

In-Situ-  
Pump-Probe-Weißlichtspektroskopie  
der laserinduzierten Formänderung  
von Silbernanopartikeln in Glas

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von

Herrn Dipl.-Phys. Armin Warth

aus

Baden-Baden

verteidigt am 5.5.2011

Gutachter:

1. Priv.-Doz. Dr. Gerhard Seifert
2. Prof. Dr. Gero von Plessen
3. PD Dr. Manfred Dubiel



# Abstract

Glasses containing metal nanoparticles are very promising materials for the production of microstructured optical elements. In particular the laser-induced shape transformations of silver nanoparticles embedded in glass allow to control and optimize the local optical properties of this kind of materials. So far, the ultrafast dynamics of the processes leading to the shape transformation have only been investigated indirectly. Within the scope of this work we recorded *in situ* the transient spectral changes in a range of 320 to 580 nm and up to 1 ns after the excitation. This was done for up to 1000 laser pulses. Furthermore the permanent changes of the extinction spectra for each process step as well as the relative scattering intensity of the sample have been recorded simultaneously. The performed studies allowed us to render more precisely the overall picture of the processes behind the shape transformation and the related timescales. It has been shown that the shape transformation starts at the surface and proceeds successively into the depth. Additionally a minor part of the particles experience complete destruction. Thus, the introduced specific setup turns out to be an excellent way to investigate the irreversible ultrafast dynamics related to fs-laser material processing.

pump-probe-spectroscopy, fs laser material processing, silver nanoparticle, supercontinuum, ultrafast laser spectroscopy, surface plasmon resonance, glass

# Zusammenfassung

Gläser mit metallischen Nanoteilchen sind vielversprechende Materialien zur Herstellung mikrostrukturierter optischer Elemente. Insbesondere die laserinduzierte Formänderung von Silbernanopartikeln in Glas ermöglicht es, die optischen Eigenschaften derartiger Materialien gezielt und lokal zu verändern. Die ultraschnelle Dynamik der zugehörigen Prozesse während der Verformung der Partikel wurde bisher jedoch nur indirekt untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die ultraschnelle Dynamik der transienten Veränderungen im Spektralbereich von 320 bis 580 nm und im Zeitbereich von der Anregung bis ca. 1 ns danach *in situ* erfasst. Dies geschah für bis zu 1000 aufeinander aufbauende Laserpulse. Darüber hinaus wurde simultan für jeden Bestrahlungsschritt die dauerhafte Änderung des Extinktionsspektrums sowie die relative Streuintensität der Probe registriert. Hieraus konnte das bisherige Gesamtbild der zur Partikelformänderung führenden Prozesse mit den vermuteten Zeitskalen präzisiert werden. Es zeigte sich, dass die Formänderung beginnend an der Oberfläche sukzessive in die Tiefe fortschreitet. Zusätzlich wurde ersichtlich, dass ein kleiner Anteil der Partikel eine vollständige Zerstörung erfährt. Der hier vorgestellte spezielle Messaufbau erweist sich somit als hervorragend geeignet, um die der fs-Laser-Materialbearbeitung zugehörigen irreversiblen Prozesse zu untersuchen.

Pump-Probe-Spektroskopie, fs-Laser-Materialbearbeitung, Silbernanopartikel, Nanopartikel, Weißlicht, Ultrakurzzeitspektroskopie, Oberflächenplasmonen, Plasmonen, Glas

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Maxwell-Gleichungen . . . . .	3
2.2	Lineare Licht-Materie-Wechselwirkung . . . . .	4
2.2.1	Einfluss von Dispersion auf ultrakurze Laserpulse . . . . .	5
2.3	Nichtlineare Licht-Materie-Wechselwirkung . . . . .	7
2.3.1	Optischer Kerr-Effekt und Weißlichterzeugung . . . . .	7
<b>3</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>11</b>
3.1	Grundlagen zur Pump-Probe-Spektroskopie . . . . .	11
3.2	Experimenteller Aufbau und Justage . . . . .	12
3.3	Messablauf . . . . .	16
3.4	Datenaufbereitung . . . . .	19
3.4.1	Selektion fehlerhafter Spektren . . . . .	19
3.4.2	Streukorrektur . . . . .	19
3.4.3	Chirpkorrektur . . . . .	20
3.5	Multidimensionale Messungen . . . . .	25
3.5.1	Ultrakurzzeit-Dynamik . . . . .	25
3.5.2	Multishot-Dynamik . . . . .	27
3.5.3	Extinktionsspektren im Multishot-Bestrahlungsverlauf . . . . .	27
3.5.4	Polarisationsabhängige Messungen . . . . .	29
<b>4</b>	<b>Untersuchte Proben - Silbernanopartikel in Glas</b>	<b>31</b>
4.1	Optische Eigenschaften in Dielektrika eingebetteter Nanopartikel . . . . .	32

4.2	Prozesse nach optischer Plasmonenanregung . . . . .	38
4.2.1	Transiente optische Anregung der Oberflächenplasmonen . . . . .	38
4.2.2	Permanente laserinduzierte Formänderung der Nanopartikel . . . . .	39
4.3	Probenpräparation . . . . .	42
<b>5</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse</b>	<b>45</b>
5.1	Ultrakurzzeit-Dynamik nach dem ersten Laserpuls . . . . .	46
5.2	„Langzeit“-Extinktionsspektren im Multishot-Bestrahlungsverlauf . . . . .	55
5.3	Ultrakurzzeit-Dynamik im Multishot-Bestrahlungsverlauf . . . . .	60
5.4	Streuverhalten . . . . .	67
5.5	Interpretation und Diskussion . . . . .	68
5.5.1	„Langzeit“-Extinktionsspektren im Multishot-Bestrahlungsverlauf . . . . .	68
5.5.2	Ultrakurzzeit-Dynamik nach dem ersten Laserpuls . . . . .	70
5.5.3	Ultrakurzzeit-Dynamik im Multishot-Bestrahlungsverlauf . . . . .	72
5.5.4	Streuverhalten . . . . .	73
5.5.5	Zusammenfassung der Interpretationsergebnisse . . . . .	73
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>75</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Theodore Maiman verwirklichte 1960 den ersten Laser. Das Interesse an dieser neuartigen Lichtquelle bestand zunächst größtenteils in der Grundlagenforschung. Erst später, als es möglich war, effizientere und stabilere Laser zu konstruieren, hielt er Einzug in weite Bereiche von Wissenschaft und Technik. Praktische Anwendungen finden sich unter anderem in der Messtechnik, wie etwa in Barcodescannern oder Vermessungssystemen und in der hochauflösenden Laserspektroskopie. Auch aus dem Bereich der Materialbearbeitung, zum Beispiel als Schweiß- oder Schneidewerkzeug, sowie aus der Medizin, sind Laser nicht mehr wegzudenken.

Mit der Entwicklung von Ultrakurzpuls-Lasern in den 80er Jahren entstand die Pump-Probe-Technik, wodurch es möglich wurde, ultraschnelle Prozesse zu untersuchen. Hieraus ergaben sich neue Einblicke in die Dynamik im Innersten der Materie.

Gleichzeitig ermöglichten diese extrem kurzen Laserpulse nun eine völlig neue Art der Materialbearbeitung, weil die Laserenergie in einer Zeit deponiert wird, die vergleichbar mit oder geringer ist als die thermische Relaxation der Elektronen. Diese nichtthermische Wechselwirkung führt nicht nur zu einer viel präziseren Bearbeitung, sondern ermöglicht grundlegende Veränderungen der Materialeigenschaften auf atomar-nanoskopischen Skalen. So ist es zum Beispiel möglich, mittels Femtosekunden-Laserbestrahlung gezielt die optischen Eigenschaften nanopartikelhaltiger Gläser dauerhaft und lokal zu ändern, ohne deren Oberfläche zu beschädigen [33]. Mikroskopisch ändert sich hierbei die Form der sphärischen Nanopartikel zu Ellipsoiden, wodurch das Material makroskopisch dichroitisch wird [69]. Diese Technik ermöglicht die Herstellung vielversprechender optischer Elemente, wie zum

Beispiel mikrostrukturierte Polarisatoren, Filter oder Gitter [70].

Während man die Prozesse zur klassischen Lasermaterialbearbeitung schon relativ gut modellieren kann, ist dies für die Femtosekunden-Materialbearbeitung und den hierbei auftretenden hohen Nichtlinearitäten aufgrund der Komplexität bisher nur ansatzweise möglich.

Ziel dieser Arbeit ist es, dem Verständnis der Wechselwirkung zwischen hochenergetischen Femtosekunden-Laserpulsen und Materie näher zu kommen, insbesondere für den Fall von laserinduzierter Formänderung von Silbernanopartikeln in Glas. Es sollen die experimentellen Grundlagen geschaffen werden, um die entsprechenden Prozesse direkt, spektral und zeitaufgelöst zu verfolgen, d.h. gleichzeitige Pump-Probe-Spektroskopie und Femtosekunden-Materialbearbeitung. Während bei gängigen Pump-Probe-Experimenten transiente Phänomene beobachtet werden und dadurch über mehrere, meist tausende, Laserpulse gemittelt werden kann, ist die Schwierigkeit hier, dass nach jedem einzelnen Laserpuls die untersuchte Probe dauerhafte Veränderungen aufweist. Entsprechend präzise und rauscharme Einzelschuss-Messungen sind daher notwendig. Eine weitere Neuerung im Messablauf besteht darin, dass aufgrund der schrittweisen Bearbeitung des Materials („Multishot-Bestrahlung“) jeder einzelne Laserimpuls in einer anderen Umgebung wechselwirkt und damit eine neue Ultrakurzzeitdynamik aufweist. Der hier vorgestellte Messaufbau ermöglicht dabei, simultan zu jedem einzelnen Bearbeitungsschritt, sowohl das dauerhaft geänderte Extinktionsspektrum der Probe, als auch die zugehörige Ultrakurzzeitdynamik zu erfassen. Der Fokus dieser Arbeit liegt somit auf dem experimentellen Teil, der Pump-Probe-Weißlichtspektroskopie, die in Kapitel 3 beschrieben wird. Ein wichtiger Aspekt hierbei ist die umfangreiche Aufbereitung der Rohdaten, welche bei einer typischen Messung ca. vier Gigabyte Speicherplatz pro Stunde einnehmen. Zuvor behandelt Kapitel 2 einführend die (nichtlineare) Optik. In Kapitel 4 wird auf die optischen Eigenschaften der untersuchten nanopartikelhaltigen Gläser und auf die bisher bekannten Prozesse, die zu einer Formänderung der Nanopartikel führen, eingegangen. Die experimentellen Ergebnisse werden in Kapitel 5 vorgestellt und interpretiert. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung in Kapitel 6.

# Kapitel 2

## Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel gibt eine kurze Übersicht über einige Grundlagen, speziell für die Pump-Probe-Weißlichtspektroskopie. Dazu zählen Eigenschaften der Licht-Materie-Wechselwirkung wie: Dispersion, Selbstfokussierung und Selbstphasenmodulation, die insbesondere für die Weißlichterzeugung von Bedeutung sind. Auf die Eigenschaften der in dieser Arbeit untersuchten Silbernanopartikelhaltigen Glasproben wird in Kapitel 4 eingegangen. Allgemeine Grundlagen zur Optik finden sich in [28]. Ein Überblick zur Laserspektroskopie sowie zur Erzeugung ultrakurzer Lichtimpulse wird in [16] gegeben.

### 2.1 Maxwell-Gleichungen

Ausgangspunkt für die Beschreibung der Licht-Materie-Wechselwirkung sind die Maxwellschen Gleichungen. Die differenzielle Form in SI-Einheiten wird üblicherweise folgendermaßen geschrieben:

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, \quad (2.1)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (2.2)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho, \quad (2.3)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0. \quad (2.4)$$

Dabei ist  $\vec{E}$  das elektrische Feld,  $\vec{B}$  die magnetische Flussdichte und  $\rho$  die Ladungsdichte. Für die elektrische Flussdichte  $\vec{D}$ , die magnetische Feldstärke  $\vec{H}$

und die Stromdichte  $\vec{j}$  gilt in Materie:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} \quad (2.5)$$

$$\vec{H} = \frac{1}{\mu_0} \vec{B} - \vec{M} \quad (2.6)$$

$$\vec{j} = \sigma \vec{E}. \quad (2.7)$$

Hier ist  $\vec{P}$  die elektrische Polarisierung,  $\vec{M}$  die Magnetisierung,  $\varepsilon_0$  die elektrische Feldkonstante und  $\mu_0$  die magnetische Feldkonstante. Weiterhin wird dem Medium die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  und die relative Permittivität  $\varepsilon_r$  zugeordnet. Zur Vereinfachung gehen wir von einem nicht-magnetischen Medium ( $M=0$ ) aus, was für eine Vielzahl optischer Materialien eine adäquate Näherung ist. Damit ergibt sich durch Einsetzen von 2.5 bis 2.7 in 2.1 bis 2.4 die elektromagnetische Wellengleichung

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} + \mu_0 \sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} = 0. \quad (2.8)$$

Die elektrische Polarisierung  $\vec{P}$ , die in einem Medium durch eine elektromagnetische Welle erzeugt wird, kann als Taylor Reihe dargestellt werden:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \cdot \vec{E} + \varepsilon_0 \chi^{(2)} \cdot \vec{E} \vec{E} + \varepsilon_0 \chi^{(3)} \cdot \vec{E} \vec{E} \vec{E} + \dots \quad (2.9)$$

Dabei ist  $\chi^{(n)}$  die elektrische Suszeptibilität in Form eines Tensors (n+1)-ter Stufe. Dominiert mit  $\chi^{(1)}$  der erste Term, so dass die Folgenden vernachlässigt werden können, wird der lineare Zusammenhang zum angelegten elektromagnetischen Feld ersichtlich - die lineare Licht-Materie-Wechselwirkung. Hingegen beschreiben alle weiteren Terme die nichtlineare Licht-Materie-Wechselwirkung.

