

Defektenspektroskopie in hochreinem und dotierten CaF_2 für optische Anwendungen im DUV

Dissertation zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften

von
Janis Sils

Vorgelegt dem Fachbereich Physik der
Universität Osnabrück

Osnabrück, im Februar 2008

Inhaltsverzeichnis

1	Abbildungsverzeichnis	5
2	Einleitung	9
3	Theoretische Grundlagen	11
3.1	<i>Allgemeine Eigenschaften der Erdalkalifluoride</i>	<i>11</i>
3.1.1	Kristallstruktur	11
3.1.2	Bandstruktur	12
3.2	<i>Defektzustände</i>	<i>16</i>
3.2.1	Intrinsische Defekte	16
3.2.2	Extrinsische Defekte	18
3.3	<i>Absorption</i>	<i>31</i>
3.4	<i>Lumineszenz</i>	<i>33</i>
4	Experimentelle Aufbauten und Meßtechnik	39
4.1	<i>Natur und Herkunft der Proben</i>	<i>39</i>
4.2	<i>Das Femtosekunden-Lasersystem</i>	<i>40</i>
4.2.1	Titan-Saphir-Laser	42
4.2.2	Regenerativer Verstärker	45
4.3	<i>Frequenzverdopplung</i>	<i>48</i>
4.4	<i>Lumineszenzmessungen mit dem optischen Vielkanalanalysator</i>	<i>49</i>
4.5	<i>Excimer-Laser und Mirage-Technik</i>	<i>52</i>
4.6	<i>Absorptionsmessung</i>	<i>54</i>
5	Dotierte Kristalle	57
5.1	<i>Aggregation</i>	<i>57</i>
5.2	<i>Dissoziation</i>	<i>68</i>
5.3	<i>Rekombination</i>	<i>75</i>
6	Untersuchungen an nominal reinen Proben	79
7	Materialzerstörung durch extrinsische Defekte mit Nanosekundenpulsen	103
8	Zusammenfassung	115
9	Literaturverzeichnis	119
10	Publikationsliste	129

1 Abbildungsverzeichnis

- 3.1: Die erste Brillouin-Zone für das kubisch-flachzentrierte Gitter der Fluoride.
- 3.2: Absorptionsspektren der $O^{2-} V_a$ – Dipole bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen in der Probe.
- 3.3: Die Lumineszenz, Absorptions- und Anregungsspektren der $O^{2-} V_a$ – Dipole.
- 3.4: Das Schema der molekularen Orbitalen eines $O^{2-} V_a$ - Dipols.
- 3.5: Schematische Darstellung des Überlapp der atomaren Orbitalen eines Sauerstoffions und einer Leerstelle zur Bildung eines molekularen $O^{2-} V_a$.
- 3.6: Das Schema der molekularen Orbitalen eines HF Moleküls.
- 3.7: Das Experiment mit der Messung von Lumineszenzintensitäten von $O^{2-} V_a$ in zwei, senkrecht zueinander stehenden Polarisationsrichtungen.
- 3.8: Das Jablonski Diagramm der Lumineszenzmechanismen von internal conversion, Fluoreszenz, intersystem-crossing und Phosphoreszenz.
- 3.9: Das Schema der Absorptions- und Lumineszenzvorgänge im Festkörper.
- 4.1: Der experimentelle Aufbau des Femtosekunden-Lasersystems.
- 4.2: Das Emissionsspektrum des Titan:Saphir-Lasers.
- 4.3: Die Steuerschaltung für den regenerativen Verstärker
- 4.4: Der Aufbau des Einzelschussautokorrektors, das Prinzip der Frequenzverdopplung und die Generation der zweiten Harmonischen.
- 4.5: Die Generation der zweiten Harmonischen aus der Fundamentalen mit unverstärkten Laserpulsen in einem LBO (BBO) Kristall.
- 4.6: Die Anordnung des experimentellen Aufbaus am Messort.
- 4.7: Steuersignale des optischen Vielkanalanalysators (OMA) zur Synchronisation des zeitlichen Messintervalls mit den Laserpulsen.
- 4.8: Mirage-Aufbau zur Untersuchung von akustischen und Schockwellen bei der Messung von Zerstörschwellen an Fluoridoberflächen.

- 4.9: Aufbauschema des Spektrometers zur Messung der Absorption an CaF_2 Proben.
- 5.1: a) Lumineszenzspektren der $\text{O}^{2-} V_a$ Dipole in CaF_2 ; b) Abnahme der Lumineszenz bei unterschiedlichen Temperaturen von 385, 395, 405, 415 und 425 K.
- 5.2: Die Abnahme des Messsignals über die Aggregationszeit bei verschiedenen Temperaturen für die Methoden der a) Thermodepolarisation; b) Lumineszenz.
- 5.3: Abnahme des Thermodepolarisationssignals, der optischen Absorption und der Lumineszenz nach der Arrhenius-Gleichung bei verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen.
- 5.4 Dissoziationsprozesse der Sauerstoffdefekte.
- 5.5 Lumineszenz der $\text{F}_{2A}^+(\text{O}^{2-})$ Zentren.
- 5.6: Lumineszenzabnahme bei Laserbestrahlung mit verschiedenen Intensitäten für die sauerstoffdotierte CaF_2 Probe.
- 5.7: Fit des Koeffizienten α in Abhängigkeit von der Laserleistung.
- 5.8 Die Abhängigkeit der Lumineszenzintensität von der Laserintensität im Zustand des dynamischen Gleichgewichtes.
- 5.9: Lumineszenzintensität der Sauerstoffdefekte bei der Rekombination.
- 5.10: Zerfallschema des $\text{F}_{2A}^+(\text{O}^{2-})$ Zentrums und Rekombinationsprozesse bei der Rückbildung von $\text{O}^{2-} V_a$.
- 6.1: Übersicht der wichtigsten Absorptions- und Emissionsdaten der seltenen Erden in CaF_2 .
- 6.2: Lumineszenz und Absorptionsspektren der IR CaF_2 Probe von Korth.
- 6.3: Röntgenlumineszenz im natürlichen Fluorit.
- 6.4: Lumineszenz und Absorption einer mit Sauerstoff dotierten CaF_2 Probe.
- 6.5: Das Lumineszenz- und Absorptionsspektrum der mit PbF_2 angereicherten CaF_2 Probe.
- 6.6: Das Lumineszenz- und Absorptionsspektrum im UV und im sichtbaren Spektralbereich einer gereinigter CaF_2 Probe.
- 6.7: Lumineszenzspektrum einer unbehandelten CaF_2 Probe der UV Qualität von Korth.

6.8: Die Lumineszenzspektren der UV CaF₂ Probe von Korth.

6.9: Elektronische Grundzustände der RE³⁺ und RE²⁺ Ionen der seltenen Erden in CaF₂.

6.10: Up-conversion, Self-quenching und Self-migration Prozesse der seltenen Erden.

6.11: Absorptionsspektren der CaF₂ Proben von unterschiedlichen Herstellern.

7.1: Das *deflection amplitude* Signal von verschiedenen polierten und den gespaltenen CaF₂ Oberflächen.

7.2: Messung der Zerstörschwelle an CaF₂ Oberflächen, poliert mit vier verschiedenen chemo-mechanischen Polituren.

7.3: Vergleich der Zerstörschwellen bei standardmäßig hart polierten Oberflächen von CaF₂, BaF₂ und SrF₂.

7.4: Vergleich der Laserzerstörung an den Spaltflächen von CaF₂, BaF₂ und SrF₂.

7.5: Vergleich der Zerstörschwellen von CaF₂, BaF₂, LiF und MgF₂ mit diamantgedrehten Oberflächen.

7.6: Vergleich der Mirage Signale an der diamantgedrehten und gespaltenen Oberfläche von LiF.

2 Einleitung

Im Jahr 1965 formulierte Gordon Moore ein empirisches Gesetz, nach dem sich die Komplexität integrierter Schaltkreise sich alle zwei Jahre verdoppelt [1]. Nach der heute vorherrschenden, abgewandelten Auslegung des Gesetzes verdoppelt sich die Anzahl der Transistoren auf einem handelsüblichen Prozessor etwa alle achtzehn Monate. Diese Entwicklung bringt zwangsläufig eine Verkleinerung der Dimensionen der zu produzierenden Halbleiterstrukturen und eine Einführung neuer Technologien mit sich, die die Produktion solch kleiner Strukturen ermöglichen. Das heutzutage dominierende Herstellungsverfahren nahezu aller elektronischen Chips ist die optische Lithographie [2]. Dabei wird die Struktur einer Photomaske mittels Schattenwurf oder Projektion auf einem lichtempfindlichen Photolack abgebildet, der auf einer Platte (Wafer) aus reinem Silizium aufgetragen ist. Bei der Projektion kommt ein Linsenobjektiv zum Einsatz, mit dem die Photomaske im 1:4 oder 1:5 Maßstab verkleinert auf dem Photolack abgebildet wird. Die Auflösung wird dabei im Wesentlichen von der verwendeten Lichtquelle bzw. der Wellenlänge bestimmt. In Zuge der Verkleinerung der Strukturgrößen sind immer neue Lichtquellen zum Einsatz gekommen, angefangen von der Quecksilber-Lampe (I-Linie bei 365 nm) über den KrF-Excimerlaser (248 nm) bis hin zum heutzutage noch verwendeten ArF-Excimerlaser mit der Emissionswellenlänge von 193 nm. Die immer kleiner werdende Wellenlänge verlangt nach optischen Materialien, die eine Reihe von strengen Qualitätskriterien bezüglich der Transparenz, Oberflächenverarbeitung und Homogenität für die jeweilige Wellenlänge erfüllen müssen [3, 4]. Im Laufe der Zeit wurden deswegen die Quarz-Optiken durch Kalziumdifluorid-Linsen ersetzt und zwar mit der Folge, dass heute die Objektive komplett aus Fluorid-Optiken bestehen. Doch mit steigender Photonenenergie wachsen auch die Anforderungen an die CaF_2 -Optiken enorm. Vor allem intrinsische Doppelbrechung und die Wechselwirkung von UV Licht mit den Verunreinigungen und Defekten spielen in diesem Wellenlängenbereich eine große Rolle [5-7]. In den letzten Jahren sind aber Reinigungsmethoden entwickelt worden, die den Fremdatominhalt in Fluoriden

herunter bis auf den sub-ppm Bereich reduzieren [8-10]. Jedoch bleibt, wenn auch winzig klein, eine Restkonzentration der Fremdelemente im Kristall erhalten [11] und stellt somit weiterhin eine Hürde zum nächsten technologischen Schritt dar. Aus diesem Grund werden im Rahmen dieser Arbeit CaF_2 Kristalle unterschiedlicher Hersteller und unterschiedlicher Vorgeschichte untersucht. Dabei werden die Verunreinigungen mittels Lumineszenz- und Absorptionsspektroskopie identifiziert und optisch stimulierte sowie diffusionsbedingte Prozesse analysiert.

Die Arbeit teilt sich in zwei große Stoßrichtungen. Zum einen wird auf eines der aktuellsten Probleme der letzten Jahre in der Lithographie - den Sauerstoff in CaF_2 eingegangen, indem man die dotierten, mit Sauerstoff angereicherten Kristalle mittels Lumineszenzspektroskopie untersucht. In diesen Experimenten wird der Mechanismus der Aggregatbildung von Sauerstoffdefekten als Folge der Diffusionsbewegung bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Im darauf folgenden Kapitel werden die Prozesse vorgestellt, die aus der optisch stimulierten Dissoziation von Sauerstoffdefekten resultieren und in einer Reaktionskette verschiedene Defekte als Produkte dieser Umwandlungen bilden. Im Kapitel Rekombination wird auf die Reversibilität dieser Reaktionskette eingegangen.

Der zweite Teil dieser Arbeit umfasst die Untersuchungen an Verunreinigungen, hauptsächlich der Seltenerdelementen in nominal reinen Kristallen verschiedener Hersteller. Dabei werden die Spurmengen an Fremdelementen mit Lumineszenz- und Absorptionsspektroskopie untersucht und nach der Analyse spektroskopischer Details die einzelnen Elemente identifiziert. Danach folgt eine Auswertung der Prozesse, die die spektroskopischen Erscheinungen beeinflussen, und die Größe dieser Wirkung wird abgeschätzt.

Die Oberflächenqualität der Optiken spielt in der Lithographie auch eine sehr bedeutende Rolle. Daher werden im Abschlusskapitel die Ergebnisse aus Mirage Untersuchungen an Fluoridoberflächen vorgestellt, die mit unterschiedlichen Polierverfahren bearbeitet wurden und unterschiedliche Oberflächenqualität hatten. Dabei wurden sowohl verschiedene Materialien untereinander als auch eine Reihe polierter Oberflächen mit den gespaltenen verglichen.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Allgemeine Eigenschaften der Erdalkalifluoride

3.1.1 Kristallstruktur

Die Fluoride sind stark ionische Kristalle, die in Fluoridstruktur kristallisieren. Konkret sind hier Erdalkalifluoride gemeint, nämlich Kalziumfluorid CaF_2 , Bariumfluorid BaF_2 und Strontiumfluorid SrF_2 . Andere Fluoridmaterialien kristallisieren in anderen Strukturen, wie zum Beispiel Magnesiumfluorid MgF_2 in Rutilstruktur oder Berylliumfluorid BeF_2 in einer Struktur, die dem α -Quartz SiO_2 ähnlich ist. In dieser Arbeit beschäftigen wir uns ausschließlich mit CaF_2 , BaF_2 und SrF_2 , wobei der Schwerpunkt auf Kalziumfluorid liegt. Die Einheitszelle der Fluoridstruktur lässt sich anschaulich als einfach kubisches Gitter der Fluor-Ionen (Punktsymmetrie T_d) darstellen, wobei nur in jedem zweiten Würfel ein Erdalkalium-Ion (EA^{2+}) enthalten ist. Diese bilden selbst wiederum ein kubisch flächenzentriertes Untergitter (Punktsymmetrie O_d), in dem jeder der Erdalkaliumionen jeweils von vier anderen tetraedrisch umgeben ist. Die geräumigen Zwischengitterplätze der leeren Fluorwürfel machen die Erdalkalifluoride zu idealen Wirtsmaterialien für Verunreinigungen, wie beispielsweise der seltenen Erden und sie eignen sich gut, um Kristalle mit bestimmter Dotierung herzustellen. Betrachtet man einen Schnitt parallel einer (112)-Ebene, erkennt man, dass in [111]-Richtung jeweils eine positiv geladene Erdalkalischicht von zwei negativ geladenen Fluor-Schichten umgeben ist. Die Fluorschichten sind wegen der gleichen Ladung zum einen schwächer gebunden und zum anderen befinden sie sich in einem größeren Abstand voneinander als eine Fluor- und eine Erdalkali-Schicht. Das trägt dazu bei, dass der Energieaufwand zum Spalten, verglichen mit anderen Kristall-Ebenen, entlang einer (111)-Ebene wesentlich geringer ist [12]. Aus diesem Grund stellt die (111)-Ebene die natürliche Spaltebene des Kristalls dar. Im Allgemeinen wird angenommen, dass als kubische Kristalle die Fluoride isotrop und damit nicht doppelbrechend sind. Jedoch wird die Isotropie der optischen Größen, wie Absorption oder Brechungsindex, bei kurzen Wellenlängen aufgrund eines Symmetriebruchs des Wellenvektors \mathbf{k} aufgehoben [13]. Dieser Effekt ist als raum-dispersions-induzierte Doppelbrechung

bekannt und ergibt für die Fluoride nahe 157 nm und entlang der [110]-Richtung von $n_{(110)} - n_{(001)}$ die Werte von $-11.8 \cdot 10^{-7}$ für CaF_2 , $+12 \cdot 10^{-7}$ für SrF_2 und $+34 \cdot 10^{-7}$ für BaF_2 [6, 14]. Für Lichtstrahlen entlang der [001] und [111] Richtungen verschwindet hingegen die Doppelbrechung.

3.1.2 Bandstruktur

Für das Verständnis der optischen und elektronischen Prozesse in dielektrischen Kristallen ist ein genaueres Studium der Bandstruktur von zentraler Bedeutung. Seit den Anfängen der theoretischen Berechnungen von Bandstrukturen sind verschiedene Methoden zum Einsatz gekommen und die Ergebnisse wurden untereinander in vielen Schlüsselparametern verglichen. Zu den gängigsten Methoden zählt vor allem die Hartree-Fock (HF) Näherung [15]. Allerdings liefert die HF-Methode tendenziell größere Werte für Parameter, wie Bandlücke, Übergangsenergien usw., als die experimentellen Messungen. Andererseits ergeben verschiedene Näherungen der Dichtefunktionaltheorie (density-functional theory, DFT) in der Regel kleinere Werte als die experimentell gemessenen. Eine andere Gruppe von Berechnungsverfahren basiert auf der Kombination von atomaren Orbitalen, wie die LCAO- (linear combination of atomic orbitals) oder OLCAO- (orthogonal linear combination of atomic orbitals) – Methoden, die ebenfalls reduzierte Werte für die Bandlücke liefern [16, 17]. Um korrekte Energiewerte und andere Parameter zu erhalten, wendet man heutzutage Hybridverfahren an, die die Elemente von HF- und DFT-Methoden miteinander kombinieren. Diese Verfahren sind in den neuesten Rechnungen von Shi [18, 19] angewendet worden, durch die er korrekte Energiewerte für die Bandlücke von mehreren Materialien erhielt. Statt einer ausführlichen Wiedergabe der Berechnungen beschränken wir uns im Folgenden nur kurz auf die wichtigsten Prinzipien.

Die Hartree-Fock Gleichung

$$F_i \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad (3.1)$$

ähnelt in ihrer Form der Schrödinger-Gleichung, in der ε_i die Energie des jeweiligen Spin-Orbitals χ_i ist (das Produkt der räumlichen Wellenfunktion und der Spin-Funktion) und F_i – der Fock-Operator

$$F_i(1) = H^{core}(1) + \sum_{j=1}^N \{J_j(1) - K_j(1)\}. \quad (3.2)$$

In dieser Gleichung ist $H^{core}(1)$ der Operator der potentiellen und kinetischen Energie eines Elektrons, das sich im elektrischen Feld eines Kerns bewegt. $J_j(1)$ und $K_j(1)$ sind entsprechend die Operatoren der Coulomb- und der Austauschenergie.

Der Grund, warum die HF Methode traditionell erhöhte Energiewerte liefert, liegt daran, dass mit dem Austauschterm

$$K_j(1)\chi_j(1) = \left[\int d\tau_2 \chi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(2) \right] \chi_j(1) \quad (3.3)$$

nur die Fermi-Korrelation der Elektronen berücksichtigt wird. Sie verhindert, dass sich zwei Elektronen gleichen Spins am gleichen Ort aufhalten. Die Coulomb-Korrelation bezüglich von zwei Elektronen mit unterschiedlichen Spins an einem Ort wird dagegen nicht berücksichtigt. Stattdessen betrachtet man die Wechselwirkung eines Elektrons mit dem statischen Feld der restlichen N-1 Elektronen. Dabei geht man davon aus, dass die Bewegung eines Elektrons keinerlei Einfluss auf die Bewegung der anderen Elektronen hat und umgekehrt, wobei dies tatsächlich nicht der Fall ist, denn die Elektronen verhalten sich nicht als statistische Teilchen, die unendlich nah aneinander kommen, sondern aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung einander „meiden“. Diese Annahme führt im Endeffekt dazu, dass bei der Energieberechnung des Gesamtelektronensystems die HF Methode einen Grenzwert erreicht, der deutlich größer ist als der, den die exakte Lösung der Schrödinger-Gleichung liefern würde.

Im Gegensatz zur HF Methode, bei der die Gesamtwellenfunktion der N Elektronen berechnet wird (ein Slater-Determinant, der einzelne Wellenfunktionen der N Elektronen beinhaltet), beschränkt sich die Dichtefunktionaltheorie auf die Berechnungen der Energie des gesamten Elektronensystems und der räumlichen Verteilungsfunktion der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$. Hohenberg und Kohn haben gezeigt [20], dass eine Reihe Systemparameter durch $\rho(\mathbf{r})$ definiert sind, unter anderem auch die Energie des Grundzustandes:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \int V_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho(\mathbf{r})]. \quad (3.4)$$

Der erste Term in der Gleichung 3.4 beschreibt die Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem Kern und den Elektronen, der zweite: $F[\rho(\mathbf{r})]$ – die Summe der kinetischen Energie und die Wechselwirkung zwischen den Elektronen selbst. In der Weiterentwicklung der DFT haben Kohn und Sham vorgeschlagen [21], den Term $F[\rho(\mathbf{r})]$ folgendermaßen aufzuschlüsseln:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = E_{KE}[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (3.5)$$

Dabei ist $E_{KE}[\rho(\mathbf{r})]$ die kinetische Energie, $E_H[\rho(\mathbf{r})]$ die aus der HF Methode bekannte Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen als statischen Ladungswolken und $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ ein Term, der die Austausch- und Korrelationsenergiebeiträge beinhaltet. Die Gleichung 3.5 definiert die Größe $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$.

Bei den Hybridmethoden, die die besten Ergebnisse liefern, korrigiert man den Austauschterm in der HF Methode mit dem $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ Term aus der DFT.

Folglich erhält man aus den numerischen Rechnungen die Bandstruktur: die Auftragung der $E(\vec{k})$ -Werte entlang bestimmter Richtungen innerhalb der ersten Brillouin-Zone vom Zonenzentrum Γ aus. Hier sind die [100]-, die [110]- und die [111]-Richtungen mit Δ , Σ und Λ gekennzeichnet. Die zugehörigen Punkte an der

Zonengrenze sind entsprechend X, K und L. Fluoride besitzen die erste Brillouin-Zone des fcc-Gitters, wie sie in Abbildung 3.1 dargestellt ist.

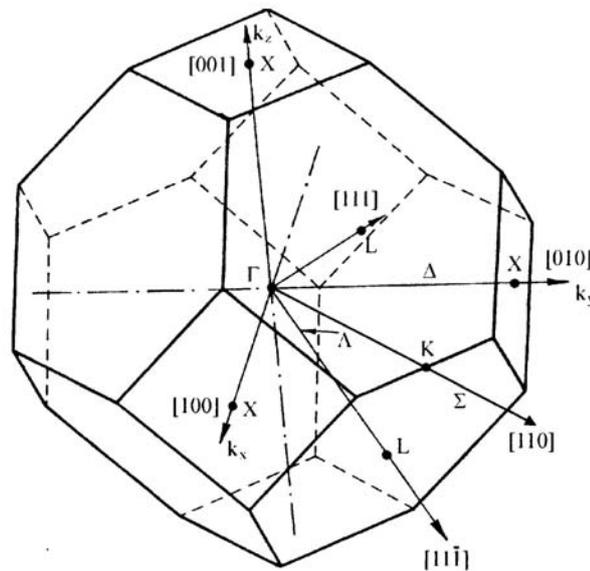


Abbildung 3.1 Die erste Brillouin-Zone für das kubisch-flachzentrierte Gitter der Fluoride [22].

Bandstrukturrechnungen speziell für CaF_2 finden sich in der Literatur [18]. Obwohl in dieser Arbeit hauptsächlich nur CaF_2 untersucht wurde, ist es sicherlich sinnvoll, das Material auch mit anderen Fluoriden zu vergleichen. Die Valenzbandstruktur der drei Fluoridmaterialien (CaF_2 , BaF_2 und SrF_2) ist sehr ähnlich, da sie jeweils aus 2p-Atomorbitalen der Fluor-Ionen gebildet wird [23]. Bei allen Materialien handelt es sich hier um indirekte Isolatoren, denn bei allen liegen das absolute Valenzbandmaximum und das absolute Leitungsbandminimum an verschiedenen Punkten der ersten Brillouin-Zone. Allerdings gibt es sehr große Unterschiede am Γ -Punkt des untersten Leitungsbandes zwischen CaF_2 und SrF_2 auf der einen und BaF_2 auf der anderen Seite. Bei ersteren ist die Bandkrümmung dort groß, bei BaF_2 dagegen vergleichsweise klein. Darüber hinaus haben CaF_2 und SrF_2 ihr absolutes Leitungsbandminimum am Γ -Punkt, während es bei BaF_2 am X-Punkt liegt. Genau umgekehrt verhält es sich hingegen mit dem absoluten Valenzbandmaximum.

3.2 Defektzustände

Bei der Wechselwirkung von Laserlicht mit transparenten Materialien spielen nicht nur die Bandstruktur, sondern auch Defektzustände eine entscheidende Rolle. Dabei sind sowohl Punktdefekte als auch makroskopische Störungen der Kristallsymmetrie in der Lage, Elektronen zu binden oder freizusetzen und führen daher zu besetzten oder besetzbaren Zuständen innerhalb des Bändermodells. Man unterscheidet zwischen dreidimensionalen (auf Oberflächen), zweidimensionalen (entlang der Versetzungslinien) und eindimensionalen Gitterstörungen (an individuellen Gitterplätzen). Zu letzteren zählen freie Gitterplätze (Schottky-Defekte), interstitielle Atome (Frenkel-Defekte) und chemische Verunreinigungen, auf die in dieser Arbeit besonders eingegangen wird.

Im Folgenden wird bei den Defekten zwischen intrinsischen und extrinsischen Defekten unterschiedet. Als intrinsische Defekte werden solche bezeichnet, die selbst im perfekten Kristall durch die Wechselwirkung von Material mit Licht entstehen. Hierzu gehören neben den freien Excitonen (Frenkel- [24] und Mott-Wannier-Excitonen [25]) insbesondere die in den betrachteten Materialien daraus hervorgehenden lokalisierten Excitonen (self-trapped excitons, STE) sowie verschiedene Farbzentren (F-, H-, V_k -Zentren etc.). Des Weiteren werden extrinsische Punktdefekte, wie zum Beispiel eingebaute Fremdionen, behandelt und komplexe Formationen, wie der Sauerstoff in Form von $O^{2-} V_a$, ein mit O^{2-} ersetztes Fluor-Ion mit einer angebondenen Leerstelle.

3.2.1 Intrinsische Defekte

Freie und selbstlokalisierte Excitonen

Durch die Beförderung von Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband, z.B. durch Absorption der Photonen, deren Energie größer als die Bandlücke E_g ist, können in Festkörper gebundene Elektron-Loch-Paare (Excitonen) entstehen. Je nach Stärke der Bindung unterscheidet man zwischen stark gebundenen Frenkel-Excitonen [24] und schwach gebundenen Mott-Wannier-Excitonen [25]. Die

Excitonen der Erdalkalifluoride werden als Frenkel-Excitonen beschrieben, da die Bindung zwischen Elektron und Loch sehr stark ist. Sie befinden sich in nächster Nachbarschaft.

Aufgrund der Absorption eines oder mehrerer Photonen wird ein Fluor-Ion neutralisiert:



Das elektrisch neutrale Fluoratom geht mit einem benachbarten Fluor Ion des Gitters eine lockere Bindung ein:



Aufgrund der Mobilität des neutralen Fluoratoms dreht sich das F_2^- -Molekül (H-Zentrum) in die Raumdiagonale des Fluorwürfels hinein und orientiert sich in die [111]-Richtung des Gitters [26]. Das freie Elektron wird durch die entstandene Leerstelle eingefangen und bildet damit ein F-Zentrum. Dieses metastabile System aus F-Zentrum und H-Zentrum wird STE genannt.

Nach seiner Bildung befindet sich das STE im metastabilen Triplettzustand $^3\Sigma_u$, aus dem es strahlend oder nicht strahlend in den Grundzustand relaxieren kann. Die STE-Lumineszenz aus $^3\Sigma_u$ (π -Lumineszenz) weist als spinverbotener Übergang Lebensdauern von Mikro- bis Millisekunden auf [27], während die Lumineszenz aus $^1\Sigma_u$ (σ -Lumineszenz) innerhalb weniger Nanosekunden abklingt.

Nicht radiativ kann das STE über die Gitterrelaxation unter der Entstehung von Phononen oder durch die Bildung stabiler F- und H-Zentren zerfallen [28]. Die Effizienz der stabilen Farbzentrenbildung ist allerdings sehr klein, aber dennoch nachweisbar.

F-Zentrum

Das F-Zentrum besteht aus einer Anionenleerstelle und einem Elektron, das an die Leerstelle gebunden ist [29]. Dabei ist die Elektronendichteverteilung an den

benachbarten positiv geladenen Ionen maximal und minimal im Zentrum der Leerstelle. Das F-Zentrum ist etwas größer als das Fluor-Ion, somit sind die Kationen ein wenig nach außen verschoben [22]. In CaF_2 besitzt das F-Zentrum eine Absorptionsbande bei 3.3 eV [30], die über einen großen Temperaturbereich bezüglich ihrer Lage und Halbwertsbreite konstant bleibt. Zwei F-Zentren zusammen bilden ein M-Zentrum, drei ein R-Zentrum. Die Konfigurationen des M-Zentrums sind entweder zwei F-Zentren als nächste Nachbarn auf einer Fluorwürfelkante oder auf einer Flächendiagonale. Auch größere Cluster von F-Zentren sind möglich. Eine reine Anionenleerstelle wird als α -Zentrum bezeichnet.

H-Zentrum

Ein H-Zentrum in Fluoriden besteht aus einem F_2^- -Molekülion, das ein Fluor-Ion des Gitters und ein interstitielles Fluoratom umfasst. Die Bindungsachse des H-Zentrums ist entlang der [111]-Richtung orientiert [31]. Im Falle, dass sich anstelle des elektrisch neutralen interstitiellen Atoms ein einfach negatives Fluor-Ion befindet, wird dieses Farbzentrum als I-Zentrum bezeichnet.

V_k -Zentrum

Das V_k -Zentrum stellt ebenfalls ein Molekülion F_2^- dar, das im Unterschied zum H-Zentrum entlang der [100]-Achse ausgerichtet ist. Es entsteht, wenn ein Loch von Fluor-Ionen eingefangen wird (lokalisiertes Loch). Bei Raumtemperaturen sind die V_k -Zentren instabil und rekombinieren schnell mit Elektronen oder F-Zentren [32].

3.2.2 Extrinsische Defekte

Der Einbau von Fremdatomen in ein Kristallgitter führt zu einer Störung der Periodizität des Gitters und einem zusätzlichen Potential in der Schrödinger-Gleichung:

$$[H_0 + U(r)]\psi = E\psi \quad (3.8)$$

Je nach den Vorzeichen von $U(r)$ werden die Elektronen an den Fremdatomen gebunden oder abgestoßen, sodass sich Energieniveaus unter- oder oberhalb des betrachteten Energiebandes ergeben. Ist $U(r)$ negativ, handelt es sich um einen Donator als Fremdatom mit relativ kleiner Bindungsenergie des Elektrons gegen E_G . Dabei ergeben sich die Energiezustände unterhalb des Leitungsbandminimums ähnlich denen des Wasserstoffatoms [15]:

$$E_D = E_{VB} - \frac{1}{l^2} \frac{e^4 m^*}{32\pi^2 \epsilon^2 \epsilon_0^2 \hbar^2}, l = 1, 2, \dots \quad (3.9)$$

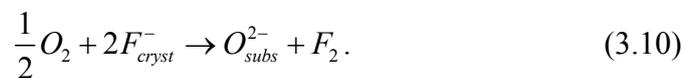
Äquivalent ergeben sich die Energiezustände der Akzeptordefekte gemäß Gleichung (3.9) oberhalb des Valenzbandes. Ist die Bindungsenergie des Defektes groß, liegt das Energieniveau tiefer in der Bandlücke und das Elektron ist stark lokalisiert wie im Falle der F-Zentren oder des STE. Um den Einfluss des Kristallgitters auf das Energieniveauschema des Fremdatoms zu bestimmen, ist die Anwendung der Kristallfeldtheorie notwendig. Sie beschreibt das Aufspalten der atomaren Zustände des Fremdatoms im Coulomb-Feld der es symmetrisch umgebenden Ionen des Wirtsgitters. Vor allem die Elektronen der nur zum Teil aufgefüllten Schalen, z.B. die der Übergangsmetalle mit nicht aufgefüllten f-Schalen, kommen in Betracht. Besondere Aufmerksamkeit wird in diesem Zusammenhang dem Sauerstoff gewidmet, der einer der Untersuchungsobjekte dieser Arbeit ist.

Sauerstoff in CaF_2

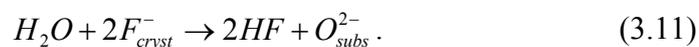
Über die Problematik der Sauerstoffdefekte in ionische Kristallen wird in der Fachliteratur schon seit über dreißig Jahren berichtet [33-38]. Sehr ausführlich wurden in früheren Jahren die Alkali-Halogenide erforscht. Die dadurch gewonnenen Erkenntnisse lassen sich in bestimmten Fällen auch auf Erdalkali-Fluoride und damit auch auf Kalziumfluorid übertragen [39, 40]. Die ersten systematischen Untersuchungen an Fluoriden, sowohl theoretischer als auch experimenteller Natur wurden in den 1950er und 1960er Jahren von russischen

Wissenschaftlern durchgeführt, die Ergebnisse zu den Absorptions- und Lumineszenzeigenschaften der Kristalle und dazu die physikalischen Modelle lieferten. Die darauf folgende Erforschung der Umwandlung der Defekte infolge von deren Anregung mit UV-Licht, Röntgen- und Gamma-Strahlung hat Erkenntnisse über die verschiedenen Prozesse im Kristallgitter gebracht, wie z.B. die Diffusion der Ionen und Fremdatome und deren physikalische Eigenschaften [41-45]. Die Messungen der Absorption nach dem Ausheizen der Kristalle bei verschiedenen Temperaturen erlaubten, Aussagen über die Aggregatbildung der Sauerstoffdefekte zu gewinnen. In den früheren Arbeiten wurden auch Versuche unternommen, die Sauerstoffkonzentration experimentell zu bestimmen, jedoch waren diese Methoden entweder aufwändig und ungenau oder haben eine Materialveränderung bewirkt. Aus diesem Grund waren die Bestimmungsmethoden nicht eindeutig und nicht in allen Fällen anwendbar.

Im Vergleich zu den Untersuchungen an den Eigenschaften von Sauerstoffdefekten ist der Anteil der Arbeiten über deren Entstehung relativ gering. Es finden sich in der Literatur nur wenige Arbeiten, die sich mit den Mechanismen der Einbindung des Sauerstoffes in das Fluoridgitter befassen. Ein genauer Mechanismus der chemischen Abläufe ist noch nicht bekannt. Es gibt aber zwei mögliche Reaktionsmechanismen, wie ein Sauerstoffatom aus der umgebenden Atmosphäre einen Fluor Ion im Gitter ersetzt, wonach er weiter in den Kristall hineindiffundiert. Zunächst betrachten wir ein Sauerstoffmolekül als eine mögliche Sauerstoffquelle in einem Oxidationsprozess:



Als eine andere Sauerstoffquelle kommt ein Wassermolekül wegen der Luftfeuchtigkeit infrage, das auf der Oberfläche des Fluoridmaterials adsorbiert wird. In diesem Fall kommt es zu einer Hydrolysereaktion:



Man kann anhand einfacher thermodynamischer Überlegungen zeigen, dass einer von den beiden Prozessen energetisch günstiger ist und damit bevorzugt stattfindet. In der Arbeit von Catlow [46] wird belegt, dass dies die Hydrolyse ist, deren Energieaufwand für die Reaktion um circa 3 eV kleiner ist als der für die Oxidation. Diese Theorie wird experimentell durch die Arbeit von Muto und Awazu bestätigt [47]. Auch spätere Untersuchungen an Oberflächen haben indirekte Beweise geliefert, dass die Hydrolyse die Hauptursache für die Bildung der Sauerstoffdefekte im Kristall ist.

Wegen der vergleichbaren Ionenradien von Fluor, $R(\text{F}^-) = 1.14 \text{ \AA}$ und Sauerstoff, $R(\text{O}^{2-}) = 1.21 \text{ \AA}$ können Sauerstoff-Ionen die Fluor-Ionen in ihren Gitterplätzen ersetzen. Der Sauerstoff nimmt seinen Platz im Kristallgitter als zweifach negativ geladenes Ion ein. Insgesamt muss der Kristall elektroneutral bleiben. Um das zu gewährleisten, bildet sich neben dem Sauerstoff-Ion im Gitter eine Leerstelle. Sie befindet sich in der nächsten Nachbar-Position vom Sauerstoff und bildet mit ihm den zusammengesetzten Defekt $\text{O}^{2-} \text{V}_a$, das in die [100]-Richtung orientiert ist. Bezüglich des Fluor-Untergitters ist der Sauerstoff negativ, die Leerstelle aber positiv geladen, somit besitzt ein $\text{O}^{2-} \text{V}_a$ einen Dipolmoment. Aus diesem Grund wird der $\text{O}^{2-} \text{V}_a$ auch als Sauerstoff-Dipol bezeichnet. Über eine Konfiguration von $\text{O}^{2-} \text{V}_a$ in der [110] Richtung berichtet Rogulis [48]. In seiner Arbeit untersucht er die $\text{O}^{2-} \text{V}_a$ Defekte in BaF_2 mittels optisch detektierter paramagnetischer Elektronenresonanz. Solche Konfigurationen von $\text{O}^{2-} \text{V}_a$ sind auch in CaF_2 möglich, das bedarf aber eines Sprungs von einem Fluor-Ion zum Gitterplatz, der von der Leerstelle eingenommen wird. Dieser Sprung benötigt einen Energiebeitrag von 0.47 eV [49], damit der Sauerstoff-Dipol seine Richtung von [100] zu [110] ändert.

Die optischen Eigenschaften der $\text{O}^{2-} \text{V}_a$ Dipole drücken sich über charakteristische Merkmale in der Absorption und Emission aus.

