verfahren erzielt. Das bedeutet, dass bei einer Vielzahl von Versuchsdurchführungen mit konstant gehaltenen Versuchsparametern lediglich die Verzögerungszeit zwischen anregendem Laserpuls und detektierendem Röntgenpuls variiert wird. Bei jeder Durchführung erhält man somit eine Momentaufnahme für die Dauer des Synchrotronpulses, so dass eine zeitliche Sequenz aus vielen Durchführungen zusammengeführt werden muss.

In dieser Arbeit erfolgt die Detektion auf optischen Wege. Dies senkt zunächst den Aufwand und die Kosten gegenüber der Verwendung von Synchrotronstrahlung beträchtlich. Durch die Detektion mit Dauerstrichlasern erzielt man zusätzlich den großen Vorteil, dass aus nur einer einzelnen Versuchsdurchführung die komplette Zeitentwicklung eines Systems bestimmt werden kann. Es muss somit nicht wie bei Pump-Probe-Messungen das System mehrmals in exakt demselben Zustand präpariert werden, was den Messaufwand deutlich verringert und

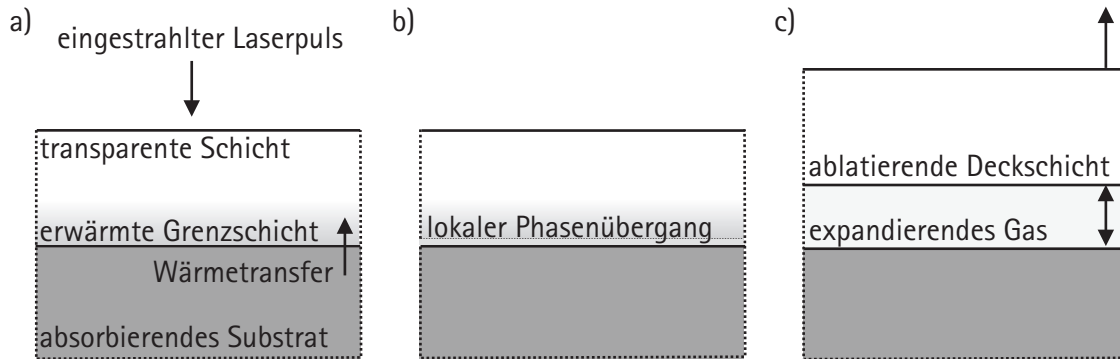


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung eines Versuchsablaufs. a) Der eingestrahelte Laserpuls durchdringt die transparente Deckschicht und wird ausschließlich im Substrat absorbiert, wo er zu einer Temperaturerhöhung führt. b) Durch den Wärmekontakt wird ein geringer Anteil der aufgebrachtten Schicht in der Nähe des Substrats erhitzt und dadurch ein Phasenübergang induziert. c) Durch den Phasenübergang entsteht eine Gaschicht unter hohem Druck, deren Expansion zur Ablation der darüberliegenden, intakten Deckschicht führt. Die Trajektorie dieser wegfliegenden Schicht wird zur indirekten Detektion des Phasenübergangs verwendet.

eine große Zeitersparnis einbringt². Bei geeigneter Wahl der optischen Messtechnik sind dabei ebenfalls Zeitaufösungen unter 100 ps möglich (siehe Abschnitt 3.2).

Die Experimente dieser Arbeit basieren auf zwei Messprinzipien, der zeitaufgelösten Reflektometrie und der optischen Streuung, wobei letzterer eine eher untergeordnete Bedeutung zukommt. Zusätzlich spielt die Versuchsgeometrie, die Ablation im Kontakt mit einem Substrat, eine bedeutende Rolle. Diese drei Aspekte werden im Folgenden vorgestellt:

Ablation im Kontakt mit einem Substrat (,substrate mediated ablation')

In Abbildung 3.4 ist ein Versuchsablauf schematisch dargestellt. Die Besonderheit liegt darin, dass die zu untersuchende Schicht transparent für die eingestrahelte Laserstrahlung ist und Energie ausschließlich über Wärmekontakt mit dem Substrat eingekoppelt wird. Als Folge ergibt sich ein Temperaturgradient innerhalb der CO₂-Schicht (Abbildung 3.4 a), der dazu führt, dass die untersuchten Phasenübergänge nur in einer dünnen Grenzschicht mit Dicke d_{PU} im direkten Kontakt mit dem Substrat stattfinden. Der überwiegende Anteil der Schicht verbleibt im festen Aggregatzustand (Abbildung 3.4 b). Diese Tatsache wurde bereits in früheren Arbeiten anhand der konstanten Ablationsschwelle von CO₂-Filmen variabler Schichtdicke demonstriert [Graf, 2003] (siehe Abbildung 3.5).

²Zusätzlich ist bei dem gewählten System von CO₂-Filmen auf Silizium eine vielfache Reproduktion einer bis auf wenige Nanometer konstanten Schichtdicke keine leicht zu bewältigende Aufgabe.

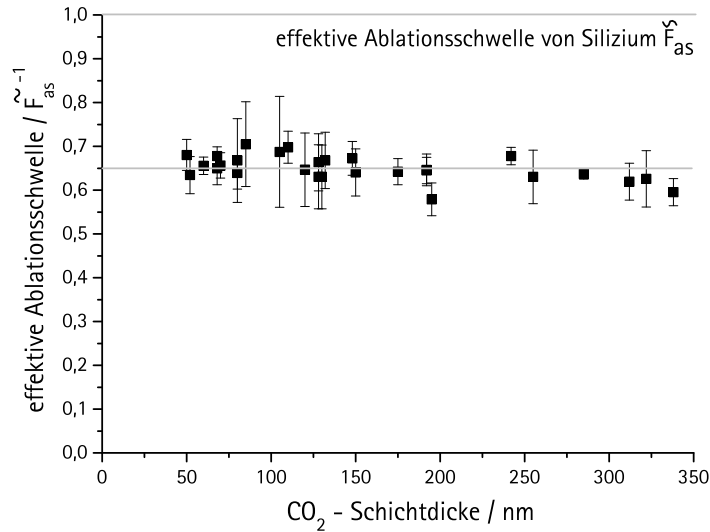


Abbildung 3.5: Effektive Ablationsschwelle F_{thr} eines CO₂-Films in Abhängigkeit seiner Schichtdicke nach [Graf, 2003]. Zur Definition der effektiven Fluenz siehe Abschnitt 3.4. Zusätzlich wurde die Fluenz auf die Anschmelzschwelle von Silizium F_{as} normiert. Als Laser diente ein frequenzverdoppelter Nd:YAG Laser ($\lambda = 532$ nm und $\tau = 9$ ns FWHM).

Würden größere Teile des aufgebrachtten Filmes einen Phasenübergang vollziehen, müsste die Schwelle aufgrund der latenten Wärme linear mit der Schichtdicke ansteigen.

Durch den Phasenübergang entsteht eine dünne Gasschicht unter hohem Druck, wodurch die darüberliegende Deckschicht ablatiert wird (Abbildung 3.4 c). Zusätzlich wird durch die geringe Wärmeleitfähigkeit der Gasschicht das System thermisch größtenteils vom Substrat entkoppelt, so dass eine adiabatische Expansion des Gases zu erwarten ist.

Die Bewegung der ablatierenden Deckschicht ist die eigentliche Messgröße dieser Arbeit. Aus der zurückgelegten Entfernung vom Substrat folgt direkt das Volumen der darunter eingeschlossenen Gasschicht. Aus der Beschleunigung der Schicht kann auf den zeitlichen Verlauf des Drucks innerhalb des Gaspolsters geschlossen werden. In Kombination mit Simulationen der Temperaturverteilung im Moment des Abhebens der Schicht kann der Weg des Systems im Phasendiagramm nachvollzogen werden.

Reflektometrie

Bei der zeitaufgelösten Reflektometrie wird die Entwicklung der Reflektivität eines Systems untersucht. Bei Schichtsystemen wird diese hauptsächlich durch

Mehrfachinterferenzen zwischen den Schichten geprägt. Der entscheidende Parameter dabei ist die optische Weglänge $x = n_i d_i \cos \vartheta_i$, bzw. die Phasenverschiebung $\phi_i = k_i d_i / \cos \vartheta_i$ innerhalb einer jeden Schicht. Dabei stellt n_i den reellen Brechungsindex, d_i die dazugehörigen Schichtdicke, ϑ_i den Winkel zwischen dem Strahlengang und dem optischen Lot und k_i den Wellenvektor in der Schicht dar. Ändert sich nun die optische Weglänge der Schicht i bewirkt dies eine Änderung der dazugehörigen Phasenmatrix \mathbf{P}_i und dadurch nach Gleichung A.10 auch der Reflektivität des Gesamtsystems. In der Regel ergibt sich so ein oszillatorisches Verhalten.

Die Auflösung der Reflektometrie wird durch die Amplitude der jeweiligen Oszillationen und damit der untersuchten Schichtgeometrie mitbestimmt. Im Rahmen dieser Arbeit werden dabei zwei unterschiedliche Schichtsysteme untersucht:

Bei der Kontrolle des Aufkondensierens der CO₂-Schichten besteht das betrachtete System aus Siliziumsubstrat, der aufwachsenden Schicht mit variabler Dicke d und der darüberliegenden Gasatmosphäre. Wie in Kapitel 4.1 gezeigt wird, lässt sich hierbei eine axiale Schichtdickenauflösung bis zu 2 nm erreichen.

Bei der zeitaufgelösten Beobachtung der laserinduzierten Phasenübergänge setzt sich das Schichtsystem aus Siliziumsubstrat, der durch den Phasenübergang erzeugten und expandierenden Gasschicht, der darüberliegenden Deckschicht und der angrenzenden Gasphase zusammen (siehe Abbildung 3.4). Hier werden durch die eingeschobene Gasschicht zwei neue Grenzflächen geschaffen, wodurch die Amplitude der Reflektivitätsmodulation deutlich erhöht wird. Als Folge erhöht sich bei bekannten optischen Konstanten die Ortsauflösung senkrecht zu den Schichten auf bis zu 1 nm.

Optische Streuung

Streuung entsteht an Inhomogenitäten in den optischen Konstanten eines Systems. Während die Reflektometrie nur sensitiv auf Änderungen senkrecht zu den Ebenen eines Schichtsystems ist, können durch Streulicht auch Aussagen über laterale Inhomogenitäten erhalten werden.

Ein theoretisches Modell zur Streuung an Partikeln mit Ausdehnungen im Bereich der optischen Wellenlänge wurde im Jahre 1908 von Gustav Mie entwickelt [Mie, 1908]. Formal gesehen besitzt sie nur für sphärische Partikel in homogener Umgebung Gültigkeit. Neuere Untersuchungen zeigen jedoch, dass die Mie-Theorie auch für asphärische Partikel eine sehr gute Abschätzung liefert [Pollack und Cuzzi, 1980, Kiehl, 1980].

In Abbildung 3.6 ist die Winkelverteilung der Mie-Streuung eines sphärischen Hohlraums innerhalb einer Umgebung aus festem CO₂ dargestellt. Mit dieser Geometrie können sowohl beim Wachstum der Schicht entstehende Poren, als auch nach der Bestrahlung mit einem Laserpuls nukleierte Gasblasen modelliert wer-

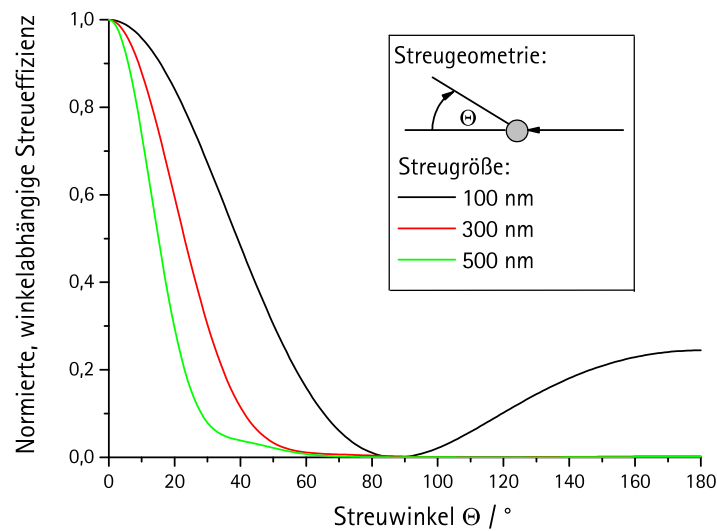


Abbildung 3.6: Berechnete Winkelverteilung der Mie-Streuung im Fernfeld an einem sphärischen Hohlraum innerhalb einer Umgebung aus festem CO_2 . Die betrachtete Wellenlänge beträgt 488 nm. Die Winkel von 0° und 180° entsprechen der Vorwärts- und Rückwärtsstreuung.

den. Die Berechnungen wurde mit Hilfe eines Computeralgorithmus auf Basis der Mie-Theorie nach [Barber und Hill, 1990] durchgeführt.

Wie die Winkelverteilung zeigt, findet der Hauptanteil der Streuung in Vorwärtsrichtung statt, was im Falle eines Streuers auf einer reflektierenden Unterlage der Richtung des reflektierten Strahles entspricht. Deshalb wird in den Experimenten das Streulicht in diesem Winkelbereich bestimmt. Abbildung 3.6 zeigt weiterhin, dass Inhomogenitäten unterschiedlicher Durchmesser zu unterschiedlichen Winkelverteilungen führen. Somit ließe sich durch eine Streulichtmessung unter verschiedenen Winkeln eine Aussage über die Größe und bei genauerer Analyse sogar der Struktur der streuenden Geometrien machen [Grams, 1980]. Zum einen ist aber innerhalb der verwendeten Vakuumkammer der zu erreichende Winkelbereich deutlich eingeschränkt, zum anderen beruht die Analyse der Daten auf einer Menge Annahmen. Deshalb wird in dieser Arbeit die Streulichtmessung nur dazu verwendet um ein grobes Maß für Inhomogenität des untersuchten Systems zu bekommen.

Abbildung 3.7 gibt einen Anhaltspunkt für die minimale Größe einer Inhomogenität, die im Experiment noch detektiert werden kann. Hier wurde die Streuamplitude eines Hohlraums mit Durchmesser d innerhalb einer Umgebung aus festem CO_2 bei der Wellenlänge 488 nm berechnet. Wie zu sehen ist, fällt die Streuintensität unterhalb einem Streudurchmesser von $1 \mu\text{m}$ stark ab. Natürlich

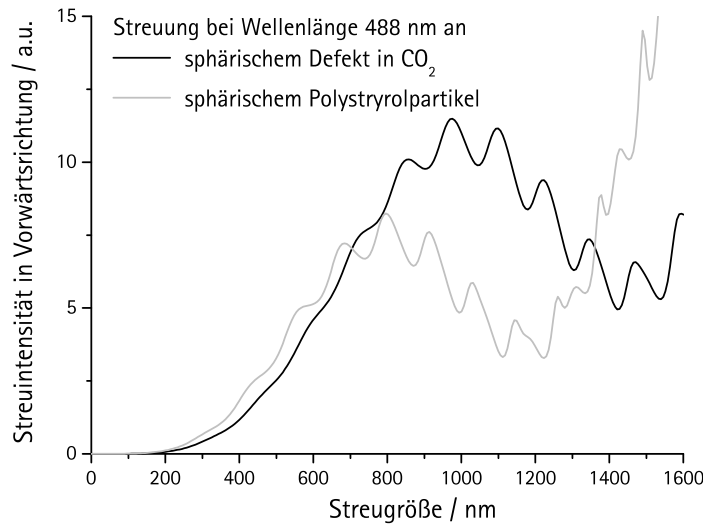


Abbildung 3.7: Dargestellt ist die nach der Mie-Theorie berechnete Streuintensität in Vorwärtsrichtung eines sphärischen Hohlraums innerhalb einer Umgebung aus festem CO₂, sowie eines Kolloidpartikels aus Polystyrol in Abhängigkeit ihres Durchmessers d . Ein experimenteller Vergleich mit Kolloidpartikeln variabler Größe legt nahe, dass in der CO₂-Schicht Inhomogenitäten mit Durchmessern bis mindestens 50 nm detektierbar sein sollten.

hängt die gesamte Streuintensität stark von der Anzahl der Inhomogenitäten innerhalb des detektierten Bereichs ab. Ein Vergleich zu Berechnungen mit Polystyrolpartikeln wohldefinierter Größe und deren Beobachtung im Experiment legt dennoch nahe, dass mit dem verwendeten Versuchsaufbau, selbst bei geringer Dichte, Hohlräume hinab bis zu einer Größe von etwa 50 nm detektierbar sein sollten.

3.4 Eichung der Laserfluenz

Da in dieser Arbeit ausschließlich Siliziumsubstrate verwendet wurden, eignet sich das lokale Anschmelzen des Substrats hervorragend zur Eichung der Laserfluenz, d.h. der Energiedichte direkt am Ort der Probe. Hierbei wird die Tatsache ausgenutzt, dass der Halbleiter Silizium bei der Verflüssigung in einen metallischen Zustand übergeht. Optisch äußert sich dies in einem Anstieg der Reflektivität etwa um den Faktor zwei [Boneberg, 1993].

In der Praxis wird das Substrats mit variablen Laserfluenzen bestrahlt und dabei die zeitabhängige Reflektivitätsänderung mit Hilfe eines Testlasers bestimmt. Wichtig ist hierbei die optimale Fokussierung und Justage des Testlasers

auf das Zentrum des zu kalibrierenden Lasers. Idealerweise wird derselbe Laser auch zur späteren Messung verwendet. Dadurch wird sichergestellt, dass die Eichung der Laserfluenz und die Messung exakt an derselben Stelle des anregenden Laserpulsprofils geschehen.

Als Maß der jeweils eingestrahlt Pulsenergie wird ein Teil des Laserpulses vor der Probe mit einem Strahlteiler ausgekoppelt und mit einem Energiemessgerät (*Coherent, Fielmaster*) gemessen. Um nun die gemessenen Pulsenergien den auf der Probe vorhandenen Fluenzen zuordnen zu können, wird die eingestrahlte Energie so lange erhöht, bis ein signifikanter Anstieg in der Reflektivität zu beobachten ist. Hier beginnen die obersten Monolagen des Substrats anzuschmelzen, weshalb diese Laserfluenz im Folgenden als Anmelzschwelle F_{as} bezeichnet wird.

Aufgrund unterschiedlicher optischer Absorption und Wärmediffusion im Substrat infolge ihrer verschiedenen Wellenlängen und Pulsdauern besitzen die in dieser Arbeit verwendeten Lasertypen deutlich unterschiedliche Absolutwerte der Anmelzschwelle. Diese können jedoch mit Hilfe des in Abschnitt 1.2.2 beschriebenen Computerprogramms zuverlässig berechnet werden, wobei sich je nach Lasertyp Werte zwischen 305 mJ/cm^2 und 540 mJ/cm^2 ergeben. Wie ein Vergleich mit alternativen Methoden zur Fluenzzeichnung zeigt ist die Eichung über die Anmelzschwelle sehr zuverlässig [Mosbacher et al., 2000].

Die Bestimmung der Anmelzschwelle F_{as} erweist sich aber auch im Hinblick auf die Datenanalyse als vorteilhaft. Da die Energieeinkopplung in die zu untersuchenden CO_2 -Filme nur auf den Wärmekontakt mit dem Substrat beschränkt ist, ist dessen Oberflächentemperatur ein äußerst wichtiger Parameter. Hierzu erhält man durch die Bestimmung der Anmelzschwelle einen direkten experimentellen Zugang. Unabhängigkeit von Pulsdauer und Wellenlänge beschreibt sie diejenige Laserfluenz, bei der an der Siliziumoberfläche eine identische Temperatur von $T = 1685 \text{ K}$ erreicht wurde. Durch eine Normierung aller gemessenen Laserfluenzen auf die jeweilige Anmelzschwelle F_{as} lassen sich somit die Einflüsse unterschiedlicher Laserparameter eliminieren und die Ergebnisse der verwendeten Lasertypen direkt miteinander vergleichen.

Effektive Fluenz

Wie in Abschnitt 3.3 beschrieben wird, sind die Reflektivität und die Transmissivität des Gesamtsystems aus Siliziumsubstrat und darüberliegender CO_2 -Schicht abhängig von der präparierten Schichtdicke d . Da für alle verwendeten Lasersysteme die Länge eines Wellenzuges mit mindestens $45 \mu\text{m}$ deutlich größer ist als die untersuchten Schichtdicken, müssen auch bei der Betrachtung von Laserpulsen Mehrfachinterferenzen berücksichtigt werden. Somit ist die von den Laserpulsen in das Substrat eingekoppelte Energie neben der Laserwellenlänge auch von der CO_2 -Schichtdicke d abhängig. Um diesen Einfluss zu kompensieren wird im Folgenden die eingestrahlte Fluenz F auf die

effektive Fluenz $\tilde{F} = F \cdot T(d) = F \cdot (1 - R(d))$ umgerechnet. Sie ist ein Maß für die tatsächlich bei einer Schichtdicke d in das Siliziumsubstrat eingekoppelte Energie.

Um sowohl die Einflüsse unterschiedlicher Lasertypen, als auch variabler Schichtdicke zu eliminieren, wird die effektive Fluenz zusätzlich auf die effektive Anmelzschwelle normiert.

4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit dargestellt und diskutiert. Da es sich bei den untersuchten CO₂-Filmen um ein zunächst nur ungenau bestimmtes System handelt, werden diese in Abschnitt 4.1 charakterisiert. Hier spielt besonders die Porosität der Filme eine große Rolle. Zusätzlich wird in Kapitel 4.3 der Wärmeübergangskoeffizient zwischen der CO₂-Schicht und dem Siliziumsubstrat bestimmt.

Die weiteren Kapitel beziehen sich auf die Bestrahlung von CO₂-Filme auf einem Siliziumsubstrat mit gepulster Laserstrahlung. Bei variierender Energiedichte der eingestrahlten Laserpulse können dabei drei Energiebereiche mit unterschiedlichem Verhalten festgestellt werden. Diese Regime und dafür typische Messkurven werden im Abschnitt 4.2 vorgestellt. Einen besonderen Stellenwert besitzt dabei das Ablationsregime, auf welches sich alle darauf folgenden Abschnitte beziehen. Die Experimente mit anregenden Laserpulsen im Nanosekundenbereich werden in Kapitel 4.4 diskutiert. Dabei werden zum einen die Abhängigkeiten der Laserablation von Parametern wie der CO₂-Schichtdicke, der eingestrahlten Energiedichte, der Laserpulslänge und der Ausgangstemperatur der Filme untersucht und modelliert. Zum anderen wird die Sublimation des CO₂-Films, die Ursache für die Ablation der darüberliegenden Deckschicht, erörtert. Hier steht die Frage nach einer Überhitzung im Mittelpunkt.

Nach den Untersuchungen zu Laserpulsen im Nanosekundenbereich folgen in Abschnitt 4.5 Experimente mit einem Femtosekundelasersystem.

Den Abschluss dieses Kapitels bildet in Abschnitt 4.6 die weitere zeitliche Entwicklung der ablatierten Filme auf langer Zeitskala.

4.1 Charakterisierung der verwendeten CO₂ - Filme

Eine Voraussetzung für die Untersuchung und Analyse der Prozesse innerhalb der aufgetragenen CO₂-Schichten ist eine möglichst genaue Kenntnis ihrer physikalischen Eigenschaften. Zwar können beinahe alle erforderlichen Materialkonstanten von festem CO₂ in der Literatur gefunden werden (siehe Anhang B), aufgrund unterschiedlicher Wachstumsbedingungen und damit veränderter Filmstruktur können die tatsächlichen Eigenschaften jedoch deutlich davon abweichen

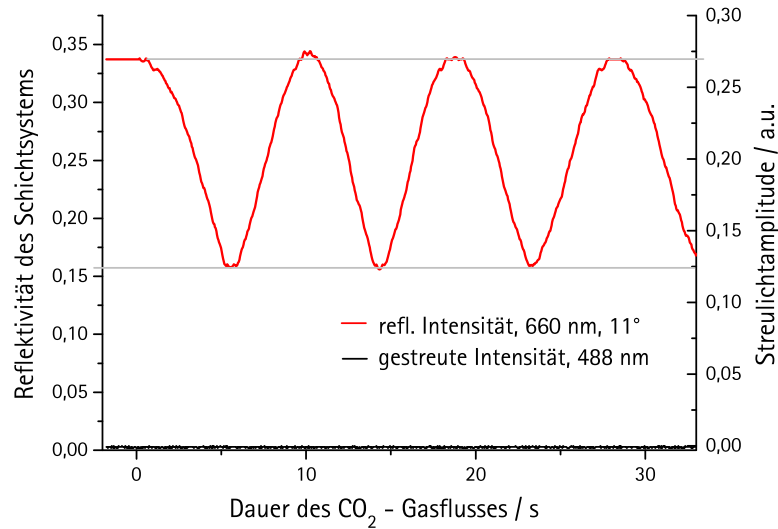


Abbildung 4.1: Reflektierte Intensität des Testlasers 1 ($\lambda = 660 \text{ nm}$, Einfallswinkel $\alpha = 11^\circ$) und gestreute Intensität des Testlasers 2 ($\lambda = 488 \text{ nm}$, Einfallswinkel $\alpha = 26^\circ$) während des Aufkondensierens eines CO_2 -Films auf einem Siliziumsubstrat.

[Müller, 1987]. Zusätzlich spielt die jeweilige Schichtdicke der Filme eine wichtige Rolle. Es ist somit unerlässlich die Filme während des Herstellungsprozesses innerhalb der Vakuumkammer zu charakterisieren und die Filmstärke zu bestimmen. Eine gute Möglichkeit hierzu bietet die in Abschnitt 3.3 beschriebene Reflektometrie. Eine typische Messkurve während der Schichtherstellung ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Dabei ist in Abhängigkeit der Dauer des eingebrachten CO_2 -Gasflusses ein oszillatorisches Verhalten zu sehen, welches durch Interferenz der am Substrat und der Oberfläche der kondensierten Schicht reflektierten Teilstrahlen erzeugt wird. Bei zunehmender Schichtdicke entstehen abwechselnd destruktive und konstruktive Interferenz. Die Reflektivität hängt somit von der momentanen Schichtdicke d ab und die gleichmäßige Oszillation zeugt von einem zeitlich konstanten Schichtwachstum. Welche weiteren Schlüsse auf die Eigenschaften des untersuchten Filmes gezogen werden können wird im Folgenden zusammengefasst.

Imaginärer Brechungsindex und Streuung

Zunächst ist in Abbildung 4.1 neben der Reflektivitätsänderung beim Schichtwachstum auch die gemessene Streuintensität eines Argon-Ionenlasers ($\lambda = 488 \text{ nm}$, Einfallswinkel $\alpha = 26^\circ$) bei einer Leistung von etwa 50 mW dargestellt. Wie zu sehen ist kann dabei keinerlei Streulicht detektiert werden. Inhomogenitäten können dadurch nicht komplett ausgeschlossen werden. Die Ausführungen in Kapitel 3.3 lassen aber darauf schließen, dass keine Inhomoge-

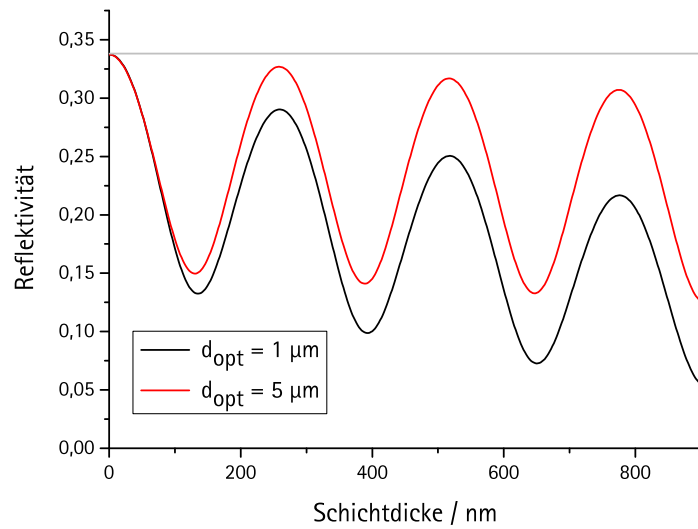


Abbildung 4.2: Dargestellt ist die berechnete Reflektivität einer CO₂-Schicht auf Silizium in Abhängigkeit ihrer Schichtdicke unter der Annahme einer schwachen optischen Absorption in der CO₂-Schicht.

nitäten mit Durchmessern größer als etwa 50 nm vorhanden sind. Im Hinblick auf die weitere Analyse ist dabei entscheidend, dass vorhandene Inhomogenitäten damit deutlich kleiner sind als alle beteiligten optischen Wellenlängen, wodurch eine Behandlung der optischen Eigenschaften durch die Theorie effektiver Medien gerechtfertigt wird.

Wie in Abschnitt 1.1.1 beschrieben wurde, bestimmt der Imaginärteil κ des Brechungsindex die Absorption innerhalb eines Materials. Nach den Literaturwerten [Warren, 1986] besitzt festes CO₂ für alle in dieser Arbeit verwendeten Wellenlängen eine optische Eindringtiefe d_{opt} im Bereich von Millimetern. Da eine verschwindende Absorption innerhalb der CO₂-Schicht für die Interpretation der Daten aber eine entscheidende Rolle spielt, soll im Folgenden verifiziert werden, dass dies auch für die präparierten Filme mit evtl. abweichender mikroskopischer Struktur erfüllt ist.

Der in dieser Arbeit untersuchte Schichtdickenbereich erstreckt sich von etwa 50 nm bis 600 nm, so dass bei einer optischen Eindringtiefe von wenigen μm und darunter die direkte Absorption innerhalb der Schicht nicht mehr vernachlässigt werden könnte. Deshalb sind in Abbildung 4.2 exemplarisch unter der Annahme einer optischen Eindringtiefe von 1 μm und 5 μm die nach der Transfermatrix-Methode berechnete Reflektivitätsverläufe in Abhängigkeit der CO₂-Schichtdicke dargestellt. Als Folge der Absorption fällt die Reflektivität mit zunehmender Schichtdicke deutlich ab. Bei einer optischen Eindringtiefe von 5 μm , welche schon

deutlich über dem betrachteten Schichtdickenbereich liegt, fällt die Reflektivität um etwa 15 % ab. In Abbildung 4.1 ist dagegen keinerlei Abnahme der mittleren Intensität zu sehen. Dadurch liegt die tatsächliche optische Eindringtiefe innerhalb der CO₂-Schicht mit Sicherheit deutlich oberhalb von 5 µm und damit auch deutlich über den untersuchten Schichtdicken. Somit kann in dem untersuchten Wellenlängenbereich eine direkte Absorption der Laserstrahlung innerhalb der CO₂-Schicht tatsächlich vernachlässigt werden.

Realer Brechungsindex und Porosität

Wie in Abschnitt 1.3.2 beschrieben wurde, besitzen durch abschreckende Kondensation hergestellte Filme in der Regel eine poröse Struktur, deren genaue Beschaffenheit durch die Wachstumsbedingungen bestimmt wird [Müller, 1987]. Man spricht in diesem Zusammenhang auch vom Füllfaktor f , dem Quotienten aus dem Volumenanteil der festen Phase und dem Gesamtvolumen. Durch Lichtstreuung wurde bereits gezeigt, dass in den hier untersuchten Filmen die Größe der Poren unterhalb von 50 nm liegt. Durch die Porenanzahl können der Füllfaktor und damit auch die makroskopischen Eigenschaften der Filme aber deutlich variieren.

Einen experimentellen Zugang zum Füllfaktor erhält man durch den Realteil des Brechungsindex m . Wie man sich leicht klar macht, stimmt dieser für den Füllfaktor 1 mit den Werten des festen CO₂ überein, während er beim Füllfaktor 0 auf die Werte des Vakuums übergeht. Den genauen Verlauf des Brechungsindex in Abhängigkeit des Füllfaktors kann durch die Theorie der effektiven Medien bestimmt werden.

Die Auswirkung des Füllfaktors auf die zu erwartenden Reflektivitätskurven im Falle der verwendeten Laserdiode ($\lambda = 660$ nm und Einfallswinkel $\alpha = 11^\circ$) ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Den Rechnungen liegt dabei die Maxwell-Garnett Theorie [Maxwell-Garnett, 1904] zugrunde. Wie zu sehen ist, verändert der reelle Brechungsindex neben der Periodizität der Oszillation vor allem auch deren Amplitude. Während das Oszillationsmaximum durch die Reflektivität des Substrats gegeben ist, wird die Reflektivität im Minimum durch die Reflektivität der Schichtoberfläche und damit den Brechungsindex der Schicht mitbestimmt. Der Reflektivitätswert im Oszillationsminimum ist somit eine geeignete Größe zur Bestimmung der Porosität der Filme.

