

Femtosekundenlaserstrukturierung und selektives Ätzen von Laserkristallen für Lasieranwendungen

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Physik
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Kore Hasse
Hamburg, 2020

Gutachter der Dissertation: Dr. habil. Christian Kränkel
Prof. Dr. Franz X. Kärtner

Gutachter der Disputation: Dr. habil. Christian Kränkel
Prof. Dr. Günter Huber
Prof. Dr. Franz X. Kärtner
PD Dr. Guido Meier
Prof. Dr. Peter Schmelcher

Datum der Disputation: 15.09.2020

Vorsitzender des Promotionsausschusses: Prof. Dr. Peter Schmelcher

Dekan der Fakultät für Mathematik,
Informatik und Naturwissenschaften: Prof. Dr. Heinrich Graener

Inhalt

K. Hasse: *Femtosekundenlaserstrukturierung und selektives Ätzen von Laserkristallen für Laseranwendungen*

In dieser Arbeit wurde erstmals eine systematische Analyse des selektiven Ätzprozesses fs-lasergeschriebener Strukturen in kristallinem $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) für verschiedene Ätz- und Strukturierungsparameter durchgeführt. In Hinblick auf die Herstellung von Mikrokanälen hoher Aspektverhältnisse von Länge zu Breite für zukünftige Laseranwendungen in seltenerd-dotiertem YAG wurden die Parameter optimiert.

Funktionelle Zusammenhänge von Ätztiefe und Kanalbreite mit der Zeit wurden gefunden, welche zusammen mit der Selektivität das Ätzverhalten charakterisieren. Zumeist zeigen die Ätztiefe d und der Zuwachs der Kanalbreite einen Quadratwurzelzusammenhang $d = \sqrt{2 \cdot D \cdot t}$ mit der Zeit, welcher von der Brownschen Diffusion bekannt ist, denn der Austausch der Reaktionsprodukte im Mikrokanal findet über Diffusion statt. Der Fitparameter D entspricht der Diffusionskonstanten. Der höchste Wert $D = 3,69 \mu\text{m}^2/\text{s}$ wurde mit 43 % H_3PO_4 48 % H_2SO_4 als Ätzsubstanz bei einer Ätztemperatur von 105 °C erreicht. Mit dieser Ätzsubstanz wurde bei 83 °C ($D = 3,13 \mu\text{m}^2/\text{s}$) auch die höchste Selektivität von 1200 ± 750 gemessen.

Für die Verdünnung des Gemischs zu 22 % H_3PO_4 24 % H_2SO_4 wird der Ätzprozess viel schneller. Die Ätztiefe zeigt statt des Quadratwurzelzusammenhangs den zeitlichen Verlauf $d = 0,0028 \mu\text{m}/\text{s} \cdot t + \sqrt{2 \cdot 2,24 \mu\text{m}^2/\text{s} \cdot t}$. Folglich könnten mit dieser Ätzsubstanz die in dieser Arbeit mit 85 % H_3PO_4 bei 83 °C innerhalb von 9 Monaten ($D = 0,53 \mu\text{m}^2/\text{s}$) bisher längsten selektiv in kristallinem YAG geätzten Mikrokanäle von 8,9 mm Länge und 15 μm Durchmesser theoretisch innerhalb von < 10 d geätzt werden. In Bezug auf die Strukturierungsparameter erwiesen sich eine Fokussierlinse der Brennweite 4,5 mm, eine Repetitionsrate von 10 MHz (von den untersuchten 1 kHz und 10 MHz), Schreibgeschwindigkeiten zwischen 30 mm/s und 100 mm/s, Pulsenergien zwischen 75 nJ und 108 nJ und eine Polarisation des Strukturierungslasers senkrecht zur Schreibrichtung als optimal.

Für zukünftige kombinierte Anwendungen fs-lasergeschriebener Wellenleiter und selektiv geätzter Strukturen wurde auch das Schreiben von Wellenleitern in Kristallen, nämlich Yb(7%):YAG und Yb(8,1%):CaGdAlO₄, erstmals bei 10 MHz Pulsrepetitionsrate und rekordhohen Schreibgeschwindigkeiten bis zu 100 mm/s untersucht. Gepumpt mit einem Ti:Saphir-Laser bei 913,4 nm bzw. einem optisch gepumpten Halbleiterlaser bei 967 nm war in den hergestellten Doppelspurwellenleitern Wellenleiterlaserbetrieb mit einem differentiellen Wirkungsgrad $\eta_{\text{diff}} = 40\%$ und maximaler Ausgangsleistung $P_{\text{Aus}} = 528 \text{ mW}$ in Yb:YAG und $\eta_{\text{diff}} = 67\%$ sowie $P_{\text{Aus}} = 3,9 \text{ W}$ in Yb:CaGdAlO₄ möglich.

Abstract

K. Hasse: *Femtosecond-laser writing and selective etching of laser crystals for laser applications*

In this work selective etching of fs-laser written structures in crystalline $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) is analyzed systematically concerning structuring and etching parameters for the first time. The fabrication process is optimized aiming for future laser applications of large-scale hollow microstructures in rare-earth doped YAG.

For the etched depth d and the change of the channel width a square-root-dependency on time, which is $d = \sqrt{2 \cdot D \cdot t}$, similar to Brownian diffusion, was found for most parameters, since the exchange of the reaction products is based on diffusion. The etching parameter D corresponds to the diffusion constant. Thus, the selective etching process is characterized by the temporal change of etched depth and channel width as well as the selectivity of the process, which is defined as the ratio of etched depth and the change of the channel width over this length. The highest value of $D = 3.69 \mu\text{m}^2/\text{s}$ was reached with a 43 % H_3PO_4 48 % H_2SO_4 mixture at 105 °C. For the same etching agent, we observed the highest selectivity of 1200 ± 750 at a temperature of 83 °C ($D = 3.13 \mu\text{m}^2/\text{s}$).

Diluting the mixture with 50 % water changes the temporal dependency of the etching depth to $d = 0,0028 \mu\text{m}/\text{s} \cdot t + \sqrt{2 \cdot 2,24 \mu\text{m}^2/\text{s} \cdot t}$ and thus, fastens the etching significantly. Using this etching agent, the longest selectively etched microchannel of 8.9 mm long and 15 μm diameter in YAG up to now, which was etched in this work with 85 % H_3PO_4 at 83 °C within 9 months ($D = 0.53 \mu\text{m}^2/\text{s}$), could be fabricated in less than 10 days. Concerning the structuring parameters, a focusing lens of 4.5 mm focal length, a pulse repetition rate of 10 MHz, writing velocities between 30 mm/s and 100 mm/s, pulse energies between 75 nJ and 108 nJ as well as a structuring laser beam polarization perpendicular to the writing direction showed the best results concerning aspect ratio and etching behaviour.

For future combined applications of fs-laser inscribed waveguides and selectively etched structures in crystals fast inscription at 10 MHz repetition rate and writing velocities up to 100 mm/s was investigated in $\text{Yb}(7\%):\text{YAG}$ and $\text{Yb}(8.1\%):\text{CaGdAlO}_4$ for the first time. In both materials double-track waveguide laser operation with slope efficiencies of $\eta_{\text{diff}} = 40\%$, maximum output power $P_{\text{Aus}} = 528 \text{ mW}$ and $\eta_{\text{diff}} = 67\%$, $P_{\text{Aus}} = 3.9 \text{ W}$ could be reached pumping with a Ti:sapphire laser at 913.4 nm and an optically pumped semiconductor laser at 967 nm, respectively.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	xi
Tabellenverzeichnis	xiii
Abkürzungsverzeichnis	xv
Symbolverzeichnis	xvii
1 Einleitung	1
2 Wechselwirkung ultrakurzer Laserpulse mit transparenten dielektrischen Materialien	7
2.1 Nichtlineare Absorptionsprozesse	8
2.1.1 Nichtlineare Photoionisation	8
2.1.2 Avalanche-Ionisation	11
2.1.3 Ratengleichungen	12
2.2 Nichtlineare Propagation	13
2.3 Zeitskala der Wechselwirkungsprozesse bei der fs-Laserstrukturierung . . .	14
2.4 Femtosekundenlaserinduzierte Materialmodifikationen	14
2.4.1 Zerstörschwelle	15
2.4.2 Brechungsindexänderung	15
2.4.3 Spannungsinduzierte Doppelbrechung	16
2.4.4 Mikroexplosionen	17
2.5 Parameterraum der fs-Laserstrukturierung	17
2.5.1 Intensität	17
2.5.2 Fokussierung	18
2.5.3 Laserparameter	20
2.5.4 Schreibparameter	22
3 Selektives Ätzen fs-laserstrukturierter Dielektrika	25
4 Grundlagen der Laserphysik	31

5	Femtosekundenlasergeschriebene Wellenleiter und Wellenleiterlaser	37
5.1	Optische Wellenleitung	37
5.2	Wellenleiterverluste und -Transmission	39
5.3	Geometrien fs-lasergeschriebener Wellenleiter im Volumen	41
5.4	Stand der Forschung - Wellenleiterlaser in fs-lasergeschriebenen Wellenleitern	42
5.4.1	Bisher erreichte Wellenleiterlaserparameter	42
5.4.2	Resultate mit hohen Schreibgeschwindigkeiten	44
6	Verwendete Materialien	47
6.1	Das trivalente Ytterbium als aktives Ion	47
6.2	Verwendete Verstärkermaterialien	48
6.2.1	Yb:YAG	49
6.2.2	Yb:CALGO	50
6.2.3	Materialparameter von Yb:YAG und Yb:CALGO	50
7	Experimenteller Aufbau und Methodik	53
7.1	Femtosekundenlaserstrukturierung	53
7.1.1	Aufbau	53
7.1.2	Präparation der Proben	56
7.1.3	Strukturierungsparameter und Methodik	57
7.2	Mikroskopische Methoden	63
7.3	Aufbau und Durchführung des selektiven Ätzens	65
7.4	Transmissionsmessungen	67
7.4.1	Gitterblende	67
7.4.2	Wellenleiter	68
7.5	Aufbau und Durchführung der Laserexperimente	68
7.5.1	Modenselektionsexperimente im nah-konzentrischen Resonator . . .	69
7.5.2	Wellenleiterlaserexperimente	71
8	Mikroskopische Untersuchungen fs-lasergeschriebener Strukturen	75
8.1	Strukturen für selektives Ätzen	75
8.1.1	Strukturen vor dem Ätzen	75
8.1.2	Strukturen nach dem Ätzen	80
8.2	Struktur für mikrofluidische Anwendungen	86
8.3	Strukturen für Gitterblenden	87
8.4	Strukturen für Modenselektion	88
8.5	Bei 10 MHz fs-lasergeschriebene Wellenleiterstrukturen	89
8.5.1	Materialmodifikationen in Yb:YAG	89

8.5.2	Materialmodifikationen in Yb:CALGO	90
9	Selektives Ätzen fs-lasergeschriebener Strukturen in YAG	93
9.1	Einfluss der Ätzparameter	93
9.1.1	Zeit	93
9.1.2	Temperatur	96
9.1.3	Ätzsubstanz	98
9.2	Einfluss der Strukturierungsparameter	101
9.2.1	Fokusbildung	101
9.2.2	Polarisation	103
9.2.3	Kristallorientierung	103
9.2.4	Schreibrichtung	103
9.2.5	Pulsenergie	104
9.2.6	Schreibgeschwindigkeit	105
9.3	Selektivität	107
9.4	Zusammenfassung und Fazit	110
10	Anwendungen	113
10.1	Gitterblende	113
10.1.1	Transmissions- und Beugungsverhalten der Gitterblendenstruktur	115
10.2	Modenselektion	117
10.2.1	Charakterisierung im Laserbetrieb	117
10.3	Mit 10 MHz Repetitionsrate geschriebene Wellenleiter und Wellenleiterlaser	120
10.3.1	Wellenleitertransmissionsmessungen bei 632,8 nm	122
10.3.2	Dauerstrichwellenleiterlaser	126
11	Zusammenfassung und Ausblick	131
A	Berechnung der absorbierten Pumpleistung	137
B	Materialmodifikationen für selektives Ätzen vor dem Ätzen	139
C	Wellenleiterstrukturen in Yb:CALGO	141
	Literaturverzeichnis	143
	Publikationen	159
	Danksagung	163

Abbildungsverzeichnis

2.1	Nichtlineare Photoionisation	10
2.2	Avalanche-Ionisation	11
2.3	Zeitskala fs-Laserstrukturierung	14
2.4	Verzerrung des Fokus durch sphärische Aberration	19
4.1	Lineare Absorption, spontane und stimulierte Emission von Licht	31
5.1	Wellenleitung im strahlenoptischen Modell	38
5.2	Wellenleitergeometrien	41
6.1	Energieniveauschema Yb:YAG	48
7.1	Aufbau zur fs-Laserstrukturierung	54
7.2	Skizze des mikrofluidischen Kanalsystems	60
7.3	Schematische Zeichnung der Gitterstruktur	61
7.4	Skizze der Struktur für Modenselektion	62
7.5	Orientierung der Wellenleiter in Yb:CALGO	63
7.6	Aufbau für die Transmissionsmessungen an der Gitterstruktur	67
7.7	Aufbau zur Messung der Wellenleitertransmission	68
7.8	Nah-konzentrischer Resonator	69
7.9	Selektiv geätzter Mikrokanal in der Pumpmode	70
7.10	Wellenleiterlaseraufbau Yb:YAG	71
7.11	Wellenleiterlaseraufbauten Yb:CALGO	73
8.1	Materialmodifikationsschwelle vs. Schreibgeschwindigkeit 1 kHz	76
8.2	Höhe und Breite der Materialmodifikationen vs. Pulsenergie 1 kHz	77
8.3	Mikroskopaufnahmen Materialmodifikationen 10 MHz	79
8.4	Höhe und Breite der Materialmodifikationen vs. Pulsenergie 10 MHz	80
8.5	Materialmodifikationen nach dem Ätzen 1 kHz vs. 10 MHz	82
8.6	Seitenansicht selektiv geätzter Mikrokanäle	84
8.7	Quasi-3D-Mikroskopaufnahme der geätzten Kanäle	85
8.8	Quasi-3D-Mikroskopaufnahme des selektiv geätzten Mischkreuzes	86

8.9	Mikroskopaufnahme der Gitterstruktur geätzt und ausgeheizt	87
8.10	Struktur für Modenselektion vor und nach dem Ätzen	88
8.11	Mikroskopaufnahmen Wellenleiterstrukturen Yb:YAG	89
8.12	Mikroskopaufnahmen Wellenleiterstrukturen Yb:CALGO	91
9.1	Ätztiefe vs. Ätzdauer Wurzelzusammenhang	94
9.2	Kanalbreitenzuwachs vs. Ätzdauer	95
9.3	Fitparameter D vs. Ätztemperatur	97
9.4	Teilchenradius der diffundierenden Teilchen in der Ätzsubstanz	98
9.5	Ätztiefe vs. Ätzdauer für verschiedene Ätzsubstanzen	99
9.6	Ätztiefe vs. Ätzdauer für stärker verdünnte Ätzsubstanzen	99
9.7	D für verschiedene Fokusdurchmesser	102
9.8	Fitparameter D vs. Pulsenergie 10 MHz	105
9.9	Fitparameter D vs. Pulsenergie für verschiedene Schreibgeschwindigkeiten	106
9.10	Skizze Definition der Selektivität	108
9.11	Kanalbreitenzuwachs in Abh. von der Ätztiefe und Selektivität	110
10.1	Funktionsprinzip der Gitterstruktur zur ASE-Unterdrückung	114
10.2	Gittertransmission - Beugungsmuster	116
10.3	Intensitätsverteilung des Beugungsmusters der Gitterblende	117
10.4	Lasercharakteristiken Ringmoden- vs. Grundmodenlaser	118
10.5	Laserringmodenprofile	119
10.6	Wellenleitermodenprofile Yb:YAG	123
10.7	Wellenleitertransmission Yb:CALGO	124
10.8	Wellenleitermodenprofile Yb:CALGO	125
10.9	Wellenleiterlasercharakteristik Yb:YAG	126
10.10	Parameterstudie Yb:CALGO Wellenleiterlaser	129
10.11	Wellenleiterlaserleistungscharakteristik Yb:CALGO	130
B.1	Materialmodifikationen in YAG vor dem Ätzen 1 kHz	139
B.2	Materialmodifikationen in YAG vor dem Ätzen 10 MHz	140
C.1	Wellenleiterstrukturen in Yb:CALGO	141

Tabellenverzeichnis

2.1	Strukturierungsparameterraum	17
2.2	Fokusparameter	20
3.1	Stand der Forschung selektives Ätzen fs-lasergeschriebener Strukturen . . .	29
6.1	Physikalische Eigenschaften von Yb:YAG und Yb:CALGO	51
7.1	Laserparameter der verwendeten Lasersysteme	53
7.2	Parameter des Positionierungssystems	55
7.3	Strukturierungsparameter der Einzelspuren für selektives Ätzen	58
7.4	Herstellung der Gitterstruktur Pulsenergie vs. Schreiftiefe	60
7.5	Strukturierungsparameter Yb:CALGO Wellenleiter	63
7.6	Strukturierungsparameter Yb:YAG Wellenleiter	64
9.1	Stand des Wissens selektives Ätzen von YAG	100

Abkürzungsverzeichnis

AL	Lichtmikroskopiemethode, Auflicht
ASE	Verstärkte spontane Emission, engl. amplified spontaneous emission
CPA	Engl. chirped pulse amplification, in dieser Arbeit Bezeichnung für das 1 kHz Repetitionsraten fs-Laserverstärkersystem
DF	Dunkelfeld, Lichtmikroskopiemodus
DIK	Differentieller Interferenzkontrast, Lichtmikroskopiemethode
DL	Durchlicht, Lichtmikroskopiemethode
HeNe	Helium-Neon-Laser
HF	Flusssäure
HF	Hellfeld, Lichtmikroskopiemodus
MIR	Wellenlängenbereich des mittleren Infrarot
OPSL	Optisch gepumpter Halbleiterlaser, engl. optically pumped semiconductor laser, auch VECSEL, engl. vertical external cavity surface emitting laser, genannt
PH	Phasenkontrast, Lichtmikroskopiemethode
TiSa	Titan-Saphir-Laser
UV	Wellenlängenbereich des Ultraviolett
Yb:CALGO	Ytterbium dotiertes Kalzium-Gadolinium-Aluminium-Oxid, $\text{Yb}^{3+}:\text{CaGdAlO}_4$
Yb:YAG	Ytterbium dotierter Yttrium-Aluminium-Granat, $\text{Yb}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

Symbolverzeichnis

a	Streu- und Absorptionsverluste an den Spiegeln im Laserresonator
A	Fitparameter der Ätztiefe in Abhängigkeit von der Ätzdauer in $\mu\text{m}/\text{s}$
A_{LM}	Querschnittsfläche der Lasermode im aktiven Medium in μm^2
α	Dämpfungskoeffizient in cm^{-1}
α_{AI}	Materialkonstante der Avalanche-Ionisation in cm^2/J
b	Fitparameter von D vs. Temperatur T in $\mu\text{m}^2/(\text{K}\cdot\text{s})$
B	Fitparameter der Ätztiefe in Abhängigkeit von der Ätzdauer in $\mu\text{m}^2/\text{s}$
$\beta_{p,j}$	Propagationskonstante für transversale Wellenleitermoden
b_{k0}	Kanalbreite für eine Ätzrate des unmodifizierten Materials von $0 \mu\text{m}/\text{h}$ in μm
$b_{\text{K,ZW}}$	Zuwachs der Kanalbreite in μm
c	Lichtgeschwindigkeit $299792458 \text{ m}/\text{s}$
d	Ätztiefe in μm
D	Fitparameter der Zunahme der Ätztiefe mit der Zeit in $\mu\text{m}^2/\text{s}$
D_b	Fitparameter der Zunahme der Kanalbreite mit der Zeit in $\mu\text{m}^2/\text{s}$
d_{max}	Maximal erreichte Ätztiefe in μm
d_{K}	Schreibtiefe in Kristall in μm
d_{L}	Schreibtiefe in Luft in μm
D_{V}	Auf die Wellenleiterlänge normierte Dämpfung der Transmission in dB/cm
d_{WL}	Wellenleiterdurchmesser in μm
e	Elementarladung in eV
E	Energie in μJ , eV oder cm^{-1}
\vec{E}	Elektrischer Feldvektor in V/m
E_{B}	Bandlücke in eV
E_i	Energie des i -ten Energieniveaus in cm^{-1}
E_{P}	Pulsenergie des Strukturierungslasers in μJ
ϵ_0	Elektrische Feldkonstante in $\text{As}/(\text{Vm})$
f	Brennweite in mm

F	Photonenfluss in cm^{-2}
γ	Keldysh-Parameter
γ_{ges}	Logarithmierte Gesamtverluste im Laserbetrieb
γ_{int}	Logarithmierte interne Verluste im Laserresonator
γ_s	Logarithmierte Auskoppelverluste durch den Resonatorspiegel s
g_i	Entartungsfaktor des i -ten Zustands
η	Viskosität in Pa·s
h	Planck'sches Wirkungsquantum, $6,6260695729 \cdot 10^{-34}$ J/s
η_{Abs}	Absorptionseffizienz in %
η_{diff}	differentieller Wirkungsgrad in %
η_{ein}	Einkoppeleffizienz bei der Lichteinkopplung in einen Wellenleiter in %
η_{P}	Pumpeffizienz in %
I	Intensität in W/cm^2
I_{ein}	Eingestrahlte Intensität in W/cm^2
I_{trans}	Transmittierte Intensität in W/cm^2
j	Parameter der Nummerierung der Wellenleitertransversalmoden
J	Gesamtdrehimpulsquantenzahl des aktiven Ions
k_0	Wellenzahl $2\pi/\lambda$
l	Kristalllänge in mm
L	Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl des aktiven Ions
λ	Wellenlänge in nm
λ_c	Grenzwellenlänge oder Cutoff-Wellenlänge in nm
λ_L	Laserwellenlänge in nm
λ_P	Pumpwellenlänge in nm
L_{int}	Interne Verluste im aktiven Medium
L_o	Optische Weglänge des Lichts im Resonator in mm
m	Reduzierte Masse eines Elektron-Loch-Paares im Festkörper in kg oder m_e , der Elektronenmasse
M^2	Beugungsmaßzahl

n	Brechungsindex
N	Besetzungsinversion in cm^{-3}
n_0	Brechungsindex ohne Lichteinstrahlung
n_1	Brechungsindex des optisch dichteren Mediums
n_2	Brechungsindex des optisch dünneren Mediums, $n_2 < n_1$
n_2	Materialparameter zur Berücksichtigung der Brechungsindexänderung aufgrund nichtlinearer Effekte 1. Ordnung, Kerr-Effekt
NA	Numerische Apertur
N_c	Schwellinversion, kritische Besetzungsdichte in cm^{-3}
n_e	Dichte der Elektronen im Leitungsband in cm^{-3}
N_i	Besetzungsdichte des i -ten Energieniveaus in cm^{-3}
n_K	Brechungsindex in Kristall
N_K	Kritische Besetzungsinversion in cm^{-3}
n_L	Brechungsindex in Luft
N_t	Dotierionendichte in cm^{-3}
ν	Frequenz in Hz
ν_L	Laserfrequenz in Hz
ν_P	Frequenz der Anregungsquelle in Hz
n_v	Dichte der Elektronen im Valenzband in cm^{-3}
p	Nummerierung der Wellenleitertransversalmoden
P	Polarisation, in dieser Arbeit π und σ
P_{abs}	Absorbierte Leistung in W
$P_{\text{abs,Sch}}$	Absorbierte Leistung an der Laserschwelle in W
P_{Aus}	Ausgangsleistung in W
P_{ein}	Eingestrahlte Leistung in W
$P_{\text{ein,Sch}}$	Eingestrahlte Leistung an der Laserschwelle in W
P_{Pump}	Pumpleistung bzw. absorbierte Leistung in W
P_{trans}	Transmittierte Leistung in W
$P_{\text{trans,Sch}}$	Transmittierte Leistung an der Laserschwelle in W
$P_{\text{trans,Gitter}}$	Transmittierte Leistung der Gitterblendenstruktur in W
$P_{\text{trans,unstrukt}}$	Transmittierte Leistung eines unstrukturierten Bereichs in W
q	Photonenzahl im Resonator
r	Mittlerer Teilchenradius der diffundierenden Teilchen beim selektiven Ätzen in nm

R	Allgemeine Gaskonstante in J/(mol·K)
\vec{r}	Ortsvektor
R_{AI}	Rate der Erzeugung freier Ladungsträger im Leitungsband durch Avalanche-Ionisation in s^{-1}
R_F	Fresnelreflexionskoeffizient
R_{MPI}	Rate der Erzeugung freier Ladungsträger im Leitungsband durch Multiphotonenabsorption in s^{-1}
R_P	Pumprate in $cm^{-3} s^{-1}$
R_{PI}	Rate der Erzeugung freier Ladungsträger im Leitungsband durch nicht-lineare Photoionisation in s^{-1}
R_{Rep}	Pulsrepetitionsrate des Strukturierungslasers in Hz
S	Gesamtspinquantenzahl des Ions
σ_{Abs}	Effektiver Absorptionswirkungsquerschnitt in cm^2
σ_{Em}	Effektiver Emissionswirkungsquerschnitt in cm^2
σ_{ij}	Atomarer Wirkungsquerschnitt des Übergangs zwischen den Energieniveaus i und j in cm^2
σ_k	Wirkungsquerschnitt für die gleichzeitige Absorption von k Photonen in cm^2
t	Zeit in s
T	Ätztemperatur in $^{\circ}C$
τ	Strahlende Lebensdauer in s
τ_c	Lebensdauer der Photonen im Laserresonator in s
τ_{eff}	Effektive Lebensdauer also die strahlende Lebensdauer verkürzt durch nichtstrahlende Zerfälle in s
τ_P	Pulsdauer in s
τ_R	Zeitkonstante, die die Rekombination von Elektronen und Löchern bei der Wechselwirkung von Ultrakurzen Pulsen mit Materie berücksichtigt in s
T_{aus}	Auskoppelgrad eines Resonatorspiegels für die Laserwellenlänge in %
θ	Reflexionswinkel in $^{\circ}$
θ_G	Grenzwinkel der Totalreflexion in $^{\circ}$
T_P	Resonatorspiegeltransmission für die Pumpwellenlänge in %
T_S	Transmissionsgrad eines Resonatorspiegels [%]
T_{trans}	Transmissionsgrad z. B. eines Wellenleiters in %

v	Translations- oder Schreibgeschwindigkeit in mm/s
V	Lasermodenvolumen im Resonator in m^{-3}
V_a	Modenvolumen im aktiven Medium in m^{-3}
w_0	Strahlradius an der Strahltaile in μm
X	Empirische Konstante der Viskosität in Pa·s
Y	Empirische Konstante der Viskosität in K
ζ	Einkoppelwinkel in einen Wellenleiter
ζ_G	Größtmöglicher Einkoppelwinkel in einen Wellenleiter
$ i\rangle$	Zustand i

1. Einleitung

Die Femtosekundenlaserstrukturierung (fs-Laserstrukturierung) ist ein hochpräzises Verfahren der dreidimensionalen Mikro- und Nanostrukturierung im Volumen transparenter Materialien. Seit der Entwicklung der „Chirped-Pulse-Amplification“, der zeitlichen Streckung eines hochenergetischen Laserpulses, Verstärkung und anschließender Kompression, lassen sich sehr hohe Pulsenergien realisieren, ohne dass dabei die Optiken zerstört werden [Str85; Mai88]. Werden bei der Fokussierung eines Laserstrahls in transparenten Materialien hohe elektrische Feldstärken erreicht, die in etwa der Bindungsenergie der Valenzelektronen der Atome entsprechen, finden nichtlineare Absorptionsprozesse statt [Gat08]. Diese sind durch ihre Intensitätsabhängigkeit auf das fokale Volumen begrenzt und somit auch die resultierende Materialmodifikation. Diese Materialmodifikationen sind u. a. lokale Brechungsindexänderungen, die Bildung von nanometergroßen Hohlräumen, Veränderungen der Struktur wie Amorphisierung oder Kristallisation [Sug17].

Seit 1996 erstmals durch fs-Laserpulse wellenleitende Strukturen in Glas erzeugt wurden [Dav96], hat sich dieses Forschungsgebiet rasant weiterentwickelt [Gat08; Che14; Cal15]. Kurz darauf wurde das selektive Ätzen von laserstrukturiertem photosensitiven Glas entdeckt, dabei lassen sich erzeugte Materialmodifikationen mit einer geeigneten Ätzsubstanz schneller ätzen als das unmodifizierte Material [Han97; Fuq99; Kon99]. Seitdem konnten durch selektives Ätzen fs-lasergeschriebener Strukturen zahlreiche hohle Mikro- und sogar Nanostrukturen im Volumen von Glas und einigen Kristallen erzeugt werden.

Selektives Ätzen bietet gegenüber lithographischen Methoden oder Ablations- und Bohrungstechniken den Vorteil, dass es ein echtes dreidimensionales Verfahren ist. Anders als lithographische Techniken erfordert es nicht, zwei strukturierte Blöcke zusammenzufügen. Mikrodefekte, welche beispielsweise beim Ablatieren und Bohren entstehen, und Oberflächenspannungen werden beim Ätzen reduziert. Dadurch sollten selektiv geätzte Bauteile höheren Drücken standhalten [Mar85]. Ohne Fugen besteht nicht die Gefahr des Austretens von Flüssigkeiten oder Gasen an Verbundflächen und die Zerstörschwelle ist höher. Ein weiterer Vorteil gegenüber Mikrobohrverfahren, wie z. B. Laserablation, ist, dass die Realisierung von Winkeln, Kurven und Kammern unproblematisch ist. Zusätzlich lassen sich Mikrokanäle hoher Aspektverhältnisse von Länge zu Breite, mit Querschnitten bis in den Submikrometerbereich erzeugen [Ród18], was in Kristallen wie YAG mit keinem anderen Verfahren möglich ist. Es folgt eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten der fs-Laserstrukturierung kombiniert mit selektivem Ätzen z. B. integrierte Optiken, Anwendungen in der Datenspeicherung oder Mikro(opto)fluidik, Mikromechanik bis zu

Lab-On-a-Chip-Anwendungen in vielen Bereichen wie Telekommunikation, Medizin, Biologie, Sensortechnik [Ose12; Cho14; Ros18].

Selektives Ätzen fs-lasergeschriebener Strukturen in Quarzglas wurde mittlerweile intensiv erforscht und findet sogar industrielle Anwendung [Got17]. Dabei werden die Strukturen mit einem Scanner und hohen Pulsrepetitionraten geschrieben, wodurch Schreibgeschwindigkeiten bis zu 200 mm/s möglich sind. Besonders für die Herstellung langer und komplexer selektiv geätzter Mikrostrukturen ist ein schneller Schreibprozess relevant, da bei niedrigen Schreibgeschwindigkeiten unter 1 mm/s die Strukturierungsdauer, insbesondere für industrielle Anwendung, schnell zum limitierenden Faktor werden kann. Die bisher in Quarzglas selektiv geätzten Mikrostrukturen können bis zu 1 cm Länge und Durchmesser von weniger als 60 μm aufweisen [Kiy09].

In kristallinen Materialien ist die Forschung weniger fortgeschritten. So konnten bisher lediglich in Quarz [Mat06], Saphir [Juo06] und $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)-Kristallen [Sie09] fs-lasergeschriebene Strukturen einer Länge bis zu 1 mm bzw. 4 mm in YAG [Ród18] selektiv geätzt werden. Kristalle bieten im Vergleich zu Glas und Polymeren bessere thermo-mechanische Eigenschaften und chemische Stabilität. Diese Eigenschaften sind beispielsweise bei Anwendungen selektiven Ätzens für Mikrodüsen zur Flüssigkeitsjet-Erzeugung für Spektroskopie mit weicher Röntgenstrahlung [Kor18] und zeitaufgelöster Kristallographie mit der Röntgenstrahlung von Freien-Elektronen-Lasern [Wie18], aber auch für die Herstellung von Kammern für die Laser-Plasma-Beschleunigung [Mes15] vorteilhaft.

Hauptsächlich ist selektives Ätzen in Laserwirtskristallen wie YAG und Saphir jedoch durch mögliche Anwendungen in Photonik und Optik, insbesondere in aktiven Elementen wie Verstärkern und Lasern mit hohen Ausgangsleistungen motiviert. Beispielsweise könnten Mikroresonatoren, diffraktive Elemente, mikrofluidische Kühlsysteme direkt in den aktiven Medien realisiert werden [Ród18]. Ähnliche Strukturen wie photonische Kristallfasern (engl. photonic crystal fiber) mit einem hohlen Kern (engl. hollow-core fiber) könnten für die Erzeugung höherer Harmonischer (engl. high harmonic generation, HHG) [Hec09] realisiert werden. Dabei sollte die Verwendung von Kristallen höhere Ausgangs- und insbesondere Pulsspitzenleistungen als photonische Kristallfasern aus Glas ermöglichen, denn in Kristallen sind neben dem Vorteil der höheren Wärmeleitfähigkeit auch die Absorptions- und Emissionswirkungsquerschnitte höher sowie die Fluoreszenzlebensdauern des oberen Laserniveaus länger. In Kombination mit aktiven fs-lasergeschriebenen wellenleitenden Strukturen könnten selektiv geätzte Strukturen wie mikrofluidische Kanäle „Lab-on-a-Chip“ Anwendungen beispielsweise zur Zellsortierung [Yan15] oder Biosensorik [Kel19] ermöglichen.

$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, dotiert mit Ytterbium (Yb:YAG), ist einer der meist verwendeten Laserkristalle für Scheibenlaser- und Verstärker im infraroten Spektralbereich. Aufgrund des ein-

fachen Energieniveauschemas sind keine Verlustprozesse wie Absorption aus angeregten Zuständen, Aufwärtskonversion, Kreuzrelaxation möglich. Deswegen kann die Effizienz durch hohe Dotierionendichten erhöht werden. Zudem lässt sich dieser Kristall in hoher Qualität mit dem Czochralski-Verfahren züchten. Dotiert mit anderen Seltenerdionen wie Erbium oder Thulium kann YAG als Lasermaterial im mittleren Infrarot dienen, denn im Vergleich zu Glas hat es in diesem Wellenlängenbereich eine höhere Transparenz.

Um in YAG selektiv geätzte Strukturen hoher Aspektverhältnisse von Länge zu Durchmesser zu erzeugen, ist eine systematische Untersuchung und Optimierung des selektiven Ätzprozesses erforderlich. Durch Erhöhung der Schreib- und Ätzgeschwindigkeit sollte der Fabrikationsprozess verkürzt werden, da die Herstellung z. B. zentimeterlanger Strukturen bisher zeitlich durch zu lange Ätzdauern limitiert ist. Die Schreibgeschwindigkeit ist durch den räumlichen Pulsüberlapp, also die Pulsrepetitionsrate begrenzt. Aktuell beträgt die höchste verwendete Pulsrepetitionsrate bei der fs-Laserstrukturierung von Kristallen für selektives Ätzen 1 MHz [Ród18]. Die bisher höchste verwendete Schreibgeschwindigkeit beträgt 17 mm/s bei einer Repetitionsrate von 500 kHz. Folglich ist eine Studie der fs-Laserstrukturierung bei noch höheren Repetitionsraten sinnvoll. Diese Untersuchung wurde im Rahmen dieser Arbeit mit einem von Coherent Inc. zur Verfügung gestellten fs-Lasersystem einer Repetitionsrate von 10 MHz möglich.

Diese Arbeit ist insbesondere motiviert durch zwei Anwendungsmöglichkeiten. Die erste ist die Unterdrückung verstärkter spontaner Emission (engl. amplified spontaneous emission, ASE) in Yb:YAG Scheibenlaserverstärkern. In Scheibenlasern- und Verstärkern ist das aktive Medium hochinvertiert, sodass leicht eine signifikante Verstärkung spontan emittierter Photonen entsteht, wodurch die Verstärkung für die Laserphotonen parasitär abgeräumt wird. Durch selektives Ätzen könnten in den Verstärkermaterialien blendenartige Strukturen hergestellt werden, um diese parasitären Photonen aus der Scheibenebene zu streuen und so den Verlustprozess zu unterdrücken. Dadurch könnte die Erzeugung hochenergetischer Laserpulse mit hochinvertierten Verstärkermedien vorangetrieben werden [Zap04; Zap15a; Zap15b]. Hochenergetische Laserpulse finden beispielsweise Anwendung in Terahertz getriebenen „table-top“ Röntgen-Freie-Elektronen-Lasersystemen [Cal18].

Die zweite potentielle Anwendungsmöglichkeit ist die Erzeugung von Strukturen zur Selektion und Stabilisierung transversaler Resonatormoden direkt in Laserkristallen. Die Entfernung des aktiven Materials durch selektives Ätzen würde die Absorption des Pumplichts und damit die Verstärkung in diesen Bereichen verhindern. Zwar würde dadurch auch die Pumpeffizienz reduziert, die Anforderungen an die Pumpquelle sollten jedoch vergleichsweise gering sein, denn das Pumplicht müsste lediglich in den strukturierten Bereich fokussiert werden. Gleichzeitig haben die geätzten Bereiche einen anderen Brechungsindex, nämlich den von Luft. Dadurch sollte, wie bei fs-lasergeschriebenen Wellen-

leitern, die transversale Mode durch die geätzten Mikrokanäle eingegrenzt werden. Da der Brechungsindexunterschied viel größer wäre als ein fs-Laser induzierter, sollte die Eingrenzung stärker sein. Zusätzlich sollte die defektausheilende und Spannungen reduzierende Wirkung des Ätzprozesses höhere Ausgangsleistungen ermöglichen.

Interessant in Bezug auf modenselektive Strukturen sind beispielsweise Ringmoden, welche unter anderem beim optischen Ausrichten von Teilchen [Gri03; Dep18; Ash16], in der ultrahochauflösenden Mikroskopie, der Quantenoptik [Fra08] und Materialbearbeitung [Ito10] Anwendung finden. Üblicherweise werden sie mit Spiralphasenplatten, Interferometern, Zylinderlinsen, Computer-steuerbaren holographischen Methoden oder Flüssigkristall basierten räumlichen Lichtmodulatoren (SLMs, engl. spatial light modulators), erzeugt [Yao11; All92]. Die meisten dieser Methoden, die außerhalb der Laserkavität angewendet werden, sind durch niedrige Zerstörschwellen der verwendeten Optiken auf niedrige Leistungen begrenzt, und es wird keine hohe Strahlqualität erreicht [Oki07; Ito10]. Mit einem Nd:YVO₄-Verstärker konnten in einer asymmetrischen Kavität jedoch bereits Ringmodenlaser mit einer maximalen Ausgangsleistung von 7,7 W und einer optischen Effizienz von 14 % realisiert werden [Oki07]. Unter Verwendung von zwei Zylinderlinsen konnte kürzlich mit einem optisch gepumpten Halbleiterlaser (VECSEL - vertical external cavity surface emitting laser) eine Laserringmode mit Leistungen im Wattbereich erzeugt werden [Luk19]. Die Erzeugung der Ringmode durch direkte Strukturierung des Lasermediums ist im Vergleich sehr einfach und elegant. Mit einem ähnlichen Ansatz ringförmiger fs-lasergeschriebener Wellenleiterlaser konnten Ringmoden mit bis zu 84 mW Ausgangsleistung realisiert werden [Wu18].

Yb:YAG ist der Laserkristall, in dem die fs-Laserstrukturierung von Wellenleitern für Wellenleiterlaser bisher am intensivsten erforscht und mit dem die höchsten differentiellen Wirkungsgrade (75 %) und Laserausgangsleistungen (5,6 W) im Wellenleiterlaserbetrieb erreicht wurden [Hak16]. Auch konnten beispielsweise S-Kurven-Dauerstrich-Wellenleiterlaser [Cal13] und mit Kohlenstoff-Nano-Röhrchen als sättigbarem Absorber modengekoppelter Wellenleiterlaserbetrieb [Cho18] realisiert werden.

Mit Yb:CALGO konnten bereits effiziente Wellenleiterlaser mit Ausgangsleistungen im Wattbereich durch fs-Laserstrukturierung mit 1 kHz Repetitionsrate demonstriert werden [Has15b]. Yb:CALGO₄ (Yb:CALGO) ist ein mittlerweile kommerziell erhältliches kristallines Lasermaterial, welches eine Gläsern ähnliche große Verstärkungsbandbreite bei vergleichsweise guten thermo-mechanischen Eigenschaften besitzt, sodass es interessant für modengekoppelte Laser ist [Süd09; Mod18]. Deswegen wurden Yb:YAG und Yb:CALGO für die fs-Laserstrukturierung von Wellenleitern und die Wellenleiterlaserexperimente im Rahmen dieser Arbeit gewählt.

Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war die systematische Untersuchung und Optimierung des selektiven Ätzens fs-lasergeschriebener Strukturen in kristallinem YAG. Strukturierungs- und Ätzprozess sollten beschleunigt und gleichzeitig hohe Aspektverhältnisse der Strukturen erreicht werden. Die Verwendung einer Pulsrepetitionsrate von 10 MHz sollte die Strukturierung mit deutlich höheren Schreibgeschwindigkeiten bis zu 100 mm/s im Vergleich zu unter 1 mm/s bei 1 kHz ermöglichen. Der Ätzprozess sollte durch die Evaluierung unterschiedlicher Ätzsubstanzen bei verschiedenen Ätztemperaturen optimiert werden. Die oben beschriebene Erzeugung diffraktiver Strukturen in Verstärker- und Lasermaterialien zur Unterdrückung verstärkter spontaner Emission sowie die Herstellung modenselektierender und stabilisierender Strukturen in aktiven Medien sollte analysiert werden. Um zukünftig die schnelle Herstellung von Wellenleitern und auch Wellenleiterlasern in Kombination mit hohlen Mikrostrukturen für beispielsweise Mikro-Optofluidik und Lab-on-a-chip-Anwendungen zu ermöglichen, sollten auch die Fabrikationsmöglichkeiten dieser bei 10 MHz und entsprechend hohen Schreibgeschwindigkeiten untersucht und optimiert werden.

Gliederung der Arbeit

In Kap. 2 - 5 dieser Arbeit findet sich eine Einführung in die physikalischen Grundlagen der durchgeführten Experimente. In Kap. 6 werden die verwendeten Materialien Yb:YAG und Yb:CALGO beschrieben. Die Kap. 7 - 10 handeln von den durchgeführten Experimenten, nämlich der fs-Laserstrukturierung, mikroskopischen Untersuchung der erzeugten Strukturen, der systematischen Untersuchung des selektiven Ätzens fs-lasergeschriebener Strukturen in YAG, ersten Anwendungsversuchen und zuletzt der Herstellung fs-lasergeschriebener Wellenleiter bei einer Repetitionsrate von 10 MHz in Yb:YAG und Yb:CALGO und Wellenleiterlaserexperimenten mit selbigen. Den Abschluss bilden die Zusammenfassung, das Fazit der Ergebnisse und ein Ausblick auf weiterführende Experimente.

Ein Teil der Ergebnisse der Experimente zum selektiven Ätzen bei einer Pulsrepetitionsrate von 1 kHz fs-lasergeschriebener Strukturen wurde bereits in [Has19]¹ und die Ergebnisse der Experimente zur fs-Laserstrukturierung von Wellenleitern bei 10 MHz Repetitionsrate und hohen Schreibgeschwindigkeiten und Wellenleiterlasern in Yb(8,1 %):CaGdAlO₄ in [Has20]² veröffentlicht.

¹In dieser Veröffentlichung ist der Fitparameter D , welcher dort als Diffusionskonstante bezeichnet ist, tatsächlich $(2 \cdot D')^{1/2}$, mit D' der Diffusionskonstante nach [Ein05]. Diese Vereinfachung ist in dem gesamten Text zu berücksichtigen, insbesondere bei der Herleitung von Gleichung (2). In der vorliegenden Arbeit ist D nach [Ein05] definiert.

² In [Has20] wurde die Repetitionsrate des Strukturierungslasers fälschlich mit 1 MHz anstelle von 10 MHz angegeben. Dementsprechend sind alle dort angegebenen Pulsenergien einen Faktor 10 zu hoch.

2. Wechselwirkung ultrakurzer Laserpulse mit transparenten dielektrischen Materialien

Dielektrische Materialien sind elektrisch nichtleitende Materialien. In der Bändertheorie werden sie durch Valenz und Leitungsband, die durch eine Bandlücke von mehreren eV getrennt sind, beschrieben. In einem idealen Dielektrikum ist das höchste besetzte Energieniveau die Oberkante des Valenzbandes. Im Leitungsband befinden sich keine freien Ladungsträger. Lineare Absorption von Photonen ist nur möglich, wenn die Photonenenergie ausreicht um die Bandlücke zu überbrücken und ein Elektron direkt ins Leitungsband anzuregen. Für Wellenlängen, für die das Medium transparent ist, ist die Photonenenergie zu gering, um die Bandlücke zu überbrücken. In diesem Fall kann eine Wechselwirkung nur durch nichtlineare Absorptionsprozesse stattfinden.

Die dabei übertragene Energie löst Prozesse aus, die zu Materialmodifikationen führen. Der wohl bekannteste Prozess ist der optische Durchschlag. Bereits vor der Erfindung des Lasers, welche das hier beschriebene Forschungsfeld eröffnete, war der elektrische Durchschlag von der Gasentladung bekannt. Bereits drei Jahre nach der Erfindung des Lasers [Mai60] konnten mit einem gütegeschalteten gepulsten Laser bei der Laserwellenlänge transparente Gase ionisiert werden [Mey63; Dam63; Rai80]. Der laserinduzierte optische Durchschlag in Gasen bildet den Ursprung der ultrakurzpulsinduzierten Materialmodifikation in Festkörpern. Theoretische Beschreibungen der zugrunde liegenden physikalischen Prozesse folgten 1964 von Keldysh, Bunkin, Prokhorov [Bun64; Kel65]. Eine aktuelle Einführung in die Keldysh-Theorie und einen historischen Überblick über ihren Einfluss findet sich unter anderem in [Zhe17].

Die Theorie des Welle-Teilchen-Dualismus beschreibt Licht einerseits bestehend aus Teilchen, den Photonen, welchen eine durch das Planck'sche Wirkungsquantum h quantisierte Energie E zugeschrieben wird, andererseits als elektromagnetische Welle einer Wellenlänge λ und Frequenz ν . Energie, Wellenlänge und Frequenz hängen über die Beziehung

$$E = h\nu = hc/\lambda \tag{2.1}$$

zusammen, wobei c die Lichtgeschwindigkeit ist.

Nichtlineare Absorption tritt bei Wechselwirkung mit starken elektromagnetischen Feldern, also bei hohen Intensitäten, auf. Derart hohe Intensitäten von über $5 \times 10^{20} \text{ W/cm}^2$ können durch ultrakurze Pulse, hohe Pulsenergien und eine starke Fokussierung auf einen

Bereich von Mikrometern erreicht werden [Mey63; Che14]. Die Intensitätsabhängigkeit der nichtlinearen Absorption limitiert die Wechselwirkungsprozesse und damit auch die Materialmodifikation auf das Fokusvolumen. Dadurch ist die dreidimensionale Strukturierung im Volumen transparenter Materialien ohne Zerstörung des umliegenden Materials möglich.

Um durch den Energieübertrag der freien Ladungsträger auf das Kristallgitter Materialmodifikationen in einem Festkörper zu erzeugen, muss eine Leitungsbandelektronendichte von ungefähr 10^{19} cm^{-3} erreicht werden, sodass die mittlere Energie der Leitungsbandelektronen in etwa der Bindungsenergie des Kristallgitters entspricht [Stu96a]. Dielektrische Kristalle wie $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) und CaGdAlO_4 (CALGO), welche in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden, sind meist für Licht zwischen dem Ultravioletten (UV) und mittleren Infrarot (MIR) transparent [Cai10]. YAG beispielsweise ist im Bereich von 190 nm - 4200 nm transparent. Die Bandlücke E_B von YAG beträgt 6,5 eV - 7 eV [Sla69; Pie00].

In diesem Kapitel soll ein elementares Grundverständnis der physikalischen Prozesse während der Wechselwirkung ultrakurzer Pulse mit transparenten Materialien vermittelt werden. Dafür werden im Folgenden die nichtlinearen Absorptionsprozesse, auf denen die Wechselwirkung beruht, die grundlegenden Mechanismen des Energieübertrags auf das Material, die resultierenden Materialmodifikationen und einige wichtige Aspekte der Propagation ultrakurzer Pulse durch dielektrische Materialien kurz beschrieben. Ausführlichere Beschreibungen finden sich beispielsweise in [Sch01; Sie10; Cal13]. Die Darstellungen in der vorliegenden Arbeit orientieren sich an diesen Veröffentlichungen.

2.1. Nichtlineare Absorptionsprozesse

Nichtlineare Absorptionsprozesse unterscheiden sich in Photoionisationsprozesse und Avalanche-Ionisation. Die Entwicklung der freien Elektronendichte während der Einstrahlung des Pulses lässt sich durch Ratengleichungen beschreiben, in welchen beide Prozesse berücksichtigt werden.

2.1.1. Nichtlineare Photoionisation

Die nichtlinearen Photoionisationsprozesse werden durch die Theorie von Keldysh [Kel65] beschrieben. Es wird zwischen Multiphotonenabsorption, Tunnelionisation und einer Mischung beider Prozesse, welche als intermediäres Regime bezeichnet wird, unterschieden. Welcher Prozess dominiert, hängt von der Intensität der einfallenden Welle sowie ihrer Frequenz ab und folgt aus dem Wert des Keldysh-Parameters

$$\gamma = \frac{2\pi\nu}{e} \left[\frac{mc n \epsilon_0 E_B}{I} \right]^{1/2}. \quad (2.2)$$

Dabei ist I die Intensität des Lasers, n der Brechungsindex des Dielektrikums, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante, e die Elementarladung und m die reduzierte Masse des Elektron-Loch-Paares.

Der Keldysh-Parameter wurde in [Cal13] nach Gl. (2.2) für ähnliche Parameter wie in der vorliegenden Arbeit bei der Strukturierung mit 1 kHz Repetitionsrate berechnet. Es ergibt sich ein Übergang von Multiphotonenabsorption zu Tunnelionisation ($\gamma = 1$) bei einer Intensität von $5,5 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$, wenn ein 150 fs langer Puls einer Pulsenergie von $0,5 \mu\text{J}$ auf einen Fokusbereich von $3 \mu\text{m}$ fokussiert wird. Bei einer Wellenlänge von 1040 nm, der Wellenlänge des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten MHz-Repetitionsraten-Lasersystems, verringert sich die Intensität, bei der der Übergang stattfindet, auf $3 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$. Folglich müsste theoretisch der Fokus etwas größer oder die Pulsenergie geringer gewählt werden, um gleiche Photoionisationsraten zu erhalten.

2.1.1.1. Multiphotonenabsorption

Die Multiphotonenabsorption ist schematisch in Abb. 2.1 (a) dargestellt. Sie findet bei hohen Laserfrequenzen unterhalb der Frequenz, ab der lineare Einphotonenabsorption auftreten kann, und geringen Intensitäten, wenn der Keldysh-Parameter $\gamma \gg 1$ ist, statt. Bei der Multiphotonenabsorption wird eine Anzahl k von Photonen gleichzeitig absorbiert, sodass gilt

$$kh\nu \geq E_{\text{B}} \quad (2.3)$$

und ein Valenzbandelektron kann ins Leitungsband angeregt werden. Im Falle reiner Multiphotonenabsorption hängt die Photoionisationsrate $R_{\text{MPI}}(I)$ aus [Kel65] (dort Gl. (37)), stark von der Laserintensität ab und lässt sich zu

$$R_{\text{MPI}}(I) = \sigma_k I^k \quad (2.4)$$

vereinfachen [Jon89; Stu96a; Sch01]. Dabei ist σ_k der Wirkungsquerschnitt für die gleichzeitige Absorption von k Photonen. Er wird durch die Materialeigenschaften und die Laserfrequenz bestimmt. In der Intensität ist die Abhängigkeit von der Pulsdauer τ_{P} enthalten.

2.1.1.2. Tunnelionisation

Ist die Intensität hoch und die Laserfrequenz vergleichsweise niedrig, so ist $\gamma \ll 1$. Die elektromagnetische Feldstärke ist hoch genug, die Bandstruktur zu deformieren, und das Potential, welches die Valenzbandelektronen bindet, soweit abzusenken, dass Elektronen durch die verbleibende Potentialbarriere aus dem Valenzband ins Leitungsband tunneln

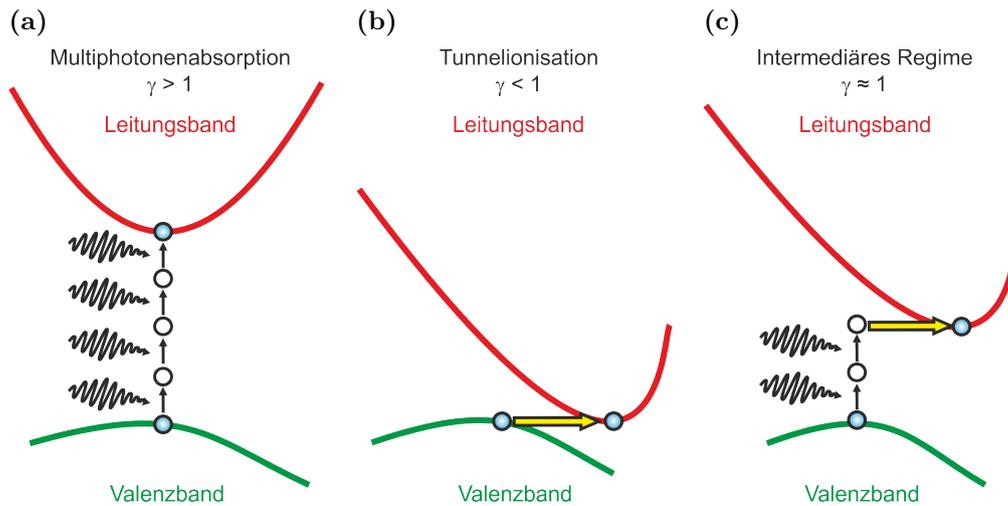


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung der nichtlinearen Photoionisationsprozesse, welche bei der Wechselwirkung ultrakurzer Laserpulse mit transparenten dielektrischen Materialien auftreten. Multiphotonenionisation (a), Tunnelionisation (b) und intermediäres Regime (c). Die schwarzen gewellten Pfeile symbolisieren Photonen, die ausgefüllten Kreise wechselwirkende Elektronen, nach [Ams08].

können [Kel65; Sch01; Ams08]. Eine schematische Darstellung der Tunnelionisation findet sich in Abb. 2.1 (b). Die Skizze mag den Anschein erwecken, bei der Tunnelionisation werde nur ein Photon absorbiert, sodass sie nicht zu den nichtlinearen Absorptionsprozessen zu zählen sei. Dem ist nicht so. Die Tunnelionisation ist ein stark nichtlinearer Prozess. Die Nichtlinearität folgt aus einer Abhängigkeit der Ionisationsrate von der Intensität, welche nichtlinear ist. Die mathematische Beschreibung der Tunnelionisationsrate und ihre Vereinfachung finden sich in [Kel65], Gl. (40).

2.1.1.3. Intermediäres Regime

Bei einem Keldysh-Parameter von ungefähr 1 findet eine Mischung beider Prozesse statt, welche als intermediäres Regime bezeichnet wird. Das starke elektromagnetische Feld deformiert die Bandstruktur weniger stark als im Fall der reinen Tunnelionisation und das Valenzbandelektron erhält durch Multiphotonenabsorption von weniger Photonen als im Fall der reinen Multiphotonenabsorption genug Energie, um durch die verbleibende Potentialbarriere ins Leitungsband zu tunneln, vgl. Abb. 2.1 (c). Für die Berechnung der Photoionisationsrate im intermediären Regime muss die nicht vereinfachte Form von Gl. (37) aus [Kel65] verwendet werden.

2.1.2. Avalanche-Ionisation

Die Avalanche-Ionisation ist ein vom elektrischen DC-Durchschlag¹ in Halbleitern bekannter Prozess. Untersuchungen zur Zerstörschwelle in Abhängigkeit von der Laserpulsdauer in Alkali-Halogenid-Kristallen, Goldbeschichtungen und Quarzglas lassen vermuten, dass bei der Wechselwirkung von ultrakurzen Pulsen mit Materie nicht nur oben beschriebene Photoionisationsprozesse, sondern auch Avalanche-Ionisation stattfindet. Insbesondere bei Pulsdauern > 50 fs ist dieser Prozess ausschlaggebend dafür, die erforderliche Elektrodendichte im Leitungsband zu erzeugen [Yab72; Blo74; Stu96b; Chi11]. Eine schematische Veranschaulichung der Avalanche-Ionisation findet sich in Abb. 2.2.

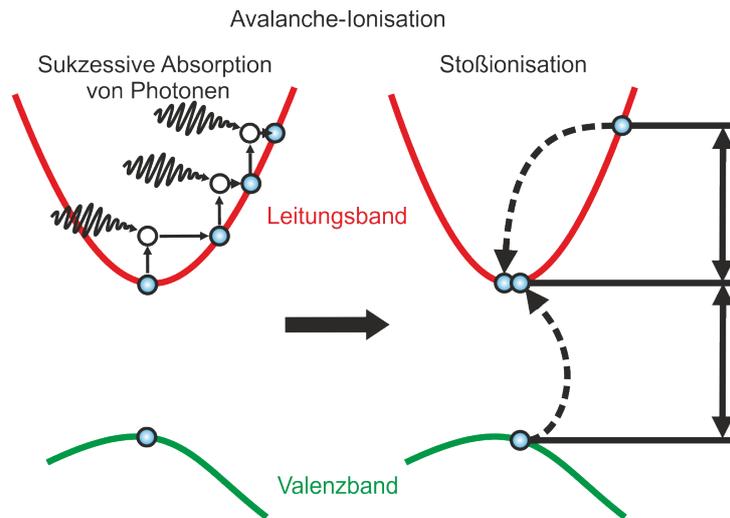


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung der Avalanche-Ionisation nach [Ams08].

Avalanche-Ionisation ist nur möglich, wenn bereits Elektronen im Leitungsband vorhanden sind. Diese können beispielsweise durch Multiphotonenabsorption oder Tunnelionisation angeregt werden. Die Leitungsbandelektronen können durch sukzessive Absorption von k Photonen so viel Schwingungsenergie erhalten, dass sie durch Stoßionisation ein weiteres Elektron aus dem Valenzband ins Leitungsband anregen können. Die nun doppelte Anzahl von Leitungsbandelektronen kann wiederum durch Absorption von Photonen Energie gewinnen, bis eine Verdopplung der Leitungsbandelektronen durch Stoßionisation wiederholt werden kann. Dieser Prozess ist aufgrund der Kollisionszeiten von Elektronen von lediglich 1 fs sehr effizient. Die Avalanche-Ionisation führt zu einer exponentiellen Zunahme der Leitungsbandelektronen, wobei die Ionisationsrate $R_{AI}(I)$ linear von der Intensität abhängt [Yab72; Blo74; Spa81]:

$$R_{AI}(I) = \alpha_{AI} I(t). \quad (2.5)$$

¹DC, engl. direct current, zu Deutsch Gleichstrom

Dabei ist α_{AI} eine Materialkonstante mit der Einheit $[\text{cm}^2/\text{J}]$.

In [Spa81] wird eine Wellenlängenabhängigkeit der Avalanche-Ionisation beschrieben, nach der die Avalanche-Ionisation zu längeren Wellenlängen effektiver wird. Dies wird auf eine bessere Elektron-Phonon-Wechselwirkung von Elektronen nahe der Leitungsbandkante mit längeren Wellenlängen, aufgrund eines effektiveren Impulsübertrags zurückgeführt. Diese Wellenlängenabhängigkeit zeigt sich erst bei Wellenlängen im mittleren Infrarotbereich, beginnend bei Wellenlängen von $1\ \mu\text{m}$ signifikant. Damit liegt die Wellenlänge des im Rahmen dieser Arbeit für einige Strukturierungsexperimente verwendeten MHz-Repetitionen-Lasersystems mit $1040\ \text{nm}$ am Rand dieses Bereichs. Erst für eine Wellenlänge von $4\ \mu\text{m}$ konnte eine steigende Avalanche-Ionisationsrate abhängig von der Wellenlänge experimentell bestätigt werden [Sim03].

2.1.3. Ratengleichungen

Die Erzeugung freier Ladungsträger im Leitungsband durch die oben beschriebenen Prozesse der nichtlinearen Photoionisation R_{PI} und Avalanche-Ionisation R_{AI} wird durch Ratengleichungen beschrieben, welche von Stuart et al. erstmals aufgestellt wurden [Stu96a; Stu96b]. Unter Berücksichtigung von Verlusten und Rekombinationsprozessen ergibt sich die Ratengleichung:

$$\frac{\partial n_e(t)}{\partial t} = \frac{n_v - n_e}{n_v} (R_{PI}(I) + n_e R_{AI}(I)) - \frac{n_e}{\tau_R}. \quad (2.6)$$

In dieser Gleichung ist n_e die Dichte der Elektronen im Leitungsband und n_v die anfängliche Elektronendichte im Valenzband. Der letzte Term mit der Zeitkonstanten τ_R trägt der Rekombination von freien Elektronen Rechnung. Ein weiterer, in dieser Gleichung nicht enthaltener Verlustbeitrag, der den Elektroneneinfang an metastabilen Fehlstellen berücksichtigt, kann für die in dieser Arbeit verwendeten fs-Pulsdauern vernachlässigt werden, denn die Elektronen-Phononen-Streuung findet auf Zeitskalen von $1\ \text{ps}$ statt [Mao04; Xu07; Chi11].

Eine genauere Betrachtung der einzelnen Terme zeigt, dass zu Beginn des Pulses die Leitungsbandelektronen durch nichtlineare Photoionisation erzeugt werden, bis, aufgrund der Intensitätsabhängigkeit, bei der Pulsspitze die meisten Elektronen durch Photoionisation angeregt werden. Die generierten freien Ladungsträger stehen dann der Avalanche-Ionisation zur Verfügung, durch welche im Anschluss die für eine Zerstörung des Materials notwendige Elektronendichte von $10^{19} - 10^{21}\ \text{cm}^{-3}$ erzeugt wird. Ab einer kritischen Elektronendichte von etwa $10^{21}\ \text{cm}^{-3}$ verhalten sich die freien Elektronen wie ein Plasma einer mit der Laserfrequenz resonanten Frequenz. Dadurch werden die Photonen reflektiert, sodass keine weitere Absorption stattfindet [Stu96a; Gat08]. Abhängig von Pulsdauer,

Wellenlänge, Intensität und Materialparametern variiert der Beitrag der verschiedenen Terme, nämlich der Ionisationsraten und Verlustprozesse. Detaillierte Darstellungen dazu finden sich beispielsweise in [Xu07; Jup09; Chi11].

2.2. Nichtlineare Propagation

Nichtlineare Propagation entsteht durch Dispersion, also die Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex, und den optischen Kerr-Effekt, die Intensitätsabhängigkeit des Brechungsindex. Dispersion bewirkt eine unterschiedlich schnelle Ausbreitung der unterschiedlichen Wellenlängenanteile eines Laserpulses und damit eine zeitliche Verbreiterung des Pulses. Dieses Phänomen der zeitlichen Pulsverbreiterung findet Anwendung in der Chirped-Pulse-Amplification, welche die heutzutage erreichbaren Pulsspitzenleistungen bei ultrakurzen Pulsdauern erst ermöglichte und damit das Feld der fs-Laserstrukturierung eröffnete [Str85].

Durch den optischen Kerr-Effekt hängt der Brechungsindex n eines Mediums von der eingestrahnten Intensität wie folgt ab:

$$n = n_0 + n_2 I. \quad (2.7)$$

In dieser Gleichung ist n_0 der Brechungsindex ohne Lichteinstrahlung, n_2 ein Materialparameter. Aufgrund der hohen Intensitäten bei der Wechselwirkung ultrakurzer Pulse mit transparenten Materialien kann dieser Effekt einen Einfluss auf die Materialmodifikation haben. Im fokalen Volumen ist die Intensität im Zentrum höher als in den Randbereichen, wodurch ein Linseneffekt entsteht, der zur Selbstfokussierung führt. Ab einer kritischen Leistung kommt es zur Filamentation, also zur Ausbildung eines Kanals konstanter Intensität, wodurch die Materialmodifikation entlang der Stahlachse vergrößert wird.

Gleichzeitig bewirkt die Intensitätsabhängigkeit der nichtlinearen Absorptionsprozesse eine entsprechende Leitungsbandelektronendichte, die im Zentrum am höchsten ist. Die Leitungsbandelektronen bilden ein Plasma, welches den Brechungsindex verringert und somit eine defokussierende Wirkung hat [Mao04]. Selbstfokussierung und Defokussierung können sich folglich ausgleichen. Beide Effekte lassen sich durch die nichtlineare Schrödingergleichung beschreiben. Dieser Ansatz ist in [Fib01] ausführlich beschrieben.

