

# Untersuchung der transienten optischen Eigenschaften von SiO<sub>2</sub> nach nichtlinearer Anregung mit ultrakurz gepulster Laserstrahlung

Theo Pflug, Markus Olbrich, und Alexander Horn  
Laserinstitut Hochschule Mittweida, Mittweida, Deutschland

*Fokussierte ultrakurz gepulste Laserstrahlung ermöglicht die Bearbeitung von transparenten Dielektrika, wie Glas, obwohl die Photonenenergie geringer als die Energiebandlücke des Materials ist. Die dabei zugrundeliegenden physikalischen Prozesse Multiphotonen-, Tunnel- und Avalancheionisation wurden bereits in zahlreichen experimentellen und theoretischen Studien untersucht und sind unter anderem stark von den transienten optischen Eigenschaften des Materials während der Bestrahlung sowie der Elektron-Elektron Stoßfrequenz abhängig. In diesem Beitrag wird ein Pump-Probe Setup vorgestellt, welches mit einem abbildenden Ellipsometer kombiniert wurde und so den transienten komplexen Brechungsindex des angeregten Materials zeitlich, spektroskopisch und örtlich aufgelöst bestimmen kann. Die damit gemessenen transienten optischen Eigenschaften von Glas werden mit verschiedenen Modellen aus der Literatur verglichen, um diese zu überprüfen und so die nichtlinearen Anregungsprozesse besser verstehen zu können.*

## 1. Einleitung

Die nichtlineare Anregung von Atomen und Molekülen durch ultrakurz gepulste Laserstrahlung mit hoher Intensität ermöglicht die Erzeugung von Mikrostrukturen im Inneren von dielektrischen Bulkmaterialien. Dadurch konnten sich in den letzten Jahrzehnten zahlreiche neue Strukturierungsmethoden etablieren, wie die Herstellung von Mikrofluidkanälen für Lab-on-a-Chip-Devices [1] oder die sogenannte Stealth-Dicing-Methode [2]. Im Gegensatz zur linearen Anregung ermöglichen nichtlineare Prozesse, Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband eines Materials anzuregen, obwohl die Bandlücke des Materials größer als die Photonenergie der einfallenden Laserstrahlung ist. In der Literatur werden Multiphotonen-, Tunnel- und Avalancheanregung als die treibenden Mechanismen für nichtlineare Anregung angenommen, die bei Intensitäten von einigen TW/cm<sup>2</sup> auftreten [3]. Wenn die absorbierte Energiedichte und damit die erzeugte Anzahl von Elektronen im Leitungsband des Dielektrikums kritische Werte überschreiten, wird das Material abgetragen [3]. Die Schwelle für diese irreversible Ablation wird oft als laserinduzierte Zerstörungsschwelle bezeichnet, wobei die benötigten erzeugten Elektronendichten Werte von 10<sup>27</sup> bis 10<sup>28</sup> m<sup>-3</sup> erreichen können. Durch diese stark ansteigende Elektronendichte im Leitungsband kann der transiente Reflexionsgrad des bestrahlten Materials noch während der Puls mit dem Material wechselwirkt stark zunehmen. Die Bestimmung des transienten Reflexionsgrades ist somit zwingend notwendig um die im Material deponierte Pulsenergie abschätzen und den Wechselwirkungsprozess korrekt modellieren zu können. Die transienten optischen Eigenschaften eines derart angeregten Dielektrikums werden in der Literatur üblicherweise durch ein Drudemodell beschrieben ohne zu unterscheiden, ob das Dielektrikum kristallin oder amorph ist [4]. Das Drudemodell beschreibt die Elektronen im Leitungsband als quasifrei (extended states), wohingegen in amorphen