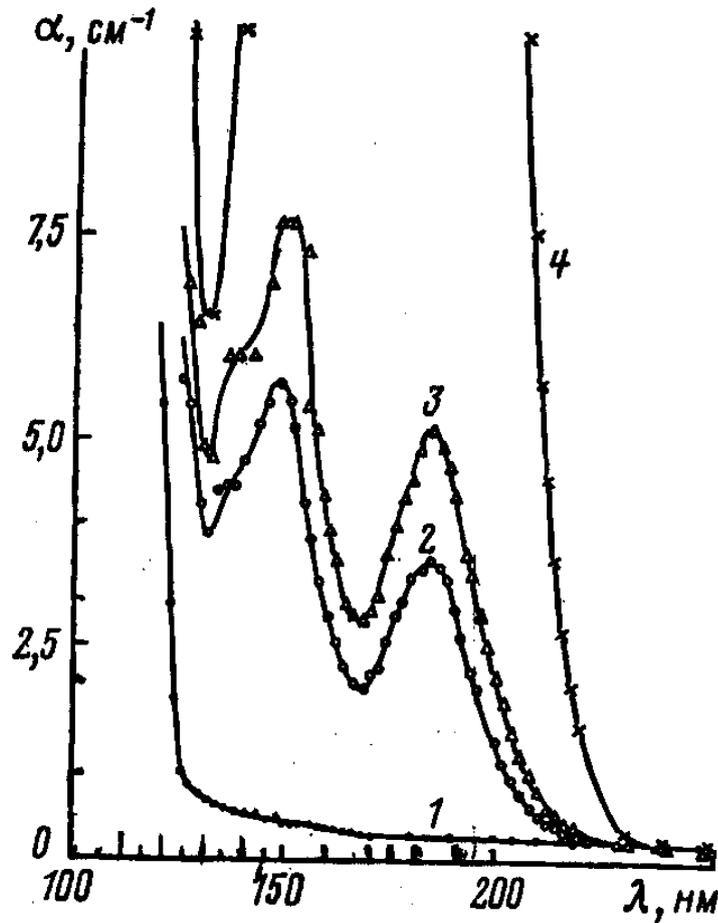


Abbildung 3.2: Absorptionsspektren der O^{2-}V_a - Dipole bei Proben mit Sauerstoffkonzentrationen von 1) 0; 2) $3 \cdot 10^{-4}$; 3) $3 \cdot 10^{-3}$; und 4) 10^{-2} mol%, entnommen aus der Arbeit von Arkhangelskaya [5].

In der Literatur wurden erstmals die Absorptionsspektren von Kristallen vorgestellt, die ursprünglich aus dem Ausgangsmaterial einer hohen Reinheit hergestellt wurden und nachträglich mit Sauerstoff angereichert wurden. Die Anreicherung an Sauerstoff wurde mittels Zugabe vom Kalziumkarbonat zu dem Ausgangsmaterial während des Kristallzüchtens erreicht. Unter der Abgabe von CO_2 löste sich der Zusatz gleichmäßig im Kristall auf, ohne eine eigene CaO Phase zu bilden. Die Menge von CaO wurde als Maß für die Berechnung des Sauerstoffinhaltes im Kristall genommen. Die Sauerstoffkonzentration lag bei verschiedenen Proben zwischen $3 \cdot 10^{-4}$ und 10^{-2} mol%. Bei diesen Proben wurden

drei Absorptionsbänder bei 6.7, 8.4, und 9.2 eV gefunden (Abbildung 3.2) [50], die in ihrer Stärke mit der Konzentration des CaO-Zusatzes korrelierten.

Die Absorptionsmessungen an sauerstoffdotierten Proben wurden auch von anderen Autoren durchgeführt [51] und mit Proben anderer Herkunft verglichen. Die Abbildung 3.3 bestätigt die Übereinstimmung der Ergebnisse aus [51] und [50].

Im Gegensatz zu den drei Absorptionsbänder besitzt der Sauerstoff in CaF_2 nur eine einzige Emissionsbande bei 2.7 eV [50].

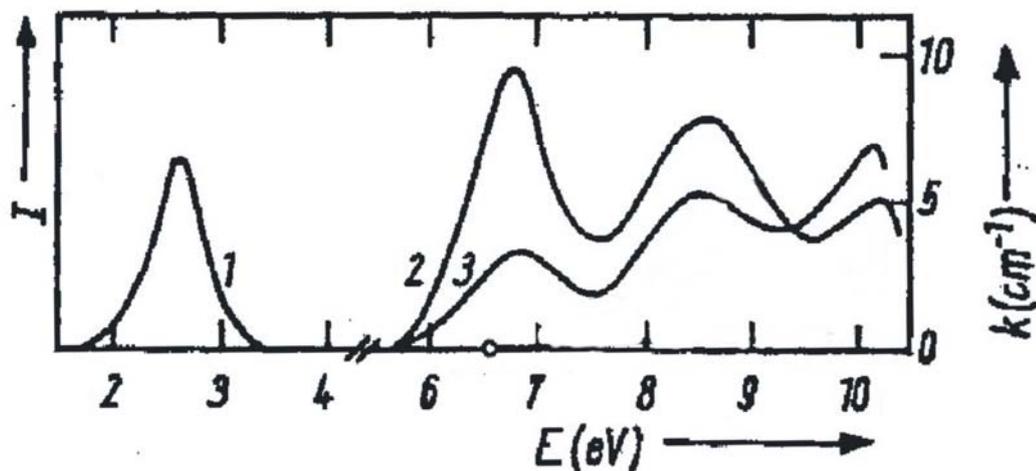


Abbildung 3.3: Die Lumineszenz- (1), Absorptions- (2) und Anregungsspektren (3) der $\text{O}^{2-} V_a$ -Dipole gemessen von E. Radzhabov [50].

Der Zusammenhang wird durch das Anregungsspektrum der Lumineszenz bestätigt, indem man die Intensität der Emission bei einer Wellenlänge als Funktion der Anregungswellenlänge misst (Abbildung 3.3). Das Anregungsspektrum weist dieselben Banden wie im Absorptionsspektrum auf und zeigt eine gute Übereinstimmung mit ihnen sowohl in deren Lage als auch in der Breite. Nur die Intensität der Bänder zueinander ist im Absorptions- und Anregungsspektrum unterschiedlich.

Als Element der sechsten Gruppe im periodischen System hat ein neutrales Sauerstoffatom sechs Elektronen in der zweiten, äußeren Elektronenschale: zwei s- und vier p-Elektronen und damit die Konfiguration der Valenzelektronen $(2s^2)(2p^4)$. Im Kristallgitter als zweifach negativ geladenes Ion nimmt es noch zwei zusätzliche Elektronen auf, womit die zweite Elektronenschale komplett ausgefüllt ist. Die

Elektronenkonfiguration ist dementsprechend $(2s^2)(2p^6)$. Würde man einen Elektron vom Sauerstoff-Ion zur benachbarten Leerstelle mittels optischer Anregung versetzen (auf die angeregten Zustände, die zum größten Teil aus den atomaren Orbitalen des Elektrons in der Leerstelle bestehen), würde das Elektron sich so verhalten, als gäbe es an dem Gitterplatz ein Ion mit einem Atomkern und die ihn umgebenden Elektronenschalen. Das Elektron besitzt in diesem Fall eine $1s$ -Wellenfunktion im Grundzustand und bildet in der Zusammensetzung mit der Leerstelle ein Farb-Zentrum (F-Zentrum). Das F-Zentrum kann optisch angeregt werden, wobei sich das Elektron mit den Wellenfunktionen der jeweiligen angeregten Zustände beschreiben lässt.

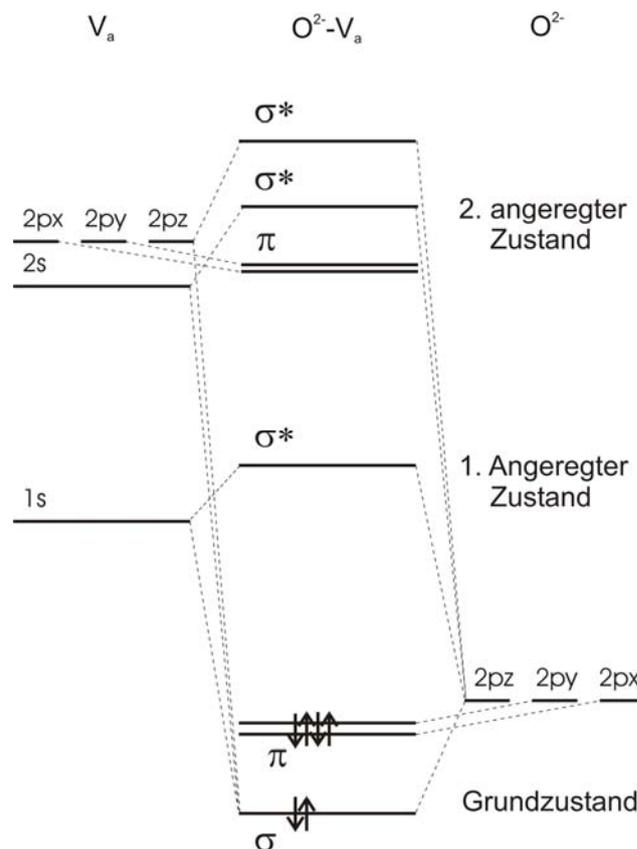


Abbildung 3.4: Das Schema der molekularen Orbitale eines O^2-V_a Dipols, gebildet von atomaren Orbitalen einer Leerstelle V_a (linke Seite) und eines Sauerstoffions O^2 (rechte Seite). Der Grundzustand von O^2-V_a wird zum größten Teil aus den Sauerstoffniveaus gebildet, während die angeregten Zustände aus den Orbitalen der Leerstelle gebildet werden.

In einer solchen Konfiguration lässt sich der $O^{2-} V_a$ -Komplex mit dem Modell der molekularen Orbitale eines zweiatomigen Moleküls beschreiben. Die molekularen Orbitale (MO) eines zweiatomigen Moleküls werden aus den atomaren Orbitalen der einzelnen Atome dieses Moleküls gebildet. Wie die Abbildung 3.4 zeigt, resultiert nach den Regeln der MO-Theorie eine bestimmte Anzahl von atomaren Orbitalen in genauso vielen molekularen Orbitalen.

Zusätzlich definiert man eine Vorzugsachse (z), die auf der Bindungslinie zwischen den beiden Atomen liegt. In unserem Fall kombinieren wir die Orbitale der äußeren Elektronenschale des Sauerstoffs ($2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) mit den $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$ und $2p_z$ Orbitalen des F-Zentrums. Die $2s$ -Elektronen des Sauerstoffs bilden eine abgeschlossene, innere Elektronenschale, beteiligen sich nicht an der chemischen Bindung und werden damit in unserem Modell nicht berücksichtigt. Zur bildlichen Veranschaulichung sind die Orbitale in der Abbildung 3.5 vereinfacht dargestellt.

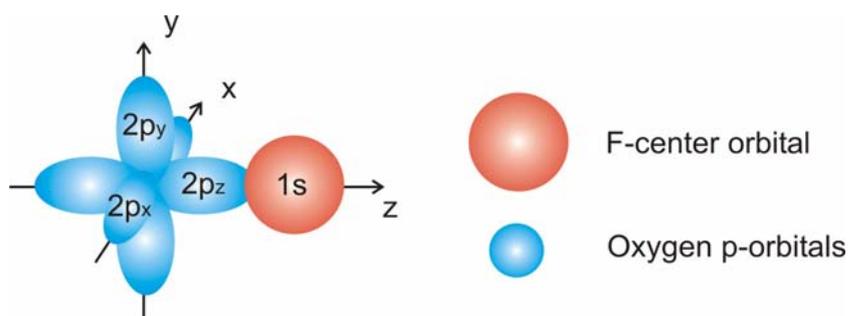


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Überlapps der $2p_z$ atomaren Orbitale eines Sauerstoffions O^{2-} mit der $1s$ Orbitale einer Leerstelle bzw. eines F-Zentrums zur Bildung des molekularen $O^{2-} V_a$.

Die $2p_z$ -Orbitale des Sauerstoffs und die $1s$ -Orbitale des F-Zentrums überlappen sich auf der Kernverbindungsline und bilden ein bindendes und ein antibindendes molekulares Sigma-Orbital, σ und σ^* . Die Elektronen der beiden p-Orbitalen des Sauerstoffs - $2p_x$ und $2p_y$ sind hingegen senkrecht zur Verbindungsachse orientiert und beteiligen sich nicht an der chemischen Bindung mit den Orbitalen des F-Zentrums.

Der Überlappungsintegral der $2p_x$ und $2p_y$ Orbitale des Sauerstoffs mit der $1s$ Orbitale des F-Zentrums ist damit gleich Null. Diese Orbitale sind nicht bindend. Es gibt lediglich eine schwache elektrostatische Wechselwirkung zwischen diesen

und der 1s des F-Zentrums. Aus den $2p_x$ und $2p_y$ entstehen zwei molekulare π -Orbitale, die energetisch etwas tiefer liegen als die entsprechenden atomaren Orbitalen. Gleiches gilt für die π -Orbitale, die aus $2p_x$ und $2p_y$ des F-Zentrums stammen. Beim Kombinieren des $2p_z$ -Orbitals des Sauerstoffs mit den 2s und $2p_z$ -Orbitalen des F-Zentrums formieren sich noch zwei σ^* -Orbitalen. Die sechs p-Elektronen besetzen im Grundzustand die drei untersten molekularen Orbitale, zwei im σ und vier in zwei π -Orbitalen jeweils mit antiparallelen Spins. Die Elektronen können sowohl von σ als auch von π zum σ^* -Orbital angeregt werden. Diese stellt den ersten angeregten Zustand dar. Es sind zwei Übergänge möglich, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ und $\pi \rightarrow \sigma^*$. Die Struktur des zweiten angeregten Zustandes ist komplizierter und ergibt sechs mögliche Übergänge. Nach einem ähnlichen Schema kann man die Orbitalen des dritten angeregten Zustandes konstruieren. Energetisch unterscheiden sich die angeregten Zustände nur wenig von der atomaren Zuständen des F-Zentrums, d.h. beim Absorbieren eines Photons wird das Elektron, das im Grundzustand dem Sauerstoff-Ion gehört, zu einer MO angeregt, bei der die größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Elektron in der benachbarten Leerstelle liegt. Man kann also von einem O^- -Ion mit einem benachbarten F-Zentrum sprechen, einem $(O^- F)$ Zentrum, welches bezüglich der Elektronenstruktur und der Ionenradien eine Ähnlichkeit mit dem Flusssäure (HF) Molekül aufweist. Zum Vergleich sind die MO-s des HF in der Abbildung 3.6 dargestellt.

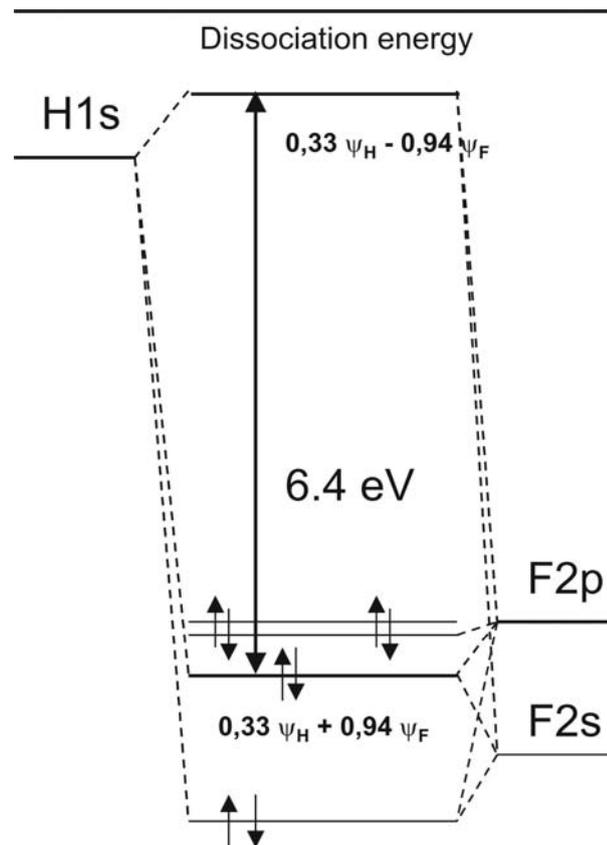


Abbildung 3.6: Das Schema der molekularen Orbitalen eines HF Moleküls, gebildet aus den 1s Orbitale von Wasserstoff und den 2s, 2p Orbitalen des Fluors. Ähnlich wie bei $O_2^- V_a$ (Abbildung 2.4) wird der Grundzustand zum größten Teil aus Fluororbitalen gebildet.

Der Energieabstand zwischen dem Grundzustand σ und dem ersten angeregten Zustand σ^* beträgt bei HF 6.4 eV. Beim $O_2^- V_a$ ist es 6.7 eV. Der Unterschied von 0.3 eV ist relativ klein und ist hauptsächlich dadurch zu erklären, dass das F-Zentrum im Vergleich mit einem Wasserstoffatom keinen atomaren Kern besitzt. Damit liegen die atomaren Orbitalen bei einem F-Zentrum in der Energieskala höher als bei einem Wasserstoffatom. Als Folge wird der Abstand im Schema der molekularen Orbitalen zwischen dem Grundzustand und den angeregten Zuständen größer.

Das MO-Schema gibt allerdings nur einen qualitativen Überblick über die Orbitale und die möglichen Übergänge, erlaubt aber keine genauen Aussagen darüber, welche von den Übergängen tatsächlich stattfinden oder erlaubt sind. Dies ist nur im Rahmen eines Term-Schemas möglich. Um dieses zu erstellen, muss man die angeregten Zustände als Mehr-Elektronensysteme betrachten und die

gegenseitige Kopplung der Bahndrehimpulse und Spins berücksichtigen. Die Drehimpulse der Elektronen in den abgeschlossenen Schalen kompensieren sich gegenseitig zu Null. Bei einer Elektronenkonfiguration sind in dem Fall, dass ein Elektron sich im angeregten Zustand befindet, alle Elektronen in den nicht abgeschlossenen Schalen zu berücksichtigen, d.h. sowohl die Schale, die vorher abgeschlossen war und von der das Elektron kommt, als auch die Schale, in der sich das Elektron im angeregten Zustand befindet. Die Kopplung der Einzeldrehimpulse \mathbf{l}_i zum gesamten Bahndrehimpuls \mathbf{L} wird durch die Einführung einer neuen Quantenzahl Λ berücksichtigt, die die Komponente von \mathbf{L} auf die Vorzugsrichtung z , normalerweise die Verbindungsachse zwischen den beiden Atome, misst. Es gilt $L_z = \pm \Lambda \hbar$, wobei sich der Index auf das Elektron i bezieht. Man bezeichnet Zustände mit den Werten $\Lambda=0,1,2,\dots$ mit den Symbolen $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ in Anlehnung an die Bezeichnungen $\sigma, \pi, \delta, \dots$ bei elektronischen Zuständen in einem einzelnen Atom. Für den Gesamtspin der Elektronen \mathbf{S} gilt $S_z = \hbar \Sigma$, wo Σ die Spinquantenzahl ist und die Komponente von \mathbf{S} auf die z -Richtung misst. Sie kann die Werte $S, S-1, \dots, -S$ annehmen und bestimmt die Multiplizität $(2S+1)$, die zu jedem durch Λ bestimmten Zustand gehört. Schließlich ist noch die Parität des Zustands anzugeben, die durch die Symmetrieeigenschaften der jeweiligen Wellenfunktion definiert ist. Bei heteronuklearen Molekülen wird festgestellt, ob die Wellenfunktion ihr Vorzeichen gegenüber der Spiegelung an einer Ebene durch die Kernverbindungsline ändert. Wenn das der Fall ist, ist sie antisymmetrisch (-), anderenfalls ist sie symmetrisch (+). Die vollständige Bezeichnung der Terme wird daher in Form von $^{2S+1}\Lambda^\pm$ angegeben, die sich aus den Drehimpulsen und Spins der einzelnen Elektronen bei einer bestimmten Konfiguration ermitteln lässt. Ein Beispiel für die Anwendung dieses Verfahrens für den ersten angeregten Zustand wird in der Tabelle 3.1 dargestellt.

Grund- σ	Grund 2π	Angeregtes σ^*	Λ	Σ	TERM
$\uparrow \downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow$	\uparrow	1	1	$^3\Pi$
$\uparrow \downarrow$	$\uparrow\downarrow \uparrow$	\downarrow	1	0	$^1\Pi$
$\uparrow \downarrow$	$\uparrow\downarrow \downarrow$	\uparrow	1	0	$^1\Pi$
$\uparrow \downarrow$	$\uparrow\downarrow \downarrow$	\downarrow	1	-1	$^3\Pi$
\uparrow	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	\uparrow	0	1	$^3\Sigma$
\uparrow	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	\downarrow	0	0	$^1\Sigma^+$
\downarrow	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	\uparrow	0	0	$^1\Sigma^+$
\downarrow	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	\downarrow	0	-1	$^3\Sigma$

Tabelle 3.1: *Bildung und Bezeichnung der spektroskopischen Terme der $O^{2-} V_a$ Dipole in CaF_2 .*

Wie in der Tabelle 3.1 gezeigt, gibt es insgesamt acht Terme, die im ersten angeregten Zustand theoretisch möglich sind. Tatsächlich beteiligen sich aber nur bestimmte von ihnen an einem optischen Übergang. Da im Grundzustand alle Drehimpulse und Spins der Elektronen gegenseitig kompensiert sind, ist $\Lambda=0$, $\Sigma=0$ und der Term $^1\Sigma^+$. Bei Beachtung der Auswahlregeln von $\Delta\Lambda=0,1$; $\Delta\Sigma=0$ und der Paritätserhaltung sind nur zwei Übergänge möglich: $^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Sigma^+$ und $^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Pi$. Beim $^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Sigma^+$ Übergang wird ein Elektron aus der σ Orbitale angeregt, beim $^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Pi$ – eins aus der π Orbitale. Beide Übergänge liegen energetisch sehr nahe beieinander und bilden gemeinsam die erste Absorptionsbande von $O^{2-} V_a$. Allerdings haben die beiden Übergänge aber unterschiedlich orientierte Übergangsdipolmomente, die sich in verschiedenen Polarisationsrichtungen des emittierten Lichts ausdrücken und in einem Experiment von Radzhabov [52] nachgewiesen wurden.

In der Abbildung 3.7 ist das Ergebnis des Experimentes dargestellt, indem der Polarisationsgrad des emittierten Lumineszenzlichts von zwei Übergängen gemessen wurde.

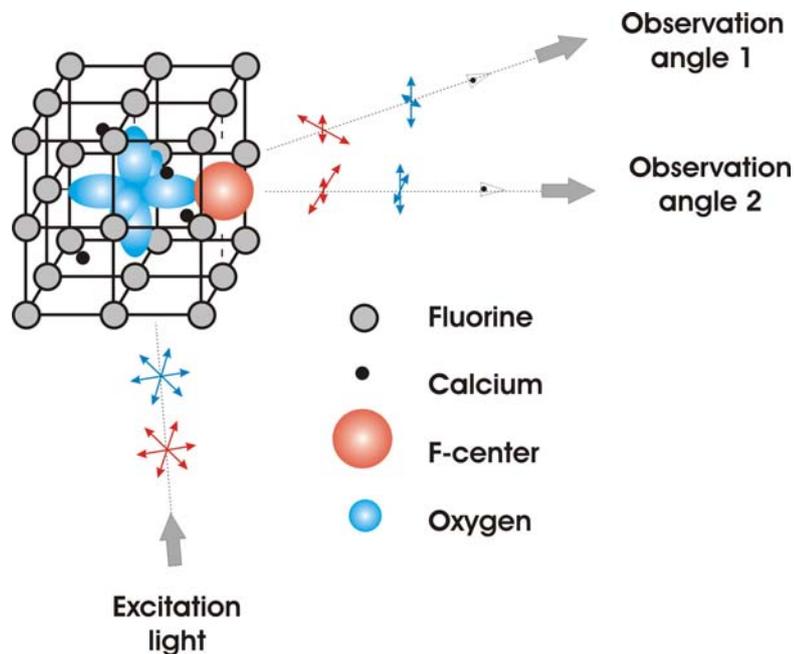


Abbildung 3.7: Darstellung des Experimentes mit der Messung der Lumineszenzintensitäten in zwei, senkrecht zueinander stehenden Polarisationsrichtungen [52] als Nachweis der ${}^1\Sigma^+ \rightarrow {}^1\Pi$ und ${}^1\Sigma^+ \rightarrow {}^1\Sigma^+$ Emissionsübergänge in der $O^{2-} V_a$ Lumineszenz.

Die Lumineszenz wurde mit nicht polarisiertem Licht angeregt. Die Anregungs-Photonenenergie wurde innerhalb der ersten Absorptionsbande kontinuierlich durchgeföhren und die Intensität der Lumineszenz wurde in zwei verschiedenen Polarisationsrichtungen bei jeder Anregungsenergie gemessen. Daraus wurde der Polarisationsgrad der Lumineszenzintensität aus beiden Polarisationsrichtungen ermittelt und gegen die Anregungsphotonenenergie aufgetragen. Der Polarisationsgrad änderte sein Vorzeichen innerhalb der Absorptionsbande bei steigender Anregungsenergie. Das entspricht einem Wechsel von ${}^1\Sigma^+ \rightarrow {}^1\Pi$ zur ${}^1\Sigma^+ \rightarrow {}^1\Sigma^+$ Anregung und bestätigt die Richtigkeit des Modells. Die von Radzhabov experimentell bestimmte Energiedifferenz zwischen den beiden Übergängen, die zur Aufspaltung der Absorptionsbande bei 6.7 eV föhrt, beträgt 0.47 eV. Mysovsky hat in seiner Arbeit [53] die Energiedifferenz theoretisch berechnet und einen Wert von 0.64 eV ermittelt, der sich nicht mehr als 20% vom experimentellen Wert abweicht und damit gut im Toleranzbereich der Genauigkeit

der Berechnung liegt. Nach gleicher Methodik ergeben sich Terme für den zweiten und den dritten angeregten Zustände, die hier nicht näher betrachtet werden.

Seltenerdmetalle

Eine Art der meistverbreiteten Verunreinigungen in den Fluoriden stellen die Seltenerdmetalle dar. Dabei handelt es sich außer Promethium um alle Elemente der Lanthaniden-Reihe. Das Vorkommen dieser Elemente in Fluoriden kommt durch das Abkühlen des Magma zustande, indem es zu Ausscheidungen in verschiedenen Phasen aus dem Gestein kommt, die später Mineralien bilden und mit einer Menge von Zusatzelementen, unter anderem auch mit den seltenen Erden aus der magmatischen „Ursuppe“, angereichert sind.

Seit Anfang des 19. Jahrhunderts ist bekannt, dass die Fluoride unter Bestrahlung vom UV Licht abhängig von deren Fundort in verschiedenen Farben lumineszieren [54]. Die Eigenschaften dieser Lumineszenz sind auf individuelle Eigenschaften des jeweiligen Fluoridkristalls zurückzuführen, speziell auf die Konzentration und die Zusammensetzung der Verunreinigungen der Elemente der seltenen Erden.

Erst in den 1950er und 1960er Jahren wurde die Erforschung der Lumineszenz der seltenen Erden in den Fluoriden systematisch angegangen und die Emissionen und die Absorption der jeweiligen Elementen identifiziert.

3.3 Absorption

Die Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit der Materie wird durch die Maxwellgleichung

$$D = \epsilon\epsilon_0 E = \epsilon_0 E + P \quad (3.12)$$

beschrieben, wobei D die dielektrische Verschiebung, E das elektrische Feld, P die Polarisation und ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante im Vakuum sind. Die dielektrische Funktion $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ bestimmt die optischen Eigenschaften des Festkörpers.

Die Real- und Imaginärteile sind durch die Kramers-Kronig-Relationen miteinander verknüpft:

$$\varepsilon_1(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\xi \varepsilon_2(\xi)}{\xi^2 - \omega^2} d\xi \quad (3.13)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\xi)}{\xi^2 - \omega^2} d\xi. \quad (3.14)$$

Mit den Größen Brechungsindex n und Extinktionskoeffizient k , die makroskopisch messbar sind, hängen $\varepsilon_1(\omega)$ und $\varepsilon_2(\omega)$ über folgende Beziehungen zusammen:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2, \varepsilon_2 = 2nk. \quad (3.15)$$

Zur mathematischer Beschreibung der Absorption wird eine Störungsrechnung benötigt, die abhängig davon, ob es sich um ein- oder Zweiphotonabsorption handelt, erster oder zweiter Ordnung ist. Eine einfallende Welle wird durch

$$A(r, t) = A_0 e \exp[i(kr - \omega t)] \quad (3.16)$$

beschrieben. Der Hamiltonoperator der Absorption besteht aus dem H_0 des ungestörten Systems zuzüglich eines Störterms H' für die Absorption eines Photons

$$H = H_0 + H', \quad H' = \frac{e}{m} p \cdot A \quad (3.17)$$

und H'' im Falle der Zweiphotonenabsorption

$$H'' = \frac{e}{m}(pA_1 + pA_2) + \frac{e^2}{m} A_1 \cdot A_2. \quad (3.18)$$

Beim Lösen der Schrödinger-Gleichung erhält man die Gesamtzahl der Übergänge pro Zeit und Volumen W_1 und W_2 für die Ein- und Zweiphotonenabsorption. Daraus lassen sich die entsprechenden Absorptionskoeffizienten ermitteln:

$$\alpha = \frac{2W(\omega)h\nu}{I} \quad (3.19)$$

für die Einphotonenabsorption und

$$\beta = \frac{4W(\omega)h\nu}{I^2} \quad (3.20)$$

für die Zweiphotonenabsorption. Die Gleichung 3.20 gilt allerdings nur für den Fall der nichtresonanten Absorption, d. h. in Abwesenheit eines intermediären Zustandes. Ist ein intermediärer Zustand vorhanden, erhöht sich die Absorptionswahrscheinlichkeit gemäß Gleichung

$$\frac{W_2^{res}}{W_2^{non}} = 4 \left(\frac{\omega}{\gamma} \right)^2, \quad (3.21)$$

wobei γ für die energetische Breite des Zwischenzustandes steht. Unter der Annahme von $\gamma = 10^{-2}\omega$ ergibt sich eine Erhöhung der Wahrscheinlichkeit um $4 \cdot 10^4$ [55].

3.4 Lumineszenz

Die Lumineszenz ist laut der Definition die Emission des Lichts einer Substanz. Dabei ist zuerst eine Anregung des Elektrons vom Grund- zu einem höheren Zustand notwendig, wonach ein Emissionsübergang vom angeregten zurück

zum Grundzustand unter Ausstrahlung eines Lumineszenzphotons stattfindet. Betrachtet man ein einfaches Lumineszenzmodell in Energieschema von zwei Niveaus, so gibt es zwei charakteristische Parameter der Lumineszenz, die Quantenausbeute

$$\Phi = \frac{N_{emitted}}{N_{absorbed}}, \quad (3.22)$$

die durch das Verhältnis der emittierten und absorbierten Photonen definiert ist, und die Lebensdauer

$$N = N_0 e^{-\frac{t}{\tau}}, \quad (3.23)$$

wobei N die Anzahl der sich im angeregten Zustand befindenden Elektronen oder Moleküle ist, N_0 – diese Anzahl im Zeitpunkt $t=0$ und τ – die Lebensdauer oder Abklingzeit der Lumineszenz.

Tatsächlich sind die Mechanismen der Lumineszenz komplizierter, wie in der Abbildung 3.8 veranschaulicht, und auch als Jablonski Diagramm bekannt. Es gibt eine Mehrzahl von Möglichkeiten, wie ein angeregtes Elektron zurück zum Grundzustand gelangen kann. Erfolgt die Emission eines Singulett-niveaus mit dem Gesamtspin 0, spricht man von Fluoreszenz, einer Lumineszenz von kurzer Lebensdauer, typischerweise 10^{-8} bis 10^{-5} Sekunden. Geht das Elektron in angeregtem Zustand in einen Triplettzustand über, ist der Übergang zum Grundzustand spinverboten und man spricht von Phosphoreszenz, die charakteristisch lange Abklingzeiten aufweist, von 10^{-5} bis zu ganzen Sekunden, Minuten oder gar Stunden. Der Übergang des Systems von Singulett zum Triplettzustand wird als *intersystem crossing* bezeichnet und ist genauso wie die Relaxationen von höheren zu den unteren Schwingungsniveaus (*internal conversion*) sowohl im angeregten als auch im Grundzustand strahlungslos.

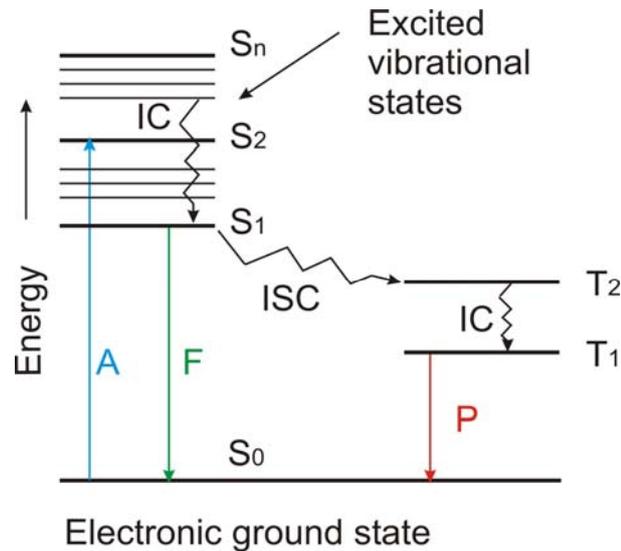


Abbildung 3.8 Das Jablonski Diagramm mit der Darstellung unterschiedlicher Lumineszenzphänomene. Nach der Anregung A der Singulettzustände (S_1, S_2, \dots, S_n) folgt die Relaxation des Elektrons von höheren Schwingungszuständen zum niedrigsten angeregten elektronischen Singulettzustand (*internal conversion* IC) und die Fluoreszenz F. Die Emission der Phosphoreszenz P kommt über einen *intersystem-crossing* (ISC) Übergang zustande, beim Übergang von Elektronen von den angeregten Singulettzuständen zu den Triplettzuständen (T_1, T_2, \dots, T_n).

In den Festkörpern erweitert sich dieses Schema gemäß der Abbildung 3.9 mit dem Valenz- und Leitungsband sowie mit der Bandlücke. Die Energieniveaus der im Kristallgitter eingebauten Verunreinigungen platzieren sich in der Bandlücke. Damit ergibt sich eine Reihe von zusätzlichen Prozessen, die wir im Folgenden an dem Beispiel der seltenen Erden beschreiben. Um verschiedene Prozesse übersichtlich darzustellen, ist die Abbildung 3.9 in drei Sektionen A, B und C eingeteilt.

Eine genaue Nachbildung des Jablonski Diagramms im Festkörper stellt die Sektion B (Abbildung 3.9) dar. Hier finden die Anregung und die Emission zwischen den elektronischen Grund- und den angeregten Zuständen einer der Verunreinigungen statt. Wenn der angeregte Zustand sich nahe an der Leitungsbandkante befindet, ist die Wahrscheinlichkeit groß, dass das Elektron in das Leitungsband befördert wird (*intersystem crossing*). Dabei gilt auch Umgekehrtes - es kann von anderen Ionen, die Zustände nahe am Leitungsband haben, wieder eingefangen werden, ohne dabei

zu emittieren. Diese werden als *shallow traps* bezeichnet (Abbildung 3.9, Sektion C).

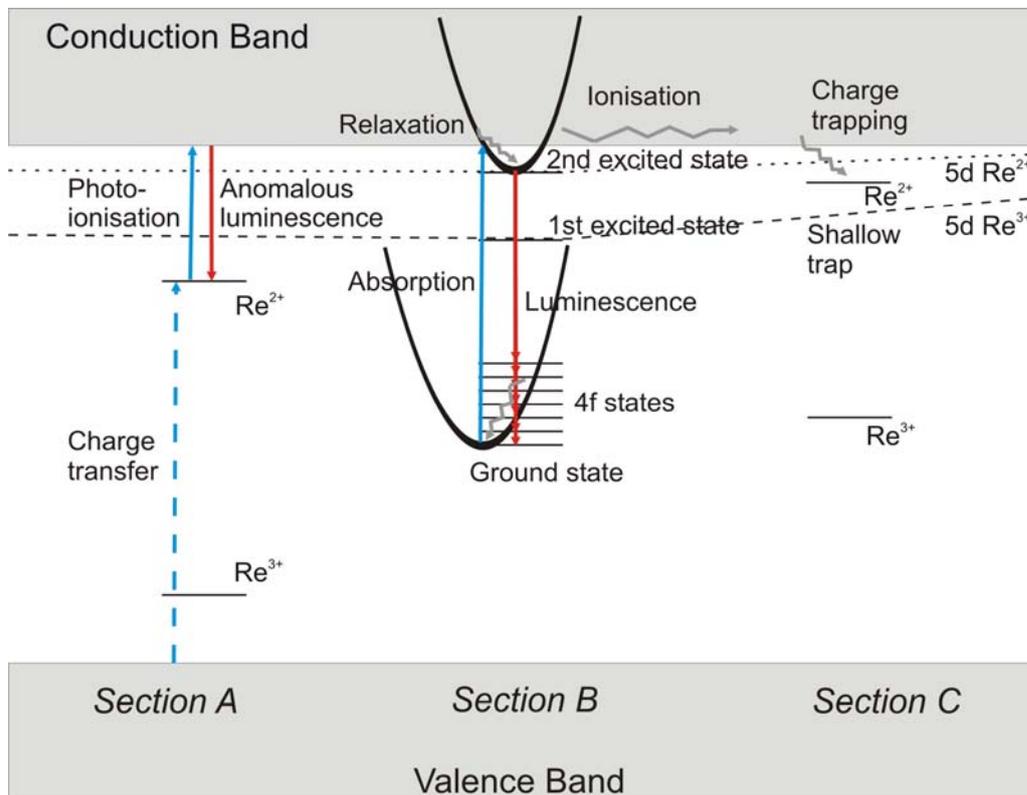


Abbildung 3.9: Das Energieschema der Absorptions- und Lumineszenzvorgänge im Festkörper mit Beispielen der Ionen der seltenen Erden (Re^{2+} und Re^{3+}) [56]. Die Sektion A zeigt die Prozesse des Ladungstransportes, die Umwandlung eines Re^{3+} Ions zum Re^{2+} als Folge der Anregung des Elektrons aus dem Valenzband zum Grundzustand von Re^{2+} . Sektion B stellt die Anregung (blaue Pfeile) und Emission (rote Pfeile) in den inneren Elektronenschalen eines der Re^{3+} Verunreinigungen dar. Sektion C zeigt das Einfangen eines Elektrons von Re^{3+} aus dem Leitungsband (dabei wird Re^{3+} zum Re^{2+}) und die Bildung eines *trapping centers*.