2.3. Zeitskala der Wechselwirkungsprozesse bei der fs-Laserstrukturierung

Die Zeitskala, auf der sich die verschiedenen physikalischen Prozesse abspielen, die zum Entstehen fs-laserinduzierter Materialmodifikationen beitragen, ist in Abb. 2.3 wiedergegeben.

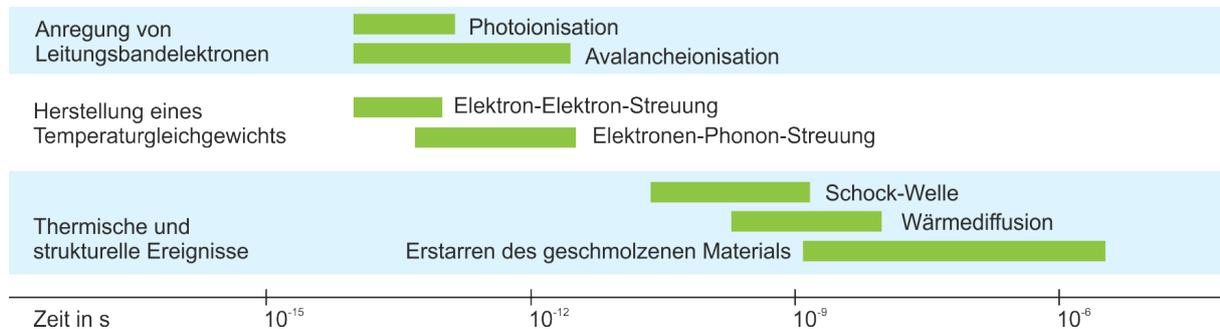


Abbildung 2.3.: Zeitskala, auf welcher die physikalischen Prozesse bei der Wechselwirkung ultrakurzer Laserpulse mit transparenten dielektrischen Materialien stattfinden, nach [Sun02; Gat08].

Die nichtlineare Absorption durch Photoionisation und Avalanche-Ionisation findet während des Laserpulses, also innerhalb von fs - ps statt. Nach 10-100 ps stellt sich erst durch Elektron-Elektron und dann Elektron-Phonon-Wechselwirkungen ein thermisches Gleichgewicht ein, wobei die Energie auf das Gitter übertragen wird. Abhängig von der absorbierten Energie kann das Material schmelzen und, nachdem sich ein Temperaturgleichgewicht eingestellt hat, in aufgeschmolzener Form vorliegen [Gat08]. Durch die schnelle Erhitzung kann sich Nanosekunden nach dem Puls eine Druckwelle bilden, die sich vom heißen Volumen weg ausbreitet [Gle97; Sak05; Sak07]. Zuletzt, Nano- bis Mikrosekunden nach dem Puls, kühlt das Material durch Wärmediffusion ab und erstarrt schließlich Mikrosekunden nach dem Puls.

Anders als bei der Strukturierung mit Pulsdauern von Pikosekunden oder länger, wird bei der fs-Laserstrukturierung die Energie erst nach Ende des Pulses auf das Gitter übertragen. Zuvor können jedoch im sogenannten nicht-thermischen Regime strukturelle Änderungen durch elektronische Anregungen im „kalten“ Gitter entstehen [Sun02].

2.4. Femtosekundenlaserinduzierte Materialmodifikationen

Falls die Pulsenergie bzw. Intensität die Zerstörschwelle für das Entstehen einer Materialmodifikation übersteigt, löst die oben beschriebene nichtlineare Absorption von La-

serpulsen in transparenten Dielektrika verschiedene komplexe Prozesse aus, wodurch unterschiedliche permanente, aber auch reversible Materialmodifikationen induziert werden können. Der Fokus wird im Kristall mit der sogenannten Schreib- oder Translationsgeschwindigkeit v verfahren. Er hinterlässt im Volumen eine Spur modifizierten Materials, deren Querschnitt in etwa dem des fokalen Volumens entspricht. Abhängig von den Materialeigenschaften und Strukturierungsparametern können verschiedenartige Strukturänderungen auftreten, deren physikalischer Ursprung häufig noch nicht vollständig verstanden ist.

Durch die Wechselwirkung mit ultrakurzen Pulsen können zahlreiche verschiedenartige Materialmodifikationen entstehen, vom optischen Durchschlag in Gasen über die Oberflächenablation von Festkörpern hin zu Brechungsindexunterschieden, die aufgrund von induzierten Spannungen im Volumen von beispielsweise Gläsern, Keramiken und Kristallen entstehen können. Hier wird zuerst eine Definition für die Zerstörschwelle gegeben und im Anschluss drei für diese Arbeit wichtige Arten der Strukturänderung, nämlich die Entstehung von Brechungsindexunterschieden, Doppelbrechung und die Erzeugung von Hohlräumen im Material [Sim18], kurz beschrieben.

2.4.1. Zerstörschwelle

Die intrinsische Zerstörschwelle kann aufgrund der Möglichkeit der Hitzeakkumulation beim wiederholten Beschuss nur durch den Beschuss mit Einzelpulsen bestimmt werden. Diese Methode ist in [Ash99] beschrieben. In [Sie10; Cal13], wie auch in der vorliegenden Arbeit, wird die Zerstörschwelle hingegen als jene Pulsenergie, bei der unter dem Lichtmikroskop gerade noch eine Materialmodifikation zu erkennen ist, definiert. Diese Definition ist für die Untersuchung von Materialmodifikationen, welche durch Verfahren des Fokus in der Probe erzeugt werden, zweckmäßig, da so die Abhängigkeit von der Schreibgeschwindigkeit berücksichtigt werden kann. Ausführliche Untersuchungen zur Zerstörschwelle in YAG bei der Strukturierung mit fs-Laserpulsen bei einer Repetitionsrate von 1 kHz wurden bereits in [Sie10] durchgeführt.

Im Rahmen dieser Arbeit ist die Zerstörschwelle nur insofern interessant, als dass die Schreibparameter (Pulsenergie in Abhängigkeit von den übrigen) in einem Bereich oberhalb der Zerstörschwelle und unterhalb des Regimes starker Zerstörung durch Rissbildung gewählt werden sollten.

2.4.2. Brechungsindexänderung

Materialmodifikationen im Volumen transparenter dielektrischer Festkörper können eine Brechungsindexänderung bewirken. Deshalb können durch fs-Laserstrukturierung Wellenleiter erzeugt werden. Femtosekundenlaserinduzierte Wellenleiterstrukturen konnten erst-

mals 1996 in Glas hergestellt werden [Dav96]. Seitdem konnten zahlreiche aktive und passive optische Elemente wie Wellenleiter, Wellenleiterverstärker, Wellenleiterlaser, Koppler, Strahlteiler oder Gitter in Gläsern, Polymeren und Kristallen realisiert werden [Gat08; Che14; Cho14; Ams08].

Bei der Wechselwirkung ultrakurzer Laserpulse mit transparentem Material wird ein sehr kleines Volumen im Fokus mit einem hohen Wärmegradienten stark aufgeheizt. Dabei können Temperaturänderungen von 100 K - 3300 K entstehen. Während der Herstellung eines Temperaturgleichgewichtes durch Elektron-Elektron- und Elektron-Phonon-Streuung kühlt das erhitzte Volumen schnell ab (vgl. Abb. 2.3). Dabei wird die Struktur, die das Material bei der höheren Temperatur hat, beibehalten [Str02]. Auf diese Weise können Farbzentren [Str02], strukturelle Änderungen [Cha01], Kristallisation in amorphen Materialien [Miu00] und Amorphisierung in Kristallen [Juo06; Wem70; Cal15] entstehen. Die veränderte Struktur hat meist einen anderen Brechungsindex. Die Brechungsindexänderung liegt üblicherweise bei einigen 10^{-3} [Dav96; Miu97; Wil02].

Strukturelle Änderungen können mit Hilfe von Fluoreszenz- und Raman-Spektroskopie untersucht werden. Fluoreszenzintensität und die Intensität der Ramanlinie werden durch Defekte gedämpft. Messungen an fs-laserstrukturierten Kristallen lassen darauf schließen, dass durch die Wechselwirkung mit ultrakurzen Pulsen die Gitterstruktur zerstört werden kann und einen polykristallinen oder amorphen Zustand annimmt. Dies ermöglicht unter anderem das selektive Ätzen der strukturierten Bereiche [Juo06; Ród09; Cho13]. Die Brechungsindexänderung ist bei einer starken Zerstörung des Materials negativ, bei einer schwachen Materialmodifikation kann sie auch positiv sein. Positive Brechungsindexänderungen sind in amorphen Materialien zur Herstellung wellenleitender Strukturen etabliert. Sie werden mit Pulsenergien nahe der Schwelle für eine Materialmodifikation erzeugt. In Kristallen ist es schwieriger, eine positive Brechungsindexänderung zu erreichen, da durch die periodische Gitterstruktur meist eine stärkere Zerstörung entsteht [Che14].

2.4.3. Spannungsinduzierte Doppelbrechung

Doppelbrechung tritt auf, wenn das Brechungsindexprofil richtungsabhängig ist. In Lehrbüchern wie [Dem09] ist sie ausführlich beschrieben. Durch die Materialmodifikation, welche bei der Wechselwirkung mit ultrakurzen Lichtpulsen entsteht, kann es zu einer permanenten spannungsinduzierten Doppelbrechung in den modifizierten Bereichen kommen. Die induzierten Spannungen führen über den elasto-optischen Effekt zu einer Brechungsindexänderung auch im umliegenden Bereich der Modifikation [Wem70]. So wird beispielsweise die Wellenleitung zwischen zwei Doppelspuren möglich, wie für die in dieser Arbeit verwendeten Kristalle YAG und CALGO bekannt [Sie09; Cal15; Has15b].

2.4.4. Mikroexplosionen

Wird das Volumen, in dem nichtlineare Absorption stattfindet, durch starke Fokussierung, auch in Kombination mit resultierender Selbstfokussierung, auf einen Bereich von wenigen $0,1 \mu\text{m}^3$ begrenzt [Gle97], kann es zu Mikroexplosionen im Material kommen. Die Druckerhöhung bei der schlagartigen Erwärmung übersteigt das Elastizitätsmodul des Materials und die Mikroexplosion löst eine Schockwelle aus, die das Material durchläuft und nach außen drückt. So können im Explosionszentrum etwa 200 nm große Hohlräume, umgeben von verdichtetem Material entstehen [Gle97; Gam06]. Die Entstehung von Hohlräumen ist im Kontext des selektiven Ätzens interessant, da auch auf diese Weise Mikrokanäle hergestellt werden könnten.

2.5. Parameterraum der fs-Laserstrukturierung

Aufgrund der Komplexität der fs-Laserstrukturierung, an der viele verschiedene physikalische Prozesse teilhaben, ergibt sich ein vieldimensionaler Parameterraum, in dem die meisten Parameter sich gegenseitig beeinflussen. Demzufolge ist es schwierig, den Einfluss eines einzelnen Parameters entkoppelt von den übrigen Parametern zu betrachten. Die für diese Arbeit relevanten Parameter sind in Tab. 2.1 zusammengefasst. Sie sind nach den Kategorien Laser-, Fokussierungs- und Schreibparameter getrennt. Der Einfluss der einzelnen Parameter wird im Folgenden erläutert.

Laserparameter	Fokussierungsparameter	Schreibparameter
Wellenlänge λ	Numerische Apertur NA	Schreibgeschwindigkeit v
Pulsrepetitionsrate R_{Rep}	Brennweite f	Schreibrichtung
Pulsdauer τ_P	Schreibtiefe d_K	Kristallorientierung
Polarisation P	Beugungsmaßzahl M^2	
Pulsenergie E_P		

Tabelle 2.1.: Zusammenfassung der in dieser Arbeit relevanten Strukturierungsparameter.

2.5.1. Intensität

Die Intensität ist der zentrale Strukturierungsparameter. Sie bestimmt gemäß Abschn. 2.1 Regime und Raten der nichtlinearen Absorption der Strahlung bei der Wechselwirkung mit ultrakurzen Laserpulsen. Sie wird durch Fokussierung, Wellenlänge, Pulsdauer und Pulsenergie bestimmt.

2.5.2. Fokussierung

Die detaillierte theoretische Berechnung der Fokusgröße eines näherungsweise gaußförmigen Laserstrahls findet sich beispielsweise in [Eic06; Sun05]. Diesen Veröffentlichungen folgen auch die Beschreibungen hier.

Unter Annahme eines Gaußstrahls lässt sich die Breite des fokalen Volumens als der zweifache minimale Strahlradius w_0 an der Strahltaile, bei dem die Intensität auf $1/e^2$ abgefallen ist, angeben. Dabei wird die Abweichung des realen Laserstrahls vom idealen Gaußstrahl durch die Beugungsmaßzahl M^2 berücksichtigt. Sie ist ein Maß für die Strahlqualität und Fokussierbarkeit des Lasers, definiert über die Abweichung vom idealen Gaußstrahl. Für den idealen Gaußstrahl ist $M^2 = 1$, und je geringer die Strahlqualität, desto höher die Beugungsmaßzahl. Die Beugungsmaßzahl ist zwar ein fixer Laserparameter, da sie jedoch die Fokussierung beeinflusst, wird sie hier zu den Fokussierungsparametern gezählt.

Falls die Linse vollständig ausgeleuchtet ist, lässt sich der Strahlradius an der Strahltaile berechnen durch:

$$w_0 = M^2 \frac{\lambda}{\pi NA}. \quad (2.8)$$

Die NA ist die numerische Apertur. Sie ist definiert über den halben Öffnungswinkel des Strahls und für kleine Öffnungswinkel gilt:

$$NA = \sin(\theta) \approx \theta. \quad (2.9)$$

Bei einer vollständig ausgeleuchteten Linse ist der Öffnungswinkel gleich der Linsenapertur. Falls die Linse nicht vollständig ausgeleuchtet ist, muss der Quotient aus Strahlradius auf der Linse und Brennweite der Linse anstelle der NA verwendet werden. Der Fokus ist in diesem Fall breiter als wenn die Linse vollständig ausgeleuchtet ist. Wird der Strahl von der Apertur der Linse abgeschnitten, so kann es zu Beugungseffekten kommen, die ebenfalls den Fokusdurchmesser vergrößern können [Wil04].

Als Ausdehnung des fokalen Volumens in Richtung der Laserachse in Luft kann die zweifache Rayleighlänge z_R angegeben werden. Die Rayleighlänge ist die Entfernung von der Strahltaile in Richtung der Strahlachse, bei der der Strahldurchmesser um einen Faktor $\sqrt{2}$ angewachsen ist. In Luft gilt

$$z_R = \frac{1}{M^2} \frac{\pi w_0^2}{\lambda} = \frac{w_0}{NA}. \quad (2.10)$$

Beim Übergang von der Luft in den Kristall wird der Laserfokus durch sphärische Aberration verzerrt. Dieses Phänomen ist in [Sun05] beschrieben. Eine Skizze zur Veranschaulichung der Thematik findet sich in Abb. 2.4. Im Modell der geometrischen Optik werden

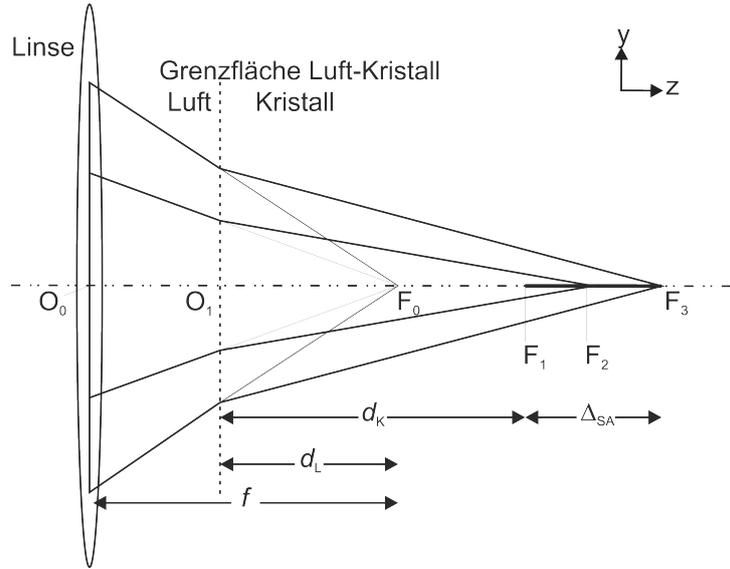


Abbildung 2.4.: Verzerrung des Fokus durch sphärische Aberration beim Übergang von Luft in Kristall im Modell der geometrischen Optik, nach [Sun05].

die Randstrahlen stärker gebrochen als die inneren. Dadurch laufen sie nicht in einem Fokuspunkt zusammen, sondern der Fokus breitet sich zwischen den Punkten F_1 und F_3 in Abb. 2.4 aus. Die Länge $|F_1F_3| = \Delta_{SA}$ lässt sich folgendermaßen berechnen:

$$\Delta_{SA} = d_L \left(\sqrt{\frac{n_K^2 - NA^2}{1 - NA^2}} - n_K \right). \quad (2.11)$$

In dieser Gleichung, und in Abb. 2.4 ist d_L der Abstand von der Kristalloberfläche zu dem Punkt F_0 , in dem der Fokus in Luft entstehen würde. Mit dem Brechungsindex im Kristall n_K folgt der Abstand des Fokus von der Kristalloberfläche im Kristall, d. h. die optische Weglänge im Kristall d_K oder Schreiftiefe:

$$d_K = n_K \cdot d_L. \quad (2.12)$$

Da $n_K > 1$ ist, nimmt die Verzerrung des fokalen Volumens in Richtung der z -Achse mit der Schreiftiefe und der numerischen Apertur zu (vgl. Gl. (2.10)). Demzufolge wird auch die Schreiftiefe zu den Fokussierungsparametern gezählt.

Die Fokusparameter in den Experimenten, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden, wurden nach obigen Gleichungen berechnet und sind in Tab. 2.2 aufgeführt. Es wurden zwei verschiedene Lasersysteme verwendet, welche eine unterschiedliche Strahlqualität und Wellenlänge hatten, außerdem zwei verschiedene Wirtskristalle YAG und CALGO. Ergebnisse der Messung der Fokussierungsdurchmesser in Luft für verschiedene Fokussieroptiken sind in [Cal13] angegeben.

		Clark		Fidelity			
		in Luft		in Luft		in YAG	in CALGO
f in mm	NA	w_0 in μm	z_R in μm	w_0 in μm	z_R in μm	Δ_{SA}	in μm
8,0	0,50	0,54	1,09	0,86	1,72	40,2	40,7
4,5	0,55	0,49	0,90	0,78	1,42	51,6	52,2
3,1	0,68	0,40	0,59	0,63	0,93	96,7	97,8

Tabelle 2.2.: Zusammenfassung der Fokusparameter, welche sich mit den in dieser Arbeit verwendeten Fokussierlinsen für die beiden verwendeten Strukturierungslaser Clark-MXR CPA-2010 ($M^2 = 1,1$, $\lambda = 775$ nm, $R_{\text{Rep}} = 1$ kHz) und Fidelity HP High Energy ($M^2 = 1,3$, $\lambda = 1040$ nm, $R_{\text{Rep}} = 10$ MHz) in Luft und in den verwendeten Materialien ergeben. Die Ausdehnung des fokalen Volumens in z-Richtung im Kristall Δ_{SA} ist für $d_L = 200$ μm , was in YAG einer Schreiftiefe von $d_K = 364$ μm , in CALGO 370 μm entspricht, berechnet.

Aus den berechneten Werten für w_0 und Δ_{SA} kann nicht direkt auf die Größe der Materialmodifikation geschlossen werden. Dadurch, dass der Energieübertrag, der zur Materialmodifikation führt, durch einen Multiphotonenprozess ausgelöst wird, ist er stark intensitätsabhängig. Deshalb ist die Größe der Materialmodifikation auf die Bereiche des fokalen Volumens, in denen die Modifikationsschwelle überschritten wird, begrenzt. Das fokale Volumen kann als obere Grenze betrachtet werden. Zudem können Selbst- oder Defokussierungseffekte auftreten und die Größe des fokalen Volumens verändern.

2.5.3. Laserparameter

Im Folgenden wird der Einfluss der Laserparameter, nämlich der Laserwellenlänge, Pulsrepetitionsrate, Pulsdauer, Laserpolarisation und Pulsenergie auf die Wechselwirkung des Laserpulses mit dem transparenten Dielektrikum und die fs-laserinduzierte Materialmodifikation erläutert.

Wellenlänge

Aus obigen Beschreibungen zur Fokussierung folgt, dass eine kürzere Laserwellenlänge theoretisch zu einem kleineren Fokusdurchmesser und somit kleineren Materialmodifikationen führt. Wie in Abschn. 2.1 beschrieben, hängt jedoch der Keldysh-Parameter, welcher das Regime der beteiligten nichtlinearen Absorptionsprozesse bestimmt, über die Frequenz von der Wellenlänge ab. Bei kürzeren Wellenlängen sind weniger Photonen notwendig, um die Bandlücke zu überbrücken, die Ordnung des Multiphotonenprozess ist niedriger. Dadurch wird die nichtlineare Multiphotonenabsorption wahrscheinlicher und der Wirkungsquerschnitt σ_k höher. Folglich wird mit kürzeren Wellenlängen, im Regime der Multiphotonenabsorption die Modifikationsschwelle bereits bei niedrigeren Intensitäten überschritten [Sch01; Sim03; Jia06]. Somit kann theoretisch bei kürzeren Wellenlängen

die Modifikationsschwelle in einem größeren Bereich des fokalen Volumens überschritten und der Modifikationsbereich vergrößert werden.

Polarisation

Polarisationseffekte bei der Wechselwirkung ultrakurzer Pulse mit transparenten dielektrischen Materialien wurden erstmals 1999 in Germanium dotiertem Silikat-Glas beobachtet und mit einer möglichen Bewegung der Photoelektronen entlang der Laserpolarisationsrichtung in Verbindung gebracht [Kaz99]. In Quarzglas wurde, bei senkrechter Polarisation des Strukturierungslasers zur Schreibrichtung, aufgrund dieses Effektes die Bildung von entlang der Schreibrichtung ausgerichteten Nanostrukturen beobachtet [Shi03]. Die Entstehung derartiger Gitter ist essentiell beim selektiven Ätzen fs-lasergeschriebener Strukturen in Glas, da durch eine Orientierung der Nanostrukturen entlang der Ätzrichtung die Ätzgeschwindigkeit signifikant erhöht werden kann [Hna05b].

Pulsdauer

Mit fs-Laserpulsen können im Laserfokus hohe Intensitäten erreicht werden, sodass dort die materialspezifische intrinsische Modifikationsschwelle überschritten wird und genügend Startelektronen für die Avalanche-Ionisation zur Verfügung stehen. Aufgrund der Intensitätsabhängigkeit der nichtlinearen Absorptionsprozesse wird die Ausdehnung der entstehenden Materialmodifikation durch fs-Laserpulse auf das fokale Volumen oder sogar nur einen Teilbereich von diesem begrenzt. Dadurch wird mit ultrakurzen Pulsen die präzise Strukturierung in drei Raumrichtungen möglich, ohne das umliegende Material außerhalb des fokalen Volumens zu beschädigen, und es können Strukturen mit Dimensionen im Nanometerbereich erzeugt werden [Liu97; Ród18].

Im Gegensatz dazu kann bei längeren Pulsdauern die Intensität zu gering sein, um nichtlineare Absorptionsprozesse auszulösen. Die Startelektronen müssen in dem Fall von Defektstellen stammen, sodass die Modifikationsschwelle lokal und abhängig von der Kristallqualität variiert. Außerdem kann die Materialmodifikation nicht so deutlich auf das fokale Volumen begrenzt werden. Bei der Strukturierung mit Pulsdauern, welche länger als einige 10 ps sind, kann es abhängig von der Pulswiederholrate und der Translationsgeschwindigkeit zu Hitzeakkumulationseffekten kommen [Sch03; Eat05].

Pulsrepetitionsrate

Hitzeakkumulationseffekte können abhängig von der Pulsrepetitionsrate und Verfahrensgeschwindigkeit auch bei der Strukturierung mit fs-Laserpulsen auftreten. Laserverstärkersysteme, die auf der Chirped-Pulse-Amplification basieren (CPA-Lasersysteme) haben

häufig Repetitionsraten im Bereich von einigen Hz-kHz. Oszillatoren, mit welchen seit einigen Jahren ebenfalls die erforderlichen Pulsenergien in der Größenordnung von $1 \mu\text{J}$ erzeugt werden können, weisen oft höhere Repetitionsraten von einigen MHz auf.

Bei einer Repetitionsrate von 1 kHz sind die einzelnen Pulse zeitlich 1 ms voneinander getrennt. Nach Abschn. 2.3 sind folglich sämtliche Wechselwirkungsprozesse abgeschlossen, wenn (ohne Translation des Fokus) der nächste Puls auftritt. Diese Entkopplung von Energieabsorption und Übertrag der Wärme auf das Kristallgitter eröffnet die Möglichkeit hoher Präzision bei der Strukturierung [Sim18].

Bei einer Repetitionsrate von 10 MHz sind die Pulse jedoch nur $0,1 \mu\text{s}$ voneinander getrennt. Somit trifft der nächste Puls auf, wenn die Wärmediffusion noch nicht abgeschlossen ist. Das wechselwirkende Material ist folglich noch nicht erkaltet und erwärmt sich mit jedem Puls weiter. Dieser Effekt wird als Hitzeakkumulation bezeichnet. Die Ausdehnung des erwärmten Bereichs, kann über die thermische Diffusionslänge berechnet werden [Sch03; Eat05; Gat06]. Die Hitzeakkumulation kann auf die Materialmodifikation unterschiedliche Effekte haben. Beispielsweise kann sie zum schnellen Ausheilen von Defekten führen und so die Rissbildung reduzieren [Ben11].

Pulsenergie

Die maximal erreichbare Pulsenergie wird bestimmt durch Pulsrepetitionsrate und maximale mittlere Ausgangsleistung. Bei der Strukturierung wird die Pulsenergie über die Regelung der mittleren Leistung angepasst. Zusammen mit der Pulsdauer und Fokussierung bestimmt sie die Intensität eines Pulses, die als die Pulsenergie pro Zeit und Fläche definiert ist.

2.5.4. Schreibparameter

Zu den Schreibparametern, deren Einfluss bei der fs-Laserstrukturierung im Folgenden beschrieben wird, werden in dieser Arbeit die Schreibgeschwindigkeit, die Schreibrichtung und die Kristallorientierung gezählt.

Schreibgeschwindigkeit

Die realisierbaren Schreibgeschwindigkeiten v werden durch die Pulsrepetitionsrate R_{Rep} , den räumlichen Pulsüberlapp und die maximale Translationsgeschwindigkeit der für die Strukturierung verwendeten Verschiebetische bestimmt. Anhand von geometrischen Überlegungen lässt sich der Pulsüberlapp O wie folgt berechnen:

$$O = 1 - \frac{v}{2w_0 R_{\text{Rep}}}. \quad (2.13)$$

Unter Annahme eines Fokusbereichs von $4,5\ \mu\text{m}$ (für eine Linse der Brennweite $f = 4,5\ \text{mm}$ in Luft gemessener Wert aus [Cal13]) folgt, dass bei der Strukturierung mit $1\ \text{kHz}$ ab einer Geschwindigkeit von $4,5\ \text{mm/s}$ kein Pulsüberlapp mehr vorhanden ist. Die Schreibgeschwindigkeit ist ein wichtiger Parameter in Bezug auf die Realisierbarkeit komplexer Strukturen, da sie die Dauer der Strukturierungsvorgänge bestimmt. Auch bestimmt sie über den räumlichen Pulsüberlapp das Auftreten von Hitzeakkumulationseffekten, was die Art der Materialmodifikation fundamental ändern kann.

Schreibrichtung

Die Schreibrichtung ist ebenfalls relevant für den Pulsüberlapp, da der Fokus in Richtung der Laserachse weiter ausgedehnt ist als senkrecht dazu. Es besteht die Möglichkeit den Fokus in vertikaler aber auch in horizontaler Richtung zur Tischebene zu verfahren. Dabei ist der Pulsüberlapp beim Verfahren in vertikaler Richtung höher und auch die Querschnittsform der Materialmodifikation ist kreisförmig.

Kristallorientierung

Die Kristallorientierung spielt vor allem bei der Strukturierung nichtkubischer Kristalle eine Rolle, da Materialeigenschaften wie Elastizitätsmodul, Wärmeleitfähigkeit und Wärmeausdehnungskoeffizient entlang der unterschiedlichen Kristallachsen unterschiedlich sein können. Diese Materialparameter beeinflussen ebenfalls das Strukturierungsergebnis.

3. Selektives Ätzen fs-laserstrukturierter Dielektrika

Da das durch fs-Laserpulse modifizierte Material eine andere Struktur aufweist als das unmodifizierte, lassen sich bei manchen Materialien die strukturierten Bereiche mit geeigneten Ätzsubstanzen selektiv ätzen. So können im Volumen der Materialien Kanäle mit Durchmessern im Mikrometer- bis Submikrometerbereich und Längen bis in den Zentimeterbereich, also ultrahoher Aspektverhältnisse von Länge zu Durchmesser, erzeugt werden. Dieser Prozess wird als selektives Ätzen fs-lasergeschriebener Strukturen in transparenten Dielektrika bezeichnet.

Selektives Ätzen fs-lasergeschriebener Strukturen wurde in einigen Materialien, z. B. Quarzglas, bereits intensiv erforscht, jedoch sind die strukturellen Änderungen, die die erhöhte Ätzrate bewirken und die chemischen Prozesse, die beim Ätzen ablaufen, trotzdem noch nicht vollständig verstanden. Untersuchungen der fs-laserinduzierten Materialmodifikation sind kompliziert, aufgrund ihrer Dimensionen, und weil sie im Volumen nicht frei zugänglich für beispielsweise mikroskopische Messverfahren wie Rasterkraftmikroskopie sind. Die Analyse der chemischen Reaktionen ist ebenfalls kompliziert, da die Ätzraten niedrig sind und der Prozess innerhalb der selektiv geätzten Mikrostrukturen stattfindet.

Die Parameter, welche in der Literatur angegeben werden, um den selektiven Ätzprozess zu charakterisieren, sind die selektive Ätzrate und die Selektivität. Dabei ist die selektive Ätzrate definiert als Ätztiefe pro Zeit. Zumeist wird in der Literatur eine zeitlich konstante Ätzrate angegeben. Da bisher die meisten selektiven Ätzprozesse nicht eingehend bezüglich ihrer Zeitabhängigkeit untersucht wurden, ist nicht klar, ob die Ätzrate tatsächlich konstant ist oder zeitabhängig und für welche Materialien und Ätzsubstanzen welcher Zusammenhang gilt. So wurde beispielsweise beim selektiven Ätzen von Quarzglas mit Flusssäure (HF) in [Ven10] ein beschränktes Wachstum der Ätztiefe mit der Zeit beobachtet.

Die Selektivität wird zumeist angegeben als das Verhältnis der selektiven Ätzrate des modifizierten zur Ätzrate des unmodifizierten Materials. Dabei wird auch die Ätzrate des unmodifizierten Materials durch Abtrag in einer Richtung pro Zeit angegeben. Da jedoch die Ätzrate des unmodifizierten Materials sehr gering ist, ist diese schwierig zu messen. Zudem ist nicht geklärt, ob die Ätzrate des unmodifizierten Materials beim Ätzen innerhalb selektiv geätzter Mikrokanäle nicht eine veränderte Zeitabhängigkeit aufweist. Deshalb wird die Selektivität beispielsweise in [Juo06] über die Verjüngung der geätzten Kanäle mit zunehmender Tiefe quantifiziert.

Selektives Ätzen durch lineare Absorption erzeugter Materialmodifikationen in photosensitivem Lithium-Aluminium-Glas wurde 1997 erstmals realisiert [Han97; Kon99; Fuq99]. In photosensitivem Glas können durch die Bestrahlung mit UV-Licht und anschließendes Tempern $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ Kristallite gebildet werden. Diese weisen eine deutlich höhere Ätzrate in verdünnter Flusssäure auf als das amorphe nichtmodifizierte Glas [Kon99]. Gleichartige bei einer Wellenlänge von 775 nm mit einem fs-Laser, also mittels eines nicht-linearen Absorptionsprozesses, ebenfalls in photosensitivem Glas induzierte Materialmodifikationen wurden 2003 erstmals mit Flusssäure selektiv geätzt [Mas03].

Bereits 2001 konnten zum ersten Mal fs-lasergeschriebene Strukturen in Quarzglas mit Flusssäure selektiv geätzt werden [Mar01]. Quarzglas ist das Material, in welchem selektives Ätzen fs-lasergeschriebener Strukturen bisher am intensivsten erforscht und optimiert ist. Bis zu 1 cm lange Mikrokanäle konnten in Quarzglas mit Kalium-Hydroxid-Lauge (KOH) anstelle von Flusssäure geätzt werden [Kiy09]. Die Verwendung von KOH beschleunigt nicht nur den Ätzprozess, die Selektivität ist mit KOH fast doppelt so groß wie mit HF. Zudem ist Flusssäure eine hochgefährliche Flüssigkeit, deren Handhabung mit aufwendigen Sicherheitsvorkehrungen verbunden ist. KOH ist als Chemikalie vergleichsweise unbedenklich. Selektives Ätzen fs-lasergeschriebener Strukturen in Quarzglas findet bereits industrielle Anwendung [Cho14; Got17; Ros17]. Systematische Untersuchungen der Einflüsse der Schreibparameter auf den selektiven Ätzprozess in Quarzglas werden unter anderem in [Bel04; Hna06; Hna05b; Her14; Got17; Qi18; Ros18] beschrieben.

Für Quarzglas wird eine andere hypothetische Ursache für die erhöhte Ätzrate fs-lasermodifizierter Bereiche beschrieben als für photosensitives Glas. In Quarzglas entstehen durch Mikroexplosionen (vgl. Abschn. 2.4.4) und die dabei erzeugte Schockwelle verdichtete Bereiche. In diesen Bereichen verringert sich der Bindungswinkel der SiO_4 -Tetraeder, wodurch die Reaktivität der Sauerstoffatome und somit die Ätzrate zunimmt [Mar01]. Durch Raman- und Photolumineszenzmessungen konnte die Verdichtung des fs-laserstrukturierten Materials nachgewiesen werden [Kiy09].

Auch in [Bel04] wird eine Verdichtung des strukturierten Quarzglases ($\alpha\text{-SiO}_2$) als Grund für die erhöhte Ätzrate angeführt, soweit die bei der Strukturierung erzeugte Intensität unter der Schwelle für das Entstehen größerer Defekte wie Rissen und Hohlräumen liegt. Zudem wird die Hypothese aufgestellt, dass sich SiO_2 -Kristallite bilden, welche eine höhere Ätzrate aufweisen. Mögliche chemische Reaktionsmechanismen sind in der genannten Quelle ebenfalls beschrieben. Risse sollen zur Reduktion von Spannungen und damit zur lokalen Reduktion der selektiven Ätzrate führen. Die unter Abschn. 2.5.3 beschriebenen Polarisierungseffekte, die in Quarzglas, bei einer senkrechten Polarisierung des Strukturierungslasers zur Schreibrichtung, zur Ausbildung entlang der Schreibrichtung orientierter Nanogitterstrukturen führen, bewirken beim selektiven Ätzen eine um

bis zu zwei Größenordnungen erhöhte selektive Ätzrate. Details sind in [Hna05b; Hna05a] publiziert.

Auch in kristallinen Materialien konnten Mikrokanäle durch selektives Ätzen fs-laser-geschriebener Spuren erzeugt werden. So wurden in kristallinem Quarz etwa 250 μm lange Mikrokanäle aus fs-laser-geschriebenen Strukturen geätzt. Als Ätzsubstanz wurde mit Wasser verdünnte Flußsäure verwendet. Durch Untersuchungen der fs-lasermodifizierten Bereiche mit dem Transmissionselektronenmikroskop wurde eine Amorphisierung dieser festgestellt [Mat06].

In Saphir fs-laser-geschriebene Strukturen konnten ebenfalls mit Flußsäure geätzt werden. Die längsten Kanäle, die in Saphir bisher mit dieser Methode erzeugt werden konnten, waren 1,735 mm lang [Hör10]. Bei Untersuchungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop zeigten die in Saphir erzeugten Strukturen ebenfalls eine amorphe Struktur [Juo06; Wor08; Ród18].

Yb:YAG ist einer der bekanntesten und meist verwendeten Laserkristalle unter den seltenerd-dotierten Laserkristallen. Die fs-Laserstrukturierung von seltenerd-dotiertem YAG wird seit 2005 für Wellenleiter(Laser)anwendungen erforscht [Okh05; Sie06]. Bevor das selektive Ätzen von fs-laserstrukturierten Bereichen in YAG Kristallen untersucht wurde, war bereits in lichtmikroskopischen Untersuchungen in Verbindung mit der Endflächenpolitur der strukturierten Proben eine andere Härte der modifizierten Bereiche beobachtet worden [Sie09; Sie10]. Nachdem von der chemischen Politur von YAG seit 1969 die Möglichkeit bekannt war, dieses Material bei hohen Temperaturen u. a. mit Phosphorsäure zu ätzen [Bas69; Mae73], wurde 85 %-ige Phosphorsäure bei einer Temperatur von 40 °C als Ätzsubstanz gewählt. Innerhalb von 330 h wurden Ätztiefen bis zu 700 μm erreicht [Sie09; Sie10]. Seitdem konnten in YAG Mikrokanäle mit Querschnitten im Submikrometerbereich mit bis zu 4 mm Länge geätzt werden, indem als Ätzsubstanz eine 44 %-ige Lösung von Phosphorsäure bei einer Temperatur von etwa 80 °C verwendet wurde [Ród18]. Ein Nachweis, dass der Durchmesser der geätzten Kanäle über die gesamte Länge von 4 mm tatsächlich so gering war, wurde jedoch nicht gezeigt. Die geringen Durchmesser, die in [Ród18] angegeben werden, konnten in der vorliegenden Arbeit nicht reproduziert werden. Diese Thematik wird in Abschn. 9.3 diskutiert.

Auch in YAG wurden die fs-lasermodifizierten Bereiche mit Fluoreszenz- und Ramanmessungen untersucht, und es wurde festgestellt, dass die modifizierten Bereiche eine größere Unordnung aufweisen als die unmodifizierten, die Kristallstruktur jedoch nicht vollständig zerstört ist, sondern sich in einem Zustand vor einer signifikanten Zerstörung befindet. Es wird davon ausgegangen, dass die deformierten Bindungen eine erhöhte Reaktivität und somit Ätzrate bewirken, ebenso wie entstehende Nano- und Mikrorisse den Ätzprozess beschleunigen könnten [Cho13].

Zwar ist die exakte chemische Reaktion, die beim Ätzen von YAG mit Phosphorsäure abläuft, bisher nicht bekannt, eine mögliche Reaktion ist jedoch in [Ród18] beschrieben:



Um die Ergebnisse dieser Arbeit richtig einordnen zu können, ist in Tab. 3.1 ein Überblick über die wichtigsten, bisherigen Ergebnisse auf dem Gebiet des selektiven Ätzens fs-laserbeschriebener Strukturen gegeben. Die bereits veröffentlichten Ergebnisse dieser Arbeit sind dort nicht enthalten, da sie im Folgenden ausführlich diskutiert werden. Auf eine Angabe von Ätzraten und Selektivität wird verzichtet, da die Definition von beiden in der Literatur nicht abschließend geklärt und in Folge nicht einheitlich ist. Stattdessen sind die maximal erreichten Ätztiefen d_{max} , die Kanaldurchmesser b_K und die Ätzdauer angegeben.

Material	Strukturierungsparameter			Ätzparameter		Dimensionen		Referenz		
	τ_P in fs	R_{Rep} v in mm/s	λ in nm	Ätzsubstanz	T in °C	t in h	b_K in μm		d_{max} in mm	
Quarzglas	120	1 kHz	-	795	5 %HF	20	3	12	0,12	[Mar01]
Saphir	150	1 kHz	-	800	10 %HF	20	-	0,5	0,0038	[Juo06]
Quarz	130	1 kHz	-	800	5 %HF	20	12/24	-	0,24	[Mat06]
Saphir	400	1 MHz	0,1-1	1045	40 %HF	20	24	-	1	[Wor08]
YAG	140	1 kHz	0,01	775	85 %H ₃ PO ₄	50	330	40	0,7	[Sie09]
Quarzglas	150	1 – 20 kHz	0,1 – 2	800	35,8 %KOH	80	60	< 60	9,2	[Kiy09]
Saphir	450	500 kHz	1	1045	48 %HF	20	48	-	1,732	[Hör10]
Quarzglas	150	1 kHz	1	790	99,5 %HF Gas	-	3	-	0,4	[Ven10]
YAG	460	500 kHz	4	1047	43 %H ₃ PO ₄	90	30	-	1	[Cho13]
Quarzglas	300 - 1000	250 kHz - 14 MHz	50-200	1030	8 mol/L KOH	85	-	\approx 100	>10	[Got17]
YAG	350	500 kHz	1	1030	44 %H ₃ PO ₄	77	-	\approx 0,1	4	[Ród18]

Tabelle 3.1.: Überblick über die wichtigsten Ergebnisse auf dem Feld des selektiven Ätzens fs-lasergeschriebener Strukturen.

4. Grundlagen der Laserphysik

Für das Verständnis erster Versuche zu Laseranwendungen des selektiven Ätzens und der Wellenleiterlaserexperimente, welche in dieser Arbeit durchgeführt wurden, werden hier die Grundlagen der Laserphysik in kurzer Form beschrieben. Die Beschreibung orientiert sich an [Sve98]. Ausführlichere Darstellungen zu diesem Thema finden sich außerdem z. B. in [Eic06; Sie86; Koe99].

Das Laserprinzip¹ basiert auf Wechselwirkungsprozessen von Licht und Materie, nämlich der linearen (im Vergleich zu der oben beschriebenen nichtlinearen) Absorption, spontanen Emission und stimulierten Emission. Diese drei Prozesse sind in Abb. 4.1 veranschaulicht.

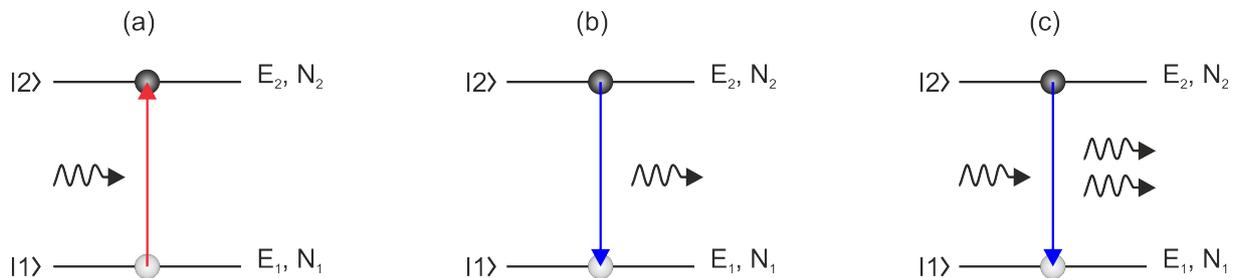


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung der für Laser relevanten Wechselwirkungsprozesse von Licht und Materie. (a) Absorption, (b) spontane Emission, (c) stimulierte Emission.

Bei der Absorption in Abb. 4.1 (a) entspricht die Energiedifferenz $E_2 - E_1$ gerade der Energie eines eingestrahnten Photons. Durch die Absorption des Photons wird ein Elektron, welches sich im Grundzustand $|1\rangle$ der Energie E_1 und einer Besetzungszahl N_1 befindet, in den höher energetischen, angeregten Zustand $|2\rangle$ der Energie E_2 und der Besetzungszahl N_2 angeregt. Bei einer Bestrahlung mit einem Fluss von F Photonen werden die Elektronen mit der Rate $\sigma_{12}N_1F$, welche proportional zum atomaren Absorptionsquerschnitt σ_{12} ist, angeregt.

Da der angeregte Zustand eine endliche strahlende Lebensdauer τ besitzt, geht er mit einer Übergangswahrscheinlichkeit, welche invers proportional zur Lebensdauer ist, unter Aussendung eines Photons, dessen Energie $E_2 - E_1$ entspricht, in den Grundzustand über. Elektronen im angeregten Zustand gehen mit der Rate $N_2\tau$ in den Grundzustand über. Dieser Prozess wird als spontane Emission bezeichnet (vgl. Abb. 4.1 (b)).

Der angeregte Zustand kann von Photonen einer Energie, die gerade $E_2 - E_1$ entspricht, stimuliert werden, unter Abstrahlung eines weiteren Photons in den Grundzustand über-

¹„Laser“: engl. light amplification by stimulated emission of radiation, zu Deutsch Lichtverstärkung durch stimulierte Emission von Strahlung

zugehen (stimulierte Emission, vgl. Abb. 4.1 (c)). Das abgestrahlte Photon ist äquivalent zum eingestrahnten in Bezug auf Phase, Frequenz, Richtung und Polarisation. Auf dieser Tatsache beruht die Erzeugung von Laserstrahlung, welche sich von nicht kohärentem Licht dadurch unterscheidet, dass Phase, Frequenz und Richtung der Photonen eines Laserstrahls gleich sind. Befinden sich N_2 Photonen im angeregten Zustand und wird das aktive Medium mit einem Photonenfluss F bestrahlt, findet die stimulierte Emission mit der Rate $\sigma_{21}N_2F$, proportional zum atomaren Emissionswirkungsquerschnitt σ_{21} , statt.

In realen Systemen wird die strahlende Lebensdauer durch nichtstrahlende inter- und intraionische Prozesse verkürzt. Deswegen wird die effektive Lebensdauer τ_{eff} , anstelle der strahlenden, angegeben. Für nichtentartete Energieniveaus ist der atomare Absorptionswirkungsquerschnitt gleich dem atomaren Emissionswirkungsquerschnitt [Ein16]. Ein Energieniveau wird als entartet bezeichnet, wenn es mehrere Wellenfunktionen gibt, die den Zustand dieser Energie beschreiben. Für g_i -fach entartete Energieniveaus, wie bei den in dieser Arbeit verwendeten Materialien der Fall (vgl. Abschn. 6), gilt:

$$g_1\sigma_{12} = g_2\sigma_{21}, \quad (4.1)$$

mit den Indizes 1 und 2 des Grund- und des angeregten Zustands. Besteht ein Energieniveau aus mehreren Unterniveaus, welche zwar unterschiedliche Energien besitzen, allerdings wie bei den in dieser Arbeit verwendeten Lasermaterialien stark thermisch gekoppelt sind, so werden anstelle der atomaren effektive Wirkungsquerschnitte der Absorption σ_{Abs} und der Emission σ_{Em} angegeben. Bei einer thermischen Kopplung stellt sich schnell ein thermisches Gleichgewicht der Besetzung der Zustände nach der Boltzmann-Verteilung ein, was in den effektiven Wirkungsquerschnitten berücksichtigt wird.

Durch stimulierte Emission kann in einem aktiven Medium Verstärkung erzeugt werden. Durchläuft ein Photonenfluss ebener Wellen in z -Richtung ein Medium mit zwei Niveaus, wie in Abb. 4.1, so gilt unter Vernachlässigung der spontanen Emission für die Änderung des Photonenflusses

$$\frac{dF}{dz} = \sigma_{21}FN_2 - \sigma_{12}FN_1 = \sigma_{12}F(N_2 - N_1). \quad (4.2)$$

Der Photonenfluss wird folglich verstärkt, falls Besetzungsinversion vorliegt, also wenn $N_2 > N_1$ gilt. Da in einem idealen Zwei-Niveau-System das obere Niveau durch Absorption aus dem unteren bevölkert wird, kann keine Verstärkung erreicht werden. Die Pumpwellenlänge ist gleich der Emissionswellenlänge und sobald $N_2 = N_1$ ist, sind die Raten für Absorption und stimulierte Emission gleich und Absorption und Emission kompensieren sich. Das Material wird transparent.

Ist jedoch mindestens ein weiteres Niveau beteiligt (3-Niveau-System), können Absorption und Emission entkoppelt werden. Die Pumpphotonen werden aus dem Grundzustand absorbiert und in das oberste Energieniveau, das Pumpniveau, angeregt. Von diesem findet ein schneller nichtstrahlender Übergang in ein energetisch tiefer gelegenes Energieniveau statt. Der Emissions- bzw. Laserübergang befindet sich dann bei einer längeren Wellenlänge als der Pumpwellenlänge. Dadurch werden Absorption und Emission entkoppelt und Besetzungsinversion kann erreicht werden. Ist ein viertes Niveau beteiligt, von dem aus ein schneller nichtstrahlender Übergang in den Grundzustand stattfindet, kann ebenfalls Besetzungsinversion erreicht werden. Die Energieniveaus, zwischen denen der Emissionsübergang stattfindet, werden als oberes und unteres Laserniveau bezeichnet. Abhängig davon, ob drei oder vier Energieniveaus beteiligt sind, wird von Drei- oder Vier-Niveau-Systemen gesprochen.

Eine Mischung aus Drei- und Vier-Niveau-System ist das sogenannte Quasi-Drei-Niveau-System, bei dem die oberen und unteren beteiligten Energieniveaus jeweils stark (z. B. thermisch) gekoppelt sind. Die in dieser Arbeit verwendeten Materialien Yb:YAG und Yb:CALGO (vgl. Abschn. 6) sind Quasi-Drei-Niveau-Systeme. Sind die Energieniveaus gekoppelt, ergeben sich die effektiven Wirkungsquerschnitte aus den atomaren durch Multiplikation mit der Besetzung der jeweiligen Multipletts, d. h. gekoppelten Energieniveaus. Zwar ist bei einer Besetzung der Zustände nach der Boltzmann-Verteilung in Drei-Niveau-Systemen der energetisch höchste Zustand am geringsten besetzt, die Besetzung ist aber nicht gleich Null. Deswegen ist in Drei-Niveau-Systemen im Gegensatz zu Vier-Niveau-Systemen Reabsorption der stimuliert emittierten Photonen möglich. Die Reabsorption kann durch Kühlung des Mediums reduziert werden.

Um nun Laserbetrieb zu realisieren, muss ein aktives Medium, welches sich in einem Resonator befindet, mit Pumpstrahlung angeregt werden. Durch spontane Emission kann ein Photon in den Resonatorumlauf gelangen, welches nachfolgend durch stimulierte Emission zwischen den beiden Resonatorspiegeln verstärkt wird. Mindestens ein Resonatorspiegel muss für die Laserstrahlung teilweise transmissiv sein, sodass Laserstrahlung ausgekoppelt werden kann.

Wird wie in [Sve98] beschrieben, die Besetzungsinversion N eines Quasi-Drei-Niveau-Systems ausgedrückt durch

$$N = N_2 - \frac{\sigma_{\text{Abs}}}{\sigma_{\text{Em}}} N_1, \quad (4.3)$$

mit der Dotierionendichte

$$N_t = N_1 + N_2 \quad (4.4)$$

lassen sich die Ratengleichungen für das Quasi-Drei-Niveau-Lasersystem Definitionen formulieren wie folgt. Für die Änderung der Besetzungsinversion mit der Zeit gilt nach

[Sve98]:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right) = R_P \left(1 + \frac{\sigma_{\text{Abs}}}{\sigma_{\text{Em}}}\right) - \frac{(\sigma_{\text{Abs}} + \sigma_{\text{Em}})c}{V} qN - \frac{\frac{\sigma_{\text{Abs}}}{\sigma_{\text{Em}}} N_t + N}{\tau} \quad (4.5)$$

R_P ist die Pumprate, V das Lasermodenvolumen im Resonator, q die Photonenzahl im Resonator. Die zeitliche Entwicklung der Photonenzahl im Resonator wird in [Sve98] beschrieben durch

$$\left(\frac{dq}{dt}\right) = \left(\frac{\sigma_{\text{Em}}cV_a}{V}N - \frac{1}{\tau_c}\right)q. \quad (4.6)$$

V_a ist das Modenvolumen im aktiven Medium. V und V_a hängen über die optische Weglänge L_o des Lichts im Resonator und die Dicke des Kristalls l zusammen: $V = (L_o/l) V_a$. Die Lebensdauer der Photonen im Resonator ist $\tau_c = L_o/\gamma_{\text{ges}}c$, wobei die Gesamtverluste γ_{ges} sich zusammensetzen aus den Auskoppelverlusten, welche durch die Transmissionsgrade T_S der Resonatorspiegel bestimmt werden, und den internen Verlusten γ_{int} . Die internen Verluste sind Streu- und Absorptionsverluste an den Spiegeln a und im aktiven Medium L_{int} . Es gilt:

$$\gamma_s = -\ln(1 - T_S) \quad (4.7a)$$

$$\gamma_{\text{int}} = -\ln(1 - a) - \ln(1 - L_{\text{int}}) \quad (4.7b)$$

$$2\gamma_{\text{ges}} = 2\gamma_{\text{int}} + \gamma_1 + \gamma_2. \quad (4.7c)$$

Um die Gln. (4.5) und (4.6) für den Fall dass Laseremission möglich ist zu lösen, wird zum Zeitpunkt $t = 0$ ein spontan emittiertes Photon im Resonatorumlauf und $dq/dt = 0$ an der Laserschwelle vorausgesetzt. Wie in [Sve98] beschrieben, folgt mit obigen Gleichungen und A_{LM} der Querschnittsfläche der Lasermode im aktiven Medium, die Definition der Schwellinversion N_c , der Schwellpumpleistung $P_{\text{abs,Sch}}$ sowie der Ausgangsleistung P_{Aus} und der differentielle Wirkungsgrad η_{diff} :

$$N_c = \frac{V}{V_a\sigma_{\text{Em}}\tau c} = \frac{L_o}{l\tau\sigma_{\text{Em}}} = \frac{\gamma}{\sigma_{\text{Em}}l} \quad (4.8a)$$

$$P_{\text{abs,Sch}} = \frac{h\nu_P A_{\text{LM}} l}{\tau} \cdot \frac{\frac{\sigma_{\text{Abs}}}{\sigma_{\text{Em}}} N_t + \frac{\gamma}{\sigma_{\text{Em}}l}}{1 + \frac{\sigma_{\text{Abs}}}{\sigma_{\text{Em}}}} \quad (4.8b)$$

$$P_{\text{Aus}} = \frac{(\gamma_1 + \gamma_2)c}{2L_o} h\nu_L q \quad (4.8c)$$

$$\eta_{\text{diff}} = \frac{dP_{\text{Aus}}}{dP_{\text{Pump}}} = \frac{\nu_L}{\nu_P} \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2\gamma}. \quad (4.8d)$$

P_{Pump} ist die Pumpleistung unter der Annahme, dass die Pumpleistung gleich der absorbierten Leistung ist, ν_L und ν_P die Laser- und Pumplichtfrequenz.

In realen Lasersystemen tragen nicht alle Pumpphotonen zur Besetzung des oberen Laserniveaus bei. Der Anteil der zur Bevölkung des oberen Laserniveaus beitragenden Pumpphotonen wird durch die Pumpeffizienz η_P angegeben. In der Pumpeffizienz ist unter anderem die Absorptionseffizienz, welche den Anteil der in das aktive Medium eingestrahnten Photonen, der tatsächlich vom Material absorbiert wird, angibt, enthalten. Eine detaillierte Erläuterung der Pumpeffizienz findet sich in [Sve98]). Zudem ist der Modenüberlapp zwischen Pump- und Lasermode nicht gleich 1, wie in den obigen Berechnungen vorausgesetzt. Folglich setzt sich der differentielle Wirkungsgrad nicht nur aus der Stokesseffizienz ν_L/ν_P , welche eine obere Grenze für den erreichbaren differentiellen Wirkungsgrad bildet, und der Auskoppel-effizienz, sondern zusätzlich aus der Pumpeffizienz und einem Faktor, welcher den Modenüberlapp berücksichtigt, zusammen. In realen Lasersystemen muss die Pumpeffizienz auch bei der Berechnung der Laserschwelppumpleistung berücksichtigt werden.

5. Femtosekundenlasergeschriebene Wellenleiter und Wellenleiterlaser

Die in Kapitel 2 beschriebenen Methoden der fs-Laserstrukturierung ermöglichen die Erzeugung wellenleitender Strukturen in transparenten, dielektrischen Festkörpern. Durch die Führung des Lichts im Wellenleiter wird ein hoher Überlapp zwischen Pump- und Lasermode im aktiven Medium über die gesamte Länge des Wellenleiters erreicht. Indem die Länge des Wellenleiters an die Absorption des Pumplichtes angepasst wird, kann dieses nahezu vollständig absorbiert werden. Auf diese Weise können hohe differentielle Wirkungsgrade erreicht werden (vgl. Kapitel 4, letzter Absatz). Um Licht in den Wellenleiter einzukoppeln, müssen Strahlradius und Phasenfront des einzukoppelnden Lichts an die Wellenleitermode angepasst werden. Eine Beschreibung der Koppeleffizienz ist z. B. in [Sie10] gegeben. Soll eine hohe Einkoppeleffizienz erreicht werden, ist eine hohe Strahlqualität des einzukoppelnden Lichts vorteilhaft. Um Wellenleiterlaserbetrieb zu erreichen, können beispielsweise Festkörperlaser wie der Titan-Saphir-Laser als Pumplaser verwendet werden. Solche Festkörperlaser weisen eine sehr gute Strahlqualität und hohe Ausgangsleistung auf, sind jedoch zumeist komplex und dementsprechend keineswegs kostengünstig. Deswegen eignen sich diese Laser eher für wissenschaftliche Zwecke als für industrielle Anwendung.

In diesem Kapitel findet sich eine kurze Einführung in die Grundlagen der Wellenleitung. Ausführliche Darstellungen sind in Lehrbüchern wie [Kar91; Hun09; Jac02; Oka04] nachzulesen. Im Anschluss werden die Geometrien fs-lasergeschriebener Wellenleiter vorgestellt. Abschließend wird ein Überblick über den aktuellen Stand der Forschung an fs-lasergeschriebenen Wellenleitern und Wellenleiterlasern, der in dieser Arbeit relevanten Geometrien und Materialien gegeben.

5.1. Optische Wellenleitung

Ein Wellenleiter besteht aus einem inneren Bereich höheren Brechungsindex n_1 , der von einem Bereich niedrigeren Brechungsindex n_2 umschlossen ist. Es gibt zwei Ansätze die optische Wellenleitung zu beschreiben: das strahlenoptische Modell und die elektromagnetische Beschreibung durch die Maxwellgleichungen.

Das strahlenoptische Modell kann nur für Wellenleiter angewendet werden, bei denen die laterale Ausdehnung groß gegenüber der Wellenlänge des geführten Lichts ist. Es erklärt die Wellenleitung jedoch sehr anschaulich durch Totalreflexion des geführten Lichtstrahls an den Grenzflächen, dem Übergang von einem Bereich des Brechungsindex n_2 in

den Bereich von n_1 . Im strahlenoptischen Modell wird ein Stufenindexprofil vorausgesetzt. Eine Skizze, die die Wellenleitung im strahlenoptischen Modell anhand eines planaren Wellenleiters erklärt, findet sich in Abb. 5.1. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Wellenleitern handelt es sich nicht um planare Wellenleiter, auch ist kein Stufenindexprofil gegeben.

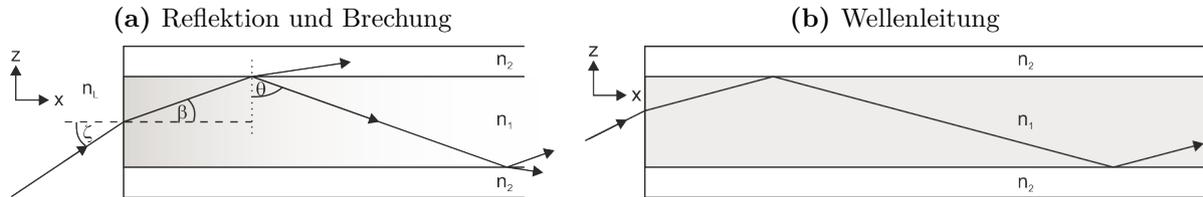


Abbildung 5.1.: Schematische Darstellung der Wellenleitung im strahlenoptischen Modell nach [Hub12]. (a) Reflektion und Brechung an den Grenzflächen (b) Wellenleitung durch Totalreflexion

Wie Abb. 5.1 (a) skizziert wird ein Strahl, der aus einem Medium des Brechungsindex n_L in einen Wellenleiter eingekoppelt wird, nach dem Snellius'schen Brechungsgesetz gebrochen. Ist der Einfallswinkel ζ kleiner als der Grenzwinkel der Totalreflexion

$$\theta_G = \arcsin(n_2/n_1), \quad (5.1)$$

wird er an den Grenzflächen totalreflektiert, und es kann Wellenleitung stattfinden (vgl. Abb. 5.1 (b)). Aus geometrischen Überlegungen folgen der maximal mögliche Einfallswinkel ζ_G , unter dem noch Wellenleitung erreicht werden kann, und die numerische Apertur des Wellenleiters

$$NA = n_L \sin \zeta_G = \sqrt{n_1^2 - n_2^2}. \quad (5.2)$$

Mit den Maxwellgleichungen kann die Führung elektromagnetischer Wellen in dielektrischen Materialien für beliebige Wellenleitergeometrien exakt beschrieben werden. Es lässt sich ein Differentialgleichungssystem ableiten, welches für Wellenleiter, welche dielektrische und magnetische Inhomogenitäten, Anisotropien oder elektrische Leitfähigkeit aufweisen, nicht analytisch lösbar ist. Die Lösung mit numerischen Methoden wird beispielsweise in [Fer96; Kar91; Oka04] beschrieben.

Für einige symmetrische Geometrien längshomogener, isotroper, ideal dielektrischer, nichtmagnetischer Wellenleiter kann aus den Maxwellgleichungen die orts- und zeitabhängige Wellengleichung nach bekannten Methoden hergeleitet werden (vgl. [Jac02; Oka04], etc.). Aus dieser kann für eine harmonische Zeitabhängigkeit die zeitunabhängige Helmholtzgleichung abgeleitet werden. Dabei gilt bei Ausbreitung der Welle in Richtung der x-Achse, gemäß Abb. 5.1, für den Brechungsindex eines längshomogenen Wellenleiters

$n(\vec{r}) = n(y, z)$. Diese Vereinfachung setzt voraus, dass sich der Brechungsindex radial über die Distanz einer Wellenlänge nur schwach ändert. Mit dem ortsabhängigen elektrischen Feld $\vec{E}(\vec{r})$ und der Wellenzahl $k_0 = 2\pi/\lambda$ folgt die zeitunabhängige Helmholtzgleichung

$$\nabla^2 \vec{E}(\vec{r}) + k_0^2 n^2(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}) = 0 \quad (5.3)$$

Die Grundlösungen dieser Gleichung sind ebene Wellen der Form

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(y, z) e^{i2\pi\nu t - i\beta_{p,q}} \quad (5.4)$$

wobei die Propagationskonstante $\beta_{p,j}$ für transversale Wellen, die sich entlang der x-Achse ausbreiten, diskrete Werte annimmt. Diese Lösungen werden als geführte Moden bezeichnet. Die Propagationskonstante hängt von der Geometrie des Wellenleiters ab und die Parameter $p, j \in \mathbb{N}$ nummerieren die unterschiedlichen Transversalmoden, als die die verschiedenen transversalen Feldverteilungen des elektrischen Feldes bezeichnet werden. In asymmetrischen Wellenleitern gibt es nur für Wellenlängen unterhalb der sogenannten cutoff-Wellenlänge λ_c diskrete Lösungen. Oberhalb dieser Wellenlänge können keine Moden geführt werden. In symmetrischen Wellenleitern wird für Wellenlängen $> \lambda_c$ nur die Grundmode mit $p = q = 0$ geführt. Somit steigt die Anzahl der möglichen geführten Wellenlängen eines Wellenleiters zu kürzeren Wellenlängen. Die cutoff-Wellenlänge λ_c ergibt sich aus den Grenzbedingungen des Wellenleiters, wobei, wie im strahlenoptischen Modell, ein Stufenindexprofil vorausgesetzt wird [Dem09]:

$$\lambda_c = 2d_{\text{WL}} \sqrt{n_1^2 - n_2^2}. \quad (5.5)$$

In dieser Gleichung ist d_{WL} der Wellenleiterdurchmesser.

Reale Wellenleiter weisen in der Regel Inhomogenitäten, Unstetigkeiten und Asymmetrien auf, sodass obige Vereinfachungen nicht möglich sind. Die geführten Moden können durch Inhomogenitäten oder Unstetigkeiten verändert werden und in andere diskrete Moden (Modenkonzersion) oder in Strahlungsmoden übergehen. Strahlungsmoden sind kontinuierliche Lösungen des Gleichungssystems. Sie strahlen die Leistung in den Raum ab, was zu Verlusten führt. Kleine Störungen können durch die Störungsrechnung berücksichtigt werden.

