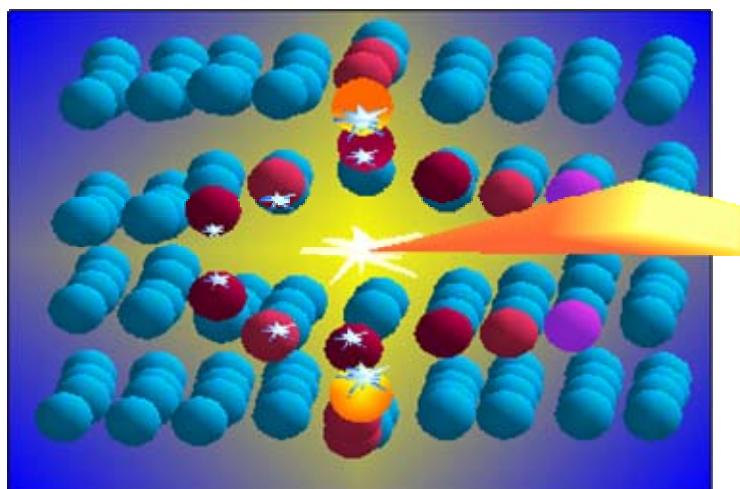


ULTRASCHNELLE ZEITAUFGELÖSTE ABSORPTIONSSPEKTROSKOPIE IM WEICHEN RÖNTGENBEREICH



Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen
Doktorgrades der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität
Würzburg

Vorgelegt von
Enikő Seres
aus
Pásztó, Ungarn.

Würzburg 2005

Eingereicht am: 24. Juni 2005
Bei Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter: Prof. Christian Spielmann
2. Gutachter: Prof. Gustav Gerber
der Dissertation

1. Prüfer: Prof. Dr. G. Gerber
2. Prüfer: Prof. H. Hinrichsen

Tag der mündlichen Prüfung: 13.12.2005

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung.....	1
2	Röntgenspektroskopie – Grundlagen.....	5
	Allgemeines.....	5
	Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie.....	7
	Feinstruktur des <i>XAS</i> Signals.....	10
	Zeitaufgelöste <i>XAS</i>	15
	Gepulste Röntgenquellen.....	16
3	Das Lasersystem.....	23
	Grundlagen.....	23
	Mathematische Beschreibung von ultrakurzen Pulse.....	24
	Pulsverbreitung und der Chirp.....	26
	Pulskompression.....	29
	Kompensation der spektralen Einengung.....	32
	Pulsformungstechniken.....	36
	Pulskompression mit dem akustooptischen Modulator: dem DAZZLER... ..	46
	Das sub-10-fs, sub - Terawatt Lasersystem.....	52
	Zusammenfassung.....	58
4	Hohe Harmonische Erzeugung im keV Bereich.....	61
	Allgemeine Theorie.....	61
	Mikroskopische Analysis.....	62
	Ionisation der Atome in wechselnden elektrischen Feldern.....	65
	Die Dipolnäherung.....	67
	Makroskopische Analysis.....	69
	Ausbreitungseffekte: der Quasi-Phasenanpassung.....	71
	Experimentelle Ergebnisse.....	74
5	Röntgenspektroskopie.....	85
	Einleitung.....	85
	Aufbau des Experiments zur Messung der Zeitaufgelösten Röntgenabsorption.....	86
	Das HH Spektrum.....	89

Statische Spektroskopie: <i>XANES</i>	93
Statische Spektroskopie: <i>EXAFS</i>	97
Dynamische Spektroskopie: <i>Time-Resolved XANES T-XANES</i>	102
Dynamische Spektroskopie: <i>Time-Resolved EXAFS T-EXAFS</i>	107
6 Zusammenfassung und Ausblick.....	117
7 Anhang.....	120
Verzeichnis der Veröffentlichungen.....	123
Danksagung.....	125

KAPITEL 1

EINLEITUNG

Bis in die 50er Jahren wurden ausschließliche Röntgenröhren in der Röntgenspektroskopie benutzt. (Parratt, 1938). In den 50er Jahren wurden die ersten Synchrotrons gebaut und für die Spektroskopie im Röntgenbereich angewendet. (Blocker *et al.*, 1950). Die auch noch heute verwendeten Techniken wurden zum ersten Mal 1948 (Elder *et al.* 1948) in der Literatur beschrieben. Doch es dauerte Jahrzehnte, bis mit den neu zur Verfügung stehenden Synchrotrons die statische Röntgendiffraktometrie zur röntgenspektroskopischen Strukturaufklärung routinemäßig benutzt werden konnte. Diese Entwicklungen werden bis heute fortgeführt und ebneten den Weg für viele Anwendungen.

Während dieser Zeit ist auch ein anderer Wissenschaftszweig entstanden, die Lasertechnik. Diese ist seit dieser Zeit auch enorm gewachsen, und jetzt fordert sie auch die Synchrotrons bei der zeitaufgelösten Röntgenspektroskopie heraus. Die Laserstrahlung war am Anfang kontinuierlich. Erst durch die späteren Entwicklungen konnte ein gepulster Betrieb realisiert werden. Mit der Zeit wurden die Laserpulse immer kürzer und die Pulsenergie ist immer mehr gewachsen.

Die kurze Pulsdauer der Laser wird in so genannten Pump-Probe Messungen verwendet: damit können schnelle Änderungen, die von einem Pumpimpuls ausgelöst werden mit einem Probestimpuls verfolgt werden. Die Auflösung der Messung ist durch die Pulsdauer gegeben. Die Pulsdauer wurde in den letzten Jahrzehnten vom Nanosekunden- bis in den Femtosekundenbereich reduziert. Hier ergibt sich aber nicht etwa eine technologische Grenze sondern eine fundamentale. Die zurzeit kürzesten Laserpulse haben eine Dauer von einigen wenigen Femtosekunden und sind damit schon sehr nahe der Periodendauer einer optischen Schwingung, die ebenfalls 1 bis 2fs beträgt. Allerdings zeigt sich auch, dass mit den zur Verfügung stehenden Laserpulsen die Zeitauflösung ausreicht um fast alle Vorgängen zu beobachten. Nur ist die Interpretation manchmal sehr schwierig, wenn es gilt das gemessene Signal einer atomaren Bewegung zuzuordnen.

Abhilfe schafft hier die Verwendung von Röntgenstrahlung, die hervorragend geeignet ist Strukturinformation direkt zu erhalten. Wenn die Strahlung gepulst ist kann damit auch die Dynamik der Struktur erfasst werden. Ein Erfolg versprechender Ansatz zur Erzeugung von Röntgenpulsen mit einer Dauer von einigen Femtosekunden ist die Konversion von ultrakurzen Laserpulsen in den Röntgenbereich. Heute dazu erfolgreich demonstrierte Techniken sind die Laser-Plasmaquellen oder die hoher Harmonische Erzeugung (*HHG*). Die Plasmaquellen erzeugen im keV Energiebereich Röntgenphotonen – aber nur mit einer Pulsdauer von einigen 100fs. *HHG* ist hingegen eine interessante Alternative, die Pulse mit einer Dauer im Attosekundenbereich erzeugen kann. Allerdings war der Spektralbereich bis vor kurzem auf einige 100eV beschränkt.

Eine Ausweitung des Spektrums von *HHG* Strahlung in den keV Bereich macht die Quelle aber erst wirklich einsetzbar für Messungen an technisch und wissenschaftlich interessanten Systemen. Im Energiebereich des Wasserfensters (ca 300 bis 600eV) können biologische Prozesse mit einer Zeitauflösung im ps-fs Bereich verfolgt werden. Im höheren Energiebereich von ca. 700eV kann man die magnetischen Eigenschaften von Selten-Erdmetallen beobachten.

Diese Arbeit ist der Entwicklung einer laserbasierten *HH*-Quelle und deren Anwendung in der zeitaufgelösten Spektroskopie gewidmet. Es sollte herausgefunden werden, welche Anforderungen werden an das Lasersystem in Bezug auf Pulsparameter gestellt, um damit Spektroskopie in einem Bereich bis zu 1keV zu machen. Auch sollte geklärt werden, welche spektroskopischen Methoden sind möglich und wo liegen ihre Grenzen. In dieser Arbeit wurde sehr viel Neuland betreten, sowohl auf dem Gebiet der Lasertechnik als auch auf der Entwicklung der *HH* Quelle. Darüber hinaus ist diese Arbeit die erste Arbeit die sich mit Anwendung von *HH*-Strahlung für zeitaufgelöste Röntgenabsorptionsspektroskopie befasst.

Das zweite Kapitel befasst sich mit den Grundlagen der Röntgenspektroskopie. Bei der Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie wird die elektronische Struktur, die Elektronenverteilungen der Atome oder Moleküle verändert: Man kann die Elektronen in das Valenzband oder in das Kontinuum anregen. Die in das Kontinuum angeregten Elektronen können gleichzeitig mit den Nachbaratomen wechselwirken, und von diesen rückstreuen. Diese Wechselwirkung wird durch elektronische Struktur, die elektronische Verteilung der Atome und Moleküle beeinflusst. Diese Vorgänge verändern die Röntgenabsorption des Materials. Durch die Messung der Veränderung der Röntgenabsorption kann man auf die atomare Struktur, die atomare Abstände folgern. Diese Messungen wurden bisher mit Synchrotronstrahlung durchgeführt, deren Pulsdauer bisher nicht kürzer als einige ps war, und damit nicht den schnellsten Änderungen folgen konnte.

Ein Lasersystem mit höherer Energie und kürzerer Pulsdauern ist der Schlüssel zu hochzeitaufgelösten Experimenten. Die Entwicklung eines solchen Lasersystems ist im dritten Kapitel beschrieben. Erster Teil des Kapitels erklärt die Probleme, die durch den Verstärkungsprozess auftreten. Die spektrale Einengung und der Energieverlust sind immer die am schwierigsten zu lösenden Probleme in einem Verstärkersystem. Wegen der nötigen zeitliche Pulsdehnung und der folgenden Pulscompression erleidet der Puls einen Energieverlust. Die nichtlinearen Effekte verursachen spektrale Einengung im Verstärkerkristall. Um diese Nachteile zu vermeiden dienen die unterschiedlichen Techniken,

wie die Verwendung einer gasgefüllten Hohlleiter zur nichtlinearen spektralen Verbreiterung und unterschiedlicher Pulsformungstechniken (akustooptische Modulator, *LCD*,...). Der verbleibende Teil des Kapitels stellt diese Methoden, ihre Vorteile und Nachteile dar. Abschließend sind die Erfolge bei der Entwicklung des Lasersystems vorgestellt: Nach allen Optimierungen wurden Pulse mit einer Energie von 3mJ und einer Dauer von 12fs realisiert.

Die erste Verwendung des neuen Systems war die Erzeugung hoher Harmonischer mit konventioneller Technik. Diese Technik basiert auf einem Aufbau mit einem Gastarget in das die Laserpulse fokussiert werden. Das vierte Kapitel beschreibt die Theorie und Schwierigkeiten des Erzeugungsprozesses durch die Erklärung der grundlegenden mikroskopischen (Erzeugung) und die makroskopischen Effekte (Ausbreitungseffekte) im Gastarget. Das Problem der niederen Konversionseffizienz im hochenergetischen Bereich kann gelöst werden, wenn die neu entwickelte Technik, die als nichtadiabatische Phasenanpassung schon in der Literatur existiert hat, angewendet wird. Sie beruht auf einer starken Fokussierung von extrem kurzen Pulsen und ermöglicht Erzeugung von Röntgenphotonen mit Energien bis zu 3,5keV.

Mit diesen schönen Erfolgen wurden die ersten statischen spektroskopischen Experimente durchgeführt. Die aufgenommenen Spektren zeigen schöne Absorptionskanten bei Titan, Kupfer, und Neon, Platin. Die Auswertungen dieser Spektren zeigen, dass es genügend Photonen bis 1keV gibt und ermöglichen so die Anwendung der so genannten *EXAFS* Technik. Im fünften Kapitel werden die gemessene Röntgenspektren und die mit der *EXAFS* Methode ermittelten atomaren Abständen von Silizium, Titan und Kupfer, dargestellt. Dieses Kapitel beschreibt ferner unsere ersten erfolgreichen Experimenten zur zeitaufgelöste Röntgenabsorptionsspektroskopie in der Nähe der Silizium *L*-Kante bei 100eV. Die Zeitauflösung, die mit Hilfe der Pump-Probe Technik erzielt werden konnte war besser als 20fs. Die Messungen wurden in einem weiten Energie – und Zeitbereichen durchgeführt: im Bereich von 0-100ps und 0-1ps, sowie von ca. 70eV bis 500eV. Die bestimmten Zeitkonstanten, stimmen mit in der Literatur angegebenen Werten für die unterschiedlichen Relaxationsprozessen sehr gut überein.

LITERATURVERZEICHNES DES 1. KAPITEL

Blocker, W., Kenney, W., Panofsky, W., K., H.

Transition Curves of 330-MeV Bremsstrahlung

Phys. Rev. 79: 419-428 (1950)

Elder, F. R., Langmuir, R.V., Pollock, H., C.

Radiation from Electrons Accelerated in a Synchrotron

Phys. Rev. 74: 52-56 (1948)

Parratt, L. G.

The Silver L Series X-Ray Spectrum: Line Widths, Wave-Lengths, Relative Intensities,
Satellites, and Widths of Energy Levels

Phys. Rev. 54: 99-104 (1938)

KAPITEL 2

RÖNTGENSPEKTROSKOPIE - GRUNDLAGEN

2.1 ALLGEMEINES

Die Röntgenstrahlung ist ein Teil des elektromagnetischen Strahlungsspektrums. Die Wellenlänge der Röntgenstrahlung, dehnt sich von $0,02\text{\AA}$ bis 100\AA aus, ist damit im Bereich der atomaren, molekularen Abstände. Die Röntgenstrahlung wird dabei in folgende Bereiche unterteilt:

- ultraweiche $< 1\text{keV}$ ($\lambda > 1\text{nm}$) bzw. XUV
- weiche $1\text{keV} < E < 10\text{keV}$ als (0,1 nm- 1 nm),
- harte $10\text{keV} < E < 100\text{keV}$ (0,1 nm -0,01 nm)
- ultraharte $E > 100\text{keV}$ ($\lambda < 0,01\text{ nm}$)

Die Verwendung von Strahlung in diesem Wellenlängenbereichs liefert bei Wechselwirkung mit Materie direkte Informationen, über die Abmessungen der materiellen Struktur. (Agarwal 1991, Rose-Petruck *et al.*, 1999, Bressler *e. al.*, 2002, Moffat *et al.*, 1992, Wark, 1996). Deshalb ist und war die Entwicklung und Anwendung von Röntgenquellen für die Strukturaufklärung immer von größtem wissenschaftlichem Interesse. Die erste Röntgenröhre wurde von *W.C. Röntgen* 1895 in Würzburg realisiert. Er entdeckte, dass bei der Wechselwirkung der beschleunigten Elektronen mit Materie eine neue Art von Strahlung entsteht. Die abgebremsten Elektronen strahlen ein breites kontinuierliches Spektrum aus, worauf die charakteristischen Linien stehen.

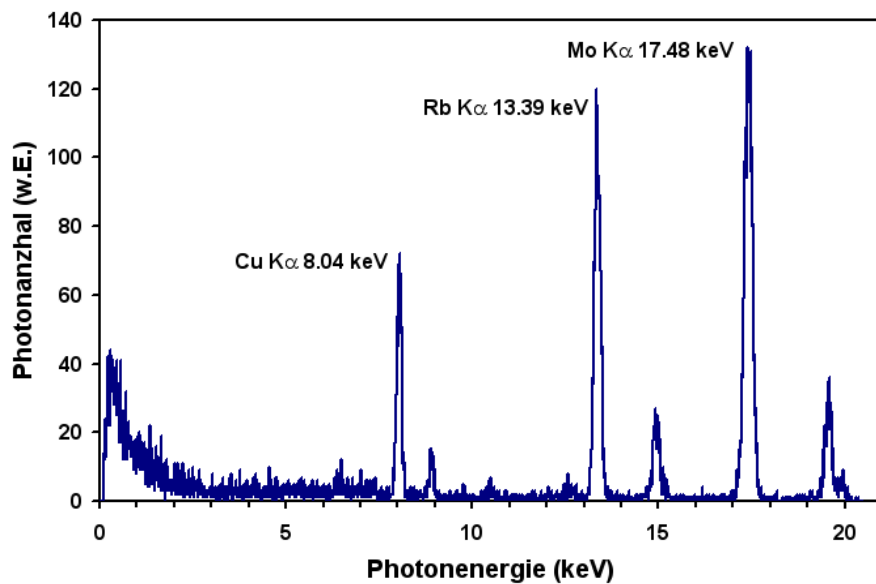


Abbildung 2.1: Typische Röntgenspektren von Kupfer, Rubidiums und Molybdän.

Der kontinuierliche Teil wird auch als Bremsstrahlung bezeichnet und dessen maximale Frequenz hängt nur von der angelegten Spannung und nicht vom verwendeten Anodenmaterial ab. Die Frequenz der die Elektronenanregung folgende Linienstrahlung ist für das verwendete Anodenmaterial charakteristisch. Die Frequenzen ν der Linien sind durch Moseley Gleichung beschrieben:

$$\nu = R_{\infty} c \left(\frac{M}{m + M} \right) Z^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (2.1)$$

Hierbei sind m und M die Masse des Elektrons und die Masse des Atomkerns, n_f und n_i zeigen die Hauptquantenzahl des Anfangs- und Endzustand, R_{∞} ist die Rydberg-Konstante. Die in Materie einschlagenden Elektronen können Elektronen vom Grundzustand ins Kontinuum anzuregen. Das so entstehende Loch wird durch ein Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt. Das zurückfallende Elektron strahlt dabei ein Photon, das der Energiedifferenz der beiden Zustände entspricht, ab.

Im Gegensatz dazu kann in einem modernen Synchrotron kontinuierlich Röntgenstrahlung in einem sehr weiten Bereich erzeugt werden. In einem Synchrotron laufen Elektronen mit relativistischen Geschwindigkeiten auf einer Kreisbahn wo sie mittels starker Ablenkmagneten gehalten werden, um. Die abgegebene Strahlung ist Bremsstrahlung und wird an allen Stellen, bei denen die Elektronen ihre Richtung wechseln, abgegeben. Die maximal erzielbare Frequenz der Strahlung ist durch die Geschwindigkeit der Elektronen und der minimalen Krümmung der Bahn gegeben. Durch Einbau von zusätzlichen Elementen (*Insertion devices*) kann die Anzahl der erzeugten Photonen weiter erhöht werden.

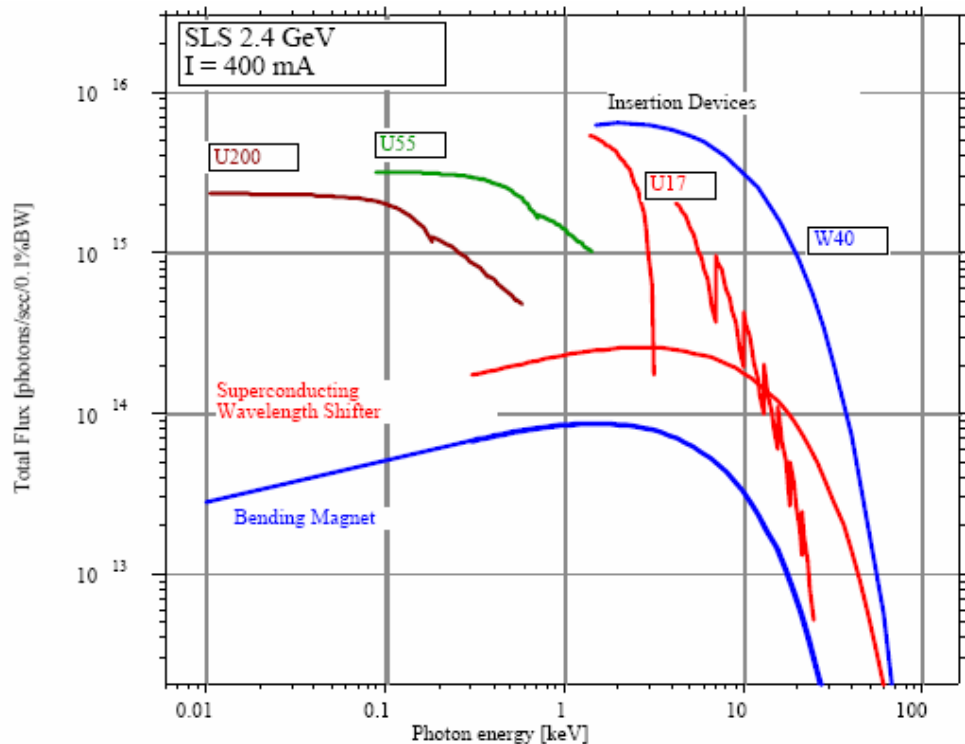


Abbildung 2.2: Typisches Spektrum des Synchrotrons. (Ingold *et al.*, *SLS Handbook*) Die typische Energie dehnt bis ca. 100keV aus. Das Spektrum hinter einem Umlenkmagnete (*bending magnet*) ist kontinuierlich, während das hinter einem Undulator (*U17*) eine ausgeprägte Struktur hat.

2.2 WECHSELWIRKUNG VON RÖNTGENSTRAHLUNG MIT MATERIE

Sowohl die Bremsstrahlung als auch die charakteristische Strahlung wird zur Aufklärung der Struktur der Materie verwendet. Darüber hinaus kann auch aus dem Erzeugungsprozess selber Information über die atomare Struktur gewonnen werden. Dazu wird die zu untersuchende Probe mit einem Röntgenstrahl oder Elektronenstrahl beleuchtet, und die materialabhängigen Informationen kann durch Absorption, Diffraction, Fluoreszenz oder erzeugte Photoelektronen erhalten werden.

Bei der Röntgendiffraktometrie (*XRD*, *X-Ray Diffraction*) wechselwirkt der Röntgenstrahl mit den Elektronenhüllen der atomaren Gitter. Das auftretende Beugungsmuster liefert Informationen über die atomaren Abstände des kristallinen Gefüges. Bei nicht zu hohen Photonenenergien erfolgt diese Streuung elastisch: es gibt keinen Energieverlust und dann spricht man auch von kohärenter Streuung (*Rayleigh Streuung*). In diesem Fall ist die gestreute Wellenlänge gleich, wie der ursprünglichen Röntgenwellenlänge.

Wenn ein Rumpfelektron herausgeschlagen wird, so kann es anschließend einen strahlenden Übergang geben. Die erzeugten Photonen werden im Rahmen der Röntgen Fluoreszenz

Analyse (*RFA*, engl. *XRF*, *X-Ray Fluorescence*), beschrieben und charakterisiert. *RFA* ist primär nur elementspezifisch Methode und erlaubt nicht nur eine qualitative sondern auch quantitative Analyse der im Probenvolumen enthaltenen Bestandteile. Für ausgewählte Fälle kann auch eine Information über die Struktur gewonnen werden. Wichtig in diesem Zusammenhang ist auch zu erwähnen, dass bei der *RFA* eine Primäranregung des Targets auch mit Elektronen, deren Energie gering genug, ist um keine Bremsstrahlung zu erzeugen, möglich ist.

Bei der Röntgenspektroskopie für chemische Analysen (*ESCA*, *XPS X-Ray Phototelectron Spectroscopy*) werden die entstehenden Photoelektronen detektiert und ausgewertet. Dabei handelt es sich aber um eine Technik, die im Wesentlichen auf Oberflächen beschränkt ist. Man kann damit typischerweise Informationen nur aus zwei oder drei Atomschichten erhalten, obwohl die anregende Röntgenstrahlung wesentlich tiefer eindringt.

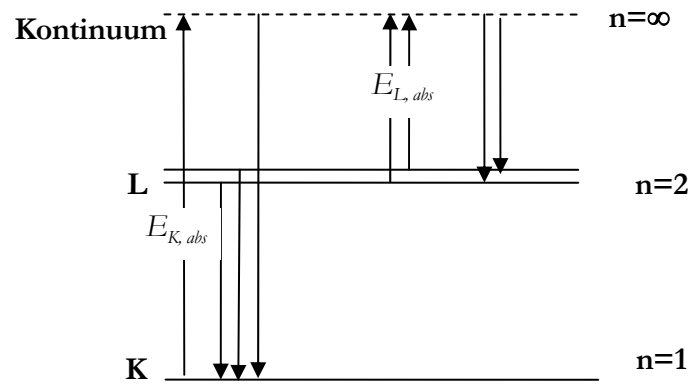
Die Absorptionsspektroskopie (*XAS*, *X-Ray Absorption Spectroscopy*) liefert Informationen über die atomare Struktur, aber auch atomare Abständen und chemische Bindungen. Da diese Technik in einem späteren Teil der Arbeit verwendet wird, wird hier schon näher darauf eingegangen.

Bei Absorption wird der Röntgenstrahl in der Materie mit einer Intensität von I_0 eintreten, und wird das Materie mit einer Intensität von I verlassen:

$$I = I_0 e^{-\mu d} \quad (2.2)$$

Hierbei ist d die Dicke des Materials und μ der lineare Schwächungskoeffizient. Der eintretende Röntgenstrahl kann die Elektronen aus dem kernnahen Bereich in das Kontinuum anregen. Wenn die Energie der Photonen erhöht wird, dann kommt es immer dann zu einem Sprung im Absorptionsspektrum, wenn die Energie groß genug ist, um Elektronen aus einer tiefer liegenden Schale anzuregen.

a)



b)

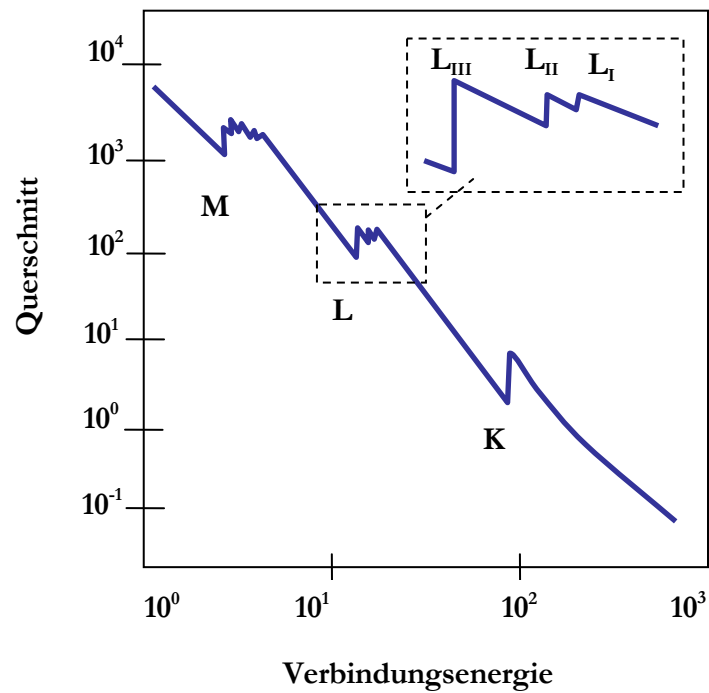


Abbildung 2.3: Photonen können mit geeigneter Energie Elektronen von *K* und *L* Schale ins Kontinuum anregen. Die Absorptionskante ist bei der *K*-Kante und aufgespalten bei der *L*-Kante.

Ein typisches Absorptionsspektrum ist in *Abb. 2.3.* dargestellt. Bei genauerer Betrachtung sieht man, dass nur die *K-Kante* aus einem einfachen Sprung besteht. Im Bereich der *L - Absorptionskante* kann man drei, gut aufgelöste Sprünge sehen, im Bereich der *M - Kante* wird die Auflösung dieser Kanten schlechter. Diese Feinstruktur rühre vom Aufbau des im Fall Atoms entsprechend dem Schalenmodell her. Die durch die Hauptquantenzahl n definierten Schalen sind in Unterschalen, die durch das Tripel der Quantenzahlen n , l (Bahndrehimpulsquantenzahl) und j (Gesamtdrehimpuls) charakterisiert sind. Die Energieaufspaltung zwischen den Kanten L_{II} und L_{III} d.h. $L_{22}p_{1/2}$ und $L_{22}p_{3/2}$ ist die bekannte Dublettaufspaltung. Sie wächst mit der vierten Potenz der Kernladungszahl Z . Der Abstand zwischen L_I und L_{II} beruht dagegen auf der Aufhebung der l -Entartung für Atome mit $Z > 1$. Durch die unterschiedliche Abschirmung kommt es zu dem Energieunterschied, der aber deutlich weniger stark von Z abhängig ist, als die Dublettaufspaltung.

Zwischen den Kanten nimmt der Absorptionskoeffizient mit zunehmender Photonenenergie ($h\nu$) ab. Dies gilt für alle Materialien und der Koeffizient μ ist proportional zu ν^3 und Z^α , wobei α zwischen 3 und 4 liegt. Die ν^3 Abhängigkeiten lassen sich mit dem Hertz'schen Modell des freien Elektrons als erzwungener Oszillator darstellen.

2.3 FEINSTRUKTUR DES XAS SIGNALS (XASF)

Wird Röntgenspektroskopie mit guter Auflösung betrieben, so kann die im vorherigen Absatz beschriebene Feinstruktur beobachtet werden. Die beschriebenen Kanten sind aber ein Eigenschaft des Atoms und in erster Näherung von der Umgebung des Atoms unabhängig, da in chemischen Bindungen nur die Elektronen der äußeren Schalen involviert sind. Dies stimmt zwar in erster Näherung, doch bei hinreichend hoher spektroskopischer Auflösung lässt sich ein Einfluss der chemischen Bindung auf die Energie und Struktur der Absorptionskante feststellen.

Im wesentliche unterscheidet man bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie zur Strukturaufklärung zwischen folgenden Bereichen:

- Kantenbereich (*XAMES, X-Ray Absorption Main Edge Spectroscopy*). Die Lage der Absorptionskante enthält Informationen über die elektronische Struktur der Atome und die Struktur des Materials. Der Vorkantenbereich enthält weiters Informationen über die Elektronenkonfigurationen und die Symmetrie der Umgebung des Absorberatoms. Die Messungen werden in einem Bereich von -10eV bis + 10eV um die Kante des Atoms gemacht. Die Verschiebung der Kante wird oft auch als „chemical shift“ bezeichnet.
- Nahkantenbereich (*XANES, X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy*) liefert Informationen über die Valenzelektronen und die chemischen Bindungen. Dabei wertet man den Bereich bis ca. 10 - 40eV über der Kante aus.
- Kantenferner Bereich (*EXAFS, X-Ray Absorption Extended Fine Structure*) enthält strukturelle Informationen über die Umgebung des Atoms, also über atomare Abstände. Dabei wird die Absorption in einem Bereich von 40eV bis 1000eV über der Kante gemessen und ausgewertet.

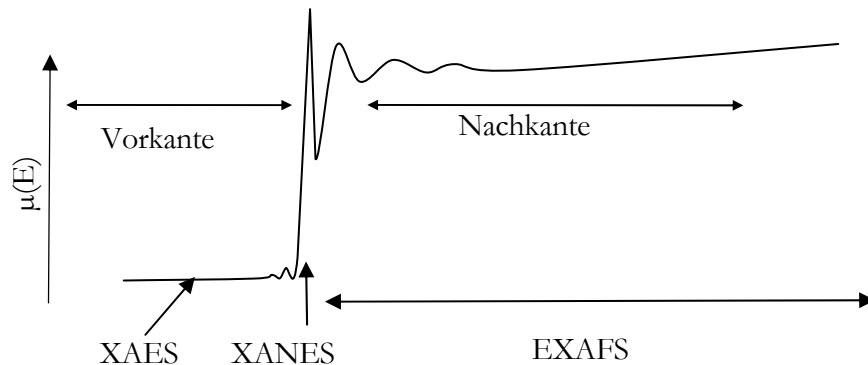


Abbildung 2.4: Die Röntgenabsorptionsspektroskopie im Nahkantenbereich (*XANES*) liefert Informationen über die Valenzelektronen und die chemischen Bindungen, der kantenferne Bereich (*EXAFS*) strukturelle Informationen über die Umgebung des Atoms, also die atomaren Abstände

EXAFS Signal bei der K-Kante

Prinzipiell kann Strukturaufklärung mit *XANES* und *EXAFS* gemacht werden. Allerdings sind *XANES* Messungen nicht so leicht zu interpretieren, wenn es darum geht den Abstand benachbarter Atome zu bestimmen. Die Grundidee von *EXAFS* kann sehr einfach dargestellt werden, und auch die Auswertung beschränkt sich auf wenige mathematische Operationen und lässt sich geschlossen darstellen. Neben dieser einfachen und intuitiven Methode zur Auswertung hat *EXAFS* weitere Vorteile. Für die Aufnahme eines *EXAFS* Spektrums mit gutem Signal zu Rauschverhältnis werden viel weniger Photonen gebraucht, als für ein Diffraktionsexperiment. Dies ist vor allem dann ein Vorteil, wenn wie in unserem Fall eine Quelle mit einer sehr kleinen Brillanz verwendet wird. Weiters hat *EXAFS* auch noch den Vorteil, dass nur die Nahordnung für das gemessene Signal eine Rolle spielt. Damit kann auch die Struktur von ungeordneten Systemen oder einzelnen Molekülen bestimmt werden, während *XRD* immer auf ein kristallines System (Fernbereichsordnung) angewiesen ist. Die Grundlagen von *EXAFS* werden im folgen kurz zusammengefasst.

Die einfallenden Photonen regen Elektronen vom Valenzband ins Kontinuum an: Die erzeugten und auslaufenden Photoelektronen werden elastisch von Nachbaratomen gestreut. Quantenmechanisch gesprochen wird ein Teil der Wellenfunktion des Photoelektrons von dem Nachbaratome reflektiert, und es kommt zu einer Interferenz. Die Periode des Interferenzsignals ist proportional zum Abstand der Atome. Zur Auswertung wird das transmittierte Signal als Funktion der Energie der anregenden Photonen gemessen. Die Modulation hängt vom Gangunterschied der vorhin beschriebenen Teilwellen ab, und ist für einen fixen Abstand eine Funktion der Energie. Diese Theorie ist in der Literatur im Detail unter anderem in folgenden Publikationen beschrieben: Stern 1974, Stern *et al.*, 1974, Lytle *et al.*, 1975, Lee *et al.*, 1975, Rehr *et al.*, 1992, Siper, 2002.

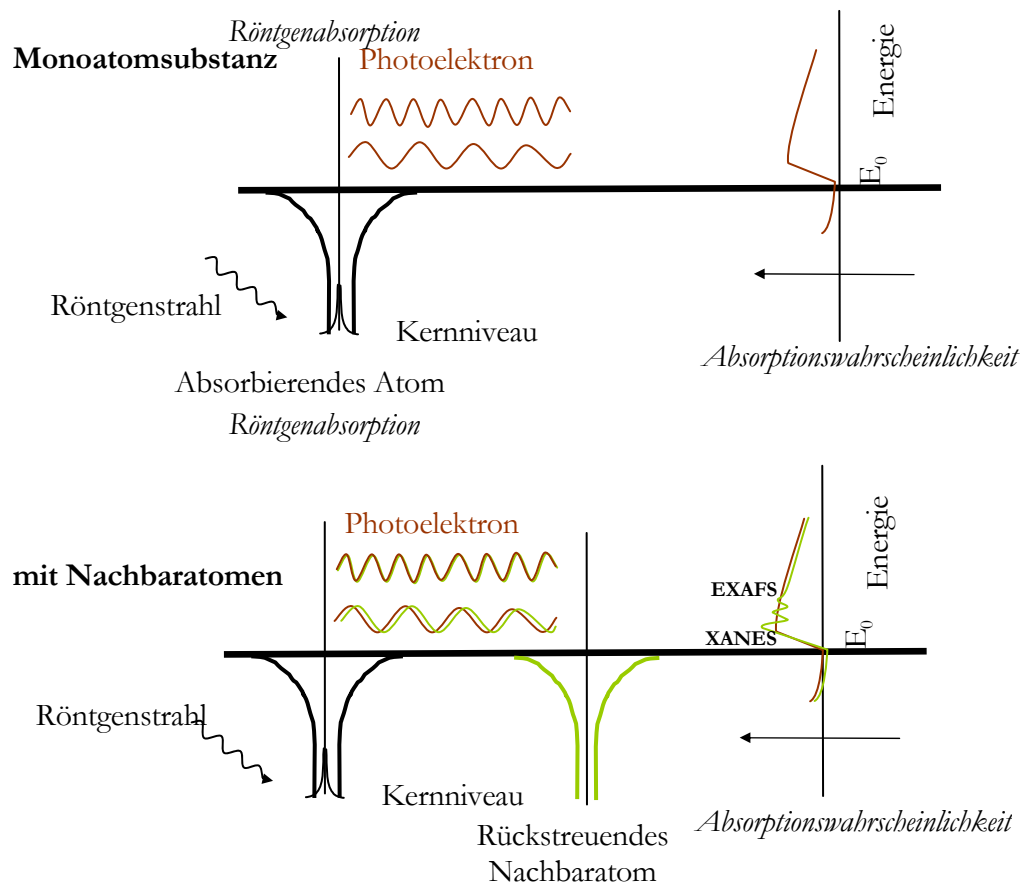


Abbildung 2.5: Durch die Anwesenheit von benachbarten Atomen kann Photoelektron von den Elektronen dieses benachbarten Atoms streuen und das gestreute Elektron kann zum ursprünglichen Atoms zurückkehren

Die Auswertung eines gemessenen *EXAFS* Spektrums wird folgendermaßen durchgeführt. Zuerst wird der $\chi(E)$ der normierte *EXAFS* berechnet:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E_0)}{\Delta\mu_0(E)}, \quad (2.3)$$

wobei $\mu(E)$ der gemessene Absorptionskoeffizient ist, $\mu_0(E)$ der glatten Hintergrundfunktion, oder der Absorptionskoeffizient des entsprechenden Atoms ist, und $\Delta\mu_0(E)$ ist der gemessene Sprung der Absorption $\mu(E)$ bei der Schwellenenergie E_0 . Als nächsten wird zweckmäßigerweise den Wellenlänge bzw. Energiebereich in den Bereich der Wellenzahl k der Photoelektronen zu transformieren:

$$k = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}(h \cdot \nu - E_0)}. \quad (2.4)$$

Hierbei stellen m_e die Masse des Elektrons, E_0 die Energie der Absorptionskante, und $h \cdot \nu$ die einfallende Energie der Röntgenstrahlung dar. Das nun berechnete Signal $\chi(k)$ trägt die Information über die Abstände und Art der benachbarten Atome. Es ist einfach eine Überlagerung der Interferenzen durch die rückgestreuten Anteile der Wellenfunktion. Das Signal im Fall der Anregung von Elektronen an der *K-Kante* lautet:

$$\chi(k) = \frac{1}{k} \sum_j \frac{N_j |f_j(k, \pi)|}{kr_j^2} \sin[2kr_j + \Psi_j(k)] \cdot e^{-2k^2 \sigma_j^2} e^{-\frac{2r_j}{\lambda_j(k)}} \quad (2.5)$$

Dabei ist j die Anzahl der rückstreuenden Atome mit einem bestimmten Abstand, N_j die Anzahl der Rückstreuatome im gleichen Abstand. $f(k)$ und $\Psi(k)$ geben die Amplitude und Phasenverschiebung, die bei der Streuung auftritt, an. r_j ist der Abstand der Atome in einem bestimmten Abstand vom Absorberatom und σ^2 ist das Fehlerquadrat des mittleren Atomabstands. Der folgende Faktor

$$e^{-2k_j \sigma_j^2} \quad (2.6)$$

wird auch als Debye-Waller-Faktor bezeichnet, und ist ein Maß für die Verschmierung des Interferenzsignals. Aufgrund der dämpfenden Eigenschaften kann auch davon ausgegangen werden, dass nur Streuungen an den nächsten Nachbarn eine Rolle spielen. Die Signalamplituden der weiter entfernten tragen nicht mehr bei. Das Photoelektron soll elastisch von den Nachbaratomen gestreut werden. Weiters muss das Photoelektron gestreut werden bevor das erzeugte Loch aufgefüllt wurde. Sind diese Näherungen nicht zulässig so ist ein Korrekturterm in der folgenden Art erforderlich:

$$e^{-\frac{2r_j}{\lambda_j(k)}}, \quad (2.7)$$

Die Größe $\lambda_j(k)$ hat die Bedeutung einer energieabhängigen mittleren freien Weglänge der Photoelektronen. Die Phase der zurückkehrenden Elektronenwelle ist verschoben um den Wert von $\psi(k)$:

$$\Psi_j(k) = \phi_j(k) + 2\delta_1'(k) \quad (2.8)$$

Wobei $\phi_j(k)$ die Phasenverschiebung durch die Rückstreuung vom j -ten Nachbaratom ist. δ_j bezeichnet die Phasenverschiebung des Photoelektrons im Potenzial eines Atoms in der j -ten Schale. Die Amplitude der Rückstreuung ist:

$$f(k, \pi) = |f(k, \pi)| e^{i\phi(k)} = \frac{1}{2ik} \sum_l (2l+1) (e^{2i\delta_l} - 1) (-1)^l \quad (2.9)$$

Für $\delta_1'(k)$ ist das Potential des zentralen Atoms verantwortlich.

Mit Hilfe des angegebenen Formalismus kann das *EXAFS* exakt berechnet werden. Für die Auswertung wird das gemessene Signal mit dem berechneten verglichen und erlaubt so eine vollständige Aufklärung der Struktur. In vielen Fällen kann aber die Zusammensetzung der nächsten Nachbarn mit anderen Methoden bestimmt werden, und man ist nur mehr an dem atomaren Abstand interessiert. In diesem Fall muss nur mehr das Argument der Winkelfunktion in *Gleich. 2.5.* berücksichtigt werden. Durch eine einfache (numerische) Fouriertransformation kann der Atomabstand bei Kenntnis der Phasenverschiebung $\psi(k)$ berechnet werden.

Bisher wurde die meisten Experimente zu *EXAFS* mit Synchrotronstrahlung beobachtet (Bzowski *et al.*, 1993, Filiponi *et al.*, 1975, Johnson *et al.*, 2003, D'Angelo *et al.*, 1996, Bianconi *et al.*, 1987, Farges *et al.*, 1997, Faraci *et al.*, 1997, Pong *et al.*, 1996). Die Tatsache, dass die *XAFS* Oszillationen aus unterschiedlichen Frequenzen bestehen die unterschiedlichen Abständen der Schalen entsprechen, führt zur Verwendung der Fourier Transformation.

EXAFS Signal bei der L-Kante

Bisher wurde angenommen, dass das Elektron durch eine Anregung in der *K*-Schale erzeugt wird. Allerdings lässt sich *EXAFS* auch bei anderen Schalen durchführen. Allerdings wird hier die Auswertung etwas komplizierter. Grund ist, dass das Elektron im Grundzustand in einem *p* ähnlichen Zustand ist. Aufgrund der Auswahlregeln kann das erzeugte Photoelektron ein *s*- oder *d*-artiges Elektron sein. Diese unterscheiden sich nicht nur energetisch sondern auch die Phasenunterschiede bei der Streuung sind unterschiedlich und zusätzlich kann es noch zu einer Überlagerung der beiden Zustände kommen. Die allgemeine Formel ist:

$$\chi(k) = \frac{1}{k} \sum_j \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} (1 + 3 \cos^2 \Theta_j) M_{21}^2 \sin[2kr_j + 2\delta_2'(k) + \phi_j(k)] + \\ + \frac{1}{2} M_{01}^2 \sin[2kr_j + 2\delta_0'(k) + \phi_j(k)] + \\ + M_{01} M_{21} (1 - 3 \cos^2 \Theta_j) \sin[2kr_j + \delta_0'(k) + \delta_2'(k) + \phi(k)] \end{array} \right\} \cdot \quad (2.10)$$

$$\left(M_{21}^2 + \frac{1}{2} M_{01}^2 \right)^{-1} N_j \frac{|f_j(k, \pi)| e^{-2k^2 \sigma_j^2}}{kr_j^2} e^{-\frac{2r_j}{\lambda_j(k)}}.$$

Wobei M_{01} und M_{02} die Elemente der radialen Dipolmatrix zwischen den $l=1$ Anfangszustand und dem $l=0$ und $l=2$ Endzustand sind. Das Signal ist weiters noch von der Orientierung der Atome abhängig. Im Fall von polykristallinem Material verschwindet durch der dritte Term der Gleichung. Die Theorie (Lee *et al.* 1981) konnte weiters zeigen, dass der zweite Term vernachlässigbar ist, wegen des kleinen Werts vom M_{01} . In diesem Fall kann man sagen, das man *EXAFS* Signal der *L-Kante* genau so analysieren kann wie durch *Gleich. 2.5* geschrieben ist.

2.4 ZEITAUFGELÖSTE XAS

Neben den statischen XAS Methoden zur Strukturbestimmung kann bei Verwendung einer gepulsten Röntgenquelle auch die Dynamik von Strukturänderungen beobachtet werden. Dies ist im Prinzip auch mit klassischer zeitaufgelöster optischer Spektroskopie möglich. Allerdings kann damit nur indirekte Information über die Struktur gewonnen werden. So ändert sich der Brechungsindex eines Materials, wenn es einen Phasenübergang von der festen in die flüssige Phase gibt. Wird dieser Übergang aber durch einen kurzen Laserpuls angeregt, so gibt es auch noch eine Anregung von Ladungsträgern vom Valenz- in das Leitungsband. Auch dieser Prozess ändert den Brechungsindex. Von einer beobachteten Änderung kann daher nicht auf das tatsächliche Geschehen zurück geschlossen werden. In *Abb. 2.6* sind die wichtigsten Vorgänge bei der Wechselwirkung eines Laserpulses mit Materie und die die entsprechenden Zeitskalen dargestellt.

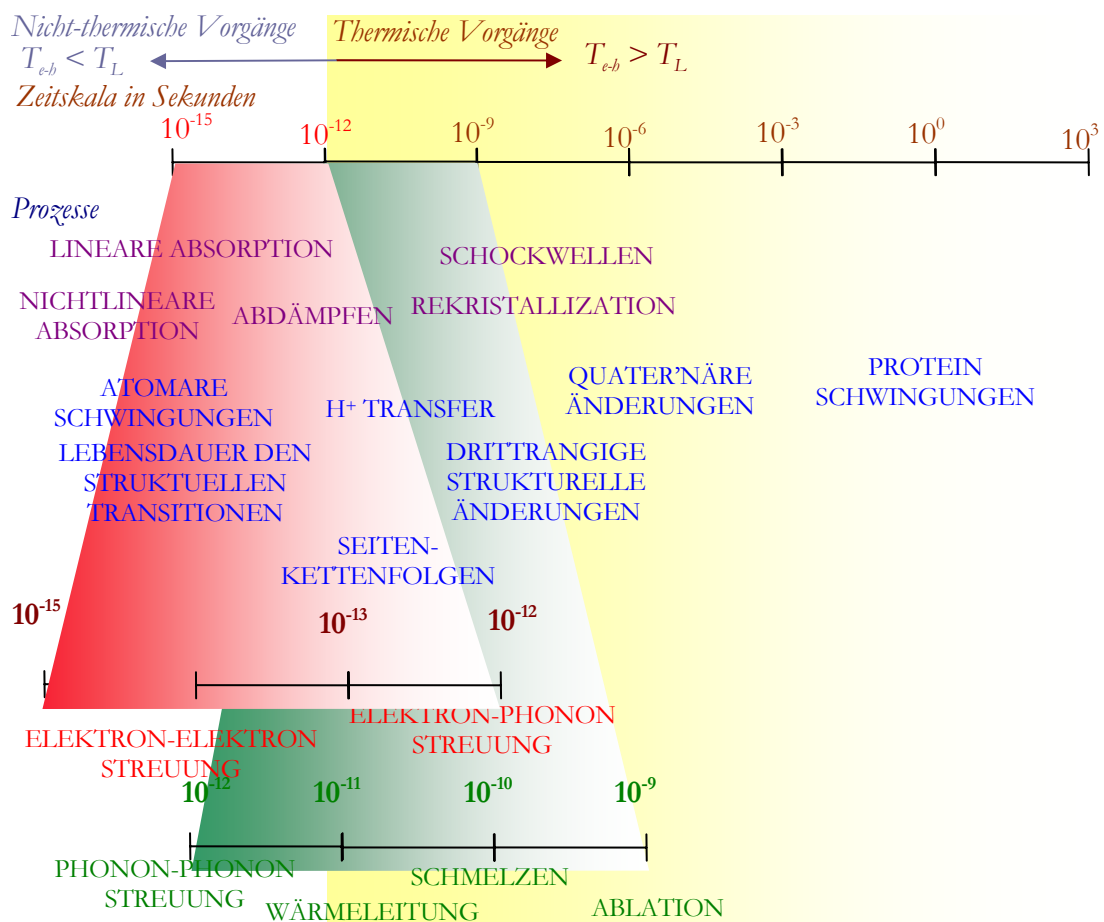


Abbildung 2.6 : Zeitskala der optischen Vorgänge. Die optische Anregung verändert die elektronische Verteilung der Atome, die atomaren Abstände, chemische Verbindungen. Diese Vorgänge finden in den ersten Pikosekunden statt. Die späteren thermischen Effekte können das Material schmelzen oder irreversible Veränderungen (Ablation) verursachen.