## 2.2 Lineare Licht-Materie-Wechselwirkung

In üblichen optischen Medien ist  $\chi^{(1)} \gg \chi^{(2)}, \chi^{(3)}, \dots$ , so dass für niedrige Laserintensitäten nur der erste Term in Gleichung 2.9 von Bedeutung ist. Damit vereinfacht sich 2.8 zu

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} + \mu_0 \sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \varepsilon_0 \mu_0 (1 + \chi^{(1)}) \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (2.10)$$

oder

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} + \mu_0 \sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \varepsilon_0 \mu_0 \varepsilon_r \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (2.11)$$

mit der relativen Permittivität:

$$\varepsilon_r = 1 + \chi^{(1)}. \quad (2.12)$$

Als weitere Größe kann der (komplexe) Brechungsindex eingeführt werden:

$$n = \sqrt{\varepsilon_r}. \quad (2.13)$$

Eine einfache Lösung von Gleichung 2.10 bzw. 2.11 ist eine elektromagnetische, ebene Welle:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \exp(i\vec{k}\vec{r} - i\omega t), \quad (2.14)$$

mit der Amplitude  $\vec{E}_0$ , der Frequenz  $\omega$  und dem Wellenvektor  $\vec{k}$ .

Die mit 2.12 und 2.13 in Relation stehenden Größen  $\chi^{(1)}$ ,  $\varepsilon_r$  sowie  $n$  sind komplex und hängen von  $\omega$  und  $\vec{k}$  ab:

$$\varepsilon_r = \varepsilon(\omega, \vec{k}); \quad \chi^{(1)} = \chi^{(1)}(\omega, \vec{k}); \quad n = n(\omega, \vec{k}) \quad (2.15)$$

$$\varepsilon(\omega, \vec{k}) = \varepsilon_1(\omega, \vec{k}) + i\varepsilon_2(\omega, \vec{k}) \quad (2.16)$$

$$n(\omega, \vec{k}) = n_1(\omega, \vec{k}) + in_2(\omega, \vec{k}). \quad (2.17)$$

Der Zusammenhang zwischen Real- und Imaginärteil ist durch die Kramers-Kronig-Beziehungen gegeben [37]. Die Größen aus 2.15 sind Dispersionsrelationen, die als Antwort-Funktionen die Licht-Materie-Wechselwirkung beschreiben. Sie können anhand eines mikroskopischen Modells (z.B. klassisch, mittels des Lorentz-Oszillator-Modells [41]) oder empirisch (z.B. durch die Sellmeier-Gleichung) beschrieben werden. Hieraus lassen sich optische Eigenschaften wie Ausbreitungsgeschwindigkeit, Extinktion, Brechung oder Reflexion (z.B. über Fresnel-Gleichungen) ableiten.

## 2.2.1 Einfluss von Dispersion auf ultrakurze Laserpulse

Ein zeitlich begrenzter Impuls ist über die Fourier-Transformation mit dessen spektraler Breite verknüpft. Damit hat ein, wie in dieser Arbeit verwendeter, Laserimpuls mit einer Halbwertsbreite von 150 fs und einer Zentralwellenlänge von 400 nm mindestens eine spektrale Breite von 1,6 nm. In der Realität unterliegen Laserpulse meist nicht dieser Bandbreite-Begrenzung, haben also eine etwas größere spektrale Breite. Dispersion bewirkt nun, dass sich die verschiedenen spektralen

Anteile sowohl zeitlich, als auch räumlich unterschiedlich ausbreiten. In Abbildung 2.1 ist schematisch dargestellt, wie ein transparentes (dispersives) Medium einen Laserpuls beeinflusst. Das Wellenpaket, welches das Medium passiert, hat aufgrund der verminderten Gruppengeschwindigkeit eine konstante zeitliche Verzögerung gegenüber dem Wellenpaket im dispersionsfreien Raum. Die Gruppengeschwindigkeit lässt sich über die Dispersionsrelation berechnen:

$$\vec{v}_g = \frac{\partial \omega}{\partial \vec{k}} = \text{grad}_{\vec{k}} \omega. \quad (2.18)$$

Die Schreibweise „ $\text{grad}_{\vec{k}}$ “ differenziert anhand der Richtungsabhängigkeit von  $\vec{k}$  und muss damit für die Beschreibung von (nicht isotropen) dichroitischen Materialien (wie z.B. Saphir) verwendet werden. Zusätzlich zu der konstanten Verzögerung erfährt das Wellenpaket einen „Chirp“. Dies bedeutet, dass sich die einzelnen Frequenzkomponenten zeitlich voneinander separieren. Im Falle „normaler“ Dispersion breiten sich somit die Anteile höherer Frequenzen (blau) langsamer aus, als die der Anteile niedrigerer Frequenzen (rot). Der „Chirp“ spiegelt sich in der Gruppengeschwindigkeitsdispersion (GVD) wider:

$$\beta = \frac{\partial^2 k}{\partial \omega^2} = \frac{\partial}{\partial \omega} \left( \frac{1}{v_g} \right). \quad (2.19)$$

Die GVD ist insbesondere bei der zeitlich hochaufgelösten Pump-Probe-Weißlichtspektroskopie zu beachten (Abschnitt 3.4.3).

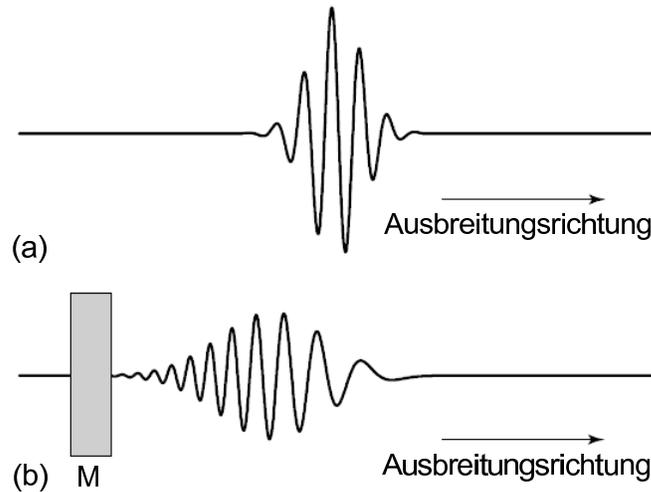


Abbildung 2.1: *Entwicklung des elektrischen Feldes eines (ultrakurzen) Laserpulses (Schematisch): (a) im dispersionsfreien Raum und (b) nach der Ausbreitung in einem positiv dispersiven Medium (M).*

## 2.3 Nichtlineare Licht-Materie-Wechselwirkung

Für hohe elektrische Feldstärken, wie sie bei hohen Laserintensitäten vorkommen, können die nichtlinearen Terme in Gleichung 2.9 nicht mehr vernachlässigt werden.

Dabei beschreibt die **nichtlineare Suszeptibilität zweiter Ordnung** ( $\chi^{(2)}$ ) den Pockels-Effekt, die optische Gleichrichtung, die Erzeugung der zweiten Harmonischen (SHG) sowie die Frequenzmischung. Aufgrund der Symmetrie in isotropen Medien verschwinden die geraden Potenzen in Gleichung 2.9. Dem entsprechend treten nichtlineare Effekte zweiter Ordnung nur in Medien ohne Inversionszentrum auf. Für die Effizienz eines gewünschten, nichtlinearen Effekts ist darüber hinaus auf eine richtige Phasenbeziehung zu achten, was die Auswahl entsprechender Materialien weiter einschränkt, bzw. die Herstellung spezieller, periodischer Strukturen erfordert (Quasiphasenanpassung).

Der **nichtlinearen Suszeptibilität dritter Ordnung** ( $\chi^{(3)}$ ) ist unter anderem das Vierwellenmischen, induzierte Streuprozesse (Raman-, Rayleigh- und Brillouinstreuung), die Zwei-Photonen-Absorption, sowie der Kerr-Effekt zuzuordnen.

Detaillierte Beschreibungen hierzu finden sich in [9, 11]. An dieser Stelle sollen nur die speziell für die Pump-Probe-Weißlichtspektroskopie wichtigsten Effekte erläutert werden.

### 2.3.1 Optischer Kerr-Effekt und Weißlichterzeugung

Während die lineare Abhängigkeit des Brechungsindex' vom elektrischen Feld dem Pockels-Effekt zugeordnet wird ( $\chi^{(2)}$ ), bezeichnet der Kerr-Effekt die quadratische Abhängigkeit zum E-Feld ( $\chi^{(3)}$ ). Zur vereinfachten Diskussion des Kerr-Effekts gehen wir von einem isotropen Medium ( $\chi^{(2)} = 0$ ) aus. Damit wird Gleichung 2.9 zu:

$$\vec{P} = \varepsilon_0(\chi^{(1)} + \chi^{(3)} \cdot \vec{E}\vec{E})\vec{E}, \quad (2.20)$$

und mit Hilfe von Gleichung 2.5 ergibt sich die relative Permittivität:

$$\varepsilon_r = 1 + \chi^{(1)} + \chi^{(3)}|E|^2. \quad (2.21)$$

Mit der Intensitätsbeziehung:

$$I = \frac{c\varepsilon_0 n}{2}|E|^2 \quad (2.22)$$

und dem Zusammenhang  $n = \sqrt{\varepsilon_r}$  folgen für die eingestrahlte elektromagnetische Welle und Gleichung 2.21 unter der Annahme eines kleinen nichtlinearen Beitrags folgender Zusammenhang:

$$n = n_0 + \frac{\chi^{(3)}|E|^2}{2n_0} = n_0 + n_2 I. \quad (2.23)$$

Hier ist  $n_0$  gemäß Gleichung 2.13 der lineare und

$$n_2 = \frac{\chi^{(3)}}{\varepsilon_0 c n_0^2} \quad (2.24)$$

der nichtlineare Brechungsindex. Mit Hilfe der in Gleichung 2.22 gezeigten Intensitätsabhängigkeit des Brechungsindex' lassen sich zwei Phänomene erklären: die Selbstfokussierung und die Selbstphasenmodulation.

Die **Selbstfokussierung** ist auf die räumliche Variation der Laserintensität zurückzuführen. Betrachtet man den (endlichen) Querschnitt eines Laserstrahls, so nimmt meist die Intensität  $I$  von der Mitte her zum Rand hin ab. Ist dabei  $n_2$  positiv (was für die meisten Materialien zutrifft), so ist  $n$  im Zentrum des Strahls größer als an den Flanken. Dies hat den Effekt einer Sammellinse, wodurch sich der Strahldurchmesser verkleinert und sich damit  $I$  sowie  $n$  weiter erhöht. Ist  $n_2 < 0$ , wirkt sich dies auf den Strahl entgegengesetzt als Selbstdefokussierung aus. Beginnende Selbstfokussierung wird unter anderem als erwünschter optischer Schaltmechanismus eingesetzt: z. B. beim Kerr-Lens-Mode-Locking zur Erzeugung sehr kurzer Laserimpulse.