5.2. Wellenleiterverluste und -Transmission

Wellenleiterverluste werden in externe und interne Verluste unterschieden. Die externen Verluste setzen sich aus Fresnelverlusten R_F und Einkoppelverlusten zusammen. Einkop-

pelverluste werden durch die Einkoppeleffizienz η_{ein} berücksichtigt. Interne Verluste werden unterschieden in Absorptions- und Kopplungsverluste.

Die Wellenleiterverluste lassen sich bei einem geraden Wellenleiter durch den Dämpfungskoeffizienten α beschreiben. Er setzt sich aus den Dämpfungskoeffizienten aufgrund von Streuung und Absorption zusammen. Für das Verhältnis der nach einer Strecke x vom Wellenleiter transmittierten Intensität I_{trans} zur eingekoppelten Intensität I_{ein} d. h. für die Transmission T_{trans} gilt:

$$T_{\text{trans}} = \frac{I_{\text{trans}}}{I_{\text{ein}}} = \exp(-\alpha x). \quad (5.6)$$

Der Parameter, welcher meist in der Literatur angegeben wird, ist die auf die Länge l des Wellenleiters normierte Dämpfung D_V

$$D_V = \frac{1}{l} \cdot \lg\left(\frac{1}{T_{\text{trans}}}\right) \quad (5.7)$$

in der Einheit dB/cm. Dabei wird die Transmission üblicherweise um die Fresnelverluste und die Einkoppeleffizienz wie folgt korrigiert:

$$T_{\text{trans}} = \frac{P_{\text{Aus}}}{P_{\text{Ein}}} \cdot \frac{1}{\eta_{\text{ein}} \cdot (1 - R_F)^2} \quad (5.8)$$

Die Fresnelverluste entstehen durch Reflexion an der Ein- und der Austrittsfläche des Wellenleiters beim Übergang von Luft mit dem Brechungsindex $n = 1$ in den Wellenleiter bzw. den Kristall des Brechungsindex n_K . Fällt das Licht senkrecht auf die Grenzfläche so gilt:

$$R_F = \left(\frac{n - n_K}{n + n_K}\right)^2 = \left(\frac{1 - n_K}{1 + n_K}\right)^2. \quad (5.9)$$

Für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Kristalle YAG und CALGO folgt $R_F = 0,085$ bzw. $R_F = 0,089$.

Die Einkoppeleffizienz η_{ein} wird bestimmt durch die Güte der Anpassung der einzukoppelnden Lichtwelle in Bezug auf Strahldurchmesser und Phasenfront an die geführte Wellenleitermode. Sie kann mit Hilfe von Überlappintegralen berechnet werden. Diese Methode ist beispielsweise in den Arbeiten [Cal13; Sie10] sowie in [Kar91] erläutert. Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente wurden mit sehr ähnlichen Einkoppelbedingungen durchgeführt wie die in [Sie10; Cal13]. Daher wird davon ausgegangen, dass die Einkoppeleffizienz auch hier nicht geringer als 90% ist.

Ungewollte Absorptionsverluste können beispielsweise durch Farbzentren entstehen, Absorptionsverluste bei der Pumpwellenlänge sind gewollt. Kopplungsverluste entstehen durch die Überkopplung einer geführten Mode in eine Strahlungsmode. Dies kann bei-

spielsweise durch die Wechselwirkung mit Streuzentren passieren. Streuverluste sind abhängig von der Größe der Streuzentren im Verhältnis zur Wellenlänge des gestreuten Lichts. Sie werden durch die Mie-Theorie beschrieben [Mie08]. Streuzentren können im Kristallvolumen entsprechend der Kristallqualität vorhanden sein. Im Vergleich zu Brechungsindexinhomogenitäten, die aufgrund der spannungsinduzierten Doppelbrechung im Bereich um die Spuren auftreten, sowie Oberflächenstreuung an inhomogenen Rändern der Materialmodifikationen sind die Streuverluste der Ausgangsmaterialien jedoch gering. In YAG werden sie auf unter 0,6 dB/cm geschätzt [Cal13; Fec11] für CALGO wurde in [Has15a] eine obere Grenze von 0,3 dB/cm bestimmt. Die Kopplung von unterschiedlichen geführten Moden führt nicht zu Verlusten.

5.3. Geometrien fs-lasergeschriebener Wellenleiter im Volumen

Bei den durch fs-Laserstrukturierung im Volumen des Materials hergestellten Wellenleitern werden im Wesentlichen drei unterschiedliche Geometrien unterschieden, welche in Abb. 5.2 schematisch dargestellt sind. Die Wellenleitung findet jeweils dort statt, wo ein Bereich höheren von einem Bereich niedrigeren Brechungsindex umgeben ist. Diese Bereiche sind mit einem roten Pfeil markiert.

Durch spannungsinduzierte Doppelbrechung (vgl. Abschn. 2.4.3) können auch wellenleitende Bereiche in der Umgebung fs-lasergeschriebener Spuren entstehen. Diese Bereiche sind in [Sie10] detailliert beschrieben.

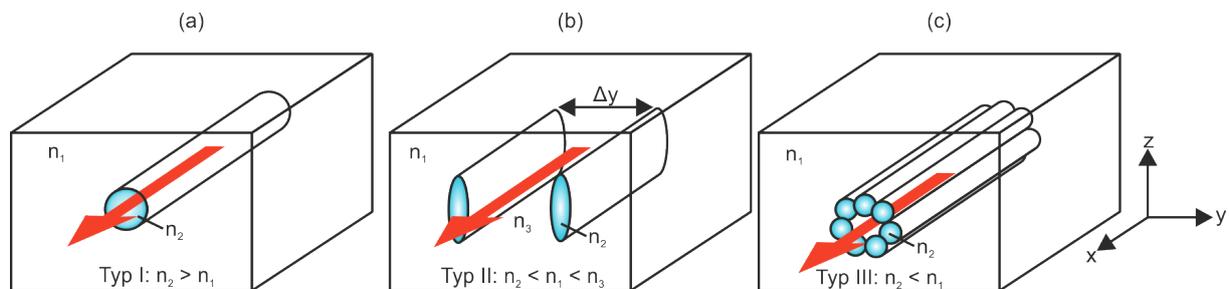


Abbildung 5.2.: Geometrien fs-lasergeschriebener Wellenleiter im Volumen nach [Cal15]. Die roten Pfeile kennzeichnen den Bereich der Wellenleitung. Die Querschnitte der modifizierten Bereiche sind blau eingefärbt.

Typ I:

Einzelspur modifizierten Materials mit einer positiven Brechungsindexänderung n_2 gegenüber dem Brechungsindex des unmodifizierten Materials n_1 (vgl. Abb. 5.2 (a)). Die Wellenleitung findet in der Spur statt.

Typ II:

Die fs-lasergeschriebenen Spuren weisen eine negative Brechungsindexänderung auf. Durch induzierte Spannungen nimmt der Brechungsindex n_3 des umliegenden Materials zu, so dass Wellenleitung in der Umgebung der geschriebenen Spuren möglich wird. Zumeist werden Typ II Wellenleiter durch Doppelspuren (vgl. Abb. 5.2 (b)) mit einem reduzierten Brechungsindex n_2 in einem Spurabstand Δy realisiert. Die Wellenleitung findet zwischen den Spuren statt.

Typ III:

Mantel aus modifiziertem Material negativer Brechungsindexänderung. Die Wellenleitung findet im nichtmodifizierten Bereich im Inneren des Mantels statt (vgl. Abb. 5.2 (c)). Die Schreibprozedur von Typ III Wellenleitern ist aufwendiger als die der anderen Geometrien, da der Mantel aus mehreren Spuren besteht. Abhängig von der Schreibgeschwindigkeit und der Anzahl der Spuren, aus denen der Mantel besteht, kann der Strukturierungsprozess zeitintensiv sein. Deshalb wird diese Methode zuvorderst angewandt, wenn mit Typ II und Typ I Wellenleitern keine Wellenleitung erreicht werden kann. Typ II Wellenleitung ist nicht möglich, falls die induzierten Spannungen zu gering sind, um eine so hohe Brechungsindexänderung zu erzielen, dass die Mode eingrenzt wird. Typ I Wellenleitung ist nicht möglich, wenn keine positive Brechungsindexänderung erreicht werden kann. Beispielsweise in Kristallen ist dies oft der Fall.

5.4. Stand der Forschung - Wellenleiterlaser in fs-lasergeschriebenen Wellenleitern

5.4.1. Bisher erreichte Wellenleiterlaserparameter

Seit der ersten Demonstration eines fs-lasergeschriebenen Wellenleiters in Glas [Dav96] wurden zahlreiche Wellenleiter und Wellenleiterlaser in verschiedenen Materialien von Polymeren über Gläser bis hin zu Kristallen realisiert. Im Jahr 2004 wurde erstmals Wellenleiterlaserbetrieb in einem fs-lasergeschriebenen Typ I Wellenleiter in Er,Yb-dotiertem Glas erreicht [Tac04]. Seitdem konnte Wellenleiterlaserbetrieb in fs-lasergeschriebenen Wellenleitern in zahlreichen Materialien erreicht werden. Eine Auflistung der bis zum Jahr 2012 realisierten fs-lasergeschriebenen Wellenleiter liegt mit [Cal13] vor. Nahezu vollständige Auflistungen der bis 2015 realisierten Dauerstrich-Wellenleiterlaser in einkristallinen Materialien und Keramiken sind in [Che14; Cal15] gegeben.

Wellenleiter in Glas und Keramiken, amorphen und polykristallinen, transparenten, dielektrischen Materialien, können häufig mit der Typ I Wellenleitergeometrie realisiert

werden. In Kristallen konnten bisher keine Wellenleiterlaser mit Typ I Wellenleitern realisiert werden. Einige Typ I Wellenleiter wurden in nichtlinearen, teils periodisch gepolten, Kristallen wie LiNbO_3 [Gui04] bzw. PPLN und PPKTP [Che14] sowie $\text{Yb:Lu}_2\text{O}_3$ [Cal15] realisiert. In Kristallen werden meist Typ II Doppelspurwellenleiter geschrieben. Ist die spannungsinduzierte Brechungsindexänderung zwischen Doppelspuren zu gering, um eine klare Begrenzung der geführten Mode zu erreichen, ist die Typ III Geometrie eine mögliche Alternative.

Seit 2015 wurden, bis auf die Yb:CALGO -Wellenleiterlaser [Has15b] und Wellenleiterlaser in $\text{Nd:Ca}_3(\text{NbGa})_2$ [Tan15] sowie die ersten Aufwärtskonversions-Wellenleiterlaser in Er:LiLuF [Mog15], keine weiteren Typ II Dauerstrichwellenleiterlaser in weiteren Laserkristallen realisiert. Mit den fs-lasergeschriebenen Doppelspurwellenleitern in Yb:CALGO konnten Wellenleiterlaserausgangsleistungen von 2,4 W und ein differentieller Wirkungsgrad von 69 % erreicht werden, Ausgangsleistung und Effizienz der $\text{Nd:Ca}_3(\text{NbGa})_2$ Wellenleiterlaser waren gering. Ein Überblick über bisher realisierte fs-lasergeschriebene gepulste Wellenleiterlaser ist in [Jia19] gegeben. In Nd:YVO_4 wurden Typ III Wellenleiter realisiert, welche unter Pumpen mit einem Diodenlaser Wellenleiterlaser-Ausgangsleistungen von bis zu 4,4 W ermöglichten [Sal16]. Gleichzeitige Wellenleiterlaseremission auf zwei Wellenlängen wurde in Typ III Nd:YAP Wellenleitern beobachtet [Nie15]. Des Weiteren wurden einige Typ III Wellenleiter, mit welchen Wellenleiterlaserbetrieb im mittleren Infrarot realisiert werden konnte, in Thulium-, Holmium-, Erbium- und Chrom-dotierte Materialien geschrieben [Kif17b; Kif17a; Kif18; Lla20a; Lla20b; Pen15] und gütegeschalteter Wellenleiterlaserbetrieb in Yb:KLuW gezeigt [Bae20].

Kristalle zeichnen sich gegenüber amorphen Materialien wie Glas durch ihre besseren thermo-mechanischen Eigenschaften aus. Zudem sind die Absorptions- und Emissionswirkungsquerschnitte in Kristallen höher und die Fluoreszenzlebensdauern des oberen Laserniveaus länger als in Glas. Dadurch lassen sich mit kristallinen Materialien höhere Ausgangsleistungen erzielen als mit Gläsern. Der erste Wellenleiter in einem Kristall, mit dem Laserbetrieb erreicht werden konnte, war ein Typ III Wellenleiter in Yb:YAG [Okh05]. Mit Doppelspurwellenleitern konnte erstmals Wellenleiterlaserbetrieb mit einer Ausgangsleistung über 1 W in dem einkristallinen Material Nd:YAG erreicht werden [Cal10]. Mittlerweile liegt die erreichbare maximale Ausgangsleistung bei bis zu 5,6 W bei einem differentiellen Wirkungsgrad von 74 % in Yb:YAG [Hak16]. Dieses Ergebnis wurde unter Pumpen mit dem optisch gepumpten Halbleiterlaser, welcher auch in den in dieser Arbeit durchgeführten Wellenleiterlaserexperimenten zum Einsatz kommt, gemessen. Die maximale Ausgangsleistung ist durch die maximale Pumpleistung begrenzt, der differentielle Wirkungsgrad (s. o.) durch die Einkoppeleffizienz, welche u. a. von der Strahlqualität des Lasers abhängt. Der verwendete Pumplaser hatte mit $M^2 \approx 2$ eine höhere Strahlqualität

als einfache Laserdioden, jedoch eine geringere als Festkörperlaser, wie Titan-Saphir-Laser.

Einige Wellenleiterlaser, welche in der Vergangenheit sehr gute Ergebnisse lieferten, wie die in Nd:YAG oder Yb:YAG, wurden weiterentwickelt. So wurden unter anderem S-Kurven Wellenleiterlaser [Cal13] in Yb:YAG, Y-verzweigte Strahlteiler in Nd:YAG [Liu15; Liu16] sowie mit Wellenleiter-Bragg-Gittern kombinierte Single-Mode-Wellenleiter [Dek15; Cal17] realisiert. Diese Ergebnisse sind ein weiterer Schritt in Richtung integrierter Optik, in Kombination mit beispielsweise dem im Rahmen dieser Arbeit untersuchten selektiven Ätzen, auch für Lab-on-a-Chip Anwendungen [Cho14].

Durch ihre kompakte Geometrie lassen sich mit fs-lasergeschriebenen Wellenleitern im modengekoppelten Ultrakurzpuls-Wellenleiterlaser-Betrieb hohe Pulsrepetitionsraten im GHz-Bereich realisieren. Der erste modengekoppelte Wellenleiterlaser wurde mit einem durch eine Faser verlängerten Resonator [Bee10] demonstriert. Bald danach konnte auch modengekoppelter Laserbetrieb mit kompakteren Aufbauten und dementsprechend höheren Repetitionsraten erreicht werden. Beispielsweise wurden in Nd:YAG 16 ps Pulse bei einer Repetitionsrate von 11 GHz und einer mittleren Ausgangsleistung von 12 mW mit Graphen als sättigbarem Absorber gezeigt [Okh15]. Dieses Ergebnis ist jedoch in Frage zu stellen, da durch die Pulswiederholrate von 11 GHz nur 91 ps zwischen den Pulsen liegen, sodass eine stabile Formung von 16 ps langen Pulsen unwahrscheinlich ist. Zudem ist die Lasermode im Durchmesser mehr als 50 % kleiner als der Wellenleiter und sieht sehr unregelmäßig und asymmetrisch aus. Unter Verwendung von CNT (Kohlenstoff-Nano-Röhren) als sättigbarem Absorber konnte kürzlich die mit modengekoppelten fs-lasergeschriebenen Wellenleitern bisher höchste mittlere Ausgangsleistung von 322 mW erreicht werden. In diesem Experiment lag die Repetitionsrate der 2 ps langen Pulse bei 2 GHz [Cho18].

5.4.2. Resultate mit hohen Schreibgeschwindigkeiten

Bisher wurden die meisten fs-lasergeschriebenen Wellenleiter in Kristallen, mit denen Wellenleiterlaserbetrieb realisiert werden konnte, mit CPA-Laserverstärkersystemen, die typischerweise eine Repetitionsrate im Bereich weniger Hz bis einiger kHz haben, geschrieben. Daraus ergeben sich Schreibgeschwindigkeiten, welche typischerweise unter 1 mm/s liegen. Mit Schreibgeschwindigkeiten von beispielsweise 25 $\mu\text{m/s}$, wie sie für die Herstellung der Wellenleiter in [Hak16] verwendet wurden, beträgt die Strukturierungsdauer eines 1 cm langen Doppelspurwellenleiters 13 min. Durch höhere Verfahrgeschwindigkeiten von beispielsweise 200 mm/s, der Rekordgeschwindigkeit bei der fs-Laserstrukturierung, die in Glas erreicht wurde [Got17], reduziert sich die Strukturierungsdauer auf wenige Millisekunden. Diese signifikante Verkürzung der Fabrikationsdauer ist bedeutend in Hinblick auf die zukünftige Massenproduktion monolithischer fs-lasergeschriebener aktiver Bauteile.

In Gläsern konnte bereits 2012 Wellenleiterlaserbetrieb in bei 1 MHz Repetitionsrate geschriebenen Wellenleitern erreicht werden. Diese Wellenleiter wurden mit einer Schreibgeschwindigkeit von maximal 8 mm/s geschrieben [Mar12]. Für fs-lasergeschriebene Wellenleiter in Glas war zuvor bereits der Einfluss der Pulsrepetitionsrate bis 5 MHz, mit Schreibgeschwindigkeiten bis zu 100 mm/s systematisch untersucht worden. Dabei wurde für Repetitionsraten > 100 kHz eine Reduktion der Verluste beobachtet [Eat05].

In keramischem Tm:Lu₂O₃ konnten mit einer Repetitionsrate von 500 kHz und einer Schreibgeschwindigkeit von 5 mm/s Wellenleiter, die Wellenleiterlaserbetrieb ermöglichen, hergestellt werden. Im Wellenleiterlaserbetrieb wurde ein differentieller Wirkungsgrad von 9,5 % und eine maximale Ausgangsleistung von 81 mW gemessen [Mor17].

Femtosekundenlasergeschriebene Einzelspur- und Doppelspurwellenleiter (keine Wellenleiterlaser) mit Verlusten von 4,3 dB/cm und 2,4 dB/cm konnten in Yb:Lu₂O₃ mit einem Strukturierungslaser einer Repetitionsrate von 1 MHz und einer Pulsdauer von 450 fs hergestellt werden. Die Schreibgeschwindigkeit ist jedoch nicht angegeben [Cal15].

In Nd:GdVO₄ Kristallen wurden vor der vorliegenden Arbeit die mit der bisher höchsten Schreibgeschwindigkeit von 17 mm/s bei einer Repetitionsrate von 200 kHz geschriebenen Wellenleiter, mit denen auch Wellenleiterlaserbetrieb gezeigt werden konnte, hergestellt. Es wurde ein differentieller Wirkungsgrad von 70 % und eine maximale Ausgangsleistung von 256 mW erreicht [Tan10].

6. Verwendete Materialien

Die Untersuchung des selektiven Ätzprozesses wurde in dieser Arbeit an undotierten einkristallinen YAG Proben durchgeführt. Erste Anwendungen des selektiven Ätzens und fs-lasergeschriebene Wellenleiterlaser wurden mit 7% Ytterbium dotierten Kristallen, hergestellt von der Firma Elektro-Optik-Technologie, Inc. (EOT), ehemals FEE GmbH, realisiert. Außerdem wurden Experimente zu fs-lasergeschriebenen Wellenleiter(laser)strukturen in Yb(8,1%):CALGO durchgeführt. Bei allen in dieser Arbeit angegebenen Dotierungskonzentrationen handelt es sich um Platzprozent, d. h. den prozentualen Ersatz des Ions auf dem entsprechenden Gitterplatz durch das aktive Ion. So sind beispielsweise bei Yb(7%):YAG 7% aller Yttrium-Ionen durch Ytterbium-Ionen ersetzt.

Als Einführung in die Thematik, wird zuerst die Physik des aktiven Ions Yb^{3+} erklärt. Ausführlichere Erläuterungen zu den energetischen Zuständen von Yb^{3+} als hier gegeben finden sich beispielsweise in Lehrbüchern wie [Hak03; Dem05; Sve98], an denen sich die hier gegebenen Beschreibungen orientieren. Im Anschluss werden die spezifischen Eigenschaften der verwendeten Verstärkermaterialien Yb:YAG und Yb:CALGO beschrieben.

6.1. Das trivalente Ytterbium als aktives Ion

Ytterbium gehört mit der Ordnungszahl 70 zu der Gruppe der Lanthanoide, welche zu den seltenen Erden gehören. Die Lanthanoide zeichnen sich dadurch aus, dass das 4f-Orbital, beginnend bei Cer, dem zweiten Lanthanoid, bis zum letzten sukzessive besetzt wird. Das 4f-Orbital liegt näher am Kern als das vollständig besetzte 5s- und 5p-Orbital, sodass es von diesen gegen den Einfluss des Wirtsgitters abgeschirmt wird. Deshalb können die Lanthanoide nach der Störungstheorie näherungsweise als freie Ionen und ihre Wechselwirkung mit dem Kristallfeld als kleine Störung beschrieben werden. Ausführliche Beschreibungen der Berechnung von Mehrelektronensystemen wie dem vorliegenden finden sich beispielsweise in [Bra83].

Der Zustand der Ionen wird durch die Quantenzahlen Bahndrehimpuls L , Spin S und Gesamtdrehimpuls $J = L + S$ beschrieben. Die Nomenklatur der Energieniveaus ist $^{2S+1}L_J$. Dem Bahndrehimpuls $L = 0, 1, 2, 3, \dots$, der spezifisch für die Schalen ist, werden entsprechend der Bezeichnung der Schalen/Orbitale die Buchstaben S, P, D, F, \dots zugeordnet.

Die elektrostatische Kristallfeldwechselwirkung führt über den Stark-Effekt zu einer Aufhebung der Entartung und folglich einer Aufspaltung der Energieniveaus nach dem Gesamtdrehimpuls J in $(2J + 1)$ -Stark-Niveaus, wobei für ungerade 4f-Elektronenzahlen nach dem Kramers-Theorem eine zweifache Entartung bleibt. Dem Yb^{3+} mit der Elektro-

nenkonfiguration $[\text{Xe}]4f^{13}$ fehlt ein Elektron bis die 4f-Schale vollständig aufgefüllt ist. Das fehlende Elektron entspricht einem Loch mit dem Spin $1/2$. Das resultierende Energieniveauschema von Yb:YAG ist in Abb. 6.1 gezeigt. Es besteht aus den 3 Niveaus des $^2F_{5/2}$ und den 4 Niveaus des $^2F_{7/2}$ Starkmultipletts, welche thermisch gekoppelt und entsprechend der Boltzmann-Verteilung besetzt sind.

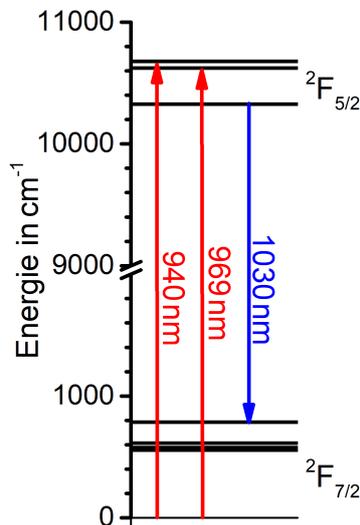


Abbildung 6.1.: Energieniveauschema von Yb:YAG [Bog76]. Die relevanten Übergänge bei Pump- und Laserwellenlänge sind mit roten und blauen Pfeilen markiert.

Durch die Kristallfeldwechselwirkung in nicht-inversionssymmetrischen Feldern entsteht außer der Starkaufspaltung der Energieniveaus eine schwache Beimischung von Zuständen anderer Parität, sodass die Übergänge zwischen den Niveaus des 4f-Orbitals, welche ohne diese paritätsverboten wären, möglich werden. Als vorletztes Element der Lanthanoide hat Ytterbium eine hohe Kernladungszahl. Durch die Coulombwechselwirkung werden die 5s- und 5p-Orbitale dichter an den Kern gezogen. Dies führt zu einem geringeren Überlapp mit den Orbitalen der Liganden und zu einer Verkürzung der Ligandenabstände. Da jedoch dadurch das 4f-Orbital weniger vom Kristallfeld abgeschirmt ist als bei den Lanthanoiden niedrigerer Kernladungszahlen, ist die Kristallfeldwechselwirkung trotzdem stärker und es entsteht eine phononische Verbreiterung der Emissions- und Absorptionslinien.

6.2. Verwendete Verstärkermaterialien

Hier sollen die wichtigsten Eigenschaften der verwendeten Verstärkermaterialien vorgestellt werden. Abschließend sind in Tab. 6.1 die wichtigsten physikalischen Eigenschaften von Yb:YAG und Yb:CALGO gegenübergestellt.

6.2.1. Yb:YAG

Yttrium-Aluminium-Granat ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, kurz YAG) ist heutzutage ein bekannter und viel verwendeter Wirtskristall unter den seltenerd-dotierten Lasermaterialien. Der industriell mit der Czochralski-Methode [Czo18] gezüchtete Kristall zeichnet sich durch seine gute Kristallqualität aus. Er besitzt für hohe Leistungen im Laserbetrieb günstige thermomechanischen Eigenschaften. Seine Mohshärte und Wärmeleitfähigkeit sind bei geringer spezifischer Wärmekapazität und einem niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten (vgl. Tab. 6.1) vergleichsweise hoch.

Der wellenlängenabhängige Brechungsindex kann nach der Sellmeiergleichung

$$n(\lambda) = \sqrt{\frac{2,282 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - 0,01185} + \frac{3,27644 \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - 282,734}} + 1 \quad (6.1)$$

berechnet werden, wobei die Wellenlänge in μm anzugeben ist [Zel98]. Die dotierungsabhängige Änderung des Brechungsindex wird im Folgenden vernachlässigt, da sie in der Größenordnung von $\Delta n \approx 10^{-3}$ liegt [Pel95]. Die in dieser Arbeit fs-laserstrukturierten undotierten YAG-Proben wurden bei der Firma Impex HighTech GmbH in der Orientierung [100] und [111], mit den Abmessungen $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ und $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ erworben. Die $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ Flächen waren in optischer Qualität, planparallel poliert. Die für diese Arbeit relevanten Absorptionsübergänge (vgl. Abb. 6.1) liegen bei 940 nm und 969 nm . Die Absorptionswirkungsquerschnitte sind bei diesen Wellenlängen $\sigma_{\text{Abs}} = 8,2 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$ und $\sigma_{\text{Abs}} = 8,3 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$. Der Laserübergang bei 1030 nm hat einen Wirkungsquerschnitt von $\sigma_{\text{Em}} = 18,9 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$, mit einer Lebensdauer des oberen Laserniveaus von $950 \mu\text{s}$ [Krä08].

Mit nur zwei Multipletts ist der Yb:YAG Laser wohl der bekannteste Quasi-Drei-Niveau-Laser. Nach Anregung eines der oberen Stark-Niveaus des ${}^2F_{5/2}$ Multipletts mit 940 nm oder 969 nm erfolgt ein schneller phononischer Zerfall in das Boltzmann-Gleichgewicht des Multipletts. Von diesem aus erfolgt der strahlende Zerfall bei der Laserwellenlänge 1030 nm in ein höheres Niveau des ${}^2F_{7/2}$ Multipletts. Dessen Besetzung relaxiert thermisch in den Grundzustand. Die Besetzung der vier thermisch gekoppelten Niveaus des ${}^2F_{7/2}$ -Niveaus erfolgt nach der Boltzmann-Verteilung. Somit ist Reabsorption auf der Laserwellenlänge von 1030 nm möglich, was zu höheren Laserschwelen im Vergleich zu Vierniveaulasern führt. Der geringe Quantendefekt ermöglicht theoretisch Wirkungsgrade von über 90% .

Interionische Verlustprozesse, wie Kreuzrelaxationen oder Aufwärtskonversion sind durch das einfache Energieniveauschema ausgeschlossen, wodurch hohe Dotierungskonzentrationen möglich sind. Bei hohen Dotierungskonzentrationen wurde bei hohen Auskoppelgra-

den in Scheibenlaserexperimenten ein Absinken der differentiellen Wirkungsgrade beobachtet. Dies wurde auf nichtlineare Verlustprozesse in Verbindung mit auftretender Photoleitung bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 940 nm zurückgeführt [Fre10; Wol13]. Detailliertere Beschreibungen dazu und Zusammenfassungen der spektroskopischen Eigenschaften von Yb:YAG finden sich in [Bog76; Fre10; Wol13]. Die im Rahmen dieser Arbeit und vorangegangenen Arbeiten verwendeten Kristalle waren deutlich niedriger dotiert. Daher wurde in den Wellenleiterlaserexperimenten auch bei Auskoppelgraden von 99 % kein Absinken des differentiellen Wirkungsgrades beobachtet [Sie10].

6.2.2. Yb:CALGO

Kalzium-Gadolinium-Aluminium-Oxid, CaGdAlO_4 (CALGO) ist ein uniaxialer Kristall mit einer tetragonalen Kristallstruktur. Die Gd^{3+} und Ca^{2+} -Ionen besetzen den gleichen Gitterplatz mit C_{4v} -Symmetrie, welchen auch Seltenerd-Ionen, in dieser Arbeit Yb^{3+} , besetzen. Daraus folgt, dass das aktive Ion von verschiedenen Ensembles von Kationen umgeben ist, welche sich statistisch verteilen. Dadurch entsteht eine starke inhomogene Verbreiterung der Spektren. Die resultierende Verstärkungsbandbreite ist vergleichbar der Ytterbium-dotierter Gläser [Pet08b]. Dennoch besitzt CALGO als kristallines Material deutlich bessere thermo-mechanische Eigenschaften als Glas [Pet10]. CALGO wird mittlerweile mit der Czochralski-Methode in guter Kristallqualität, beispielsweise von der Firma , hergestellt. Aufgrund dieser Eigenschaften ist CALGO ein vielversprechender Laserwirtskristall für modengekoppelte Laser [Mod18].

Das Energieniveauschema von Yb:CALGO ist dem von Yb:YAG ähnlich. Detaillierte spektroskopische Untersuchungen von Yb:CALGO sind in [Pet05b; Dep12; Has15a; Has15b] veröffentlicht. Das Absorptionsmaximum von $\sigma_{\text{Abs}} = 3,8 \times 10^{-20}$ in π -Polarisation und $\sigma_{\text{Abs}} = 1,4 \times 10^{-20}$ in σ -Polarisation liegt bei 979,6 nm [Has15b] und das Maximum der Emissionswirkungsquerschnitte bei der Nullphononenlinie beträgt $\sigma_{\text{Em}} = 5,5 \times 10^{-20}$ in π -Polarisation.

Die hier verwendeten CALGO Kristalle wurden am Institut für Laserphysik im Rahmen dieser Arbeit und [Has15a] mit der Czochralski-Methode gezüchtet. Das Züchtungsverfahren ist in [Has15a; Bei13; Dep12] beschrieben. Die Kristalle wurden unter einem Polarisoskop, welches die optische Achse unter gekreuzten Polarisatoren sichtbar macht, orientiert. Die exakte Dotierungskonzentration mit Ytterbium wurde durch Transmissionsmessungen und Vergleich mit den Absorptionsspektren aus [Has15b] zu 8,1 % bestimmt.

6.2.3. Materialparameter von Yb:YAG und Yb:CALGO

In Tab. 6.1 sind die wichtigsten Materialeigenschaften von Yb:YAG und Yb:CALGO aufgeführt.

	Yb:CALGO	Yb:YAG
Gittersymmetrie	tetragonal ¹⁾	kubisch ⁵⁾
Raumgruppe	I4/mmm (D_{4h}^{17}) ¹⁾	Ia3d (O_h^{10}) ⁵⁾
Gitterkonstanten in Å	$a = 3,66, c = 12,01$ ²⁾	$a = 12,00$ ⁵⁾
Koordinationszahl von Yb ³⁺	9 ¹⁾	8 ⁵⁾
Kationendichte in 10 ²² cm ⁻³	1,25 ¹⁾	1,38 ⁵⁾
Dichte in g/cm ³	5,94 ³⁾	4,56 ⁶⁾
Schmelzpunkt in °C	1700 ³⁾	1930 ⁷⁾
Mohshärte	6 ⁴⁾	8,5 ⁹⁾
Brechzahl bei 1 µm	$n = 1,85$ ⁴⁾	1,815 ⁸⁾
Spezifische Wärmekapazität in J/(g·K)	0,51 (Dot. 2%)	0,44 ⁶⁾
Wärmeleitfähigkeit in W/(m · K)	$\lambda_a = 6,9,$ $\lambda_b = 6,3$ (Dot. 2%) ³⁾	7,2 ⁹⁾ (Dot. 6,5%)
Wärmeausdehnungskoeffizient in 10 ⁻⁶ m ² /s	$\alpha_a = 10,1$ ³⁾ $\alpha_c = 16,2$ (Dot. 2,9%) ³⁾	6,14 ⁶⁾ (undot.)

Tabelle 6.1.: Zusammenfassung der wichtigsten Materialkonstanten der Laserwirtskristalle CALGO und YAG. Die Quellen sind wie folgt: ¹⁾[Kod98], ²⁾[Pet08a], ³⁾[Pet10], ⁴⁾[Lag97], ⁵⁾[Yod51], ⁶⁾[Agg05], ⁷⁾[Pet05a], ⁸⁾[Zel98], ⁹⁾[Fre10].

7. Experimenteller Aufbau und Methodik

In diesem Kapitel werden Aufbau und Durchführung, dabei auch die verwendeten Versuchsparameter der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente vorgestellt. Zuerst wird auf die fs-Laserstrukturierung und die mikroskopischen Methoden zur Untersuchung der hergestellten Strukturen eingegangen. Danach wird die experimentelle Durchführung des selektiven Ätzens erläutert. Aufbau und Methodik der Transmissionsmessungen an selektiv geätzten Proben und fs-lasergeschriebenen Wellenleitern und zuletzt die verwendeten Laseraufbauten sowie die experimentelle Durchführung der Laserexperimente werden beschrieben.

7.1. Femtosekundenlaserstrukturierung

Dieser Abschnitt ist in die Beschreibung des Strukturierungsaufbaus, die Präparation der Proben für die Strukturierung und die Erläuterung der Methodik der Strukturierung gegliedert.

7.1.1. Aufbau

Die Strukturierung der Proben wurde mit demselben Aufbau durchgeführt, welcher bereits in vorangegangenen Arbeiten [Cal13; Has15a] verwendet wurde. Allerdings kam im Rahmen der vorliegenden Arbeit neben dem in den vorangegangenen Arbeiten verwendeten kommerziellen Laserverstärkersystem CLARK-MXR CPA-2010 der Repetitionsrate 1 kHz noch ein weiteres Lasersystem bei der Strukturierung zum Einsatz. Dieses war ein von der Firma Coherent Inc. als Demoversion zur Verfügung gestellter Faserlaseroszillator (Fidelity HP High Energy). Die Repetitionsrate dieses Lasers war 10 MHz. In Tab. 7.1 sind die Laserparameter beider Systeme nach Herstellerangaben gegenübergestellt. Detaillierte Beschreibungen können den Betriebsanleitungen entnommen werden. Der für die

Lasersystem	1 kHz CLARK-MXR	10 MHz Fidelity HP
P_{Aus}	1 W	10 W
τ_{P}	150 fs	140 ± 20 fs
R_{Rep}	1 kHz	10 MHz
λ_{L}	775 nm	1040 nm
M^2	$< 1,1$	$< 1,3$
Strahldurchmesser am Laserausgang	-	1 mm

Tabelle 7.1.: Technische Daten der für die fs-Laserstrukturierung verwendeten Lasersysteme nach Herstellerangaben in den Betriebsanleitungen.

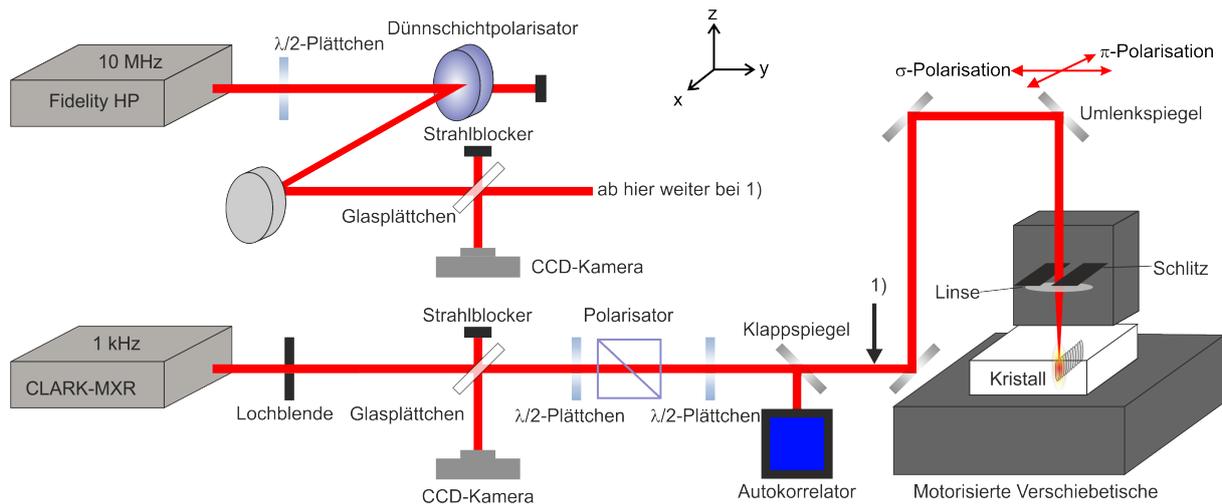


Abbildung 7.1.: Skizze des verwendeten fs-Laserstrukturaufbaus. Oben in der Skizze ist der Teil des Aufbaus, der für die Strukturierung mit 10 MHz abgewandelt wurde, dargestellt. Der Übergang in den Teil des Aufbaus, der für beide Lasersysteme gleich war, ist mit 1) und einem schwarzen Pfeil markiert.

fs-Laserstrukturaufbau ist in Abb. 7.1 skizziert. Der Teil des Aufbaus, welcher für die Strukturierung mit dem 10 MHz-Lasersystem abgewandelt wurde, ist oben im Bild dargestellt. Die Stelle, ab der beide Aufbauten gleich sind, ist mit einem schwarzen Pfeil markiert und mit 1) beschriftet. Dort geht der oben skizzierte Teil in den unteren über.

Da eine Verminderung der Strahlqualität des CLARK-MXR CPA-2010 gegenüber den Herstellerangaben und vorangegangenen Arbeiten mit diesem System festgestellt wurde, wurde in den Experimenten mit diesem System eine Lochblende von 0,6 mm Durchmesser verwendet, um diese Verminderung durch Abschneiden des äußeren Teils des Strahls zu kompensieren. Die Position der Blende wurde so gewählt, dass das 0. Beugungsmaximum die Fokussierlinse komplett ausleuchtete. Die Pulsenergie konnte mit Hilfe eines $\lambda/2$ -Plättchens und eines Polarisationswürfels stufenlos zwischen $0 \mu\text{J}$ und $12,5 \mu\text{J}$ verstellt werden.

Im Fall des 10 MHz-Repetitionsraten-Lasersystems, welches zusätzlich zur höheren Repetitionsrate eine höhere mittlere Ausgangsleistung hatte, wurde statt des Polarisationswürfels ein Dünnschichtpolarisator in Reflektion verwendet, da die Zerstörschwelle des mit dem 1 kHz-System verwendeten Polarisationswürfels überschritten wurde. Der am Laserausgang 1 mm breite Strahldurchmesser nahm bis zur Linse zu, sodass auch der MHz-Laser die Linse voll ausleuchtete.

Ein Klappspiegel diente dazu, den Laserstrahl auf einen Autokorrelator (Mini, APE Angewandte Physik und Elektronik GmbH) zu lenken, um die Pulsdauer zu messen. Die Pulsdauer des 1 kHz-Lasersystems wurde regelmäßig überprüft, da sich dieses Lasersys-

tem anfällig für Instabilitäten zeigte. Während der Strukturierung wurde der Klappspiegel aus dem Strahlengang geklappt. Ein weiteres $\lambda/2$ -Plättchen diente dazu, die Laserpolarisation parallel (π) oder senkrecht (σ) zur Schreibrichtung (entlang der x- oder y-Achse) einzustellen. Unter Verwendung mehrerer Umlenkspiegel wurde der Strahl in z-Richtung nach oben gelenkt und von oben mit einer asphärischen Linse in die Probe fokussiert.

Beim Schreiben von Spuren durch Translation des Fokus in der Probe in der xy-Ebene entsteht, aufgrund der sphärischen Aberration (vgl. Abschn. 2.5.2), ein in z-Richtung länglicher Querschnitt der Materialmodifikation. Ein kreisförmiger Querschnitt kann mit einem vor der Linse montierten, senkrecht zur Schreibrichtung verstellbaren Schlitz erzeugt werden, wodurch der Fokus in z-Richtung gestaucht wird. Dieses Verfahren wurde für fs-lasergeschriebene Wellenleiter in Glas entwickelt und ist in [Ams05] im Detail beschrieben. Da bei der Erzeugung der ASE-Photonen streuenden Gitterblenden-Strukturen eine Materialmodifikation kreisförmigen Querschnitts wünschenswert war, wurde für dieses Experiment der Schlitz in den Aufbau eingebaut. Alle übrigen Experimente wurden für eine bessere Vergleichbarkeit mit den Strukturierungsergebnissen aus [Cal13; Has15a] ohne diesen Schlitz durchgeführt. Insbesondere bei der Herstellung von Doppelspurwellenleitern ist die längliche Fokusform wünschenswert, denn in den vorangegangenen Arbeiten wurden mit einer solchen gute Ergebnisse erzielt [Cal15; Has15a].

Linse, Schlitz und Probe waren auf zweiachsigen Verkipptischen montiert, um sie senkrecht zum Strahl ausrichten zu können. Diese Verkipptische befanden sich auf verfahrbaren hochpräzisen, luftgelagerten und computergesteuerten Linearverschiebetischen (Aerotech, ABL10050, in [Cal13] detailliert beschrieben). Der Verkipptisch, auf dem Linse und Schlitz montiert waren, befand sich auf einem in z-Richtung verfahrbaren Verschiebetisch. Der Verkipptisch, auf welchem sich die Probe befand, konnte mit zwei Verschiebetischen in x- und y-Richtung verfahren werden. Die wichtigsten Parameter der Verschiebetische nach Herstellerangaben sind in Tab. 7.2 aufgeführt.

	x-,y-Achse	z-Achse
Verfahrweg	50 mm	50 mm
Ebenheit	$\pm 0,25 \mu\text{m}$	$\pm 0,5 \mu\text{m}$
Auflösung	2 nm	2 nm
Wiederholbarkeit	$\pm 50 \text{ nm}$	$\pm 75 \text{ nm}$
Max. Geschwindigkeit	100 mm/s	100 mm/s
Verkippwinkelfehler	$\pm 2,42 \mu\text{rad}$	$\pm 4,85 \mu\text{rad}$

Tabelle 7.2.: Technische Daten der für die fs-Laserstrukturierung verwendeten Linearverschiebetische, Aerotech, ABL10050. Die Messunsicherheiten der idealen Bewegung sind mit \pm -Werten angegeben.

Der Rückreflex des auf die Probenoberfläche fokussierten Laserstrahls wurde durch die Linse wieder kollimiert. So konnte die Probe mit Hilfe des Glasplättchens, welches den Rückreflex auf eine CCD-Kamera (DCC1545M-GL, Thorlabs) lenkte, bei einer Pulsenergie unterhalb der Zerstörschwelle für Ablation über ein iteratives Verfahren aus Verkipfung und nachfolgender Translation senkrecht zum einfallenden Strahl ausgerichtet werden. Zuvor wurde die Linse, indem ein planparallel poliertes Glasplättchen auf den Verkipptisch über die Fokussierlinse gelegt wurde, ebenso senkrecht zum Strahl ausgerichtet.

Der geschätzte Fehler bei diesem Verfahren beträgt wenige Grad für die Winkel. Die Neupositionierung der Probe auf dem Probenstisch, wann immer die Probe für mikroskopische Untersuchungen zwischen den einzelnen Strukturierungsvorgängen aus dem Aufbau entfernt wurde, ist in x -, y - und z -Richtung jeweils auf einige Mikrometer genau.

7.1.2. Präparation der Proben

Um den fs-Laser in die Probe zu fokussieren und dabei eine Streuung des Laserlichts an Oberflächendefekten zu vermeiden, musste die Eintrittsfläche (xy -Ebene) in optischer Qualität poliert sein. Damit die Probe leichter ausgerichtet und von beiden Seiten strukturiert werden konnte, waren Ober- und Unterseite in der xy -Ebene planparallel in optischer Qualität poliert. Auch die yz -Randflächen waren poliert, da so die Größe und Form der Querschnitte zwischen den einzelnen Strukturierungsvorgängen unter dem Lichtmikroskop bewertet und die Schreibparameter entsprechend angepasst werden konnten.

Horizontal geschriebene Spuren enden häufig nicht auf der Oberfläche des Kristalls in xz - bzw. yz -Ebene, da der Fokus an der Kante der Probe verzerrt wird, sodass die Zerstörschwelle unterschritten werden kann (s. detaillierte Beschreibungen dazu in [Cal13; Sie10]). Deshalb wurden nach der Strukturierung etwa $150\ \mu\text{m}$ von den yz -Flächen abgeläppt und die Flächen im Anschluss neu poliert. Dies war sowohl nötig, um selektives Ätzen zu ermöglichen — dafür musste die Materialmodifikation auf der Oberfläche enden, sodass die Säure angreifen konnte —, als auch um die Querschnitte der Materialmodifikationen mikroskopisch zu untersuchen. Insbesondere die Wellenleiterexperimente erforderten eine Politur der yz -Flächen planparallel zueinander in optischer Qualität, um die Einkoppelverluste der Wellenleiter gering zu halten. Bei Strukturierung der Proben entlang der z -Richtung, wobei der Fokus von unten nach oben, also in positiver z -Richtung, gemäß Abb. 7.1, verfahren wird, endet die Materialmodifikation auf der Oberfläche als Ablation, falls der Fokus bis zur Oberfläche verfahren wird. Dementsprechend ist ein Abläppen der Probe nach der Strukturierung zum selektiven Ätzen in diesem Fall nicht notwendig. Von der für die Modenselektionsexperimente hergestellten Probe wurden nach dem Ätzen

beide xy-Flächen des Kristalls etwa $150\ \mu\text{m}$ abgeläppt und von der Firma EOT, ehemals FEE, planparallel in optischer Qualität poliert.

7.1.3. Strukturierungsparameter und Methodik

In diesem Abschnitt werden die Strukturierungsparameter der in dieser Arbeit fs-lasergeschriebenen Strukturen zusammengefasst. Die Schreibvorgänge der komplexeren Strukturen werden erklärt. Zuerst wird das Schreiben der Strukturen für die systematische Untersuchung des selektiven Ätzens erläutert. Danach wird die Herstellung einer Struktur für ein mikrofluidisches Kanalsystem, der Gitterblende, der Struktur für Modenselektion und zuletzt der Wellenleiter beschrieben.

7.1.3.1. Strukturen für selektives Ätzen

Für die systematische Untersuchung des selektiven Ätzprozesses fs-lasergeschriebener Strukturen in YAG wurden Einzelspuren geschrieben. Es wurden die im Abschn. 2.5 diskutierten Strukturierungsparameter untersucht: Pulsenergie E_P , Schreibgeschwindigkeit v , Pulsrepetitionsrate R_{Rep} , Fokusgröße, also Fokussierlinsen unterschiedlicher Brennweite f , Polarisation des Strukturierungslasers in Bezug auf die Schreibrichtung (π und σ), die Schreibrichtung (horizontal entlang der x-Achse, vertikal entlang der z-Achse), die Kristallorientierung ([111] oder [100]) sowie die Schreibtiefe d_K . Dafür wurden mehrere Parametersätze erstellt, wobei nach Möglichkeit jeweils nur ein Parameter variiert wurde. Das Ziel bei der Wahl der Parameter war, möglichst kleine und symmetrische Querschnitte bei gleichzeitig möglichst geringer Einschränkung der Schreibtiefe und Länge der Strukturen zu erhalten. Tiefliegende Strukturen zu erzeugen, ist für manche Anwendungen des selektiven Ätzens, z. B. solche bei denen die geätzten Hohlräume unter Druck stehen, wichtig. Auch um Anschlüsse für Schläuche bei Mikro(opto-)fluidischen Anwendungen bohren zu können, müssen die Strukturen in einer gewissen Tiefe liegen. Die Spuren sollten keine Risse aufweisen, da diese die Querschnitte vergrößern und nicht kontrollierbar sind. Zugleich sollten die Schreibgeschwindigkeit möglichst hoch und die Ätzdauer kurz sein, um die Herstellung komplexer Strukturen, insbesondere für industrielle Anwendungen in einem realistischen Zeitrahmen zu ermöglichen.

Alle Strukturierungsparameter der für die systematische Untersuchung des selektiven Ätzprozesses geschriebenen Einzelspuren sind in Tab. 7.3 zusammengefasst.

Die meisten Spuren wurden in horizontaler Richtung entlang der x-Achse geschrieben (vgl. Abb. 7.1). Zwar wurde auch die Schreibtiefe im Kristall untersucht, bei der Untersuchung der übrigen Parameter wurde jedoch stets eine Schreibtiefe von $364\ \mu\text{m}$ im Kristall gewählt. Da sich beim Schreiben in vertikaler Richtung entlang der z-Richtung

Schreibrichtung	parallel x; parallel z
Orientierung des Kristalls	[111]; [100]
NA der Fokussierlinse NA	0,50; 0,55; 0,68
Brennweite der Fokussierlinse f in mm	8,0; 4,5; 3,1
Pulsrepetitionsrate R_{Rep}	1 kHz; 10 MHz
Schreibgeschwindigkeit v in mm/s	0,025 mm/s - 100 mm/s
Pulsenergie E_P in μJ	0,05 - 5,4
Laserpolarisation	π ; σ
Schreibtiefe im Kristall d_K in μm	10 - 550 μm

Tabelle 7.3.: Zusammenfassung aller Strukturierungsparameter zur Untersuchung des selektiven Ätzprozesses fs-lasergeschriebenen Einzelspuren

eine Materialmodifikation kreisförmigen Querschnitts ergibt, wurden auch einige Spuren in z-Richtung geschrieben. Eine ausführliche Untersuchung des selektiven Ätzprozesses in vertikaler Richtung geschriebener Spuren erfolgte nicht, da die maximale Länge von Strukturen, die entlang dieser Achse geschrieben werden, durch die maximal mögliche Schreiftiefe auf wenige Millimeter begrenzt ist.

Bei der Strukturierung der Proben mit dem kHz-System können den Berechnungen im Abschn. 2.5.2 zufolge mit der Linse der Brennweite 3,1 mm in Luft die kleinsten Spurquerschnitte bei gleichzeitig geringem Aspektverhältnis von Höhe zu Breite erzeugt werden. Die Verzerrung des Fokus aufgrund sphärischer Aberration im Kristall ist jedoch, da diese Linse im Vergleich mit den übrigen untersuchten die höchste NA besitzt, am stärksten, sodass mit dieser Linse die Ausdehnung der Materialmodifikationen in z-Richtung effektiv am größten ist.

Mit der Linse der Brennweite 8,0 mm ist der berechnete Fokusedurchmesser und das Aspektverhältnis in Luft zwar größer, aber durch die geringere sphärische Aberration können mit dieser Linse letztlich die kleinsten Querschnitte der Materialmodifikation erreicht werden. Entsprechend der in Abschn. 2.5 erläuterten Abhängigkeit der Materialmodifikation von der Intensität, können Modifikationen kleiner Querschnitte mit niedrigen Pulsenergien erreicht werden. Da die Ätzgeschwindigkeit mit dieser Linse geschriebener Spuren jedoch, wie in Abschn. 9.2 beschrieben wird, bei Reduzierung der Pulsenergie abnimmt, können mit dieser Linse geschriebene Spuren mit kleinen Querschnitten nicht schnell geätzt werden. Daher wurde für die Untersuchung der Parameterabhängigkeiten des selektiven Ätzprozesses an bei 1 kHz geschriebenen Strukturen größtenteils die Linse der Brennweite 4,5 mm zur Fokussierung verwendet. Diese liefert in Bezug auf Aspektverhältnis und Durchmesser der Spurquerschnitte Werte zwischen den anderen beiden Fokussierlinsen und ermöglicht gleichzeitig hohe selektive Ätzgeschwindigkeiten.

Da das 10 MHz-Lasersystem eine schlechtere Strahlqualität ($M^2 < 1,3$) und eine längere Wellenlänge besaß, war, den Berechnungen in Abschn. 2.5.2 zufolge, der mit der Linse der Brennweite 3,1 mm erzeugte Fokusbereich in Luft dem des 1 kHz-Lasers, welcher mit der Linse 4,5 mm erzeugt wurde, am ähnlichsten. Allerdings bewirkte die kürzere Brennweite und höhere NA eine stärkere Verzerrung des Fokus durch sphärische Aberration im Kristall. Eine ähnliche Fokusgröße in z-Richtung wie mit dem 1 kHz-System hätte theoretisch in einer geringeren Schreiftiefe von 182 μm erzeugt werden können. Es wurde jedoch in die gleiche Tiefe (364 μm) fokussiert wie mit dem 1 kHz-Laser, um diesen Parameter konstant zu halten.

Da der Fidelity HP Laser von der Firma Coherent nur für eine begrenzte Zeit zur Verfügung gestellt wurde, konnten die Strukturierungsparameter nicht optimiert werden. Daher wurde die systematische Untersuchung des Ätzverhaltens in Abhängigkeit von den Strukturierungsparametern ausgehend von den Berechnungen der Fokusgröße in Luft mit der 3,1 mm Brennweiten Linse durchgeführt. Tatsächlich zeigen die mit dem 10 MHz-System mit der Linse der Brennweite 3,1 mm erzeugten Materialmodifikationen hinsichtlich der Höhe ihrer Querschnitte keinen deutlichen Unterschied zu den bei 1 kHz mit der Linse der Brennweite 4,5 mm geschriebenen. Sie sind allerdings über einen Faktor 4 breiter. Bei der Wahl der Linse wurde von den Fokusgrößen in Luft ausgegangen, da sich u. a. aufgrund der Intensitätsabhängigkeit der Materialmodifikation von der berechneten Fokusgröße nicht direkt auf das modifizierte Volumen schließen lässt. Aufgrund der längeren Wellenlänge werden außerdem mehr Photonen benötigt, um die Bandlücke zu überbrücken, das heißt die Ordnung des nichtlinearen Prozesses und damit seine Intensitätsabhängigkeit ist höher.

In Hinblick auf zukünftige Anwendungen wie Mikro-Flachjet-Düsen wurden auch mehrere Einzelspuren im Abstand von 1 μm - 10 μm geschrieben (sowohl in x-, wie auch in z-Richtung), sodass beim selektiven Ätzen ein einziger größerer geätzter Bereich entstand (s. Abb. 8.7 in Kapitel 8).

7.1.3.2. Mikrofluidisches Kanalsystem

Im Rahmen einer Machbarkeitsstudie für mikrofluidische Anwendungen wurde in Zusammenarbeit mit Mohammad Vakili aus der Arbeitsgruppe von Martin Trebbin vom Centre for Ultrafast Imaging(CUI), Universität Hamburg eine Struktur für ein sehr einfaches Mikrokanalsystem, ein Mischkreuz, geschrieben. Um Mikrokanäle etwa quadratischen Querschnitts von 15 μm herzustellen, wurden 15 Einzelspuren in seitlichem Abstand von 1 μm in einer Tiefe von 450 μm im Kristall geschrieben. Es wurde ein Arm in x-Richtung, einer in y-Richtung erzeugt. Am Ende der horizontal geschriebenen Spuren wurden jeweils Spuren in positiver z-Richtung in einem 5×5 Array mit 1 μm Seitenabstand als Zugänge für

Schreibtiefe im Kristall d_K in mm	Pulsenergie in μJ
1-0,73	10
0,73-0,55	7,6
0,55-0,36	5,2
0,36-0,18	2,8
0,18-0	0,5

Tabelle 7.4.: Verwendete Pulsenergie in Abhängigkeit von der Schreibtiefe beim Schreiben der Gitterstrukturen.

die Säure geschrieben. Die Struktur wurde mit 1 kHz, einer Pulsenergie von $0,45 \mu\text{J}$ und $0,1 \text{ mm/s}$ in der Kristallorientierung $[111]$ erzeugt. Eine Skizze der Struktur findet sich in Abb. 7.2.

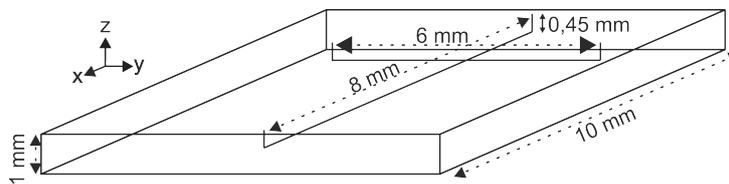


Abbildung 7.2.: Skizze des mikrofluidischen, selektiv geätzten Mischkreuzes in YAG. Die Zeichnung ist nicht maßstabsgetreu. Es ist nur die geätzte Struktur skizziert, nicht die fs-lasergeschriebenen Einzelspuren.

7.1.3.3. Gitterstrukturen

Um in x-Richtung Spuren mit kreisförmigem Querschnitt in der yz-Ebene zu schreiben, wurde, wie in Abschn. 7.1.1 beschrieben, ein parallel zur Schreibrichtung x orientierter und in y-Richtung verstellbarer Schlitz über der Fokussierlinse eingefügt. Es wurde eine Spaltbreite von 2 mm gewählt. Diese Schlitzbreite wurde experimentell durch mikroskopische Untersuchung der Querschnitte der Modifikationen und entsprechende Anpassung des Schlitzes bestimmt und ist deutlich größer als die, wie in [Ams05] beschrieben, theoretisch berechnete Schlitzbreite von $0,66 \text{ mm}$.

Da die Verzerrung des fokalen Volumens in z-Richtung mit der Tiefe zunimmt, ändert sich auch die Intensitätsverteilung. Deshalb muss die Pulsenergie für größere Schreibtiefen erhöht werden, bzw. mit abnehmender Schreibtiefe verringert. Die Pulsenergie wurde nicht kontinuierlich an die Höhe angepasst, da die Anpassung von Hand erfolgte. Alle $182 \mu\text{m}$ wurde, beginnend bei $10 \mu\text{J}$ in einer Schreibtiefe von $0,89 \text{ mm}$, die Pulsenergie angepasst. In Tab. 7.4 sind die verwendeten Pulsenergien für die jeweiligen Schreibtiefen zusammengefasst.

Zum Schreiben der Struktur wurde der σ -polarisierte Laserstrahl mit einer Linse der Brennweite $4,5 \text{ mm}$ in den Kristall fokussiert und der Fokus mit einer Geschwindigkeit

von 0,1 mm/s translatiert. Wie in Abb. 7.3 skizziert, wurden 4 Lagen in der xz-Ebene geschrieben, wobei eine Lage in einer Tiefe von 0,89 mm begonnen wurde und aus mehreren Spuren mit einem vertikalen Abstand von $36\ \mu\text{m}$ zueinander bestand. Die Lagen waren jeweils um $9\ \mu\text{m}$ in z-Richtung und $30\ \mu\text{m}$ in y-Richtung gegeneinander versetzt, sodass die xz-Ebene bei einem Kanaldurchmesser von $10\ \mu\text{m} - 20\ \mu\text{m}$ vollständig abgedeckt war. Aus Gründen der Zeitersparnis bei der Ätzdauer waren die Testgitter in x-Richtung nur 1 mm breit. Da die verfügbare Pulsenergie, durch Einfügen der Lochblende zur Verbesserung der Strahlqualität, verringert war und durch den Schlitz nochmals verringert wurde, konnte nur bis zu einer Tiefe von etwa $330\ \mu\text{m}$ eine für selektives Ätzen ausreichend starke Materialmodifikation erreicht werden. Am Rand jeder Lage in x-Richtung wurde, mit den in x-Richtung geschriebenen Spuren überlappend, eine Spur in vertikaler Richtung geschrieben, um einen Zugang für die Säure zu schaffen. Auf diese Weise musste die Probe nicht bis zu den Rändern der Gitter abpoliert werden.

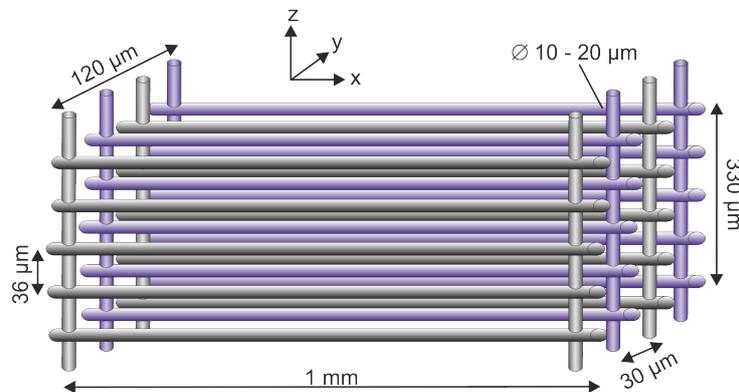


Abbildung 7.3.: Schematische Zeichnung der Gitterstruktur. Die Skizze ist nicht maßstabsgetreu und die unterschiedlichen Farben der Röhren, welche die Spuren darstellen, dienen nur der Übersichtlichkeit und haben keine physikalische Bedeutung.

7.1.3.4. Strukturen für Modenselektion

Für die Modenselektionsexperimente wurde ein 1,6 mm dicker Yb(7%):YAG Kristall mit dem 1 kHz-Repetitionsraten Lasersystem in vertikaler Schreibrichtung strukturiert. Es wurde eine möglichst einfache Struktur gewählt, ein einzelner Kanal, welcher parallel zur Laserachse verlaufen sollte. Dafür wurden Spuren in positiver z-Richtung in einem 5×5 Array mit $1\ \mu\text{m}$ Seitenabstand geschrieben. Auf diese Weise wurde eine Materialmodifikation annähernd rechteckigen Querschnitts in der xy-Ebene und einer Länge in z-Richtung, welche der Dicke des Kristalls entspricht, erzeugt. Die Struktur ist in Abb. 7.4 skizziert.

Zur Strukturierung wurde die $f = 4,5\ \text{mm}$ Linse und eine Pulsenergie von $3,6\ \mu\text{J}$ verwendet. Der Fokus wurde mit $v = 10\ \text{mm/s}$ verfahren. In der Realität überlappen die geschrie-

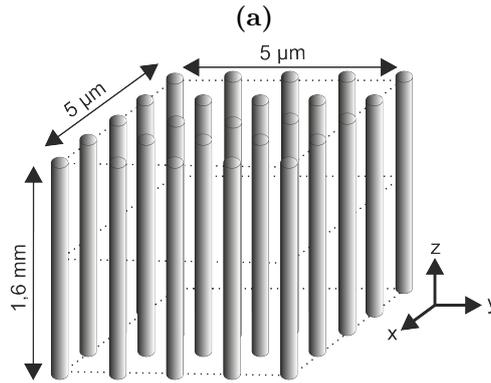


Abbildung 7.4.: Skizze der Modenselektionsstruktur. Die grauen Bereiche symbolisieren die geschriebenen Spuren. Die Zeichnung ist nicht maßstabsgetreu.

benen Spuren aufgrund ihres Durchmessers von $> 1 \mu\text{m}$ in der xy -Ebene. In Abb. 7.4 sind die Materialmodifikationen zur Übersichtlichkeit mit einem größeren Abstand dargestellt.

7.1.3.5. Wellenleiterstrukturen

Mit dem Fidelity HP Lasersystem wurden Doppel- und Einzelspurwellenleiter in den Lasermaterialien Yb:CALGO und Yb:YAG bei einer Repetitionsrate von 10 MHz hergestellt. Die Möglichkeiten der Strukturierung mit möglichst schnellen Schreibgeschwindigkeiten in Hinblick auf zukünftige industrielle Anwendungen und die Erzeugung von Einzelspurwellenleitern durch eine positive Brechungsindexänderung wurden untersucht.

Die Wahl der Strukturierungsparameter zur Herstellung bei 10 MHz geschriebener Wellenleiter in Yb:CALGO erfolgte in Anlehnung an die Experimente bei 1 kHz Repetitionsrate [Has15b; Has15a]. Die Orientierung der Wellenleiter im tetragonalen Yb:CALGO Kristall ist in Abb. 7.5 skizziert. Alle Wellenleiter wurden entlang der x -Achse geschrieben. In Yb:CALGO wurden Wellenleiter in $[100]$ und $[001]$ -Richtung, also parallel (vgl. Abb. 7.5 (a)) und senkrecht (vgl. Abb. 7.5 (b)) zur optischen Achse (c -Achse) untersucht. Tabelle 7.5 fasst die Strukturierungsparameter in Yb:CALGO zusammen. Die Parameter zur Erzeugung von Yb:YAG Wellenleitern wurden in Anlehnung an die Arbeiten [Sie10] und [Cal13] gewählt und sind in Tab. 7.6 zusammengefasst.