Andere Prozesse, an denen sich die Elektronen aus dem Valenz- und Leitungsband beteiligen, sind der Ladungstransfer und die Photoionisation (Abbildung 3.9, Sektion A). Beim Ladungstransfer handelt es sich um eine Anregung des Elektrons aus dem Valenzband zur Verunreinigung, die dann ihren Ladungszustand ändert. Im Valenzband bleibt ein Loch übrig. Im Beispiel eines dreiwertigen Ions der seltenen Erden Re^{3+} wird dieses zur Re^{2+} . Im Fall der Photoionisation absorbiert der Re^{2+} ein weiteres Photon und kehrt zum Re^{3+} Grundzustand zurück. Das Elektron wird in das Leitungsband befördert. Der

Emissionsübergang von den Niveaus im Leitungsband zurück auf den Re^{2+} Zustand ist als anomale Emission (Lumineszenz) bekannt. Die Energieniveaus, die nahe am Leitungsband liegen, fangen die Elektronen meist strahlungslos ein. Für die anomale Emission ist es im Fall der seltenen Erden notwendig, dass diese Zustände etwa 1.5-3 eV unterhalb der Leitungsbandkante liegen.

4 Experimentelle Aufbauten und Meßtechnik

4.1 Natur und Herkunft der Proben

Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden an Fluoridmaterialien vorgenommen, die sich in zwei Gruppen einteilen lassen. Bei der ersten handelt es sich um nominal reine CaF_2 und SiO_2 (alpha-Quartz) Proben von verschiedenen Herstellern, die für industrielle Zwecke hergestellt wurden. Die Proben wurden typischerweise aus einem gezüchteten Kristall gesägt und hatten je nach Hersteller Ausmaße von $25 \times 25 \times 100 \text{ mm}^3$ oder $25 \times 25 \times 50 \text{ mm}^3$. Der Reinheitsgrad der Kristalle war mit dem der Optiken in Laserlithographiemaschinen vergleichbar.

Die zweite Gruppe bestand aus Proben des Instituts für Geochemie in Irkutsk, Russland. Sie wurden alle mit dem Stockbarger- und Stöber Verfahren hergestellt. Das Hauptziel beim Herstellen dieser Proben war, die Kristalle mit einer kontrollierten Sauerstoffmenge zu züchten, um eine definierte Defektkonzentrationen zu bekommen. Dabei weist das Ausgangsmaterial der Kristall schon vor der Schmelze eine beträchtliche Sauerstoffkonzentration auf. Meist ist das Ausgangsmaterial in Form von Pulver vorhanden, das eine sehr große effektive Oberfläche besitzt. Dadurch verläuft die Sauerstoffdiffusion aus der umgebenen Atmosphäre in das Material hinein sehr effizient. Dies geschieht beim BaF_2 jedoch langsamer als beim CaF_2 . Um für die Zielstellung dieser Arbeit geeignete Sauerstoffkonzentrationen zu bekommen, wurde dem Ausgangsmaterial definierte Mengen von CdF_2 oder PbF_2 hinzugefügt. Diese Zusatzstoffe funktionieren als sogenannte „chemical scavengers“, die den überflüssigen Sauerstoff bei der Kristallzucht an sich binden und somit aus dem Fluorid entfernen. Die so gezüchteten Kristalle enthalten nur einen kleinen Anteil der ursprünglichen Sauerstoffmenge. Er variiert je nach Probe in einem Bereich von 10^{-4} bis 10^{-1} mol %. Beim SrF_2 wurde der Sauerstoff in Form von SrCO_3 beigefügt. Bei den Proben die keinen Sauerstoff beinhalteten, wurde CdF_2 bzw. PbF_2 in der Menge zugefügt, sodass der gesamte Sauerstoff aus dem Kristall eliminiert wurde.

Die dotierten Kristalle waren von unterschiedlicher Größe und Form. Die Oberflächen dieser Proben wurden nicht poliert, was zum Teil zu starker Streuung des Anregungslichts beigetragen hat.

Um die Messungen an diesen Proben durchzuführen, die für die Forschung der Eigenschaften der Sauerstoffdefekte interessant und wichtig waren, reiste Prof. Dr. Evgeny Radzhabov, ein Mitarbeiter des Instituts für Geochemie in Irkutsk, nach Deutschland und brachte die Proben zusammen mit ihren technischen Daten mit.

4.2 Das Femtosekunden-Lasersystem

Das Herzstück aller experimentellen Apparaturen dieser Arbeit war das UV-Femtosekunden-Lasersystem. Im Rahmen dieser Arbeit wurde es von meinem Vorgänger, Dr. Ralf Lindner in Berlin übernommen und geringfügig geändert. Zum einen geschah es, um es an die gerade erforderlichen Messungen anzupassen, zum anderen wurde das ganze Lasersystem zweimal von der FU Berlin zur LMU München und von der LMU München zur Universität Osnabrück umgezogen und aufgrund unterschiedlicher Platzverhältnisse, jeweils in leicht geänderter Konfiguration neu aufgebaut. Der ganze optische Aufbau wurde auf einem luftgedämpften Tisch montiert, der an der Universität Osnabrück noch um einen weiteren kleineren Tisch ergänzt wurde. Mit der Dämpfung wurden die Schwingungen von außerhalb unterdrückt und damit verbundene Störungen des Lasers vermieden. Ein Überblick über die Konfiguration des Aufbaus verschafft Abbildung 4.1, die den Tisch mit den optischen Aufbauten in einer der verwendeten Konfigurationen wiedergibt.

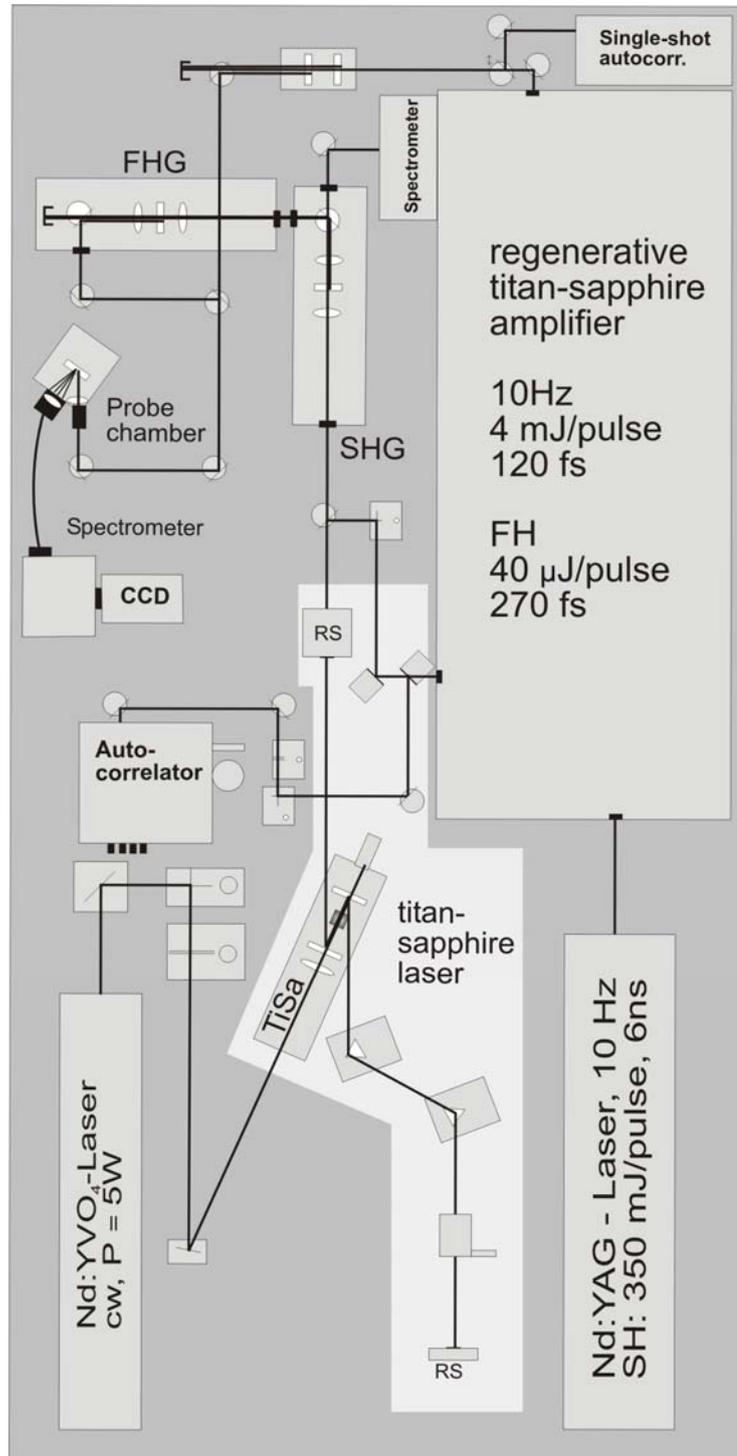


Abbildung 4.4.1: Experimenteller Aufbau des Femtosekunden-Lasersystems mit dem Ti:Sa Laser und seinen Nd:YVO₄ Pumplaser, den regenerativen Ti:Sa Verstärker und seinen Nd:YAG Pumplaser, den SHG und FHG Kits zur Generation von der zweiten und vierten Harmonischen, den Autokorrelatoren zur Messung der Pulslängen und der Probenkammer und Spektrometer zur Messung der Lumineszenz.

Die Strahlengänge sind durch schwarze Linien angedeutet. Im Einzelnen ist ein Titan-Saphir-Laser zu sehen, der durch einen Festkörperlaser optisch gepumpt wird. Als Zubehör standen ein Spektrometer und ein interferometrischer Autokorrelator zum Messen der Pulslänge zur Verfügung. Die infraroten Laserpulse des Titan-Saphir-Lasers können direkt mit Hilfe der Generation der zweiten (SHG) beziehungsweise der vierten (FHG) Harmonischen frequenzverdoppelt und -vervierfacht werden. Dieselben Pulse können aber auch lediglich als Seed-Pulse für den regenerativen Verstärker fungieren, der durch die zweite Harmonische eines Nd:YAG-Lasers optisch gepumpt wurde. Zur Pulslängenbestimmung der verstärkten Laserpulse gab es einen Einzelschuß-Autokorrelator. Nicht nur die unverstärkten, sondern auch die verstärkten IR-Laserpulse konnten frequenzverdoppelt und -vervierfacht werden. Der restliche Aufbau bestand im Wesentlichen aus Spiegelumlenkungen und Strahlteilern, die eingesetzt wurden um die zweite (SH) und vierte Harmonische (FH) je nach Wahl als Anregungslicht nutzen zu können. Die „Fundamentale“ bezeichnet die Ausgangsphotonenenergie von circa 1.5 eV.

4.2.1 Titan-Saphir-Laser

Titan-Saphir-Laser sind heutzutage häufig verwendete Ultrakurzpulslaser, die gewöhnlich im nahen Infraroten emittieren und sowohl im Dauerstrichbetrieb (cw) als auch im Pulsbetrieb arbeiten können. Mit ihnen kann man Pulslängen von wenigen Femtosekunden bis hin zu einigen Pikosekunden generieren. Der für diese Arbeit verwendete Laser entstand aus einem kommerziellen Bausatz einzelner optischer und mechanischer Komponenten aus Russland, sowie aus selbstgefertigten beziehungsweise dazu gekauften Teilen. Als Kennzeichen des Lasers erwiesen sich mehrere selbstbaubedingte, spezifische Eigenschaften. Die Durchstimmbarkeit war relativ klein und lag zwischen 830 und 870 nm, für die die Beschichtung aus Hafniioxid der beiden Faltungsspiegel sich als spektral begrenzender Faktor darstellte. Der Vorteil des Hafniioxids gegenüber dem oft verwendeten Titanoxid ist seine Strahlungsresistenz, die einen langfristigen Laserbetrieb ermöglicht, ohne die Faltungsspiegel wegen Verschleiß gegen neue auszutauschen. Die

Ausgangsleistung des Lasers im Pulsbetrieb betrug 420 bis 620 mW, die Pulslänge 100 fs und die Repetitionsrate typischerweise 80 MHz. Der Auskopplungsgrad vom Resonatorspiegel RM2 betrug 17%. Die beiden Resonatorspiegel, sowie die Faltungsspiegel verfügten über dieselbe Beschichtung, die den günstigsten Betrieb bei einer Wellenlänge von 840-850 nm erlaubte, der sich zusammen mit anderen Parametern des Lasers stark an den Erfordernisse des regenerativen Verstärkers orientierte. Da die Verstärker-Optiken für eine Wellenlänge von 840 nm ausgelegt waren, wurde der Ti:Al₂O₃-Laser für die Arbeit zusammen mit dem Verstärker bei dieser Wellenlänge betrieben. Im Modus der unverstärkten Laserpulse wurde eine Wellenlänge von 850 nm gewählt, die ein effizientes zweimaliges Frequenzverdoppeln mit den beiden Kristallen aus LiB₃O₅ (LBO) und β -BaB₂O₄ (BBO) ermöglichte und 212,5 nm (5.83 eV) in der vierten Harmonischen lieferte, da der BBO bei 200 nm seine Transmissionsschwelle hat und die Konversionseffektivität in Richtung kleinerer Wellenlängen sehr schnell abnimmt. Eine weitere Besonderheit sind die Prismen aus Flintglas, das über einen höheren Brechungsindex verfügt als Quarz und so auf kürzerem Laufweg die gleiche Kompensation der Gruppengeschwindigkeitsdispersion ermöglicht und platzsparend auf dem Tisch wirkt. Insgesamt lief der Ti:Al₂O₃-Laser nach guter Justage sehr stabil und sprang fast nie aus dem Pulsbetrieb zurück in den cw- Betrieb.

Im Pulsbetrieb haben Titan-Saphir-Laserpulse eine gewisse spektrale Breite, die über ein Spektrometer vom Entwicklungsbüro Stresing (Berlin, Deutschland) während des Laserbetriebes beobachtet werden konnte (Abbildung 4.2).

Mit Hilfe eines interferometrischen Autokorrelators, der von der gleichen Firma stammte wie der Bausatz für den Ti:Al₂O₃-Laser, ließ sich die zugehörige Pulslänge bestimmen. Dieser Autokorrelator arbeitete mit einem 0.3 mm dicken BBO-Kristall. Da der BBO hygroskopisch ist, hatte er eine Schutzbeschichtung gegen die Luftfeuchtigkeit, um zu verhindern, dass der Kristall mit der Zeit Schaden nimmt. Darüber hinaus wurde zur Kontrolle des Pulsbetriebs eine schnelle Diode mit einer Anstiegszeit von 1 ns eingesetzt. Sie hatte die Funktion einer Pulslängendiagnostik.

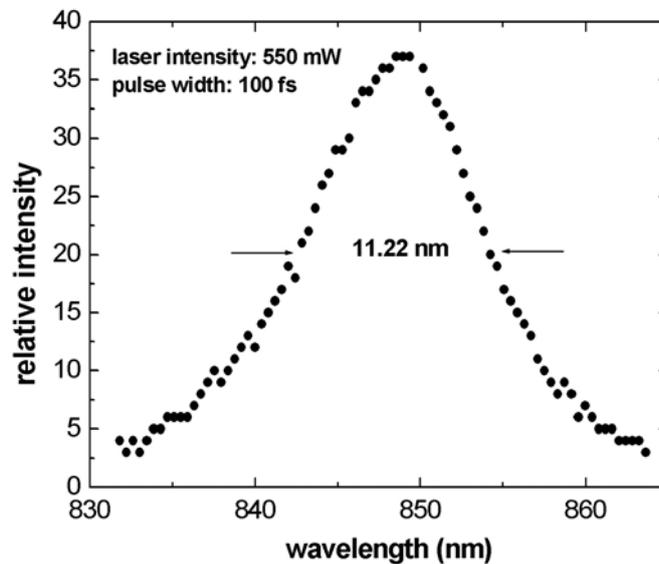


Abbildung 4.4.2: Das Emissionsspektrum des Titan:Saphir-Lasers mit zentraler Wellenlänge von 850 nm und einer spektralen Breite von 11.22 nm.

Ein Teil des ausgekoppelten Laserstrahls wird mittels Hilfsspiegel auf ein Gitter G gelenkt, in die spektrale Bestandteile zerlegt und über eine Konvexlinse auf die Diode fokussiert. Wenn Pulsbetrieb herrscht, liegt Laserlicht auf der Diode, die dann ein Signal im 80 MHz Rhythmus abgibt. Im cw-Betrieb verfehlt hingegen der Strahl die Diode. Diese Pulsbetriebskontrolle hat für den regenerativen Verstärker eine große Bedeutung, weil er Schaden nimmt, wenn cw-Strahlen verstärkt würden. Als Pumplaser diente ein diodengepumpter Nd:YVO₄-Festkörperlaser (Millenia V von Spectra Physics), dessen Dioden auf der Wellenlänge 708 nm liefen. Die cw-Strahlung des Nd:YVO₄-Kristalls wurde resonatorintern mittels eines LiB₃O₅-Kristalls (LBO) auf 532 nm frequenzverdoppelt und betrug am Ausgang des Lasers eine Leistung von 5 Watt. Der Laserstrahl mit senkrechter Polarisation (bzgl. der Tischebene) wurde durch eine selbstgebaute Spiegelumlenkung auf horizontale Polarisation gedreht und über die Linse L1 mit 100 mm Brennweite in den Ti:Al₂O₃-Kristall fokussiert. Hierbei durchstrahlte er den Faltungsspiegel F1.

4.2.2 Regenerativer Verstärker

Um in der vierten Harmonischen auf ausreichend hohe Pulsenergien zu kommen, war der Einsatz eines regenerativen Verstärkers TSA von Spectra Physics notwendig. Bei diesem handelte es sich um einen weiteren Ti:Al₂O₃-Laser mit einem Resonator und einem Ti:Al₂O₃-Kristall. Allerdings wurde er mit einem gepulsten Laser gepumpt, einem Nd:YAG-Laser Surelite-II von der Firma Continuum. Das Licht wurde im Resonator mit einem KDP-Kristall auf 532 nm frequenzverdoppelt. Die Pulslänge betrug typischerweise 6 ns und die Repetitionsrate 10 Hz bei einer Ausgangspulsenergie in der zweiten Harmonischen von bis zu 320 mJ, wovon nur 50 mJ zum Pumpen des Verstärkers mit Hilfe eines Strahlteilers und nachfolgender $\lambda/2$ -Platte ausgekoppelt wurden. Um aus dem Verstärker Pulslängen auf einer Femtosekundenskala zu erhalten, benötigte jeder Nd:YAG-Puls einen Ti:Al₂O₃-Puls als Seed-Puls, der zuvor mit einem Gitterstretcher auf Pikosekundenlänge gedehnt wurde. Dieser Puls wurde über eine Pockelszelle in den Resonator des Verstärkers eingekoppelt und über eine weitere Pockelszelle nach ca. zwanzig Umläufen ausgekoppelt. An dieser Stelle wurde der ursprünglicher Aufbau des Verstärkers durch eine weitere Verstärkungsstufe ergänzt, in dem noch ein zweiter Ti:Al₂O₃-Kristall eingebaut wurde. Der Teil des Nd:YAG Pump-Pulses, der nicht zum Pumpen der ersten Verstärkerstufe verwendet wurde, ging durch den Strahlteiler zum zweiten Kristall. Der mit dem Ti:Al₂O₃-Resonator verstärkte Puls wurde auf dem zweiten Ti:Al₂O₃-Kristall gelenkt, den er zweimal passierte und damit noch weiter verstärkt wurde. Nach Durchlaufen eines Gitterkompressors verfügte der Ti:Al₂O₃-Puls wieder über eine Pulslänge auf der Femtosekundenskala. Die Steuerung des Lasers und Verstärkers, schematisch in der Abbildung 4.3 dargestellt, übernahm ein Stanford Pulsgenerator, der als zentrale Präzisionsuhr und Steuereinheit diente. Der Stanford-Generator lieferte die Steuerungssignale sowohl für den Pumplaser als auch für den für die Pockelszellen zuständigen Delay-Generator (SDG). Ein- und Auskoppelzeitpunkte des Seed-Pulses ließen sich manuell am Delay-Generator einstellen. Die einzelnen Resonatorumläufe konnten mittels einer schnellen Diode und eines Oszilloskops beobachtet werden.

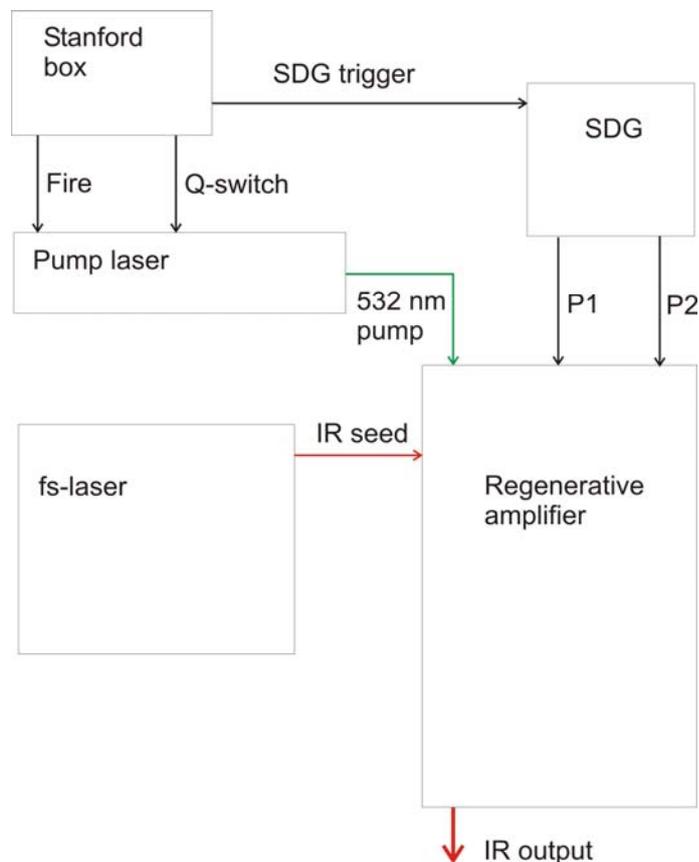


Abbildung 4.3 Steuerungsschaltung für den Messmodus mit dem regenerativen Verstärker und verstärkten Laserpulsen.

Bei einer Repetitionsrate von 10 Hz erreichte der Verstärker Ausgangspulsenergien von bis zu 7 mJ. Die Pulslänge ließ sich am Kompressor einstellen, das Minimum lag etwa bei 130 fs. Hierbei stellten geringe räumliche Maße der Gitter und mancher Umlenkspiegel das begrenzende Element dar. Das Spektrum der 100 fs langen Seed-Pulsen erstreckte sich zum Teil über die Dimensionen der Stretcher-Optiken hinaus und verlor damit einige seiner spektralen Anteile. Das wiederum beeinflusste die optimale Komprimierung der verstärkten Pulse zurück auf die Femtosekunderskala.

Zur Messung der Pulslänge wurde ein Einzelschuß-Autokorrelator verwendet, der in Abbildung 4.4 skizziert ist, denn bei geringer Repetitionsrate von 10 Hz funktioniert ein interferometrischer Autokorrelator nicht mehr.

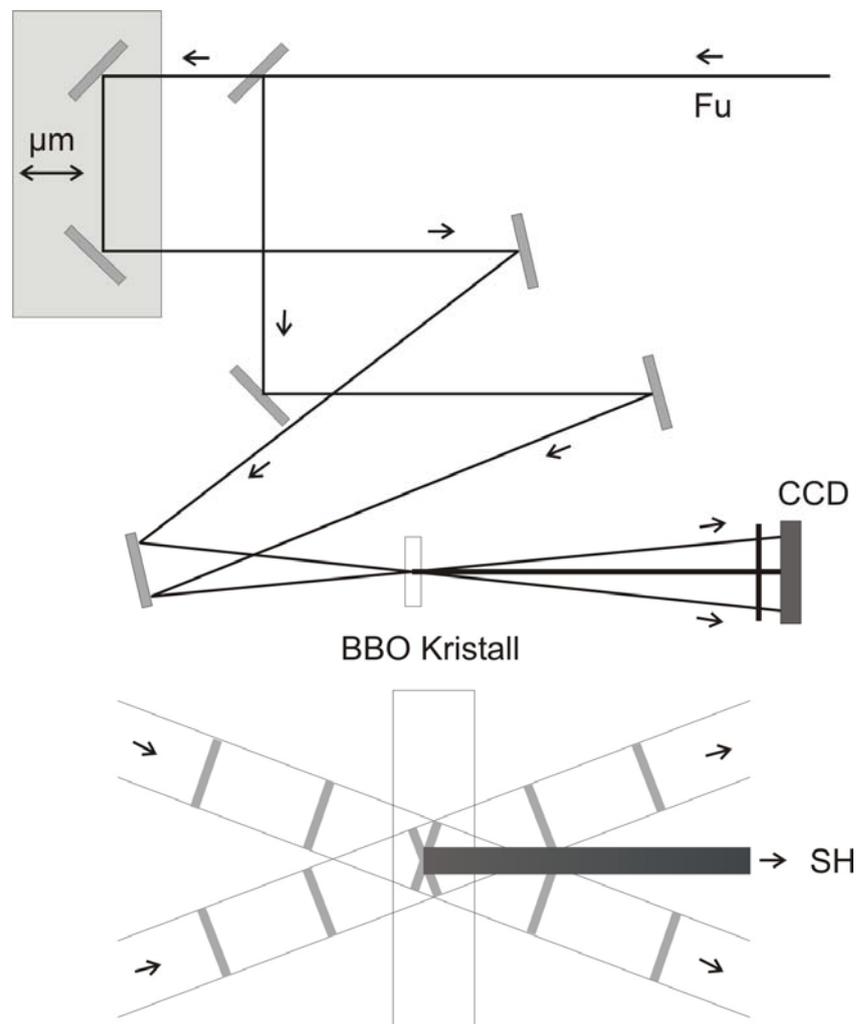


Abbildung 4.4 Der Aufbau des Einzelschußautokorrelators und das Prinzip der Frequenzverdopplung und der Generation von der zweiten Harmonischen (SH).

Der Einzelschuß-Autokorrelator wurde so aufgebaut, um räumliche Überlagerung zweier Laserpulse in einem BBO-Kristall unter einem Winkel zu erreichen. Dort entstand die zweite Harmonische der überlagerten Pulse, deren Intensität mittels einer CCD-Zeile registriert wurde. Ein BG-39-Filter der Firma Schott (Mainz, Deutschland) sorgte dafür, dass kein Licht der Fundamentalen auf die CCD-Zeile traf. Verzögert man einen der beiden Pulse gegen den anderen mit Hilfe eines Linearverstellers, dessen Position an einer Mikrometeruhr ablesbar war, dann

kann die Frequenzverdopplung der überlagerten Pulse nur solange stattfinden, wie die Pulse lang sind.

4.3 Frequenzverdopplung

Um höhere Harmonischen generieren zu können, muss sowohl der Energie - als auch der Impulserhaltungssatz erfüllt sein. Letzterer drückt sich bei der Phasenanpassung aus, in die sowohl die Orientierung der c-Achse des Verdopplerkristalls als auch die Polarisation der Laserpulse eingeht. Auch für die Strahlumlenkung hat die Polarisation eine Bedeutung, weil die Bandbreite der Spiegel in diesen Wellenlängenbereichen sehr schmal ist. Alle Umlenkspiegel auf dem Weg zu den Proben waren dielektrische Spiegel mit einer passenden Beschichtung um die Intensitätsverluste zu reduzieren. Weitere Angaben zur Phasenanpassung und zur Berechnung der Phasenanpassungswinkel befinden sich in den Literaturquellen. Im Folgenden wollen wir uns mit den Besonderheiten der Frequenzverdopplung beschäftigen, wie sie im Rahmen dieser Arbeit erfolgten.

Die Erzeugung der höheren Harmonischen gestaltete sich für unverstärkte und verstärkte Pulse unterschiedlich. Bei ersterer waren vergleichsweise lange Verdopplerkristalle notwendig angesichts der niedrigen Pulsenergie. Aus dem gleichen Grund erfolgte mittels geeigneter Linsen die Fokussierung des Laserstrahls in die Kristalle. Die Frequenzverdopplung der Fundamentalen fand in einem LBO-Kristall von 1 mm Länge statt, während die Erzeugung der vierten Harmonischen durch erneutes Frequenzverdoppeln der zweiten Harmonischen in einem BBO-Kristall geschah. Die Trennung der einzelnen Strahlen der verschiedenen Pulsenergien und Wellenlängen erfolgte über Spiegel, die jeweils nur für eine der Wellenlängen hochreflektierend waren.

Im Falle der verstärkten Pulse war das Fokussieren in die Verdopplerkristalle aus folgendem Grund nicht ratsam. Der mit einer zusätzlichen Verstärkungsstufe ergänzte TSA lieferte im Infraroten äußerst intensive Pulse. Daher bestand immer Gefahr, ein Loch in die Kristalle zu brennen. Deshalb wurden kürzere Kristalle als bei der Frequenzverdopplung der unverstärkten Laserstrahlen verwendet, um

möglichst kurze Pulse zu erreichen. Es kam in beiden Verdopplungsvorrichtungen nur BBO zum Einsatz. Zur Erzeugung der zweiten Harmonischen bewährte sich eine Kristalllänge von 0.5 mm und zur Erzeugung der vierten Harmonischen von 0,1 mm. Abbildung 4.5 zeigt den Aufbau zur Erzeugung der Harmonischen im Falle der unverstärkten Pulse.

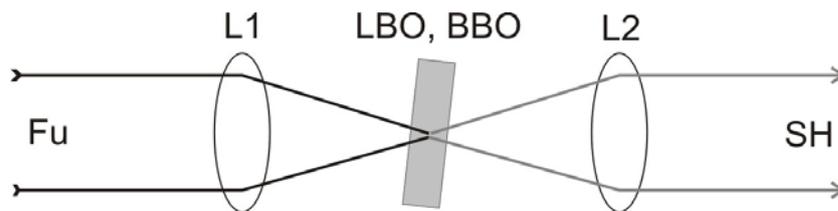


Abbildung 4.5: Die Generation von zweiten Harmonischen (SH) aus der Fundamentalen (FU) im Betrieb mit unverstärkten Laserpulsen fokussiert mit der Linse L1 in einem LBO (BBO) Kristall. Das SH Signal wird mit der Linse S2 wieder parallel ausgerichtet.

Bei der Erzeugung von höheren Harmonischen aus der Fundamentalen handelt es sich um nichtlineare optische Vorgänge. Folglich verstärkten sich Schwankungen des Verstärkers durch thermische Prozesse, die im Laufe eines Messtages durch den Einfluss der Umgebung auftraten und somit unausweichlich waren. Hinzu kam die Komplexität von vier Lasern, deren Zusammenspiel ebenso von äußeren Faktoren beeinflusst wurde. Insgesamt verhielt sich das Lasersystem dynamisch und erforderte so eine ständige Kontrolle, sowie das Nachjustieren nach Bedarf an der einen oder anderen Stelle. Wenn einmal eine Änderung auftrat, wurde nachjustiert und die Messung wiederholt.

4.4 Lumineszenzmessungen mit dem optischen Vielkanalanalysator

Der überwiegend große Anteil aller Lumineszenzmessungen wurde mit Hilfe eines optischen Vielkanalanalysators (OMA) der Firma Stanford Research (USA) gewonnen. Der OMA verfügte über einen CCD-Chip (1340*400 Pixel) als lichtempfindlicher Detektor, der es ermöglichte, das gesamte Lumineszenzspektrum eines Laserschusses oder über mehrere Schüsse akkumuliert auf einmal zu

registrieren. Darüber hinaus ermöglichten elektronische Steuergeräte des OMA eine Zeitauflösung bis zu 5 ns. Eine Übersicht über den Messaufbau zeigt die Abbildung 4.6.

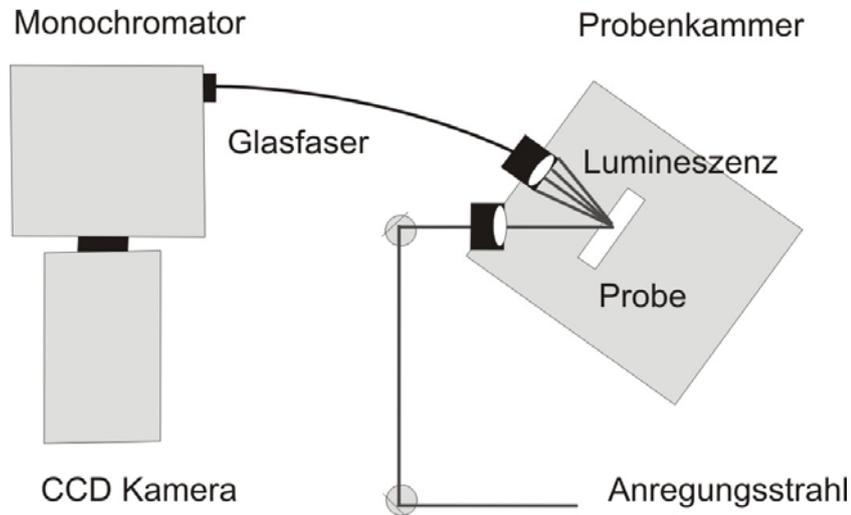


Abbildung 4.6: Anordnung der experimenteller Aufbauten am Messort.

Zur Messung der Lumineszenz wurden die Laserpulse im Allgemeinen in den Fluoridkristallen fokussiert. Eine Ausnahme stellten die Messungen mit verstärkten Pulsen dar. Die Fokussierung erfolgte mit einer Plankonvexlinse der Brennweite 80 mm. Eine weitere Plankonvexlinse der Brennweite 25 mm sammelte das Lumineszenzlicht auf, um es in ein 20 cm langes, UV taugliches Glasfaserkabel zu fokussieren. Dieses leitete das Licht zum OMA weiter. Dort gelang es nach dem Passieren eines Spalts in den Monochromator, der mittels abbildender Spiegel und eines Beugungsgitters das Lumineszenzlicht in die spektralen Anteile zerlegte und das Spektrum direkt auf den CCD-Detektor abbildete. Es standen drei Gitter zur Auswahl, von denen bevorzugt das mit 150 Linien pro Millimeter benutzt wurde, um einen möglichst breiten spektralen Bereich zu erfassen. Die Auflösung des OMA in dieser Anordnung betrug etwa 0.4 nm/Pixel. Der CCD-Chip selbst war während der Messungen auf einer Temperatur von -120°C gekühlt, um das thermische Rauschen zu minimieren.

Die Lumineszenzmessungen nach Anregung durch die unverstärkten Laserpulse fanden wegen der 80 MHz-Repetitionsrate ohne Zeitauflösung statt, im Gegensatz zu den Messungen mit verstärkten Laserpulsen. Im Falle der Messungen mit Zeitauflösung lieferte das zentrale Steuergerät des Verstärkers und dessen Pumplasers, der Stanford Generator, die Triggersignale, die ein Verzögerungsgenerator an den Bildverstärker des OMA weiterleitete. Der Bildverstärker kam nur in Messungen mit Zeitauflösung zum Einsatz und war im Falle der Messungen mit unverstärkten Laserpulsen im experimentellen Aufbau gar nicht vorhanden. Sowohl die Triggersignale vom Stanford-Generator als auch die Laserpulse aus dem Verstärker erfolgten ständig mit einer Frequenz von 10 Hz. Dementsprechend gab der OMA-Verzögerungsgenerator Steuersignale im Bezug auf Meßbeginn und -ende. Hierbei gab es zwei charakteristische Zeiten, wie in Abbildung 4.7 skizziert.

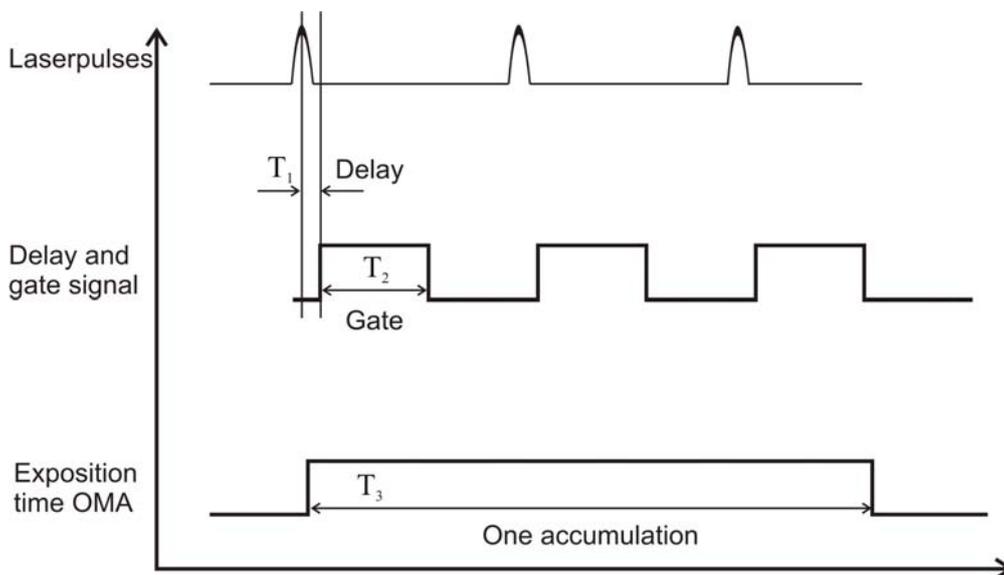


Abbildung 4.7 Steuersignale des optischen Vielkanalanalysators (OMA) zur Synchronisation des zeitlichen Messintervalls mit den Laserpulsen.