In Abbildung 4.4 ist die berechnete Reflektivität im Minimum für zwei verschiedene Testlaser (Laserdiode: $\lambda = 660$ nm, Einfallswinkel $\alpha = 11^\circ$; Ar-Ionenlaser: $\lambda = 488$ nm, Einfallswinkel $\alpha = 26^\circ$) in Abhängigkeit des Füllfaktors aufgetragen. Die Berechnungen basieren auf der Maxwell-Garnett- und der Bruggeman-Theorie in Kombination mit der Transfermatrix-Methode. Die experimentell gemessenen Werte sind durch die horizontalen grauen Linien dargestellt. Beide Testlaser, sowie beide Theorien effektiver Medien ergeben hier gut

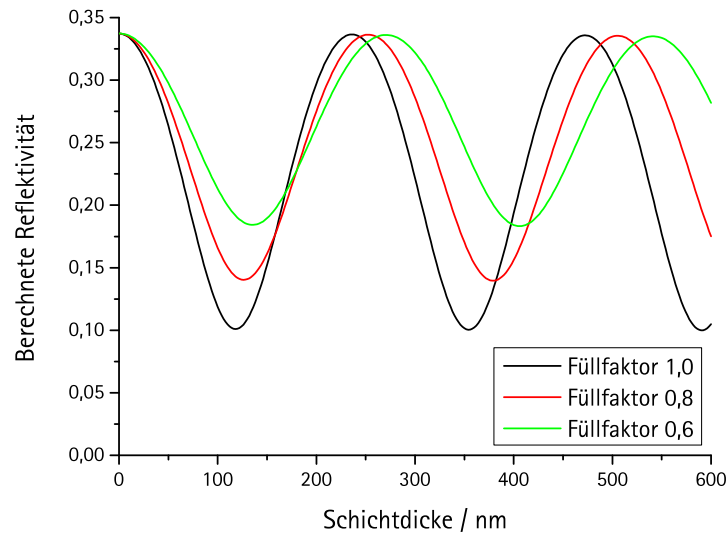


Abbildung 4.3: Berechnete Reflektivitätsänderungen beim Wachstum einer CO₂-Schicht mit variablem Füllfaktor zwischen 0,6 und 1,0. Die Umrechnung zwischen Füllfaktor und reellem Brechungsindex basiert hier auf der Maxwell-Garnett Theorie.

übereinstimmende Werte. Es ergibt sich somit für den Füllfaktor ein Wert von $0,72 \pm 0,01$.

Wie erwartet wurden bei Variation der Präparationsparameter auch Abweichungen von diesem Wert beobachtet. Um die folgenden Betrachtungen jedoch nicht zu komplex werden zu lassen wurden alle beschriebenen Experimente bei identischen Parametern und dem identischen Füllfaktor durchgeführt.

Messung der Schichtdicke

Die Oszillationsperiode der Reflektivität beim Schichtwachstum ist hauptsächlich von der Wellenlänge λ des Testlasers und dem dazugehörigen reellem Brechungsindex n in der Schicht gegeben. Eine einfache Überlegung ergibt für die Reflexionsmaxima die Bedingung $d = n \cos \alpha \lambda / 2$ mit dem Einfallswinkel α des Detektionslasers und der Schichtdicke d . Nach der Bestimmung der optischen Konstanten kann somit den Extrempunkten und davon ausgehend auch jedem weiteren Punkt der Reflektivitätsoszillation eine exakte CO₂-Schichtdicke zugeordnet werden.

Offensichtlich ist dabei die Schichtdickenaufösung von der jeweiligen Steigung der Reflektivitätskurve $R(d)$ abhängig. So ist in der Nähe der Extrempunkte die Reflektivitätsänderung pro Nanometer deutlich geringer als in einer Flanke. Die Auflösung variiert deshalb zwischen 2 nm und 5 nm.

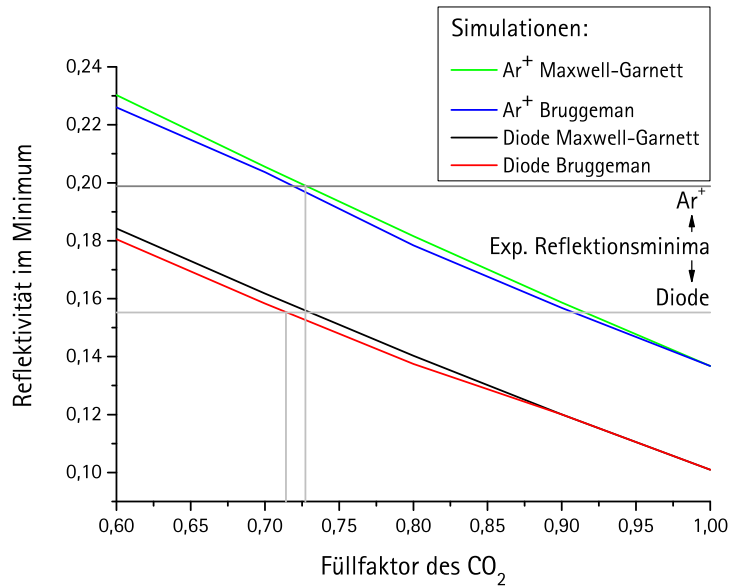


Abbildung 4.4: Dargestellt sind die nach der Maxwell-Garnett- und Bruggeman-Theorie berechneten Reflektivitätswerte im Oszillationsminimum in Abhängigkeit des Füllfaktors f der CO₂-Schicht. Die betrachteten Lasersysteme sind ein Argon-Ionenlaser (Ar⁺) mit Wellenlänge $\lambda = 488$ nm und Einfallswinkel $\alpha = 26^\circ$, sowie eine Laserdiode (Diode) mit Wellenlänge $\lambda = 660$ nm bei $\alpha = 11^\circ$. Die experimentellen Werte sind durch die grauen, horizontalen Linien dargestellt.

Mikroskopische Struktur der Filme

Mit den optischen Messmethoden dieser Arbeit wäre es auch möglich, Auskunft über die mikroskopische Struktur der präparierten Filme zu erhalten. Eine Möglichkeit hierzu liefert die Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS), die vor allem in den Materialwissenschaften oftmals verwendet wird [Redhead, 1962, Henzler und Goepel, 1991].

Die Grundidee besteht darin, die Desorptionsrate J_{des} in Abhängigkeit der Substrattemperatur T_s zu bestimmen. Durch deren Arrheniusverhalten kann in logarithmischer Auftragung direkt die Potentialtiefe V_0 abgelesen werden. Sie spiegelt die lokale Umgebung der Moleküle wie die Anzahl nächster Nachbarn und deren Abstand wieder, wodurch auf die mikroskopische Struktur zurückgeschlossen werden kann [Weida et al., 1996].

Die TDS stellt jedoch enorme Anforderungen an die Versuchsanlage. So ist trotz eingebrachtem Kondensat ein Kammerdruck unterhalb von 10^{-9} mbar nötig. Dies ist nur durch einen mehrstufigen Pumpprozess und ein speziell optimiertes Design der Vakuumkammer zu erreichen. Da dies jedoch den Rahmen dieser Arbeit übersteigt, werden im Folgenden Ergebnisse von TDS - Messungen aus

der Literatur vorgestellt.

Messungen von Falk zeigen, dass unterhalb einer Substrattemperatur von 30 K bei einer Wachstumsrate von 36 ML/s abschreckend kondensierte CO_2 -Filme eine amorphe Struktur besitzen. Oberhalb von 50 K gehen diese irreversibel in die polykristalline Form über [Falk, 1987]. Dieses Ergebnis wurde von Weida et al. für Wachstumsraten bis zu $10^4 ML/s$ und hinauf bis zu einer Substrattemperatur von 120 K bestätigt [Weida et al., 1996].

Die Filme dieser Arbeit werden zwar bei identischen Wachstumsraten, jedoch bei höheren Temperaturen zwischen 130 K und 185 K präpariert. Die Tatsache, dass bei der Substrattemperatur 50 K ein irreversibler Übergang von der amorphen hin zur polykristallinen Struktur stattfindet zeigt jedoch, dass die polykristalline Struktur energetisch begünstigt ist. Eine Rückkehr zurück zur amorphen Struktur bei weiter steigender Temperatur erscheint somit als äußerst unwahrscheinlich.

Innerhalb des kompletten Temperatur- und Druckbereichs dieser Arbeit befinden sich die kristallinen Bereiche in der $CO_2 - I$ Phase [Yoo et al., 1999]. Es handelt sich dabei um eine kubisch flächenzentrierte Einheitszelle mit Gitterkonstante $a \approx 5,4 \text{ \AA}$, wobei die Molekülorientierung von Schicht zu Schicht alterniert (Pyritstruktur)[Olinger, 1982].

4.2 Energieregime bei der Ablation

Im Folgenden wird die Bestrahlung von CO_2 -Schichten auf einem Siliziumsubstrat mit gepulster Laserstrahlung betrachtet. Variiert man dabei die einfallende Energiedichte, sind drei Energiebereiche mit deutlich unterschiedlichem Verhalten zu beobachten. Diese Regime sowie dafür typische Reflektometrie- und Streulichtsignale werden im folgenden Abschnitt vorgestellt. Der Einfallswinkel des Testlasers betrug in allen Fällen 14° gegenüber dem Lot. Die Schwellwerte der einzelnen Energieregime beziehen sich auf Pulsdauern im Nanosekundenbereich. Bei der Verwendung von Femtosekundenpulsen tritt qualitativ das gleiche Verhalten auf.

Geringe Energiedichten

Bei effektiven Energiedichten \tilde{F} unterhalb der halben effektiven Anmelzschwelle des Siliziumsubstrats $\tilde{F} < 0,5 \cdot \tilde{F}_{as}$ sind weder in der Reflektivität noch im Streulicht Veränderungen feststellbar (vgl. Abbildung 4.5). Die Reflektivität bleibt unverändert auf dem von der CO_2 -Schichtdicke d abhängigen Ausgangswert. Der kurzzeitige Anstieg im Streulichtsignal ist lediglich ein Übersprechen des anregenden Laserpulses.

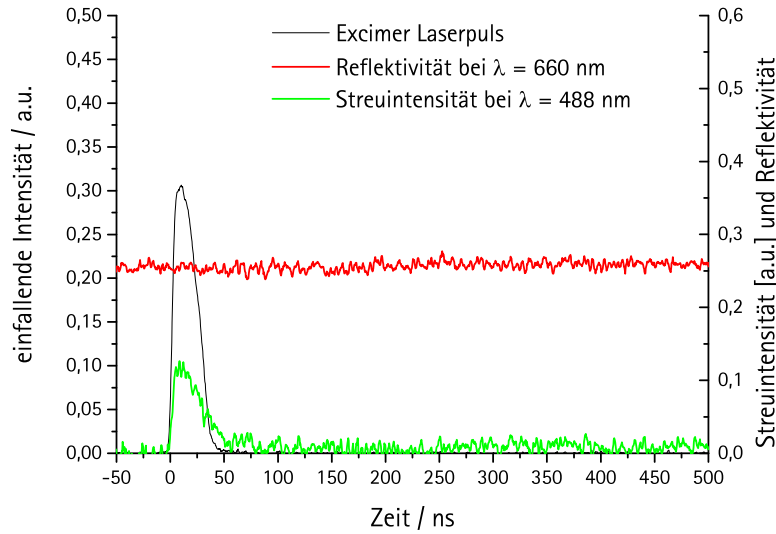


Abbildung 4.5: Reflektivitäts- und Streulichtverlauf bei der Bestrahlung einer CO_2 -Schicht auf Silizium mit Energiedichten unterhalb der halben effektiven Anschmelzschwelle des Siliziumsubstrats $\tilde{F} < 0,5 \cdot \tilde{F}_{as}$. In diesem Energiebereich treten keine messbaren Veränderungen auf. Der kurze Anstieg im Streulicht ist lediglich ein Übersprechen des Reinigungslaser (Excimer-Laser, Wellenlänge $\lambda = 248 \text{ nm}$, Pulslänge $\tau \approx 40 \text{ ns}$).

Entnetzungsregime

In Abbildung 4.6 sind typische Signalverläufe für effektive Energiedichten \tilde{F} im Bereich $0,5 \cdot \tilde{F}_{as} < \tilde{F} < 0,65 \cdot \tilde{F}_{as}$ dargestellt. Berechnungen der Temperaturverteilung im System ergeben dabei Temperaturanstiege an der Siliziumoberfläche bis auf 800 K. Dies führt zu einer Verschiebung der Bandlücke und dadurch zu einem Anstieg des Realteil des optischen Brechungsindex. Die Reflektivität des Siliziumsubstrats steigt dadurch um bis zu 7% an. Dieser leichte Anstieg ist im Experiment sichtbar und geht aufgrund thermischer Relaxation innerhalb einiger 10 ns zurück.

Im Streulicht ist erneut ein Übersprechen des Reinigungslasers zu sehen. Je nach Versuchsdurchführung setzt aber ab etwa 100 ns bis 200 ns nach dem Laserpuls ein zusätzlicher Streulichtanstieg ein. Dieses Streulichtsignal bleibt selbst auf einer Zeitskala von Minuten bestehen und innerhalb der ansonsten nicht streuenden, transparenten CO_2 -Schicht ist mit bloßem Auge ein stark streuender Bereich zu erkennen. Es handelt sich dabei um eine Umstrukturierung des CO_2 -Films.

Bereits in früheren Untersuchungen wurde gezeigt, dass abschreckend kondensierte CO_2 -Filme auf Silizium sich zu Clustern umstrukturieren [Graf, 2003]. Dabei

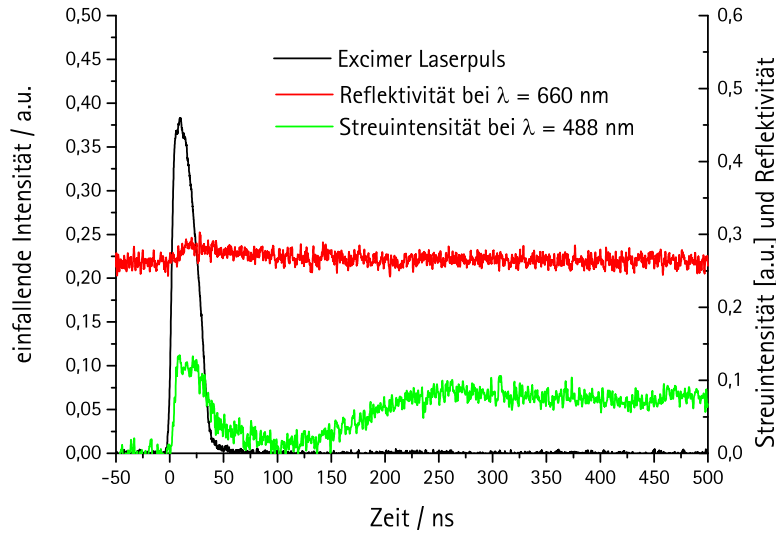


Abbildung 4.6: Reflektivitäts- und Streulichtverlauf bei der Bestrahlung einer CO_2 -Schicht auf Silizium mit Energiedichten $0,65 \cdot \widetilde{F}_{as} < \widetilde{F} < 0,65 \cdot \widetilde{F}_{as}$. Als Reinigungslaser diente ein Excimer-Laser (Wellenlänge $\lambda = 248 \text{ nm}$, Pulslänge $\tau \approx 40 \text{ ns}$). Charakteristisch ist der Anstieg im Streulichtsignal nach etwa 100 ns, was durch die Umstrukturierung des Filmes zu Clustern erklärt werden kann.

spielen zwei Prozesse eine Rolle, die Reifung der bereits vorhandenen Poren innerhalb der Schicht (Ostwald-Reifung) und die Entnetzung. Bei beiden Prozessen ist die Oberflächenenergie die thermodynamisch treibende Kraft. Im Falle der Ostwald-Reifung wird durch den Zusammenschluss mehrerer kleiner Poren die Oberflächenenergie zwischen den festen und den gasförmigen Filmanteilen verringert. Bei der Entnetzung verringert sich die Grenzflächenenergie zwischen Film und Substrat.

Die Dynamik des Entnetzungsvorgangs wird durch die Diffusionsrate der Moleküle bestimmt [Fleischmann et al., 2000], bei der Ostwald-Reifung spielt zusätzlich die Desorptionsrate der Moleküle eine Rolle [Davidovitch et al., 2003]. Da Diffusion und Desorption durch ein Arrheniusverhalten beschrieben werden, besitzt auch die Dynamik des gesamten Umstrukturierungsprozess der CO_2 -Filme eine starke Temperaturabhängigkeit. So findet dieser Prozess in der Nähe der Sublimationstemperatur im thermischen Gleichgewicht auf einer Zeitskala von Sekunden bis Minuten statt, was in sehr guter Übereinstimmung mit Experimenten zum Verhalten abschreckend kondensierter Wasserstofffilme auf Graphit, Silber und Aluminium steht [Albrecht et al., 1996, Conradt, 1997, Fleischmann et al., 2000]. Bei der Bestrahlung mit Laserpulsen in dem hier betrachteten Energiebereich ergeben numerische Simulationen Temperaturerhöhungen in der CO_2 -Schicht von

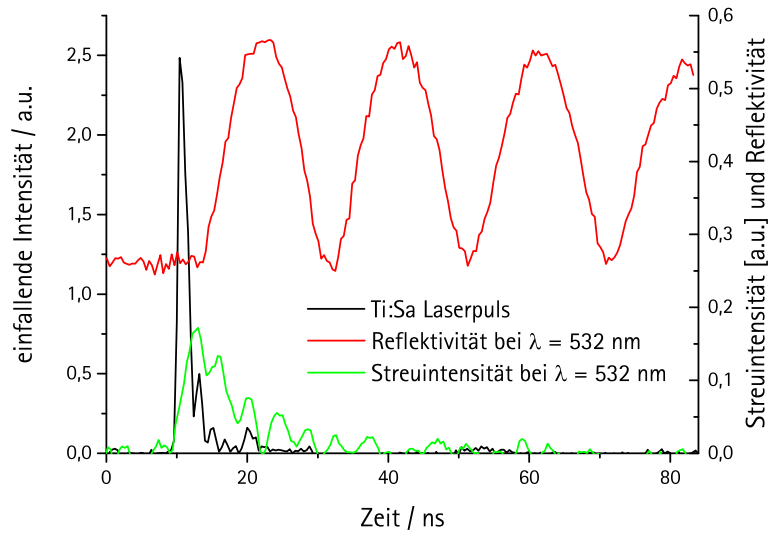


Abbildung 4.7: Typischer Verlauf der Reflektivität und des Streulichtes bei der Bestrahlung eines CO_2 -Films auf Silizium mit effektiven Energiedichten $\tilde{F} > 0,65 \cdot \tilde{F}_{as}$. Die Oszillationen der Reflektivität deuten auf die Ablation der CO_2 -Schicht als homogenen Film hin. Als Reinigungslaser diente hier ein Ti:Sa-Laser mit der Wellenlänge von 800 nm und der Pulslänge 130 fs (durch die begrenzte Auflösung des Detektors erscheint der Puls deutlich länger).

bis zu 90 K^1 , wodurch die Verringerung der Zeitskala bis auf etwa 100 ns erklärt werden kann.

Da die Details dieses Umstrukturierungsprozesses für diese Arbeit nur von untergeordnetem Interesse sind, bleibt die Betrachtung auf eine qualitative Beschreibung beschränkt. Für quantitative Modelle sei beispielsweise auf [Davidovitch et al., 2003] und [Fleischmann et al., 2000] verwiesen.

Ablationsregime

Für effektive Energiedichten \tilde{F} oberhalb von $0,65 \cdot \tilde{F}_{as}$ setzte eine deutliche Veränderung der Messsignale ein. Ein typischer Signalverlauf ist in Abbildung 4.7 dargestellt ². Im Streulichtsignal ist erneut das Übersprechen des Reinigungslaserpulses zu sehen, worauf die Streuamplitude jedoch auf Null zurückgeht. Folglich kann auf der hier betrachteten Zeitskala ein Umstrukturierungsprozess wie im

¹Der den Simulationen zugrunde liegende Wärmeübergangskoeffizient zwischen dem Siliziumsubstrat und der CO_2 -Schicht wird in Abschnitt 4.3 experimentell bestimmt.

²Im Gegensatz zu den vorangegangenen Energiebereichen handelt es sich dabei ausschließlich um die Frühphase des Prozesses. Die weitere zeitliche Entwicklung variiert je nach Versuchsparameter deutlich und wird getrennt in Abschnitt 4.6 behandelt

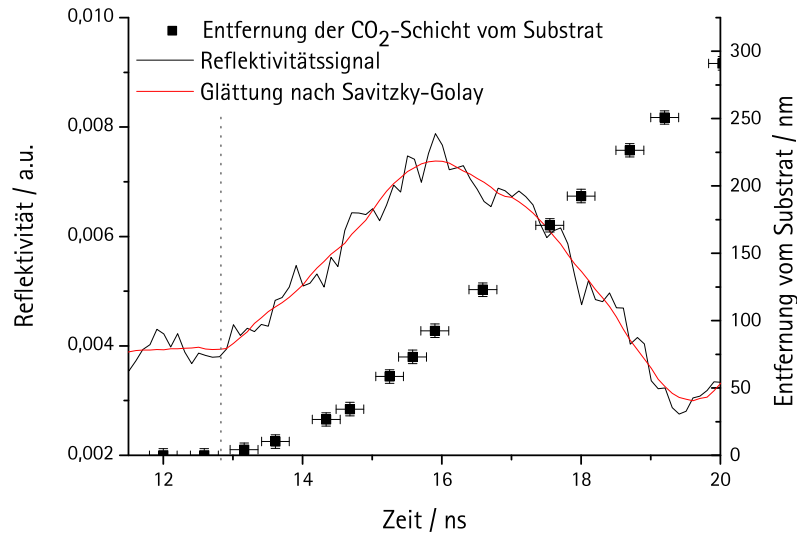


Abbildung 4.8: Frühphase einer typische Reflektivitätsänderung (schwarz) und deren Glättung nach Savitzky-Golay [Press et al., 1993] (rot) nach der Bestrahlung eines CO_2 -Films auf Silizium. Durch einen Vergleich mit Berechnungen durch die Transfermatrix-Methode lässt sich daraus die Trajektorie des ablatierten Films bestimmen. Die vertikale Linie, ab welcher eine Veränderung der Reflektivität eintritt, wird im Folgenden als Ablationszeitpunkt bezeichnet. In diesem speziellen Fall diente als Reinigungslaser ein Excimer-Laser (Wellenlänge $\lambda = 248$ nm, Pulslänge $\tau \approx 40$ ns), die CO_2 -Schichtdicke betrug 205 nm.

vorangegangenen Energieregime oder ein Zerfallen des Filmes in Bruckstücke ausgeschlossen werden.

Auffällig sind aber die Oszillationen im Reflektivitätssignal. Wie in Abschnitt 3.3 und Abbildung 3.4 c) beschrieben wurde, handelt es sich dabei um die Ablation des CO_2 -Films als homogene Schicht. Durch Interferenz der am Substrat und dem Film reflektierten und mehrfachreflektierten Teilstrahlen wird die Reflektivität des Gesamtsystems von der Entfernung zwischen Substrat und Film abhängig. Durch einen exakten Vergleich des Reflektivitätssignals mit Berechnungen nach der Transfermatrix-Methode kann daraus die Trajektorie der ablatierenden Filme bestimmt werden. Ein Beispiel nach der Bestrahlung mit einem Excimer-Laserpuls ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Zu sehen ist eine kurze Beschleunigungsphase von etwa 2 ns, worauf die Geschwindigkeit einen konstanten Wert annimmt. Diese lässt sich auch direkt aus der im weiteren Verlauf konstanten Oszillationsperiode der Reflektivität bestimmen (vgl. Abbildung 4.7). Diese konstante Geschwindigkeit wird im Folgenden als Ablationsgeschwindigkeit bezeichnet. Die vertikale, gestrichelte Linie verdeutlicht den Zeitpunkt, an dem eine Veränderung

der Reflektivität eintritt. Dieser Zeitpunkt wird im Folgenden als Ablationszeitpunkt bezeichnet. Dabei ist anzumerken, dass in den meisten Experimenten zwei Reflektometer unterschiedlicher Wellenlänge und Einfallswinkel verwendet wurden. Beide Reflektometer liefern sehr gut übereinstimmenden Werte und die angegebenen Größen ergeben sich als Mittelwerte beider Reflektometer.

Als Ursache für die Ablation des Filmes kommt zunächst ein Mechanismus in Frage, der ursprünglich auch bei der laserinduzierten Partikelentfernung, dem sogenannten Dry Laser Cleaning (DLC), diskutiert wurde [Tam et al., 1992b]. Dabei wird angenommen, dass die thermoelastische Beschleunigung des Substrats durch die Absorption der Laserstrahlung und die darauf folgende Bremsbeschleunigung ausreichend sind um die Adsorptionskräfte des Filmes zu überwinden. Messungen durch piezoelektrische Folien [Every und Sachse, 1991] und optischer Interferometrie [Dobler et al., 1999, Geldhauser, 2006] ergeben für den in dieser Arbeit untersuchten Energiebereich übereinstimmend Oberflächenbeschleunigungen des Siliziumsubstrats der Größenordnung 10^7 m/s^2 . Eine genaue Analyse der Trajektorien wie in Abbildung 4.8 liefert jedoch mit 10^9 m/s^2 um zwei Größenordnungen höhere Beschleunigungen für die ablatierenden CO_2 -Filme. Die thermoelastische Expansion des Substrats scheidet somit als Ablationsmechanismus aus.

Vielmehr ist ein induzierter Phasenübergang in der CO_2 -Schicht und die dadurch entstehende Gasschicht unter hohem Druck die treibende Kraft der Ablation.

Alle Folgenden Untersuchungen beziehen sich ausschließlich auf dieses Ablationsregime.

4.3 Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizienten zwischen Silizium und festem CO_2

Wie bereits in Abschnitt 3.3 erläutert wurde, werden die untersuchten CO_2 -Filme ausschließlich über den Wärmekontakt mit dem angrenzenden Siliziumsubstrat geheizt. Die dabei übertragene Wärmemenge wird durch den Wärmeübergangskoeffizient ξ zwischen Silizium und der CO_2 -Schicht bestimmt, welcher im Folgenden bestimmt werden soll.

Für eine Vielzahl an Materialkombinationen ist der Wärmeübergangskoeffizient in der Literatur angegeben. Typische Werte liegen im Bereich von 10^6 bis $10^8 \text{ W/m}^2\text{K}$ [Swartz und Pohl, 1989]. Für die Kombination aus Silizium und festem CO_2 konnten in der Literatur dagegen keine Referenzdaten gefunden werden. Diese Werte wären ohnehin von der Porosität der Filme und damit deren Präparation abhängig. Aufgrund der Bedeutung des Wärmeübergangskoeffizienten für die darauffolgende Auswertung der Daten ist es daher unumgänglich, dessen Wert im Experiment selbst zu bestimmen.

Eine Möglichkeit dazu besteht darin, Experimente bei unterschiedlichen Start-

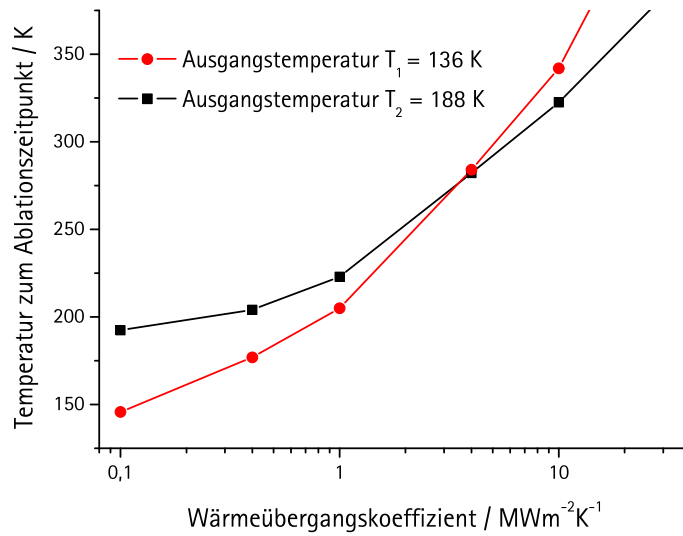


Abbildung 4.9: Berechnete Temperatur zum Ablationszeitpunktes der CO_2 -Schicht direkt an der Grenzfläche zu Silizium für zwei unterschiedliche Versuchsdurchführungen. Die beiden Versuche unterscheiden sich lediglich durch die unterschiedlichen Ausgangstemperaturen $T_1 < T_2$. Bei der Berechnung wurde der Wärmeübergangskoeffizienten ξ variiert. Der Schnittpunkt beider Kurven bestimmt den Wärmeübergangskoeffizienten von Silizium zu festem CO_2 (Details siehe Text).

temperaturen des Systems durchzuführen [Dobler, 2001]. Alle weiteren Versuchsparameter werden dabei konstant gehalten. Dadurch kann für alle Versuchsdurchführungen eine identische Starttemperatur des Phasenübergangs T_{PU} angenommen werden. Im Detail bedeutet dies, dass zum Ablationszeitpunkt die Temperatur in der CO_2 -Schicht im Kontakt mit dem Siliziumsubstrat identisch sein muss. Durch ein Vergleich mit numerischen Simulationen auf Basis der experimentellen Werte kann daraus der Wärmeübergangskoeffizient ξ bestimmt werden.

Im Folgenden wird dies exemplarisch für zwei Versuchsdurchführungen unterschiedlicher Starttemperaturen $T_1 < T_2$ gezeigt. Für die experimentell bestimmten Werte der eingestrahelten Energiedichte und CO_2 -Schichtdicke wird die Temperaturverteilung innerhalb des Systems durch eine numerische Lösung der Wärmeleitungsgleichung bestimmt, wofür unterschiedliche Werte des Wärmeübergangskoeffizienten ξ angenommen werden. In Abbildung 4.9 sind die so erhaltenen Temperaturen der CO_2 -Schicht an der Grenzfläche zum Siliziumsubstrat zum Zeitpunkt des gemessenen Ablationszeitpunkt in Abhängigkeit des Wärmeübergangskoeffizienten aufgetragen. Ist der angenommene Wert für ξ zu gering, wird in den Berechnungen zu wenig Wärmefluss vom Substrat in die CO_2 -Schicht berücksichtigt. Als Folge liegt zum Ablationszeitpunkt die errechnete Tem-

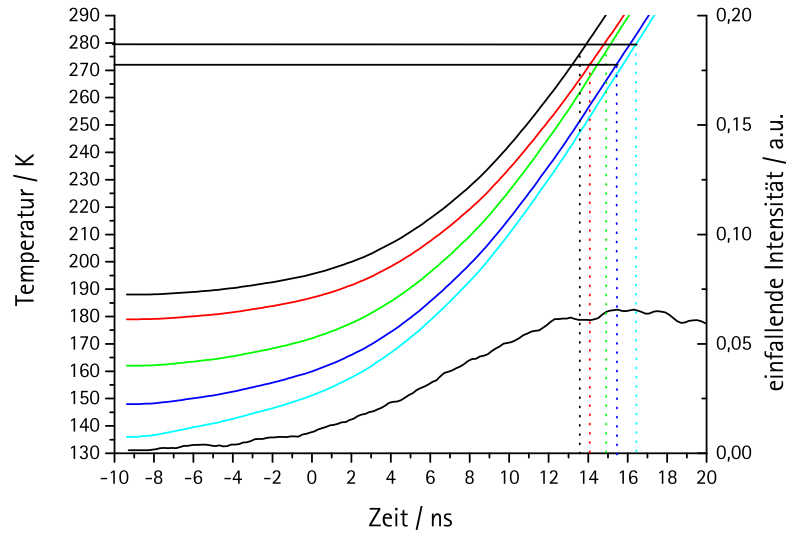


Abbildung 4.10: Berechnete zeitliche Temperaturverläufe in der CO_2 -Schicht an der Grenze zum Siliziumsubstrat für verschiedene Ausgangstemperaturen. Die vertikalen Linien verdeutlichen die experimentell gemessenen Ablationszeitpunkte. Dort ergibt sich eine nahezu konstante Starttemperatur von $T_{PU} = 276 \pm 4 \text{ K}$. Die untere schwarze Linie verdeutlicht den anregenden Laserpuls (Nd:YAG). Die eingestrahelte Energiedichte und die Schichtdicken waren dabei konstant.

peratur in der CO_2 -Schicht geringerer Starttemperatur T_1 unter derjenigen bei höherer Ausgangstemperatur T_2 . Die eingekoppelte Wärmemenge ist nicht ausreichend um die anfängliche Temperaturdifferenz zu kompensieren. Dagegen wird für zu große Werte von ξ die Temperaturdifferenz deutlich überkompensiert. Nur bei einem exakten Wert des Wärmeübergangskoeffizienten wird in den Rechnungen die Bedingung reproduziert, dass zum Ablationszeitpunkt die Temperatur unabhängig von der Ausgangstemperatur sein soll. Dieser Wert von ξ entspricht dem tatsächlichen Wert. Aus einem Vergleich mehrerer Messungen und den dazugehörigen Berechnungen ergibt sich so ein Wärmeübergangskoeffizient ξ von $(4 \pm 1) \cdot 10^6 \text{ W/m}^2\text{K}$. Dieser Wert liegt am unteren Ende der in anderen Systemen gemessenen Wertebereichs, was durch die Porosität der CO_2 -Schicht und einer dadurch verminderten Kontaktfläche mit dem Siliziumsubstrat erklärt werden kann. Zur Bestätigung der Zuverlässigkeit des Wärmeübergangskoeffizienten und der numerischen Lösungen der Wärmeleitungsgleichung ist in Abbildung 4.10 der berechnete zeitliche Temperaturverlauf der CO_2 -Schicht im Kontakt mit dem Siliziumsubstrat für fünf verschiedene Versuchsdurchführungen unterschiedlicher Ausgangstemperaturen dargestellt. Die experimentell gemessenen Ablationszeitpunkte sind durch die vertikalen Linien verdeutlicht. Für die Temperatur zum

Ablationszeitpunkt ergibt sich eine nur geringe Abweichung von $T_{PU} = 276 \pm 4$ K, die nur knapp oberhalb der Messgenauigkeit der Ausgangstemperaturen liegt.