Zusätzlich erfolgte bei der Strukturierung beider Materialien eine Grobanpassung der Schreibparameter an die höhere Repetitionsrate von 10 MHz zwischen den einzelnen Strukturierungsvorgängen. Dafür wurden die erzeugten Materialmodifikationen unter dem Lichtmikroskop (DM4000M Leica Microsystems) betrachtet und auf Rissfreiheit, Homogenität und Größe untersucht. Auch die Wellenleitung wurde zwischen den Strukturierungsvorgängen durch Transmissionsmessungen mit einem Helium-Neon-Laser der Wellenlänge

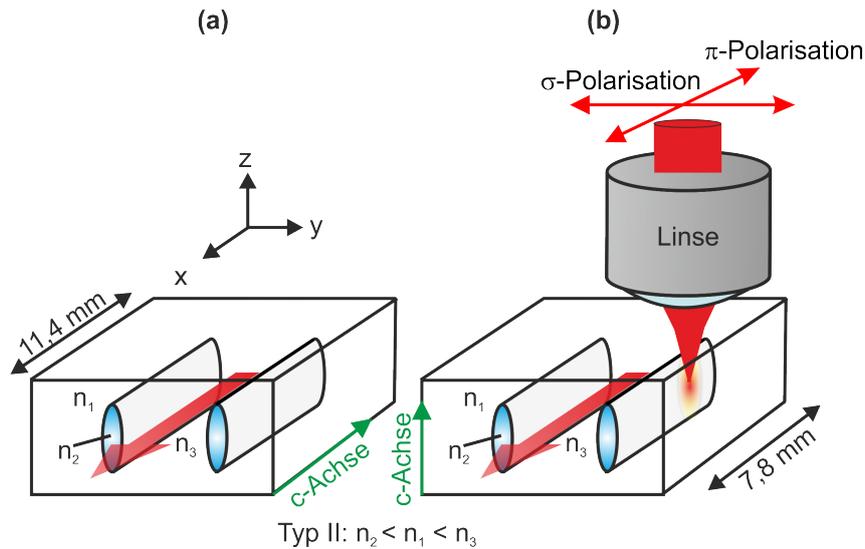


Abbildung 7.5.: Skizze der Orientierung der Wellenleiter in Yb:CALGO. Die Wellenleiterrichtung ist parallel zur x-Achse, die Orientierung der optischen Achse (a) parallel (\parallel) zur x-Achse oder (b) senkrecht (\perp) zur x-Achse entlang der z-Achse.

632,8 nm untersucht, um die besten Schreibparameter für eine möglichst gute Begrenzung der Lichtmode zu finden.

Yb:CALGO		
Kristallorientierung	[100]	[001]
NA	0,55	0,55
f in mm	4,5	4,5
R_{Rep}	10 MHz	10 MHz
v in mm/s	0,1 - 100	0,1 - 100
E_P in nJ	80 - 150	100 - 170
Δy in μm	18 - 28	18 - 26
Laserpolarisation	π, σ	σ
d_K in μm	364	364
l in mm	11,4	7,8

Tabelle 7.5.: Strukturierungsparameter der in Yb:CALGO geschriebenen Wellenleiter

7.2. Mikroskopische Methoden

Der Großteil der mikroskopischen Untersuchungen der Materialmodifikationen erfolgte mit einem Lichtmikroskop DM4000M der Firma Leica Microsystems. Dieses Mikroskop ermöglichte sowohl Hellfeld (HF) als auch Dunkelfeldmessungen (DF) im Auflicht (AL)- oder Durchlichtmodus (DL) bei einer bis zu 500-fachen Vergrößerung. Außerdem standen die Methoden differentieller Interferenzkontrast (DIK) im Hellfeld-Auflichtmodus und im Durchlicht-Modus und Phasenkontrast (PH) zur Verfügung. Die verwendeten lichtmikro-

Yb:YAG	
Kristallorientierung	[111]
NA	0,68; 0,55
f in mm	4,5; 3,1
R_{Rep}	10 MHz
v in mm/s	1 - 100
E_P in nJ	60 - 230
Δy in μm	16 - 30
Laserpolarisation	π, σ
d_K in μm	364
l in mm	6,6

Tabelle 7.6.: Strukturierungsparameter der in Yb:YAG geschriebenen Wellenleiter

skopischen Methoden werden im Folgenden kurz beschrieben, für ausführlichere Darstellungen s. u. a. [Mur01].

Einige Aufnahmen wurden mit Keyence Digitalmikroskopen (VHX5000, der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Stephan V. Roth, Desy, sowie VHX6000 und VHX7000, Demonstrationsgeräte der Firma Keyence) erstellt. Diese Mikroskope bieten im Vergleich zu dem DM4000M Mikroskop eine bis zu 2500-fache Vergrößerung und mit Hilfe eines schwenkbaren Objektivs können durch Scannen der Probe unter einem Winkel quasi-dreidimensionale Aufnahmen erstellt werden.

Hellfeld

Bei der Hellfeldmethode wird die Probe mit Weißlicht be- oder durchleuchtet. Die Intensität wird durch streuende, absorbierende, reflektierende oder das Licht beugende Strukturen abgeschwächt, welche dunkel auf hellem Grund erscheinen.

Aufflicht

Im Aufflichtmodus wird die Probe von der Objektivseite beleuchtet, um Oberflächenstrukturen sichtbar zu machen.

Differentieller Interferenzkontrast

Eine Erweiterung des Aufflichtmodus stellt der differentielle Interferenzkontrast dar. Diese Methode ermöglicht die Hervorhebung von Höhenunterschieden. Bei dieser Methode wird der Lichtstrahl zuerst durch einen Polarisator und dann durch ein sogenanntes Wollaston-Prisma gelenkt. Das Prisma teilt den Strahl in zwei senkrecht zueinander polarisierte, seitlich um etwa 10 nm voneinander getrennte Teilstrahlen auf. Diese werden an der Oberfläche reflektiert. Abhängig von der Höhe der Oberfläche entsteht eine Phasendifferenz aufgrund der Weglängenunterschiede der Teilstrahlen. Werden die reflektierten

Teilstrahlen auf dem Rückweg wieder vereint, entstehen folglich Interferenzeffekte, welche die Höhenunterschiede verdeutlichen. Auf diese Weise lassen sich qualitative Aussagen über die Topographie treffen, quantitative jedoch nicht.

Durchlicht

Der Durchlichtmodus ermöglicht die Untersuchung von Strukturen in der Tiefe transparenter Objekte. Diese streuen, absorbieren, reflektieren oder beugen das Licht und erscheinen dadurch dunkel auf hellem Grund.

Phasenkontrast

Eine Erweiterung des Durchlichtmodus ist der Phasenkontrast, welcher Brechungsindexunterschiede sichtbar macht. Dafür wird innerhalb des Kondensors eine Zentralfeldblende eingesetzt und das Objekt so mit einem Ring aus Licht beleuchtet. Im Objektiv befindet sich eine Phasenplatte in welche ein metallisch beschichteter Ring eingätzt ist. Dieser Ring bewirkt eine Phasenverschiebung von $\lambda/4$ des transmittierten Lichts und dessen Abschwächung. Brechungsindexunterschiede in der Probe führen zu einer Ablenkung des Lichts nach dem Snellius'schen Brechungsgesetz, was zu einer zusätzlichen Phasenverschiebung führt. Wird nun das Licht, welches eine Phasenverschiebung durch die Phasenplatte erfahren hat, mit dem Licht, dessen Phase durch Brechungsindexunterschiede in der Probe verschoben ist, überlagert, werden diese Brechungsindexunterschiede aufgrund von Interferenz sichtbar. Die Phasenkontrastmikroskopie war mit dem DM4000M nur mit einer 200-fachen Vergrößerung möglich.

Dunkelfeld

Mit der Dunkelfeldmethode werden Streuzentren sichtbar gemacht. Das Beleuchtungslicht wird mit einer Zentralfeldblende im Kondensator am vollständig ausgeleuchteten Objektiv vorbeigeführt. So wird nur das Licht, welches am Objekt gestreut wird, im Objektiv gesammelt und die Streuzentren erscheinen hell auf dunklem Grund.

7.3. Aufbau und Durchführung des selektiven Ätzens

Zum selektiven Ätzen der fs-lasergeschriebenen Spuren wurden 85 %-ige Orthophosphorsäure (H_3PO_4), 43 % H_3PO_4 , 96 %-ige Schwefelsäure (H_2SO_4), ein 1:1 Gemisch aus beiden (43 % H_3PO_4 48 % H_2SO_4) und eine 1:1 Verdünnung des Säuregemisches mit Wasser (22 % H_3PO_4 24 % H_2SO_4) als Ätzsubstanzen verwendet.

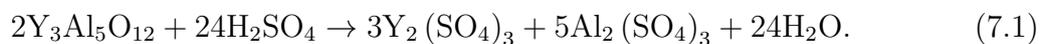
In einem mit einem Uhrglas abgedeckten Becherglas wurde die Ätzsubstanz auf einer Heizplatte auf die gewünschte Ätztemperatur geheizt. Aus dem mit einem Uhrglas abge-

deckten Becherglas war ein Abdampfen von Wasser möglich. Anhand einer Markierung auf dem Behältnis der Ätzflüssigkeit wurde darauf geachtet, das Mischungsverhältnis konstant zu halten, indem bei Bedarf Wasser nachgefüllt wurde. Aufgrund der unbekanntem Verdunstungsrate sind die Angaben der Konzentration der Ätzsubstanzen schätzungsweise mit einer Unsicherheit von höchstens $\pm 5\%$ behaftet. Somit unterscheidet sich die in [Ród18] angegebene Konzentration von 44% im Rahmen der Genauigkeit der Angabe nicht von der in dieser Arbeit verwendeten Konzentration von 43% Phosphorsäure.

Die Temperatur der heißen Säure wurde vor und mehrfach während des Ätzens mit einem Glasthermometer, welches dafür kurzzeitig in das Becherglas gestellt wurde, gemessen. Da die Säure auch Glas angreift, wurde die Temperatur zwar regelmäßig überprüft, jedoch das Thermometer nicht durchgehend in der Ätzflüssigkeit gelassen. Die Messung der Temperatur mit dem Glasthermometer ist eine lokale Messung und eine Aussage über die Temperaturverteilung im Säurebad kann auf diese Weise nicht getroffen werden. Auch bei der Temperaturmessung wird der Fehler auf $\leq \pm 5\%$ geschätzt. Um ein Auslaufen der Säure im Falle der Beschädigung des Becherglases zu verhindern, befand sich dieses in einem weiteren Glasgefäß, welches mit Sand gefüllt war, der die auslaufende Säure gegebenenfalls aufnehmen sollte.

Die Probe wurde zum selektiven Ätzen in die Ätzflüssigkeit gelegt und in regelmäßigen Abständen herausgenommen, um mit dem Lichtmikroskop den Ätzfortschritt zu überprüfen. Im ersten Ansatz wurde $85\% \text{H}_3\text{PO}_4$ als Ätzflüssigkeit verwendet. Das selektive Ätzen wurde bei unterschiedlichen Ätztemperaturen zwischen 75°C und 133°C untersucht, um den Einfluss der Temperatur zu evaluieren.

Eine andere Säure, die zum selektiven Ätzen von YAG verwendet werden kann, ist Schwefelsäure. Diese Säure wurde bereits in [Mae73] in einem Gemisch mit Ammoniumchlorid, bei deutlich höheren Ätztemperaturen, zur chemischen Politur von YAG Kristallen verwendet. Daher war die Möglichkeit des Ätzens von YAG mit dieser Säure bekannt. Hier wurde das selektive Ätzen mit $96\% \text{H}_2\text{SO}_4$ bei 105°C untersucht. Eine mögliche chemische Reaktion beim Ätzen von YAG ist:



Mit der Mischung $43\% \text{H}_3\text{PO}_4$ $48\% \text{H}_2\text{SO}_4$ wurde das selektive Ätzen fs-lasergeschriebener Strukturen in YAG bei den Ätztemperaturen 83°C , 90°C und 105°C untersucht. Eine mögliche chemische Reaktion beim Ätzen mit dieser Ätzsubstanz ist eine Kombination aus Gl. (3.1) und (7.1).

7.4. Transmissionsmessungen

Transmissionsmessungen wurden im Rahmen dieser Arbeit an der durch selektives Ätzen hergestellten Gitterblendenstruktur sowie den fs-lasergeschriebenen Wellenleitern in Yb:YAG und Yb:CALGO durchgeführt. Aufbau und Durchführung der Messungen werden im Folgenden beschrieben.

7.4.1. Gitterblende

Der für die Untersuchungen des Beugungs- und Streuverhaltens der Gitterblendenstruktur verwendete Aufbau ist in Abb. 7.6 skizziert.

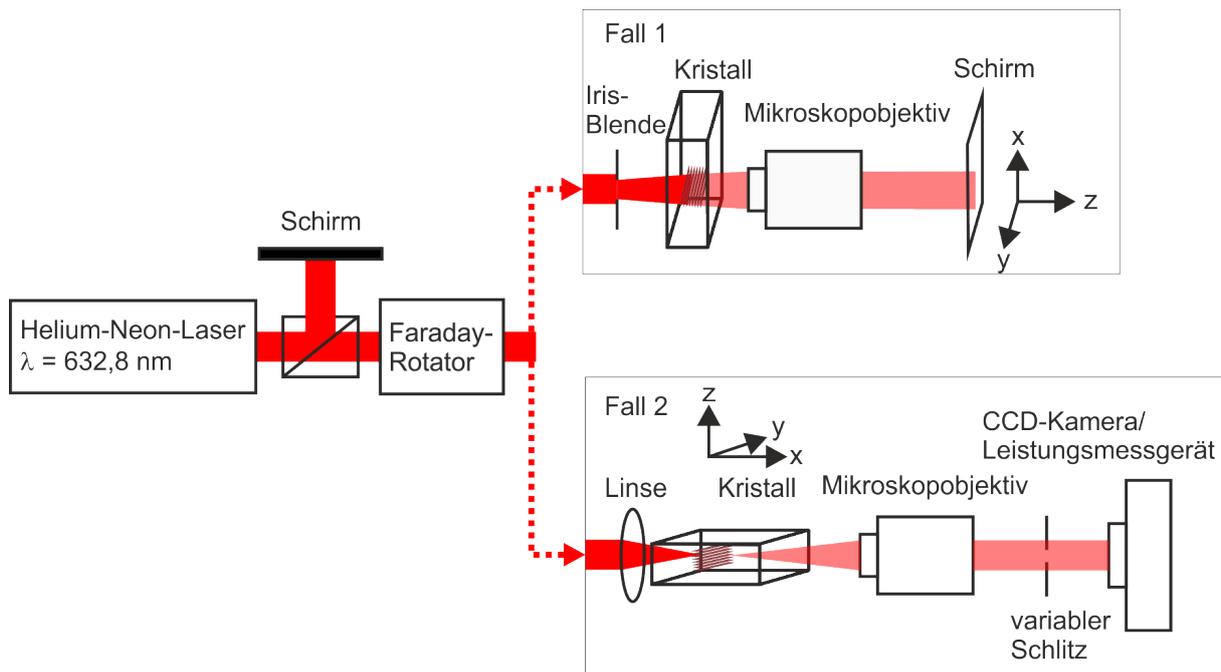


Abbildung 7.6.: Schematische Darstellung des für die Transmissionsmessungen an der Gitterstruktur verwendeten experimentellen Aufbaus. Die Orientierung der Probe zum Koordinatensystem wird konstant gehalten.

Als Lichtquelle wurde ein Helium-Neon-Laser (HeNe) der Wellenlänge $632,8 \text{ nm}$ verwendet. Der HeNe wurde mit einer Anordnung aus einem Strahlteilerwürfel und einem Faraday-Rotator vor rückreflektierter Leistung geschützt. Es wurde sowohl die Transmission durch die xy -Ebene des Gitters wie auch durch die xz -Ebene des Gitters untersucht. Für die Untersuchung der Transmission durch die xy -Ebene wurde der Strahl mit einer Iris-Blende soweit verkleinert, dass er die Struktur gerade ganz ausleuchtete. Die Struktur wurde mit einem Mikroskopobjektiv (LD Epiplan $50\times/0,5\infty/0,442850$, Zeiss) auf einen Schirm abgebildet (vgl. Abb. 7.6, Fall 1). Um das Beugungsmuster der xz -Ebene des Gitters aufzunehmen, musste der Strahl auf einen Durchmesser von etwa $330 \mu\text{m}$ verkleinert werden, ohne dass er dabei schon gebeugt wurde. Dafür wurde der Strahl mit

einer Linse der Brennweite $f = 30\text{ mm}$ auf die Gitterstruktur fokussiert. Das Nahfeld des Beugungsmusters wurde mit einem Mikroskopobjektiv abgebildet, wie in Abb. 7.6, Fall 2, skizziert. Die Transmissions- und Beugungsmuster auf dem Schirm wurden mit einer Spiegelreflexkamera fotografiert.

Zur quantitativen Untersuchung der Intensitätsverteilung des Beugungsmusters der xz -Ebene des Gitters wurde ein in vertikaler Richtung, also parallel zur z -Achse, verstellbarer Schlitz in den Strahlengang eingefügt (vgl. Abb. 7.6, Fall 2). Indem der Schlitz schrittweise geöffnet und die Leistung mit einem Halbleitermesskopf (PD 300-1W ROHS, 743265, Ophir) hinter dem Schlitz gemessen wurde, wurde die Verteilung der Intensität in z -Richtung analysiert. Zusätzlich wurde das Nahfeld des Beugungsmusters der xz -Ebene mit einer CCD-Kamera (WinCam D, 3547, DataRay) aufgenommen.

7.4.2. Wellenleiter

Auch die Wellenleitertransmission wurde mit dem HeNe untersucht. Der Versuchsaufbau, der für die Transmissionsmessungen verwendet wurde, ist in Abb. 7.7 skizziert.

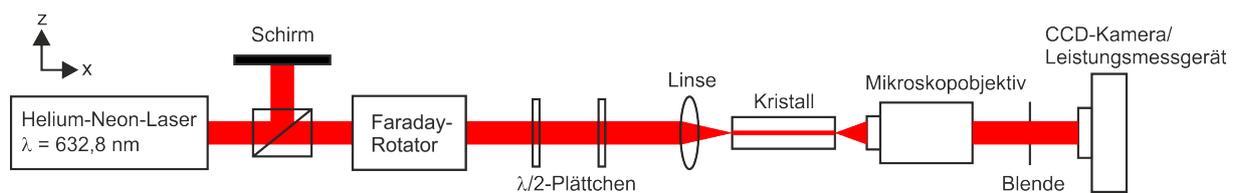


Abbildung 7.7.: Skizze des zur Charakterisierung der Wellenleitertransmission bei $632,9\text{ nm}$ verwendeten Aufbaus.

Polarisator und Faraday-Rotator sollten den HeNe vor zurückgeworfener Leistung schützen. Das Laserlicht wurde mit Hilfe von zwei $\lambda/2$ -Plättchen parallel zur z -Richtung polarisiert. Um das Licht in den Kristall einzukoppeln, wurde eine Linse der Brennweite $f = 30\text{ mm}$, welche für die meisten Wellenleiter die höchste Einkoppeleffizienz lieferte, gewählt. Das Nahfeld der transmittierten Mode wurde mit einem Mikroskopobjektiv (LD Epiplan $50x/0,5\infty/0$, 442850, Zeiss) abgebildet und die transmittierte Leistung mit einem Halbleiterleistungsmessgerät (Ophir, PD300-1W ROHS, 743265) hinter einer das Streulicht abschirmenden Blende gemessen. An derselben Stelle wurde auch das Modenprofil der geführten Moden mit einer Kamera (WinCam D, 3547) aufgenommen.

7.5. Aufbau und Durchführung der Lasereperimente

In diesem Abschnitt werden die in dieser Arbeit verwendeten Laseraufbauten vorgestellt und die Durchführung der Experimente erläutert, zuerst für die Modenselektionsexperimente, nachfolgend für die Wellenleiterlasereperimente.

7.5.1. Modenselektionsexperimente im nah-konzentrischen Resonator

Für die Untersuchung der modenselektiven Eigenschaften der selektiv geätzten Struktur im Laserbetrieb wurde ein einfacher nah-konzentrischer Resonator verwendet, der in Abb. 7.8 skizziert ist.

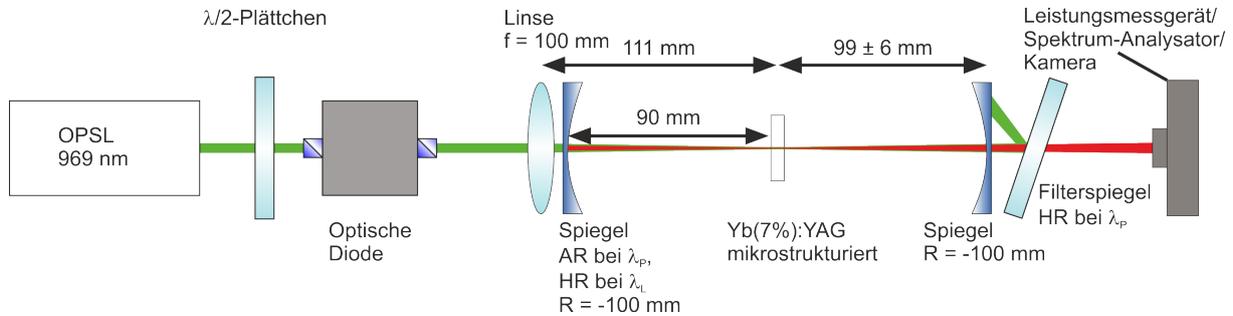


Abbildung 7.8.: Schematische Darstellung des zur Charakterisierung der modenselektiven Struktur verwendeten Laseraufbaus.

Als Pumpquelle wurde ein optisch gepumpter Halbleiterlaser (OPSL - engl. optically pumped semiconductor laser), welcher in [Heu12] ausführlich beschrieben ist, verwendet. Der OPSP war durchstimmbare bei Wellenlängen von 960 nm - 981 nm, wobei die höchste Ausgangsleistung bei 970 nm erreicht wurde. Die Strahlqualität war $M^2 < 1,6$ [Has15a]. Bei der verwendeten Pumpwellenlänge von 969 nm war die Ausgangsleistung etwa 8 W. Um keine Beschädigung des Halbleiterchips zu riskieren, wurde dieser nicht mit der vollen Pumpleistung betrieben. Deswegen ist die maximale Ausgangsleistung geringer als in [Heu12] angegeben.

Eine Kombination aus einem $\lambda/2$ -Plättchen und einer optischen Diode wurde verwendet, um einerseits den OPSP vor Rückreflexionen zu schützen und andererseits um die Pumpleistung einzustellen, ohne die übrigen Laserparameter zu ändern. Der Strahl wurde mit einer Linse der Brennweite $f = 100$ mm in den Laserkristall fokussiert. Der Laserkristall befand sich auf einer mit Wasser auf Raumtemperatur gekühlten Kupferwärmesenke. Der nah-konzentrische Resonator wurde aus zwei gekrümmten Spiegeln eines Krümmungsradius von 100 mm gebildet, die in einem Abstand von (189 ± 6) mm zueinander standen. Dabei war der Einkoppelspiegel hochreflektiv für die Laserstrahlung und transmissiv für die Pumpstrahlung. Als Auskoppelspiegel wurden verschiedene Spiegel mit Auskoppelgraden zwischen 0,5 % und 11,5 % verwendet. Hinter dem Resonator wurde das Laserlicht mit einem Filterspiegel von der nicht absorbierten Pumpleistung getrennt. Mit einem Glaskeil, welcher in der Skizze nicht eingezeichnet ist, wurde ein Teil der Laserstrahlung auf eine Kamera (WinCam D, 3547) gelenkt, um das reflektierte Modenprofil aufzunehmen. Der vom Glaskeil transmittierte Strahl wurde in die Faser eines optischen Spektrum-Analy-

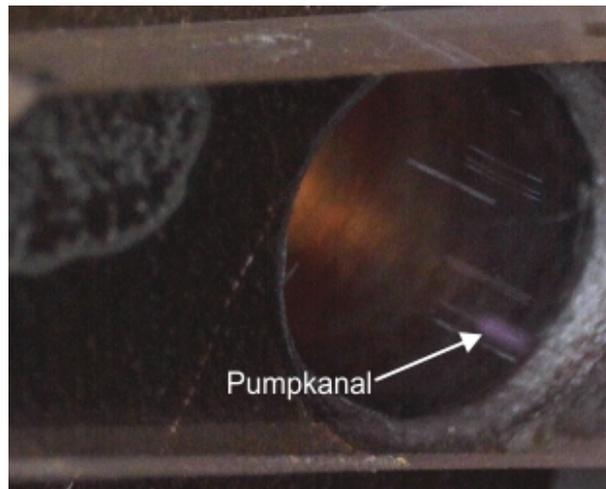


Abbildung 7.9.: Aufnahme des Pumpkanals im Kristall mit dem digitalen Mikroskopobjektiv bei einer Pumpleistung unterhalb der Schwellpumpleistung. Der selektiv geätzte Kanal befindet sich zur Erzeugung einer Laserringmode in der Mitte der lilafarbenen Pumpmode.

sators (AQ6370B by Yokogawa Germany GmbH) gekoppelt, um das Laserwellenlängenspektrum aufzunehmen. Davor wurde die Laserausgangsleistung mit einem thermischen Leistungsmesskopf (PM USB LM-10, 0725H11R 10W, Coherent) gemessen, welcher zur Messung der Wellenlänge aus dem Strahlengang entfernt wurde. Die absorbierte Pumpleistung wurde aus der gemessenen eingestrahlichten Pumpleistung unter der Annahme, dass die prozentual absorbierte Leistung ab der Laserschwelle konstant bleibt, berechnet. Dafür wurde die transmittierte Leistung an der Laserschwelle hinter dem Kristall gemessen und die Absorptionseffizienz, d. h. die prozentual absorbierte Leistung, wie in Anhang A berechnet. Zur Bestimmung der Laserschwelle wurde die ausgekoppelte Laserstrahlung auf einem Schirm abgebildet und mit dem Infrarotsichtgerät beobachtet, während die Pumpleistung sukzessive reduziert wurde, bis der Laser anfang zu blinken und nicht mehr kontinuierlich lief.

Mit diesem Aufbau wurde zunächst als Referenz für den Einfluss der Struktur in einem unstrukturierten Bereich des Kristalls Grundmodenlaserbetrieb untersucht. Im Anschluss daran wurde der Kristall verschoben, sodass sich der selektiv geätzte Kanal in der Mitte der Pump- und Lasermode befand. Dafür wurde der Kristall mit einem digitalen Mikroskopobjektiv (Dino-Lite, A6 A01393, Edge Digital Microscopy) unter einem Winkel betrachtet. Die Pumpleistung wurde soweit reduziert, dass das Bild nicht überbelichtet war. Wie Abb. 7.9 zeigt, war die Pumpmode als lila Streifen um den weißen Mikrokanal im Kristall zu erkennen, sobald der Kristall richtig zur Pumpmode ausgerichtet war. Die lila Farbe entsteht durch das am Kanal gestreute Infrarotlicht, welches in der Kamera ein Signal erzeugt, dem diese Farbe zugeordnet wird. Im Kristall sind mehrere selektiv geätzte Mikrokanäle als weiße Streifen im Bild zu erkennen. Nicht alle wurden im Laserbe-

trieb zur Modenselektion untersucht, da nicht alle geeignet waren. Beide Konfigurationen, die Grundmode (TEM_{00}) ohne Struktur und die Ringmode mit dem Kanal in der Mitte, wurden mit verschiedenen Auskoppelgraden charakterisiert.

7.5.2. Wellenleiterlasereperimente

In den Wellenleiterlasereperimenten mit den in Yb:YAG geschriebenen Wellenleitern wurden jeweils nur die Wellenleiter mit den geringsten Verlusten im Wellenleiterlaserbetrieb untersucht. Es wurden Einzelspurwellenleiter und Doppelspurwellenleiter untersucht. In Yb:CALGO wurden nur Doppelspurwellenleiter, welche parallel zur optischen Achse geschrieben waren, untersucht.

7.5.2.1. Yb:YAG Wellenleiterlaser

Der für die Wellenleiterlasereperimente mit Yb:YAG verwendete Laseraufbau ist in Abb. 7.10 schematisch dargestellt. Als Pumpquelle wurde ein Dauerstrich-Titan-Saphir-Laser (TiSa, SolsTis 5 W, msquared GmbH) verwendet, welcher bei der Wellenlänge 913,4 nm eine maximale Ausgangsleistung von 2,2 W hatte. Um eine höhere Pumpleistung zur Verfügung zu haben, wurde abseits des Absorptionsmaximums, welches bei Yb:YAG bei 968 nm liegt [Bog76], gepumpt.

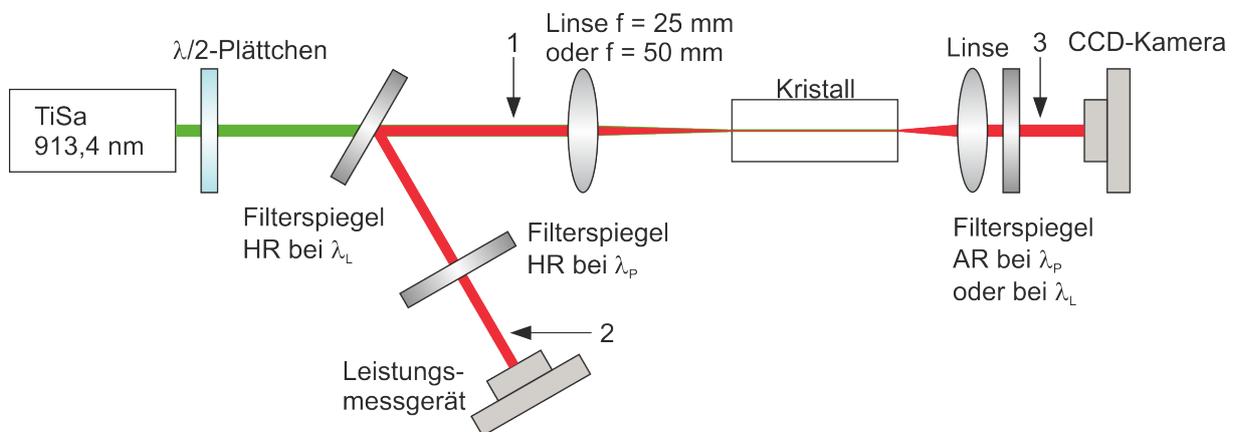


Abbildung 7.10.: Skizze des Wellenleiterlaseraufbaus zur Charakterisierung der mit 10 MHz geschriebenen Wellenleiter in Yb:YAG im Wellenleiterlaserbetrieb.

Der Wellenleiterkristall Yb(7%):YAG war 6,6 mm lang, was etwa 2,7 Absorptionslängen entspricht. Die absorbierte Leistung wurde bestimmt, indem unter Verwendung eines geeigneten Filterspiegels an Position 3 (vgl. Abb. 7.10) die transmittierte Leistung gemessen wurde und von der an Position 1 gemessenen eingestrahelten Leistung abgezogen wurde. Daraus ergab sich eine obere Grenze für die absorbierte Leistung, denn die Einkoppeleffizienz wurde wie auch bei den Transmissionsmessungen als 100 % angenommen.

Die Pumplaserpolarisation wurde mit einem $\lambda/2$ -Plättchen in z-Richtung eingestellt. Ein Filterspiegel, welcher für die Pumpwellenlänge hochtransmissiv war, für die Laserwellenlänge hochreflektiv, trennte das Laserlicht auf der Einkoppelseite des Kristalls vom Pumplicht und lenkte es durch einen weiteren Filterspiegel für verbleibendes Pumplicht auf ein Leistungsmessgerät (PM USB LM-10, 0725H11R 10W, Coherent) an Position 2 in Abb. 7.10, wo ein Teil der Laserleistung gemessen wurde. Das Pumplicht wurde in Doppelspurwellenleiter mit einer Linse der Brennweite $f = 50$ mm und in Einzelspurwellenleiter mit einer Linse der Brennweite $f = 25$ mm eingekoppelt. Der Laserresonator wurde allein durch die Fresnelreflektion an den Endflächen gebildet, was einem Auskoppelgrad von 99 % entspricht. Ein Teil der Laserstrahlung wurde folglich an der Einkoppelfacette an Position 2, ein Teil auf der anderen Seite des Kristalls an Position 3 gemessen. Der Teil der auf der Rückseite ausgekoppelt wurde, wurde mit einer Linse der Brennweite $f = 25$ mm hinter dem Kristall kollimiert und auf eine Kamera abgebildet, um das Modenprofil im Nahfeld aufzunehmen.

7.5.2.2. Yb:CALGO Wellenleiterlaser

Für die Laserexperimente mit den in Yb:CALGO geschriebenen Wellenleitern wurden zwei verschiedene Aufbauten verwendet. Um das Wellenleiterlasermodenprofil zu messen, wurde der hochreflektierende Spiegel auf der Einkoppelseite eingebaut, sodass das Modenprofil hinter dem Kristall gemessen werden konnte, vgl. Abb. 7.11 (a). Indem anstelle des Spiegels auf der Einkoppelseite ein hochreflektierender Spiegel für Laser- und Pumpstrahlung auf der anderen Seite des Kristalls verwendet wurde, wie in Abb. 7.11 (b) skizziert,

konnten ein höherer differentieller Wirkungsgrad und maximale Ausgangsleistungen im Laserbetrieb erreicht werden. Dies ist auf eine höhere Einkoppeleffizienz und eine homogenere Pumplichtabsorption zurückzuführen. Eine Messung des Modenprofils im Nahfeld war jedoch mit diesem Aufbau nicht möglich, denn die Lasermode wurde beim Durchgang durch die Einkoppellinse nicht vollständig kollimiert und war zusätzlich durch Interferenzen verfälscht.

In beiden Aufbauten wurde mit dem auch für die Modenselektionsexperimente verwendeten optisch gepumpten Halbleiterlaser (vgl. Abschn. 7.5.1) gepumpt. Eine Kombination aus $\lambda/2$ -Plättchen und einer optischen Diode wurde verwendet, um die Leistung einzustellen und den Laser vor Rückreflexen zu schützen. Die Polarisation wurde mit 2 $\lambda/2$ -Plättchen parallel zur z-Richtung eingestellt. Die eingestrahlte Leistung wurde vor der Linse an Position 1 gemessen. Um den Pumpstrahl in den Kristall zu fokussieren, wurde eine Linse der Brennweite 30 mm verwendet. Auch hier wurde die Einkoppeleffizienz vernachlässigt und bei der Angabe der eingestrahlten Leistung eine Einkoppeleffizienz von 100 % angenommen.

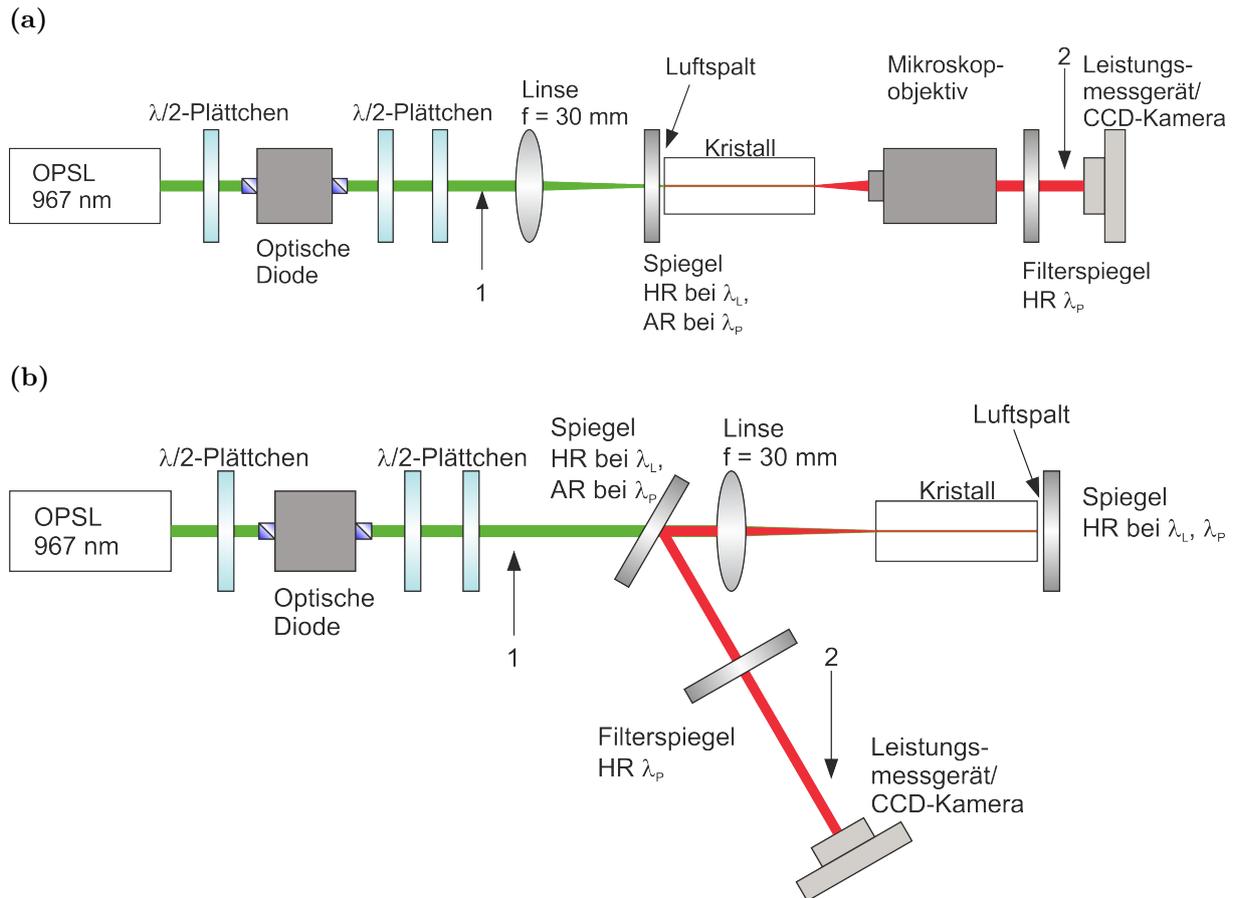


Abbildung 7.11.: Skizze der für die Wellenleiterexperimente in Yb:CALGO verwendeten Aufbauten (a) hochreflektierender Spiegel auf der Einkoppelseite zur Messung des Modenprofils an Position 2 (b) Spiegel auf der Rückseite für eine höhere Lasereffizienz.

In Abb. 7.11 (a) befand sich auf der Einkoppelseite ein für die Laserwellenlänge hochreflektierender ($(99,977 \pm 0,009) \%$ im Bereich von 1000 nm - 1100 nm) und für die Pumpwellenlänge hochtransmissiver Spiegel. Der Yb(8,1%):CALGO Kristall war 11,4 mm lang, was etwa 16 Absorptionslängen entspricht. Demzufolge war die eingekoppelte Leistung näherungsweise gleich der absorbierten. Zwischen Kristall und Spiegel befand sich ein schmaler Luftspalt, welcher einen Etalon-Effekt bewirkte. Der Spiegel befand sich auf einem Piezohalter, mit dem dieser Abstand präzise eingestellt werden konnte, denn der Laser reagierte sehr empfindlich auf die Justage des Spaltes. Hinter dem Kristall wurde gemäß Abb. 7.11 (a) das ausgekoppelte Licht mit einem Mikroskopobjektiv (Pl. FL Nachet 20x) auf ein Leistungsmessgerät (PM USB LM-10, 0725H11R 10W, Coherent) bzw. eine CCD-Kamera (WinCam D, 3547) abgebildet, um an Position 2 Ausgangleistung und Modenprofil messen zu können. Vor dem Messgerät befand sich, um sicherzugehen, dass keine Pumpleistung mitgemessen wurde, ein Filterspiegel.

Der hochreflektierende Spiegel befand sich gemäß Abb. 7.11 (b) auf dem Piezohalter auf der anderen Seite des Kristalls. Da er auch für die Laserwellenlänge hochreflektierend gewählt wurde, wurde der Kristall in dieser Konfiguration homogener gepumpt. Der Einkoppelspiegel in Abb. 7.11 (a) wurde in (b) unter einem Winkel verwendet, um die Laserstrahlung zwischen Position 1 und der Linse von der Pumpleistung zu trennen und über einen Filterspiegel auf ein Leistungsmessgerät zu lenken. Der Winkel wurde möglichst klein gewählt, sodass die Änderung der Transmission aufgrund des Winkels vernachlässigbar war. Mit Hilfe eines Glaskeils wurde in beiden Aufbauten an Position 2 ein Teil der Laserausgangsleistung abgespalten und in die Faser eines Optical spectrum analyzers (AQ6370B by Yokogawa Germany GmbH) gekoppelt, um das Laserspektrum aufzunehmen.

In Yb:CALGO wurde nicht wie in Yb:YAG nur der verlustärmste Wellenleiter charakterisiert, sondern auch der Einfluss der Schreibparameter, beispielsweise der Schreibgeschwindigkeit, auf den Wellenleiterlaserbetrieb untersucht. Dafür wurden Wellenleiter mit Spurabständen $(25 \pm 1) \mu\text{m}$, welche mit $1 \mu\text{J}$ Pulsenergie und Schreibgeschwindigkeiten von 0,1, 1, 2 und 4 mm/s und auch mit $1,16 \mu\text{J}$ bei 100 mm/s geschrieben waren, charakterisiert.

8. Mikroskopische Untersuchungen fs-lasergeschriebener Strukturen

In diesem Kapitel finden sich die Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchungen der fs-lasergeschriebenen Strukturen für selektives Ätzen der geätzten Strukturen und der fs-lasergeschriebenen Wellenleiter.

8.1. Strukturen für selektives Ätzen

Zuerst werden die Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchungen der fs-lasergeschriebenen Strukturen, welche für die systematische Untersuchung des selektiven Ätzprozesses hergestellt wurden, sowie die Mikroskopie der geätzten Strukturen beschrieben. Es wird insbesondere der Einfluss der Repetitionsrate des Strukturierungslasers auf die Materialmodifikation untersucht.

8.1.1. Strukturen vor dem Ätzen

Die Materialmodifikationen wurden vor dem Ätzen in der xy- und yz-Ebene im HF-DL-Modus lichtmikroskopisch untersucht. Vor der Aufnahme der yz-Querschnitte wurden, wie in Abschn. 7.1.2 beschrieben, etwa 150 μm von der Oberfläche abgetragen und die Oberfläche abermals optisch poliert. Sowohl bei einer Pulsrepetitionsrate von 1 kHz als auch bei 10 MHz zeigten die Polarisation des Strukturierungslasers und die Kristallorientierung keinen signifikanten Einfluss auf die fs-laserinduzierte Materialmodifikation.

Da die Kristallorientierung [111] aufgrund der Materialparameter und der Wachstumsrichtung bei der Kristallzüchtung die Standardorientierung von YAG ist, sind in diesem Abschnitt als Beispiel Materialmodifikationen in dieser Richtung geschrieben, gezeigt. Die Polarisation π wurde willkürlich ausgewählt. Alle hier beschriebenen Materialmodifikationen wurden, falls nicht anders angegeben, in eine Tiefe von 364 μm mit einer Linse der Brennweite 4,5 mm entlang der x-Richtung geschrieben. Im Folgenden werden zuerst die Materialmodifikationen, welche bei 1 kHz Repetitionsrate erzeugt wurden, analysiert und im Anschluss mit den bei 10 MHz Repetitionsrate induzierten verglichen.

Materialmodifikationen bei einer Repetitionsrate von 1 kHz

Vor der Strukturierung der Proben für die Untersuchung des selektives Ätzens wurde die Modifikationsschwelle bei 1 kHz Repetitionsrate für die untersuchten Schreibgeschwindigkeiten experimentell bestimmt als diejenige niedrigste Pulsenergie, bei der unter dem Licht-

mikroskop im HF-DL-Modus noch eine Materialmodifikation zu erkennen war. In Abb. 8.1 ist die gemessene Schwelle gegen die Schreibgeschwindigkeit und den nach Gl. (2.13) berechneten Pulsüberlapp aufgetragen. Der Fokusbereich wurde in [Cal13] für dieselbe Fokussierlinse und denselben Laser in Luft gemessen und als $4,5\ \mu\text{m}$ angegeben. Dieser Wert wurde der Berechnung hier zugrunde gelegt.

Für Schreibgeschwindigkeiten unter $1\ \text{mm/s}$ liegt die Schwelle für eine Materialmodifikation bei einer Pulsenergie unter $0,2\ \mu\text{J}$. Ab einer Schreibgeschwindigkeit $> 1\ \text{mm/s}$ bzw. einem Pulsüberlapp $< 80\%$ steigt die Modifikationsschwelle auf $\geq 0,45\ \mu\text{J}$ an. Diesen Beobachtungen entsprechend wurde in den folgenden Experimenten die Pulsenergie gewählt.

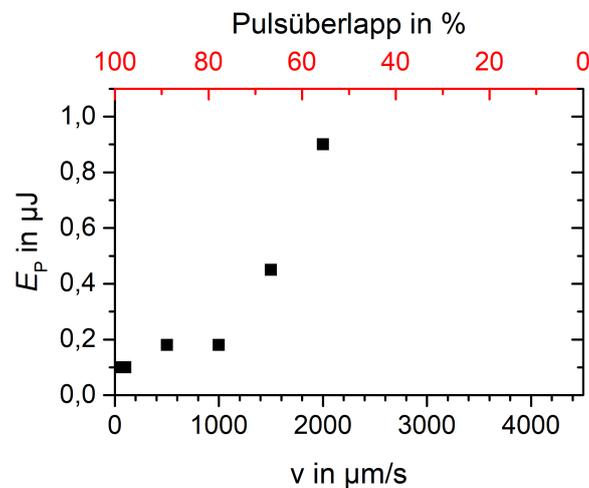


Abbildung 8.1.: Experimentell bestimmte Schwelle bei 1kHz Repetitionsrate für fs-laserinduzierte Materialmodifikationen in Abhängigkeit von Schreibgeschwindigkeit bzw. Pulsüberlapp. Der Pulsüberlapp wurde nach Gl. (2.13) unter Annahme eines $4,5\ \mu\text{m}$ breiten Fokus [Cal13] berechnet.

Zu hohe Schreibgeschwindigkeiten führen nicht nur zu einer hohen Modifikationsschwelle, auch ist die selektive Ätzgeschwindigkeit von Spuren, welche zu schnell geschrieben wurden, deutlich geringer, wie in Abschn. 9.2 beschrieben. Zu niedrige Schreibgeschwindigkeiten verlängern den Schreibprozess, was unvorteilhaft für die Herstellung von langen und komplexen Strukturen ist. Aufnahmen der xy- und yz-Querschnitte von Spuren, welche mit Schreibgeschwindigkeiten zwischen $0,025\ \text{mm/s}$ - $0,5\ \text{mm/s}$ sowie Pulsenergien von $0,1\ \mu\text{J}$ - $2\ \mu\text{J}$ geschrieben wurden, mit dem DM4000M Mikroskop im HF-DL-Modus und einer 500-fachen Vergrößerung sind in Abb. B.1 in Anhang B gezeigt. Die Querschnitte in der yz-Ebene sind, entsprechend der Ausdehnung der Fokalebene in z-Richtung, wie in Abschn. 2.5.2 beschrieben und der Intensitätsverteilung im fokalen Volumen annähernd elliptisch.

Abbildung 8.2 fasst die Werte für Höhe und Breite der Materialmodifikationen in der yz -Ebene, gemessen an den Mikroskopbildern in Abb. B.1, Anhang B, zusammen. Für Spuren mit Rissen sind die gemessenen Datenpunkte orangefarben hinterlegt. Bei diesen Spuren wurde die Pulsenergie zu hoch gewählt. Die niedrigste Spurbhöhe von $5,7\ \mu\text{m}$ wurde bei $v = 0,1\ \text{mm/s}$ und $E_P = 0,1\ \mu\text{J}$ erreicht. Da die Breite der mit niedrigen Pulsenergien induzierten Materialmodifikationen unter dem Mikroskop nur schwach zu erkennen war, wurde für Pulsenergien von $0,1\ \mu\text{J}$ - $0,5\ \mu\text{J}$ eine mittlere Spurbbreite von $(1,5 \pm 0,2)\ \mu\text{m}$ bestimmt, also etwa das 1,5-Fache des theoretisch in Luft berechneten Wertes. Daraus ergibt sich das mittlere minimale Aspektverhältnis der großen zur kleinen Halbachse von 3,8.

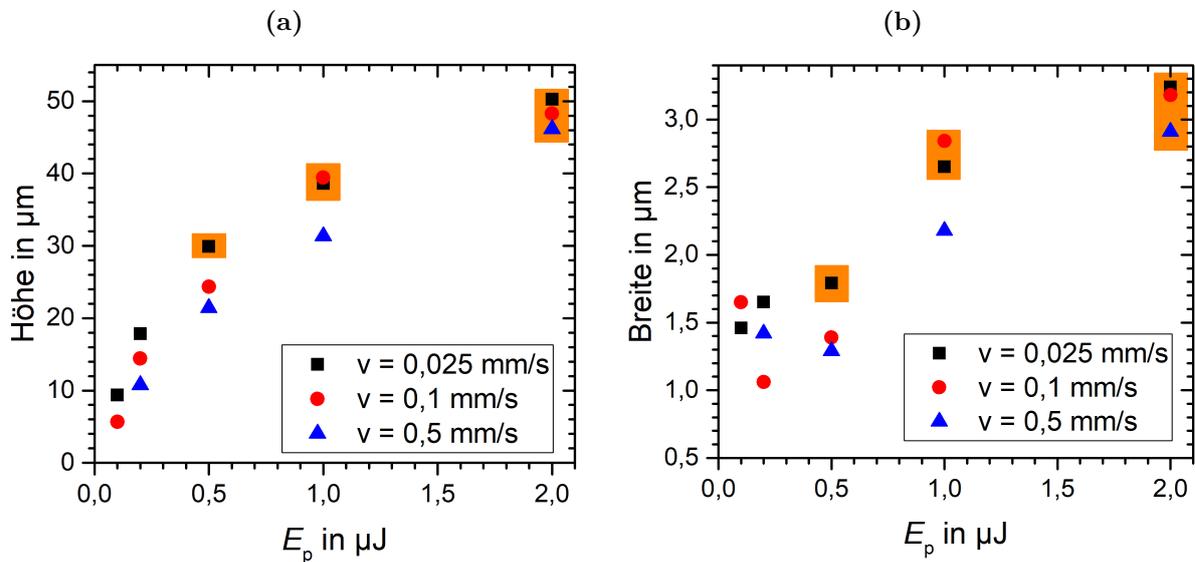


Abbildung 8.2.: Anhand von Abb. B.1 in Anhang B gemessene Werte für (a) die Höhe der Materialmodifikationen, (b) ihre Breite in der yz -Ebene. Die Datenpunkte, bei welchen die Spuren Risse aufweisen, sind orangefarben hinterlegt.

Zum möglichst schnellen Schreiben rissfreier Spuren kleinen Querschnitts und Aspektverhältnisses von Höhe zu Breite und gleichzeitig hohen Ätzgeschwindigkeiten (vgl. Abschn. 9.2) bei einer Repetitionsrate von 1 kHz eignet sich folglich am besten eine Schreibgeschwindigkeit von $v = 0,1\ \text{mm/s}$ und eine Pulsenergie von $E_P = 0,1\ \mu\text{J}$ - $0,5\ \mu\text{J}$. Bei diesen Schreibparametern sind die Querschnitte in z -Richtung etwa $6\ \mu\text{m}$ - $25\ \mu\text{m}$ ausgedehnt und damit etwa 0,12 - 0,48 mal so hoch wie die durch sphärische Aberration verlängerte Fokalebene im Kristall von $51,6\ \mu\text{m}$ (vgl. Abschn. 2.5.2).

Materialmodifikationen bei einer Repetitionsrate von 10 MHz

Mit einer Repetitionsrate von 10 MHz konnten die Spuren mit bis zu 100 mm/s, also bis zu 1000-mal schneller als mit $v = 0,1$ mm/s, der optimalen Schreibgeschwindigkeit bei 1 kHz, geschrieben werden. Dabei war die Schreibgeschwindigkeit durch die maximale Translationsgeschwindigkeit der Verschiebetische, d. h. nicht durch die physikalischen Wechselwirkungsprozesse, limitiert. Niedrigere Geschwindigkeiten als 0,1 mm/s wurden nicht untersucht, da das Ziel der Experimente war, die Strukturierung mit hohen Schreibgeschwindigkeiten zu analysieren und eine niedrigere Schreibgeschwindigkeit bereits bei einer Repetitionsrate von 1 kHz keine Vorteile gegenüber 0,1 mm/s zeigte.

Anders als bei 1 kHz wurde mit 10 MHz keine Abhängigkeit der Modifikationsschwelle von der Schreibgeschwindigkeit festgestellt. Die Schwelle lag für alle Schreibgeschwindigkeiten zwischen 54 nJ und 62 nJ. Dies lässt sich anhand der theoretischen Betrachtungen des Pulsüberlapps verstehen, der mit Gl. (2.13) berechnet werden kann. Für die grobe Abschätzung des Pulsüberlapps wurden ≈ 10 μm als untere Grenze des Fokusbereichs angenommen. Dies war der kleinste gemessene Durchmesser der aus bei 10 MHz geschriebenen Spuren selektiv geätzten Mikrokanäle. Für alle Schreibgeschwindigkeiten ist der Pulsüberlapp $\approx 100\%$, sodass klar ersichtlich ist, dass die Geschwindigkeit im untersuchten Bereich keinen signifikanten Einfluss auf die Modifikationsschwelle haben kann.

Die Pulsenergien, die sich eignen, Materialmodifikationen zu erzeugen, sind bei 10 MHz geringer als bei 1 kHz. Die physikalischen Prozesse, die bei der fs-Laserstrukturierung mit 10 MHz Repetitionsrate stattfinden, unterscheiden sich von denen bei 1 kHz fundamental (vgl. Abschn. 2.5.3). Bei der Strukturierung mit 10 MHz ist beim Auftreffen des nächsten Pulses das Material noch nicht erstarrt, die Wärmediffusion noch nicht abgeschlossen (vgl. Abschn. 9.1.1). Dies führt dazu, dass eine geringere Pulsenergie erforderlich ist.

Außerdem wurden bei der Strukturierung mit 10 MHz Repetitionsrate und einer Fokussierlinse der Brennweite 3,1 mm im Vergleich zur Strukturierung mit 1 kHz nicht zwei, sondern drei verschiedene Modifikationsregime beobachtet. Ein Beispiel einer Modifikation aus jedem der verschiedenen Regime ist in Abb. 8.3 gezeigt. Eine größere Auswahl findet sich in Abb. B.2 in Anhang B.

Das erste Regime wird bei Pulsenergien > 93 nJ und Schreibgeschwindigkeiten ≥ 10 mm/s beobachtet. Die Materialmodifikationen sind in vertikaler Richtung stark durch Risse verbreitert. Diese zeigen anders als die, die beim Schreiben mit $R_{\text{Rep}} = 1$ kHz entstehen, nicht in xy-Richtung schräg von der Spur weg, sondern verlaufen etwa in z-Richtung entlang der Spur. Dadurch können sie die Bestimmung des Ätzfortschritts in Abhängigkeit von der Zeit verfälschen, indem sie die geätzten Kanäle verdecken.

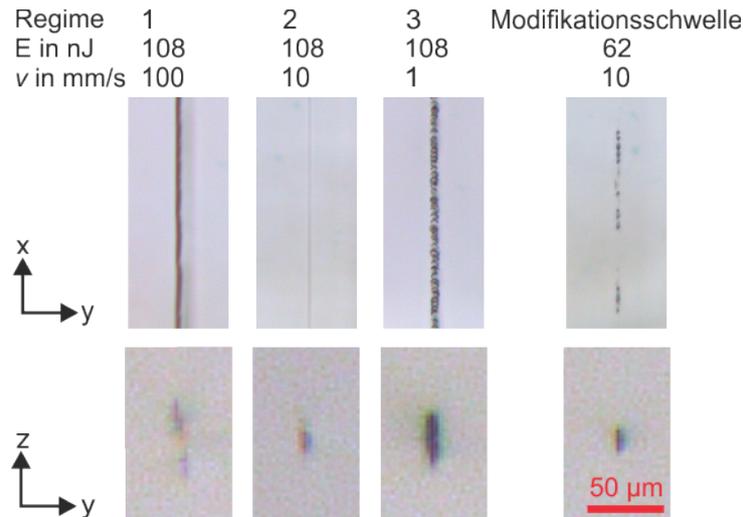


Abbildung 8.3.: HF-DL-Mikroskopische Aufnahmen bei 10 MHz Repetitionsrate fs-laserinduzierter Materialmodifikationen. Die Laserpolarisation des fs-Lasers war parallel zur Schreibrichtung, die Kristallorientierung [111].

Im zweiten Regime, welches bei $v = 10$ mm/s und $E_P > 62$ nJ sowie $v > 10$ mm/s und $E_P = 70$ nJ - 1,08 nJ beobachtet wurde, sind keine Risse zu erkennen und die Modifikation sieht homogen aus. Die Spuren sind in vertikaler Richtung klar eingegrenzt und das Verhältnis von Höhe zu Breite ist deutlich geringer. Auch ist die Zunahme der Spurbhöhe mit der Pulsenergie geringer als beim ersten und dritten Regime.

Materialmodifikationen des dritten Regimes wurden bei Schreibgeschwindigkeiten unter 5 mm/s beobachtet. Die Materialmodifikationen bestehen aus perlenschnurförmig aneinandergereihten, punktförmigen Defekten. Die Spurbhöhe nimmt wie beim ersten Regime mit der Pulsenergie stark zu. Ähnliche Modifikationen wurden auch bei der fs-Laserstrukturierung von Quarzglas mit Repetitionsraten > 100 kHz beobachtet und Hitzeakkumulationseffekten zugeschrieben [Eat05; Qi18].

Nahe der Modifikationsschwelle sehen die Materialmodifikationen für alle Schreibgeschwindigkeiten ähnlich aus wie die des dritten Regimes. Jedoch ist nahe der Schwelle diese Form der Modifikation auf das rein statistische Entstehen einer Materialmodifikation zurückzuführen, was zu unregelmäßigen Unterbrechungen der Spur führt.

Für selektives Ätzen eignen sich die Modifikationen des zweiten Regimes am besten, da sie nahezu rissfrei und die Ätzgeschwindigkeiten höher als bei Strukturen des dritten Regimes (vgl. Kapitel 9) sind. Zudem ist die höhere Schreibgeschwindigkeit vorteilhaft für die Herstellung komplexer Strukturen. Die Strukturen des zweiten Regimes sind mit $22 \mu\text{m} - 58 \mu\text{m}$ zwischen 0,42 und 1,12 mal so hoch wie der theoretisch berechnete Wert der Fokusverzerrung. Sie sind jedoch deutlich breiter als die mit dem 1 kHz-Laser mit $v = 0,1$ mm/s geschriebenen. Das Verhältnis von Höhe zu Breite liegt zwischen 2,1 und

7.4. Abbildung 8.4 zeigt Höhe (a) und Breite (b) der bei 10 MHz geschriebenen Spuren in Abhängigkeit von der Pulsenergie, gemessen an den Mikroskopbildern in Abb. B.2 in Anhang B. Wie in Abb. 8.2 sind die Datenpunkte der Spuren, welche Risse aufweisen, orange hinterlegt. Die niedrigste Spurhöhe von $21,4\ \mu\text{m}$ wurde bei $v = 10\ \text{mm/s}$ und $E_P = 62\ \text{nJ}$ erreicht. Wie auch bei den mit 1 kHz geschriebenen Strukturen wurde eine mittlere Breite für Modifikationen nahe der Schwelle bestimmt. Diese beträgt $9,8 \pm 0,9\ \mu\text{m}$. Die einen Faktor 6,5 größere Breite im Vergleich zu den bei 1 kHz geschriebenen Spuren ist einerseits durch den aufgrund der Laserparameter auch theoretisch größeren Fokussdurchmesser bedingt (s. dazu Abschn. 2.5.2. Zusätzlich ist es möglich, dass die Fokussierlinse nicht vollständig ausgeleuchtet wurde oder ein Teil des Strahls abgeschnitten wurde, aber auch, dass lediglich der Kontrast der Modifikation im Mikroskopbild stärker war, denn die geätzten Strukturen unterscheiden sich nicht signifikant (vgl. Abschn. 8.1.2).

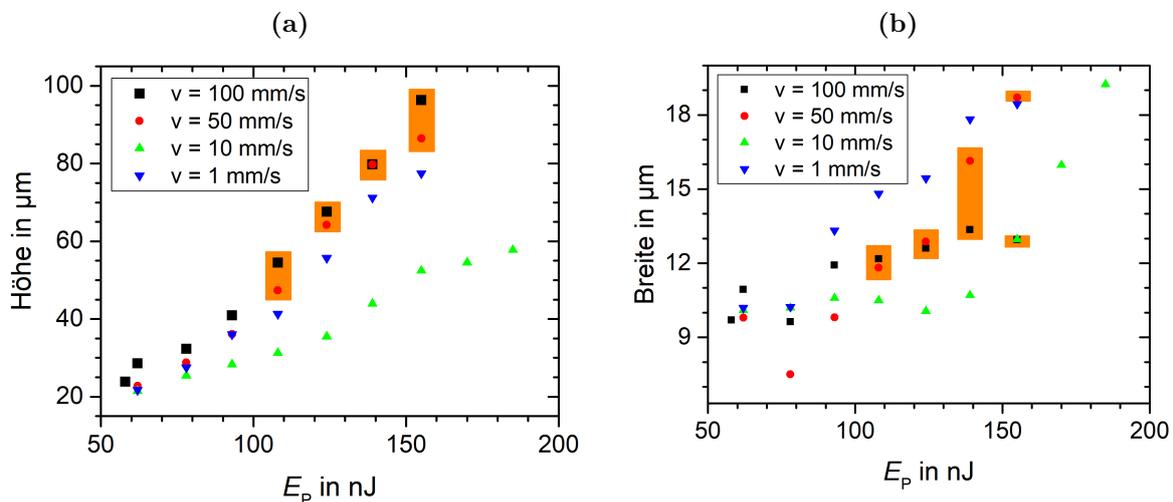


Abbildung 8.4.: An den Querschnitten in Abb. B.2, Anhang B, gemessene Werte (a) der Höhe der Materialmodifikationen, (b) ihrer Breite in der yz -Ebene. Die orange hinterlegten Datenpunkte wurden an Spuren mit Rissen gemessen.

8.1.2. Strukturen nach dem Ätzen

Die selektiv geätzten Mikrokanäle wurden ebenfalls mit dem Leica-Mikroskop lichtmikroskopisch in der xy -, der yz - und manche zusätzlich in der xz -Ebene untersucht. In der yz -Ebene wurde die Methode des differentiellen Interferenzkontrast angewandt, um die Oberflächenstruktur am Eingang der Mikrokanäle besser sichtbar zu machen. In der Tiefe des Materials wurden die Strukturen mit dem einfachen HF-DL-Modus untersucht.