Die eine ist die OMA-Verzögerungszeit t_1 und die andere das OMA-Meßintervall t_3 . Innerhalb einer Belichtungszeit des CCD-Chips lagen sovieler Meßintervalle (Akkumulationszahl), wie es die Repetitionsrate von 10 Hz zuließ. Das Signal einzelner Meßintervalle wurde akkumuliert um ein besseres Signal-

Rausch Verhältnis zu erhalten. Am Ende jeder Belichtungszeit erfolgte das Auslesen der Daten und Löschen des CCD-Chips. Zusätzlich erfolgte individuell eine Subtraktion des Untergrunds von jeder Meßkurve. Die Pulsenergien, beziehungsweise Laserintensitäten, wurden jeweils vor und nach der Messung bestimmt.

4.5 Excimer-Laser und Mirage-Technik

Um den Einfluß extrinsischer Defekte und die Oberflächenqualität zu bestimmen, fanden neben den Messungen mit Femtosekundenlasern auch solche mit einem KrF-Excimerlaser statt. Dieser hatte eine Pulslänge von typischerweise 14 ns, emittierte auf einer Wellenlänge von 248 nm (5.0 eV) und erreichte bei frischer Gasfüllung Pulsenergien von bis zu 5 mJ. Mit dem Excimer-Laser wurden Miragemessungen [57] unternommen und Zerstörschwellen an Fluoridoberflächen bestimmt. Der Messaufbau ist in Abbildung 4.8 dargestellt.

Der Excimerlaser ließ sich im Gegensatz zum regenerativen Verstärker mit variabler Repetitionsrate steuern. Vor allem war eine Erhöhung der Repetitionsrate bis auf 50 Hz, wie auch Laserbetrieb im Einzelschuß-Modus möglich, der in meisten Fällen für die Messungen der Materialzerstörung verwendet wurde.

Bei den Miragemessungen handelt es sich um eine Taststrahl-Ablenkungsmethode zur Detektion sowohl von akustischen als auch von sogenannten Schock-Wellen, die durch Materialzerstörung erzeugt werden und sich mit Überschallgeschwindigkeit in der Umgebung ausbreiten. Hierzu wird ein Helium-Neon-Laser in einem Abstand von circa 2 mm an der Probenoberfläche vorbeigeführt und nach mehr als einen Meter Laufweg auf einen Spalt gelenkt.

Dort liegt das Strahlprofil mit der Flanke auf dem Schlitz. Entsteht nun eine akustische oder eine Schock-Welle vor der Probenoberfläche, kommt es infolge von Luftdichteschwankungen zu einer Strahlablenkung, deren Amplitude sich mittels eines Photomultipliers hinter dem Spalt messen lässt. Die Schockwelle ist der Indikator eines massiven Materialabtrags und wird in der Regel durch Zerstörung der Materialoberfläche ausgelöst. Sie zeichnet sich mit einer hohen Amplitude aus und

erreicht den He-Ne-Strahl früher als eine Schallwelle, da sie sich mit Überschallgeschwindigkeit ausbreitet.

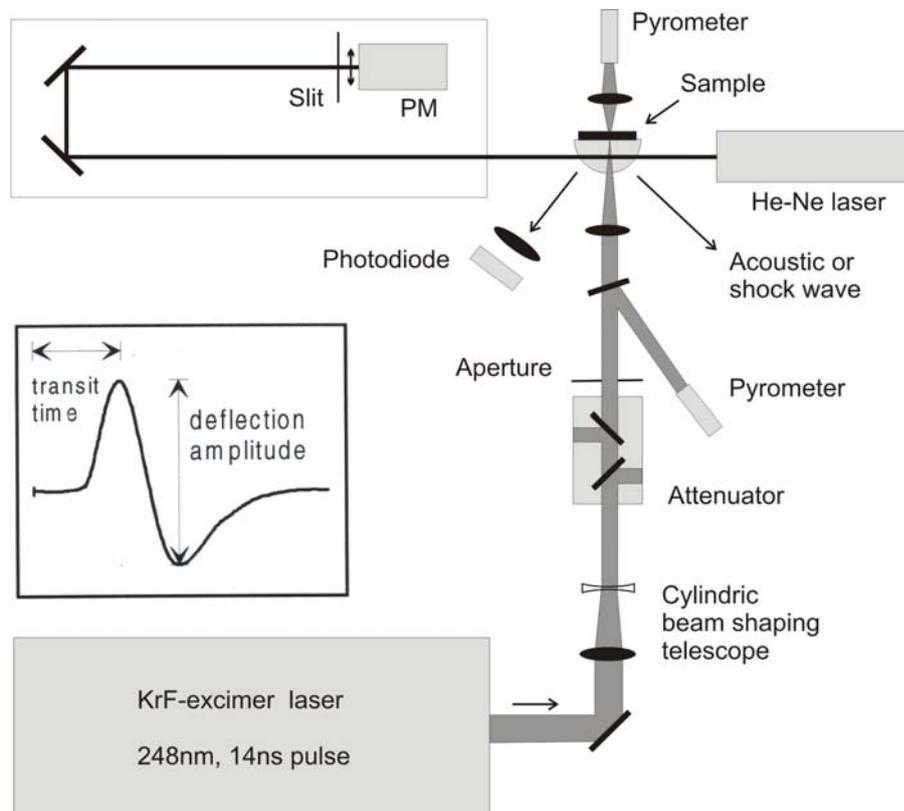


Abbildung 4.8: Mirage-Aufbau [58] zur Messung von Zerstörschwellen an Fluoridoberflächen und Untersuchung der Parameter von akustischen und Schockwellen, der Lichtemission und des *transit time* zur Charakterisierung von Materialzerstörung.

Hierzu wird neben der Amplitude auch die Zeit zwischen dem Eintreffen des Laserpulses auf die Oberfläche und der maximalen Amplitude gemessen (*transit time*). Diese Zeit stellt ein weiteres Kriterium zum Bestimmen der Zerstörschwelle dar. Des Weiteren registriert eine Photodiode ein Lichtsignal, das durch Zündung eines Plasmas erzeugt wird. Da das Plasma der Auslöser der Schockwellen ist, dient das Lichtsignal zusätzlich als Indikator für die Materialzerstörung. Die Ablation der Probenoberfläche wurde jeweils nur durch einen einzigen Excimerlaserpuls pro Probenstelle bewirkt. Um eine gleichgroße Intensität auf dem ganzen bestrahlten Fleck der Probenoberfläche zu erreichen, wird der Laserstrahl zu einem Top-hat

Profil durch Abbildung einer Kreisblende formiert. Das wird mit Hilfe eines Mikroskopobjektivs erreicht.

4.6 Absorptionsmessung

Die Absorptionsmessung wurde mit dem kommerziellen Spektrometer Cary 5000 der Firma Varian durchgeführt. Bei dem Gerät handelte es sich um einen Spektrometer mit zwei Strahlgängen, bei denen einer davon die Probe durchleuchtete und zur Transmissionsmessung diente. Der andere Strahlengang wurde als Referenz genutzt, um das Hintergrundsignal von der Messung abzuziehen. Alle Proben wurden gegen die Luft als Referenz gemessen (Abbildung 4.9).

Da der Spektrometer grundsätzlich für die Absorptionsmessung von flüssigen Lösungen in Küvetten konzipiert wurde, änderte sich der Strahlengang im Messkanal abhängig von der Dicke der CaF_2 Proben und ihrer Oberflächenbeschaffenheit (poliert oder unpoliert). Für die dünnen und polierten Proben wurden zwei identische Lochmasken gebaut und in beiden Strahlgängen eingesetzt. In der Annahme, dass diese Masken die beiden Strahlgänge identisch veränderten, ist der Messfehler vernachlässigbar klein. Die polierten Proben mit einer Dicke von mehreren Zentimetern (Stäbe) veränderten den Strahlengang aufgrund der Lichtbrechung und deren Länge nur leicht. Bei den unpolierten sauerstoffdotierten Proben spielte die Streuung an den Oberflächen eine große Rolle, weswegen keine korrekte Absorptionsmessung möglich war.

Bei allen Messungen wurde primär die Transmission gemessen und dabei die wellenlängeabhängige Reflexionsverluste bei der Kalkulation der Absorption berücksichtigt.

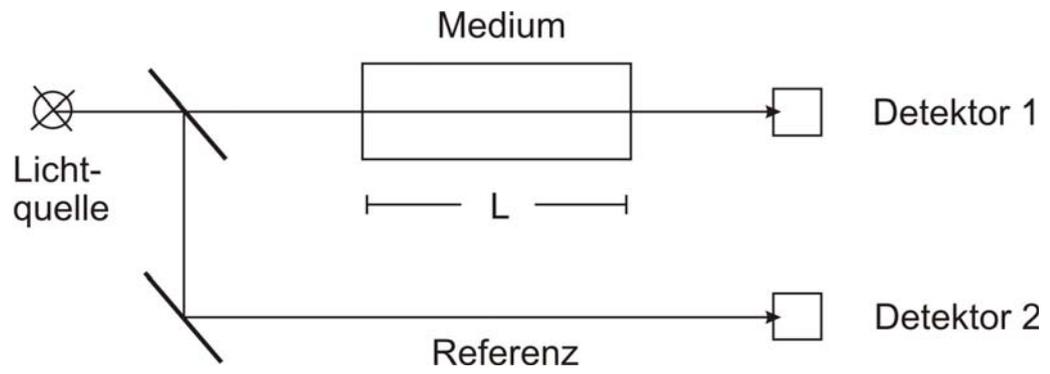


Abbildung 4.9: Aufbauschema des Spektrometers zur Messung der Absorption an CaF_2 Proben.

5 Dotierte Kristalle

5.1 Aggregation

In ionischen Kristallen ist die Aggregation ein Phänomen, in dem die Defekte oder Verunreinigungen sich durch die Diffusionsbewegung in Clustern zusammenschließen. Die Bewegung wird vor allem durch die Elastizität des Gitters und durch die Zugabe einer bestimmten Energiemenge, im folgenden Aktivierungsenergie genannt, ermöglicht. In CaF_2 tragen Fluor-Leerstellen und ähnliche Ionenradien von Fluor und Sauerstoff entscheidend dazu bei, dass sich der Sauerstoff im Gitter fortbewegen kann. Auch die Leerstellen selbst sind im Fluoridgitter beweglich. Die Bewegungen des Sauerstoffs und der Leerstellen sind diffusionsbedingte Prozesse und somit temperaturabhängig. Die Leerstellen werden schon bei wesentlich kleineren Temperaturen beweglicher als Sauerstoff Ionen. Diese Temperatur liegt bei 151 K [49]. Der Mechanismus der Fortbewegung des Sauerstoff-Leerstelle Komplexes als eines Ganzen besteht aus zwei Schritten. Bei einer Temperatur über 150 K bewegt sich die Leerstelle zuerst um das Sauerstoff-Ion herum. Diese Bewegung wird als „Rotation“ bezeichnet. Steigt die Temperatur weiter bis etwa 50°C (323 K), findet ein Sprung des Sauerstoff-Ions auf den benachbarten Fluoridgitterplatz statt und zwar, in die Leerstelle hinein. Mit der Rotationsbewegung der Leerstelle und dem Sauerstoffsprung bewegt sich der Sauerstoff-Leerstelle-Komplex ($\text{O}^{2-} \text{V}_a$) unzertrennlich als Ganzes im Gitter fort. Die beiden Bestandteile dieses Komplexes sind ohne eine zusätzliche Einwirkung von Außen, zum Beispiel mit optischer Anregung nicht trennbar. Gelingt es, die Leerstelle vom Sauerstoff zu trennen, wandert sie im Fluor-Untergitter fort und wird von anderen Defekten wieder eingefangen. Detailliert wird hierauf im Kapitel Dissoziation eingegangen. Beim Aufeinandertreffen zweier $\text{O}^{2-} \text{V}_a$ Defekten bleiben sie aufgrund des Energiegewinns der günstigeren Konfiguration zusammen und bilden somit ein Dimer [8], das zugleich das kleinstmögliche Aggregat ist. Im

weiteren Verlauf können sich andere $O^{2-} V_a$ Defekte einem Dimer anschließen und ein größeres Aggregat bilden [41]. Dies bezeichnen wir als Wachstum der Aggregate.

Zu den Untersuchungen von Aggregation kam es über die Erforschung der Farbzentren-Eigenschaften in Alkalihalogeniden. Es war bekannt, dass sich die Alkalikristalle unter der Bestrahlung von UV-, Röntgen- und Gammastrahlen verfärben. Der Grund dafür ist die durch Bestrahlung verursachte Entstehung der Frenkel-Defekte - die Verschiebung der Kationen auf die Zwischengitterplätze (Interstitials) und die Lokalisierung der Elektronen in den daraus entstehenden Leerstellen (F-Zentren). Um die Konzentrationen von Interstitials und F-Zentren bestimmen zu können, wurden die Lumineszenz- und Absorptionsmessungen in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis und der Temperatur unternommen. Dabei wurde ein Zusammenhang zwischen der Absorption von F-Zentren mit steigender Bestrahlungsdosis festgestellt und eine Abnahme der Anzahl von F-Zentren beobachtet, die mit der Einwirkungsdauer der Temperatur korrelierte. Entsprechend diesen Beobachtungen wurde ein Modell aufgestellt, das diese Erscheinungen durch eine Translationsbewegung der Zwischengitterplatzionen und deren Rekombination mit den F-Zentren erklärte. Für die Bewegung der Zwischengitterplatzionen ist eine Aktivierungsenergie notwendig. In späteren Untersuchungen wurde beobachtet, dass die Translationsbewegung von Ionen nicht nur Rekombinationseffekte hervorruft, sondern auch zur Clusterbildung führt, wenn zwei oder mehrere Ionen oder Verunreinigungen zusammentreffen. Im Fall von CaF_2 mit Sauerstoff wurde nachgewiesen, dass die Clusterbildung energetisch bevorzugt wird [41].

In den nachfolgenden Jahren wurden ähnliche Untersuchungen an verschiedenen Materialien mit unterschiedlichen Verunreinigungen unternommen, die sich mit dem Modell der Translationsbewegung und der Aktivierungsenergie gut beschreiben ließen. Diese Untersuchungen konzentrierten sich hauptsächlich auf Defekte, die eine ähnliche Verunreinigung-Leerstelle-Struktur wie der Sauerstoff in CaF_2 hatten. Als Verunreinigungen wurden in Alkali-Haliden [59, 60] zweiwertige Metalle (Me^{2+}), wie Sr^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} und Mg^{2+} , und dreiwertige Seltenerdelemente RE^{3+} untersucht [61-63].

Bei ausreichender Defektkonzentration im Kristall ist es wahrscheinlich, dass die Dipole bei ihrer Bewegung im Gitter aufeinander treffen. Das einfachste Aggregat, ein Dimer, besteht aus zwei Dipolen, die abhängig von der Orientierung im Gitter verschiedene Konfigurationen der Aggregate ermöglichen [53], die allerdings energetisch nicht gleichermaßen bevorzugt werden. Beim weiteren Wachstum der Aggregate steigt die Vielfalt der Konfigurationen, da die Aggregate nun drei, vier und mehr Dipole enthalten.

Zur Untersuchung der Aggregatbildung eignen sich verschiedene experimentelle Methoden: 1) die thermische Depolarisation [64]; 2) die optische Absorption [50] und 3) die Lumineszenzmethode [65]. Bei allen drei Methoden wird die Aggregatbildung allerdings indirekt gemessen, weil die Messgrößen sich auf Dipole, d.h. auf allein stehende isolierte Einzeldefekte beziehen, die noch nicht aggregiert sind. Von der Abnahme der Anzahl der Dipole kann man zurück auf die Aggregatbildung schließen. Im Folgenden werden die experimentellen Methoden kurz erläutert.

Bei der Methode der thermischen Depolarisation, auch als Methode des ionischen Thermostroms bekannt, handelt es sich um die Betrachtung der Sauerstoff-Leerstelle Defekte als solche, die bezüglich des Fluor-Untergitters elektrisch geladen sind und damit ein Dipolmoment besitzen. Legt man ein externes elektrisches Feld an, typischerweise bei einer Temperatur von 200 K, orientieren sich die einzelnen Dipole entlang der Kraftlinien des Feldes. Während das elektrische Feld aufrechterhalten wird, wird die Temperatur hinunter bis 80 K herabgesetzt, bei der die Rotationsbewegung der Dipole eingefroren ist, und das elektrische Feld wird abgeschaltet. Wärmt man nun langsam die Probe auf, erreicht man eine bestimmte Temperatur, bei der die einzelnen Dipole anfangen, sich umzuklappen und dadurch einen Ladungstransfer durch den Kristall ermöglichen. Die für die Umdrehung der Dipole notwendige thermische Energie ist die Aktivierungsenergie der Rotation. Sie wurde von Jacobs [49] experimentell bestimmt und beträgt 0.47 eV. Die Peakintensität des Stromsignals ist die Anfangsintensität I_0 , zu der alle einzelnen Dipole beitragen. Nach dieser Messung wird der Kristall eine bestimmte Zeit einer bestimmten Temperatur im Bereich von 370 bis 420 K ausgesetzt, bei der die

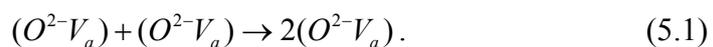
Sauerstoffionen durch den Kristall diffundieren und Aggregate bilden. Nach diesem Vorgang hat die Konzentration der einzelnen Dipole durch die Aggregatbildung abgenommen. Wiederholt man nun die Depolarisationsmessung, ist die Stärke des ionischen Stroms kleiner als in der Messung zuvor, es gilt $I < I_0$, da der Teil in den Aggregaten enthaltenen Dipolen an der Rotation nicht mehr teilnimmt. Nach unterschiedlich langen Heizperioden $t_1 < t_2 < \dots < t_n$ erhält man entsprechend unterschiedliche Intensitäten des Depolarisationssignals $I_0 > I_1 > I_2 > \dots > I_n$. Trägt man nun die Intensität I gegen die Zeit t auf, erhält man die Abnahme des Stroms mit der Temperierungszeit. Der Strom ist direkt proportional zur Anzahl der nicht aggregierten, freien Dipole im Kristall und ist damit der Größe der Konzentration der Dipole proportional. Wiederholt man das ganze Experiment mehrmals bei verschiedenen Temperaturen, erhält man einen Satz mit unterschiedlich stark abnehmenden Kurven, aus denen sich die Aktivierungsenergie ermitteln lässt. Der Kristall wird dabei vor jedem Messzyklus durch Ausheizen in seinen ursprünglichen Zustand zurückversetzt, in dem er keine Aggregate und nur einzelne Dipole enthält. Die Dauer des Ausheizens beträgt etwa eine Viertelstunde und findet bei 870 K statt. Bei dieser Temperatur lösen sich die Aggregate in Einzeldipole auf [53]. Anschließend wird der Kristall innerhalb von einer bis zwei Minuten auf die Zimmertemperatur abgeschreckt, um die Bewegung der Dipole zu stoppen und eine Aggregatbildung vor der Messung zu vermeiden.

Eine weitere experimentelle Methode beruht auf der Messung der optischen Absorption. Bei Bestrahlung von CaF_2 mit Röntgenstrahlen entstehen im Kristall infolge von komplexen Prozessen die F_{2A}^+ -Zentren [38, 66], die aus einem zweifach geladenen Sauerstoff Ion und zwei sich auf den benachbarten Gitterplätzen befindenden F-Zentren bestehen, wobei bei einem von den beiden F-Zentren ein Elektron fehlt. Die F_{2A}^+ -Zentren weisen zwei Absorptionsbanden auf, eine bei 2.25 und andere bei 3.35 eV [66]. Die Intensität der 3.35 eV Bande verhält sich proportional zur Konzentration der Dipole im Kristall und kann ähnlich wie beim Depolarisationssignal als Maß für die Konzentration der Dipole verwendet werden. Die 3.35 eV Absorption eignet sich also zur Untersuchung der Aggregatbildung. Die Durchführung der Messung ist bezüglich der Einhaltung der Temperierungszeiten

und Temperaturen sowie bezüglich der Darstellung der Messgrößen mit der Methode des ionischen Thermostroms identisch.

In dieser Arbeit spielen die Lumineszenzmessungen eine entscheidende Rolle, daher ist es sinnvoll, die Aggregatbildung auch mit lumineszenzspektroskopischen Mitteln zu untersuchen. Der Vorteil der Lumineszenz gegenüber den anderen zwei Verfahren ist der wesentlich kleinere experimentelle Aufwand, da die Messungen bei Zimmertemperaturen durchgeführt werden können und damit einige technische Aufbauten, wie Kühlung mit flüssigen Stickstoff, entfallen. Die Lumineszenzbande der $O^{2-} V_a$ Defekte, die mit 5.9 eV UV Photonen angeregt wurde, lag bei unseren Messungen bei 2.5 eV. In der Abbildung 5.1a sind die Lumineszenzspektren zu unterschiedlichen Stadien der fortschreitenden Aggregatbildung bei einer Temperatur von 120°C dargestellt. Die Breite der Lumineszenzbande mit dem Maximum bei 2.5 eV und die Form des Spektrums haben sich während der Temperatureinwirkung nicht verändert. Nur die Gesamtintensität nimmt mit der Zeit kontinuierlich ab. Trägt man die Intensität der Lumineszenz gegen die Zeit auf, erhält man, wie in Abbildung 5.1b dargestellt, die Kurven der Lumineszenzabnahme bei fünf unterschiedlichen Temperaturen. Bei der kleinsten Temperatur nimmt die Intensität am wenigsten ab, bei der größten Temperatur dagegen am meisten.

Um den Verlauf der Kurven zu beschreiben und zu verstehen, wurde ein Modell verwendet, das für die Bewegung von Metall-Leerstelle Dipolen entwickelt wurde und auf der Lösung der chemischen Ratengleichung aufgebaut ist. Im Zeitpunkt $t_0=0$ ist der Anzahl der Dipole $n=n_0$. Hierbei beschränken wir uns auf die Kinetik zweiter Ordnung, da die Anfangsphase der Aggregation vom Aufeinandertreffen und der Bindung zweier Sauerstoff- Leerstelle Dipole, also von zwei Interaktionspartnern bestimmt wird:



Damit ist die Kinetik zweiter Ordnung und die Konzentrationsänderung der Dipole lässt sich mit der differentialer Ratengleichung

$$\frac{dn}{dt} = -n^2 dt \quad (5.2)$$

beschreiben und ergibt nach Integration die Lösung in Form von

$$n = \frac{n_0}{n_0 \nu_0 t \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) + 1}, \quad (5.3)$$

oder umgeformt:

$$\frac{n_0}{n} - 1 = n_0 \nu_0 t \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right). \quad (5.4)$$

Dabei ist n_0 die Konzentration der Dipole im Zeitpunkt $t = 0$, n - die aktuelle Konzentration der Dipole in jedem Zeitpunkt t , ν_0 - der Frequenzfaktor, E_a - die Aktivierungsenergie, k - die Boltzman-Konstante und T - die absolute Temperatur. Die Gleichung 5.4 ist auch als Arrhenius-Gleichung bekannt. Beim Auftragen von $n_0/n-1$ gegen die Ausheizzeit t ergibt eine Messung bei konstanter Temperatur eine Gerade. Bei verschiedenen Temperaturen erhält man Geraden mit unterschiedlichen Steigungen.

Die Abbildung 5.1b skizziert aber ein Verhalten der Kurven, bei dem die Lumineszenzintensität mit der Zeit nicht gegen Null geht, wie das der Fall mit den Methoden des ionischen Thermostroms und der optischer Absorption ist, sondern einen bestimmten Gleichgewichtswert I_c erreicht, der unabhängig von der weiteren Dauer der Temperatureinwirkung konstant bleibt. Es bleibt also immer eine bestimmte Zahl der Dipole übrig, die nicht aggregieren und weiter lumineszieren können.

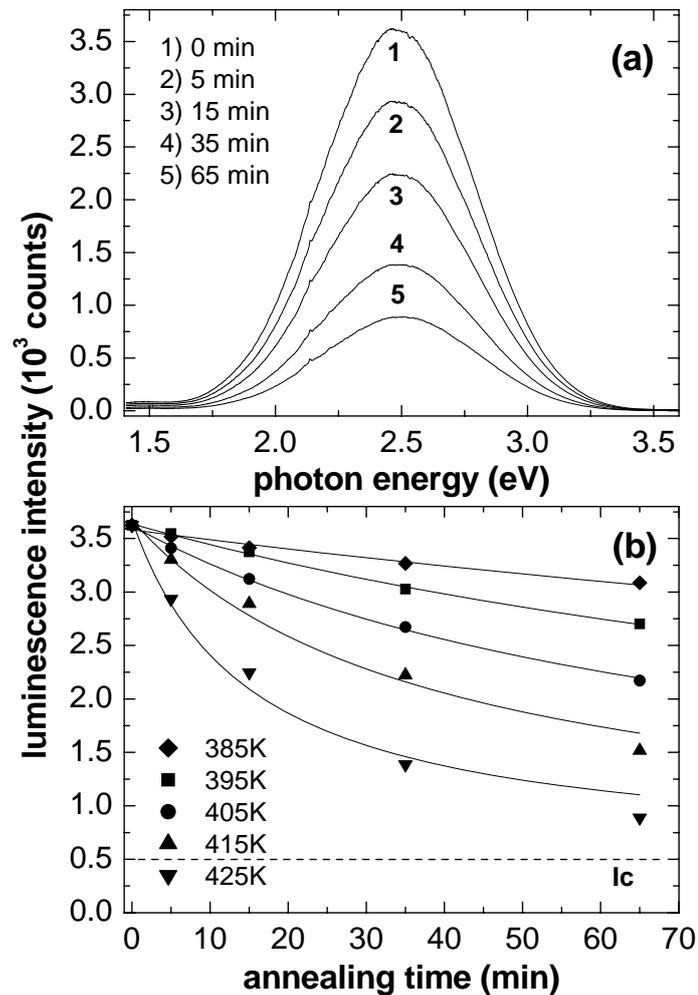


Abbildung 5.5.1: a) Lumineszenzspektren der $O^{2-} V_a$ Dipole in CaF_2 aufgenommen nach unterschiedlichen Temperierzeiten von 0, 5, 15, 35 und 65 Minuten; b) Abnahme der Lumineszenz mit der Temperierzeit bei unterschiedlichen Temperaturen von 385, 395, 405, 415 und 425 K.

Die Aggregate weisen in diesem Spektralbereich keine Lumineszenz auf. Möglicherweise sind die Dipole daran gehindert, sich im Gitter fortbewegen zu können. Ein Grund dafür sind offenbar andere Verunreinigungen im Kristall, insbesondere kommen hier Seltenerdmetalle infrage, die zum Teil in bemerkbar großen Konzentrationen in den Fluoriden vorkommen und als zwei- und dreiwertige positive Ionen hervorragend zum Trapping des negativen Sauerstoffs funktionieren. Die Konzentration der Dipole, die sich an der Aggregation direkt beteiligen, folgt

aber der Arrhenius-Gleichung, die mit einem zusätzlichen Term n_c eine modifizierte Lösung der Gleichung 5.2 ergibt:

$$n = n_c + \frac{n_0}{n_0 v_0 t \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)}. \quad (5.5)$$

Die Konstante n_c lässt sich durch das Anfitzen der Kurven in Abbildung 5.1b ermitteln. Subtrahiert man den konstanten Anteil der Dipole aus der Gesamtanzahl und behandelt man die Differenz, also den Teil der nicht lokalisierten Defekte $\frac{n_0 - n_c}{n - n_c}$ nach der Gleichung 5.4, erhält man Kurven, die sich tatsächlich linear gegenüber der Zeit verhalten und in der Abbildung 5.2b dargestellt sind.

Die Abbildung 5.2a zeigt zum Vergleich entsprechende Geraden aus der Messung mit der Thermodepolarisationsmethode [64], die von Radzhabov durchgeführt wurde. Dabei zeigen sich Abweichungen vom linearen Kurvenverlauf bei höheren Temperaturen bei der Lumineszenz. Auch in früheren Untersuchungen an Alkalihaliden hat man festgestellt, dass die Kurven zu kürzeren Zeiten sich mit guter Näherung linear verhielten [67], bei größeren Zeiten aber wesentlich mehr Abweichung von der Linearität zeigten. Der Grund dafür ist, dass nur in der Anfangsphase die Aggregatbildung von der Bildung der Dimere, also von einem Prozess der zweiten Ordnung bestimmt wird (Gleichung 5.1). Im Allgemeinen ist die Reaktionsrate eine Funktion von zeitabhängigen, molekularen Systemparameter [68].

Für bimolekulare Reaktionen spielen Faktoren wie die Verteilung und die Paar-Korrelation der Reaktionspartner eine Rolle, auf die wir in dieser Arbeit nicht näher eingehen. Es hat aber zur Folge, dass zu späteren Zeitpunkten das Wachstum der Aggregate wahrscheinlicher ist und die Kinetik von der zweiten Ordnung abweicht. Das Modell (Gleichungen 5.1 – 5.4) bleibt damit für kurze Reaktionszeiten gültig.

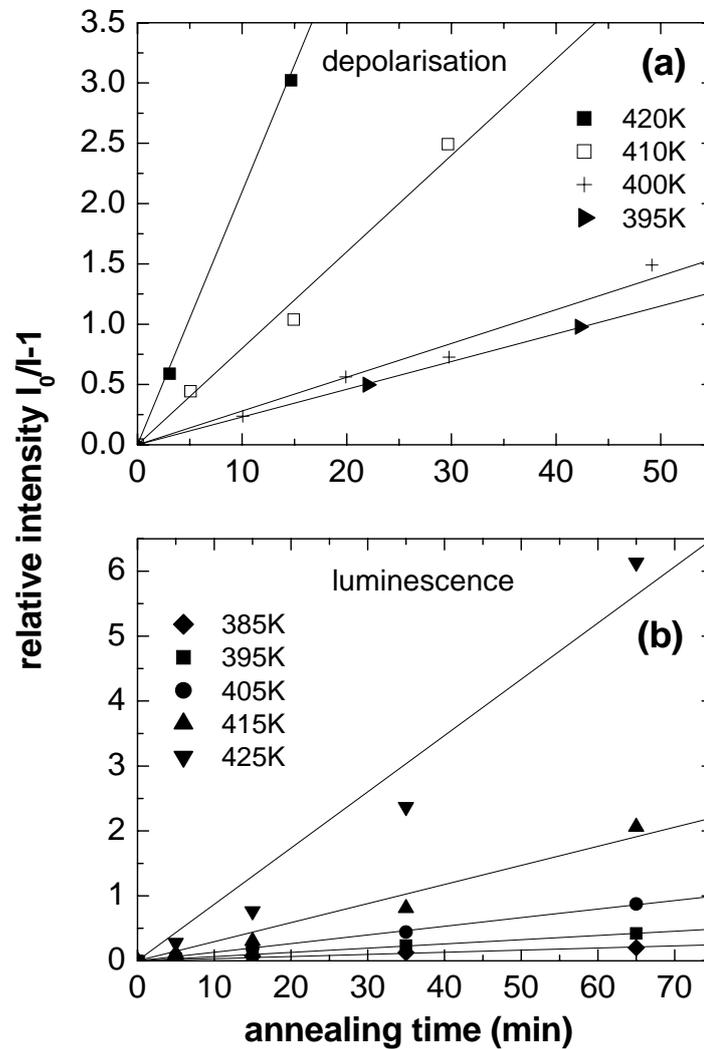


Abbildung 5.2: Die Abnahme des Messsignals über die Aggregationszeit bei verschiedenen Temperaturen für die Methoden der a) Thermodepolarisation; b) Lumineszenz.

Die Steigungen der Geraden bei verschiedenen Temperaturen gegen die reziproke Temperatur ergeben ein Arrhenius-Plot mit der Steigung, die gleich $-E/k$ ist und die Aktivierungsenergie damit $E_a = k \cdot S$. Der Arrhenius-Plot, der aus den Lumineszenzdaten erstellt wurde (Gerade 3) ist in der Abbildung 5.3 dargestellt.

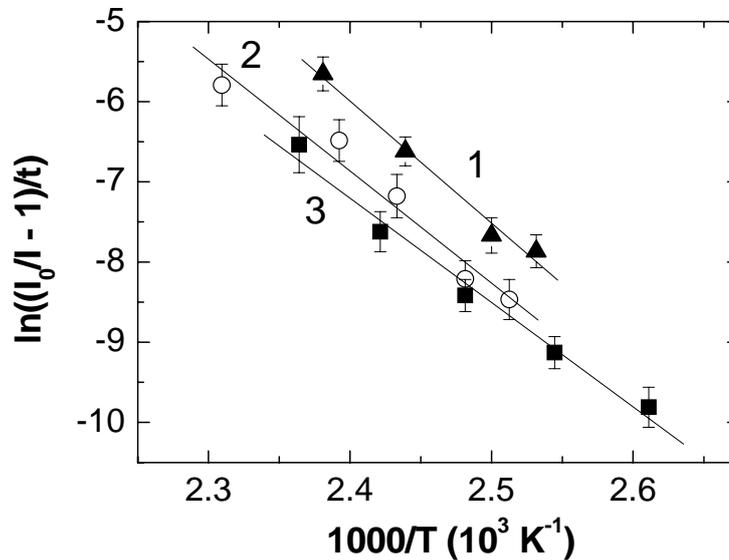


Abbildung 5.3: Abnahme des Thermodepolarisationssignals (1), der optischen Absorption (2) und der Lumineszenz (3) nach der Arrhenius-Gleichung 2.12. Die Sauerstoffkonzentrationen in den Proben betragen entsprechend 0.092, 0.054 und 0.0025 mol%.

Zum Vergleich sind auch die Arrhenius Plots aufgetragen, die mittels des ionischen Thermostroms und der optischen Absorption gemessen wurden (Geraden 1 und 2). Alle drei experimentellen Methoden liefern innerhalb des experimentellen Fehlers die gleiche Aktivierungsenergie: 1.31 ± 0.12 eV (ionischer Thermostrom), 1.21 ± 0.15 eV (optische Absorption) und 1.12 ± 0.08 eV (die Lumineszenz). Daraus resultiert ein Mittelwert von 1.2 ± 0.2 eV. Der experimentell gewonnene Wert der Aktivierungsenergie ist allerdings bemerkbar kleiner als 1.61 eV, der theoretisch errechnet wurde [3]. Jedoch ist die Ungenauigkeit speziell bei dieser Kalkulation relativ groß, sodass der theoretische Wert gut mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt.

Die Arrhenius Plots in der Abbildung 5.3 unterscheiden sich in der Höhe bezüglich der y-Achse, haben aber etwa die gleiche Steigung. Die Verschiebung in der Vertikalen hat mehrere Gründe. Zum einen wurden für unterschiedliche

experimentelle Methoden CaF_2 Proben mit unterschiedlicher Sauerstoffkonzentrationen verwendet, die 0.092 mol.% bei dem ionischen Thermostrom, 0.054 mol.% bei der optischen Absorption und 0.0025 mol.% bei der Lumineszenz betragen. Die für die Lumineszenzmessungen verwendete Probe hat um etwa mehr als eine Größenordnung eine kleinere Sauerstoffkonzentration als die anderen. Erwartungsgemäß sollte der Abstand zwischen den Arrhenius Geraden entsprechend gross sein. Jedoch ist das laut Abbildung 5.3 nicht der Fall. Anders als bei dem ionischen Thermostrom und der optischen Absorption tragen zum Lumineszenzsignal auch die Defekte bei, die an andere Verunreinigungen gebunden und nicht beweglich sind. Sie nehmen nicht an den Aggregationsprozess teil, lumineszieren aber dennoch. Diese Tatsache hat zur Folge, dass die Lumineszenzmethode vor allem für die Kristalle mit kleiner Sauerstoffkonzentration geeignet ist, weil auch die getrappten Defekte zum Messsignal beitragen.

Andererseits stellen große Konzentrationen für die Untersuchungen der Aggregatbildung einen Störfaktor dar. Wenn die Sauerstoffkonzentration sich größeren Werten nähert, beträgt die Entfernung im Kristallgitter zwischen den einzelnen Sauerstoff-Dipolen nur wenige Gitterkonstanten. Die Abkühlung der Probe dauert nach dem Anfangsausheizen vor dem Experiment bei 650°C etwa zwei bis drei Minuten. In diesem Zeitraum sind die Sauerstoff-Ionen sehr beweglich und können bei großer Konzentration und entsprechend kurzen Entfernungen voneinander schon in der Abkühlzeit eine gewisse Menge an Aggregaten bilden [68]. Das führt zum falschen Anfangswert von n_0 für das Experiment und schließlich zu keinen korrekten Steigungswerten für die Geraden. Die Verzerrung der experimentellen Daten wirkt sich auf die Aktivierungsenergie mindernd aus. Man erhält für große Sauerstoffkonzentrationen einen um den Faktor 2 kleineren Wert als für Kristalle mit kleinen Konzentrationen.

Die Aktivierungsenergie für den Sauerstoff in CaF_2 ist etwa um den Faktor von 1.4 größer als in den Alkalihaliden. In KCl und RbBr sind diese Werte entsprechend 0.85 und 0.79 eV [69].