4.4 Ablation nach Nanosekundenpulsen

Der Großteil aller der in der Literatur berichteten Arbeiten zur Laserablation im Kontakt mit einem Substrat bezog sich auf die Bestimmung von Ablationsschwellen, sowie die Optimierung der Emissionsprodukte im Hinblick auf verschiedene Anwendungen. Die räumlichen und zeitlichen Messgenauigkeiten lagen dabei häufig im Bereich vom Mikrometern und mehreren Nanosekunden, weshalb bei der Frühphase des Ablationsvorgangs und den zugrundeliegenden Prozessen noch viele offene Fragen bestehen. Zusätzlich litten viele dieser Untersuchungen unter einer schlechten Reproduzierbarkeit, was wohl auf die mangelhafte Kontrolle der untersuchten Schichtdicken zurückzuführen ist [Georgiou und Koubenakis, 2003]. Mit den experimentellen Methoden dieser Arbeit besteht dagegen die Möglichkeit, Schichtdicken reproduzierbar auf wenige Nanometer genau herzustellen und zu vermessen. Zusätzlich kann der Startzeitpunkt der Ablation, sowie die Geschwindigkeit der davonfliegenden Filme mit sehr hoher Auflösung detektiert und dadurch bereits geringe Unterschiede im Ablationsverhalten festgestellt werden. Im Folgenden wird der Einfluss der Schichtdicke und Temperatur der zu ablatierenden Filme, der einfallenden Energiedichte, sowie der verwendeten Laserpulslänge auf die Laserablation untersucht. Um unterschiedliche Effekte separieren zu können wird dabei nur ein Parameter variiert, während alle anderen konstant gehalten werden. Darauf wird ein einfaches, mechanisches Modell vorgestellt, mit dem die beobachteten Abhängigkeiten beschrieben werden können. Am Ende dieses Abschnitts werden Rückschlüsse auf den der Ablation zugrundeliegenden Phasenübergang präsentiert.

4.4.1 Schichtdickenabhängigkeit

Bei der Variation der CO₂-Schichtdicke gilt es die unterschiedliche Einkopplung der Laserstrahlung aufgrund von Interferenzeffekten in der CO₂-Schicht zu beachten, d.h. die effektive Fluenz $\tilde{F} = (1 - R(d)) \cdot F$ soll konstant gehalten werden (siehe Abschnitt 3.4). Im Experiment wird dies dadurch erreicht, dass nur Schichtdicken mit rechnerisch identischer Reflektivität $R(d)$ des Reinigungslaser untersucht wurden, wodurch sich die diskrete Verteilung der Messwerte ergibt. Dabei sind alle untersuchten Schichtdicken mit $d > 50$ nm größer als die thermische Diffusionslänge d_{therm} in CO₂ und auch größer als der Schichtanteil d_{PU} , welcher einen Übergang in die gasförmige Phase durchführt³. Das Bild aus Abbildung 3.4 c)

³Für diesen Schichtanteil wird in Abschnitt 4.4.5 eine obere Grenze von 3 nm abgeschätzt.

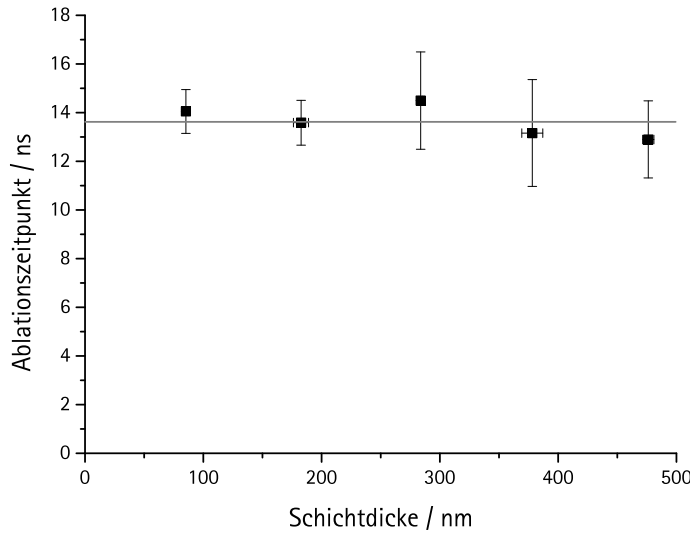


Abbildung 4.11: Ablationszeitpunkt in Abhängigkeit der vorhandenen CO_2 -Schichtdicke. Die eingestrahelte effektive Energiedichte und die Starttemperatur waren bei allen Versuchen identisch $0,9 \pm 0,03 \cdot \widehat{F}_{as}$ und $T = 177 \pm 4 \text{ K}$. Die Datenpunkte wurden aus je drei bis sechs Einzelmessungen gemittelt.

einer festen CO_2 -Deckschicht, welche von einem darunterliegenden Gaspolster beschleunigt wird, hat somit Bestand.

Weiterhin sind alle Schichtdicken deutlich größer als die Reichweite der van der Waals-Wechselwirkung. Durch eine Vergrößerung der Schichtdicke wird somit kein zusätzlicher Druck auf die Grenzfläche zwischen Silizium und CO_2 ausgeübt. In Verbindung mit der konstanten eingekoppelten Energiedichte findet bei allen Schichtdicken der induzierte Phasenübergang unter gleichen Bedingungen statt und sollte somit auch einen identischen Verlauf nehmen. Dies bestätigt Abbildung 4.11, wo der Ablationszeitpunkt in Abhängigkeit der Schichtdicke aufgetragen ist. Wie erwartet ist im Rahmen der Messgenauigkeit dabei keine Veränderung festzustellen. Das beschleunigende Gaspolster kann somit als unabhängig von der Schichtdicke angenommen werden.

Durch eine Vergrößerung der CO_2 -Schichtdicke vergrößert sich aber die der Expansion des Gaspolsters entgegenwirkende Masse. Durch eine genaue Analyse der erreichten Endgeschwindigkeiten der ablatierenden Filme in Abhängigkeit ihrer Schichtdicke können daher Rückschlüsse auf den Energie- und Impulsübertrag des entstehenden Gaspolsters auf die Schicht gezogen werden. In Abbildung 4.12 sind diese gemessenen Geschwindigkeiten in Abhängigkeit der jeweiligen CO_2 -Schichtdicke aufgetragen. Unter der Annahme eines konstanten Impulsübertrags der Gasschicht an die ablatierende Deckschicht ist mit einem Verlauf der Form

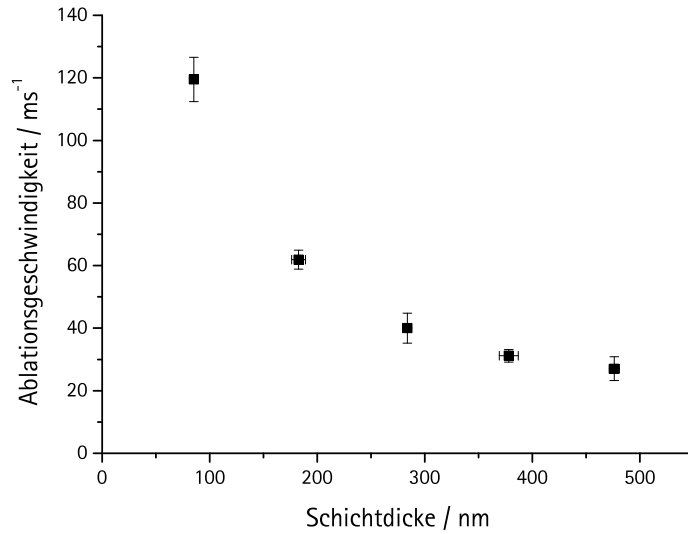


Abbildung 4.12: Geschwindigkeit ablatierter CO₂-Filme in Abhängigkeit ihrer Schichtdicke. Die eingestrahlte effektive Energiedichte und Starttemperatur waren bei allen Versuchen identisch $0,9 \pm 0,03 \cdot \widetilde{F}_{as}$ und $T = 177 \pm 4$ K. Die Datenpunkte wurden aus drei bis sechs Einzelmessungen gemittelt.

$v \propto d^{-1}$ zu rechnen. Dies erscheint in sofern plausibel, da aus mikroskopischer Sicht die Beschleunigung des CO₂-Films aus einer Vielzahl an Stößen der Gasmoleküle mit der Unterseite des Films entsteht. Bei einem identischem Gaspolster sollte in erster Näherung auch die Gesamtanzahl der Stöße und damit auch der gesamte Impulsübertrag bei allen Versuchsdurchführungen identisch sein.

Ist dagegen der Energieübertrag der Gasmoleküle auf die darüberliegende Schicht konstant, wäre eine Abhängigkeit $v \propto d^{-0,5}$ zu erwarten. Angesichts der vielen Energieverluste, wie beispielsweise Schwingungsanregungen der festen CO₂-Schicht oder der Erzeugung von Schockwellen, erscheint dies eher unwahrscheinlich.

Zur genaueren Analyse des tatsächlich vorhandenen Exponenten $v \propto d^m$ sind die Messdaten in Abbildung 4.13 in doppelt logarithmischer Darstellung aufgetragen. Die rote und die grüne Linien entsprechen den oben beschriebenen Annahmen eines konstanten Impuls- oder Energieübertrags. Mit Hilfe der Proportionalitätskonstante c wurden beide Kurven auf den Messwert bei großen Schichtdicken geeicht. In beiden Fällen besteht keine exakte Übereinstimmung mit den Datenpunkten. Die Interpolation der Datenpunkte zeigt aber eine sehr gute Übereinstimmung mit einem Exponentialverhalten mit dem Exponenten $m = 0,9$. Wie erwartet besteht damit eine deutlich größere Übereinstimmung mit der Annahme eines konstanten Impulsübertrages.

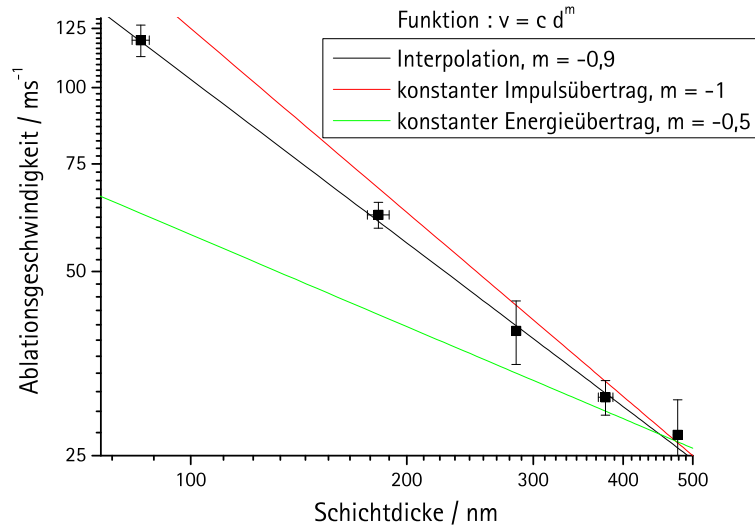


Abbildung 4.13: Doppelt logarithmische Auftragung der Geschwindigkeit ablatierender CO_2 -Filme in Abhängigkeit ihrer Schichtdicke. Die eingezeichneten Geraden entsprechen einer Interpolation der Datenpunkte ($m = -0,9$), der Annahme eines konstanten Impulsübertrags ($m = -1$), bzw. eines konstanten Energieübertrags ($m = -0,5$) auf den Film.

Die geringe Abweichung könnte eine Folge der Porosität der verwendeten Filme sein. Bei einem festen CO_2 -Anteil von nur 72% ist gut denkbar, dass ein Teil des Gaspolsters durch die Poren des Filmes ausströmt, was zu einem niedrigeren Impulsübertrag und somit geringeren Ablationsgeschwindigkeiten führt. Eine einfache Abschätzung über Darcys Gesetz (Gleichung 1.38) ergibt für den Druck $p(t)$ der Gasschicht einen exponentiellen Abfall der Form

$$p(t) = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{\kappa t}{\eta d}\right) = p_0 \cdot \exp(-\alpha t) \quad (4.1)$$

mit der Permeabilitätskonstante der CO_2 -Schicht κ , deren Schichtdicke d und der Viskosität von gasförmigen CO_2 η . Aufgrund eines fehlenden Literaturwertes der Permeabilität von festem CO_2 wurde für κ der obere Grenzwert von porösem, angebrochenem Gestein verwendet, wodurch sich Zeitkonstanten der Größenordnung 5-10 ns ergeben. Dieses Ergebnis bestätigt sehr gut die Beobachtung, dass die Beschleunigungsphase der Filme bereits nach wenigen Nanosekunden abgeschlossen ist (vgl. Abbildung 4.8).

Entscheidend für die Abweichung der Steigung m aus Abbildung 4.13 ist jedoch der antiproportionale Zusammenhang zwischen der Zeitkonstante α in Gleichung 4.1 und der Schichtdicke d . Bei dünnen Filmen strömt danach das Gas schneller aus, was zu einem höheren Verlust führt. Bei dicken Filmen macht sich dagegen das

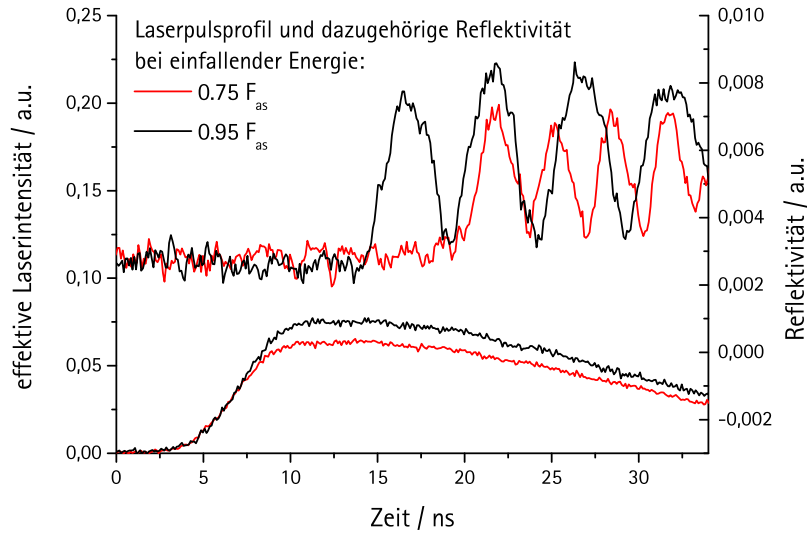


Abbildung 4.14: Vergleich zweier Reflektometriekurven bei der Ablation eines 85 nm dicken CO_2 -Films mit den unterschiedlichen Pulsenergien $0,75 \cdot \widetilde{F}_{as}$ und $0,95 \cdot \widetilde{F}_{as}$. Im unteren Bereich sind die anregenden Laserpulse (Excimer, Wellenlänge $\lambda = 248$ nm, Pulslänge $\tau \approx 40$ ns) dargestellt.

Ausströmen des Gases durch die größere Zeitkonstante weniger bemerkbar. Folglich führt das Ausströmen des Gaspolsters durch die Poren, wie beobachtet, zu einer betragsmäßig geringeren Steigung m .

4.4.2 Energieabhängigkeit

Ein Vergleich zweier typischer Signale bei der Ablation von CO_2 -Filmen identischer Schichtdicke, jedoch unterschiedlicher effektiver Energiedichte \widetilde{F}_{as} ist in Abbildung 4.14 dargestellt. Als Reinigungslaser diente der Excimer-Laser. Auffallend ist zunächst, dass der Ablationszeitpunkt für geringere Energiedichten deutlich nach hinten verschoben ist. Dies ist insofern nicht erstaunlich, da bei geringerer eingestrahelter Intensität die Energieeinkopplung in die CO_2 -Schicht verlangsamt wird, wodurch sich sämtliche Prozesse verzögern.

Bei genauerer Analyse von Abbildung 4.14 zeigt sich aber auch eine unterschiedliche Oszillationsperiode der Reflektivität. Bei geringerer eingestrahelter Energiedichte tritt eine höhere Periodizität auf, was einer höheren Ablationsgeschwindigkeit entspricht. Eine abnehmende Geschwindigkeit mit zunehmender eingestrahelter Energiedichte ist zunächst unerwartet und steht zusätzlich im Gegensatz zu Ergebnissen bei der Ablation von Flüssigkeitsfilmen [Lang, 2007]. Im Folgenden wird dieses Phänomen deshalb genauer erläutert.

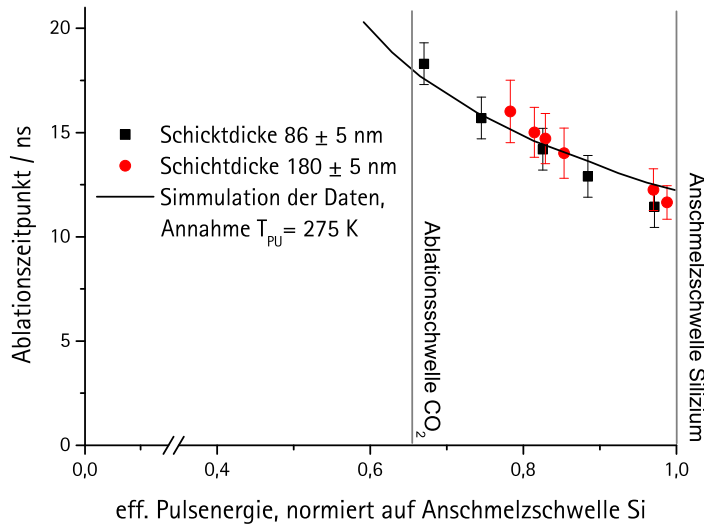


Abbildung 4.15: Aufgetragen ist der Ablationszeitpunkt von CO_2 -Filmen unterschiedlicher Schichtdicken in Abhängigkeit der effektiven Energiedichte des Reinigungslasers (Excimer). Interferenzeffekte des Reinigungslasers innerhalb der CO_2 -Schicht wurden kompensiert (effektive Energiedichte), zusätzlich wurde auf die Anmelzschwelle des Siliziumsubstrats normiert. Die schwarze Linie entspricht der Annahme, dass der Phasenübergang einsetzt, sobald in der CO_2 -Schicht eine Temperatur von $T = 275 \text{ K}$ erreicht ist.

In Abbildung 4.15 und 4.16 sind der Ablationszeitpunkt und die Ablationsgeschwindigkeit von CO_2 -Filmen zweier unterschiedlicher Schichtdickenbereiche systematisch dargestellt. Der untersuchte Energiebereich ist nach unten durch die effektive Ablationsschwelle der CO_2 -Filme, nach oben durch die effektive Anmelzschwelle des Siliziumsubstrats begrenzt.

Abbildung 4.15 bestätigt zunächst die Aussage aus Abschnitt 4.4.1, dass für eine identische effektive Energiedichte des Reinigungslasers der Startzeitpunkt der Ablation unabhängig von der Schichtdicke ist. Für die Schichtdicken $d = 86 \pm 5 \text{ nm}$ und $d = 180 \pm 5 \text{ nm}$ zeigt sich eine identische, monotone Abnahme des Ablationszeitpunktes mit zunehmender Energiedichte. Dieser Verlauf kann unter der Annahme erklärt werden, dass der Ablationsvorgang einsetzt, sobald in der CO_2 -Schicht an der Grenze zum Siliziumsubstrat eine einheitliche Temperatur von $T_{PU} = 275 \text{ K}$ erreicht ist. Diese Annahme ist insofern berechtigt, da sowohl die Nukleation, als auch die spinodale Dekomposition Prozesse mit einer sehr scharfen Schwelltemperatur sind [Schmelzer, 2003].

Die zeitlichen und räumlichen Temperaturverläufe innerhalb des Siliziums und der CO_2 -Schicht wurden durch eine numerische Lösung der parabolischen

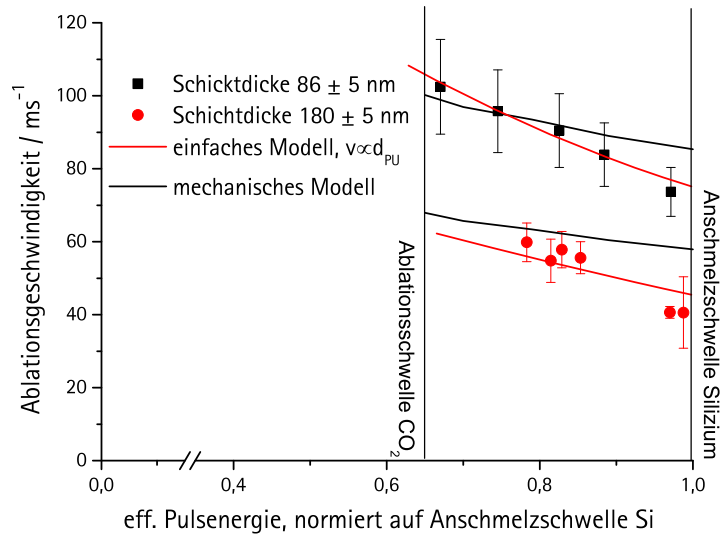


Abbildung 4.16: Geschwindigkeit der ablatierenden CO_2 -Filme in Abhängigkeit der eingestrahlichten effektiven Energiedichte. Die roten Linien entsprechen den Voraussagen eines einfachen Modells, wonach die Ablationsgeschwindigkeit proportional zur anfänglichen Dicke d_{PU} des Gaspolsters ist. Die schwarzen Linien geben das Ergebnis des mechanischen Modells aus Abschnitt 4.4.5 wieder. Im Gegensatz zum ersten Modell wird dabei kein freier Parameter verwendet.

Wärmeleitungsgleichung ermittelt. Die Höhe der erreichten Schwelltemperatur T_{PU} und Rückschlüsse auf den induzierten Phasenübergang werden in Kapitel 4.4.6 diskutiert. Im Rahmen dieses Kapitels ist lediglich entscheidend, dass durch die Annahme einer konstanten Schwelltemperatur T_{PU} der Verlauf des Ablationszeitpunktes quantitativ sehr gut reproduziert werden kann (schwarze Linie in Abbildung 4.15).

Wenn sich nun für steigende effektive Energiedichten der Ablationszeitpunkt nach vorne verschiebt, verringert sich auch die Gesamtzeit, während welcher durch Wärmeleitung Energie in die CO_2 -Schicht eingekoppelt wird. Nach dem Start der Ablation, d.h. sobald sich ein Gaspolster zwischen Substrat und der CO_2 -Schicht gebildet hat, ist das System aufgrund der geringen Wärmeleitung der Gasschicht vom Substrat thermisch nahezu entkoppelt. Als Folge nimmt die insgesamt in die CO_2 -Schicht eingebrachte Energie pro Einheitsfläche Q_{abs} mit fallendem Ablationszeitpunkt t_{abl} und damit steigender eingestrahelter Energiedichte ab. Es gilt

$$Q_{abs} = \xi \cdot \int_{-\infty}^{t_{abl}} T_{Si}(t) - T_{CO_2}(t) dt \quad ,$$

mit dem Wärmeübergangskoeffizient ξ zwischen Silizium und CO_2 und den Temperaturen des Siliziumsubstrats T_{Si} und der CO_2 -Schicht direkt an deren Grenz-

fläche zum Substrat T_{CO_2} . Zwar herrscht, wie oben beschrieben, zum Ablationszeitpunkt im CO_2 -Film im Kontakt mit dem Siliziumsubstrat eine konstante Temperatur vor. Durch die eingeschränkte Wärmediffusion fällt bei kurzen Ablationszeiten die Temperatur aber steiler in die CO_2 -Schicht hinein ab. Nimmt man an, dass der Filmanteil mit einer Temperatur oberhalb einer konstanten Schwelle den Phasenübergang vollzieht, entsteht bei höherer Energiedichte, und damit früherer Ablationszeit, ein geringeres Gaspolster und somit eine kleinere treibende Kraft auf den ablatierenden Film (vgl. Abbildung 4.17). Während bei alleiniger Variation der Schichtdicke in Abschnitt 4.4.1 das beschleunigende Gaspolster noch als konstant angenommen werden konnte, nimmt somit bei steigender effektiver Energiedichte des Reinigungslasers die Dicke des Gaspolsters ab, wodurch die Abnahme der Ablationsgeschwindigkeit qualitativ erklärt werden kann.

Für einen quantitativen Zugang muss zunächst die anfängliche Dicke des Gaspolsters, d.h die Dicke d_{PU} des CO_2 -Schichtanteils, welcher den Phasenübergang vollzieht, bekannt sein. In [Lang, 2007] wird im Falle flüssiger Isopropanolfilme angenommen, dass es sich dabei um den Bereich handelt, der sich zum Startzeitpunkt des Phasenübergangs bei Temperaturen oberhalb einer unteren Grenztemperatur T_{min} befindet, wobei für diese minimal nötige Temperatur die Temperatur der Binodalen angenommen wird. In dem hier vorliegenden Fall ist dies jedoch eine deutlich zu geringe Abschätzung. Da die Ausgangstemperaturen der CO_2 -Filme oftmals sehr nahe der Binodalen liegen würden bei dieser Interpretation häufig Schichtdicken d_{PU} im Bereich der thermischen Diffusionslänge d_{therm} erreicht werden. Diese beträgt für typische Ablationszeiten um 10 ns etwa 35 nm und mehr. Durch die eingekoppelte Wärmemenge Q_{abs} steht jedoch nur latente Wärme für maximal 3 nm Schichtdicke zur Verfügung. Die untere Temperaturgrenze für den Phasenübergang T_{min} muss deshalb auf einen zunächst unbekanntem Wert angehoben werden, wodurch auch die gesuchte Schichtdicke d_{PU} beliebig variiert ⁴. Interessiert man sich dagegen nur für das Verhältnis der Dicken d_{PU} unterschiedlicher Versuchsdurchführungen gilt in erster Näherung

$$\frac{d_{PU,a}}{d_{PU,b}} \approx \frac{d_{therm,a}}{d_{therm,b}} = \frac{\sqrt{t_{abl,a}}}{\sqrt{t_{abl,b}}} . \quad (4.2)$$

Einer exakteren Betrachtung über die parabolische Wärmeleitungsgleichung kommt entgegen, dass innerhalb des relevanten Schichtbereichs bis zu 3 nm entfernt von der Grenzfläche die numerischen Lösung einen nahezu linear Verlauf besitzt. Wie in Abbildung 4.17 für drei typische Energiedichten zu sehen ist bleibt dadurch auch bei verschiedenen Annahmen der unteren Grenztemperatur T_{min} das Verhältnis der Schichtdicke d_{PU} nahezu konstant.

⁴Eine alternative Abschätzung für d_{PU} durch einen Vergleich der spezifischen Wärmekapazität und der latenten Wärme wird in Kapitel 4.4.5 skizziert.

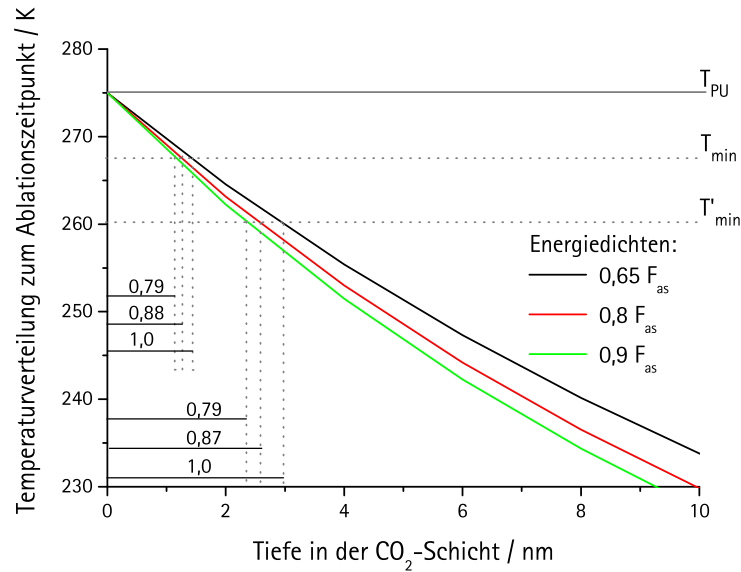


Abbildung 4.17: Temperaturverteilung innerhalb der CO_2 -Schicht zum Ablationszeitpunkt für drei typische Energiedichten nach numerischer Lösung der parabolischen Wärmeleitungsgleichung. Es wird angenommen, dass der durch die Temperaturen T_{PU} und T_{min} begrenzte Schichtbereich mit den Dicken d_{PU} sublimiert. Die Absolutwerte der jeweiligen Dicken d_{PU} hängen zwar von der Wahl von T_{min} ab, deren Verhältnis bleibt innerhalb des relevanten Bereichs jedoch nahezu konstant.

Zur quantitativen Erklärung des Verlaufs der Ablationsgeschwindigkeit in Abbildung 4.16 ergibt sich daraus ein vereinfachtes, mikroskopisches Bild: Wie bereits oben erwähnt wird die CO_2 -Schicht durch Stöße der darunterliegenden Gasmoleküle solange beschleunigt, bis das stark komprimierte Gasvolumen komplett relaxiert ist. In Abschnitt 4.4.1 ergab sich deshalb bei identischem Gaspolster in erster Näherung ein konstanter Impulsübertrag an die darüberliegende Deckschicht. Wird die anfängliche Dicke d_{PU} dieses Gaspolsters nun beispielsweise verdoppelt, verdoppelt sich auch der Gesamtimpuls aller darin vorhandenen Gasmoleküle. Aufgrund der hohen thermischen Geschwindigkeit dieser Moleküle im Vergleich mit den Startgeschwindigkeiten der CO_2 -Filme besteht für alle dieser Gasmoleküle eine sehr hohe Stoßwahrscheinlichkeit mit der Deckschicht. Demnach sollte der Impulsübertrag auf die CO_2 -Schicht, und damit auch deren Endgeschwindigkeit ebenfalls verdoppelt werden. Es folgt somit die These, dass die erzeugte Ablationsgeschwindigkeit v proportional zur anfänglichen Dicke des erzeugten Gaspolsters d_{PU} ist, d.h.

$$v = c \cdot d_{PU} \quad . \quad (4.3)$$

Die Konstante c dient dabei als freier Parameter.

Dieses stark vereinfachte Bild hat zweifelsohne seine Schwächen und Angriffspunkte. Es zeigt aber eine erstaunlich gute Übereinstimmung mit den Messdaten in Form der beiden roten Linien in Abbildung 4.16. Dennoch muss dieser Zusammenhang sicher in weiterführenden Experimenten bestätigt werden. Eine Möglichkeit dazu bieten Experimente mit zusammengesetzten Schichtsystemen aus einer dünnen CO_2 -Schicht mit Schichtdicken $d \leq d_{PU}$ im Kontakt mit dem Siliziumsubstrat und einer deutlich temperaturbeständigeren Deckschicht, beispielsweise aus festem H_2O . In diesem Fall wird das auftretende Gaspolster nicht durch die eingestrahlte Energiedichte, sondern die messbare und wählbare Dicke der präparierten CO_2 -Schicht begrenzt. Die Herstellung solcher Filme beinhaltet jedoch einen großen Präparationsaufwand und eine Neukonzipierung der verwendeten Vakuumkammer, was den Rahmen dieser Arbeit deutlich übersteigt.

Die schwarzen Linien in Abbildung 4.16 entsprechen den Vorhersagen eines erweiterten Modells, welches in Kapitel 4.4.5 vorgestellt werden wird. Zwar fällt die Übereinstimmung mit den Daten etwas geringer aus, die Geschwindigkeitsabnahme mit zunehmender Energiedichte wird aber auch hier korrekt reproduziert.

Im Hinblick auf die Reinigungsmethode des Matrix-unterstützten Laser Cleanings (MLC) ist festzuhalten, dass die Abnahme der Ablationsgeschwindigkeit mit zunehmender eingestrahlter Energiedichte einen Einfluss auf das Reinigungsverhalten haben sollte. Ein einfaches Modell ergibt eine Reinigungskraft auf die Partikel, die proportional zur Geschwindigkeit der CO_2 -Filme ist [Luk'yanchuk et al., 2006]. Damit sollte nicht für besonders hohe Energiedichten des Reinigungslasers, sondern für Energiedichten knapp oberhalb der Ablationsschwelle der CO_2 -Filme die beste Reinigungswirkung zu erreichen sein.

4.4.3 Temperaturabhängigkeit

Der Einfluss einer variablen Ausgangstemperatur von Substrat und CO_2 -Film vor dem Laserpuls wurde zum Teil bereits in Kapitel 4.3 diskutiert. Dort wurde angenommen, dass für alle Ausgangstemperaturen der Phasenübergang einsetzt, sobald in direkter Nähe zum Siliziumsubstrat eine konstante Temperatur T_{PU} erreicht ist.

In den Abbildungen 4.18 und 4.19 sind nun die Abhängigkeiten des Ablationszeitpunktes und der Ablationsgeschwindigkeit von der Ausgangstemperatur dargestellt. Darin ist eine Abnahme der Ablationsgeschwindigkeit mit zunehmender Ausgangstemperatur zu beobachten. Nach der Untersuchung der Energieabhängigkeit in Abschnitt 4.4.2 ist dies jedoch nicht sehr überraschend.

Bei veringerteter Ausgangstemperatur muss zuerst eine gewisse Wärmemenge Q in das System eingekoppelt werden um eine mit höheren Ausgangstemperaturen vergleichbare Ausgangssituation zu schaffen. Wie in Abbildung 4.18 zu sehen ist, verzögert sich dadurch der Ablationszeitpunkt und es kann analog die Argumen-

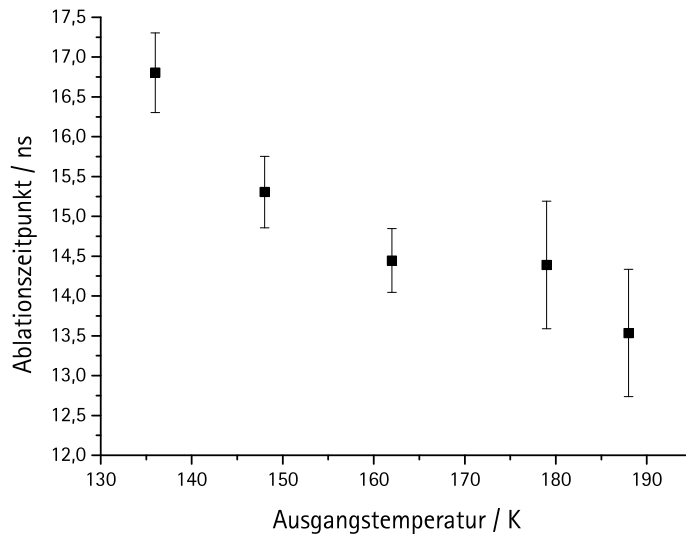


Abbildung 4.18: Ablationszeitpunkt in Abhängigkeit der Ausgangstemperatur von CO₂-Film und Siliziumsubstrat. Die eingestrahelte effektive Energiedichte war in allen Versuchsdurchführungen identisch $\tilde{F} \approx 0,8 \cdot \tilde{F}_{as}$, die Schichtdicken lagen im Bereich 105 ± 5 nm.