In Abb. 8.5 sind als Beispiel einige lichtmikroskopische Abbildungen der selektiv geätzten Strukturen gezeigt. Es wurde eine 500-fache Vergrößerung für die Bilder der yz -Ebene und eine 125-fache für die der xy -Ebene gewählt. Von den Strukturen, welche bei 1 kHz

und 10 MHz geschrieben wurden, sind jeweils nur die Strukturen, welche bei der in Bezug auf Ätzgeschwindigkeit und Querschnitt optimalen Schreibgeschwindigkeit von 0,1 mm/s bzw. 10 mm/s (für die Fokussierlinse der Brennweite $f = 3,1$ mm bei 10 MHz) mit geeigneten Pulsenergien von 200 nJ, 77 nJ und 93 nJ geschrieben wurden, gezeigt. Die Polarisation zeigte keinen signifikanten Einfluss auf das Ergebnis, so wurden willkürlich die mit π -Polarisation geschriebenen Strukturen als Beispiel ausgewählt. Es sind in [111] und [100] orientierte Kristalle geschriebene und bei 83 °C und 105 °C in 43 %H₃PO₄ 48 %H₂SO₄ geätzte Kanäle dargestellt, um den Einfluss der Temperatur und Kristallorientierung zu

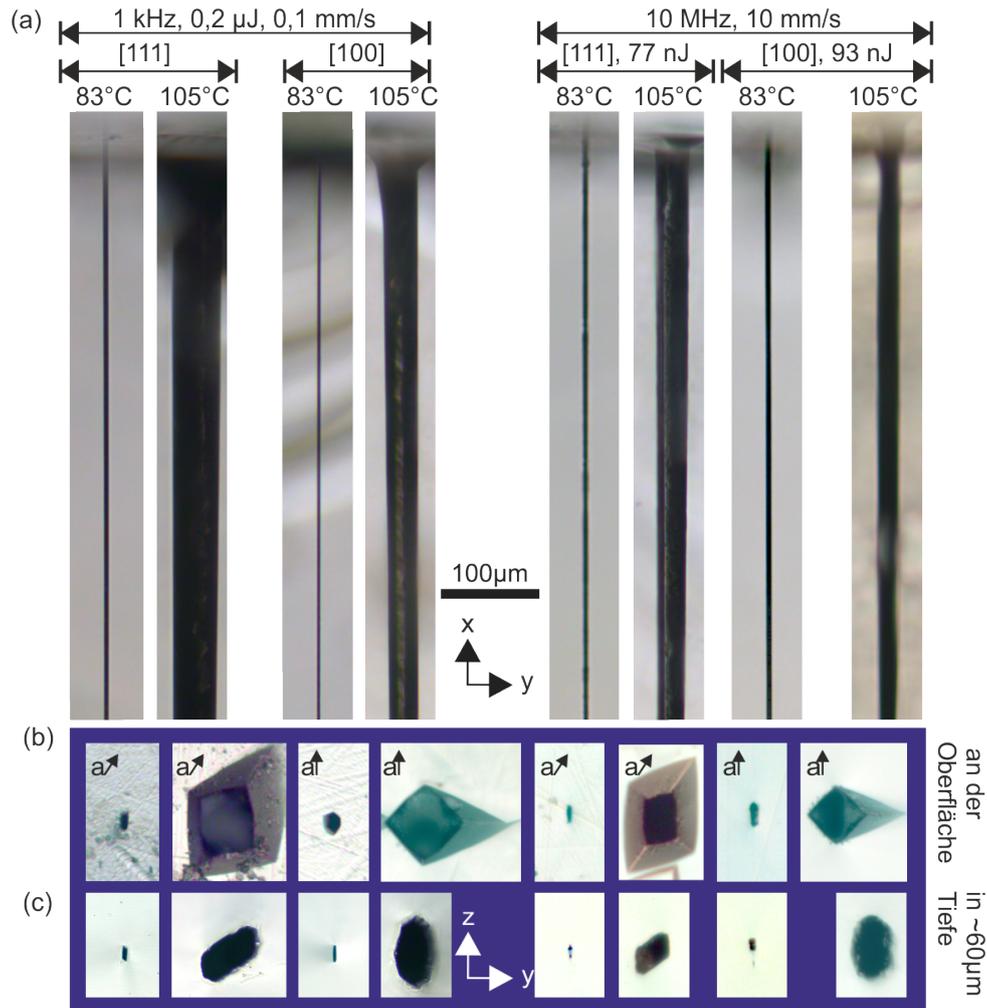


Abbildung 8.5.: Leica-Mikroskopaufnahmen selektiv geätzter Spuren im (a) HF-DL-Modus in der xy-Ebene (b) differentiellem Interferenzkontrast in der yz-Ebene direkt nach dem Ätzen und (c) nach dem Abtrag von ≈ 60 µm von der Oberfläche und Neupolitur. Die Spuren waren mit π -Polarisation, 10 MHz, $v = 10$ mm/s bzw. 1 kHz und $v = 0,1$ mm/s geschrieben und bei 83 °C und 105 °C in 43 %H₃PO₄ 48 %H₂SO₄ geätzt. Erstere waren insgesamt 165 h und letztere ≈ 462 h geätzt worden. Nur die mit 10 MHz in [111] Orientierung geschriebene Spur, welche bei 105 °C geätzt wurde, wurde 373 h geätzt, bis die Säure gänzlich durch die entstandenen Kanäle fließen konnte. In (a) befinden sich die Kanaleingänge oben.

verdeutlichen. Da die Kanäle in z-Richtung ausgedehnt sind und der Querschnitt entlang dieser Richtung nicht konstant ist, wurde bei der Aufnahme der Querschnitte in der xy-Ebene versucht die breiteste Stelle des Kanals scharfzustellen.

Alle im Rahmen dieser Arbeit selektiv geätzten Kanäle, waren abhängig von den Schreib-, Fokussierungs- und Ätzparametern $3\ \mu\text{m}$ - $190\ \mu\text{m}$ hoch und $2\ \mu\text{m}$ - $90\ \mu\text{m}$ breit, wobei, um die Übersichtlichkeit zu wahren, hier nicht alle untersuchten Kanäle abgebildet sind. Je höher die Ätztemperatur und je länger die Ätzdauer, desto breiter werden die Querschnitte der geätzten Kanäle. So sind die bei $105\ ^\circ\text{C}$ geätzten Kanäle in y-Richtung um bis zu einem Faktor 11 breiter als die bei $83\ ^\circ\text{C}$ geätzten. Bei einer Ätztemperatur von $83\ ^\circ\text{C}$ unterscheiden sich die Höhen der geätzten Kanäle nicht wesentlich von denen der laserinduzierten Materialmodifikationen.

Diese Verbreiterung der Kanäle über die Breite der selektiv geätzten fs-laserinduzierten Materialmodifikation hinaus entsteht dadurch, dass die Ätzrate des unmodifizierten Materials nicht gleich Null ist. Da die äußeren Bereiche länger der Säure ausgesetzt sind als die tiefer liegenden, sind die Kanäle am Kanaleingang breiter als in der Tiefe. Die Ausprägung der Verbreiterung ist abhängig von der Selektivität des Ätzprozesses, welche in Abschn. 9.3 beschrieben wird. Wie in Abb. 8.5 und 8.6 zu erkennen, ist die Verbreiterung bei niedrigen Ätztemperaturen nahezu vernachlässigbar. Das heißt die Selektivität des Ätzprozesses ist sehr hoch. Bei höheren Ätztemperaturen ist eine deutliche Verbreiterung zum Kanaleingang hin zu erkennen.

Die Kratzer, welche nach dem Ätzen auf der yz-Oberfläche zu erkennen sind, sind nicht repräsentativ für die Selektivität des Ätzprozesses, da die Entstehung von Kratzern von der Politur abhängt. Defektstellen werden von der Säure stärker angegriffen als glatt polierte Oberflächen und dadurch stark vergrößert [Ger01].

Je nach Orientierung des Kristalls kommt es an den Kanaleingängen zu einer Facettenbildung, welche möglicherweise auf die unterschiedliche Bindungsstärke entlang unterschiedlicher Kristallrichtungen zurückzuführen ist. In [111] orientierten Kristallen sind die Querschnitte an der Oberfläche in der yz-Ebene parallelogrammförmig, in [100] orientierten rautenförmig verbreitert (vgl. Abb. 8.5 (b)). Die Bindungsstärke im modifizierten Material scheint entlang der Kristallachsen (in der Abbildung ist deren Richtung mit einem Pfeil und a bezeichnet) am schwächsten zu sein, denn in dieser Richtung bilden sich die Ecken der Facetten aus. Eine derartige Verbreiterung der Kanalquerschnitte an den Kanaleingängen wurde auch beim selektiven Ätzen von Quarzglas beobachtet und wird der Verzerrung des Strukturierungslaserfokus an den Kanten der Probe zugeschrieben [Bel04]. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten ist diese Ursache jedoch ausgeschlossen, da die Proben, wie beschrieben, nach der Strukturierung, aber vor dem Ätzen, an den Kanten etwa $150\ \mu\text{m}$ abgeläppt wurden.

Die facettenartige Verbreiterung reicht für die untersuchten Ätztemperaturen bis zu $\approx 60\ \mu\text{m}$ unter die Oberfläche. In einer Tiefe von $\approx 60\ \mu\text{m}$ unter der Oberfläche (vgl. Abb. 8.5 (c)) sind die Querschnitte entlang der [111] Richtung geätzter Kanäle immer noch parallelogrammähnlich, die entlang der [100] Richtung geätzter Kanäle elliptisch. Eine Ausnahme bilden die bei einer Ätztemperatur von $83\ ^\circ\text{C}$ geätzten und mit 10 MHz geschriebenen Strukturen. An den yz-Querschnitten dieser Kanäle ist unter der Oberfläche eine Aufspaltung der geätzten bzw. modifizierten Bereiche in z-Richtung zu erkennen (vgl. Abb. 8.5 (b) und (c)). Diese resultiert möglicherweise aus Selbstfokussierungseffekten. Da dieser Effekt stark intensitätsabhängig ist, lässt er bei geringeren Pulsenergien nach.

Die Repetitionsrate hat insgesamt keinen signifikanten Einfluss auf die Form der geätzten Kanäle. Bei einer Ätztemperatur von $105\ ^\circ\text{C}$ haben die Kanäle, die beim Ätzen bei 10 MHz geschriebener Spuren entstehen, um $\approx 30\ %$ kleinere Querschnitte in der yz-Ebene als die mit 1 kHz erzeugten. Dies ist jedoch höchstwahrscheinlich auf die um fast 300 h (bzw. 90 h bei der Spur, welche mit 1 MHz geschrieben und bei $105\ ^\circ\text{C}$ geätzt wurde) längere Ätzdauer zurückzuführen.

Aufgrund der dreidimensionalen Ausdehnung der geätzten Kanäle ist es schwierig, die Geometrie der Kanäle über die gesamte Länge in x-Richtung zu bestimmen, ohne die Probe abzuläppen oder aufzusägen. Hinzukommt, dass dabei die Struktur aufgrund ihrer geringen Größe leicht zerstört werden kann. Für einige Proben wurde die xz-Ebene nach dem Ätzen poliert, um die Querschnitte der Kanäle in dieser Ebene zu vermessen. Dies ist mit einem hohen zeitlichen Aufwand verbunden, da es nicht möglich ist, einen Kanal durch einen anderen hindurch mikroskopisch zu untersuchen. Die Kanäle sind, bevor sie nicht einige Stunden unter Durchfluss geätzt wurden, nicht vollkommen transparent und durch den Brechungsindexunterschied im luft- oder flüssigkeitsgefüllten Kanal wird (auch danach) das Bild verzerrt. Aus diesem Grund wurden nicht alle Kanäle auf diese Weise in der xz-Ebene ausgemessen. Bei der Bestimmung der Kanalquerschnitte anhand der Mikroskopbilder in einer Ebene ist zu beachten, dass es sich stets um Projektionen der Struktur auf diese Ebene handelt.

In Abb. 8.6 sind xz-Querschnitte von Kanälen, die bei 1 kHz Repetitionsrate in [111] Richtung mit σ -Polarisation, $0,45\ \mu\text{J}$ bei $0,1\ \text{m/s}$ geschrieben und bei verschiedenen Temperaturen in $85\ %\text{H}_3\text{PO}_4$ 35 Tage lang geätzt wurden, dargestellt. Nur die Probe, die bei $133\ ^\circ\text{C}$ geätzt wurde, wurde nur für 78 h geätzt, da die Ätzgeschwindigkeit bei dieser Temperatur viel höher ist. Die Mikroskopaufnahmen sind wegen der hohen Aspektverhältnisse der Kanäle aus mehreren Einzelbildern zusammengesetzt. Es wurde versucht, die Oberfläche der Kanäle scharfzustellen.

Am Eingang der Kanäle auf der linken Seite des Bildes treten Schatteneffekte auf, da das Licht an den Kanten reflektiert und gestreut wird. Deswegen ist dieser Teil dunkler

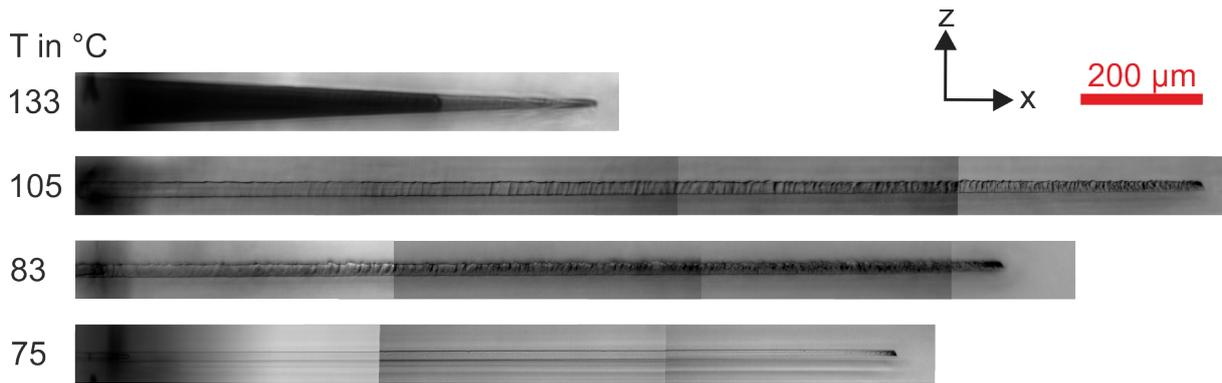


Abbildung 8.6.: HF-DL-Mikroskopaufnahmen der xz-Ebene von in [111] Richtung, mit σ -Polarisation, 1 kHz Repetitionsrate und 0,1 mm/s und 0,45 μ J geschriebenen und bei 75 °C - 133 °C in 85 % H_3PO_4 geätzten Spuren. Die Ätzdauer betrug 35 Tage bei 75 °C - 105 °C und 78 h bei 133 °C.

als der Rest des Bildes. Zusätzlich ist der Anfang der Kanäle aufgrund von Spiegelung an der Endfläche nur schwer zu erkennen.

Der erste Kanal, geätzt bei 133 °C, erscheint in etwa dem ersten Drittel schwarz, anders als im letzten Drittel und die übrigen Kanäle. Das liegt daran, dass er, da er breiter ist als die übrigen, in den ersten zwei Dritteln mit Luft gefüllt ist. Die anderen Kanäle und sein letztes Drittel sind aufgrund von Kapillareffekten mit Wasser gefüllt. Der Brechungsindexunterschied zwischen Kristall und wassergefülltem geätzten Hohlraum ist geringer als beim Übergang Kristall-Luft. Die Kristalle wurden für die Aufnahme der Bilder nicht getempert, um das Wasser aus den Kanälen zu entfernen, da, wie in der Abbildung zu erkennen, die Oberflächenstruktur mit dem geringeren Brechungsindexunterschied von Kristall zu Wasser als von Kristall zu Luft besser aufgelöst werden konnte.

Aufgrund der starken Verjüngung dieses Kanals ändert sich der Abstand von dessen Oberfläche zur Oberfläche des Kristalls im Verlauf des Kanals. Daher war es nicht möglich, die Oberfläche des Kanals über seinen gesamten Verlauf scharfzustellen. Trotzdem ist zu erkennen, dass seine Oberfläche im letzten Drittel weniger Struktur aufweist als die Oberfläche der bei niedrigeren Temperaturen geätzten Kanäle. Zu höheren Ätztemperaturen geht der selektive Ätzprozess allmählich in den in [Bas69] und [Ger01] beschriebenen Prozess der chemischen Politur über. Die chemische Politur beruht darauf, dass Defektstellen im Kristall (Risse, Fehlstellen etc.) und Bereiche mit Verspannungen stärker von der Säure angegriffen werden als spannungsfreie, defektfreie Bereiche und daher schneller abgetragen werden. Zurück bleiben glatte Flächen ohne Mikrodefekte und Spannungen.

Die Oberflächen der bei 75 °C - 105 °C geätzten Kanäle weisen teilweise in der xz-Ebene eine periodische Struktur von aneinandergereihten Segmenten einer Breite von etwa 10 μ m auf. Ob diese Segmente in Zusammenhang mit dem fokalen Volumen des Struk-

turierungslasers stehen oder auf die Kristallstruktur zurückzuführen sind, konnte bisher nicht abschließend geklärt werden. Sehr wahrscheinlich ist jedoch, dass diese Strukturen, wie auch die beobachteten Oberflächeneffekte, in Zusammenhang mit der Kristallstruktur stehen, denn ein ähnliches periodisches Muster zeigen auch Kratzer an der Oberfläche nach einiger Zeit des Ätzens. Zudem sind sie in Glas, welches amorph ist, nicht zu beobachten. Da die Struktur jedoch am Kanaleingang weniger ausgeprägt ist als in der Tiefe des Kanals, ist es sehr wahrscheinlich, dass die Kanalwände mit der Zeit vergleichbar zur chemischen Politur optisch glatt werden.

Eine weitere Möglichkeit die geometrische Struktur der Kanäle über die Länge der Kanäle zerstörungsfrei, für mehrere Kanäle gleichzeitig und ohne die Seitenflächen zu polieren, zumindest qualitativ zu beurteilen, bietet das Digitalmikroskop VHX-6000 bzw. VHX-7000 der Firma Keyence. Abbildung 8.7 zeigt ein Beispiel einer solchen Aufnahme mit dem VHX-6000. Für das Bild wurde das Mikroskopobjektiv geneigt und die Probe im Durchlichtmodus unter einem Winkel betrachtet. Der Fokus wurde durch die Probe gescannt und ein quasi-dreidimensionales Bild digital zusammengesetzt. In horizontaler Richtung geschriebene Einzelspuren (vgl. Abb. 8.7 (1)) zeigen auch in dieser Aufnahme einen näherungsweise elliptischen Querschnitt. Die Kanäle sind höher als breit. Ein rechteckiger Kanalquerschnitt (vgl. Abb. 8.7 (2)) kann durch selektives Ätzen mehrerer, entlang der x-Achse, in einem Abstand von $1\ \mu\text{m}$ in y-Richtung einander überlappend geschriebener Spuren, erreicht werden. In vertikaler Richtung, entlang der z-Richtung, geschriebene, selektiv geätzte Einzelspuren erzeugen Kanäle runder yz-Querschnitte eines Durchmessers von minimal $5\ \mu\text{m}$.

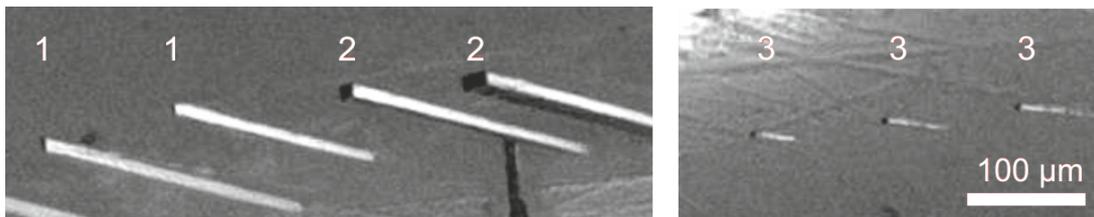


Abbildung 8.7.: Quasi-3D-Mikroskopbild selektiv geätzter Mikrokanäle, aufgenommen mit dem Keyence VHX-6000. Die Spuren wurden mit $1\ \text{kHz}$, $f = 4,5\ \text{mm}$ und π -Polarisation geschrieben. (1) Einzelspuren in horizontaler Richtung geschrieben mit $0,1\ \text{mm/s}$, $0,27\ \mu\text{J}$, (2) Mikrokanäle rechteckigen Querschnitts geätzt aus mehreren in $1\ \mu\text{m}$ Abstand in y-Richtung zueinander, mit denselben Schreibparametern wie in (1), geschriebenen Spuren, (3) Mikrokanäle runden Querschnitts geätzt aus in vertikaler Richtung mit $0,45\ \mu\text{J}$ und (von links nach rechts) $0,1\ \text{mm/s}$, $50\ \mu\text{m/s}$, $25\ \mu\text{m/s}$ geschriebenen Einzelspuren. Die Skala gilt für beide Teile des Bildes.

8.2. Struktur für mikrofluidische Anwendungen

Ein weiteres quasi-dreidimensionales Mikroskopbild wurde von dem Mikrokanalsystem für mikrofluidische Anwendungen (vgl. Abschn. 7.1.3.2) mit dem VHX-7000 aufgenommen und ist in Abb. 8.8 gezeigt. Dieses Kanalsystem ist aktuell der Rekordhalter unter den in Kristallen fs-lasergeschriebenen und selektiv geätzten Mikrokanälen in Bezug auf die Länge der Kanäle von 8,9 mm in x- und 6,9 mm in y-Richtung. Das Aspektverhältnis von Länge zu Breite im langen Arm war 593 (15 μm Kanaldurchmesser). Da das Experiment zu einem Zeitpunkt durchgeführt wurde, als noch nicht bekannt war, dass unter Verwendung von 22 % H_3PO_4 24 % H_2SO_4 höhere Ätzgeschwindigkeiten möglich sind, wurde 85 % H_3PO_4 als Ätzsubstanz verwendet. Bei einer Ätztemperatur von 83 °C konnte die Probe innerhalb von 9 Monaten selektiv geätzt werden. Für die Aufnahme wurde das Mikroskopobjektiv in einem 21 ° Winkel zur Probe geneigt und ein Objektiv mit 20-facher Vergrößerung verwendet.

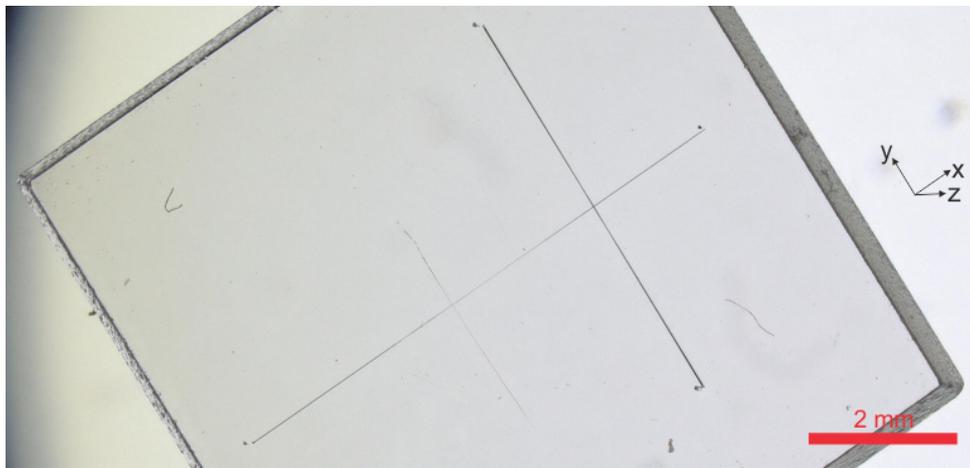


Abbildung 8.8.: Quasi-dreidimensionales Mikroskopbild eines selektiv geätzten Kanalsystems für mikrofluidische Anwendung, aufgenommen mit dem Keyence VHX-7000 Mikroskop unter einem Neigungswinkel des Objektivs von 21 ° und einem Objektiv 20-facher Vergrößerung. Die Struktur wurde bei 83 °C in 85 % H_3PO_4 innerhalb von 9 Monaten geätzt.

8.3. Strukturen für Gitterblenden

In Abb. 8.9 finden sich HF-DL-Mikroskopaufnahmen mit dem Leica-Mikroskop der Aufsicht auf die xz- und yz-Ebene einer geätzten und, um die Flüssigkeit aus den Kanälen zu entfernen, ausgeheizten Gitterstruktur. Diese besteht aus 4 Lagen von Mikrokanälen, wie in Abschnitt 7.1.3.3 beschrieben. Die einzelnen Kanäle der Gitterstruktur erscheinen in der xz-Ebene dunkel und lichtundurchlässig, mit der bereits in Abschn. 8.1.2 diskutierten Oberflächenstruktur.

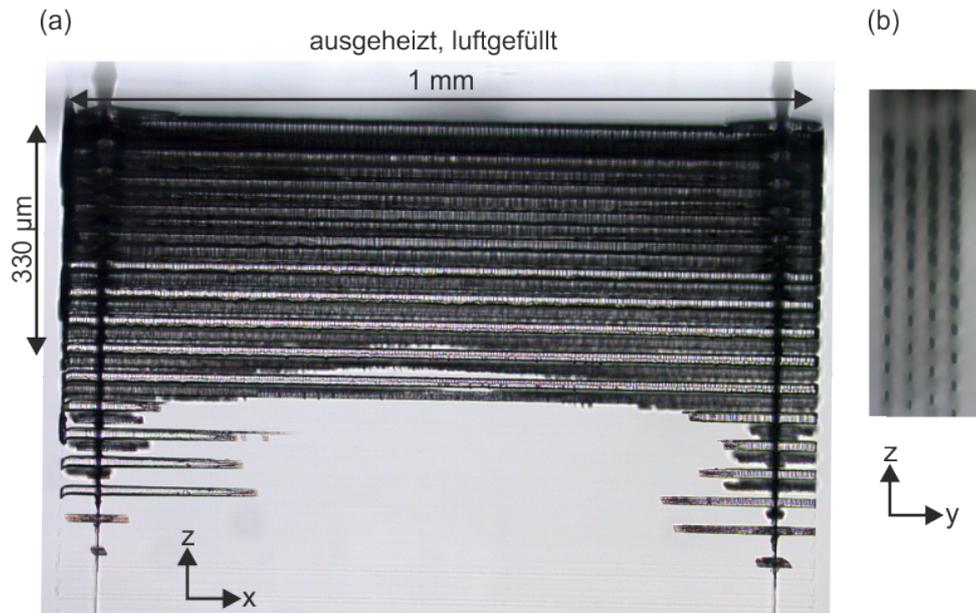


Abbildung 8.9.: Geätzte und ausgeheizte Gitterstruktur. HF-DL-Mikroskopaufnahme mit dem Leica DM4000M, Aufsicht auf die xz-Ebene (a) und die yz-Ebene (b).

Die geätzte Struktur ist nicht weiter als bis in eine Tiefe von $330\ \mu\text{m}$ geätzt. Vermutlich waren die Schreibparameter, die für den durch den Schlitz transformierten Fokus bisher nicht ausführlich untersucht wurden, nicht optimal gewählt, die Pulsenergie zu gering. Allein durch Erhöhung der Pulsenergie lassen sich höchstwahrscheinlich bereits größere Tiefen erreichen. Dies wurde bisher nicht untersucht, da die Pulsenergie durch die zur Strahlqualitätsverbesserung in den Strahlengang eingefügte Blende (s. Abb. 7.1) limitiert war. Ohne diese Blende wäre zwar die zur Verfügung stehende Pulsenergie höher gewesen, die Strukturierung jedoch nicht so gut vergleichbar mit den vorangegangenen systematischen Untersuchungen, in denen die Blende verwendet wurde. Um größere Gitterstrukturen zu ätzen, wären beispielsweise auch die Verwendung von $22\ \%\text{H}_3\text{PO}_4$ $24\ \%\text{H}_2\text{SO}_4$ als Ätzsubstanz, was eine höhere Ätzgeschwindigkeit ermöglicht als $43\ \%\text{H}_3\text{PO}_4$ $48\ \%\text{H}_2\text{SO}_4$, oder die Verlängerung der Ätzdauer mögliche Optionen.

Des Weiteren ist an der Aufsicht auf die yz-Ebene zu erkennen, dass die Querschnitte der Kanäle trotz Verwendung des Schlitzes vor der Linse nicht rund sind, sondern näherungsweise parallelogrammförmig. Das Seitenverhältnis liegt jedoch deutlich näher an 1, im Vergleich zu den Strukturen, welche ohne Schlitz erzeugt wurden. Vermutlich können in YAG, zumindest bei entlang der $[111]$ Richtung im Kristall geschriebenen Spuren, aufgrund des Einflusses der Kristallstruktur auf das Ätzverhalten, anders als in Glas keine runden Querschnitte erzeugt werden. Die $[100]$ Orientierung ist, den Querschnitten in Abb. 8.5 nach zu urteilen, besser geeignet, Kanäle mit runden Querschnitten zu erzeugen.

Jedoch ist [111] die Standardorientierung von YAG. Deshalb wurde die [111] Orientierung für das Experiment gewählt.

8.4. Strukturen für Modenselektion

Die Struktur für die Modenselektionsexperimente wurde vor dem Ätzen und danach mikroskopisch untersucht. Der xy-Querschnitt vor dem Ätzen, aufgenommen mit dem Leica-Lichtmikroskop im HF-AL-Modus, ist in Abb. 8.10 (a) zu sehen. Die fs-lasergeschriebene Spur misst etwa $7\ \mu\text{m}$ im Durchmesser. Der bei der Ablation auf der Oberfläche entstehende Staub erscheint im Bild als braune Verschmutzung.

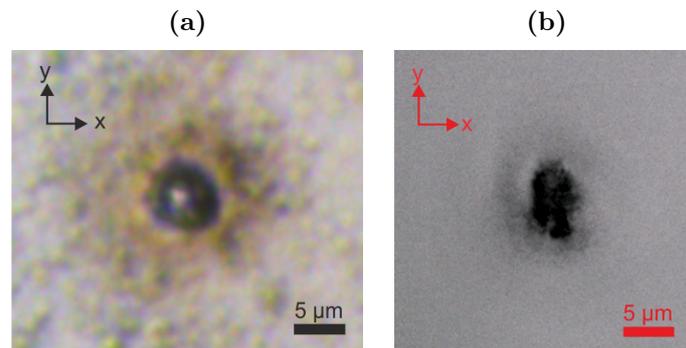


Abbildung 8.10.: (a) HF-AL-Mikroskopaufnahme der erzeugten Materialmodifikation an der Oberfläche in der xy-Ebene mit dem DM4000M-Leica-Mikroskop. (b) HF-DL-Mikroskopaufnahme des in $43\% \text{H}_3\text{PO}_4$ $48\% \text{H}_2\text{SO}_4$ bei $105\ \text{°C}$ geätzten Kanals bei 2500-facher Vergrößerung mit dem VHX-5000.

Abbildung 8.10 (b) zeigt eine Mikroskopaufnahme des xy-Querschnitts des in $43\% \text{H}_3\text{PO}_4$ $48\% \text{H}_2\text{SO}_4$ bei $105\ \text{°C}$ geätzten Kanals mit dem VHX-5000 mit 2500-facher Vergrößerung. Der selektiv geätzte Kanal ist in y-Richtung breiter als in x-Richtung und nicht wie erwartet quadratisch oder rund. In y-Richtung ist der Kanal etwa $7,3\ \mu\text{m}$ hoch und in x-Richtung $4,2\ \mu\text{m}$ breit. Es ist bisher nicht klar, wodurch diese Asymmetrie der Modifikation entsteht. Dass sie durch den leicht elliptischen Strahlquerschnitt des Strukturierungslasers [Cal13] entsteht, ist unwahrscheinlich, da die Materialmodifikation vor dem Ätzen kreisförmig aussieht. Die Asymmetrie könnte durch Spannungen im Kristall entstehen, oder oberflächlich durch Beschädigung des Randes des Kanals bei der Politur. Zudem ist nicht auszuschließen, dass die asymmetrische Form ein Messfehler ist, welcher durch die Projektion des Kanals auf eine Ebene im Durchlichtmodus entstehen kann. Beispielsweise könnte der Kanal nicht perfekt senkrecht auf der Oberfläche stehen, was zu einem solchen Bild führen würde.

8.5. Bei 10 MHz fs-lasergeschriebene Wellenleiterstrukturen

Um die bei 10 MHz fs-laserinduzierten wellenleitenden Strukturen miteinander und mit den bei 1 kHz geschriebenen aus vorangegangenen Arbeiten vergleichen zu können, wurden sie lichtmikroskopisch untersucht. Die Materialmodifikationen wurden im HF-DL-Modus in xy- und yz-Ebene in Bezug auf ihre Form und Ausmaße untersucht. Im PH-Modus wurden die induzierten Brechungsindexunterschiede analysiert und im DF-Modus die Streuung an den Materialmodifikationen und der Probe untersucht.

8.5.1. Materialmodifikationen in Yb:YAG

Da die Materialmodifikationen, die mit dem MHz-System in YAG erzeugt werden können, in Abschn. 8.1.1 bereits ausführlich beschrieben wurden, werden hier nur diejenigen, welche die besten Wellenleiter- und Wellenleiterlaserergebnisse lieferten, diskutiert. Abbildung 8.11 zeigt die Mikroskopaufnahmen der Doppelspur (links) und der Einzelspur (rechts), welche jeweils die niedrigsten Transmissionsverluste aufwiesen. Es sind nur HF-DL- und PH-Aufnahmen gezeigt. Im DF-Modus war keine Streuung zu erkennen, deshalb werden diese Aufnahmen nicht gezeigt.

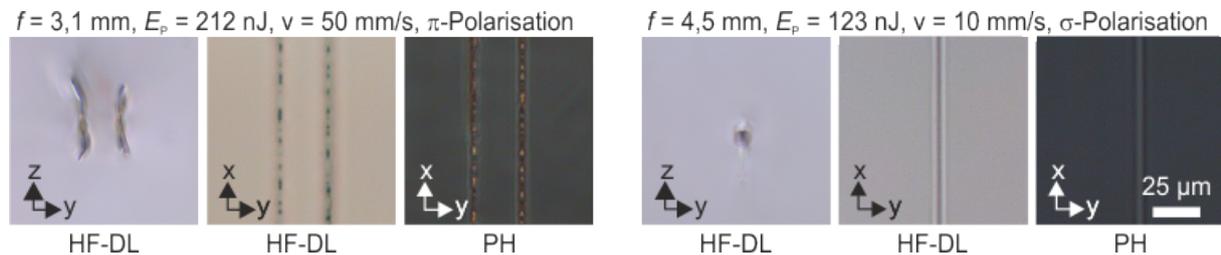


Abbildung 8.11.: Leica-Mikroskopaufnahmen der mit 10 MHz Repetitionsrate in Yb:YAG hergestellten Wellenleiterstrukturen. Links: Doppelspurwellenleiter mit einem Spurabstand von $25 \mu\text{m}$, rechts: Einzelspurwellenleiter.

Die untersuchte Doppelspur wurde mit einer Linse der Brennweite $3,1 \text{ mm}$, einem π -polarisierten Strahl, 50 mm/s , einer Pulsenergie von 212 nJ und einem Spurabstand von $25 \mu\text{m}$ geschrieben. Ihr Querschnitt in der zy-Ebene zeigt wie die in [Cal13] mit 1 kHz und senkrecht zur Schreibrichtung überlagerten Sinusoszillationen geschriebenen Spuren Risse. Diese zeigen schräg in zy-Richtung nach außen. Die Spuren sind in z-Richtung etwa $42 \mu\text{m}$ hoch, also höher als die mit 1 kHz geschriebenen, wobei den vorangegangenen Untersuchungen zufolge jedoch eine Reduzierung der Höhe durch geringere Pulsenergien erreicht werden könnte. Die HF-DL-Aufnahme der Aufsicht auf die xy-Ebene lässt dunkle Bereiche erkennen, welche möglicherweise auf Hitzeakkumulation zurückzuführen sind. Dabei sind sie anders als für niedrige Schreibgeschwindigkeiten nicht zusammenhän-

gend. Die Spuren wurden mit einer Pulsenergie geschrieben, welche höher ist als die beim Schreiben der Spuren für die Untersuchung des selektiven Ätzens verwendeten Pulsenergien (vgl. Abschn. 8.1.1). Dadurch könnten die Hitzeakkumulationseffekte, welche in den vorangegangenen Untersuchungen nur bei niedrigen Schreibgeschwindigkeiten auftraten, hier auch bei der höheren Schreibgeschwindigkeit entstanden sein.

Die Einzelspur wurde mit einer Linse der Brennweite 4,5 mm, einem σ -polarisierten Strahl, 10 mm/s und einer Pulsenergie von 123 nJ geschrieben. Ihre Ausdehnung ist deutlich geringer. Sie ist etwa 18 μm hoch und 10 μm breit. Die Aufsicht auf die xy-Ebene zeigt im HF-DL-Modus einen hellen Bereich links und rechts der Materialmodifikation. In der Phasenkontrastaufnahme erscheint dieser Bereich dunkel. Das bedeutet, dass in diesem Bereich der Brechungsindex eine positive Änderung erfahren hat. Somit könnte theoretisch Wellenleitung in diesen Bereichen möglich sein.

8.5.2. Materialmodifikationen in Yb:CALGO

Die mit 10 MHz Repetitionsrate in Yb:CALGO geschriebenen Spuren unterscheiden sich wesentlich von den bei 1 kHz erzeugten Materialmodifikationen. Zur Visualisierung sind in Abb. 8.12 die HF-DL, PH und DF- Mikroskopaufnahmen einiger Spuren, welche bei 10 MHz in Yb:CALGO geschrieben wurden, in der Aufsicht auf die yz- und xy-Ebene dargestellt. Zum Vergleich werden auch Mikroskopaufnahmen einer bei 1 kHz geschriebenen Wellenleiterdoppelspur gezeigt. Eine detaillierte Übersicht über die mit 10 MHz Repetitionsrate erzeugten Materialmodifikationen findet sich in Abb. C.1 in Anhang C.

Die Spuren, welche bei 10 MHz geschrieben wurden, bestehen aus einer kettenförmigen Aneinanderreihung von Punktdefekten, wie sie auch in Glas [Eat05] und in Yb:YAG (vgl. Abb. 8.3) bei niedrigen Schreibgeschwindigkeiten um 1 mm/s beobachtet werden. Folglich treten Hitzeakkumulationseffekte in Yb:CALGO, wie in Glas, auch bei höheren Schreibgeschwindigkeiten auf. Beim Schreiben senkrecht zur optischen Achse (vgl. Abb. 7.5), ist die Schwelle für eine Materialmodifikation höher als beim Schreiben parallel zur optischen Achse. Deswegen wurde beim Schreiben senkrecht zur optischen Achse eine höhere Pulsenergie gewählt. Generell streuen die Strukturen, welche senkrecht zur optischen Achse geschrieben wurden, mehr als die parallel zur optischen Achse geschriebenen (vgl. DF-Mikroskopaufnahmen, Abb. C.1 in Anhang C). Außerdem ist die Spurbreite bei ersteren ebenfalls größer. Dies rührt daher, dass, wie bereits in [Has15a] diskutiert, die bei der fs-Laserstrukturierung induzierten Spannungen und somit die Änderung des spannungsinduzierten Brechungsindex aufgrund der Materialeigenschaften in CALGO entlang der optischen Achse stärker als entlang der kurzen Kristallachsen sind.

Die Materialmodifikationen wurden für verschiedene Schreibgeschwindigkeiten untersucht. Der Abstand der aufgeschmolzenen punktförmigen Bereiche nimmt mit zunehmen-

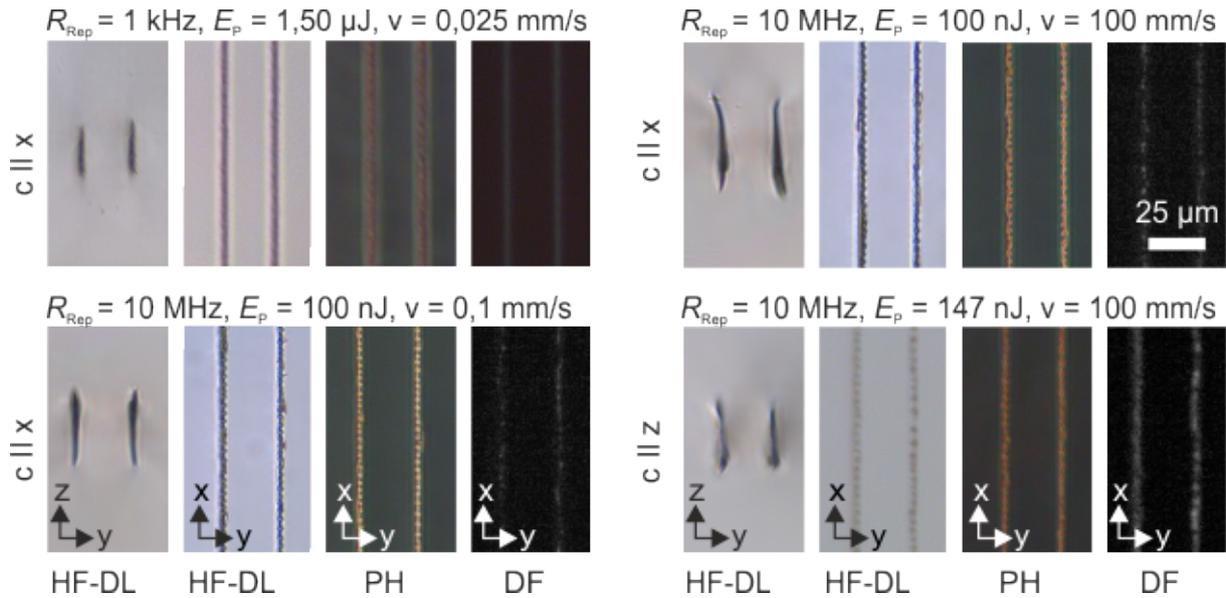


Abbildung 8.12.: DL-HF-, PH- und DF-Leica-Mikroskopaufnahmen von Wellenleiterstrukturen in Yb:CALGO, geschrieben parallel zur optischen Achse und senkrecht zur optischen Achse (vgl. Abb. 7.5) mit einer Linse der Brennweite 4,5 mm, verschiedenen Schreibgeschwindigkeiten und Pulsenergien sowie 10 MHz und zum Vergleich 1 kHz Repetitionsrate.

der Geschwindigkeit zu. Dadurch tritt bei Schreibgeschwindigkeiten zwischen 2 mm/s und 50 mm/s vermehrt Rissbildung auf. Bei der höchsten mit den verwendeten Verschiebetischen realisierbaren Verfahrensgeschwindigkeit von 100 mm/s sind wiederum keine Risse mehr zu erkennen (vgl. Abb. C.1 (b), HF-DL, xy-Ebene). Somit folgt, dass die besten Wellenleitereigenschaften von Wellenleitern, welche parallel zur optischen Achse und entweder bei niedrigen Schreibgeschwindigkeiten um 0,1 mm/s - 1 mm/s oder sehr hohen um 100 mm/s geschrieben wurden, erwartet werden können. Da aufgrund der zeitlich begrenzten Verfügbarkeit des MHz-Lasersystems keine allzu ausführliche Optimierung der Schreibparameter vorgenommen werden konnte, ist nicht auszuschließen, dass durch eine bessere Anpassung der Pulsenergie auch bei Schreibgeschwindigkeiten zwischen 1 mm/s und 100 mm/s rissfreie Strukturen erzeugt werden können.

9. Selektives Ätzen fs-lasergeschriebener Strukturen in YAG

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der systematischen Untersuchung selektiven Ätzens fs-lasergeschriebener Strukturen in kristallinem YAG dargestellt und diskutiert. Zuerst wird der Einfluss der Ätzparameter Zeit, Temperatur und Ätzsubstanz auf den selektiven Ätzprozess beschrieben. Dann wird der Einfluss der Strukturierungsparameter und zuletzt die Selektivität untersucht. Der Einfluss der Ätzparameter wurde an gleichermaßen strukturierten Proben untersucht. Zur Untersuchung des Einflusses der Strukturierungsparameter auf den Ätzprozess wurden undotierte YAG-Proben mit Einzelspuren strukturiert, wie in Abschn. 7.1.3 beschrieben, die unter gleichen Bedingungen selektiv geätzt wurden. Um den Herstellungsprozess hinsichtlich seiner Dauer zu optimieren, wurde das selektive Ätzverhalten von mit den maximal möglichen Schreibgeschwindigkeiten bei 1 kHz (ca. 2 mm/s) und 10 MHz (100 mm/s) geschriebenen Spuren verglichen. Dabei war die maximal mögliche Schreibgeschwindigkeit bei 1 kHz durch den räumlichen Pulsüberlapp begrenzt, bei 10 MHz durch die maximale Verfahrensgeschwindigkeit der Verschiebetische.

9.1. Einfluss der Ätzparameter

Dieser Abschnitt beschreibt die Abhängigkeit des selektiven Ätzprozesses von den Ätzparametern. Die untersuchten Ätzparameter sind: Ätzdauer, also Zeit, Temperatur und die Ätzsubstanz.

9.1.1. Zeit

Um die Zeitabhängigkeit des Ätzverhaltens zu untersuchen, wurden die Ätztiefe und die Kanalbreite in Abhängigkeit von der Ätzdauer, analysiert. Zuerst wurde das selektive Ätzverhalten von 85 %H₃PO₄ untersucht. In Abb. 9.1 findet sich ein Beispiel für die gemessene Zeitabhängigkeit der Ätztiefe d , die für die meisten untersuchten Ätz- und Strukturierungsparameter beobachtet wurde. Die Ätztiefe d ist eine Quadratwurzelfunktion der Ätzdauer t . Dieser funktionelle Zusammenhang lässt sich durch die Brownsche Diffusionsgleichung [Lem97; Ein05] beschreiben:

$$d = \sqrt{2 \cdot D \cdot t}. \quad (9.1)$$

Darin ist der Fitparameter D äquivalent zur Diffusionskonstanten der Brownschen Diffusion [Ein05; Smo06]:

$$D = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{6\pi\eta r}, \quad (9.2)$$

mit R der allgemeinen Gaskonstante, N_A der Avogadro-Konstante, r dem mittleren Teilchenradius der diffundierenden Teilchen, T der Ätztemperatur und η der Viskosität der Ätzsubstanz.

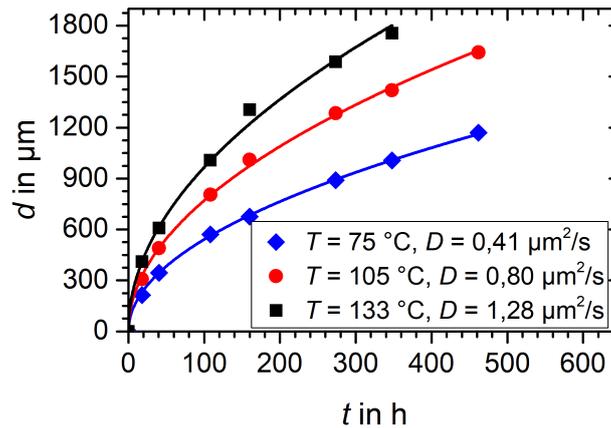


Abbildung 9.1.: Ätztiefe d in Abhängigkeit von der Ätzdauer t und Wurzelfit. Die in 85 %H₃PO₄ und verschiedenen Temperaturen selektiv geätzten Spuren wurden mit 1 kHz, 0,45 μJ , 0,1 mm/s und σ -Polarisation in [111] orientierte YAG-Proben geschrieben.

Die zeitabhängige Zunahme der Kanalbreite $b_{K,ZW}$ wurde an den Lichtmikroskopaufnahmen der xy-Querschnitte der möglichst weit, aber noch nicht bis zum Durchfluss, geätzten Kanäle gemessen. Dafür wurde der Kontrast der Mikroskopbilder maximiert, sodass die Hintergrundpixel den Farbwert 0 hatten. So konnte die Breite an jeder Position des Kanals durch automatisiertes Zählen der Pixel mit einem Wert > 0 bestimmt werden. Anhand von Gl. (9.1) konnte die Expositionsdauer des Materials gegenüber der Säure für jede x-Position bestimmt werden, wodurch anhand des Verlaufs der Kanalbreite in x-Richtung Rückschlüsse auf den Ätzfortschritt im unmodifizierten Material gezogen werden konnten. Dabei wurde der tiefsten Stelle des Kanals die Ätzdauer $t = 0$ zugeordnet, denn an dieser Position war das unmodifizierte Material am kürzesten der Säure ausgesetzt.

Aufgrund des hohen Aspektverhältnisses der Materialmodifikationen wird das modifizierte Material senkrecht zur Schreibrichtung in vernachlässigbar kurzer Zeit abgetragen. Danach entsteht die in Abschn. 8.1.2 beschriebene Zunahme des Kanaldurchmessers mit der Zeit analog zum selektiven Ätzprozess, jedoch mit der Ätzrate des unmodifizierten Materials. Der Fitparameter D_b der Zunahme der Kanalbreite $b_{K,ZW}$ (zur Definition von $b_{K,ZW}$ s. Abb. 9.10) in Abhängigkeit von der Zeit ist dabei etwa 5 Größenordnungen geringer als der Parameter D der Ätztiefe. Die Ätzrate des unmodifizierten Materials sollte

von den Strukturierungsparametern unabhängig und somit für gleiche Ätzparameter identisch sein. Der Zuwachs der Kanalbreite in Abhängigkeit von der Ätzdauer wurde für alle in dieser Arbeit verwendeten Ätzparameter bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 9.2 dargestellt. Die gemessenen Werte D_b finden sich in den Legenden.

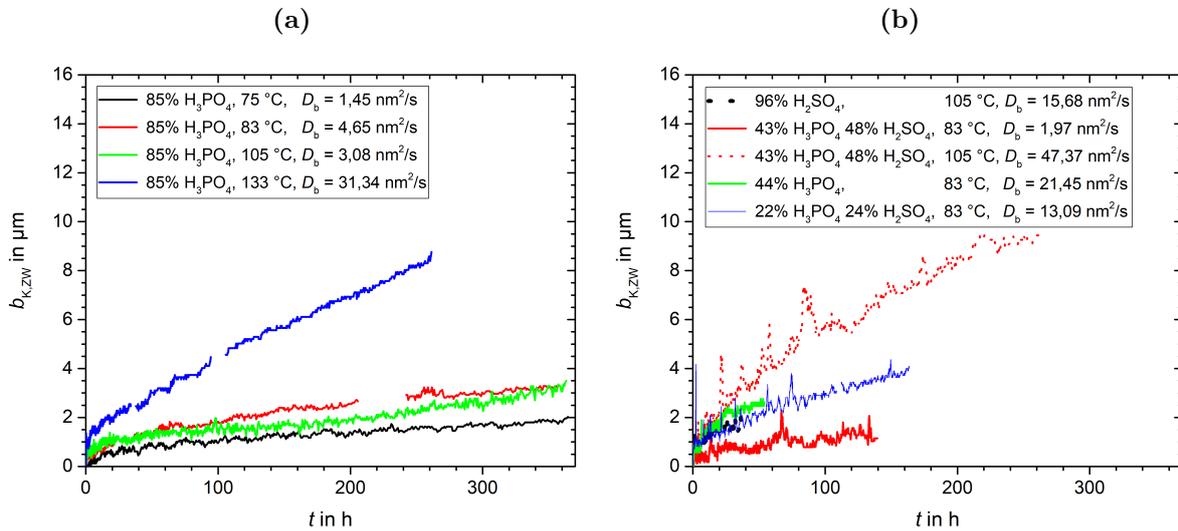


Abbildung 9.2.: Zunahme der Kanalbreite $b_{K,ZW}$ in Abhängigkeit von der Ätzdauer (a) für mit 85 % H_3PO_4 bei verschiedenen Temperaturen geätzte Kanäle, (b) für verschiedene Ätzsubstanzen und Temperaturen. Bei fehlenden Werten ergab die automatisierte Datenauswertung aufgrund von Mikroskopie-Artefakten keine sinnvollen Werte. Die Spuren waren mit den gleichen Schreibparametern geschrieben wie die an denen die Ätztiefen in Abb. 9.1 gemessen wurden.

Bis auf die Kanäle, welche mit 85 % H_3PO_4 bei 133 °C und 105 °C geätzt wurden, zeigen alle Verläufe des Zuwachses der Kanalbreite mit der Zeit in Abb. 9.2 den in Gl. (9.1) beschriebenen funktionellen Zusammenhang. Einige Verläufe zeigen Unterbrechungen. In diesen Bereichen konnte der Breitenzuwachs aufgrund von Beschädigungen oder Verunreinigungen auf der Oberfläche der Probe nicht gemessen werden.

Wie in Abb. 9.2 (a) zu erkennen ist, ist der Kanalbreitenzuwachs bei hohen Temperaturen größer. Das bedeutet, dass auch die Ätzrate des unmodifizierten Materials zu hohen Ätztemperaturen zunimmt. Da der Einfluss der Diffusion auf die Ätzgeschwindigkeit mit zunehmender Kanalbreite abnimmt, nähert sich der Breitenzuwachs bei dem bei 133 °C geätzten Kanal mit der Zeit einem linearen Verlauf. Der Kanal, welcher bei 105 °C geätzt wurde, konnte bei der Aufnahme des Mikroskopbildes aus den in Abschn. 8.1.2 beschriebenen Gründen nicht über die gesamte Länge des Kanals scharf gestellt werden. Deshalb muss die Auswertung des entsprechenden Kanals als wenig zuverlässig gewertet werden.

Von den Ätzsubstanzen, welche einen Quadratwurzelzusammenhang von Ätztiefe und Zuwachs der Kanalbreite mit der Zeit zeigen, ist mit 43 % H_3PO_4 48 % H_2SO_4 bei 105 °C der Zuwachs der Kanalbreite mit der Zeit am höchsten, vgl. Abb. 9.2 (b), $D_b = 47,37 \text{ nm}^2/\text{s}$.

Werden verschiedene Ätzsubstanzen bei einer Ätztemperatur von 83 °C verglichen, wird jedoch der geringste Kanalbreitenzuwachs von $D_b = 1,97 \text{ nm}^2/\text{s}$ ebenfalls mit der Ätzsubstanz 43 %H₃PO₄ 48 %H₂SO₄ erreicht.

Der selektive Ätzprozess von Mikrokanälen in YAG könnte als eine Kombination aus dem reinen Ätzprozess des modifizierten Materials und dem des unmodifizierten Materials, welche beide eine konstante intrinsische Ätzrate aufweisen und dem Austausch der Reaktionsprodukte im geätzten Mikrokanal durch Diffusion angesehen werden. Die Diffusion bestimmt dabei den zeitlichen Verlauf, sodass sich insgesamt der beobachtete Quadratwurzelzusammenhang ergibt. Ein ähnlicher funktioneller Zusammenhang der Ätztiefe mit der Zeit wurde zuvor auch in Quarzglas beobachtet [Ven10]. Anders als in Quarzglas wurden in YAG im Rahmen dieser Arbeit jedoch keine Sättigungseffekte des Ätzprozesses beobachtet, sondern der Ätzfortschritt folgt stetig dem Verlauf, welcher durch Gl. (9.1) beschrieben ist. Dies ist höchstwahrscheinlich auf die höhere Selektivität (vgl. Abschn. 9.3) des Ätzprozesses in YAG im Vergleich zu der beim selektiven Ätzen fs-lasergeschriebener Spuren in Quarzglas mit Flußsäure zurückzuführen.

Mit Hilfe des funktionellen Zusammenhangs aus Gl. (9.1) und den Parametern D und D_b können Länge und Form der geätzten Kanäle in Abhängigkeit von der Ätzdauer vorab bestimmt werden, sofern die Kanalbreite zum Zeitpunkt Null, b_{k0} bekannt ist. Diese kann durch den Durchmesser der Materialmodifikation abgeschätzt werden.

9.1.2. Temperatur

Die Viskosität der Ätzflüssigkeit η in Gl. (9.2) hängt, wie in [Ram23] beschrieben, mit der Temperatur zusammen:

$$\eta = X \cdot \exp(Y/T). \quad (9.3)$$

In dieser Gleichung sind die Parameter X und Y empirisch zu bestimmende Materialkonstanten. Für die Temperaturabhängigkeit des Fitparameters D folgt mit Gl. (9.2):

$$D = \frac{R}{6\pi r N_A X} \cdot T \cdot \exp(T/Y). \quad (9.4)$$

Die Werte, welche im Rahmen dieser Arbeit für D bestimmt wurden, lagen für 85 %H₃PO₄ zwischen 0,41 $\mu\text{m}^2/\text{s}$ und 1,28 $\mu\text{m}^2/\text{s}$, abhängig von der Ätztemperatur. In Abb. 9.3 ist D , entsprechend Gl. (9.4), über die Temperatur aufgetragen. Der Parameter $b = R/(6\pi r N_A X)$ fasst die konstanten Vorfaktoren zusammen. Da nicht genügend Datenpunkte vorhanden waren, um die Funktion aus Gl. (9.4) an die Daten zu fitten, wurde eine Anpassung von Hand vorgenommen. Mit $b = 3,7 \cdot 10^{-6} \mu\text{m}^2/\text{s}$ und $Y = 60 \text{ K}$ ist die Abweichung der Datenpunkte von dem funktionellen Zusammenhang, der als gestrichelte Linie angedeutet

ist, gering. Dies deutet darauf hin, dass die experimentellen Ergebnisse mit der Theorie übereinstimmen.

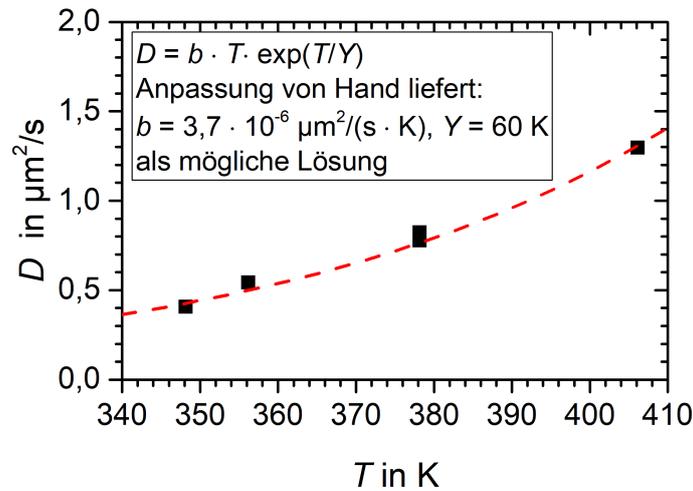


Abbildung 9.3.: Fitparameter D in Abhängigkeit von der Ätztemperatur T . Die bei 75°C - 133°C (348 K - 406 K) in $85\% \text{H}_3\text{PO}_4$ selektiv geätzten Spuren wurden mit 1 kHz , $0,45 \mu\text{J}$, $0,1 \text{ mm/s}$ und einem σ -polarisierten Laserstrahl in $[111]$ orientierte YAG-Proben geschrieben.

Folglich kann der selektive Ätzprozess durch Erhöhen der Ätztemperatur beschleunigt werden. Allerdings nimmt, wie in Abschn. 8.1.2 beschrieben, auch die Verbreiterung der Kanäle mit der Temperatur zu. Das bedeutet, dass D_b stärker mit der Ätztemperatur steigen muss als D , also die Ätzrate des unmodifizierten Materials mit der Temperatur stärker zunehmen sollte als die des modifizierten. Eine Anpassung von Hand der Parameter b und Y nach Gl. (9.4) and die Werte von D_b für die Ätzsubstanz $85\% \text{H}_3\text{PO}_4$ und Temperaturen zwischen 348 K - 406 K liefert $b = 1 \cdot 10^{-12} \mu\text{m}^2/\text{s}$ und $Y = 20 \text{ K}$. Dies bestätigt die Theorie, wie in Abschn. 9.3 näher erläutert wird.

Mit Gl. (9.2) können unter der Annahme, dass die Viskosität, welche für das selektive Ätzverhalten maßgeblich ist, die der Ätzsubstanz ist, die Teilchenradii der diffundierenden Teilchen bestimmt werden. Für $85\% \text{H}_3\text{PO}_4$ bei Temperaturen zwischen 75°C - 133°C wurden als Beispiel die Teilchenradii berechnet. Dafür wurde die Viskosität [Van58] entnommen. Das Ergebnis ist in Abb. 9.4 dargestellt.

Der Teilchenradius liegt bei etwa 20 nm , was in etwa der Größe von Makromolekülen entspricht. Solche Makromoleküle können Polymere, wie beispielsweise Polyphosphate sein. Polyphosphate könnten sich (vgl. Gl. (3.1) und Gl. (7.1)) aus den Reaktionsprodukten der Ätzreaktion bilden. Der Teilchenradius nimmt mit der Temperatur leicht zu. Es ist möglich, dass höhere Temperaturen die Polyphosphatbildung fördern, wodurch bei höheren Temperaturen etwas größere Moleküle gebildet werden könnten. Die physikalische

Ursache für diese Zunahme der Teilchenradii ist jedoch bisher nicht abschließend geklärt.

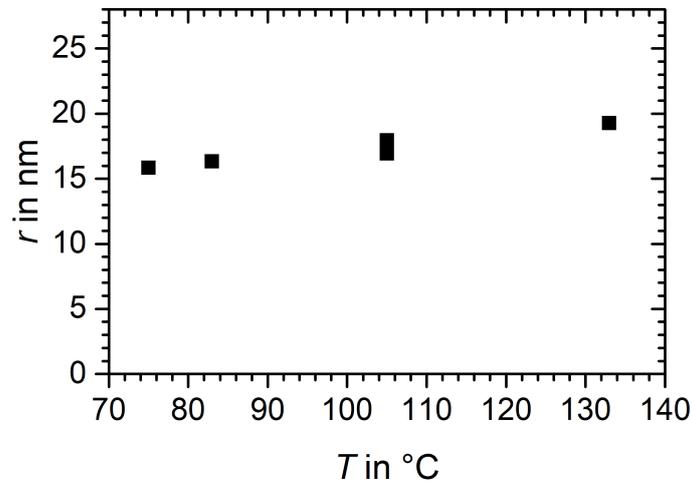


Abbildung 9.4.: Teilchenradius der beim selektiven Ätzen in 85 %H₃PO₄ diffundierenden Teilchen. Berechnet aus dem Fitparameter D mit Gl. (9.2) und Viskositätswerten aus [Van58].

9.1.3. Ätzsubstanz

Der Einfluss der Ätzsubstanz auf den selektiven Ätzprozess wurde für die in Abschn. 7.3 aufgeführten verschiedenen Substanzen an gleichartigen fs-laserinduzierten Materialmodifikationen untersucht. In Abb. 9.5 sind für drei verschiedene Ätzsubstanzen (85 %H₃PO₄, 96 %H₂SO₄ und 43 %H₃PO₄ 48 %H₂SO₄) die gemessenen Ätztiefen über die Zeit aufgetragen. Die Ätztemperatur betrug 105 °C. Die Spuren wurden mit 1 kHz, 0,1 mm/s, 0,45 μJ, und σ -Polarisation in [111] orientierte YAG Kristalle geschrieben.

Durch Verwendung von 43 %H₃PO₄ 48 %H₂SO₄ konnte die Ätzgeschwindigkeit verglichen mit 85 %H₃PO₄ und 96 %H₂SO₄ und den Ergebnissen aus [Cho13] und [Ród18] deutlich erhöht werden. Der Fitparameter D war im Mittel mehr als einen Faktor 4, um welchen sich entsprechend Gl. (9.1) die Ätzdauer verkürzt, höher.

Im nächsten Schritt wurden die Ätzsubstanzen 22 %H₃PO₄ 24 %H₂SO₄ und 43 %H₃PO₄ bei einer Ätztemperatur von 83 °C untersucht. Die gemessenen Ätztiefen in Abhängigkeit von der Zeit sind in Abb. 9.6 gezeigt. Mit 22 %H₃PO₄ 24 %H₂SO₄ als Ätzflüssigkeit ist die Ätzgeschwindigkeit im Vergleich zu mit Wasser verdünnter Phosphorsäure und auch allen anderen bisher untersuchten Ätzflüssigkeiten weitaus am schnellsten. Die Ätztiefe ist keine Quadratwurzelfunktion der Zeit mehr, sondern die Summe eines linearen und eines Quadratwurzelterms mit den beiden Fitparametern A und B :

$$d = A \cdot t + \sqrt{2B \cdot t}. \quad (9.5)$$

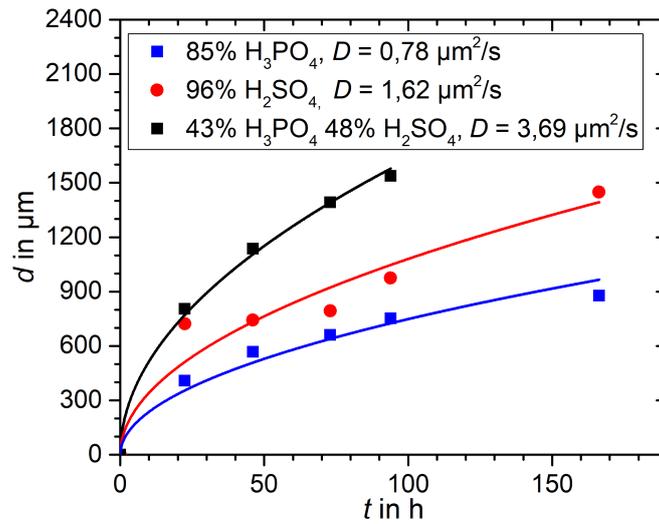


Abbildung 9.5.: Ätztiefe d in Abhängigkeit von der Ätzdauer t und Wurzelfit für bei einer Temperatur von 105 °C in 85 %H₃PO₄, 96 %H₂SO₄ und 43 %H₃PO₄ 48 %H₂SO₄ geätzte Spuren. Die Strukturierungsparameter waren: 1 kHz, 0,45 μJ, 0,1 mm/s, σ -Polarisation, und die Schreibrichtung in YAG [111].