5.2 Dissoziation

Nach der Studie über die Aggregatbildung von Sauerstoffdipolen, in der wir die Diffusionsbewegung von einzelnen $O^{2-} V_a$ als die eines Ganzen betrachtet haben, beschäftigen wir uns in diesem Kapitel mit den Prozessen, die auf der Trennung und dem Zusammenführen von Bestandteilen des $O^{2-} V_a$ beruhen. Diesen Untersuchungen liegt die experimentelle Tatsache zugrunde, dass die Lumineszenzintensität unter andauernder UV Bestrahlung mit der Zeit abnimmt. Das geht aus der Arbeit von F. Fischer und G. Gümmer hervor [43], die sich mit der Dissoziation von $O^{2-} V_a$ Zentren in Alkalihalogeniden beschäftigen. Mit den Lumineszenz- und Absorptionsmessungen belegen die Autoren, dass das Sauerstoffdipol unter Bestrahlung mit UV-Photonen dissoziiert. Als eines der Dissoziationsprodukte werden die F-Zentren gebildet. Auch in CaF_2 wurde die Dissoziation von $O^{2-} V_a$ beobachtet, wenn man den Kristall mit Photonen bestrahlt, deren Energie der zweiten Absorptionsbande (etwa 7-8 eV) entspricht. Darüber berichtet Radzhabov [50]. Da wir in unserem Experiment nur über 5.9 eV Photonenenergie verfügen, aber über sehr intensive Laserpulse, wäre ein Absorptionsprozess mit der Beteiligung von zwei Photonen denkbar und somit auch die Dissoziation von $O^{2-} V_a$.

Der genaue Mechanismus für die Dissoziation in CaF_2 ist noch nicht in allen Einzelheiten geklärt. Ein Ansatz bietet das Modell von A. Mysovski [70], das auf quantenchemischen Berechnungen und schlüssigen Überlegungen aufgebaut ist und somit die für die Dissoziation notwendigen Schritte darstellt. Im Folgenden wird dieses Modell in der Abbildung 5.4 dargestellt und anschließend kurz erläutert.

Laut MO-Modell eines $O^{2-} V_a$ Moleküls im Kapitel 3.2 wird ein Elektron mit der Einphotonenanregung des Sauerstoffs zur benachbarten Leerstelle befördert und es entsteht ein $O^{\cdot} F$. Ein Teil der Elektronen gibt die Strahlung als Lumineszenz ab, relaxiert in den Grundzustand und verwandelt einen Teil der $O^{\cdot} F$ Defekte zurück in $O^{2-} V_a$. Da die Lebensdauer des angeregten Zustandes im Mikrosekundenbereich liegt [71] und die Frequenz der Laserpulse hoch ist, absorbiert ein großer Teil von $O^{\cdot} F$ ein zweites Photon, das zur Ionisation des Elektrons führt und ein $O^{\cdot} V_a$

zurücklässt. Die Bindungsenergie der Leerstelle und des einfach geladenen Sauerstoffs beträgt 0.5 eV [72], sodass sie sich schon bei Zimmertemperatur davon trennen und im Kristallgitter fortwandern kann. Doch die Leerstellen und vor allem die Elektronen bleiben nicht frei, sondern werden von anderen Defekten wieder eingefangen (lokalisiert).

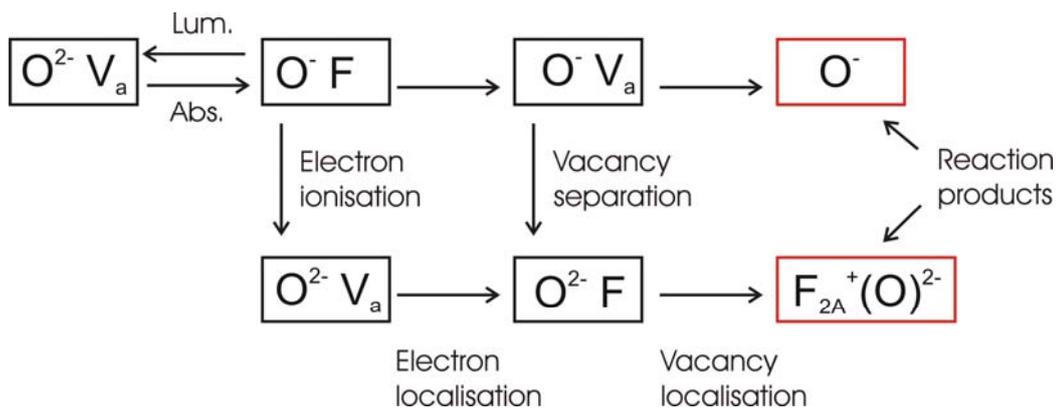


Abbildung 5.4: Schema der optisch angeregten Dissoziation eines $O^{2-} V_a$ Dipols und die Kette der Folgeprozesse bei der Bildung der Reaktionsprodukte O^- und $F_{2A}^+(O^{2-})$.

Für die Elektronen gibt es dabei drei Möglichkeiten, sich zu lokalisieren: auf ein $O^{2-} V_a$ Dipol, das dabei zur $O^{2-} F$ wird, ein $O^- V_a$, das sich zum $O^- F$ verwandelt und Leerstellen V_a die dabei zu F-Zentren werden. Den Elektroneneinfang auf die Leerstellen ist jedoch nahezu vernachlässigbar, da die Leerstellenbildung viel langsamer stattfindet als die Lokalisation der ionisierten Elektronen. Aus diesem Grund ist es für Leerstellen möglich, sich nur auf $O^{2-} F$ zu lokalisieren. In diesem Prozess bildet sich neben dem Sauerstoff ein F_{2A}^+ Zentrum, das aus zwei F-Zentren besteht, wobei bei einem der F-Zentren das Elektron fehlt. Die allgemein gängige Bezeichnung ist $F_{2A}^+(O^{2-})$. Zusammengefasst bleiben es also O^- und $F_{2A}^+(O^{2-})$ als Produkte der Dissoziationskette übrig.

Der einfach geladene Sauerstoff O^- ist als Spezies relativ unbekannt. In der Literatur finden sich keinerlei Hinweise oder experimentelle Daten darüber. Die neuesten Rechnungen zeigen allerdings, dass O^- ein Absorptionsübergang bei etwa 7 eV besitzt [73]. Die $F_{2A}^+(O^{2-})$ Zentren absorbieren dagegen bei etwa 3 eV und

emittieren laut Literaturangaben eine breite Lumineszenzbande im roten sichtbaren Bereich bei 1.85 eV [74].

Die experimentellen Ergebnisse, die im Folgenden dargestellt werden, bestätigen das Modell von Mysovsky, in dem eines der Zerfallsprodukte nach dem Schema in der Abbildung 5.4, die $F_{2A}^+(O^{2-})$ Zentren direkt nachgewiesen werden konnte. Dazu wurde ein sauerstoffdotierter CaF_2 Kristall zuerst mit 5.9 eV Photonen 15 Minuten lang bestrahlt, um $O^{2-} V_a$ zu dissoziieren. Danach wurde die Anregung auf 2.95 eV Photonen umgestellt und die Lumineszenz aufgenommen (Abbildung 5.5, Spektrum 1).

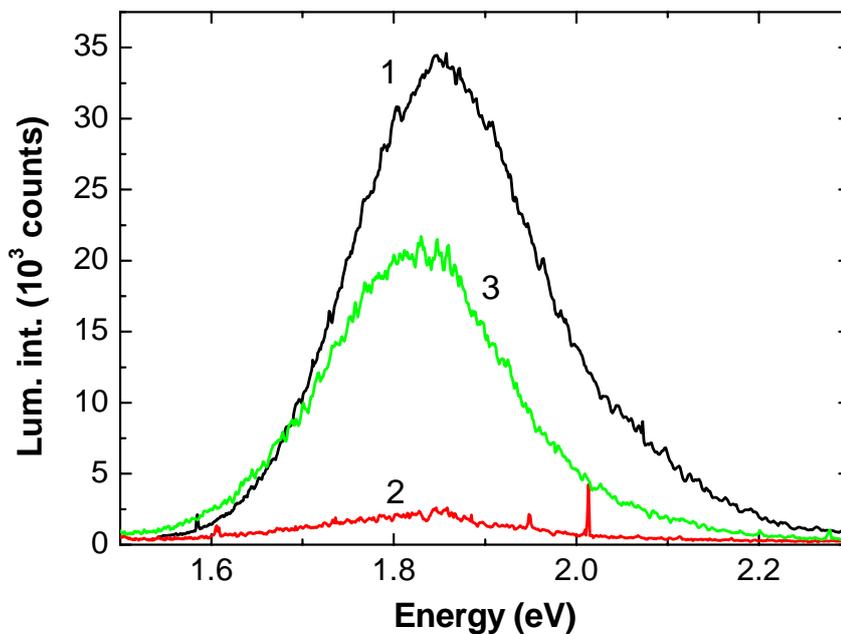


Abbildung 5.5: Lumineszenz der $F_{2A}^+(O^{2-})$ Zentren in mit Sauerstoff dotiertem CaF_2 , angeregt mit 2.95 eV Photonen. Spektrum 1 wurde bei einem mit 5.9 eV bestrahlten Kristall gemessen, nachdem die $O^{2-} V_a$ Dipole dissoziiert und die $F_{2A}^+(O^{2-})$ Zentren gebildet wurden. Spektrum 2 wurde nach dem nachfolgenden Ausheizen des Kristalls bei 120°C aufgenommen, Spektrum 3 - nach einer wiederholten UV Bestrahlung wie beim Spektrum 1.

In der Arbeit von Radzhabov wird die breite Lumineszenzbande bei 1.85 eV der Lumineszenz der $F_{2A}^+(O^{2-})$ Zentren zugeordnet [74]. Die $F_{2A}^+(O^{2-})$ Zentren sind aber nicht stabil und dissoziieren schnell unter Temperatureinwirkung. Dieser Prozess wurde in unserem Experiment beschleunigt, indem der Kristall bei 120°C

eine Viertelstunde lang ausgeheizt und anschließend wieder auf Lumineszenzsignal bei 2.95 eV Anregung getestet wurde. Die 1.85 eV Lumineszenz zeigte sich sehr schwach (Spektrum 2), demzufolge hat das Ausheizen nahezu alle $F_{2A}^+(O^{2-})$ Zentren aufgelöst und das Ergebnis von Radzhabov bestätigt. Eine erneute Bestrahlung mit UV Photonen, die unmittelbar danach erfolgte, hat die $F_{2A}^+(O^{2-})$ Lumineszenz wiederhergestellt, allerdings etwa um Faktor 2 schwächer und um 0.03 eV rot verschoben.

Für den Intensitätsverlust gibt es dabei zwei Ursachen. Zum einen zerfallen nicht alle $F_{2A}^+(O^{2-})$ Zentren, da es nach dem Ausheizen immer noch ein schwaches Lumineszenzsignal gibt. Zum anderen schließt die Rückumwandlung zu $O^{2-} V_a$ nicht alle O^- Zentren ein, weil dieser Prozess diffusionsbedingt und damit statistisch ist. Die Bildung von O^- Zentren stellt also einen Verlustkanal dar. Der Verschiebung der Lumineszenz liegt wahrscheinlich die Perturbation der $F_{2A}^+(O^{2-})$ Zentren durch andere Defekte zugrunde.

Bei der Dissoziation von $O^{2-} V_a$ spielt auch die Leistung der Laserstrahlung eine große Rolle. Die Abbildung 5.6 zeigt die Abnahme der Lumineszenzintensität für eine sauerstoffdotierte Probe bei verschiedenen Laserintensitäten und bei fortschreitender Bestrahlungszeit. Dabei fällt die Lumineszenzintensität umso schneller, je höher die Intensität der Laserstrahlung ist. Mit der Zeit stabilisiert sich die Lumineszenz bei jeder Laserleistung auf einem jeweils unterschiedlichen Niveau, das sich reziprok zu der Laserleistung verhält und mit weiterer kontinuierlicher Bestrahlung konstant bleibt. Die Tatsache, dass bei steigender Leistung die Lumineszenz im stationären Zustand nicht gegen Null geht, lässt darauf schließen, dass es einen Weg gibt, durch den ein Teil der $O^{2-} V_a$ laufend wiederhergestellt wird. Der stationäre Zustand ist also ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der Dissoziation und der Rekombination. Auf die Rekombinationsprozesse wird im Kapitel 5.3 näher eingegangen.

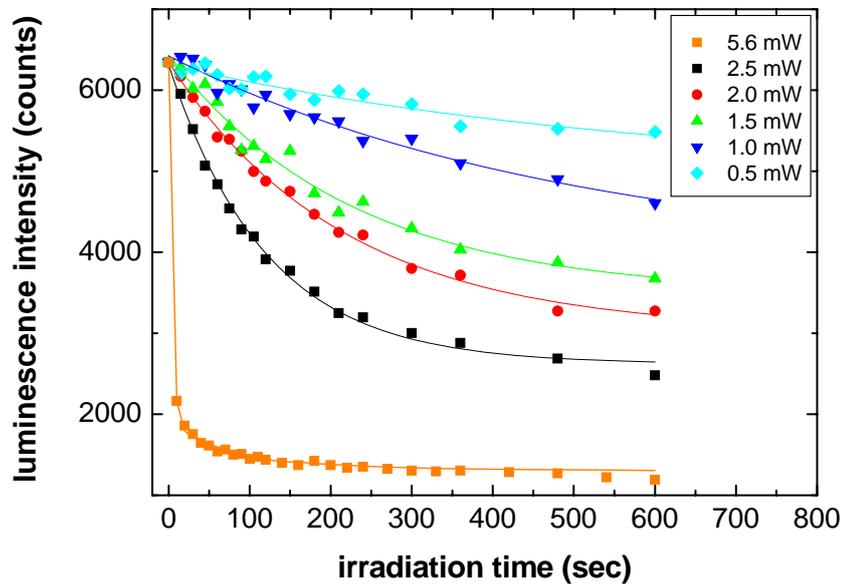


Abbildung 5.6: Lumineszenzabnahme bei fortdauernder Laserbestrahlung mit verschiedenen Intensitäten für die sauerstoffdotierte CaF_2 Probe KB40.

Bei den Kurven in der Abbildung 5.6 deutet die schnelle Abnahme der Lumineszenzintensität bei kürzeren Zeiten darauf hin, dass hauptsächlich die Dissoziation dabei eine Rolle spielt. Später wird sie mit dem Rekombinationprozess ausgeglichen und die Lumineszenzintensität stabilisiert sich. Unter der Annahme, dass die Lumineszenzintensität sich proportional zur Konzentration der Sauerstoffdefekte n verhält und bei kleinen t Werten, ist die Änderung von n durch

$$\frac{dn}{dt} = -a(I_{\text{las}})n \quad (5.6)$$

gegeben, wobei a ein Proportionalitätskoeffizient ist, der von der Laserintensität I_{las} abhängt. Die Lösung der Gleichung 5.6

$$n = e^{-at} \quad (5.7)$$

wurde als Fitfunktion für die Kurven in der Abbildung 4.6 verwendet. Aus den Fits wurde der Koeffizient α errechnet und gegen die Laserleistung aufgetragen (Abbildung 5.7).

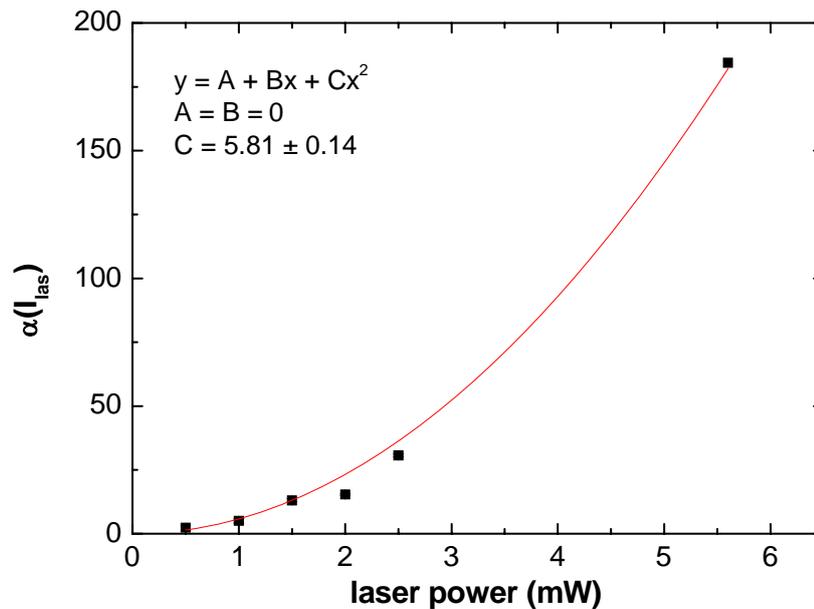


Abbildung 5.7: Koeffizient α aus den Fits in der Abbildung 5.5 in Abhängigkeit von der Laserleistung. Die Punkte repräsentieren die errechneten Werte aus der Gleichung 5.7, die Kurve ist der Fit laut Gleichung 5.8.

Der von der Laserintensität abhängiger Koeffizient α ist also quadratisch von der Laserleistung abhängig und kann in der Form

$$\alpha = bI_{las}^2 \quad (5.8)$$

ausgedrückt werden. Eine Bestätigung für dieses Modell gibt die Überlegung, dass für die Dissoziation ein zwei Photonen Prozess notwendig ist und die Tatsache, dass mit der Absorption des zweiten Photons eine Ionisation des Elektrons stattfindet (Kapitel 5.1). Damit ist die Rate der ionisierten Elektronen der Kehrwert der Rate der dissoziierten Dipole:

$$\frac{dN_e}{dt} = -\frac{dn_{Ox}}{dt}. \quad (5.9)$$

In der Arbeit von Nathan [75] über Multiphotonen-Absorption findet sich eine Ausführung aus dem verallgemeinerten Beer-Lambert-Gesetz, die die Rate der angeregten Elektronen N_e mit der Laserleistung verbindet

$$\frac{\beta}{\hbar\omega} I_{las}^2 = -2 \frac{dN_e}{dt} \quad (5.10)$$

und das Modell bestätigt, in dem der Dissoziation ein Zweiphotonenprozess zugrunde liegt. Dabei ist β der Absorptionskoeffizient für die Zweiphotonenanregung, $\hbar\omega$ die Photonenenergie und I_{las} die Laserintensität.

Der zweite interessante Aspekt bezieht sich auf dem Bereich der langen Bestrahlungszeiten und das dynamische Gleichgewicht zwischen Dissoziation und Rekombination. Der Zusammenhang zwischen der Laserleistung und der Lumineszenzintensität im Gleichgewicht ist in der Abbildung 5.8 dargestellt.

Aus diesem Experiment ergeben sich folgende Tatsachen. Mit steigender Laserleistung nimmt die Stärke der Dissoziation zu, die von der Rekombination nicht in dem Maße kompensiert werden kann wie bei kleineren Leistungen. Das Gleichgewicht verschiebt sich folglich zu immer kleineren Lumineszenzintensitäten. Um das Gleichgewicht quantitativ zu beschreiben, sind für die Gleichung 5.6 zusätzliche Terme notwendig, die den Rekombinationsprozess darstellen.

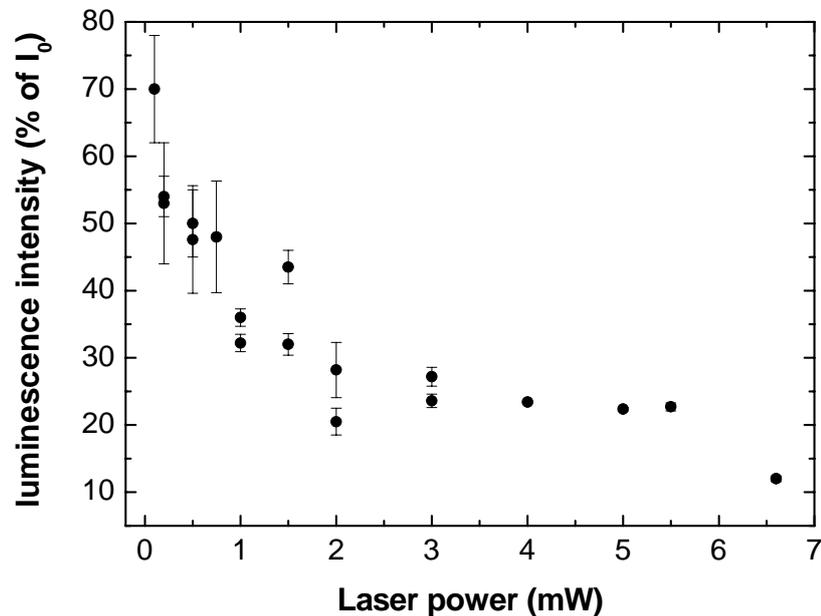


Abbildung 5.8 Die Lumineszenzintensität im Zustand des dynamischen Gleichgewichtes bei der Dissoziation in Abhängigkeit von der Laserintensität.

5.3 Rekombination

Unter dem Begriff Rekombination wird hier die Rückumwandlung der $F_{2A}^+(O^{2-})$ Zentren zu $O^{2-} V_a$ verstanden, in der die $F_{2A}^+(O^{2-})$ Zentren zerfallen und die frei gewordenen Leerstellen und Elektronen mit O^- rekombinieren. Bei der gesamten Vielfalt der Reaktionen beschränken wir uns im Rahmen dieser Arbeit nur auf die Erläuterung der Grundprinzipien.

Die Tatsache, dass bei der Bestrahlung mit der Zeit sich ein stationärer Zustand einstellt (Kapitel 5.2), bedeutet zwangsläufig, dass dabei zwei oder mehrere Prozesse parallel stattfinden. Einerseits dissoziieren die $O^{2-} V_a$ Dipole, andererseits findet die Rekombination zur Wiederherstellung von $O^{2-} V_a$ statt. Es gibt also ein dynamisches Gleichgewicht. Mit der Abschaltung der Laserstrahlung findet nur die Rekombination statt, die als diffusionsbedingter Prozess temperaturabhängig ist. Die

Abbildung 5.9 zeigt die Lumineszenzintensität in Abhängigkeit von der Zeit bei verschiedenen Temperaturen.

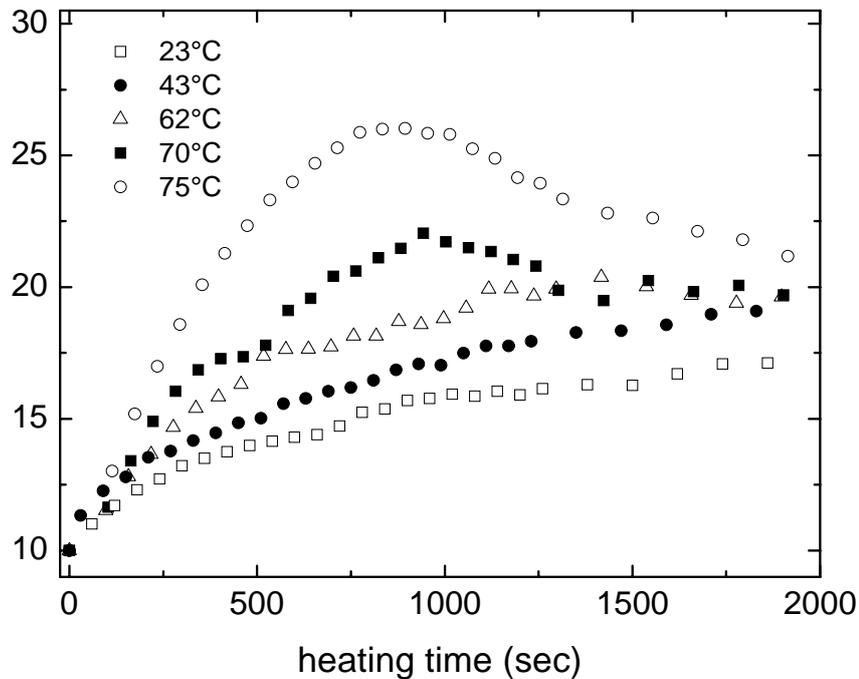


Abbildung 5.9: Die Lumineszenzintensität der Sauerstoffdefekte in Abhängigkeit von der Zeit während der Rekombination (direkt nach der Dissoziation und Abschaltung der Laserstrahlung) bei Temperaturen von 23, 43, 62, 70 und 75°C.

Um das Experiment mit dem Anregungslicht nicht zu beeinflussen, wurde der Laserstrahl bei kleiner Leistung nur kurz für die Messungen freigegeben und in der Zeit zwischen den Messungen geblockt gehalten. Das Ergebnis zeigt, dass die Rekombination bereits schon bei Zimmertemperatur stattfindet und mit steigender Temperatur in der Anfangsphase an Effektivität zunimmt. Mit der Zeit läuft die Lumineszenzintensität auf ein konstantes Niveau hinaus. Steigt die Temperatur weiter an, nimmt die Lumineszenz ab einem bestimmten Zeitpunkt wieder ab. Hierbei finden zwei Prozesse gleichzeitig statt. Zum einen ist es die Rekombination, zum anderen setzt bei Temperaturen über 50°C wieder die Aggregatbildung wieder ein, da es eine ausreichende Menge von Sauerstoffdipolen durch die Rekombination

wiederhergestellt wurde. Bei längeren Zeiten gewinnt die Aggregation die Überhand und die Lumineszenz nimmt ab.

Für den Zerfall der $F_{2A}^+(O^{2-})$ Zentren und die Wiederherstellung von $O^{2-} V_a$ wird in der Abbildung 5.10 folgendes Schema vorgeschlagen.

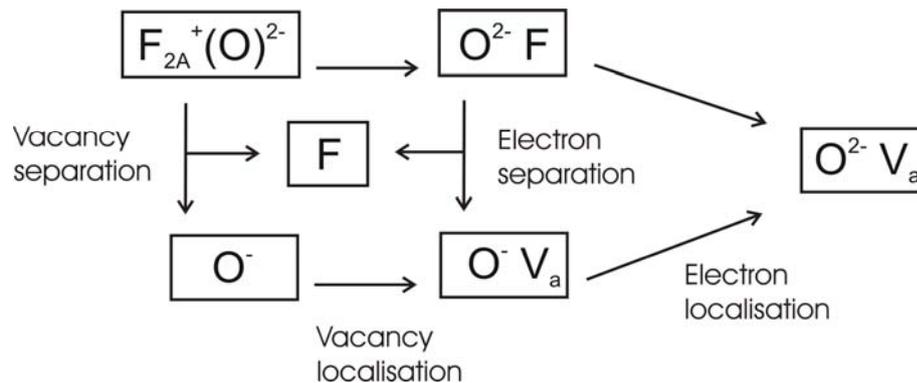


Abbildung 5.10: Schema des Zerfalls der $F_{2A}^+(O^{2-})$ Zentren und die Kette der Folgeprozesse bei der Rückbildung von $O^{2-} V_a$ und den F-Zentren.

Den Berechnungen von A. Mysovsky zufolge [73] befindet sich das $F_{2A}^+(O^{2-})$ Zentrum in einer Konfiguration, in der die Wellenfunktion des Elektrons hauptsächlich in einer von zwei Leerstellen lokalisiert ist. Die zweite Leerstelle ist schwach an das Zentrum gebunden und trennt sich leicht davon. Es bleibt ein $O^{2-} F$ Zentrum übrig und die Leerstelle wandert im Gitter fort. Im nächsten Schritt wird das Elektron vom $O^{2-} F$ Zentrum thermisch ionisiert. Da die Wiederherstellung von $O^{2-} V_a$ kontinuierlich läuft, sind $O^{2-} F$ Zentren offensichtlich nicht über längere Zeit stabil und geben die Elektronen leicht ab. Daraus entstehen direkt die $O^{2-} V_a$ Dipole. Ein anderer Kanal zur Bildung von $O^{2-} V_a$ stellt die Lokalisierung der Elektronen und Leerstellen dar. Die Elektronen werden sowohl von den Leerstellen als auch von den vorher gebildeten $O^- V_a$ Zentren eingefangen. Als Produkte bilden sich entsprechend die F-Zentren und die Sauerstoffdipole $O^{2-} V_a$.

6 Untersuchungen an nominal reinen Proben

In dem vorangegangenen Kapitel haben wir mit der Hilfe der dotierten Kristalle Erkenntnisse über die Rolle der Verunreinigungen und deren Umwandlungsprozesse unter Einwirkung von Licht und Wärme gewonnen. Nun möchten wir uns den reinen CaF_2 Kristallen widmen, die aufgrund ihrer Reinheit am meisten den Anforderungen der Lithographie entsprechen. Das Ziel dieser Untersuchungen war, zum einen mittels der Lumineszenzspektroskopie Spurenkonzentrationen von Elementen nachzuweisen und spezifische Verunreinigungen zu identifizieren, die die optischen Eigenschaften des Materials wesentlich verschlechtern. Zum anderen war es möglich, anhand der kleinen Restkonzentrationen der Verunreinigungen die Verbesserung der Reinheit zu demonstrieren und daraus unterschiedliche, vom jeweiligen Hersteller abhängige Qualitätsentwicklungen festzustellen.

Im Laufe der Jahre entwickelte sich die Laserlithographie in der Richtung, dass man die Mikrochips in der Halbleiterindustrie mit immer kleiner werdenden Strukturgrößen produziert hat. Nach der Rayleigh Formel erreichte man eine immer größere räumliche Auflösung durch die Anwendung einer immer kleineren Lichtwellenlänge, die schrittweise von den 365 nm (I-Linie der Quecksilberlampe) über die 248 nm des KrF-Excimerlasers bis zu den heutzutage verwendeten 193 nm des ArF-Excimerlasers herabgesetzt wurde. Die Verwendung kurzwelligeren UV-Lichts setzt eine hohe Reinheit und damit die Transparenz der Optiken voraus, um die Absorptionsverluste zu vermeiden und um das Linsenmaterial nicht zu beschädigen. Die Schädigungen können durch die Absorption und evtl. Verfärbung (Trübung) an spezifischen Verunreinigungen verursacht werden und führen zum Defekt im optischen System.

Kalziumfluorid, bekannt auch als Fluorapat, wird hauptsächlich als Flussmittel in der Metallindustrie und zur Herstellung von Fluor und Fluorwasserstoffsäure verwendet. Natürliches CaF_2 enthält verschiedene Verunreinigungen, deren Konzentration sehr stark abhängig davon variieren kann, unter welchen geologischen und physikalischen Umständen (Druck, Temperatur, Tiefe, Umgebung) das Mineral

im Erdreich entstanden ist. Die meistverbreiteten Verunreinigungen, die in CaF_2 zu finden sind, sind die Elemente, deren Ionenradien ähnlich zu F^- oder Ca^{2+} sind. Das Fluor wird daher meistens durch den Sauerstoff ersetzt, das Kalzium aber durch praktisch alle Seltenerdelemente der Lantanoidengruppe.

Zur Reinigung von CaF_2 wendet man unterschiedliche Methoden an, die man jedoch generell zwei Richtungen zuordnen kann. Die eine Richtung basiert auf der Zugabe von festen Stoffen, sogenannten „*Additives*“ zum Rohmaterial, zum Beispiel von PbF_2 oder CdF_2 , die den Sauerstoff binden. Die andere Gruppe der Methoden nutzt gasförmige „*chemical scavengers*“, die sich in Form von Blasen durch die Schmelze im Tiegel bewegen. Typischerweise verwendet man hier Gase, wie F_2 , HF , CF_4 oder NF_3 , die die Metalle binden und aus der Schmelze hinaustransportieren. Mit diesem Verfahren erreicht man heutzutage eine Reinheit der Kristalle, bei der die Konzentrationen der Verunreinigungen nur im Bereich von wenigen ppm oder sogar von sub-ppm liegen.

Seit der Entdeckung von Friedrich Mohs im Jahr 1824, dass unterschiedlich gefärbte Fluoritkristalle unter Einwirkung von UV Licht fluoreszieren [54], nutzt man diese Eigenschaft in Spektroskopie aus, um herauszufinden, welche Verunreinigungen und in welchen Konzentrationen sie im Material vorhanden sind. Systematische Untersuchungen an Verunreinigungen begannen mit natürlichem Fluorit in der Mineralogie und seitdem es möglich wurde, Kristalle synthetisch mit Zusatz von bestimmten Ionen herzustellen, auch in der Chemie und Physik. Im Rahmen dieses Kapitels begrenzen wir uns auf die Spektroskopie der Ionen der Seltenerdmetalle, da sie die meist verbreiteten Verunreinigungen in CaF_2 darstellen.

Um einen Überblick zu verschaffen, welche Emissionen in einem realen Kristall zu erwarten sind, lohnt es sich ein Einblick in der Literatur, vor allem in die systematischen Arbeiten von Feofilov [76-85], in die Review-Artikel von Görlich [86, 87] und Kaplyanskii [88, 89] und in die neuesten Arbeiten von P. Dorenbos [56]. Die wichtigsten Absorptions- und Lumineszenzdaten für die seltenen Erden werden im Folgenden zusammengefasst, in der Tabelle 6.1 aufgelistet und in der Abbildung 6.1 schematisch dargestellt.

Cerium (Ce)

Cerium Emission ist ein Doppelpeak mit Maxima bei 320 und 340 nm, die aus der Spin-Bahn Aufspaltung des elektronischen Grundzustandes zu $^2F_{7/2}$ und $^2F_{5/2}$ resultieren. Bei diesen Wellenlängen bleibt es allerdings nur dann, wenn sich ein Fluorion als Kompensator zum Ce^{3+} in einem Zwischengitterplatz befindet [80, 89, 90]. Diese Lumineszenzzentren bezeichnet man als Typ I. Beim Typ II Lumineszenzzentren handelt es sich um einen anderen Kompensator- Sauerstoff O^{2-} , der den Platz eines am nächsten benachbarten Fluorions einnimmt. In diesem Fall verschieben sich die Maxima des Doppelpeaks zu 350 und 380 nm [80, 89].

Praseodym (Pr)

Über zwei Gruppen von Emissionslinien wird in der Arbeit von Feofilov und Stepanov berichtet [83, 91], über die eine Gruppe bei 450 nm und über die andere im Bereich zwischen 600 und 700 nm. Petit [92] berichtet von $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ und $^1D_2 \rightarrow ^3H_5$ Übergängen bei entsprechend 590-600 nm and 610-615 nm.

Neodym (Nd)

Die optischen Eigenschaften von neodymhaltigen Kristallen sind gut untersucht, vor allem wegen des Einsatzes dieser Kristalle als aktives Lasermaterial [87]. In CaF_2 jedoch war der Laserbetrieb mit dem $1.06 \mu m$ $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ Übergang nur bei tiefen Temperaturen möglich. Bei Zimmertemperatur ist trotz zahlreicher Absorptionsbanden von UV bis zum IR Spektralbereich nur die Lumineszenz bei $1.06 \mu m$ beobachtet worden [83, 93].

Samarium (Sm)

Die Lumineszenz von trivalentem Samarium sind die Emissionslinien, die sich im roten sichtbaren Spektralbereich zwischen 570 und 750 nm befinden [83, 91, 94]. Die Sm^{2+} Lumineszenz ist breitbandig und befindet sich in Bereich 700-800 nm [78, 95, 96]. Zwei charakteristische Emissionen befinden sich bei 567.5 and 605.5 nm und entsprechen den Übergängen $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ and $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ in den

Zentren der kubischen und nicht-kubischen Symmetrie [94]. Der Unterschied zwischen diesen Zentren besteht in der Position des Kompensators im Kristallgitter.

Europium (Eu)

Eu^{2+} Ionen weisen eine Emissionsbande bei 430 nm auf [78, 97], die leicht asymmetrisch ist und sich von 400 bis 450 nm erstreckt. Bei dreiwertigen Eu^{3+} Ionen beobachtet man eine Linienemission im roten sichtbaren Bereich zwischen 525 und 670 nm [76, 77, 91].

Gadolinium (Gd)

Die Gadolinium Emission ist eine schmale Linie und liegt bei 312.5 nm [83, 87, 91, 94].

Terbium (Tb)

Der Grundzustand von Terbium ${}^7\text{F}_{6,5,4,3,2,1,0}$ ist im Kristallfeld in sieben Komponenten aufgespaltet. Die Emission der angeregten Zustände ${}^5\text{D}_3$ and ${}^5\text{D}_4$ bildet zwei Gruppen mit jeweils sieben Linien. Die kurzwelligere Gruppe befindet sich im Intervall 380-480 nm, die langwelligere in 490-660 nm [81, 83].

Dysprosium (Dy)

Dysprosium Emission weist laut Feofilov [83] und Sivaram [98] mehrere Gruppen von dicht aneinander lokalisierten Linien auf. Die einzelnen Liniengruppen finden sich bei 470, 570, 660, 750 and 850 nm. Die 660 nm Gruppe erscheint auch, nachdem der Kristall in der Luft ausgeheizt wurde [83]. Das Lumineszenzzentrum $\text{Dy}:\text{O}^{2-}$ emittiert zwei charakteristische Spektrallinien bei 670 and 675 nm [94]. Der zweiwertige Dy^{2+} Ion emittiert im infraroten Spektralbereich bei 2.3-2.6 μm und der Übergang ${}^5\text{I}_7 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ wird für die Lasergeneration verwendet [99].

Holmium (Ho)

Mehrere Gruppen von Übergängen aus angeregten ${}^5\text{F}_{5,4,3}$ and ${}^5\text{S}_2$ Zuständen zum aufgespalteten Grundzustand ${}^5\text{I}_8$ and ${}^5\text{I}_7$ bilden die Emission des

Holmiums [100]. Fluoreszenzlinien bei 550 und 650 nm werden in den Arbeiten von Stepanov und Feofilov [83, 91] erwähnt. In natürlichen Fluorit dominieren die Holmium Emissionen bei 540-560 nm über die Emissionen von Erbium in demselben Wellenlängenbereich [94]. Ho^{2+} emittiert im nahen IR zwischen 1800 und 2000 nm [101].

Erbium (Er)

Die Er^{3+} Emission besteht aus zahlreichen Linien über den ganzen Spektralbereich von UV bis zum IR und ist in Gruppen geordnet [102]. Dabei sind auch Kaskadenemissionen von verschiedenen angeregten Zuständen möglich. Zusätzlich dazu sind die Linien bei 550 und 650 nm bekannt [83, 91]. Er^{2+} Ionen emittieren nur bei 2-2.4 μm [101], obwohl sie fünf Absorptionsbänder aufweisen, die sich in einem breiten Spektralbereich von UV bis zum IR befinden.