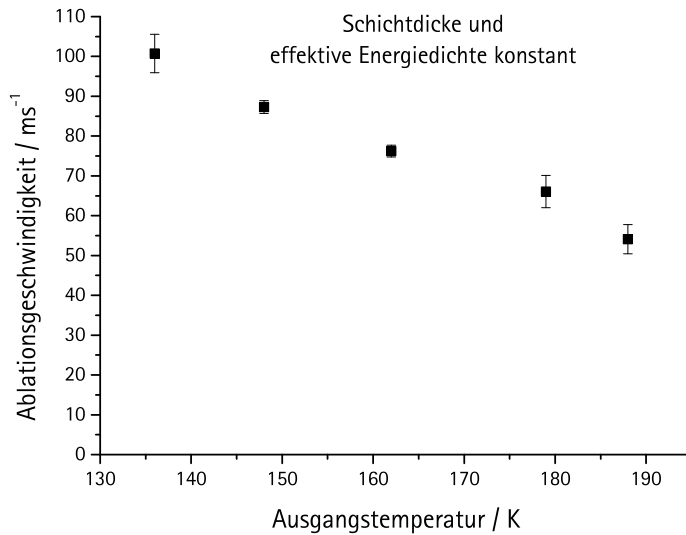


Abbildung 4.19: Gemessene Ablationsgeschwindigkeit von CO₂-Filmen in Abhängigkeit ihrer Ausgangstemperatur. Die effektive Energiedichte betrug $0,8 \cdot \tilde{F}_{as}$ und die Schichtdicke 105 ± 5 nm.

tation aus Kapitel 4.4.2 verwendet werden.

Alternativ gesagt wird bei konstanter eingestrahelter Energiedichte im Falle tiefer Ausgangstemperaturen ein gewisser Energieanteil für die Wärmemenge Q benötigt, so dass für den Phasenübergang selbst weniger Energie zur Verfügung steht. Bei der Variation der Anfangstemperatur handelt es sich somit um einen Sonderfall der Variation der eingestrahelten Energiedichte, weshalb für eine genauere Beschreibung des Verhaltens auf Abschnitt 4.4.2 verwiesen wird.

4.4.4 Abhängigkeit von der Laserpulslänge

In allen bisherigen Untersuchungen in der Literatur zum Einfluss der Laserpulslänge auf die Ablation wurden Pulse im Nano-, Piko- und Femtosekundenbereich miteinander verglichen [Georgiou und Koubenakis, 2003]. Das Ziel dabei war, einen Übergang des Ablationsmechanismus aufgrund der deutlich unterschiedlichen Heizraten zu beobachten. Die Variation der Pulslänge im Nanosekundenbereich bei sonst identischen Bedingungen wurde dagegen noch nicht untersucht. Ein Wechsel in der Dynamik des Phasenübergangs ist bei einer Änderung der Heizrate etwa um den Faktor drei zwar kaum zu erwarten. Mit zunehmender Pulslänge τ steigt jedoch die thermische Diffusionslänge d_{therm} innerhalb der CO_2 -Schicht an. Während diese bei einer Zeitdauer von 10 ns noch bei etwa 35 nm liegt, steigt sie bei einer Verdopplung der betrachteten Zeit auf etwa 50 nm an und liegt damit im Bereich der untersuchten Schichtdicken. Es sind somit Einflüsse der Pulslänge auf die Ablation denkbar.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden im Nanosekundenbereich Pulslänge zwischen 9 ns und 30 ns FWHM eingesetzt. Für die in den Kapiteln 4.4.1 bis 4.4.3 beschriebene Schichtdicken-, Energiedichten- und Temperaturabhängigkeiten ergibt sich jedoch qualitativ keine Veränderung. Lediglich die Absolutwerte für die Ablationszeitpunkte und die Ablationsgeschwindigkeiten unterscheiden sich etwas, wie in Abbildung 4.20 zu sehen ist. Dort sind für zwei verschiedene Pulslängen die gemessenen Trajektorien sowie die eingestrahelten Intensitäten dargestellt. Die Ausgangstemperaturen (177 ± 3 K), die effektive Pulsenergien ($0,96 \cdot \widetilde{F}_{as}$) und die Schichtdicken (108 ± 4 nm) sind dabei nahezu identisch. Im Fall der kürzeren Pulslänge ist die Ablationsgeschwindigkeit geringer, was durch den früheren Ablationszeitpunkt, und die dadurch geringere Dicke der überhitzten Schicht erklärt werden kann. Weitere Unterschiede sind aber nicht erkennbar. Auch die Dauer der Beschleunigungsphase ist nahezu identisch.

In Abbildung 4.21 sind die berechneten Temperaturverläufe der CO_2 -Schicht direkt im Kontakt mit dem Siliziumsubstrat für drei Versuchsdurchführungen mit unterschiedlichen Pulslängen dargestellt. Die vertikalen Linien entsprechen den gemessenen Ablationszeitpunkten. Es zeigt sich, dass im Rahmen der Messgenauigkeit für alle drei Pulslängen die Temperaturen T_{PU} in der CO_2 -Schicht zum Start-

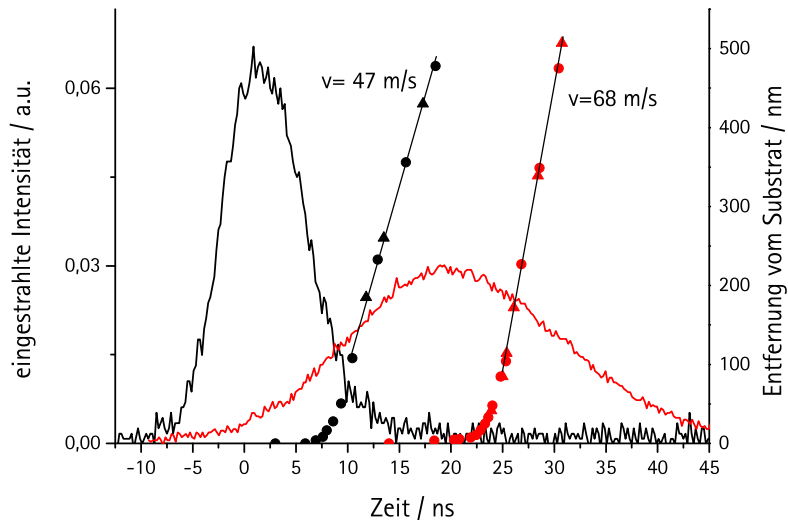


Abbildung 4.20: Gemessene Trajektorien und die dazugehörigen Pulsprofile für zwei unterschiedliche Pulsdauern (9 ns FWHM und 25 ns FWHM). Die Ausgangstemperatur, Schichtdicke und effektive Energiedichte (normiert auf die Anmelzschwelle) sind identisch. Die Punkte und Dreiecke entsprechen den Werten der verschiedenen Reflektometer.

zeitpunkt des Phasenübergangs identisch sind. Da dabei sogar Laser verschiedener Wellenlänge und optischer Eindringtiefe zum Einsatz kamen bestätigt dies einmal mehr die Zuverlässigkeit der numerischen Lösungen der Wärmeleitungsgleichung. Die Starttemperatur $T_{PU} = 276 \pm 4$ K stellt bei der Verwendung von Nanosekundenpulsen somit ein universelles Überhitzungslimit dar. Rückschlüsse daraus auf den Phasenübergang werden in Abschnitt 4.4.6 diskutiert.

4.4.5 Mechanisches Modell der Filmdynamik

Einen theoretischen Zugang zur Dynamik der ablatierenden CO_2 -Filme liefert das zweite Newtonsche Axiom. Als treibende Kräfte dienen dabei der Druck $p(t)$ des komprimierten Gaspolsters zwischen Film und Substrat, sowie der Gegendruck der Umgebungsatmosphäre p_{atm} . Aufgrund des geringen Drucks innerhalb der Vakuumkammer kann letzterer jedoch vernachlässigt werden.

Wie in den Abbildungen 4.12 und 4.16 zu sehen ist, liegen alle beobachteten Ablationsgeschwindigkeiten unter 120 m/s und damit deutlich unterhalb der Schallausbreitungsgeschwindigkeit c_{schall} des hier betrachteten Temperaturbereichs. Somit ist für alle Zeiten τ die Dicke der Gasschicht geringer als die dazugehörige Schalllaufänge $c_{schall} \cdot \tau$, wodurch sich in vertikaler Richtung ein ortsunabhängiger Druck $p(t)$ einstellt. Dagegen liegt die Ausdehnung des anregenden Laserspots und damit

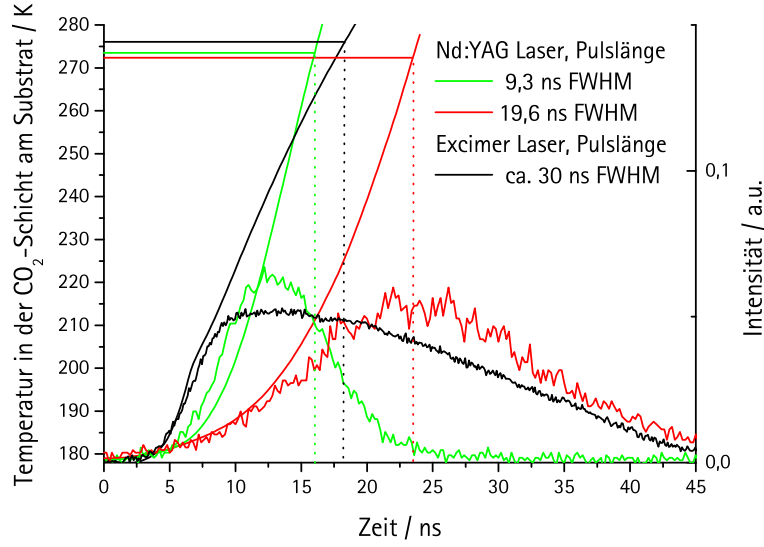


Abbildung 4.21: Berechnete Temperaturverläufe der CO_2 -Schicht im Kontakt mit dem Siliziumsubstrat und dazugehörige Intensitäten für drei unterschiedliche Pulslängen. Die Ausgangstemperatur und Schichtdicke sind dabei identisch. Die vertikalen Linien symbolisieren die gemessenen Ablationszeitpunkte. Es zeigt sich eine konstante Temperatur T_{PU} zum Startzeitpunkt des Phasenübergangs.

auch sämtliche Gradienten im Bereich von Millimetern, d.h. deutlich oberhalb der Schalllänge. Dadurch können laterale Relaxationsprozesse vernachlässigt werden und eine eindimensionale Betrachtung wird gerechtfertigt. Für die Entfernung $x(t)$ zwischen der Filmunterseite und dem Siliziumsubstrat folgt somit

$$\rho_{fest} \cdot d_{fest} \cdot \frac{\partial^2}{\partial t^2} x(t) = p(t) \quad (4.4)$$

mit der Dichte ρ_{fest} der ablatierenden CO_2 -Deckschicht und deren Dicke d_{fest} .

Aufgrund der geringen Wärmeankopplung an das Siliziumsubstrat erfolgt die Expansion des Gaspolsters adiabatisch. Durch Verwendung der Adiabatengleichung $p \cdot V^\kappa = const$ mit dem Adiabatenexponenten κ ergibt sich so eine Gleichung für den Druck $p(x(t))$ der Gasschicht. Aus Gleichung 4.4 folgt damit

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} x(t) = \frac{p_0}{d \cdot \rho_{fest}} \cdot \left(\frac{x_0}{x(t)} \right)^\kappa \quad (4.5)$$

mit dem Anfangsdruck p_0 der Gasschicht und deren Anfangsdicke $x_0 = d_{PU}$. Ein vergleichbares Modell wurde in [Lang, 2007] verwendet, um die Redeposition ablatierter Isopropaltonfilme an Atmosphärendruck zu erklären. Sowohl der Anfangsdruck p_0 , als auch der Adiabatenexponent dienen dabei als freie Parameter,

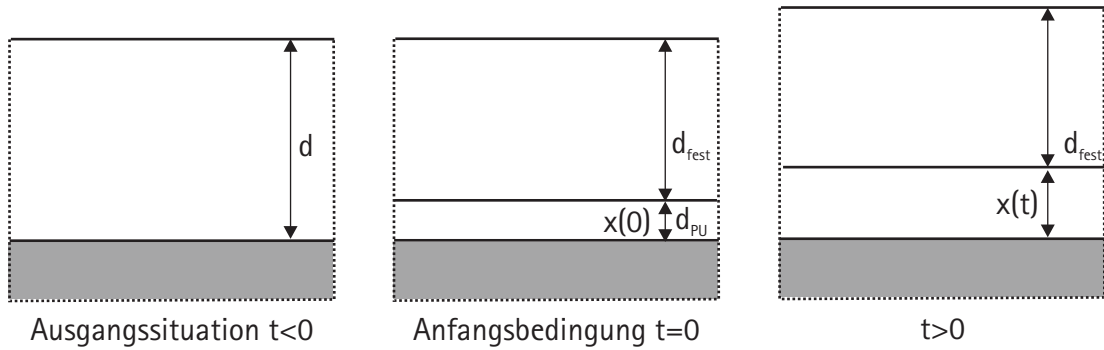


Abbildung 4.22: Skizze zur Nomenklatur und Anfangswertbedingung der Differentialgleichung 4.5. Die zu Beginn vorhandene Schichtdicke d wird durch den Phasenübergang zum Zeitpunkt $t = 0$ isochor in eine Gasschicht und eine feste Deckschicht mit den Dicken d_{PU} und d_{fest} aufgeteilt. Die Größe $x(t)$ bezeichnet den Abstand zwischen dem Substrat und der Unterseite des ablatierenden Films und damit die Dicke der expandierenden Gasschicht.

wodurch eine gute Anpassung mit den Messdaten erreicht werden konnte. Hier wird dagegen die Differentialgleichung 4.5 auf den Beschleunigungsvorgang angewendet, wobei die gemessenen Ablationsgeschwindigkeiten und Abhängigkeiten aus den Abschnitten 4.4.1 und 4.4.2 reproduziert werden sollen. Anstelle freier Parameter werden für p_0 , x_0 und κ folgende Abschätzungen verwendet:

- Wie in Abbildung 4.22 skizziert ist wird angenommen, dass zum Zeitpunkt t_0 der CO_2 -Schichtanteil mit Dicke d_{PU} instantan und isochor in eine Gasschicht überführt wird. Somit besitzt die Gasschicht zunächst die Dichte ρ_{fest} , woraus sich nach der idealen Gasgleichung der Druck $p_0 = \frac{\rho_{fest} \cdot k_b \cdot T}{m_{\text{CO}_2}}$ mit der Boltzmannkonstante k_b und der Masse eines CO_2 -Moleküls m_{CO_2} ergibt. Mit der Temperatur $T = T_{PU} = 275 \text{ K}$ folgt $p_0 = 81 \text{ MPa}$.
- Eine Abschätzung der Dicke $d_{PU} = x_0$ des Schichtanteils, welcher zur gasförmigen Phase übergeht, erhält man durch einen Vergleich der latenten Wärme Q_{lat} und der spezifischen Wärmekapazität C_V . Letztere besitzt einen mittleren Wert von $C_V = 0,96 \text{ kJ/kgK}$. Bei einer Erwärmung von der durchschnittlichen Ausgangstemperatur $T = 170 \text{ K}$ auf die Starttemperatur des Phasenübergangs $T_{PU} = 275 \text{ K}$ ergibt dies eine Wärmemenge von etwa $Q_{C_V} = 100 \text{ kJ/kg}$. Die latente Wärme ist mit $Q_{lat} = 571 \text{ kJ/kg}$ beinahe sechsfach so groß. Somit liegt die Näherung $Q_{lat} = \frac{6}{7} \cdot Q_{abs}$ mit der insgesamt eingekoppelten Energiemenge Q_{abs} aus Gleichung 4.2 nahe. Je nach eingestrahelter Energiedichte ergeben sich so Werte $1,95 \text{ nm} < d_{PU} < 2,75 \text{ nm}$.
- Für den Adiabatenexponenten wird der gängige Literaturwert für CO_2 von $\kappa \approx 1,3$ verwendet.

Trotz ihrer scheinbaren Einfachheit lässt sich Gleichung 4.5 nicht ohne weiteres analytisch lösen, weshalb mit Hilfe kommerzieller Software [Mathematica] numerische Lösungen berechnet wurden. Als Anfangswertbedingungen wurden $x(0) = x_0 = d_{PU}$ und $x'(0) = 0$ verwendet (vgl. Abbildung 4.22).

In Abbildung 4.16 ist das Ergebnis dieses Modells in Form der schwarzen Linien dargestellt. Wie bereits in Abschnitt 4.4.2 erläutert wurde, wird dadurch die Energieabhängigkeit der Ablationsgeschwindigkeit qualitativ richtig reproduziert. Besonders erwähnenswert ist auch die Tatsache, dass die Absolutwerte der Geschwindigkeiten mit einer maximalen Abweichung von 15% erstaunlich gut reproduziert werden. Es sei nochmals ausdrücklich darauf hingewiesen, dass dabei keinerlei freie Parameter oder Fitparameter verwendet wurden.

Die in Abbildung 4.13 dargestellte Schichtdickenabhängigkeit kann im Rahmen dieses einfachen Modells jedoch nicht reproduziert werden. Anstelle der experimentell bestimmten Steigung $m = -0,9$ ergibt sich ein deutlich abweichender Wert von $m = -0,55$.

Bisher wurde der zeitliche Verlauf des Drucks $p(t)$ ausschließlich durch die Adiabatangleichung bestimmt. Durch Hinzufügen einer zeitabhängigen Funktion $f(t)$ lässt sich das Modell jedoch erweitern. Die Funktion $f(t)$ berücksichtigt dabei folgende Punkte:

- Das Gaspolster entsteht nicht instantan, sondern innerhalb einer Zeitdauer t . Aus Molekulardynamiksimulationen der Laserablation von Wasser auf Goldsubstraten ergibt sich hier eine Abschätzung von $t \approx 100$ ps [Dou et al., 2001b]. In der Funktion $f(t)$ wird dies durch einen linearen Anstieg innerhalb dieser Zeitdauer von 0 auf 1 realisiert.
- Wie in Abschnitt 4.4.1 beschrieben wurde, ist ein Ausströmen des Gaspolsters auf Nanosekundenzeitskala wahrscheinlich. Ein exponentielles Abklingen des Drucks gemäß Gleichung 4.1 wird deshalb ebenfalls berücksichtigt.

Löst man nun für variable Schichtdicke d die durch $f(t)$ modifizierte Differentialgleichung 4.5, fallen die Absolutwerte der Ablationsgeschwindigkeiten zwar um den Faktor 2 unter die gemessenen Werte zurück. Bei doppelt logarithmischer Auftragung ergibt sich jedoch die Steigung $m = -0,8$, was eine deutliche Annäherung an den experimentellen Wert von $m = -0,9$ bedeutet.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass trotz seiner Einfachheit das Modell die Energie- und die Schichtdickenabhängigkeit der Ablationsgeschwindigkeit gut reproduziert. Zusätzlich ergibt sich, ohne den Einsatz freier Parameter, eine überraschend gute Übereinstimmung mit den gemessenen Absolutwerten.

4.4.6 Rückschlüsse auf den Phasenübergang

In den bisherigen Kapiteln wurde das Ablationsverhalten von CO₂-Filmen bei der Bestrahlung mit Nanosekundenpulsen behandelt. Dabei zeigte sich, dass der Phasenübergang dann einsetzt, sobald in der Schicht im Kontakt mit dem Siliziumsubstrat eine konstante Temperatur von $T_{PU} = 276 \pm 4 \text{ K}$ erreicht ist. Bei der Betrachtung mit Nanosekundenpulsen stellt diese Temperatur eine universelle Obergrenze dar. Sofern es sich bei diesem Phasenübergang tatsächlich um Sublimation handelt, bedeutet dies eine deutliche Überhitzung von etwa 120 K. Somit gilt es zunächst zu zeigen, dass es sich bei dem Phasenübergang tatsächlich um einen Sublimationsvorgang handelt. Darauf wird versucht, die Überhitzungsgrenze T_{PU} in die bestehenden Phasenübergangstheorien einzuordnen. Zwar besitzt aus thermodynamischer Sicht die Sublimation aufgrund ähnlicher latenter Wärmen und Volumendifferenzen größere Ähnlichkeit mit der Verdampfung. Bei der Frage der Überhitzbarkeit sind die Parallelen jedoch mehr beim Schmelzvorgang und den dortigen Überlegungen zur Stabilitätsgrenze eines Festkörpers zu suchen. Im Folgenden werden zwei verschiedenen Herangehensweisen untersucht. Zunächst folgt eine Diskussion auf Basis der klassischen, makroskopischen Theorien. Darauf wird eine mikroskopische, kinetische Betrachtung entwickelt.

4.4.6.1 Klassisches, makroskopisches Bild

Pfad im Phasendiagramm

Bisher wurde stets angenommen, dass es sich bei dem induzierten Phasenübergang um einen Sublimationsvorgang handelt. Es ist allerdings denkbar, dass durch den Laserpuls der Druck in der CO₂-Schicht so weit erhöht wird, dass er den Druck des Tripelpunktes übersteigt. Dann würde die CO₂-Schicht nicht sublimieren, sondern zuerst schmelzen und darauf verdampfen. Um dies auszuschließen, wird im Folgenden der Pfad der CO₂-Schicht im Phasendiagramm skizziert.

Ausgangspunkt der Betrachtung ist ein Punkt A auf der Sublimationslinie bei dem gewählten Arbeitsdruck p . Dies ist insofern keine Einschränkung, da im Falle einer niedrigeren Ausgangstemperatur durch eine isobare Erwärmung die Binodale und daher der Ausgangspunkt A erreicht wird. Erfolgt die Temperaturerhöhung nun sehr langsam, verläuft der Phasenübergang im thermodynamischen Gleichgewicht. Es sublimieren ausreichend Moleküle, dass sich bei jeder Temperatur in der Gasphase der Sättigungsdampfdruck von CO₂ einstellt, und das System bewegt sich entlang der Sublimationslinie.

Bei hoher Heizrate geschieht die Erwärmung jedoch fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht. Im Fall von Femtosekundenlasern verläuft die Erwärmung meist isochor [Vogel und Venugopalan, 2003]. Bei der Verwendung von Nanosekundenpulsen ist die Zeitskala jedoch ausreichend, damit der bestrahlte Bereich mechanisch relaxieren kann, weshalb die Erwärmung isobar verläuft. Beim ersten

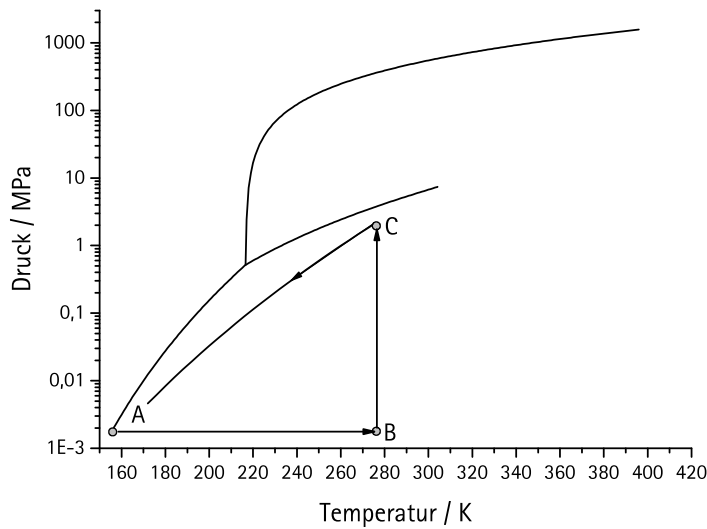


Abbildung 4.23: Skizzierter Weg bei der Ablation von festem CO_2 mit einem Nanosekundenpuls. Es handelt sich dabei um eine isobare Expansion ($A \rightarrow B$), einen isothermen Sublimationsprozess ($B \rightarrow C$) und eine adiabatische Expansion ($C \rightarrow A$).

Abschnitt ($A \rightarrow B$) des Pfades im Phasendiagramm handelt es sich somit um eine isobare Erwärmung. Diese bringt eine kleine Volumenausdehnung mit sich, die jedoch aufgrund des geringen Wärmeausdehnungskoeffizienten α von CO_2 deutlich unterhalb der Messauflösung liegt.

Erreicht der Pfad der isobaren Erwärmung die Temperatur T_{PU} , setzt der Phasenübergang ein. Es bildet sich ein Gaspolster an der Grenzfläche zum Siliziumsubstrat aus und in der Reflektivität ist eine deutliche Änderung des Signals zu beobachten. Dieser Vorgang kann in erster Näherung als isotherm angesehen werden, da die in diesem Zeitraum eingekoppelte Energie in latente Wärme umgewandelt wird. Die Teilchenzahl in der Gasphase nimmt stetig zu, wodurch ein Druckanstieg erfolgt. Durch zweimalige Differentiation der gemessenen Filmtrajektorien wie in Abbildung 4.8 kann dieser Druckverlauf bestimmt werden. Hierbei treten Drücke bis zu 2,5 MPa auf. Die maximalen Drücke im Punkt C liegen somit in der Nähe der Binodalen flüssig-gasförmig. In keinem Versuch wurde jedoch der Druck der Binodalen erreicht oder sogar überschritten. Durch das sich bildende Gaspolster wird der CO_2 - Film thermisch vom Siliziumsubstrat entkoppelt. Aufgrund des Energieverlustes durch latente Wärme sinkt die Temperatur des ablatierenden Films schnell unter die Starttemperatur T_{PU} des Phasenübergangs ab. Im Punkt C kommt der Sublimationsvorgang deshalb zum Erliegen und die Molekülanzahl in der Gasphase nimmt einen konstanten Wert an. Es folgt eine adiabatische Expansion des komprimierten Gaspolsters

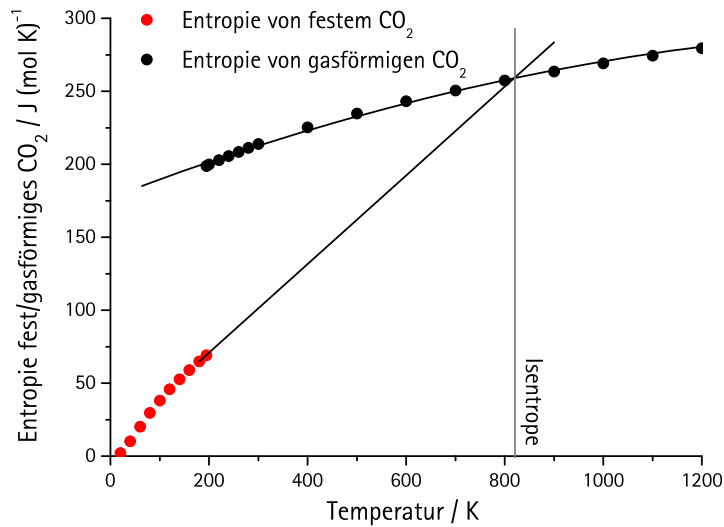


Abbildung 4.24: Entropie von gasförmigen und festen CO₂ in Abhängigkeit der Temperatur nach [Giauque und Egan, 1937]. Die lineare Extrapolation der Entropie von festem CO₂ ergibt eine untere Abschätzung der Temperatur der Isotropen von 820 K.

(C → A), bis das System komplett relaxiert ist und wieder seinen Ausgangswert erreicht hat.

Der Phasenübergang findet somit lediglich auf dem isothermen Pfad (B → C) und damit fernab der flüssigen Phase statt. Bei dem untersuchten Phasenübergang handelt es sich somit tatsächlich um Sublimation.

Isentrope

Wie in Kapitel 2.1 bereits beschrieben wurde handelt es sich bei der Isentrope um die Punkte, an welchen die Entropie der festen und der gasförmigen Phase identisch werden. Dabei verschwindet die latente Wärme Q_{lat} und der Phasenübergang erster Ordnung geht in einen Phasenübergang zweiter Ordnung über. Die Isentrope stellt somit ein Analogon zum kritischen Punkt im Falle des Verdampfens dar und bildet eine Obergrenze für die maximal erreichbare Überhitzung.

Um eine Abschätzung für die Temperatur der Isentrope zu erhalten, muss der Verlauf der Entropie des festen CO₂ $S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$ in den metastabilen Bereich hinein bekannt sein. Weder für die Entropie selbst, noch für die Wärmekapazität C_p sind jedoch Messdaten im metastabilen Bereich vorhanden, weshalb der Verlauf zu höheren Temperaturen hin extrapoliert werden muss. Dies ist in Abbildung 4.24 dargestellt. Aufgrund der negativen Krümmung des Temperaturverlaufes der Wärmekapazität C_p stellt die verwendete lineare Extrapolation

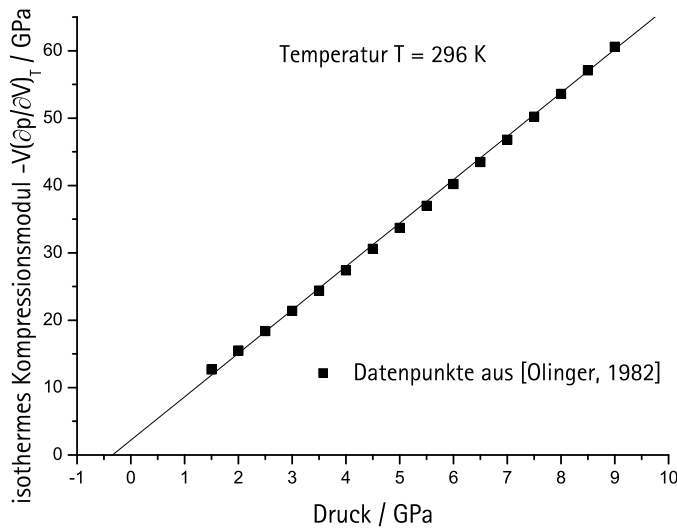


Abbildung 4.25: Lineare Extrapolation der Datenpunkte aus [Olinger, 1982] für das isotherme Kompressionsmodul von festem CO_2 in Abhängigkeit der Drucks. Der Schnittpunkt mit der Abszisse bestimmt den Druck an der Spinodalen bei der untersuchten Temperatur $T = 296$ K.

eine obere Abschätzung für die Entropie dar. Für die Temperatur der Isentropen, dem Schnittpunkt der Entropien von Festkörper und Gas, ergibt sich daraus eine untere Abschätzung von 820 K, was deutlich oberhalb der gemessenen Überhitzungstemperatur von $T_{PU} = 276$ K liegt. Wie im Falle des Schmelzvorgangs [Lu und Li, 1998] wird somit auch bei der Sublimation die Stabilitätsgrenze der Isentropen nicht erreicht.

Spinodale

Die Spinodale ist definiert als die Linie im Druck-Temperatur-Diagramm, an welcher die isotherme Kompressibilität $\chi = -V(\partial p/\partial V)_T$ negativ und dadurch das System mechanisch instabil wird. Durch die große Kohäsion ist dies bei Festkörpern nur bei negativen Drücken oder metastabilen Zuständen der Fall. Aufgrund fehlender experimenteller Daten in diesem Bereich muss der Verlauf der Kompressibilität zu negativen Drücken hin extrapoliert werden, wofür sich ein linearer Verlauf anbietet. Wie bereits in Kapitel 2.1 erwähnt wurde, ist die Gültigkeit dieser linearen Extrapolation Gegenstand aktueller Untersuchungen und Diskussionen [Skripov und Faizullin, 2006]. Ein Vergleich mit Monte Carlo Simulationen zeigt jedoch in erster Näherung eine gute Übereinstimmung [Baidakov und Protsenko, 2005].

In Abbildung 4.25 ist die Extrapolation des isothermen Kompressionsmoduls

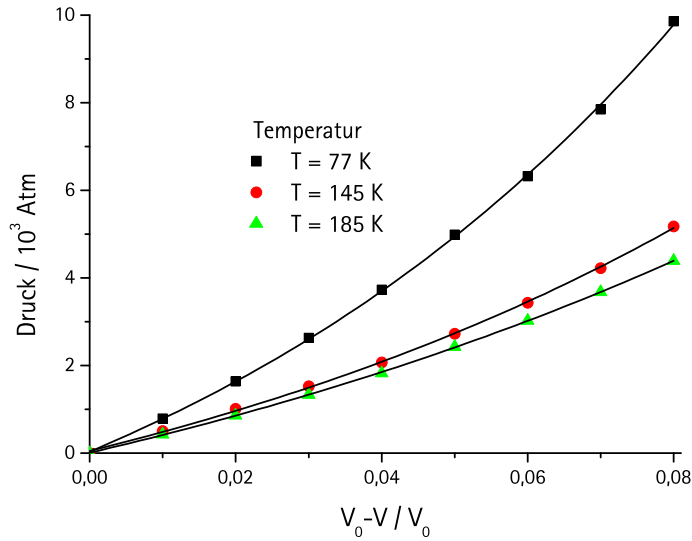


Abbildung 4.26: Bestimmung des Drucks der Spinodalen aus den Daten von Stevenson [Stevenson, 1957]. Die Linien entsprechen einer Extrapolation gemäß Gleichung 4.6, woraus der Druck an der Spinodalen bestimmt werden kann (Details siehe Text).

von festem CO_2 bei der Temperatur 296 K aufgetragen. Aus dem Schnittpunkt mit der Abszisse ergibt sich ein Druck an der Spinodalen von 340 MPa.