Im Falle von **Selbstphasenmodulation** liegt die Ursache nicht in der räumlichen, sondern in der zeitlichen Intensitätsvariation eines Laserimpulses. Dies führt zu einer zeitabhängigen Phasenverschiebung. Unter der Annahme einer sich nur langsam ändernden Einhüllenden kann ein Laserimpuls folgendermaßen dargestellt werden (Ausbreitungsrichtung in  $z$ ):

$$E(z, t) = \frac{1}{2}[E_0(z, t)\exp(ikz - i\omega_0 t) + c.c.]. \quad (2.25)$$

Dabei beschreibt  $E_0(z, t)$  die Einhüllende des Laserpulses, und  $\omega_0$  entspricht der zentralen Frequenz. Da die Wellenzahl  $k$  vom (nichtlinearen) Brechungsindex abhängt ( $k = \omega n/c$ ), lässt sich mit Hilfe von 2.23 die Phase dieses Laserimpulses als

$$\phi(z, t) = kz - \omega_0 t = \frac{\omega_0}{c} z(n_0 + n_2 I(z, t)) - \omega_0 t \quad (2.26)$$

darstellen, wobei sich anhand Gleichung 2.22 die Intensität des Laserimpulses zu

$$I(z, t) = \frac{c\varepsilon_0 n_0}{2} |E_0(z, t)|^2 \quad (2.27)$$

ergibt. Daraus wird ersichtlich, dass eine hohe Laserintensität, aufgrund des nichtlinearen Brechungsindex', eine zusätzliche Phasenverschiebung hervorruft. Aus der Intensitätsabhängigen Phase (Gl. 2.26) lässt sich jetzt die zeitliche Modulation der Frequenz ableiten:

$$\omega(t) = -\frac{\partial\phi(z, t)}{\partial t} = \omega_0 - \frac{n_2\omega_0 z}{c} \frac{\partial}{\partial t} I(z, t). \quad (2.28)$$

Die daraus resultierende Impuls- und Frequenzverbreiterung (Chirp) ist dem Charakter nach ähnlich der Verbreiterung, welche durch Dispersion verursacht wird (Abschnitt 2.2.1; Abb. 2.1). Wirkt Dispersion und Selbstphasenmodulation im gleichen Maße entgegengesetzt, so breitet sich ein Wellenpaket als Soliton aus, d.h. die Form des Wellenpakets bleibt erhalten. In Abbildung 2.2 ist  $\omega(t)$  anhand Gleichung 2.28 für einen idealen, (gaußförmigen) ultrakurzen Laserimpuls nach Durchlaufen eines Mediums mit positivem  $n_2$  skizziert. Es ist zu erkennen, dass sich zu Beginn des Impulses die Frequenz zu kleineren und, gegen Ende, zu grösseren Werten verschiebt. Eine Entwicklung in der Umgebung des Impuls-Maximums (gestrichelte Linie) zeigt, dass die Frequenzverschiebung dort näherungsweise linear ist. Genauere Beschreibungen der Selbstphasenmodulation beziehen auch die höheren, nichtlinearen Terme mit ein [3]. Zusätzlich muss oft auch Dispersion in Betracht gezogen werden.

Für die „**Weißlichterzeugung**“, d. h. für die Erzeugung eines spektral breiten Laserpulses (Supercontinuum), ist Selbstphasenmodulation der dominierende Effekt [24]. Aufgrund des komplexen Zusammenwirkens mit anderen Prozessen gestaltet sich eine theoretische Beschreibung jedoch problematisch. In der, für diese Arbeit realisierten, Anwendung als spektral breiten Probe-Pulse (Kapitel 3) tritt zusätzlich Selbstfokussierung auf, was eine Charakterisierung weiter erschwert. Dementsprechend wird in der Literatur nur von semi-quantitativen Beschreibungen berichtet [3]. Die Komplexität wirkt sich auch auf die Stabilität des Weißlichts aus. So haben selbst kleine Schwankungen in der Laserintensität starke räumliche, wie auch spektrale Veränderungen zur Folge. Die Erzeugung von Weißlicht-Laserimpulsen ist für eine Vielzahl von Anwendungen in der Laserspektroskopie von Bedeutung. Zum Beispiel ermöglicht es die Erzeugung ultrakurzer Laserimpulse mit einer

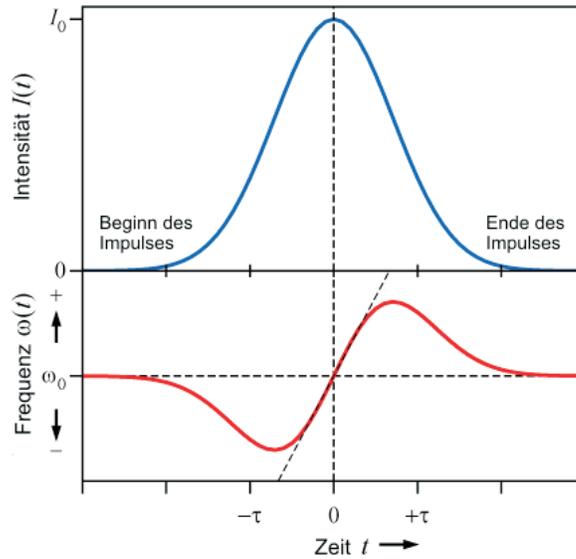


Abbildung 2.2: *Durch Selbstphasenmodulation verursachter Chirp eines ultrakurzen Laserimpulses. Die Intensität des ursprünglichen Impulses hat die Einhüllende einer Gaußfunktion (oben). Im unteren Graphen ist die dazugehörige instantane Frequenz aufgetragen [81].*

Dauer unter 5 fs [40, 52] und dient darüber hinaus als Startbedingung für einen optisch parametrischen Verstärker (OPA) [65]. Weißlicht-Laserimpulse werden in dieser Arbeit als Abfrageimpuls für die Pump-Probe-Spektroskopie benutzt, um eine möglichst breitbandige Information über die Dynamik ultrakurzer Prozesse zu erhalten [4, 24].

# Kapitel 3

## Experimenteller Aufbau

### 3.1 Grundlagen zur Pump-Probe-Spektroskopie

Die klassische optische Spektroskopie konnte sich mithilfe der Lasertechnik wesentlich weiter entwickeln. So wurde nicht nur die Nachweisempfindlichkeit und die spektrale Auflösung massgeblich verbessert, sondern insbesondere auch die Zeitauflösung. Vor der Entwicklung von Ultrakurzpulslasern war die Analyse dynamischer Prozesse aufgrund der begrenzten Geschwindigkeit elektronischer Nachweissysteme bestenfalls auf wenige Nanosekunden begrenzt. Dies änderte sich mithilfe der Pump-Probe-Technik, wodurch bisher nicht zugängliche Relaxationsphänomene im Bereich von wenigen Femtosekunden untersucht werden konnten [78, 50, 25]. In der einfachsten Form regt dabei zuerst ein relativ starker, ultrakurzer Laserimpuls einer bestimmten Wellenlänge (Pump-Puls) einen reversiblen Prozess an. Dieser angeregte Zustand wird mithilfe eines zweiten, schwachen, ultrakurzen Laserimpulses gleicher Wellenlänge (Probe-Puls) nach einer einstellbaren zeitlichen Verzögerung abgetastet. Dabei wird die Änderung in der Anregungswahrscheinlichkeit des Zustandes detektiert. Wiederholt man diese Pump-Probe-Folge vielfach und variiert die Zeit  $\Delta t$  zwischen Anrege- und Abfrageimpuls, so ist es möglich, die Relaxation des durch den Pump-Puls angeregten Prozesses zu beobachten. Die Zeit  $\Delta t$  kann folglich viel kürzer sein als die Zeit, die benötigt wird, um einen einzelnen Puls zu detektieren und auszuwerten. Eine lange Detektionszeit limitiert lediglich die Wiederholrate der Pump-Probe-Folgen und erhöht die Messzeit eines Experiments.

Deutlich mehr Information erhält man, indem ein in der Wellenlänge durchstimmbarer Probe-Puls benutzt wird [15]. So ist es möglich, auch den zeitlichen

Verlauf bestimmter Zwischenniveaus zu untersuchen. Ein zentrales Problem dieses klassischen Aufbaus ist, dass für jeden Delaypunkt und jede Abfrage-Wellenlänge ein Pump-Probe-Zyklus notwendig ist. Möchte man zusätzlich das Rauschen minimieren, sind weitere Wiederholungen dieser Zyklen notwendig. Dies führt dazu, dass, trotz zunehmender Erhöhung der Repetitionsrate moderner Lasersysteme, die Messzeit nach wie vor eine wesentliche Limitierung des Experiments darstellt. Eine Verbesserung dahingehend wird erreicht, indem, anstelle eines monochromen und durchstimmbaren, ein spektral breitbandiger Probe-Puls (Weißlicht) benutzt wird [17, 24]. Dadurch wird innerhalb eines einzelnen Pump-Probe-Zyklus' eine große Bandbreite an Informationen parallel messbar. Möchte man darüber hinaus, wie in dieser Arbeit, irreversible Prozesse untersuchen, so ist nicht mehr die Messzeit, sondern die Menge an verfügbarem Probenmaterial in Verbindung mit dessen begrenzter Homogenität der entscheidend limitierende Faktor. Dies rührt daher, dass nach nur einem einzigen Pump-Puls die bestrahlte Stelle dauerhaft verändert wird. Aus diesem Grund muss für den nächsten Anregungsimpuls ein neuer, noch nicht veränderter Bereich des zu untersuchenden Materials bestrahlt werden. Bedenkt man, dass bei üblichen Verfahren über mehrere tausend Einzelmessungen gemittelt werden kann, bei irreversiblen Prozessen, aufgrund des begrenzten Probenmaterials, aber nur ein Bruchteil möglich ist, wird klar, dass eine möglichst präzise Einzelmessung mit einer möglichst großen Menge an Information notwendig ist. In diesem Kapitel wird ein Aufbau für Femtosekunden-Pump-Probe-Weißlichtspektroskopie vorgestellt, der diesen Anforderungen genügt. Dabei wird vor allem auf die speziellen Eigenschaften dieses Aufbaus eingegangen. Für Informationen zu anderen Verfahren der Laserspektroskopie wird auf [16, 25] verwiesen.

## 3.2 Experimenteller Aufbau und Justage

In Abb. 3.1 ist der Aufbau des Femtosekunden-Pump-Probe-Weißlicht-Experiments schematisch skizziert. Ein, in einem kommerziellen Lasersystem<sup>1</sup> generierter, ultrakurzer Laserimpuls mit einer zentralen Wellenlänge bei 400 nm, einer Dauer von 150 fs und einer maximalen Einzelimpulsintensität von 300  $\mu\text{J}$  wird mit einer einstellbaren Repetitionsrate bis zu 1 kHz eingekoppelt. Dieser Impuls wird am Strahlteiler BS1 im Verhältnis 20:80 aufgeteilt. Der reflektierte (energetisch

---

<sup>1</sup>Spectra Physics fs-Ti:Sa Tsunami/Spitfire mit SHG

höhere) Teil dient dabei als Pump-Puls, der, mithilfe eines  $\lambda/2$ -Plättchens und des Dünnschichtpolarisators (P), sowohl in der Intensität, als auch in der Polarisationsrichtung eingestellt werden kann. Ein opto-mechanischer Chopper (OC), der mit der Wiederholrate des Lasersystems synchronisiert ist, blockt jeden zweiten Pump-Puls, um jeweils eine Referenzmessung durchzuführen. Die verschiebbare Linse L1 ( $f = 300$  mm) fokussiert den Strahl auf einen Durchmesser von ca.  $150 \mu\text{m}$  an der Probenoberfläche. Der energetisch niedrigere Teil, der den Strahlteiler BS1 passiert, dient als Abfrageimpuls. Dabei werden mittels einer motorisierten Verzögerungsstrecke (Delay) unterschiedlich lange Wege eingestellt, und ein Laufzeitunterschied wird gegenüber dem Pump-Puls von  $-50$  ps bis  $950$  ps realisiert. Eine Linse (L1) fokussiert den Laserimpuls ( $400$  nm) auf das Saphir-Plättchen (S) mit einer Dicke von  $3$  mm und generiert dort einen spektral breiten Puls in einem Wellenlängen-Intervall von  $300$  bis  $600$  nm. Eine Spezial-Küvette<sup>2</sup> (F), durch die kontinuierlich eine Coumarin-Farbstofflösung<sup>3</sup> fließt, sorgt dafür, dass das Intensitätsmaximum im Bereich der Fundamentalen abgeschwächt wird. Um zusätzliche Dispersion zu vermeiden werden nach der Erzeugung bis zum Auftreffen auf die Probe nur Spiegelemente benutzt. Am Strahlteiler BS2 (50:50;  $0,3$  mm dick) wird der Breitbandimpuls geteilt, um mit dem transmittierten Anteil zu jedem einzelnen Schuss ein Referenzspektrum aufzunehmen. Dies ermöglicht die gewünschte Einzelschusspräzision, da selbst kleine Schwankungen im jeweiligen Weißlichtimpuls kompensiert werden können. Der am Strahlteiler BS2 reflektierte Teil wird dann auf die zu untersuchende Probe geleitet und dahinter mit dem Signal-Spektrometer detektiert. Vor dem Signal-Spektrometer bewirkt der Notchfilter (N) eine Unterdrückung des vom Pump-Puls verursachten, unerwünschten Streusignals an der Probe. Die beiden verschiebbaren Linsen LS und LR ermöglichen ein Nachjustieren der Abbildung in den Spektrometern. Signal- und Referenz-Spektrometer sind speziell für den Messaufbau identisch gefertigt und haben eine spektrale Auflösung von  $3$  nm. Beide Geräte bestehen im wesentlichen aus einem Konkavgitter, einer Photodiodenzeile mit  $512$  Pixeln und einer Elektronik, die für jeden Laserimpuls das komplette Spektrum ausliest. Die auf den Laser synchronisierte Ausleseelektronik ermöglicht hierbei das Ausnutzen

---

<sup>2</sup>Zwei  $0,16$  mm Quarzglasfenster, Gesamtdicke  $0,6$  mm

<sup>3</sup>DASPI(2-(4-Dimethylaminostyryl)pyridiniummethyliodid) + Coumarin 152 in Methanol, Schichtdicke  $0,28$  mm

der vollen Wiederholrate des Lasersystems (1 kHz). Die zu untersuchende Probe ist auf einem motorisierten xy-Tisch befestigt und kann somit von Schuss zu Schuss verschoben werden. Gleichzeitig lässt sich die Probenhalterung sowohl in z-Richtung, als auch bezüglich zweier Winkel feinjustieren.