Thulium (Tm)

Dieses Element zeichnet sich als dreiwertiges Ion mit nur einigen schmalen Absorptionslinien und Emission bei 460 und 670 nm aus, so wie im Infrarot im 1.7-2 μm Bereich [83, 91]. Tm^{2+} hat mehrere Absorptionsbänder zwischen 200 und 700 nm und luminesziert im 1.0-1.3 μm Bereich [103].

Ytterbium (Yb)

Sowohl dreiwertiges als auch zweiwertiges Ytterbium absorbiert im UV, Yb^{3+} bei 255 nm, Yb^{2+} bei 240 und 350 nm. Die Emissionslinien von Yb^{3+} befinden sich im IR, in einem Bereich zwischen 890 und 1036 nm, die stärkste Linie ist bei 974 nm beobachtet worden [79, 83]. Yb^{2+} emittiert eine breite Bande bei 570 nm, allerdings nur bei tiefen Temperaturen, gemessen bei 77°K [78]. Bei 120°K ist diese Lumineszenz schon vollständig gequenched und damit auch bei Zimmertemperatur nicht zu beobachten [78].

Luthetium (Lu)

Laut den Arbeiten von Kirm und Makhov [104, 105] sind sowohl die Absorption als auch die Lumineszenz von Lu^{3+} im VUV Spektralbereich zu finden.

Die wichtigsten Absorptions- und Emissionsdaten für die jeweiligen Lumineszenzzentren sind in der Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Lumineszenz-zentrum	Absorption (nm)	Emission (nm)
STE		Breite Bande bei 290 nm [27, 106]
F_2 (M)-Zentren	Breite Bande bei 560 nm [107]	Breite Bande bei 690 nm [107]
Pb^{2+}	Narrow bands at 154, 164 and 204 nm [51]	Narrow band at 230 nm
Ce^{3+} Typ I (ox) Ce^{3+} Typ II (int.)	Banden bei 220, 330 [80, 89] Banden bei 240, 310 [80, 89] 180, 200, 240, 310 [90]	Doublet 350, 380 [80, 89] Doublet 320, 340 [80, 89]
Pr^{3+}		593-598, 610, 614 [92] Gruppe von Linien bei 480 und im Bereich von 500-600 nm [83, 91]
Nd^{3+}	Banden bei ~200, 320, 350, 425, 460, 520, 570, 620, 670, 735, 790, 860, 885 nm [83]	860-870, 910, 1060 (IR, tiefe Temperatur) [83, 93]
Pm	Radioaktiv. Keine stabilen Isotope	
Sm^{2+} Sm^{3+}	Banden bei 240, 256, 288, 307, 425, 445, line at 690.2 [78, 95] 495, 507, 535, 632 [95, 96] 230, 400 [108]	Breite Bande bei 750 [78] Linien bei 567.5, 571, 572.2, 605.5, 616.7, 617.6, 621.9, 651.6, 660, 661.5, ~675, ~710, ~715, ~735 [83, 91, 94]

Eu ²⁺ Eu ³⁺	Banden bei 222 (200-250) Mehrere schmale Banden im Bereich von 325-400 [78] 313 [77]	430 Bande (400-475) [78, 97] 528.2 [76, 77, 91] 573.5 580.8 605.6 616.5 630.9 638 640.4
Gd ³⁺	Banden bei 248, 335 nm [87]	311-314 nm [83, 87, 91, 94]
Tb ³⁺	250-260 [109] ~210 [110]	⁵ D ₃ → ⁷ F _{6,5,4,3} 380.2 414.9 436.7 460.8 ⁵ D ₄ → ⁷ F _{6,5,4,3} 487.8 546.4 588.2 621.1 [81, 83]
Dy ²⁺ Dy ³⁺	Banden bei 230-490, 580, 720, 910 [99] Linien bei [98]	Mehrere Linien im Bereich von 2.3-2.6 μm [99] Gruppen von Linien bei 470, 570, 660, 750 and 850 nm [98], 480, 570, 660 nm [83]
Ho ²⁺ Ho ³⁺	Banden bei 512, 680, 897 nm [101] Linien bei [100]	Wenige Linien im Bereich von 1.8-2 μm [101] Liniengruppen bei 540, 650 nm [83, 91]
Er ²⁺ Er ³⁺	Banden bei 344, 400, 485, 610, 910 nm [101]	Wenige Linien im Bereich 1.9-2.4 μm [101] 310-320 [102] 397-403 466-471 514-531 613-621 756-780

		800-820 515-529 [102] 537-553 830-862 643-668 780-803 957-975 1400-1520 Liniengruppen bei 540 and 650 [83] Liniengruppen bei 530, 550 [91]
Tm ²⁺	Banden bei 240, 310, 400, 450, 570 and 600 nm [103]	Einige Linien und Banden im Bereich 1-1.3 μm [103]
Tm ³⁺	infrarot	Liniengruppen bei 460, 670 nm [83, 91]
Yb ²⁺	Bande bei 260 nm [79] Schmale Bande bei 365 [78, 79]	Breite Bande bei 580 nm (500-700) nur bei LNT [78]
Yb ³⁺	Banden bei 230, 360 [88] Bande bei 260 [79]	Einige Linien im Bereich 890-1036 nm, die stärkste bei 973-974 nm [79, 83]
Lu ²⁺ and Lu ³⁺	Im VUV Bereich [104, 105]	Im VUV Bereich [104, 105]
O ²⁻ V _a	6.7, 8.4, 9.8 eV [50]	458 [50, 65]

Tabelle 6.1: Die Absorptions- und Emissionsdaten der Ionen der seltenen Erden in CaF₂.

Die Daten aus der Tabelle 6.1 sind zu Übersichtszwecken in der Abbildung 6.1 auch grafisch dargestellt.

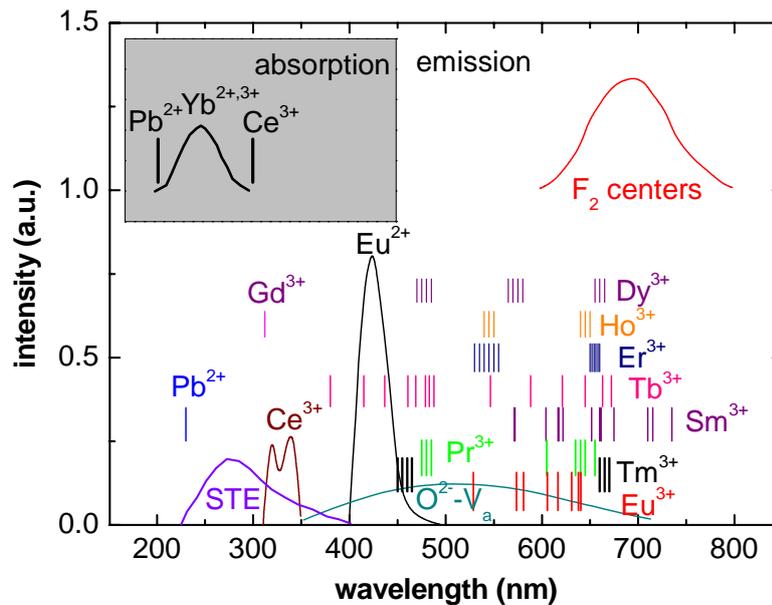


Abbildung 6.1: Übersichtsdarstellung der wichtigsten Absorptions- und Emissionsdaten der seltenen Erden in CaF_2 . Schmale Emissionslinien sind als Striche dargestellt, breitere Banden dagegen im Originalform, Position und Breite. Die Daten sind aus der Tabelle 6.1 entnommen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden etwa dreißig verschiedene Kalziumfluoridproben bezüglich der Lumineszenz- und Absorptionseigenschaften von Verunreinigungen untersucht. Dabei zeigten sich deutliche Unterschiede sowohl in der Gesamtintensität der Lumineszenz als auch in der Zusammensetzung spezifischer Emissionen, die nicht nur von Probe zu Probe unterschiedlich waren, sondern auch von Hersteller zu Hersteller. Dennoch zeigen die Ergebnisse gewisse Tendenzen und lassen sich nach Typ des Spektrums gruppieren. Im Folgenden stellen wir die typischen Beispiele aus jeder Gruppe vor und analysieren die spektroskopischen Details. Aus diesen Daten ziehen wir Rückschlüsse über die Qualität der Kristalle und vergleichen sie untereinander.

Die IR-Qualität

In der Abbildung 6.2 ist ein Lumineszenzspektrum dargestellt, das an einem CaF_2 Kristall von Korth aufgenommen wurde. Dieser Kristall ist für Anwendungen im infraroten Spektralbereich spezifiziert und dementsprechend bei diesen Wellenlängen transparent. Im UV Bereich dagegen ist die ideale Transparenz nicht unbedingt notwendig. Daher kann der Kristall Verunreinigungen enthalten, die im sichtbaren und UV Spektralbereich absorbieren und demzufolge in der Lumineszenz nachweisbar sind.

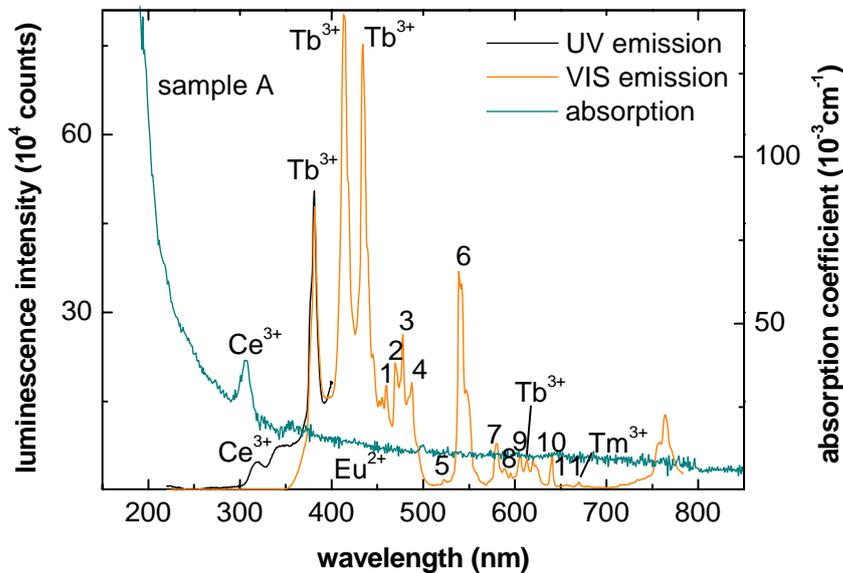


Abbildung 6.2: Lumineszenzspektrum Korth IR Probe, aufgenommen mit der UV Linse (schwarze Kurve) und der non-UV Linse (orange). Das Absorptionsspektrum ist grün dargestellt. Die Zahlen an den Emissionslinien kennzeichnen identifizierten Emissionen von 1- Tb^{3+} oder Tm^{3+} , 2- Tb^{3+} , 3- Tb^{3+} oder Pr^{3+} , 5- Eu^{3+} , 6- Ho^{3+} , Er^{3+} oder Tb^{3+} , 7- Eu^{3+} , 8- Tb^{3+} , 9- Eu^{3+} , Pr^{3+} oder Sm^{3+} , 10- Eu^{3+} , Sm^{3+} oder Tb^{3+} , 11- Eu^{3+} , Pr^{3+} , Ho^{3+} oder Tb^{3+} .

Wie erwartet, zeigt der IR Kristall eine intensive und schmale Linienemission, die charakteristisch für die seltenen Erden ist. Die stärksten sind die Tb^{3+} Linien, die den Übergängen von $^5\text{D}_3$ und $^5\text{D}_4$ Niveaus zum Grundzustand $^7\text{F}_{6,5,4,3,2,1,0}$ entsprechen. Da der Grundzustand im Kristallfeld eine Aufspaltung in sieben Komponenten hat, ergeben sich zwei Gruppen von jeweils sieben Linien, wobei die ersten vier von jeder Gruppe stärker sind als die anderen drei [81, 83]. Das

Lumineszenzspektrum der IR Probe wird also von Tb^{3+} Emission dominiert. Außerdem zeigt sich der Cer-Doppelpeak bei 320 und 340 nm. Die Präsenz von Ce^{3+} wird zusätzlich von der Absorptionslinie bei 302 nm bestätigt.

Weiterhin gibt es im Spektrum eine Vielzahl von weniger intensiven Linien, die nicht eindeutig einem Element zugeordnet werden können. Der Grund dafür ist, dass bei diesen Wellenlängen die Emissionen vieler seltener Erden infrage kommen, die sich nur geringfügig in der Wellenlänge voneinander unterscheiden und unter dem Auflösungsvermögen unseres Spektrometers liegen. Um die Zuordnung zu vereinfachen, lohnt sich hierzu ein Einblick in die Literaturdaten über die Röntgenlumineszenz im natürlichen Fluorit. Ein typisches Beispiel in der Abbildung 6.3 aus der Arbeit von Taraschan [94] zeigt das Lumineszenzspektrum einer Probe aus der Chibarit Mine, Mittelasien.

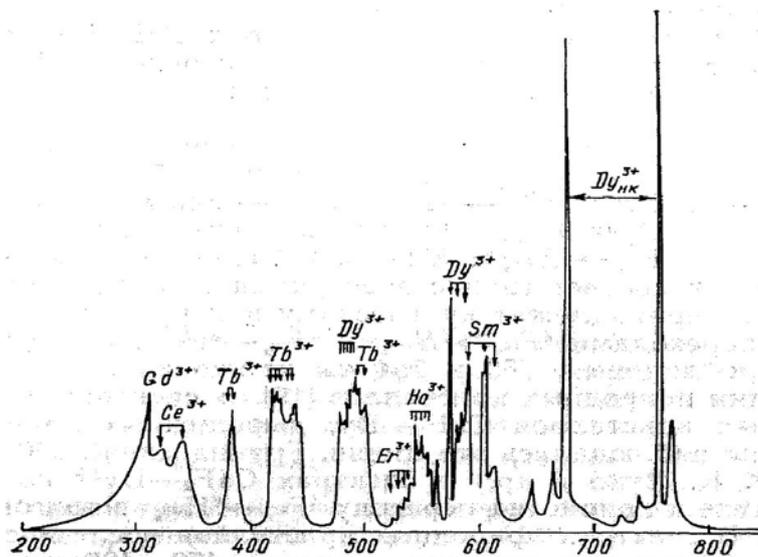


Abbildung 6.3: Röntgenlumineszenz im natürlichen Fluorit aus der Chibarit Mine in Kazachstan, untersucht von Taraschan [94].

Trotz der auf den ersten Blick unterschiedlichen Spektren in den Abbildungen 6.2 und 6.3 sind aber viele Details gemeinsam, wie zum Beispiel der Cer-Doppelpeak, die Tb^{3+} Emission, die Gruppe von Er^{3+} und Ho^{3+} Linien bei 550 nm und mehrere Linien der Sm^{3+} Emission bei 600 nm. Außerdem überlappen sich einige Linien der Dy^{3+} Emission mit den Linien im Spektrum der IR Probe.

Anhand der Emissionsdaten aus der Tabelle 6.1 kann man die weniger intensiven Spektrallinien in der Abbildung 6.2 auf die Elemente Tm^{3+} , Pr^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Sm^{3+} oder Eu^{3+} eingrenzen.

Der Anstieg der Absorption an der kurzwelligeren Seite des Spektrums in der Abbildung 6.2 deutet darauf hin, dass der IR Kristall außer seltenen Erden auch Sauerstoff enthält [50]. Im Lumineszenzspektrum zeigt es sich aber nicht, da die vergleichsweise schwache Sauerstoffemission von den intensiven Linien der seltenen Erden überwältigt wird. Zum Vergleich zeigt die Abbildung 6.4 die Sauerstoff Lumineszenz einer mit Sauerstoff dotierten CaF_2 Probe. Die breite Lumineszenzbande des Sauerstoffs erstreckt sich von 350 bis 750 nm. Die schmale Linie bei 312 nm ist die Gd^{3+} Emission [94]. In der Arbeit von Taraschan [94] wurde die Gd^{3+} Emission in den Proben aus der Baikalsee Region, Russland nachgewiesen. Diese Tatsache stimmt mit den Messungen an unseren sauerstoffhaltigen Kristallen überein, da sie am Vinogradov Institut für Geochemie in Irkutsk, Russland gezüchtet wurden und das Ausgangsmaterial aus derselben Region stammt. Auch der Anstieg der Absorption stimmt mit den Literaturdaten überein [50, 51].

Die beiden Kristalle in den Abbildungen 6.2 und 6.4 zeigen eine hohe Konzentration an Verunreinigungen und sind damit für die Anwendungen als Optiken in der Lithographie ungeeignet.

Betrachten wir nun einen Kristall, der eine um drei Größenordnungen schwächere Lumineszenz (Abbildung 6.5) aufweist als der Korth Kristall der IR Qualität. Im Spektrum sind zum Teil dieselben Merkmale zu beobachten wie bei der Korth IR Probe: der Ce^{3+} Doppelpeak, die starken Tb^{3+} Linien sowie dieselben schwächeren Linien der anderen seltenen Erden. Zusätzlich dazu zeigt sich aber eine starke Lumineszenz der Pb^{2+} Ionen (Linie bei 230 nm). Zusammen mit der Absorptionslinie von Pb^{2+} bei 205 nm ist es eine starke Indiz für eine große Konzentration von Blei Ionen in der Probe. Offensichtlich wurde der Kristall bei der Herstellung mit PbF_2 angereichert, um den Sauerstoffinhalt zu reduzieren. Eine breite Lumineszenzbande bei 700 nm deutet darauf hin, dass die F_2 -Zentren (M-Zentren) im Kristall vorhanden sind. Diese entstehen durch die Bestrahlung des Kristalls mit hochenergetischen Photonen der Röntgen- oder Gammastrahlung [107].

Dadurch werden unter anderem Ionisationsprozesse angeregt, die für die Umwandlung der dreiwertigen RE zu zweiwertigen verantwortlich sind.

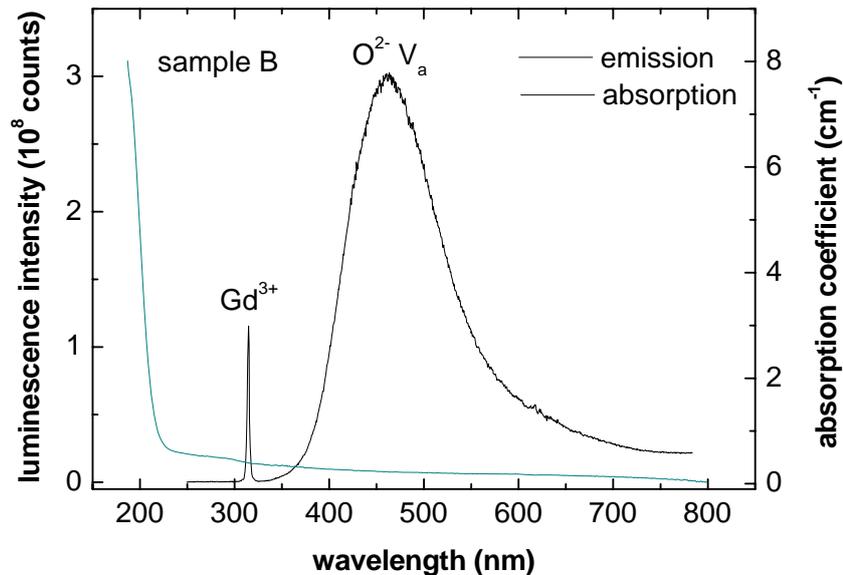


Abbildung 6.4: Lumineszenz- (schwarz) und Absorptionsspektren (grün) einer mit Sauerstoff dotierten CaF_2 Probe. Der Sauerstoff ($\text{O}^{2-} V_a$) zeigt sich als breite Bande in der Lumineszenz und als Anstieg auf der kurzwelliger Seite in der Absorption [50]. Die schmale Emissionslinie bei 312 nm stammt von Gd^{3+} [94].

Die Bestätigung dazu ist die Absorptionsbande bei 260 nm, die von zweiwertigen Yb^{2+} Ionen stammt. Der Grundzustand vom Yb^{2+} liegt (mit Ausnahme von Eu^{2+}) tiefer in der Bandlücke wie bei den anderen seltenen Erden [56]. Aus diesem Grund bleibt dort ein eingefangenes Elektron stabil. Der angeregte Zustand von Yb^{2+} befindet sich auf der fundamentalen Absorptionskante der Leitungsband. Wird das Elektron angeregt, relaxiert es entweder strahlungslos auf einen Zustand in der Bandlücke oder wird mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit in den Leitungsband übertragen. Bei Zimmertemperaturen beobachtet man wegen dieses Quenchingprozesses keine Yb^{2+} Lumineszenz.

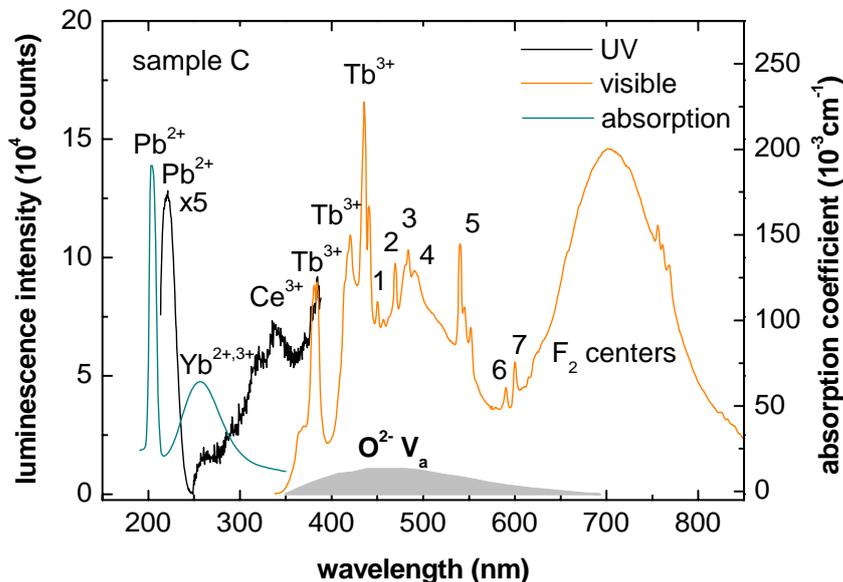


Abbildung 6.5: Das Lumineszenz- und Absorptionsspektrum der mit PbF_2 angereicherten CaF_2 Probe. Die Lumineszenz im UV Bereich wurde mit der UV Linse gemessen (schwarze Kurve), im sichtbaren (orange) Bereich mit der non-UV Linse. Das Absorptionsspektrum ist grün gekennzeichnet. Möglicher Sauerstoffinhalt ist mit einem grauen Feld angedeutet und die Spektrallinien der seltenen Erden: 1- Tm^{3+} , 2- Tb^{3+} , 3, 4- Tb^{3+} oder Pr^{3+} , 5- Ho^{3+} , Er^{3+} oder Tb^{3+} , 6- Tb^{3+} , 7- Eu^{3+} , Pr^{3+} oder Sm^{3+} .

Eine Lumineszenzbande unbekannter Herkunft ist bei etwa 500 nm positioniert. Sie besitzt etwa dieselbe Breite wie die Sauerstofflumineszenz und überlappt mit den Linien der seltenen Erden. Allerdings ist es nicht möglich, sie eindeutig dem Sauerstoff zuzuordnen. Im Absorptionsspektrum ist der für den Sauerstoff charakteristische Anstieg wegen starker Pb^{2+} Absorption nicht zu beobachten. Außerdem kann man die Möglichkeit einer *anomalen Emission* - einen Übergang von Energiezuständen in der Bandlücke auf den Grundzustand eines zweiwertigen Ions der seltenen Erden - nicht ausschließen. Welches Element diese Emission verursacht, da ist es in diesem Fall anhand nur der Lumineszenzdaten nicht möglich, eine genaue Zuordnung zu machen.

Gelingt es, den Inhalt der Verunreinigungen zu senken und zusätzlich keine Überschüsse der Zusatzstoffe zu hinterlassen, erhält man einen optimal sauberen Kristall. Das Lumineszenzspektrum eines der Kristalle dieses Reinheitsgrades ist in der Abbildung 6.6 dargestellt.

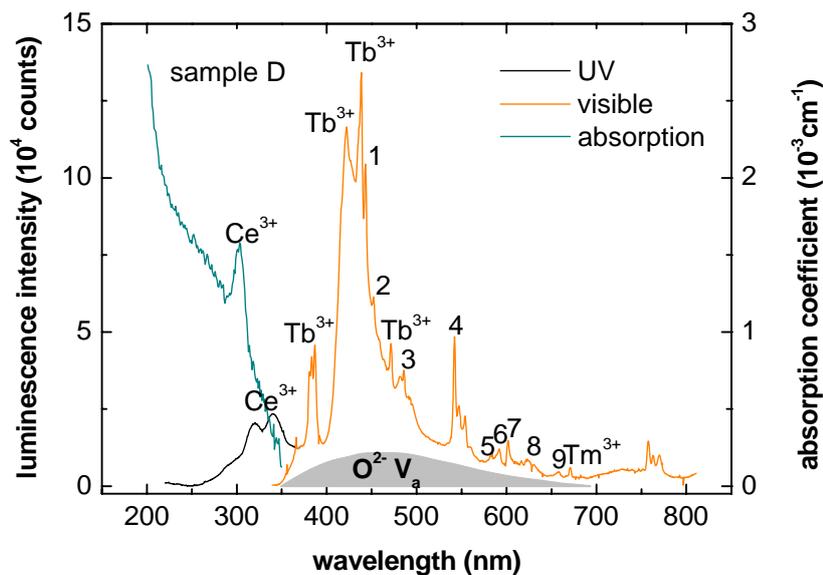


Abbildung 6.6: Das Lumineszenzspektrum im UV- (schwarz) und sichtbaren (orange) Bereich einer gereinigter CaF_2 Probe und das dazugehörige Absorptionsspektrum (grün). Die identifizierten Spektrallinien: 1,2- Tm^{3+} , 3- Tb^{3+} oder Pr^{3+} , 4- Ho^{3+} , Er^{3+} oder Tb^{3+} , 5- Eu^{3+} , 6- Tb^{3+} , 7- Eu^{3+} , Pr^{3+} oder Sm^{3+} , 8- Sm^{3+} oder Tb^{3+} and 9- Pr^{3+} , Er^{3+} , Dy^{3+} oder Tm^{3+} . Das graue Feld deutet die Präsenz von Sauerstoffdefekten an.

Zwar sind in dieser Probe dieselben Verunreinigungen vorhanden, die in den anderen auch waren, jedoch ist die Intensität der Emissionen bemerkbar kleiner. Der Kristall enthält nur eine Spurenkonzentration von Sauerstoff, der sich in leichter Anhebung des Lumineszenzspektrums und im Anstieg der Absorption zeigt. Die Präsenz von Eu^{2+} und Yb^{2+} ist an der Lumineszenzbande bei 430 nm, beziehungsweise dem Buckel im Absorptionsspektrum bei 260 nm zu erkennen.

Vergleichbar in der Intensität, aber ein qualitativ völlig anderes Spektrum zeigt in der Abbildung 6.7 eine CaF_2 Probe von Korth, die für Anwendungen im UV Bereich spezifiziert ist.

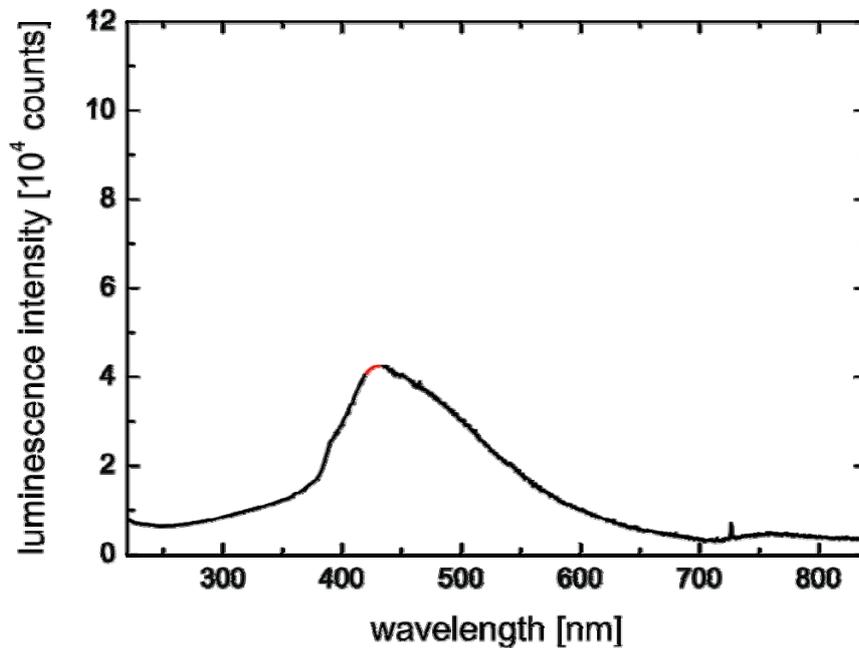


Abbildung 6.7: Lumineszenzspektrum einer unbehandelten CaF_2 Probe der UV Qualität von Korth.

Statt Linienemission der seltenen Erden ist hier nur eine einzige breite Lumineszenzbande zu sehen, die etwa die Breite der Sauerstofflumineszenz besitzt, aber im Unterschied dazu asymmetrisch ist. Offenbar hat sie eine komplexe Natur und setzt sich aus den Emissionen von Sauerstoff, Eu^{2+} und Tb^{3+} Emissionen zusammen. Das Europium Eu^{2+} erkennt man an einer starken Anhebung des Spektrums bei 430 nm, Tb^{3+} - von einer leichten „Schulter“ bei 380 nm. Dass das keine Linienemission wie beim IR Kristall ist, liegt offenbar an dem Sauerstoff, der als Kompensator verschiedene Konfigurationen mit dem Tb^{3+} Ion bildet und für eine Verbreiterung der Emission sorgt.

Dass die UV Probe doch beträchtliche Mengen von Sauerstoff enthält, zeigt das Ausheizen des Kristalls bei 650°C , das nach dem gleichen Muster wie bei den Untersuchungen zur Aggregatbildung durchgeführt wurde. Das Ergebnis dieses Experiments zeigt die Abbildung 6.8.

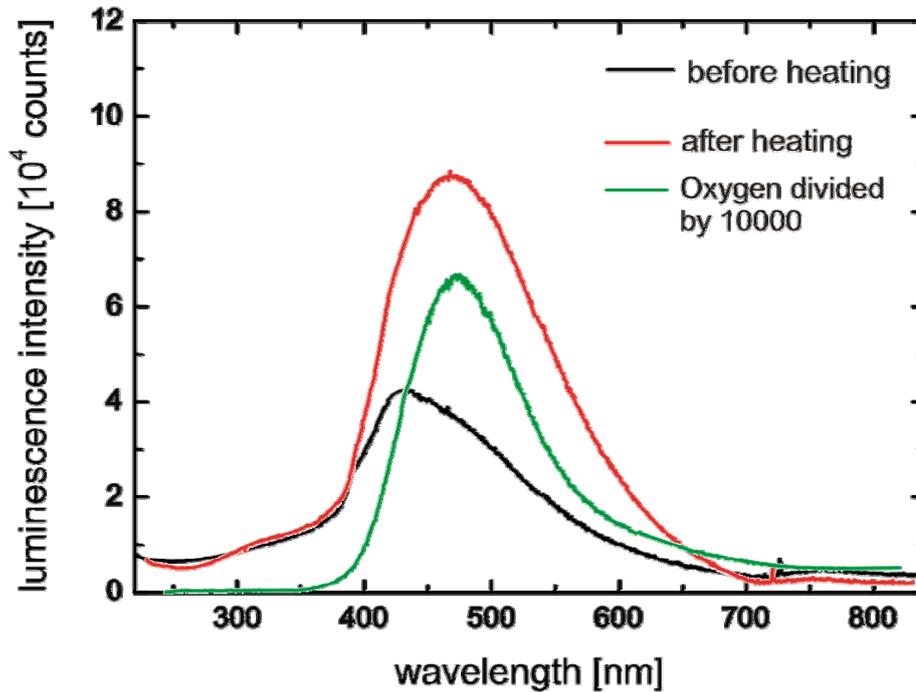


Abbildung 6.8: Die Lumineszenzspektren der CaF_2 Probe der UV Qualität von Korth, (1,2) aufgenommen in verschiedenen Stadien des Ausheizexperimentes und einer mit Sauerstoff dotierten Probe (3): 1) unbehandelte Korth Probe vor dem Experiment (schwarz); 2) Korth Kristall nach dem Ausheizen von 15 min bei 650°C und dem Abschrecken zurück auf Zimmertemperatur (rot); 3) dotiertes CaF_2 zum Vergleich mit Spektrum 2 (grün). Die Intensität vom Spektrum 3 ist um den Faktor 10000 verkleinert.

Die schwarze Kurve ist das schon bekannte Spektrum aus der Abbildung 6.7. Nach dem Ausheizen wird die Lumineszenzbande symmetrisch und nimmt in der Intensität um etwa Faktor 2 zu (rote Kurve). Zum Vergleich ist das Spektrum einer sauerstoffdotierten Probe in vergleichbarem Maßstab aufgetragen (grüne Kurve). Die beiden Spektren stimmen gut miteinander überein, was die Form und die Position des Intensitätsmaximums betrifft. Ohne Frage handelt es sich hier um die Sauerstofflumineszenz. Diese Messung belegt, dass ein sehr großer Anteil des Sauerstoffs im Kristall in Form von Aggregaten enthalten ist. Hauptsächlich ist dies dadurch zu erklären, dass, wenn auch die Sauerstoffkonzentration sehr klein ist, die lange Wachstumszeit der Kristalle für die Aggregatbildung von $\text{O}^{2-} V_a$ ausreicht.

Bezüglich der Qualitätsanalyse sind nicht nur das Vorhandensein verschiedener Verunreinigungen von Bedeutung, sondern auch einige andere Effekte, die abhängig von der Konzentration und Bestrahlung der Kristalle auftreten

und für die Auswertung der Lumineszenzspektren in den Abbildungen 6.2 und 6.4-6.6 wichtig sind.

Ladungstransfer

Ist die Energie des Anregungsphotons ausreichend, kommt es zum Transfer eines Elektrons vom Valenzband zu einem dreiwertigen RE^{3+} Ion [56]. Dieser wird zum RE^{2+} und im Valenzband bleibt ein Loch übrig. Bei der Rekombination vom Elektron aus dem Grundzustand von RE^{2+} mit dem Loch beobachtet man die Ladungstransferlumineszenz. In CaF_2 liegen die Grundzustände der RE^{2+} in der oberen Hälfte der Bandlücke, bei einigen Elementen auch knapp unterhalb der Leitungsbandkante oder sogar im Leitungsband (Abbildung 6.9).

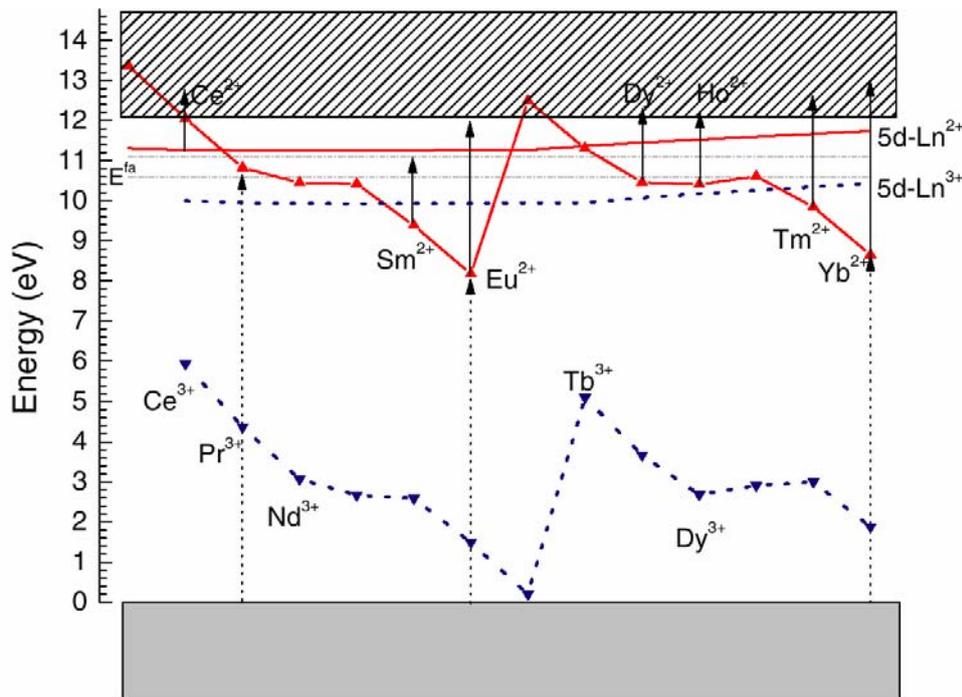


Abbildung 6.9: Lage der elektronischen Grundzustände der RE^{3+} und RE^{2+} Ionen der seltenen Erden in CaF_2 aus der Arbeit von P. Dorenbos [56].

Die tiefsten Zustände besitzen Eu^{2+} und Yb^{2+} , die 7.5 eV beziehungsweise 8 eV über die Valenzbandkante liegen. Da unsere Spektren auf diese zwei Elemente

hinweisen (Eu^{2+} in der Emission und Yb^{2+} in der Absorption), ist dies eine Bestätigung dafür, dass der Kristall eine Vorgeschichte hat beziehungsweise schon vorher einer Bestrahlung mit hochenergetischen Photonen ausgesetzt wurde. Die Tatsache, dass nur Eu^{2+} und Yb^{2+} spektroskopisch beobachtet wurden, ist mit der Position der Grundzustände dieser Ionen zu erklären. Gewöhnlich werden die reinen Kristalle den Tests mit F_2 Excimer Laser unterzogen, der eine Photonenenergie von 7.9 eV aufweist. Sie ist für den Ladungstransfer zum Eu^{2+} und Yb^{2+} ausreichend, aber nicht für andere Ionen, deren Zustände höher liegen.