Materialien die Ausbildung von sogenannten Urbachzuständen dazu führt, dass die angeregten Elektronen stark lokalisiert sind (localized states) [3]. Trotz dieser theoretisch notwendigen Unterscheidung, wurden in bisherigen experimentellen Studien keine spektroskopischen Messungen des transienten komplexen Brechungsindex während der Bestrahlung bei Fluenzen nahe oder über der Zerstörungsschwelle durchgeführt, um das bisher angenommene Drude-ähnliche Verhalten in einem breiten Parameterbereich eindeutig validieren oder falsifizieren zu können. Um eindeutig zu überprüfen, ob die transienten optischen Eigenschaften von SiO<sub>2</sub> durch die Drude-Theorie als quasifrei beschreibbar sind, oder ob die Leitungsbandelektronen in amorphem SiO<sub>2</sub> als lokalisiert betrachtet werden müssen, wird in dieser Studie spektroskopische abbildende Pump-Probe-Ellipsometrie angewendet und der transiente komplexe Brechungsindex von SiO<sub>2</sub> in einem Zeitbereich von bis zu 200 fs nach der Bestrahlung ermittelt. An die experimentell ermittelte transiente Brechzahl, den Extinktionskoeffizient sowie den Reflexionsgrad werden anschließend ein Drude- (quasifreie Elektronen) und ein Lorentzmodell (lokalisierte Elektronen) approximiert.

## 2. Material und Methoden

Das untersuchte Probenmaterial ist amorphes SUPRASIL SiO<sub>2</sub> (UV fused silica, EKSMO Optics) mit der molaren Masse  $M = 60,1$  g/mol und der Dichte  $\rho = 2,2$  g/cm<sup>3</sup>. Die transienten optischen Eigenschaften des Probenmaterials werden mittels Pump-Probe Ellipsometrie zeit-, orts- und spektral-aufgelöst detektiert (Abbildung 1) [3, 5]. Dabei wird hochintensive Pumpstrahlung fokussiert (F) um das Material (S) anzuregen, während die Änderung der optischen Eigenschaften durch die reflektierte Probelaserstrahlung bestimmt wird. Das Pump-Probe Ellipsometer basiert dabei auf dem Verfahren mit rotierendem Kompensator (CR), wobei die Winkel von Polarisator (P) und Analysator (A) auf 45° relativ zur Einfallsebene eingestellt sind. Mittels Objektiv (O) und Tubulinse (T) wird

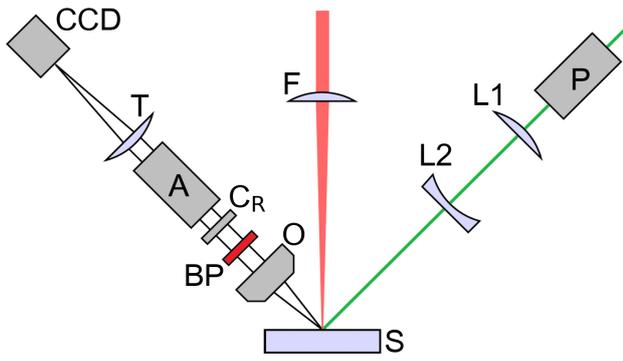


Abbildung 1: schematischer Aufbau des ort-, zeit-, und spektral-aufgelösten Pump-Probe Setups

die angeregte Materialoberfläche auf einen CCD-Chip abgebildet. Bei Raumtemperatur ist das Valenzband (VB) von idealem SiO<sub>2</sub> vollständig besetzt, während die Elektronendichte im Leitungsband (LB)  $n_e = 0$  beträgt. Im Grundzustand können die optischen Eigenschaften von SiO<sub>2</sub> somit mittels eines Lorentzmodells approximiert werden. Durch die Bestrahlung mit hochintensiver Pumpstrahlung werden Elektronen vom Valenz- in das Leitungsband angeregt, wodurch sich die optischen Eigenschaften ändern. In dieser Studie werden zwei verschiedene Modelle zur Beschreibung der transienten optischen Eigenschaften von laserangeregtem SiO<sub>2</sub> verwendet:

Erstens ein Lorentz-Drude Modell

$$\tilde{n}_D^2 = \varepsilon_\infty + \varepsilon_{L,VB}(n_e) + \varepsilon_{D,LB}(n_e) \quad , \quad (1)$$

welches analog zum bisherigen Stand der Forschung die angeregten Elektronen im Leitungsband als quasifrei beschreibt. Der komplexe Brechungsindex  $\tilde{n}_D$  berechnet sich dabei aus der dielektrischen Funktion der Valenzbandelektronen  $\varepsilon_{L,VB}(n_e)$  mittels Lorentzterm, und der dielektrischen Funktion der Leitungsbandelektronen  $\varepsilon_{D,LB}(n_e)$  mittels Drudeterm.