Viel der beschriebenen Prozesse lassen sich sinnvollerweise nur mit zeitaufgelösten Röntgenspektroskopie beobachten. Dazu gehören alle Prozesse, die direkt mit einer Strukturänderung zu tun haben, wie Schmelzen, Rekristallisation, Schockwelle usw. Diese treten alle auf einer Zeitskala von einigen ps und darüber hinaus auf. Vor diesen Änderungen kommt es aber zu Phononschwingungen, die Oszillationsperioden von weniger als hundert fs haben. Um solche Vorgänge zu charakterisieren ist es notwendig den Abstand der Atome z.B. mit zeitaufgelöstem *EXAFS* zu bestimmen. Dazu sind dann Röntgenpulse mit einer Dauer von wenigen fs erforderlich. Bei der Anregung mit Laserpulsen ändert sich auch die Anzahl der besetzten Zustände in Valenz- und Leitungsband. Eine Möglichkeit diese zu verfolgen ist zeitaufgelöste *XANES*. Nahe der Kante ist auch ein Übergang von einem Innerschalenniveau in das Leitungsband möglich. Durch Anregung mit einem Laser werden Löcher im Valenzband erzeugt, und ermöglichen nun eine Absorption von Innerschalenelektronen in das Valenzband. Aus diesen Änderungen des *XANES* Spektrums kann dann auf die schnelle *Elektron – Elektron Streuung* auf einer fs-Skala, die *Elektron-Phonon Streuung* auf einer 10-100fs Skala geschlossen werden (Sundaram *et al.*, 2002, Groeneveld, *et al.*, 1995).

Wie anhand von diesem Beispiel gezeigt eröffnet die zeitaufgelöste *XAS* viele neue faszinierende Möglichkeiten der Strukturaufklärung. Einerseits kann damit auf Seiten der Grundlagenforschung Neuland betreten werden, andererseits ermöglichen die gewonnenen Erkenntnisse auch eine Optimierung der Mikro- und Nanostrukturierung mit ultrakurzen Laserpulsen.

2.5 GEPULSTE RÖNTGENQUELLEN

Um diese Vorgänge zeitaufgelöst zu untersuchen braucht man eine entsprechende Quelle für die Anregung der Prozesse (Pumpstrahl) und eine entsprechende Quelle für die Messung der Veränderung (Probestrahl). Der Pumpstrahl wird in den meisten Fällen ein ultrakurzer Laserpuls sein. Die Anforderungen an den Probestrahl sind, neben einer Wellenlänge im Röntgenbereich, auch eine entsprechend kleine Pulsdauer im sub- Pikosekundenbereich. Die folgende *Abb. 2.7.* gibt einen Überblick über die existierenden Röntgenquellen deren Energiebereich, Pulsdauer und Brillanz.

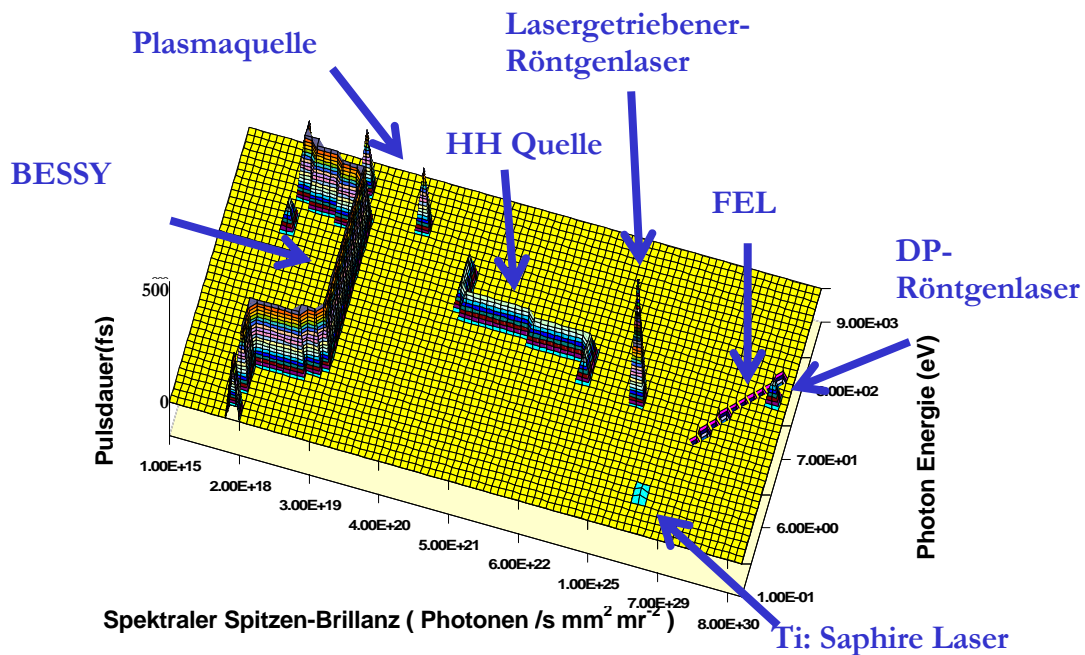


Abbildung 2.7: Verfügbare Röntgenquellen. Die *Synchrotrone* liefern Pulse bis 100keV aber mit ps Pulsdauer. Kürzere Pulse hätten nur weniger Photonen. Die kommerzielle *HH* (Hohe Harmonische) Quelle liefern Pulse im fs oder im as Bereich, mit Energien bis den keV Bereich.

Röntgenquellen im ns Bereich

Das Spektrum der Nachfolger der klassischen *Röntgenröhren*, setzt sich aus einem kontinuierlichen Untergrund (Bremsstrahlung), sowie aus einem für das Targetmaterial charakteristischen Linienspektrum, das der Bremsstrahlung überlagert ist zusammen. Ihrer Spektren dehnen auf einen Energiebereich von bis einige keV aus. Zeitauflösung kann mit ihnen erzielt werden, wenn die Beschleunigungsspannung gepulst ist. Die kürzesten Pulse ergeben sich aus der An- und Abfallszeit der Hochspannung, die einige ns beträgt. Ein anderer Ansatz verwendet eine kontinuierliche Hochspannung in Kombination mit einer Photokathode. Die Elektronen werden z.B. durch einen kurzen *UV* Laserpuls in einer Metallkathode erzeugt. Durch Coulombwechselwirkung und Raumladungseffekt verbreitert sich der Elektronenpuls aber sehr rasch, dass auch hier trotz Verwendung von Femtosekundenlaserpulsen nur Röntgenpulse mit einigen ps hergestellt werden können. Die heutigen lasergetriebenen Röntgendioden erzeugen Pulse von 3-21ps, mit 10^4 Photon/s. (Hinze *et al.*, 2004)

Röntgenquellen im ps Bereich

Synchrotrone sind eine weit verbreite brillante Röntgenquelle in einem Energiebereich von 10eV bis 10keV (10^{20} Photonen /s mm² mrad⁻²). Der Ausgang eines Synchrotrons ist gepulst und die Pulsdauer ist durch die Länge des Elektronenpulses gegeben. Diese liegt typischerweise im Bereich von einigen 10ps. Mit Hilfe der so genannte „*slicing Technik*“

können in einem Synchrotron Pulse auf eine Dauer von 50 - 100fs Dauer verkürzt werden. Durch die Wechselwirkung des 30ps Elektronpulses und eines optischen fs Laserpulses werden im Wechselwirkungsbereich ein kleiner Teil der Elektronen zeitlich und räumlich von dem Hauptelektronenpuls getrennt. Dieser verkürzte Elektronenpuls erzeugt dann ein einem Ablenkmagnet Synchrotronstrahlung mit einer Dauer von ca. 100fs Bund einer Energie von einigen keV. Allerdings haben diese Pulse eine um viele Größenordnungen kleinere spektraler Spitzen-Brillanz von nur 10^{12} Photonen /s mm²mr². (Schoenlein, *et al.*, 2000, Bressler *et al.*, 2004, Wende 2004).

Röntgenquellen im fs Bereich

Bei der Wechselwirkung intensiver Laserpulse mit fester Materie kommt es bereits im (zeitlichen) Anstieg der Pulsintensität zu einer Plasmabildung. Die höchste Intensität wechselwirkt dann nur mehr mit dem Plasma, wo die Elektronen sehr stark beschleunigt werden. Die Elektronen kollidieren mit den neutralen Atomen, und wenn die Laserparameterrichtig eingestellt sind, dann gibt das Plasma hauptsächlich K_{α} Linienstrahlung im keV Bereich ab. Diese *Laserplasma - Röntgenlinienquellen* haben dabei eine spektraler Spitzen-Brillanz von 10^{19} - 10^{17} Photonen /s mm²mr². Die bisher existierenden Systeme erlaubten eine Abschätzung der Röntgenpulsdauer im Bereich von 100 bis 300fs (Sokolowski-Tinten *et al.*, 2004, Feurer *et al.* 2001). Quellen dieser Art werden sehr erfolgreich für zeitaufgelöste Röntgendiffraktion eingesetzt.

Eine weitere Quelle von gepulster Röntgenstrahlung ist die Hohe Harmonische (*HH*) *Röntgenquelle* (Spielmann, 2004). In ihr wird durch nichtlineare Wechselwirkung von intensiven Laserpulsen in einem Gas weiche Röntgenstrahlung mit einzigartigen Parametern in einem Bereich bis zu einigen 100eV erzeugt. *HH* ist im Prinzip eine Linienquelle, kann aber je nach Laserbedingungen auch ein kontinuierliches Spektrum haben. Die Strahlung ist auch räumlich kohärent, und hat somit trotz niederer Photonenzahlen doch eine sehr hohe Spitzenbrillanz von 10^{18} - 10^{19} Photonen /s mm²mr². Die hohe Brillanz ist auch darauf zurückzuführen, dass die *HHG* Pulse sehr kurz sind. Sie sind deutlich kürzer als die sie erzeugenden Laserpulse und kann nur mehr einige hundert Attosekunden lang sein.

Im Fall eines mit *HH* erzeugten Kontinuums kann davon ausgegangen werden, dass die Strahlung in einem sehr kurzen Zeitintervall emittiert wird, und daher ideal für zeitaufgelöste Absorptionsspektroskopie wie *XANES* und *EXAFS* verwendet werden kann

LITERATURVERZEICHNES DES 2. KAPITEL

- Agarwal, B. K.,
X-Ray Spectroscopy
Springer - Verlag, Berlin Heidelberg 1971 and 1991
- Bressler, Ch., Chergui M.
Ultrafast X-ray Spectroscopy
Chem. Rev. 104: 1781-1812 (2004)
- Bianconi, A., Cicco A. Di., Pavel N. V., Benfatto M., Marcelli A., Natoli R., Pinanetta P.,
Woicik J.
Multiple-scattering effects in the K-edge x-ray-absorption near-edge structure of
crystalline and amorphous silicon
Phys. Rev. B. 12: 6426-6433 (1987)
- Bickham S. R.
Numerical calculation rates in amorphous silicon
Phys. Rev. B. 58: 4894-4897 (1999)
- Bzowski S. A., Sham T. K.
Pd-Ti bimetallic: A study of the electronic structure using X-ray photoelectron
spectroscopy and x-ray-absorption near-edge structure
Phys. Rev. B. 11: 7836-7840 (1993)
- Faraci G., Pennisi A. R.
XANES of high-pressure Kr clusters in Be and Si
Phys. Rev. B. 56: 12553-12559 (1992)
- Farges F., Brown Jr. G. E., Rehr J.J.
Ti K-edge Xanes studies of Ti coordination and disorder in oxide compounds:
Comparison between theory and experiment
Phys. Rev. B. 56: 1809-1819 (1997)
- Feurer T., Morak A., Ziener Ch., Schwoerer H., Förster E., Sauerbrey R.:
An incoherent sub-picoseconds X-ray source for time-resolved X-ray-diffraction
experiments
Appl. Phys.B. 72: 15-20 (2001)
- Filiponi A., Evangelisti F., Benfatto M., Mobilo S., Natoli C. R.
Structural investigations of *a*-Si and *a*-Si:H using X-ray-absorption spectroscopy at the
Si K edge
Phys. Rev. B. 11: 4836-4846 (1975)

- Groeneveld R. H.M., Sprik R., Lagendijk Ad
Effect of a non thermal electron distribution on the electron-phonon energy relaxation process in noble metals
Phys. Rev. B 45 (1995)
- Hinze U., Egbert A., Chichkov B., Eidmann K.:
Generation of picosecond hard-x-ray pulses in a femtosecond-laser-driven x-ray diode
Opt. Lett. 29 2079-2081 (2004)
- Ingold G., Schmidt Th.,
SLS Handbook
<http://sls.web.psi.ch/view.php/accelerators/documentation/handbook/hb4.pdf>
- Johnson S. L., Heimann P. A., Lindenberg A. M., Jeschke H.O., Garcia M. E., Chang Z., Lee R. W., Rehr J. J., Falcone W.
Properties of Liquid Silicon observed by Time-Resolved X-Ray Absorption Spectroscopy
Phys. Rev. Lett. 15: 157403 (2003)
- Jol Y., D. Cabaret, Renevier H., Natoli C. R.
Electron Population Analysis by Full Potential X-Ray Absorption Simulations
Phys. Rev. Lett. 82: 2398-2401 (1999)
- Kitamura M., Muramatsu S., Sugiura Ch.
Multiple-scattering approach to the x-ray-absorption spectra of $3d$ transition metals
Phys. Rev. Lett. 23: 3397-3400 (1992)
- Kucheyev S. O., Buuren T., Baumann T. F., Stcher Jr. J. H. , Willey T. M., Muellenberg R. W., Felter T. E., Poco J. F., Gammon S. A., Terminello L.J.
Electronic structure of titania aero gels from soft x-ray absorption spectroscopy
Phys. Rev. B. 69: 24502 (2004)
- Lee A., Pendry J. B.
Theory of extended x-ray absorption fine structure
Phys. Rev. B. 11: 2795-2811 (1975)
- Lee A., Citrin P. H., Eisenberg P., Kincaid B. M.
Extended x-ray absorption fine structure - its strengths and limitations as a structural tool
Rev. Mod.Phys. 53: 769-806 (1981)
- Lytle F. W., Sayers D.E., Stern E. A..
Theory of the extended x-ray-absorption fine structure II. Experimental Results and selected results
Phys. Rev. B. 11: 4825-4835 (1975)

- Moffat K., Chen Y., Kingman Ng., McRee D., Getzdoff E. D.:
Time-resolved crystallography: principles, problems and practice
Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 340: 175-190 (1992)
- Magnan H., Chandesris D., Rossi G., Jezequel G., Hricovini K., Lecante J.
Determination of the local order in amorphous cobalt films
Phys. Rev. B. 40: 9989 (1989)
- Rose-Petruck, C., Ralf, J., Guo, T., Cavallieri, A., Siders, C. W., Raksi, F., Squier, J. A.,
Walker, B. C., Wilson, K. R., BArty C. P. J.
Picosecond-milliangström lattice dynamics measured by ultrafast X-ray diffraction
Nature 398 :310-312 (1999)
- Pong W. F., Chang Y. K., Mayanovic R. A., Ho G. H., Lin H.J., Ko S. H., Tseng P. K., Chen
C. T., Hiraya A., Watanabe M.
X-ray-absorption spectroscopy of CoSi_2
Phys. Rev. B. 53: 16510 (1996)
- Rehr J. J., Albers R. C., Zabinsky S. I.
High-Order-Multiple-Scattering Calculations of X-Ray-Absorption fine Structure
Phys. Rev. Lett. 23: 3397-3400 (1992)
- Sipr O.
Spatial Distribution of photoelectrons participating in formation x-ray absorption
spectra
Phys. Rev. B. 65: 205115 (2002)
- Sokolowski-Tinten K., von der Linde, D.:
Ultra fast phase transitions and lattice dynamics probed using laser-produced x-ray
pulses
J. Phys.: Condens. Matter. 16: R1517-R1536 (2004)
- Spielmann, Ch.:
„*Laser-driven X-ray Sources*“
in X-Ray Spectrometry: Recent Technological Advances. K. Tsuji, J. Injuk, R. Van
Grieken (Hg.)
J. Wiley & Sons, UK 2004
- Stern E. A.
Theory of the extended x-ray-absorption fine structure
Phys. Rev. B. 10: 3027-3037 (1974)
- Stern E. A., Sayers D. E., Lytle F. W.,
Theory of the extended x-ray-absorption fine structure III. Determination of physical
Parameters
Phys. Rev. B. 11: 4836-4846 (1975)

Sundaram, S. K., Mazur, E.

Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses

Nature Mater.1. 217-224 (2002)

Wark, J.:

„*Time-resolved X-ray diffraction*“

Contemporary Physics, 37: 205-218 (1996)

Wende, H.:

„*Recent advances in x-ray absorption spectroscopy*“

Rep. Prog. Phys. **67** (2004) 2105-2181

KAPITEL 3

DAS LASERSYSTEM

3.1 GRUNDLAGEN

In Rahmen dieser Arbeit wurde eine Röntgenquelle aufgebaut, die ultrakurze Pulse mit Photonenenergien bis zu einigen keV Bereich emittiert. Die Erzeugung der Röntgenstrahlung beruht auf der nichtlinearen Konversion von intensiven Laserpulsen im nahen Infrarot in Röntgenpulse. Um eine effiziente Konversion sicher zu stellen, sollen die Laserpulse eine Dauer von 20 Femtosekunden oder weniger haben und die maximal zu erzielende Intensität soll in der Größenordnung von bis zu $10^{16}\text{W}/\text{cm}^2$ liegen. Um die Messung in einem sinnvollen Zeitrahmen durchführen zu können, soll die Wiederholrate der Laserpulse nicht unter 1kHz liegen. In diesem Kapitel werden die notwendigen Arbeiten zur Erzeugung der benötigten Laserpulse beschrieben. Das aufgebaute Lasersystem basiert auf einem Festkörperlasermaterial, nämlich Titan dotiertem Saphir (Ti:Saphir). Mit Laseroszillatoren können zwar sehr kurze Laserpulse erzeugt werden, aber damit können die geforderten Intensitäten nicht erreicht werden. Dazu ist es notwendig die Laserpulse in einer weiteren Stufe zu verstärken. Dabei greift man auf das Konzept der *Chirped Pulse Amplification*, (*Verstärkung von geschirpten Pulsen CPA*) zurück.

Die Notwendigkeit von CPA entsteht aus dem Problem, das der Verstärkerkristall im Verstärkungsprozess die Pulseigenschaften nachteilig verändern kann. So ist unter anderem die Zerstörschwelle des Kristalls intensitätsabhängig: Für eine Pulsdauer von 10fs ist so gering ($\sim 200\text{mJ}/\text{cm}^2$), dass eine höhere Verstärkung, ohne die Zerstörung des Kristalls, sie unmöglich ist. Der ebenfalls intensitätsabhängige optische Kerr - Effekt kann den Strahldurchmesser verändern und so die lokale Intensität im Kristall erhöhen. Die Folge kann im schlimmsten Fall die Zerstörung des aktiven Mediums (des Verstärkerkristalls) sein. Die Grundidee der CPA Technik ist, dass die Pulse vor der Verstärkung zeitlich gedehnt werden müssen, und nach der Verstärkung wieder komprimiert werden.

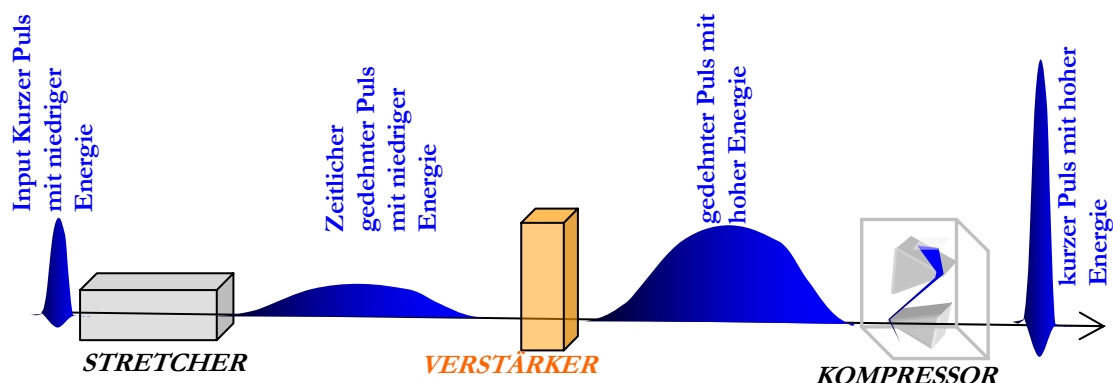


Abbildung 3.1: Die CPA Technik. Die auftretenden nichtlinearen Effekte im Verstärker erfordern die Reduzierung der Pulsintensität. Um die zeitliche Ausdehnung zu erreichen dient ein Glasblock als Strecker vor dem Verstärkerkristall. Nach der Komprimierung des verstärkten Pulses, trägt er noch unkompenzierten Chirp in höheren Ordnung; zusätzliche Pulsformungstechniken sind benötigt werden.

Dadurch wird während des Verstärkungsprozesses die Intensität soweit reduziert, dass die unerwünschten nichtlinearen Effekte oder Zerstörung verhindert werden können. Der dazwischen liegende Verstärker kann aus einer oder mehreren Stufen bestehen und der erzielte Verstärkungsfaktor kann bis zu zehn Größenordnungen betragen.

Dieser Kapitel befasst sich mit der Beschreibung und Entwicklung eines *sub-TW CPA* Systems, das es Röntgenphotonen im keV Bereich zu erzeugen, und im Detail in Kapitel 5 beschrieben ist. Der erste Teil des Kapitels befasst sich mit den Grundlagen der dispersiven Verlängerung und Verkürzung von ultrakurzen Laserpuls. Es stellt sich aber sehr bald heraus, dass bei CPA Systemen noch eine Reihe von anderen Limitierungen bestehen, die ausgeschaltet werden müssen, um sehr kurze Pulse zu erhalten. So sind die rekomprimierten Pulse am Ausgang typischerweise länger als die Eingangspulse. Das kommt einerseits von der endlichen Bandbreite des Verstärkers (*gain narrowing*) und andererseits von einer nichtidealen Pulskompression. Die auftretenden experimentellen Probleme und die unterschiedlichen Lösungen werden beschrieben. Unter Verwendung von diesen Lösungen wurde ein Lasersystem mit einer Verstärkerstufe aufgebaut, das Pulse mit einer Energie von 1mJ liefert. Weiters wird dann berichtet, wie durch eine Erweiterung des System mit zwei zusätzlichen Verstärkungsstufen die Pulsenergie auf 3,5mJ und die Pulsdauer auf <10fs reduziert werden konnte.

3.2 MATHEMATISCHE BESCHREIBUNG VON ULTRAKURZEN PULSE

Die ultrakurzen Pulse mit breite spektralen Bandbreite von >50-100nm können durch dem elektrischen Feld E in Frequenzraum beschreiben werden:

$$\tilde{E}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} E(t) e^{-i\omega t} dt \quad (3.1)$$

in Zeitraum:

$$E(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{E}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (3.2)$$

Die Intensität des Pulses:

$$I(\omega) \propto |\tilde{E}(\omega)|^2 \quad (3.3)$$

Wobei gilt für die E^* Konjugierte:

$$\tilde{E}(\omega) = \tilde{E}^*(-\omega) \quad (3.4)$$

Weil die Information durch die positive Achse verbreitet, kann Man definieren:

$$E^+(\omega) = \begin{cases} \tilde{E}(\omega), & \text{wenn } \omega \geq 0 \\ 0, & \text{wenn } \omega < 0 \end{cases} \quad (3.5)$$

Die Fourier –Transformation in Frequenzraum ergibt sich:

$$E^+(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} E^+(t) e^{-i\omega t} dt \quad (3.6)$$

in Zeitraum:

$$E^+(t) = \int_{-\infty}^{\infty} E(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (3.7)$$

Durch die Amplitude und Phase auszudrücken:

$$\tilde{E}^+(\omega) = A(\omega) e^{i\varphi(\omega)} \quad (3.8)$$

$$E^+(t) = \tilde{A}^+(\omega) e^{i\tilde{\varphi}(t)} \quad (3.9)$$

Der Realteil der Funktion :

$$E(t) = 2 \operatorname{Re}(E^+(t)) = 2A(t) \cos(\varphi(t)) \quad (3.10)$$

Der Phasenterm lässt sich in eine Taylor-Reihe entwickeln:

$$\varphi(t) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{a_j}{j!} t^j \quad (3.11)$$

$$\tilde{\varphi}(\omega) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\tilde{a}_j}{j!} \omega^j \quad (3.12)$$

3.3 PULSVERBREITUNG UND DER CHIRP

In diesem Abschnitt werden die Grundlagen der mathematischen Beschreibung der Ausbreitung von ultrakurzen Laserpulsen kurz zusammengefasst. Weiters werden einige später immer wieder verwendeten Begriffe, und in der Ultrakurzzeitlaserphysik gängig sind definiert und erklärt.

Wenn ein kurzer Puls durch ein Medium läuft so verändert die Dispersion des Materials verändert die elektrische Feldstärke. Im Bereich der normalen Dispersion wird ein Puls normalerweise verlängert. Die Ausbreitungsgleichung für eine elektromagnetische Welle in einem Material lautet:

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] E(x, y, z, t) = \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} P(x, y, z, t) \quad (3.13)$$

Wobei E die elektrische Feldstärke ist, P die Polarisation und μ_0 die magnetische Feldkonstante. Berücksichtigt man nur die z Direktion und nur die lineare Polarisation mit der Suszeptibilität χ

$$E(x, y, z, t) \rightarrow E(z, t), \quad P(x, y, z, t) \rightarrow P(z, t), \quad (3.14)$$

Ergibt sich die vereinfachte Wellengleichung:

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] E(z, t) = \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} P(z, t) \quad (3.15)$$

Jetzt kann man mit Hilfe der Fourier - Transformation in den Frequenzraum übergehen:

$$\tilde{E}(z, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} E(z, t) e^{-i\omega t} dt, \quad \tilde{P}(z, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} P(z, t) e^{-i\omega t} dt, \quad (3.16)$$

$$P = P_L = \varepsilon_0 \chi(\omega) E(z, t) \quad (3.17)$$

und:

$$\left(\frac{d^2}{dz^2} + \frac{\omega^2}{c^2}\right)\tilde{E}(z, \omega) = -\mu_0\omega^2\tilde{P}(z, \omega) \quad (3.18)$$

$$\left[\frac{d^2}{dz^2} + \frac{\omega^2}{c^2}(1 + \chi(\omega))\right]\tilde{E}(z, \omega) = 0 \quad (3.19)$$

Hierbei kann man die so genannte Dispersionsrelation mit der Wellenzahl $k(\omega)$ und der Brechzahl $n(\omega)$ folgendermaßen darstellen:

$$k^2(\omega) = \frac{\omega^2}{c^2}(1 + \chi(\omega)) = \left(n(\omega)\frac{\omega}{c}\right)^2 \quad (3.20)$$

Breitet sich der Puls in der z -Richtung aus, kann man die elektrische Feldstärke schreiben als:

$$\tilde{E}(z, t) = \tilde{A}(z, t)e^{-i(\omega t - kz)} \quad (3.21)$$

$$\tilde{E}(z, \omega) = \tilde{A}(z, \omega)e^{ikz} \quad (3.22)$$

Hier kann Wellenzahl in Taylor-Reihe um $\omega = \omega_0$ entwickelt werden:

$$k(\omega) = k_0 + \left.\frac{dk}{d\omega}\right|_{\omega_0}(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}\left.\frac{d^2k}{d\omega^2}\right|_{\omega_0}(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{6}\left.\frac{d^3k}{d\omega^3}\right|_{\omega_0}(\omega - \omega_0)^3 + \frac{1}{24}\left.\frac{d^4k}{d\omega^4}\right|_{\omega_0}(\omega - \omega_0)^4 + \dots + \frac{1}{n!}\left.\frac{d^nk}{d\omega^n}\right|_{\omega_0}(\omega - \omega_0)^n, \quad (3.23)$$

oder die in Phasenschreibweise:

$$\varphi(\omega) = \varphi_0 + \left.\frac{\partial\varphi}{\partial\omega}\right|_{\omega_0}(\omega - \omega_0) + \frac{1}{2}\left.\frac{\partial^2\varphi}{\partial\omega^2}\right|_{\omega_0}(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{6}\left.\frac{\partial^3\varphi}{\partial\omega^3}\right|_{\omega_0}(\omega - \omega_0)^3 + \frac{1}{24}\left.\frac{\partial^4\varphi}{\partial\omega^4}\right|_{\omega_0}(\omega - \omega_0)^4 + \dots + \frac{1}{n!}\left.\frac{\partial^n\varphi}{\partial\omega^n}\right|_{\omega_0}(\omega - \omega_0)^n \quad (3.24)$$

Die niedrigen Ordnungen der Taylorentwicklung lassen sich folgendermaßen zuordnen:

die Gruppengeschwindigkeit (*Group Velocity*): $v_g^{-1} = k' = \left.\frac{dk}{d\omega}\right|_{\omega_0}$

die Gruppengeschwindigkeitsdispersion: (*Group Velocity Dispersion*) $GVD = k'' = \left.\frac{d^2k}{d\omega^2}\right|_{\omega_0}$,

oder

die zeitliche Verschiebung (*GD, Group Delay*): $\left. \frac{\partial \varphi}{\partial \omega} \right|_{\omega_0}$

die Gruppengeschwindigkeitsdispersion (*GDD, Group Delay Dispersion*): $\left. \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \omega^2} \right|_{\omega_0}$

die Dispersion dritter Ordnung (*TOD, Third Order Dispersion*): $\left. \frac{\partial^3 \varphi}{\partial \omega^3} \right|_{\omega_0}$,

die Dispersion vierter Ordnung (*FOD, Fourth Order Dispersion*): $\left. \frac{\partial^4 \varphi}{\partial \omega^4} \right|_{\omega_0}$.

Der nullte Term φ_0 beschreibt die absolute Phase. Die erste Ordnung führt zu zeitliche Verschiebung der Einhülle des Pulses, aber der Träger $\tilde{A}(z, t)$ wird nicht geändert. Die höheren Ordnungen der Dispersion tragen zu Pulsverlängerung bei.

Der ursprüngliche *bandbreitebegrenzte* Gauß'sche Puls mit Bandbreite von Δt kann in folgenden Formen schreiben:

$$\tilde{E}_{in}^+(\omega) = A(t)e^{i\varphi(\omega)} = \frac{1}{2} E_0 \Delta t \sqrt{\frac{\pi}{2 \ln 2}} e^{\frac{\Delta t}{8 \ln 2} (\omega - \omega_0)^2} \quad (3.25)$$

$$E_{in}^+(t) = \tilde{A}^+(\omega) e^{i\tilde{\varphi}(t)} = \frac{1}{2} E_0 e^{-2 \ln 2 \frac{t^2}{\Delta t^2}} e^{i\omega_0 t} \quad (3.26)$$

Wann dieser Puls durch einen transparent Materie mit einer *GDD* von φ'' verbreitet, der Ausgangspuls ergibt sich:

$$\tilde{E}_{out}^+(\omega) = \frac{1}{2} E_0 \Delta t \sqrt{\frac{\pi}{2 \ln 2}} e^{\frac{\Delta t^2}{8 \ln 2} (\omega - \omega_0)^2} e^{-\frac{1}{2} i \varphi''(\omega_0) (\omega - \omega_0)^2} \quad (3.27)$$

$$E_{out}^+(t) = \frac{1}{2\gamma^{1/4}} E_0 e^{-\frac{t^2}{4\beta\gamma}} e^{i\omega_0 t} e^{i(at^2 - \varepsilon)} \quad (3.28)$$

Wobei sind

$$\beta = \frac{\Delta t_{in}^2}{8 \ln 2}, \quad \gamma = 1 + \frac{\varphi''^2}{4\beta^2}, \quad a = \frac{\varphi''}{8\beta^2\gamma} \quad \text{und} \quad \varepsilon = \frac{1}{2} \arctan\left(\frac{\varphi''}{2\beta}\right) \quad (3.29)$$

Für den Pulsdauer des Ausgangspulses gilt:

$$\frac{\Delta t_{out}}{\Delta t_{in}} = \sqrt{1 + \left(\frac{\varphi'' 4 \ln 2}{\Delta t_{in}} \right)^2} \quad (3.30)$$

Aus dieser Formel kann eine schwellenartige Abhängigkeit der Pulsdauer von der *GDD* gesehen werden. Solange das Quadrat der Pulsdauer klein gegenüber der *GDD* ist, wird der Puls nicht verlängert. Ist die *GDD* groß gegenüber dem Quadrat der Pulsdauer wird der Puls linear mit der *GDD* verlängert. Bei der Propagation in einem Material oder Kompressor heißt das, dass die Pulsdauer ist direkt proportional zur Länge des Materials oder des Kompressors.

3.4 PULSKOMPRESSION

Die beabsichtigten Anwendungen, wie die Erzeugung von Röntgenpulsen für die Röntgenspektroskopie mittels des Prozesses der Hohen Harmonischen Generation erfordern kürzeste Pulse mit höchsten Intensitäten. Dazu ist es notwendig den schwierigste Schritt der *CPA* Technologie die Pulskompresseion zu optimieren. Um die kürzesten Pulse zu erreichen spielt die Dispersion der optischen Elemente in dem Verstärker und Strecker eine wichtige Rolle. Für die, die in Ausdehnung und Verstärker Prozess eine Rolle spielen. Für die Streckung der Pulse wurden unterschiedliche Konzepte entwickelt. Allerdings zeigt sich, dass für extrem kurze (< 10fs) Laserpulse ein Stück hochdispersives Glas eine optimale Lösung darstellt. Weiteres ist für die Rekompresseion zu berücksichtigen, dass alle optischen Elemente im Verstärker eine pulsverlängernde Dispersion haben, die auch wieder im Kompressor ausgeglichen werden muss. Für die Dimensionierung des Kompressors wird die Dispersion des Streckers und des Materials in die oben beschriebene Taylorreihe entwickelt, und man versucht durch einen entsprechende entworfenen Kompressor, sukzessive die eingeführte *GDD*, *TOD* und *FOD* zu kompensieren.

In dem realisierten System wurde für die Streckung ein 10cm langer Block des Schwerflintglases *SF57* verwendet. Dieses Material ist sehr günstig als Streckermaterial, da es eine sehr hohe *GDD* von $\sim 22000\text{fs}^2$ (10cm) aufweist. Eine substanzielle Pulsverbreiterung liefert auch das Material des eingesetzten optischen Breitbandisolators. Dieser wird im System verwendet, um unerwünschte Rückkopplung vom Verstärker in den Laseroszillator zu vermeiden. Die so zusätzlich eingeführte *GDD* ist in der Ordnung von 7000fs^2 . Es ist nun kein Problem mit einem so genannten Prismen- oder Gitterkompressor die eingeführte *GDD* zu kompensieren. Eine Beschreibung und ein kurzer Abriss über die Dimensionierung erfolgt weiter unten. Aber leider lassen sich damit nicht gleichzeitig die Terme der Dispersion höherer Ordnung kompensieren. Die unkompenzierte Phase erhöht zwar die Pulshalbwertsbreite oft nicht dramatische, aber so führt z.B. die unkomprimierte *TOD* zu einem Auftreten von Vor- und Nachpulsen, und so zu einer Energie- bzw. Intensitätsreduktion des eigentlichen Pulses. Weiters kann eine falsche Dimensionierung der optischen Elemente zu unerwünschten nichtlinearen Vorgängen im Kompressor führen, die dann einen Energieverluste und/oder Pulsverlängerungen verursachen können. Um die angefallene Dispersion im Strecker und Verstärker zu vollständig zu kompensieren wird daher neben dem Prismen – bzw. Gitterpaar, die die Hauptarbeit der Kompression leisten, noch ein zusätzlicher Phasenmodulator benötigt.

Der Prismenkompressor:

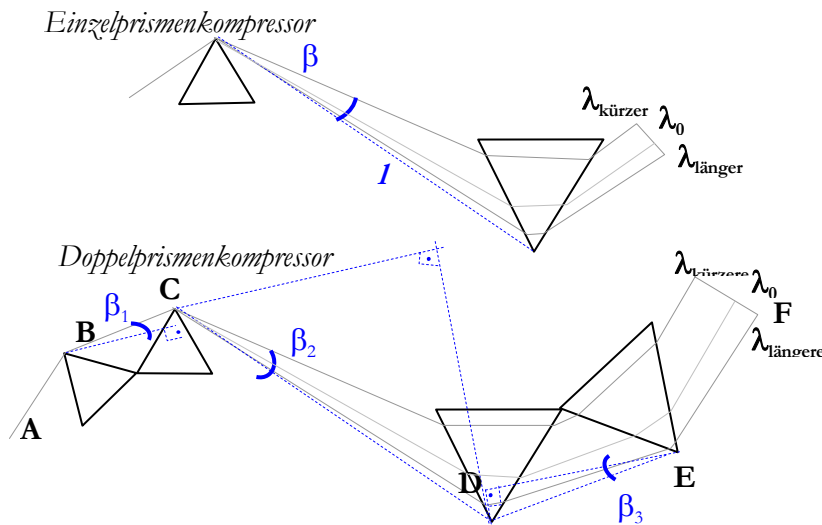


Abbildung 3.2: Strahlengang des Einzel- und Doppelpismenkompressors (Cheng *et al.*, 2002)

Das kann entweder ein akustooptischer Modulator, eines Flüssigkristallmodulators, des elektrooptischen Modulator oder eines adaptiven Spiegel sein.

Ein Prismenkompressor besteht aus zwei Prismen, die so angeordnet sind, dass die Ein- und Austrittsfläche parallel sind. Durch Winkeldispersion im ersten Prisma wird der Strahl spektral aufgefächert. Daher treten auf dem zweiten Prisma die Strahlen an unterschiedlichen Stellen auf, und durchlaufen unterschiedliche Wege im Material. Nach dem zweiten Prisma sind zwar alle Strahlen wieder parallel, aber räumlich getrennt. Um dies auszugleichen wird, der Strahl ein zweites Mal durch Anordnung geschickt. Die Kombination von Winkel- und Materialdispersion führt zu einer *GDD*, die negativ ist (Fork *et al.*, 1984, Martínez *et al.*, 1984, Backus *et al.* 1998). Die Formeln zur Berechnung der *GDD* sowie zu den weiteren höheren Ordnungen lauten:

$$GDD = \frac{d^2 \varphi}{d\omega^2} = \frac{\lambda^3}{2\pi c^2} \frac{d^2 P(\lambda)}{d\lambda^2} \quad (3.31)$$

$$TOD = \frac{d^3 \varphi}{d\omega^3} = \frac{-\lambda^4}{4\pi^2 c^3} \left(3 \frac{d^2 P(\lambda)}{d\lambda^2} + \lambda \frac{d^3 P(\lambda)}{d\lambda^3} \right), \quad (3.32)$$

$$FOD = \frac{d^4 \varphi}{d\omega^4} = \frac{\lambda^5}{8\pi^3 c^4} \left(12 \frac{d^2 P(\lambda)}{d\lambda^2} + 8\lambda \frac{d^3 P(\lambda)}{d\lambda^3} + \lambda^2 \frac{d^4 P(\lambda)}{d\lambda^4} \right), \quad (3.33)$$

Wobei $P(\lambda) = L_p \cos \beta(\lambda)$, und L_p der Prismenabstand ist. Durch die Verwendung von hochdispersiven Gläsern als Prismenmaterial kann der Wert von $P(l)$ sehr groß gemacht werden. Aber leider steigen auch die Werte der Dispersion höherer Ordnung dadurch auch dramatisch an. Besser ist es daher, nicht Prismen aus einem hochdispersiven Material zu

nehmen, sondern die Verwendung eines so genannten Doppelprismenkompressor (*Abb. 3.2.*) Für diese Anordnung berechnet sich $P(\lambda)$ (Cheng *et al.*, 2002):

$$P(\lambda) = AB + BC \cos \beta_1(\lambda) + CD \cos \beta_2(\lambda) + DE \cos \beta_3(\lambda) + EF \quad (3.34)$$

Durch mehrere Durchgänge in einem Doppelprismenkompressor sowie einer Erhöhung der Prismenanzahl kann die negative GDD weiter erhöht werden, aber man muss dann auch mit größeren Verlusten rechnen. Trotz eines optimierten Designs (Wahl des Prismenmaterials, Anordnung, usw.) kann keine vollständige Kompensation durchgeführt werden. Die verwendeten Materialien im Verstärkersystem besitzen als Verhältnis von TOD/GDD :

$$\frac{TOD_{mat}}{GDD_{mat}} < 1 \text{ fs} \quad (3.35)$$

Für einen Prismenkompressor beträgt dieses Verhältnis

$$\frac{TOD_{pk}}{GDD_{pk}} > 1 \text{ fs} \quad (3.36)$$

Allerdings haben die TOD des Prismenkompressors und des Materials unterschiedliche Vorzeichen. Folglich überkompensiert der Prismenkompressor den gesamten TOD des Systems, deswegen muss der Rest der TOD mit zusätzlichen Methoden (Phasenformung) kompensiert werden. Der Vorteil des Prismenkompressors ist der geringe Energieverlust: die Transmission liegt bei 90%.

Der Gitterkompressor:

In den meisten CPA Systemen wird allerdings ein Gitterkompressor verwendet. Die Dispersion beruht hier auf der Wellenlängenabhängigkeit der Beugung. Die Dispersion des Gitterkompressors lautet (Backus *et al.*, 1998):

$$GDD = \frac{d^2 \varphi}{d\omega^2} = \frac{\lambda^3}{\pi c^2 d^2} \left[1 - \left(\frac{\lambda}{d} - \sin \gamma \right)^2 \right]^{-3/2} \quad (3.37)$$

$$TOD = \frac{d^3 \varphi}{d\omega^3} = \frac{6\pi\lambda}{c} \frac{d^2 \varphi}{d\omega^2} \left(\frac{1 + \frac{\lambda}{d} \sin \gamma - \sin^2 \gamma}{\left[1 - \left(\frac{\lambda}{d} - \sin \gamma \right)^2 \right]} \right), \quad (3.38)$$

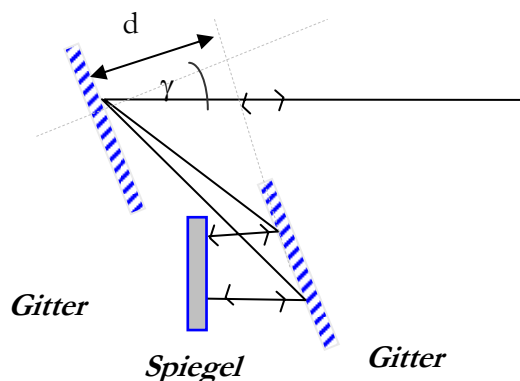


Abbildung 3.3: Aufbau eines Gitterkompressors

$$FOD = \frac{d^4 \varphi}{d\omega^4} \approx \frac{6d^2}{c^2} \frac{d^3 \varphi}{d\omega^3} \quad (3.39)$$

wobei d der Gitterabstand ist und γ der Eintrittswinkel. Das Verhältnis der GDD und TOD ist besser als im Fall des Prismenkompressors:

$$\frac{TOD_{Gk}}{GDD_{Gk}} \approx < 1 \text{ fs}. \quad (3.40)$$

Das Verhältnis ist zwar günstiger als beim Prismenkompressor, aber das Vorzeichen der TOD des Gitterkompressors und des Materials sind gleich. Das bedeutet, dass der Gitterkompressor zur gesamten TOD einen weiteren zusätzlichen positiven Beitrag liefert. Ein weiterer Nachteil ist seiner höherer Verlust ($\sim 40\%$) im Vergleich mit dem Prismenkompressor (10%). Deswegen wurde dem Prismenkompressor der Vorzug gegeben.

3.6 KOMPENSATION DER SPEKTRALEN EINENGUNG

Ein weiterer Grund warum die Pulsdauer am Ausgang eines CPA Systems länger als am Eingang ist, ist eine Verschmälerung des Spektrums im Verstärker. Dieses *gain narrowing* ergibt, sich aus der Tatsache, dass in einem Verstärker das Produkt aus Bandbreite und Verstärkung konstant ist. Im Folgenden wird der Mechanismus genauer beschrieben und auch gezeigt, dass durch Einbau entsprechender Bandfilter in den Verstärker die Einengung reduziert werden kann. Um aber am Ausgang Pulse mit einer Dauer vergleichbar mit den Eingangspulsen zu erhalten, ist es notwendig, das Spektrum im Verstärker durch nichtlineare Effekte zu verbreitern.

Die Ausgangsfluenz der Pulse in einem Verstärker mit endlicher Bandbreite und einer Sättigung der Verstärkung kann durch Lösen der nichtlinearen Propagationsgleichungen abgeschätzt werden. Im Falle von CPA ist weiters zur berücksichtigen, dass die Pulse stark geschirpt, d.h. unterschiedliche spektrale Komponenten eine unterschiedlich stark gesättigten

Verstärker sehen. Für diesen Fall erhält man für die Verstärkung in einem Kristall mit der Länge L folgende Zusammenhänge (Le Blanc *et al.*, 1996). Die eintretende Intensität mit der Fluenz I_{in} von

$$J_{in}(\omega, t) = \int_{-\infty}^t I_{in}(\omega, t') dt' \quad (3.41)$$

wächst auf I_{out} :

$$I_{out}(\omega, t) = \frac{e^{\frac{J_{in}(\omega, t)}{J_{sat}(\omega)}} \left(G(\omega, t) I_{in}(\omega, t) + J_{sat} \frac{\partial G(\omega, t)}{\partial t} \right) - J_{sat} \frac{\partial G(\omega, t)}{\partial t}}{1 + \left(e^{\frac{J_{in}(\omega, t)}{J_{sat}(\omega)}} - 1 \right) G(\omega, t)} (1 - L) \quad (3.42)$$

Mit der Ausgangsfluenz

$$J_{out}(\omega, t) = \int_{-\infty}^t I_{out}(\omega, t') dt'. \quad (3.43)$$

Die Sättigungsintensität lautet J_{sat} :

$$J_{sat} = \frac{\hbar \omega}{\sigma_e} \quad (3.44)$$

wobei σ_e der Absorptionswirkungsquerschnitt ist. Mit Hilfe dieses Formalismus kann das Ausgangsspektrum berechnet werden. Folgende unerwünschte Effekte treten auf: das Spektrum wird schmaler und es verschiebt sich. Selbst in einem auf Ti:Saphir basierende Verstärker mit einer Bandbreite von einigen 100nm wird bei einer Verstärkung um 6 bis 7 Größenordnungen ein Eingangsspektrum mit einer Breite von 100nm auf weniger als die Hälfte der ursprünglichen Breite reduziert. Diese Einengung kann anschaulich damit erklärt werden, dass Komponenten in der Mitte des Verstärkerspektrums eine höhere Verstärkung erfahren, als Komponenten, die weiter draußen liegen. Damit kommt es zu einer Verformung des Spektrums, die als spektrale Einengung wahrgenommen wird. Weiters kommt es aufgrund des starken Chirps zu einer Rotverschiebung des Spektrums. Dies kann damit erklärt werden, dass die roten Frequenzkomponenten am Anfang des Pulses sind. Sie erfahren somit eine höhere Verstärkung, da sie durch Sättigung den Verstärkungsfaktor für die an die Pulsende folgenden blauen Komponenten reduzieren.

Anti-Spektrale-Einengung-Filter:

Wegen der Abhängigkeit der Verstärkung von der Wellenlänge kommt es zu einer spektralen Einengung des Ausgangsspektrums. Durch Einbringen von Bandfiltern kann diese Einengung ausgeglichen werden. Dazu müssen Filter eingesetzt werden, die ein

Transmissionsminimum bei der Wellenlänge der maximalen Verstärkung haben. Dies kann unter anderem mit speziell entworfenen Dünnschichtstrukturen realisiert werden. Damit kann sowohl die spektrale Charakteristik, als auch die minimale Transmission relativ frei vorgegeben werden. *Abb. 3.4.* zeigt die Ergebnisse, die nach Einbau der optimierten Filter mit den in Abschnitt 3.7 genauer beschriebenen Verstärker, erzielt wurden.