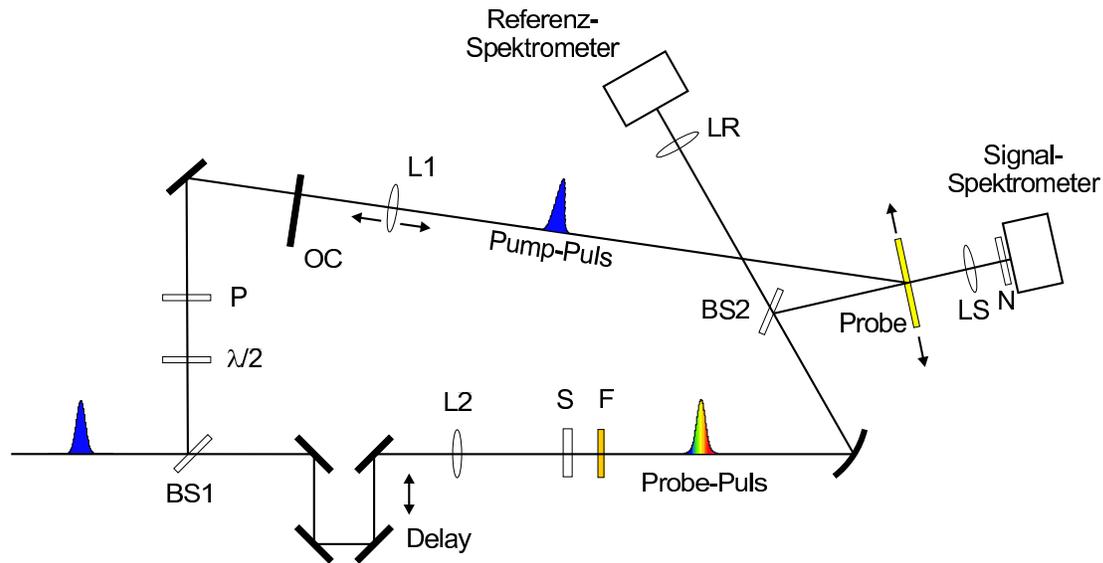


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau eines Femtosekunden-Pump-Probe-Weißlicht-Experiments.

## Justage

Eine sorgfältige Justage des Aufbaus ist entscheidend für die Qualität der Messdaten. Dabei ist darauf zu achten, dass beim Durchlauf des Delays kein Strahlversatz entsteht, damit eine gleichbleibende Überlappung von Pump- und Probe-Puls gewährleistet wird. Der zeitliche Nullpunkt des Delays, das heißt die Position, für welche der Anrege- und Abfrageimpuls die zu untersuchende Probe gleichzeitig erreicht, wird mithilfe einer Testmessung auf ca. 1 ps genau eingestellt. Hierfür wird ein Material<sup>4</sup> verwendet, dessen Signal eine möglichst langsame Relaxationszeit besitzt. Da der Breitband-Probe-Puls einen Chirp besitzt, wird der exakte Nullpunkt nach einer Messung durch das Verrechnen der gewonnenen Daten mit einer

<sup>4</sup>Coumarin gelöst in Methanol

Korrekturkurve ermittelt (Siehe Abschnitt 3.4.3). Die Fokussierung der Linse L1 auf das Saphirplättchen (S) wird dahingehend optimiert, dass die Schwankungen von Schuss zu Schuss möglichst gering sind. Darüber hinaus ist aufgrund der doppelbrechenden Eigenschaften des Saphirs eine angepasste Orientierung wichtig, um wellenlängenunabhängig eine gleichmäßige Polarisationsrichtung des Lichts zu erhalten. Die Justage der beiden Spektrometer und die Eichung der Diodenzeilen erfolgt mittels einer Quecksilberdampf-Lampe. Durch den für die Justage angebrachten,  $50\ \mu\text{m}$ -Spalt ergibt sich eine spektrale Auflösung von  $1,5\ \text{nm}$ , was sich an der Breite der Hg-Linien ablesen lässt. Zugunsten maximaler Detektionsempfindlichkeit wird das Spektrometer bei der Messung jedoch (ohne Spalt) abbildend betrieben. Da der Fokus der 1:1 Abbildung mit  $100\ \mu\text{m}$  größer ist als der Spalt, ergibt sich für ein Experiment eine tatsächliche Auflösung von  $3\ \text{nm}$ . Zusätzlich ist für die erwünschte Einzelschusspräzision eine gute Korrelation zwischen den Werten von Signal- und Referenz-Spektrometer notwendig. Dies erfordert für die Justage möglichst gleiche optische Wege nach der Strahlteilung des Abfrageimpulses. Zu diesem Zweck ist es hilfreich, für verschiedene Abfrageimpulse die Werte aus Signal- und Referenz-Spektrometer gegeneinander aufzutragen, um anhand der Korrelation eine Aussage über die Qualität der Justage zu erhalten und diese gegebenenfalls nachzubessern. In Abb. 3.2 ist ein solcher Auftrag für je ein Pixel der beiden Spektrometer zu sehen. Man erkennt deutlich den linearen Zusammenhang, was auf eine gute Justage des Aufbaus rückschließen lässt. Für die Messung an irreversiblen Prozessen ist weiterhin darauf zu achten, dass die zu untersuchende Probe möglichst parallel zum Verschiebetisch in der xy-Ebene eingebaut wird, um einen gleichbleibenden Überlapp der beiden Strahldurchmesser von Anrege- und Abfrageimpuls zu gewährleisten. Um dies sicher zu stellen wird mithilfe der Autokollimation eines Justierlasers an der Probenoberfläche vor der Messung eine Feinjustage durchgeführt. Des Weiteren wurde zusätzlich jede neue Probenposition statistisch gewählt. Dies hat den Vorteil, dass weder eine geringfügige Deformation der Oberfläche noch eine Inhomogenität im Probenmaterial den Verlauf einer Messung systematisch beeinflussen.

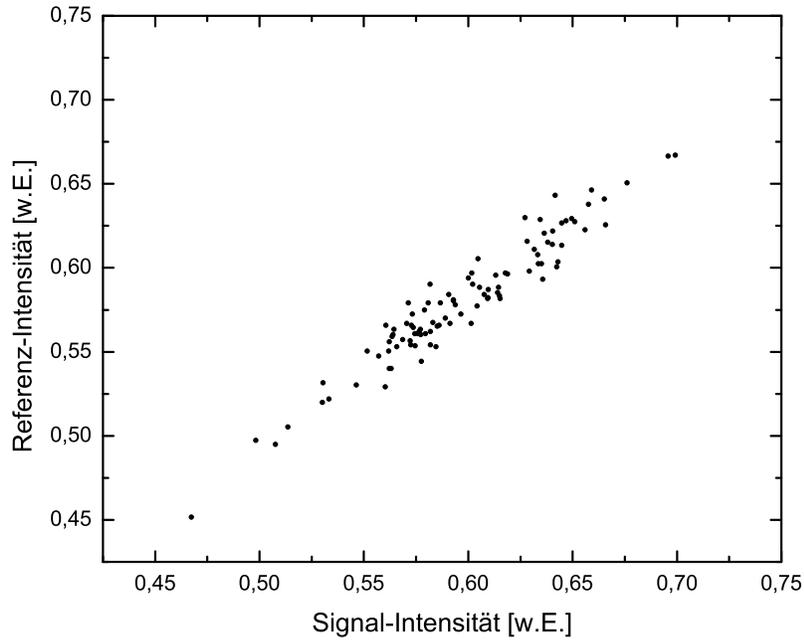


Abbildung 3.2: *Korrelationsmessung. Gegeneinander aufgetragen sind für 100 Laserpulse die Werte an Pixel 256 ( $\cong 503 \text{ nm}$ ) von Signal- und Referenz-Spektrometer.*

### 3.3 Messablauf

Eine Messung für ein einzelnes transientes Spektrum läuft wie folgt ab:

#### Dunkelstrom

Vor der eigentlichen Messung werden die Dunkelströme  $D^{sig}(\lambda)$  und  $D^{ref}(\lambda)$  der Diodenzeilen im Signal- und Referenz-Spektrometer aufgenommen. Unter Beibehaltung aller anderen Messbedingungen ist hierfür der Laserstrahl abzublocken. Beide werden im Folgenden von jedem gemessenen Wert  $W(\lambda)$  abgezogen. Damit ergeben sich die Spektren:

$$I^{ref}(\lambda) = W^{ref}(\lambda) - D^{ref}(\lambda) \quad (3.1)$$

$$I^{sig}(\lambda) = W^{sig}(\lambda) - D^{sig}(\lambda). \quad (3.2)$$

#### Grundlinie (ohne Pump-Puls)

Als nächstes wird die Grundlinie aufgenommen. Das heißt der Pump-Puls wird geblockt, so dass nur der erzeugte Breitbandimpuls am Referenz-Spektrometer

$I_G^{ref}(\lambda)$  und der durch die Probe transmittierte Teil am Signal-Spektrometer  $I_G^{sig}(\lambda)$  detektiert wird. Das Verhältnis  $I_G^{sig}(\lambda)/I_G^{ref}(\lambda)$  bleibt dabei von Schuss zu Schuss konstant und ist nur von den zeitlich unveränderlichen Toleranzen des Aufbaus abhängig. Mithilfe des Korrekturterms  $K(\lambda)$  ergibt sich nun die Transmission

$$T_G(\lambda) = K(\lambda) \cdot [I_G^{sig}(\lambda)/I_G^{ref}(\lambda)] \quad (3.3)$$

wobei sich  $K(\lambda)$  aus einer Messung des Breitbandimpulses ohne die zu untersuchende Probe ergibt:

$$K(\lambda) = I_0^{ref}(\lambda)/I_0^{sig}(\lambda). \quad (3.4)$$

$K(\lambda)$  kompensiert somit mögliche Justagefehler bzw. eine ungleiche Teilung des Breitbandimpulses am Strahlteiler BS2, sowie geringfügige Unterschiede in den Spektrometern und Detektoren. Da wir in erster Linie an der Dynamik und damit an der Änderung der optischen Dichte interessiert sind, entfällt jedoch der Korrekturterm wie in Gleichung 3.6 ersichtlich wird.

### Messkurve (mit Pump-Puls)

Die Messkurve für einen durch das Delay gesetzten Zeitpunkt  $\Delta t$ , nach dem Eintreffen des Pump-Pulses auf der Probe, ergibt sich wieder mithilfe des Korrekturterms  $K(\lambda)$  und den Daten aus Signal- und Referenz-Spektrometer:

$$T_{\Delta t}(\lambda) = K(\lambda) \cdot [I_{\Delta t}^{sig}(\lambda)/I_{\Delta t}^{ref}(\lambda)]. \quad (3.5)$$

### Verrechnung von Grundlinie und Messkurve

Damit ergibt sich die Änderung der Transmission  $\Delta T(\lambda)$  bzw. die Änderung der optischen Dichte  $\Delta OD(\lambda)$  zum Zeitpunkt  $\Delta t$  nach der Anregung durch den Pump-Puls:

$$\Delta T_{\Delta t}(\lambda) = \frac{T_G(\lambda)}{T_{\Delta t}(\lambda)} = \frac{K(\lambda) \cdot I_G^{sig}(\lambda)/I_G^{ref}(\lambda)}{K(\lambda) \cdot I_{\Delta t}^{sig}(\lambda)/I_{\Delta t}^{ref}(\lambda)} = \frac{I_G^{sig}(\lambda)/I_G^{ref}(\lambda)}{I_{\Delta t}^{sig}(\lambda)/I_{\Delta t}^{ref}(\lambda)} \quad (3.6)$$

$$\Delta OD_{\Delta t}(\lambda) = \log \left[ \frac{T_G(\lambda)}{T_{\Delta t}(\lambda)} \right]. \quad (3.7)$$

In Abb. 3.3 ist das Ergebnis eines auf diese Weise ermittelten transienten Rohspektrums am Beispiel einer silbernanopartikelhaltigen Glasprobe zu sehen.