Anstelle der Kompressibilität wird häufig die experimentell leicht zugängliche Größe $\frac{V_0 - V}{V_0}$ in Abhängigkeit des Drucks aufgetragen. Aufgrund des in [Skrupov und Faizullin, 2006] postulierten und in Abbildung 4.25 zu sehenden linearen Zusammenhangs zwischen der Kompressibilität χ und dem Druck p lässt sich zeigen, dass hier

$$p = b \cdot \exp\left(c \cdot \frac{V_0 - V}{V_0}\right) - b \quad (4.6)$$

gilt, wobei $-b$ den Druck an der Spinodalen beschreibt. Auf diese Weise kann aus den Daten von Stevenson [Stevenson, 1957] ebenfalls der Verlauf der Spinodalen bestimmt werden (siehe Abbildung 4.26).

In Abbildung 4.27 ist der so erhaltene Verlauf der Spinodalen von festem CO_2 und das CO_2 -Phasendiagramm dargestellt. Die Datenpunkte der Spinodalen wurden mit einer Parabel extrapoliert, was im Falle von festem Argon die Daten gut repräsentiert (vgl. Abbildung 2.1). Es zeigt sich, dass an der experimentell beobachteten Überhitzungstemperatur $T_{PU} = 276 \pm 4$ K die Spinodale bei negativen Drücken verläuft. Erst bei Temperaturen um 450 K, und damit deutlich oberhalb der experimentell beobachteten Starttemperatur T_{PU} des Phasenübergangs, geht die Spinodale zu positiven Drücken über. Somit kann

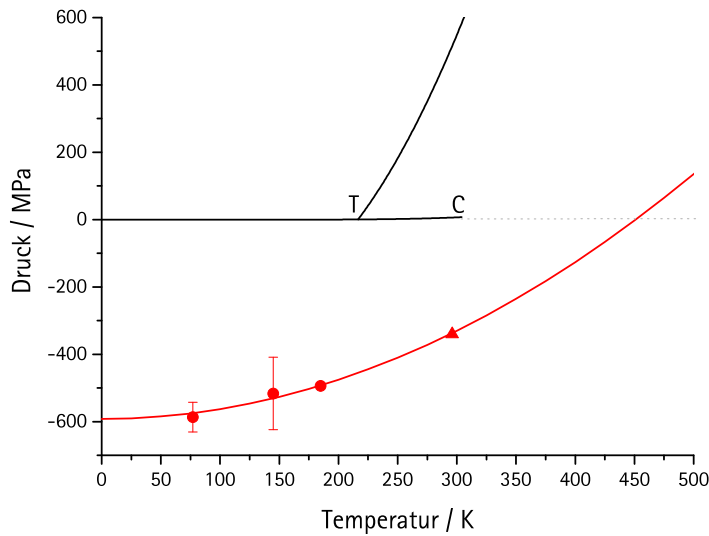


Abbildung 4.27: Phasendiagramm von CO₂ mit der Spinodalen der festen Phase, abgeleitet aus den Daten von Stevenson ([Stevenson, 1957], Punkte) und Olinger ([Olinger, 1982], Dreieck). Dabei entspricht T dem Tripelpunkt und C dem kritischen Punkt.

ausgeschlossen werden, das im Falle der Ablation mit Nanosekundenpulsen die Spinodale erreicht wird.

Klassische Nukleationstheorie

Im Rahmen der klassischen Nukleationstheorie gelangt man zu einer weiteren kinetischen Grenze für eine maximal erreichbare Überhitzung [Motorin und Musher, 1984, Lu und Li, 1998]. Nach Gleichung 1.18 setzt bei einer scharfen Schwelltemperatur eine massive Nukleation ein, so dass in der Literatur oftmals von der Nukleationskatastrophe gesprochen wird. Im Falle des Schmelzens von Metallen kann so eine gute Abschätzung der maximalen Überhitzungstemperatur gegeben werden [Lu und Li, 1998].

Im Folgenden wird die klassische Nukleationstheorie auf den Fall der Sublimation übertragen. Dabei wird in einem ersten Schritt die Porosität der CO₂-Filme vernachlässigt und von einem kompakten Festkörper ohne vorhandene Keime ausgegangen. Der Einfluss der Poren wird am Ende dieses Abschnitts diskutiert. Zunächst wird jedoch der Ausdruck der homogenen Nukleationsrate aus Gleichung 1.18,

$$J(T) = J_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{kr}}{k_b T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{U}{k_b T}\right) ,$$

im Detail analysiert und auf den Fall der Sublimation angewandt. Für die betei-

ligten Phasen werden die Abkürzungen f (fest) und g (gasförmig) verwendet.

Der Vorfaktor J_0 wird auch als Versuchsfrequenz bezeichnet und ist mit der Vibrationsfrequenz der Atome (bzw. Moleküle) des Festkörpers verknüpft. Typische Werte liegen im Bereich $10^{41} \text{ 1/m}^3\text{s}$. Im Fall des Schmelzvorgangs ergibt sich nach [Turnbull und Fisher, 1949] ein Näherungsausdruck von

$$J_0 = \frac{nk_bT}{h} \quad (4.7)$$

mit der Teilchendichte n , der Boltzmannkonstante k_b und dem Planckschen Wirkungsquantum h . Da in Gleichung 4.7 ausschließlich die Eigenschaften des Festkörpers einfließen, sollte sie auch für die Sublimation Gültigkeit besitzen. Für die Teilchendichte n gilt dabei $n = \rho_{fest}/m_m$ mit der Molekülmasse m_m .

Die Keimbildung wird durch den zweiten Term in Gleichung 1.18 beschrieben. Die Energiebarriere ΔG_{kr} zur Bildung eines kritischen Keims setzte sich nach Gleichung 1.17 aus der Oberflächenspannung σ_{fg} , der Gibbschen Enthalpiedifferenz pro Einheitsvolumen Δg_{fg} und der Deformationsenergie pro Einheitsvolumen Δe zusammen:

Da in der Literatur kein Wert für die Oberflächenspannung von festem CO_2 gefunden wurde, wird ein Näherungsausdruck, welcher die Dichte ρ und das Elastizitätsmodul E beinhaltet, verwendet [Auerbach, 1948]. Hiernach ergibt sich ein Wert von $\sigma_{fg} = 6,3 \cdot 10^{-6} \cdot \rho^{1/4} \cdot E^{3/4} = 0,008 \text{ N/m}$. Im Vergleich dazu beträgt der Literaturwert von festem Argon $\sigma_{ar} = 0,012 \text{ N/m}$. Da die Oberflächenspannung von flüssigem CO_2 ebenfalls etwas geringer ist als von flüssigem Argon [Barker, 1993, Kuijpers et al., 2002], erscheint der Näherungswert nach [Auerbach, 1948] als eine sinnvolle Abschätzung.

Für Temperaturen oberhalb der Binodalen besitzt die Enthalpiedifferenz Δg_{fg} ein negatives Vorzeichen. Die Bildung eines Keims ist somit energetisch begünstigt, der Enthalpiegewinn ist die treibende Kraft des Phasenübergangs. Für den Fall der Unterkühlung von Metallschmelzen wurde die Näherung

$$\Delta g_{fl} = \Delta s \cdot (T_b - T) \quad (4.8)$$

entwickelt, die sich mittlerweile auch bei der Überhitzung des Schmelzvorgangs durchgesetzt hat [Lu und Li, 1998]. Dabei bezeichnet T_b die Schmelztemperatur an der Binodalen und $\Delta s = Q_{lat}/T_b$ die Schmelzentropie. In Gleichung 4.8 werden jedoch die spezifischen Wärmekapazitäten $C_p(T)$ der beteiligten Phasen als identisch angenommen. Diese Annahme ist im Falle des Schmelzvorgangs berechtigt [Lu und Li, 1998]. Bei der Sublimation ist die Differenz der Wärmekapazitäten von Festkörper und Gasphase ΔC_p aber nicht mehr vernachlässigbar. Deshalb wurde zur Bestimmung der Enthalpiedifferenz Δg_{fg} eine Näherung nach [Jones und Chadwick, 1971] verwendet,

$$\Delta g_{fg} = \Delta s \cdot (T_b - T) + \frac{\Delta C_p (T_b - T)^2}{(T_b + T)}, \quad (4.9)$$

welche eine konstante Differenz der spezifischen Wärmekapazitäten ΔC_p berücksichtigt. An dem Term $(T_b - T)$ in Gleichung 4.9 wird dabei ersichtlich, dass direkt an der Binodalen die treibende Kraft und damit auch die Umwandlungsrate verschwindet.

Die Deformationsenergie Δe beschreibt die Spannungsenergie, die aufgrund der Volumendifferenz beider Phasen bei der Nukleation aufgebracht werden muss. Ihr Vorzeichen ist positiv, sie wirkt somit der Nukleation entgegen. Für $|\Delta e| \geq |\Delta g_{fg}|$ wird die Nukleation sogar komplett unterbunden. Die Größe der Deformationsenergie stellt somit einen wichtigen Beitrag dar. Eine Abschätzung, erneut für den Schmelzvorgang, findet sich in [Allen et al., 1980]. Danach gilt

$$\Delta e = \frac{18GK\epsilon^2}{4G + 3K} \quad (4.10)$$

mit dem Schermodul G und dem Kompressionsmodul K des Festkörpers. Der Faktor ϵ beschreibt Volumenänderung durch die Bildung eines Keims der neuen Phase innerhalb des Festkörpers, es gilt $\epsilon = \frac{1}{3}\Delta V/V_f$. Beim Schmelzvorgang kann aufgrund der geringen Kompressibilität von Flüssigkeit und Festkörper das Volumenverhältnis direkt aus dem Verhältnis der Dichten bei der Temperatur T bestimmt werden. Aufgrund der hohen Kompressibilität des Gases wird im Fall der Sublimation damit die Volumendifferenz aber deutlich überschätzt. Für eine Abschätzung der tatsächlichen Volumendifferenz, die bei der Bildung und dem Wachstum eines gasförmigen Keims oder einer Pore innerhalb des Festkörpers entsteht, hilft folgendes Bild:

Innerhalb des Festkörpers wird ein Anfangsvolumen $V_{0,g}$ herausgegriffen, das in die Gasphase umgewandelt wird. Zunächst soll das Gasvolumen die Dichte des Festkörpers besitzen, wodurch sich in der Gasphase ein hoher Druck ergibt. Durch eine Expansion um ΔV_g erniedrigt sich dieser Druck nach dem idealen Gasgesetz. Die Expansion des Gases hat jedoch eine Kompression des Festkörpers um $\Delta V_f = -\Delta V_g$ zur Folge, wodurch sich im Festkörper der Druck nach der Gleichung $K = -V_f \cdot \frac{dp}{dV_f}$ mit dem Kompressionsmodul K erhöht. Ein Gleichgewicht stellt sich dann ein, sobald der Druck in der Gasphase und dem Festkörper identisch sind, d.h.

$$\frac{\rho_f k_b T V_{0,g}}{V_g m_m} = K \cdot \log \left(\frac{V_{0,f}}{V_f} \right) \quad (4.11)$$

gilt. Mit der Annahme $V_{0,g}/V_{0,f} = d_{PV}/d$ ergibt sich für typische CO₂-Schichtdicken d

$$\left| \frac{\Delta V}{V_f} \right| \approx 0,01 \quad , \quad (4.12)$$

d.h. der Festkörper wird um 1% seiner ursprünglichen Ausdehnung komprimiert. Damit folgt $\epsilon = 1/300$.

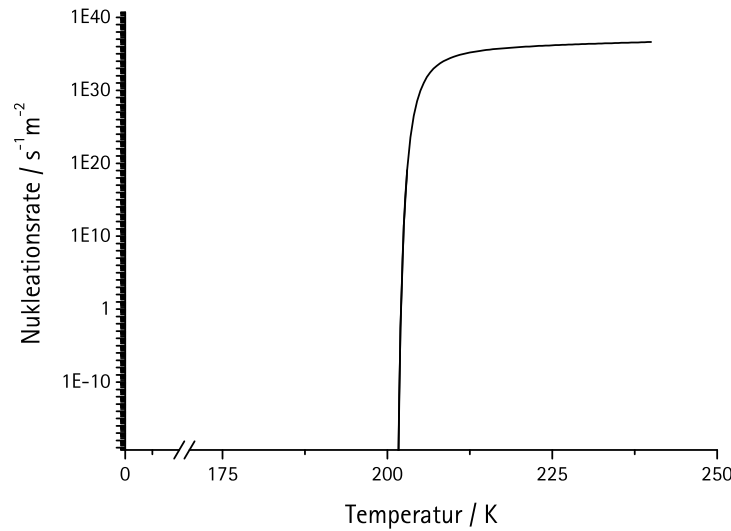


Abbildung 4.28: Nukleationsrate J für die Erzeugung eines kritischen Keims bei der Sublimation von CO_2 , berechnet nach Gleichung 1.18.

Weiter wird zur Berechnung der Deformationsenergie nach Gleichung 4.10 das Kompressions- und Schermodul von festem CO_2 benötigt. Aus [Manzhelii et al., 1971] folgt für das Kompressionsmodul $K = 5,6 \text{ GPa}$ (gemittelt über den relevanten Temperaturbereich). Für das Schermodul folgt daraus $G = 2,4 \text{ GPa}$ ⁵.

Für die Beschreibung der Nukleationsrate nach Gleichung 1.18 fehlt noch der dritte Term, der mit Hilfe der Diffusion die Kinetik des Nukleationsprozesses beschreibt. In der Literatur konnte kein Wert für die Energiebarriere U_0 der Diffusion von festem CO_2 , jedoch für die Desorptionsenergie V_0 gefunden werden [Weida et al., 1996]. Im Falle von festem Xenon wurde das Verhältnis der Diffusions- und Desorptionsbarriere zu 0,77 bestimmt [Kerner et al., 2005]. Mit demselben Energieverhältnis ergibt sich für die Diffusionsbarriere von festem CO_2 ein Näherungswert von $U_0 = 3,3 \cdot 10^{-20} \text{ J}$.

Die mit Hilfe all dieser Werte berechnete Nukleationsrate J ist in Abbildung 4.28 aufgetragen. Wie für Nukleationsphänomene üblich, steigt die Nukleationsrate J innerhalb eines geringen Temperaturbereichs sprunghaft an. Als Überhitzungstemperatur ergibt sich dabei der Wert $T_{\text{nukl}} = 205 \text{ K}$. Dieser Wert liegt um etwa 70 K unterhalb der gemessenen Temperatur $T_{\text{PU}} = 276 \text{ K}$. Allerdings basiert die Berechnung der Nukleationsrate auch auf einer Vielzahl von Annahmen

⁵Mangels eines Literaturwerts für festes CO_2 wurde hierfür die Poissonzahl μ von Eis (H_2O) verwendet. Da die Poissonzahl für ähnliche Stoffe jedoch nur geringfügig schwankt ist dies keine allzu große Einschränkung.

und Näherungswerten. Zwar ist der errechnete Wert der Überhitzungstemperatur T_{nukl} äußerst unempfindlich gegenüber einer Variation des Vorfaktor J_0 und auch der Deformationsenergie Δe . Eine Veränderung um den Faktor 10 ändert die Überhitzungstemperatur T_{nukl} um weniger als 1 K. Die ausschlaggebenden Größen für die Überhitzungstemperatur T_{nukl} sind die Diffusionsbarriere U , die Oberflächenspannung σ_{fg} und die Differenz der freien Enthalpie Δg_{fg} . Hier führen Änderungen um eine Größenordnung zu einer Verschiebung der Grenztemperatur T_{nukl} von 40 K (U), 60 K (σ_{fg}), bzw. 30 K (Δg_{fg}). In der Unsicherheit dieser drei Größen kann die Abweichung von 70 K zwischen der berechneten Schwelltemperatur T_{nukl} und der experimentell gemessenen Überhitzungstemperatur T_{PU} begründet sein. Die homogene Nukleationstheorie bietet somit eine mögliche Erklärung und Abschätzung für die beobachtete Überhitzungstemperatur.

Allerdings wurde bei obiger Betrachtung ein wichtiger Aspekt außer Acht gelassen. Durch die Porosität der CO_2 -Filme sind bereits Keime vorhanden, die nicht durch thermische Fluktuationen keimern müssen. Die entscheidende Frage ist, ob die Größe dieser Poren oberhalb oder unterhalb derjenigen des kritischen Keims liegt. In Abschnitt 4.1 wurde für die Größe dieser Poren eine obere Abschätzung von 50 nm gegeben, die allerdings nur durch die begrenzte Auflösung der Messapparatur bestimmt war. Mit den oben beschriebenen Werten ergibt sich nach Gleichung 1.16 dagegen ein kritischer Keimradius an der Binodalen von $r_{krit} = 6$ nm, der mit steigender Überhitzungstemperatur schnell abnimmt. Damit liegen die Porengröße und der kritische Keimradius zumindest in einem ähnlichen Größenbereich.

Solange die Porengröße den kritischen Radius nicht überschreitet bleibt die Nukleationstheorie in ihren Grundzügen anwendbar, da weiterhin durch thermische Fluktuationen größere Keime gebildet werden müssen. Wenn die Poren die Größe des kritischen Keims jedoch übersteigen verliert die klassische Nukleationstheorie ihre Aussagekraft, da nur die Nukleationsrate kritischer Keime beschrieben wird. Das weitere Wachstum dieser Keime wird dagegen nicht behandelt.

Ein weiterer Nachteil der klassischen Nukleationstheorie besteht darin, dass die Nukleationsrate J lediglich in Abhängigkeit der Temperatur beschrieben wird. Die Heizrate, d.h. die Zeitskala auf der die Erwärmung stattfindet, bleibt ausgeklammert.

Es wäre wünschenswert ein Modell zu besitzen, das die Dynamik des Phasenübergangs unabhängig von der Größe eines kritischen Keims beschreibt und zusätzlich die Heizraten der verschiedenen Lasertypen berücksichtigt. Ein solches Modell wird im folgenden Kapitel entwickelt.

4.4.6.2 Molekulares Bild

Die in Abschnitt 4.4.6.1 beschriebenen Ansätze zur Erklärung der Überhitzungstemperatur sind alle makroskopischer Natur. Sowohl die Entropiekatastrophe, als auch die Spinodale sind kollektive Phänomene des kompletten Molekülverbandes. Auch die klassische Nukleationstheorie basiert auf einer globalen Energiebetrachtung eines Nukleationskeims variabler Größe.

Aufgrund der Porosität der CO_2 -Schicht bietet sich hier eine weitere Herangehensweise an, ein Bild, das die Dynamik einzelner Moleküle beschreibt. Für die Moleküle am Rand einer Pore bietet sich die Möglichkeit, von der festen Porenwand zu desorbieren und in die gasförmige Phase überzugehen. Dazu muss lediglich die Desorptionsenergie V_0 überwunden werden. Gleichzeitig treffen statistisch verteilt Moleküle aus der Gasphase auf die Porenwand auf und bleiben mit der Wahrscheinlichkeit S daran haften. Direkt an der Binodalen besteht ein Gleichgewicht zwischen desorbierenden und adsorbierenden Molekülen, so dass die Anzahl N_g der Moleküle in der Gasphase innerhalb der Pore im zeitlichen Mittel konstant bleibt. Bei einer langsamen Temperaturerhöhung wird der Druck innerhalb der Pore gemäß der Dampfdruckkurve erhöht, bis im thermodynamischen Gleichgewicht die Teilchenzahl N_g erneut einen konstanten Wert annimmt. Bei einer raschen Temperaturerhöhung $T(t)$ kann dieses Gleichgewicht jedoch stark gestört werden. Die Teilchenzahl in der Gasphase steigt sprunghaft an, was zu einem explosionsartigen Verlauf des Phasenübergangs führt.

Einen quantitativen Zugang zu diesem molekularen Bild liefert die Bilanz der Moleküle, die von der festen Wand einer Pore desorbieren und jenen, die sich aus der Gasphase an der Porenwand abscheiden. Für die Anzahl der Moleküle N_g in der Gasphase gilt damit

$$\frac{dN_g(t)}{dt} = (J_{des}(t) - S \cdot J_{ein}(t)) \cdot A \quad (4.13)$$

mit der Desorptionsrate J_{des} , der Auftreffrate auf die Porenwand J_{ein} , dem Haftkoeffizienten S und der Porenoberfläche A . Das Volumen einer Pore wird dabei als konstant angenommen. Angesichts der in Abschnitt 4.4.6.1 abgeschätzten Volumenänderung von 1% im Laufe des Phasenübergangs stellt dies keine große Einschränkung dar. Mit den Gleichungen 1.26 und 1.24, sowie dem idealen Gasgesetz folgt für einen sphärischen Keim mit Radius r

$$\frac{dN_g(t)}{dt} = 4\pi r^2 \cdot \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{V_0}{k_b T(t)}\right) - \frac{3 \cdot S}{r} \sqrt{\frac{k_b T_g(t)}{2\pi m_m}} \cdot N_g(t) \quad (4.14)$$

Für die Berechnung der Desorptionsrate J_{des} gilt im Fall von CO_2 $\nu_0 = 1,92 \cdot 10^{34} \text{ 1/m}^2\text{s}$, $V_0 = 4,28 \cdot 10^{-20} \text{ J}$, sowie $S \approx 1$ [Weida et al., 1996].

Während die Desorptionsrate J_{des} von der Temperatur $T(t)$ der festen CO_2 -Matrix

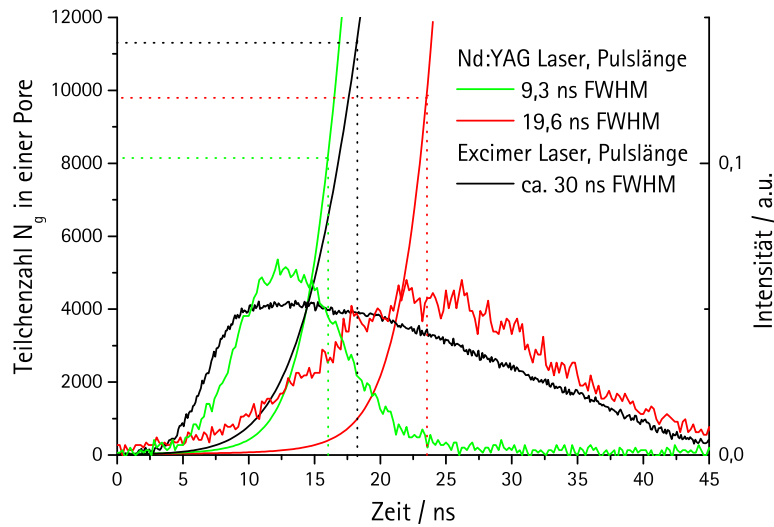


Abbildung 4.29: Zeitlicher Verlauf der Teilchenzahl N_g in der Gasphase einer Pore des CO_2 -Films infolge der drei dargestellten Laserpulse. Die Kurven ergeben sich als numerische Lösungen von Gleichung 4.14 für die Temperaturverläufe $T(t)$ nach der parabolischen Wärmeleitungsgleichung. Die vertikalen Linien verdeutlichen die experimentell gemessenen Ablationszeitpunkte.

abhängt, wird die Auftreffrate J_{ein} von der Temperatur T_g der Gasphase bestimmt. Aufgrund der geringen Porendurchmesser unter 50 nm besitzen die Poren ein sehr hohes Oberflächen zu Volumenverhältnis. Als Folge ist die Anzahl an Gasmolekülen innerhalb der Pore $N_g = p \cdot V / k_b T$ deutlich geringer als die Anzahl der pro Zeiteinheit desorbierenden Moleküle $J_{\text{des}} \cdot A$. Es besteht somit ein starker Austausch zwischen den Moleküle in der Gasphase und der umgebenden Matrix, so dass in erster Näherung deren Temperaturen identisch sind und $T_g = T(t)$ gilt. Um die Auswirkungen der verwendeten Laserpulse zu erörtern wird im Folgenden die Temperatur $T(t)$ der CO_2 -Schicht durch Lösungen der parabolischen Wärmeleitungsgleichung nach der Bestrahlung mit typischen Laserpulsen beschrieben. Somit wird die Berechnung an die Experimente dieser Arbeit angepasst.

In Abbildung 4.29 sind die numerischen Lösungen der Differentialgleichung 4.14 für drei typische Temperaturverläufe $T(t)$ innerhalb der CO_2 -Schicht, sowie die dazugehörigen Laserpulse dargestellt. Es handelt sich dabei um dieselben Laserpulse, die in Abschnitt 4.4.4 untersucht wurden. Die verwendeten Temperaturverläufe sind deshalb in Abbildung 4.21 dargestellt. Der Anfangswert $N_g(0)$ wurde aus der idealen Gasgleichung und dem Dampfdruck bei der Starttemperatur T bestimmt.

Zunächst gilt es festzuhalten, dass unterhalb der auflösungsbedingten Obergrenze der Poren von 50 nm die berechneten Verläufe nahezu unabhängig vom verwendeten Porenradius r sind. Zwar skaliert der Absolutwert der Teilchenzahl N_g mit der dritten Potenz des Porenradius r . Der qualitative Verlauf bleibt aber unverändert. Das Problem bei der Diskussion der klassischen Nukleationstheorie, dass die nur unzureichend bekannte Porengröße einen wichtigen Parameter darstellt, wird somit vermieden.

In Abbildung 4.29 steigt für alle drei Laserpulse die Teilchenzahl N_g innerhalb einer Pore nach zunächst verhaltenem Anstieg innerhalb etwa 5 ns rasch um eine Größenordnung an, wodurch das explosionsartige Verhalten des Sublimationsübergangs verdeutlicht wird. Weiter sind in Abbildung 4.29 die für die jeweiligen Laserpulse experimentell bestimmten Ablationszeitpunkte als vertikale Linien dargestellt. Es zeigt sich, dass zum Ablationszeitpunkt die Teilchenzahl in der Gasphase einer Pore stark mit dem Lasertyp variiert. Dies kann als Analogon zur variierenden Dicke der Schicht d_{PU} des erzeugten Gaspolsters angesehen werden. In den Abschnitten 4.4.2 und 4.4.4 konnte damit die Ablationsdynamik der CO₂-Filme erklärt werden. Analog sind nach Figur 4.29 für den Excimer-Laser die höchsten und für den Nd:YAG-Laser mit Pulsdauer 9 ns die geringsten Ablationsgeschwindigkeiten zu erwarten, was dem experimentell beobachtetem Trend entspricht.

Für die Frage der Überhitzbarkeit des Systems, d.h. der Temperatur, an welcher der Phasenübergang einsetzt, erweist sich die Teilchendichte N_g aber als ungeeignet, da dazu kein experimenteller Zugang besteht. Somit können keine weitere Aussage über eine Überhitzung gemacht werden. Besser eignet sich hier der Druck p innerhalb einer Pore. Unter der Annahme, dass die Erhöhung dieses Drucks die Ursache für die Beschleunigung des darüberliegenden Filmes ist, ergeben sich aus der Analyse der Filmtrajektorien Maximalwerte zwischen 2 und 2,5 MPa.

Einen theoretischen Zugang zum Druckverlauf innerhalb einer Pore mit Volumen V infolge der Temperaturerhöhung $T(t)$ erhält man durch Differentiation der idealen Gasgleichung einer Pore:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{k_b}{V} \cdot \left(T \cdot \frac{dN_g}{dt} \frac{dt}{dT} + N_g \right) . \quad (4.15)$$

Wie bereits in Gleichung 4.13 wird das Porenvolumen V als konstant angesehen. Eine exakte Betrachtung mit veränderlichem Volumen führt zum identischen Ergebnis, weshalb sich hier der Einfachheit halber auf $V = const.$ beschränkt wird. Mit dN_g/dt aus Gleichung 4.14 und denselben Temperaturverläufen $T(t)$ der drei typischen Laserpulse ergeben sich die in Abbildung 4.30 dargestellten Druckverläufe. Die waagerechten Linien verdeutlichen den Bereich der im Experiment beobachteten Drücke. Nach Abbildung 4.30 wird dieser Druckbereich bei Temperaturen zwischen etwa 240 und 250 K erreicht, wodurch sich eine neue

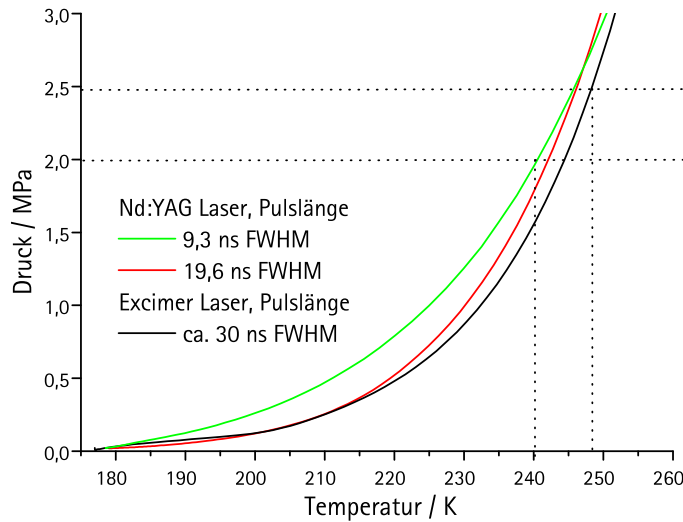


Abbildung 4.30: Verlauf des Drucks innerhalb einer Pore des CO_2 -Films in Abhängigkeit der Temperatur $T(t)$ infolge von drei verschiedenen Laserpulsen. Die Kurven ergeben sich als numerische Lösungen von Gleichung 4.15 mit den Temperaturverläufen $T(t)$ nach der parabolischen Wärmeleitungsgleichung. Die waagerechten Linien verdeutlichen den Bereich der experimentell beobachteten Maximaldrücke. Hieraus ergibt sich für die Temperatur T_{PU} eine Abschätzung von 245 ± 5 K.

Abschätzung der Überhitzungstemperatur $T_{PU} = 245 \pm 5$ K ergibt. Trotz der Einfachheit dieses Modells bedeutet dies eine gute Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Wert von $T_{PU} = 276$ K. Von allen in dieser Arbeit vorgestellten Modellen handelt es sich dabei sogar um die geringste Abweichung vom Experiment.

4.5 Ablation nach Femtosekundenpulsen

Nachdem in Kapitel 4.4 die Frühphase der Ablationsprozesse nach der Bestrahlung mit Nanosekundenpulsen untersucht wurde, folgt nun die Untersuchung der Prozesse nach Laserpulsen mit Pulslängen im Femtosekundenbereich.

Im Falle der Nanosekundenpulse wird die Dynamik des Ablationsvorgangs durch die Zeitskala der Energieeinkopplung mitbestimmt. Bei der Verwendung von Femtosekundenpulsen wird das System dagegen nahezu instantan geheizt, wodurch ein besserer Zugang zur intrinsischen Zeitskala des Phasenübergangs ermöglicht wird (siehe Abschnitt 4.5.2).

Vorraussetzung ist allerdings, dass die Sublimation des CO_2 im Kontakt mit dem Siliziumsubstrat weiterhin die Ursache für die beobachtete Ablation ist. Man

spricht hier vom thermischen Ablationsmechanismus. Besonders bei der Verwendung von Pulslängen im Femtosekundenbereich kommt aber ein weiterer Ablationsmechanismus in Betracht, das sogenannte ‚stress confinement‘. Es handelt sich dabei um thermisch induzierte Spannungen, die ausreichend sind, um das Material zu zerreißen und vom Substrat abzulösen. Gegen ein Auftreten von ‚stress confinement‘ sprechen jedoch zwei Argumente:

- Im Falle von ‚stress confinement‘ sinkt in der Regel die Ablationsschwelle gegenüber der thermischen Ablation ab [Georgiou und Koubenakis, 2003]. Gegenüber den Nanosekundenpulsen wird jedoch ein Anstieg der Ablationsschwelle relativ zur Anmelzschwelle des Siliziumsubstrats beobachtet.
- ‚Stress confinement‘ tritt dann auf, wenn die Lauflänge des Schalls geringer ist als die Ausdehnung des vom Laser erwärmten Bereichs. Dadurch geht die Erwärmung isochor vonstatten und es bilden sich große Verspannungen im Material. Wie in Abbildung 1.4 dargestellt ist, ist im Falle des festen CO₂ aber auch für kurze Zeiten die Lauflänge des Schalls größer als die thermische Diffusionslänge d_{therm} . Thermisch induzierte Spannungen können relaxieren und ein ‚stress confinement‘ kann ausgeschlossen werden.

Somit ist auch bei der Bestrahlung mit Femtosekundenpulsen die Sublimation eines geringen Anteils der CO₂-Schicht die Ursache für die Ablation. Wie bei den Messungen mit Nanosekundenpulsen hebt die darüberliegende Deckschicht als intakter Film ab, wodurch in der Reflektivität deutliche Oszillationen sichtbar (vgl. Abbildung 4.31)⁶ und Rückschlüsse auf die Ablationsdynamik und den Sublimationsvorgang ermöglicht werden.

Aufgrund von sehr hohen Leistungsdichten können bei der Verwendung von Pulsdauern im Femtosekundenbereich jedoch nichtlineare Effekte in der CO₂-Schicht eine Rolle spielen. Deren Einfluss auf den Sublimationsvorgang und die Ablation wird in Abschnitt 4.5.1 untersucht. In Kapitel 4.5.2 folgt die Diskussion der Messdaten mit hoher Zeitauflösung, woraus Rückschlüsse auf die intrinsische Zeitskala des Phasenübergangs gezogen werden können. Darauf wird in Abschnitt 4.5.3 der Einfluss der eingestrahnten Energiedichte auf die Ablation vorgestellt. Weiter besteht bei sehr hohen Heizraten wie im Fall von Femtosekundenpulsen die Möglichkeit, dass die im Falle der Nanosekundenpulse festgestellte maximale Temperatur T_{PU} deutlich erhöht wird, wodurch auch eine Änderung des Ablationsmechanismus möglich wird. Dies wird in Abschnitt 4.5.4 diskutiert.