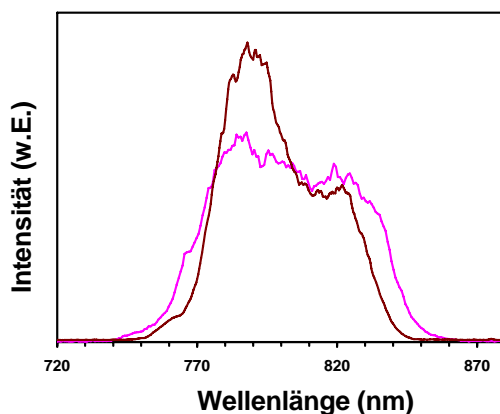


Abbildung 3.4: Effekt des spektralen Filters. Die schwarze Kurve zeigt das Ausgangsspektrum ohne spektrale Filterung, die lila Kurve nach Einbau von Filtern mit optimierter spektraler Transmission. Die spektrale Halbwertsbreite kann damit substantiell erhöht werden (Seres *et al.* 2003)

Prinzipiell könnten noch weitere, bzw. stärkere Filter eingebaut werden um so das Spektrum noch weiter zu verbreitern. Die Filter stellen aber einen Verlust dar und reduzieren so auch die zu erzielende Ausgangsenergie. Bis zu einem gewissen Prozentsatz können diese Verluste durch erhöhte Verstärkung kompensiert werden. Dies erfolgt durch eine Erhöhung der Pumpleistung. Die Grenzen ergeben sich aus der maximalen Ausgangsleistung des Pumplasers bzw. der maximalen thermischen Belastung des Verstärkerkristalls. Will man das Ausgangsspektrum aber noch breiter haben, und keinen Kompromiss bei der Energie machen, muss eine nichtlineare Verbreiterung in einem Medium zum Einsatz kommen.

Nichtlineare spektrale Verbreiterung in einer Faser

Aufgrund der Nichtlinearität des Brechungsindex kommt es zur so genannten Selbstphasenmodulation (*SPM*). Die *SPM* führt bei der Propagation eines intensiven Laserpulses in einem Medium zu einer Verbreiterung des Spektrums. Um sowohl eine lange Interaktionslänge als auch eine räumlich definierte Verbreiterung zu erhalten ist es üblich den Pulse zur Verbreiterung in einem Wellenleiter (Faser) propagieren zu lassen. Für intensive Pulse hat sich die Technik der Propagation in einer gasgefüllten Hohlleiter als sehr zweckmäßig erwiesen.

Um die Pulsverbreiterung in einer Faser zu beschreiben ist es zweckmäßig zwei Parameter zu definieren: die effektive dispersive Länge L_D , und die nichtlineare Länge L_{NL} :

$$L_D = \frac{T_0^2}{|\beta_2|} \quad L_{NL} = \frac{1}{\gamma P_0} \quad (3.45)$$

Die Wobei sind β_2 der *GVD* Parameter, T_0 die ursprüngliche Pulsdauer P_0 die Spitzenleistung und γ :

$$\gamma = \frac{n_2 \omega_0}{c A_{eff}}, \quad (3.46)$$

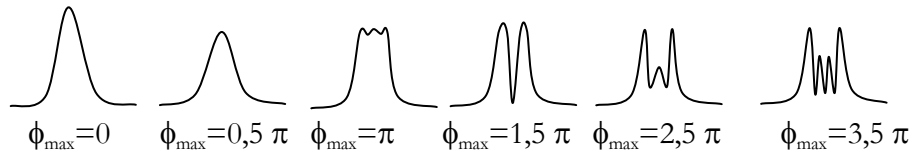


Abbildung 3.5: Selbst-Phasenmodulation (*SPM*) - verbreitender Spektren von linker nach rechts mit (Stolen *et al.*, 1978) zunehmender nichtlinearer Phasenverschiebung

Wobei n_2 Nichtlinearität der Faser ist, A_{eff} der effektive Faserquerschnitt, und die c Lichtgeschwindigkeit. Die dispersive Länge gibt an, nach welcher Länge die Dispersion des Materials (Gas) zu einer Verdopplung der Pulsdauer geführt hat. Die nichtlineare Länge ist ein Maß für die spektrale Verbreiterung. Je nach dem Verhältnis von L_D und L_{NL} , dominiert die Dispersion oder die Selbstphasenmodulation bei Pulsverbreiterung:

Im Fall

$$L_D / L_{NL} \ll 1, \quad (3.47)$$

ist die Dispersion für die zeitliche Pulsverbreiterung verantwortlich, und führt zu keine spektralen Verbreiterung. Im Fall der Selbstphasenmodulation gilt dann:

$$L_D / L_{NL} \gg 1 \quad (3.48)$$

Im dispersionsfreien Fall kann die die maximale nichtlineare Phasenverschiebung Φ_{max} berechnet werden,

$$\phi_{max} = L / L_{NL} = \gamma P_0 L \quad (3.49)$$

Wobei L die tatsächliche Faserlänge ist. Aus der maximalen Phasenverschiebung kann dann die spektrale Verbreiterung abgeschätzt werden. (Stolen *et al.*, 1978, Agraval 2001).

Im Fall eines Eingangspulses von 10fs und einer Ar-gefüllten Faser mit einer Länge von 0,5m und einem Durchmesser von 200 μ m und mit Gasdruck von 1,5atm dominiert die Selbstphasenmodulation:

$$\frac{L_D}{L_{NL}} = \frac{20,23 \text{ m}}{0,28 \text{ m}} = 70 \gg 1 \quad (3.50)$$

Diese Effekt ist im Experiment im Verstärker ausgenutzt: trotz der starken spektralen Einengung wurde der Puls nach dem ersten Verstärkerstufe auf 8fs komprimierbar.

Bulkkompression

Die Verwendung einer Hohlleiter ist mit einer Reihe von technischen bzw. fundamentalen Limitierungen verbunden, die eine Skalierbarkeit begrenzen. Die erzielbare Transmission durch die Hohlleiter reagiert sehr empfindlich auf eine leichte Veränderung der Lage des Laserstrahls bzw. auf eine Krümmung der Faser. Darüber hinaus ist die maximale Intensität durch das Einsetzen von nichtlinearen Effekten höherer Ordnung. Ein Teil der Probleme kann dadurch umgangen werden, dass man die Faser durch ein Stück Glas ersetzt, das in den Brennpunkt eines Laserstrahls gebracht wird. Auch hier kommt es zu einer Verbreiterung des Spektrums, die aber bei Verwendung eines Gauß'schen Laserstrahls, eine radiale Abhängigkeit aufweist. Durch räumliche Filterung oder Verwendung eines *flat top* Strahles kann dies verhindert werden. Damit ist es dann gelungen Pulse mit einer Energie von einigen mJ und Pulsdauer von < 10fs zu erzielen.

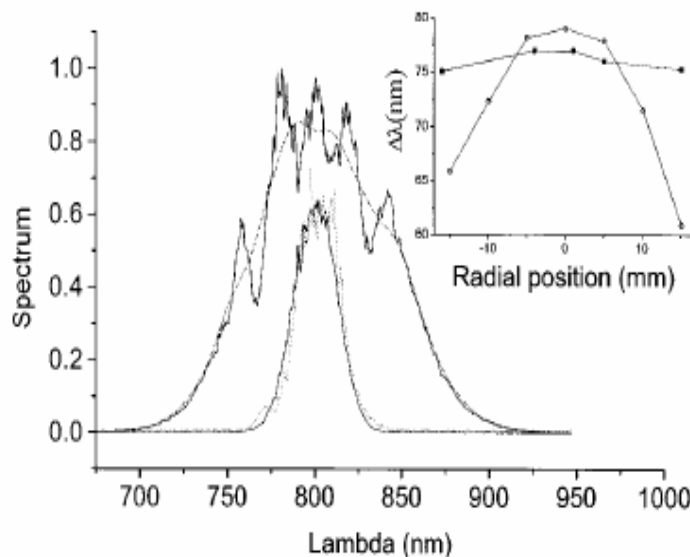


Abbildung 3.6: Die Selbstphasenmodulation im Bulk-Material erföhrt zu Erzeugung einer 10fs Laserpulses im mJ Energiebereich. (Mevl *et al.* 2003)

3.5 PULSFORMUNGSTECHNIKEN

Die im ersten Teil beschriebenen Techniken liefern Pulse mit breiten Spektren – aber ihre Phase erhält noch unkompensierbare Chirps höherer Ordnungen. Oft ist das Spektrum nach einer Selbstphasenmodulation auch nicht mehr glatt, d.h. es ist sehr stark moduliert. Diese beiden Effekte können die späteren Verwendungen der Pulse (weitere Verstärkung,

Kompression) nachteilig beeinflussen. Der folgende Teil stellt zwei, im Verstärkersystem nutzbare Techniken dar, mit deren Hilfe man Pulse mit sehr definierten Parametern erzeugen kann.

Der Flüssigkristallmodulator

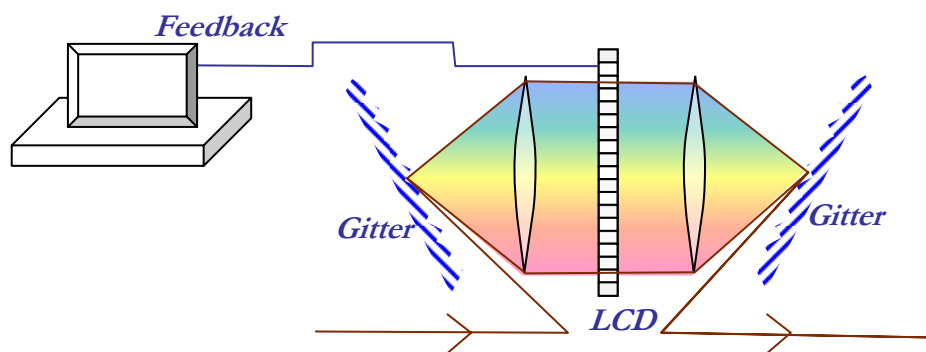


Abbildung 3.7: Typischer Setup eines LCD.

Dieser Technik basiert auf der Technik von Weiner (Weiner *et al.*, 1988), und macht die spektrale Aufspaltung des einfallenden Strahls notwendig. Die spektralen Komponenten des einfallenden Lichts werden räumlich aufgespalten. Der divergente Strahl geht durch eine Kollimatorlinse und erreicht den Flüssigkristallmodulator (*Liquid Crystal Display, LCD*), der in der Brennebene eingesetzt ist. In ihm findet die Pulsformung statt, indem der Brechungsindex und oder die Polarisation durch Anlegen einer elektrischen Spannung verändert wird. Mit einem weiteren Polarisator kann die Polarisationsdrehung in eine Amplitudenmodulation umgewandelt werden. Zur gezielten Ansteuerung ist der Modulator in Zonen so genannte Pixel unterteilt. Aber dazwischen den Pixel gibt es aus herstellungstechnischen Gründen einen Bereich, indem keine Modulation stattfinden kann. Jeder Pixel des Modulators beeinflusst nur einen schmalen Teil des Spektrums, aber dazwischen gibt es Bereiche in denen nichts passiert. Das führt sehr oft zu stark störenden Verzerrungen in Form von Vielfachpulsen. Nach der Phasen- Amplitudenmodulation wird der Strahl wieder spektral rekomprimiert. Die Verlässlichkeit dieser Methode ist begründet auf ihre robustes Design und die leichte Programmierbarkeit, die ihre Verwendung in den biologischen und chemischen Forschungen ermöglicht. (Brixner *et al.*, 2001).

Der Akustooptische Modulator

Der Vorteil eines akustooptischen Modulators (*Acusto-optic Modulator, AOM*) ist, dass er im Fourier- oder im Frequenzraum wirkt, damit braucht der keinen zusätzlicher Gitter. In dem folgenden Abschnitt wird gezeigt, wie in einem akustooptischen Modulator die Phase eines durchlaufenden elektrischen Feldes mit einer mechanischen Welle kontrolliert werden kann. In einem Material mit photoelastischen Koeffizient von p , kann die mechanische Welle $s(x,t)$

$$s(x,t) = S_0 \cos(\Omega t - qx) \quad (3.51)$$

Spannungswelle mit einer Frequenz von Ω , durch die Brechungsindex- Veränderung

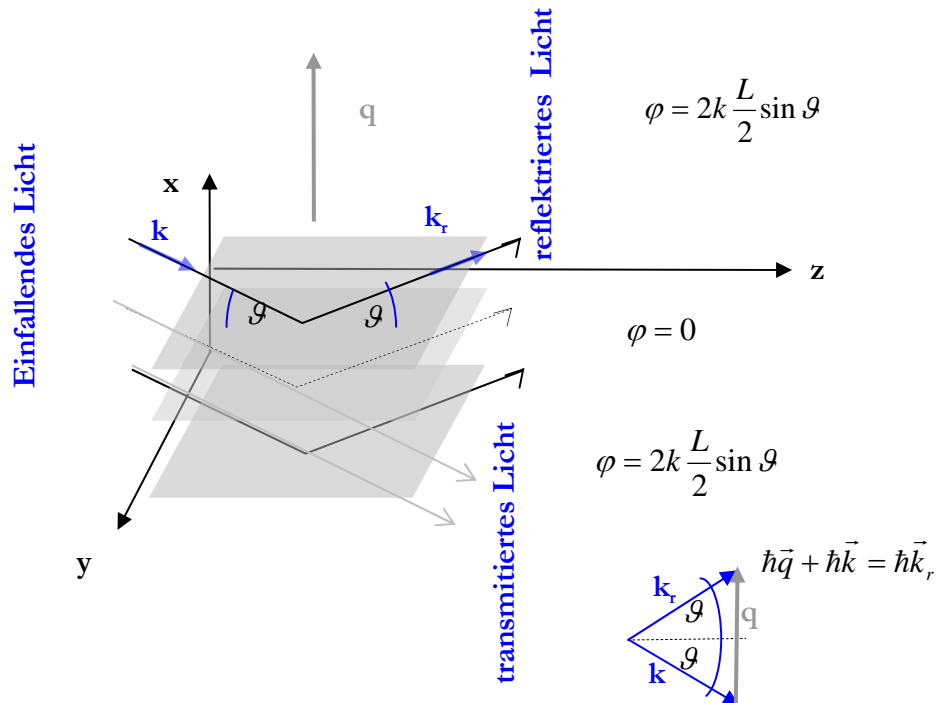


Abbildung 3.8: Grundlagen der Bragg –Diffraktion. Das Verhältnis von Reflexion und der Transmission des einfallenden Strahls von der Schallwellenfront ist durch Impulserhaltung definiert.

$$\Delta n(x,t) = -\frac{1}{2} p n^3 s(x,t) \quad (3.52)$$

ein optisches Gitter aufbauen:

$$n(x) = n - \Delta n_0 \cos(qx - \varphi) \quad (3.53)$$

Dieses Brechungsindexgitter hat eine Phase von φ in Punkt x . Der einfallende Strahl kann reflektiert werden, und der Reflexionsfaktor r nach einer Länge L ergibt sich zu:

$$r = \int_{-L/2}^{L/2} e^{jk2x \sin \vartheta} \frac{dr}{dx} dx, \quad (3.54)$$

Diese hat ein Maximum wenn die Bragg – Bedingung

$$\sin \vartheta_B = \lambda / \Delta \lambda, \quad \Lambda = 2\pi / q \quad (3.55)$$

erfüllt wird. Setz man,

$$\vec{q} = (q, 0, 0),$$

$$\vec{k} = (-k \sin \vartheta, 0, k \cos \vartheta), \quad (3.56)$$

$$\vec{k}_r = (k \sin \vartheta, 0, k \cos \vartheta)$$

folgt

$$\hbar \vec{q} + \hbar \vec{k} = \hbar \vec{k}_r \quad (3.57)$$

und die Impulserhaltung zu erfüllen (Yariv *et al.*, 1984). Diese Ausdrücke für die Brechungsindexmodulation können dann in die Wellengleichung für die optische Strahlung eingesetzt werden:

$$\nabla^2 E - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} E = \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} P \quad (3.58)$$

Enthält unter Beachtung von

$$P = \varepsilon_0 \chi E = \varepsilon_0 \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} - 1 \right) E = \varepsilon_0 (n^2 - 1) E \quad \text{und} \quad \Delta P = \varepsilon_0 \Delta (n^2 - 1) E = 2n \varepsilon_0 \Delta n E \quad (3.59)$$

die Brechungsindex-Abhängigkeit:

$$\nabla^2 E - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} E = 2n \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\Delta n E) \quad (3.60)$$

Beachtet man die Beziehungen

$$\Delta n = -\Delta n_0 \cos(\Omega t - \vec{q} \vec{r}), \quad E = \text{Re} \left[A e^{j(\omega t - \vec{k} \vec{r})} \right] \quad (3.61)$$

und

$$n = \sqrt{\varepsilon / \varepsilon_0}, \quad (3.62)$$

ergibt sich:

$$\begin{aligned} 2\mu_0 \varepsilon_0 n \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\Delta n E) &= \frac{2}{c^2} n \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\Delta n E) = \frac{2}{c^2} n \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left[-\Delta n_0 \cos(\Omega t - \vec{q} \vec{r}) \cdot \text{Re} \left(A e^{j(\omega t - \vec{k} \vec{r})} \right) \right] = \\ &= -\frac{\Delta n}{n} \left[k_r^2 \text{Re} \left[A \left(e^{j(\omega_r t - \vec{k}_r \vec{r})} \right) \right] + k_s^2 \text{Re} \left[A \left(e^{j(\omega_s t - \vec{k}_s \vec{r})} \right) \right] \right] = \end{aligned} \quad (3.63)$$

upshifted *downshifted*

wobei

$$\omega_r = \Omega + \omega, \omega_s = \Omega - \omega, \vec{k}_r = \vec{k} + \vec{q}, \vec{k}_s = \vec{k} - \vec{q}, k_r = n \frac{\omega_r}{c} \quad (3.64)$$

Vernachlässigt man den „upshifted“ Ausdruck in *Gleich. 3.63.* und beachtet:

$$-\Omega + \omega_r = -\Omega + \omega + \Omega = \omega, E = \text{Re}[\hat{E}e^{j(\omega t - kr)}] + \text{Re}[E_r e^{j(\omega_r t - k_r r)}] \quad (3.65)$$

$$\begin{aligned} 2\mu_0 \varepsilon_0 n \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\Delta n E) &= -2\mu_0 \varepsilon_0 n \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left[-\Delta n_0 \cos(\Omega t - qr) \text{Re}[\hat{E}e^{j(\omega t + kr)}] + \text{Re}[E_r e^{j(\omega_r t + kr)}] \right] = \\ &= -\mu_0 \varepsilon_0 n \Delta n_0 \text{Re}(\hat{E} \omega_r^2 e^{j(\omega_r t - q r - k_r r)}) + \text{Re}(E_r \omega^2 e^{j(\omega_r t - q r - k_r r)}) + \dots \\ &= \text{Re}[S_r e^{j(\omega_r t - k_r r)}] + \text{Re}[S \cdot e^{j(\omega_r t - k_r r)}] + \dots = \end{aligned} \quad (3.66)$$

Definiert man S und S_r :

$$S_r = -\mu_0 \varepsilon_0 \frac{n}{\Delta n} E k_r^2, S = -\mu_0 \varepsilon_0 \frac{n}{\Delta n} E_r k^2 \quad (3.67)$$

Lautet die Wellengleichung:

$$\begin{aligned} \nabla^2 \left[\text{Re}[\hat{E}e^{j(\omega t - kz)}] + \text{Re}[E_r e^{j(\omega_r t - k_r z)}] \right] - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left[\text{Re}[\hat{E}e^{j(\omega t - kz)}] + \text{Re}[E_r e^{j(\omega_r t - k_r z)}] \right] = \\ = -\text{Re}[S e^{j(\omega t - kz)} + S_r e^{j(\omega_r t - k_r z)}] \end{aligned} \quad (3.68)$$

Vergleicht man die Ausdrücke bei gleicher Frequenz:

$$\nabla^2 \text{Re}[\hat{E}e^{j(\omega t - kz)}] - \frac{\omega^2}{c^2} \text{Re}[\hat{E}e^{j(\omega t - kz)}] = -\text{Re}[S e^{j(\omega t - kz)}] \quad (3.69)$$

$$\nabla^2 \text{Re}[\hat{E}e^{j(\omega_r t - k_r z)}] - \frac{\omega_r^2}{c^2} \text{Re}[\hat{E}e^{j(\omega_r t - k_r z)}] = -\text{Re}[S_r e^{j(\omega_r t - k_r z)}] \quad (3.70)$$

ergibt sich die so genannte Helmholtz –Gleichungen:

$$(\nabla^2 + k^2)\hat{E} = -S \text{ und } (\nabla^2 + k^2)E_r = -S_r \quad (3.71)$$

Nimmt man an, dass $\mathcal{G} \ll 1$, die beiden Welle in gleiche Richtung laufen und

$$E = A e^{-jkz} \text{ und } E_r = A_r e^{-jk_r z} : \quad (3.72)$$

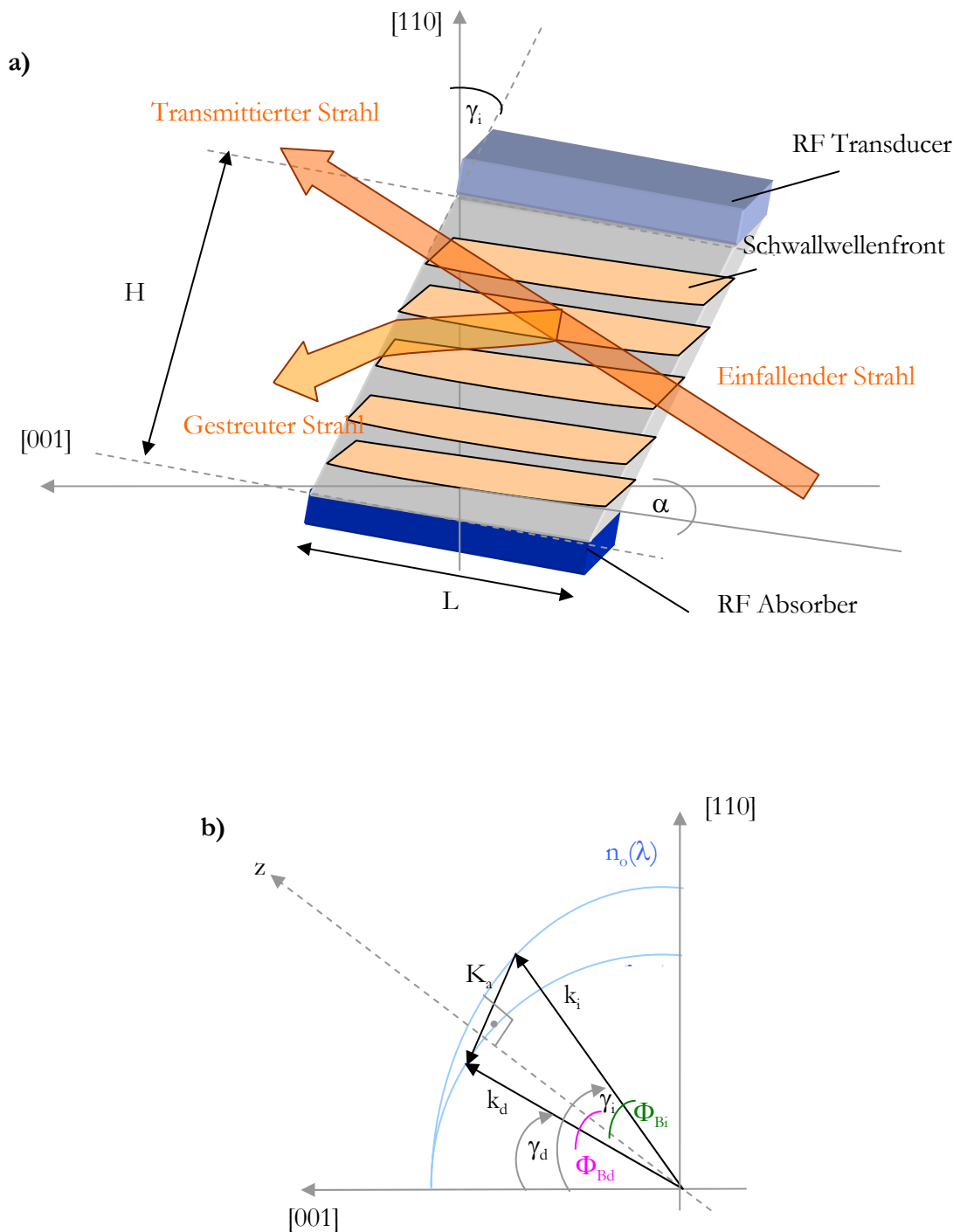


Abbildung 3.9: Prinzip des akustooptischen Modulators. Der von außen elektrisch getriebene Kristall in Transducer erzeugt Schallwellen im doppelbrechenden Kristall. (a) Der einfallende Laserstrahl trifft diese Schallwellenfronten. Der Kristallschnittwinkel, die verwandte Schallwellenanzahl (K_a) und der Einfallswinkel (γ_i) werden numerisch auf die gewünschten optischen Parameter (Wellenlänge, Pulsdauer) des gebeugten Strahls optimiert. (b)

$$\frac{dA}{dz} = -kj \frac{\Delta n_0}{n} \frac{1}{2} A_r, \quad \frac{dA_r}{dz} = -j \frac{1}{2} \gamma A_r \quad (3.73)$$

Ergeben sich die gekoppelten Wellengleichungen für den transmittierten und den reflektierten Strahl:

$$\frac{dA}{dz} = -j \frac{1}{2} \gamma A \quad (3.74)$$

$$\gamma = k \Delta n_0 / n \quad (3.75)$$

$$A(z) = A(0) \cos(\gamma z / 2) \quad (3.76)$$

$$A_r(z) = j A(0) \sin(\gamma z / 2)$$

wobei $A(z)$ und $A_r(z)$ zur transmittierten und reflektierten Intensität proportional sind. In der Praxis verwirklicht man einen akustooptischen Modulator aus einem doppelbrechenden Medium, und zur Erzeugung der mechanischen Spannungswelle ein Radio-Frequenz Wandler. Das transparente Material als das aktive Medium muss weiters eine hohe Schallgeschwindigkeit hat.

Das Licht tritt in das doppelbrechende Medium ein, wobei die Photonen während der akustooptischen Wechselwirkung an akustischen Phononen gestreut werden. Die spektrale Bandbreite der Wechselwirkung wird von den Brechzahl – Ellipsoiden (ordentliche und außerordentliche) beeinflusst.

Die [001]-Kristallebene schließt mit den einfallenden Strahl den Winkel γ_b und mit den gebeugten Strahl den Winkel ein γ_d ein. Die Beugungseffizienz hängt von der Photon- und Phononnummer und der Phasenpassung der Schallwelle ab. Unter Berücksichtigung der Ausbreitung eines Laserimpulses in z -Richtung, lauten die akustooptischen gekoppelten Differenzialgleichungen:

$$\frac{\partial E_1(z, \lambda)}{\partial z} = - \sum_{i=0}^{N-1} 0.25 j k C S_i(z) E_0(z, \lambda) \cdot e^{-j[K_i z (\sin(\Phi_i) - \sin(\Phi_{Bd})) + \phi_i]} \quad (3.77)$$

$$\frac{\partial E_0(z, \lambda)}{\partial z} = - \sum_{i=0}^{N-1} 0.25 j k C S_i(z) E_1(z, \lambda) \cdot e^{-j[K_i z (\sin(\Phi_i) - \sin(\Phi_B)) + \phi_i]} \quad (3.78)$$

Wobei unter der Annahme einer Sech-Pulsform,

$$\varepsilon(t) = \text{sech}^2(t/\tau) \quad (3.79)$$

das elektrische Feld nach der Fourier -Transformation folgendermaßen beschrieben wird:

$$E(t, z) = \varepsilon(t) \exp[i(\omega t + kz + \varphi(t))] \xrightarrow{FT} \tilde{E}(\omega, z) \quad (3.80)$$

Die kommerziellen akustooptischen Modulatoren werden, wegen der niedrigen Zerstörschwelle seines Materials, mit langen Pulsen betrieben. Der Modulator wird dann hauptsächlich zur Kompensation der Phasenfehler höherer Ordnung verwendet. Da dies ein linearer Prozess ist, wird die Pulsformung vor der eigentlichen Kompression durchgeführt, wo die Pulse noch lange sind. Die Terme höherer Ordnung der Dispersion können durch Optimierung der Schallwellenphase verändert werden:

$$\varphi = (a_1 \cdot \zeta + a_2 \cdot \zeta^2 + a_3 \cdot \zeta^3 + a_4 \cdot \zeta^4) \cdot \pi, \quad (3.81)$$

Wobei

$$\zeta = (z - L/2)/L. \quad (3.82)$$

Parameter a_3 beeinflusst die Nebenmaxima des Spektrums oder verschiebt das Spektrum nach der Diffraktion. *Abb. 3.10.* stellt die optimierten Phasenwerte im Fall des einfallenden bandbreitebegrenzten Pulses mit Pulsdauer von 12fs, und TeO_2 als doppelbrechendes Medium mit Länge von 7mm dar. Die optimierten Parameter lauten:

$$a_1=0,8 \quad a_2=3 \quad a_3=3 \quad a_4=17 \quad (3.83)$$

Der gebeugte Puls ist, wegen seiner unkompenzierten GVD länger als der einfallende Puls. Dieser Effekt ist im Fall des eines Anfangspulses mit einer Pulsdauer im ps-Bereich ist vernachlässigbar.

Die Dispersion des Pulses kann in den folgenden Bereichen variiert werden:

$$\begin{aligned} GDD: & -4 \cdot 10^4 \text{fs}^2 - \dots + 4 \cdot 10^4 \text{fs}^2 \\ TOD: & -4 \cdot 10^5 \text{fs}^3 - \dots + 4 \cdot 10^5 \text{fs}^3 \\ FOD: & -1 \cdot 10^8 \text{fs}^4 - \dots + 1 \cdot 10^8 \text{fs}^4. \end{aligned} \quad (3.84)$$

Diese theoretischen Werte stimmen mit Werten der jetzigen kommerziellen Technik überein („*Dazzler system operating manual, Fastlite*“):

$$\begin{aligned} GDD: & -4 \cdot 10^4 \text{fs}^2 - \dots + 4 \cdot 10^4 \text{fs}^2 \\ TOD: & -1 \cdot 10^4 \text{fs}^3 - \dots + 1 \cdot 10^5 \text{fs}^3 \\ FOD: & -1 \cdot 10^3 \text{fs}^4 - \dots + 1 \cdot 10^3 \text{fs}^4. \end{aligned} \quad (3.85)$$

Damit wurde gezeigt, dass mit einem optimierten AOM die Dispersion in einem sehr weiten Bereich kontrolliert werden kann. Die Verwendung eines kommerziellen akustooptischen Modulators zur Kompression von ultrakurzen Laserpulsen wird im nächsten Abschnitt besprochen.

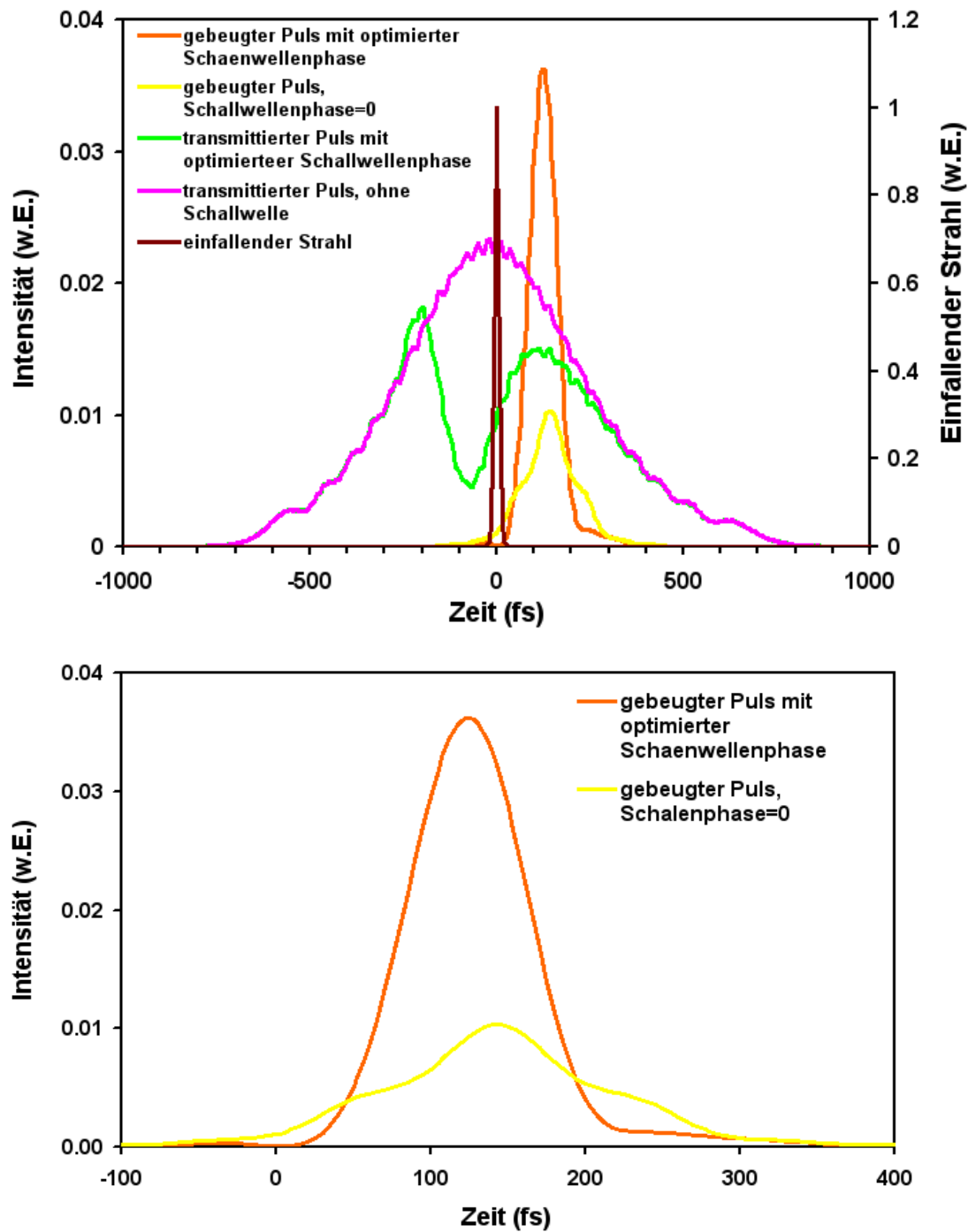


Abbildung 3.10: Der akustooptische Modulator kann die Phase des Pulses durch die Kontrolle der Schallwellenphase beeinflussen. (Seres *et al.*, 2001)

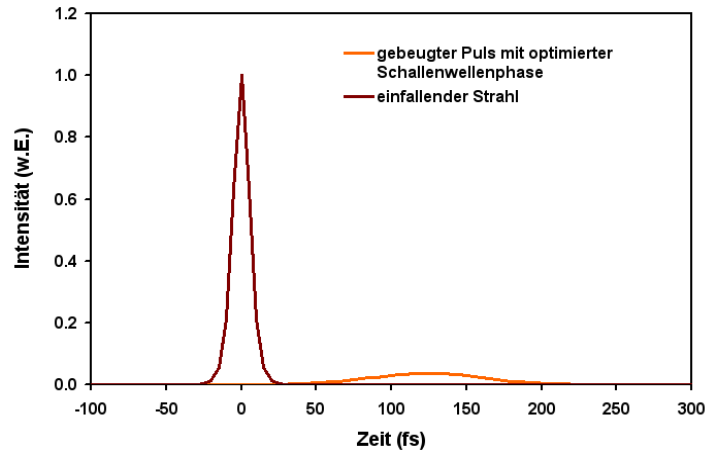


Abbildung 3.11: Wegen der unkompenzierten GDD des doppelbrechendes Materials wird der Ausgangspuls länger als der einfallende. (Im Fall des einfallender bandbreitbegrenzten Pulses mit Pulsdauer von 12fs, und TeO_2 als akustooptischen Material mit Länge von 7mm.) (Seres *et al.*, 2001)

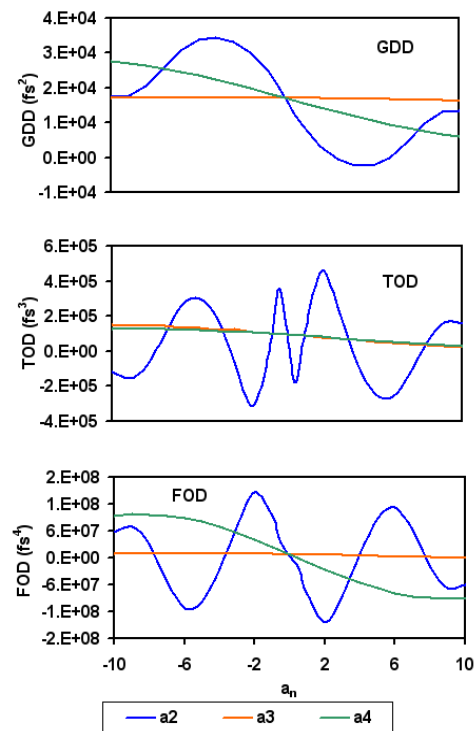


Abbildung 3.12: Durch Anpassung der Parameter a_2 , a_3 , a_4 der Schallwellenphase, kann man die Dispersion kontrollieren. (Seres *et al.*, 2001)

3.8 PULSKOMPRESSION MIT DEM AKUSTOOPTISCHEN MODULATOR: DER DAZZLER

Die zwei verfügbaren und verbreitenden Methoden, wie das *LCD* und der *AOM*, eignen sich ausgezeichnet für die optische Pulsformung wegen ihrer Programmierbarkeit, wie es bereits in vielen Anwendungen zur kohärenten Kontrolle gezeigt wurde. In der Literatur finden sich zahlreiche Beispiele für erfolgreichen Pulse- und Phasenformung. Im unseren Fall, ist es aber ihre einstellbare Dispersion ins Zentrum unseres Interesses gerückt.

Die Verwendungsmöglichkeiten des *LCD* in einem Multipass *CPA* Lasersystem sind wegen seines komplizierten Setups beschränkt. Dieser Nachteil wird durch die Verwendung eines *AOM* umgangen. Das programmierbare akustooptische Filter (*AOPDF*, *Acusto Optic Programable Dispersive Filter*): *DAZZLER*[®] von der Firma *FASTLITE* ist daher eine ideale Ergänzung in einem *CPA* System, der es erlaubt die Dispersion in dem System zu kontrollieren. Die nachstehend beschriebenen Arbeiten wurde in enger Zusammenarbeit mit der Firma *FASTLITE* durchgeführt, da der verwendete *DAZZLER* der erste Prototyp einer neuen Generation von extrem breitbandigen *AOPDF*'s ist.

Experimenteller Aufbau

Das Verstärkersystem besteht aus einem dispersionskontrollierten Ti:Saphir Oszillator (*Femtolasers Produktion GmbH*), der Pulse mit einer Pulsdauer von 12fs liefert. Die Pulse haben eine Energie von 5nJ bei einer Repetitionsrate von 74MHz. Seine Langzeitstabilität ist durch die Verwendung eines stabilen Pumpasers, der ein frequenzverdoppelten, dioden-gepumpten $Nd^{3+}:YVO_4$ -Laser, mit der Bezeichnung *Millenia V*s von der Firma *Spektra-Physics-GmbH* ist gewährleistet. Der Pumpaser liefert eine Leistung von maximal 5W bei einer Wellenlänge von 523nm. Nach 72 Reflexionen auf dispersiven *TOD/FOD* Spiegeln (mit einer *TOD* von $1000fs^3/Reflex$ und *FOD* von $2800fs^4/Reflex$) wird der Oszillatorpuls in einen Breitbandisolator (*Gsänger Optoelektronik GmbH*) mit einer *GDD* von $6200fs^2$ und in ein hochdispersives Glas (SF57 Schott) mit einer Länge von 15cm und mit einer *GDD* ca. $33600fs^2$ geleitet. Die Spiegel dienen zur Vorkompensation der Dispersion höherer Ordnung, während der Isolator eine Rückkopplung vom Verstärker in den Oszillator verhindern soll. Der anschließende Glasblock wurde für eine optimale Streckung der Pulse dimensioniert. Durch die Materialdispersion der beschriebenen Elemente werden die Oszillatorpulse dabei auf ca. 10ps gedehnt. Die Verstärkung findet anschließend in einem 9 - Pass Verstärker statt, der mit einem Nd:YLF-Laser gepumpt wird. Der Pumpaser ist resonatorintern-frequenzverdoppelten, blitzlampegepumpte, und gütegeschaltet und hat die Bezeichnung 621 D, *Thomson GmbH*. Für den optimalen Betrieb wird der Verstärker mit einer Energie von 10mJ, bei der Wellenlänge von 521nm, und mit einer Repetitionsrate von 1kHz gepumpt. Der Pumpstrahl wurde in einem 8mm langen Ti:Saphir-Kristall (mit einer Absorption von 75%) fokussiert. Um thermische Effekte zu vermeiden wurde der Kristall durch Peltierkühlung auf $-15^{\circ}C$ gekühlt. Damit die Bildung von Kondenswasser verhindern wird, wird der Kristall in einer kleinen Vakuumammer eingebracht, deren Druck mit einer Membranpumpe auf ca. 1mbar gebracht wird.

In dem Verstärker werden aber nicht nur die Pulse sondern auch spontane Emission (*ASE Amplified Spontan Emission*) verstärkt, das im schlimmsten Fall zu einem Abschwingen des Verstärkers führen kann. Diese *ASE* kann substanziiell reduziert werden, wenn die

Pockelszelle (5046E, *Lasermetrics*), die zur Anpassung der Puls wiederholrate des Oszillators an dies des Verstärkers ohnehin notwendig ist, nicht vor dem Verstärker sondern nach den ersten vier Durchgängen im Verstärker eingebaut wird.

Die nächsten fünf Durchgänge erhöhen die Pulsenergie auf 1mJ. Um die maximale Verstärkung und Sättigung des Verstärkers zu erzielen, ist es notwendig, dass die Fluenz der verstärkten Pulse am Ende der Sättigungsfluenz von Ti:Saphir (ca. $1\text{J}/\text{cm}^2$) liegt. Aus der zur Verfügung stehende Pumpleistung und den weiter vorhin beschriebenen Formalismus können so die optimalen Strahldurchmesser im Verstärker ermittelt werden.

Die Realisierung erfolgt mit zwei gekrümmten Spiegeln mit einem Krümmungsradius von -400mm und -600mm mit denen die Pulse in den Verstärkerkristall fokussiert werden.

Die Strahldurchmesser in der Größenordnung von $300\mu\text{m}$ und $400\mu\text{m}$ sind aber auch noch groß genug um unerwünschten nichtlinearen optische und thermische Effekte zu vermeiden.

Wegen der spektralen Einengung durch die Verstärkung, wird eine zusätzliche spektrale Verbreiterung benötigt um die Pulse am Ausgang in den sub-10fs Bereich zu bringen.

Dazu wird die Selbst-Phasenmodulation in einer gasgefüllten Hohlleiter herangezogen. Um die erforderliche hohe Pulsintensität zu erreichen, ist es aber erforderlich, dass die Pulse am Ausgang des Verstärkers mit Hilfe einen *LAK164*-Doppelprismenkompressor zeitliche komprimiert werden. Der Prismenkompressor komprimiert die Pulsdauer, mit einem geeigneten Prismengruppen-Abstand auf 20fs und Energie von 1,2mJ. Diese Pulse wurden dann in einer mit Argon gefüllten, 0,5m langen hohlen Faser (mit Druck von 1,5atm, und Durchmesser von $200\mu\text{m}$) eingekoppelt. Unter den optimierten Bedingungen erreichten wir Spektren mit einer Bandbreite von 200nm (*FWHM*).

Um die Pulse aus der Hohlleiter auf sub-10fs zu komprimieren, verwandten wir den entwickelten *AOPDF* der *FASTLITE*. Mit Hilfe eines Teleskops wurde der Strahldurchmesser am Faserausgang von ca. 2cm auf einen Durchmesser von 4mm reduziert. Der relativ kleine Durchmesser führt zu hohen Intensitäten, die eventuell den TeO_2 Kristall im *DAZZLER* beschädigen können. Um dieses Situation zu vermeiden wurde ein 5cm Glasblock (*SF57*) in den Strahl eingesetzt. Die vom Glasblock eingeführte hohe *GDD* kann von dem *AOPDF* alleine nicht kompensiert werden. Daher dimensionierten wir für diese Aufgabe einen Prismenkompressor, der aus 2 dreifach Prismen besteht. Die Prismen müssen aufgrund der großen Bandbreite sehr groß sein und haben eine Apertur von 10cm und 15cm. Die Ausgangsenergie des Kompressors war ca. $100\mu\text{J}$. Die Verluste ergeben sich aus einer 40% Transmission der Hohlleiter, einer 30% Effizienz des *AOPDFs* und der 80% Effizienz des Prismenkompressors. Die Pulsdauer am Ausgang wurde dann mit der *SPIDER*-Technik gemessen. (Iaconis *et al.*, 1999)

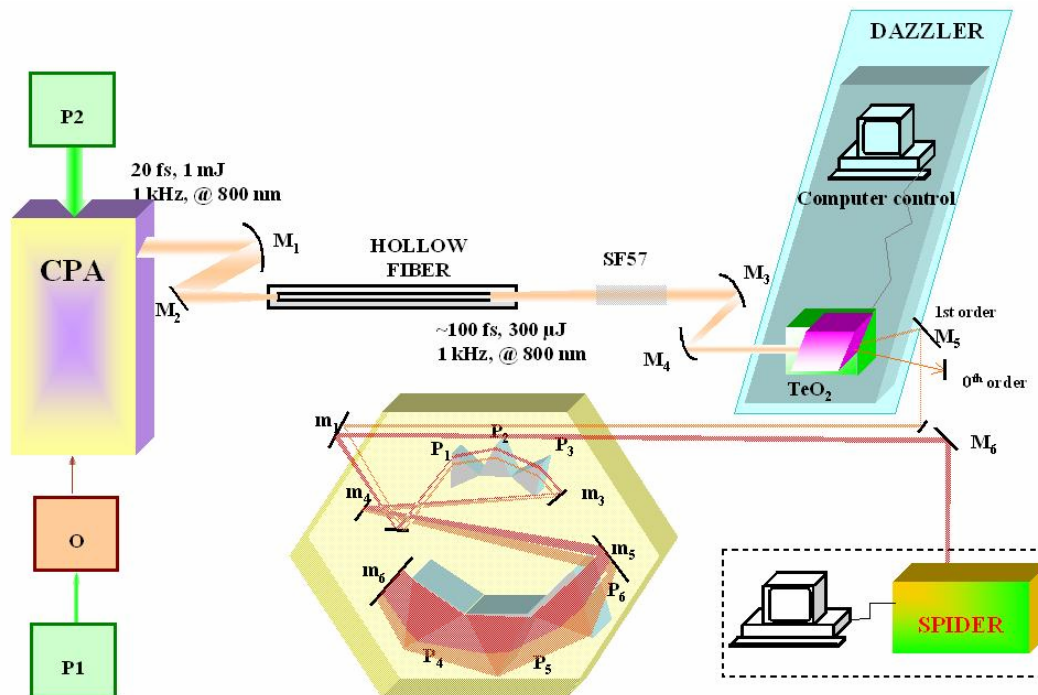


Abbildung 3.13: Experimenteller Aufbau zur Prüfung der anwendenden Technik

Messungen des Beugungseffizient

Im ersten Schritt charakterisierten wir die spektral aufgelöste Beugungseffizienz des neuen breitbandigen *DAZZLER*. Der Ausgang von der Hohl-faser wurde direkt in den *AOPDF* eingekoppelt. Bei ein- und ausgeschalteter *RF* Radiofrequenz, wurde die transmittierte Strahlung mit Hilfe eines Spektrographen gemessen. Um die qualitative spektrale Übertragung zu einschätzen, wurde beide Spektrum bei gleichen Einstellungen gemessen. Die gebeugte Intensität (*gebeugte Intensität = 1 - transmittierte Intensität*) hängt von der Größenordnung der eingespeisten *RF* Leistung ab, die das Diffraktionsgitter formt, und hängt auch von der effektiven Länge des Gitters ab. Wenn die Bragg – Bedingung erfüllt ist, wird in dieser Anordnung bei der Diffraktion auch noch die Polarisation gedreht. Die unterschiedlichen Gruppengeschwindigkeiten der beiden Polarisationen, führen zu einer Verzögerung zwischen die Wellenlänge-komponenten, abhängig von der Position der Diffraktion. Wenn keine zusätzliche Chirp für das Gitter eingeführt ist (Gitterkonstante ist konstant), werden alle Wellenlänge-komponenten an der gleichen Stelle im Kristall gebeugt. Im diesem „bandbreitebegrenzten“ Fall, ist keine zusätzliche Modulation angelegt, die Gitterlänge ist daher kurz und die dadurch erzielte Beugungseffizienz klein. Wird hingegen zugelassen, dass das Gitter gechirpt ist, trägt auch der Ausgangspuls einen Chirp von einigen tausend fs², aber die effektive Gitterlänge wird vergleichbar mit der Kristalllänge. In diesem Fall, sehen alle Wellenlänge-komponenten längere effektive Gitter, das zu wesentliche erhöhend Beugungseffektivität führt.