Zweitens ein Lorentz-Lorentz Modell

$$\tilde{n}_L^2 = \varepsilon_\infty + \varepsilon_{L,VB}(n_e) + \varepsilon_{L,LB}(n_e) \quad , \quad (2)$$

welches als neuen Ansatz die angeregten Elektronen im Leitungsband als lokalisiert beschreibt. Der komplexe Brechungsindex  $\tilde{n}_L$  berechnet sich dabei aus der dielektrischen Funktion der Valenzbandelektronen  $\varepsilon_{L,VB}(n_e)$  und der dielektrischen Funktion der Leitungsbandelektronen  $\varepsilon_{L,LB}(n_e)$ , die hierbei beide als gebunden mittels zweier Lorentzterme beschrieben werden.

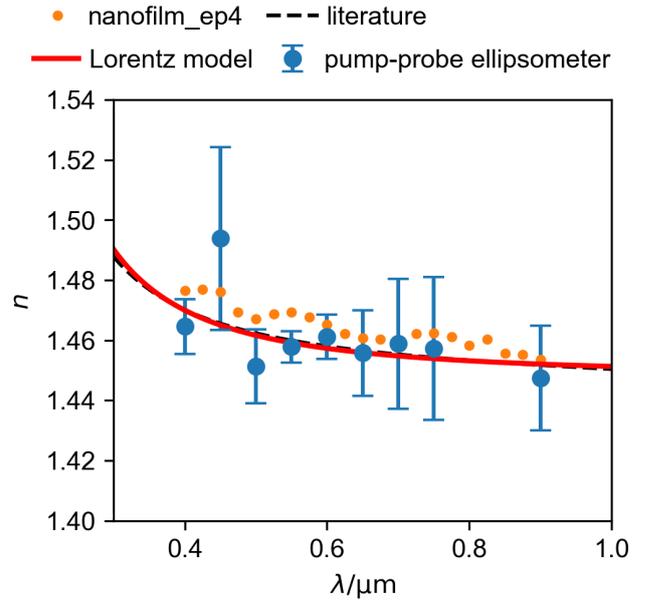


Abbildung 2: Vergleich der gemessenen und modellierten optischen Eigenschaften von SiO<sub>2</sub> mit Literaturwerten

Die optischen Eigenschaften von SiO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur wurden mittels spektraler Ellispometrie bestimmt (Abbildung 2). Da bei Raumtemperatur keine Elektronen im LB vorhanden sind, sind in diesem Fall das Lorentz-Drude und das Lorentz-Lorentz Modell äquivalent zueinander und werden nur durch den Lorentzterm  $\varepsilon_{L,VB}(n_e)$  beschrieben. Eine genaue Erläuterung der verwendeten Modelle ist in vorangegangenen Studien zu finden [3, 5].

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Das Material SiO<sub>2</sub> wird mit hochintensiver Pumpstrahlung der Fluenz 4,4 J/cm<sup>2</sup>, der Wellenlänge 800 nm und der Pulsdauer 40 fs angeregt. Die Probestrahlung mit einer Pulsdauer von etwa 60 fs wird unter einem Einfallswinkel von 60° an der angeregten Materialoberfläche reflektiert. Die Wellenlänge der Probestrahlung wird im Bereich 450 nm bis 900 nm mittels eines optisch parametrischen Verstärkers variiert. Der relative zeitliche Abstand zwischen Pump- und Probestrahlung wird mit einer geometrischen Verzögerungsstrecke im Bereich - 200 fs ≤ t ≤ 200 fs bei einer Schrittweite von Δt = 40 fs eingestellt. Der resultierende transiente komplexe Brechungsindex  $\tilde{n} = \sqrt{\varepsilon}$ , bestehend aus Brechzahl n und Extinktionskoeffizient k, sowie die transiente Reflexionsgradänderung R sind bei der Spitzenfluenz von 4,4 J/cm<sup>2</sup> für einige exemplarische Zeitschritte in Abbildung 3 dargestellt. Der Vergleich mit den an die Messwerte approximierten theoretischen Modellen zeigt deutlich, dass