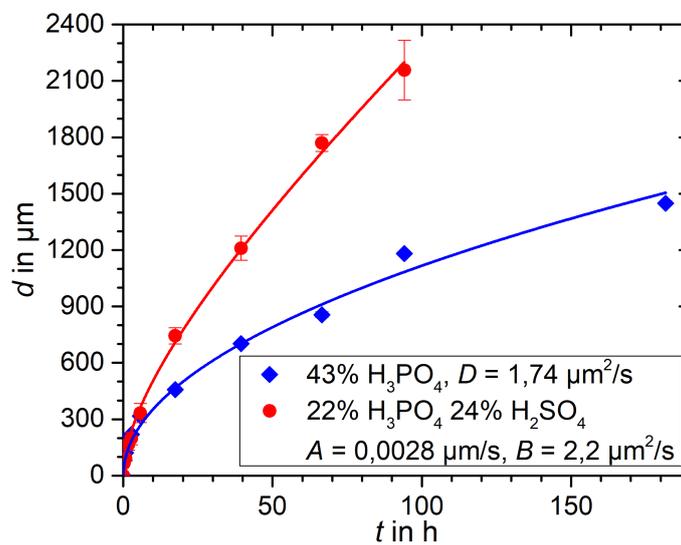


Abbildung 9.6.: Ätztiefe d in Abhängigkeit von t und Fit für bei 83 °C in 22 %H₃PO₄ 24 %H₂SO₄ und 43 %H₃PO₄ geätzte Kanäle. Die Spuren wurden mit 1 kHz, 0,3 μJ, 0,1 mm/s und σ -Polarisation in [111] Richtung in YAG geschrieben.

Im vorliegenden Fall ist A eine Rate von $0,0028 \mu\text{m/s}$, B hat den Wert $2,24 \mu\text{m}^2/\text{s}$. Der Zusammenhang von Ätztiefe und Zeit nähert sich also einer linearen Funktion. Damit wird die Ätzrate, welche die Zeitableitung der Ätztiefe ist, näherungsweise konstant. Die Diffusion kann vernachlässigt werden und der selektive Ätzprozess geht in den intrinsischen Ätzprozess des modifizierten Materials über, der linear mit der Zeit verläuft [Ros18]. Der Übergang zu einer konstanten Ätzrate ist sehr vorteilhaft für das Ätzen komplexer, langer Strukturen, denn im Gegensatz zu einem Quadratwurzelzusammenhang sinkt die Ätzgeschwindigkeit nicht mit der Zeit.

In Tabelle 9.1 sind zum Vergleich die Parameter der Ätzprozesse für verschiedene Ätzsubstanzen aufgeführt. Es zeigt sich, dass die in dieser Arbeit ermittelten Werte für D die Herstellung der längsten Strukturen in der kürzesten Zeit im Vergleich zu anderen Arbeiten ermöglichen.

Ätzflüssigkeit	T in °C	D in $\mu\text{m}^2/\text{s}$	d in mm	t in h	
85 %H ₃ PO ₄	105	0,802	0,75	94	Abb. 9.5
96 %H ₂ SO ₄	105	1,62	0,97	94	Abb. 9.5
43 %H ₃ PO ₄ 48 %H ₂ SO ₄	105	3,69	1,54	94	Abb. 9.5
43 %H ₃ PO ₄	83	1,74	1,18	94	Abb. 9.6
22 %H ₃ PO ₄ 24 %H ₂ SO ₄	83	$A = 0,0028 \mu\text{m/s}$ $B = 2,24 \mu\text{m}^2/\text{s}$	2,16	94	Abb. 9.6
85 %H ₃ PO ₄	50		0,24	70	[Sie09]
50 %H ₃ PO ₄	90		0,5	30	[Cho13]
44 %H ₃ PO ₄	77		1	170	[Ród18]

Tabelle 9.1.: Selektives Ätzen von YAG: Überblick über Literaturwerte und in dieser Arbeit bestimmte Werte. Die Quellen sind in der rechten Spalte angegeben.

Die Unsicherheit bei der Bestimmung von D folgt aus den Unsicherheiten bei der Bestimmung der Ätztiefe, der Ätzdauer und der Ätztemperatur sowie der Reproduzierbarkeit der Strukturierungsergebnisse. Bei der Bestimmung der Ätztiefe können durch Reflexionen und Schatten an den Kanten Unsicherheiten von höchstens $\Delta d = \pm 50 \mu\text{m}$ entstehen. Die Ätzdauer wurde bis auf $\Delta t = \pm 2 \text{ min}$ genau gemessen. Mit Gl. (9.1) folgt die relative Messunsicherheit von D

$$\frac{\Delta D}{D} = \sqrt{\left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2 + \left(\frac{2\Delta d}{d}\right)^2} \quad (9.6)$$

Aufgrund der vernachlässigbaren Unsicherheit bezüglich der Ätzdauer Δt und der gegenüber der Messgenauigkeit großen Länge der Kanäle von über $500 \mu\text{m}$ liegt die relative Messunsicherheit in allen Fällen bei unter 20 %.

Die Reproduzierbarkeit der Strukturierungsergebnisse kann anhand vorangegangener Experimente auf über 90 % geschätzt werden. Über die Untersuchung mehrerer, mit glei-

chen Parametern hergestellter Proben wurde die Reproduzierbarkeit von D zusätzlich bestimmt. Auch daraus folgt $\Delta D/D$ höchstens $\pm 20\%$, für den Term $\sqrt{2D}$ dementsprechend höchstens $\pm 10\%$. Aufgrund des hohen Zeitaufwandes für jede Messreihe wurde im Rahmen dieser Arbeit darauf verzichtet, für jeden untersuchten Parameter eine angemessene Statistik zu erstellen. Es wurden jedoch für einige Parameter mehrere Messreihen in verschiedenen Proben erstellt und ein relativer statistischer Messfehler von $\pm 8\%$ bestimmt.

9.2. Einfluss der Strukturierungsparameter

Neben dem Einfluss der Ätzparameter auf den selektiven Ätzprozess wurde auch derjenige der Strukturierungsparameter untersucht. Die theoretischen Beschreibungen der Einflüsse der fs-Laserstrukturierungsparameter in Abschn. 2.5.3 und die Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchung der fs-laserinduzierten Materialmodifikationen in Abschn. 8.1.1 deuten auf fundamentale Unterschiede beim selektiven Ätzen der bei einer Pulsrepetitionsrate von 1 kHz im Vergleich zu den bei 10 MHz geschriebenen Strukturen hin. Zudem war, wie in Abschn. 2.5.2 beschrieben, die Fokusgröße unterschiedlich. Deshalb wurde der Einfluss der Strukturierungsparameter Fokusbereich, Polarisierung, Kristallorientierung, Schreibrichtung, Pulsenergie und Schreibgeschwindigkeit jeweils mit einer Pulsrepetitionsrate von 1 kHz und 10 MHz untersucht. Wie bereits in Abschn. 2.5 erläutert, besteht ein enges Zusammenspiel aller Strukturierungsparameter. Daher lassen sich die nachfolgend beschriebenen Einflüsse der Parameter nicht gänzlich voneinander entkoppelt betrachten.

Da die Experimente mit 10 MHz Repetitionsrate zu einem Zeitpunkt durchgeführt wurden, zu dem die höhere Ätzgeschwindigkeit mit 43 % H_3PO_4 48 % H_2SO_4 als Ätzsubstanz bereits bekannt war, wurde diese verwendet. Die Strukturen wurden bei den Ätztemperaturen 83 °C, 90 °C und 105 °C untersucht. Das Ätzverhalten der mit 10 MHz geschriebenen Strukturen des 2. Strukturierungsregimes (vgl. Abschn. 8.1.1) war ähnlich dem der mit 1 kHz geschriebenen. Ätztiefe und Zuwachs der Kanalbreite zeigten den gleichen Quadratwurzelzusammenhang mit der Zeit.

9.2.1. Fokusbereich

Bei einer Repetitionsrate von 1 kHz hatte in Abschn. 8.1.1 die Schreibgeschwindigkeit einen signifikanten Einfluss auf die Materialmodifikation gezeigt. Deshalb wurde das Ätzverhalten bei der für möglichst kleine Kanalquerschnitte mit möglichst niedrigem Aspektverhältnis und gleichzeitig möglichst hoher Ätzgeschwindigkeit höchstmöglichen Schreibgeschwindigkeit von 0,1 mm/s in Abhängigkeit von der Pulsenergie untersucht. Das Ätzverhalten von mit 10 MHz geschriebenen Strukturen wurde bei einer festen Pulsenergie

von 75 nJ bzw. 78 nJ in Abhängigkeit von der Schreibgeschwindigkeit untersucht. Die Ätztiefe folgt für alle untersuchten Strukturierungsparameter Gl. (9.1).

Pulswiederholrate 1 kHz

Beim selektiven Ätzen mit 85% H_3PO_4 bei 133 °C von mit 1 kHz und einer Schreibgeschwindigkeit von $\geq 0,1$ mm/s geschriebener Spuren ist D , wie in Abb. 9.7 (a) zu erkennen, für mit Linsen der Brennweite $f = 3,1$ mm und $f = 4,5$ mm und Pulsenergien zwischen 0,9 μJ - 4,5 μJ erzeugte Materialmodifikationen etwa konstant. Dies kann jedoch auch auf die hohe Ätzt Temperatur zurückzuführen sein. An mit der Linse der Brennweite $f = 3,1$ mm und einer Pulsenergie niedriger als 1 μJ geschriebenen Spuren konnte kein selektives Ätzen beobachtet werden. Einerseits nimmt beim Ätzen mit der Linse der Brennweite $f = 8,0$ mm geschriebener Spuren D für Pulsenergien $> 3 \mu\text{J}$ aufgrund von verstärkter Rissbildung ab, andererseits aber auch für Pulsenergien $< 1 \mu\text{J}$, also geringen Pulsenergien, bei denen die niedrigen Spürhöhen erreicht werden (vgl. Abschn. 7.1.3).

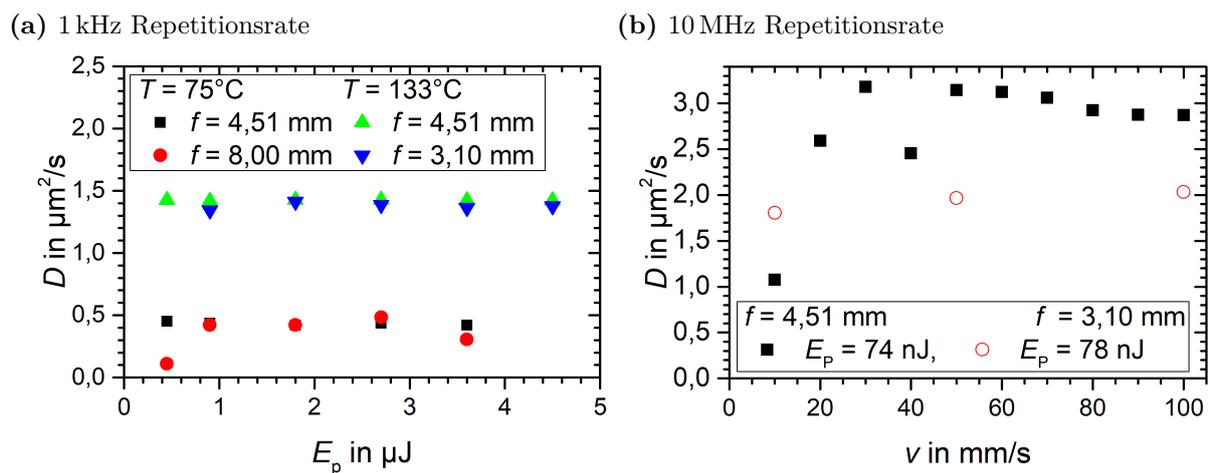


Abbildung 9.7.: Fitparameter D für verschiedene Fokusbrennwerten. (a) $D(E_p)$, Spuren geschrieben mit 1 kHz, 0,1 mm/s, Laserpolarisation π in [111] Richtung und $f = 3,1$ mm, 4,5 mm und 8,0 mm, geätzt bei 75 °C und 133 °C in 85% H_3PO_4 . (b) $D(v)$, Spuren geschrieben mit 10 MHz, σ -Polarisation, in [111] Richtung, mit $f = 3,1$ und 4,5 mm und bei 83 °C in 43% H_3PO_4 48% H_2SO_4 geätzt.

Pulswiederholrate 10 MHz

Ausgehend von den Ergebnissen bei 1 kHz wurden bei 10 MHz nur Spuren, welche mit einer Linse der Brennweite $f = 3,1$ mm und 4,5 mm geschrieben wurden, untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 9.7 (b) dargestellt.

Tatsächlich wurden mit letzterer Linse höhere Fitparameter D von bis zu $3,13 \mu\text{m}^2/\text{s}$ bei einer Pulsenergie von 75 nJ und einer Schreibgeschwindigkeit von 50 mm/s und einer Ätztemperatur von 83°C erreicht. Mit der Linse der Brennweite $3,1 \text{ mm}$ lagen die Werte von D bei bis zu $2,46 \mu\text{m}^2/\text{s}$, für $v = 10 \text{ mm/s}$. Bei Fokussierung mit der Linse der Brennweite $4,5 \text{ mm}$ nimmt D für Geschwindigkeiten niedriger als 30 mm/s bis zu 12% ab.

9.2.2. Polarisation

Ein Einfluss der Strukturierungslaserpolarisation auf den selektiven Ätzprozess wurde mit sämtlichen Ätzflüssigkeiten untersucht. Soweit die Probenlänge, also die Kanallänge des geätzten Mikrokanals, kürzer als 4 mm war, war kein signifikanter Einfluss der Polarisation zu erkennen. Erst beim Ätzen der in Abb. 8.8 gezeigten Struktur, mit Kanallängen von $6,9 \text{ mm}$ bzw. $8,9 \text{ mm}$, wurde ein Unterschied festgestellt. Der mit σ -Polarisation geschriebene lange Arm ($8,9 \text{ mm}$) zeigte wie in Glas einen etwas höheren Ätzfortschritt mit der Zeit als der senkrecht dazu geschriebene. Der Unterschied in der Ätzgeschwindigkeit wurde nicht quantitativ gemessen, da die vertikalen Zugänge der Probe eine andere Ätzgeschwindigkeit als die horizontalen Kanäle aufweisen.

In Quarzglas bilden sich, wie in Abschn. 2.5 beschrieben, bei der fs-Laserstrukturierung Nanostrukturen entlang der Schreibrichtung aus, falls der Strukturierungslaser senkrecht zur Schreibrichtung polarisiert ist [Hna05b]. Derartige Nanostrukturen wurden mit den angewandten lichtmikroskopischen Untersuchungsmethoden in YAG nicht beobachtet. Trotzdem könnte dieser Effekt für den Unterschied im Ätzverhalten verantwortlich sein. Er ist allerdings viel weniger stark ausgeprägt als in Glas.

9.2.3. Kristallorientierung

Der Einfluss der Kristallorientierung wurde an $[111]$ und $[100]$ orientierten Kristallen untersucht. Die fs-lasergeschriebenen Spuren wurden in $43\% \text{H}_3\text{PO}_4$ $48\% \text{H}_2\text{SO}_4$ bei einer Temperatur von 83°C und 105°C geätzt. Die für D bestimmten Werte unterscheiden sich bei derselben Pulsenergie um maximal 22% , wobei bei 83°C im Mittel die Werte für die $[100]$ Orientierung höher sind, bei 105°C die für $[111]$. Folglich zeigt die Kristallorientierung keinen signifikanten Einfluss auf die Ätzgeschwindigkeit.

9.2.4. Schreibrichtung

Mit dem kHz-Lasersystem wurde auch das selektive Ätzen an Spuren, welche entlang der z-Achse geschrieben wurden, untersucht. Dafür wurde der Fokus aus einer Tiefe von $1,8 \text{ mm}$ mit einer Geschwindigkeit von $0,1 \text{ mm/s}$ bis zur Oberfläche verfahren. An der Oberfläche ging die Materialmodifikation im Volumen in Oberflächenablation über. Da der Fokus in z-Richtung länger ist als in x- und y-Richtung, ist bei dieser Schreibmethode

der räumliche Pulsüberlapp größer. Daraus resultiert eine stärkere Materialmodifikation. Zudem verlaufen entstehende Risse entlang der z-Richtung, sodass sie den Ätzprozess beschleunigen und nicht verlangsamen. Dadurch verläuft der selektive Ätzprozess von vertikal geschriebenen Spuren schneller.

Beim Schreiben in vertikaler Richtung nimmt die Verzerrung des fokalen Volumens in vertikaler Richtung Δ_{SA} entsprechend Gl. (2.4) mit der Schreibtiefe zu. Dadurch verringert sich wiederum die Intensität im fokalen Volumen und mit zunehmender Tiefe muss die Pulsenergie angepasst werden. Dies wurde in diesem Experiment nicht getan. Mit einer Pulsenergie von $0,45 \mu\text{J}$ ist in einer Schreibtiefe von ca. 1 mm die Materialmodifikation zu schwach bzw. es entsteht keine mehr, sodass auch kein selektives Ätzen mehr möglich ist. Mit höheren Pulsenergien ist eine für selektives Ätzen geeignete Materialmodifikation auch in größerer Tiefe möglich. Beim selektiven Ätzen in $85\% \text{H}_3\text{PO}_4$ bei einer Ätztemperatur von 83°C der in positiver z-Richtung geschriebenen Spur war $D = 0,82 \mu\text{m}^2/\text{s}$, anstelle von $0,53 \mu\text{m}^2/\text{s}$ beim Schreiben in horizontaler Richtung. Da jedoch beim Schreiben in vertikaler Richtung die maximale Länge der Spuren durch die Schreibtiefe begrenzt ist, wurde dieser Ansatz nicht weiterverfolgt.

9.2.5. Pulsenergie

Pulswiederholrate 1 kHz

Der Einfluss der Pulsenergie auf den selektiven Ätzprozess wurde an mit 1 kHz Repetitionsrate, verschiedenen Fokussierlinsen, Kristallorientierungen, Polarisierungen des Strukturierungslasers und Schreibgeschwindigkeiten geschriebenen Strukturen bei unterschiedlichen Ätztemperaturen untersucht. Bei $v = 0,1 \text{ mm/s}$ ist D im gesamten Bereich der untersuchten Pulsenergien von $0,18 \mu\text{J}$ - $4,5 \mu\text{J}$, unabhängig von den Parametern Orientierung und Polarisation, im Rahmen der Messgenauigkeit konstant. Für höhere Schreibgeschwindigkeiten ist in Abb. 9.9 (a) ein Einfluss der Pulsenergie zu erkennen, der in Abschn. 9.2.6 erklärt ist.

Pulswiederholrate 10 MHz

Beim selektiven Ätzen mit einer Repetitionsrate von 10 MHz geschriebener Spuren ist für Materialmodifikationen des 1. und 2. Strukturierungsregimes für Pulsenergien $< 155 \text{ nJ}$, kein signifikanter Einfluss der Pulsenergie auf das Ätzverhalten zu erkennen. Einige Beispielverläufe sind in Abb. 9.8 gezeigt.

Zu hohe Pulsenergien von mehr als 155 nJ bewirken eine starke Rissbildung, wie in Abschn. 8.1.1 beschrieben. Die Risse bewirken teilweise einen langsameren Ätzfortschritt

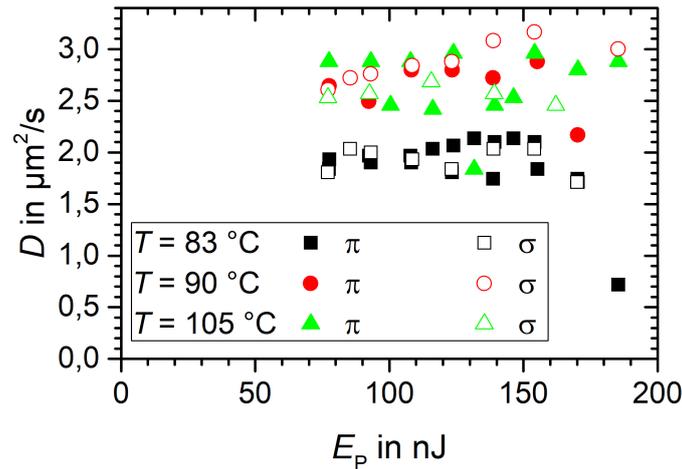


Abbildung 9.8.: $D(E_p)$ mit $v = 10\text{ mm/s}$, $R_{\text{Rep}} = 10\text{ MHz}$, einem π - bzw. σ -polarisierten Strahl, in $[111]$ orientierten YAG geschriebener und bei verschiedenen Temperaturen in $43\%\text{H}_3\text{PO}_4$ $48\%\text{H}_2\text{SO}_4$ selektiv geätzter Spuren.

und die Ätztiefenzunahme stagniert nach einiger Zeit. Dies könnte auf Unterbrechungen der Materialmodifikation der Spuren aufgrund von Rissen zurückzuführen sein.

9.2.6. Schreibgeschwindigkeit

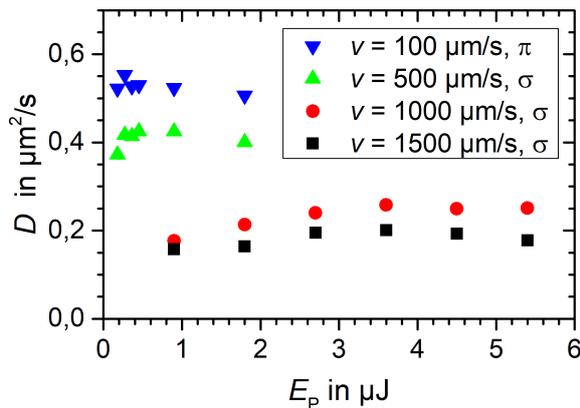
Pulswiederholrate 1 kHz

Um den Schreibprozess hinsichtlich einer möglichst hohen Schreibgeschwindigkeit zu optimieren, wurden mit dem 1 kHz Repetitionsraten-Laser Schreibgeschwindigkeiten bis zu 2 mm/s untersucht. Bei 2 mm/s reduziert sich der Pulsüberlapp nach Abschn. 2.5 auf 60 %. Abhängig von der Fokusgröße und Pulsenergie besteht ab einer bestimmten Geschwindigkeit kein räumlicher Pulsüberlapp mehr. Selektives Ätzen ist dann nicht möglich, da dafür eine zusammenhängende Materialmodifikation notwendig ist. Um den Pulsüberlapp zu vergrößern, kann die Pulsenergie erhöht werden, sodass die für eine Materialmodifikation erforderlichen Intensitäten in einem größeren Bereich erreicht werden.

Bereits für $v = 0,5\text{ mm/s}$ ist in Abb. 9.9 (a) der Fitparameter D mit $\approx 0,42\text{ }\mu\text{m}^2/\text{s}$ deutlich niedriger als bei $0,1\text{ mm/s}$ ($\approx 0,53\text{ }\mu\text{m}^2/\text{s}$). Bei Schreibgeschwindigkeiten über $0,5\text{ mm/s}$ nimmt die Ätzgeschwindigkeit nochmals signifikant ab. Ab einer Schreibgeschwindigkeit von 2 mm/s folgt die Zunahme der Ätztiefe mit der Zeit nicht mehr dem Verlauf einer Quadratwurzelfunktion. Der Zusammenhang zwischen Ätztiefe und Zeit wird näherungsweise linear und lässt sich, wie für niedrige Viskositäten, durch Gl. (9.5) beschreiben. Dabei sind allerdings im Gegensatz zu dem Ätzverhalten mit $22\%\text{H}_3\text{PO}_4$ $24\%\text{H}_2\text{SO}_4$ die Fitparameter so klein, dass der Tiefenzuwachs trotz der Abhängigkeit von t für praktikable Ätzdauern deutlich geringer ist als mit den Strukturierungsparametern, wel-

che einen Ätzprozess nach Gl. (9.1) erlauben. Die Abnahme der Ätzgeschwindigkeit bis zum Übergang in eine lineare Zeitabhängigkeit wird auch bei den übrigen untersuchten Schreibgeschwindigkeiten $> 0,1 \text{ mm/s}$ für niedrige Pulsenergien beobachtet. So folgt bei $v = 1 \text{ mm/s}$ die Ätztiefe erst ab $E_P = 0,9 \mu\text{J}$ dem Quadratwurzelzusammenhang mit der Zeit. Mit zunehmender Schreibgeschwindigkeit verschiebt sich das Maximum von D zu höheren Pulsenergien und der Einfluss der Pulsenergie nimmt zu. Bei einer Schreibgeschwindigkeit von 2 mm/s ist für Pulsenergien unter $3,6 \mu\text{J}$ gar kein selektives Ätzen mehr zu beobachten. Ein Wert für D konnte folglich nicht bestimmt werden.

(a) 1 kHz Repetitionsrate



(b) 10 MHz Repetitionsrate

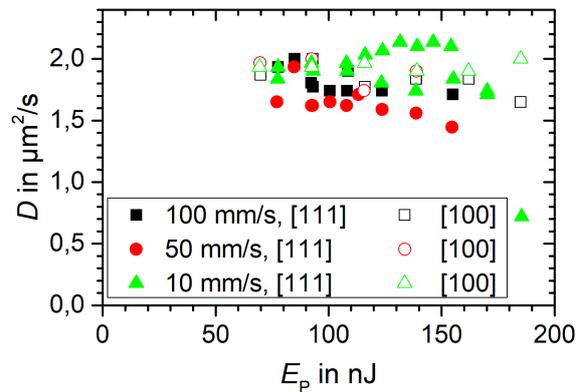


Abbildung 9.9.: $D(E_P)$ für verschiedene Schreibgeschwindigkeiten. Die Materialmodifikationen wurden mit (a) 1 kHz, in [111] Orientierung geschrieben und bei 83°C in $85\% \text{H}_3\text{PO}_4$ geätzt, (b) mit 10 MHz in [111] und [100] Orientierung geschrieben und in $43\% \text{H}_3\text{PO}_4$ $48\% \text{H}_2\text{SO}_4$ geätzt.

Pulswiederholrate 10 MHz

Bei 10 MHz Repetitionsrate wurde das selektive Ätzen von Spuren, die mit einer Linse der Brennweite $f = 4,5 \text{ mm}$ und einer der Brennweite $f = 3,1 \text{ mm}$ geschrieben wurden, in Abhängigkeit von der Schreibgeschwindigkeit untersucht (vgl. Abb. 9.7 (b) und 9.9 (b)). Für Schreibgeschwindigkeiten zwischen 30 mm/s und 100 mm/s war kein signifikanter Einfluss der Schreibgeschwindigkeit auf D festzustellen. Allerdings wurden mit der Linse der Brennweite $f = 3,1 \text{ mm}$ nur die Schreibgeschwindigkeiten von 10 mm/s , 50 mm/s und 100 mm/s untersucht.

Anders als bei 1 kHz wird bei 10 MHz im untersuchten Schreibgeschwindigkeitsbereich der Übergang zu niedriger Ätzgeschwindigkeit und einer annähernd linearen Zeitabhängigkeit der Ätztiefe bei niedrigen Schreibgeschwindigkeiten um 1 mm/s beobachtet (s. Abb. 9.7 (b)). Mit einer Pulsrepetitionsrate von 10 MHz treten bei der fs-Laserstrukturierung von YAG bei niedrigen Schreibgeschwindigkeiten vermutlich Hitzeakkumulationsef-

fekte auf (vgl. Abschn. 8.1.1), denn bei 10 MHz trifft der nächste Puls nach 10^{-7} s auf, wenn die thermischen und strukturellen Ereignisse des ersten Pulses (vgl. Abb. 2.3) noch nicht abgeschlossen sind. Diese andere Art der Materialmodifikation weist eine niedrigere Ätzrate auf. Bei der Strukturierung mit 1 kHz sollten gemäß des in Abschn. 2.3 beschriebenen zeitlichen Verlaufes der einzelnen Wechselwirkungsprozesse beim Entstehen der Materialmodifikation keine Hitzeakkumulationseffekte auftreten, denn nach etwa 1 μ s sind alle Wechselwirkungsprozesse abgeschlossen. Bei einer Repetitionsrate von 1 kHz beträgt der zeitliche Abstand der Pulse 1 ms.

9.3. Selektivität

In der Literatur ist die Selektivität S eines Ätzprozesses zumeist als das Verhältnis der Ätzrate des modifizierten Materials zur Ätzrate des unmodifizierten Materials definiert. Dabei ist die Ätzrate als der Abtrag von Material in einer Richtung pro Zeit definiert [Ros18]. Bei dieser Definition werden jedoch konstante Ätzraten vorausgesetzt.

So ist die Ätzrate von unmodifiziertem kristallinen YAG in der Literatur beispielsweise in 44 % H_3PO_4 bei 77°C angegeben als $0,36 \pm 0,23$ nm/h [Ród18]. Die Messmethode, mit der dieser Wert bestimmt wurde, ist jedoch nicht angegeben, die selektive Ätzrate wird als konstant angenommen und Diffusionseffekte im Kanal vernachlässigt.

Beim selektiven Ätzen von Mikrokanälen in YAG nehmen, wie in Abschn. 9.1.1 beschrieben, die Ätztiefe d und der Zuwachs der Kanalbreite $b_{\text{K,ZW}}$ nicht linear mit der Zeit zu. Die Ätzraten ergeben sich aus der Zeitableitung der Ätztiefe in Abhängigkeit der Zeit, s. die Gl. (9.1) und 9.5. Mit diesen kann die Selektivität ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned}
 S(t) &= \frac{\frac{\partial}{\partial t} d(t, T)}{\frac{\partial}{\partial t} b_{\text{K,ZW}}(t, T)} \\
 &= \frac{\frac{\partial}{\partial t} \sqrt{2D \cdot t}}{\frac{\partial}{\partial t} \sqrt{2D_b \cdot t}} \quad (9.7) \\
 &= \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{D_b}} = S
 \end{aligned}$$

mit Gl. (9.1) oder analog Gl. (9.5) :

Da der Zuwachs der Kanalbreite und der Ätztiefe den gleichen Zusammenhang mit der Ätzdauer zeigen, kürzt sich die Zeitabhängigkeit heraus. Es ergibt sich eine konstante Selektivität genauso wie für konstante Ätzraten. Auch das Verhältnis von Ätztiefe und Kanalbreite ist konstant und entspricht gerade S . Wie in Abschn. 9.1.1 beobachtet ist D im Mittel 5 Größenordnungen größer als D_b , sodass Werte von S in der Größenordnung von

100 erwartet werden. Die Selektivität des Ätzprozesses spiegelt sich in der trichterförmigen Kanalquerschnittsform, wie in Abb. 8.6 zu erkennen, wieder.

Zur Veranschaulichung der Definition der Parameter ist in Abb. 9.10 ein solcher trichterförmiger Querschnitt schematisch dargestellt. Als b_{K0} ist die Breite des Kanals, die

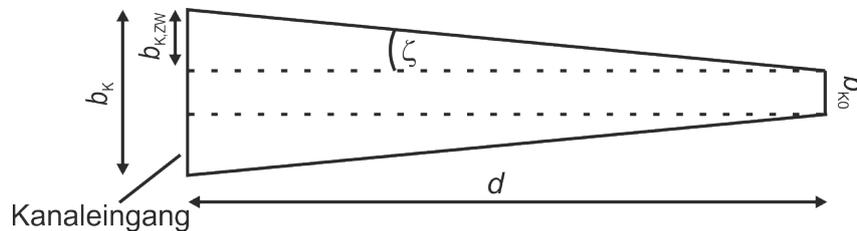


Abbildung 9.10.: Skizze zur Veranschaulichung der Definition der Selektivität.

bei einer Ätzrate des unmodifizierten Materials von $0 \mu\text{m}/\text{h}$ entstehen würde, bezeichnet. Diese Breite hat der Kanal nur näherungsweise an seiner tiefsten Stelle. Der Winkel ζ beschreibt den Öffnungswinkel. Für die hier vorliegenden kleinen Winkel ist ζ

$$\zeta(t) = \frac{b_{K,ZW}(t)}{d(t)} = \frac{1}{S}, \quad (9.8)$$

also das Verhältnis aus Kanaltiefe zu Kanalbreite. Diese Definition der Selektivität über den Öffnungswinkel der Kanäle wurde bereits in [Juo06] verwendet. Somit folgt die Selektivität direkt aus dem Zuwachs der Kanalbreite in Abhängigkeit von der Ätzdauer, die in Abschn. 9.1.3 gemessen wurde.

Um die Messunsicherheit der Selektivität einschätzen zu können, wird diese anhand der Auftragung des Zuwachses der Kanalbreite gegen die Ätztiefe bestimmt, statt sie direkt aus D und D_b (vgl. Abschn. 9.1.3) zu berechnen. Aus den in Abschn. 9.1.3 bestimmten Werten für D_b ergeben sich teilweise höhere Werte der Selektivität.

Die Genauigkeit, mit der die Selektivität durch die Messung von Länge und Breite der Mikrokanäle bestimmt werden kann, hängt von der Mikroskopauflösung ab. Bei einer 500-fachen Vergrößerung, bei der die Mikroskopaufnahmen der Kanalquerschnitte gemacht wurden, entspricht 1 Pixel $1,46 \mu\text{m}$, was einer Messgenauigkeit Δ_K der Längen- und Breitenmessung von $\pm 0,73 \mu\text{m}$ entspricht. Durch Betrachtung der Fehlerfortpflanzung der Selektivität nach Gl. (9.8) ergibt sich ein relativer Fehler der Selektivität $\Delta S/S$ in Abhängigkeit von der Kanallänge, über die die Selektivität gemessen wird, und der Selektivität

selbst:

$$\begin{aligned}
 \frac{\Delta S}{S} &= \frac{\sqrt{\left(\frac{\partial S}{\partial d} \cdot \Delta_K\right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial b_{K,ZW}} \cdot \Delta_K\right)^2}}{\frac{d}{b_{K,ZW}}} \\
 &= \frac{\sqrt{\left(\frac{\Delta_K}{b_{K,ZW}}\right)^2 + \left(\frac{d\Delta_K}{-b_{K,ZW}^2}\right)^2}}{\frac{d}{b_{K,ZW}}} \\
 &= \frac{\Delta_K}{d} \sqrt{1 + \left(\frac{d}{b_{K,ZW}}\right)^2} = \frac{\Delta_K}{d} \sqrt{1 + S^2}.
 \end{aligned} \tag{9.9}$$

Das bedeutet beispielsweise, dass mit obiger Mikroskopauflösung eine Selektivität von 2000 nur an mindestens 14,6 mm langen Kanälen mit einer Unsicherheit kleiner $\pm 10\%$ gemessen werden könnte. Die erforderliche Zeit, um einen Kanal dieser Länge zu ätzen, hängt wiederum von der Zeitabhängigkeit des Ätzverhaltens ab. Dadurch können der Bestimmung sehr hoher Selektivitäten mit hinreichender Genauigkeit durch den Zeitaufwand Grenzen gesetzt sein, falls gleichzeitig die Ätzgeschwindigkeit niedrig ist, denn dann dauert es sehr lange, bis eine ausreichende Ätztiefe erreicht ist. Tatsächlich ist die Messunsicherheit der Ätztiefe größer als $\pm 0,73 \mu\text{m}$, wie in Abschn. 9.1.3 beschrieben. Da die erforderlichen Kanallängen zur Messung der Selektivität mit hinreichender Genauigkeit jedoch stets viel länger sind, kann auch ein größerer Fehler von $\pm 50 \mu\text{m}$ bei der Messung der Ätztiefe vernachlässigt werden.

In Abb. 9.11 ist für die verschiedenen untersuchten Ätzparameter der Zuwachs der Kanalbreite $b_{K,ZW}$ gegen die Ätztiefe d aufgetragen. Die Steigung ist gerade $1/S$. Die Werte von S , welche sich daraus ergeben, finden sich in der Legende der Abbildung.

Die Ätztiefe wurde von der schmalsten Stelle des trichterförmigen Kanals aus gemessen, an welcher die Kanalbreite als b_{K0} (vgl. Abb. 9.10) angenommen werden kann. Soweit die Anpassung der linearen Funktion nicht über das gesamte Datenintervall erfolgte, ist der Anpassungsbereich mit gepunkteten Linien markiert.

Zu höheren Ätztemperaturen nimmt die Selektivität ab. Dies folgt aus der Temperaturabhängigkeit der Fitparameter D und D_b . Durch Einsetzen der Anpassungsparameter der Temperaturabhängigkeit von D und D_b , welche in Abschn. 9.1.2 bestimmt wurden, in Gl. (9.4) folgt:

$$\frac{D}{D_b} = 27 \cdot 10^{-8} \cdot \exp(-T/30). \tag{9.10}$$

Das heißt die Selektivität nimmt mit zunehmender Temperatur exponentiell ab. Um eine hohe Selektivität zu erhalten, muss die Ätztemperatur folglich möglichst niedrig gewählt

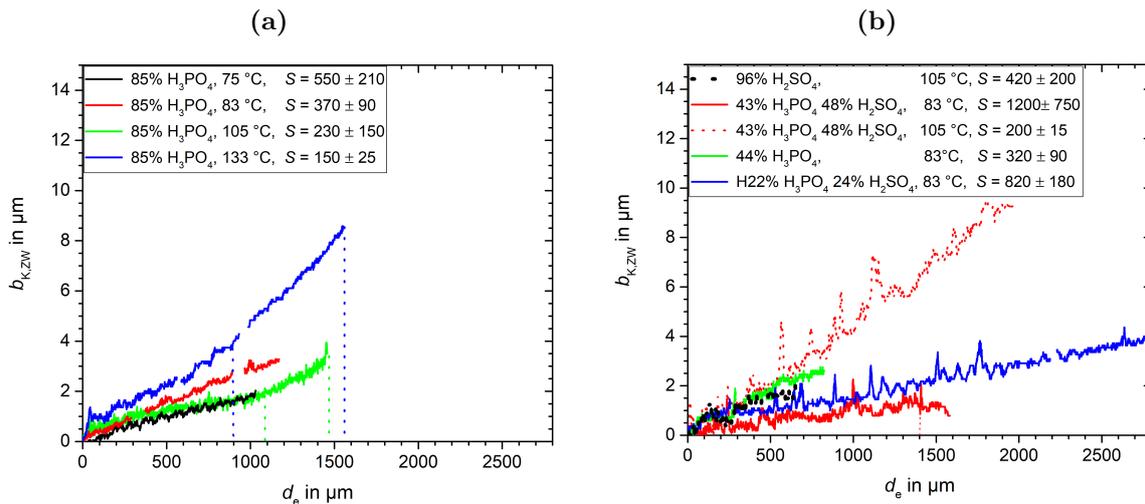


Abbildung 9.11.: Auftragung des Kanalbreitenzuwachs $b_{K,ZW}$ gegen die Ätztiefe (a) für mit $85\% \text{H}_3\text{PO}_4$ bei verschiedenen Temperaturen, (b) mit verschiedenen Ätzsubstanzen und Temperaturen geätzte Kanäle. Die aus der Steigung bestimmten Werte der Selektivität finden sich in den Legenden. Die gepunkteten Striche markieren das Intervall, in dem die lineare Funktion gefittet wurde, falls nicht das gesamte Datenintervall verwendet wurde.

werden. Dadurch wird jedoch auch die Ätzgeschwindigkeit reduziert und die Herstellung langer Strukturen ist durch die erforderliche Ätzdauer limitiert.

Die höchste Selektivität von 1200 ± 750 wurde mit $43\% \text{H}_3\text{PO}_4$ $48\% \text{H}_2\text{SO}_4$ bei einer Ätztemperatur von 85°C erreicht. Damit ist die beim selektiven Ätzen von YAG erreichbare Selektivität ähnlich der von Quarzglas [Got17]. Auch mit $22\% \text{H}_3\text{PO}_4$ $24\% \text{H}_2\text{SO}_4$, der Ätzsubstanzen mit der die höchste Ätzgeschwindigkeit erreicht wurde, wurde ebenfalls eine sehr hohe Selektivität von 820 ± 180 ermittelt.

Sofern die Selektivität bekannt ist, kann die Form von selektiv geätzten Kanälen vorab bestimmt werden. Für die höchste gemessene Selektivität beispielsweise wäre ein Kanal von 5 mm Länge am Kanaleingang $8\ \mu\text{m}$ breiter als am Ende. Wird eine Probe von zwei Seiten geätzt, findet zuletzt Durchfluss statt. Das Ätzverhalten ist dann nicht mehr diffusionsbedingt und die Verjüngung des Kanals zur Probenmitte hin verringert sich mit der Zeit, bis sie nicht mehr messbar ist.

9.4. Zusammenfassung und Fazit

Ätztiefe und Zuwachs der Kanalbreite sind wie die Brownsche Molekularbewegung Quadratwurzelfunktionen der Zeit, denn der Austausch der Reaktionsprodukte im Kanal ist diffusionsbedingt. Der Fitparameter D (bzw. D_b für die Kanalbreite), welcher das Ätzverhalten charakterisiert, entspricht dabei der Diffusionskonstanten und hängt wie diese

von der Temperatur und der Viskosität ab. Für niedrige Viskositäten, also hohe Diffusionsgeschwindigkeiten, wird die Ätzgeschwindigkeit viel höher und die Zeitabhängigkeit der Ätztiefe geht in eine Funktion, welche aus einem linearen und einem Quadratwurzelterm besteht, über. Dieses Ätzverhalten wurde unter Verwendung der neuen Ätzsubstanz 22 %H₃PO₄ 24 %H₂SO₄ bei 83 °C beobachtet. So konnte die selektive Ätzgeschwindigkeit fs-lasergeschriebener Strukturen in YAG im Vergleich zu vorangegangenen Ergebnissen [Sie10; Cho13; Ród18] signifikant erhöht werden. Der bisher längste selektiv geätzte Mikrokanal in YAG von 8,9 mm Länge wurde in dieser Arbeit in 85 %H₃PO₄ bei 83 °C innerhalb von 9 Monaten geätzt. Mit 22 %H₃PO₄ 24 %H₂SO₄ könnten beim Ätzen mit 2 Eintrittsflächen der Säure theoretisch 1 cm lange Mikrokanäle innerhalb von weniger als 2 Wochen geätzt werden. Somit sollte die Ätzdauer um mehr als einen Faktor 20 kürzer sein.

Da viele Strukturen gleichzeitig geätzt werden können und das Ätzen automatisiert keine Aufsicht erfordert, stellt dieses Ergebnis einen Meilenstein in Richtung industrieller Anwendungen dar. Beispielsweise industrielle Spiegelbeschichtungen oder Kristallpolituren und Züchtungen haben häufig sogar Lieferzeiten von bis zu 12 Wochen. Mit fast 1 cm Länge und 15 µm Durchmesser sind die Dimensionen des geätzten Mikrokanals ähnlich denen der Mikrokanäle, welche in Quarzglas bereits industrielle Anwendung finden [Got17].

Mit der Fokussierlinse der Brennweite $f = 4,5$ mm geschriebene Spuren erzeugen nicht nur die kleinsten Querschnitte und Aspektverhältnisse (vgl. Berechnungen in Abschn. 2.5.2), sondern weisen auch die höchsten selektiven Ätzgeschwindigkeiten auf. Die Pulsrepetitionsrate bestimmt die maximal mögliche Schreibgeschwindigkeit. Bei 1 kHz ist die Schreibgeschwindigkeit durch den Pulsüberlapp limitiert auf 0,1 mm/s, bei dieser Schreibgeschwindigkeit und Pulsenergien im Bereich von 0,2 µJ - 3,6 µJ ist D etwa konstant. Um Rissbildung zu vermeiden, sollte die Pulsenergie jedoch nicht höher als 0,5 µJ gewählt werden. Für höhere Schreibgeschwindigkeiten als 0,1 mm/s sinkt die Ätzgeschwindigkeit stark ab.

Eine Repetitionsrate von 10 MHz hingegen ermöglicht Schreibgeschwindigkeiten von bis zu 100 mm/s. Bei Fokussierung mit einer Linse der Brennweite 4,5 mm, einer Pulsenergie von 75 nJ ist D für Schreibgeschwindigkeiten zwischen 30 mm/s - 100 mm/s etwa konstant. Die höchste Selektivität wird mit σ -Polarisation des Strukturierungslasers erreicht. Dann ist D in 43 %H₃PO₄ 48 %H₂SO₄ bei 83 °C $\approx 3,13$ µm²/s. Durch Verdünnung dieses Gemisches mit einem Teil Wasser kann die Ätzgeschwindigkeit wie oben beschrieben sogar noch signifikant gesteigert werden. Die Fitparameter in Gl. (9.5), welche den Ätzprozess charakterisieren, sind in dem Fall $A = 0,0028$ µm/s und $B = 2,24$ µm²/s.

Die Selektivität wurde über den Öffnungswinkel der Kanäle bestimmt. Die höchste Selektivität von 1200 ± 750 wurde mit 43 %H₃PO₄ 48 %H₂SO₄ bei 83 °C erreicht. Unter

Verwendung von 22 %H₃PO₄ 24 %H₂SO₄ als Ätzsubstanz konnte die höchste Ätzgeschwindigkeit und auch eine sehr hohe Selektivität von $S = 820 \pm 90$ erreicht werden. Beim Ätzen der Kanäle von zwei Seiten verringert sich die Verjüngung zur Mitte hin sobald Durchfluss stattfindet, bis sie vernachlässigbar ist. Mit einer Selektivität von 1200 wären zentimeterlange Strukturen auch beim Ätzen von zwei Seiten mindestens 8 μm breit, selbst bei vernachlässigbarer Breite der Materialmodifikation. Folglich waren die Dimensionen der selektiv geätzten Strukturen aus [Ród18], nämlich 4 mm lange Kanäle mit Durchmessern im Submikrometerbereich, mit den dort beschriebenen Ätzbedingungen nicht reproduzierbar. Eine unterschiedliche Selektivität aufgrund der sehr verschiedenen Fokussierungsbedingungen in [Ród18] im Vergleich zu dieser Arbeit ist unwahrscheinlich, da dann auch deutlich höhere Ätzgeschwindigkeiten zu erwarten gewesen wären. In der Veröffentlichung [Ród18] ist keine Seitenansicht über die gesamte Länge von 4 mm der geätzten Mikrokanäle gezeigt. Es ist also nicht auszuschließen, dass der Kanaldurchmesser beim weiteren Ätzen nach der Aufnahme der gezeigten Querschnitte noch weiter zugenommen hat.

10. Anwendungen

In diesem Kapitel werden Experimente zu Anwendungen der fs-Laserstrukturierung und des selektiven Ätzens fs-lasergeschriebener Strukturen in Kristallen vorgestellt. Bei den Experimenten mit selektiv geätzten Strukturen handelt es sich um Vorversuche grundsätzlicher Art, die noch keineswegs optimierte Ergebnisse liefern.

Die erste Anwendung, ist die Herstellung einer gitter- bzw. blendenartigen Struktur. Sie ist eine Idee, welche in Zusammenarbeit mit Luis Zapata, Ph. D. aus der Arbeitsgruppe von Prof. Franz Kärtner, Desy, Universität Hamburg entwickelt wurde. Indem die Ebene des aktiven Mediums durch die geätzten Strukturen in kleinere Segmente aufgeteilt wird, soll der Verlustprozess der verstärkten spontanen Emission in hochinvertierten Scheibenverstärkern unterdrückt oder zumindest reduziert werden. Verstärkte spontane Emission ist aktuell einer der Verlustprozesse, welcher die Effizienz von Hochleistungsscheibenverstärkern limitiert [Zap15a; Zap15b].

Als zweite Anwendung wurden erste Experimente zur Modenselektion durchgeführt. Wie in der Einleitung beschrieben, ist ein Ziel dieser Arbeit, in Zukunft die Stabilisierung und Selektion von transversalen, insbesondere Ringmoden, für das Ausrichten von Molekülen im Laserstrahl im Resonator [Dep18] zu ermöglichen. Die direkte Strukturierung des aktiven Mediums bietet hier den Vorteil, dass wenige zusätzliche Komponenten benötigt werden. Zusätzlich werden beim selektiven Ätzen Spannungen und Defekte reduziert, sodass diese Methode die Zerstörschwelle des Mediums, z. B. bei hohen Intrakavitätsleistungen im Laserbetrieb, weniger herabsetzen sollte als andere Verfahren.

Eine weitere Anwendung des selektiven Ätzens ist die selektiv geätzte mikrofluidische Struktur, welche jedoch nur mikroskopisch untersucht wurde, wie in Abschn. 8.2 beschrieben.

Abschließend werden erstmals mit einer Repetitionsrate von 10 MHz, welche rekordhohe Schreibgeschwindigkeiten bis zu 100 mm/s ermöglicht, in Yb:YAG und Yb:CALGO fs-lasergeschriebene Wellenleiter und mit diesen realisierte Wellenleiterlaser vorgestellt.

10.1. Gitterblende

Die Möglichkeit der Fabrikation von gitterartigen Blendenstrukturen zur Unterdrückung verstärkter spontaner Emission (engl. amplified spontaneous emission, kurz ASE) durch selektives Ätzen wurde in ersten Vorexperimenten mit undotierten [111] orientierten YAG Kristallen untersucht. Das Funktionsprinzip der Blendenstrukturen ist in Abb. 10.1 schematisch dargestellt.

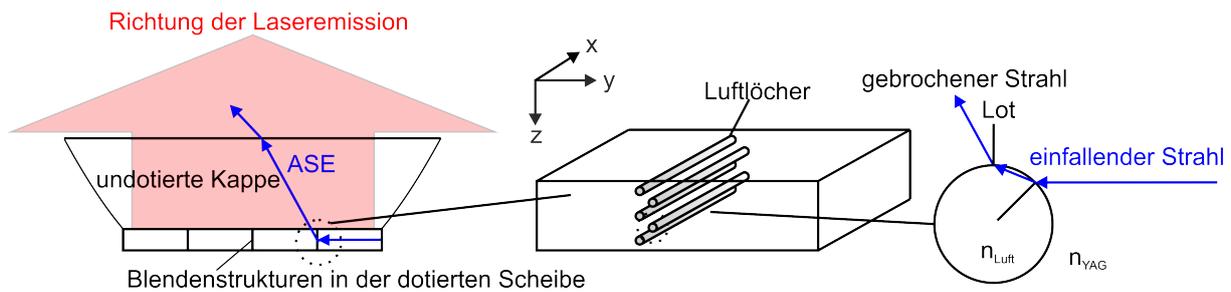


Abbildung 10.1.: Schematische Darstellung der Unterdrückung verstärkter spontaner Emission durch selektiv geätzte hohle Mikrostrukturen [Zap15a; Zap15b].

Das aktive Medium, die Verstärkerscheibe, ist an eine undotierte Kappe gebondet¹. Die parabolisch polierten Seitenflächen der Kappe bewirken eine Verminderung der durch Totalreflexion an Ober- und Unterseite der Scheibe entstehenden ASE, denn Photonen, die in die Kappe gelangen, verlassen durch ihre Seitenflächen den Laserverstärker [Zap15a]. ASE in der xy -Ebene wird dadurch jedoch nicht verhindert. Insbesondere bei großen Scheibendurchmessern wird die Inversion zur Verstärkung des Laserlichts durch ASE abgeräumt. Deswegen soll die Scheibe durch die selektiv geätzten Strukturen in Segmente geteilt werden. Der mittlere Teil von Abb. 10.1 zeigt eine Vergrößerung einer solchen Blendenstruktur. Sie besteht aus mehreren selektiv geätzten Mikrokanälen. Rechts im Bild ist der Strahlengang der spontan emittierten und aus der xy -Ebene gestreuten Photonen skizziert. Eine Welle, welche in der xy -Ebene fortläuft und auf einen luftgefüllten Kanal trifft, wird an der Grenzfläche vom Lot weg gebrochen und somit in z -Richtung abgelenkt. Beim Wiedereintritt in das Verstärkermedium wird sie zum Lot hin gebrochen und dadurch nochmals in z -Richtung abgelenkt, sodass sie sich nicht mehr in der xy -Ebene ausbreitet. Somit werden die spontan in der xy -Ebene emittierten Photonen aus dieser heraus gestreut. Dadurch, dass die Ausdehnung der Strukturen in y -Richtung gering ist, wird gleichzeitig möglichst wenig vom Verstärkermaterial weggenommen. Das Gittermuster, das dem Laserstrahl durch die Segmente überlagert wird, lässt sich hinter dem Resonator durch eine Fourier-Rücktransformation herausfiltern. Soweit es möglich ist, die verstärkte spontane Emission durch die Segmentierung der Scheibe mit den diffraktiven Mikrostrukturen soweit abzuschwächen, dass die durch die Segmentierung entstehenden Verluste geringer sind als die Verluste durch ASE ohne die Segmentierung, kann theoretisch die Effizienz des Verstärkers/Lasers gesteigert werden.

Trotz der spannungsreduzierenden defektausheilenden Wirkung des selektiven Ätzen bewirkt eine geätzte Struktur im Kristall die Herabsetzung der Zerstörschwelle, da sie einen Defekt darstellt (zur Bruchfestigkeit von YAG Kristallen s. [Mar86]). Da die Zerstörschwelle stark von den experimentellen Bedingungen wie der Geometrie der Probe, den

¹engl. (wafer-) bonding, Verbindung zweier Substrate, beispielsweise Silizium und einem Isolator [Las85]

Einbaubedingungen, der Wärmeentwicklung im Kristall und der Kühlung abhängt, sind Vorexperimente diesbezüglich sehr aufwendig und nur bedingt sinnvoll, da nicht vergleichbar mit der Endanwendung. Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit die Zerstörschwelle nicht untersucht.

Der Schreibvorgang der untersuchten Struktur ist in Abschn. 7.1.3 erläutert. Im Anschluss an die Strukturierung wurde die Probe in dem Gemisch aus Phosphor- und Schwefelsäure bei 105 °C für 277 h geätzt. Die geätzten Proben wurden mit deionisiertem Wasser im Ultraschallbad gereinigt und auf einer Heizplatte ausgeheizt, um das aufgrund der Kapillarkräfte in den Mikrokanälen verbleibende Wasser zu verdampfen. Im Anschluss wurden Transmissionsmessungen durchgeführt, wie in Abschn. 7.4 beschrieben, deren Ergebnisse im Folgenden dargestellt werden.

10.1.1. Transmissions- und Beugungsverhalten der Gitterblendenstruktur

Die xy-Ebene, in welcher das Gitter möglichst geringe Verluste erzeugen soll, ist die Ebene zu welcher der Laser in der Skizze in Abb. 10.1 senkrecht läuft. In der xz-Ebene hingegen soll möglichst alles Licht, das senkrecht auf das Gitter trifft, abgelenkt oder gestreut werden. Abbildung 10.2 (a) zeigt das Transmissionsmuster der vollausgeleuchteten xy-Ebene des Gitters auf einem Schirm, fotografiert mit einer Spiegelreflexkamera. Eine Aufnahme des Beugungsmusters im Fernfeld (ohne Abbildung durch das Mikroskopobjektiv) ist in Abb. 10.2 (b) gezeigt. Die vier Lagen des Gitters wirken in der xy-Ebene auf den Laserstrahl wie ein Dreifach-Spalt. Demzufolge entsteht ein Beugungsmuster mit einem intensiven Maximum und Nebenmaxima geringer Intensität. Von der von einem unstrukturierten Bereich transmittierten Leistung befinden sich 90 % im Hauptmaximum. Analog zu Abb. 10.2 (a) wurde das Gitter auch in der xz-Ebene aufgenommen (s. Abb. 10.2 (c)). In der xz-Ebene bildet das Gitter einen großen verdunkelnden Bereich in der Mitte des Strahls. Wird der Strahl mit einer Linse verkleinert und auf diesen Bereich fokussiert, ergibt sich im Nahfeld das Beugungsmuster, welches in Abb. 10.2 (d), fotografiert mit der Spiegelreflexkamera und in (e) aufgenommen mit der CCD-Kamera, gezeigt ist. Die starke Abschwächung des eingestrahlt Lichts ist deutlich zu erkennen. Abhängig von der Position auf dem Gitter variiert das Beugungsmuster. Die gemessene transmittierte Leistung ist jedoch im Rahmen der Messgenauigkeit (Standardabweichung bei wiederholter Messung an unterschiedlichen Positionen im Gitter) von $\pm 10\%$ unabhängig von der Position. Die höhere Intensität in der Mitte ist auf der Kameraaufnahme nicht zu erkennen. Da der Kamerachip nur 5,3 mm hoch war und der Schlitz für die Aufnahme vollständig geöffnet war, müssten jegliche Maxima auf der Nahfeldaufnahme auch in der Leistungsmessung wiederzufinden sein. Dass dem nicht so ist, kann von Interferenzen her-

rühren oder durch die zu große Wahl der Schrittweite bei der Leistungsmessung nicht aufgelöst worden sein. Vom Beugungsmuster bei Transmission durch die xy -Ebene wurde keine Nahfeldaufnahme mit der CCD-Kamera gemacht, da das Hauptmaximum so viel intensiver als die Nebenmaxima war, dass diese auf der Aufnahme nicht erkennbar gewesen wären.

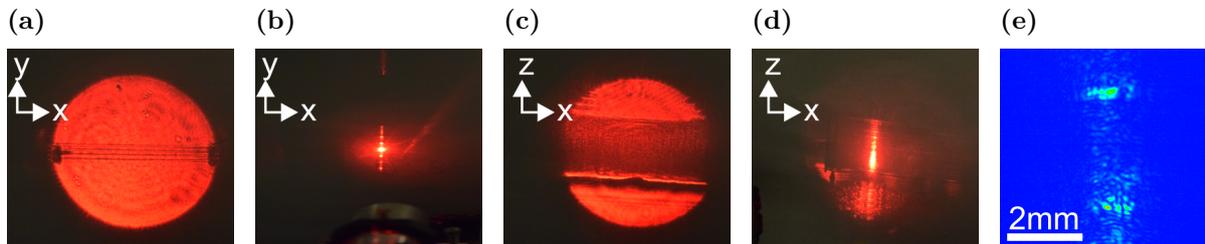


Abbildung 10.2.: Aufnahme mit der Spiegelreflexkamera des durch die xy -Ebene (a) und die xz -Ebene (c) des vollausgeleuchteten Gitters transmittierten Strahls auf einem Schirm. Spiegelreflexkameraaufnahme des Beugungsmusters der xy -Ebene im Fernfeld, abgebildet auf einen Schirm (b) und des Nahfeldes, bei Fokussierung des Strahls auf die xz -Ebene (d). CCD-Kamera-Aufnahme der Intensitätsverteilung des Beugungsmusters der xz -Ebene im Nahfeld (e).

Die transmittierte Leistung des Beugungsmusters $P_{\text{trans,Gitter}}$, normiert auf die von einem unstrukturierten Bereich transmittierte Leistung $P_{\text{trans,unstrukt}}$, ist in Abb. 10.3 gegen die Schlitzöffnungsbreite aufgetragen. Der Anteil der transmittierten Leistung nimmt mit der Schlitzbreite von 3,4% bei 1,5 mm auf 6,6% bei 6 mm zu. Der Zuwachs nimmt ab einer Schlitzbreite von 2 mm kontinuierlich ab, was darauf hindeutet, dass im Zentrum die Intensität etwas höher ist. Der Schlitz wurde nicht weiter als bis auf 1,5 mm geschlossen. Dies war der Durchmesser des durch einen unstrukturierten Bereich transmittierten Strahls an der Position des Schlitzes.

Insgesamt ist der Anteil der transmittierten Leistung mit unter 10% gering. Ein Großteil der eingestrahlt Leistung wird so stark abgelenkt, dass der Winkel zu groß wird, als dass der Bereich noch auf die Kamera bzw. den Leistungsmesskopf abgebildet würde und dementsprechend auch nicht mitgemessen wurde. Dies ist auch sehr deutlich an der Streuung in der Probe zu erkennen. Wird der Strahl auf das Gitter fokussiert, leuchtet die ganze Probe rot. In unstrukturierten Bereichen ist kaum Streuung in der Probe zu erkennen.

Aus den Ergebnissen lässt sich folgern, dass mit der untersuchten Methode des selektiven Ätzens ein senkrecht auf die Gitterstruktur einfallender Strahl durch Streuung und Beugung effektiv mehr als 90% abgeschwächt werden kann. Gleichzeitig sind die Verluste in der Ebene senkrecht dazu (xy -Ebene) gering. Durch eine Optimierung der Schreib- und Ätzparameter können höchstwahrscheinlich auch Gitterstrukturen größerer Ausdehnung

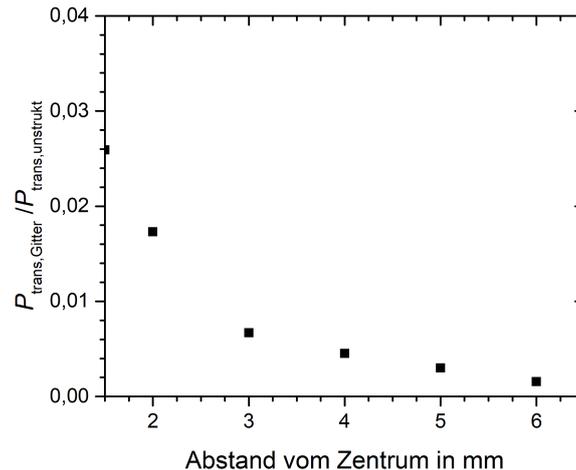


Abbildung 10.3.: Transmittierte Leistung des Beugungsmusters $P_{\text{trans,Gitter}}$ normiert auf die durch die unstrukturierte Probe transmittierte Leistung $P_{\text{trans,unstrukt}}$ in Abhängigkeit von der Schlitzbreite.

in z-Richtung hergestellt werden. Dies ist ein vielversprechendes Resultat in Hinblick auf weitere Untersuchungen dieser Anwendung. Um konkrete Aussagen über die Wirkung der Strukturen im Laserbetrieb treffen zu können, müssen diese jedoch in dotiertem YAG hergestellt und die Verstärkung gemessen werden.

10.2. Modenselektion

Als erstes Experiment zur Modenselektion und Stabilisation durch direkt im Laserkristall selektiv geätzte Strukturen wurde in den hier durchgeführten ersten Experimenten ein Yb(7%):YAG Kristall strukturiert, wie in Abschn. 7.1.3.4 beschrieben. Abschnitt 8.4 beschreibt die Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchung der Strukturen und Abschn. 7.5.1 den Aufbau und die Durchführung der Laserexperimente. Mit den selektiv geätzten Strukturen konnte in einem nah konzentrischen Resonator im Laserbetrieb eine Ringmode erzwungen werden. Im Folgenden werden die Ergebnisse vorgestellt.

10.2.1. Charakterisierung im Laserbetrieb

In Abb. 10.4 (a) sind die gemessenen Leistungskurven der Grundmodenlaser und in (b) die der Ringmodenlaser gezeigt.

Im Grundmodenbetrieb wurde der höchste differentielle Wirkungsgrad von 66% bei einem Auskoppelgrad von 11,5% und einer Laserschwelle von 0,224 W erreicht. Die maximale Ausgangsleistung betrug 3,5 W. Der differentielle Wirkungsgrad ist geringer als in der Literatur für Yb:YAG berichtet. So wurde beispielsweise in [Fre10] im Scheibenlaserbetrieb ein differentielle Wirkungsgrad von 73% erreicht, in [Cal13] mit einem TiSa

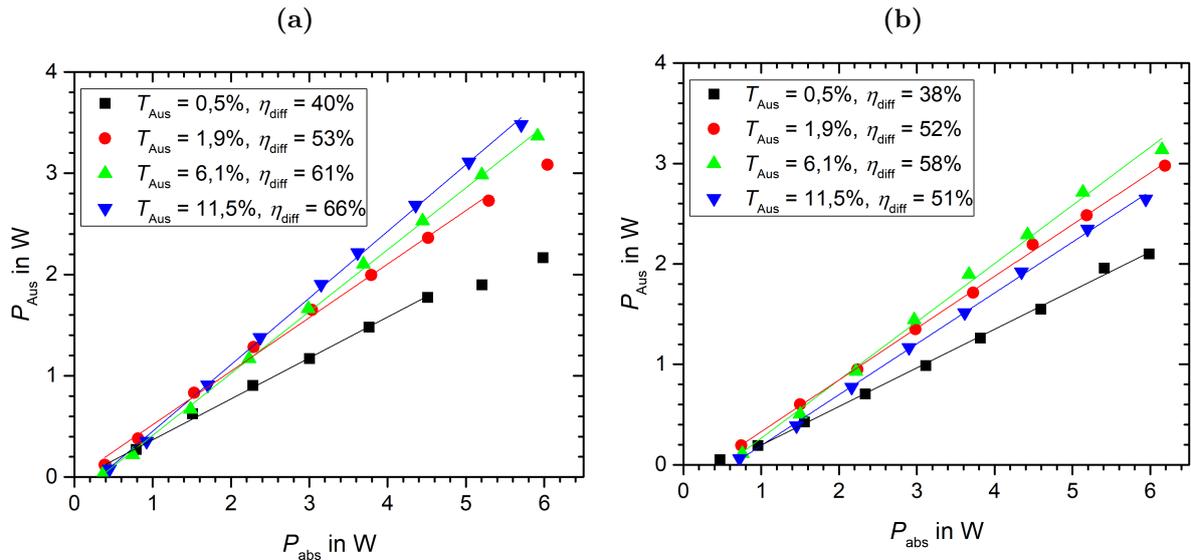


Abbildung 10.4.: Ausgangsleistung P_{Aus} in Abhängigkeit von der absorbierten Pumpleistung P_{abs} für verschiedene Auskoppelgrade T_{Aus} und linearer Fit (a) der Grundmodenlaser und (b) der Ringmodenlaser.

gepumpten Wellenleiterlaser 77%. Der niedrigere differentielle Wirkungsgrad in der vorliegenden Arbeit kann auf eine nicht optimierte Kombination aus Länge und Dotierkonzentration des Kristalls zurückzuführen sein. Auch eine nicht ausreichende Kühlung des Kristalls (vgl. Abb. 7.9) und somit Verluste durch Reabsorption kommen als Ursache in Frage.