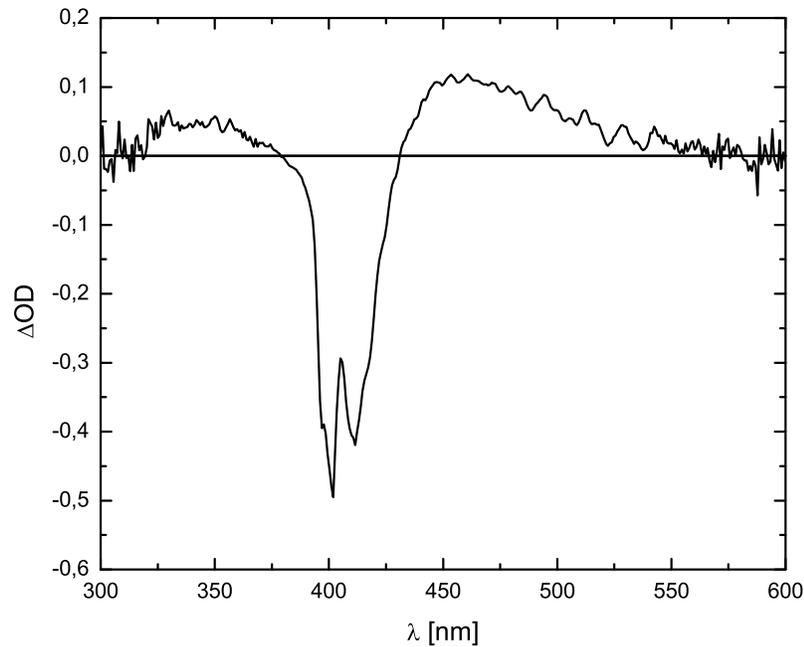


Abbildung 3.3: Rohspektrum eines einzelnen Pump-Probe Messablaufes ( $\Delta t \approx 1,4$  ps).

Ein Positiver Wert in  $\Delta OD$  bedeutet eine Zunahme der Extinktion aufgrund der Anregung. Dagegen ist ein negativer Wert auf ein Ausbleichen der Probe oder auf das Emittieren von Licht zurückzuführen. Die notwendigen Korrekturen werden in Abschnitt 3.4 beschrieben. Der Fehler in  $\Delta OD$  beträgt abhängig von  $\lambda$  und den Möglichkeiten zur Mittelung 0,003-0,01.

Je nach Spezifikation der gesamten Messreihe werden nun die Grundlinie und die Messkurve wiederholt im Wechsel aufgenommen um:

- a) für die eigentliche Messung des Ultrakurzzeitverlaufes das Spektrum an einer neuen Delayposition zu ermitteln. Bei irreversiblen Prozessen ist für jede Delayposition ein Verschieben der Probe notwendig;
- b) den Langzeitverlauf einer von Schuss zu Schuss schrittweise permanenten Veränderung einer Probe zu dokumentieren (Multishot-Materialbearbeitung);
- c) das Signal/Rausch-Verhältnis zu minimieren. Auch hier ist bei permanenten Veränderungen ein Verschieben der Probe notwendig.

Eine Aufnahme der Grundlinie, als Referenz vor jeder Messkurve, erhöht die Messgenauigkeit insbesondere nach Verschieben der Probe, da dann lokal leicht

unterschiedliche Probeneigenschaften herausgerechnet werden. Die Verrechnung findet instantan während der Messung statt, so dass jeweils nur die aus Gleichung 3.6 bzw. 3.7 erhaltenen Daten abgespeichert werden.

## 3.4 Datenaufbereitung

Vor der eigentlichen Interpretation der aufgenommenen Daten sind mehrere Korrekturen notwendig:

### 3.4.1 Selektion fehlerhafter Spektren

Aufgrund einer nicht vermeidbaren Restinstabilität des Lasersystems oder aufgrund von lokalen Defekten an der untersuchten Probe entsteht ein bestimmter Anteil fehlerhafter Spektren, die über die prinzipielle Messungenauigkeit hinaus Abweichungen aufzeigen und somit unbrauchbar sind. Da je nach Experiment bis zu zwei Millionen Spektren aufgenommen werden, musste die Selektion der unbrauchbaren Daten automatisiert erfolgen. Dazu wurde eine Routine programmiert, welche anhand eines Schwellwertes die fehlerhaften Spektren aussortiert. Als Schwellwert wurde der Vertrauensbereich des Mittelwertes auf  $3\sigma$  der Normalverteilung gesetzt [58].

### 3.4.2 Streukorrektur

Ein leichter Winkelversatz im Strahlengang zwischen Pump- und Probe-Puls verhindert, dass der Pump-Puls mit detektiert wird. Ein Teil streut jedoch an der Probe und gelangt trotzdem ins Spektrometer. Dieser Anteil kann experimentell nur bedingt durch das Einbringen eines Notchfilters vor dem Spektrometer unterdrückt werden (Element N in Abb. 3.1). Das unerwünschte Signal muss somit durch zusätzliche Messungen kompensiert werden.

Für die klassische Pump-Probe-Spektroskopie an reversiblen Prozessen kann das Steusignal  $S^{sig}(\lambda)$  einfach durch das Blockieren des Probe-Pulses zu Beginn einer Messreihe aufgenommen werden, um es dann im weiteren Verlauf von jedem gemessenen Wert zu subtrahieren. Da  $S^{sig}(\lambda)$  zusätzlich das Signal des Dunkelstroms  $D^{sig}(\lambda)$  beinhaltet, wird Gleichung 3.2 in diesem Fall zu:

$$I^{sig}(\lambda) = W^{sig}(\lambda) - S^{sig}(\lambda). \quad (3.8)$$

Hingegen erschwert bei der Untersuchung von irreversiblen Prozessen eine Zunahme dieses unerwünschten Signals die Messungen. Auch ist Einzelschusspräzision notwendig, da nicht über aufeinanderfolgende Laserpulse gemittelt werden kann, um die Schwankungen in der Laserintensität auszugleichen. Aus diesem Grund wird der komplette Messablauf mit allen Parametern auch bei negativen Delayzeiten aufgenommen. Dies bedeutet, dass der Pump-Puls erst nach dem Probe-Puls die zu untersuchende Probe erreicht. Für diesen Fall kann somit keine, durch den Pump-Puls verursachte, Änderung gemessen werden, sondern nur das Streusignal in Überlagerung mit dem Breitbandimpuls. Hieraus resultiert ein virtueller Wert der Änderung der Transmission bzw. der Änderung der optischen Dichte:

$$\Delta T_{streu}(\lambda) = \frac{I_G^{sig}(\lambda)/I_G^{ref}(\lambda)}{I_{streu}^{sig}(\lambda)/I_{streu}^{ref}(\lambda)} \quad (3.9)$$

$$\Delta OD_{streu}(\lambda) = \log \left[ \frac{I_G^{sig}(\lambda)/I_G^{ref}(\lambda)}{I_{streu}^{sig}(\lambda)/I_{streu}^{ref}(\lambda)} \right]. \quad (3.10)$$

Wobei für  $I_{streu}^{sig}(\lambda)$  im Gegensatz zu  $S^{sig}(\lambda)$ , wie in 3.2, der Dunkelstrom korrigiert wurde.  $\Delta T_{streu}(\lambda)$  bzw.  $\Delta OD_{streu}(\lambda)$  werden dann nach einer Messung mit den daraus gewonnenen Daten verrechnet. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, dass sich die Schwankungen in der Laserintensität für jede Messung im jeweiligen Quotienten  $I^{sig}(\lambda)/I^{ref}(\lambda)$  kürzen. Dies liegt daran, dass der erzeugte Breitbandimpuls, neben den spektralen Schwankungen, einen zu der Laserintensität linearen Betrag besitzt, wodurch das Streusignal in  $\Delta OD_{streu}(\lambda)$  auf einen konstanten Wert normiert wird. Diese Linearität (in der Intensität) des Breitbandimpulses wurde mithilfe einer Momentenanalyse überprüft und bestätigt [19]. In Abb. 3.4 ist ein korrigiertes, transientes Spektrum zu sehen, welches über 20 Einzelschüsse an verschiedenen Probepunkten gemittelt wurde.

### 3.4.3 Chirpkorrektur

Der wichtigste Effekt bei der Erzeugung eines Weißlicht-Probe-Pulses ist Selbstphasenmodulation (Siehe Kapitel 2.3.1). In Verbindung mit Gruppengeschwindigkeitsdispersion führt dies gleichzeitig zu einer signifikanten zeitlichen Verbreiterung des Pulses (Chirp). Verstärkt wird dies noch durch die Dispersion im Filter zur Abschwächung der Fundamentalen (Element F in Abb. 3.1). Somit treffen unter-

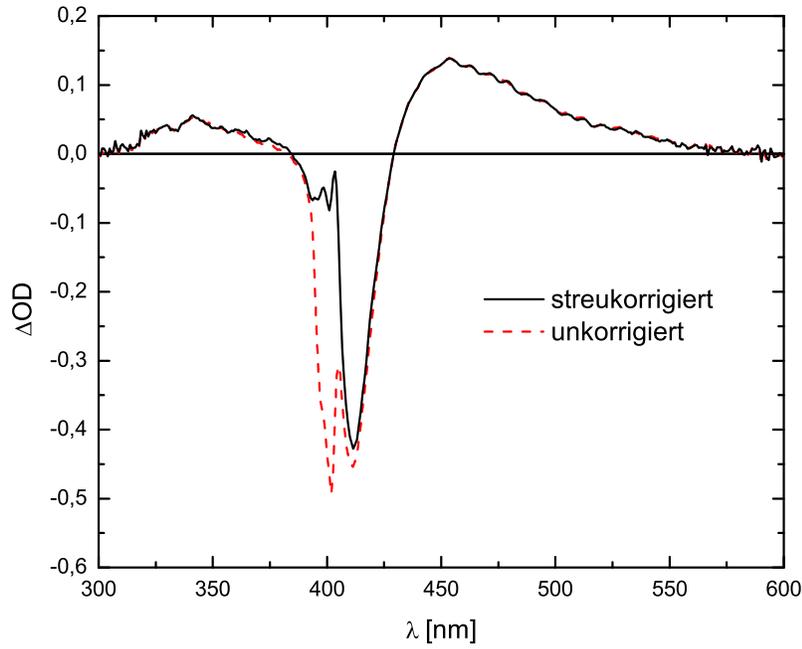


Abbildung 3.4: *Streukorrigiertes und zum Vergleich unkorrigiertes Einzelspektrum* ( $\Delta t \approx 1,4$  ps, gemittelt über 20 Messungen).

schiedliche spektrale Beiträge zu unterschiedlichen Zeiten auf die Probe, wodurch eine einheitliche Festlegung der Delayposition für den Nullpunkt nicht möglich ist. Es wurde gezeigt, dass ein solcher Puls als Summe schmalbandiger Einzelimpulse betrachtet werden kann, die unabhängig voneinander mit der untersuchten Probe interagieren und sich gegenseitig nicht beeinflussen [42]. Der vorhandene Chirp kann somit im Nachhinein mit dem aufgenommenen Datensatz verrechnet werden. Die dafür benötigte Zeitnullpunktfunktion  $t_0(\lambda)$  wird experimentell ermittelt, indem an Stelle der Probe ein Material untersucht wird, das möglichst instantan über eine große spektrale Breite auf die Anregung durch den Pump-Puls reagiert. Dazu wurde Methanol benutzt, dessen Signal sich im wesentlichen aus nichtlinearen elektronischen und Ramanbeiträgen zusammensetzt. Die Anpassung des zeitlichen Verlaufs hängt von dem zugrundeliegenden physikalischen Effekt ab und ist für die Genauigkeit der Korrektur ausschlaggebend.

Die elektronischen Beiträge lassen sich folgendermaßen beschreiben:

$$\Delta OD_e \approx D_e^0 \cdot \exp \left[ -\frac{[t_d + t_0(\lambda)]^2}{\tau_1^2} \right] \cdot \sin \left[ \frac{1}{2\beta\tau_1^2} - \frac{[t_d + t_0(\lambda)]^2}{\beta\tau_1^4} - \frac{t_0(\lambda)[t_d + t_0(\lambda)]}{\beta\tau_2^2\tau_1^2} \right]. \quad (3.11)$$

Dabei wird die Funktion mithilfe von  $D_e^0$  Materialabhängig normiert, und  $\beta$  spiegelt den Chirp wider. Die Werte  $t_d$ ,  $\tau_1$  und  $\tau_2$  sind jeweils die Zeiten, die der Delayposition, dem Pump-Puls und dem Probe-Puls zugeordnet werden.