Die Beugungseffektivität wurde für in allen Fällen für ein Eingangsspektrum von mehr als 200nm gemessen. Nun erlaubt die Ansteuerung des *DAZZLERs*, sowohl eine Amplituden

als auch eine Phasenmodulation. Um eine Aussage über die Leistungsfähigkeit zu gewinnen wurde die Effizienz für ein schmales und ein breites Ausgangsspektrum gemessen. Für das schmale Spektrum stellten wir die Transmission in der Form eines Supergauß'schen Kurve (Ordnung 3) mit einer Bandbreite (Flügel bis Flügel) von 50nm, fest. Für die maximale elektrische RF Leistung in erhielten wir eine Beugungseffektivität von 90% im Bereich von 750nm - 770nm. Die Breite des Spektrums stimmt gut mit der programmierten Breite überein. Diese hohe Effizienz ist nur dann möglich wenn die Länge des akustooptisch erzeugten Gitters vergleichbar mit der Kristalllänge ist. Dies ist genau dann der Fall wenn wir Puls auch einen Chirp von -12000fs^2 aufprägen.

Will man hingegen den Ausgangspuls ungechirpt haben, so ist das nur für den Preis einer drastischen Verminderung der Effizienz möglich. Im nächsten Schritt wurde die Beugungseffizienz bei einem Diffraktionsfenster mit Bandbreite von 300nm gemessen. Bei dieser Einstellung ergibt sich ein diffraktiertes Signal in einem Bereich von 640nm – 890nm gemessen. Die Diffraktionseffizienz war ca. 70% für kurze Wellenlängen und ca. 30% für lange Wellenlängen. Diese Messungen zeigen, dass der neu entwickelte breitbandige *AOPDF* Licht mit hohen Beugungseffizienz über als 250nm diffraktieren kann. (Seres *et al.*, 2003a)

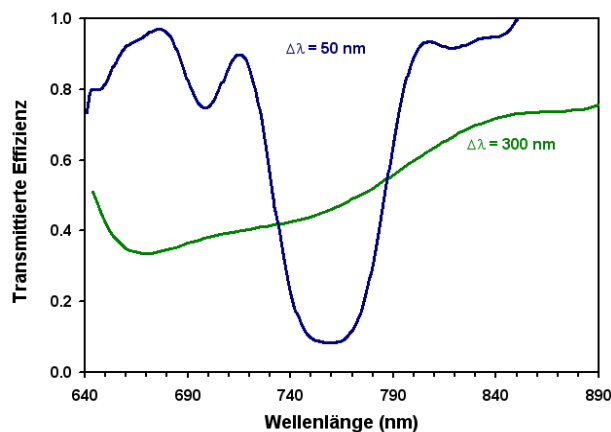


Abbildung 3.14: Die Transmission des *DAZZLERS* im Fall der Diffraction von $\Delta\lambda=50\text{nm}$ spektralen Bereich (blau) und im Fall der Diffraction von $\Delta\lambda=300\text{nm}$ spektralen Bereich (grün)

Erfolge der Pulskompression

Die Pulse am Eingang des *AOPDF*'s haben ein genügendes breites Spektrum, um auf eine zeitliche Länge von 5,5fs (im bandbreitebegrenzten Fall) komprimiert zu werden. Allerdings schneidet die endliche Diffraktionsbandbreite des *AOPDF*, ein geringer Teil des Spektrums bei 650nm ab. Der anschließende Prismenkompressor führt eine zusätzliche Reduktion der spektralen Bandbreite bei 670nm ein. Dennoch sind diese Reduktionen der spektralen Bandbreite noch nicht dramatisch. Die kürzest möglichen Pulse haben immer noch eine minimale Dauer von 6,6 bzw. 7,2fs, nach dem *AOPDF* bzw. nach dem Prismenkompressor. Bevor wir das Experiment starteten, schätzten wir noch die Dispersionsbeiträge der einzelnen Systemkomponenten ab. Große Beiträge stammen von den zusätzlichen Glasblock, dem *AOPDF*, und die vorkomprimierenden *TOD* –Spiegeln. Die Dispersionsbeiträge von Luft, Spiegeln usw. wurden vernachlässigt. (Tabelle 1.)

Im nächsten Schritt, schätzten wir die minimale Pulsdauer ab, die erzielt werden kann, wenn der *AOPDF* die Dispersion höherer Ordnung nicht kompensiert. Um einen realistischen Vergleich zu machen sollte der *AOPDF* so betrieben werden, dass er nur eine Amplituden- und keine Phasenmodulation einführt. Die Breite des spektralen Fensters wurde dabei auf das Maximum von 300nm gesetzt. Da in diesem Fall aber das Signal sehr klein war, musste doch eine Phasenmodulation zugelassen werden. Die höchste integrierte Transmission wurde bei dem nominalen voreingestellten *GDD* von -2000fs^2 gemessen. Diese Reduktion der Gesamtdispersion wurde so berücksichtigt, dass der Prismenkompresor soweit verkürzt wurde, dass die *GDD* des Systems vollständig kompensiert war.

	<i>Input</i>	<i>Glassblock</i>	<i>AOPDF</i> <i>Material</i>	<i>Prismen-</i> <i>kompresor</i>	<i>Total</i>
<i>GDD</i> [fs^2]	+100*	+11200	+13000	-22200	+2100
<i>TOD</i> [fs^3]	+8500*	+7000	+9500	-28000	-3000
<i>FOD</i> [fs^4]	+30000*	+5500	+5500	-50000	-12000**

Tabelle 1: * geschätzte Werte, ** Dieser Wert ist kompensiert durch die positive *GDD* der Faseroutput

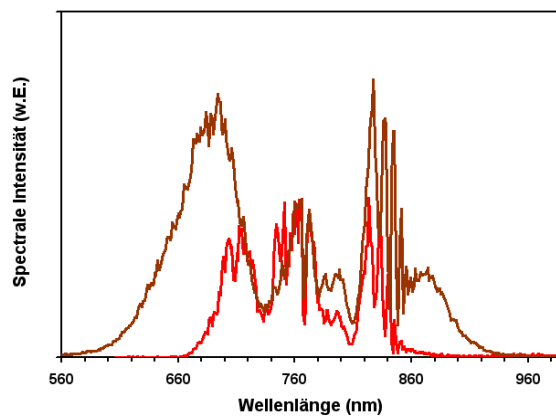


Abbildung 3.15: Input (braun) und Output Spektren (rot) des *DAZZLERS*.

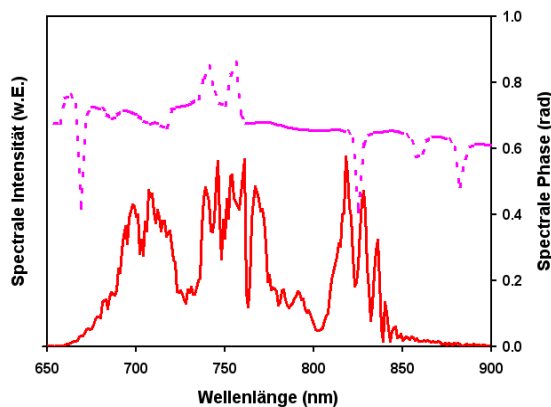


Abbildung 3.16: Das Spektrum und, die mit *SPIDER*-Technik gemessene Phase (rosa) des komprimierten Puls (rot).

Nachdem der Prismenabstand so eingestellt wurde, um den kürzesten Puls zu erreichen, wurde die Pulsdauer mit einem *SPIDER* Apparat gemessen. Die komprimierten Pulse hatten eine Halbwertsbreite von 27fs und wiesen noch erhebliche Phasenfehler durch die unkompenzierte Dispersion höherer Ordnung auf. Der Hauptpulse wurden begleitet von Vor- und Nachpulsen deren Amplituden ca. 30% des Hauptpulses waren. Aus der *SPIDER*-Messung wurde auch der verbliebene Phasenfehler bestimmt, die in guter Übereinstimmung mit den aus den Dispersionswerten aus *Tabelle 1* berechneten Werten war.

Um die erwarteten Werte von $< 10\text{fs}$ zu erreichen, führten wir zusätzliche Dispersion dritter und vierter Ordnung mit dem *AOPDF* ein: Die quadratische Dispersion blieb dabei auf den vorher festgelegten Wert von -2000fs^2 . Durch systematische Veränderung der *TOD* und der *FOD* gelang es die Phasenfehler sukzessive zu reduzieren. Der Prismenkompressor mit einer Prismenseparation von 1,9m führt eine zusätzliche negative *TOD* ein, die mit dem ziemlich hohen positiven *TOD* des Glasblock und Aktivmaterials des *AOPDF* kompensiert wurde. Im diesem Fall war es notwendig eine *TOD* von $+3000\text{fs}^3$, und eine *FOD* von $+3000\text{fs}^4$ mit dem *AOPDF* einzuführen. Unter den optimalen Bedingungen erreichten wir Pulse mit einer Dauer 8fs.

Das entspricht mit einer Genauigkeit von 10% dem Wert, den man durch Fouriertransformation des gemessenen Spektrums erhält. Diesen Wert würde man eventuell erreichen, wenn die Optimierung nicht händisch sondern mittels einer adaptiven Rückkopplungsschleife durchgeführt würde.

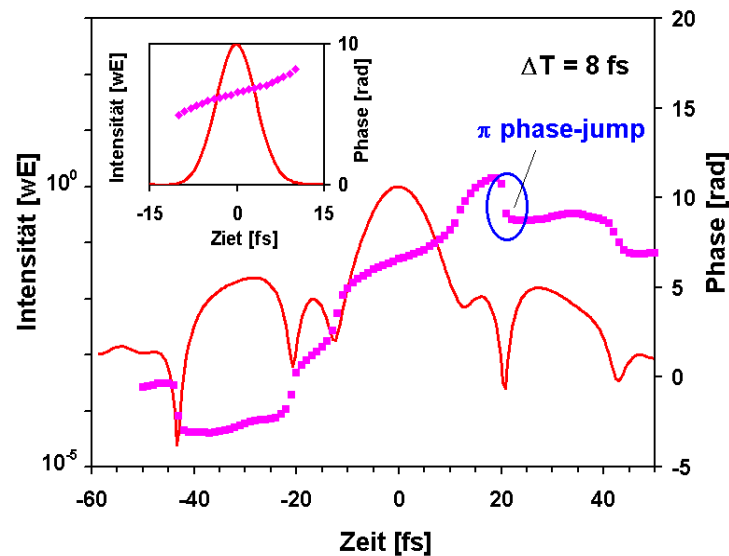


Abbildung 3.17: Die Phase und der Pulsform der mit *SPIDER*-Technik gemessener Phase (rosa) und Spektrums (rot). Großes Bild: in logarithmischer Skala, Insert: in linearer Skala.

Zusammengefasst lässt sich sagen, der neu entwickelte *AOPDF* ermöglicht die Amplituden- und Phasenmodulation in einem Spektralbereich von ca. 300nm. Die Effizienz kann dabei auch über einen kleinen Bereich sehr hoch, und über den ganzen Bereich noch akzeptabel hoch sein. Weiters konnte gezeigt werden, dass damit energetische Pulse bis zu einer Dauer von 8fs komprimiert werden können. Damit lassen unsere Messungen den Schluss zu, dass dieses neue Element ein wichtiger Baustein auf dem Weg zu sub-10fs TW Laserpulsen ist.

Alle die in den vorangegangenen und diesem Kapitel beschriebenen Schritte wurden gemacht: um unseren geplanten Ziel zu erreichen: Durch nichtlineare Frequenzkonversion soll eine genügend große Anzahl von Photonen im weichen Röntgenbereich erzeugt werden, um dort Röntgenspektroskopie zu machen.

3.8 DAS SUB-10-FS, SUB-TERAWATT LASERSYSTEM

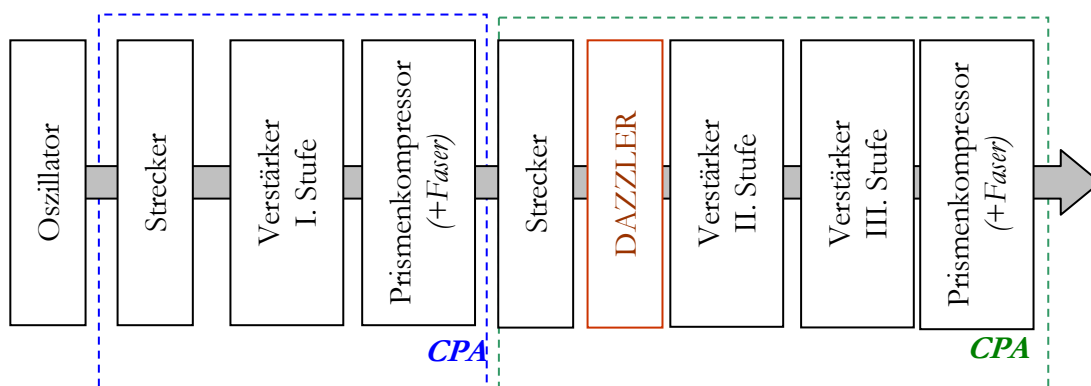


Abbildung 3.18: Schema des kaskadierten CPA System. Die vom Oszillator gelieferten Pulse werden im Strecker zeitlich auf 20ps ausgedehnt.

Die dazu verwendete wird in den nächsten Kapiteln detailliert beschrieben. Nur soweit vorweggenommen die Konversion findet in einem Gasstrahl statt, wobei die maximale Röntgenphotonenenergie direkt von der Laserpulsintensität abhängt, während die Konversionseffizienz umso höher ist, je kürzer die Laserpulse sind. Dieser Abschnitt befasst sich nun mit der Erweiterung des im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Lasersystems. Das hier beschriebene Terawattsystem basiert auf Ti:Saphir und ist um den vorhin beschriebenen neuen breitbandigen *DAZZLER* herum aufgebaut.

Nach dem spektralen Test des *DAZZLER*s wurde das System erweitert: die erste Verstärkerstufe wurde um zwei zusätzlicher CPA Stufe ergänzt. (Abb. 3.15) Die erste Stufe musste dazu geringfügig modifiziert werden. Durch Verwendung von anderen Optiken wurde die Anzahl der Reflexe an den TOD Spiegeln von 72 auf 62 reduziert und die Hohlleiter wurde bei einem reduzierten Druck von 0,6bar betrieben. Damit wurde sichergestellt, dass die gesamte Energie von der Faser in einem Spektralbereich liegt, in dem sie auch verstärkt werden kann. Eine stärkere Verbreiterung würde nicht nur einen erhöhten Verlust zur Folge haben, sondern auch zu einer stärkeren Modulation des Spektrums führen, was die Qualität der komprimierten Pulse verschlechtert. (Abb. 3.16, 3.17)

Diese Pulse wurden anschließend wieder durch die Materialdispersion eines 5cm lange SF57 Glasblocks, eines weiteren breitbandigen Faradayisolators (FR 780 BB, Gsänger Optoelektronik GmbH) und des *DAZZLER*s, auf 15ps verlängert. Der *DAZZLER* wird angesteuert, und das transmittierte Signal (0-te Ordnung) wird geblockt, während der gebeugte Strahl in die nächste Verstärkerstufe gleitet wird. Die zweite Stufe hat sechs Durchgänge durch den Ti:Saphir Kristall, der im Brennpunkt von zwei gekrümmten Spiegeln mit den Brennweite von -400 und -600mm ist.

Nach dieser Verbreiterung wurden die Pulse mit dielektrischen Spiegeln komprimiert und mit *SPIDER* Technik gemessen. Die Pulsdauer beträgt nach dieser Stufe ca. 7,6fs.

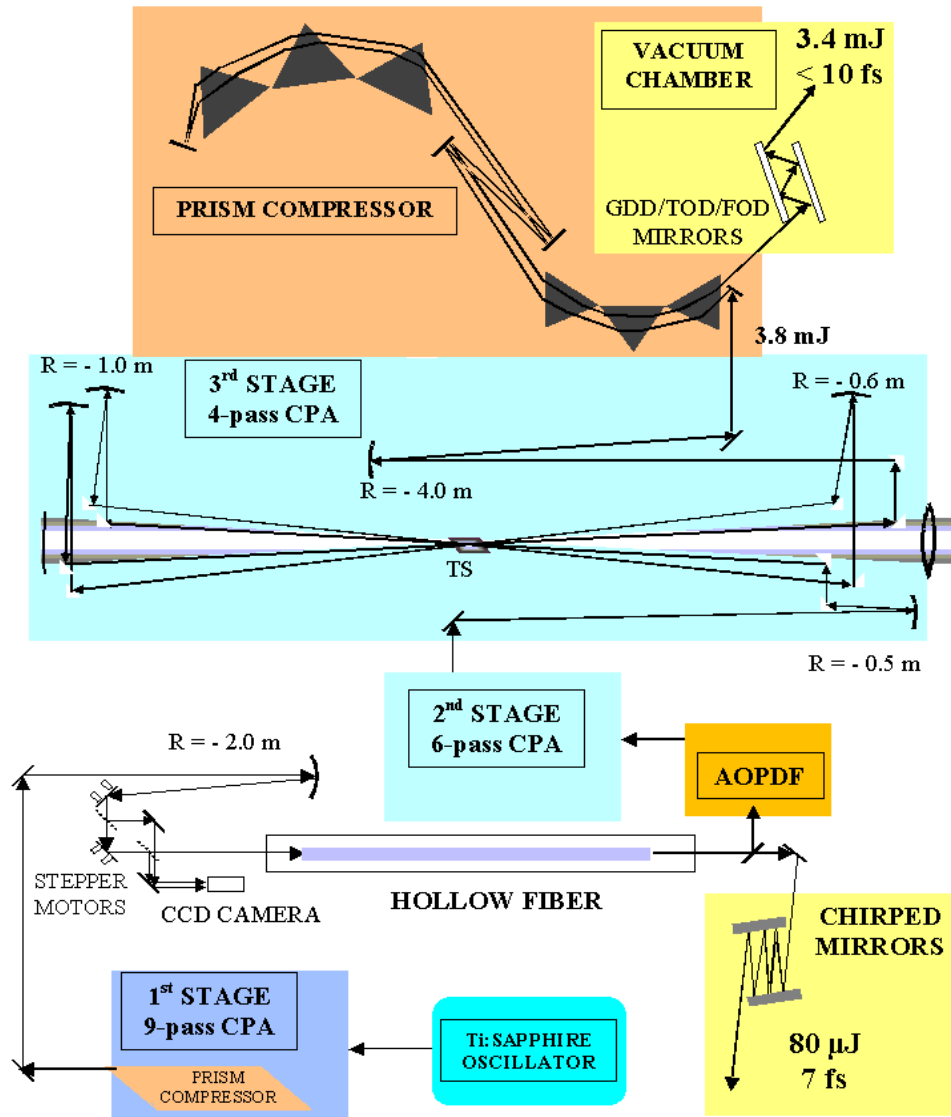


Abbildung 3.19: Darstellung der dritten Stufen Verstärker. TS: Ti:Saphir Kristall, AOPDF: akustooptischer dispersive Filter, FI: Faraday Isolator

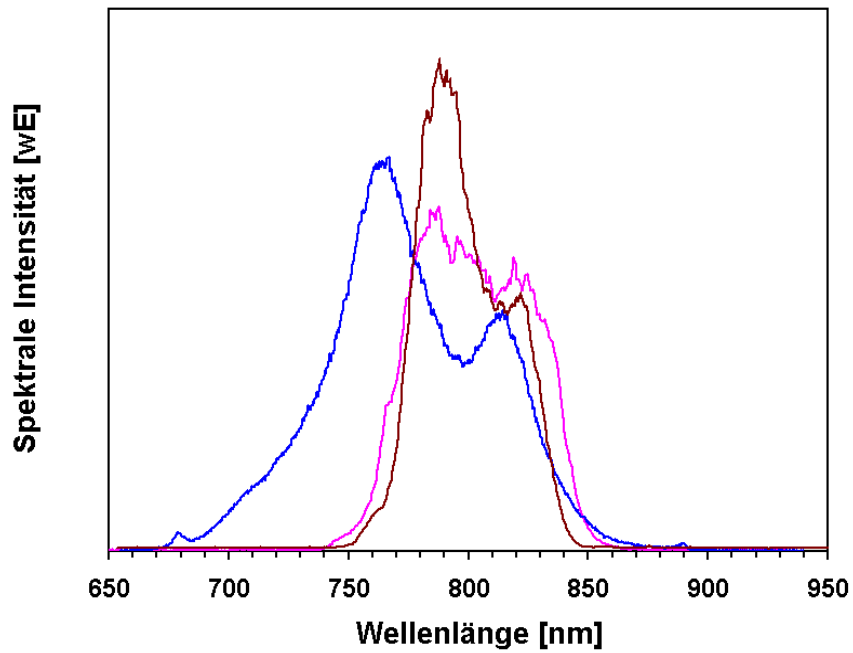


Abbildung 3.20: Gemessenes Spektrum des Oszillators (blau), beim Ausgang der ersten Stufe ohne spektrale Filter (braun) und mit spektraler Filter (rosa).

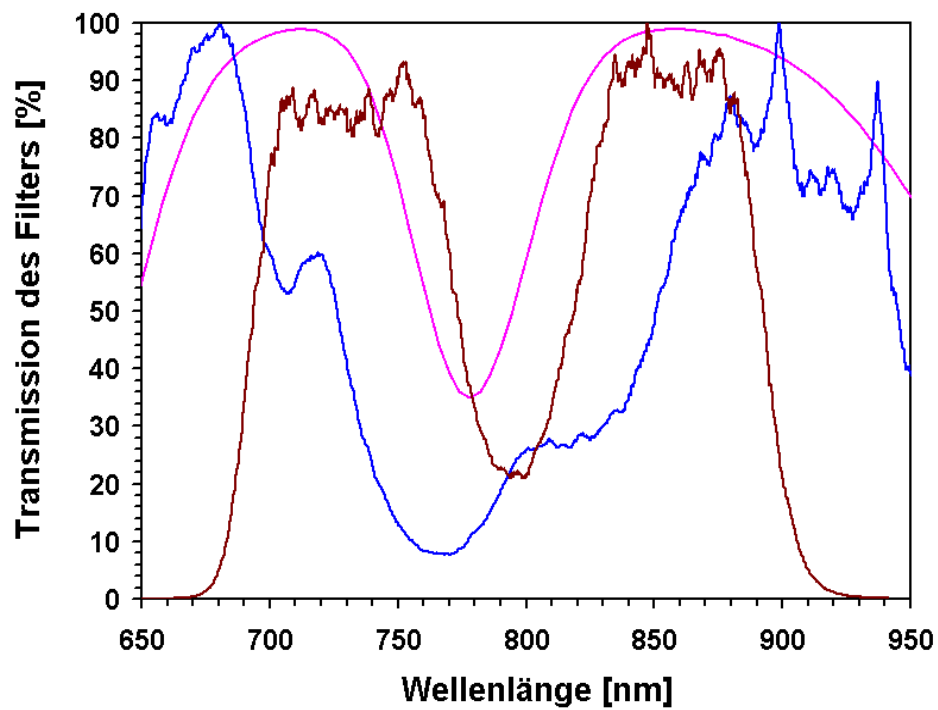


Abbildung 3.21: Spektren der verwendenden spektralen Filters in der ersten Stufe (braun), in der zweiten Stufe (blau) und die Transmission des *DAZZLERs* (pink).

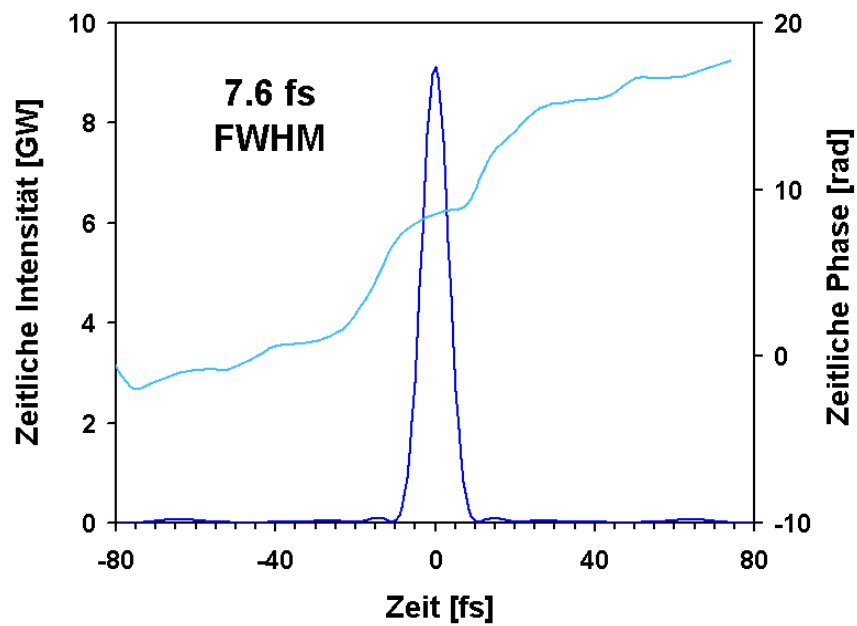


Abbildung 3.22: Gemessener zeitlicher komprimierter Pulsform nach der Faser (blau) und die gemessene Phase (hellblau).

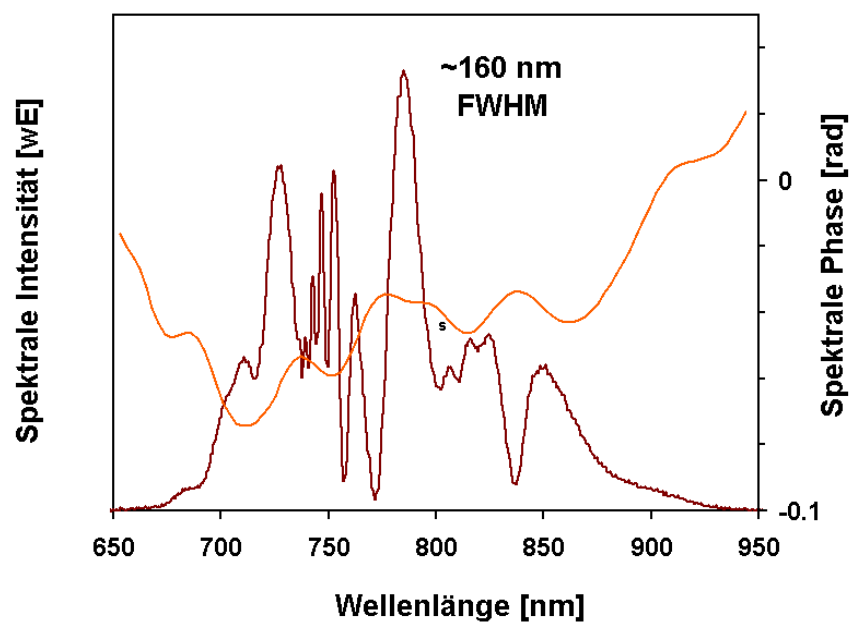


Abbildung 3.23: Gemessenes Spektrum (braun) und spektrale Phase (orange) nach der ersten Faser.

Das 4mm lange Ti:Saphir Kristall wird gepumpt mit der Hälfte (ca. 10mJ) der Ausgangsenergie des THOMSON Lasers, der auch die erste Stufe versorgt. Um die spektrale Einengung zu vermeiden, ist in ersten vierten Durchgängen ein *Anti-Spektrale-Einengung-Filter* eingebaut worden. Weiters ist die Amplitudentransmission des DAZZLER's so eingestellt, dass das transmittierte Spektrum in den Bereichen der maximalen Verstärkung ein lokales Minimum hat. Damit kann weiter sichergestellt werden, dass das verstärkte Spektrum seine ursprüngliche Form und Breite beibehält.

Nach den sechsten Durchgängen haben die Pulse eine Energie von ca. 1mJ, das in etwa der Energie nach der ersten Stufe entspricht. Die Aufgabe der zweiten Stufe ist es im Wesentlichen die Verluste bei der spektralen Verbreiterung und der Pulsformung auszugleichen. Eine weitere Erhöhung erfolgt nun in einer dritten Stufe. Diese wird mit zwei resonatorintern frequenzverdoppelten, blitzlampegepumpt, gütegeschalteten YLF Pumpslasern mit einer Energie von 25mJ und 30mJ, mit einer Pulsdauer von 300ns bei einer Wellenlänge von 527nm (Photonics Gm - 30-527) gepumpt. In dem 8mm lange Ti:Saphir Kristall wird ca. 90% der Pumpenergie absorbiert. Um eine optimale Verstärkung zu haben wird der *Seed*- und Pumpstrahl auf einen Durchmesser 0,4mm bzw. 0,6mm fokussiert.

Durch die hohen Spitzenleistungen des *Seed*pulses, sowie der großen thermischen Belastung durch die Pumpenergie kommt es zu einer Selbstfokussierung aufgrund der thermischen und nichtlinearen Effekt, die sehr stark sein kann. Für diesen Fall kann die Selbst-Fokussierung im Kristall mit folgender Formel beschrieben werden [Tadai *et al.*1997/98, Diels 1996]:

$$f_{\text{self}} = \frac{k_t \phi^2}{P_0 \cdot \frac{\nu_g - \nu_r}{\Delta \nu_g} \cdot \ln\left(\frac{I_{\text{out}}}{I_{\text{in}}}\right)} \quad (3.86)$$

Hierbei k_t , ϕ , ν_g , ν_r und P_0 sind der Wellenvektor um 800nm, Zentralfrequenz des Pumplichts und *Seed*puls, und bzw. Spitzenleistung des Pumpstrahl. I_{out} und I_{in} sind die Eingangs- und Ausgangsintensität.

Für die in dem beschriebenen System auftretenden Parameter ergibt sich eine Brennweite von 8cm. Um die zumindest die thermische Linse zu reduzieren wird der Kristall mittels eines Kryo-kühlers (*Cryo-Tiger, APD Cryogenics, Inc.*) mit geschlossenem Kühlmittelkreislauf auf 150K gekühlt. Die Brennweite der thermischen Linse erhöht sich in diesem Fall auf ca. 17m. Die Eingangspulsenergie in diese Stufe ist 0,5mJ – und am Ausgang treten die Pulse mit einer Energie von 5,5mJ aus. Die Zerstörschwelle von Saphir trägt 4,5J/cm² bei einer Pulsdauer von 10ps. Für den gewählten Strahldurchmesser von 0,4 ergibt sich somit eine Fluenz die sehr nahe an der Zerstörschwelle ist. Diese ist aber auch erforderlich, denn nur wenn die Fluenz größer als die Sättigungsfluenz von 1J/cm² ist kann effizient Energie aus dem Kristall extrahiert werden.

Der auf 20mm kollimierte Strahl am Ausgang der dritten Stufe wird anschließend mit einem dreifachen Prismenkompressor komprimiert. Für einen Prismenabstand von 2,5m, und mit Hilfe zusätzlicher TOD Spiegel (24 Reflexionen vor der dritten Stufen und vier Reflexionen nach dem Prismenkompressor), und durch Feinsteuerung des AOPDF ($GDD = -2000\text{fs}^2$, $TOD = +1700\text{fs}^3$, $FOD = +16000\text{fs}^4$) gelang es Pulse mit einer Dauer von 9,4fs zu erzeugen. Diese Pulsdauer wurde mit SPIDER gemessen und mit einer unabhängigen Autokorrelationsmessung bestätigt (Seres *et al.*, 2003b)

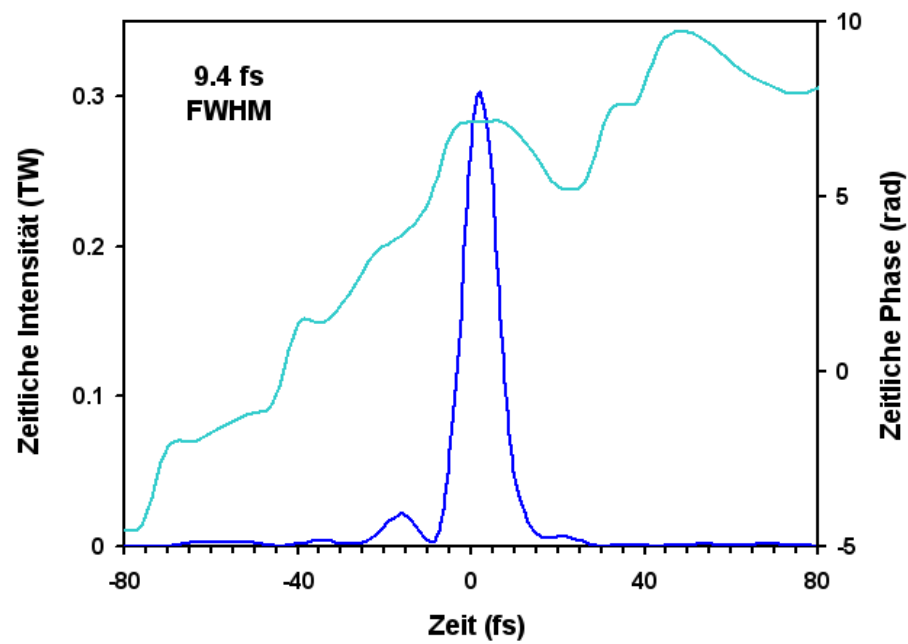


Abbildung 3.24: Mit *SPIDER*-Technik gemessenes Pulsform bei der Ausgang der dritte Stufe des Verstärkers (dunkel blau) und Phase (hell blau).

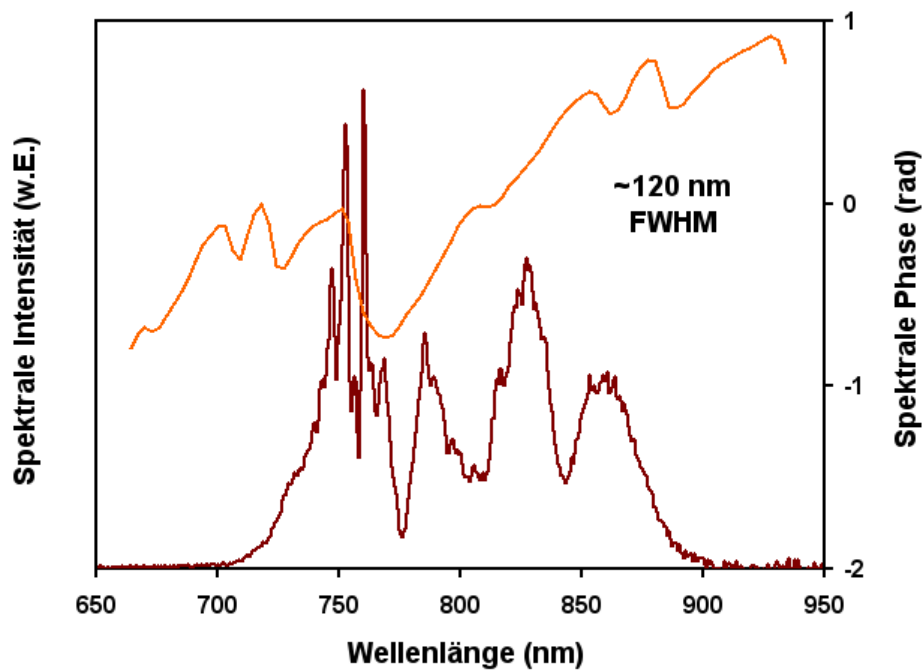


Abbildung 3.25: Gemessenes Spektrum (braun) und spektrale Phase (orange) nach der dritten Stufe.

3.9 ZUSAMMENFASSUNG

Die CPA Technik ermöglicht die Erzeugung Pulse mit mJ Energie im fs Bereich. Die prinzipiellen Probleme, wie die Pulskomprimierung und die Kompensierung der spektralen Einengung, wurde in den drei Stufen in unterschiedlichen Variationen gelöst. In der ersten Stufe wurde die Pulse mit Hilfe ein Pulskompressor komprimiert und durch einer Hohlfaser und spektrales Filter spektral verbreitert. Die zweite Stufe dient als eine „Bufferstufe“, deshalb braucht keine zeitliche Komprimierung. Die spektrale Einengung ist durch spektrale Filter kompensiert. Aber hier findet auch die Phasen- und Amplitudenformung mit dem *DAZZLER* statt. Die 20ps Pulse wurden in die dritte Stufe eingeführt. Um die Zerstörung des Verstärkerkristalls und um die unerwünschten Effekten der thermalen Linsen zu vermeiden diente eine spezielle Kühlungstechnik. Die Ausgangspulse wurden durch einen dreifachen Prismenkompressor auf unter 10fs mit einer Energie von 4mJ komprimiert.

LITERATURVERZEICHNES DES 3. KAPITEL

- Agraval, G. R.
 Nonlinear Fiber Optics
 Academic Press 2001
- Backus, St., Durfe III. Ch. G., Murnane M. M., Kapteyn H. C.
High Power Ultrafast Lasers
 Rev. Sci. Instrum. 69: 1207-1223 (1998)
- Brabec, T. Krausz F.
 Intense few-cycle laser fields: Frontiers of nonlinear optics
 Rev. Mod.Phys. 72: 545-591 (2000)
- Brixner, T., Damrauer N. H., Niklaus P., Gerber G.:
 Photo selective adaptive femtosecond quantum control in the liquid phase
 Nature 414:57-60 (2001)
- Cheng, Zh., Krausz F., Spielmann Ch.
 Compression of 2 mJ kilohertz laser pulses to 17.5 fs by pairing double-prism
 compressor: analysis and performance
 Opt. Commun. 201: 145-155 (2002)
- Diels, J-C, Rudolph, W.,
 Ultrashort Laser Phenomena
 Optics and Photonics,
 Academic Press, London 1996
- Fork, R. L., Martinez O. E., Gordon J.P.:
 Negative dispersion using pairs of prisms
 Opt. Lett. 9:150-152 (1984)
- Iaconis, C., Walmsey I. A.
 Self-Referencing Spectral Interferometry for Measuring Ultrashort Optical Pulses
 IEEE J. Quantum Electron. 35: 501-509 (1999)
- Le Blanc, C., Curley P., Salin F.:
 Gain-narrowing and gain-shifting ultrashort pulses in Ti:sapphire amplifiers
 Opt. Commun. 131: 391-398 (1996)
- Mevel, E., Tshcerbakoff, O., Salin, F., Constant, E:
 Extracavity compression technique for high-energy femtosecond pulses
 J. Opt. Soc. Am. B. 20: 105-108 (2003)

- Seres, E. Osvay K., Maak P., Barocsi A., Jakab L.:
Phase Compensation of Femtosecond Laser Pulses by Non-Collinear Acousto-optic Interaction
Diffractive Optics 2001 Budapest, 2001
- Seres, E., Herzog R., Seres J., Kaplan D., Spielmann Ch.:
Generation of 8 fs laser Pulses
Optics Express 11:240 (2003a) <http://www.opticsexpress.org>
- Seres, J., Müller A., Seres E., O’Keeffe K., Lenner M., Herczog R., Kaplan D., Spielmann Ch., Krausz F.
Self-Referencing Spectral Interferometry for Measuring Ultrashort Optical Pulses
Opt. Lett. 28: 1832-1834 (2003)
- Stolen, R. H., Lin C.
Self-phase-modulation in silica optical fibers
PRA 17 1448 (1978)
- Weiner, A. M., Heritage J. P., Kirschner E. M.
High-resolution femtosecond pulse shaping
JOSA B 5: 1563-1572
- Taday, P. F., Mohammed I., Langley A. J., Ross I. N., Codling K., Ledingham K. W. D., Newell W. R., Preston S., Riley D., Williams I.:
Intense Terawatt Laser Facility for Femtosecond Atomic and Molecular Science
CLF Annual Report 1997/98
- Verluise, P., Laude V., Cheng Z., Spielmann Ch., Tournois P.:
Amplitude and phase control of ultrashort pulses by use of an acousto-optic programmable dispersive filter: pulse compression as shaping
Opt. Lett. 25: 575 -577(2000)
- Yariv, A., Pochi Yeh
Optical Waves in Crystals
J. Wiley & Sons, USA 1984

KAPITEL 4

HOHE HARMONISCHE

ERZEUGUNG IM keV BEREICH

4.1 ALLGEMEINE THEORIE

Die Erzeugung Hohe Harmonische (*HH*) Erzeugung erfolgt bei der Wechselwirkung von intensiven, linear polarisierten Laserpulsen mit Atomen, Molekülen oder Atomclustern, wobei Photonen im extrem ultravioletten Spektralbereich und im Bereich der weichen Röntgenstrahlung entstehen. Zur Erzeugung wird einfach ein ultrakurzer intensiver Laserpuls in einen Gasstrahl fokussiert. Die relativ moderaten Anforderungen an die Parameter der Laserpulse sowie die ausgezeichnete zeitliche und räumliche Kohärenz der Hohen Harmonischen ebnen den Weg zur Entwicklung einer brillanten kompakten kurzwelligen Strahlungsquelle. Der rasante Fortschritt in der Hohen Harmonischen Erzeugung erlaubt nun auch zum ersten Mal in einen Wellenlängenbereich vorzustoßen, der auch anspruchsvolle Innerschalenspektroskopie mit einem kompakten Laborsystem zulässt.

Diese Erfolge basieren hauptsächlich auf der rasanten Entwicklung der Ultrakurzpulslaser. Damit ist es möglich mit kleinen, stabilen und hochrepetierenden Systemen Laserpulse mit Intensitäten (bzw. Felsstärken) im Bereich der atomaren Feldstärke und darüber hinaus zu bauen. Die Intensität spielt auch eine wichtige Rolle, da die maximale Photonenenergie direkt proportional dazu ist. Trotz einer Reihe von Vorteilen und exzellenten Eigenschaften haben *HH* Quellen doch einen gravierenden Schwachpunkt der ihre breitere Verwendungen verhindert: die relativ niederen Konversionseffizienzen von sichtbarem Laserlicht in *XUV* Strahlung. Die niedere Effizienz hat damit zu tun, dass *HH* Generation ein kohärenter Prozess ist. Das Signal wächst zwar in diesem Fall quadratische mit der Propagationslänge,

aber nur wenn die erzeugte Strahlung mit der erzeugenden in Phase ist, also Phasenanpassung herrscht. Ist dies nicht der Fall, so wächst das Signal nur über die oft sehr kurze Kohärenzlänge an. Diese wird bei der *HH* im Wesentlichen durch die Dispersion der freien Elektronen bestimmt. Denn bei der Wechselwirkung des Laserpulses mit den Atomen werden nicht nur *XUV* Photonen, sondern auch jede Menge freier Elektronen erzeugt. Je kürzer die erzeugte Wellenlänge ist, desto höher muss die Laserintensität sein, und desto höher ist auch die freie Elektronendichte und umso größer die Phasenfehlanspassung.

In diesem Kapitel wird nun gezeigt, wie mit dem im vorigen Kapitel beschriebenen Lasersystem *HH* Strahlung erzeugt wurde. Aufgrund der exzellenten Eigenschaften des Lasers ist es damit zum ersten Mal gelungen *HH* Strahlung in dem Bereich bis zu einem keV und darüber hinaus zu erzeugen. In diesem Kapitel werden zuerst die wichtigsten Ergebnisse der Theorie zur *HH* Erzeugung zusammengefasst. Bei den in diesem Kapitel beschriebenen Experimenten wurden so hohe Laserintensitäten verwendet, dass einige der sonst für die *HH* Generationen gemachten Näherungen nicht mehr zulässig sind. Die gemessenen Photonenergien waren auf den ersten Blick mit vielen bisher in der Literatur vorhergesagtem Grenzen nicht in Übereinstimmung. Diese Diskrepanzen können erklärt werden, wenn man annimmt, dass eventuell die Dipolnäherung bei den verwendeten Intensitäten an der Grenze ihrer Zulässigkeit ist, aber auch die bisher verwendete theoretische Ansätze zur Berechnung der Phasenanpassungslänge nicht mehr angebracht sind. Mit Hilfe der in kurzen Absätzen zusammengefassten erweiterten Theorie können die beobachteten experimentellen Ergebnissen aber zumindest qualitativ beschrieben und erklärt werden.

4.2 MIKROSKOPISCHE ANALYSIS

In dem folgenden Abschnitt werden die wichtigsten Ergebnisse zur Beschreibung der Wechselwirkung von intensiver Strahlung mit Atomen zusammengefasst. Für eine vollständige Beschreibung ist es aber dann noch notwendig die Propagation zu berücksichtigen, wie es weiter unten folgt.

Die nichtlineare Response des Materials auf starke Strahlung äußert sich in nichtlineare Abhängigkeit der induzierten Polarisation von dem elektrischen Feld der einfallenden Strahlung. Die möglichen Ursachen können verschieden intensitätsabhängige Prozesse sein.

Bei niedriger und mäßiger Intensität, wenn das äußere elektrische Feld schwächer ist als das statische Coulomb'sche - Feld (perturbativ nichtlineare Optik), ändert das Laserfeld die atomaren Zustände: die Energieniveaus verschieben sich mit einer Energie proportional zu E_a (Stark Verschiebung). Die Atome bleiben im Grundzustand. Die atomare Polarisation bewirkt sofort die Veränderung des Felds. Ein typisches Beispiel für die perturbative nichtlineare Optik ist die Frequenzverdopplung in einem Kristall oder der nichtlineare Brechungsindex (*Kerr Effekt*). Die Grenze zwischen dem Bereich der perturbativen und nichtperturbativen nichtlinearen Optik wird durch die folgenden Gleichungen festgelegt:

$$\frac{\chi^{(k+1)} E^{k+1}}{\chi^k E^k} \approx \frac{e E_a a_B}{\hbar \Delta} = \alpha_{bb} \ll 1 \text{ (Bound-bound Transition)} \quad (4.1)$$

Und

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{eE_a}{\omega_0 \sqrt{2mW_b}} = \frac{eE_a a_B}{\hbar \omega_0} = \alpha_{bf} \ll 1 \text{ (Bound-free Transition)} \quad (4.2)$$

Hierbei bedeuten e die Elementarladung, m_e die Ruhemasse des Elektrons, $W_b > \hbar \omega_0$ die Bindungsenergie,

$$a_B = \frac{\hbar}{\sqrt{2mW_b}} \quad (4.3)$$

der Bohr'sche Radius, E_a die zeitabhängige Amplitude der linear polarisierten Strahlung, und γ ist ein Skalierungsparameter der Keldysh-Parameter.

Wenn das elektrische Feld vergleichbar mit dem bindenden Coulomb-Feld ist („*Strong Field*“ Bereich) unterdrückt das Laserfeld das Coulomb-Potential, ein Potentialberg bildet sich aus, dadurch tunnelt ein Elektron mit einer Energie von $-W_b$ und erreicht in einem Bruchteil des Laser- Oszillation – Zyklus (T_0) die äußere Seite bei x_0 . Der resultierende Anteil folgt adiabatisch der Variation des optischen Felds und führt zu einer „quasistatischen“ Ionisationsrate, die von dem instantanen elektrischen Feld und von dem Grundzustand abhängt. Für $\gamma < 1$ wird das Elektron von seinem Ursprungsposition wesentlich entfernt und erwirbt hohe kinetische Energie. Diese Verhältnisse definieren der *strong-field* Bereich der nichtlinearen Optik. (Brabec *et al.*, 2000). Die Erzeugung von HH Strahlung spielt sich in diesem Bereich ab.

Die Emission der harmonischen Strahlung von einzelnen Atomen ist bestimmt durch die

$$\left(\frac{d^2}{dt^2} \right) \langle \Psi | r | \Psi \rangle \quad (4.4)$$

Dipolbeschleunigung, die sich als die Lösung der Schrödingergleichung ergibt, hierbei ist r der Raumvektor und ψ ist die Wellenfunktion des Elektrons. Durch Berücksichtigung von zwei Näherungen, die von Keldysh eingeführt wurden, ergibt sich das einfache Model der Hohen Harmonischen Erzeugung von Lewenstein. Unter der Annahme von $\gamma < 1$, können die quantenmechanische Erwartungswerte $\langle D(t) \rangle$ der hohen Frequenzen als ein Produkt von drei atomaren Wahrscheinlichkeitsamplituden dargestellt werden:

$$\langle D(t) \rangle = \sum_{t_b} \frac{1}{\sqrt{i}} a_{ion}(t_b) a_{iprop}(t_b, t) a_{rec}(t_b) \quad (4.5)$$

Das Elektron kann zum Zeitpunkt t_b mit der Wahrscheinlichkeit $a_{ion}(t_b)$ durch Tunnelionisation freigesetzt werden. Danach propagiert es im Laserfeld, kehrt zum Zeitpunkt t mit der Wahrscheinlichkeit $a_{iprop}(t_b, t)$ zum Ursprungsatom zurück, wo es mit der Rekombinationswahrscheinlichkeit $a_{rec}(t_b)$ in den Grundzustand fällt und dabei entsteht ein Photon. Die Summe in Gleich. 4.5 zeigt, dass es mehrere mögliche t_b Zeitpunkte gibt. Das

entstehende Dipolemissionsspektrum ist diskret und besteht aus ungeraden Vielfachen der fundamentalen Laserfrequenz ω . Bei kürzerer Laserpulsdauer ist diese diskrete Struktur schwach ausgeprägt und verschwindet im *Cut-off* Bereich.