Im Ringmodenlaserbetrieb, mit dem Mikrokanal in der Mitte der Mode, wurde nahezu dieselbe Absorptionseffizienz wie auf der Grundmode ohne Struktur erreicht. Da die Absorptionseffizienz durch eine Messung der transmittierten Leistung an der Schwelle gegen die eingestrahelte Pumpleistung bestimmt wird, bildet der bestimmte Wert von etwa 60% eine obere Grenze. An der Struktur gestreutes Licht, welches nicht absorbiert wird, wird so nämlich zu dem absorbierten hinzugezählt.

Die differentielle Wirkungsgrade von Grund- und Ringmodenlaser waren, mit Ausnahme der Laser mit 11,5% Auskoppelgrad, fast gleich hoch. Der höchste differentielle Wirkungsgrad im Ringmodenbetrieb von 58% wurde bei einem Auskoppelgrad von 6,1% mit einer maximalen Ausgangsleistung von 3,1 W und einer Laserschwelppumpleistung von 0,47 W erreicht. Dieser geringe Abfall der Effizienz im Ringmodenbetrieb spricht für niedrige zusätzliche Resonatorverluste durch die selektiv geätzte Struktur. Dieses Verfahren stellt daher im Vergleich zu anderen [Oki07; Wu18] eine effiziente Methode der Erzeugung von Ringmodenbetrieb dar. Aus der Effizienz von 38% bzw. 40% bei einem kleinen Auskoppelgrad von 0,5% folgt mit Gl. (4.8d), dass die internen Verluste nicht

mehr als 1,2% betragen können und es keine signifikanten Unterschiede zwischen Ring- und Grundmodenresonator gibt.

In beiden Konfigurationen wurde beim Messen der Leistungskurve bei jedem Messpunkt die Resonatorlänge nachjustiert, um die thermische Linse auszugleichen. Zur Erzeugung der Ringmode musste der Kristall sehr präzise zur Laser- und Pumpmode ausgerichtet werden, denn der luftgefüllte Mikrokanal musste sich genau mittig befinden und auch entlang der Laserachse ausgerichtet sein, um die Ringmode zu stabilisieren. Besonders an der Laserschwelle und bei hohen Ausgangsleistungen ist die Stabilisierung der Ringmode kompliziert. In beiden Fällen tendiert der Laser dazu in die TEM_{01} - bzw. TEM_{10} -Mode überzugehen. Deshalb wurde bei jeder gemessenen Ausgangsleistung ein Modenprofil der Ringmode aufgenommen. Einige dieser Ringmodenprofile bei unterschiedlichen Auskoppelgraden und Laserausgangsleistungen sind in Abb. 10.5 als Beispiel abgebildet.

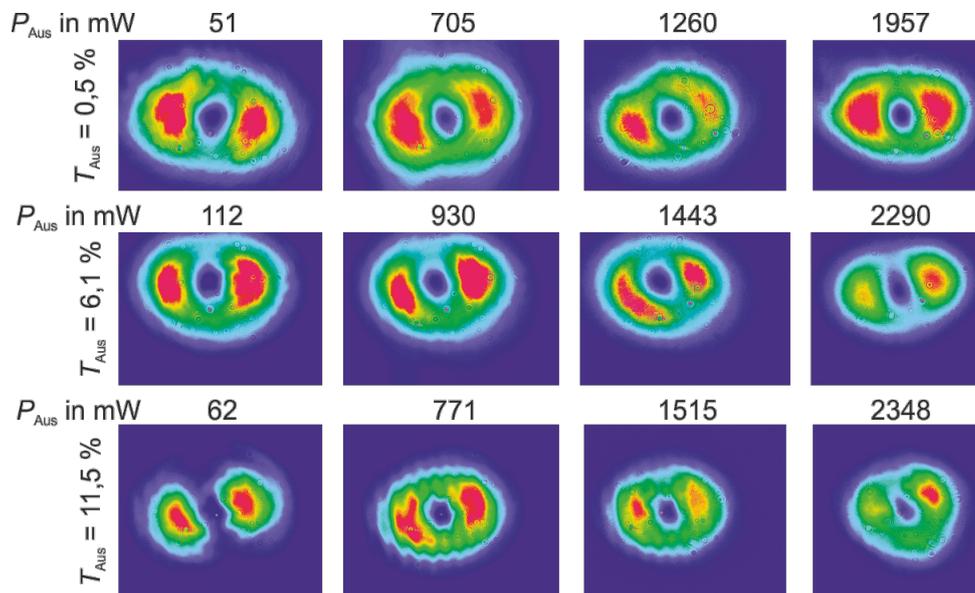


Abbildung 10.5.: Ringmodenprofile bei verschiedenen Auskoppelgraden und Laserausgangsleistungen.

Unter der Annahme, dass der Innendurchmesser der Ringmode nicht kleiner sein kann als der Durchmesser des Mikrokanals, kann eine untere Grenze des Außendurchmessers der Mode im Kristall abgeschätzt werden. Die Ringmode kann im Kristall nicht kleiner als $(25 \pm 3) \mu\text{m} \times (36 \pm 5) \mu\text{m}$ sein. Sie ist leicht elliptisch, was vermutlich auf die Asymmetrie des Mikrokanals zurückzuführen ist. Außerdem ist die Intensitätsverteilung im Ring nicht homogen, was allerdings bei vielen anderen Verfahren zur Erzeugung von Ringmoden auch der Fall ist [Ito10; Luk19; Wu18].

Die Stabilität der Ringmode sollte durch eine Optimierung der Struktur verbessert werden können. So könnten beispielsweise weitere Kanäle die Ringmode am äußeren Rand

begrenzen und auf diese Weise stabilisieren. Dies sollte auch die Justage vereinfachen, da das Licht wie in einem Wellenleiter durch den Brechungsindexunterschied in dem Bereich zwischen den luftgefüllten Strukturen geführt würde.

Das Laserwellenlängenspektrum von Grundmodenlaser und Ringmodenlaser zeigte keine signifikanten Unterschiede. Die zentrale Wellenlänge lag für die Auskoppelgrade von 0,5 % und 1,9 % bei 1050 nm. Bei den Auskoppelgraden 6 % und 11,5 % verschob sich das Maximum zu 1031 nm. Dies ist ein erwartetes Verhalten, denn höhere Auskoppelgrade bedeuten höhere Verluste. Folglich muss die Verstärkung des Lasermediums höher sein und das Maximum der Verstärkungswirkungsquerschnitte von Yb:YAG liegt bei niedrigen Inversionen bei etwa 1050 nm, bei hohen bei 1030 nm.

Insgesamt folgt aus den Ergebnissen, dass die direkte Strukturierung von Laserkristallen mit selektiv geätzten Mikrokanälen eine effiziente und einfache Methode zur Erzeugung von Ringmodenlasern darstellt. Die in den hiesigen Experimenten verwendeten Strukturen verursachten kaum zusätzliche Verluste, Laserschwelle und differentieller Wirkungsgrad der untersuchten Grundmodenlaser zeigten keine signifikanten Unterschiede zu den durch die Strukturen erzeugten Ringmodenlasern. Um die Ringmode zu erzeugen, werden keine zusätzlichen optischen Elemente benötigt. Durch die Methode des selektiven Ätzens, welche Spannungen und Defekte im Kristall reduziert und wie beobachtet kaum Verluste induziert, können vergleichsweise hohe Laserleistungen und Lasereffizienzen erreicht werden. So wurde kürzlich mit ungeätzten fs-laserinduzierten Materialmodifikationen im Ringmoden-Wellenleiterlaserbetrieb eine maximale Laserausgangsleistung von 84 mW bei einem differentiellen Wirkungsgrad von maximal 20 % erreicht [Wu18]. Höhere Ausgangsleistungen bis zu 2,36 W konnten bei deutlich niedrigeren differentiellen Wirkungsgraden mit optisch gepumpten Halbleiterlasern durch Modenkonzersion außerhalb der Kavität erzeugt werden [Luk19].

10.3. Mit 10 MHz Repetitionsrate geschriebene Wellenleiter und Wellenleiterlaser

Yb:CALGO ist aufgrund seiner breitbandigen Verstärkung ein vielversprechendes Material für die Erzeugung ultrakurzer Pulse [Süd09; Sév14; Mod18]. Wellenleiterlaser in Yb:CALGO könnten zukünftig ultrakurze Pulse — nicht in erster Linie mit ultrahohen Pulsenergien, dafür aber mit ultrahohen Repetitionsraten in sehr kompakter Bauweise — liefern. Kombiniert mit selektiv geätzten Strukturen könnten zahlreiche Anwendungen in der integrierten Optik bis hin zu „Lab-on-a-Chip“ Anwendungen möglich werden.

Die Strukturierung mit 10 MHz Repetitionsrate kann den Herstellungsprozess durch höhere Schreibgeschwindigkeiten verkürzen. Insbesondere für Typ III Wellenleiter ist dies

ein bedeutender Vorteil, da sie aus vielen Einzelspuren bestehen. Mit der Typ III Geometrie werden vielfach Wellenleiter größeren Durchmessers, beispielsweise für Wellenlängen im mittleren Infrarot, geschrieben und diese finden vielerlei Anwendungen in Bereichen wie der Medizin und der Sensortechnik [Koo08; Lla20a].

In Hinsicht auf die Kostengünstigkeit zukünftiger Experimente ist es sinnvoll, wellenleitende und auch die Strukturen für selektives Ätzen mit demselben Lasersystem zu erzeugen. Zusätzlich sind Laseroszillatoren, welche typischerweise fs-Laserpulse mit MHz-Repetitionsraten liefern, deutlich einfacher und somit kostengünstiger als Laserverstärkersysteme wie das hier verwendete kHz-Lasersystem. Wellenleiterlaserbetrieb konnte in mit 10 MHz fs-lasergeschriebenen Wellenleitern in Kristallen bisher nicht gezeigt werden. Die höchste Repetitionsrate, mit der bisher fs-lasergeschriebene Wellenleiter hergestellt wurden ist 1 MHz [Sie10; Cal15]. Deswegen wurde die fs-Laserstrukturierung zur Erzeugung wellenleitender Strukturen bei 10 MHz in kristallinen Materialien untersucht.

Selektives Ätzen fs-lasergeschriebener Strukturen in CALGO konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht realisiert und untersucht werden. Erste Tests zeigten, dass selektives Ätzen von CALGO zumindest mit Phosphorsäure nicht möglich ist. Die Säure bildet sowohl mit dem unmodifizierten als auch dem modifizierten Kristall eine schleimige, weiße, viskose Masse. Der Kristall wird dabei schnell aufgelöst, jedoch die modifizierten Bereiche nicht schneller als die unmodifizierten. Andere Ätzflüssigkeiten wurden nicht untersucht, da der Fokus dieser Arbeit auf dem selektiven Ätzen von YAG lag. Yb:CALGO bietet jedoch aufgrund seiner spektral breiten Verstärkungswirkungsquerschnitte [Has15b] eine bessere Grundlage für die Erzeugung ultrakurzer Laserpulse durch Modenkoppeln als Yb:YAG [Süd09].

In Yb:YAG wurden im Rahmen der Arbeit von [Sie10] bereits Wellenleiter mit einer Repetitionsrate von 1 MHz geschrieben. Bei diesem System war jedoch die Pulsdauer mit 450 fs deutlich länger und die Schreibgeschwindigkeiten, bei denen wellenleitende Strukturen erzeugt wurden, waren nicht höher als 1 mm/s. In der vorliegenden Arbeit wurde die Möglichkeit des schnelleren Schreibens von wellenleitenden Strukturen, was prinzipiell der Grund für die Verwendung von hohen Repetitionsraten ist, untersucht. Zusätzlich konnte im Rahmen dieser Arbeit in den mit 10 MHz Repetitionsrate geschriebenen Wellenleitern, sowohl mit Einzelspuren als auch mit Doppelspuren, Laserbetrieb im Dauerstrich realisiert werden.

Wie in Abschn. 7.1.3 erläutert wurden Doppel- und Einzelspurwellenleiter in Yb:CALGO und Yb:YAG geschrieben. Die Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchung der Materialmodifikationen sind in Abschn. 8.5 dargestellt. Aufbau und Durchführung der Transmissionsmessungen sind in Abschn. 7.4.2, die Wellenleiterlaseraufbauten in Abschn. 7.5.2 erklärt.

Im Folgenden werden die Resultate der Wellenleitertransmissionsmessungen sowie der Wellenleiterlaserexperimente beschrieben. Die Experimente mit den in Yb:CALGO geschriebenen Wellenleitern wurden gänzlich am Institut für Laserphysik der Universität Hamburg durchgeführt, wohingegen die Wellenleiterlaser in Yb:YAG in Zusammenarbeit mit dem Leibniz-Institut für Kristallzüchtung in Berlin charakterisiert wurden.

10.3.1. Wellenleitertransmissionsmessungen bei 632,8 nm

Die Wellenleiterverluste setzten sich, wie in Abschn. 5.2 beschrieben, hauptsächlich aus Einkoppel- und Streuverlusten zusammen, wobei die Streuverluste nach der Theorie von Mie und Rayleigh λ^{-4} folgen [Mie08]. Deshalb bilden die bei 632,8 nm bestimmten Transmissionsverluste eine obere Schranke für die Verluste bei Laser- und Pumpwellenlänge, bzw. die Transmission T_{trans} eine untere Schranke. Alle untersuchten Wellenleiter sind polarisationsselektiv und führen nur parallel zur z-Achse polarisiertes Licht. Die Koppeffizienz wurde bei der Bestimmung der Verluste als 100 % angenommen, dementsprechend bilden die angegebenen Verluste auch in dieser Hinsicht eine obere Grenze.

10.3.1.1. Charakterisierung der Yb:YAG Wellenleiter

Die Wellenleitung, die in den bei 10 MHz geschriebenen Wellenleitern in Yb:YAG beobachtet wurde, ist vergleichbar mit den Ergebnissen aus [Sie10] mit bei 1 MHz geschriebenen Spuren. Es wurde Wellenleitung seitlich von Einzelspuren, und auch seitlich oberhalb und unterhalb der Spur, wie auch zwischen zwei Doppelspuren beobachtet. Die Verluste bei Wellenleitung seitlich bzw. oberhalb und unterhalb der Spuren waren deutlich höher als zwischen zwei Doppelspuren und die Eingrenzung der Mode weniger klar, wie vormals auch in bei 1 kHz geschriebenen Wellenleitern [Sie10] beobachtet.

Die geringsten Verluste von 1,5 dB/cm wurden zwischen zwei Doppelspuren gemessen, welche mit in einem Spurbstand von 25 μm mit 50 mm/s, 212 nJ, $f = 3,1$ mm in π -Polarisation geschrieben waren. Eine Nahfeldaufnahme der geführten Mode ist in Abb. 10.6 (a) gezeigt. Die Querschnitte der Doppelspuren sind in weiß eingezeichnet.

Die Mode ist in z-Richtung gestaucht. Dies deutet, in Übereinstimmung mit den im Vergleich zu den bei 1 kHz geschriebenen Wellenleitern, welche in [Cal13] beschrieben sind, höheren Spurbhöhen (vgl. Abschn. 8.5.1) auf zu hohe angewandte Pulsenergien hin. Folglich sollten mit geringeren Pulsenergien bessere Ergebnisse in Bezug auf Symmetrie der Mode und Verluste möglich sein. Niedrigere Schreibgeschwindigkeiten führten bei den übrigen untersuchten Doppelspuren, auch in Kombination mit anderen Schreibparametern, zu hohen Verlusten, ebenso wie die Verwendung einer Fokussierlinse der Brennweite 4,5 mm.

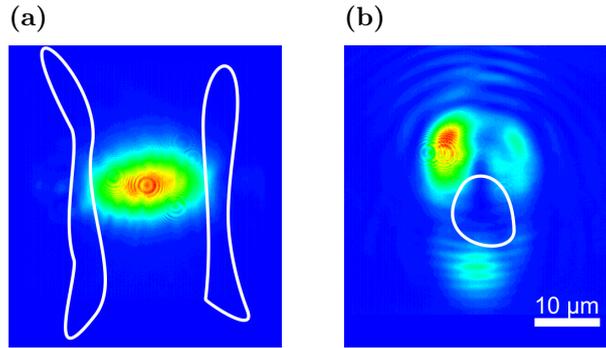


Abbildung 10.6.: Nahfeldaufnahme der geführten Wellenleitermoden (a) der Doppelspurwellenleiter und (b) im Rand von Einzelspurwellenleitern in Yb:YAG. Die Doppelspuren waren in einem Abstand von $25\ \mu\text{m}$ mit $50\ \text{mm/s}$, $212\ \text{nJ}$, $f = 3,1\ \text{mm}$ und π -Polarisation, die Einzelspur mit $10\ \text{mm/s}$, $123\ \text{nJ}$, $f = 4,5\ \text{mm}$ in σ -Polarisation geschrieben. Die fs-lasergeschriebenen Spuren sind in weiß eingezeichnet.

Das Licht konnte in den Randbereich von Spuren, welche mit $f = 4,5\ \text{mm}$ geschrieben wurden eingekoppelt werden, sodass sich nahezu ringförmige transmittierte Moden ergaben, wie in Abb. 10.6 (b) gezeigt. Die Intensitätsverteilung war jedoch nicht sehr homogen, denn die Materialmodifikationen waren nicht vollkommen symmetrisch und die Verluste mit etwa $5,4\ \text{dB/cm}$ sehr hoch.

10.3.1.2. Charakterisierung der Yb:CALGO Wellenleiter

In Yb:CALGO wurde, wie auch in Yb:YAG, das Licht auch in einem Bereich neben den Spuren geführt. In diesem Bereich war die geführte Mode im Vergleich zu den Doppelspurwellenleitern weniger klar eingegrenzt. Auch die Wellenleiterverluste waren deutlich höher als die der Doppelspurwellenleiter, deshalb wurde die Wellenleitung seitlich von Einzelspuren nicht eingehender untersucht. Wellenleitung in den Bereichen seitlich der fs-lasergeschriebenen Einzelspuren wurde in YAG in [Sie10] ausführlich untersucht.

Zwischen Doppelspuren (vgl. Abschn. 5) konnte Wellenleitung mit einer klar eingegrenzten geführten Moden, im Vergleich zur Wellenleitung seitlich der Einzelspuren, niedrigen Verlusten von mit $0,3\ \text{dB/cm}$ - $2,6\ \text{dB/cm}$ erreicht werden. Die Ergebnisse der Transmissionsmessung der wellenleitenden Doppelspuren, welche parallel und senkrecht zur optischen Achse (vgl. Abb. 7.5) geschrieben wurden, sind in Abb. 10.7 dargestellt.

In Abb. 10.7 (a) sind die Werte der gemessenen Transmission gegen die Schreibgeschwindigkeit, (b) die Pulsenergie und (c) den Spuraabstand aufgetragen. Die gemessene Transmission liegt im Mittel bei 71% und variiert für jeden Parameter um bis zu 21% , abhängig von der Anpassung der übrigen Parameter. Insbesondere bei der Variation von Schreibgeschwindigkeit und Orientierung der Wellenleiter zur optischen Achse ist eine

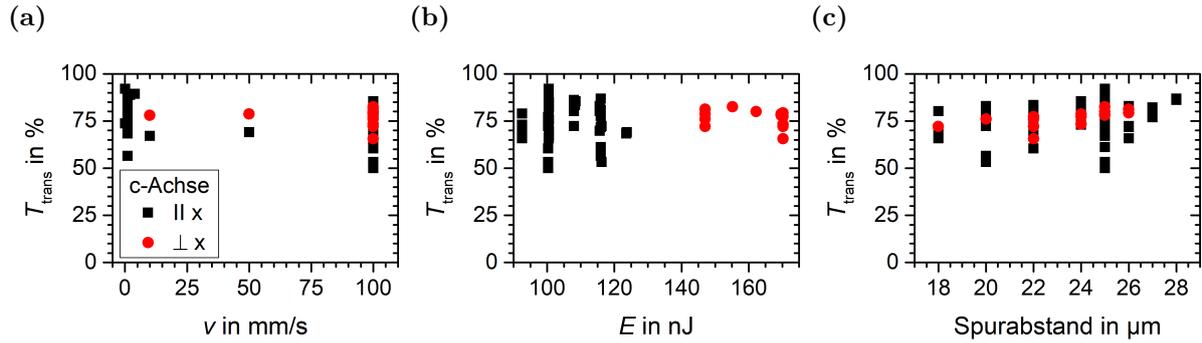


Abbildung 10.7.: Transmission der Yb:CALGO Doppelspurwellenleiter in Abhängigkeit von (a) der Schreibgeschwindigkeit, (b) der Pulsenergie und (c) dem Spurbstand.

Anpassung der Pulsenergie erforderlich. Die vergleichsweise starke Streuung der gemessenen Transmissionsgrade ist nicht nur durch mangelnde Anpassung der Schreibparameter zu erklären, sondern auch dadurch, dass bei der Messung für alle Wellenleiter dieselbe Einkoppellinse verwendet wurde. Dadurch könnte die Einkoppeleffizienz unterschiedlich gewesen sein. Insgesamt sollten die Transmissionsgrade zum jetzigen Untersuchungsstand eher als eine untere Grenze angesehen werden denn als absolute Werte. Der Messfehler, welcher sich aus wiederholter Messung eines Messwertes und Fehlerfortpflanzung ergibt, beträgt etwa $\pm 4\%$.

Die Wellenleiter, welche parallel zur optischen Achse geschrieben wurden, haben eine höhere Transmission, als diejenigen senkrecht zur optischen Achse. Die höchsten Transmissionsgrade von bis zu 91% wurden bei niedrigen Schreibgeschwindigkeiten gemessen, bei denen die Materialmodifikationen in Abb. C.1 kaum Risse zeigten. Auch eine Schreibgeschwindigkeit von 100 mm/s ermöglichte vergleichsweise hohe Transmissionsgrade von bis zu 85% . Bei mittleren Schreibgeschwindigkeiten sind die Verluste höher, da die Spuren Risse zeigten, wie bereits in den mikroskopischen Untersuchungen beobachtet. Es besteht jedoch durchaus die Möglichkeit, dass durch weitere Optimierung der übrigen Strukturierungsparameter auch bei diesen Schreibgeschwindigkeiten niedrigere Verluste erzielt werden können.

Abbildung C.1 (b) zeigt, dass zum Schreiben von Wellenleitern senkrecht zur optischen Achse höhere Pulsenergien von 147 nJ - 170 nJ als für Wellenleiter parallel zur optischen Achse nötig sind. Bei diesen bewirken Pulsenergien von 93 nJ - 124 nJ gute Wellenleiterigenschaften. Für Wellenleiter, die mit niedrigen Schreibgeschwindigkeiten entlang der optischen Achse geschrieben wurden, war im untersuchten Parameterbereich 100 nJ die Pulsenergie, welche die geringsten Wellenleiterverluste bewirkte.

In Abb. 10.7 (c) ist die Transmission gegen den Spurbstand aufgetragen. Tendenziell nimmt die Transmission mit zunehmendem Spurbstand zu. Aus einem Vergleich mit

(a) und (b) folgt, dass die Wellenleiter mit deutlich niedrigeren Transmissionsgraden bei 25 μm Spurbstand mit einer Schreibgeschwindigkeit von 100 mm/s geschrieben wurden, wobei die Pulsenergie zu hoch oder zu niedrig gewählt war, um so niedrige Verluste wie in den mit 0,1 mm/s geschriebenen zu erreichen.

Eine Messung der Modenprofile ergab gut eingegrenzte geführte Moden, bei Wellenleitern parallel zur optischen Achse (c -Achse) annähernd symmetrisch, bei Wellenleitern senkrecht zur optischen Achse in z -Richtung gestaucht. Diese Beobachtung findet sich in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der mikroskopischen Untersuchungen in Abschn. 8.5.2 und den Ergebnissen mit bei 1 kHz fs-lasergeschriebenen Wellenleitern in Yb:CALGO [Has15b]. Durch die stärkeren Spannungen und Brechungsindexänderungen, welche auch an der stärkeren Rissbildung zu erkennen sind, entsteht vermutlich die Stauung in Richtung der optischen Achse. Abbildung 10.8 zeigt ein Beispiel der Modenprofile in jeder untersuchten Kristallorientierung. Es wurden jeweils die Wellenleiter mit den geringsten Verlusten gewählt, welche mit σ polarisiertem Laserstrahl, einem Spurbstand von 25 μm , entlang der optischen Achse mit 100 nJ und 0,1 mm/s und senkrecht zur optischen Achse mit 155 nJ und 100 mm/s geschrieben wurden. Die Verluste waren 0,3 dB/cm parallel zur optischen Achse und 110 dB/cm senkrecht zur optischen Achse. Die bei 632,8 nm aufgenommenen Moden sind Wellenleitermoden, jedoch keine Lasermode. Im Laserbetrieb nehmen die beobachteten leichten Unregelmäßigkeiten tendenziell ab. Grund dafür sind zum einen die längeren Wellenlängen, denn die Verluste durch Streuung sind proportional zu λ^{-4} , jedoch wird auch nach dem Laserprinzip die Lasermode auf die Bereiche der geringsten Verluste begrenzt.

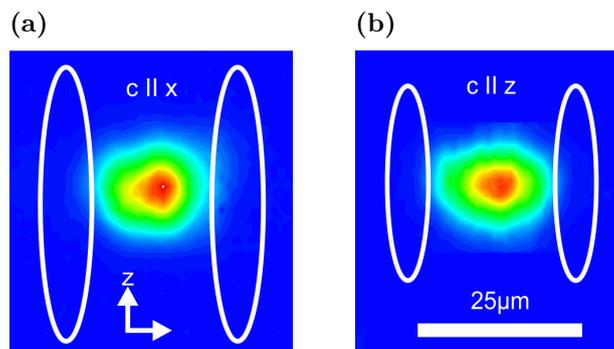


Abbildung 10.8.: Modenprofile der Doppelspurwellenleiter in Yb:CALGO für Wellenleiter geschrieben (a) parallel zur optischen Achse mit 100 nJ und 0,1 mm/s und (b) senkrecht zur optischen Achse mit 155 nJ und 100 mm/s. Position und Ausdehnung der Spurquerschnitte sind mit weißen Ellipsen gekennzeichnet, Skala und Koordinatensystem gelten für (a) und (b).

Insgesamt folgt aus den Transmissionsmessungen, dass ähnliche Wellenleiterergebnisse wie mit einer Repetitionsrate des Strukturierungslasers von 1 kHz erreicht werden können.

Dabei sind die Verluste in Yb:CALGO sogar geringer und die Wellenleiter können bis zu 4000 mal schneller geschrieben werden als die optimale Geschwindigkeit von $25 \mu\text{m/s}$ bei der Strukturierung mit 1 kHz.

10.3.2. Dauerstrichwellenleiterlaser

Aufbau und Durchführung der Wellenleiterlasereperimente mit den bei 10 MHz Repetitionsrate in Yb:YAG und Yb:CALGO fs-lasergeschriebenen Wellenleitern sind in Abschn. 7.5.2 beschrieben.

10.3.2.1. Yb:YAG Dauerstrichwellenleiterlaser

In keinem Fall waren zusätzliche Spiegel nötig, um Wellenleiterlaseremission in den Yb:YAG Wellenleitern zu erreichen. Mit einem Doppelspurwellenleiter, welcher mit $v = 50 \text{ mm/s}$, einem Spuraabstand von $25 \mu\text{m}$, $E_P = 212 \text{ nJ}$ bei Verwendung einer Fokussierlinse der Brennweite $f = 3,1 \text{ mm}$ und einem π -polarisierten Strahl geschrieben wurde, wurden die besten Wellenleiterlaseregebnisse erzielt. Abbildung 10.9 (a) zeigt die Leistungscharakteristik.

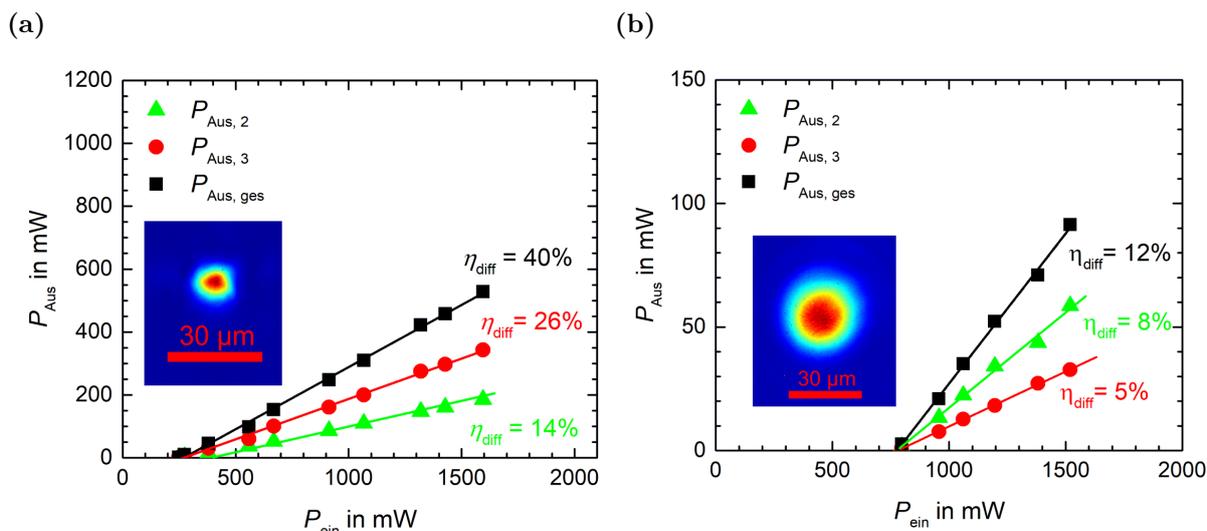


Abbildung 10.9.: Ausgangsleistung in Abhängigkeit von der absorbierten Leistung der Yb:YAG Wellenleiterlaser im Dauerstrichbetrieb und linearer Fit. (a) Doppelspurwellenleiter geschrieben mit 50 mm/s , 212 nJ , mit einer Linse der Brennweite $3,1 \text{ mm}$ und π -Polarisation des fs-Laserstrahls, (b) Einzelspurwellenleiter mit 10 mm/s , 123 nJ , Brennweite $4,5 \text{ mm}$ und σ -Polarisation.

Mit Doppelspurwellenleitern wurden im Vergleich zu den Einzelspurwellenleitern höhere differentielle Wirkungsgrade und niedrigere Laserschwellen erzielt. Der maximal erreichte differentielle Wirkungsgrad beträgt 40% mit dem Doppelspurwellenleiter, mit dem Ein-

zelspurwellenleiter 12 %. Dabei wurden die an Position 2 und Position 3 gemäß Abb. 7.7 gemessenen Ausgangsleistungen addiert, die einzelnen Ausgangsleistungen, gemessen an Position 2 und 3, sind ebenfalls aufgetragen. Wie bereits in [Sie09] beobachtet, zeigte sich das Verhältnis der Ausgangsleistung an Position 2 und 3 abhängig von den Einkoppelbedingungen und somit empfindlich auf Justage. Mit den Doppelspurwellenleitern wurde eine Laserschwelle von 270 mW gemessen und eine maximale Ausgangsleistung von 528 mW. Mit den Einzelspurwellenleitern konnte Laserbetrieb in einem Bereich seitlich der Spur erreicht werden. Die Laserschwelle lag sehr hoch, bei 780 mW, die maximale Ausgangsleistung bei 91 mW. Tatsächlich ist die Lasermode seitlich des Einzelspurwellenleiters symmetrischer als beim Doppelspurwellenleiter und auch größer. Beide Moden zeigen eine klare Eingrenzung, wobei diese beim Doppelspurwellenleiter stärker ist, sodass die Mode am rechten Rand leicht asymmetrisch ist, da sie sich dort dicht an der fs-lasergeschriebenen Spur befindet. Auch diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass eine Reduktion der Pulsenergie beim Schreiben der Doppelspur zu verlustärmeren Wellenleitern mit symmetrischeren geführten Moden führen könnte. Auch eine Vergrößerung des Spurabstandes könnte möglicherweise von Vorteil sein.

Im Vergleich zu den Ergebnissen, welche in [Cal13] mit bei 1 kHz fs-lasergeschriebenen Wellenleitern erzielt wurden, waren die bei 10 MHz Repetitionsrate geschriebenen Doppelspurwellenleiter im Wellenleiterlaserbetrieb 28 Prozentpunkte weniger effizient und die Laserschwelle etwa 100 mW höher. Zum Vergleich wurde eine im Rahmen der Arbeit [Cal13] mit 1 kHz strukturierte Probe im selben Aufbau untersucht und sie zeigte im Rahmen der Messungenauigkeit gleichartiges Laserverhalten wie die zuvor veröffentlichten Ergebnisse. Den mikroskopischen Untersuchungen in Abschn. 8.5.1 nach zu urteilen, sind die geringeren differentiellen Wirkungsgrade auf höhere Verluste in Folge der Risse an den Spuren zurückzuführen. Eine Reduzierung der Pulsenergie bei der Strukturierung könnte die Rissbildung reduzieren und so die Verluste senken. Diesbezüglich muss eine eingehendere Untersuchung und Optimierung der Schreibparameter erfolgen, um eine endgültige Aussage über die Eigenschaften und Möglichkeiten MHz-Repetitionsraten geschriebener Doppelspurwellenleiter in YAG treffen zu können.

Insgesamt sind diese Wellenleiterlaser jedoch die ersten, die in Kristallen mit bei 10 MHz Repetitionsrate und Schreibgeschwindigkeiten bis zu 100 mm/s geschriebenen Wellenleitern realisiert wurden. Die mit den Doppelspurwellenleitern erreichte Ausgangsleistung liegt bereits über 0,5 W. In Gläsern wurde bereits Wellenleiterlaserbetrieb mit MHz-Repetitionsraten geschriebenen Wellenleitern, welche sogar niedrigere Verluste zeigten als die kHz-geschriebenen [Eat05], gezeigt [Mar12]. In Kristallen jedoch wurden bisher die Wellenleiter, mit welchen Wellenleiterlaserbetrieb mit Ausgangsleistungen bis zu 250 mW erreicht wurden, nicht schneller als mit 17 mm/s geschrieben, wobei die Pulsrepetitionsrate 200 kHz war.

Eine Schreibgeschwindigkeit von 50 mm/s, bei welcher die Wellenleiter geschrieben wurden, mit denen die höchste Wellenleitereffizienz und Ausgangsleistung gemessen wurde, ist bereits einen Faktor 2000 schneller als die beim Schreiben der Wellenleiter in YAG bei 1 kHz. Dieses Ergebnis ist somit ein bedeutender Schritt in Richtung der industriellen Massenproduktion derartiger Wellenleiter und Wellenleiterlaser, insbesondere da diese Schreibgeschwindigkeit mit kommerziell erhältlichen Verschiebetischen erreicht werden kann.

10.3.2.2. Yb:CALGO Dauerstrichwellenleiterlaser

In den Doppelspurwellenleitern in Yb:CALGO konnte nur unter Verwendung eines hochreflektierenden Spiegels Wellenleiterlaserbetrieb realisiert werden. Der resultierende Auskoppelgrad aus Spiegel und Fresnelreflektion ist 91 %. In den Bereichen neben Einzelspuren konnte in Yb:CALGO kein Laserbetrieb erreicht werden, ebenso nicht in den senkrecht zur optischen Achse geschriebenen Wellenleitern, wie zuvor bereits für bei 1 kHz geschriebene Wellenleiter beobachtet wurde [Has15b].

Aufgrund der längeren Wellenlänge und geringeren Strahlqualität des MHz-Systems im Vergleich zu dem kHz-System (vgl. Spezifikationen in Tab. 7.1) folgt aus der Verwendung derselben Fokussierlinse bei der Strukturierung nicht dieselbe Fokusgröße (vgl. Theorie in Abschn. 2.5.2). Demzufolge ist die Ausdehnung des fokalen Volumens in beiden Fällen nicht direkt vergleichbar.

In den Laserexperimenten wurden mit Doppelspurwellenleitern in Yb:CALGO mit Spurbständen zwischen 22 μm und 28 μm , Laserschwellpumpleistungen zwischen 0,65 W und 0,87 W sowie differentielle Wirkungsgrade zwischen 44 % und 67 % gemessen. Für den schmalsten Spurbstand von 20 μm , welcher noch Laserbetrieb zuließ, stieg die Laserschwelle auf 1,2 W an und der differentielle Wirkungsgrad betrug nur noch 16 %. Dies deutet auf höhere Verluste bei schmalen Spurbständen hin. Abbildung 10.10 zeigt die Ergebnisse der Untersuchung des Einflusses der Schreibgeschwindigkeit auf den Laserbetrieb von bei 10 MHz geschriebenen Spuren im Vergleich zu den Wellenleitern, welche bei 1 kHz mit einer Schreibgeschwindigkeit von 0,025 mm/s erzeugt wurden.

Zwar wurde der höchste differentielle Wirkungsgrad von 67 % mit einem Wellenleiter, welcher bei 0,1 mm/s geschrieben wurde, gemessen und die Laserschwelle betrug bei diesem Wellenleiter 0,9 W. Bei höheren Schreibgeschwindigkeiten von 2 mm/s - 100 mm/s wurden jedoch niedrigere Laserschwellen gemessen. Die niedrigste Schwelle und gleichzeitig der höchste differentielle Wirkungsgrad unter den mit hohen Schreibgeschwindigkeiten geschriebenen Wellenleitern wurde mit einem mit 100 mm/s geschriebenen Wellenleiter erreicht. Die niedrige Laserschwelle lässt vermuten, dass zu höheren Schreibgeschwindigkeiten die Verluste abnehmen. Tatsächlich nehmen die Wellenleiterverluste jedoch zu höheren

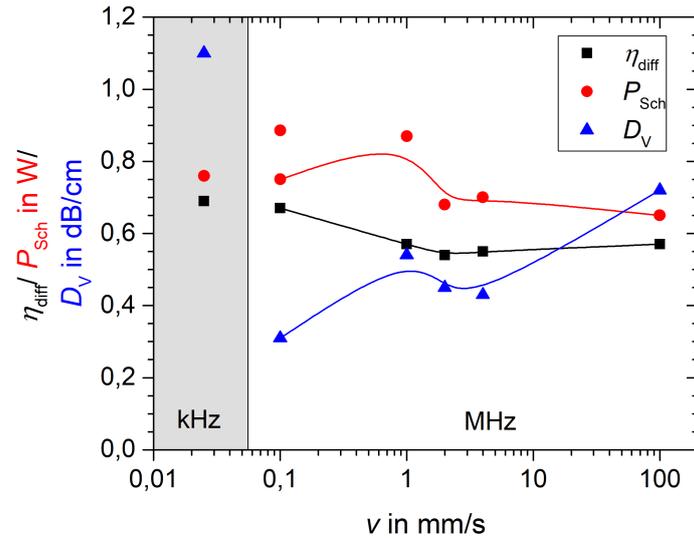


Abbildung 10.10.: Differentieller Wirkungsgrad η_{diff} , Laserschwelle $P_{\text{abs,Sch}}$ und bei 632,8 nm gemessene Verluste D_V in Abhängigkeit von der Schreibgeschwindigkeit für Wellenleiter und Wellenleiterlaser in Yb:CALGO. Die Wellenleiter waren parallel zur optischen Achse mit 1 kHz und 10 MHz, einem Spurbabstand von $\approx 25 \mu\text{m}$ $E_P \approx 1 \mu\text{J}$ und σ -Polarisation geschrieben. Die Verbindungslinien der Datenpunkte dienen der Übersichtlichkeit und haben keine physikalische Bedeutung.

Schreibgeschwindigkeiten zu, wie in den Transmissionsmessungen bei 632,8 nm beobachtet. Es gilt jedoch zu bedenken, dass die Bestimmung der Laserschwelle mit einem im Vergleich zum differentiellen Wirkungsgrad höheren Fehler behaftet ist. Zudem können die Einkoppeleffizienzen im Aufbau zur Messung der Wellenleitertransmissionsverluste in Abb.7.7 durchaus unterschiedlich sein zu denen, welche im Wellenleiterlaseraufbau erreicht wurden. Außerdem sind Pumpwellenlänge und Laserwellenlänge deutlich langwelliger als die Wellenlänge von 632,8 nm, bei der die Transmission gemessen wurde.

Die Leistungscharakteristiken der Wellenleiterlaser, welche die höchsten differentiellen Wirkungsgrade von 67 % und 57 % bei einer maximalen Ausgangsleistung von 3,9 W und 3,4 W erzielten, sind in Abb. 10.11 gezeigt.

Der Wellenleiter, mit welchem ein differentieller Wirkungsgrad von 67 % erzielt wurde, wurde mit 0,1 mm/s geschrieben, der andere mit 100 mm/s. Da Yb:CALGO eine breite Verstärkungsbandbreite besitzt, variierte die Laserwellenlänge abhängig von der Feinjustage des Luftspaltes zwischen Kristall und hochreflektivem Spiegel zwischen 1019 nm und 1043 nm. Somit zeigen diese Wellenleiter günstige Eigenschaften für zukünftige Ultrakurz-pulserzeugung durch Modenkoppeln. Der Einsatz im Bild zeigt die Lasermode gemessen im Aufbau 7.11 (a). Sie ist symmetrisch und der Querschnitt ist kreisförmig, was auf Grundmodenlaserbetrieb bei TEM_{00} hindeutet.

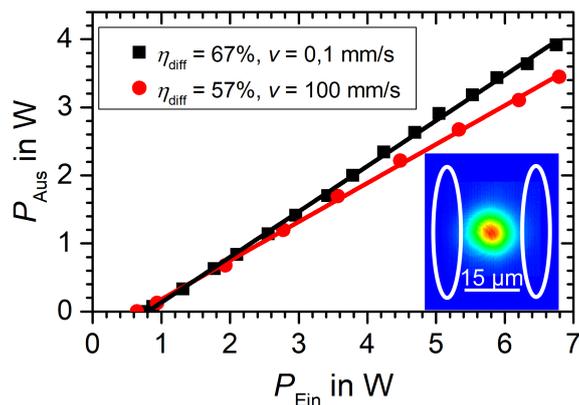


Abbildung 10.11.: Ausgangsleistung in Abhängigkeit von der eingestrahelten Pumpleistung der Yb:CALGO Doppelspurwellenleiter im Dauerstrichlaserbetrieb. Als Bildeinsatz (a) ist die geführte Mode im Nahfeld, aufgenommen im Laserbetrieb mit dem hochreflektierenden Spiegel auf der Einkoppelseite gezeigt. Die Position und Ausdehnung der Doppelspuren ist durch weiße Ellipsen gekennzeichnet.

Damit ist in CALGO der Wellenleiterlaserbetrieb in den mit MHz-Repetitionsraten geschriebenen Wellenleitern ähnlich dem, welcher in mit kHz-Repetitionsraten geschriebenen Wellenleitern beobachtet werden konnte. Gleichzeitig sind die oben beschriebenen Wellenleiterlaser die ersten bei MHz-Repetitionsraten und Schreibgeschwindigkeiten bis zu 100 mm/s fs-lasergeschriebenen Doppelspurwellenleiter, welche Wellenleiterlaserbetrieb erlauben. Mit 3,9 W Ausgangsleistung ist der bei 0,1 mm/s und 10 MHz in Yb:CALGO geschriebene Wellenleiter der, welcher nach den Wellenleitern in Yb:YAG im Wellenleiterlaserbetrieb die höchste Ausgangsleistung hat.

Die Strahlqualität der verwendeten Pumpquelle, des OPSL's, ist deutlich höher als die, welche von Laserdioden zu erwarten ist. Laserdioden bei der erforderlichen Wellenlänge bis mindestens 4 W Ausgangsleistung sind kommerziell erhältlich. Die Ergebnisse in [Cal13] lassen darauf schließen, dass der Leistungs- und Effizienzabfall bei Verwendung einer Laserdiode als Pumpquelle in der Größenordnung von etwa 30 Prozentpunkten liegen könnte. Bei Schreibgeschwindigkeiten von 100 mm/s, 4000 mal schneller als bei 1 kHz (Schreibgeschwindigkeiten zwischen 0,01 mm/s und 0,025 mm/s [Sie10; Cal15]), können die Wellenleiter innerhalb von Millisekunden anstelle von mehreren Minuten hergestellt werden. Dabei ist die maximale Schreibgeschwindigkeit in hiesigem Experiment lediglich durch die maximale Translationsgeschwindigkeit der Verschiebetische begrenzt und theoretisch könnten sogar noch höhere Schreibgeschwindigkeiten realisiert werden. Da Yb:CALGO Kristalle mittlerweile sogar kommerziell erhältlich sind, sind diese Ergebnisse ein bedeutender Schritt in Richtung industrieller Anwendungen dieser Art von Laser.

11. Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das selektive Ätzen fs-lasergeschriebener Strukturen in einkristallinem YAG in Bezug auf Ätz- und Strukturierungsparameter systematisch untersucht und optimiert.

Eine Repetitionsrate von 10 MHz, die bisher höchste bei der Strukturierung von YAG verwendete, ermöglichte erstmals die fs-Laserstrukturierung mit rekordhohen Schreibgeschwindigkeiten von bis zu 100 mm/s. Dabei war die Schreibgeschwindigkeit lediglich durch die maximale Translationsgeschwindigkeit der verwendeten Verschiebetische beschränkt. Der Schreibprozess konnte auf diese Weise um bis zu einen Faktor 1000 im Vergleich zur Strukturierung mit 1 kHz und einen Faktor 50 im Vergleich zu 1 MHz [Ród18] verkürzt werden. Durch die Verwendung eines Scannersystems wie für die industrielle Laserstrukturierung von Quarzglas mit 200 mm/s [Got17] sollte die gleiche Schreibgeschwindigkeit auch in YAG möglich sein. Somit ist dieses Ergebnis ein bedeutender Schritt in Richtung industrieller Herstellung fs-lasergeschriebener Strukturen in YAG.

Der selektive Ätzprozess wurde mit den Ätzsubstanzen 85 %H₃PO₄, 43 %H₃PO₄, 96 %H₂SO₄, 43 %H₃PO₄ 48 %H₂SO₄ und 22 %H₃PO₄ 24 %H₂SO₄ bei Ätztemperaturen zwischen 75 °C und 133 °C untersucht. An horizontal geschriebenen Einzelspuren wurde der Einfluss der Strukturierungsparameter Fokusgröße, Polarisation des Strukturierungslasers und Kristallorientierung in Bezug auf die Schreibrichtung, Pulsenergie und Schreibgeschwindigkeit für Pulsrepetitionsraten von 1 kHz und 10 MHz auf den selektiven Ätzprozess analysiert.

Abhängig von den Fabrikationsparametern maßen die selektiv geätzten Mikrokanäle im Querschnitt 3 µm - 190 µm × 2 µm - 90 µm und bis zu 8,9 mm in der Länge. Damit konnte im Rahmen dieser Arbeit mit 8,9 mm Länge (15 µm × 15 µm im Querschnitt) der bisher längste Mikrokanal in YAG hergestellt werden. Die Kanäle verbreitern sich entsprechend der Ätzrate des unmodifizierten Materials von der tiefsten Stelle zum Kanaleingang. Das Verhältnis aus Ätztiefe und Kanalbreitenzuwachs ist ein Maß für die Selektivität S , dem Verhältnis der Ätzrate des modifizierten zu der des unmodifizierten Materials. Die höchste Selektivität von etwa 1200 ± 750 wurde mit 43 %H₃PO₄ 48 %H₂SO₄ als Ätzsubstanz bei einer Ätztemperatur von 83 °C gemessen. Folglich würden 1 cm lange Kanäle beim Ätzen von zwei Seiten aufgrund der Verbreiterung mit der Zeit mindestens einen Durchmesser von 8,3 µm aufweisen. Damit sind die beim selektiven Ätzen von YAG erreichbaren Querschnitte sogar kleiner als die welche beim industriellen selektiven Ätzen von Quarzglas

erreicht werden [Got17]. Bezüglich der Ätztiefe können ähnliche Dimensionen realisiert werden.

Für alle untersuchten Ätzsubstanzen bis auf 22 %H₃PO₄ 24 %H₂SO₄ zeigen Ätztiefe d und Kanalbreite eine Quadratwurzelabhängigkeit von der Ätzdauer. Diese gleicht dem funktionellen Zusammenhang der Brownschen Diffusion $d = \sqrt{2 \cdot D \cdot t}$ mit dem Fitparameter D , der der Diffusionskonstanten entspricht. Die höchste Ätzgeschwindigkeit bei quadratwurzelförmiger Zeitabhängigkeit der Ätztiefe mit $D = 3,69 \mu\text{m}^2/\text{s}$ wurde, mit 43 %H₃PO₄ 48 %H₂SO₄ als Ätzsubstanz, bei 105 °C ($D = 3,13 \mu\text{m}^2/\text{s}$ bei 83 °C) erreicht. Im späteren Verlauf der Arbeit wurde festgestellt, dass bei Verwendung der Ätzsubstanz 22 %H₃PO₄ 24 %H₂SO₄ die Ätztiefe durch $d = A \cdot t + \sqrt{2B \cdot t}$ mit $A = 0,0028 \mu\text{m}/\text{h}$ und $B = 2,24 \mu\text{m}^2/\text{s}$ beschrieben werden kann. Somit ist der Ätzprozess mit dieser Ätzsubstanz, viel schneller als für alle bisher untersuchten Parameter.

Beispielsweise könnte unter Verwendung von 22 %H₃PO₄ 24 %H₂SO₄ der 8,9 mm lange Kanal, welcher mit 85 %H₃PO₄ innerhalb von 9 Monaten geätzt wurde, in ca. 2 Wochen geätzt werden. Mit den im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Parametern der Fitfunktionen und der Selektivität können der Ätzprozess beschrieben und die Ätzdauer, bzw. die Dimensionen der geätzten Strukturen, vorab berechnet werden. Durch die erhöhte Ätzgeschwindigkeit können prinzipiell sämtliche Strukturen, die auch in Quarzglas selektiv geätzt werden können, in einem realistischen Zeitraum auch in YAG hergestellt werden. Beispiele für solche Strukturen sind in der Einleitung sowie Abschn. 11 gegeben. Dieses Ergebnis ist ein bedeutender Fortschritt, in Hinblick auf die zukünftige industrielle Anwendung selektiven Ätzens von YAG.

Als erster Anwendungsversuch des selektiven Ätzens wurde im Rahmen dieser Arbeit die Möglichkeit ASE streuende Strukturen in Scheibenverstärkern zu erzeugen untersucht. Dafür wurde eine 0,12 mm × 0,33 mm × 1 mm große blendenartige Gitterstruktur in YAG geätzt. Bei Transmissionsmessungen bei der Wellenlänge 632,8 nm konnte eine starke Abschwächung des Strahls beim Durchgang durch die Struktur von über 90 % erreicht werden, wobei die Verluste in der Normalenrichtung nicht höher als 10 % waren.

Für erste Versuche zur Modenselektion wurde ein Mikrokanal mit einem Durchmesser von etwa 5 μm in Yb(7%):YAG geätzt, um in einem nah-konzentrischen Resonator, gepumpt mit einem optisch gepumpten Halbleiterlaser, Ringmodenlaser zu realisieren. Der höchste differentielle Wirkungsgrad $\eta_{\text{diff}} = 58 \%$ konnte im Ringmodenbetrieb mit einem Auskoppelgrad von 6,1 %, mit 11,5 % beim Grundmodenlaser ($\eta_{\text{diff}} = 66 \%$) erreicht werden. Die maximale Ausgangsleistung des Ringmodenlasers lag bei 3,1 W. Eine Verlustabschätzung anhand des differentiellen Wirkungsgrades ergab etwa gleich hohe interne Verluste von etwa 1,2 % für Ring- und Grundmodenlaser. Damit ist diese Methode eine

der effizientesten und einfachsten Methoden, Ringmodenlaserbetrieb zu erzeugen, welche gleichzeitig hohe Ausgangsleistungen im Wattbereich ermöglicht.

Erstmals wurden in Kristallen, nämlich Yb(7%):YAG und Yb(8,1%):CALGO Doppelspurwellenleiter mit einem fs-Laser einer Pulsrepetitionsrate von 10 MHz geschrieben. Dies ermöglichte rekordhohe Schreibgeschwindigkeiten von bis zu 100 mm/s, im Vergleich zu mit einer Repetitionsrate von 1 kHz und 0,025 $\mu\text{m/s}$ [Cal15; Has15b] induzierten Wellenleitern, 4000-mal schneller. Auch verglichen mit der bisher höchsten Schreibgeschwindigkeit von 17 mm/s, welche bei der fs-Laserstrukturierung von Wellenleitern, welche Wellenleiterlaserbetrieb ermöglichen, mit einer Repetitionsrate von 500 kHz zur Anwendung kamen [Tan10], sind 100 mm/s fast eine Größenordnung höher.

Die geringsten Verluste, die in den Yb:YAG Wellenleitern gemessen wurden betragen 1,5 dB/cm. Unter Anregung mit einem TiSa-Laser bei 913,4 nm konnte Dauerstrichlaserbetrieb mit einem differentiellen Wirkungsgrad von 40 % gegen die absorbierte Leistung und einer maximalen Ausgangsleistung von 528 mW, bei einer Laserschwelle von 270 mW, erreicht werden. Die annähernd kreisförmige Mode lässt auf Grundmodenlaserbetrieb schließen. Damit sind die Wellenleiterlaser zwar um bis zu 28 Prozentpunkte weniger effizient als die mit den bei 1 kHz geschriebenen Wellenleitern realisierten [Cal13], allerdings im Vergleich zu vielen anderen Lasern trotzdem noch effizient. Da die Schreibparametern für die Strukturierung mit 10 MHz noch nicht optimiert wurden, erscheint auch eine Steigerung von Effizienz und Ausgangsleistung möglich.

Mit den Yb:CALGO Wellenleitern konnten geringe Verluste von 0,3 dB/cm bei 0,1 mm/s Schreibgeschwindigkeit bzw. 0,72 dB/cm bei 100 mm/s gemessen werden. Im Laserbetrieb, gepumpt mit einem OPSSL bei 967 nm, wurden hohe differentielle Wirkungsgrade von 67 % bzw. 57 %, sogar gegen eingestrahlte Leistung und sehr hohe maximale Ausgangsleistungen von 3,9 W bzw. 3,4 W, bei Schwellpumpleistungen von 0,65 W und 0,75 W und ebenfalls kreisförmiger Pumpmode erreicht. Durch die hohe Ausgangsleistung und gute Strahlqualität der verwendeten Pumpquellen konnten im Vergleich zu den bisher mit hohen Schreibgeschwindigkeiten geschriebenen Wellenleitern realisierten Wellenleiterlasern [Tan10] bis zu 15-mal höhere Ausgangsleistungen erzielt werden. Die Wellenleiterlaser in Yb:CALGO sind effizient, ähnlich denen, welche mit 1 kHz Repetitionsrate und einer Schreibgeschwindigkeit von 0,025 mm/s in Yb:CALGO realisiert wurden [Has15b]. Zusammen mit der im Vergleich zu Glas großen Verstärkungsbandbreite ist dies ein vielversprechendes Resultat hinsichtlich der zukünftigen Realisierung modengekoppelter Wellenleiterlaser in Kombination mit selektiv geätzten Komponenten.

Ausblick

Selektiv geätzte Elemente kombiniert mit aktiven und passiven fs-lasergeschriebenen Strukturen können vielerlei integrierte Mikro-optofluidik, bis hin zu Lab-On-a-Chip Anwendungen ermöglichen. Beispielsweise können mikrofluidische Kanalsysteme zusammen mit Wellenleiterlasern im selben Chip für Biosensorik [Kel19] und Zellsortierung [Yan15] verwendet werden. Da derartige Anwendungen häufig spezielle Wellenlängen erfordern, um bestimmte Übergänge anzuregen, wäre die Untersuchung des selektiven Ätzens weiterer Lasermaterialien interessant. Beispielsweise in fluoridischen Materialien wie LiYF_4 können fs-lasergeschriebene Wellenleiter hergestellt werden, die bei Dotierung mit Praseodym, Dysprosium oder Terbium Wellenleiterlaserbetrieb im sichtbaren Spektralbereich ermöglichen [Cal15; Cas20]. Ein Ansatz für die Wahl geeigneter Ätzsubstanzen können Säuren, welche für die chemische Politur dieser Materialien geeignet sind, bei niedrigeren Ätztemperaturen sein.

Aufgrund des sehr großen Parameterraums von fs-Laserstrukturierung und selektivem Ätzprozess wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht alle Parameter ausführlich untersucht. Beispielsweise wäre eine systematische Untersuchung der Fokusparameter und Schreiftiefen bis über 1 mm Tiefe hinaus interessant, um zukünftig noch komplexere Geometrien realisieren zu können. In Bezug auf die Ätzparameter sollten weitere Ätzsubstanzen (z. B. Salzsäure, Mischungen mit den bisher verwendeten, stärkere Verdünnungen dieser, also Ätzsubstanzen geringerer Viskosität) untersucht werden. So können möglicherweise noch höhere Selektivitäten und Ätzgeschwindigkeiten erreicht werden. Zugunsten der Untersuchung eines größeren Parameterbereichs wurde auf eine ausführliche Statistik bei den Einzelmessungen verzichtet. Weitere Experimente zur Erzeugung einer solchen wären wünschenswert.

Die Beschreibung der Ätztiefe und des Kanalbreitenzuwachs mit der Ätzdauer durch die Brownsche Diffusion ermöglicht ein tieferes Verständnis des selektiven Ätzprozesses. Beispielsweise durch eine detailliertere Analyse der Teilchenradii der diffundierenden Teilchen und Temperaturabhängigkeiten könnten Schlussfolgerungen auf die im Kanal beim selektiven Ätzen stattfindenden physikalischen und chemischen Prozesse möglich sein. Diese könnten wiederum die Wahl einer geeigneten Ätzsubstanz für verschiedene Materialien erleichtern.

Nachdem mit der Gitterstruktur für zukünftige Unterdrückung von ASE in hochinvertierten Verstärkermedien bereits vielversprechende Transmissions- bzw. Streuungsgrade realisiert wurden, sollte die Struktur in einer dotierten Probe hergestellt und Verstärkungsmessungen durchgeführt werden. Geringere Verluste in Laserverstärkerichtung könnten beispielsweise durch Reduktion der Anzahl der Lagen und ihres Abstandes zueinander erreicht werden. Bei Erfolg könnte diese Struktur die Effizienz und damit die maximal

erreichbaren Pulsenergien in Scheibenlaserverstärkern signifikant erhöhen und damit die Entwicklung von durch Terahertz-Strahlung getriebenen „Table-Top“ Freie-Elektronen Lasern vorantreiben [Cal18].

Um mit den modenselektiven Strukturen eine homogenere Intensitätsverteilung der Ringmode zu erreichen, die Mode zu stabilisieren und die Justage zu erleichtern, ist die Optimierung der Struktur, beispielsweise indem weitere Kanäle um die Ringmode herum hergestellt und die zentrale Struktur hinsichtlich ihrer Symmetrie optimiert würde, erforderlich. Des Weiteren sollte als Pumpquelle nicht ein optisch gepumpter Halbleiterlaser hoher Strahlqualität, sondern vielmehr kostengünstigere Laserdioden verwendet werden. Die Belastbarkeit der Struktur bei sehr hohen resonatorinternen Leistungen, welche für die Anwendung zur Molekülausrichtung [Dep18] erforderlich sind, sollte analysiert und optimiert werden.

Hinsichtlich der bei 10 MHz geschriebenen Wellenleiter und der realisierten Wellenleiterlaser konnte aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit des MHz-Lasersystems keine Optimierung der Schreibparameter in mehreren Iterationszyklen Strukturierung — Charakterisierung — Strukturierung durchgeführt werden. Folglich wäre eine Optimierung, insbesondere der Schreibgeschwindigkeiten und Pulsenergien, auch hier wünschenswert.

Die Kombination von fs-lasergeschriebenen Wellenleitern, Wellenleiterlasern- oder Verstärkern, Strahlteilern und Kopplern, etc. mit selektiv geätzten Mikrostrukturen bietet zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten, welche aufbauend auf den Ergebnissen dieser Arbeit realisiert werden könnten. Beispielsweise könnten Wellenleiterlaser mit Kohlenstoff-Nanoröhren monolithisch modengekoppelt werden, indem die Kohlenstoff-Nanoröhren in selektiv geätzte Kanäle direkt über den Wellenleitern mit dem evaneszenten Feld des geführten Lichts in Wechselwirkung gebracht würden. Auf diese Weise könnten trotz der vergleichsweise niedrigen Zerstörschwelle der Kohlenstoff-Nanoröhren höhere Ausgangsleistungen als in anderen Konfigurationen des sättigbaren Absorbers erreicht werden. Erste Voruntersuchungen wurden im Rahmen dieser Arbeit in Zusammenarbeit mit Sun-Young Choi Gastwissenschaftlerin am Institut für Laserphysik, aus der Arbeitsgruppe von Fabian Rothermund, KAIST, bereits begonnen. Diesbezüglich sollte versucht werden eine geeignete Ätzsubstanz zum selektiven Ätzen von CALGO zu finden, um die größere Verstärkungsbandbreite in diesem Wirtskristall auszunutzen.

A. Berechnung der absorbierten Pumpleistung

Die absorbierte Pumpleistung P_{Pump} kann ausgehend von der eingestrahnten Leistung P_{ein} abgeschätzt werden, indem die transmittierte Leistung an der Laserschwelle $P_{\text{trans,Sch}}$ gemessen und aus der eingestrahnten Leistung an der Schwelle $P_{\text{ein,Sch}}$ die Absorptionseffizienz η_{Abs} berechnet wird. Unter Berücksichtigung der Fresnelreflexion an den Oberflächen des Kristalls folgt:

$$\eta_{\text{Abs}} = 1 - \frac{P_{\text{trans,Sch}}}{P_{\text{ein,Sch}} (1 - R_{\text{F}})^2}. \quad (\text{A.1})$$

Damit folgt die Abschätzung der absorbierten Pumpleistung unter der Annahme, dass die Absorptionseffizienz an der Schwelle im Laserbetrieb konstant bleibt, und zwei Umläufen der Pumpleistung im Resonator:

$$P_{\text{Pump}}(P_{\text{ein}}) = P_{\text{ein}} (1 - R_{\text{F}}) \eta_{\text{Abs}} [1 + (1 - \eta_{\text{Abs}}) R_{\text{F}}] \left[1 + (1 - R_{\text{F}})^2 (1 - T_{\text{P}}) (1 - \eta_{\text{Abs}}) \right]. \quad (\text{A.2})$$

T_{P} ist die Transmission des Auskoppelspiegels für die Pumpwellenlänge.

B. Materialmodifikationen für selektives Ätzen vor dem Ätzen

Strukturierung mit 1 kHz

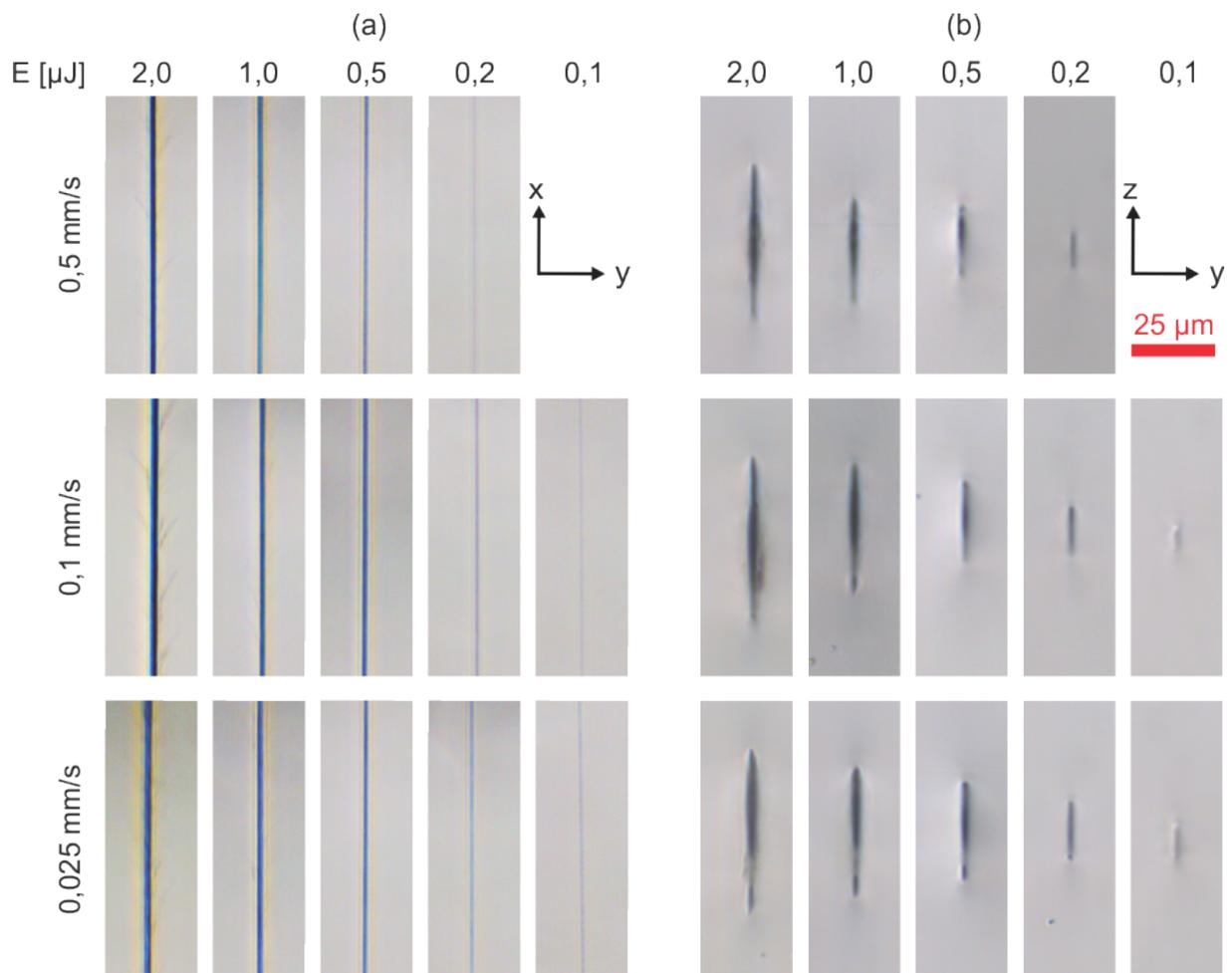


Abbildung B.1.: HF-DL Leica-Mikroskopaufnahmen (a) der xy-Ebene (b) der yz-Ebene von mit 1 kHz Repetitionsrate, einer Linse der Brennweite $f = 4,5$ mm und π -Polarisation entlang der x-Richtung in Kristallorientierung [111] fs-laserinduzierten Materialmodifikationen in YAG Kristallen.