Für die Ramanbeiträge hat die Antwortfunktion die Form einer Normalverteilung:

$$\Delta OD_R = A_R \cdot \exp \left[ -\frac{[t_d + t_0(\lambda)]^2}{\tau_1^2} \right]. \quad (3.12)$$

Wieder entspricht  $t_d$  der Delayzeit und  $\tau_1$  der zeitlichen Breite des Pump-Pulses. Da wir nur an  $t_0(\lambda)$  interessiert sind, wurden in  $A_R$  alle davon unabhängigen Variablen zusammengefasst. Für eine ausführliche Beschreibung von Gleichung 3.11 und 3.12 sei auf [42] verwiesen.

Um kontinuierlich den ganzen Spektralbereich zu korrigieren, wird an die Einzelwerte für  $t_0(\lambda)$  ein Polynom zweiten Grades angepasst:

$$t_0^k(\lambda) = a_0^k + a_1^k \cdot \lambda + a_2^k \cdot \lambda^2. \quad (3.13)$$

Da das Methanol in einer Quarzglasküvette an den Probenort gebracht wird, ist darauf zu achten, dass Dispersion im ersten Quarzglasfenster zu einer zusätzlichen zeitlichen Verbreiterung führt. Dieser Beitrag wurde durch eine zweite Messung ermittelt, indem in den Strahlengang des Probe-Pulses eine weitere (identische) leere Küvette positioniert wurde. Hieraus ergibt sich folgende Funktion:

$$t_0^d(\lambda) = a_0^d + a_1^d \cdot \lambda + a_2^d \cdot \lambda^2. \quad (3.14)$$

Durch Verrechnen mit 3.13 ergibt sich die tatsächliche Korrekturfunktion:

$$t_0(\lambda) = \frac{3}{2}t_0^k(\lambda) - \frac{1}{2}t_0^d(\lambda) + C. \quad (3.15)$$

Dabei entspricht  $C$  der zusätzlichen Laufzeit des Probe-Pulses bei der Wellenlänge des Pump-Pulses ( $\lambda_{Pump} = 400$  nm) aufgrund der zweiten Küvette im Strahlengang. Sie errechnet sich wie folgt:

$$C = t_0^d(\lambda_{Pump}) - t_0^k(\lambda_{Pump}). \quad (3.16)$$

Zusammengefasst ergibt sich allgemein:

$$t_0(\lambda) = a_0 + a_1 \cdot \lambda + a_2 \cdot \lambda^2. \quad (3.17)$$

In Abb. 3.5 sind typische Messwerte zur Ermittlung der Nullpunktfunktion aufgetragen. Die erste Messung  $t_0^k(\lambda)$  wurde mit der zweiten Messung  $t_0^d(\lambda)$  zu

der tatsächlichen Nullpunktfunktion  $t_0(\lambda)$  verrechnet. Die Küvette aus Suprasil-Quarzglas besteht aus zwei 1,5 mm dicken Fenstern, und die Schichtdicke beträgt 1 mm. Zum besseren Vergleich der Kurven wurde die konstante Verschiebung  $C$  von  $t_0^d(\lambda)$  abgezogen, sie beträgt 5,1 ps. In  $a_0$  ist der mögliche absolute Laufzeitunterschied enthalten und somit stark von der spezifischen Justage des Aufbaus abhängig. Hingegen beschreibt  $a_1$  und  $a_2$  den Chirp-Verlauf und hängt im wesentlichen von der Dicke des Saphirplättchens zur Erzeugung des Breitbandimpulses ab. Charakteristische Werte sind für  $a_1 \approx 0,015$  ps/nm und für  $a_2 \approx -6,5 \cdot 10^{-6}$  ps/nm<sup>2</sup>, was einer zeitlichen Verbreiterung des gesamten Breitbandimpulses von ca. einer Pikosekunde entspricht. Für die Korrektur der Messreihe wird nun Gleichung 3.17 mithilfe der ermittelten Parameter über den Datensatz gefaltet. Da die Daten sowohl in der Wellenlänge (Pixelnummer) als auch in der Zeit (Delayposition) äquidistant sind, müssen sie interpoliert werden. Dies erfolgt durch die Anpassung bikubischer Splines an die Datenmatrix [58]. Um den Fehler aufgrund des Chirps zu veranschaulichen, ist in Abb. 3.6 ein Rohdatensatz, für den zeitlichen Verlauf einer Messung an nanopartikelhaltigem Glas, als Konturplot aufgetragen. Der selbe Datensatz ist in Abb. 3.7 zeitkorrigiert dargestellt. Die zeitliche Auflösung nach der Korrektur beträgt ca. 150 fs.

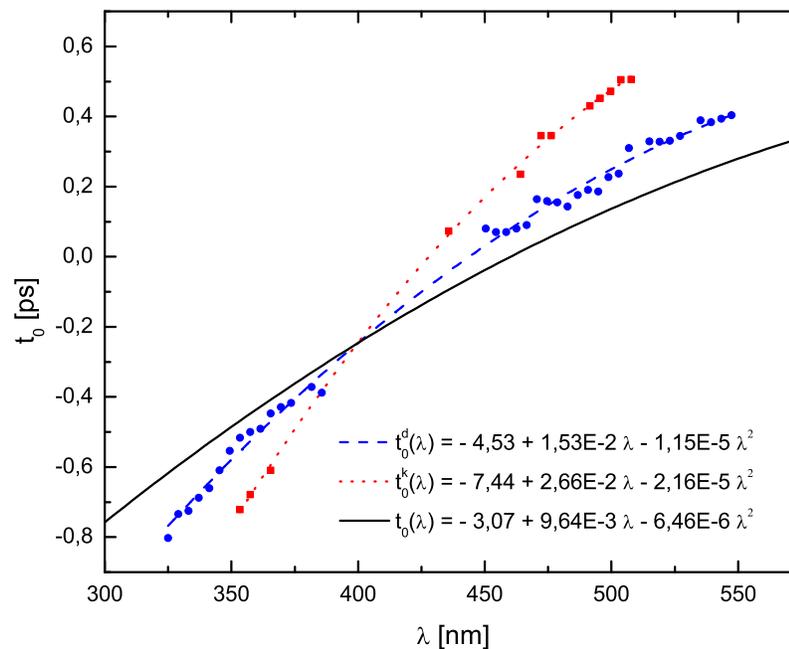


Abbildung 3.5: *Typische Messwerte zur Ermittlung einer Nullpunktfunktion.*

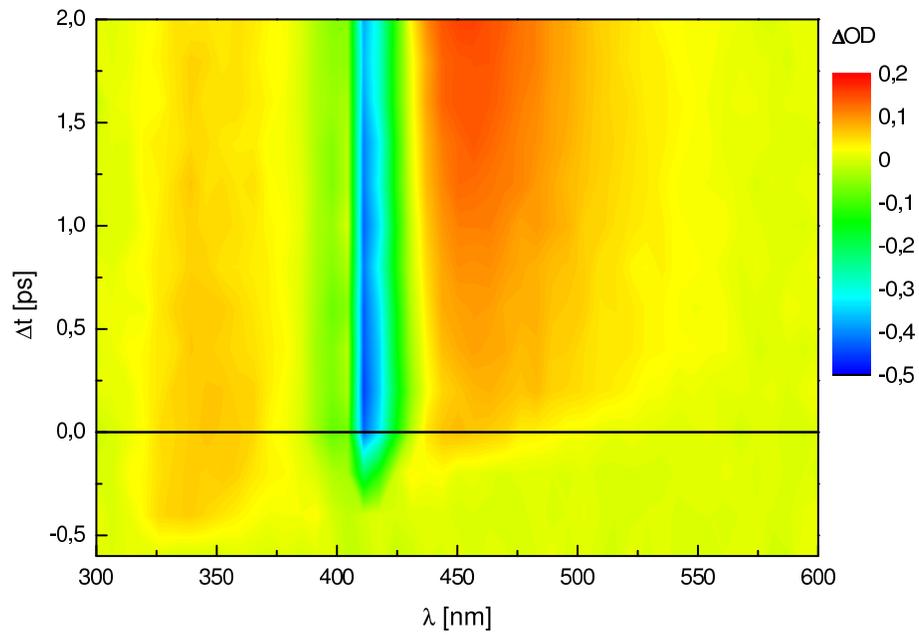


Abbildung 3.6: Konturplot eines Zeitverlaufs ohne Zeitkorrektur.

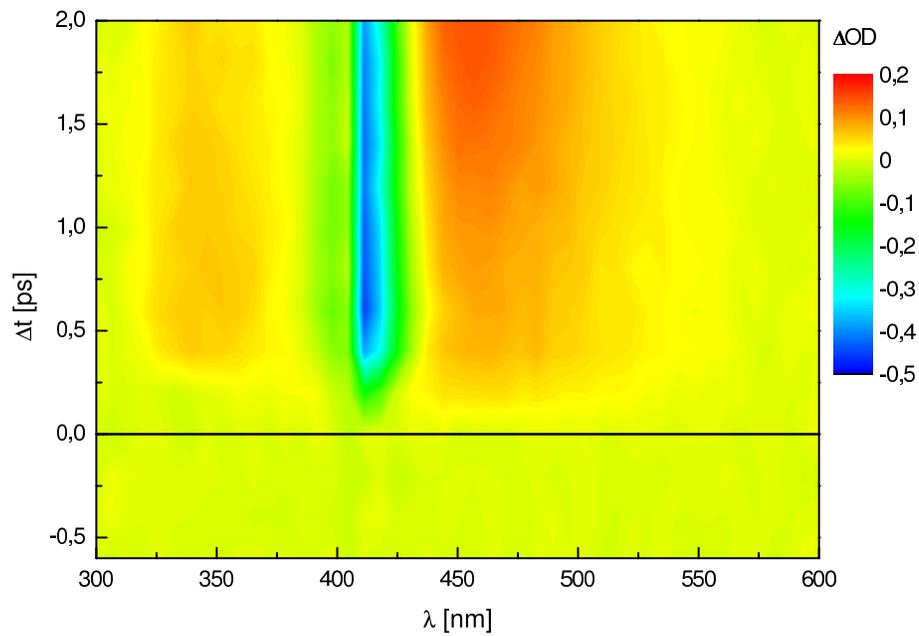


Abbildung 3.7: Konturplot eines Zeitverlaufs mit Zeitkorrektur.

## 3.5 Multidimensionale Messungen

Neben der empfindlichen Justage ist das Handhaben der Messdaten eine der Hauptschwierigkeiten der In-Situ-Pump-Probe-Weißlichtspektroskopie an irreversiblen Prozessen. So benötigt ein Experiment je nach Spezifikation typischerweise 4GB Datenspeicher (1,3 Millionen Spektren) und enthält Informationen in vier Dimensionen:

- Änderung der optischen Dichte ( $\Delta OD$ )
- Wellenlänge ( $\lambda$ )
- Verzögerungszeit ( $\Delta t$ )
- Änderungen von Laserpuls zu Laserpuls ( $n$ ).

Wie in Abschnitt 3.4.1 deutlich wird, ist darüber hinaus eine instantane Mittelung während des Messablaufs nicht möglich. Dies hat zur Folge, dass für jeden Datensatz eine weitere (fünfte) „Mittelungs“-Dimension hinzukommt.

Die Bedeutung und die Möglichkeiten der zusammenhängenden Betrachtung der vier Hauptdimensionen sowie die Einstellmöglichkeiten für einen Messablauf werden nun im folgenden exemplarisch erläutert.

### 3.5.1 Ultrakurzzeit-Dynamik

Die naheliegendste, und auch aus der klassischen Pump-Probe-Spektroskopie bekannte, Darstellung ist der Auftrag der Änderung der optischen Dichte ( $\Delta OD$ ) gegenüber der Verzögerungszeit. Dies ermöglicht die Beobachtung ultraschneller Prozesse mit einer zeitlichen Auflösung im Bereich der Pump-Puls-Länge. Eine günstige Darstellung zur qualitativen Analyse ist in Abbildung 3.8 zu sehen. Hier ist  $\Delta OD$  gegenüber der Zeit und gegenüber der Wellenlänge dreidimensional aufgetragen. Es ist leicht zu erkennen, ob ein Signal abklingt, sich verbreitert oder in der Wellenlänge verschiebt.