Neben dieser quantenmechanischen Beschreibung existiert auch eine weit verbreitete semiklassische Theorie zur *HH* Erzeugung mit der wesentliche Eigenschaften qualitativ, aber auch quantitativ beschrieben werden können. Dazu wird angenommen, dass ein gebundenes Elektron in Anwesenheit eines starken Laserfeldes durch Tunnelionisation freigesetzt werden kann. Das freie Elektron wird durch das oszillierende Laserfeld zuerst vom ursprünglichen Ion weg beschleunigt, und nach Änderung der Polarität des Feldes wieder zum Ion hin beschleunigt. Die Bewegung des Elektrons kann dabei mit den Newtonschen Bewegungsgleichungen beschrieben werden. Für die Berechnung der abgestrahlten Energie wird die kinetische Energie des Elektrons berechnet, die es hat wenn es zu dem ursprünglichen Ion zurückkommt. Mit diesem semiklassischen Modell kann daher der *Cut-off* Bereich im harmonischen Spektrum vorhergesagt werden, indem die maximale Energie, mit der ein Photon freigesetzt werden kann, abgeschätzt wird:

$$\begin{aligned} N_c \hbar \omega_0 &= W_b + 3.17 U_p \\ E_c &\approx W_p + 3.17 U_p \end{aligned} \quad (4.6)$$

wobei W_p das Ionisationspotential, N_c die Nummer der „*cut-off*“ Harmonische und U_p das ponderomotives Potential ist. Es entspricht der mittleren kinetischen Energie eines Elektrons in einem harmonisch oszillierenden elektrischen Feld und ist gegeben:

$$U_p = \frac{e^2 E_a^2}{4m\omega_0^2}, \quad (4.7)$$

mit der Elektronenladung e und der Elektronenmasse m , der Frequenz ω_0 und der Amplitude E_a des Laserfeldes.

Dieses Model ist beschränkt für linear polarisiert Licht. Es kann nämlich ganz einfach gezeigt werden, dass im Falle von elliptisch oder zirkular polarisierten Licht das Elektron niemals zu seinem ursprünglichen Ion zurückkehren kann, und so ein Photon zu emittieren. Diese Abhängigkeit wurde bereits mehrfach experimentell bestätigt. Bei sehr hohen Intensitäten ist weiters zu berücksichtigen, dass das Elektron dann Geschwindigkeiten hat, die vergleichbar mit der Lichtgeschwindigkeit sind. In diesem Fall wirkt auch die Wirkung des Magnetfeldes der elektromagnetischen Welle nicht mehr vernachlässigt werden. Die Lorentzkraft bewirkt auch, dass das Elektron nicht mehr zu seinem ursprünglichen Ion zurückkehrt, wie im Falle von elliptischen polarisierten Lichts.

4.3 IONISATION DER ATOME IN WECHSELNDEN ELEKTRISCHEN FELDERN

Die Effizienz der hohen Harmonischen Erzeugung ist durch die Erzeugungsprozesse und die Ausbreitungsprozesse definiert. Die folgende detaillierte Theorie wie die *ADK*, *Lewenstein*, *Lewenstein Theorie mit Multipolnaherungen* ist nur ein Teil der existierenden Theorien zu der Erzeugung. Zwar beruckichtigen sie keine Ausbreitungseffekte und können so keine vollständige Beschreibung der experimentellen Ergebnisse liefern. Es wurden aber bereits Anstrengungen unternommen die mit der Propagation zu verbinden und so konnte eine befriedigende Übereinstimmung mit den Experimenten gefunden werden. (Ammosov *et al.*, 1986, Lewenstein *et al.*, 1994, Scrinzi *et al.*, 1999).

Die maximale Energie E_c der erzeugten harmonischen Photonen und das total abgestrahlte Spektrum hängen kritisch davon ab, wie und wann die Ionisation stattfindet. Eine exakte Lösung ist meist sehr zeitaufwändig, daher bedient man sich der im Folgenden skizzierten Vorgehensweise. Das ionisierende elektrische Feld lautet

$$E(t) = \tilde{E}_a(t) e^{-i\omega_0 t + i\varphi_c} + c.c. \quad (4.8)$$

Wobei das elektrische Feld mit der Amplitude E ($E_a = 2|\tilde{E}_a|$) und Frequenz von ω das atomare Bindungspotenzial verzerren. Durch die gebildeten Barriere kann das Elektron mit einer Tunnelfrequenz von

$$\omega_t = \frac{E}{\kappa} = \frac{2E}{E_0} \omega_0 \quad (4.9)$$

(wobei gilt: $\gamma = \frac{\omega}{\omega_t} \ll 1$) tunneln.

Laut den Theorien (Ammosov *et al.*, 1986, Krainov *et al.*, 1997) ist die Ionisationsgeschwindigkeit:

$$w_c(E, \omega) = \omega_0 (|C_{\kappa 0}|)^2 \frac{E}{2E_0} e^{-\frac{2E_0}{3E} g_e}, \quad (4.10)$$

Wobei

$$C_{\kappa 0} = e^{\kappa r_0} \left[\frac{2}{1 + \kappa r_0} \left(1 + \frac{\kappa^2}{2V_0} \right) \right]^{1/2}, \quad (4.11)$$

$$g_e = \frac{3t_0}{(1 - t_b^2)} \left[(1 + t_b^2) \right]^{1/2}, \quad (4.12)$$

und

$$\kappa = \frac{me^2 Z}{4}, E_0 = \kappa^2. \quad (4.13)$$

Wobei r_0 der Bohr'sche Radius und $\nu_0 = -\frac{Z}{r}$ ist. Das total gestrahlte Spektrum kann mit

$$n_e(t) = n_0(t) \left[1 - e^{-\int_{-\infty}^t w_c(t') dt'} \right] \quad (4.14)$$

Freielektronendichte im Gas (Altucci *et al.*, 2003) geschrieben werden als:

$$PNT = \Phi_q \cdot n_e(t) \quad (4.15)$$

Wobei ist $\Phi_q = \frac{(q\omega)^3}{3\hbar c^3} \left| \chi^{(q)} E^q \right|$ das totale gestrahlte Spektrum des einzigen Atoms. χ

$\frac{\chi^{(k+1)} E^{k+1}}{\chi^{(k)} E^k} \approx \frac{eE_a a_B}{\hbar \Delta}$ und $\Delta = |\omega_{ik} - \omega_0|$ (von Grundzustand in Kontinuum). (L'Huillier, *et al.*, 1992).

Diese Theorie nimmt linear polarisiertes Licht an, beschreibt aber auch den Prozess für elliptische Polarisation richtig. Es konnte gezeigt werden, dass wenn die Ionisation mit diesem Modell beschrieben wird, die berechneten *HH* Spektren sehr gut mit den experimentell gefundenen übereinstimmen, wie von Kondo *et al.*, 1994 gezeigt werden konnte. Bemerkenswert ist auch, dass die Spektren nicht nur für sehr einfache Atome wie Helium, sondern auch für große wie Krypton sehr gut übereinstimmen. Allerdings wurden hier nur Rechnungen und Experimente bis zu einer Energie von 100eV verglichen. Das heißt, dass die verwendeten Laserintensitäten nicht sehr hoch waren. Für eine Modellierung in dem Intensitätsbereich, in dem die Experimente durchgeführt wurden, müsste noch überprüft werden, ob die *ADK* Theorie auch dann noch gültig ist.

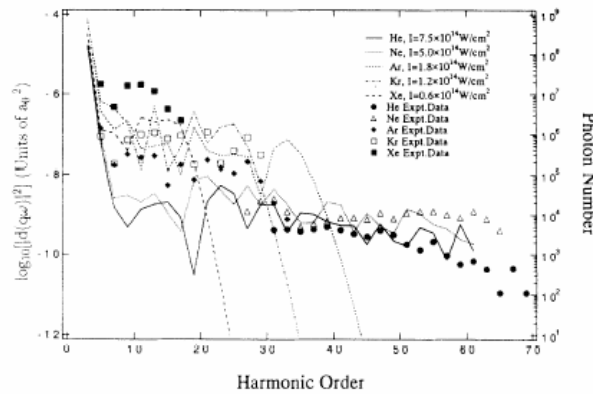


Abbildung 4.1: Berechnete Distribution im Fall *ADK* Theorie für Harmonische an Edelgasen (K. Kondo, *et al.*, 1994) Diese Theorie zeigt eine qualitative und quantitative Übereinstimmung der Photonenzahlen für unterschiedliche Edelgase.

4.4 DIE DIPOLNÄHERUNG

Eine andere wichtige Näherung, die bei der Berechnung von HH Strahlung verwendet wird ist, ist die Dipolnäherung. Sie nimmt ein linear polarisiertes Laserfelds an:

$$E \cos(\omega t + \varphi) \quad (4.16)$$

Eingesetzt in die Schrödinger – Gleichung (Lewenstein *et al.*, 1994, Salieres *et al.*, 1998) ergibt sich:

$$i|\Psi(x,t)\rangle = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + Vx - E \cos(t)x \right] |\Psi(x,t)\rangle \quad (4.17)$$

Mit dem Potential $V(x)$, dem Dipolmoment $\mu(t)$ und der Wellenfunktion $|\Psi(x,t)\rangle$:

$$|\Psi(t)\rangle = e^{iH_0 t} \left(a(t)|0\rangle + \int d^3v b(v,t)|v\rangle \right), \quad (4.18)$$

Wobei $a(t) \approx 1$ die Amplitude des Grundzustands ist, $b(t)$ die Amplituden der Kontinuumszustände und $|v\rangle$ der Impuls des auftretenden Elektrons. Diese Theorie, die nach Lewenstein benannt ist, erfordert der Gültigkeit der folgenden Annahmen:

1. Alle gebundenen Zustände außer dem Grundzustand $|0\rangle$ werden vernachlässigt.
2. Die Laserintensität ist geringer als die Sättigungsintensität, deswegen wird der Grundzustand nicht entvölkert.
3. Im Kontinuum kann das Elektron als freies Teilchen behandelt werden. Der Einfluss des $V(x)$ Potentials ist vernachlässigbar.

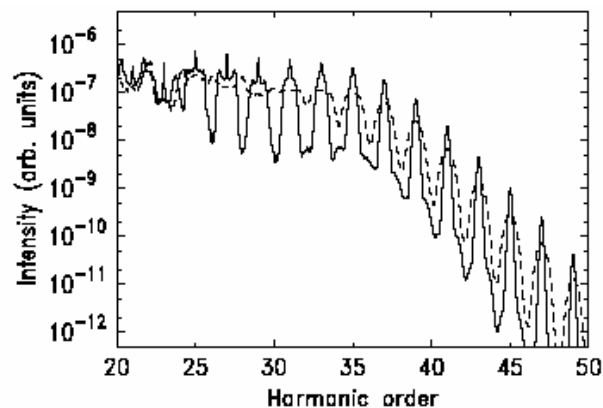


Abbildung 4.2: Das berechnete harmonische Spektrum, das mit 38fs Laserpulsen erzeugt wurde. (Gestrichelte Linie: negative Chirp und durchgezogene Linie: positive Chirp.) (Salieri *et al.*, 1998)

Für Intensitäten wie sie bisher bei den meisten *HH* Experimenten benutzt wurden, wurden diese Annahmen erfüllt und es konnte so eine zufrieden stellende Übereinstimmung von Theorie und Experiment gefunden werden.

Für sehr hohe Intensitäten muss aber die Zulässigkeit der Dipolnäherung in Frage gestellt werden. Hier kann es eventuell notwendig sein die Theorie um Multipoleffekt zu erweitern (Walser *et al.* 2000) um eine adäquate Beschreibung zu erhalten. In diesem Fall geht man von folgender Gleichung aus

$$i\hbar\partial_t\bar{\Psi} = \frac{1}{2m}\left[i\hbar\nabla + \frac{e}{c}\vec{A}(\vec{r},t)\right]^2\bar{\Psi} - \frac{Ze^2}{r}\bar{\Psi} \quad (4.19)$$

Wobei $\vec{A}(\vec{r},t)$ das Vektorpotential, Z die Ordnungszahl, e die Ladung des Elektrons, r die Raumkoordinate und Ψ die Wellenfunktion der angeregten Zustände sind:

$$|\Psi(x,t)\rangle = e^{ip_r t/\hbar}\left(a(t)|0\rangle + \int b(\vec{p},t)|\vec{p}\rangle d^3\vec{p}\right) \quad (4.20)$$

Hier sind $a(t) \sim 1$ und $b(\vec{p},t)$ die Amplituden vom Grund- und Kontinuumszustand.

Als nächste Schritte kann man die Theorie nach dem Multipoleffekt erweitern (Walser-Srinzji):

$$i\hbar\partial_t\bar{\Psi} = \frac{1}{2m}\left[i\hbar\nabla + \frac{e}{c}\vec{A}(\vec{r},t)\right]^2\bar{\Psi} - \frac{Ze^2}{r}\bar{\Psi} \quad (4.21)$$

Wobei $\vec{A}(\vec{r},t)$ das Vektorpotential ist, die magnetischen Dipol- und elektrische Quadrupolwechselwirkung berücksichtigt:

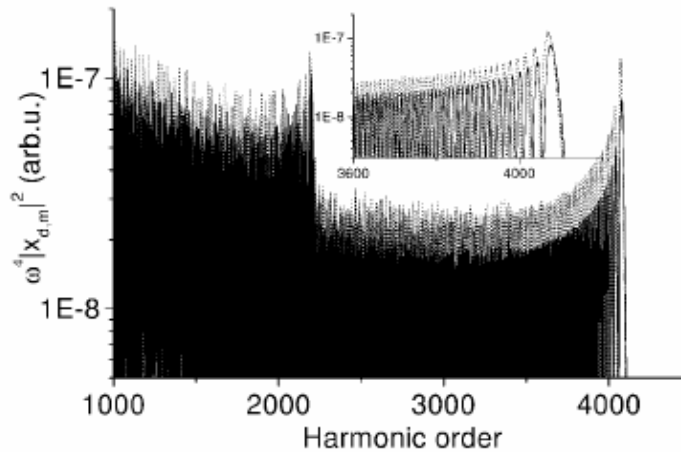


Abbildung 4.3: Erzeugung Hohe Harmonische mit He⁺-Ionen und 5fs Laserpulsen mit einer Zentralwellenlänge von 800nm und einer Intensität von $5 \cdot 10^{16} \text{W/cm}^2$. Berücksichtigung des Multipoleffekts (Walser *et al.*, 2000). Dieses Ergebnis ist vergleichbar mit unserer späteren Messung mit einer Spitzenintensität von $8 \cdot 10^{15} \text{W/cm}^2$

Das elektrische $\vec{E}(\vec{r}, t)$ und das magnetische $\vec{B}(\vec{r}, t)$ Feld können beschreiben werden durch:

$$\begin{aligned}\vec{E}(\vec{r}, t) &= (E(z, t), 0, 0) \\ \vec{B}(\vec{r}, t) &= (0, B(z, t), 0)\end{aligned}\quad (4.22)$$

Die Wechselwirkung des Lasers mit den Elektronen ist durch das Potential V gegeben:

$$V = V_{ed} + V_{eq} + V_{md} \quad (4.23)$$

Wobei

$$V_{ed} = -exE(t) \quad (4.24)$$

das elektrische Dipolmoment,

$$V_{eq} = -\frac{xz}{2} \partial_z E(t) \quad (4.25)$$

das elektrische Quadrupolmoment und

$$V_{md} = \frac{i\hbar e}{2mc} B(t) (z\partial_x - x\partial_z) \quad (4.26)$$

das magnetische Dipolmoment ist.

Berücksichtigt man die Multipolentwicklung, dann wird der *cut-off* des *HH* Spektrums weit nach oben verschoben. In *Abb. 4.3.* ist gezeigt, dass bei Intensitäten von $5 \cdot 10^{16} \text{W/cm}^2$. Multipoleffekte (Walser *et al.*, 2000) eine wesentliche Rolle spielen. Dieses Ergebnis ist vergleichbar mit der Intensitäten $8 \cdot 10^{15} \text{W/cm}^2$, wie sie in den später beschriebenen Experimenten verwendet wurde.

4.5 MAKROSKOPISCHE ANALYSIS

Für die messbare Ausbeute von *HH* Strahlung spielen einerseits die atomaren Effekte andererseits auch die Propagationseffekte. Es gibt drei wichtige Effekte die die Harmonischeausbeute beschränken:

- Absorption der erzeugten Strahlung
- Verlust der Phasenanpassung
- Defokussierung des Lasers

- (1) Während der Propagation im Gas kann der harmonische Strahl die Kernelektronen anregen und so re- absorbiert werden. Dazu gibt es keine geeignete

Gegenmaßnahme. Zwar kann die Absorption durch Reduktion des Gasdrucks oder Verkürzung der Länge des Gasstrahls reduziert werden, aber damit verringert sich auch die Konversionseffizienz. Auch wurde gezeigt, dass die im kurzen Wellenlängenbereich die Absorptionslänge viel länger als die Kohärenzlänge ist, also nicht die primäre Beschränkung ist. Ihr Einfluss kann auch weiter reduziert werden, wenn der Hintergrunddruck in dem Vakuumsystem zur Erzeugung und Detektion von HH Strahlung so niedrig wie möglich gehalten wird.

- (2) Es gibt drei Effekte, die zum Verlust der Phasenanpassung beitragen:
- (a) Die Phasenverschiebung zwischen den HH Pulse und dem Laserpulses erfolgt hauptsächlich durch die freien Elektronen führt so zu einer Dephasierung. Die entsprechende Kohärenzlänge ist:

$$L_{je} = \frac{2\pi c \omega_0}{\omega_p^2(\tau) N} \quad (4.27)$$

Wobei

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{m \epsilon_0}} \quad (4.28)$$

Die Plasmafrequenz, welche die Freie- Elektronen-Dichte zum Zeitpunkt τ angibt. Unter der Annahme einer 10% Ionisation und einem Druck von ca. 1bar (bzw. Dichte des Gases n_a) kann die Kohärenzlänge für die N -te Harmonische abgeschätzt werden. Für die 100 Harmonische ergibt sich aus den folgenden Werten

$$\begin{aligned} n_a &= 1.75 \cdot 10^{19} \text{ 1/cm}^3, \quad \lambda_0 = 800 \text{ nm}, \\ n_e(\tau)/n_a &= 0,1 \quad \omega_p^2 = 0,0055 \text{ fs}^2 \end{aligned} \quad (4.29)$$

eine Kohärenzlänge von:

$$L_{je} = 8 \mu\text{m} \ll L_0, \quad (4.30)$$

Die Kohärenzlänge ist somit für die meisten Fälle viel kürzer als die experimentell realisierten Längen des Gasstrahls L_0 . Um eine Reabsorption zu vermeiden, soll daher die Länge des Gasstrahls angepasst werden.

- (b) Die gekrümmte Wellenfront bewirkt einen Phasenfaktor, welcher einem negativen Beitrag zur Brechungsindex entspricht. Die zugehörige Kohärenzlänge wird gegeben durch:

$$L_{g.fs} = \frac{\pi z_0}{N} = \frac{\pi^2 w_0^2}{N \lambda_0} \quad (4.31)$$

Wobei z_0 der konfokale Parameter und w_0 der Radius der Strahltaile im Fokus sind. Dieser Beitrag ist besonders groß in der Nähe des Fokus des Laserstrahls. Es hat sich daher als günstig erwiesen, den Gasstrahl entweder vor den Fokus zu legen, um diesen Beitrag zu minimieren.

- (c) Die Dispersion des Brechungsindex des Gases führt ebenfalls zu einer Dephasierung. Da der Brechungsindex für das Gas bei der Laserwellenlänge nur sehr nahe bei 1 ist, und für die XUV Strahlung er mit guter Näherung 1 ist, ist dieser Beitrag klein und kann oft vernachlässigt werden.
- (d) Die Intensitätsabhängigkeit des atomaren Dipolmomentes führt ebenfalls zu einer Phasenfehlانpassung, die aber sehr klein ist und daher vernachlässigt wird

(3) Während der Hohen Harmonischen verursacht ein Laserstrahl mit einem gaußförmigen räumlichen Intensitätsprofil Elektronendichteverteilung die zu einer Defokussierung des Laserstrahls führt. (Brabec *et al.*, 2000). Diese Defokussierung reduziert nicht nur die Propagationslänge sondern auch die Spitzenintensität und verhindert so die Erzeugung von kurzen Wellenlängen. Abhilfe kann hier durch einen räumlich speziell geformten Laserpuls geschaffen werden.

4.6 AUSBREITUNGSEFFEKTE: DIE QUASI-PHASENANPASSUNG

Die Effekte der Ausbreitung müssen nicht immer nachteilig sein. Optimierte Steuerung der Ausbreitung kann unserem Zweck förderlich sein: soviel hohen Harmonischen Photonen wie möglich mit der höchstmöglicher Energie zu erzeugen. Es gibt zwei Arten, um diese Vorgänge zu nutzen: die adiabatische Quasiphasenanpassung (*quasi-phase-matching*) und die nichtadiabatische Selbst-Phasenanpassung (*self phase-matching*).

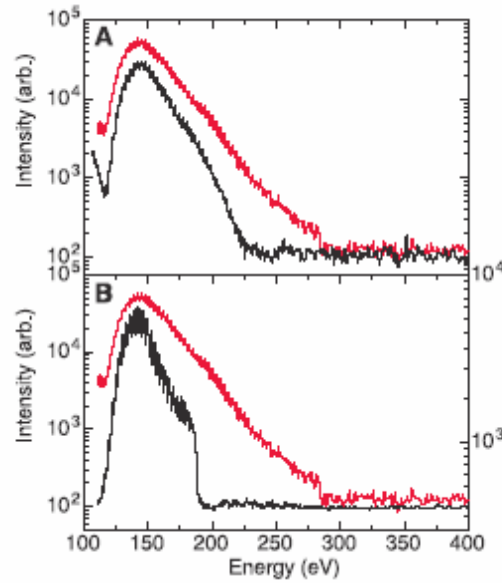


Abbildung 4.4: HH Erzeugung in 9torr Ne Gas ohne Faser (schwarze Line) und mit einer 0,25mm periodischen Faser (Rote Line) (Gibson *et al.*, 2003)

Im einfachen Modell kann das Feld der Harmonischen mit der Ordnung q im Falle einer nichtperfekten Phasenanpassung (Δk Phasenfehlanspassung) folgendermaßen beschrieben werden (Kann *et al.*, 1997 Gibson, *et al.*, 2003, Christov *et al.*, 2000, Brabec *et al.*, 2000, Altucci *et al.*, 2003):

$$E_q \propto \int_0^L E_\omega^n(z) d(z) e^{-i\Delta k z} dz, \quad (4.32)$$

Wobei E_ω das fundamentale Feld ist, ν stellt die effektive Ordnung des nichtlinearen Vorganges dar, $d(z)$ ist der nichtlineare Koeffizient, L ist die Strecke im nichtlinearen Medium. Die Phasenfehlanspassung Δk setzt sich aus den folgenden Anteilen zusammen:

$$\Delta k_{total} = \Delta k_{guide} + \Delta k_{plasma} + \Delta k_{neutrals} < 0 \quad (4.33)$$

Hierbei ist Δk_{guide} der Beitrag des Wellenleiters (Faser), Δk_{plasma} des Plasmas, das in der Faser entsteht, $\Delta k_{neutrals}$ ist der Beitrag der neutralen Atome. Die Verwendung eines Wellenleiters für die HH Generation hat sich als vorteilhaft erwiesen, da dadurch ein zusätzlicher Parameter zu Verfügung steht um Δk möglichst klein zu machen. Doch gelingt dies meist nur für einzelne Harmonische in ein einem eingeschränkten Parameterbereich. Eine zusätzliche Möglichkeit gewinnt man durch die Anwendung von quasi-Phasenanpassung. Dazu werden Parameter des nichtlinearen Mediums periodische moduliert. Im Falle einer periodischen Modulation der Nichtlinearität erhält man eine effizienten nichtlinearen Koeffizienten

$$d(z) = \sum_{m=-\infty}^{\infty} D_m e^{iK_m z} \quad (4.34)$$

Wobei D_m der nichtlineare Koeffizient eines Teilstücks ist. Der gesamte nichtlineare Koeffizient wird maximal Modulationsperiode

$$K_m = \frac{2\pi m}{\Lambda} \quad (4.35)$$

Nach dieser Formel eingestellt wird. Der Wert der optimalen Modulationsfrequenz entspricht dabei $K_m \approx \Delta k$. Diese Methode erfordert aber eine präzise und zeitaufwendige Einstellung der Parameter. Experimentell konnte gezeigt werden, dass eine Hohlleiter, deren innerer Durchmesser nach der obigen Abschätzung periodischer moduliert wurde, zu einer quasi-Phasen Anpassung führt. Die ersten experimentellen Ergebnisse sind in Abb. 4.4 dargestellt. Diese Methode hat allerdings ihre Grenzen: Für sehr große Wellenlängen dominiert die Absorption und eine Verlängerung der Kohärenzlänge wird nicht ein höheres Signal bringen. Für sehr kurze Wellenlängen wird die Modulationsperiode sehr klein, und müsste in der Größenordnung von einigen μm bis $10\mu\text{m}$ sein. Dies stellt aber herstellungstechnisch ein zurzeit nicht lösbares Problem dar.

Vor einiger Zeit wurde allerdings theoretisch gezeigt, dass die bisher zur Berechnung der Effizienz der *HH* Strahlung verwendeten Modelle nicht mehr anwendbar sind, wenn die Laserpulse sehr intensiv sind. Eine wichtige Näherung war, dass sich die Dichte der freien Elektronen langsam ändert. So kommen die während einer Halbwelle des Laserfeldes durch Ionisation frei gesetzten Elektronen erst für die späteren Halbwellen zum Tragen. Dies wird auch als adiabatische Näherung bezeichnet. Die nichtadiabatische Selbst-Phasen Anpassung basiert darauf, dass das sich schnell ändernde Laserfeld zu einer schnellen Änderung der freien Elektronendichte innerhalb einer optischen Periode führt. (Geissler *et al.*, 1999, Tempea *et al.*, 2000, Brabec *et al.*, 2000). Dies führt in Folge dazu, dass in der Propagationsgleichung neue Terme auftreten, die die Phasen Anpassungslänge verändern. Die Ergebnisse der Modellierung sind in Abb. 4.5 gezeigt. Während das *HH* Signal ohne nichtadiabatische Selbstphasen Anpassung (*non adiabatic self phase matching, NSPM*) nur bis $0,2\mu\text{m}$ zunimmt, zeigen Berechnungen, dass durch *NSPM* das Signal über eine Strecke von $100\mu\text{m}$ anwächst. Meines Wissens gab es bisher noch keine experimentelle Bestätigung der Theorie. Das kann auch daher rühren, dass dieser Effekt nur auftritt, wenn die Laserintensität in der Größenordnung von $10^{16}\text{W}/\text{cm}^2$ ist und die Pulse kürzer als 10fs sind. Mit den im vorigen Kapitel beschriebenen Lasern können nun erstmals beide erforderlichen Pulsparameter erfüllt werden. Über die entsprechenden Ergebnisse wird im nächsten Abschnitt berichtet.

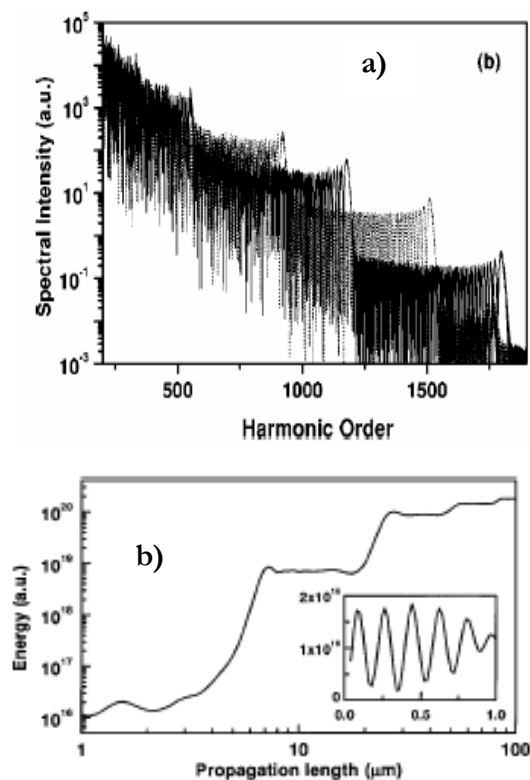


Abbildung 4.5: a) Berechnete spektrale Intensität der erzeugten hohen Harmonischen für 5fs Laserpulse. (Durchgezogene Linie: Pulsdauer bei Eintreten im Gastarget, gestrichelte Linie: nach 15 μm Ausbreitung im Gas) (Geissler et al., 2000) b) Das erhöhte Hohe Harmonische Signal im Fall der NSPM. (Tempea et al., 2000)

4.7 EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

Ziel, der in diesem Abschnitt beschriebenen Experimente, war die Erweiterung des Spektralbereichs der *HH* bis in den Bereich von 1keV und die Erhöhung der Photonenzahl in diesem Bereich. Dieses Ziel wurde definiert durch die Anforderungen für Experimente zur zeitaufgelösten Röntgenspektroskopie. Um die *K* oder *L* Absorptionskanten einiger wichtiger Elemente, wie Silizium, Kohlenstoff, Nickel, Eisen, zu erreichen müssen die Energien aber auch die Anzahl der erzeugten Photonen im Vergleich zu früheren Experimenten erheblich verbessert werden. In diesem Kapitel wird allerdings nur das Spektrum charakterisiert. Um sicher zu gehen, dass keine Fehler bei der Messung gemacht werden und um das Erreichen von *bench marks* zu demonstrieren, wurde eine Reihe von dünnen Filtermaterialien verwendet. In einem ersten Schritt wurde versucht diese Kanten zu sehen, und in Folge davon das erzeugte Spektrum auch zu kalibrieren.

Zum Zeitpunkt dieser Messungen lief das Lasersystem mit nur einem Pump laser in der dritten Verstärkerstufe. Dadurch war die Energie der Ausgangspulse etwas niedriger, aber

immer noch 3mJ. Die Pulsdauer von 10fs konnte aber auch in diesem Betriebsmodus gehalten werden. Diese Werte sind geeignet hohe harmonische Photonen im für die Spektroskopie organischer Komponenten so wichtigen Wasserfenster (270eV bis 550eV) zu erzeugen. Die vorangestellten Theorien, vor allem die Möglichkeit des *non adiabatic self phase matching*, schließen die Möglichkeit nicht aus, damit in den keV Bereich vorzustoßen.

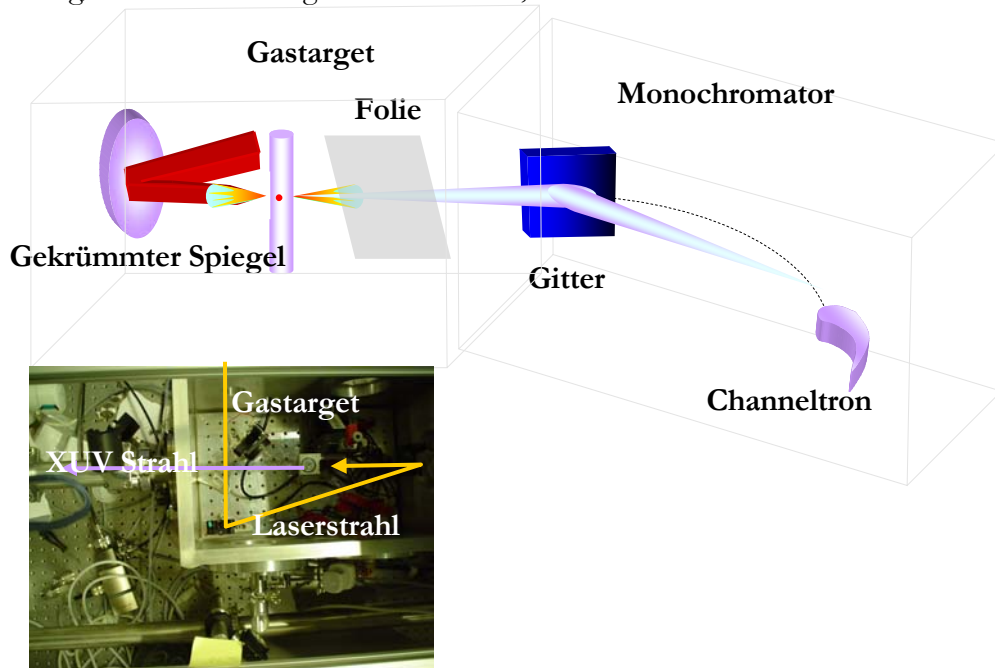


Abbildung 4.6: Experimenteller Aufbau zur Erzeugung von hohen Harmonischen

Die Erzeugung der Harmonischen findet in einer Vakuumkammer statt. Die 3mJ Pulse wurden in ein gasgefülltes Röhren fokussiert. Durch die hohe Laserintensität wird das dünnwandige Nickel Röhren sofort durchbohrt, und der Laserpulse wechselwirkt nur mehr mit dem Gas. Auf diese Weise kann Wechselwirkungslänge recht gut abgeschätzt und kontrolliert werden, und war in dem vorliegenden Experiment ca. 0,4mm. Der Durchmesser im Fokus des Lasers betrug ca. 0,05mm, dies entspricht einer geschätzten Spitzenintensität von $8 \cdot 10^{15} \text{W/cm}^2$. Der erzeugte XUV Strahl wurde mit einem Monochromator (248/310G McPherson) mit anschließendem Photomultiplier (unbeschichteter Channeltron® 4175 G, Kore Technology) gelenkt. Ein Lock-in-Verstärker (5209, Signal Recovery) filterte und verstärkte das Messsignal. Im Monochromator wurde ein Gitter mit einer Gitterkonstant von 300 l/mm eingelegt. Da aber die Konversionseffizienz für die HH sehr klein ist, muss bei der Detektion noch ein zusätzliches Filter vor dem Monochromator verwendet werden. Denn je kürzer die Wellenlänge ist, desto weniger stark wird das Licht an dem Gitter gebeugt. Das hat zur Folge, dass das HH Signal in der ersten Ordnung sehr nahe an der 0-ten des Gitters liegt. Das Streulicht der 0-ten Ordnung kann dabei durchaus so starke sein, dass das HH Signal nicht mehr eindeutig messbar wird. Deswegen ist es absolut notwendig, dass fundamentale Signal und das der niederen Harmonischen durch Bandpassfilter zu unterdrücken. Abb. 4.7 gibt die Transmissionskurven der wichtigsten verwendeten Filter an. Die Filter sind kommerziell erhältlich und bestehen aus bedampften Parylene-N Folien. Der Beitrag des Parylenes ist zwar sehr klein, muss aber speziell im Bereich der Absorptionskante von Kohlenstoff berücksichtigt werden.

Die kürzesten Wellenlängen können mit Helium als nichtlineares Medium erzielt werden. Deshalb wurde in diesem Experiment, das Gasröhrchen mit Helium versorgt. Der Druck an der Anschlussseite betrug 500mbar. Das Gas strömt aus den mit dem Laser gebohrten Löchern mit einem Durchmesser von ca. 0,05mm aus. Mit einer *Roots-Pumpe* und einer Drehschieberpumpe als Vorpumpe gelingt es aber den Hintergrunddruck in der Erzeugungskammer im Bereich von weniger 0,1mbar zu halten. Durch differenzielles Pumpen wird der Druck im Monochromator und der Detektionskammer auf 10^{-5} mbar reduziert. Der Hintergrunddruck führt damit auch zu einer Reabsorption der erzeugten Strahlung, die allerdings für Photonenenergien von einigen 100eV sehr klein wird.

Durch Justierung der Position des Gastargets wurde das Röntgensignal optimiert. Das erste gemessene Spektrum ist in *Abb. 4.8.* zeigt. Im Bereich niederen Harmonischen sind klar aufgelöste spektrale Linien zu erkennen. Im Insert ist dieser Bereich vergrößert dargestellt, und den einzelnen Linien kann ein harmonische Ordnung zugewiesen werden. In diesem Bereich, den ersten 200eV, fällt das Spektrum rasch ab. Anschließend gibt es ein Plateau bis 700eV, dann sinkt die Intensität wieder. Dass das ein wirkliches Signal, und kein Rauschsignal ist, wurde überprüft indem die Heliumgaszufuhr unterbrochen wurde. Das gemessene Rauschsignal ist im ganzen Bereich immer ein bis zwei Größenordnungen unter dem Signal. Das Absinken im ersten Teil des Spektrums kann aus den Berechnungen des Spektrums eines einzelnen Atoms nicht abgeleitet werden. Der Abfall ist vielmehr ein Anzeichen dafür, dass die Kohärenzlänge mit zunehmender Energie immer kleiner wird. Im Rahmen der adiabatischen Näherung kann dieser Effekt einfach abgeschätzt werden. Die Photonenzahl für die N -te Harmonische I_N fällt kontinuierlich ab mit:

$$I_N \sim (\chi^{(1)} I_1)^N \frac{\sin^2\left(\frac{\pi d}{2l_c}\right)}{\left(\frac{\pi d}{2l_c}\right)^2} \quad (4.36)$$

Dabei ist auch die Kohärenzlänge eine Funktion der Ordnung, wie es im ersten Teil dieses Kapitels beschrieben wurde. Mit dieser einfachen Abschätzung konnte eine gute Übereinstimmung für den unteren Energiebereich gefunden werden. Das Plateau im oberen Energiebereich kann durch das Einsetzen der *NSPM* qualitativ erklärt werden. Sowohl die Pulsparameter, als auch die spektrale Form stimmen sehr gut mit den theoretischen Vorhersagen überein. Damit dürfte mit dieser Messung erstmals experimentell bestätigt worden sein, dass *NSPM* auch wirklich existiert und der Schlüssel zur Generation von *HH* bis in den keV Bereich ist. Dies ist sehr erstaunlich, da es keiner weiteren experimentellen Maßnahmen bedarf. Denn die hohen Intensitäten sind ohnehin erforderlich damit das ponderomotive Potential groß genug ist, um so kurze Wellenlängen zu erzeugen. Die kurzen Pulse sind auch aus dem Grund erforderlich, da bei längeren Pulsen bereits alle Atome ionisiert sind, bevor die hohen Intensitäten erreicht werden.

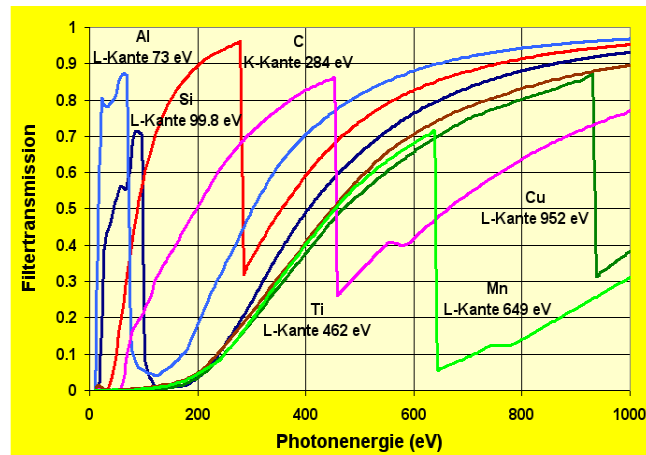


Abbildung 4.7: Filtertransmission der Folien bei Dicke von 100nm. Die kommerzielle Folien enthalten Parylene-N sorgt für die mechanische Stabilität der Folien. Diese Folie enthält Kohlenstoffatome, deren Kante des Kohlenstoffs erscheint im Spektrum immer.

Um die Wellenlängenskala zu bestätigen, wurden verschiedene Folien in den Strahl eingebracht. Bei einer 300nm Ti Folie auf 200nm Parylene Folie im Strahl wurde die *K-Kante* (284eV) des Kohlenstoffs und die *L-Kante* des Titans (454eV) klar aufgelöst. Die Verwendung von 100nm Al Folie ermöglicht das Kalibrieren für längere Wellenlängen, wo die *L-Kante* des Aluminiums erscheint. Diese Messungen sind in *Abb. 4.9.* zusammengefasst. All diese Messungen wurden nach einer globalen Optimierung gemacht. Es wurde nur ein Detektorsignal, dass dem spektral integrierten Photonfluss entsprach verwendet (*0-te* Ordnung des Monochromators). In einem zweiten Schritt wurde versucht speziell den höheren Energiebereich des emittierten Spektrums zu untersuchen und zu optimieren. Damit das gemessene Signal größer wurde, wurde eine Ti Folie mit einer Dicke von 100nm auf einer 100nm *Parylene* Folie in den Röntgenstrahl gebracht. Aufgrund der höheren Photonenzahl am Detektor konnte so die Mittelungszeit für das Signal reduziert werden. Der Photonenenertrag im einigen hundert eV Bereich konnte durch Optimierung der Position des Gas-Targets und der Einstellung des Gasdrucks erhöht werden. Die Abhängigkeit des Signals vom Druck ist in *Abb. 4.10* gezeigt. Eine Erhöhung des Drucks von 150mbar auf 250mbar erhöht das Signal in manchen Bereichen bis zu einer Größenordnung. Allerdings ist ein noch höherer Druck nicht zielführend, da wie gezeigt bei 400mbar, das Signal kleiner, als bei dem um einen Faktor drei kleineren Druck ist. Diese Reduktion ist im ganzen Spektralbereich zu beobachten, und kann ihre Ursache in einer erhöhten Reabsorption, aber auch einer Defokussierung des Laserstrahls in dem Gastarget hat haben. Um dies aber zu klären wären weitere Messungen erforderlich. In dieser Messung sind die *K-Kante* des Kohlenstoffs und die *L-Kante* des Titans zwar wieder eindeutig sichtbar, aber nicht so scharf, wie im Fall der dickeren Folie. Die lässt sich aber im Rahmen der reduzierten linearen Absorption erklären.

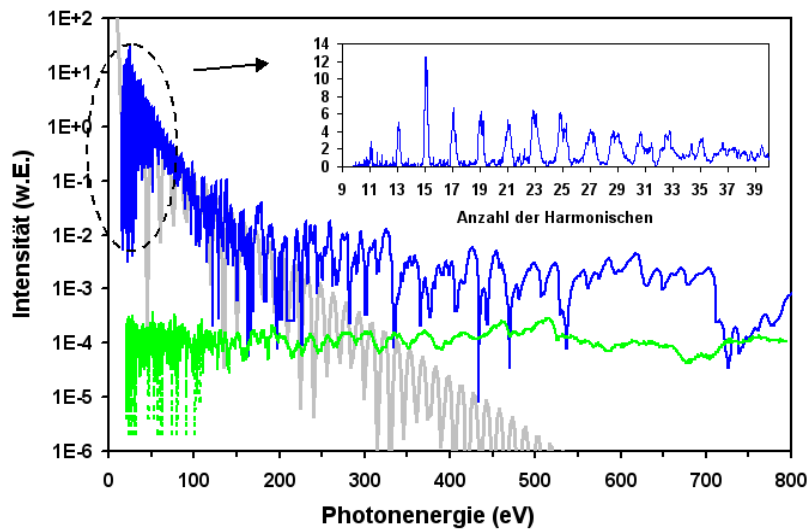


Abbildung 4.8: Gemessenes Spektrum mit He Gas. Dicke graue Linie: geschätzter adiabatischer Photonenertrag. Grüne Linie: gemessene Hinterdruck ohne Gasfluss

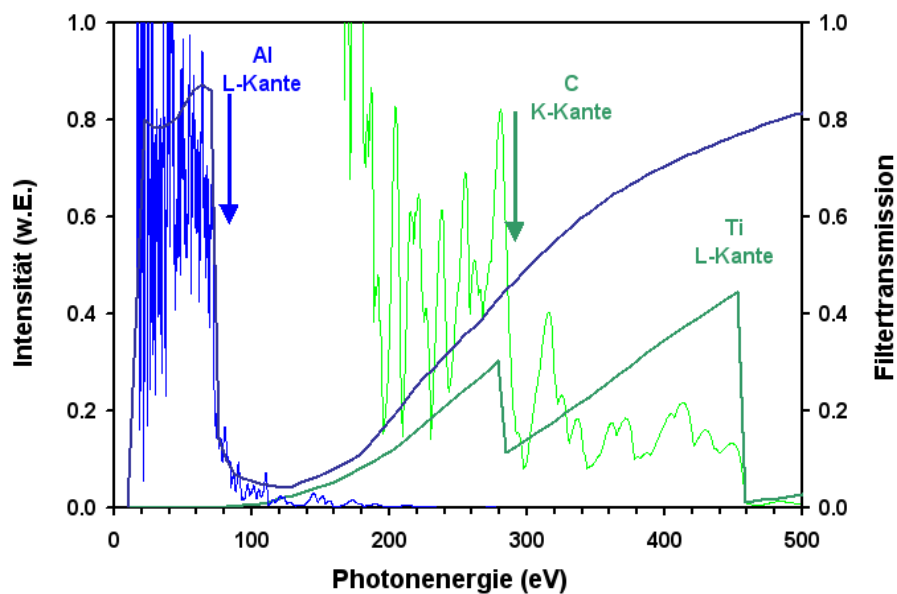


Abbildung 4.9: Gemessenes Spektrum bei 100nm Al Folie (hell blau), und 300nm Ti auf 200nm Parylene Folie (hell grün). Die dunkel blaue Linie stellt die berechnete Transmission für Al und die dunkelgrüne Linie die Transmission für Ti auf Parylene Folie dar.

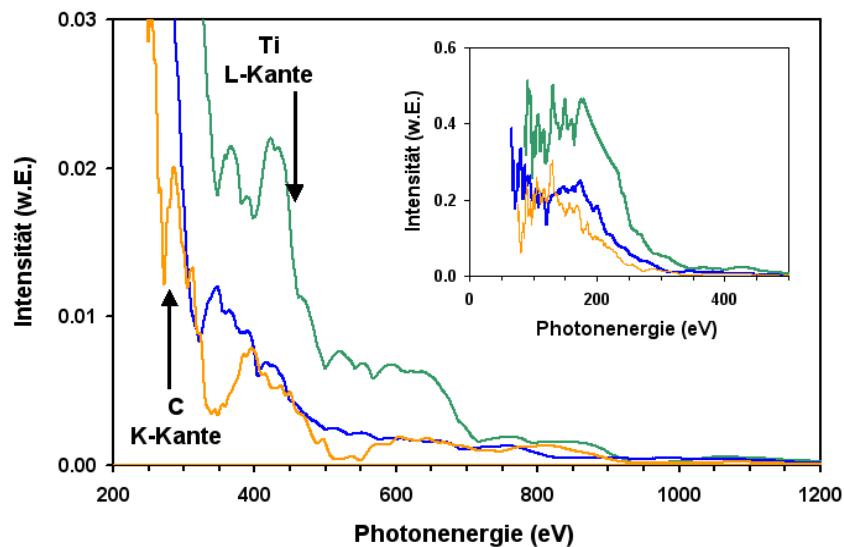


Abbildung 4.10: Gemessene Röntgenspektren bei Targetdruck von 150mbar (blau), 250mbar (grün) und von 400mbar (orange).

Das Erreichen von Photonen mit einer bestimmten Energie ist zwar eine notwendige Bedingung für die Eignung der Quelle für die Spektroskopie. Die Anzahl der Photonen liefert aber erst eine hinreichende Bedingung. Die Photonenzahl wurde aus der Größe des Messsignals, unter Berücksichtigung der Empfindlichkeit des *Channeltron*, der Diffraktionseffizienz des Gitters im Monochromator und des Einfluss des Monochromatorschlitzes, abgeschätzt. Dabei ergaben sich folgende Photonenzahlen, innerhalb einer 5% Bandbreite:

- $5 \cdot 10^8$ Photonen/s bei 100eV,
- $1 \cdot 10^8$ Photonen/s bei 200eV,
- $2 \cdot 10^7$ Photonen/s bei der *L-Kante* von Titan (461eV)
- $9 \cdot 10^5$ Photonen/s bei der *K-Kante* von Sauerstoffs (550eV)
- $2 \cdot 10^5$ Photonen/s über 700eV.

Weiters ist noch nachzuweisen, ob die erzeugte Strahlung wirklich räumlich kohärente *HH* Strahlung und nicht räumlich inkohärente Plasmastrahlung ist. Um letzteres auszuschließen, wurde der Schlitz des Monochromators von der optischen Achse verschoben. Dadurch wurde das gemessene Signal auf null reduziert. Im Falle einer in den ganzen Raum emittierenden Plasmaquelle ist mit keiner so hohen Empfindlichkeit zu rechnen. (Seres *et al.*, 2004)

Trotz dieser schönen Erfolge konnte mit keiner weiteren Verschiebung der Grenze des Spektrums zu kürzeren Wellenlängen erwartet werden. Das Gitter, das im System verwendet wurde, war nicht geeignet ein Spektrum über 1keV zu messen. Um zu untersuchen ob Signal im keV Bereich erzeugt werden kann, wurde ein anderes Gitter mit einer Gitterkonstante von

1200l/mm eingebaut. Auch wurde hier anstelle von Neon als nichtlineares Medium verwendet. He wurde vor allem deshalb verwendet, da es das höchste Ionisationspotenzial hat. Damit konnte sichergestellt werden, dass die Zahl der freien Elektronen minimal ist, und so zu einer möglichst geringen Dephasierung führt. Das Ionisationspotenzial von Ne ist aber auch nur unwesentlich kleiner, aber die zu erzielende Nichtlinearität ist wesentlich höher. Außerdem ist beim Einsetzen von *NSPM* die starke Ionisation sowieso notwendig, daher ist es durchaus sinnvoll Ne zu verwenden. Nach der Optimierung des Systems konnten wir *HH* Spektren im keV Bereich zu messen: mit einer 400nm Titan und anschließend mit einer 100nm Kupferfolie wurden die Spektren kalibriert (*Abb. 4.11* und *Abb. 4.12*). Die Kupferkante bei 952eV ist klar aufgelöst, und der Sprung an der Kante entspricht den Erwartungen. In beiden Fällen konnte auch noch die Ne *K*-Kante beobachtet werden. Das gemessene Signal war über der Rauschgrenze bis zu in den Bereich von etwa 3keV. In diesem Bereich wurde sogar relativ eindeutig eine weitere Absorptionskante beobachtet. Die erscheinende Kante bei 2,2keV wurde als Platin *M*-Kante identifiziert. Diese Absorption rührt von dem platinbeschichteten Monochromatorgitter her. Das Signal kann auch wieder relativ eindeutig als *HH* Strahlung identifiziert werden. Wäre das Signal Plasmaemission, dann müsste die Temperatur des Plasmas so hoch sein, wie wir es aber mit den verwendeten Pulsparametern niemals erreichen könnten.