Der reversible Prozess zum Ladungstransfer ist leichter zu machen, da der Energieaufwand, um ein RE^{3+} Ion zum RE^{2+} umzuwandeln, wesentlich größer ist. Deswegen sind die meisten seltenen Erden in CaF_2 im trivalenten RE^{3+} Zustand.

Up-conversion, self-quenching und self-migration Effekte

Befinden sich zwei Fremdatome im Gitter nahe aneinander, kann es zu verschiedenen Wechselwirkungen zwischen den beiden kommen, die in der Literatur als *up-conversion*, *self-quenching* und *self-migration* bezeichnet werden und schematisch in der Abbildung 6.10 dargestellt werden.

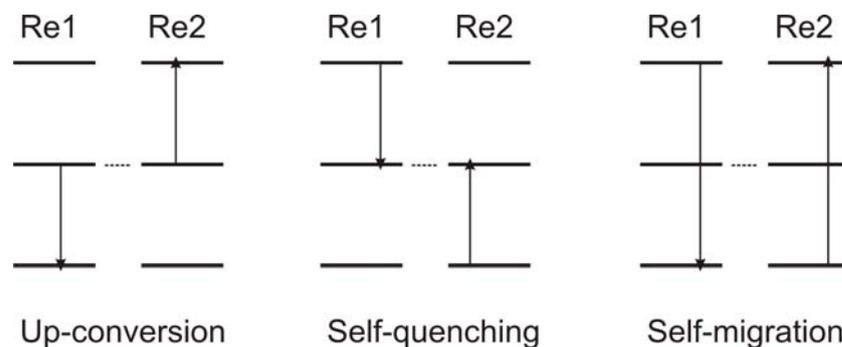


Abbildung 6.10: Schematische Darstellung der Up-conversion, Self-quenching und Self-migration Prozesse nach der Anregung von einem Ion der seltenen Erden RE1, das sich in der Nachbarschaft von einem zweiten RE2 befindet und mit ihm in Wechselwirkung steht (gestrichelte Linie).

Allerdings spielen diese Effekte nur dann eine Rolle, wenn die Verunreinigungen eine Konzentration erreichen, dass die Abstände zwischen den einzelnen Ionen nicht größer als einige Gitterkonstanten sind [111]. Vergrößert sich

diese Entfernung bis zu zehn Gitterkonstanten oder mehr, treten die Wechselwirkungseffekte nicht mehr in Erscheinung. Da wir in diesem Kapitel nur nominal reine Kristalle untersuchen, gehen wir davon aus, dass die up-conversion, self-quenching und self-migration in unsere Messungen eine verschwindend geringe Rolle spielen.

Als ein Kriterium für die optische Qualität der Proben kann man die integrale Intensität der Lumineszenz heranziehen und sie als Maß für die Konzentration der Verunreinigungen nutzen. Dabei handelt es sich um die in den Abbildungen 6.2 und 6.4 bis 6.8 dargestellten Spektren. Die integralen Zählraten (Fläche unter den Spektren) sind in der Tabelle 6.2 zusammengefasst.

CaF ₂ Probe	Lumineszenzintensität
Oxygen doped	$1.05 \cdot 10^{11}$
Korth IR	$1.74 \cdot 10^9$
Sample C	$1.26 \cdot 10^8$
Sample D	$2.50 \cdot 10^7$
Korth UV (nicht ausgeheizt)	$1.95 \cdot 10^7$
Korth UV (ausgeheizt)	$3.80 \cdot 10^7$

Tabelle 6.2: Integrale Intensitäten der Lumineszenz von CaF₂ Proben mit unterschiedlicher Konzentrationen der Verunreinigungen und unterschiedliche Spezifikationen der optischen Qualität.

Die Werte aus der Tabelle 6.2 kann man allerdings nur als Orientierung zur groben Abschätzung nutzen und nicht als Grundlage für die Berechnung des Defektenhaushaltes. Die Spektren unterscheiden sich zum Teil sehr voneinander, in einigen sind hauptsächlich die RE Linien dominant, in anderen der Sauerstoff. Die größte Ungenauigkeitsquelle stellen die unterschiedlichen Übergänge mit unterschiedlichen, meistens unbekanntem Oszillatorstärken dar.

Dennoch gibt es in allen Kristallen Verunreinigungen, die das UV Licht gut absorbieren und zu einem Vergleich nach Lumineszenzintensitäten berechtigen. Demnach gibt es ein deutliches Gefälle in der Konzentration der Verunreinigungen.

Dabei hat der Korth IR Kristall um etwa zwei Größenordnungen weniger Verunreinigungen als der sauerstoffdotierte Kristall. Im Vergleich zu den saubersten Proben enthält der IR Kristall aber eine beziehungsweise zwei Größenordnungen mehr an Fremdzusätzen.

Eine genauere Abschätzung erlauben die Absorptionsdaten. In der Arbeit von Molchanov [112] wurde eine Methode vorgestellt, die es erlaubt, anhand der Absorption die Konzentration der Sauerstoffdefekte zu berechnen. Dabei wurde der Zusammenhang zwischen dem Sauerstoffinhalt im Kristall und der Absorption ermittelt, der nach der Formel

$$a(\text{cm}^{-1}) = (0.002 \pm 0.004) + (0.0033 \pm 0.001)c(\text{ppm}) \quad (6.1)$$

berechnet wurde. Dabei ist a der Absorptionskoeffizient bei 193 nm und c die Sauerstoffkonzentration in den ppm Einheiten. Die Absorptionsspektren der Proben in den Abbildungen 6.2 und 6.4 bis 6.7 sind in der Abbildung 6.11 noch einmal zusammengefasst.

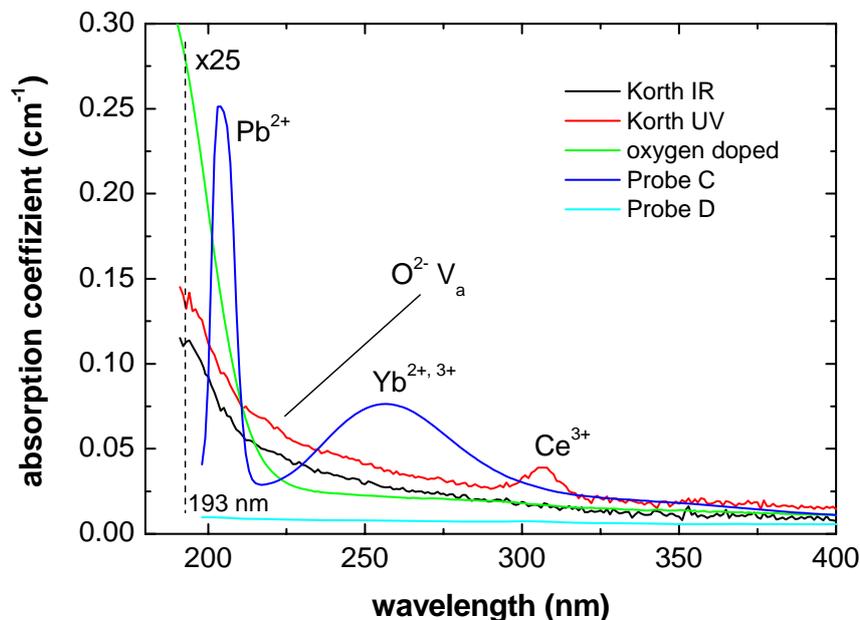


Abbildung 6.11: Absorptionsspektren von Korth CaF₂ Kristallen der IR und UV Qualität, der sauerstoffdotierten (Abbildung 6.4) und zwei industriellen Proben (Abbildung 6.5 und 6.6).

Laut Formel 6.1 ergeben sich folgende Absorptionskoeffizienten und Sauerstoffkonzentrationen wie in der Tabelle 6.3.

CaF ₂ Probe	Absorptionskoeffizient (cm ⁻¹)	Sauerstoffkonzentration (ppm)
Oxygen doped	6.88	2084±633
Korth IR	0.14	42±14
Sample D	~0.01	2.4±2
Korth UV	0.11	33±11

Tabelle 6.3: Die Messwerte der Absorptionskoeffizienten und die nach Formel 6.1 errechneten Sauerstoffkonzentrationen der CaF₂ Proben.

Die Konzentrationsdaten in der Tabelle 6.3 stimmen mit der Tendenz der Lumineszenzintensitäten überein. Der sauerstoffdotierte Kristall weist um etwa zwei Größenordnungen mehr Defekte auf als der CaF₂ der IR Qualität von Korth. Im Gegensatz zu den Lumineszenzdaten enthält der IR Kristall nur etwa eine Größenordnung mehr Sauerstoff als die Probe D (Abbildung 6.6). Der Fehlerbereich ist allerdings bezüglich der Probe D relativ groß und deckt sich deswegen auch gut mit den Lumineszenzdaten. Das Experiment ergab auch eine Übereinstimmigkeit mit den Herstellerangaben für die sauerstoffdotierte Probe. Für die Absorption wurde ein Kontrollwert von 1.2 cm⁻¹ bei 5.7 eV (217 nm) angegeben, unsere Messung ergab 1.13 cm⁻¹.

So wie diese Kristalle von unterschiedlichen Herstellern stammen, so unterschiedlich sind die Lumineszenzspektren und offenbar auch die angewendeten Reinigungsmethoden. Einige davon eliminieren den Sauerstoff fast komplett aus dem Kristall, die anderen dagegen die meisten Verunreinigungen der seltenen Erden. Es gibt also unterschiedliche Trends in der Herstellung von reinen Kristallen je nach Hersteller und/oder Anwendungszweck des Produkts.

Zu den eindeutig und sicher identifizierten Ionen in allen getesteten Proben zählen Ce³⁺, Eu²⁺, Tb³⁺, Yb²⁺, Pb²⁺ und O²⁻, die klare spektroskopische Details aufweisen. Die Ionen von Ho³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Tm³⁺, Er³⁺, Dy³⁺ und Pr³⁺ sind

höchstwahrscheinlich in den Kristallen vorhanden, können aber wegen der kleinen Intensität und der Überlappung der Linien nicht genau identifiziert werden. Weiterhin wurden keine Indizien für Nd^{3+} , Pm^{3+} und Lu^{3+} in allen gemessenen Proben gefunden. Der Promethium (Pm) ist radioaktiv, hat keine langlebigen stabilen Isotope und ist daher erwartungsgemäß nicht nachweisbar. Neodym (Nd) hat Absorptions- und Emissionsübergänge im infraroten Spektralbereich. Zudem sind die angeregten Zustände von Nd bei Zimmertemperatur thermisch gequenched [87]. Aus diesem Grund ist für unsere experimentellen Bedingungen keine Nd Lumineszenz zu erwarten und es wurde auch keine beobachtet. Luthetium (Lu) absorbiert und emittiert laut Literaturdaten [104, 105] nur im VUV Spektralbereich und liegt damit außerhalb des Betriebsbereichs unserer Apparatur.

7 Materialzerstörung durch extrinsische Defekte mit Nanosekundenpulsen

Ein weiteres wichtiges Qualitätskriterium für die Nutzung der Optiken in optischen Systemen ist die Oberflächenverarbeitung transparenter Komponenten (Linsen, Fenster). Der dazu notwendige Schritt ist das Polieren der Kristalle. In diesem Prozess ist es wichtig, eine möglichst glatte Oberfläche zu erreichen, um die Absorption und Reflexionsverluste zu minimieren. Dafür kommen verschiedene Polierverfahren infrage, die im Ergebnis die Oberflächen von unterschiedlicher Qualität und Topographie liefern. Hierbei sind zwei Faktoren zu berücksichtigen: einerseits erreicht man durch die Bearbeitung eine glatte Oberfläche, andererseits verursacht die Krafteinwirkung durch das Polieren mechanische Spannungen im oberflächennahen Bereich des Materials. Zusätzlich dazu sind makroskopische Defekte im Material vorhanden, die für die Existenz unbesetzter Zustände in der Bandlücke sorgen [113]. Diese tragen dazu bei, dass die Absorption und daraus die resultierende Entstehung der Defekte um ein Vielfaches erhöht werden. Besonders beim Einsatz von starken Laserpulsen mit hohen Photonendichten spielt die Qualität der Politur eine entscheidende Rolle. Im Folgenden werden die Ergebnisse vorgestellt, die den Einfluss verschiedener Polituren auf die Beständigkeit der Oberfläche gegen die Laserstrahlung darstellen. Dabei wurden die Zerstörschwellen für unterschiedliche Polierverfahren für verschiedene Fluoridmaterialien gemessen.

Die Mehrzahl der Polierverfahren wurde an CaF_2 getestet, wobei im Einzelnen spezifisch ausgewählte Polituren auch an BaF_2 , LiF , SrF_2 und MgF_2 angewendet wurden. Dabei handelte es sich um folgende Polierverfahren: 1) gewöhnliche optische Politur mit Korund- oder Diamantpulver; 2) *diamond turning* - eine Methode, bei der eine dünne Materialschicht mittels einer Diamantspitze abgetragen wird; 3) schonende Polierverfahren, die am Institut für Mikrostrukturphysik in Halle (Saale) entwickelt wurden. Bei den letzteren hat man im Wesentlichen das harte Diamantpulver durch schonende Materialien ersetzt, beispielsweise mit kolloidalem

FeCl_3 , und anschließend die Rückstände des Poliermittels mit einem Ionenstrahl entfernt. In allen Untersuchungen wurden die polierten Flächen mit der gespaltenen Oberfläche verglichen, auf der glatte Terrassen und unterschiedlich hohe Spaltstufen vorhanden sind.

Der experimentelle Aufbau und die gemessenen Größen sind im Kapitel 4.5 beschrieben. Um sie im Zusammenhang mit den experimentellen Ergebnissen zu verstehen, wird im Folgenden detaillierter darauf eingegangen, welche Informationen die einzelnen Messgrößen liefern.

Das Mirage Experiment liefert insgesamt vier Messgrößen: 1) die Ablenkungsamplitude; 2) die *transit time*; 3) Lichtemission und 4) transmittierte Energie. Die Ablenkungsamplitude stellt die Ablenkung eines parallel an die Probenoberfläche geführten He-Ne Laserstrahls dar. Abhängig davon, ob eine Probenstelle mit einem anderen mit dem Excimerlaser, zerstört oder nur erwärmt wird, lenkt der He-Ne Strahl mehr oder weniger ab. Diese Bereiche unterscheiden sich klar und erlauben den Grenzwert zwischen den beiden Bereichen als Zerstörschwelle zu definieren. Außer der Ablenkungsamplitude bestimmt man im Experiment auch die Zeit (*transit time*), die die Schall- oder Schockwelle auf dem Weg von der Materialoberfläche zum He-Ne Strahl zurücklegt. Beim Vergleich von Ablenkungs- und *transit time* Signalen fällt auf, dass die beiden Kurven am gleichen Fluenzwert geknickt sind. Während bei der Ablenkungsamplitude der Knick die Materialzerstörung bedeutet, markiert er bei der *transit time* den Bruch der Schallmauer in der Luft, da bei der Materialzerstörung Plasma gezündet wird, das sich mit Überschallgeschwindigkeit in der Luft ausbreitet. Das Lichtsignal des Plasmas wird mittels einer Photodiode registriert und zeigt wie im Falle der anderen Signale einen Anstieg ab der Zerstörschwellenfluenz. Als visuelles Hilfsmittel wird es beim Laserbeschuss auch mit bloßem Auge in leicht gedämmten Labor an jeder bestrahlten Probenstelle beobachtet, die Lichtemission notiert und in den Graphen den jeweiligen Messpunkten zugeordnet. Die meisten Punkte befinden sich oberhalb der Zerstörschwelle, einige davon aber auch unterhalb. Die Ausreißer aus diesem Trend deuten darauf hin, dass an diesen Stellen wegen eines Defektes eine verstärkte Absorption stattfindet, worauf folgend das Material Schaden nimmt. Die

Transmission ändert sich dabei nur geringfügig und zeigt, dass nur ein kleiner Teil der Pulsenergie absorbiert wird und zum Materialschaden beiträgt. Der größte Teil davon wird transmittiert.

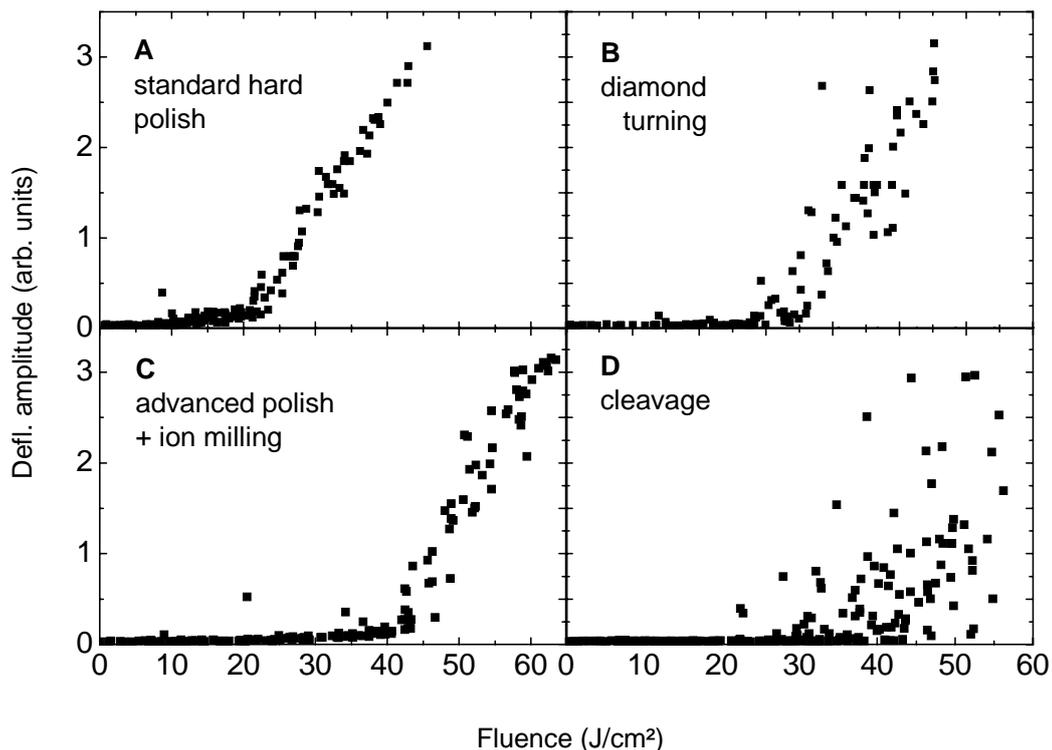


Abbildung 7.1: Das *deflection amplitude* Signal von verschiedenen CaF₂ Oberflächen: a) Standardpolitur; b) diamantgedrehte Oberfläche; c) chemische Politur, anschließend mit Ar-Ionen gereinigt; d) Spaltfläche.

In der Abbildung 7.1 ist die Ablenkungsamplitude dargestellt, die an vier verschiedenen CaF₂ Oberflächen gemessen wurde. Die Oberflächen wurden mit gewöhnlicher (standard) Politur, *diamond turning* und kolloidalem FeCl₃ bearbeitet und mit einer gespaltenen Oberfläche verglichen. Die drei polierten Flächen zeigen beim Anstieg der Amplitude ein charakteristisches Schwellenverhalten. Die Zerstörung der Oberfläche zeichnet sich durch einen Übergang vom langsamen zu einem starken Anstieg der Amplitude aus. Dieser „Knick“ in der Kurve definiert die

Zerstörschwelle, die bei der Standardpolitur bei 20 J/cm^2 , beim *diamond turning* bei 25 J/cm^2 und bei einer der Spezialpolituren bei 40 J/cm^2 liegt.

Offensichtlich belastet die Standardpolitur mit einem harten Schleifmittel die Kristalloberfläche am meisten, da sie die niedrigste Zerstörschwelle aufweist. *Diamond turning* erzielt dagegen eine bemerkbare Verbesserung, verändert jedoch die Oberflächentopografie, indem sie typische Rasterspuren hinterlässt und damit mechanische Spannungen in einer oberflächennahen Materialschicht einprägt. Die besten Resultate erzielt die Politur mit FeCl_3 als Schleifmittel, da sie die Oberfläche schonend behandelt. Einige Ausreißer unterhalb der Zerstörschwelle bei allen Polituren zeigen, dass die polierte Oberfläche lokal Schwachstellen aufweist, die durch das Polieren nicht beseitigt werden. An solchen Stellen wird die Materialzerstörung durch einen Defekt, z.B. eine Schraubenversetzung, hervorgerufen.

Qualitativ ein völlig anderes Bild liefert dagegen die gespaltene Oberfläche, bei der keine klar ausgeprägte Zerstörschwelle festzustellen ist. Stattdessen nimmt mit steigender Fluenz die Anzahl der zerstörten Stellen zu, wobei es auch solche gibt, die sogar bei den höchsten Laserintensitäten unzerstört bleiben. Andererseits gehen einige Stellen auch bei relativ kleinen Intensitäten kaputt.

Dieses Verhalten hängt von der Topografie der Stelle ab, an der der Laserstrahl auf die Oberfläche trifft. Bekanntlich hat eine gespaltene Oberfläche eine Topografie, die aus glatten Terrassen und Spaltstufen besteht. Trifft der Laserpuls daher auf eine glatte Terrasse, ist die Laserfestigkeit an dieser Stelle groß. An einer Spaltstufe ist die Zerstörschwelle dagegen vergleichsweise niedrig.

Wesentliche Unterschiede ergeben sich je nach Korngröße und Art des Schleifmittels, wie die Ergebnisse der am MPI Halle (Saale) getesteten Polituren in der Abbildung 7.2 zeigen. Eine mechanisch-abrasive Politur (MAP) liefert eine Zerstörschwelle von 35 J/cm^2 und einen Oberflächenrauigkeitsfaktor rms (root mean square) von 1.07 nm . Eine Diamantsuspension mit einer Korngröße von $0.25 \mu\text{m}$ liefert eine etwas glattere Oberfläche mit rms von 0.72 nm (Abbildung 7.2B) und zeigt eine höhere Zerstörschwelle als bei MAP, die bei etwa 42 J/cm^2 liegt. In der Abbildung 7.2C ist das Ergebnis der Messung an kolloidal mit

FeCl₃ polierter Oberfläche noch einmal zum Vergleich aufgetragen. Zusätzlich zu der höchsten Zerstörschwelle von 43 J/cm² ist die Oberfläche mit einem rms von 0.35 nm am glattesten und zeigt nur wenige Ausreißer. Eine spezielle chemo-mechanische Politur (Abbildung 7.2D) übertrifft mit einem rms von 0.18 nm die kolloidale Methode, hat aber eine sehr hohe Anzahl an Defekten an der Oberfläche. Entsprechend ergibt sich deshalb auch eine große Streuung der Messdaten.

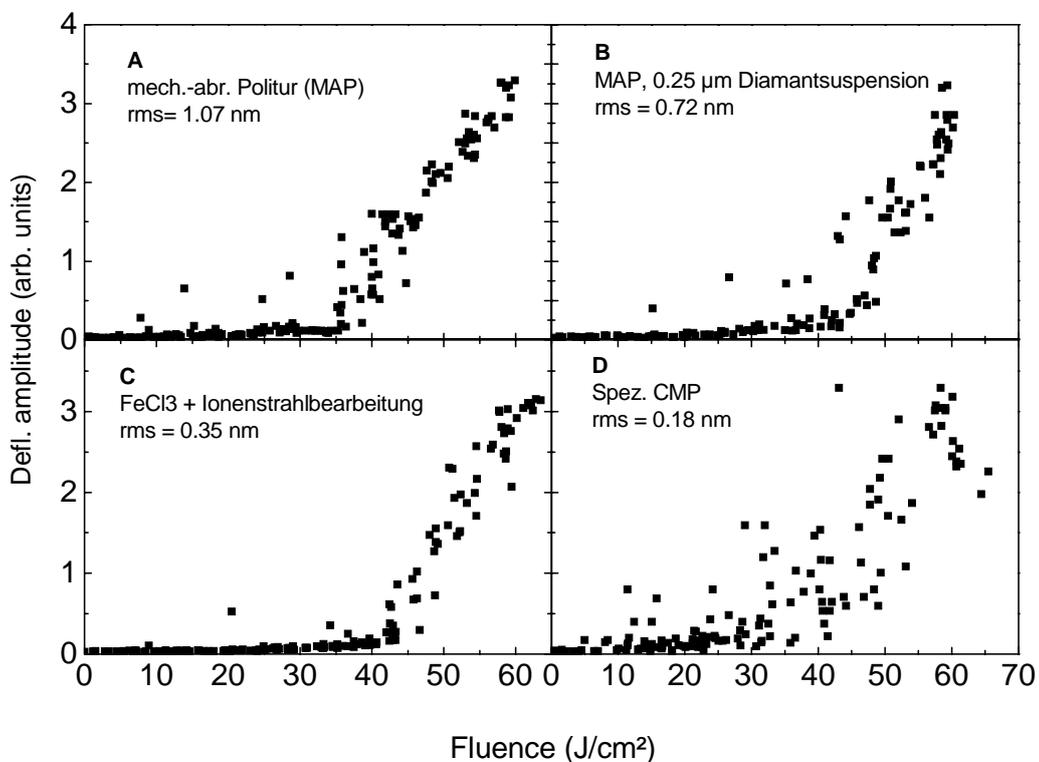


Abbildung 7.2: Messung der Zerstörschwelle an CaF₂ Oberflächen, poliert mit vier verschiedene chemo-mechanischen Polierverfahren am Institut für Mikrostrukturphysik.

Die am Kalziumfluorid angewandten Polituren wurden im Rahmen dieser Arbeit auch an anderen Fluoridkristallen getestet.

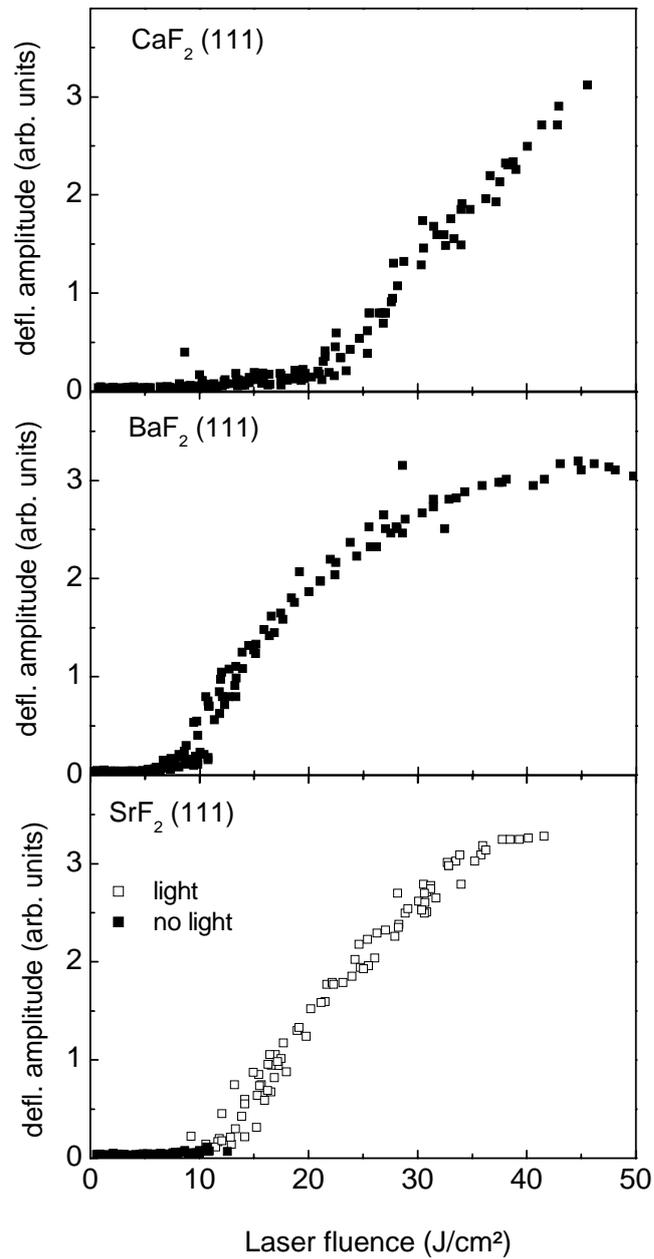


Abbildung 7.3: Vergleich der Zerstörungsschwellen bei standardmäßig hart polierten Oberflächen von CaF₂, BaF₂ und SrF₂. Die hellen Punkte markieren dabei die beobachtete Lichtemission, die dunklen Punkte – keine.

Abbildung 7.3 zeigt am Beispiel gewöhnlicher Standardpolitur einen Vergleich von drei verschiedenen Materialien: CaF_2 , BaF_2 und SrF_2 . Alle drei Fluoride sind kubische Kristalle, sind damit nicht doppelbrechend und kommen deswegen als Linsenmaterialien infrage. Die wesentlichen Unterschiede zwischen diesen Materialien sind die Bandlücken von 11.49, 10.73 und 10.86 eV [114] und die entsprechenden Härten von 158.3, 82 und 130. Aus dieser Reihe hat CaF_2 für die Standardpolitur mit 20 J/cm^2 die höchste Zerstörschwelle, gefolgt von SrF_2 mit 10 J/cm^2 und BaF_2 mit unter 10 J/cm^2 . Da die Schwellen mit den Bandlückenbreiten korrelieren, spielt bei der Materialzerstörung die Absorption eine entscheidende Rolle. Die Arbeit von Huisinga [113] zeigte, dass bei den polierten Proben unbesetzte Zustände in der Bandlücke vorhanden sind, die die Wahrscheinlichkeit einer resonanten Absorption sehr erhöhen. Bei größeren Bandlücken, wie bei CaF_2 ist der Energieabstand zwischen den Oberflächenzuständen in der Bandlücke und dem Leitungsband größer und die Anzahl der in dem Leitungsband angeregten Elektronen wesentlich kleiner.

Bei gespaltenen Oberflächen sind die Unterschiede im Zerstörverhalten zwischen CaF_2 , BaF_2 und SrF_2 weniger ausgeprägt als im Falle von polierten Flächen (Abbildung 7.4). Dies ist dadurch bedingt, dass bei gespaltenen Flächen keine Oberflächenzustände in der Bandlücke vorhanden sind [113], beziehungsweise viel weniger als bei den polierten Flächen und der Laserschaden nur an Spaltstufen oder Oberflächendefekten auftritt. CaF_2 und SrF_2 liefern fast identische Ergebnisse, nur bei SrF_2 sind bei höheren Intensitäten mehr Stellen auf dem Kristall, die der intensiven Strahlung standhalten. Beim BaF_2 finden sich dagegen vermehrt Stellen, die auch bei relativ kleinen Laserintensitäten zerstört werden und keine, die über 40 J/cm^2 noch heil sind.

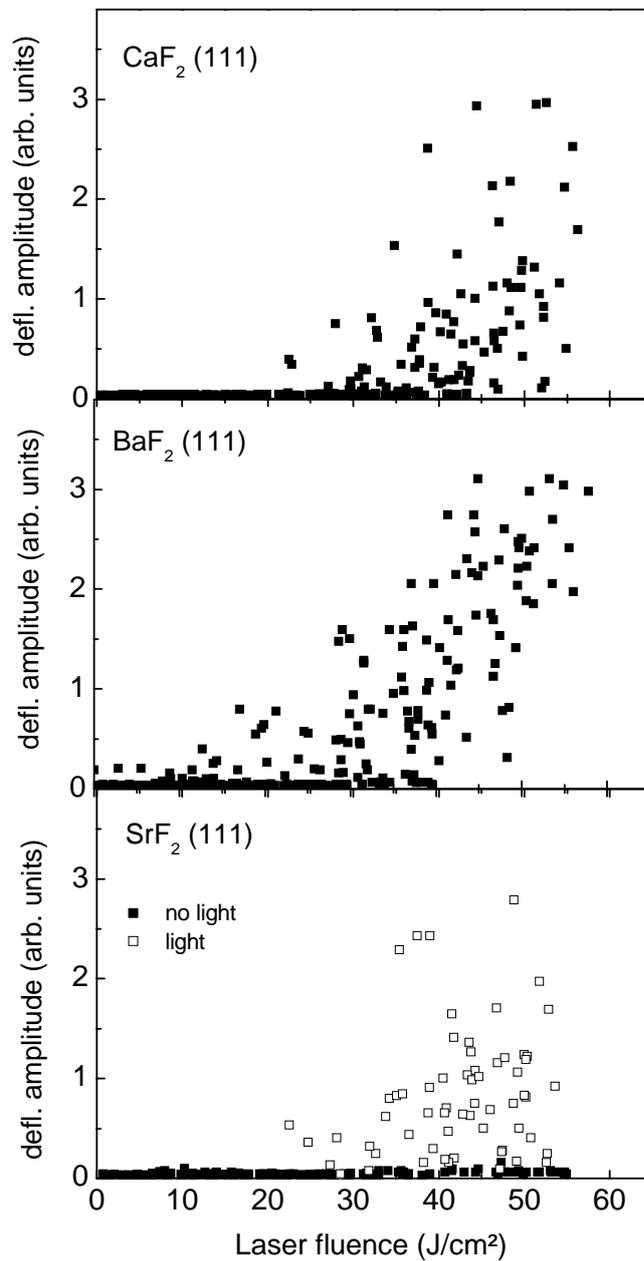


Abbildung 7.4: Signal der Ablenkungsamplitude, gemessen an den Spaltflächen von CaF₂, BaF₂ und SrF₂ zeigt keine definierte Zerstörschwelle. Bei den hellen Punkten wurde die Lichtemission beobachtet.

Aus den vorgestellten Ergebnissen geht hervor, dass die gewöhnliche Poliertechnik die niedrigste der Zerstörschwellen aufweist. Daher macht es Sinn, eine Politur zu wählen, die eine hohe Zerstörschwelle gewährleistet und beim Anwenden weniger aufwändig in der Ausführung ist als die chemischen Methoden. Aus diesem Grund wurde das *diamond turning* Verfahren gewählt und damit die Oberflächen von vier verschiedenen Fluoriden- CaF_2 , BaF_2 , LiF und MgF_2 vorbereitet. Das Ziel dieser Untersuchung war es, eine bestimmte Politur mit Materialien unterschiedlicher Härte und mechanischer Stabilität zu testen, da sie für die Optiken auch ein wichtiger Qualitätsfaktor ist. Von allen vier Materialien ist MgF_2 als einziger doppelbrechend und damit für die Anwendung in der Lithographie ungeeignet, ergänzt aber die Reihe der Fluoriden mit einer sehr großen Härte von 415, die um Faktor 5 größer ist als die vom BaF_2 . Somit käme MgF_2 als Beschichtung infrage, um die mechanische Stabilität der Optiken zu erhöhen. LiF ist vor allem mit einer sehr großen Bandlücke von 13.9 eV und seiner UV-Transparenz interessant. Wie schon vorher gezeigt, bewirkt der Umstieg von der Standardpolitur auf *diamond turning* bei CaF_2 eine Steigung der Zerstörschwelle von 20 auf 30 J/cm^2 . Bei BaF_2 ist dagegen gar kein Unterschied festzustellen (Abbildung 7.5C), die Zerstörschwelle bleibt knapp unterhalb von 10 J/cm^2 . Offensichtlich ist die Breite der Bandlücke beim BaF_2 entscheidend, sodass auch eine bessere Politur die starke Absorption über Oberflächenzustände nicht entscheidend verringern kann.

Bei LiF liegt die Zerstörschwelle bei 40 J/cm^2 und ist gleich hoch mit dem Wert der chemisch polierten CaF_2 Oberfläche (Abbildung 7.5B). Der Anstieg des Messsignals unterhalb der Schwelle ist aber stärker als bei CaF_2 und deutet auf eine Erwärmung des Materials hin. Für die Anwendung von LiF als Linsenmaterial bedeutet dies eine Kontrastverminderung im optischen System durch die thermische Deformation. Daher ist es bei den hohen Anforderungen für die Lithographie Optiken nachteilig für LiF .

Das Damage Verhalten bei MgF_2 ähnelt dem einer gespaltenen Oberfläche (Abbildung 7.5 D). Die meisten Punkte zeigen bei der Kurve die Messwerte, die sogar bei über 60 J/cm^2 den nicht zerstörten Stellen auf der Kristalloberfläche entsprechen. Insgesamt gibt es nur wenige Ausreißer, die meisten davon gibt es bei

hohen Fluenzwerten. Der langsame Anstieg der Ablenkungsamplitude bei nicht zerstörten Stellen deutet auf eine geringe Erwärmung des Materials hin. Mit diesen Eigenschaften wäre MgF_2 ein guter Kandidat für optische Anwendungen. Die Doppelbrechung wirkt aber als Nachteil und Gegenargument stärker.