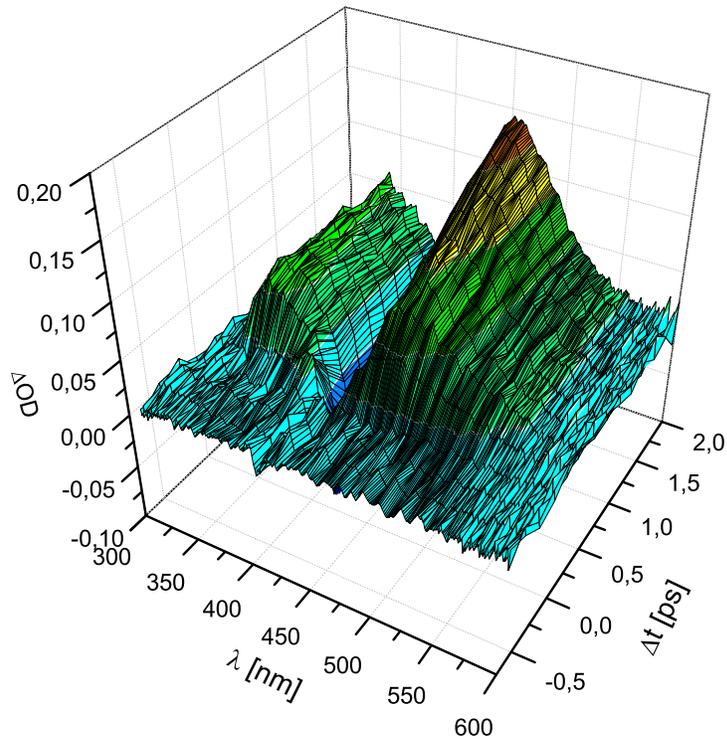


Abbildung 3.8: *Ultrakurzzeit-Dynamik nach dem ersten Bearbeitungsschritt (1. Laserschuss).*

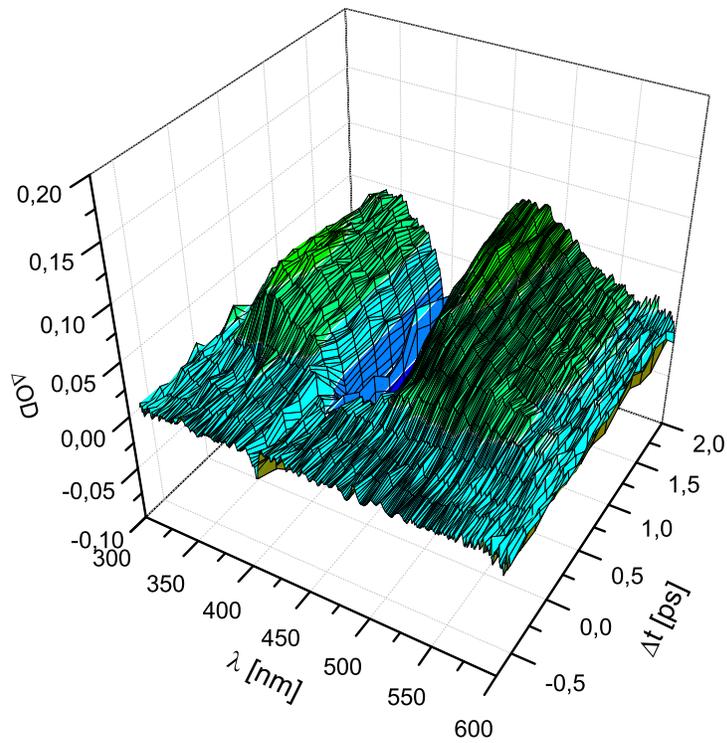


Abbildung 3.9: *Ultrakurzzeit-Dynamik nach Laserschuss 100.*

### 3.5.2 Multishot-Dynamik

Materialbearbeitung mittels fs-Laserpulsen findet häufig schrittweise durch das Bestrahlen mit mehreren Laserpulsen statt („Multishot-Materialbearbeitung“). Der Zeitabstand von Laserschuss zu Laserschuss (typischerweise 1  $\mu\text{s}$  bis 1 ms) ist dabei in der Regel groß gegenüber den Zeitskalen der zu untersuchenden ultrakurzen Prozesse. Bei irreversiblen Prozessen ist es offensichtlich, dass nach jedem Schritt der folgende Bestrahlungsimpuls anders mit dem Material wechselwirkt und sich somit die Prozessdynamik ändert. Der für diese Arbeit erweiterte Aufbau ermöglicht es erstmals, innerhalb eines einzigen Experiments für jeden einzelnen Bearbeitungsschritt das gesamte Ultrakurzzeitverhalten zu erfassen. Der in Abb. 3.8 gezeigte Verlauf für den ersten Bearbeitungsimpuls kann also aus dem aufgenommenen Datensatz für jeden weiteren Puls  $n$  extrahiert werden (Als Beispiel in Abb. 3.9 für  $n = 100$ ).

### 3.5.3 Extinktionsspektren im Multishot-Bestrahlungsverlauf

Durch Verändern der Rechenschritte während des Messablaufs ist es möglich mit dem hier vorgestellten experimentellen Aufbau zusätzlich die spektrale „Langzeit“-Veränderung zu erfassen. Wir können somit beobachten, wie sich das absolute Extinktionsspektrum der zu untersuchenden Probe bei einer Multishot-Bestrahlung von Schuss zu Schuss verändert. Mithilfe des am Anfang einer Messung ermittelten Korrekturterms  $K(\lambda)$  (Gl. 3.4, Abschnitt 3.3) erhält man aus der Grundlinie  $T_G^n(\lambda)$  (Gl. 3.3, Abschnitt 3.3) ein Spektrum, welches genau zwischen Pump-Puls  $n$  und  $n + 1$  gemessen wurde. Es spiegelt somit den Zustand der Probe zum Zeitpunkt  $t_r = 1/f_{Rep}$  nach Eintreffen des Pump-Pulses  $n$  wider, wobei  $f_{Rep}$  die eingestellte Repetitionsrate des Lasersystems ist (Pump-Folge mit  $f_{Rep}/2$ ). Damit ist  $t_r$  deutlich größer als der in Abschnitt 3.5.1 erläuterte Messbereich für Ultrakurzzeitphänomene ( $t_r \gg \Delta t_{max} = 950$  ps). Verwendet man hingegen  $K(\lambda)$  in Gl. 3.5, so ergibt sich für eine Delayposition  $\Delta t < 0$  das Spektrum  $T_{\Delta t}^n(\lambda)$  unmittelbar vor dem folgenden Pump-Puls  $n + 1$  und  $tL = 2t_r + \Delta t$  nach  $n$  (z.B. für  $f_{Rep} = 200$  Hz ist  $tL = 10$  ms). Im Gegensatz zu  $T_G^n(\lambda)$  ist für  $T_{\Delta t}^n(\lambda)$  eine Streukorrektur, wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben, notwendig.

Ein Beispiel für den Verlauf des Extinktionsspektrums ist in Abb. 3.10 zu sehen

(gemessen an einer Silbernanopartikelhaltigen Glasprobe). Es ist die optische Dichte, beginnend mit dem Ausgangsspektrum bis zum Laserpuls 1000 der Bearbeitung, aufgetragen. Zu sehen ist die Abnahme einer Bande bei 412 nm und das Entstehen einer neuen Bande bei  $\approx 450$  nm. Dies spiegelt die Formänderung der Nanopartikel im Glas wider (näheres hierzu in Kapitel 5).

Um den Vergleich aller Daten zu vereinfachen, wurde im Ergebnisteil dieser Arbeit nicht das Absolutspektrum, sondern die Änderung des Extinktionsspektrums betrachtet ( $\Delta OD$  bezogen auf den Ausgangszustand der Probe).

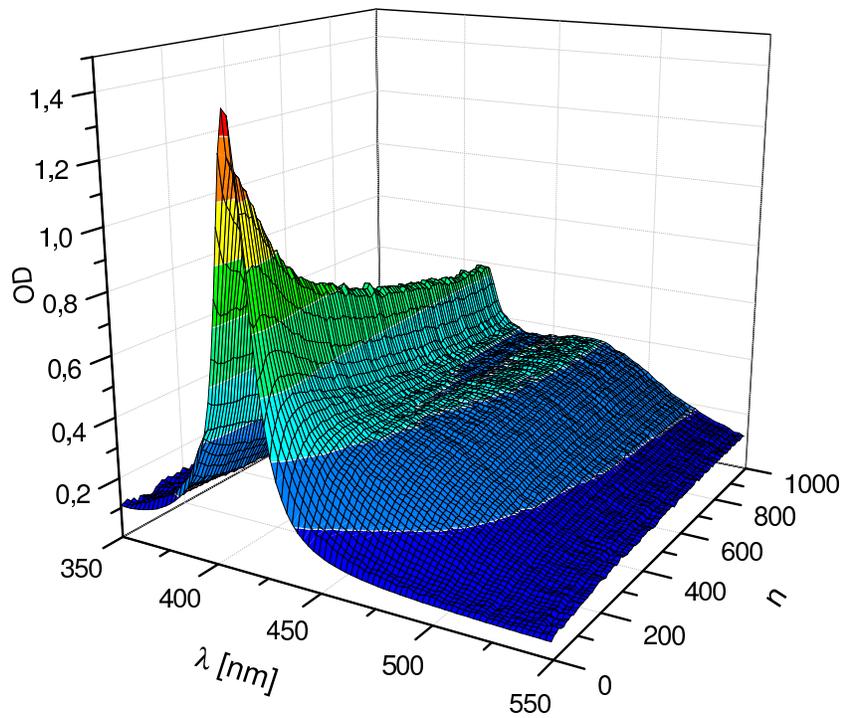


Abbildung 3.10: Spektraler Verlauf während einer Multishot-Materialbearbeitung mit 1000 Laserpulsen, gemessen an einer Silbernanopartikelhaltigen Glasprobe (Detaillierte Beschreibung in Kapitel 5).

### 3.5.4 Polarisationsabhängige Messungen

Für alle Messungen kann die Polarisationsrichtung des Pump-Pulses mittels eines  $\lambda/2$ -Plättchens gegenüber der Polarisationsrichtung des Probe-Pulses geändert werden. Somit ist es möglich, optisch anisotrope Prozesse zu untersuchen. Der Polarisationsgrad des Probe-Pulses hängt von der Ausrichtung des doppelbrechenden Saphirplättchens ab. Durch eine polarisationsaufgelöste Messung mittels eines Glan-Thomson-Prismas konnte für den Polarisationsgrad ein Wert von  $\geq 95\%$  bestimmt werden.



# Kapitel 4

## Untersuchte Proben - Silbernanopartikel in Glas

Schon seit Jahrhunderten werden Gläser gefärbt, indem während des Herstellungsprozesses Metalloxide beigemischt werden. Charakteristisch für derartige Materialien ist eine außerordentlich lange Haltbarkeit, was sich in der unveränderten Farbintensität alter Kirchenfenster zeigt. Die Ursache der Färbung liegt in metallischen Nanopartikeln, die, abhängig von der Größe und dem Material, eine charakteristische Absorptionsbande besitzen. Die erste theoretische Beschreibung der optischen Eigenschaften solcher, in Dielektrika eingebetteter, Nanopartikel fand 1908 durch Gustav Mie statt [49]. Ausgangspunkt moderner Beschreibungen sind kohärent oszillierende Elektronen an der Oberfläche der Nanopartikel: die Oberflächenplasmonen. Handelt es sich nicht um sphärische, sondern um elliptische Nanopartikel, welche gleichgerichtet in der Matrix eingebettet sind, so ist die Absorption bzw. die Resonanz der Oberflächenplasmonen zusätzlich abhängig von der Polarisation des interagierenden Lichtes. Diese dichroitischen Eigenschaften werden für die Herstellung moderner hochwertiger Breitbandpolarisatoren genutzt [80].

Eine Möglichkeit die Form dieser eingebetteter Nanopartikel dauerhaft und lokal zu ändern, ist die Bestrahlung mittels Femtosekunden-Laserimpulsen [79, 73, 72, 66, 33, 34, 62, 55, 56, 67]. Im Gegensatz zu gängiger Lasermaterialbearbeitung, für welche die, mit dem hohen Energieeintrag einhergehende, Ablation genutzt wird, verändert sich hier das Material auf atomar-nanoskopischen Skalen. Dies wiederum wirkt sich makroskopisch auf die optischen Eigenschaften aus. Beschreibungen

der Prozesse, die letztendlich zur Formänderung von Nanopartikeln führen, basieren bisher fast ausschließlich auf statischen Messungen oder dynamischen Untersuchungen niedriger Intensität, für die keine dauerhaften Veränderungen zu beobachten sind [63, 22, 8, 46, 77, 6]. Die einzigen Pump-Probe-Untersuchungen an dauerhaften Änderungen wurden mit einem Aufbau durchgeführt, der für Anregesowie Abfrageimpuls die gleiche Wellenlänge nutzt [61]. Darüber hinaus gibt es Untersuchungen, die indirekt durch zeitliche Variation der Bestrahlungsimpulse Rückschlüsse auf die Dynamik bei hohen Intensitäten erlauben [76, 74, 75]. Eine Untersuchung mittels Pump-Weißlicht-Probe-Spektroskopie, die direkt auf Breitbandabfrage die Dynamik nach einer Materialbearbeitung durch fs-Laserimpulse widerspiegelt, ist daher von besonderem Interesse.