Strukturierung mit 10 MHz

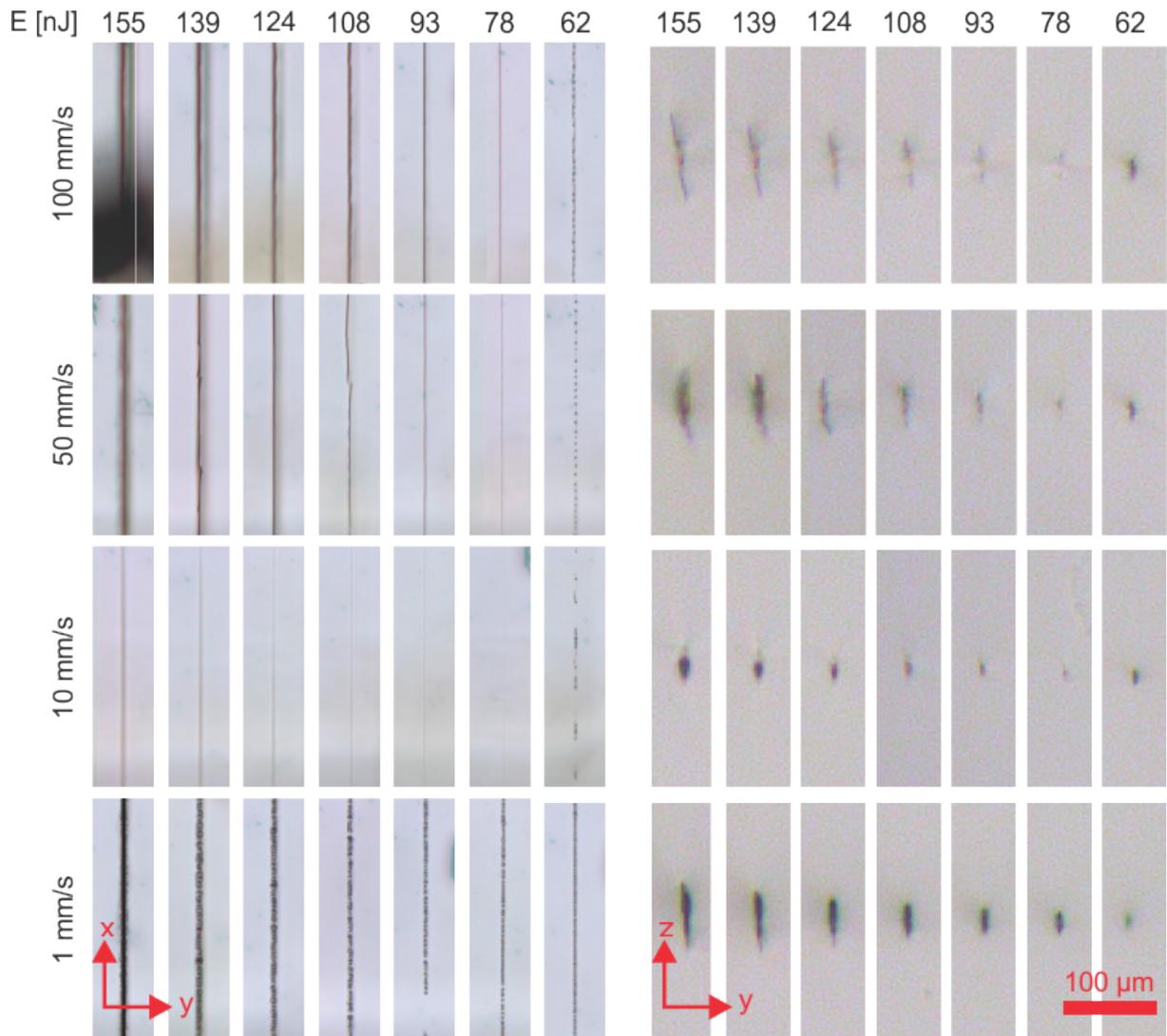


Abbildung B.2.: HF-DL- Mikroskopaufnahmen mit 10 MHz Repetitionsrate und π -Polarisation entlang der [111] Richtung fs-laserinduzierter Materialmodifikationen in YAG .

C. Wellenleiterstrukturen in Yb:CALGO

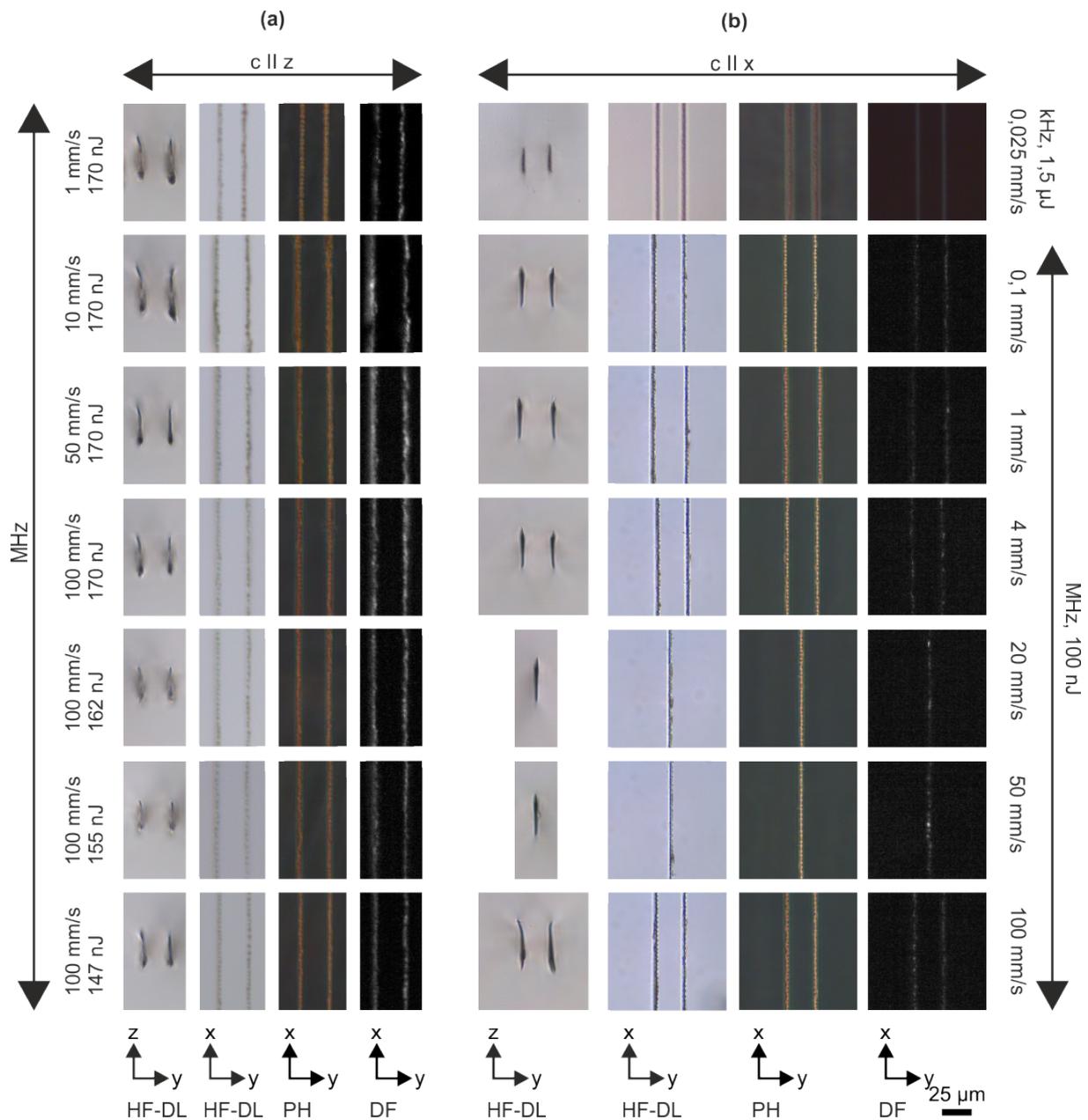


Abbildung C.1.: DL-HF-, PH- und DF-Mikroskopaufnahmen von Wellenleiterstrukturen in Yb:CALGO geschrieben (a) senkrecht (b) parallel zur optischen Achse (vgl. Abb. 7.5), mit 10 MHz und 1 kHz, einer Linse der Brennweite 4,5 mm, verschiedenen Schreibgeschwindigkeiten und Pulsenergien.

Literaturverzeichnis

- [Agg05] R. L. Aggarwal, D. J. Ripin, J. R. Ochoa und T. Y. Fan. *Measurement of thermo-optic properties of $Y_3Al_5O_{12}$, $Lu_3Al_5O_{12}$, $YAlO_3$, $LiYF_4$, $LiLuF_4$, BaY_2F_8 , $KGd(WO_4)_2$, and $KY(WO_4)_2$ laser crystals in the 80–300 K temperature range.* J. Appl. Phys. **98** (10), 103514, (2005).
- [All92] L. Allen, M. W. Beijersbergen, R. J.C. Spreeuw und J. P. Woerdman. *Orbital angular momentum of light and the transformation of Laguerre-Gaussian laser modes.* Phys. Rev. A **45** (11), 8185–8190, (1992).
- [Ams08] M. Ams, G. D. Marshall, P. Dekker, M. Dubov, V. K. Mezentsev, I. Bennion und M. J. Withford. *Investigation of ultrafast laser-photonic material interactions: challenges for directly written glass photonics.* IEEE J. Sel. Top. Quan. Electron. **14** (5), 1370–1381, (2008).
- [Ams05] M. Ams, G. D. Marshall, D. J. Spence und M. J. Withford. *Slit beam shaping method for femtosecond laser direct-write fabrication of symmetric waveguides in bulk glasses.* Opt. Express **13** (15), 5676–5681, (2005).
- [Ash99] D. Ashkenasi, M. Lorenz, R. Stoian und A. Rosenfeld. *Surface damage threshold and structuring of dielectrics using femtosecond laser pulses: the role of incubation.* Appl. Surf. Sci. **150**, 101–106, (1999).
- [Ash16] A. Ashkin, J. M. Dziedzic, J. E. Bjorkholm und Steven Chu. *Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles.* Opt. Angular Momentum **11** (5), 196–198, (2016).
- [Bae20] J. E. Bae, T. G. Park, E. Kifle, X. Mateos, M. Aguiló, F. Díaz, C. Romero, J. R. Vázquez de Aldana, H. Lee und F. Rotermund. *Carbon nanotube Q-switched $Yb:KLuW$ surface channel waveguide lasers.* Opt. Lett. **45** (1), 216, (2020).
- [Bas69] J. Basterfield. *The chemical polishing of yttrium iron garnet.* J. Phys. D. Appl. Phys. **2** (8), 1159–1161, (1969).
- [Bee10] S. J. Beecher, R. R. Thomson, N. D. Psaila, Z. Sun, T. Hasan, A. G. Rozhin, A. C. Ferrari und A. K. Kar. *320 fs pulse generation from an ultrafast laser inscribed waveguide laser mode-locked by a nanotube saturable absorber.* Appl. Phys. Lett. **97** (11), 7–10, (2010).

- [Bei13] K. Beil, B. Deppe und C. Kränkel. *Yb:CaGdAlO₄ thin-disk laser with 70% slope efficiency and 90 nm wavelength tuning range*. Opt. Lett. **38** (11), 1966–1968, (2013).
- [Bel04] Y. Bellouard, A. Said, M. Dugan und P. Bado. *Fabrication of high-aspect ratio, micro-fluidic channels and tunnels using femtosecond laser pulses and chemical etching*. Opt. Express **12** (10), 2120, (2004).
- [Ben11] A. Benayas, W. F. Silva, A. Ródenas, C. Jacinto, J. Vázquez de Aldana, F. Chen, Y. Tan, R. R. Thomsom, N. D. Psaila, D. T. Reid, G. A. Torchia, A. K. Kar und D. Jaque. *Ultrafast laser writing of optical waveguides in ceramic Yb:YAG: a study of thermal and non-thermal regimes*. Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. **104** (1), 301–309, (2011).
- [Blo74] N. Bloembergen. *Laser-induced electric breakdown in solids*. IEEE J. Sel. Top. Quant. **10** (3), 375–386, (1974).
- [Bog76] G. A. Bogomolova, D. N. Vylegzhanin und A. A. Kaminskii. *Spectral and lasing investigations of garnets with Yb³⁺ ions*. Sov. Phys. JETP **42**, 440–446, (1976).
- [Bra83] B. H. Bransden und C. J. Joachain. *Physics of atoms and molecules* (Longman Group Limited, Harlow, 1983).
- [Bun64] F. V. Bunkin und A. M. Prokhorov. *The excitation and ionization of atoms in a strong radiation field*. Sov. Phys. JETP **19** (3), 739–743, (1964).
- [Cai10] W. Cai und V. Shalaev. *Optical metamaterials* (Springer, New York, 2010).
- [Cal18] A.-L. Calendron, J. Meier, M. Hemmer, L. E. Zapata, F. Reichert, H. Cankaya, D. N. Schimpf, Y. Hua, G. Chang, A. Kalaydzhyan, A. Fallahi, N. H. Matlis und F. X. Kärtner. *Laser system design for table-top X-ray light source*. High Power Laser Sci. Eng. **6** (e12), 1–22, (2018).
- [Cal13] T. Calmano. *Femtosekundenlaser-geschriebene kristalline Wellenleiterlaser im sichtbaren und nahen infraroten Spektralbereich*. Dissertation, Institut für Laserphysik, Universität Hamburg, (2013).
- [Cal17] T. Calmano, M. Ams, P. Dekker, M. J. Withford und C. Kränkel. *2 W single-longitudinal-mode Yb:YAG distributed-feedback waveguide laser*. Opt. Lett. **42** (14), 2734, (2017).
- [Cal15] T. Calmano und S. Müller. *Crystalline waveguide lasers in the visible and near-infrared spectral range*. IEEE J. Sel. Top. Quan. Electron. **21** (1), 401–413, (2015).

-
- [Cal10] T. Calmano, J. Siebenmorgen, O. Hellmig, K. Petermann und G. Huber. *Nd:YAG waveguide laser with 1.3 W output power, fabricated by direct femtosecond laser writing*. Appl. Phys. B **100**, 131–135, (2010).
- [Cas20] E. Castellano-Hernández, S. Kalusniak, P. W. Metz und C. Kränkel. *Diode-pumped laser operation of $Tb^{3+}:LiLuF_4$ in the green and yellow spectral range*. Laser Photonics Rev. **14** (2), 1900229, (2020).
- [Cha01] J. W. Chan, T. Huser, S. Risbud und D. M. Krol. *Structural changes in fused silica after exposure to focused femtosecond laser pulses*. Opt. Lett. **26** (21), 1726–1728, (2001).
- [Che14] F. Chen und J. R. Vázquez de Aldana. *Optical waveguides in crystalline dielectric materials produced by femtosecond-laser micromachining*. Laser Photon. Rev. **275** (2), 251–275, (2014).
- [Chi11] B. Chimier, O. Utéza, N. Sanner, M. Sentis, T. Itina, P. Lassonde, F. Légaré, F. Vidal und J. C. Kieffer. *Damage and ablation thresholds of fused-silica in femtosecond regime*. Phys. Rev. B **84** (9), 94104, (2011).
- [Cho18] S. Y. Choi, T. Calmano, F. Rotermund und C. Kränkel. *2-GHz carbon nanotube mode-locked Yb:YAG channel waveguide laser*. Opt. Express **26** (5), 5140, (2018).
- [Cho14] D. Choudhury, J. R. Macdonald und A. K. Kar. *Ultrafast laser inscription: perspectives on future integrated applications*. Laser Photon. Rev. **8** (6), 827–846, (2014).
- [Cho13] D. Choudhury, A. Ródenas, L. Paterson, F. Diaz, D. Jaque und A. K. Kar. *Three-dimensional microstructuring of yttrium aluminum garnet crystals for laser active optofluidic applications*. Appl. Phys. Lett. **103** (4), 1–4, (2013).
- [Czo18] J. Czochralski. *Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle*. Z. Phys. Chem. **92**, 219, (1918).
- [Dam63] E. K. Damon und R. G. Tomlinson. *Observation of ionization of gases by a Ruby laser*. Appl. Opt. **2** (5), 4–5, (1963).
- [Dav96] K. M. Davis, K. Miura, N. Sugimoto und K. Hirao. *Writing waveguides in glass with a femtosecond laser*. Opt. Lett. **21** (21), 1729, (1996).
- [Dek15] P. Dekker, M. Ams, T. Calmano, S. Gross, C. Kränkel, G. Huber und M. J. Withford. *Spectral narrowing of Yb:YAG waveguide lasers through hybrid integration with ultrafast laser written Bragg gratings*. Opt. Express **23** (15), 20195–20202, (2015).

- [Dem05] W Demtröder. *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper* (Springer, Berlin Heidelberg, 2005).
- [Dem09] Wolfgang Demtröder. *Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik* (Springer, Berlin Heidelberg, 2009).
- [Dep18] B. Deppe. *High-intracavity-power thin-disk laser for the alignment of molecules*. Dissertation, Fachbereich Physik, Universität Hamburg, (2018).
- [Dep12] Bastian Deppe. *Ytterbium dotierte oxidische Lasermaterialien mit breitbandiger Emission*. Diplomarbeit, Fachbereich Physik, Universität Hamburg, (2012).
- [Eat05] S. M. Eaton, H. Zhang, P. R. Herman, F. Yoshino, L. Shah, J. Bovatsek und A. Y. Arai. *Heat accumulation effects in femtosecond laser-written waveguides with variable repetition rate*. Opt. Express **13** (12), 4708, (2005).
- [Eic06] J. Eichler und H. J. Eichler. *Laser Bauformen, Strahlführung, Anwendungen* (Springer, Berlin Heidelberg, 2006).
- [Ein16] A Einstein. *Strahlungs-Emission und Absorption nach der Quantentheorie*. Ber. Verh. Dtsch. Phys. Ges. **13-14**, 318–323, (1916).
- [Ein05] A. Einstein. *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*. Ann. Phys. **322**, 549–560, (1905).
- [Fec11] M. Fechner. *Seltenerd-dotierte Oxidkristalle für Festkörperlaser im sichtbaren Spektralbereich*. Dissertation, Fachbereich Physik, Universität Hamburg, (2011).
- [Fer96] F. A. Fernandez und Y. Lu. *Microwave and optical waveguide analysis by the finite element method* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996).
- [Fib01] G. Fibich und B. Ilan. *Vectorial and random effects in self-focusing and in multiple filamentation*. Phys. D **157**, 112–146, (2001).
- [Fra08] S. Franke-Arnold, L. Allen und Mi. Padgett. *Advances in optical angular momentum*. Laser Photonics Rev. **2** (4), 299–313, (2008).
- [Fre10] S. Fredrich-Thornton. *Nonlinear losses in single crystalline and ceramic Yb:YAG thin-disk lasers*. Dissertation, Fachbereich Physik, Universität Hamburg, (2010).
- [Fuq99] P. Fuqua, S. Janson, W. Hansen und H. Helvajian. *Fabrication of true 3D microstructures in glass/ceramic materials by pulsed UV laser volumetric exposure technique*. Proc. SPIE **3618**, (1999).

-
- [Gam06] E. G. Gamaly, S. Juodkazis, K. Nishimura, H. Misawa, B. Luther-Davies, L. Hallo, P. Nicolai und V. T. Tikhonchuk. *Laser-matter interaction in the bulk of a transparent solid: confined microexplosion and void formation*. Phys. Rev. B **73**, 214101, (2006).
- [Gat06] R. R. Gattass, L. R. Cerami und E. Mazur. *Micromachining of bulk glass with bursts of femtosecond laser pulses at variable repetition rates*. **14** (12), 351–354, (2006).
- [Gat08] R. R. Gattass und E. Mazur. *Femtosecond laser micromachining in transparent materials*. Nat. Photonics **2** (4), 219–225, (2008).
- [Ger01] M. Gerber und Th. Graf. *Optimum parameters to etch Nd:YAG crystals with orthophosphoric acid H_3PO_4* . Opt. Laser Technol. **33** (7), 449–453, (2001).
- [Gle97] E. N. Glezer und E. Mazur. *Ultrafast-laser driven micro-explosions in transparent materials*. Appl. Phys. Lett. **71** (7), 882–884, (1997).
- [Got17] J. Gottmann, M. Hermans, N. Repiev und J. Ortmann. *Selective laser-induced etching of 3D precision quartz glass components for microfluidic applications — up-scaling of complexity and speed*. Micromachines **8** (110), 1–10, (2017).
- [Gri03] D. G. Grier. *A revolution in optical manipulation*. Nature **424** (6950), 810–816, (2003).
- [Gui04] L. Gui, B. Xu und T. C. Chong. *Microstructure in lithium niobate by use of focused femtosecond laser pulses*. IEEE Photonics Technol. Lett. **16** (5), 1337–1339, (2004).
- [Hak03] H. Haken und H. C. Wolf. *Atom- und Quantenphysik* (Springer, Berlin Heidelberg, 2003).
- [Hak16] S. Hakobyan, V. J. Wittwer, K. Hasse, C. Kränkel, T. Südmeyer und T. Calmano. *Highly efficient Q-switched Yb:YAG channel waveguide laser with 5.6 W of average output power*. Opt. Lett. **41** (20), 4715, (2016).
- [Han97] W. Hansen, S. Janson und H. Helvajian. *Direct-write UV-laser microfabrication of 3D structures in lithium aluminosilicate glass*. Proc. SPIE **2991**, 104–112, (1997).
- [Has15a] K. Hasse. *Yb:Calgo für fs-lasergeschriebene Wellenleiter- und modegekoppelte Laser*. Masterarbeit, Institut für Laserphysik, Universität Hamburg, (2015).
- [Has15b] K. Hasse, T. Calmano, B. Deppe, C. Liebald und C. Kränkel. *Efficient $Yb^{3+}:\text{CaGdAlO}_4$ bulk and femtosecond-laser-written waveguide lasers*. Opt. Lett. **40** (15), 3552, (2015).

- [Has19] K. Hasse, G. Huber und C. Kränkel. *Selective etching of fs-laser inscribed high aspect ratio microstructures in YAG*. Opt. Mater. Express **9** (9), 3627, (2019).
- [Has20] K. Hasse und C. Kränkel. *MHz-repetition rate fs-laser-inscribed crystalline waveguide lasers inscribed at 100 mm/s*. Opt. Express **28** (8), 12011–12019, (2020).
- [Hec09] O. H. Heckl, C. R.E. Baer, C. Kränkel, S. V. Marchese, F. Schapper, M. Holler, T. Südmeyer, J. S. Robinson, J. W.G. Tisch, F. Couny, P. Light, F. Benabid und U. Keller. *High harmonic generation in a gas-filled hollow-core photonic crystal fiber*. Appl. Phys. B Lasers Opt. **97** (2), 369–373, (2009).
- [Her14] M. Hermans und F. Riedel. *Selective, laser-induced etching of fused silica at high scan-speeds using KOH*. J. Laser Micro Nanoeng. **9** (2), 126–131, (2014).
- [Heu12] A. Heuer. *OPS pumping of ytterbium-doped laser crystals*. Diss., Institut für Laserphysik, Universität Hamburg, (2012).
- [Hna05a] C. Hnatovsky, R. S. Taylor, E. Simova, V. R. Bhardwaj, D. M. Rayner und P. B. Corkum. *High-resolution study of photoinduced modification in fused silica produced by a tightly focused femtosecond laser beam in the presence of aberrations*. J. Appl. Phys. **98** (1), 013517, (2005).
- [Hna05b] C. Hnatovsky, R. S. Taylor, E. Simova, V. R. Bhardwaj, D. M. Rayner und P. B. Corkum. *Polarization-selective etching in femtosecond laser-assisted microfluidic channel fabrication in fused silica*. Opt. Lett. **30** (14), 1867, (2005).
- [Hna06] C. Hnatovsky, R. S. Taylor, E. Simova, P. P. Rajeev, D. M. Rayner, V. R. Bhardwaj und P. B. Corkum. *Fabrication of microchannels in glass using focused femtosecond laser radiation and selective chemical etching*. Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. **84** (1-2), 47–61, (2006).
- [Hör10] M. Hörstmann-Jungemann, J. Gottmann und M. Keggenhoff. *3D-microstructuring of sapphire using fs-Laser irradiation and selective etching*. JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering **5** (2), 1–5, (2010).
- [Hub12] G. Huber. *Skript zur Vorlesung Festkörperlaser*. Skript, Institut für Laserphysik, Universität Hamburg, (2012).
- [Hun09] R. G. Hunsperger. *Integrated optics: theory and technology* (Springer, Berlin Heidelberg, 2009).
- [Ito10] A. Ito, Y. Kozawa und S. Sato. *Generation of hollow scalar and vector beams using a spot-defect mirror*. J. Opt. Soc. Am. **27** (9), 2072–2077, (2010).

-
- [Jac02] J. D. Jackson und K. Müller. *Klassische Elektrodynamik* (de Gruyter, Berlin New York, 2002).
- [Jia06] T. Q. Jia, H. X. Chen, M. Huang, F. L. Zhao, X. X. Li, S. Z. Xu, H. Y. Sun, D. H. Feng, C. B. Li, X. F. Wang, R. X. Li, Z. Z. Xu, X. K. He und H. Kuroda. *Ultraviolet-infrared femtosecond laser-induced damage in fused silica and CaF₂ crystals*. Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **73** (5), 1–9, (2006).
- [Jia19] Y. Jia und F. Chen. *Compact solid-state waveguide lasers operating in the pulsed regime: a review*. Chinese Opt. Lett. **17** (1), 1–23, (2019).
- [Jon89] S. C. Jones, P. Branlich, R. T. Casper, X.-A. Shen und P. Kelly. *Recent progress on laser-induced modifications and intrinsic bulk damage of wide-gap optical materials*. Opt. Eng. **28**, 1039, (1989).
- [Juo06] S. Juodkakis, H. Misawa, T. Ebisui, R. Waki, S. Matsuo und T. Okada. *Control over the crystalline state of sapphire*. Adv. Mater. **18** (11), 1361–1364, (2006).
- [Jup09] M. Jup. *Calculations and experimental demonstration of multi-photon absorption governing fs laser-induced damage in titania*. **17** (15), 12269–12278, (2009).
- [Kar91] W. Karthe und R. Müller. *Integrierte Optik* (Akademische Verlagsgesellschaft Gees & Portig, Leipzig, 1991).
- [Kaz99] P. G. Kazansky, H. Inouye, T. Mitsuyu, K. Miura, J. Qiu und K. Hirao. *Anomalous anisotropic light scattering in Ge-doped silica glass*. Phys. Rev. Lett. **82** (10), 2199–2202, (1999).
- [Kel65] L. V. Keldysh. *Ionization in the field of a strong electromagnetic wave*. Sov. Phys. JETP **20** (5), 1307–1314, (1965).
- [Kel19] L. Kelemen, E. Lepera, B. Horváth, P. Ormos, R. Osellame und R. Martínez Vázquez. *Direct writing of optical microresonators in a lab-on-a-chip for label-free biosensing*. Lab Chip **19** (11), 1985–1990, (2019).
- [Kif17a] E. Kifle, P. Loiko, X. Mateos, J. R. Vazquez de Aldana, A. Rodenas, U. Griebner, V. Petrov, M. Aguilo und F. Díaz. *Femtosecond-laser-written hexagonal cladding waveguide in Tm:KLu(WO₄)₂: μ -Raman study and laser operation*. Opt. Express **7** (12), 4258–4268, (2017).
- [Kif18] E. Kifle, P. Loiko, C. Romero, J. R. Vázquez de Aldana, A. Ródenas, V. Jambunathan, V. Zakharov, A. Veniaminov, A. Lucianetti, T. Mocek, M. Aguiló, F. Díaz, U. Griebner, V. Petrov und X. Mateos. *Fs-laser-written erbium-doped double tungstate waveguide laser*. Opt. Express **26** (23), 30826, (2018).

- [Kif17b] E. Kifle, X. Mateos, J. R. Vazques de Aldana, A. Ródenas, P. Loiko, S. Y. Choi, F. Rotermund, U. Griebner, V. Petrov, M. Aguilo und F. Díaz. *Femtosecond-laser-written Tm:KLu(WO₄)₂ waveguide lasers*. Opt. Lett. **42** (6), 1169–1172, (2017).
- [Kiy09] S. Kiyama, S. Matsuo, S. Hashimoto und Y. Morihira. *Examination of etching agent and etching mechanism on femtosecond laser microfabrication of channels inside vitreous silica substrates*. J. Phys. Chem. C **113** (27), 11560–11566, (2009).
- [Kod98] N. Kodama und M. Yamaga. *Crystal characterization and optical spectroscopy of Ti³⁺-doped CaGdAlO₄ crystals*. Phys. Rev. B **57** (2), 811–817, (1998).
- [Koe99] W. Koechner. *Solid-state laser engineering* (Springer, New York, 1999).
- [Kon99] Y. Kondo, Ji. Qiu, T. Mitsuyu, K. Hirao und T. Yoko. *Three-dimensional microdrilling of glass by multiphoton process and chemical etching*. Jpn. J. Appl. Phys. **38** (Pt. 2, No. 10 A), L 1146–L 1148, (1999).
- [Koo08] P. Koopmann. *Effizienter Laserbetrieb von Tm³⁺:Lu₂O₃ bei 2 μm Wellenlänge*. Diplomarbeit, Fachbereich Physik, Universität Hamburg, (2008).
- [Kor18] J. D. Koralek, J. B. Kim, P. Brůža, C. B. Curry, Z. Chen, H. A. Bechtel, A. A. Cordones, P. Sperling, S. Toleikis, J. F. Kern, S. P. Moeller, S. H. Glenzer und D. P. DePonte. *Generation and characterization of ultrathin free-flowing liquid sheets*. Nat. Commun. **9** (1), 1–8, (2018).
- [Krä08] C. Kränkel. *Ytterbium-dotierte Borate und Vanadate mit großer Verstärkungsbandbreite als aktive Materialien im Scheibenlaser*. Dissertation, Fachbereich Physik, Universität Hamburg, (2008).
- [Lag97] A. A. Lagatskii, N. V. Kuleshov, V. G. Shcherbitskii, V F Kleptsyn, V. P. Mikhailov, V G Ostroumov und G. Huber. *Lasing characteristics of a diode-pumped Nd³⁺:CaGdAlO₄ crystal*. Quant. Electron. **27** (1), 15–17, (1997).
- [Las85] J. B. Lasky. *Wafer bonding for silicon-on-insulator technologies*. Appl. Phys. Lett. **48** (1), 78–80, (1985).
- [Lem97] D. S. Lemons und A. Gythiel. *Paul Langevin's 1908 paper „On the Theory of Brownian Motion“*. Am. J. Phys. **65** (11), 1079–1081, (1997).
- [Liu15] H. Liu, C. Cheng, C. Romero, J. R. Vázquez De Aldana und F. Chen. *Graphene-based Y-branch laser in femtosecond laser written Nd : YAG waveguides*. Opt. Express **23** (8), 9730–9735, (2015).

-
- [Liu16] H. Liu, R. Vázquez de Aldana, J. M. Hong und F. Chen. *Femtosecond laser inscribed Y-branch waveguide in Nd:YAG crystal: fabrication and continuous-wave lasing*. IEEE J. Sel. Top. Quan. Electron. **22** (2), 4500204, (2016).
- [Liu97] X. Liu, D. Du und G. Mourou. *Laser ablation and micromachining with ultrashort laser pulses*. IEEE J. Quantum Electron. **33** (10), 1706–1716, (1997).
- [Lla20a] V. Llamas, P. Loiko, E. Kifle, C. Romero, J. R. Vázquez de Aldana, Z. Pan, J. M. Serres, H. Yuan, X. Dai, H. Cai, Y. Wang, Y. Zhao, V. Zakharov, A. Veniaminov, R. Thouroude, M. Laroche, H. Gilles, M. Aguiló, F. Díaz, U. Griebner, V. Petrov, P. Camy und X. Mateos. *Ultrafast laser inscribed waveguide lasers in Tm:CALGO with depressed-index cladding*. Opt. Express **28** (3), 3528, (2020).
- [Lla20b] V. Llamas, P. Loiko, E. Kifle, C. Romero, J. R. Vázquez de Aldana, J. M. Serres, E. Damiano, V. Zhakarov, A. Venjaminov, M. Aguiló, F. Díaz, W. Chen, U. Griebner, V. Petrov und X. Mateos. *Ultrafast laser inscribed waveguide lasers in Tm³⁺:SrF₂*. Conf. Proc. CLEO **AM3A.5**, (2020).
- [Luk19] M. L. Lukowski, J. T. Meyer, C. Hessenius, E. M. Wright und M. Fallahi. *High-power higher order Hermite-Gaussian and Laguerre-Gaussian beams from vertical external cavity surface emitting lasers*. IEEE J. Sel. Top. Quan. Electron. **25** (6), 1500406, (2019).
- [Mae73] S. Maekawa, T. Tohyama und I. Morita. *Etch pits at dislocations in yttrium aluminum garnet*. J. Cryst. Growth **18**, 99–100, (1973).
- [Mai60] T Maiman. *Stimulated optical radiation in ruby*. Nature **187**, 493–494, (1960).
- [Mai88] P. Maine, D. Strickland, P. Bado, M. Pessot und G. Mourou. *Generation of ultrahigh peak power pulses by chirped pulse amplification*. IEEE J. Sel. Top. Quan. Electron. **24** (2), 398–403, (1988).
- [Mao04] S. S. Mao, F. Quéré, S. Guizard, X. Mao, R. E. Russo, G. Petite und P. Martin. *Dynamics of femtosecond laser interactions with dielectrics*. Appl. Phys. A **1709**, 1695–1709, (2004).
- [Mar01] A. Marcinkevicius, S. Juodkazis, M. Watanabe, M. Miwa, S. Matsuo, H. Misawa und J. Nishii. *Femtosecond laser-assisted three-dimensional microfabrication in silica*. Opt. Lett. **26** (5), 277, (2001).
- [Mar85] J. Marion. *Strengthened solid-state laser materials*. Appl. Phys. Lett. **47** (7), 694–696, (1985).

- [Mar86] J. E. Marion. *Fracture of solid state laser slabs*. J. Appl. Phys. **60** (1), 69–77, (1986).
- [Mar12] R. Mary, S. J. Beecher, G. Brown, R. R. Thomson, D. Jaque, S. Ohara und A. K. Kar. *Compact, highly efficient ytterbium doped bismuthate glass waveguide laser*. Opt. Lett. **37** (10), 1691, (2012).
- [Mas03] M. Masuda, K. Sugioka, Y. Cheng, N. Aoki, M. Kawachi, K. Shihoyama, K. Toyoda, H. Helvajian und K. Midorikawa. *3-D microstructuring inside photosensitive glass by femtosecond laser excitation*. Appl. Phys. A **76** (5), 857–860, (2003).
- [Mat06] S. Matsuo, Y. Tabuchi, T. Okada, S. Juodkazis und H. Misawa. *Femtosecond laser assisted etching of quartz: Microstructuring from inside*. Appl. Phys. A **84** (1-2), 99–102, (2006).
- [Mes15] P. Messner. *Target design and diagnostics for laser wakefield acceleration*. Masterarbeit, Fachbereich Physik, Universität Hamburg, (2015).
- [Mey63] R. G. Meyerand und A. F. Haught. *Gas breakdown at optical frequencies*. Phys. Rev. Lett. **11** (9), 401–403, (1963).
- [Mie08] G. Mie. *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen*. Ann. Phys. **330** (3), 377–445, (1908).
- [Miu97] K. Miura, J. Qiu, H. Inouye und T. Mitsuyu. *Photowritten optical waveguides in various glasses with ultrashort pulse laser*. Appl. Phys. Lett. **71** (23), 3329–3331, (1997).
- [Miu00] K. Miura, J. Qiu und T. Mitsuyu. *Space-selective growth of frequency-conversion crystals in glasses with ultrashort infrared laser pulses*. Opt. Lett. **25** (6), 408–410, (2000).
- [Mod18] N. Modsching, C. Paradis, F. Labaye, M. Gaponenko, I. J. Graumann, A. Diebold, F. Emaury, V. J. Wittwer und T. Südmeyer. *Kerr lens mode-locked Yb:CALGO thin-disk laser*. Opt. Lett. **43** (4), 879, (2018).
- [Mog15] F. Moglia, S. Müller, F. Reichert, P. W. Metz, T. Calmano, C. Kränkel, E. Heumann und G. Huber. *Efficient upconversion-pumped continuous wave Er^{3+} :LiLuF₄ lasers*. Opt. Mater. (Amst). **42**, 167–173, (2015).
- [Mor17] J. Morris, N. K. Stevenson, H. T. Bookey, A. K. Kar, C. T. A. Brown, J.-M. Hopkins, M. D. Dawson und A. A. Lagatsky. *1.9 μ m waveguide laser fabricated by ultrafast laser inscription in Tm:Lu₂O₃ ceramic*. Opt. Express **25** (13), 14910–14917, (2017).

-
- [Mur01] D. B. Murphy. *Fundamentals of light microscopy and electronic imaging* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001).
- [Nie15] W. Nie, C. Cheng, Y. Jia, C. Romero, J. R. Vázquez de Aldana und F. Chen. *Dual-wavelength waveguide lasers at 1064 and 1079 nm in Nd:YAP crystal by direct femtosecond laser writing*. Opt. Lett. **40** (10), 2437, (2015).
- [Oka04] K. Okamoto. *Fundamentals of optical waveguides* (Academic Press Elsevier, Burlington, USA, 2004).
- [Okh15] A. G. Okhrimchuk und P. A. Obraztsov. *11-GHz waveguide Nd:YAG laser CW mode-locked with single-layer graphene*. Sci. Rep. **5**, 11172, (2015).
- [Okh05] A. G. Okhrimchuk, A. V. Shestakov, I. Khrushchev und J. Mitchell. *Depressed cladding, buried waveguide laser formed in a YAG:Nd^{β+} crystal by femtosecond laser writing*. Opt. Lett. **30** (17), 2248–2250, (2005).
- [Oki07] M. Okida und T. Omatsu. *Direct generation of high power Laguerre-Gaussian output from a diode-pumped Nd:YVO₄ 1.3-μm bounce laser*. Opt. Express **15** (12), 7616–7622, (2007).
- [Ose12] R. Osellame, G. Cerullo und R. Ramponi. *Femtosecond Laser Micromachining Photonic and Microfluidic Devices in Transparent Materials* (Springer, Heidelberg, 2012).
- [Pel95] D. Pelenc, B. Chambaz, I. Chartier, B. Ferrand, C. Wyon, D. P. Shepherd, D. C. Hanna, A. C. Large und A. C. Tropper. *High slope efficiency and low threshold in a diode-pumped epitaxially grown Yb:YAG waveguide laser*. Opt. Commun. **115**, 491–497, (1995).
- [Pen15] Y. P. Peng, X. Zou, Z. Bai, Y. Leng, B. Jiang, X. Jiang und L. Zhang. *Mid-infrared laser emission from Cr:ZnS channel waveguide fabricated by femtosecond laser helical writing*. Sci. Rep. **5**, 18365, (2015).
- [Pet05a] K. Petermann, D. Fagundes-Peters, J. Johannsen, M. Mond, V. Peters, J. J. Romero, S. Kutovoi, J. Speiser und A. Giesen. *Highly Yb-doped oxides for thin-disc lasers*. J. Cryst. Growth **275**, 135–140, (2005).
- [Pet05b] J. Petit, P. Goldner und B. Viana. *Laser emission with low quantum defect in Yb³⁺:CaGdAlO₄*. Opt. Lett. **30** (11), 1345–1347, (2005).
- [Pet10] J. Petit, B. Viana, P. Goldner, J.-P. Roger und D. Fournier. *Thermomechanical properties of Yb³⁺ doped laser crystals: Experiments and modeling*. J. Appl. Phys. **108**, 123108, (2010).

- [Pet08a] P. O. Petit, P. Goldner, B. Viana, J. Boudeile, J. Didiejerjean, F. Balembois, F. Druon und P. Georges. *Diode pumping of $\text{Yb}^{3+}:\text{CaGdAlO}_4$* . SPIE **6998**, 248–253, (2008).
- [Pet08b] P. O. Petit, J. Petit, Ph. Goldner und B. Viana. *Inhomogeneous broadening of optical transitions in $\text{Yb}:\text{CaYAlO}_4$* . Opt. Mat. **30**, 1093–1097, (2008).
- [Pie00] L. van Pieterse, M. Heeroma, E. De Heer und A. Meijerink. *Charge transfer luminescence of Yb^{3+}* . J. Lumin. **91** (3), 177–193, (2000).
- [Qi18] J. Qi, Z. Wang, J. Xu, Z. Lin, X. Li, W. Chu und Y. Cheng. *Femtosecond laser induced selective etching in fused silica: optimization of the inscription conditions with a high-repetition-rate laser source*. Opt. Express **26** (23), 29669–29678, (2018).
- [Rai80] Y. P. Raizer. *Optical discharges*. Sov. Phys. Uspekhi **23** (11), 789–806, (1980).
- [Ram23] C. V. Raman. *A theory of the viscosity of liquids*. Nature **533**, 1–3, (1923).
- [Ród18] A. Ródenas, M. Gu, G. Corrielli, P. Paiè, S. John, A. K. Kar und R. Oselame. *Three-dimensional femtosecond laser nanolithography of crystals*. Nat. Photonics **13**, 105–109, (2018).
- [Ród09] A. Ródenas, L. M. Maestro, M. O. Ramírez, G. A. Torchia, L. Roso, F. Chen und D. Jaque. *Anisotropic lattice changes in femtosecond laser inscribed $\text{Nd}^{3+}:\text{MgO}:\text{LiNbO}_3$ optical waveguides*. J. Appl. Phys. **106**, 013110, (2009).
- [Ros17] C. Ross, D. G. MacLachlan, D. Choudhury und R. R. Thomson. *Towards optical quality micro-optic fabrication by direct laser writing and chemical etching*. Front. Ultrafast Opt. Biomed. Sci. Ind. Appl. XVII **10094**, 101–115, (2017).
- [Ros18] C. A. Ross, D. G. MacLachlan, D. Choudhury und R. R. Thomson. *Optimization of ultrafast laser assisted etching in fused silica*. Opt. Express **26** (19), 24343, (2018).
- [Sak05] M. Sakakura und M. Terazima. *Initial temporal and spatial changes of the refractive index induced by focused femtosecond pulsed laser irradiation inside a glass*. Phys. Rev. B **71** (2), 1–12, (2005).
- [Sak07] M. Sakakura, M. Terazima, Y. Shimotsuma, K. Miura und K. Hirao. *Observation of pressure wave generated by focusing a femtosecond laser pulse inside a glass*. Opt. Express **15** (9), 5674, (2007).
- [Sch01] C. B. Schaffer, A. Brodeur und E. Mazur. *Laser-induced breakdown and damage in bulk transparent materials induced by tightly focused femtosecond laser pulses*. Meas. Sci. Technol. **12** (11), 1784–1794, (2001).

-
- [Sch03] C. B. Schaffer, J. F. García und E. Mazur. *Bulk heating of transparent materials using a high-repetition-rate femtosecond laser*. Appl. Phys. A **76**, 351–354, (2003).
- [Sév14] P. Sévillano, P. Georges, F. Druon, D. Descamps und E. Cormier. *32-fs Kerr-lens mode-locked Yb:CaGdAlO₄ oscillator optically pumped by a bright fiber laser*. Opt. Lett. **39** (20), 6001–6004, (2014).
- [Shi03] Y. Shimotsuma und P. G. Kazansky. *Self-organized nanogratings in glass irradiated by ultrashort light pulses*. Phys. Rev. Lett. **91** (24), 247405, (2003).
- [Sie10] J. Siebenmorgen. *Herstellung von Wellenleiterlasern mittels Femtosekunden-Laserstrukturierung in Nd- und Yb-dotierten YAG-Kristallen*. Dissertation, Institut für Laserphysik, Universität Hamburg, (2010).
- [Sie09] J. Siebenmorgen, K. Petermann, G. Huber, K. Rademaker, S. Nolte und A. Tünnermann. *Femtosecond laser written stress-induced Nd:Y₃Al₅O₁₂ (Nd:YAG) channel waveguide laser*. Appl. Phys. B **97** (2), 251–255, (2009).
- [Sie06] Jörg Siebenmorgen. *Strukturierung von Kristallen mit kurzen Pulsen*. Diplomarbeit, Institut für Laserphysik, Universität Hamburg, (2006).
- [Sie86] A. E. Siegman. *Lasers* (University Science Books, Stanford University, 1986).
- [Sim18] F. Sima, K. Sugioka, R. Martínez Vázquez, R. Osellame, L. Kelemen und P. Ormos. *Three-dimensional femtosecond laser processing for lab-on-a-chip applications*. Nanophotonics **7** (3), 613–634, (2018).
- [Sim03] D. M. Simanovskii, H. A. Schwettman, H. Lee und A. J. Welch. *Midinfrared Optical Breakdown in Transparent Dielectrics*. Phys. Rev. Lett. **91** (10), 107601, (2003).
- [Sla69] G. A. Slack, D. W. Oliver, R. M. Chrenko und S. Roberts. *Optical Absorption of Y₃Al₅O₁₂ from 10- to 55000-cm⁻¹ Wave Numbers*. Phys. Rev. **177** (3), 1308–1314, (1969).
- [Smo06] M. von Smoluchowski. *Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen*. Ann. Phys. **326**, 756–780, (1906).
- [Spa81] M. Sparks, D. L. Mills, T. Holstein, A. A. Maradudin, L. J. Sham, Jr. Loh, E. und D. F. King. *Theory of electron-avalanche breakdown in solids*. Phys. Rev. B **23** (6), 3519–3536, (1981).
- [Str02] A. M. Streltsov und N. F. Borrelli. *Study of femtosecond-laser-written waveguides in glasses*. J. Opt. Soc. Am. B **19** (10), 2496–2504, (2002).

- [Str85] D. Strickland und G. Mourou. *Compression of amplified chirped optical pulses*. Opt. Commun. **56** (3), 219–221, (1985).
- [Stu96a] B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore und M. D. Perry. *Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics*. Phys. Rev. B **53** (4), 1749–1761, (1996).
- [Stu96b] B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore und M. D. Perry. *Optical ablation by high-power short-pulse lasers*. J. Opt. Soc. Am. B **13** (2), 459–468, (1996).
- [Süd09] T. Südmeyer, C. Kränkel, C. R. E. Baer, O. H. Heckl, C. J. Saraceno, M. Golling, R. Peters, K. Petermann, G. Huber und U. Keller. *High-power ultrafast thin disk laser oscillators and their potential for sub-100-femtosecond pulse generation*. Appl. Phys. B Lasers Opt. **97**, 281–295, (2009).
- [Sug17] K. Sugioka. *Progress in ultrafast laser processing and future prospects*. Nanophotonics **6** (2), 393–413, (2017).
- [Sun05] Q. Sun, H. Jiang, Y. Liu, Y. Zhou, H. Yang und Qi. Gong. *Effect of spherical aberration on the propagation of a tightly focused femtosecond laser pulse inside fused silica*. J. Opt. A Pure Appl. Opt. **7**, 655–659, (2005).
- [Sun02] S. K. Sundaram und E. Mazur. *Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses*. Nat. Mater. **1** (4), 217–224, (2002).
- [Sve98] O. Svelto und D. D. C. Hanna. *Principles of Lasers* (Springer, 1998).
- [Tac04] S. Taccheo, G. Della Valle, R. Osellame, G. Cerullo, N. Chiodo, P. Laporta, O. Svelto, A. Killi, U. Morgner, M. Lederer und D. Kopf. *Er:Yb-doped waveguide laser fabricated by femtosecond laser pulses*. Opt. Lett. **29** (22), 2626–2628, (2004).
- [Tan15] Y. Tan, F. Chen, J. R. Vázquez de Aldana, H. Yu und H. Zhang. *Quasi-three-level laser emissions of neodymium-doped disordered*. IEEE J. Sel. Top. Quan. Electron. **21** (1), 1601905, (2015).
- [Tan10] Y. Tan, A. Ródenas, F. Chen, R. R. Thomson, A. K. Kar, D. Jaque und Q. Lu. *70% slope efficiency from an ultrafast laser-written Nd:GdVO₄ channel waveguide laser*. Opt. Express **18** (24), 24994–24999, (2010).
- [Van58] John R. Van Wazer. *Phosphorus and its compounds Volume I: chemistry*. Bd. 1 (Interscience Publishers, New York-London, 1958).

-
- [Ven10] F. Venturini, W. Navarrini, G. Resnati, P. Metrangolo, R. Martinez Vazquez, R. Osellame und G. Cerullo. *Selective iterative etching of fused silica with gaseous hydrofluoric acid*. J. Phys. Chem. C **114** (43), 18712–18716, (2010).
- [Wem70] S. H. Wemple und Jr. M. DiDomenico. *Theory of the elasto-optic effect in nonmetallic crystals*. Phys. Rev. B **1** (1), 193–202, (1970).
- [Wie18] M. O. Wiedorn, S. Awel, A. J. Morgan, K. Ayyer, Y. Gevorkov, H. Fleckenstein, N. Roth, L. Adriano, R. Bean, K. R. Beyerlein, J. Chen, J. Coe, F. Cruz-Mazo, T. Ekeberg, R. Graceffa, M. Heymann, D. A. Horke, J. Knoška, V. Mariani, R. Nazari, D. Oberthür, A. K. Samanta, R. G. Sierra, C. A. Stan, O. Yefanov, D. Rompotis, J. Correa, B. Erk, R. Treusch, J. Schulz, B. G. Hogue, A. M. Gañán-Calvo, P. Fromme, J. Küpper, A. V. Rode, S. Bajt, R. A. Kirian und H. N. Chapman. *Rapid sample delivery for megahertz serial crystallography at X-ray FELs*. IUCrJ **5**, 574–584, (2018).
- [Wil04] M. Will. *Ultrakurzpulsinduzierte Brechzahlmodifikationen in transparenten Festkörpern*. Dissertation, Physikalisch-astronomische Fakultät, Friedrich Schiller-Universität Jena, (2004).
- [Wil02] M. Will, S. Nolte, B. N. Chichkov und A. Tu. *Optical properties of waveguides fabricated in fused silica by femtosecond laser pulses*. Appl. Opt. **41** (21), 4360–4364, (2002).
- [Wol13] U. Wolters. *Inversion dependent losses in Yb:YAG and their effects on thin-disk laser operation*. Dissertation, Institut für Laser-Physik, Universität Hamburg, (2013), 122.
- [Wor08] D. Wortmann, J. Gottmann, N. Brandt und H. Horn-Solle. *Micro- and nanostructures inside sapphire by fs-laser irradiation and selective etching*. Opt. Express **16** (3), 1517–1522, (2008).
- [Wu18] P. Wu, S. He und H. Liu. *Annular waveguide lasers at 1064 nm in Nd:YAG crystal produced by femtosecond laser inscription*. Appl. Opt. **57** (19), 5420–5424, (2018).
- [Xu07] S. Xu, J. Qiu, T. Jia, C. Li, H. Sun und Z. Xu. *Femtosecond laser ablation of crystals SiO₂ and YAG*. Opt. Commun. **274**, 163–166, (2007).
- [Yab72] E. Yablonivitch und N. Bloembergen. *Avalanche ionization and the limiting diameter of filaments induced by light pulses in transparent media*. Phys. Rev. Lett. **29** (14), 907–910, (1972).

- [Yan15] T. Yang, P. Paiè, G. Nava, F. Bragheri, R. Martinez Vazquez, P. Minzioni, M. Veglione, M. Di Tano, C. Mondello, R. Osellame und I. Cristiani. *An integrated optofluidic device for single-cell sorting driven by mechanical properties*. Lab Chip **15** (5), 1262–1266, (2015).
- [Yao11] A. M. Yao und M. J. Padgett. *Orbital angular momentum: origins, behavior and applications*. Adv. Opt. Photonics **3** (2), 161, (2011).
- [Yod51] H. S. Yoder und M. L. Keith. *Complete substitution of aluminum for silicon: the system $3MnO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 - 3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$* . J. Mineral. Soc. Am. **36** (7 and 8), 519–533, (1951).
- [Zap04] L. E. Zapata. *Edge-faced pumped, multi-aperture, thin-disk laser geometry for very high average power output scaling* (US 6,834,070 B2, US Patent, 2004).
- [Zap15a] L. E. Zapata, H. Lin, A.-L. Calendron, H. Cankaya, M. Hemmer, F. Reichert, W. R. Huang, E. Granados, K.-H. Hong und F. X. Kärtner. *Cryogenic Yb:YAG composite-thin-disk for high energy and average power amplifiers*. Opt. Lett. **40** (11), 2610, (2015).
- [Zap15b] L.E. et al. Zapata. *Methods, systems, and apparatus for high energy optical-pulse amplification at high average power* (US 9,065,241 B2, US Patent, 2015).
- [Zel98] D. E. Zelmon, D. L. Small und R. Page. *Refractive-index measurements of undoped yttrium aluminum garnet from 0.4 to 5.0 μm* . Appl. Opt. **37** (21), 4933–4935, (1998).
- [Zhe17] A. M. Zheltikov. *Keldysh photoionization theory: through the barriers*. Phys. - Usphekhi **60** (11), 1087–1120, (2017).

Publikationen

Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Zeitschriften

- Kore Hasse und Christian Kränkel, „*MHz-repetition rate fs-laser-inscribed crystalline waveguide lasers inscribed at 100 mm/s*“, Opt. Express **28**, 12011-12019, (2020)².
- Kore Hasse, Günter Huber und Christian Kränkel, „*Selective etching of fs-laser inscribed high aspect ratio microstructures in YAG*“, Opt. Mat. Express **9**, 366759, (2019).
- Sargis Hakobyan, Valentin J. Wittwer, Kore Hasse, Christian Kränkel, Thomas Südmeyer, und Thomas Calmano, „*Highly efficient Q-switched Yb:YAG channel waveguide laser with 5.6 W of average output power*“, Opt. Lett. **41**, 4715-4718, (2016).
- Kore Hasse, Thomas Calmano, Bastian Deppe, Christoph Liebald und Christian Kränkel, „*Efficient Yb³⁺:CaGdAlO₄ bulk and fs-laser written waveguide lasers*“, Opt. Lett., **40**, 3552-3555, (2015).
- Philip Metz, Kore Hasse, Daniela Parisi, Nils-Owe Hansen, Christian Kränkel, Mauro Tonelli und Günter Huber, „*Continuous wave Pr³⁺:BaY₂F₈ and Pr³⁺:LiYF₄ lasers in the cyan-blue spectral region*“, Opt. Lett., **39**, 5158-5161, (2014).

Weitere schriftliche Veröffentlichungen

- Kore Hasse, „*Yb³⁺:CaAlGdO₄ für fs-lasergeschriebene Wellenleiterlaser und modengekoppelte Laser*“, Institut für Laser-Physik, Universität Hamburg, Masterarbeit, (2015).
- Kore Hasse, „*Wellenlängen-Durchstimmbarkeit des Pr³⁺: BaY₂F₈ Lasers*“, Institut für Laser-Physik, Universität Hamburg, Bachelorarbeit, (2013).

Beiträge zu internationalen Konferenzen

Vorträge

- Wenlong Tian, Giovanni Cirimi, Carlota Canalias, Andrius Zukauskas, Lu Wang, Halil T. Olgun, Elias Kueny, Anne-Laure Calendron, Fabian Reichert, Kore Hasse, Yi Hua, Damian N. Schimpf, Hüseyin Cankaya, Mikhail Pergament, Michael

- Hemmer, Nicholas Matlis, Valdas Pasiskevicius, Fredrik Laurell und Franz X. Kärtner „*Multi-cycle terahertz generation in a periodically poled Rb:KTP crystal*“, Conference on Lasers and Electro-Optics, OSA Technical Digest, (Optical Society of America, 2020), STu3G.6.
- Kore Hasse und Christian Kränkel, „*Yb:CALGO Waveguide Laser Written with 1 MHz-Repetition Rate fs-Laser*“, Advanced Solid State Lasers Conference, session cw fibers and waveguides, (2019)².
 - Sargis Hakobyan, Valentin Wittwer, Kore Hasse, Christian Kränkel, Thomas Südmeyer, und Thomas Calmano, „*5.3 W average output power MHz Q-switched Yb:YAG channel waveguide laser delivering $\approx 1 \mu\text{J}$ pulse energy*“, Conference on Lasers and Electro-Optics, OSA Technical Digest, (Optical Society of America, 2016), SM4M.3.
 - Kore Hasse, Bastian Deppe, Christian Kränkel und Thomas Calmano, „*Femtosecond-Laser-Written $\text{Yb}^{3+}:\text{CaAlGdO}_4$ Waveguide Laser*“, CLEO/Europe-EQEC, **CJ-6a.2** (2015).
 - Christian Kränkel, Kore Hasse, Bastian Deppe, „*Czochralski growth of high quality Yb:CALGO crystals*“, French-German Workshop on Oxide / Dielectric / Laser Crystals, Idar-Oberstein, (2014).
 - Philip Werner Metz, Daniela Parisi, Kore Hasse, Nils-Owe Hansen, Christian Kränkel, Mauro Tonelli, und Günter Huber, „*Room Temperature Cyan $\text{Pr}^{3+}:\text{BaY}_2\text{F}_8$ Laser at 495 nm*“, ASSL Conference, talk AF2A.7, Paris (2013).

Poster

- Kore Hasse, Christian Kränkel, und Thomas Calmano, „*Selective Etching of fs-Laser Written Structures in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$* “, CLEO/Europe-EQEC, CM-P.13, (2017).
- Kore Hasse, Christian Kränkel, und Thomas Calmano, „*Selective etching of fs-laser written structures in crystalline YAG – toward diffusing elements in gain crystals*“, Progress in Ultrafast Modifications of Materials, EPFL, Neuchâtel, (2016).

Beiträge zu nationalen Konferenzen

Vorträge

- Kore Hasse, Bastian Deppe, Thomas Calmano und Christian Kränkel, „*Efficient Yb:CaGdAlO₄ bulk and waveguide lasers*“, DPG-Frühjahrstagung, Vortrag **Q 30.4**, Heidelberg, (2015).

-
- Kore Hasse, Philip Werner Metz, Daniela Parisi, Nils-Owe Hansen, Christian Kränkel, Mauro Tonelli und Günter Huber, „*Continuous Wave turquois laser in Pr³⁺:BaY₂F₈*“, DPG-Frühjahrstagung, Vortrag **Q 1.1**, Berlin, (2014).

Poster

- Kore Hasse, Christian Kränkel, und Thomas Calmano, „*Selektives Ätzen fs-Laser geschriebener 3D-Mikrostrukturen in kristallinem Y₃Al₅O₁₂*“, DPG Frühjahrstagung, Poster Q 158, Mainz, (2017).
- Kore Hasse, Christian Kränkel, und Thomas Calmano, „*Selective etching of fs-laser structured crystalline YAG*“, DPG Frühjahrstagung, Poster Q 13.2, Hannover, (2016).

Vorträge im Rahmen von Gruppenseminaren

- Kore Hasse, „*Femtosecond laser writing for selective etching of hollow microstructures in YAG*“, CUI, AIM annual meeting, (2019).
- Kore Hasse, „*Selective etching of fs-laser written structures in YAG crystals*“, Gruppenseminar Ultrafast Optics and X-Rays Division – CFEL, (2018).
- Kore Hasse, „*Selective etching of fs-laser written ultrahigh aspect ratio microchannels in crystalline YAG*“, Las-F Conference, Kappeln, (2017).
- Kore Hasse, Thomas Calmano, Franz X. Kärtner, und Christian Kränkel, „*3D-micromachining of crystalline YAG by fs-laser pulses and selective etching*“, Las-F Conference, Emstek-Hoheging, (2016).
- Kore Hasse, Thomas Calmano, Günter Huber, und Christian Kränkel, „*Strukturierung von Lasermaterialien durch fs-Pulse und selektives Ätzen*“, Gruppenseminar OEM, Technische Universität Hamburg-Harburg, (2016).
- Kore Hasse, „*Femtosecond-laser structuring of thin disk gain materials*“, CUI Winter School, Todtmoos, (2016).
- Kore Hasse, „*Bulk- and waveguide-laser experiments with Yb³⁺:CaAlGdO₄*“, Las-F Conference, Emstek-Hoheging, (2015).
- Kore Hasse, „*Colloidal suspensions*“, Emstek-Hoheging, (2014).
- Kore Hasse, „*Laser – measurement technique on Mars - ChemCam-Laser*“, Las-F Conference, Assentoft, (2013).

Danksagung

Diese Arbeit wurde in der Arbeitsgruppe Festkörperlaser des Instituts für Laserphysik der Universität Hamburg 2015 begonnen. Im Jahr 2017 wurde sie für Elternzeit unterbrochen und 2018 aufgrund der Auflösung der Gruppe und dem Wechsel von Dr. habil. Christian Kränkel an das Institut für Kristallzüchtung in Berlin in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Franz X. Kärtner weitergeführt. Sie wurde vom Exzellenzcluster CUI/AIM, „Centre for Ultrafast Imaging, Advanced Imaging of Matter“ der Deutschen Forschungsgemeinschaft – EXC 2056 – project ID 390715994 finanziert.

Ich danke Dr. habil. Christian Kränkel und Prof. Dr. Franz X. Kärtner für die wunderbare Betreuung meiner Arbeit und die Begutachtung der Dissertation, Dr. habil. Christian Kränkel, Prof. Dr. Franz X. Kärtner, Prof. Dr. Günter Huber, Prof. Dr. Peter Schmelcher und Dr. Guido Meier für die Begutachtung der Disputation.

Prof. Dr. Günter Huber, in dessen Arbeitsgruppe ich 2013 als studentische Hilfskraft angefangen habe, den ich seitdem immer um Rat aufsuchen konnte, danke ich für seine stetige Unterstützung.

Für das Korrekturlesen der Arbeit danke ich Wolfgang Weber, Martina Hasse, Elizabeth Say.

Für die Zusammenarbeit an Wellenleiterlaserexperimenten danke ich Thomas Calmano, Sargis Hakobyan, Nayara Jornod, Valentin Wittwer und Thomas Südmeyer von der Universität Neuchâtel und Sascha Kalusniak vom IKZ. Für die Zusammenarbeit bei der Herstellung selektiv geätzter mikrofluidischer Kanäle danke ich Mohammad Vakili aus der Arbeitsgruppe von Martin Trebbin.

Coherent Inc. danke ich für die Bereitstellung des Fidelity HP High Energy Lasers.

Für die Hilfe in organisatorischen Dingen danke ich Uta Freydank, Jutta Voigtmann vom AIM, Robert Fischer, Reinhard Mielck, Dieter Haupt und Adrian Pagel.

Für Unterstützung und angeregte Diskussionen danke ich meinen Kollegen aus der Arbeitsgruppe Festkörperlaser und aus der Arbeitsgruppe Ultraschnelle Optik und Röntgenstrahlung insbesondere Thomas Calmano, Daniel-Timo Marzahl, Alexander Heuer, Sun-Young Choi und Patrick von Brunn.

Mein besonderer Dank geht an meine Familie und meine Freunde, die mich während dieser Zeit begleitet und unterstützt haben.