In der Theorie von *NSPM* wird vorhergesagt, dass die Phasenanpassung umso besser funktioniert, je kürzer die Pulse sind. Um diese Möglichkeit auszuloten haben wir die Pulse am Ausgang des Verstärkers ein weiteres Mal komprimiert. Es wurde wieder eine ein Meter lange Hohlleiter mit einem Durchmesser von 250 μ m aufgebaut. Die maximale spektrale Verbreiterung erhielten wir bei einer Füllung mit 2 bar Ne. Anschließend wurden die Pulse mit geschliffenen dielektrischen Spiegeln auf 5fs komprimiert. Da die Intensität in der Hohlleiter sehr groß war, gab es neben den ohnehin recht großen linearen Verlusten (ca. 50%) auch jede Menge nichtlineare Verluste. Dies begrenzte die zur Verfügung stehende Energie auf ca. 500 μ J. Um dieselben Intensitäten im Fokus zu erreichen musste auch etwas stärker fokussiert werden. Mit dieser Anordnung wurden auch Röntgenphotonen im keV Bereich (in unserem Fall bis 2-3keV) erzeugt. In *Abb. 4.13* sind die Ergebnisse sowohl für die 5fs als auch 12fs Pulse gezeigt. Die weitere Pulsverkürzung hat nicht zu einer substantiellen Erweiterung des Spektrums in den kurzwelligen Bereich geführt, die den zusätzlichen Aufwand rechtfertigen. Da aber im Fall der etwas längeren Pulse die Energie um einen Faktor 6 höher war, war auch das gemessene Signal höher. Hier wurde aber noch keine Bestimmung der absoluten Photonenzahl gemacht. Weiterführende Untersuchungen sollen auch klären, wie die beobachteten Abweichungen von der Theorie erklärt werden können.

In diesem letzten Abschnitt wurde gezeigt, dass entgegen den bisherigen Annahmen *HH* Strahlung auch im keV Bereich erzeugt werden kann. Der Schlüssel zu diesen Erfolgen war die Verwendung von hohen Intensitäten bei möglichst kurzen Pulsen. Eine qualitative Erklärung für die Beobachtungen ist das Einsetzen von *NSPM*. Nach diesen schönen anfänglichen Erfolgen ist noch viel Arbeit notwendig, um das Potenzial dieser Quelle voll ausschöpfen zu können.

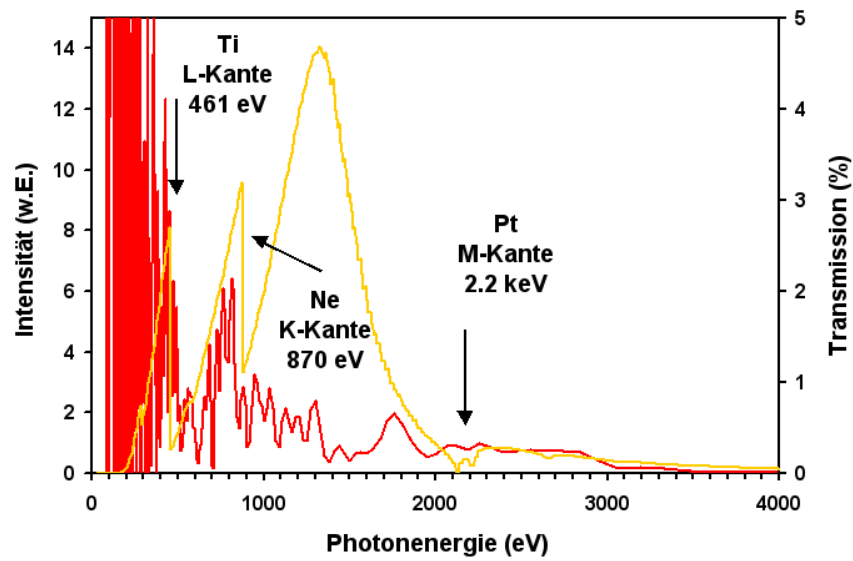


Abbildung 4.11: Gemessenes Spektrum (rot) bei 400nm Ti Folie mit Ne Gas und berechnete Transmission (grün).

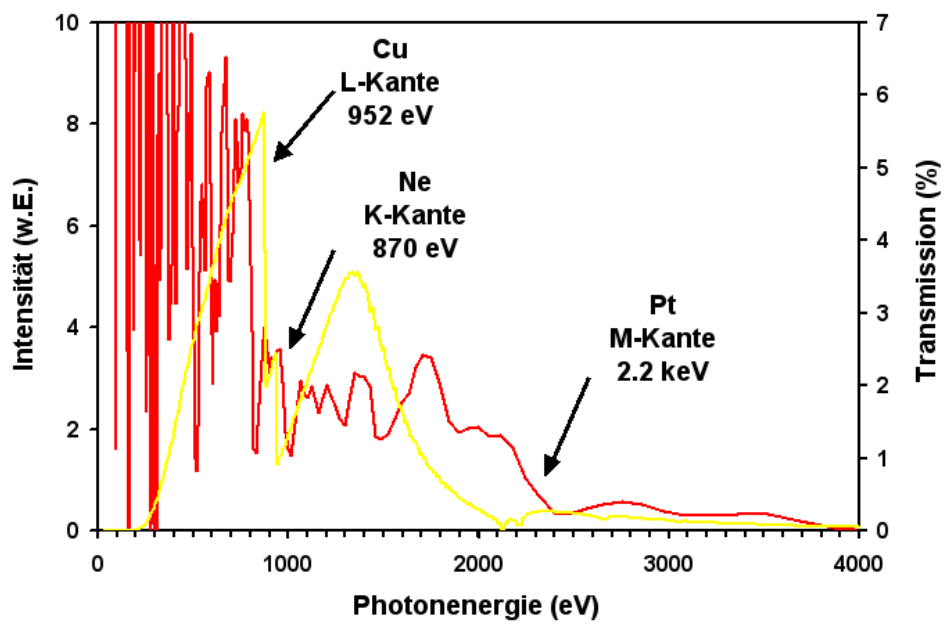


Abbildung 4.12: Gemessenes Spektrum (rot) bei 100nm Cu Folie mit Ne Gas und berechnete Transmission (gelb).

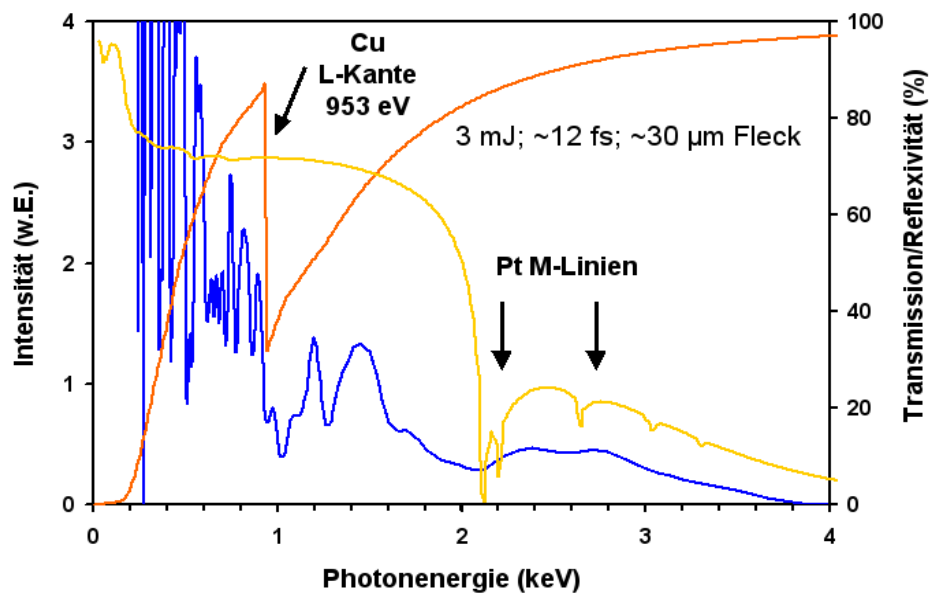
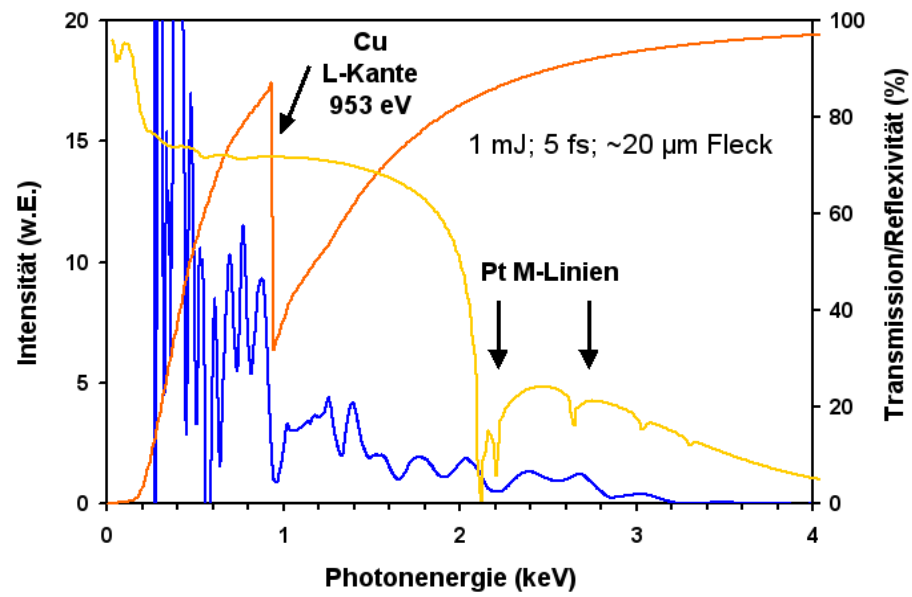


Abbildung 4.13: Vergleich der erzeugten Harmonischen Pulse: 5fs Pulse (mit Faser, 0,5mJ, blau, oben) gegenüber 12fs Pulsen (ohne Faser, 3mJ, blau, unten).

LITERATURVERZEICHNES DES 4. KAPITEL

- Ammosov, M., Delone N., Krainov V.:
Tunnel ionization of complex atoms and of atomic ions in an alternating electromagnetic field
Sov. Phys. JETP 64: 1191 (1986)
- Altucci, C., Bruzzese R., de Lisio C., Nisoli M., Priorri E., Stagire S., Pascolini M., Poletto L., Villoresi P., Tose V., Midorikawa K.:
Phase-matching analysis of high-order harmonics generated by truncated Bessel beams in the sub-10-fs regime
Phys. Rev. A 68: 033806 (2003)
- Brabec, T., Krausz F.:
Intense few-cycle laser fields: Froniers of nonlinear optics
Rev. Mod. Phys. 72: 545-591 (2000)
- Christov, I. P., Kapteyn H. C., Murnane M. M.:
Quasi-phase matching of high-harmonics and attosecond pulses in modulated waveguides
Opt. Exp.15: 362-367 (2000)
- Geissler, M., Tempea G., Brabec T.:
Phase-matched high-order harmonic generation in the nonadiabatic limit
Phys. Rev. A 62: 033817 (2000)
- Geissler, M., Tempea G., Scrinzi A., Schnürer M., Krausz F., Brabec T.:
Light Propagation in Field-Ionizing Media: Extreme Nonlinear Optics
Phys. Rev. Lett. 83:2930-2933 (1999)
- Gibson, E. A., Paul A., Wagner N., Tobey R., Gaudosi D., Backus S., Christov I. P., Aquila A., Gullikson E. M., Attwood D., Murnane M. M., Kapteyn H. C.:
Coherent Soft X-ray Generation in the Water Window with Quasi-Phase Matching
Science 302: 95-98 (2003)
- Kan, C., Burnett N. H., Capjak C. E., Rankin R.:
Coherent XUV Generation from Gases Ionized by Several Cycle Optical Pulses
Phys. Rev. Lett. 79:2971-2974 (1997)
- Kondo, M. K., Tamida T., Nabekawa Y., Watanabe S.:
High-order harmonic generation and ionization using ultrashort KrF and Ti:sapphire lasers
Phys. Rev. A 49: 3881-3889 (1994)

- Krainov, V. P.
Ionization rates and energy-angular distributions at the barrier-suppression ionisation of complex atoms and atomic ions
JOSA B 14:425-431 (1997)
- Lewenstein, M., Balcou Ph., Ivanov M. Yu., L'Huillier A., Corkum P.B.:
Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields
Phys. Rev. A 49: 2117-2132 (1994)
- L'Huillier, A., Lompré L.-A., Mainfray G, Manus C.:
„*High-Order Harmonic Generation in Rare Gases*“
In *Atoms in Intense Laser Fields*. M. Gavrilla (Hg.)
New York: Academic, 139-206(1992)
- Salières, P., Antoin Ph., de Bohan A., Lewenstein M.:
Temporal and Spectral Tailoring of High-Order Harmonics
Phys. Rev. Lett. 81: 5544-5547 (1998)
- Scrinzi, A., Geissler M., Brabec Th.:
Ionization above the Coulomb Barrier
Phys. Rev. Lett. 83: 706-709 (1999)
- Seres, E., Seres J., Krausz F., Spielmann Ch.:
Generation of Coherent Soft- X-Ray Radiation Extending Far Beyond the Titanium L Edge
Phys. Rev. Lett. 92:163002 (2004)
- Tempea, G., Geissler M, Schnürer M, Brabec Th.:
Self-Phase-Matched High Harmonic Generation
Phys. Rev. Lett. 84: 4329-4332 (2000)
- Walser, M. M., Keitel C. H., Scrinzi A., Brabec T.:
High Harmonic Generation Beyond the Electric Dipole Approximation
Phys. Rev. Lett. 85: 5082 5085 (2000)

KAPITEL 5

RÖNTGENSPEKTROSKOPIE:

STATISCHE UND DYNAMISCHE

EXPERIMENTE

5.1 EINLEITUNG

In der Grundlagenforschung, aber auch in der angewandten Forschung, sind große Anstrengungen zu ist die Aufklärung der atomaren Struktur und deren Dynamik gemacht worden. Statischen Messungen des Röntgenabsorptionsspektrums zur Strukturaufklärung an der *K*- und *L*-Kante sind heute dank Synchronstrahlung sehr einfach möglich und daher weit verbreitet. (Denley *et al.*, 1980). Die Interpretation des Absorptionsspektrums und deren Anwendung zur Strukturanalyse wird im Rahmen der Theorie von *EXAFS* (*X-Ray Absorption Extended Fine Structure*) und *XANES* (*X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy*) (Lee *et al.*, 1975, Lytle *et al.*, 1975, Rehr *et al.*, 1992) gemacht.

Um die Strukturodynamik zu verfolgen, bedient man sich der Pump – Abfrage (*pump / probe*) Technik. Die damit erzielbare hohe zeitliche Auflösung ermöglicht es, den schnellen atomaren Prozessen in Molekülen und Festkörpern, so wie den schnellen elektronische Prozesse in Atomen und Molekülen auf die Spur kommen. Die früheren Methoden basierten auf optischen Pump- und Probepulsen, und verwendeten ultrakurze Laserpulse. Die

Ultrakurzpuls -lasertechnik war sehr erfolgreich und half die Auflösung in den fs Bereich, auszudehnen. Mit Hilfe von geeignete Modellen, können so aus einer Messung, in einfacher Weise die unterschiedlichen Zeitkonstanten der Energierelaxation in einem Halbleiter vermessen werden (Sabbah *et al.*, 2002). Wie bereits erwähnt, kann mit optischer Spektroskopie auch Information über die Struktur gewonnen werden. Allerdings sind das immer nur indirekte Messungen, und erfordern immer eine genaue Kenntnis der Struktur um deren Dynamik ableiten zu können. Um dieses Problem zu umgehen, können ultrakurze Röntgenpulse als Probepulse eingesetzt werden. Das Problem bisher ist aber, dass es keine Röntgenpulse gab, die eine Dauer von einigen Femtosekunden haben und so kurz genug sind um damit schnelle atomare Bewegungen zu verfolgen. Die verbreiteten Synchrotrons, sind zwar Hochleistungsrontgenquellen die Photonen im $10\text{-}10^5\text{eV}$ Bereich liefern, allerdings liegt deren Pulsdauer im ps Bereich. Lasergetriebenen Plasmaquellen sind auch verfügbar, haben aber auch Pulse die nicht kürzer als 100–300fs sind. Mit den ersten laserbasierten Hohen Harmonischen - Quellen wurden Röntgenpulsen in weichen Röntgenbereich erzeugt, deren Pulsdauer lag aber deutlich unter einer Femtosekunde. Sie sind daher die derzeit einzigen Röntgenquellen, die das Potential haben, um damit zeitaufgelöste Spektroskopie mit einer Auflösung von wenigen Femtosekunden zu machen.

In diesem Kapitel wird über die ersten Messungen zur zeitaufgelösten Röntgenabsorptionsspektroskopie mit *HH* Strahlung berichtet. Die Entwicklung des verwendeten Lasers und der *HH* - Quelle wurde in den vorangegangenen Kapiteln bereits ausführlich beschrieben. In diesem Kapitel wird zuerst der verwendete experimentelle Aufbau beschrieben. Anschließend wird kurz zusammengefasst, wie der Laser und die *HH* Quelle optimiert wurden, dass *XAS* an Silizium durchgeführt werden kann. Die ersten Messungen, die gemacht wurden, waren statische Messung im Nahbereich der Kante. Dabei wurde nicht versucht neue Erkenntnisse über die Struktur der verwendeten Proben zu gewinnen. Es sollte vielmehr Aufschluss darüber gewonnen werden, ob die *HH* Quelle genügend Photonen liefert, um die Spektren mit annehmbaren Integrationszeiten zu messen. Nachdem diese Frage geklärt war, wurden an Silizium *XANES* Spektren als Funktion der Verzögerung nach einer Anregung aufgenommen. Damit kann zwar strukturelle Information gewonnen werden, aber die Interpretation ist nicht so einfach. Deshalb wurde untersucht, ob nicht auch *EXAFS* gemacht werden kann. Dazu ist es aber erforderlich ein hinreichend intensives Röntgensignal in einem Energiebereich von einigen 100eV zu haben. Die Möglichkeit von *EXAFS* an Silizium wurde zuerst in einer statischen Messung studiert. Mit diesen Erkenntnissen wurde anschließend eine zeitaufgelöste *EXAFS* Messung gemacht. Dies ist meine Wissens nach, die erste zeitaufgelöste *EXAFS* Messung mit einer Auflösung im Femtosekundenbereich. Erste Ansätze zu einer Erklärung der beobachteten Dynamik werden am Schluss dieses Kapitels vorgestellt.

5.2 AUFBAU DES EXPERIMENTS ZUR MESSUNG DER ZEITAUFGELÖSTEN RÖNTGENABSORPTION

Im wesentlich beruht unser Aufbau auf den Konzepten, die für die zeitaufgelöste optische Spektroskopie entwickelt wurden. Unsere neue Methode basiert auf einem konventionellen kHz Ti:Saphir Laserverstärker mit *CPA*-Technologie. Der Ausgangsstrahl des Lasers wurde

geteilt, und zu einem Großteil zur *HHH* Generation und zu einem kleinen Teil zur Anregung der Probe verwendet. Das Spektrum des transmittierten Röntgensignals wurde mit einem Monochromator gemessen. Um das Signal/Rauschverhältnis zu verbessern wurde ein *Lock – In* - Verstärker verwendet. Durch Verwendung eines Choppers im Anregungsstrahl kann mit dem *Lock – in* - Verstärkers auch in sehr einfacher Weise die Änderung des transmittierten Signals zwischen dem gepumpten und ungepumpten Fall gemessen werden.

Für diese Experimente nutzten wir die 20fs Pulse direkt nach dem ersten Prismenkompressor. Die Energie ist in diesem Bereich groß genug, und so war es möglich, ausreichend intensive Probe- und Pumpstrahlen zu erhalten. Es gab einen 60 μ J-Teil, der nach einer Verzögerung als Pumpstrahl auf die Probe fokussiert wurde. Der 700 μ J Teil als nach Energiekonversion in den weichen Röntgenbereich als Röntgen-Probestrahl verwendet.

Beide Lichtstrahlen treten durch ein 1mm dickes Vakuumfenster, das einen Durchmesser von ca. 2,5cm hat, in die Kammer. Der Pumpstrahl wurde mit Hilfe eines Teleskops auf ein elliptisches Gebiet abgebildet. Die Größe des Pumpstrahles auf der Probe ergibt sich einmal aus der Größe des Röntgenprobestrahles, der nicht fokussiert wird. Weiters wurde die Energie und die Fläche so gewählt, dass die erzielte Fluenz weit unter der Zerstörschwelle war. Damit sollte sichergestellt werden, dass auch nach langen Messzeiten, die Probe nicht beschädigt wird, oder deren Parameter sich durch Degradation verändert haben. Der Wert der Si Zerstörungsschwelle beträgt 0,2J/cm². Für den gewählten Strahldurchmesser $w_x=1$ mm und $w_y=2$ mm wurde Spitzenfluss von 2,5mJ/cm² abgeschätzt, und liegt damit weit unter der Zerstörschwelle. Die Photonenergie ist außerdem groß genug, dass Valenzelektronen im Si-Target in das Leistungsband angehoben werden können. Der langsamste der anschließenden Prozesse ist die Rekombination, die eine Zeitkonstante von ca. 100ps hat. Um diesen Prozess noch studieren zu könne ist mindestens eine 30-40mm lange Verzögerungsstrecke notwendig. Diese wurde dann auch in die Vakuumkammer eingebaut und mit Hilfe eines elektronisch ansteuerbaren Verzögerungstisches wurde eine Verzögerungsmöglichkeit von bis zu 300ps erreicht. Die Verzögerung konnte dabei mit einer Genauigkeit von ca. 1fs eingestellt werden.

Der Probestrahl erzeugt zuerst Hohe Harmonische: Er tritt mit einer Energie von 700 μ J und einem Durchmesser von 2,4cm in die Kammer ein und wird mit einem gekrümmten hochreflektierenden Spiegel mit einer Brennweite von 150Millimeter auf 60 μ m in einen Gasstrahl fokussiert. Die Pulse mit einer Photonenenergie von 1,55eV und einer Pulsdauer von 20fs erzeugen im Gas Photonen mit höherer Energie. Der erzeugte *HHH* Impuls behält die zeitlichen Parameter des treibenden Laserpulses. Die erzeugten *HH* Photonen müssen durch das Gas hohem Targetdruck und niedrigen Hintergrunddruck (in der Kammer) treten. In den beiden Fällen wird die Leistung des Pump-Probe Experiments, durch unerwünschentewerten Reabsorption und Pulsverlängerung reduziert. Deshalb wurde der Gasdruck optimiert um eine höhere Ausbeute an Röntgenphotonen bei der nötigen Energie zu erzielen. Die erzeugten freien Elektronen ergeben eine nachteilige Phasen Anpassung für die *HH*. Das Elektronendichteprofil führt zur Defokussierung des Laserstrahles und verursacht somit eine Reduktion im Ionisierungsprozess. Um all diese nachteiligen Prozesse in Grenzen zu halten, benötigen wir vorher eine experimentelle Optimierung des Gasdrucks, des Rohrdurchmesser und der Position des Gastargets. Um die höchste Röntgenphotonenausbeute bei 100-200eV zu erreichen lag unser Wert für den Targetdruck bei 150mbar für Ne Gas. Das erzeugte *HH* Spektrum dehnte sich aber auch dann über 500eV aus.

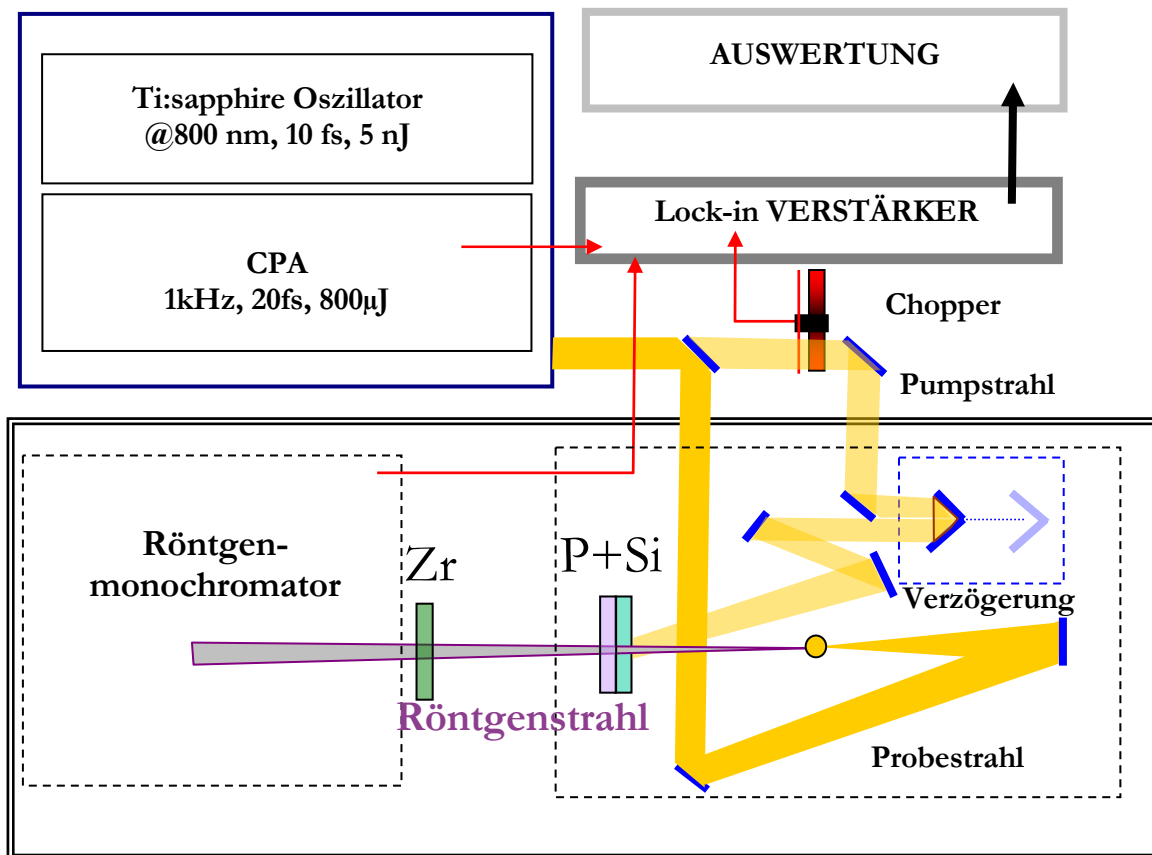


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des Experiments. Der 700 μ J Teil des Verstärkers Strahl erzeugt HH im T Gastarget, der abtastet das 150nm, auf einem 100nm Parylene-N Folie (P) festgesetzt Si Folie.

Der Pumpstrahl verändert die Elektronen- und Atomstruktur des Siliziums. Die Transmission des XUV Probestrahler ist empfindlich auf diese Änderungen.

Das transmittierte Signal wird einem scannenden Monochromator mit anschließendem Photomultiplier gemessen. Prinzipiell kann das Spektrum auch sehr elegant und einfach mit einem feststehenden Gitter und einer CCD - Kamera gemessen werden. Für den statischen Fall ist es kein Problem, aber um die sehr kleinen Änderungen in den dynamischen Messungen erfassen zu können, ist entweder eine sehr stabile Röntgenquelle, oder die gleichzeitige Aufnahme des Spektrums ohne Probe, notwendig. Da die dazu erforderlich Stabilität der Quelle nicht gegeben war, und die gleichzeitig Aufnahme aus technischen Gründen nicht möglich war, haben wir uns für die beschriebene Methode entschieden.

Wir erwarteten den Schwerpunkt des HH Photonenspektrums um 100-400eV, dazu wurde verwendete McPherson Monochromator (248/310G McPherson) ein Gitter mit 300l/mm eingesetzt. Dabei macht man zwar einen Kompromiss bei der erzielbaren Auflösung, aber das Signal bleibt damit so groß, dass die Mittelungszeit bei der Messung sich in Grenzen hält.

Für die Detektion verwendeten wir ein Channeltron (*unbeschichteter Channeltron*[®] 4175 G, *Kore Technology*). Weil unser unbeschichtetes Channeltron mit einer Hochspannung (ca. 2-2,8kV) betrieben wurde, ist das Detektorsystem sehr empfindlich auf den Hintergrunddruck in der Kammer. Um die elektronische Entladung im Channeltron zu vermeiden, wurde vor den Monochromator eine 100nm dicke Zr Folie eingebaut, um so durch differenzielles Pumpen das Vakuum in der Detektionskammer besser als $4 \cdot 10^{-5}$ mbar zu halten.

Durch die Verwendung eines *Lock-in*-Verstärker (5209, *Signal Recovery*) und eines Choppers im Pumpzweig kann die Differenz des Transmissionssignals $T_{\text{pumped}} - T_{\text{unpumped}}$ gemessen werden. Die besten Ergebnisse wurden erzielt, wenn der Chopper auf eine Frequenz von 500Hz, der halben Wiederholfrequenz des Lasersystems, eingestellt wurde.

Mit Hilfe dieser Technik wurde es ermöglicht, dass den Systemsrauschen herauszufiltern und die Änderungen in der Transmission in einer Größenordnung von 10^{-2} - 10^{-4} zu detektieren. Das Differenzsignal bildet bei der Absorptionskante immer ein Minimum, dessen Tiefe und Breite von der Position und der Form der zwei gemessenen Absorptionskanten abhängt. Die zeitliche Evolution des Differenzsignals bei der Kantenwellenlänge wird durch die momentane Verteilung der Elektronen während des Relaxationsvorgangs bestimmt. Der kantenferne Bereich folgt der atomaren Bewegung.

Bei jedem Pump-Probe Experiment ist die wichtigste Arbeit die zeitliche und räumliche Überlagerung des Pump und Probestrahls zu erreichen. Eine gute Methode ist die Frequenzverdopplung in einem *BBO* Kristall. Der Kristall wird an die Stelle der Si-Probe gebracht. Das Auftreten des intensiven Summenfrequenz-Signals (als Summenfrequenz des 800nm Pump und der unkonvertierten 800nm Strahlung Probestrahls) zeigt die räumliche und zeitliche Überlappung in dem 1 μ m dicken *BBO* Kristall an. Damit kann der Nullpunkt mit einer Genauigkeit von einigen Femtosekunden festgelegt werden. Eine gewisse Unsicherheit ergibt sich allerdings daraus, dass nicht der Nullpunkt zwischen dem Pump und *XUV*-Probepuls bestimmt werden kann. Allerdings haben Messungen gezeigt, dass der *XUV* Puls und der ihn erzeugende Laserpuls nahezu perfekt zeitlich überlappen.

Um die Messungen effizient durchführen zu können wurde das System von einem Computer gesteuert. Das Programm steuerte den Monochromator und die Verzögerungsstrecke an, und das den Ausgang des *Lock-In* aus. Damit konnten die Spektren nahezu vollautomatisch aufgenommen werden.

5.3 DAS HH SPEKTRUM

Das beschriebene System als *HH* Quelle läuft optimal im Bereich von 50-500eV. So hatten wir zwar prinzipiell die Möglichkeit, unserer Messungen im Bereich der Kohlenstoff *K*-Kante (280eV) zu machen. Leider ist es über die Strukturpolitik von Kohlenstoff nicht sehr viel publiziert worden. Wesentlich besser untersucht sind Halbleiter, daher war das Ziel dieser Arbeit die Beobachtung der Veränderung der Elektronen- und der Atomstruktur in Halbleitermaterial. Als Targetmaterial suchten wir solche Elemente, die im 100-200eV Wellenlängenbereich scharfe Absorptionskante besitzen. Unter diesen Randbedingungen wurde Silizium als Targetmaterial ausgewählt. Seine $L_2 2p_{1/2}$ und $L_3 2p_{3/2}$ Kanten trennen sich

nicht, die scharfe $L_{32p_{3/2}}$ liegt unter der schwache $L_{22p_{1/2}}$ -Kante (Abb. 5.2). Die Siliziumfolie ist mechanisch nicht so stabil, daher wurde eine siliziumbeschichtete Parylenefolie verwendet. Wichtig war auch die Wahl des Materials, der zur Vakuumtrennung verwendeten Folien. Diese sollten ein genügend hohe Transmission haben, und auch keine Absorptionskanten in der Nähe des Siliziums zu haben. Die best geeignete Folie um das Vakuum zu separieren ist aus Zirkonium. Sie ist nicht nur mechanisch stabil, sondern filtert auch noch einen Großteil der niederen Harmonischen sowie des sichtbaren Lichtes aus. Dies ist notwendig um bei der Messung Artefakte durch das Streulicht der intensiven niederenergetischen Strahlung zu unterbinden.

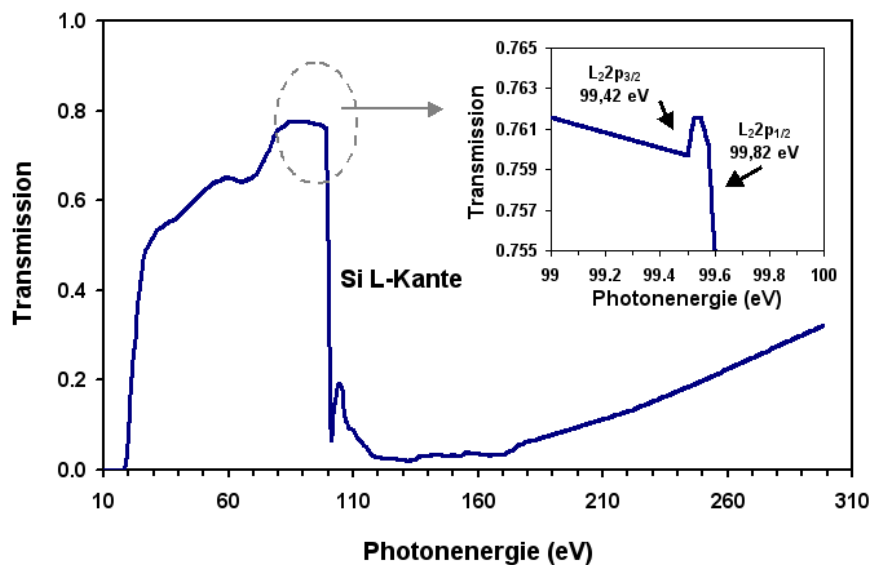


Abbildung 5.2: Berechnete Transmission des Siliziums. Die $L_{22p_{3/2}}$ Kante und die $L_{22p_{1/2}}$ Kanten sind schwerlich auflösbaren (http://www.cxro.lbl.gov/optical_constants)

Das Setup enthält somit die folgenden notwendigen spektralen Filter: 150nm Si Folie auf 100nm Parylene Folie und 100nm Zr Folie, deren berechnete Absorptionsspektren sind in Abb. 5.4. gezeigt.

Der nächste Schritt war die Optimierung der HH - Quelle durch Optimierung des Targetgasdrucks, der Position des Gastargets, und die Feinjustierung des Prismenkompressors. Basierend auf Erfahrungen der vorhergehenden Experimente, wurde der Rohrdurchmesser auf 3mm gepresst. Die optimierten Werte betragen 143mbar als Targetdruck und 0,54mbar als Hintergrunddruck in der Experimentierkammer. Der Lock-in-Verstärker wurde bei 1mV Sensitivität und 1s Zeitkonstante betrieben sobald wir die höchste Röntgenphotonausbeute erreichten, wurde das Si Folie in den Probestrahl eingelegt. Der nächste Schritt war, die Spalte des Monochromators so klein zu machen, dass die schärfste Si L-Kante erreicht wurde. Das Ergebnis dieser Optimierungen ist in Abb. 5.3. und 5.4. zusammengefasst.

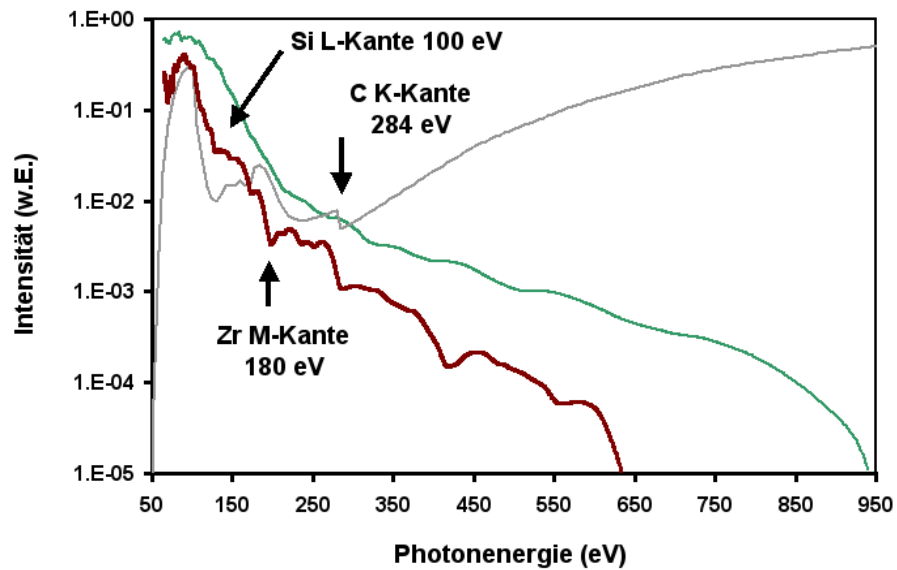


Abbildung 5.3: Gemessene Spektren mit Silizium Folie (braun) und ohne Silizium Folie (grün). In beiden Fällen wurde zusätzlich ein 100nm dickes Zr Filter verwendet um die Vakuumkammern zu separieren.

Das gemessene Spektrum dehnt sich weit über die Kohlenstoff *K-Kante* aus bis in den Bereich von ca. 600eV aus. Zwar wurde darüber noch Signal gemessen, aber nach Einbau der Si-Probe wurde dort das Signal/Rauschverhältnis so schlecht, dass keine aussagekräftige Messung erwartet werden konnte. In diesem Bereich wurde auch die Photonenzahl abgeschätzt. Bei einer Konversionseffizienz von 10^{-8} und $4 \cdot 10^{15}$ Photonen im Laserpuls ergeben sich $10^7 - 10^8$ Photonen/XUV Puls. Dies hat sich als ausreichend erwiesen.

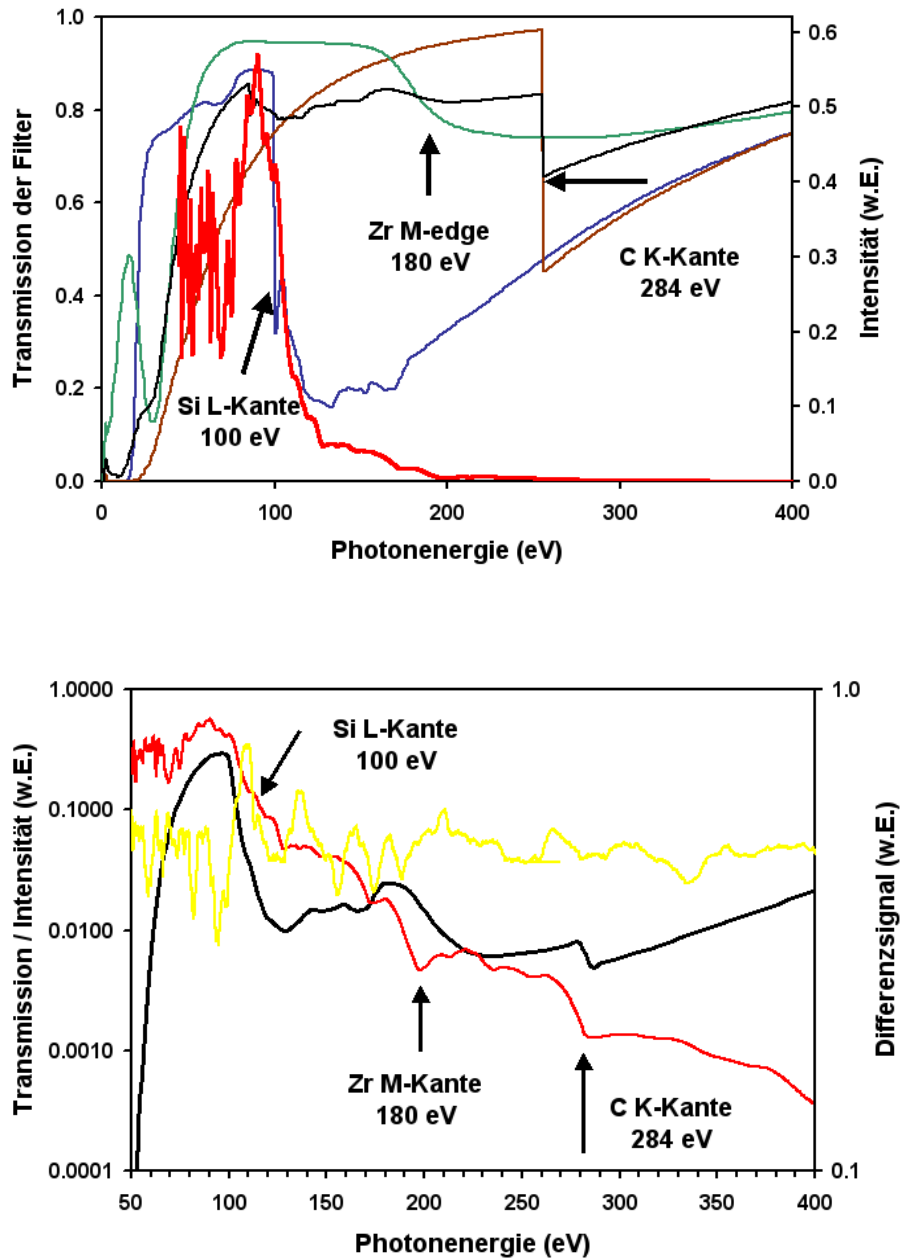


Abbildung 5.4: (Oben) Gemessenes Signal (rot) mit Silizium und den notwendigen Filtern mit linearer Skala (Unten) Wie oben nur mit logarithmischer Skala. Dargestellt sind die berechneten Absorptionskurven von Si (blau), Zr (grün), und *Parylene-N* Folie (braun). Die Transmission aller Filter (schwarz) lässt sich daraus einfach berechnen.

5.4 STATISCHE SPEKTROSKOPIE: *XANES*

Die erste Absorptionsmessung wurde im Nahkantenbereich gemacht, denn dieser gibt Aufschluss über den eigenen Zustand und der Umgebung des zu untersuchenden Atoms. In erster Nähe ist die Bindungsenergie und somit die Lage der Absorptionskante unabhängig von der Umgebung des Atoms. Doch bei genauerer Betrachtung zeigen alle Atome eine leichte Verschiebung der Absorptionskante, wenn sie eine Bindung eingehen. Dieser „chemical shift“ ist in der Größenordnung von einigen wenigen eV, bei einer Kantenenergie von einigen 100eV bzw. keV. An der Absorptionskante werden die Elektronen von einer inneren Schale auf eine äußere unbesetzte Schale angehoben. Je nach dem ob es sich um ein Molekül, oder einen Festkörper handelt, werden die äußeren Energieniveaus gegenüber dem eines einzelnen Atoms verändert. Dadurch ändert sich natürlich auch die Feinstruktur des Absorptionsspektrums. (Farges *et al.*, 1997, Bzowski *et al.*, 1993, Pong *et al.*, 1996) Die chemische Formel und die Beschaffenheit definieren die Form der Kante und die Anwesenheit und die Positionen der Vorkante und können zu Verschiebungen der Kante position führen. Weiters ist es noch möglich, dass die bei der Absorption frei gesetzten Elektronen an den umliegenden Atomen streuen. Dieser Mechanismus ist der gleiche wie er zur Erklärung von *EXAFS* in Kapitel 2 dargestellt wurde. Nur handelt es sich bei Änderungen des Absorptionsspektrums im Nahkantenbereich um Mehrfachstreuungen, die dann nicht mehr so einfach zu interpretieren sind. Dieser letztere Effekte ergibt auch eine Modulation des Signals nach der Kante und wurde auch verwendet um den Abstand zwischen Atomen, oder den Winkel oder Bindungen zwischen ihnen zu bestimmen (Kucheyev *et al.*, 2004)

Diese Methoden benötigen ein stabiles Spektrum im Nahkantenbereich und einen Monochromator mit entsprechend guter Auflösung. Die Eingangsspektren müssen für jede Probe zuerst soweit optimiert werden, damit spektroskopische Messungen ermöglicht werden. Wie bereits erwähnt, war die genaue Bestimmung des Absorptionsverlaufs nicht das vorrangige Ziel der statischen Messungen. Um die zeitaufgelösten Messungen vorzubereiten, untersuchten wir, welchen Spektralbereich wir mit unserer *HH* Quelle überhaupt abdecken können. Um mehr Flexibilität zu haben, verwendeten wir auch den Ausgang des dreistufigen Verstärkersystems, wie es im dritten Kapitel beschrieben ist. Mit dem *sub-TW* System konnte Photonen bis in den keV Bereich demonstriert werden. Hier haben wir aber zum ersten Mal demonstriert, dass die Anzahl der Photonen groß genug ist, damit auch damit Spektroskopie betrieben werden kann. Die sich so ergebenden Werte könnten später mit Literaturwerten, die durch andere Methoden gemessen wurden, verglichen werden. Aus den möglichen Abweichungen wurden wertvolle Informationen zur Weiterentwicklung der Quelle, aber auch Hinweise auf mögliche Fehler bei der verwendeten spektroskopischen Technik, gewonnen.

Mit dem *sub-TW* System konnten prinzipiell Photonen bis mindesten 1 bis 2keV erzeugt werden. Das erste Absorptionsspektrum wurde für eine 100nm dicke Ti Schicht auf einer 100nm dicken Parylene Folie aufgenommen (*Abb. 5.5*). Im Bereich der Kohlenstoff *K*- Kante

wurde sowohl vor als auch nach der Kante ein stark moduliertes Signal festgestellt, und die Kante ist gegenüber der des reinen Kohlestoffs verschoben. Diese Verschiebung und Modulation lässt sich mit den Veränderungen der Kante durch die chemische Zusammensetzung des Parylens (C_8H_8) erklären. Die Ti L -Kante ist wesentlich „sauberer“, das auf eine geringere Beeinflussung der benachbarten Atome schließen lässt.

Die Qualität und Verlauf des gemessenen $XANES$ Signals hängt dabei stark von den Bedingungen der HH Erzeugung ab. Durch Justierung des Targetdrucks kann man die Anzahl der erzeugten HH Photonen kontrollieren. Dieser Effekt zeigt sich auf dem $XANES$ Signal bei der K -Kante des Kohlestoffs und die L -Kante des Ti. *Abb. 5.6* zeigt, dass eine höhere Anzahl an Röntgenphotonen (bei dem höchsten Druck) eine schönere Absorptionskante ergibt. Schließlich wurden noch die Grenzen der Quelle ausgelotet und ein $XANES$ Spektrum an einer 100nm dicken Cu Folie gemessen. *Abb. 5.7* ergibt eine gut aufgelöste Kante – aber man kann man klar erkennen, dass die Auflösung wegen der geringen Anzahl an Photon nicht die beste ist.