⁶Bei der Ablation von flüssigen Isopropanolfilmen konnten mit Femtosekundenpulsen keine Oszillationen in der Reflektivität beobachtet werden [Lang, 2007]. Da in diesem Fall die thermische Diffusionslänge die Lauflänge des Schalls deutlich überschreitet würde ein Wechsel des Ablationsmechanismus hin zum stress confinement dieses Verhalten erklären.

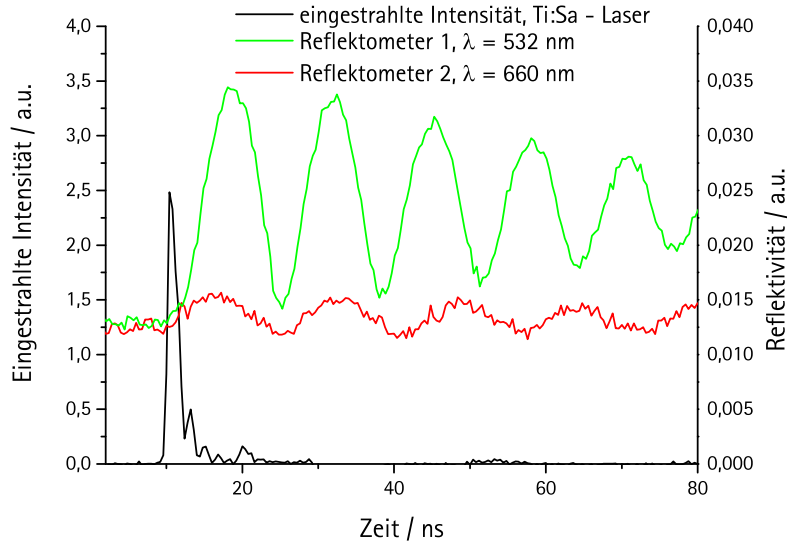


Abbildung 4.31: Typische Signale zweier Reflektometer unterschiedlicher Wellenlänge und Einfallswinkel bei der Ablation eines CO_2 -Films mit einem Femtosekundenpuls. Die Intensität des anregenden Ti:Sa-Lasers ist aufgrund der begrenzten Zeitauflösung des Detektors verbreitert dargestellt. Die tatsächlich Pulsdauer beträgt 150 fs.

Alle Experimente dieses Abschnitts wurden am Instituto de Óptica ‚Daza de Valdés‘ des Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) in Madrid durchgeführt.

4.5.1 Nichtlineare optische Eigenschaften der CO_2 -Schicht

Wie in Abschnitt 4.2 erläutert ist, wird bei der Analyse der Daten dieser Arbeit angenommen, dass die eingestrahnten Laserpulse ausschließlich im Siliziumsubstrat absorbiert werden und nur durch Wärmekontakt Energie in den angrenzenden CO_2 -Film eingekoppelt wird. In Abschnitt 4.1 wurde gezeigt, dass diese Bedingung im Rahmen der linearen Optik erfüllt ist. Aufgrund der sehr hohen Leistungsdichten können bei der Verwendung von Pulsdauern im Piko- und Femtosekundenbereich jedoch nichtlineare Prozesse eine Rolle spielen. Deshalb gilt es die Gültigkeit dieser Annahme auch für hohe Leistungsdichten zu überprüfen.

Das Siliziumsubstrat besitzt aufgrund des indirekten Interbandübergangs von 1,4 eV bei der verwendeten Wellenlänge von 800 nm (1,55 eV) einen linearen Absorptionskoeffizienten α von $7 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, was einer optischen Eindringtiefe d_{opt} von etwa $1,5 \mu\text{m}$ entspricht. Der Absorptionskoeffizient für Mehrphotonenprozesse beträgt bei Silizium 3 cm/GW , wobei bereits Dreiphotonenprozesse keine messbare Rolle spielen [Thiedje et al., 2007]. Bei den verwendeten Energiedichten von bis

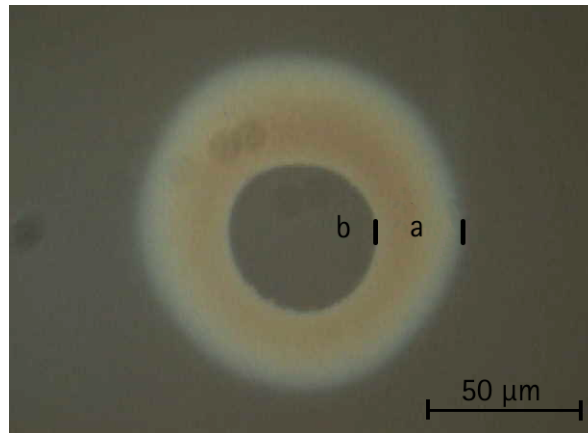


Abbildung 4.32: Optische Mikroskopaufnahme (Hellfeld) eines typischen Schadens im Siliziumsubstrat nach der Bestrahlung mit dem verwendeten Femtosekundenlaser bei Energiedichten oberhalb der Anmelzschwelle von Silizium (150 mJ/cm^2 [Cavalleri et al., 1999]). Zu sehen ist ein deutlich modifizierter Bereich a), in welchem die Siliziumoberfläche angeschmolzen und im amorphen Zustand erstarrt ist [Liu et al., 1979, Bonse et al., 2001]. Im Bereich b) war die Anmelzdauer der Oberfläche ausreichen für eine Rekrystallisation.

zu 200 mJ/cm^2 und einer Pulslänge von 130 fs erniedrigt sich dadurch die optische Eindringtiefe bis auf 20 nm.

Die CO_2 -Schicht ist dagegen ein Isolator und besitzt eine Bandlücke von etwa 9,5 eV [Warren, 1986]. In der Literatur konnten zwar keine nichtlinearen optischen Materialkonstanten für CO_2 gefunden werden. Angesichts der sehr großen Bandlücke wären für eine Erhöhung der Absorption bei der Wellenlänge von 800 nm mindestens Sechspotonenprozesse nötig, was nur äußerst unwahrscheinlich zu einer merklichen Erhöhung der Absorption führen sollte.

Während sich also im Siliziumsubstrat die Absorption deutlich erhöht, ist im Falle des CO_2 nicht von nichtlinearen Effekten auszugehen. Aus theoretischer Sicht sollte daher die Annahme einer ausschließlichen Absorption im Siliziumsubstrat auch bei der Verwendung ultrakurzer Pulse Gültigkeit besitzen.

Diese kann auch experimentell bestätigt werden. Hierzu wurden die bei Energiedichten oberhalb der Anmelzschwelle im Siliziumsubstrat erzeugten Oberflächenmodifikationen in Abhängigkeit der darüberliegenden CO_2 -Schichtdicke untersucht. In Abbildung 4.32 sind diese Veränderungen anhand eines typischen Laserspots dargestellt. Mit steigender Energie, d.h. in Richtung des Zentrum des Laserspots, handelt sich um folgende Prozesse [Liu et al., 1979, Bonse et al., 2001]: a) Erstarren der angeschmolzenen Oberfläche im amorphen Zustand und b) einer Rekrystallisation des geschmolzenen Bereichs aufgrund einer ausreichenden Anmelzdauer. Aufgrund des räumlich gaußförmigen Strahlprofils des Femtosekunden-Lasersystems lassen sich aus den Durchmessern der modi-

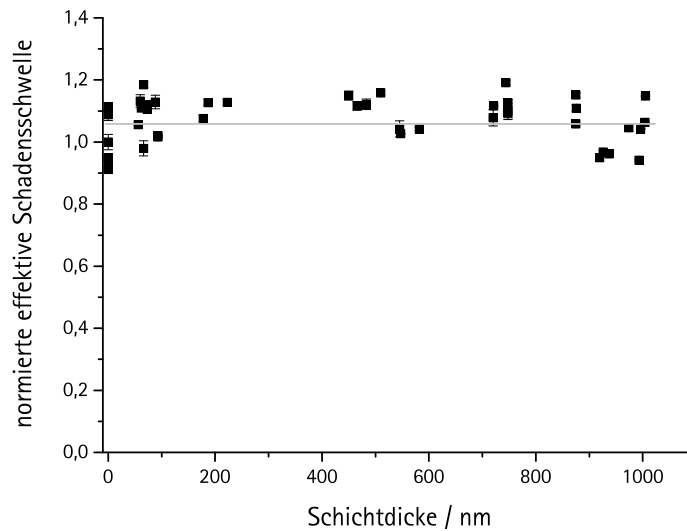


Abbildung 4.33: Dargestellt ist die minimal nötige Energiedichte zur Amorphisierung der Siliziumoberfläche nach Femtosekundenbestrahlung (siehe Abbildung 4.32) in Abhängigkeit der vorhandenen CO_2 - Schichtdicke. Die Energiedichte wurde dabei auf den Schwellwert des blanken Siliziumsubstrates normiert. Zusätzlich wurden Interferenzeffekte innerhalb der CO_2 -Schicht kompensiert (effektive Fluenz \tilde{F}). Die graue Linie verdeutlicht den Mittelwert für Schichtdicken $d > 0$.

fizierten Bereiche die dazugehörigen Schwellenergiedichten direkt bestimmen. Die Schwellen für die Amorphisierung der Siliziumoberfläche ist in Abbildung 4.33 in Abhängigkeit der darüberliegenden CO_2 -Schichtdicke aufgetragen. Es handelt sich dabei um die effektiven Schwellen, d.h. Interferenzeffekte innerhalb der CO_2 -Schicht wurden gemäß Abschnitt 3.4 kompensiert. Zusätzlich wurden die Werte auf die Schwellenergiedichte des blanken Siliziumsubstrats normiert. Innerhalb der Fehlergrenzen ist für die gemittelte Schwellenergiedichte bei CO_2 -Schichtdicken $d > 0$ allenfalls ein minimaler Anstieg gegenüber dem Wert des blanken Siliziumsubstrats zu beobachten. Diese Erhöhung um etwa 8% kann jedoch durch einen Energieverlust des Siliziumsubstrats durch die Wärmeankopplung der CO_2 -Schicht erklärt werden. Eine direkte Absorption der Laserstrahlung innerhalb der CO_2 -Schicht und damit eine deutliche Erhöhung der Schwellenergiedichte mit zunehmender Schichtdicke ist jedoch nicht zu beobachten. Wie erwartet besitzt deshalb die Annahme einer ausschließlichen Energieeinkopplung in die CO_2 -Schicht durch den Kontakt mit dem Substrat auch bei der Verwendung ultrakurzer Laserpulse Gültigkeit.

4.5.2 Dynamik des Ablationsvorgangs mit hoher Zeitauflösung

Ein Nachteil bei der Bestrahlung mit Nanosekundenpulsen liegt darin, dass der Phasenübergang bereits während der Dauer des Laserpulses einsetzt. Die Zeitskala, auf welcher der Phasenübergang stattfindet, wird deshalb stark von der Heizrate des verwendeten Laserpulses beeinflusst (vgl. Abbildung 4.21). Aussagen über die Zeitskala des Phasenübergangs sind nur sehr eingeschränkt möglich.

Bei der Verwendung von Pulsdauern im Femtosekundenbereich geschieht die Energieeinkopplung dagegen nahezu instantan, d.h. deutlich unterhalb der gewöhnlichen Zeitskala von Phasenübergängen im Pikosekundenbereich [Sokolowski-Tinten et al., 1995]. Dadurch wird ein Zugang zur intrinsischen Zeitskala des Phasenübergangs ermöglicht. Die Zeitauflösung ist nur durch das Detektionssystem begrenzt. Hier kam ein Streak-Kamerasystem zum Einsatz, das eine maximale Zeitauflösung bis zu wenigen Pikosekunden besitzt [Hamamatsu].

Ein wichtiger Punkt stellt die Zeitsynchronisation des Detektionssystem mit dem anregenden Laserpuls dar. In der Regel wird dazu der anregende Laserpuls von der Probe reflektiert und von den einzelnen Detektoren aufgenommen. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Streak-Kamera war dies hier jedoch nicht möglich. Als Referenzpunkt wurde stattdessen die untere Flanke des Reflektivitätsanstieg der Testlaser beim Anschmelzen des Siliziumsubstrats verwendet. Der Fußpunkt dieser Flanke liegt etwa 2 ps hinter dem Femtosekundenpuls [Sokolowski-Tinten et al., 1995]. Im Rahmen der Messgenauigkeit der in dieser Arbeit verwendeten Detektoren ergibt sich somit keine Einschränkung.

In Abbildung 4.34 ist die mit der Streak-Kamera beobachtete Reflektivitätsänderung einer CO₂-Schicht auf Silizium dargestellt. Während der große Ausschnitt einen Überblick über einen größeren Zeitraum gibt, ist in dem Einsatz oben rechts die Frühphase des Ablationsprozesses detailliert dargestellt. Die senkrechten Linien verdeutlichen die Position des Laserpulses und den Ablationszeitpunkt. Hier ist eine Verzögerung von 220 ± 30 ps zwischen dem Laserpuls und dem Anfang der Ablation zu sehen. Bei dieser Zeitspanne handelt es sich allerdings nicht um die sogenannte Inkubationszeit T_{ink} , da diese nur die Zeitdauer vom Einkoppeln der Energie bis zum Start des Phasenübergangs bezeichnet. In dem vorliegenden Fall muss die CO₂-Schicht aber zunächst durch den Wärmekontakt mit dem Siliziumsubstrat auf die Temperatur des Phasenübergangs gebracht werden, was aufgrund des begrenzten Wärmeübergangskoeffizienten zusätzlich Zeit in Anspruch nimmt. Die hier gemessene Zeit stellt somit eine obere Schranke für die Inkubationszeit dar. Im Vergleich mit bisherigen Messungen an vergleichbaren Systemen, in denen ebenfalls nur eine obere Abschätzung der Inkubationszeit bestimmt werden konnte [Kudryashov und Allen, 2004, Lang, 2007], bedeutet der Wert $t_{ink} = 220 \pm 30$ ps eine Absenkung der oberen Schranke für die Inkubationszeit um den Faktor drei.

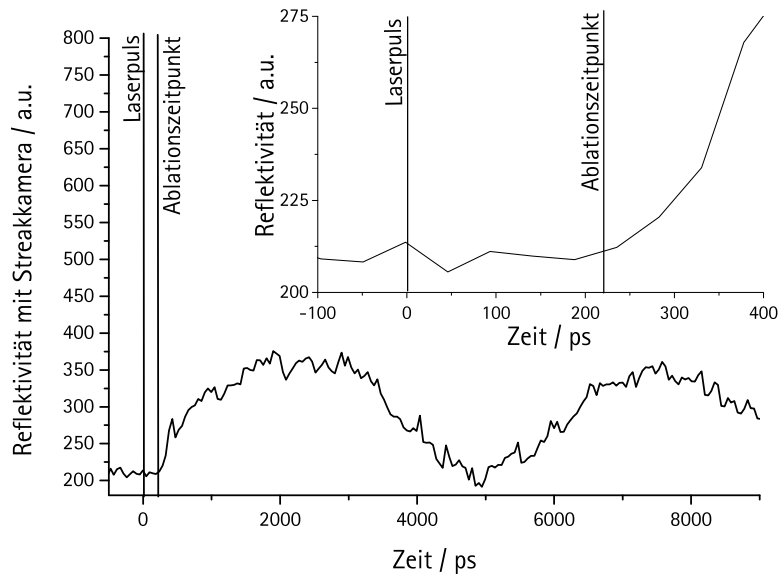


Abbildung 4.34: Reflektivitätsänderung bei der Ablation eines CO_2 -Films mit einem Femtosekundenpuls (Wellenlänge $\lambda = 800 \text{ nm}$, Pulslänge $\tau = 150 \text{ fs}$). In dem Einsatz oben rechts ist die Frühphase detailliert dargestellt. Es zeigt sich eine Verzögerung von $220 \pm 30 \text{ ps}$ zwischen dem Laserpuls und dem Reflektivitätsanstieg. Das Signal wurde mit einer Streak-Kamera detektiert.

Eine direkte Messung der Inkubationszeit ist nur möglich, wenn die Energie direkt in die Schicht des Phasenübergangs eingekoppelt wird. Hierzu erweist sich CO_2 jedoch als ungeeignet, da bis heute kein Femtosekunden-Lasersystem bei einer Wellenlänge im Absorptionsbereich von CO_2 zur Verfügung steht.

4.5.3 Energieabhängigkeit des Ablationsvorgangs

In Kapitel 4.4.2 wurde im Falle von Nanosekundenpulsen eine Abnahme der Ablationsgeschwindigkeit mit steigender Energiedichte beobachtet. Ursache hierfür war das Abheben der Filme noch während der Dauer des Laserpulses. Somit wurde nicht der gesamte eingestrahelte Puls, sondern nur ein variabler Anteil in die CO_2 -Schicht eingekoppelt.

Bei der Pulslänge von 150 fs setzte nach Abschnitt 4.5.2 die Ablation dagegen etwa 220 ps *nach* dem Laserpuls ein. Es wird somit die gesamte Pulsenergie in das System eingekoppelt. Folglich sollte sich der Effekt umkehren und die Ablationsgeschwindigkeit mit steigender Energiedichte zunehmen. Dies wird experimentell bestätigt.

Wie in Abbildung 4.35 zu sehen ist steigt die Ablationsgeschwindigkeit unterhalb

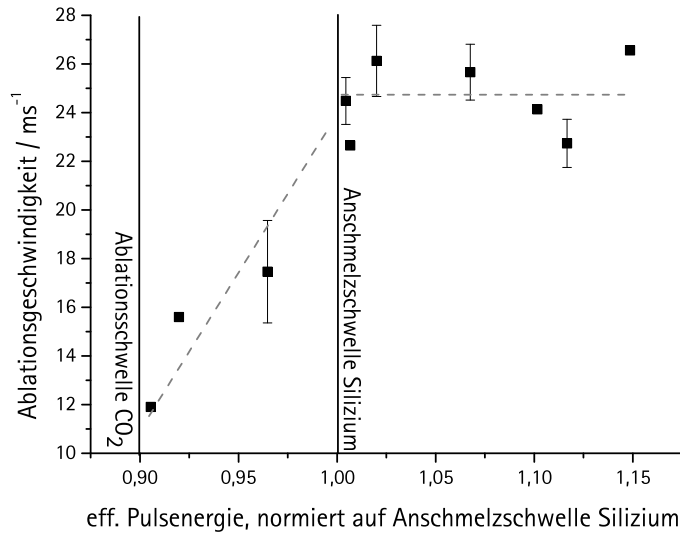


Abbildung 4.35: Abhängigkeit der Ablationsgeschwindigkeit von der eingestrahelten Energiedichte eines Femtosekundenpulses (Wellenlänge 800 nm, Pulslänge 150 fs). Die CO₂-Schichtdicke beträgt 360 nm.

der effektiven Anschmelzschwelle \widetilde{F}_{as} an. Aufgrund des kleinen Energiefensters zwischen der Ablationsschwelle von CO₂ und der Anschmelzschwelle des Siliziumsubstrats existiert bei konstanter Schichtdicke zwar nur eine geringe Anzahl von Datenpunkten. Es wurde jedoch bei einer Vielzahl weiterer Schichtdicken jeweils zwei oder mehrere Energiewerte verglichen, so dass der Trend einer ansteigenden Ablationsgeschwindigkeit mit zunehmender Pulsenergie außer Frage steht. Weiter ist in Abbildung 4.35 auffallend, dass die Ablationsgeschwindigkeit oberhalb der Anschmelzschwelle des Siliziumsubstrats \widetilde{F}_{as} abknickt und einen konstanten Wert annimmt. Dass es sich bei dieser Grenzünergiedichte tatsächlich um die Anschmelzschwelle handelt ist auch an den Reflektometerkurven selbst ersichtlich, da die Oszillationen der ablatierenden Filme von einem typischen Anschmelzplateau (vgl. Abschnitt 3.4) überlagert werden. Die Ursache dieses Knicks liegt im Verlauf der Temperatur der Siliziumoberfläche in Abhängigkeit der eingestrahelten Energiedichte. Unterhalb der Anschmelzschwelle des Siliziumsubstrats nimmt die Oberflächentemperatur mit steigender Energiedichte stetig zu. Aufgrund der latenten Wärme am Schmelzpunkt existiert direkt oberhalb der Anschmelzschwelle jedoch ein schmaler Energiebereich, in welchem die Temperatur der Oberfläche nahezu konstant ist. Da die Wärmeeinkopplung in die CO₂-Schicht von der Oberflächentemperatur des Siliziumsubstrats bestimmt ist, kann auch bei der Ablation der CO₂-Filme in Form der Ablationsgeschwindigkeit in Abbildung 4.35 das gleiche Verhalten beobachtet werden. Für die Frage nach der maximal erreichbaren

Überhitzbarkeit der CO₂-Schicht gilt es festzuhalten, dass im Bereich der in dieser Arbeit zu Verfügung stehenden Energiedichten eine Erhöhung über die Anschmelzschwelle hinaus keine Zunahme der Überhitzungstemperatur bewirken sollte. Es genügt somit, das Verhalten an der Anschmelzschwelle oder knapp darunter zu untersuchen. Dies wird im folgenden Kapitel durchgeführt.

4.5.4 Rückschlüsse auf den Phasenübergang

Bereits in Abschnitt 4.4.4 wurde erwähnt, dass die Überhitzungstemperatur T_{PU} beim Einsetzen des Sublimationsübergangs von der Heizrate und damit der Dauer des Laserpulses abhängen kann. Je kürzer der Laserpuls ist, desto weiter kann das System in den metastabilen Bereich hineingetrieben werden, d.h. die Überhitzungstemperatur T_{PU} steigt an. Im Bereich der Nanosekundenpulse konnte bei einer Variation der Pulslänge um den Faktor drei keine Zunahme von T_{PU} beobachtet werden. Bei der Verwendung von Femtosekundenpulsen nimmt dagegen die Pulsdauer um fünf Größenordnungen ab. Es ist somit denkbar, dass eine deutlich Erhöhung der Überhitzungstemperatur T_{PU} auftritt, die sogar so groß sein könnte, dass beispielsweise die Temperatur an der Spinodalen erreicht und der Mechanismus des Phasenübergangs verändert wird.

Allerdings ist das Computerprogramm, welches im Falle der Nanosekundenpulse zur numerischen Lösung der Wärmeleitungsgleichung herangezogen wurde, bei Femtosekundenpulsen nicht mehr anwendbar. Zum einen liegt dies an internen Beschränkungen des Programms. Zum anderen muss innerhalb dieses Programms die Temperaturverteilung im gesamten System, d.h. in der CO₂-Schicht und dem Siliziumsubstrat, behandelt werden. Letzteres ist aufgrund der komplexen Zeitabhängigkeit der Diffusionskonstante D von Silizium auf kurzer Zeitskala jedoch nur begrenzt möglich (vgl. Kapitel 1.2.2). Einer Abschätzung der Überhitzungstemperatur T_{PU} in der CO₂-Schicht kommt aber entgegen, dass nach Abschnitt 4.5.3 die maximale Überhitzungstemperatur direkt an der Anschmelzschwelle des Siliziumsubstrats oder darüber erwartet wird. Während der gesamten Anschmelzdauer besitzt die Substratoberfläche eine konstante Temperatur T_{si} . Für Pulslängen im Femtosekundenbereich beträgt diese, inklusive Überhitzung, $T_{si} = 2150$ K [Cavalleri et al., 1999]. Für die pro Zeit und Einheitsfläche in die CO₂-Schicht eingekoppelte Wärmemenge gilt deshalb

$$dQ = \xi \cdot (T_{si} - T(t))dt \quad (4.16)$$

mit dem Wärmeübergangskoeffizienten ξ und der Temperatur $T(t)$ in der CO₂-Schicht. Diese Wärmemenge führt zur Temperaturerhöhung

$$dT = \frac{dQ}{C(T)} \quad (4.17)$$

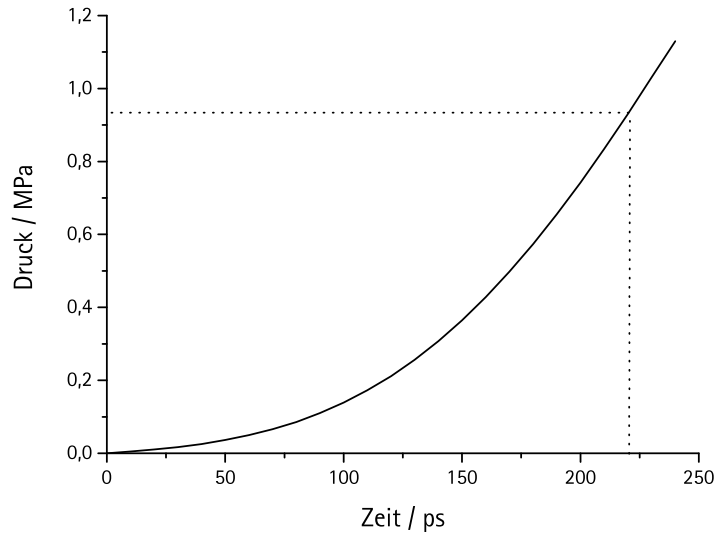


Abbildung 4.36: Druckzunahme innerhalb einer Pore der CO_2 -Schicht nach der Bestrahlung mit einem Femtosekundenpuls (Pulslänge 150 fs) und der Energiedichte der Anmelzschwelle von Silizium, berechnet nach dem in Abschnitt 4.4.6.2 vorgestellten molekularen Modell. Die vertikale Linie entspricht dem in Kapitel 4.5.2 bestimmten Ablationszeitpunkt. Hier ergibt sich ein ungefähre Druck von 1 MPa.

Aus den Gleichungen 4.16 und 4.17 lässt sich der Temperaturverlauf $T(t)$ innerhalb der CO_2 -Schicht berechnen. Für den in Abschnitt 4.5.2 bestimmten Ablationszeitpunkt von 220 ps⁷ ergibt sich eine Durchschnittstemperatur innerhalb der thermischen Diffusionslänge d_{therm} von 5 nm von $T = 234$ K. Für die Temperatur direkt im Kontakt mit dem Siliziumsubstrat folgt nach Gleichung 1.21 $T_{PU} = 313$ K. Diese obere Abschätzung der Überhitzungstemperatur liegt nur knapp oberhalb der Überhitzungstemperatur bei Nanosekundenpulsen von $T_{PU} = 276$ K.

Sicher besitzt diese Abschätzung eine gewisse Unsicherheit. So ist beispielsweise nicht gesichert, dass der in Abschnitt 4.3 bestimmte Wärmeübergangskoeffizient ξ auch auf ultrakurzer Zeitskala gültig ist. Angesichts der großen Differenz zwischen der bestimmten Überhitzungstemperatur von 313 K und der Temperatur an der Spinodalen und der Isentropen von 450 K und 820 K ist aber auszuschließen, dass sich der Mechanismus des Phasenübergangs beim Übergang von Nanosekunden- zu Femtosekundenpulsen verändert.

Dies bestätigt auch eine einfache Betrachtung nach dem in Abschnitt 4.4.6.2 entwickelten molekularen Bild.

In Abbildung 4.36 ist der danach berechnete Druckverlauf innerhalb einer Pore

⁷Hierbei handelt es sich um eine obere Abschätzung, da die Zeitdauer 220 ps den Heizvorgang und die Inkubationszeit beinhaltet.

des CO₂-Films für den aus den Gleichungen 4.16 und 4.17 errechneten Temperaturverlauf $T(t)$ dargestellt. Zum Ablationszeitpunkt 220 ps nach der Laserpuls liegt der Druck innerhalb der Schicht bei etwa 1 MPa. Nach Abbildung 4.35 beträgt die dazugehörige Ablationsgeschwindigkeit etwa 24 m/s. Im Fall der Nanosekundenpulse wurden nach Abbildung 4.30 maximale Drücke in der Schicht zwischen 2 und 2,5 MPa bestimmt. Bei einer identischen Schichtdicke von 360 nm beträgt hier nach Abbildung 4.12 die dazugehörige Ablationsgeschwindigkeit etwa 40 m/s. Das Verhältnis aus beschleunigendem Druck p und dem daraus resultierenden Impuls der CO₂-Schicht ist bei Nano- und Femtosekundenpulsen daher nahezu identisch und auch die Absolutwerte liegen in einem ähnlichen Größenbereich. Wenn im Fall der Femtosekundenpulse die Spinodale erreicht werden oder sogar ein Wechsel des Ablationsmechanismus auftreten würde, wären hier wohl deutlich größere Abweichungen zu erwarten.

4.6 Ablationsdynamik auf langer Zeitskala

In Kapitel 4.2 wurde im Fall des Ablationsregimes nur die Dynamik der ersten 100 ns beschrieben. Hier wird nun der weitere zeitliche Verlauf der ablatierten Filme diskutiert.

In [Lang, 2007] wurde das zeitliche Verhalten ablatierender Isopropanolfilme an Atmosphärendruck untersucht. Hier zeigte sich, dass die Filme im Flug stabil bleiben und auf einer Zeitskala von etwa 200 ns auf dem Substrat redeponieren. Dies konnte durch die Druckdifferenz oberhalb und unterhalb der Filme qualitativ und quantitativ erklärt werden.

Die Experimente dieser Arbeit wurden dagegen in einer Grobvakuumatmosphäre der Größenordnung $10^{-2} - 10^0$ mbar durchgeführt. Die Rückstellkraft ist damit um drei Größenordnungen geringer als in [Lang, 2007], was zu einer vernachlässigenden Rückbeschleunigung führen sollte.

Dies wird von Experimenten mit Laserpulsen im Nanosekundenbereich bestätigt. In Abschnitt 4.2 wurde gezeigt, dass sich im Entnetzungsregime die CO₂-Filme auf der Zeitskala von etwa 200 ns umstrukturieren. Im Falle der ablatierten Filme äußert sich dies darin, dass die Amplitude der beobachteten Oszillation auf einer vergleichbaren Zeitskala zurückgeht, was durch ein Auseinanderbrechen der Filme im Flug erklärt werden kann. Innerhalb des beobachtbaren Zeitbereichs ist aber keine Änderung der Oszillationsperiode und damit keine Abnahme der Filmgeschwindigkeit zu beobachten (vgl. Abbildung 4.37). Auf langer Zeitskala geht die Reflektivität auf den Wert des blanken Siliziumsubstrats zurück und bei weiteren Laserschüssen auf dieselbe Stelle der Probe, werden keine Signale ablatierender Filme mehr beobachtet. Eine Redeposition kann somit ausgeschlossen werden.

Anders verhält sich die Situation bei der Verwendung von Femtosekunden-

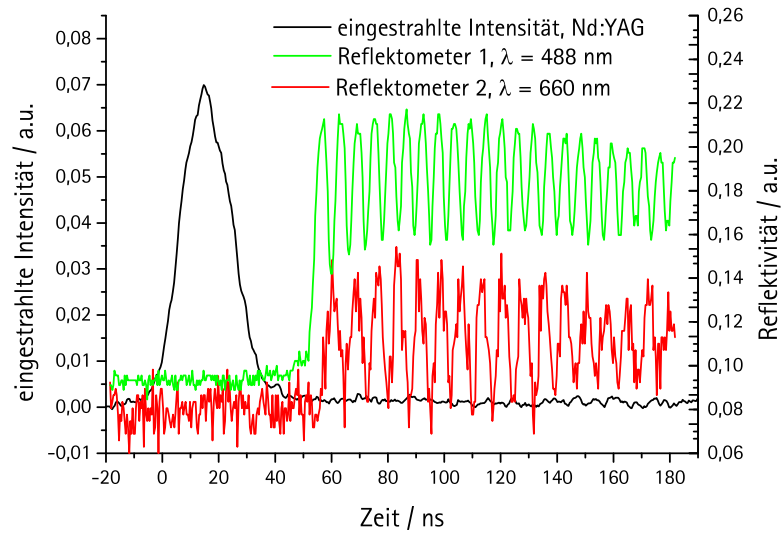


Abbildung 4.37: Messsignale zweier Reflektometer für die Ablation eines CO_2 -Films von Silizium mit einer Pulsdauer im Nanosekundenbereich.

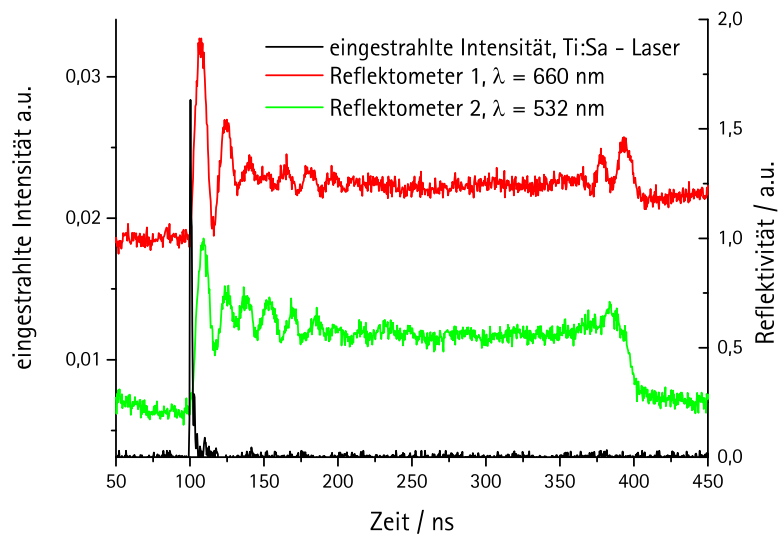


Abbildung 4.38: Messsignale zweier Reflektometer für die Ablation eines CO_2 -Films von Silizium nach der Bestrahlung mit einem Femtosekundenpuls. Der Signalverlauf kann durch die Redeposition des Films zum Zeitpunkt $t = 400$ ns erklärt werden.

pulsen. Hier ist in Abbildung 4.38 ein typisches Beispiel dargestellt. Die Signale besitzen einen ähnlichen Verlauf wie im Fall der Redeposition flüssiger Isopropanolfilme in [Lang, 2007]. Beide Reflektometerkurven gehen nach einer Flugdauer

von etwa 300 ns nahezu auf den Ausgangswert des Schichtsystems zurück. Bei weiteren Laserpulsen auf die identische Stelle sind die Signale gut reproduzierbar. Es handelt sich somit um Redeposition der CO₂-Filme.