$H = 4.4 \text{ J/cm}^2$

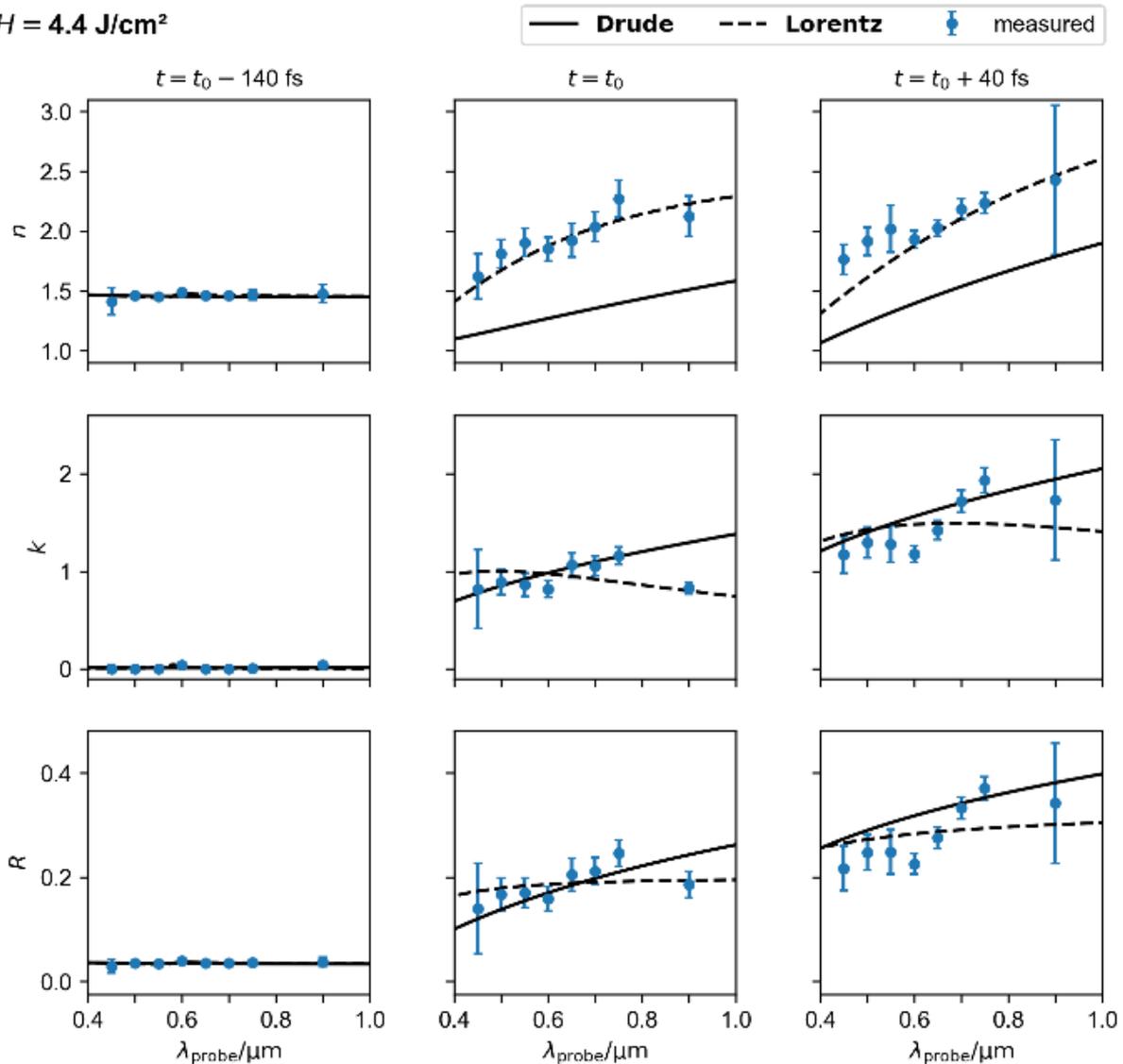


Abbildung 3: Vergleich der gemessenen Brechzahl  $n$ , des Extinktionskoeffizienten  $k$  und des Reflexionsgrades  $R$  von laserangeregtem  $\text{SiO}_2$  mit den theoretischen Modellen Lorentz-Drude und Lorentz-Lorentz zur Beschreibung der transienten optischen Eigenschaften.

das bisher in der Literatur verwendete Lorentz-Drude Modell (Gleichung 1) zwar den transienten Reflexionsgrad und den Extinktionskoeffizienten replizieren kann, jedoch stark von der gemessenen transienten Brechzahl abweicht. Im Gegensatz dazu beschreibt das Lorentz-Lorentz Modell (Gleichung 2) die gemessenen Daten für  $n$ ,  $k$  und  $R$  innerhalb des untersuchten Zeitbereichs wesentlich besser.

#### 4. Zusammenfassung

Das amorphe Material  $\text{SiO}_2$  wurde mit hochintensiver Pump Laserstrahlung ( $4,4 \text{ J/cm}^2$ ,  $800 \text{ nm}$ ,  $40 \text{ fs}$ ) angeregt. Die resultierenden transienten optischen Eigenschaften Brechzahl  $n$ , Extinktionskoeffizient  $k$  und Reflexionsgrad  $R$  wurden mittels Pump-Probe Ellipsometrie gemessen und mit zwei theoretischen Modellen verglichen. Das Lorentz-Drude Modell, welches die angeregten Leitungsbandelektronen als quasifrei beschreibt, kann die ge-