Zwar ist auch hier nicht zu erwarten, dass eine sehr scharfe Kante gemessen wird, denn alle Folien hatten eine amorphe Struktur, die sich in einer verschliffenen Kante bemerkbar macht. (Glover *et al.* 2003)

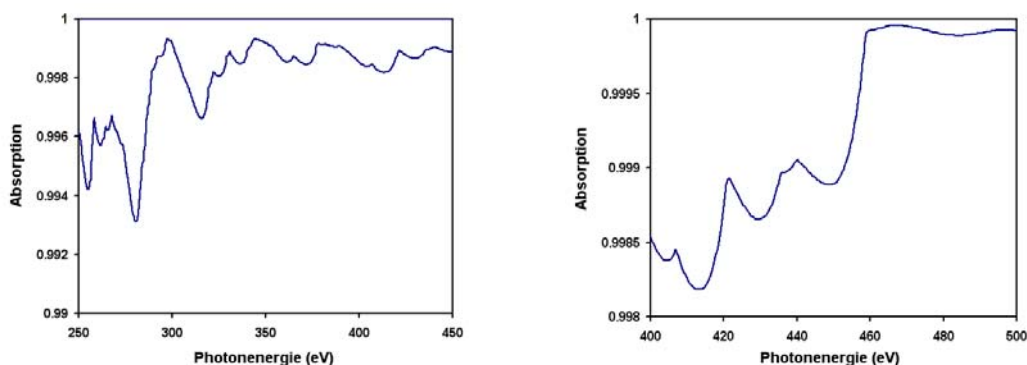


Abbildung 5.5: Gemessenen Absorptionssignal bei 100nm Ti Folie auf 100nm Parylene. Bei Verwendung des *sub-TW* Systems zur *HHG* kann die L -Kante bei 540eV noch klar aufgelöst werden.

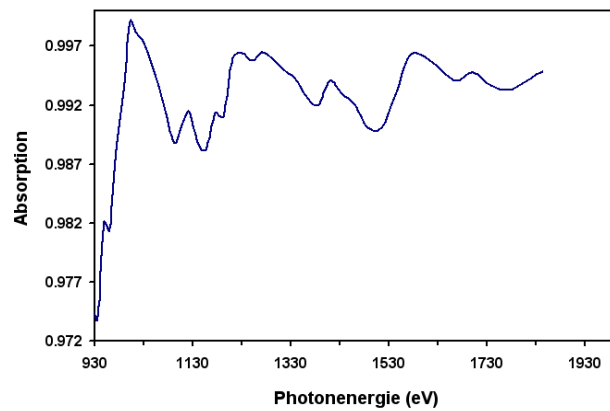


Abbildung 5.6: Gemessenen Absorptionssignal einer 100nm dicken Cu Folie. Bei Verwendung des *sub-TW* Systems zur *HHG* kann sogar noch *L*-Kante bei 953eV klar aufgelöst werden.

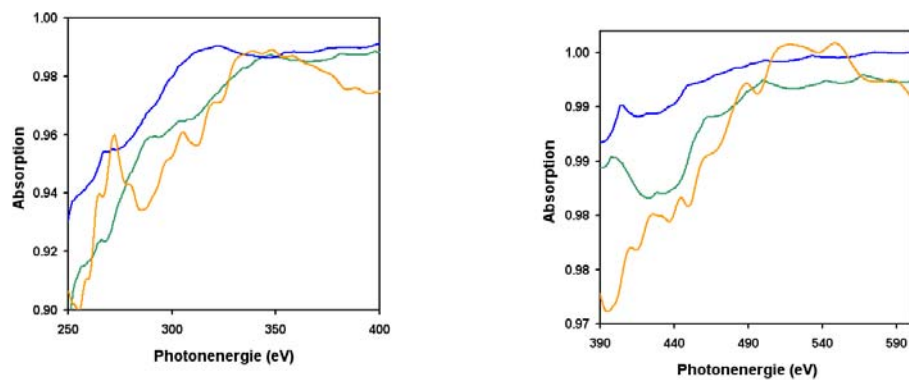


Abbildung 5.7: Aus der Messung berechnete Absorption bei 300nm Ti Folie auf 200nm Parylene Folie bei unterschiedlichen Drücken im Gasstrahl: Targetdruck von 150mbar (blau), von 250mbar (grün) und von 400mbar (orange). Es wurde das *sub-TW* System zur *HHG* verwendet. Im linken Bild wurde der Bereich um die Kohlenstoff *K*-Kante und im rechten Bild um die Ti *L*-Kante dargestellt. Hier zeigt sich ganz klar die Wichtigkeit der Optimierung der Quelle.

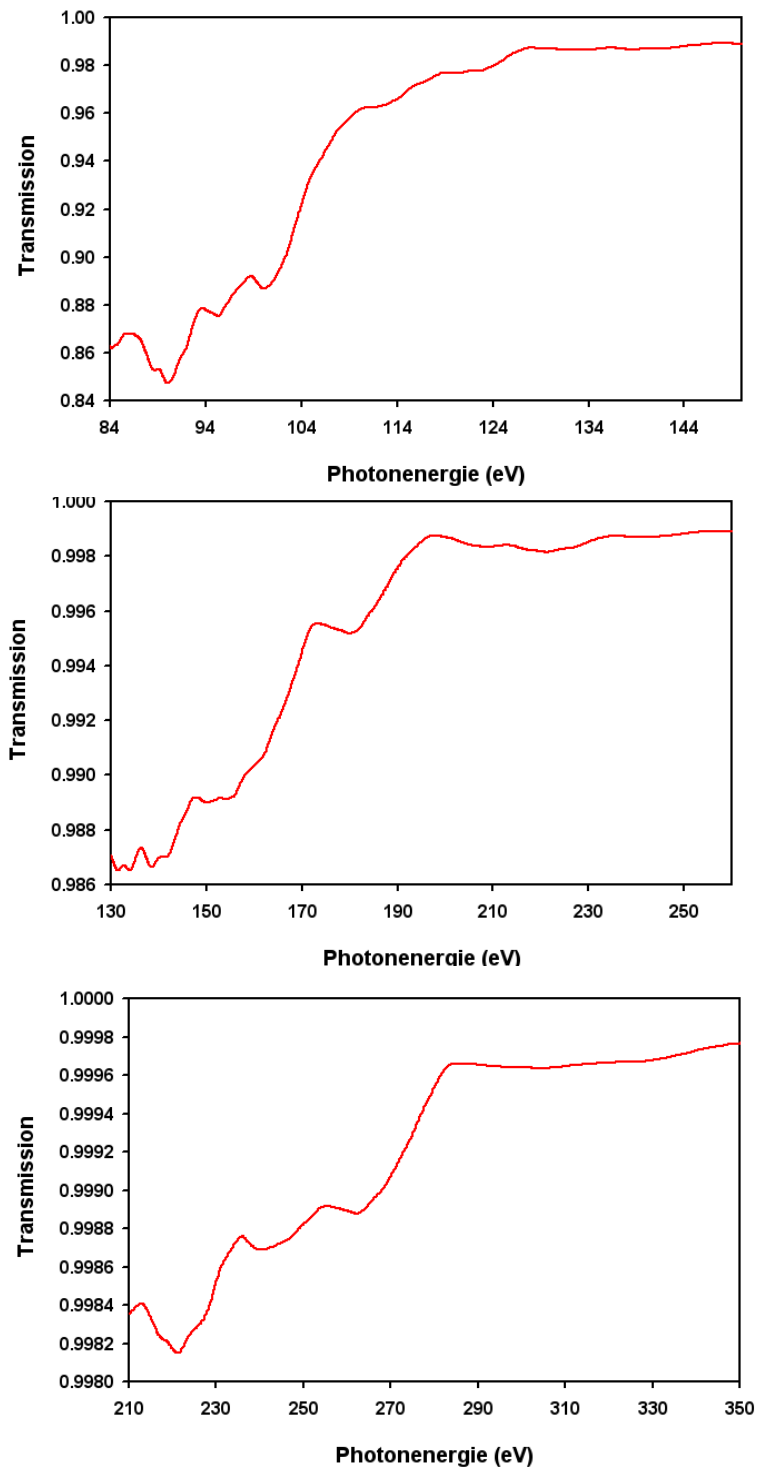


Abbildung 5.8: Aus der Messung berechnete Absorption für eine Kombination einer 150nm dicken polykristallinen Si-Schicht auf einer 100nm dicken Parylene Folie sowie einer 100nm dicken Zr- Folie. Die Absorption ist dargestellt im Bereich der Si *L*-Kante (oben) Zr *M*-Kante (mitte) und Kohlenstoff *K*-Kante (unten)

Die zeitaufgelösten Messungen wurden allerdings nicht mit dem sub-TW System durchgeführt. Mit dem niederenergetischen System können aber auch Photonenenergien bis einige 100eV erzeugt werden. Damit wurden zuerst die statischen Spektren für folgende Materialien im Strahlengang aufgenommen: 150nm polykristallines Si Schicht auf einer 100nm Parylene-N Folie, und einer 100nm dicken Zr Folie. Die einzelnen Absorptionskanten, Si *L*-Kante bei 99eV, Zr *M*-Kante bei 180eV und Kohlenstoff *K*-Kante bei 284eV sind in *Abb. 5.8.* dargestellt. Die Kantensteilheit ist in allen Fällen nicht sehr hoch. Das ist aber nicht nur mit der mangelnden Auflösung unseres Monochromators zu erklären. Auch hier sind alle Proben polykristallin bzw. amorph. Um ein genügend großes Signal zu erhalten waren die Filter auch sehr dünn und die sich so ergebende Sprünge an der Absorptionskante waren maximal ein Faktor 4. Das führt bei der gewählten Monochromatorauflösung zu einer stärkeren Verschleifung der Kanten, als bei einem größeren Sprung. Weiters ist die *M*-Kante von Zr auch entsprechend der Theorie keine wirklich scharfe Kante. Für hochauflösende statische Spektroskopie wäre der verwendete Aufbau nicht optimal, doch für eine Messung der Dynamik sollte er ausreichen.

Weiters ist noch zu beachten, dass die Verfahrensgeschwindigkeit des Monochromators und die Integrationszeit des *Lock-in*-Verstärkers aufeinander optimiert werden müssen: eine längere Zeitkonstante kann ein höheres Signal ergeben, aber wegen der Bewegung des Detektor mit einer bestimmter Geschwindigkeit geht so wertvolle Information über den Verlauf durch mitteln verloren.

5.5 STATISCHE SPEKTROSKOPIE: *EXAFS*

Als nächstes analysierten wir die Spektren im kantenfernen Bereich. Hierbei wurden mit dem niederenergetischen System Si untersucht. Mit dem sub-TW System konnten auch verwertbare *EXAFS* Spektren für Ti und Cu Folie gemessen werden. Die Grundlagen und Theorie zur Interpretation von *EXAFS* Spektren wurden bereits in *Kap. 2.4* dargelegt. Für die Auswertung sind folgende Schritte notwendig: Nach der Messung der transmittierten Intensität wird der Absorptionskoeffizient berechnet. Dazu ist es aber auch notwendig einmal das Spektrum ohne Proben zu messen. Die Spektren sind zwar nicht sehr stabil, aber für die Auswertung waren die Änderungen über die Messzeit vernachlässigbar. Aus hier ist wieder zu bemerken, für eine exakte Analyse der *EXAFS* Spektren zur Strukturaufklärung ist auch die Amplitude der Modulation der Spektren wichtig. Soll aber nur der Atomabstand, bzw. dessen Änderung bestimmt werden reicht die „Frequenz“ der Modulation aus. Von berechneten Absorptionskoeffizienten wird der theoretische berechnete Absorptionskoeffizient eines einzelnen Atoms abgezogen. Die Werte der atomaren Koeffizienten können über folgende Webseite http://www.cxro.lbl.gov/optical_constants berechnet werden. Die Differenz zwischen dem theoretischen und gemessenen Wert muss eigentlich normiert werden, auf die Änderung der Absorption an der Kante. Will man nur den atomaren Abstand bestimmen, so kann auch diese Normierung entfallen. Anschließend führt man noch folgende Variablentransformation der Photonenenergie $h\nu$ in den k -Bereich durch

$$k = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} (h \cdot \nu - E_0)} \quad (5.1)$$

E_0 entspricht dabei der Energie der Absorptionskante. Zwar sollte deren Lage genau bekannt sein, doch eine Unsicherheit von einigen eV, wie sie bei unserer Messung der Fall war. Wir haben diese aber überprüft, indem wir die Auswertung für verschiedene Kantenenergien gemacht haben, konnten aber keine gravierenden Auswirkungen auf das Ergebnis feststellen. In einen letzten Schritt führt man dann eine Fourier-transformation der normierten Absorption als Funktion von k durch. Aus dem Maximum des Fourierspektrums kann dann der atomare Abstand bestimmt werden. Dies ist unmittelbar aus *Gleich. 2.5.* ersichtlich. Im Argument der Winkelfunktion kommt der atomare Abstand als „Frequenz“ vor. Bei der Interpretation ist aber auch zu berücksichtigen, dass im Argument auch eine Phase steht, die k -abhängig ist. Die Werte dieser Phase können für die Werte der Phase als Funktion können der einschlägigen Literatur entnommen werden (Stern 1974, Stern *et al.*, 1975.) In den meisten Bereichen lässt sich die Phasenfunktion durch eine lineare Interpolation recht gut beschreiben. Der konstante Anteil spielt für unsere Auswertung keine Rolle, und der lineare Anteil führt einfach zu einer Verschiebung des Atomabstandes.

Alle im Folgenden präsentierten *EXAFS* Spektren wurden an der *L*-Kante aufgenommen und ausgewertet. In diesem Fall müsste eigentlich die wesentlich komplexere *Gleich 2.10.* zur Analyse herangezogen werden. Da aber in allen Fällen amorphe bzw. polykristalline Materialien verwendet wurden ist es zulässig, die beschriebene vereinfachte Analyse zu machen.

Mit dieser Methode wurden die einzelnen Spektren analysiert. Das gemessene Spektrum sowie wichtigsten Schritte zu Bestimmung des Abstands von Si sind in *Abb. 5.9.* zusammengefasst. Aus der Abbildung lässt sich ein atomarer Abstand von $2,5\text{\AA} \pm 10\%$ ablesen. Wird die Korrektur für die k -abhängige Phase durchgeführt, so beträgt der abgeschätzte Abstand $2,4\text{\AA} \pm 10\%$. Dieser Wert entspricht sehr gut dem in der Literatur angegebenen Wert von $2,35\text{\AA}$ für kristallines Silizium. Wird hingegen Silizium durch Sputtern als Film hergestellt, wie es für unsere Probe der Fall war, kann sich der Abstand, je nach verwendeten Parametern bei der Herstellung, auf $2,35$ bis $2,4\text{\AA}$ vergrößern. Alles in allem ist der von uns ermittelte Wert daher in guter Übereinstimmung mit früheren Messungen.

In *Abb. 5.10* sind die Messungen und Auswertungen für Titan zusammengefasst. Hier wurde für die verwendete Folie ein atomarer Abstand in der Größe von $2,6$ - $2,7\text{\AA}$ ermittelt. Auch hier erhalten wir eine gute Übereinstimmung mit dem in der Literatur gegebenem Wert von $2,67\text{\AA}$. (Denley *et al.*, 1979) Das zusätzliche Maximum bei 1\AA ist ein numerischer Artefakt, der aus einem exponentiell angenommenen Inputspektrum für die Auswertung kommt. Weiters ist in *Abb. 5.10. c)* gezeigt, dass die Messung reproduzierbar war. Das *EXAFS* Spektrum wurde an zwei unterschiedlichen Tagen gemessen und anschließend ausgewertet. Die Lage der Maxima der beiden Messungen stimmt gut überein, damit kann eindeutig nachgewiesen werden, dass hier ein richtiges Signal und nicht nur Rauschen gemessen wurde.

In *Abb. 5.11* sind die Ergebnisse der Messungen an Kupfer gezeigt. Der berechnete Wert für den Abstand ist $1,7$ - $1,8\text{\AA}$. Eine beachtliche Abweichung zum Literaturwert von $2,5$ - $2,6\text{\AA}$. Nach einer Korrektur der Phase kann der Messwert mit $0,4\text{\AA}$ angegeben werden. (Fornasini *et al.*, 2004) (Stern 1974, Stern *et al.*, 1975, Ashley, Dawies *et al.*, 1982, Johnson *et al.*, 2003, Filippini *et al.*, 1975). Hier ist allerdings weniger die Bestimmung des Abstands bemerkenswert, als vielmehr die Tatsache, dass prinzipiell *EXAFS* bis in den Bereich von ca. 1keV mit der *HH* Quelle durchgeführt werden kann.

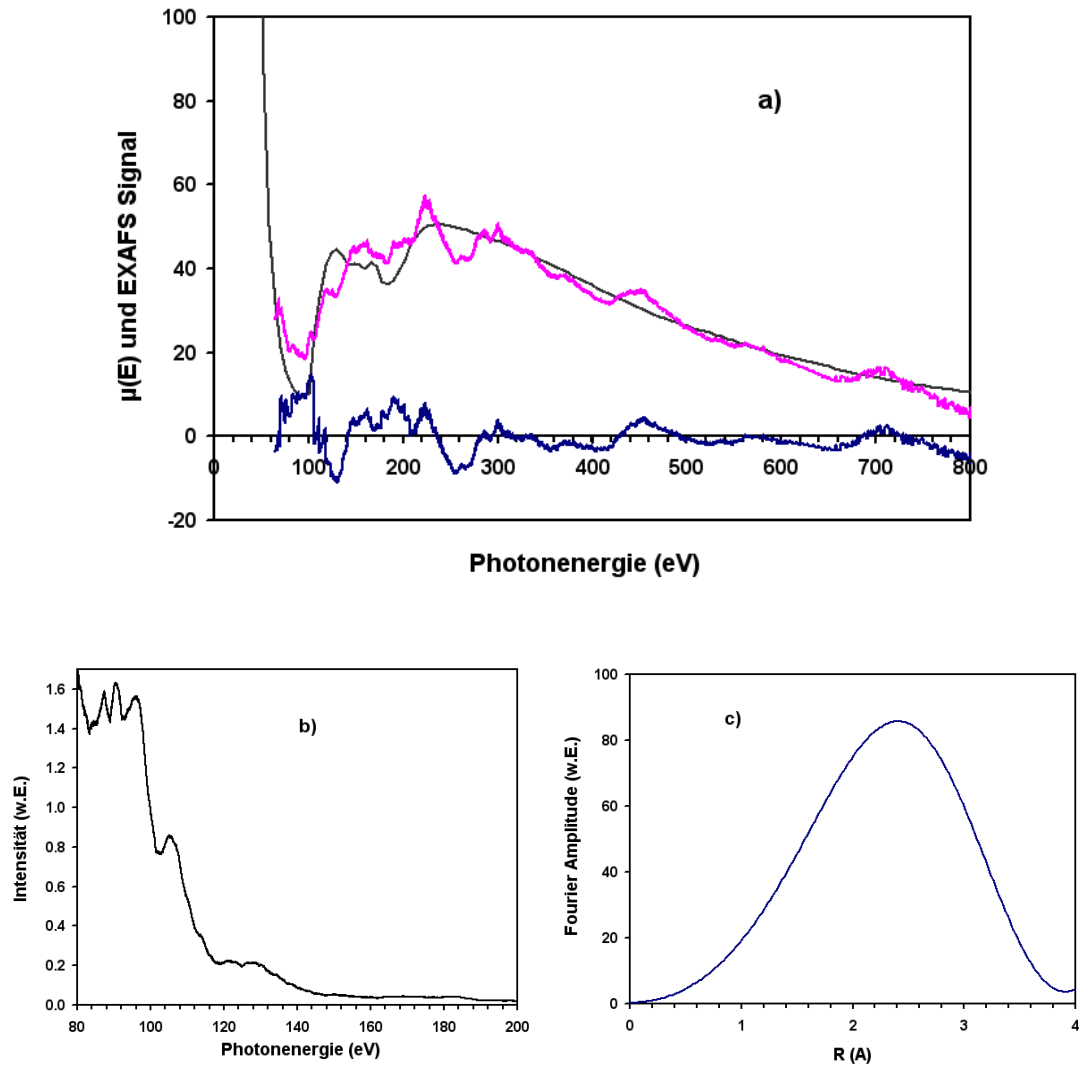


Abbildung 5.9: a): Berechneter und normierter Absorptionskoeffizient nach der Si L-Kante: Aus dem gemessenen Spektrum (b) wird der Absorptionskoeffizient (μ) (rose) berechnet, davon wird der theoretische Absorptionskoeffizient (http://www.cxro.lbl.gov/optical_constants) (schwarz) abgezogen. Die Differenz zwischen dem theoretischen und gemessenen Wert (dunkel blau), das EXAFS Signal, wird nach einer Variablentransformation fourier-transformiert. (c) Aus dem Maximum der berechneten Fourier-Amplitude kann der Atomabstand direkt bestimmt werden.

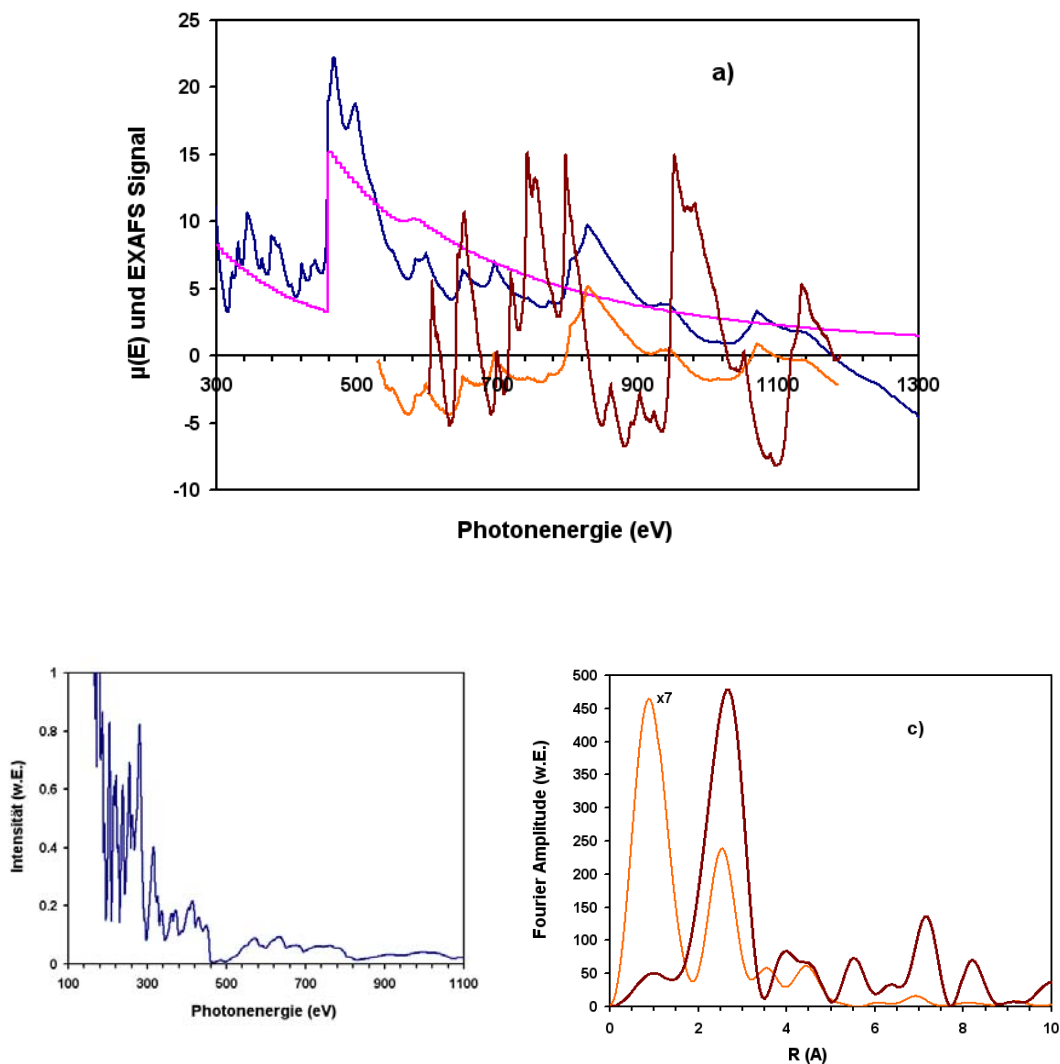


Abbildung 5.10: a): Berechneter und normierter Absorptionskoeffizient nach der Ti *L-Kante*. Aus dem gemessenen Spektrum (b) wird der Absorptionskoeffizient (μ) (rose) berechnet, davon wird der theoretischer Absorptionskoeffizient (http://www.cxro.lbl.gov/optical_constants) (schwarz) abgezogen. Die Differenz zwischen dem theoretischen und gemessenen Wert (dunkel blau), das *EXAFS* Signal, wird nach einer Variablentransformation fourier-transformiert. (c) Aus dem Maximum der berechneten Fourier-Amplitude kann der Atomabstand direkt bestimmt werden. Die beiden dargestellten Kurven sind aus zwei unterschiedlichen Messungen entstanden. Die Lage der Maxima ist dabei in guter Übereinstimmung.

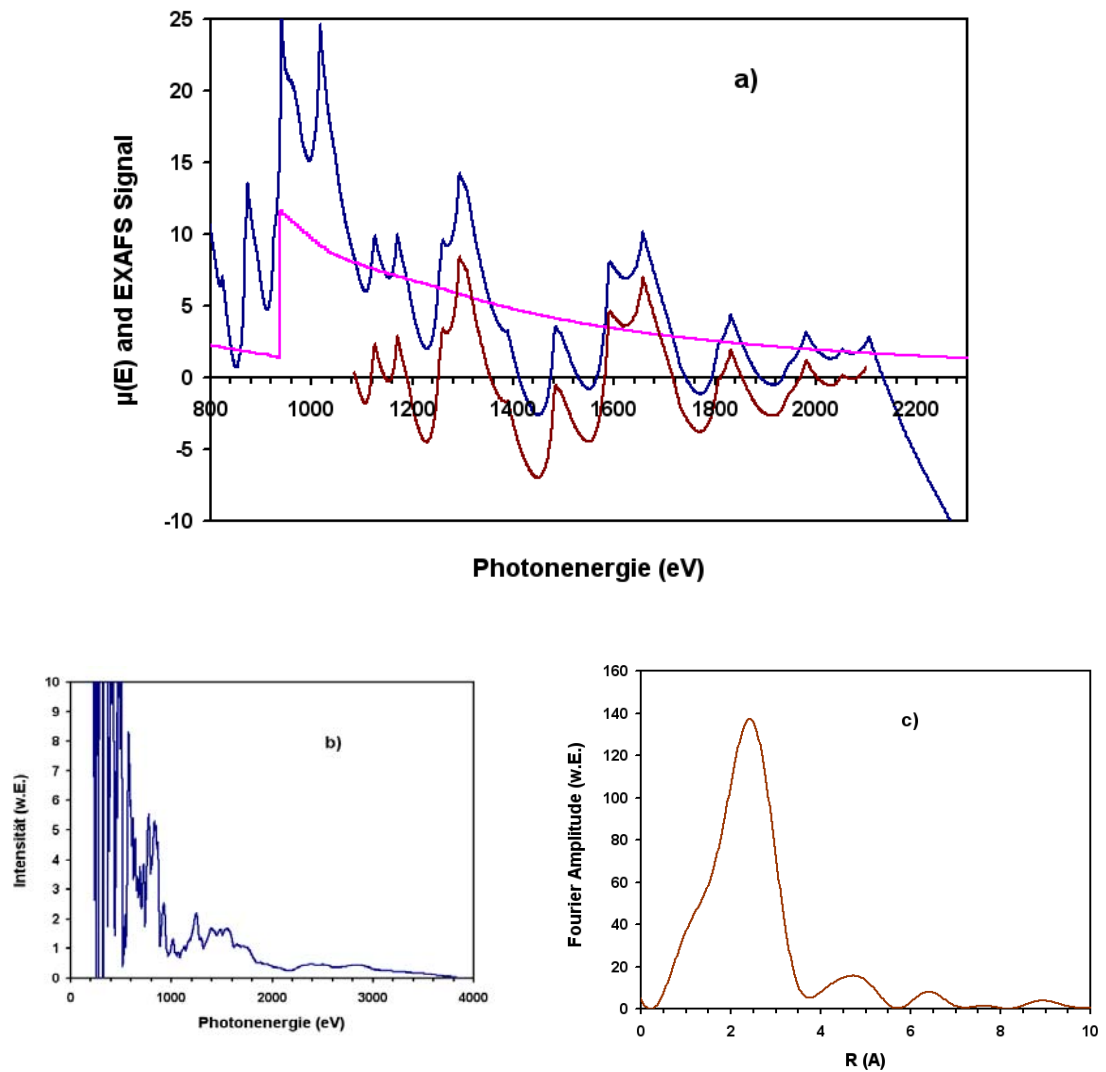


Abbildung 5.11: a): Berechneter und normierter Absorptionskoeffizient nach der Cu *L*-Kante. Aus dem gemessenen Spektrum (b) wird der Absorptionskoeffizient (μ) (rose) berechnet, davon wird der theoretische Absorptionskoeffizient (http://www.cxro.lbl.gov/optical_constants) (schwarz) abgezogen. Die Differenz zwischen dem theoretischen und gemessenen Wert (dunkel blau), das EXAFS Signal, wird nach einer Variablentransformation fourier-transformiert. (c) Aus dem Maximum der berechneten Fourier-Amplitude kann der Atomabstand direkt bestimmt werden.

5.6 DYNAMISCHE SPEKTROSKOPIE: *TIME-RESOLVED XANES T-XANES*

In einem ersten zeitaufgelösten Experiment haben wir uns die Änderung der Absorption an polykristallinem Silizium nach einer Anregung mit einem intensiven Laserpuls, angeschaut. Die Wahl fiel auf dieses Material, da es ein wissenschaftlich und technologisch interessantes Modellsystem ist, und daher auch schon ausführlich untersucht wurde. Mit optischer Spektroskopie wurden viele der relevanten Parameter der Dynamik bereits identifiziert. Auch gibt es eine erste Messung zur zeitaufgelösten Röntgenabsorptionsspektroskopie an Silizium (Nakano *et al.*, 1999). Die wurde aber mit einer Laserplasmaquelle durchgeführt, die eine zeitliche Auflösung von einigen ps ermöglichte. Damit konnte nur festgestellt werden, dass es eine Änderung gibt, aber die konnte zeitlich nicht aufgelöst werden. In unserem Fall ist die zeitliche Auflösung wesentlich besser, da die Röntgenpulsdauer sicher kürzer als die Laserpulsdauer ist. Für dieses Experiment kann die Auflösung im schlechtesten Fall mit 20fs abgeschätzt werden.

Die zeitaufgelösten Messungen wurden wie bereits erwähnt mit einem einstufigen Lasersystem durchgeführt. Es wurde in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt, dass die Laserpulsenergie von 800µJ (Wellenlänge ca. 800nm, Pulsdauer 20fs) ausreichend ist um genügend Photonen für *XANES* und *EXAFS* in einem Bereich bis zu 600eV zu erzeugen. Dieses System wurde auch darum gewählt, da der einfachere Aufbau, weniger täglicher Justieraufwand und eine höhere Langzeitstabilität aufweist, wie sie für die oft sehr lange dauernde Messungen unbedingt notwendig ist.

Nach dem Ausgang des Verstärkers wird mit einem 10% Strahlteiler die Energie für den Pumpstrahl abgespalten, der nach Durchlaufen einer Verzögerungsstrecke auf die Probe abgebildet wird. Der Hauptteil der Energie wird in den Gasstrahl fokussiert. Um die zeitaufgelösten Messungen durchzuführen zu können wurde zuerst die räumliche und zeitliche Überlappung justiert. Die Überlappung wurde mit Hilfe eines *BBO* Kristall durch die Methode der nichtkollinearen Frequenzmischung zwischen dem Pumpstrahl und den Anteilen des Probestrahles bei der Laserfrequenz, bestimmt.

Da wir an den Änderungen der Transmission nach einer Anregung mit einem Laserpuls interessiert waren, haben wir einen Chopper in den Pumpstrahl gegeben. So kann mit einem *Lock-In*-Verstärker direkt die Änderung in der Transmission bestimmt werden. Das beste Signal-zu-Rauschverhältnis haben wir erzielt, wenn der Chopper auf 500Hz, das ist die halbe Laserwiederholfrequenz eingestellt war. In *Abb. 5.12* ist ein typisches Signal $T_{\text{gepumpt}} - T_{\text{ungepumpt}}$ als Funktion der Wellenlänge zu sehen. Für die eingestellten Parameter wurde in diesem Fall ein Minimum des Differenzsignals bei der Absorptionskante beobachtet.

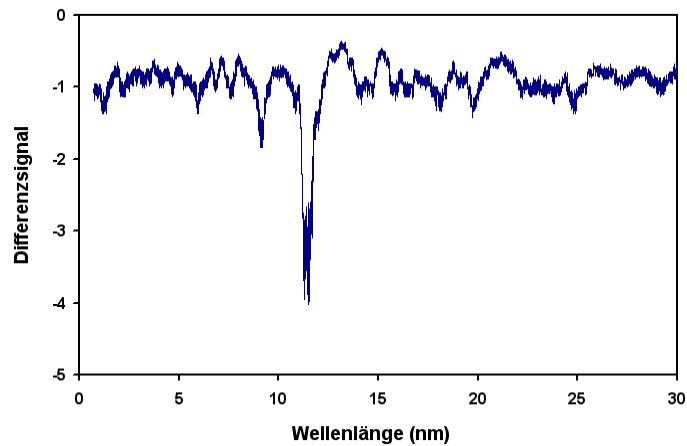


Abbildung 5.12: Gemessenes Differenzsignal für die 150nm Silizium Folie

Die Differenzspektren für unterschiedliche Verzögerungen sind in *Abb. 5.13* zusammengefasst. Dabei wurde die Spektren für Verzögerungen von -1ps bis zu 100ps gemessen. In dem Bereich unter 1ps wurde es in ca. 100fs Schritten, darüber zuerst in 1 und dann in 10ps Schritten gemessen. Das gemessene Verhalten ist sehr komplex und entzieht sich einer intuitiven Erklärung. Allerdings ist klar zu erkennen, dass es schnelle Änderungen im Bereich von weniger als einer ps, und langsame Änderungen mit einer Zeitkonstanten von einigen 10ps gibt.

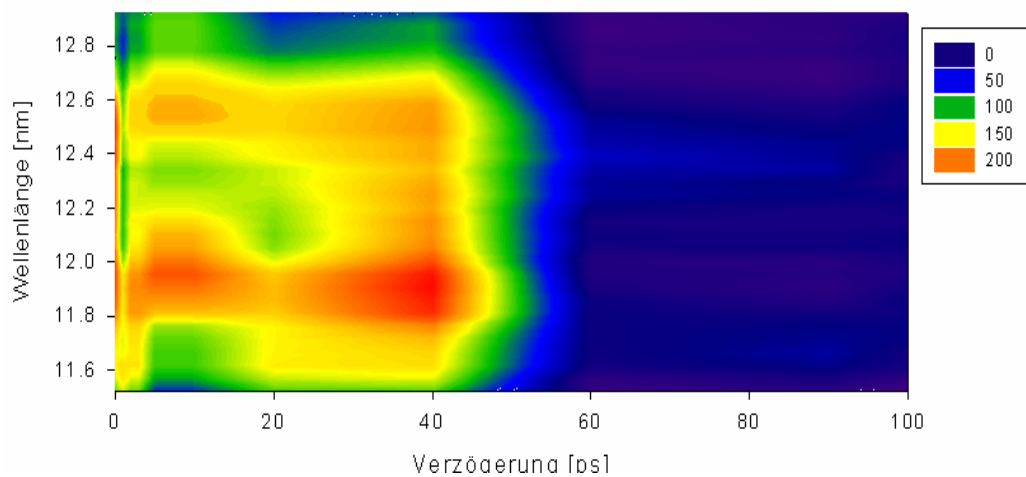


Abbildung 5.13: Gemessenes Differenzspektrum an der Si *L-Kante* im Bereich von 0-100ps

Um die beobachtete Dynamik zu erklären haben wir unsere Messung mit Ergebnissen der optischen Spektroskopie an Silizium verglichen. Obwohl hier auf den ersten Blick es keine Gemeinsamkeit gibt, sind die gleichen physikalischen Prozesse für eine Änderung der spektroskopischen Parameter verantwortlich. Nahe der Absorptionskante wird ein Elektron von einer inneren Schale bei Anregung mit einem Röntgenphoton in ein unbesetzte äußere Schale bzw. Band angehoben. In unserem Fall werden Elektronen von der L -Schale in das Leitungsband angehoben. Werden nun durch eine Anregung mit einem Laserpuls Elektronen vom Valenzband in das Leitungsband angehoben, ist es nun auch möglich Innerschalenelektronen auf frei gemachte Plätze im Valenzband anzuheben. Ebenso sind nach einer Anregung Zustände im Leitungsband besetzt, sodass hier keine Absorption mehr stattfinden kann. Diese Prozesse führen zu den von uns beobachteten Änderungen in der Absorption. Um auch einen quantitativen Vergleich zu machen, werden im Folgenden noch kurz die Grundlagen und Ergebnisse der optischen Spektroskopie zusammengefasst.

Die polykristalline Siliziumprobe wurde mit einer Energiedichte von $2,5\text{mJ}/\text{cm}^2$ angeregt. Die Photonenenergie ist ausreichend um Ladungsträger vom Valenzband in das Leitungsband über eine Einphotonenabsorption anzuheben. Allerdings spielt bei den von uns verwendeten kurzen Pulsen, und den damit verbunden hohen Intensität auch schon Zweiphotonenabsorption eine wichtige Rolle. Unter der Annahme von Ein- und Zweiphotonenabsorption haben wir die Dichte der Ladungsträger im Leitungsband mit $2,16 \cdot 10^{19}/\text{cm}^3$ abgeschätzt. (Sabbah *et al.*, 2002)

Die daran anschließende Relaxation läuft in nicht thermischer Weise in den ersten ps Zeitbereich und in thermischer Weise bis einige ns ab. Die nicht thermische Relaxation läuft in Zeit τ durch *Elektron-Elektron-Streuung* (mit Relaxationszeit von τ_{e-e}), *Elektron-Phonon-Streuung* (τ_{e-p}) und *Streuung an Defekten* ($\tau_{e-Defekt}$) ab:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{e-e}} + \frac{1}{\tau_{e-ph}} + \frac{1}{\tau_{e-Defekt}}. \quad (5.2)$$

Die angeregten Elektronen streuen gleichzeitig untereinander. Ein angeregtes Elektron mit Impuls k_1 streut mit einem Elektron mit Impuls k_2 , während die Energie- und Impulserhaltung erfüllt sein muss. Bei $T=0$ können beide Elektronen nur oberhalb des Ferminiveaus E_F streuen. Als Streupartner stehen nur Elektronen aus dem Energieintervall $[(E_F - \Delta E), (E_F)]$ zur Verfügung. Für ein freies Elektronengas in drei Dimensionen bei der Elektronendichte n und $T=0$ lautet τ_{e-e} :

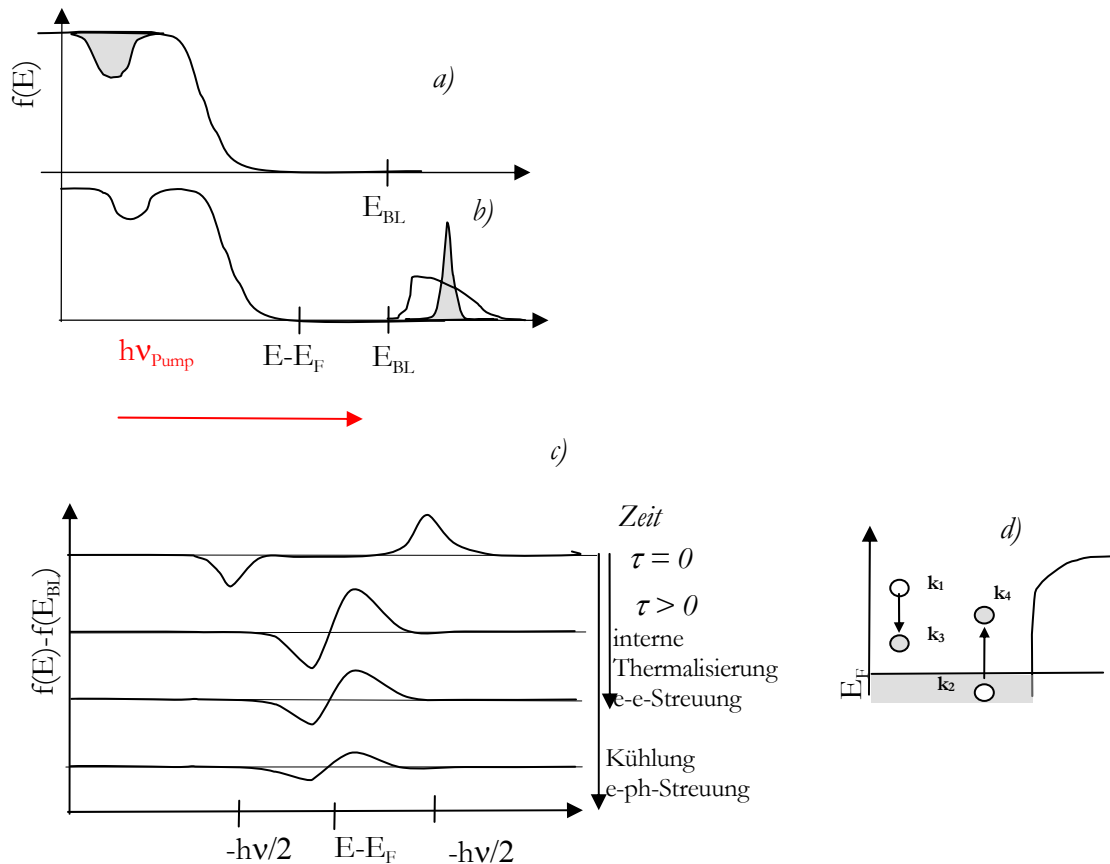


Abbildung 5.14: Schematische Darstellung der Relaxation von laserangeregten Elektronen. Der Pumpimpuls regt mit einer Energie von $h\nu$ Elektronen von Valenzband in Leitungsband an (a). Oberhalb der Bandlücke (BL) erscheint ein Maximum in der Elektronenverteilung. Die Differenzverteilungsfunktion durch die Relaxation verändert sich (b). Schematische Darstellung der Elektron-Elektron-Streuung (d)

$$\tau_{e-e} = a \cdot n^{5/6} \left(\frac{1}{E - E_F} \right)^2, \quad (5.3)$$

mit $a = 16\pi^{1/6} 3^{5/6} \hbar^4 \sqrt{\frac{4\pi\epsilon_0}{e^2 m^3}}$. Dieser Prozess läuft im Bereich einiger 10fs ab. (Sabbah *et al.*, 2002, Haight 1995)

Das Elektronengas verliert Energie durch die statistische Elektron-Phonon-Streuung und kühlt sich im Zeitbereich von 200-400fs ab. Die langsame thermische *Phonon - Phonon Streuung* dauert einige 10ps (Ahn *et al.* 2004, Sabbah *et al.*, 2002, Haight 1995 Cavallieri *et al.*, 2004).

Um unsere Ergebnisse quantitativ mit den optischen zu vergleichen, haben wir die Differenzspektren parametrisiert. Es wurde der Erwartungswert der Änderung der Spektren

für jede Verzögerung berechnet. Damit geht zwar Information verloren, aber es erlaubt prinzipielle Aussagen zu machen. In *Abb. 5.15* ist das Ergebnis dieser Berechnungen gezeigt. Es wurde eine schnelle Zeitkonstante in der Größenordnung von einigen 100fs und eine lange von 16ps bestimmt. Weiters wurde festgestellt, die Änderungen des Spektrums sind nach ca. 50, 60ps unterhalb unserer Messgrenze. Die 16ps Zeitkonstante kann relativ gut der Relaxation durch Phonon - Phonon Streuung zugeordnet werden, während die schnelle Zeitkonstante in guter Übereinstimmung mit den Werten für Elektron-Phonon Streuung ist.

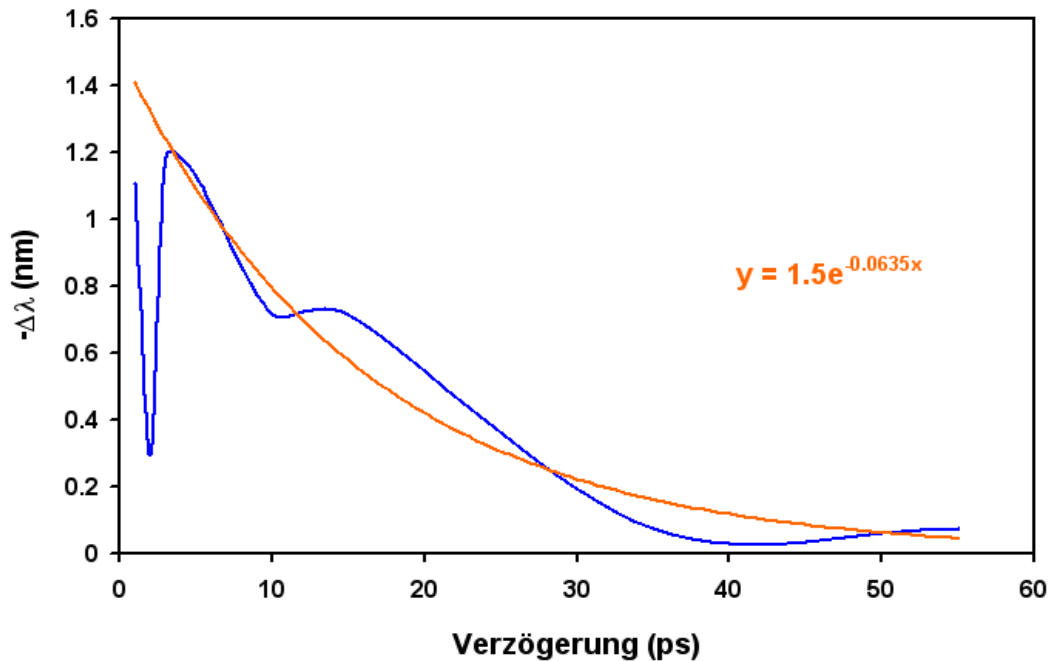


Abbildung 5.15: Aus gemessenen Differenzspektren an der Si *L-Kante* im Bereich von 0-100ps ermittelten Erwartungswerte. Nach 60ps ist das Differenzsignal nur schwerlich messbar. Der Erwartungswert fällt exponentiell mit einer Zeitkonstante von ~16ps ab.

Mit den hier erstmals gemachten *XANES* Messungen mit einer *HH* Quelle konnten den Änderungen im Absorptionsspektrum gefolgt werden. Ein Vergleich mit der optischen Spektroskopie lässt eine zufrieden stellende Erklärung der Beobachtungen zu. Es wurde hier zwar keine neuen physikalischen Erkenntnisse gewonnen, doch konnte die Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit der gewählten Methode zweifelsfrei nachgewiesen werden.

5.7 DYNAMISCHE SPEKTROSKOPIE: *TIME-RESOLVED EXAFS* *T-EXAFS*

Aus den *XANES* Messungen konnte die Dynamik der Besetzung der Bänder verfolgt werden. Um aber Information über die Struktur zu bekommen ist *EXAFS* besser geeignet. Für die Messung der Spektren wurde der gleiche Aufbau wie für *XANES* verwendet. Die Parameter blieben dieselben, nur wurden nun die Spektren über einen größeren Wellenlängenbereich gemessen. Das unter optimierten Bedingungen gemessene Spektrum ist in *Abb. 5.16.* dargestellt. Das Spektrum wurde zwar im Bereich von der Kante 100eV (12,7nm) bis zu einigen 500eV (ca. 3nm) gemessen. Aber für die *EXAFS* Auswertung ist nur der Bereich von 50eV über der Kante (150eV bzw. ca. 6nm) interessant, daher wurde nur dieser Bereich hier dargestellt.

Auch lässt sich hier nicht unmittelbar aus der Messung Information gewinnen. Eine erste Überprüfung der Relevanz der Daten wurde durchgeführt in dem die für ausgewählte Werte der Photonenenergie eine Fouriertransformation des Signals als Funktion der Verzögerung gemacht wurde. Die Ergebnisse sind in *Abb. 5.17* zusammengefasst.

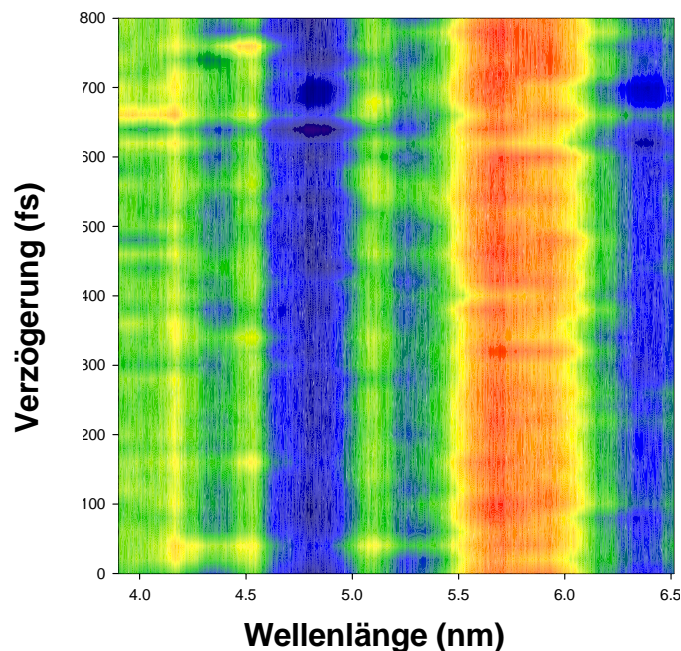


Abb. 5.16. Differenzspektrum als Funktion der Verzögerung in dem für *EXAFS* interessanten Bereich von ca. 7nm bis 3,5nm und einer Änderung der Verzögerung von 20fs zwischen den einzelnen Messungen in einem Bereich von 0 bis 800fs.