Gegenüber der Verwendung der Nanosekundenpulsen bestehen zwei große Unterschiede:

- Durch die kürzere Pulslänge ist die thermische Diffusionslänge in der CO₂-Schicht deutlich auf etwa 5 nm reduziert. Dadurch wird ein geringerer Filmanteil erwärmt, was zu einer größeren thermischen Stabilität gegenüber thermisch aktivierten Zerfallsprozessen führt.
- Aufgrund der geringeren Gesamtpulsenergie musste, um die gewünschten Energiedichten auf dem Substrat zu erhalten, der Femtosekundenlaser stark auf die Probe fokussiert werden. Typische Strahldurchmesser lagen im Bereich 150 bis 200 µm. Je nach gewählter Pulsenergie liegt der Durchmesser des ablatierten Bereichs sogar deutlich darunter. Im Falle der Nanosekundenpulse lagen die Strahldurchmesser dagegen im Millimeterbereich.

Der geringere Strahldurchmesser hat zwei Auswirkungen. Zum einen wird das Verhältnis der Strahldurchmesser des anregenden Reinigungslasers und des Testlasers auf etwa 5:1 reduziert. Während der CO₂-Film am Rand des ablatierten Bereichs auf dem Substrat festgehalten wird, beträgt die Auslenkung in der Mitte des Laserspots bis zu mehrere Mikrometer. Die Krümmung des ablatierenden Filmes im Bereich des detektierenden Laserspots ist somit nicht mehr vernachlässigbar, so dass das Messsignal eine Mittelung über den Bereich des Testlasers darstellt. Als Folge nimmt die Oszillationsamplitude mit zunehmender Entfernung des Films vom Substrat ab, so dass bei maximaler Entfernung oftmals keine Oszillationen mehr sichtbar sind (siehe Abbildung 4.38).

Zum anderen kommt eine weitere Eigenschaft der CO₂-Filme zum Tragen, die Elastizität. Hier breitet sich eine Wirkung über den gesamten ablatierten Filmbereich maximal mit Schallgeschwindigkeit aus. Bei einem Strahldurchmesser von 1 mm wie im Fall von Nanosekundenpulsen kommt die Elastizität somit erst nach etwa 800 ns voll zum Tragen, was oberhalb des betrachteten Zeitfensters liegt. Bei den typischen Strahldurchmessern des Femtosekundenlasers wirkt sich die Elastizität jedoch bereits nach 10 ns komplett in Form einer Biegeschwingung aus.

Im Folgenden wird ein quantitativer Ausdruck für die Resonanzfrequenz der hier vorliegenden Biegeschwingung abgeleitet. Den Ausgangspunkt dazu bildet die Kirchhoffsche Plattengleichung der Elastostatik⁸ in Polarkoordinaten r und φ . Diese verknüpft die Durchbiegung $w(r, \varphi)$ einer Platte mit den senkrecht dazu

⁸In der Elastostatik wird zwischen Scheiben und Platten unterschieden. Während Scheiben durch Kräfte in ihrer Ebene belastet werden, werden Platten nur senkrecht dazu belastet.

angreifenden Lasten $p(r, \varphi)$ und lautet

$$\nabla\nabla w(r, \varphi) = \frac{12 \cdot (1 - \mu^2)}{E \cdot d^3} \cdot p(r, \varphi) \quad (4.18)$$

mit der Schichtdicke d , dem Elastizitätsmodul E und der Querdehnungszahl μ . Streng genommen besitzt die Plattengleichung nur für kleine Auslenkungen Gültigkeit, da die Mittelebene der Platte als spannungsfrei angenommen wird. Da in allen untersuchten Fällen jedoch die maximalen Auslenkungen w der ablatierten Bereiche deutlich kleiner als deren Durchmesser a sind, ist diese Bedingung in erster Näherung erfüllt. Eine detailliertere Beschreibung und Herleitung der Kirchhoffschen Plattengleichung findet sich beispielsweise in [Girkmann, 1978, Hake und Mesouris, 2001].

Unter der Annahme eines homogenen Drucks $p(r, \varphi) = p$ unterhalb des Films und der vorliegenden Geometrie eines kreisförmig ausgelenkten Bereichs mit Radius a und starrem Rand, d.h. $w'(a) = 0$, lautet die Lösung der Plattengleichung

$$w(r) = \frac{3 \cdot (1 - \mu^2)}{16 \cdot E \cdot d^3} \cdot (a^2 - r^2)^2 \cdot p \quad (4.19)$$

Gleichung 4.19 liefert eine statische Auslenkung proportional zum Druck p , oder alternativ bei vorhandener Auslenkung w einen Rückstelldruck $p \propto w$. In Analogie zum Hookschen Gesetz ergibt sich somit eine zeitliche Auslenkung der Form $w(r, t) = w_{max}(r) \cdot \sin(\omega_0 t)$ mit der Resonanzfrequenz

$$\omega_0 = \frac{4d\sqrt{E}}{a^2\sqrt{3\rho(1-\mu^2)}} \quad (4.20)$$

Hieraus ergibt sich eine Resonanzfrequenz von $\omega_0 \approx 1$ MHz, was einer Flugdauer von $1 \mu\text{s}$ entspricht. Trotz der einfachen Betrachtung stimmt die so erhaltene Größenordnung der Flugdauer gut mit den experimentellen Beobachtungen überein.

Der Ausdruck für die Resonanzfrequenz der fliegenden Filme verdeutlicht einen weiteren Grund, weshalb im Fall der schwach fokussierten Nanosekundenpulse keine Redeposition beobachtet wurde. Durch die Proportionalität $\omega_0 \propto \frac{1}{a^2}$ steigt die Flugzeit mit steigendem Strahldurchmesser a deutlich an. Im Gegenzug sollte bei einer Verringerung des Strahldurchmessers auch im Falle der Nanosekundenpulse Redeposition auftreten. Hierzu muss allerdings die Stabilität der CO_2 -Filme lange genug aufrecht erhalten werden, was zum Teil durch eine Erhöhung der Schichtdicke erreicht werden kann. Tatsächlich wurde auf diese Weise auch bei Pulsen im Nanosekundenbereich Redeposition beobachtet.

Innerhalb des einfachen Bildes auf Basis der Kirchhoffschen Plattengleichung kann somit die Redeposition der Filme aufgrund ihrer elastischen Eigenschaften in den Grundzügen erklärt werden. Im Detail sind jedoch Abweichungen festzustellen. So konnte beispielsweise die theoretisch vorhergesagte Abhängigkeit der

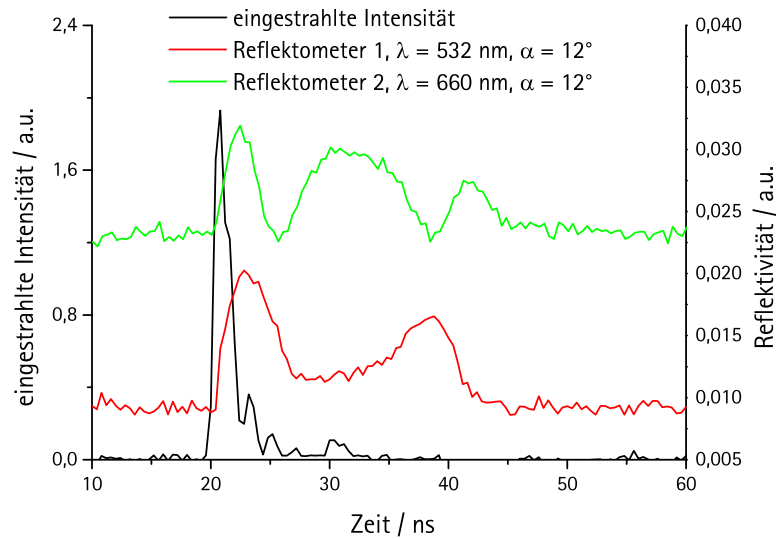


Abbildung 4.39: Messsignale zweier Reflektometer bei der Ablation eines CO_2 -Films von Silizium nach der Bestrahlung mit einem Femtosekundenpuls. Der Signalverlauf der beiden Reflektometer mit unterschiedlicher Wellenlänge deutet eindeutig auf die Redeposition des Filmes hin. Gegenüber dem Beispiel aus Abbildung 4.38 hat sich hier die Flugzeit deutlich reduziert.

Flugdauer von der Schichtdicke d experimentell nicht reproduziert werden. Auf der anderen Seite bleibt ein experimentell beobachteter Effekt ungeklärt. So wurde in etwa 10% aller durchgeführten Experimente eine drastische Reduzierung der Flugzeit von den üblichen 300-500 ns auf etwa 25-50 ns beobachtet. Wie ein Vergleich der Messdaten zweier unterschiedlicher Reflektometer zeigt, handelt es sich dabei ohne Frage um die Signale fliegender Filme (siehe Abbildung 4.39). Flugdauern im Zwischenbereich von 50-300 ns wurden dagegen nicht beobachtet. Auch konnte im Rahmen der Messgenauigkeit keine reproduzierbaren Parameter für das Auftreten der beiden unterschiedlichen Szenarien identifiziert werden.

Als Ursache kommt zunächst ein Wechsel des Ablationsmechanismus in Frage. Da in beiden Fällen die Startgeschwindigkeiten der Filme jedoch nahezu identisch sind, ist dies jedoch eher unwahrscheinlich. Im Hinblick auf das wachsende Gebiet der Nanomechanik erscheint es deshalb als lohnend, dieses Phänomen in weiterführenden Experimenten genauer zu untersuchen. Aufgrund der Porosität der CO_2 -Filme und der damit verbundenen eingeschränkten Reproduzierbarkeit ist hierfür jedoch ein Wechsel des Filmmaterials ratsam.

5 Ausblick

Wie so oft, eröffnen auch die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse neue Fragestellungen. Im Folgenden werden deshalb Ideen für weiterführende Experimente dargestellt.

Im Fall von CO₂-Filmen konnte die Abhängigkeit der Laserablation von Parametern wie der Schichtdicke oder der eingestrahlten Energiedichte bestimmt und sowohl qualitativ als auch quantitativ erklärt werden. Um hieraus ein allgemein gültiges Bild zu erhalten, müssen diese Ergebnisse mit Filmen anderer Materialien überprüft werden. Zum einen kommen als sublimierende Materialien Naphtalin oder Schwefelhexafluorid in Frage. Diese sublimieren wie CO₂ bereits bei Atmosphärendruck, besitzen jedoch höhere Molekülmassen und aufgrund unterschiedlicher Kohäsionsenergien auch abweichende mechanische Eigenschaften. Zum anderen sollten die Ergebnisse dieser Arbeit auch auf die Ablation beliebiger Filme übertragbar sein. So zeigt ein Vergleich mit ersten Experimenten zur Ablation eines Flüssigkeitsfilmes qualitative Übereinstimmungen [Kudryashov und Allen, 2004]. Dies gilt es in weiteren Experimenten mit Flüssigkeitsfilmen zu bestätigen.

Weitere Erkenntnisse über die Laserablation könnten Untersuchungen transparenter, zusammengesetzter Schichtsysteme liefern. In Kapitel 4.4.2 konnte beispielsweise die Abhängigkeit der Ablation von der eingestrahlten Energiedichte durch die Annahme erklärt werden, dass sich die Dicke d_{PU} der sublimierenden CO₂-Schicht verändert. Dies kann überprüft werden, indem Schichtsysteme aus einer sehr dünnen CO₂-Schicht im Kontakt mit dem Substrat und einer darüberliegenden Detektionsschicht eines deutlich temperaturbeständigeren Materials untersucht werden. Zwar erfordert die Präparation und Kontrolle solcher Schichtsysteme einen sehr hohen Aufwand. Man erreicht aber, dass die Dicke d_{PU} der sublimierenden Schicht nicht durch die eingestrahlte Energiedichte, sondern die Präparation des Systems bestimmt wird und ihr Einfluss auf die Ablation detailliert untersucht werden kann.

Im Hinblick auf die Dynamik des Sublimationsvorgangs konnte für die intrinsische Zeitskala, die sogenannte Inkubationszeit, eine obere Abschätzung von 220 ps bestimmt werden. Diese Messung ist aber durch die Tatsache beschränkt, dass die CO₂-Filme nur indirekt geheizt werden und die gemessene Zeitdauer auch

die Heizphase miteinschließt. Dies kann umgangen werden, wenn durch die Wahl einer geeigneten Wellenlänge der anregende Femtosekundenpuls direkt in der untersuchten Schicht absorbiert wird. Da innerhalb des Absorptionsspektrums von CO₂ jedoch keine Femtosekundenquelle zur Verfügung steht, muss dazu allerdings das Schichtmaterial gewechselt werden.

Zur Erhöhung der Zeitauflösung besteht anstelle der verwendeten Streak-Kamera auch die Möglichkeit eines Femtosekunden-Stroboskopaufbaus („pump probe“). Hier wird das System mit zwei zeitversetzten Femtosekundenpulsen beleuchtet. Während der erste Puls das System anregt, dient der zweite, energieärmere Puls ausschließlich zur Detektion der induzierten Vorgänge. Die Zeitauflösung wird dabei nur durch die Pulsdauer des zweiten Pulses und die Kontrolle der Zeitverzögerung begrenzt.

Auch bei der Verwendung von Nanosekundenpulsen eröffnet die Verwendung von zeitlich versetzten Pulsen neue Möglichkeiten. So wurde gezeigt, dass der Phasenübergang in der CO₂-Schicht bei einer deutlichen Überhitzung des Systems einsetzt. Durch die Verteilung der eingestrahlten Energie auf zwei Laserpulse kann das System zunächst in einen metastabilen Zustand gebracht werden, in dem es bis zum Eintreffen des zweiten Pulses verharren kann. Durch diese Aufteilung der Energie wird zunächst die Belastung für das absorbierende Substrat herabgesetzt, was besonders im Hinblick auf Anwendungen wie das Matrix-unterstützte Laser Cleaning von Vorteil ist. Weiter kann eine geeignete Wahl des Energieverhältnisses und der Verzögerung der beiden Pulse neue Erkenntnisse über die Dynamik des Phasenübergangs und die Eigenschaften der metastabilen Zustände liefern. Hierzu wäre allerdings eine direkte Temperaturmessung der CO₂-Schicht hilfreich, was zum Beispiel durch die zeitaufgelöste Messung des Infrarot-Absorptionsspektrums geschehen könnte [Schmeisser et al., 2006].

Ein weiterer interessanter Punkt betrifft die Abhängigkeit des Phasenübergangs von der Porosität der CO₂-Filme. Zwar wird auch durch die oben beschriebenen Doppelpulsexperimente die Struktur der CO₂-Filme beeinflusst. Die Variation der Parameter bei der Schichtpräparation erscheint jedoch als die bessere Wahl. Im Rahmen dieser Arbeit wurden diese bewusst konstant gehalten, um eine reproduzierbare Ausgangssituation zu erhalten und den Parameterbereich in einem vertretbaren Rahmen zu halten. Es konnte jedoch auch gezeigt werden, dass durch eine Variation der Präparationsbedingungen der Füllfaktor f der CO₂-Schicht geändert werden kann.

Sofern es möglich wird, die Größe und Anzahl der Poren innerhalb der CO₂-Schicht zu steuern, ergibt sich eine Fülle interessanter Experimente. Übertragen auf die klassische Nukleationstheorie kann man sich vorstellen, dass die so erhaltenen Ausgangssysteme in verschiedenen Stadien eines Nukleationsprozesses eingefroren sind. Die Anzahl der Poren entspricht dabei der Keimdichte, die Porengröße der Keimgröße und damit dem Stadium des Nukleationsprozesses. Überträgt man die

Experimente dieser Arbeit, wie z.B. die Bestimmung der Inkubationszeit, auf diese Schichten, könnten diese Experimente völlig neue Einblicke in die Dynamik von Phasenübergängen liefern. Hierzu ist jedoch nicht nur die Präparation, sondern auch die Detektion der Porenverteilung und Größe entscheidend. Da hierzu neue experimentelle Techniken wie zum Beispiel die Röntgenbeugung erforderlich sind, ist dies nur als ein Fernziel anzusehen.

Zusammenfassung

Die Experimente dieser Arbeit beschäftigen sich mit der Laserablation abschreckend kondensierter CO₂-Filme von Siliziumsubstraten. Durch Laserpulse im Nano- und Femtosekundenbereich wird das absorbierende Substrat geheizt und durch Wärmetransfer ein Bruchteil der angrenzenden CO₂-Schicht sublimiert. Der hohe Druck in der erzeugten Gasschicht führt zur Ablation der darüberliegenden, im festen Zustand verbleibenden CO₂-Deckschicht. Diese stellt einen sensitiven Sensor für die erzeugte Druckverteilung und damit den zugrundeliegenden Sublimationsübergang dar und wird mit Streulicht- und Reflektivitätsmessungen kontrolliert. Zu diesem Zweck wurde ein optischer Aufbau mit zeitlicher Auflösung bis zu 30 ps und einer räumlichen Auflösung senkrecht zum Substrat von wenigen Nanometern konstruiert. Zusätzlich kann die Dicke der präparierten Filme mit einer Genauigkeit bis zu 2 nm bestimmt werden.

Die Experimente dieser Arbeit lassen sich in drei Teile unterteilen, die Charakterisierung der untersuchten CO₂-Filme, die Untersuchung des Einflusses äußerer Parameter auf die Ablation, sowie Experimente zur Dynamik des zugrundeliegenden Sublimationsvorganges.

Im ersten Teil wird gezeigt, dass die abschreckend kondensierten CO₂-Filme eine poröse Struktur mit einem Füllfaktor von 72% besitzen. Die Größe der Poren liegt dabei unterhalb der experimentellen Auflösungsgrenze von 50 nm. Zusätzlich wurde für den Wärmeübergangskoeffizient zwischen dem Siliziumsubstrat und den CO₂-Filmen der Wert $(4 \pm 1) \cdot 10^6 \text{ W/m}^2\text{K}$ ermittelt.

Im weiteren Verlauf wird der Einfluss der Schichtdicke und Ausgangstemperatur der CO₂ Filme, der eingestrahlten Energiedichte und der Laserpulslänge auf die Ablation untersucht. Es handelt sich dabei um die insgesamt umfassendsten Untersuchungen zur Frühphase der Laserablation.

Bei Variation der Schichtdicke d bleibt der Sublimationsvorgang und die erzeugte Gasschicht unbeeinflusst. Dadurch resultiert die Möglichkeit, Auskunft über den Energie- und Impulsübertrag des Gaspolsters auf die Deckschicht zu erhalten. Für die Ablationsgeschwindigkeit v , die konstante Geschwindigkeit der Deckschicht nach der Beschleunigungsphase von 2 ns, ergibt sich der Zusammenhang $v \propto d^{-0,9}$. Die Abweichung vom Exponent -1 , der nach der Impulserhaltung zu erwarten ist, kann durch ein teilweises Entweichen des Gaspolsters durch die Po-

ren des Films erklärt werden.

Für steigende Energiedichte des anregenden Laserpulses wird bei Nanosekundenpulsen stets eine Abnahme der Ablationsgeschwindigkeit beobachtet. Dieses zunächst erstaunliche Ergebnis bringt Auswirkungen für diverse Anwendungen mit sich. Das Verhalten kann aber durch eine verringerte Dicke des erzeugten Gaspolsters aufgrund eines früheren Ablationszeitpunkt und damit geringerer Wärmeeinkopplung in die CO₂-Schicht qualitativ und auch quantitativ erklärt werden. Bei der Verwendung von Femtosekundenpulsen liegt der Ablationszeitpunkt dagegen nach dem Laserpuls. Deshalb wird stets die gesamte eingestrahlte Energie eingekoppelt, weshalb hier die Ablationsgeschwindigkeit mit zunehmender Energiedichte ansteigt.

Mit steigender Ausgangstemperatur der CO₂-Filme wird ebenfalls eine Abnahme der Ablationsgeschwindigkeit beobachtet. Dies kann aber auf einen Sonderfall der Variation der Energiedichte zurückgeführt werden.

Bei Variation der Länge des anregenden Laserpulses konnten dagegen im Bereich zwischen 9 und 30 ns keine qualitativen Veränderungen beobachtet werden.

Weiter wurde ein mechanisches Modell entwickelt, mit welchem die experimentellen Daten mit einer Abweichung von etwa 15% reproduziert werden können. Dies stellt eine exzellente Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment dar. Dabei muss betont werden, dass in diesem Modell keinerlei freie Parameter oder Konstanten zum Einsatz kamen.

Im Hinblick auf den Sublimationsübergang zeigte sich bei allen Experimenten mit Nanosekundenpulsen, dass der Phasenübergang einsetzt, sobald in der CO₂-Schicht eine Temperatur von $T_{PU} = 276 \pm 4$ K erreicht wurde. Dies entspricht einer Überhitzung von 120 K. Zwar ist das Phänomen der Überhitzung bei Schmelz- und Verdampfungsvorgängen nicht neu. Beim direkten Übergang von der festen in die gasförmige Phase sind solche Untersuchungen jedoch unbekannt, so dass innerhalb dieser Arbeit wohl erstmals eine Überhitzung bei der Sublimation beobachtet wurde.

Ein Vergleich der experimentell bestimmten Überhitzungstemperatur T_{PU} mit theoretischen Stabilitätsgrenzen für Festkörper zeigt, dass sowohl die Entropiekatastrophe ($T > 820$ K), als auch die Spinodale ($T \approx 450$ K) bei deutlich höheren Temperaturen erwartet werden. Somit erscheint die klassische Nukleationstheorie, welche eine Phasenübergangstemperatur um 205 K vorhersagt, die beste Erklärung für den Phasenübergang zu liefern. Hier besteht allerdings das Problem, dass die kritische Keimgröße im Bereich der Porengröße liegt und es somit fraglich ist, ob die klassische Nukleationstheorie in dem hier vorliegenden Fall anwendbar ist. Als Folge wurde ein neues Modell auf molekularer Basis entwickelt, welches eine Bilanz der von einer Porenwand desorbierenden und adsorbierenden Moleküle aufstellt. Hieraus folgt eine Überhitzungstemperatur von 245 ± 5 K und damit die beste Übereinstimmung der hier vorgestellten Modelle mit dem experimentellen

Wert.

Beim Übergang zu Femtosekundenpulsen liefert eine Abschätzung eine Erhöhung der Überhitzungstemperatur auf 313 K. Dieser Anstieg ist jedoch zu gering, um einen Wechsel im Mechanismus des Phasenübergangs zu erhalten. Dies bedeutet aber auch, dass die mit Femtosekundenpulsen bestimmten Werte als allgemein gültig betrachtet werden können. So wurde für die Inkubationszeit des Phasenübergangs eine obere Grenze von 220 ± 30 ps bestimmt. Gegenüber anderen Experimenten an vergleichbaren Systemen bedeutet dies eine Absenkung der oberen Grenze um den Faktor drei.

A Transfermatrix-Formalismus

Im Folgenden wird die Transfermatrix-Methode im Detail vorgestellt. Um dabei die Behandlung nicht unnötig kompliziert zu gestalten, soll sich nur auf den für diese Arbeit relevanten Fall paralleler Schichten beschränkt werden.

In Abbildung A.1 ist eine Skizze des betrachteten Schichtsystems dargestellt. Es handelt sich um N Schichten mit den angrenzenden Materialien in den Halbräumen 0 und $N + 1$. Die Schichten unterscheiden sich in ihren jeweiligen komplexen Brechungsindizes $m_i = n_i + \nu\kappa_i$.

Die optischen Felder in den unterschiedlichen Bereichen können nun als Überlagerung einer nach rechts (positive x -Richtung) und links (negative x -Richtung) laufenden ebenen Welle dargestellt werden,

$$E_i(x) = R_i(x) \exp(\nu k_i x) + L_i(x) \exp(-\nu k_i x) \quad , \quad (\text{A.1})$$

wobei $k_i = \frac{2\pi m_i}{\lambda}$ die jeweiligen Wellenzahlen bezeichnen. Die Amplituden $R_i(x)$ und $L_i(x)$ sind komplexe Größen und enthalten neben der Amplitude eine zusätzliche Phaseninformation. Sofern nicht der exakte Intensitätsverlauf innerhalb einer Schicht benötigt wird, können wie in Abbildung A.1 anstelle der exakten Ortsabhängigkeiten nur die Amplituden direkt an den Grenzflächen betrachtet werden. Hierbei bezeichnen R'_i und L'_i die Werte am linken, sowie R_i und L_i am rechten

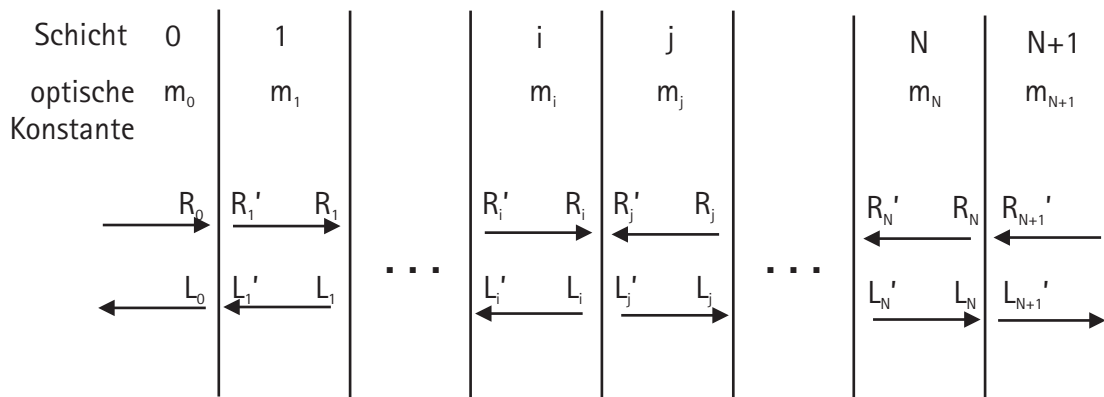


Abbildung A.1: Skizze des betrachteten Schichtsystems aus N Schichten und den angrenzenden Halbräumen 0 und $N + 1$.

Rand der Schicht i .

Werden die Amplituden jeder Schicht in Form zweikomponentiger Vektoren geschrieben, können diese durch eine lineare Abbildungen miteinander verknüpft werden. Es gilt:

$$\begin{pmatrix} R_i \\ L_i \end{pmatrix} = \mathbf{T}_{ij} \cdot \begin{pmatrix} R'_j \\ L'_j \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad (\text{A.2})$$

$$\begin{pmatrix} R'_i \\ L'_i \end{pmatrix} = \mathbf{P}_i \cdot \begin{pmatrix} R_i \\ L_i \end{pmatrix} . \quad (\text{A.3})$$

Die Matrix \mathbf{P}_i wird in der Regel als Phasenmatrix bezeichnet und beschreibt die Änderung der ebenen Wellen beim Durchlaufen der Schicht i . Sie beinhaltet im Fall einer absorbierenden Schicht eine Amplitudenänderung nach dem Lambert-Beerschen Gesetz (Gleichung 1.8), zum anderen eine von der Schichtdicke d_i und dem Winkel ϑ_i zwischen der Ausbreitungsrichtung und dem Lot abhängige Phasenverschiebung $\phi_i = k_i d_i / \cos \vartheta_i$:

$$\mathbf{P}_i = \begin{bmatrix} e^{(-k_0 \kappa_i d_i)} \cdot e^{(-i\phi_i)} & 0 \\ 0 & e^{(-k_0 \kappa_i d_i)} \cdot e^{(i\phi_i)} \end{bmatrix} . \quad (\text{A.4})$$

Die Transfermatrix \mathbf{T}_{ij} verknüpft die Amplitudenvektoren links und rechts der Grenzfläche zwischen den Schichten i und j . Hier gilt

$$R'_j = t_{ij} R_i + r_{ji} L'_j \quad \text{und} \quad (\text{A.5})$$

$$L_i = r_{ij} R_i + t_{ji} L_j \quad (\text{A.6})$$

mit den Reflektions- und Transmissionskoeffizienten der Fresnelschen Formeln (Gleichung 1.4 bis 1.7). Nach den Umformungen $r_{ij} = r_{ji}$ und $t_{ij} = t_{ji}$ liefert ein Vergleich der Gleichungen A.5 und A.2 für die Transfermatrix

$$\mathbf{T}_{ij} = \frac{1}{t_{ij}} \begin{bmatrix} 1 & r_{ij} \\ r_{ij} & 1 \end{bmatrix} . \quad (\text{A.7})$$

Durch sukzessives Aneinanderreihen der linearen Abbildungen aus Gleichung A.2 und A.4 kann eine ebenfalls lineare Abbildungsmatrix zwischen den optischen Feldern im Halbraum 0 und $N + 1$ konstruiert werden. Es gilt

$$\begin{pmatrix} R_0 \\ L_0 \end{pmatrix} = \mathbf{M} \cdot \begin{pmatrix} R'_{N+1} \\ L'_{N+1} \end{pmatrix} , \quad (\text{A.8})$$

wobei für die Gesamttransfermatrix \mathbf{M}

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} = \mathbf{T}_{01} \cdot \prod_{i=1}^N \mathbf{P}_i \cdot \mathbf{T}_{i,i+1} \quad (\text{A.9})$$

gilt.

Zur Berechnung des Reflektions- und Transmissionsvermögens des gesamten Schichtsystems betrachtet man eine vom linken Halbraum einlaufende ebene Welle mit Amplitude R_0 . Die aus dem rechten Halbraum eintreffende Amplitude L'_{N+1} wird dagegen zu Null angenommen. Aus Gleichung A.8 folgt daraus

$$\begin{aligned} R_0 &= M_{11} \cdot R'_{N+1} \quad \text{sowie} \\ L_0 &= M_{21} \cdot R'_{N+1} \quad . \end{aligned}$$

Hieraus ergibt sich für die Reflektivität und Transmissivität des Gesamtsystems

$$\boxed{R = \left| \frac{L_0}{R_0} \right|^2 = \left| \frac{M_{21}}{M_{11}} \right|^2} \quad , \text{ bzw.} \quad (\text{A.10})$$

$$\boxed{T = \left| \frac{R'_{N+1}}{R_0} \right|^2 = \left| \frac{1}{M_{11}} \right|^2} \quad . \quad (\text{A.11})$$

Durch den Energieerhaltungssatz

$$T + R + A = 1$$

ist auch die Absorption A innerhalb des gesamten Schichtsystems bestimmt. Bei bekannten optischen Konstanten m_i und Schichtdicken d_i kann somit das gesamte optische Verhalten des Schichtsystems analytisch berechnet werden.

B Materialkonstanten

Folgende Materialkonstante für CO₂ wurden in dieser Arbeit verwendet:

Dichte ρ

- gasförmig: 1,977 kg/m³ bei 0 °C und 1 atm
[Landolt-Börnstein, 1961]
- fest: 1562 kg/m³
[Salmony, 1932]

Schallgeschwindigkeit c_{schall}

- fest: longitudinal 2,42 km/s, transversal 1,38 km/s bei $T = 190$ K
[Manzhelii et al., 1971]

Kompressionsmodul E

- fest: 12,4 GPa
[Yoo et al., 1999]

Linearer Wärmeausdehnungskoeffizient α

- fest: $(61,2 - 2,91 \cdot T + 0,104 \cdot T^2 - 9,0 \cdot 10^{-4} \cdot T^3 + 2,48 \cdot 10^{-6} \cdot T^4) \cdot 10^6 /K$
[Corruccini und Gniewek, 1961]

Isobare Wärmekapazität C_p

- gasförmig: $(514,1 + 1,106 \cdot T)$ J/kgK
[Landolt-Börnstein, 1961, Wagman et al., 1945]
- fest: $(-291,1 + 23,9 \cdot T - 0,16 \cdot T^2 + 3,8 \cdot 10^{-4} \cdot T^3)$ J/kgK
[Giauque und Egan, 1937]

Wärmeleitfähigkeit κ

- gasförmig: $(-6,24 + 0,0766 \cdot T)$ mW/mK
[Johnston und Grilly, 1946]
- fest: $(0,44 + 7,13 \cdot \exp(-T/34,75))$ W/mK
[Manzhelii und Freiman, 1996]

Sublimationswärme Q_{lat}

- 571,3 kJ/kg bei 101,325 kPa
[Landolt-Börnstein, 1961]

Optischer Brechungsindex m

- gasförmig: 1,0004
[Landolt-Börnstein, 1962]
- fest:

| | |
|------------------------|--------------------------------------|
| bei $\lambda = 240$ nm | 1,481 |
| bei $\lambda = 260$ nm | 1,467 |
| bei $\lambda = 490$ nm | $1,417 + 7,37 \cdot 10^{-7} \lambda$ |
| bei $\lambda = 515$ nm | $1,415 + 7,7 \cdot 10^{-7} \lambda$ |
| bei $\lambda = 553$ nm | $1,413 + 8,3 \cdot 10^{-7} \lambda$ |
| bei $\lambda = 616$ nm | $1,411 + 9,9 \cdot 10^{-7} \lambda$ |
| bei $\lambda = 679$ nm | $1,409 + 1,2 \cdot 10^{-6} \lambda$ |
| bei $\lambda = 805$ nm | $1,406 + 1,6 \cdot 10^{-6} \lambda$ |

[Warren, 1986]

Literaturverzeichnis

- [Albrecht et al., 1996] Albrecht, U., Conradt, R., Herminghaus, S., und Leiderer, P. (1996). Wetting phenomena in films of molecular hydrogen isotopes. *Low Temperature Physics*, 22(2):117–122.
- [Allen et al., 1980] Allen, G. I., Gile, W. W., und Jesser, W. A. (1980). The melting temperature of microcrystals embedded in a matrix. *Acta Metallurgica*, 28:1695–1701.
- [Antoun et al., 2003] Antoun, T., Seaman, L., und Curran, D. R. (2003). *Spall Fracture-High Pressure Shock Compression of Condensed Matter*. Springer, Berlin, 1. Auflage.
- [Arnolds et al., 2000] Arnolds, H., Rehbein, C., Roberts, G., Levis, R. J., und King, D. A. (2000). Femtosecond near-infrared laser desorption of multilayer benzene on Pt111: A molecular newton’s cradle? *J. Phys. Chem. B*, 104:3375.
- [Auerbach, 1948] Auerbach, R. (1948). Oberflächenspannung und Schallgeschwindigkeit. *Experientia*, IV(12):473–.
- [Avedisian, 1985] Avedisian, C. T. (1985). The homogeneous nucleation limit of liquids. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 14(3):695–729.
- [Baidakov und Protsenko, 2005] Baidakov, V. G. und Protsenko, S. P. (2005). Singular point of a system of lennard-jones particles at negative pressures. *Phys. Rev. Lett.*, 95:015701–1 – 015701–4.
- [Barber und Hill, 1990] Barber, P. W. und Hill, S. C. (1990). *Light Scattering by Particles: Computational Methods*. World Scientific.
- [Barker, 1993] Barker, J. A. (1993). Surface tension and atomic interactions in simple liquids. *Molecular Physics*, 80:815–820.
- [Bergmann und Schaefer, 2004] Bergmann und Schaefer (2004). *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Band 3 - Optik. W. de Gruyter, 10. edition.
- [Bertsch, 2001] Bertsch, M. (2001). Reinigungsmechanismen im Laser Cleaning. Diplomarbeit, Universität Konstanz.
- [Bischof, 1996] Bischof, J. (1996). *Metallische Dünnsfilmschmelzen nach Puls laserbestrahlung: Phasenumwandlungen und Instabilitäten*. Dissertation, Universität Konstanz.
- [Bityurin et al., 2003] Bityurin, N., Lukyanchuk, B. S., Hong, M. H., und Chong, T. C. (2003). Models for laser ablation of polymers. *Chem. Rev.*, 103:519–552.