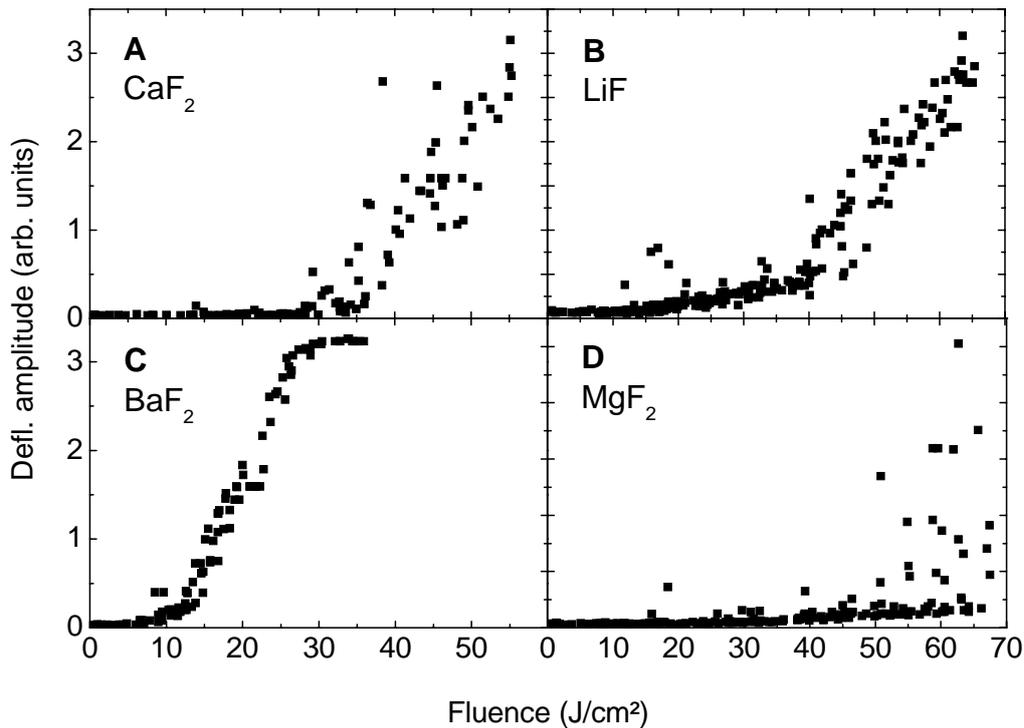


Abbildung 7.5: Vergleich der Zerstörschwellen bei verschiedenen Materialien mit diamantgedrehten Oberflächen.

Mit der Messung aller vier Messparameter lassen sich die meisten Informationen aus dem Experiment gewinnen. Die Abbildung 7.6 zeigt die Ablenkungsamplitude, die *transit time*, Lichtemission und die transmittierte Energie im Fall der *diamond turning* Methode, die auf eine LiF Oberfläche angewendet wurde. Zum Vergleich wurde das Experiment auch mit einer LiF (100) Spaltfläche durchgeführt. Die Daten wurden bezüglich der Lichtemission in zwei Sätzen aufgeteilt und entsprechend markiert.

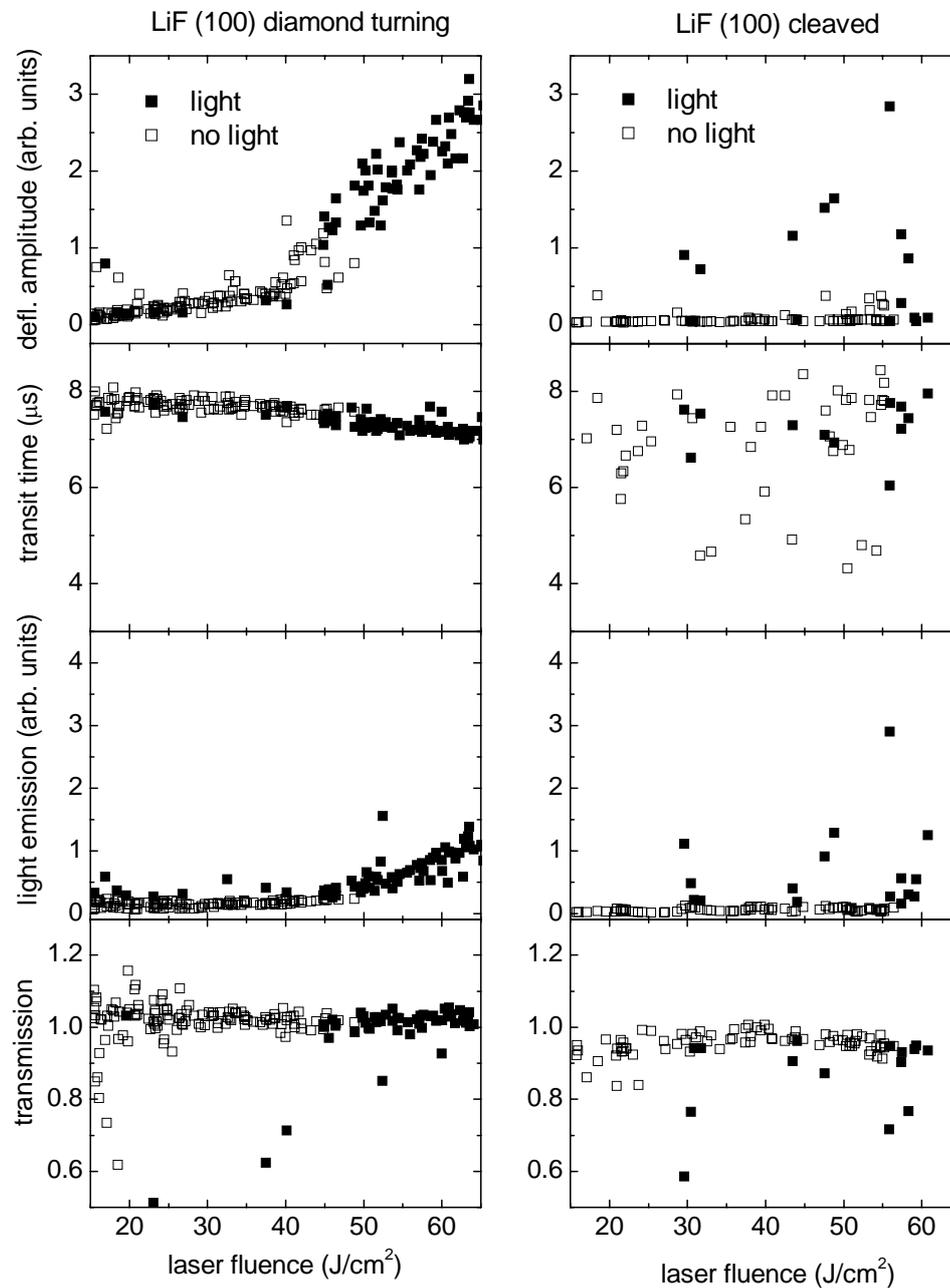


Abbildung 7.6: Vergleich der Messsignale deflection amplitude, *transit time*, light emission und transmission in der Messung der Zerstörschwellen bei diamantgedrehten und gespaltenen Oberflächen von LiF.

Bei der polierten Fläche fängt die Lichtemission etwas über der Zerstörschwelle an. Generell kommt es zur Lichtemission, wenn infolge eines Materialbruchs Teilchen

in die Umgebung geschleudert und im Laserstrahl als Plasma gezündet werden. Das Eintreten der Lichtemission über der Zerstörschwelle ist bei LiF dadurch zu erklären, dass der massive Materialabtrag bei etwas höheren Fluenzen stattfindet als der Materialbruch. Offenbar ist LiF plastischer als CaF₂, bei dem beide Signale auf identische Art und Weise die Zerstörschwelle markieren.

Die *transit time* zeigt ebenfalls einen Knick bei dem Fluenzwert, der mit der Zerstörschwelle übereinstimmt. Bei einem Abstand von 2.7 mm des He-Ne Laserstrahls von der Probe stellt die *transit time* von 8 μ s die Schallgeschwindigkeit in der Luft von etwa 340 m/s dar. Ist die Fluenz höher als die Zerstörschwelle, durchbricht das gezündete Plasma bei der Ausbreitung in der Umgebung die Schallmauer und die *transit time* nimmt ab.

Der transmittierte Anteil der Laserpulsenergie ändert sich über den ganzen Fluenzbereich kaum, da der absorbierte Teil der Pulsenergie unterhalb der Genauigkeit des Messgerätes liegt. Bei den wenigen Ausreißern handelt es sich um die Stellen bei der Probe, an denen der Laserstrahl auf Defekte, zum Beispiel Schraubenversetzungen getroffen ist und dabei zum Teil wesentlich stärker absorbiert, aber auch gestreut wird und den transmittierten Anteil der Pulsenergie verringert.

Ganz anders verhalten sich die Messsignale im Fall einer gespaltenen Oberfläche. Bei der Ablenkungsamplitude zeigen meistens nur die Punkte keinen Nullwert, die auch eine Lichtemission aufweisen. An solchen Stellen trifft der Laserpuls auf eine Spaltstufe. Bei den anderen, die keine nennenswerte Amplitude aufzeigen, handelt es sich um glatte Terrassen, an denen das Licht nicht absorbiert wird und keine Schäden entstehen. Da dort die Ablenkung eine Nullamplitude hat, ist die *transit time* auch nicht definiert. Entsprechend sind die Messpunkte in der Grafik verstreut. Auch eine nennenswerte Absorption, wie die Abbildung 7.6 zeigt, findet nur an diesen Probestellen statt.

8 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die wichtigsten Qualitätsfragestellungen an Fluoridkristallen zur Herstellung der Lithographieoptiken für den DUV Spektralbereich untersucht. Dabei wurde die Problematik sowohl für das Kristallvolumen als auch für die Oberflächenverarbeitung erfasst und Prozesse vorgestellt, die aus der Wechselwirkung von Strahlung und Defekten resultieren. Die wichtigsten Ergebnisse und Beobachtungen dieser Arbeit werden hier noch einmal zusammengefasst.

Eine der wichtigsten Anforderungen an Materialien für die Optiken ist die Sauberkeit bezüglich der Verunreinigungen. Davon stellt der Sauerstoff eines der größten Probleme dar, indem er sich nur schwer aus den Fluoriden entfernen lässt und an den Prozessen teilnimmt, die sowohl bei der Herstellung als auch beim Betrieb von Optiken stattfinden. Bei der Kristallzucht ist der Sauerstoff hohen Temperaturen ausgesetzt und im Kristallgitter beweglich. Dabei finden sich die einzelnen Defekte zusammen und bilden Aggregate, die mit der Lumineszenzspektroskopie nicht direkt nachweisbar sind. Diese Bewegung läuft in zwei Schritten ab, für die jeweils eine unterschiedliche Aktivierungsenergie notwendig ist- die Rotation und die Translation des Sauerstoffdefektes. Das Lumineszenzexperiment an den sauerstoffdotierten Proben zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für die Sauerstoffdiffusion ergab einen Wert von 1.2 eV, der mit den Ergebnissen aus anderen Methoden in guter Übereinstimmung war. Zusätzlich erlaubte es die Lumineszenzmethode, die Aggregatbildung bei Proben mit kleinerer Sauerstoffkonzentration zu beobachten, während andere Verfahren besser für die größeren Konzentrationen geeignet sind. Es wurde festgestellt, dass ein Teil der Defekte, die vermutlich an andere Verunreinigungen gebunden sind, nicht an der Aggregatbildung teilnehmen.

Das Ausheizexperiment am sauberen UV CaF₂ Kristall von Korth bestätigte die Präsenz des Sauerstoffs in Form von Aggregaten. Trotz massivem Einsatz von fortschrittlichsten Reinigungsmethoden bleiben kleine Konzentrationen von wenigen ppm bis sub-ppm auch in den saubersten Kristallen übrig.

In den CaF₂ Optiken, die den Sauerstoff enthalten, bewirkt die UV Strahlung eine Reihe von Prozessen, für die die Strahlung selbst der auslösende Faktor ist. So dissoziieren die Sauerstoffdefekten O²⁻ V_a in einem Zweiphotonenabsorptionsprozess und bilden in mehreren Reaktionsschritten die O⁻ und F⁺_{2A} Zentren als Produkte. Gleichzeitig finden auch Rekombinationsprozesse statt, in denen ein Teil der F⁺_{2A} Zentren zerfallen und die O²⁻ V_a Zentren zurückgebildet werden. Während der anhaltenden Laserbestrahlung befinden sich die Dissoziations- und Rekombinationsprozesse in einem dynamischen Gleichgewicht, das abhängig von der Leistung des Lasers ist. Wird die Bestrahlung abgeschaltet, überwiegt die Rekombination erst einmal und die O²⁻ V_a Zentren werden zu einem großen Teil sogar bei Zimmertemperatur zurückgebildet. Im Experiment konnte eine mehrmalige Manipulation mit Dissoziation und Rekombination von O²⁻ V_a spektroskopisch nachgewiesen werden, indem F⁺_{2A} Zentren mit UV Strahlung erzeugt und mittels Ausheizen wieder ausgelöscht wurden.

Einen zweiten, die Qualität wesentlich limitierenden Faktor stellen die Verunreinigungen der seltenen Erden dar. In dieser Arbeit wurde eine Vielzahl von Kristallen industrieller Herkunft untersucht, die als Materialien für Lithographieoptiken infrage kommen und sowohl sehr unterschiedliche Zusammensetzungen von Verunreinigungen als auch eine unterschiedliche Vorbehandlungsgeschichte aufweisen. Statistisch lassen sich anhand der experimentellen Daten bestimmte Trends zur Herstellung und Reinigung des Materials zu erkennen. Bei den einen sind die meisten seltenen Erden entfernt und die Kristalle enthalten nur den Sauerstoff, die Anderen weisen dagegen keine nennenswerten Sauerstoffkonzentrationen auf, enthalten dafür aber beträchtliche Mengen der seltenen Erden. Vor allem die industriellen Kristalle sind weitgehend sauerstofffrei und lassen als Schlussfolgerung zu, dass die Hersteller der Kristalle für die Lithographie das Problem Sauerstoff weitgehend unter Kontrolle haben.

Ein Vergleich der Qualitäten bezüglich der Spezifikationen für die IR und UV Spektralbereiche zeigte, dass der IR Kristall etwa um zwei Größenordnungen mehr Verunreinigungen enthält als der UV Kristall und etwa 4 Größenordnungen mehr als der sauberste Kristall für die DUV Lithographie. Bei den untersuchten

Proben wurden nahezu alle Elemente der seltenen Erden festgestellt und zwar mit Ausnahme von Pm, Nd und Lu. Aufgrund der experimentellen Gegebenheiten (nur eine Anregungswellenlänge) kann man aber die Präsenz dieser Elemente in den gemessenen Proben nicht ausschließen.

Besondere Aufmerksamkeit wurde in dieser Arbeit auch der Oberflächenverarbeitung an Fluoriden geschenkt. Es wurden polierte und gespaltene Flächen von CaF_2 , BaF_2 , SrF_2 , LiF und MgF_2 auf Laserfestigkeit untersucht und Zerstörschwellen bestimmt. An CaF_2 und LiF wurde dies bei verschiedenen Polituren gemacht – gewöhnliche Politur mit Diamantpulver oder Korund, mit der *diamond turning* Methode und einer schonenden chemischen Politur mit kolloidalen FeCl_3 und anschließender Säuberung mit Ar Ionen. Dabei zeigte das Standardpolierverfahren bei CaF_2 die niedrigste Zerstörschwelle von 20 J/cm^2 . *Diamond turning* und chemische Politur lieferten entsprechend Zerstörschwellen von 30 und 40 J/cm^2 . Der hohen Strahlungsresistenz liegt dabei vor allem die schonende Oberflächenbehandlung zugrunde, bei der durch Poliermittel weniger Druck auf die Kristalle ausgeübt und die Oberfläche damit weniger belastet wird.

Um eine möglichst hohe Zerstörschwelle zu erreichen, spielt nicht nur die Politur, sondern auch die Materialeigenschaften eine große Rolle. Ein Vergleich verschiedener Fluoride mit gleicher Politur (gewöhnliche Standardpolitur auf CaF_2 , BaF_2 und SrF_2 in Abbildung 7.3 und *diamond turning* auf CaF_2 , BaF_2 , LiF und MgF_2 in der Abbildung 7.5) zeigte, dass bei gleicher Oberflächenbehandlung die Zerstörschwelle mit der Breite der Bandlücke korreliert. Beim CaF_2 ist sie größer als bei BaF_2 und SrF_2 . Für eine Zweiphotonenabsorption benötigt man, um sie zu überwinden und einen Laserschaden anzurichten, entsprechend größere Pulsenergien. Dies gilt auch für die *diamond turning* Methode (Abbildung 7.5), wobei sich LiF und MgF_2 sich etwas anders verhalten als CaF_2 oder BaF_2 . Bei LiF wurde eine höhere Erwärmung unterhalb der Zerstörschwelle festgestellt, das Verhalten von MgF_2 ähnelt sehr gespalteten Oberflächen, die eine Stufen- und Terrassen- Topographie haben.

9 Literaturverzeichnis

1. G.E. Moore, *Cramming more components onto integrated circuits*. Electronics, **38**, 114-116 (1965).
2. M. Rothschild, et al., *157 nm: Deepest deep-ultraviolet yet*. J. Vac. Sci. Technol. B, **17**(6), 3262-3266 (1999).
3. K.A. Bates, et al., *Review of technology for 157-nm lithography*. IBM J. Res. Develop., **45**(5), 605-614 (2001).
4. M. Letz, et al., *CaF₂ for DUV lens fabrication: basic material properties and dynamic light-matter interaction*. Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng., **5377**(Pt. 3, Optical Microlithography XVII), 1797-1804 (2004).
5. J.H. Burnett, Z.H. Levine, and E.L. Shirley, *Intrinsic birefringence in calcium fluoride and barium fluoride*. Phys. Rev. B, **64**(24), 241102 (2001).
6. J.H. Burnett, Z.H. Levine, and E.L. Shirley, *Hidden in plain sight: Calcium fluoride's intrinsic birefringence*. Photon Spectra, **35**(12), 88-+ (2001).
7. J.H. Burnett, *Intrinsic Birefringence in Crystalline Optical Materials: A New Concern for Lithography*. future fab, **12** (2002).
8. T. Oba, Nippon Kessho Seicho Gakkaishi **31**, 238 (2004).
9. M. Yogo, "Jpn. Kokai Tokkyo Koho" p. 14, Canon Inc., Japan (2005).
10. M. Yogo, "Jpn. Kokai Tokkyo Koho" p. 12, Canon Inc., Japan (2005).
11. J.T. Mouhovski, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials **53**, 79 (2007).
12. P.F. Becher and S. W. Freiman, J. Appl. Phys. **49**, 3779 (1978).
13. M. Letz, *Calcium fluoride for UV lithography*. Phys. J., **3**(2), 43-47 (2004).
14. C. Görling, *Wechselwirkungsmechanismen von DUV- und VUV-Laserstrahlung mit fluoridischen Einkristallen*. Cuvillier Verlag, Göttingen 2003.
15. O. Madelung, *Introduction to solid-state theory*. Springer Series in Solid-State Sciences **2**, Springer-Verlag (1978).

16. J.P. Albert, et. al., *Electronic energy bands in the fluorite structure*. Phys. Rev. **B16**, 4619 (1977).
17. R.A. Evarestov, et. al., *Electronic structure of fluorite-type crystals*. J. Phys. Cond. Matt. **1**, 6603 (1989).
18. H. Shi, R.I. Eglitis, and G. Borstel, *Ab initio calculations of the CaF₂ electronic structure and F centers*. Phys. Rev. B, **72**(4), 045109-045109 (2005).
19. H. Shi, R.I. Eglitis, and G. Borstel, *First-principles calculations of the CaF₂ bulk and surface electronic structure (Retracted article. See vol 243 pg 555 2006)*. Phys. Status Solidi B, **242**(10), 2041-2050 (2005).
20. P. Hohenberg and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*. Phys. Rev. **B136**, 864871 (1964).
21. W. Kohn and L. J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Phys. Rev. **A140**, 1133 (1965).
22. W. Hayes (editor), *Crystals with the fluorite structure – electronic, vibrational and defect properties*. Clarendon Press, Oxford 1974.
23. W. Y. Ching, et. al., Phys. Rev. **B52** 1596 (1995).
24. J. Frenkel, *On the transformation of light into heat in solids I*. Phys. Rev. **37**, 17 (1931).
25. G.H. Wannier, *The structure of electronic excitation levels in insulating crystals*. Phys. Rev. **52**, 191 (1937).
26. M. N. Kabler and R. T. Williams, *Vacancy-interstitial pair production via electron-hole recombination in halide crystals*. Phys. Rev. **B18** 1948 (1978).
27. K.S. Song and R.T. Williams, *Self-Trapped Excitons: Second Edition*. 1996. 410 pp.
28. K. Tanimura et. al., *Lattice relaxation of highly excited self-trapped excitons in CaF₂*. Phys. Rev. **B40** 1282 (1989).
29. J. Arends, *Color centers in additively colored CaF₂ and BaF₂*. Phys. Stat. Sol. **7**, 804 (1964).
30. K. Atobe, J Chem Phys **71** (1979) 2588.
31. W. Hayes, et. al., *H-centers in alkaline-earth fluorides*. J Phys C: Sol State Phys **7**, 2429 (1974).

32. W. Hayes, et. al., *The self-trapped hole and self-trapped exciton in alkaline-earth fluorides*, Sol. state Comm. **7**, 1061 (1969).
33. A. Chandra, *Taxonomy of F aggregate centers in NaF*. J Chem Phys **51(4)**, 1509 (1969).
34. J. S. Cook and J. F. Dryden, *Thermally stimulated depolarization measurement on NaF:O⁻, NaCl:S⁻ and KCl:S⁻*. Rad Effects **75(1)**, 403 (1983).
35. D. Wandt, *Tunable cw laser operation in 1.45-2.16 μm range based on F₀⁻ like centers in O₂⁻ doped NaCl, KCl, KBr crystals*. J Appl Phys **61(3)**, 864 (1987).
36. E.A. Radzhabov, *Impurity centers in LiF:Li₂O*, Phys Stat Sol(b) **123(1)**, K79 (1984).
37. E.A. Radzhabov, *Photodissociation of Oa Va⁺ centers in LiF*. Phys Stat Sol(b) **130(1)**, K55 (1985).
38. E.A. Radzhabov, *Oxygen-vacancy charged centers in lithium fluoride, sodium chloride, and calcium fluoride crystals*. Opt. Spektrosk., **65(5)**, 1091-1095 (1988).
39. H. Bill, *Investigation of colour centers in alkaline earth fluorite*. Helv. Physica Acta **42(5)**, 771 (1969).
40. H. Bill and R. Lacroix, *Preliminary results on a centre in CaF₂ crystals*, Phys. Letters **21(3)**, 257 (1966).
41. G. Gümmer, *Oxygen(O₂⁻) vacancy dipoles in alkali metal halide crystals*. Z. Physik, **215(3)**, 256-278 (1968).
42. W. Bollmann, *Absorption, ionic conductivity, and thermal depolarization of oxygen-containing calcium fluoride crystals*. Crystal Lattice Defects, **7(3)**, 139-148 (1977).
43. F. Fischer and G. Guemmer, *Quantum yield of the photochemical degradation of O centers in potassium chloride*. Z. Physik, **189(1)**, 97-112 (1966).
44. A. Smakula, *Photoelectric effect and decoloration and excitation of alkali halides*. Z. Physik, **59**, 603-614 (1930).
45. R. Rauch and G. Schwotzer, *Disturbed color centers in oxygen- and alkali-doped alkaline earth fluoride crystals after x-ray irradiation at 77 and 295 K*. Phys. Status Solidi, **74(1)**, 123-132 (1982).

46. C.R.A. Catlow, *Oxygen incorporated in alkaline earth fluorides*. J. Phys Chem Sol **38**(10), 1131 (1977).
47. K.Muto and K.Awazu, *Oxygen penetration into $\text{CaF}_2:\text{Sm}^{2+}$ crystals*, J Phys Chem Sol, **29**(7), 1269 (1968).
48. U. Rogulis, S. Schweizer, and J.M. Spaeth, *Optically detected magnetic resonance investigation of oxygen luminescence centres in BaF_2* . J. Phys.: Condens. Matter, **14**(28), 6949-6956 (2002).
49. P.W.M. Jacobs and S.H. Ong, *Thermal depolarization in crystals of calcium fluoride doped with oxygen*. J. Phys. Chem. Solids, **41**(5), 437-441 (1980).
50. E. Radzhabov and P. Figura, *Optical properties of oxygen-vacancy centers in fluorite*. Phys. Status Solidi B, **136**(1), K55-K59 (1986).
51. V.A. Arkhangel'skaya, V.M. Reiterov, and L.M. Trofimova, *Impurity absorption of alkaline earth fluoride crystals in the vacuum ultraviolet spectral region*. J. Appl. Spectrosc. , **32**(1), 103-109 (1980).
52. E. Radzhabov, *Optical transitions of chalcogen-vacancy centers in ionic crystals*. Phys. Status Solidi B, **136**(2), K139-K143 (1986).
53. A.S. Mysovsky, et al., *Optical properties and transformation mechanism of oxygen centres and their aggregates in CaF_2 crystals*. Phys. Status Solidi C, **2**(1), 392-396 (2005).
54. <http://de.wikipedia.org/wiki/Fluorit> (in German), as on 29 January 2008.
55. E. Matthias and T. A. Green, *Laser induced desorption*. Springer Series in Surface Science 19, Desorption induced by electronic transitions, DIET IV", Springer Verlag, Berlin und Heidelberg 1990.
56. P. Dorenbos, *Anomalous luminescence of Eu^{2+} and Yb^{2+} in inorganic compounds*. J. Phys.: Condens. Matter **15**, 2645 (2003).
57. A.C. Boccara, D. Fournier and J. Badoz, *Thermo-optical spectroscopy: Detection by the "mirage effect"*. Appl. Phys. Lett. **36**, 130 (1980).
58. S. Gogoll, *Über die Laserschädigung von CaF_2 mit Nanosekundenpulsen*. Verlag Dr. Köster, Berlin 1997.
59. S. Unger and M.M. Perlman, *Dimerization of impurity-vacancy dipoles in alkali halides*. Phys. Rev. B, **10**(8), 3692-3696 (1974).

60. J.S. Cook and J.S. Dryden, *Investigation of the aggregation of bivalent cationic impurities in alkali halides by dielectric absorption*. Proc. Phys. Soc. Lond., **80**, 479-488 (1962).
61. J. Wagner and S. Mascarenhas, *Ionic-thermocurrent study of rare earth-doped calcium fluoride and strontium fluoride*. Phys. Rev. B, **6**(12), 4867-4873 (1972).
62. K.M. Cirillo-Penn and J.C. Wright, *Laser spectroscopic measurement of point-defect dynamics in europium(3+)-doped calcium fluoride*. Phys. Rev. B, **41**(15), 10799-10807 (1990).
63. R. Cappelletti and E. De Benedetti, *Aggregation of divalent impurities in sodium chloride doped with cadmium*. Phys. Rev., **165**(3), 981-985 (1968).
64. C. Bucci, R. Fieschi, and G. Guidi, *Ionic thermocurrents in dielectrics*. Phys. Rev., **148**(2), 816-823 (1966).
65. J. Sils, E. Radzhabov, and M. Reichling, *Characterisation of oxygen defects in calcium difluoride*. J. Phys. Chem. Solids, **68**(3), 420-425 (2007).
66. E. Radzhabov, *$F_H(O^{2-})$ centers in calcium fluoride crystals*. Phys. Status Solidi B, **180**(2), 513-520 (1993).
67. K. Günther and F. Fischer, *U₂-Centers in cesium chloride, cesium bromide, and cesium iodide crystals*. Z. Physik, **247**(4), 304-318 (1971).
68. T.R. Waite, *Bimolecular Reaction Rates in Solids and Liquids*. J. Chem. Phys., **32**(1), 21-23 (1960).
69. C. Kokott and F. Fischer, *Dielectric relaxation of chalcogen-vacancy centers in potassium halide crystals*. Phys. Status Solidi B, **106**(1), 141-147 (1981).
70. A. Mysovsky, *Calculation of point defects in fluoride crystals and quartz by the embedded cluster method*. Dissertation, Irkutsk 2004.
71. E. Radzhabov, *Time-resolved luminescence of oxygen-vacancy centers in alkaline-earth fluoride and barium fluorohalide crystals*. J. Phys.: Condens. Matter, **6**(45), 9807-9815 (1994).
72. A. Mysovsky, et. al., *Optical properties and transformation mechanism of oxygen centres and their aggregates in CaF₂ crystals*. Konferenzvortrag auf der International Conference on Defects in Insulating Materials ICDIM, Riga, Latvia 2004.

73. A. Mysovsky, et. al., *Structure and properties of oxygen centres in CaF₂ crystals from ab initio calculation*. J. Phys.: Condens. Matter, *submitted 2008*.
74. Private Kommunikation mit E.A. Radzhabov am 12 Juli 2004 auf der International Conference on Defects in Insulating Materials ICDIM, Riga, Latvia 2004.
75. V. Nathan, A. H. Guenther and S. S. Mitra, *Review of multiple absorption in crystalline solids*. J. Opt. Soc. Am. B **2**, 294 (1985).
76. P.P. Feofilov, *The nature of the primary luminescence of europium(III) in calcium fluoride*. Dokl. Akad. Nauk SSSR, **99**, 975-978 (1954).
77. P.P. Feofilov, *The orientation of europium ions in the calcium fluoride crystal lattice*. Dokl. Akad. Nauk SSSR, **99**, 731-733 (1954).
78. P.P. Feofilov, *Absorption and luminescence of bivalent ions of rare-earth elements in natural and synthetic fluorite crystals*. Opt. Spektrosk., **1**, 992-999 (1956).
79. P.P. Feofilov, *Luminescence of trivalent ytterbium*. Opt. Spektrosk., **5**, 216-219 (1958).
80. P.P. Feofilov, *Absorption spectra and the luminescence of cerium(III) ions*. Opt. Spektrosk., **6**, 234-236 (1959).
81. P.P. Feofilov, *The spectra and the kinetics of luminescence of CaF₂-Tb monocrystals*. Opt. Spektrosk., **10**(No. 1), 142-144 (1961).
82. P.P. Feofilov, *Phototransfer of electrons in MF₂-Eu,Sm [where Me alkaline earth metal]*. Opt. Spektrosk., **12**, 531-533 (1962).
83. P.P. Feofilov, *Line luminescence of activated crystals. (Rare earth ions in MF₂ single crystals)*. Izvestiya Akademii Nauk SSSR - Seriya Fizicheskaya, **26**, 435-449 (1962).
84. P.P. Feofilov, *The spectroscopy of rare-earth ions in crystals*. Spektroskopija Kristallov, 87-98 (1966).
85. P.P. Feofilov, *Luminescence of rare earths*. Proc. Int. Conf. Lumin., **2**, 1727-1736 (1968).
86. I.P. Görlich, et al., *Spectroscopic properties of activated laser crystals*. Phys. Status Solidi, **5**(3), 437-461 (1964).

87. P. Görlich, et al., *Spectroscopic properties of activated laser crystals. II. III.* Phys. Status Solidi, **6**(2), 277-318 (1964).
88. A.A. Kapylanskii and P.P. Feofilov, *Spectra of bivalent rare earth ions in the crystals of alkali-earth fluorides. II. Europium and ytterbium.* Opt. Spektrosk., **13**, 235-241 (1962).
89. A.A. Kaplyanskii, V.N. Medvedev, and P.P. Feofilov, *Spectra of trivalent cerium ions in alkaline earth fluoride crystals.* Opt. Spektrosk., **14**(5), 664-675 (1963).
90. G.J. Pogatshnik and D.S. Hamilton, *Excited-state photoionization of cerium(3^+) ions in cerium(3^+)-doped calcium fluoride.* Phys. Rev. B, **36**(16), 8251-8257 (1987).
91. I.V. Stepanov and P.P. Feofilov, *Two types of luminescence spectra for the rare earths in synthetic crystals of fluorite.* Dokl. Akad. Nauk SSSR, **108**, 615-618 (1956).
92. R.H. Petit, P. Evesque, and J. Duran, *Dimers and clusters in praseodymium(3^+)-doped calcium fluoride. Laser selective excitation and time-resolved spectroscopy.* J. Phys. C, **14**(33), 5081-5090 (1981).
93. Y.E. Kariss, M.N. Tolstoi, and P.P. Feofilov, *Luminescence and absorption of neodymium(III) in the fluorite-type crystals.* Opt. Spektrosk., **18**(3), 440 (1965).
94. A.N. Tarashchan, O.A. Krasil'shchikova, and A.N. Platonov, *X-ray luminescence of natural fluorite.* Konstitutsiya i Svoystva Mineralov, **9**, 111-120 (1975).
95. W. Kaiser, C.G.B. Garrett, and D.L. Wood, *Fluorescence and optical maser effects in $\text{CaF}_2:\text{Sm}^{++}$.* Phys. Rev., **123**, 766-776 (1961).
96. P.P. Sorokin and M.J. Stevenson, *Solid-state optical maser using bivalent samarium in calcium fluoride.* IBM J. Research Develop., **5**, 56-58 (1961).
97. Y.B. Vladimirkii, et al., *X-ray luminescence of calcium and barium fluorides.* Opt. Spektrosk., **32**(4), 756-757 (1972).
98. A. Sivaram, et al., *Steady state and transient fluorescence studies of calcium fluorite(dysprosium) single crystals.* J. Phys. Chem. Solids, **40**(12), 1007-1018 (1979).
99. L.F. Johnson, *Continuous operation of the optical maser $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{++}$.* Proceedings of the IRE, **50**, 1691-1692 (1962).

100. M.B. Seelbinder and J.C. Wright, *Site-selective spectroscopy of holmium(3^+) doped calcium fluoride*. Phys. Rev. B, **20**(10), 4308-4320 (1979).
101. Y.E. Kariss and P.P. Feofilov, *Absorption and emission of holmium and erbium bivalent ions in crystals of the fluorite type*. Opt. Spektrosk., **15**(4), 572-574 (1963).
102. S.A. Pollack, *Multistage radiative transitions in $\text{CaF}_2:\text{Er}^{+++}$* . J. Chem. Phys., **38**, 2521-2529 (1963).
103. Z.J. Kiss and R.C. Duncan, Jr., *Optical maser action in $\text{CaF}_2:\text{Tm}^{++}$* . Proceedings of the IRE, **50**, 1532-1533 (1962).
104. M. Kirm, et al., *VUV-Luminescence and Excitation Spectra of the Heavy Trivalent Rare-Earth Ions in Fluoride Matrices*. Phys. Solid State, **47**(8), 1416-1424 (2005).
105. M. Kirm, et. al., *High-resolution vacuum ultraviolet spectroscopy of 5d-4f transitions in Gd and Lu fluorides*. Phys. Rev. **B70** 241101 (2004).
106. R. Lindner, R.T. Williams, and M. Reichling, *Time-dependent luminescence of self-trapped excitons in alkaline-earth fluorides excited by femtosecond laser pulses*. Phys. Rev. B, **63**(07), 075110 (2001).
107. G.A. Tishchenko and P.P. Feofilov, *Luminescence of color centers in fluorite crystals*. Bull. Russ. Acad. Sci. Phys., **20**, 440-444 (1956).
108. J.R. O'Connor and H.A. Bostick, *Radiation effects in $\text{CaF}_2:\text{Sm}$* . J. Appl. Phys., **33**, 1868-1870 (1962).
109. W. Viehmann, *Influence of charge compensation on ultraviolet excitation of rare-earth fluorescence*. J. Chem. Phys., **47**(3), 875-883 (1967).
110. K.V. Ivanovskikh, et al., *Vacuum Ultraviolet Excitation of Rare-Earth Ion Luminescence in Strontium Fluoride Crystals*. Russ. Phys. J., **48**(9), 984-989 (2005).
111. S. E. Ivanova, et. al., *Upconversion in Er-doped double fluoride crystals for diode pumped lasers and optical convertors*, abstracts XIII Feofilov symposium, Irkutsk, Russland, p. 51, 2007.
112. A. Molchanov, et al., *Study of the oxygen incorporation during growth of large CaF_2 -crystals*. J. Cryst. Growth, **273**(3-4), 629-637 (2005).
113. M. Huisinga, M. Reichling, and E. Matthias, *Ultraviolet photoelectron spectroscopy and photoconductivity of CaF_2* . Phys. Rev. B, **55**(12), 7600 (1997).

114. G.W. Rubloff, Phys. Rev. **B5**, 662 (1972).

10 Publikationsliste

Veröffentlichungen, die Teile dieser Arbeit enthalten:

1. *Characterisation of oxygen defects in calcium difluoride.* J. Sils, E. Radzhabov, M. Reichling, J. Phys Chem Sol **68(3)**, 420 (2007).
2. *Structure and properties of oxygen centres in CaF₂ crystals from ab initio calculation.*
A. Mysovsky, E. Radzhabov, M. Reichling, J. Sils, A. Shluger, P. Sushko, J Phys Cond Matter, *submitted* (2008).
3. *Impurities in synthetic fluorite for deep ultraviolet optical applications,* J. Sils, S. Hausfeld, M. Reichling, J Mat Sci, *submitted* (2008).
4. *Nanosecond UV laser damage and ablation from fluoride crystals polished by different techniques.* M. Reichling, J. Sils, H. Johansen, E. Matthias, Appl Phys A: Materials Science & Processing **69**, S743 (1999).
5. *Laser damage and ablation of differently prepared CaF₂ (111) surfaces,* J. Sils, M. Reichling, E. Matthias, H. Johansen, Czechoslovak Journal of Physics **49(12)**, 1737 (1999).
6. *Laser damage of alkaline-earth fluorides at 248 nm and the influence of polishing grades.*
E. Stenzel, S. Gogoll, J. Sils, M. Huisinga, H. Johansen, G. Kaestner, M. Reichling, E. Matthias, Appl Surf Sci **109/110**, 162 (1997).

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig verfasst, keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet und noch kein Promotionsversuch unternommen habe.

Osnabrück, den 1. Februar 2008

Janis Sils

Danksagung

Bezüglich der Erarbeitung dieser Dissertation gilt mein Dank in erster Linie meinem wissenschaftlichen Betreuer Prof. Dr. Michael Reichling und meinen Eltern, die für meine Ausbildung sehr viel geleistet haben. Weiterhin danke ich Dr. Ralf Lindner, der mir viele Laborskills beigebracht hat. Der Daimler-Benz- Stiftung, der Fazit-Stiftung und dem Graduiertenkolleg der Universität Osnabrück danke ich für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit. Für die besonders angenehme und fruchtbare Kooperation danke ich Prof. Evgeny Radzhabov und Dr. Andrey Mysovsky vom Institut für Geochemie in Irkutsk, Russland. Last but not least gilt mein Dank den Kollegen in der Arbeitsgruppe, die mir viel geholfen und meinen Wissenshorizont in netten Gesprächsrunden erweitert haben.