messene transiente Brechzahl nicht replizieren, wohingegen das Lorentz-Lorentz Modell, welches die angeregten Leitungsbandelektronen als lokalisiert betrachtet, alle optischen Parameter  $n$ ,  $k$  und  $R$  im gesamten untersuchten Zeitbereich beschreiben kann. Die Abweichung des Lorentz-Drude Modells zu den experimentell bestimmten Werten impliziert, dass die angeregten Elektronen im Leitungsband von amorphen Dielektrika nicht als quasifrei betrachtet werden können. Die Wechselwirkung der Elektronen mit den sie umgebenden ungeordneten Ionen könnte die Ursache dafür sein, dass die angeregten Leitungsbandelektronen in amorphen  $\text{SiO}_2$  als gebunden betrachtet werden müssen und damit nicht durch ein Lorentz-Drude Modell, sondern durch ein Lorentz-Lorentz Modell beschreibbar sind. Die Ergebnisse dieser Studie erfordern somit eine Erweiterung des bisherigen Stands der Technik für amorphe Dielektrika, um die Laserstrahlung-Materie Wechselwirkung hinreichend beschreiben zu können.

## Literaturverzeichnis

- [1] F. Kotz, P. Risch, K. Arnold, S. Sevim, J. Puigmartí-Luis, A. Quick, M. Thiel, A. Hrynevich, P.D. Dalton, D. Helmer, B.E. Rapp, *Nature communications* **10**, 1439 (2019)
- [2] M. Kumagai, N. Uchiyama, E. Ohmura, R. Sugiura, K. Atsumi, K. Fukumitsu, *IEEE Trans. Semicond. Manufact.* **20**, 259 (2007)
- [3] T. Pflug, Dissertation, Technische Universität Chemnitz (2021)
- [4] P. Balling, J. Schou, *Rep. Prog. Phys.* **76**, 36502 (2013)
- [5] T. Pflug, M. Olbrich, A. Horn, *Phys. Rev. B* **106**, 1307 (2022)