

Summary

In this work, the response of silica based glasses upon fs-laser interaction has been investigated. First, a theoretical insight in the nonlinear propagation and nonlinear absorption phenomena in wide band gap material is given (see Chapt. 1). From that, the material's transient reaction in the presence of high laser intensities / strong electric fields is discussed theoretically (see Chapt. 2). One apparent reaction of the material upon fs-laser irradiation is a shallow material removal from its surface, called fs-laser ablation. In order to identify the dependence of the ablation threshold on the glass constituents, binary and ternary glass compositions have been manufactured at Fraunhofer IKTS, Dresden. These glasses have been investigated in respect to their ablation threshold behavior (see Chapt. 4.2). Here, the dependency of the ablation threshold to kind and concentration of the glass constituents has been revealed. Moreover, a simple model has been introduced, which relates the occurrence of fs-laser induced ablation to a thermodynamic criterion, i.e. the dissociation of the oxides in the glass. The dissociation energy density has been calculated from the Born-Haber cycle and compared to the absorbed fraction of the pulse (see Chapt. 4.5). Also, the topography of the ablation crater can be obtained from the nonlinear absorption model, which is validated for a series of the glasses (see Chapt. 4.3, 4.4). From that absorption model, the nonlinear absorption coefficients can be derived. In order to independently verify the nonlinear absorption coefficients, complementary Z-scan measurements have been performed (see Chapt. 5). The values of both complementary methods are compared and found to be similar (within the factor of <1.5).¹ The nonlinear absorption model has also been confirmed from self-reflectivity measurements. On basis of a Drude model, the self-reflectivity of the laser pulse has been modeled. Above the ablation fluence threshold, the rising edge in the self-reflectivity implies that the head of the pulse transiently alters the optical properties of the material so that the tail of the laser pulse is partly reflected. The experimental results are in good agreement with the theoretical modeling (see Chapt. 5.5). The investigation provides a deep insights in the dynamics and the properties of fs-laser ablation. The residual ablation's crater material has been inspected for changes in the electronic structure of the glass oxide molecule. X-ray near edge absorption spectroscopy (XANES) performed by BESSY II showed a red-shift and a rise in the first peak of the magnesium $K\alpha$ correlated transition. This is interpreted as a reduction of the $Mg - O$ bond length which can be explained from the change in the coordination state of the magnesium associated by a densification of the material (see Chapt. 6). The debris of the fs-laser ablation has also been investigated with the same technique. Here, the $K\alpha$ transition blue-shifts which might be explained from a higher coordination state of the magnesium (see Sec. 6.7). While trying to verify the changes in the electronic band structure by Raman spectroscopy, it was found that amorphous carbon is most likely incorporated in the debris during the laser ablation and re-solidification. This was subsequently confirmed with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The non-irradiated glasses and the residual crater material after ablation both have also been investigated with Raman spectroscopy. For the non-irradiated glasses, the Raman investigations gave insights in the changes of the electronic structures upon addition of network modifying ions (see Chapt. 7). The work was continued in the exploration of the residual crater material after fs-laser ablation. Here, a densification and a higher disorder of the Si-O tetrahedral structure could be shown.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden der Einfluss von Ultrakurzpuls-Laserimpulsen auf Silicatgläser untersucht. Im ersten Kapitel findet sich ein theoretischer Abriss zur nichtlinearen Ausbreitung und Absorption intensiver, ultrakurzer Laserimpulse. Darauf aufbauend wurde in Kap. 2 die nichtlineare, transiente Reaktion des Materials mit großer Bandlücke auf starke elektrische Felder theoretisch betrachtet und diskutiert. Der augenfällige fs-laser induzierte Materialabtrag von der Glasoberfläche, die sogenannte fs-Laser induzierte Ablation, wird motiviert. Um die Abhängigkeit des Schwellwerts dieser fs-laser induzierten Ablation in Abhängigkeit von der Glaszusammensetzung zu ergründen, wurden am Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Systeme, Dresden, binäre und ternäre, sowie vereinzelt mehr komponentiger Gläser gemischt und aufgeschmolzen. Bei Untersuchung dieser Gläser im Hinblick auf ihre Ablationsschwelle zeigte sich eine Abhängigkeit von der Art und der Stöchiometrie der Netzwerkwanderionen der Gläser. Zur Modellierung der absorbierten Energiedichte wurde eine simplifizierte Theorie der nichtlinearen Absorption herangezogen. Dabei zeigte sich, dass eine Ablation des Glases gerade dann auftritt, wenn die absorbierte Energiedichte die Dissoziationsenergie der Glasoxide übersteigt. Die Dissoziationsenergie wurde aus Veröffentlichungen zum Born-Haber Kreisprozess errechnet. Neben dieser Voraussage der Ablationsschwelle wurde auch die Topographie der Ablation hergeleitet (siehe dazu Kap. 4.3 und Kap. 4.4). Aus dieser Modellierung ergeben sich auch Werte für die nichtlinearen Absorptionskoeffizienten (3. Ordnung) der Gläser. Um dieses nichtlineare Absorptionsverhalten mit einer komplementären Methode zu verifizieren, wurden Z-scan Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse für den nichtlinearen Absorptionskoeffizienten wurden verglichen und ergaben eine gute Übereinstimmung. Das Model der nichtlinearen Absorption wurde auch zur Modellierung der Reflektion des Laserpulses von der transient angeregten Glasoberfläche herangezogen. Auf Grundlage des Models von Drude zeigt sich, dass die Anregung des vorderen Laserimpulsteils die optischen Eigenschaften des Materials soweit beeinflusst, dass der hintere Impulsanteil einen weit erhöhte Reflektivität von der Oberfläche erfährt. Die experimentellen Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit der theoretischen Modellierung. Das im Ablationskrater verbleibende Material wurde auch hinsichtlich der Veränderungen in der elektronischen Struktur des Glases untersucht. In der NahkantenRöntgenabsorptionsspektroskopie (XANES) ergab sich eine signifikante Rotverschiebung des K_{α} -Übergangs. Diese wurde durch eine Verringerung der Bindungslänge von Magnesium zu Sauerstoff (Koordinationszustand) interpretiert, assoziiert mit einer Verdichtung des Materials aufgrund der hohen Drücke durch das entstehende Plasma. Das Plasma aus der Laserablation kondensiert nach Abkühlung und fällt auf die Glasoberfläche nieder. Dieser Niederschlag (engl. debris) wurde röntgenspektroskopisch untersucht. Hier zeigt sich eine Blauverschiebung des K_{α} -Übergangs, welcher mit einem höheren Koordinationszustand oder einer engeren (ionischen) Mg-O Bindungslänge erklärt werden könnte. Während einer komplementären Untersuchung des Debris konnte durch Raman-Spektroskopie amorpher Kohlenstoff im Debris nachgewiesen werden. Um dies zu verifizieren, wurde eine energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) durchgeführt, welches diese These bekräftigt. Das unbestrahlte Glas und das nach Ablation im Kraterboden verbleibende Glas wurde mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Der Einfluss der Netzwerkwanderionen konnte im Ramanspektrum signifikant korreliert werden. Das nach fs-laser induzierter Ablation im Kraterboden verbliebene Glasmaterial wurde ebenfalls mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Hier ergab sich eine signifikante Verdichtung des bestrahlten Materials (analog zu den Ergebnissen der XANES-Messungen) und eine deutlich gestörte Ordnungsstruktur im Glas.