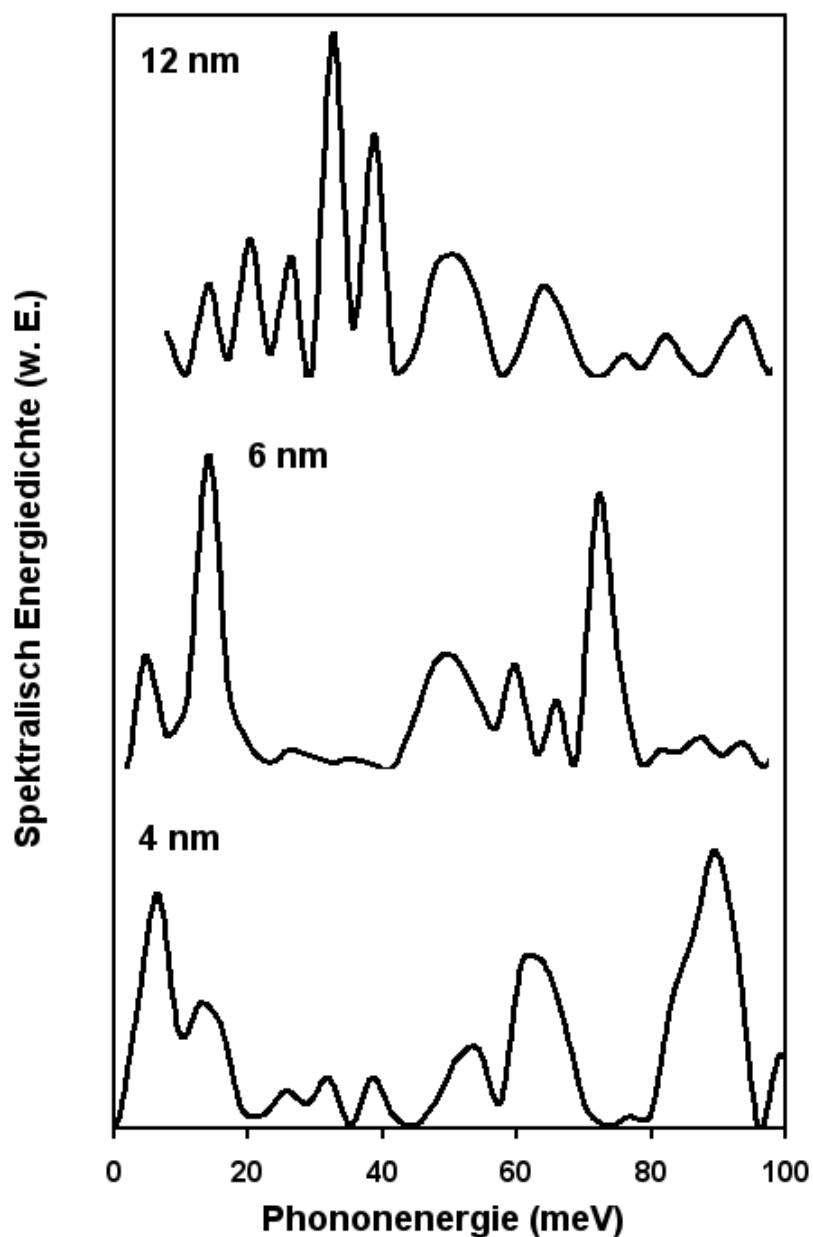


Abbildung 5.17: Berechnet Fourierspektren bei 4nm, 6nm und 12nm

Am wenigsten aussagekräftig ist das Spektrum in der Nähe der Kante bei 12nm. Das ist auch nicht weiter verwunderlich, denn wie unter anderem im bereits im vorangegangenen Kapitel gezeigt, ist eine detaillierte Analyse nur mit umfangreichen Modellrechnungen möglich. Die Spektren bei 6nm und 4nm liegen im echten *EXAFS* Bereich, d.h. die Modulation in der Absorption ist eindeutig gekoppelt mit einer Änderung der atomaren Umgebung. Da wir nur eine sehr moderate Anregung verwenden, die ein Schmelzen oder ähnliche substanzielle Änderungen ausschließen, kann die Änderung nur durch eine Modulation des Abstands

benachbarter Atome bestehen. Daher haben wir die zugehörigen Frequenzen in *Abb. 5.17* als Phononenergie bezeichnet. Die Spektren bei 6nm und 4nm zeigen ein qualitativ ähnliches Verhalten: sie haben zwei Maxima die bei ca. 70meV und bei ca. 10meV liegen. Hierbei ist noch anzumerken, dass aufgrund des besseren Signal/Rauschverhältnisses den Werten bei 6nm mehr Gewicht beizumessen ist.

Aus diesen Messungen kann gefolgert werden, dass wir nach der Anregung eine kollektive bzw. kohärente Bewegung von Atomen haben. Wären die Bewegungen nicht miteinander gekoppelt, so würden wir mit einer Messung im Zeitbereich nichts erkennen können, da wir über viele Atome mitteln. Mit anderen Worten, wir beobachten kohärente Phononen in Silizium.

Die Untersuchungen an kohärenten Phononen ist seit einigen Jahren ein interessantes aber auch heiß diskutiertes Forschungsgebiet, das mit optischer Spektroskopie untersucht wurde. Mit optischen Pump-Probe Messungen lassen sich aber kohärente Phononen in Silizium nicht nachweisen, da Silizium aufgrund seiner Kristallstruktur nicht Raman-aktiv ist. Hingegen haben Bennemann und Stampfli (Bennemann 2004, Stampfli *et al.*, 1994., Bickham *et al.* 1999) theoretisch vorhergesagt, dass mit ultrakurzen Laserpulsen kohärente Phononen in Silizium angeregt werden können. Sie haben für den Fall nicht zu starker Anregung auch die Werte der beiden dominanten Phononen bestimmt. Ihre berechneten Werte stimmen dann auch sehr gute mit Messungen überein.

	<i>LO</i> Phonon	<i>TA</i> Phonon
Unsere Messung	$1 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ (75meV)	$3 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ (15meV)
Stampfli Bennemann	$1.1 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$	$2.1 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ $3.5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$

Tabelle 5.1.: Berechnete Phononfrequenzen (@ 6nm) im Vergleich zu Werten aus der Literatur

Auch hier zeigt sich wieder eine exzellente Übereinstimmung zwischen unserer Messung und den für Silizium ermittelten Werten. Dieser Vergleich lässt den Schluss zu, dass wir hier zum ersten Mal kohärente Phononen in Silizium im Zeitbereich mittels *EXAFS* nachweisen konnten.

Mit der ersten Analyse konnte eine Aussage über die Frequenz der atomaren Oszillationen gemacht werden. *EXAFS* kann aber noch mehr, es ist in der Lage die Atomabstände zu bestimmen. Dazu muss nach einer Transformation von den Wellenlängen in den k -Raum, für jede Verzögerung, mit einer Fouriertransformation der Abstand bestimmbar sein. Dies wurde für den statischen Fall in *Abschnitt 5.5* bereits demonstriert. Leider führte das hier nicht zum Ziel. Für die dargestellten Daten wurden 40 Spektren bei den unterschiedlichen Verzögerungen Spektren gemessen. Um die Messungen unter vergleichbaren Bedingungen durchführen zu könnten, sollte der Laser während dieser Zeit nicht nachjustiert werden. Dadurch sollte die gesamte Messung nicht länger als ein paar Stunden dauern, was aber wiederum heißt, dass die Mittelungszeit auf ein absolutes Minimum reduziert werden musste. Darunter litt natürlich die Qualität der Daten vor allem in den höheren Energiebereichen.

Die so erhaltenen Spektren waren dadurch zu verrauscht um sie alle einzeln auszuwerten. Mit Hilfe der *Wavelet-Methode* konnte aber der zwei-dimensionale Datensatz ausgewertet werden. Es wurde über einen größeren Zeit- und k -Bereich gemittelt um so die Information im Orts- und Frequenzbereich zu bekommen. Mit einem 60fs Zeitfenster konnten schon recht passabel Ergebnisse erzielt werden. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in *Abb. 5.18* zusammengefasst. Die sich ergebenden Amplituden stellen die zeitliche Evolution nach der Anregung der atomaren Abstände dar.

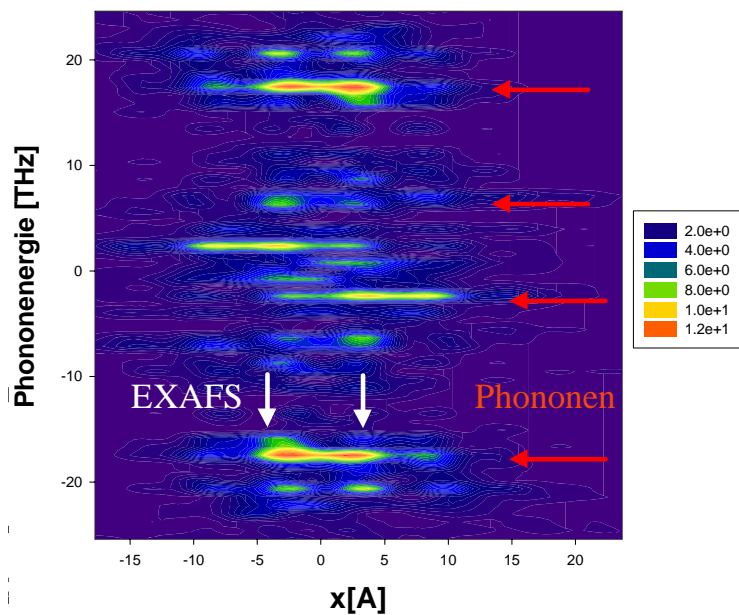


Abbildung 5.18: Die Verwendung des Fourier Algorithmus bei kleinem Zeitfenster. Die Frequenzachse zeigt Maxima bei der Frequenz der Phononen. Die anwesenden Maxima an der Abstandsachse (X -Achse) beziehen sich auf die durchschnittlichen atomaren Abstände.

Aus diesen Daten lassen sich wiederum die atomaren Abstände als Funktion der Zeit berechnen. Diese ist in *Abb. 5.19* dargestellt. Aufgrund von numerischen Problemen, die sich aus der Messung der Differenz der Absorption ergaben konnte auch nicht der Absolutwert des Abstandes bestimmt werden. Dies hat allerdings für die weitere Interpretation keine Auswirkungen.

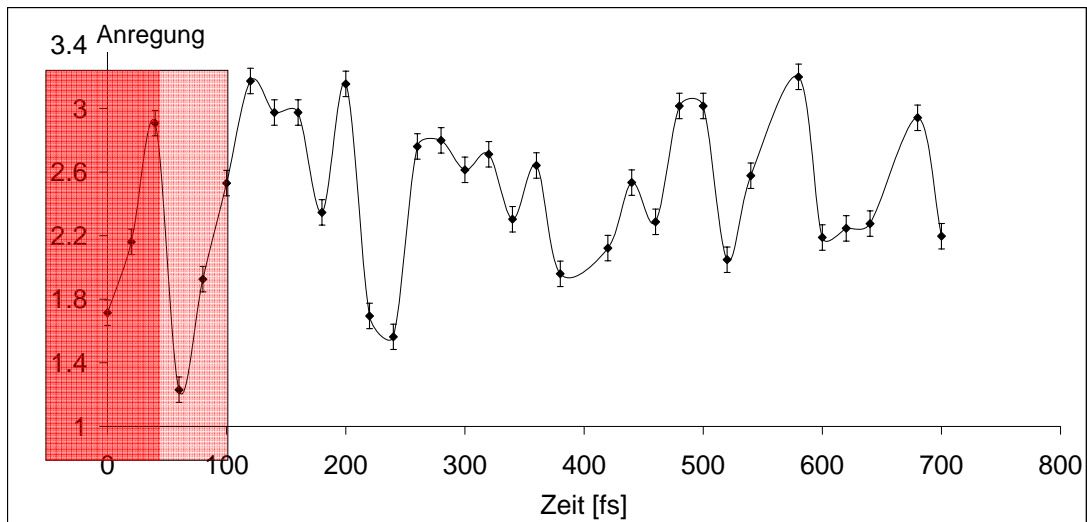


Abbildung 5.19: Zeitliche Evolution des atomaren Abstands.

Man kann zwei Hauptbereiche in *Abbildung 5.19* unterscheiden: die ersten ~ 100 fs, in dem die optische Anregung stattfindet, und den größeren Relaxationsbereich. Die Anregung ergibt eine Vergrößerung des Abstands, die zu einer substanziellen Entfernung der Atome voneinander führt. Anschließend beobachten wir Oszillation des Abstands. Trotz intensiver Recherche konnten in der Literatur keinerlei Informationen gefunden werden, die unsere Beobachtungen erklären können. Die genaue Bewegung der Gitteratome nach einer Anregung mit einem kurzen Puls wurde bisher noch nicht untersucht. Nur Stampfli und Bennemann haben die Phononfrequenzen bei kleiner Anregung und eine Veränderung der Phononfrequenz (*phonon softening*) für starke Anregungen vorhergesagt. Dieses *Phonon-softening* führt dann auch zu dem experimentell beobachteten „*non thermal melting*“. Allerdings schließt die schwache Anregung in unserem Fall dies aus.

Im ersten Teil dieses Abschnitts haben wir aus dieser Messung die Frequenzen des *TA* und *LO* Phonons berechnet. Um zu überprüfen, ob durch die beschriebene Auswertung nicht Informationen verloren gegangen sind, oder ob der dargestellten Kurve nur numerische Artefakte zu Grunde liegen, haben wir qualitativ überprüft. Das in *Abb. 5.19* dargestellte Signal wurde einfach ein weiteres Mal fouriertransformiert. Das Ergebnis ist in *Abb. 5.20* dargestellt.

Dieses Spektrum stimmt qualitativ sehr gut mit den in *Abb. 5.18* gezeigten überein, vor allem das hochenergetische Maximum bei 70 meV wird sehr reproduziert. Im niederenergetischen Bereich gibt es mehrere Maxima, die somit nicht eine so eindeutige Zuordnung erlauben. Nur muss hier bemerkt werden, dass dies in *Abb. 5.20* dargestellte aus der Modulation des berechneten atomaren Abstands erhalten wurde, während das in *Abb. 5.18* aus der Änderung des Signals bei einer fixen Energie erhalten wurde. Diese Konsistenz der auf unterschiedlichen Wegen erhaltenen Ergebnisse sind wichtige Indizien, die die Zuverlässigkeit und Sinnhaftigkeit unserer Methodik unterstützen.

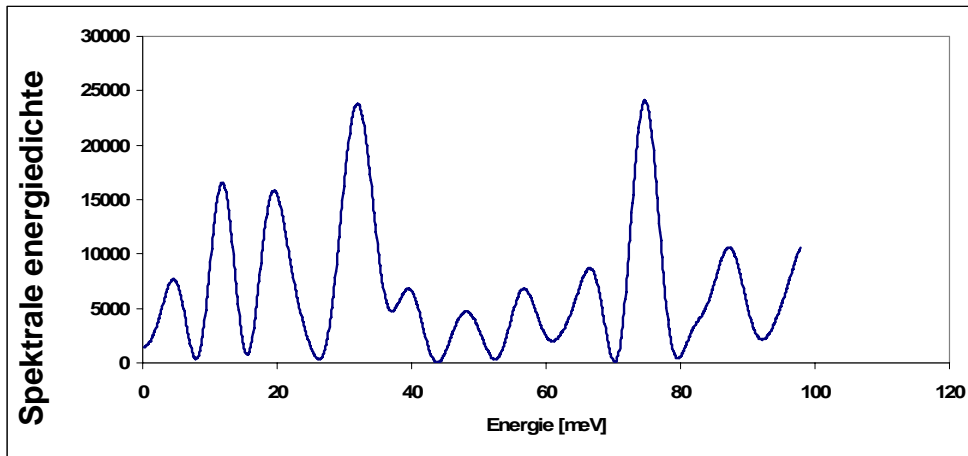


Abbildung 5.20: Berechnete Fourierspektrum des zeitabhängigen *EXAFS* Signal.

Um zumindest eine weitere Unterstützung dieser Hypothese zu haben, haben wir an die in *Abb. 5.19* gezeigten Daten die Überlagerung von zwei harmonischen Schwingungen angefügt. Für die Frequenzen wurden die Phononenergien von 70 meV und 15 meV gewählt. Amplitude und Phase wurden mittels eines Fits bestimmt. Die Daten mit dem angenommenen Verlauf sind in *Abb. 5.21* dargestellt.

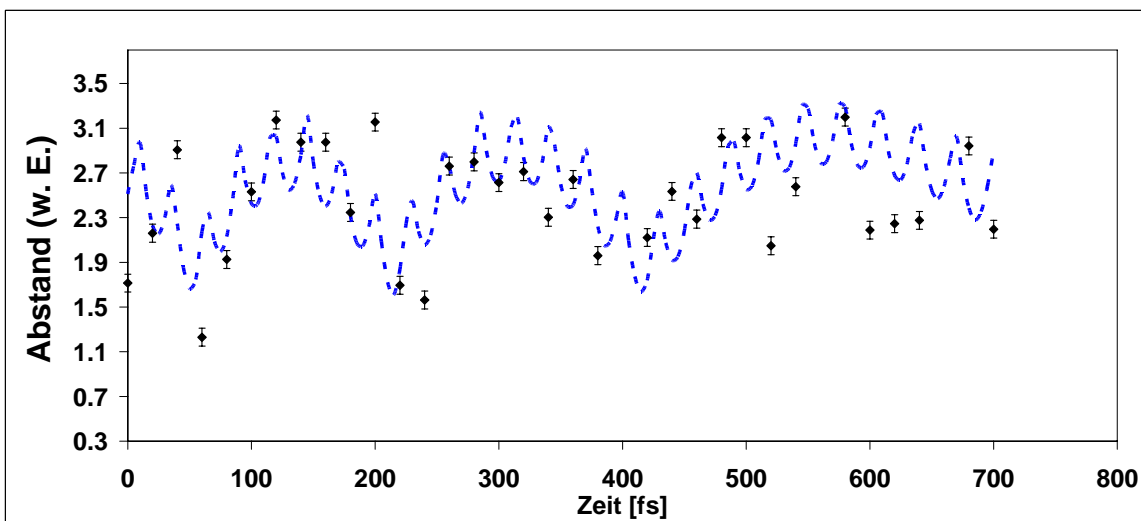


Abbildung 5.21: Zeitliche Evolution des atomaren Abstands und Vergleich mit der Modulation des Abstands mit den Frequenzen des *LO* und *TA* Phonons.

In groben Zügen wird das Verhalten auch hier wieder reproduziert. Mehr ist auch nicht zu erwarten, da wir eine fixe Frequenz angenommen haben, was natürlich eine sehr grobe Vereinfachung ist. Nichtsdestotrotz haben wir gezeigt, dass prinzipiell so auch die Phase zwischen atomaren Schwingungen bestimmt werden kann, und damit wertvolle Aufschlüsse über die Natur des Anregungsprozesses gewonnen werden.

LITERATURVERZEICHNES DES 5. KAPITEL

- Adachi, S., Mori, H., Ozaki, S.
 Model dielectric function for amorphous semiconductors
 Phys. Rev. B. 66: 153201 (2002)
- Ahn, K. H., Graf, M., J., Trugman, S. A., Demsar, J., Averitt, R. D., Sarrao, J. L., Taylor, A. J.
 Ultrafast quasiparticle relaxation dynamics in normal metals and heavy-fermion materials
 Phys. Rev. B. 69: 045114 (2004)
- Ashley, C. A., Doniach S.:
 Theory of extended x-ray absorption edge fine structure (EXAFS) in crystalline solids
 Phys. Rev. B. 11: 1279-1288 (1975)
- Bianconi, A., Cicco A. Di., Pavel N. V., Benfatto M., Marcelli A., Natoli R., Pinanetta P.,
 Woicik J.:
 Multiple-scattering effects in the K-edge x-ray-absorption near-edge structure of crystalline and amorphous silicon
 Phys. Rev. B. 12: 6426-6433 (1987)
- Bickham, S. R.
 Numerical calculation rates in amorphous silicon
 Phys. Rev. B. 58: 4894-4897 (1999)
- Bressler, Ch., Chergui M.:
 Ultrafast X-ray Spectroscopy
 Chem. Rev. 104: 1781-1812 (2004)
- Bzowski, A. A., Sham T. K.:
 Pd-Ti bimetallics: A study of the electronic structure using X-ray photoelectron spectroscopy and x-ray-absorption near-edge structure
 Phys. Rev. B. 11: 7836-7840 (1993)
- Bennemann
 J Phys Cond. Med. 16 R995 2004
- Cavalieri, A., Schoenlein R. W.
 Femtosecond and X-ray structural Dynamics in Condensed Matter
 In "Ultrafast Dynamical Processes in Semiconductors", Topics Appl. Phys. 92, 309-338 (2004)
 Springer –Verlag Berlin Heidelberg 2004
- D. Denley, D., Williams R. S., Perfetti P., Shirley D. A.:
 X-Ray absorption fine structure above the Ti L edge

- Phys.Rev. B. 19: 1762-1768 (1979)
- Davies, B. M. M., Brown F. C.:
X-ray absorption studies of layered transition-metal dichalcogenide crystals
Phys. Rev. B. 25: 2997-3008 (1982)
- Denley, D., Williams R. S., Perfetti P., Shirley, D. A.:
X-ray absorption studies fine structure above the Ti L edge
Phys. Rev. B. 19: 1762-1768 (1979)
- Faraci, G., Pennisi A. R.:
XANES of high-pressure Kr clusters in Be and Si
Phys. Rev. B. 56: 12553-12559 (1992)
- Farges, F., Brown Jr G. E., Rehr J.J.:
Ti K-edge XANES studies of Ti coordination and disorder in oxide compounds:
Comparison between theory and experiment
Phys. Rev. B. 56: 1809-1819 (1997)
- Filiponi, A., Evangelisti F., Benfatto M., Mobilo S., Natoli C. R.:
Structural investigations of *a*-Si and *a*-Si:H using x-ray-absorption spectroscopy at the
Si K edge
Phys. Rev. B. 11: 4836-4846 (1975)
- Fornasini P., Beccara S. A., Dalba G., Grisenti R., Sanson A., Vaccari M., Rocca, F.:
Extended x-ray-absorption fine-structure measurements of copper: Local dynamics,
anharmonicity, and thermal expansion
Phys. Rev. B. 70: 174301 (2004)
- Haight, R.,
Electron dynamics at surfaces
Science Surface Reports 21: 275-325 (1995)
- Johnson, S. L., P. A. Heimann, A. M. Lindenberg, H.O. Jeschke, M. E. Garcia, Z. Chang, R.
W. Lee, J. J. Rehr, R. W. Falcone
Properties of Liquid Silicon observed by Time-Resolved X-Ray Absorption
Spectroscopy
Phys. Rev. Lett. 15: 157403 (2003)
- Kucheyev, S. O., Buuren T., Baumann T. F., Stcher Jr. J. H., Willey T. M., Muellenberg R. W.,
Felter T. E., Poco J. F., Gammon S. A., Terminello L.J.:
Electronic structure of titania aerogels from soft x-ray absorption spectroscopy
Phys. Rev. B. 69: 24502 (2004)
- Lee, A., Pendry J. B.:
Theory of extended x-ray absorption fine structure

- Phys. Rev. B. 11: 2795-2811 (1975)
- Lytle, F. W., Sayers D. E., Stern E. A:
Theory of the extended x-ray-absorption fine structure II. Experimental Results and selected results
Phys. Rev. B. 11: 4825-4835 (1975)
- Magnan, H., Chandesris D., Rossi G., Jezequel G., Hricovini K., Lecante J.:
Determination of the local order in amorphous cobalt films
Phys. Rev. B. 40: 9989 (1989)
- Msall, M. E., Wolfe J. P.
Ballistic phonon production in photoexcited Ge, GaAs and Si
Phys. Rev. B. 65: 195205 (2002)
- Nakano, H., Goto, Y., Lu, P., Nishikawa, T., Uesugi, N.
Time-resolved soft x-ray absorption spectroscopy of silicon using femtosecond laser plasma x-rays
Appl. Phys.Lett. 75: 2350-2352 (1999)
- Pong, W. F., Chang Y. K., Mayanovic R. A., Ho G. H., Lin H. J., Ko S. H., Tseng P. K., Chen C. T., Hiraya A., Watanabe M.:
X-ray-absorption spectroscopy of CoSi₂
Phys. Rev. B. 53: 16510 (1996)
- Rehr, J. J., Albers R. C., Zabinsky S. I.:
High-Order-Multiple-Scattering Calculations of X-Ray-Absorption fine Structure
Phys. Rev. Lett. 23: 3397-3400 (1992)
- Sabbah, A., J., Riffe, D., M.
Femtosecond pump-probe reflectivity study of silicon carrier dynamics
Phys. Rev. B. 66: 165217 (2002)
- Stampfli, P., Bennemann K. H.
Time dependence of the laser-induced femtosecond lattice instability of Si and GaAs: Role of longitudinal optical distortions
Phys. Rev. B. 49: 7299-7305 (1994)
- Stern, E. A.
Theory of the extended x-ray-absorption fine structure
Phys. Rev. B. 10: 3027-3037 (1974)

Stern, E. A., Sayers D. E., Lytle F. W.,
Theory of the extended x-ray-absorption fine structure III. Determination of physical
Parameters
Phys. Rev. B. 11: 4836-4846 (1975)

Wende, H.:
Recent advances in x-ray absorption spectroscopy
Rep. Prog. Phys. **67** (2004) 2105-2181

KAPITEL 6

ZUSAMMENFASSUNG UND

AUSBLICK

Durch magnetische, thermische oder stöchiometrische Veränderungen kann atomare Struktur verändert werden. Die Zustände am Beginn und am Ende dieser Einwirkungen können durch die Untersuchung der Absorption oder Transmission im Röntgenbereich bestimmt werden. Bisher war es aber nicht möglich die Änderungen auf der natürlichen Zeitskala der Bewegung von Atomen im Femtosekundenbereich zu folgen. In dieser Arbeit wurde nun zum ersten Mal demonstriert, dass Röntgenabsorptionsspektroskopie mit einer Auflösung von kleiner 20fs möglich ist.

Die Grundvoraussetzung für diese Experimente war eine stabile gepulste Röntgenquelle im Bereich von einigen 100eV und einer entsprechend kurzen Pulsdauer. Alle bisher zur Verfügung stehenden Quellen erfüllten diese Bedingungen nicht. Entweder ist wie bei Synchrotronstrahlung die Photonenenergie ausreichend, aber die Pulse sind viel zu lang. Lasergetriebene Röntgenquellen sind in dieser Hinsicht eine interessante Alternative. Aber auch hier wurden die geforderten Bedingungen nicht erfüllt. Mit Hoher Harmonischer Generation war man zwar in der Lage Pulse mit einer Dauer von einigen 100as zu erzeugen, aber die Photonenenergie war auf ca. 100 bis 200eV beschränkt. Das war schon sehr nahe an den geforderten Spezifikationen, aber noch nicht ausreichend. Um das angestrebte Ziel zu erreichen musste daher zuerst eine entsprechend Röntgenquelle entwickelt werden.

Grundvoraussetzung für die Entwicklung einer lasergetriebenen Hochleistungsrontgenquelle ist ein Hochleistungslasersystem. Die dafür notwendigen Schritte wurden am Anfang dieser Arbeit gemacht. Das System basiert auf einem konventionellen Ti:Saphir Verstärker System. Der ursprünglich vorhandene Verstärker lieferte eine Energie von 1mJ und Pulse mit einer Dauer von 20fs. Dieser wurde um zwei zusätzliche Verstärkerstufen ergänzt. Die Energie es

Ausgangs wurde so auf 3mJ erhöht und die Pulsdauer auf unter 12fs reduziert. Die Reduktion der Pulsdauer war nur möglich durch die Entwicklung eines neuartigen breitbandigen akustooptischen Modulator (*DAZZLER*). Dieser wurde in Zusammenarbeit mit dem Hersteller zum ersten Mal charakterisiert. Die dadurch entwickelte verbesserte Version wurde in dem System zur Puls- und Phasenformung eingesetzt. Der Entwicklungsprozess ist im dritten Kapitel dargestellt.

Mit diesem System wurde anschließend die ersten gepulsten kohärente Röntgenquelle im keV Bereich (bis 4keV) demonstriert. Um zu so hohen Energien zu kommen, müssen die Laserpulse stark fokussiert werden, um Intensitäten im Bereich von $10^{16}\text{W}/\text{cm}^2$ zu erreichen. Solche Laser gab es auch bisher schon aber die Intensität ist nur eine notwendige Voraussetzung für die Erzeugung kurzer Wellenlängen. Der Mechanismus der Konversion ist ein kohärenter Prozess und erfordert eine große Kohärenzlänge für eine effiziente Umwandlung, was bisher nicht möglich war. In dieser Arbeit wurde zum ersten Mal gezeigt, wenn diese hohen Intensitäten mit Pulsen von einer Dauer von ca. 10fs realisiert werden, es durch nichtlineare Effekte zu einer substanziellen Verlängerung der Kohärenzlänge kommt. So können für spektroskopische Anwendungen genügend Photonen in einem Bereich bis zu einigen keV erzeugt werden. Der Aufbau und der Optimierungsprozess der Röntgenquelle wurden im vierten Kapitel beschrieben.

Das fünfte Kapitel befasst sich schlussendlich mit der Anwendung der Röntgenquelle für die Spektroskopie. Statische spektroskopische Messungen wurden bis zur Kupfer *L*-Kante demonstriert. Zum ersten Mal wurden auch zeitaufgelöste *XANES* und *EXAFS* Experimente an Silizium durchgeführt. Dabei wurden die Methoden der optischen Spektroskopie in den Röntgenbereich erweitert. Es konnte gezeigt werden, dass im Nahkantenbereich interessante Information über die Dynamik der Ladungsträger-relaxation gewonnen werden. Im Fernkantenbereich wurden Oszillationen der atomaren Abstände gefunden. Diese können durch einen Vergleich mit theoretischen Vorhersagen als kohärente *LO* und *TA* Phononen angesehen werden. Diese Messungen sind die ersten röntgenspektroskopischen Messungen im sub-keV Bereich mit fs-Zeitauflösung.

Um das Potenzial dieser Methode ist noch viel Arbeit notwendig. Sowohl die Entwicklung der Quellen und der Messtechnik stehen erst am Anfang, und viel Arbeit ist noch erforderlich um diese auf einen Stand zu bringen, dass sie ähnlich stabil und zuverlässig wie Synchrotrons arbeiten. Aber auch auf dem Gebiet der Theorie ist noch viel Arbeit notwendig um die experimentellen Beobachtungen verstehen zu können.

In dieser Arbeit wurde Silizium untersucht, das ein sehr interessantes System ist. Aber wie in *Abb. 6.1.* gezeigt ist, kann mit dem nun zur Verfügung stehenden Aufbau eine Reihe weiterer interessanter Systeme untersucht werden. Dazu gehören unter anderem Untersuchungen an der Kohlenstoff *K*-Kante, die für organische Verbindungen von großem Interesse sind. An der Sauerstoff *K*-Kante eröffnet sich die Möglichkeit Strukturinformation von Wasser zu studieren. Hier gibt es sehr schnelle Vorgänge, die im Bereich von einigen fs liegen. Aber in diesem Bereich liegen auch die *L*-Kanten der ferromagnetischen Materialien wie Eisen und Kobalt. Damit eröffnet sich die Möglichkeit durch Anregung von Innerschalenelektronen auf äußere Bahnen die magnetischen Eigenschaften der Atome nahezu instantan zu ändern, die dann über den magnetoptischen Kerr-effekt (*MOKE*) zeitaufgelöst angeschaut werden können. (Bessler et al., 2004, Wende et al., 2004)

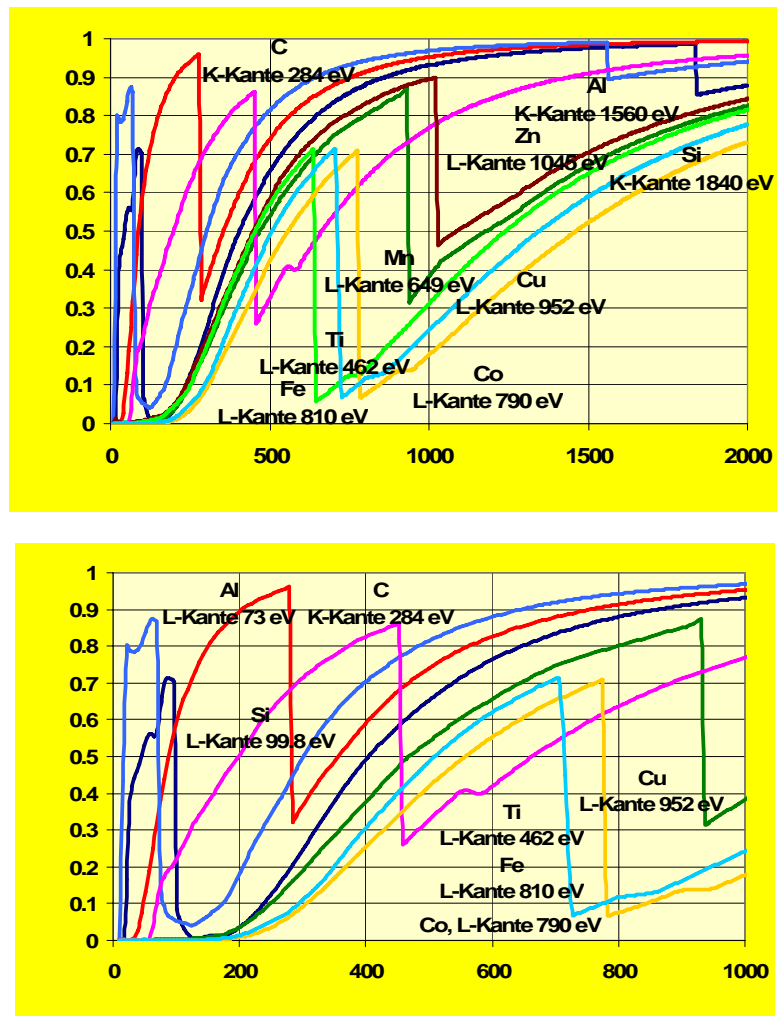


Abbildung 6.1. Absorptionsspektren ausgewählter Materialien im Bereich des Spektrums der in dieser Arbeit vorgestellten gepulsten Röntgenquelle.

LITERATURVERZEICHNES DER ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Bressler, Ch., Chergui M.:

Ultrafast X-ray Spectroscopy
Chem. Rev. 104: 1781-1812 (2004)

Wende, H.:

Recent advances in x-ray absorption spectroscopy
Rep. Prog. Phys. **67** (2004) 2105-2181

ANHANG

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch noch die folgenden Spektren aufgenommen. Dabei waren sowohl die Probe- als auch Pumpimpulsparameter etwas unterschiedlich. Für diese Messungen konnte auch bisher noch keine zufrieden stellende physikalische Interpretation gefunden werden. Da sie aber vielleicht für den einen oder anderen Leser von Interesse sein könnten, haben wir sie hier angefügt.

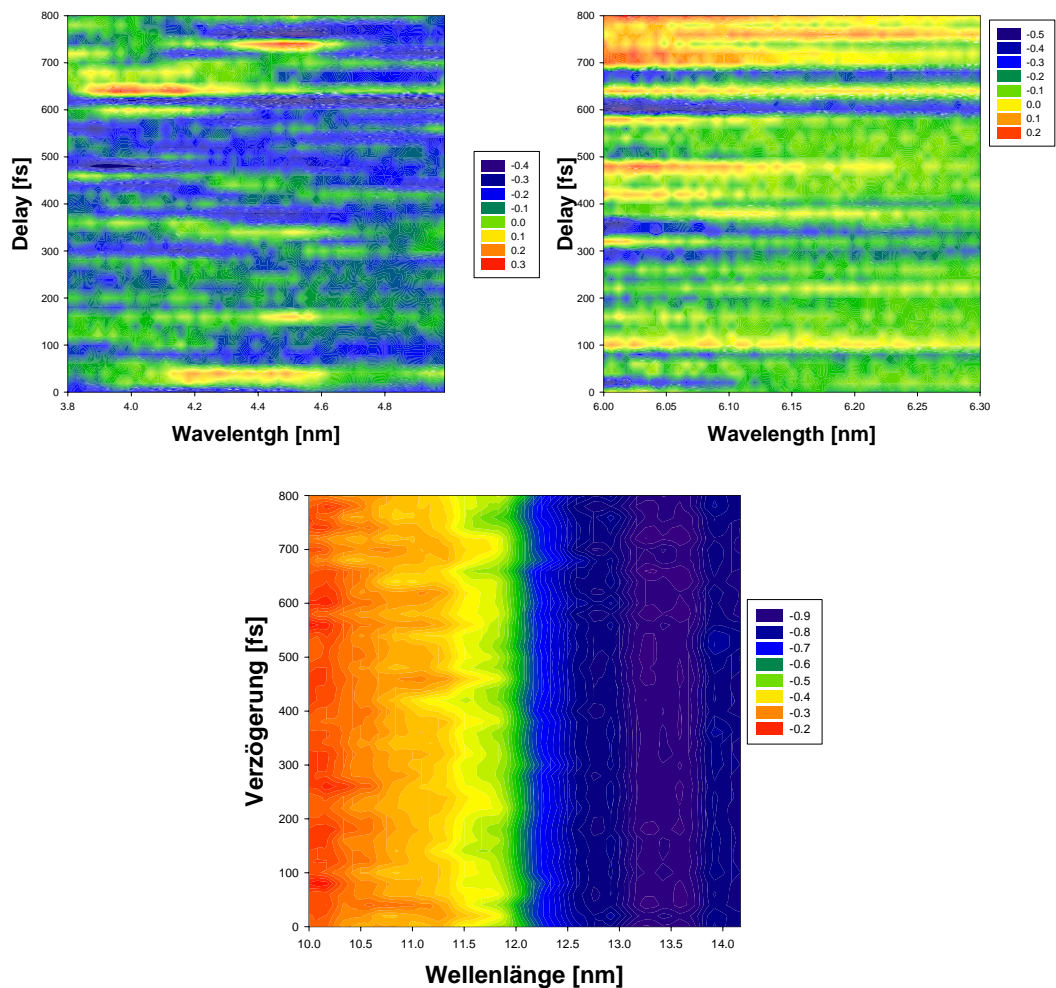


Abbildung A1 : Gemessenes Differenzsignal in den kürzeren Verzögerungsbereich: von 0-800fs bei 4,6 und 12nm

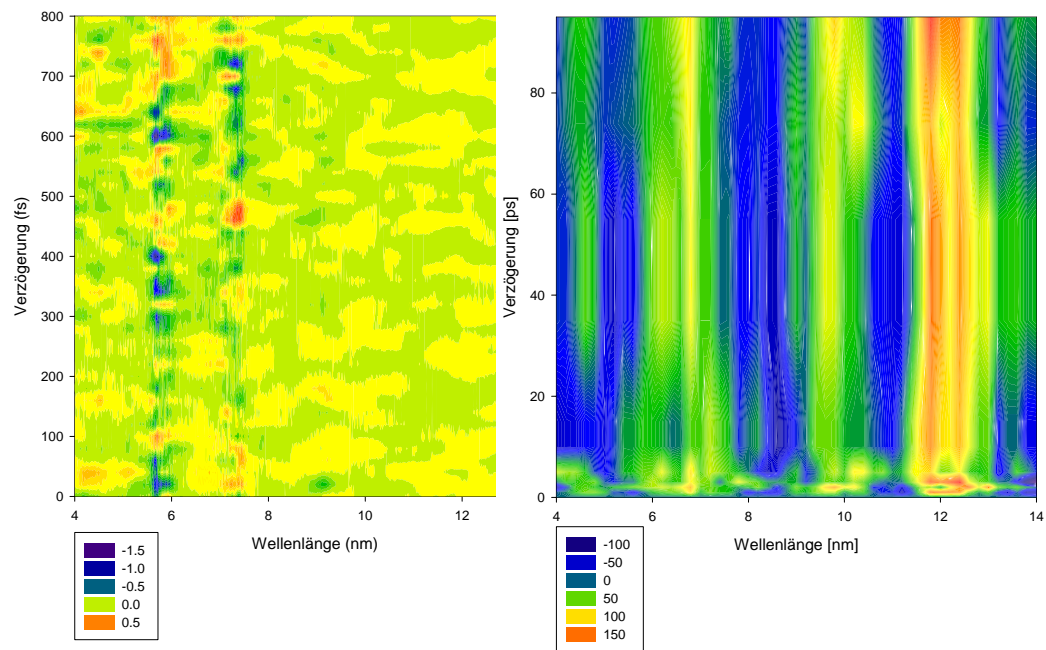


Abbildung A2 : Gemessenes Differenzsignal im Verzögerungsbereich von 0-800fs (links) und 0-100ps (rechts) in einem Spektralbereich von 4-14nm.

VERZEICHNIS DER VERÖFFENTLICHUNGEN

1. **E. Seres**, R. Herzog, J. Seres, D. Kaplan, Ch. Spielmann: *Generation of intense 8 fs laser pulses*, Opt. Express 11, 240 (2003)
2. J. Seres, A. Müller, **E. Seres**, R. Herzog, D. Kaplan, Ch. Spielmann, F. Krausz: *Generation of 0.3-TW 12-fs laser pulses with 3 stage Ti:sapphire amplifier system at 1 kHz repetition rate*, Opt. Lett. 28, 1832 (2003)
3. J. Seres, **E. Seres**, Ch. Spielmann, F. Krausz, A Sub-10-femtosecond Terawatt-Scale Ti:sapphire Laser System, Ultrafast Optics IV, Vienna, Austria, Tu3 (2003)
4. K. O'Keeffe, J. Seres, **E. Seres**, F. Krausz, H. Drexel, V. Grill, M. Lezius, *Carrier Envelope Phase sensitive atomic physics experiments at intensities upto 2×10^{15} W/cm²*, Ultrafast Optics IV, Vienna, Austria, Mo3 (2003)
5. J. Seres, **E. Seres**, Ch. Spielmann, F. Krausz: *A Sub-10-Femtosecond Terawatt-Scale Ti:sapphire Laser System*, Sel. Cont. 4th Int. Conf. Ultrafast Optics, Springer Series in Optical Sciences 95, 83 (2004)
6. K. O'Keeffe, J. Seres, **E. Seres**, H. Drexel, V. Grill, F. Krausz, M. Lezius: *Carrier Envelope Phase Measurement Using a Non Phase Stable Laser*, Sel. Cont. 4th Int. Conf. Ultrafast Optics, Springer Series in Optical Sciences 95, 199 (2004)
7. **E. Seres**, M. Wieland, Ch. Spielmann: *Time-resolved X-ray spectroscopy*, 2nd SFB ADLIS Workshop Semmering, 30 - 31. Januar (2004)
8. **E. Seres**, J. Seres, F. Krausz, Ch. Spielmann, *Efficient generation of coherent soft-x-ray radiation extending beyond the Titanium L-edge*, Conference on Lasers and Electro-optics Quantumelectronics and Laserscience Conference (CLEO/QELS) San Francisco, USA (2004)
9. **E. Seres**, J. Seres, F. Krausz, Ch. Spielmann, *Generation of coherent soft-x-ray radiation extending far beyond the Titanium L-edge*, Phys. Rev. **92** 163002 (2004)
10. **E. Seres**, Ch. Spielmann: *Ultrafast soft X-ray spectroscopy*, Advanced Solid State Photonics (ASSP) Vienna, Austria, WB9 (2005) (poster)
11. J. Seres, **E. Seres**, A. J. Verhoef, G. Tempea, Ch. Spielmann, F. Krausz, *A 6-femtosecond Sub-Terawatt All-Solid-State Ti:sapphire Laser System*, Advanced Solid State Photonics (ASSP) Vienna, Austria, TuA2 (2005)
12. J. Seres, **E. Seres**, A. J. Verhoef, G. Tempea, C. Strelt, P. Wobrauschek, V. Yakovlev, A. Scrinzi, C. Spielmann, F. Krausz, *Source of coherent kiloelectronvolt X-rays*, Nature 433, 596 (2005)
13. **E. Seres**, Ch. Spielmann *Ultrafast Soft X-ray Absorption Spectroscopy*, International Conference on Transient Chemical Structures in Dense Media.(FIAP) 2005 (invited)

14. **E. Seres**, Ch. Spielmann *Ultrafast Soft X-ray Absorption Spectroscopy* Conference on Lasers and Electro-optics European Quantumelectronics Conference Europe München, Germany (CLEO/EQEC Europe) (2005) (**invited**)
15. J. Seres, **E. Seres**, C. Strelt, P. Wobrauschek, Ch. Spielmann, F. Krausz, IQEC and CLEO-PR Tokyo, Japan (2005) QThG2-1-INV *Coherent kiloelectronvolt X-ray emission from laser-driven atoms* (**invited**)
16. **E. Seres**, J. Seres, Ch. Spielmann Coherent x-ray sources for keV spectroscopy (*in Vorbereitung*)
17. **E. Seres**, Ch. Spielmann Ultrafast Soft X-Ray Absorption Spectroscopy (*in Vorbereitung*)

DANKSAGUNG

Diese Arbeit entstand im Labor des Instituts für Photonik, Technische Universität Wien, unter der Leitung von Prof. Christian Spielmann, Universität Würzburg.

An dieser Seite möchte ich mich bei all jenen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zuallererst möchte ich meinem Doktorvater Prof. Christian Spielmann danken, der durch vier Jahren meine Arbeit betreut hat. In dieser Zeit habe ich die Grundlagen der Laborarbeit kennen gelernt. Ich habe gelernt, die immer vorhandenen wissenschaftlichen Erklärungsmöglichkeiten zu suchen und auch zu finden, aber auch wo ihre Grenzen sind, und wo es neuer Ansätze zur Erklärung zu finden bedarf.

Ich habe die Physik eines Laserverstärkers, die Physik des Ti:Saphir Oszillators, und der CPA Technik gelernt. Die Zeit der Entwicklung der Hohen Harmonische Quelle war die schönste und spannendste Zeit, die ich im Labor verbracht habe. Die Experimente zur zeitaufgelöste Spektroskopie waren eine harte Arbeit, aber ich habe dabei gelernt, wie kann und wie muss man als Wissenschaftler arbeiten, denken und leben.

Ich danke, dass ich meine Dissertation auf Deutsch schreiben konnte. Ich danke für seine Geduld und die vielfache Hilfe.

Mein besonderer Dank gilt auch Herrn Prof. P. Richter und Herrn Dr. L. Jakab, die in einer schwierigen Zeiten mir zur Seiten gestanden sind, und mir durch ihren Freundschaft und Wissen geholfen haben. Neben diesem wichtigen Beitrag zu meiner Arbeit, habe ich von ihnen auch noch die Grundlagen der Akustooptik gelernt.

Besonderer Dank gilt auch meinem Onkel Ferenc Molnár, die mir über all die Jahre durch ihren Rat, Liebe und Unterstützung sehr viel geholfen haben. Insbesondere noch danke ich meinem Vater, der dafür „verantwortlich“ ist, dass ich meinen Beruf gewählt habe.

Ich danke meinem Ehemann, dass er während meiner Arbeit als Kollege und als Freund an meiner Seite gestanden ist.

Nicht zuletzt noch gilt mein Dankt Herrn Prof. F. Krausz, von dem ich gelernt, dass es immer die Möglichkeit gibt, Grenzen zu überschreiten.

Alle Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Prof. Spielmann in Würzburg danke ich für die Hilfbereitschaft beim Schreiben meiner Dissertation: Carsten Winterfeld, Dominik Walter, Stefan Eyring, Jan Lohbreier, Marisa Mäder, Alexander Paulus und Robert Spitzenfeld. Ich danke für ihre Gastfreundschaft während meiner Aufenthalte in Würzburg.

TABELLARISCHER LEBENS LAUF

Enikő Judit Seres geboren am 19. April 1968 in Pásztó, Ungarn.

Vater: Pál Turcsányi

1982-1986: Besuch des Gymnasiums „Kálmán Mikszáth“ in Pásztó, Ungarn

1998: Diplomprüfung (*MSc*) (Universität Szeged, Ungarn)

2001- Technische Universität Wien

-2002 Entwicklung eines Ti: Sapphire Hochleistungsoszillators

-2003 Entwicklung von sub-TW Ti: Sapphire Verstärker System

2003- Entwicklung HH Quelle im keV Bereich

2004 TU Wien und Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg

-2005 zeitaufgelöste Spektroskopie im Röntgenbereich:

XANES, EXAFS, T-XANES, T-EXAFS

Würzburg, den 23. Juni 2005

Enikő Seres

ERKLÄRUNG

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe.

Würzburg, den 23. Juni 2005

Enikő Seres