- [Boneberg, 1993] Boneberg, J. (1993). *Dynamik der Verfestigung von Halbleiterschichten nach NS-Laser-Annealing*. Dissertation, Universität Konstanz.
- [Bonse et al., 2001] Bonse, J., Baudach, S., Krüger, J., Kautek, W., und Lenzner, M. (2001). Femtosecond laser ablation of silicon-modification thresholds and morphology. *Appl. Phys. A*, 74:19–25.
- [Bruggeman, 1935] Bruggeman, D. A. G. (1935). Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. *Annalen der Physik*, 416:665–679.
- [Cahn, 1986] Cahn, R. W. (1986). Melting and the surface. *Nature*, 323:668.
- [Carey, 1992] Carey, V. P. (1992). *Liquid-Vapor Phase Change Phenomena*. Hemisphere Publishing Cooperation, Washington.
- [Cavalleri et al., 1999] Cavalleri, A., Sokolowski-Tinten, K., Bialkowski, J., und Schreiner, M. (1999). Femtosecond melting and ablation of semiconductors studied with time of flight mass spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, 85:3301–3309.
- [Chandrasekharaiah, 1998] Chandrasekharaiah, D. (1998). Hyperbolic thermoelasticity: A review of recent literature. *Applied Mech. Review*, 51:705–729.
- [Chrisey et al., 2003] Chrisey, D. B., Piqué, A., McGill, R. A., Horwitz, J. S., und Ringeisen, B. R. (2003). Laser deposition of polymer and biomaterial films. *Chem. Rev.*, 103:553–576.
- [Conradt, 1997] Conradt, R. (1997). *Wasserstofffilme unterhalb des Tripelpunktes*. Dissertation, Universität Konstanz.
- [Corruccini und Gniewek, 1961] Corruccini, R. J. und Gniewek, J. J. (1961). Thermal expansion of technical solids at low temperatures. *Thermal Expans. Tech. Solids at Low Temp., NBS Monogr.*, 29:22.
- [Cousins et al., 1989] Cousins, L. M., Levis, R. J., und Leone, S. R. (1989). Translational and internal state distributions of NO produced in the 193 nm explosive vaporization of cryogenic NO films: Rotationally cold, translationally fast NO molecules. *J. Chem. Phys.*, 91:5731.
- [Daeges et al., 1986] Daeges, J., Gleiter, H., und Perepezko, J. H. (1986). Superheating of metal crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 119:79–82.
- [Darcy, 1856] Darcy, H. (1856). *Les fontaines publiques de la ville de Dijon: exposition et application des principes à suivre et des formules à employer dans les questions de distribution d'eau*. Victor Dalmont, Paris.
- [Davidovitch et al., 2003] Davidovitch, B., Ertas, D., und Halsey, T. C. (2003). Ripening of porous media. *APS Meeting Abstracts*, Seite 13015.
- [Day, 1985] Day, W. A. (1985). *Heat conduction within linear thermoelasticity*. Springer-Verlag.

- [Delsemme, 1982] Delsemme, A. H. (1982). *Comets*, Kapitel Chemical composition of cometary nuclei, Seiten 85–130. Univ. of Arizona Press, Tucson.
- [Dobler, 2001] Dobler, V. (2001). *Dynamische Messungen zum Laser Cleaning*. Dissertation, Universität Konstanz.
- [Dobler et al., 1999] Dobler, V., Oltra, R., Boquillon, J. P., Mosbacher, M., Boneberg, J., und Leiderer, P. (1999). Surface acceleration during dry laser cleaning of silicon. *Appl. Phys. A*, 69:S335–S337.
- [Dou et al., 2001a] Dou, Y., Zhigilei, L., Postwa, Z., Winograd, M., und Garrison, B. (2001a). Thickness effects of water overlayer on its explosive evaporation at heated metal surfaces. *J. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, 180:105–111.
- [Dou et al., 2001b] Dou, Y., Zhigilei, L. D., Winograd, N., und Garrison, B. (2001b). Explosive boiling of water films adjacent to heated surfaces: a microscopic description. *J. Phys. Chem. A*, 105:2748–2755.
- [Downer und Shank, 1986] Downer, M. und Shank, C. (1986). Ultrafast heating of silicon on sapphire by femtosecond optical pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 56:761–764.
- [Dreisewerd, 2003] Dreisewerd, K. (2003). The desorption process in MALDI. *Chem. Rev.*, 103:395–425.
- [Dufour, 1861] Dufour, M. L. (1861). Sur l'ébullition des liquides. *C. R. Acad. Sci*, 52:986.
- [Engemann et al., 2004] Engemann, S., Reichert, H., Dosch, H., Bilgram, J., Honkimäki, V., und Snigirev, A. (2004). Interfacial melting of ice in contact with SiO_2 . *Phys. Rev. Lett.*, 92(20):205701–1 – 205701–4.
- [Every und Sachse, 1991] Every, A. und Sachse, W. (1991). Imaging of laser-generated ultrasonic waves in silicon. *Phys. Rev. B*, 44(13):6689.
- [Falk, 1987] Falk, M. (1987). Amorphous solid carbon dioxide. *J. Chem. Phys.*, 86:560.
- [Fecht und Johnson, 1988] Fecht, H. J. und Johnson, W. L. (1988). Entropy and enthalpy catastrophe as a stability limit for crystalline material. *Nature*, Seite 50.
- [Fleischmann et al., 2000] Fleischmann, L., Bonn, J., Bornschein, B., Leiderer, P., Otten, E. W., Przyrembel, M., und Weinheimer, C. (2000). On dewetting dynamics of solid films of hydrogen isotopes and its influence on tritium β spectroscopy. *Eur. Phys. J. B*, 16:521–529.
- [Flood, 1967] Flood, E. A. (1967). *The Solid Gas Interface*, Band 2, Kapitel Simple Kinetic Theory and Accomodation, Reflection and Adsorption. Dekker, New York.
- [Frank, 2006] Frank, P. (2006). Steam Laser Cleaning mit Infrarot-Pulsen. Diplomarbeit, Universität Konstanz.
- [Frenkel, 1972] Frenkel, Y. I. (1972). *Introduction to the Theory of Metals*. Nauka.

- [Geldhauser, 2006] Geldhauser, T. (2006). Ns-zeitaufgelöste Interferometrie. Diplomarbeit, Universität Konstanz.
- [Georgiou und Koubenakis, 2003] Georgiou, S. und Koubenakis, A. (2003). Laser-induced material ejection from model molecular solids and liquids: Mechanisms, implications and applications. *Chem. Rev.*, 103:349–393.
- [Georgiou et al., 1997] Georgiou, S., Koubenakis, A., Kontoleta, P., und Syrrou, M. (1997). A comparative study of the uv laser ablation of van der waals films of benzene derivatives. *Laser Chem.*, 17:73–95.
- [Giauque und Egan, 1937] Giauque, W. F. und Egan, C. J. (1937). Carbon dioxide. the heat capacity and vapor pressure of the solid. the heat of sublimation. thermodynamic and spectroscopic values of the entropy. *Journal of Chem. Phys.*, 5:45–54.
- [Girkmann, 1978] Girkmann, K. (1978). *Flächentragwerke - Einführung in die Elastostatik der Scheiben, Platten, Schalen und Faltwerke*. Springer, New York, 6 edition.
- [Gladkov, 2003] Gladkov, S. O. (2003). *Dielectric Properties of Porous Media*. Springer, Berlin, 1. Auflage.
- [Goldman und Prybyla, 1994] Goldman, J. R. und Prybyla, J. A. (1994). Ultrafast dynamics of laser-excited electron distributions in silicon. *Phys. Rev. Lett.*, 72:1364–1367.
- [Graf, 2003] Graf, J. (2003). Matrix-unterstütztes Laser Cleaning. Diplomarbeit, Universität Konstanz.
- [Graf et al., 2007] Graf, J., Luk'yanchuk, B. S., Mosbacher, M., Hong, M. H., Chong, C. T., Boneberg, J., und Leiderer, P. (2007). Matrix laser cleaning: a new technique for the removal of nanometer sized particles from semiconductors. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, Seite 224.
- [Grams, 1980] Grams, G. W. (1980). *Light scattering by irregularly shaped particles*, Kapitel In situ light scattering techniques for determining aerosol size distributions and optical constants, Seite 243. Plenum Press, New York.
- [Hake und Mesouris, 2001] Hake, E. und Mesouris, K. (2001). *Statik der Flächentragwerke*. Springer, Berlin.
- [Hamamatsu] Hamamatsu Photonics (2007), www.hamamatsu.com.
- [Handschuh et al., 1998] Handschuh, M., Nettersheim, S., und Zenobi, R. (1998). Laser induced desorption of thin molecular films investigated with high time resolution. *J. Chem. Phys.*, 108:6548.
- [Handschuh et al., 1999] Handschuh, M., Nettesheim, S., und Zenobi, R. (1999). Laser-induced molecular desorption and particle ejection from organic films. *Appl. Surf. Sci.*, 137:125–135.
- [Hecht, 2005] Hecht, E. (2005). *Optik*. Oldenbourg, 4. Auflage.

- [Henzler und Goepel, 1991] Henzler, M. und Goepel, W. (1991). *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Teubner Studienbücher.
- [Herman und Elsayed-Ali, 1992] Herman, J. W. und Elsayed-Ali, H. E. (1992). Superheating of Pb(111). *Phys. Rev. Lett.*, 69:1228–1231.
- [Hori, 1973] Hori, M. (1973). Statistical theory of effective electrical, thermal, and magnetic properties of random heterogeneous materials. ii. bounds for the effective permittivity of statistically anisotropic materials. *J. Math. Phys.*, 14(514):1942–1948.
- [Hudson und Donn, 1991] Hudson, R. L. und Donn, B. (1991). An experimental study of the sublimation of water ice and the release of trapped gases. *Icarus*, 94:326–332.
- [Iwamatsu, 1999] Iwamatsu, M. (1999). Homogeneous nucleation for superheated crystal (letter to the editor). *J. Phys.: Condens. Matter*, 11:L1–L5.
- [Johnston und Grilly, 1946] Johnston, H. L. und Grilly, E. R. (1946). The thermal conductivities of eight common gases between 80° and 380°k. *J. Chem. Phys.*, 14:233–238.
- [Jones und Chadwick, 1971] Jones, D. R. H. und Chadwick, G. A. (1971). An expression for the free energy of fusion in the homogeneous nucleation of solid from pure melts. *Phil. Mag.*, 24:995.
- [Kapitza, 1941] Kapitza, P. L. (1941). The study of heat transfer in helium II. *J. Phys.*, 4:181.
- [Karaiskou et al., 2003] Karaiskou, A., Zergioti, I., Fotakis, C., Kapsetaki, M., und Kafetzopoulos, D. (2003). Microfabrication of biomaterials by the sub-ps laser-induced forward transfer process. *Appl. Surf. Sci.*, 208:245–249.
- [Karas et al., 1985] Karas, M., Bachmann, D., und Hillenkamp, D. (1985). Influence of the wavelength in high-irradiance ultraviolet laser desorption mass spectrometry of organic molecules. *Anal. Chem.*, 57:2935–2939.
- [Karas und Krüger, 2003] Karas, M. und Krüger, R. (2003). Ion formation in MALDI: The cluster ionization mechanism. *Chem. Rev.*, 103:427–439.
- [Kerner et al., 2005] Kerner, G., Stein, O., Lilach, Y., und Asscher, M. (2005). Sublimative desorption of xenon from Ru(100). *Phys. Rev. B*, 71:205414– 1–7.
- [Kiehl, 1980] Kiehl, J. T. (1980). *Light scattering by irregularly shaped particles*, Kapitel Perturbation approach to light scattering by non-spherical particles, Seite 135. Plenum Press, New York.
- [Kim et al., 2001] Kim, D., Park, H. K., und Grigoropoulos, C. P. (2001). Interferometric probing of rapid vaporization at a solid-liquid interface induced by pulsed-laser irradiation. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 44:3843–3853.
- [Kneubuehl und Sigrist, 1988] Kneubuehl, F. K. und Sigrist, M. (1988). *Laser*. Teubner Studienbücher Stuttgart.

- [Kotaidis und Plech, 2005] Kotaidis, V. und Plech, A. (2005). Cavitation dynamics on the nanoscale. *Appl. Phys. Lett.*, 87:213102.
- [Kudryashov und Allen, 2003] Kudryashov, S. I. und Allen, S. D. (2003). Optical transmission measurements of explosive boiling and liftoff of a layer of micron-scale water droplets from a krf laser-heated si surface. *J. Appl. Phys.*, 93(7):4306–4308.
- [Kudryashov und Allen, 2004] Kudryashov, S. I. und Allen, S. D. (2004). Photoacoustic study of explosive boiling of a 2-propanol layer of variable thickness on a krf excimer laser-heated si substrate. *J. Appl. Phys.*, 95(10):5820–5827.
- [Kuijpers et al., 2002] Kuijpers, M. W., van Eck, D., Kemmere, M. F., und Keurentjes, J. T. F. (2002). Cavitation-induced reactions in high-pressure carbon dioxide. *Science*, 298:1969–1971.
- [Landolt-Börnstein, 1961] Landolt-Börnstein (1961). *Eigenschaften der Materie und ihrer Aggregatzustände, 4. Teil, Kalorische Zustandsgrößen*. Springer.
- [Landolt-Börnstein, 1962] Landolt-Börnstein (1962). *Eigenschaften der Materie und ihrer Aggregatzustände, 8. Teil, Optische Konstanten*. Springer.
- [Lang, 2002] Lang, F. (2002). Steam Laser Cleaning von Siliziumwafern. Diplomarbeit, Universität Konstanz.
- [Lang, 2007] Lang, F. (2007). *Liquid-Vapor Phase Transitions at Solid Surfaces*. Dissertation, Universität Konstanz.
- [Lang und Leiderer, 2006] Lang, F. und Leiderer, P. (2006). Liquid-vapor phase transitions at interfaces: sub-nanosecond investigations by monitoring the ejection of thin liquid films. *New J. Phys.*, 8(14).
- [Leung et al., 1992] Leung, P. T., DO, N., Klees, L., Leung, W. P., Tong, F., Lam, L., und Tam, A. C. (1992). Transmission studies of explosive vaporization of a transparent liquid film on an opaque solid surface induced by excimer-laser-pulsed irradiation. *J. Appl. Phys.*, 72(6):2258–2263.
- [Löfgren et al., 1996] Löfgren, P., Ahlström, P., Chakarov, D. V., Lausmaa, J., und Kasemo, B. (1996). Substrate dependent sublimation kinetics of mesoscopic ice films. *Surface Science*, 367:L19–L25.
- [Liu et al., 1979] Liu, P. L., Yen, R., Bloembergen, N., und Hodgson, R. T. (1979). Picosecond laser-induced melting and resolidification morphology on Si. *Appl. Phys. Lett.*, 34:864.
- [Lu und Li, 1998] Lu, K. und Li, Y. (1998). Homogeneous nucleation catastrophe as a kinetic stability limit for superheated crystal. *Phys. Rev. Lett.*, 80(20):4474–4477.
- [Luk'yanchuk, 2002] Luk'yanchuk, B. (2002). *Laser Cleaning*. World Scientific.
- [Luk'yanchuk et al., 2006] Luk'yanchuk, B., Graf, J., Song, W., Wang, Z., Mosbacher, M., Zhou, Y., Hong, M., Chong, T., und Leiderer, P. (2006). New methods for laser cleaning of particles. In *Laser Ablation and its Applications*, Seiten 37–67. Springer, Heidelberg.

- [Macleod, 1986] Macleod, H. A. (1986). *Thin-film optical filters*. Adam Hilger Ltd, Bristol, 2. Auflage.
- [Maddox, 1987] Maddox, J. (1987). Melting is merely skin-thick. *Nature*, 330:599.
- [Maechling et al., 1996] Maechling, C. R., Clemett, S. J., Engelke, F., und Zare, R. N. (1996). Evidence for thermalization of surface-desorbed molecules at heating rates of 10^8 k/s. *J. Chem. Phys.*, 104:8768–8776.
- [Manzhelii und Freiman, 1996] Manzhelii, V. G. und Freiman, Y. A. (1996). *Physics of Cryocrystals*. American Institute of Physics.
- [Manzhelii et al., 1971] Manzhelii, V. G., Tolkachev, A. M., Bagatskii, M. I., und Voitovich, E. I. (1971). Thermal expansion, heat capacity and compressibility of solid CO₂. *Phys. Stat. Solidi B*, 44:39–49.
- [Mathematica] Wolfram Research, Mathematica 4.1.
- [Maxwell-Garnett, 1904] Maxwell-Garnett, J. (1904). Colours in metal glasses and in metallic films. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 203:385.
- [Mendis et al., 1985] Mendis, D. A., Houppis, H. L. F., und Marconi, M. L. (1985). The physics of comets. *Fundam. Cosmic Phys.*, 10:1–380.
- [Mie, 1908] Mie, G. (1908). Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.*, 25:377.
- [Mosbacher et al., 2000] Mosbacher, M., Dobler, V., Boneberg, J., und Leiderer, P. (2000). Universal threshold for the steam laser cleaning of submicron spherical particles from silicon. *Appl. Phys. A*, 70:669–672.
- [Motorin und Musher, 1984] Motorin, V. I. und Musher, S. L. (1984). Kinetics of the volume melting, nucleation and superheating of metals. *J. Chem. Phys.*, 81:465–469.
- [Müller, 1987] Müller, K. (1987). Role of incident kinetic energy of adatoms in thin film growth. *Surf.Sci.*, 184.
- [Nelson, 1997] Nelson, J. (1997). Sublimation of ice crystals. *Journal of the atmospheric science*, 55:910–919.
- [Nelson et al., 1989] Nelson, R. W., Rainbow, M. J., Lohr, D. E., und Williams, P. (1989). Volatilization of high molecular weight dna by pulsed laser ablation of frozen aqueous solutions. *Science*, 246:1585.
- [Neumann und Brinkmann, 2005] Neumann, J. und Brinkmann, R. (2005). Boiling nucleation on melanosomes and microbeads transiently heated by nanosecond and microsecond laser pulses. *J. Biomed. Opt.*, 10(2):024001.
- [Niemz, 2003] Niemz, M. H. (2003). *Laser-Tissue Interactions*. Springer, Berlin, Heidelberg.

- [Niklasson et al., 1981] Niklasson, N., Granqvist, C., und Hunderi, O. (1981). Effective medium models for the optical properties of inhomogeneous materials. *Appl. Opt.*, 20(1):26–30.
- [Nolting, 1993] Nolting, W. (1993). *Spezielle Relativitätstheorie, Thermodynamik*, 4. Auflage, Zimmermann-Neufang Ulmen.
- [Olinger, 1982] Olinger, B. (1982). The compression of solid CO_2 at 296 K to 10 GPa. *J. Chem. Phys.*, 77(12):6255.
- [Oraltay und Hallett, 1989] Oraltay, R. G. und Hallett, J. (1989). Evaporation and melting of ice crystals: A laboratory study. *Atmos. Res.*, 24:169–189.
- [Paltauf und Dyer, 2003] Paltauf, G. und Dyer, P. (2003). Photomechanical processes and effects in ablation. *Chem. Rev.*, 103:487–518.
- [Spectra Physics] Spectra Physics (2007), www.spectra-physics.com.
- [Plech et al., 2003] Plech, A., Kürbitz, S., Berg, K.-J., Graener, H., Berg, G., Grésillon, S., Kaempfe, M., Feldmann, J., Wulff, M., und von Plessen, G. (2003). Time-resolved x-ray diffraction on laser-excited metal nanoparticles. *Europhys. Lett.*, 61(6):762–768.
- [Pollack und Cuzzi, 1980] Pollack, J. B. und Cuzzi, J. N. (1980). *Light scattering by irregularly shaped particles*, Kapitel Scattering by non-spherical particles of size comparable to a wavelength: a new semi-empirical theory, Seiten 113–126. Plenum Press, New York.
- [Press et al., 1993] Press, W. H., Teukolsky, S. A., und Vetterling, W. T. (1993). *Numerical recipes in C: the art of scientific computing*, 2. Auflage, Cambridge University Press.
- [Redhead, 1962] Redhead, P. A. (1962). Thermal desorption of gases. *Vacuum*, 12:203–211.
- [Reif, 1965] Reif, F. (1965). *Statistical and thermal physics*. McGraw-Hill Book Company.
- [Rethfeld et al., 2002a] Rethfeld, B., Kaiser, A., Vicanek, M., und Simon, G. (2002a). Ultrafast dynamics of nonequilibrium electrons in metals under femtosecond laser irradiation. *Phys. Rev. B*, 65:214303–214313.
- [Rethfeld et al., 2002b] Rethfeld, B., Sokolowski-Tinten, K., von der Linde, D., und Anisimov, S. I. (2002b). Ultrafast thermal melting of laser-excited solids by homogeneous nucleation. *Phys. Rev. B*, 65:092103–1 – 092103–4.
- [Salmony, 1932] Salmony, A. (1932). *Chem. Ztg.*, 56:901.
- [Schilling et al., 1996] Schilling, A., Yavas, O., Bischof, J., Boneberg, J., und Leiderer, P. (1996). Absolute pressure measurements on a nanosecond time scale using surface plasmons. *Appl. Phys. Lett.*, 69:4159–4161.
- [Schmeisser et al., 2007] Schmeisser, M., Iglev, H., und Laubereau, A. (2007). Maximum superheating of bulk ice. *Chem. Phys. Lett.*, 442:171–175.

- [Schmeisser et al., 2006] Schmeisser, M., Thaller, A., Iglev, H., und Laubereau, A. (2006). Picosecond temperature and pressure jumps in ice. *New J. Phys.*, 8:104.
- [Schmelzer, 2003] Schmelzer, J. W. P. (2003). Kinetic and thermodynamic theories of nucleation. *Mater. Phys. Mech.*, 6:21–33.
- [Schmelzer, 2005] Schmelzer, J. W. P. (2005). *Nucleation Theory and Applications*. Wiley-VCH, Weinheim.
- [Schneider et al., 1985] Schneider, M., Rahman, A., und Schuller, I. K. (1985). Role of relaxation in epitaxial growth: a molecular-dynamics study. *Phys.Rev.Let.*, 55:604–6.
- [Schwartz und Pohl, 1989] Schwartz, E. T. und Pohl, R. O. (1989). Thermal boundary resistance. *Rev. Mod. Phys.*, 61:605–668.
- [Shah, 1996] Shah, J. (1996). *Ultrafast spectroscopy of semiconductors and semiconductor nanostructures*. Springer-Verlag, Berlin.
- [Shaw und Mason, 1955] Shaw, D. und Mason, B. J. (1955). The growth of ice crystals from the vapor. *Philos. Mag.*, 46:249–262.
- [Silfvast, 2004] Silfvast, W. (2004). *Laser Fundamentals*. Cambridge University Press, 2. Auflage.
- [Skripov und Faizullin, 2005] Skripov, V. P. und Faizullin, M. Z. (2005). *Nucleation Theory and Applications*, 1. Auflage, Kapitel Solid-Liquid and Liquid-Vapor Phase Transitions: Similarities and Differences, Seiten 4–38. Wiley-VCH.
- [Skripov und Faizullin, 2006] Skripov, V. P. und Faizullin, M. Z. (2006). *Crystal-Liquid-Gas Phase Transitions and Thermodynamic Similarity*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim.
- [Skripov et al., 1988] Skripov, V. P., Sinitsyn, E. N., Pavlov, P. A., Ermakov, G. V., Muratov, G. N., Bulanov, N. V., und Badakov, V. G. (1988). *Thermophysical properties of liquids in the metastable (superheated) state*. Gordon and Breach, New York.
- [Smith, 1977] Smith, G. (1977). Dielectric constants for mixed media. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 10(4):39–42.
- [Smith et al., 2003] Smith, K. M., Hussaini, M. Y., Gelb, L. D., und Allen, S. D. (2003). Modelling laser-induced particle removal using molecular dynamics. *Appl. Phys. A*, 77:877–882.
- [Sokolowski-Tinten et al., 1995] Sokolowski-Tinten, Bialkowski, K. J., und von der Linde, D. (1995). Ultrafast laser-induced order-disorder transitions in semiconductors. *Phys. Rev. B*, 51:14186–14198.
- [Sona, 1987] Sona, A. (1987). *Applied Laser Tooling*, Kapitel Metallic materials processing: cutting and drilling, Seite 105. M. Nijhoff, Dordrecht.
- [Speir und Amster, 1992] Speir, J. P. und Amster, I. J. (1992). Substrate-assisted laser desorption of neutral peptide molecules. *Anal. Chem.*, 64:1041–1045.

- [Steen, 1998] Steen, W. M. (1998). *Laser Material Processing*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2. Auflage.
- [Stevenson, 1957] Stevenson, R. (1957). Compressions and solid phases of CO_2 , CS_2 , COS , O_2 and CO . *J. Chem. Phys.*, 27(3):673–675.
- [Stroud, 1975] Stroud, D. (1975). Generalized effective-medium approach to the conductivity of an inhomogeneous material. *Phys. Rev. B*, 12:3368.
- [Swartz und Pohl, 1989] Swartz, E. T. und Pohl, R. O. (1989). Thermal boundary resistance. *Rev. Mod. Phys.*, 61:605–668.
- [Tam et al., 1992a] Tam, A. C., Do, N., Klees, L., Leung, P. T., und Leung, W. P. (1992a). Explosion of a liquid film in contact with a pulsed-heated solid surface detected. *Opt. Lett.*, 17(24):1809–1811.
- [Tam et al., 1992b] Tam, A. C., Leung, W. P., Zapka, W., und Ziemlich, W. (1992b). Laser-cleaning techniques for removal of surface particulates. *J. Appl. Phys.*, 71(7):3515–3523.
- [Thiedje et al., 2007] Thiedje, H. F., Haugen, H. K., und Preston, J. P. (2007). Measurement of nonlinear absorption coefficients in *GaAs*, *InP* and *Si* by an optical pump THz probe technique. *Optics Communications*, 274:187–197.
- [Turnbull, 1956] Turnbull, D. (1956). Phase changes. *Solid State Phys.*, 3:225–306.
- [Turnbull und Fisher, 1949] Turnbull, D. und Fisher, J. C. (1949). Rate of nucleation in condensed systems. *J. Chem. Phys.*, 17:71–73.
- [van der Waals, 1881] van der Waals, J. (1881). *Über die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes*. Roth, Leipzig.
- [van Driel, 1987] van Driel, H. M. (1987). Kinetics of high-density plasmas generated in Si by 1.06- and 0.53- μm picosecond laser pulses. *Phys. Rev. B*, 56:8166–8176.
- [Vogel und Venugopalan, 2003] Vogel, A. und Venugopalan, A. (2003). Mechanisms of pulsed laser ablation of biological tissues. *Chem. Rev.*, 103:577–644.
- [von der Linde, 1991] von der Linde, D. (1991). *Resonances - A Volume in Honor of the 70th Birthday of Nicolaas Bloembergen*. World Scientific, Singapore.
- [Vukalovich und Novikov, 1948] Vukalovich, M. P. und Novikov, I. I. (1948). *Equations of State of Real Gases*. Gosenergoizdat, Moskau.
- [Wagman et al., 1945] Wagman, D. D., Kilpatrick, J. E., Taylor, W. J., Pitzer, K. S., und Rossini, F. D. (1945). *J. Research Natl. Bur. Standards*, 34:143.
- [Warren, 1986] Warren, S. (1986). Optical constants of carbon dioxide ice. *Appl. Opt.*, 25:2650.
- [Weida et al., 1996] Weida, M. J., Sperhac, J. M., und Nesbitt, D. J. (1996). Sublimation dynamics of CO_2 thin films: A high resolution diode laser study of quantum state resolved sticking coefficients. *J. Chem. Phys.*, 105:749.

- [Wrobel, 1990] Wrobel, L. (1990). *Heat Conduction, Convection, Radiation*, 1. Auflage. Springer-Verlag, Berlin.
- [Yavas et al., 1994] Yavas, O., Leiderer, P., Park, H. K., Grigoropoulos, C. P., Poon, C. C., Leung, W. P., Do, N., und Tam, A. C. (1994). Optical and acoustic study of nucleation and growth of bubbles at a liquid-solid interface induced by nanosecond-pulsed-laser heating. *Appl. Phys. A*, 58:407–415.
- [Yavas et al., 1997] Yavas, O., Schilling, A., Bischof, J., Boneberg, J., und Leiderer, P. (1997). Bubble nucleation and pressure generation during laser cleaning of surfaces. *Appl. Phys. A*, 64:331–339.
- [Yoo et al., 1999] Yoo, C. S., Cynn, H., Gygi, F., Galli, G., Iota, V., Nicol, M., Carlson, S., Haeusermann, D., und Mailhot, C. (1999). Crystal structure of carbon dioxide at high pressure: Superhard polymeric carbon dioxide. *Phys. Rev. Lett.*, 83(26):5527–5530.
- [Young et al., 2001] Young, D., Auyeung, R. C. Y., Piqué, A., Chrisey, D. B., und Dlott, D. D. (2001). Time-resolved optical microscopy of a laser-based forward transfer process. *Appl. Phys. Lett.*, 78:3169–3171.
- [Young und van Driel, 1982] Young, J. F. und van Driel, H. M. (1982). Ambipolar diffusion of high-density electrons and holes in Ge, Si, and GaAs: Many-body effects. *Phys. Rev. B*, 26(4):2147–2158.
- [Young, 1980] Young, M. (1980). *Optics and Lasers*. Springer, Berlin.
- [Zapka, 2002] Zapka, W. (2002). *Laser Cleaning*, Kapitel The Road to Steam Laser Cleaning, Seiten 23–46. World Scientific.
- [Zapka et al., 1991] Zapka, W., Ziemlich, W., und Tam, A. (1991). Efficient pulsed laser removal of 0.2 μm sized particles from a solid surface. *Appl. Phys. Lett.*, 58(20):2217–2219.
- [Zhigilei et al., 2003] Zhigilei, L. V., Leveugle, E., Garrison, B. J., Yingling, Y. G., und Zeifman, M. I. (2003). Computer simulations of laser ablation of molecular substrates. *Chem. Rev.*, 103:321–347.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die durch Ihre Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Insbesondere bei

- Prof. Dr. Paul Leiderer für die Möglichkeit diese Arbeit an seinem Lehrstuhl durchführen zu können, den außergewöhnlich großen Freiraum eigene Ideen umzusetzen, sowie seine richtungsweisenden Denkanstöße.
- Prof. Dr. Thomas Dekorsy für das Erstellen des Zweitgutachtens dieser Arbeit.
- Prof. Dr. Johannes Boneberg für viele wertvolle Diskussionen gepaart mit einer guten Portion Humor.
- Prof. Dr. Carmen Afonso und Dr. Javier Solis für die Aufnahme in Ihre Arbeitsgruppe und jegliche Unterstützung während des Aufenthalts am Instituto de Óptica des C.S.I.C. in Madrid.
- Dr. Jan Siegel für die tatkräftige Unterstützung und Hilfe mit der Streak-Kamera, selbst bis in die späten Abendstunden.
- Meinen Bürokollegen Florian Lang, Pascal Frank, Tobias Geldhauser, Sebastian Fischer und Mario Mosbacher für viele spannende Diskussionen, wissenschaftliche und unwissenschaftliche, sowie die äußerst angenehme Arbeitsatmosphäre.
- Louis Kukk für seinen großen Einsatz, präzise Arbeit und unglaubliche Geduld beim Bau der Vakuumkammer.
- Allen Mitgliedern des Lehrstuhls Leiderer und des Instituto de Óptica des C.S.I.C. für die äußerst angenehme Arbeitsatmosphäre und jede Menge Spass innerhalb und außerhalb des Labors.
- Meinen Korrekturlesern Riikka, Sandra, Christel und Christoph.
- Meinen Eltern, die mich während meines Studiums stets in jeder Hinsicht unterstützt haben.