In diesem Kapitel wird auf die theoretischen Grundlagen bezüglich der optischen Eigenschaften von nanopartikelhaltigen Glasproben eingegangen. Darüber hinaus wird ein kurzer Überblick über den Stand der Forschung, der mittels fs-Laserimpulsen generierten Formveränderung von in Glas eingebetteten Silbernanopartikeln gegeben. In diesem Zusammenhang werden auch die Erkenntnisse aus Pump-Probe-Messungen für niedrige Intensitäten erläutert.

## 4.1 Optische Eigenschaften in Dielektrika eingebetteter Nanopartikel

Werden metallische Nanopartikel einem elektrischen Feld ausgesetzt, so verschieben sich deren freie Elektronen gegenüber dem Ionengitter. Die daraus resultierende, dem Feldvektor entgegengesetzte, Oberflächenladung verursacht ein elektrisches Feld innerhalb der Nanopartikel, das dem äußeren elektrischen Feld entgegenwirkt (Abb. 4.1). Die Stärke des inneren Feldes nimmt dabei mit der Stärke der Verschiebung zu. Diese kohärente Verschiebung der Elektronen, in Wechselwirkung mit dem inneren elektrischen Feld, resultiert in einem Dipol-Oszillator, welcher sich anhand der Elektronendichte und der Partikelgeometrie charakterisieren lässt. Die Resonanz dieses Oszillators wird als Oberflächenplasmonresonanz (SPR) bezeichnet. Eine theoretische Beschreibung der SPR ist Teil der Mie-Theorie für die Streuung und Absorption von Licht an sphärischen Teilchen [43, 10]. Die Mie-Theorie geht von einer geringen Teilchendichte aus, so dass eine gegenseitige Wechselwirkung der Partikel vernachlässigt werden kann. Für eine höhere Teilchendichte kann die

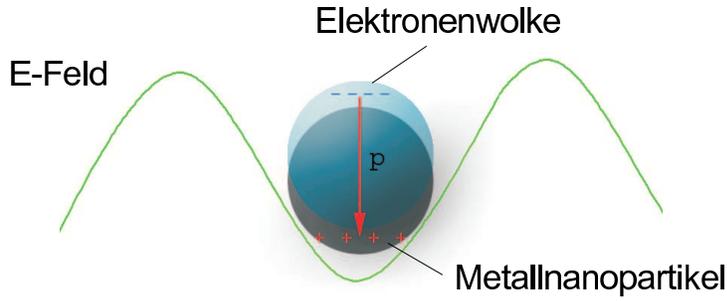


Abbildung 4.1: Veranschaulichung von Oberflächenplasmon-Oszillationen verursacht durch eine elektromagnetische Welle

Maxwell-Garnett Theorie herangezogen werden [43, 64].

Für Partikel, die im Vergleich zur örtlichen Variation des äußeren elektromagnetischen Feldes klein sind, gilt die quasistatische Näherung. Darin wird das anregende Feld als homogen über dem Partikelvolumen angenommen. Das Dipolmoment kann somit folgendermaßen dargestellt werden:

$$\vec{p}(\omega) = \alpha \varepsilon_0 \vec{E}_0(\omega) = 4\pi \varepsilon_0 R^3 \frac{\varepsilon_i(\omega) - \varepsilon_h}{\varepsilon_i(\omega) + 2\varepsilon_h} \vec{E}_0(\omega). \quad (4.1)$$

Dabei ist  $\alpha$  die Polarisierbarkeit des Nanopartikels,  $R$  dessen Radius,  $E_0$  das elektrische Feld der eingestrahlten elektromagnetischen Welle und  $\varepsilon_0$  die elektrische Permittivität des Vakuums. Des weiteren bezeichnet  $\varepsilon_i(\omega)$  und  $\varepsilon_h$  die relative komplexe Permittivität des Metalls und die der dielektrischen Matrix. Geht man von einer transparenten Matrix aus ( $\text{Im}[\varepsilon_h] \rightarrow 0$ ), so ergibt sich der Absorptionsquerschnitt zu

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega}{c\sqrt{\varepsilon_h}} \text{Im}[\alpha(\omega)] = 12\pi R^3 \frac{\omega\sqrt{\varepsilon_h}}{c} \frac{\varepsilon_i''(\omega)}{[\varepsilon_i'(\omega) + 2\varepsilon_h]^2 + \varepsilon_i''(\omega)^2}, \quad (4.2)$$

wobei  $\varepsilon_i'(\omega)$  dem Real- und  $\varepsilon_i''(\omega)$  dem Imaginärteil der elektrischen Permittivität des Metalls entspricht und nach Drude-Sommerfeld als

$$\varepsilon_i(\omega) = \varepsilon_b + 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (4.3)$$

dargestellt werden kann. Dabei beschreibt  $\gamma$  die Dämpfung der Elektronen-Oszillation und  $\varepsilon_b$  ist die komplexe elektrische Permittivität, die den Valenzelektronen der Atome zugeordnet wird. Die Plasmafrequenz freier Elektronen ist

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{m\varepsilon_0}} \quad (4.4)$$

mit der Dichte der freien Elektronen  $N$  und  $m$ , der effektiven Masse eines Elektrons. Aus Gleichung 4.1 und 4.2 folgt die Bedingung für die Mie-Resonanz bei der Frequenz  $\omega_{SP}$ :

$$[\varepsilon'_i(\omega_{SP}) + 2\varepsilon_h]^2 + \varepsilon''_i(\omega_{SP})^2 \rightarrow \text{Minimum}. \quad (4.5)$$

Ist der Imaginärteil der elektrischen Permittivität klein im Vergleich zum Realteil, oder nur geringfügig frequenzabhängig, folgt aus 4.5

$$\varepsilon'_i(\omega_{SP}) = -2\varepsilon_h. \quad (4.6)$$

Für den Fall, dass die Resonanzbedingung in Gleichung 4.6 erfüllt ist, kann das Dipolmoment und das lokale elektrische Feld in der Umgebung der Nanopartikel um Größenordnungen ansteigen und das Feld der einstrahlenden Welle übertreffen. Dieser Effekt beschreibt die, durch Oberflächenplasmonen verursachte, erhöhten nichtlinearen Eigenschaften von Metallnanopartikeln. Die Erfüllung von Gleichung 4.6 erfordert einen negativen Realteil der dielektrischen Funktion, was im sichtbaren Spektralbereich für Edelmetalle der Fall ist. Mithilfe von Gleichung 4.6 und durch Ersetzen des Realteils in Gleichung 4.3 lässt sich die SPR folgendermaßen darstellen:

$$\omega_{SP}^2 = \frac{\omega_p^2}{\text{Re}(\varepsilon_b) + 1 + 2\varepsilon_h} - \gamma^2. \quad (4.7)$$

Hieraus wird deutlich, dass die Valenzelektronen der Edelmetalle, welche sich in  $\varepsilon_b$  widerspiegeln, die spektrale Position der SPR beeinflussen. Ein Extinktionsspektrum in Abbildung 4.2 zeigt dies für verschiedene, in Glas eingebettete, Nanopartikel. So zeigen Silbernanopartikel typischerweise eine SPR-Bande um die 415 nm. Für Gold- und Kupfernanopartikel in Glas ist der Absorptionspeak im Bereich von 530 nm und 570 nm. In Abbildung 4.2 ist darüber hinaus ein breites Absorptionsband unterhalb der jeweiligen SPR zu erkennen, was auf die Interbandübergänge der Metallatome zurückzuführen ist. Für Silber liegt das Maximum dieser Absorption bei 310 nm und überlagert sich nur geringfügig mit der Resonanz der Oberflächenplasmonen.

Gleichung 4.7 beschreibt darüber hinaus qualitativ die Abhängigkeit der SPR von den dielektrischen Eigenschaften der Matrix. Ein größerer Wert der dielektrischen Konstanten bzw. des Brechungsindex führt zu einer Verschiebung der SPR zu größeren Wellenlängen [43, 7, 30]. In Abbildung 4.3 ist speziell für Silbernanopartikel die Abhängigkeit der SPR sowohl von der Größe als auch vom Brechungsindex der umgebenden Matrix zu erkennen.

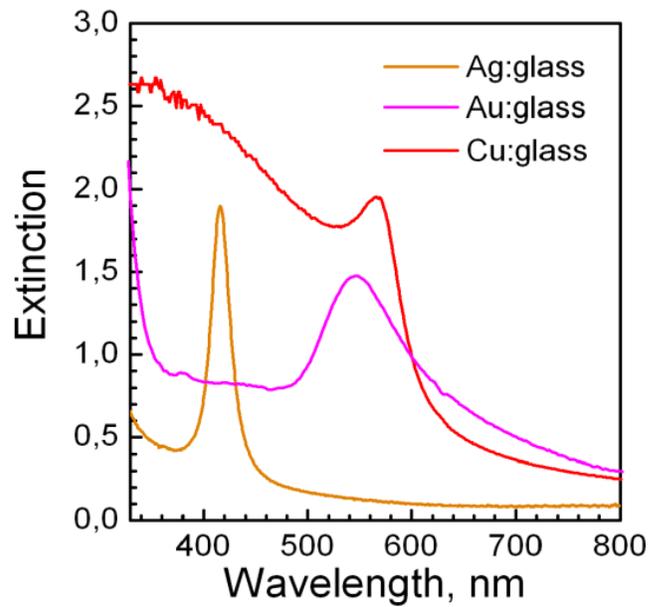


Abbildung 4.2: *Extinktionsspektrum von in Glas eingebetteten Silber-, Gold- und Kupfernanopartikeln.*

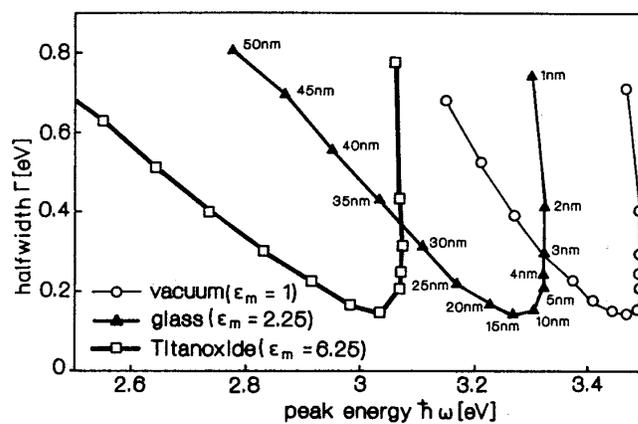


Abbildung 4.3: *Abhängigkeit der SPR von deren Größe und vom Brechungsindex der Matrix (speziell für Silbernanopartikel). Aufgetragen ist die Halbwertsbreite der SPR gegenüber der Position des Maximums [43].*

Die Abhängigkeit der SPR von der Größe der Partikel erklärt qualitativ, dass nichtsphärische Partikel mehrere verschiedene Resonanzen aufweisen. Somit besitzen Partikel mit drei unterschiedlich langen Achsen ( $a \neq b \neq c$ ), drei unterschiedliche Moden, welche mit der Polarisation der elektromagnetischen Welle verknüpft sind. Die Absorption lässt sich folgendermaßen darstellen:

$$\alpha_k(\omega) = \frac{4\pi}{3} abc \frac{\varepsilon_i(\omega) - \varepsilon_h}{\varepsilon_h + (\varepsilon_i(\omega) + \varepsilon_h)L_k}. \quad (4.8)$$

Hier ist  $L_k$  der Depolarisationsfaktor für die jeweilige Achse ( $\sum L_k = 1$ ). Je länger eine Achse im Verhältniss zu den anderen ist, desto kleiner ist der zugehörige Wert von  $L_k$ . Für sphärische Partikel ist  $L_a = L_b = L_c = \frac{1}{3}$ . Damit wird deutlich, dass ein polarisationsaufgelöstes Extinktionsspektrum Rückschlüsse auf die Form der Partikel ermöglicht. In Abbildung 4.4 ist das Spektrum für in Glas eingebettete elliptische Silbernanopartikel zu sehen ( $a = b \neq c$ ). Für senkrecht zu der langen Achse polarisiertes Licht ist die Absorptionsbande blau verschoben. Ist hingegen das Licht entlang der langen Achse polarisiert, verschiebt sich das Maximum der SPR zu größeren Wellenlängen. In Abbildung 4.5 ist eine mittels Transmissionselektronenmikroskop aufgenommene silbernanopartikelhaltige Glasprobe zu sehen, die gleichgerichtete elliptische Partikel enthält. Derartige Proben wurde bisher durch mechanische Deformation einer Glasprobe mit sphäroiden Nanopartikeln hergestellt. Diese Methode wird zur Herstellung verschiedenster Breitbandpolarisatoren genutzt [80]. In dieser Arbeit wird die laserinduzierte Formänderung von (Silber)-Nanopartikeln in Glas behandelt (Abschnitt 4.2.2).

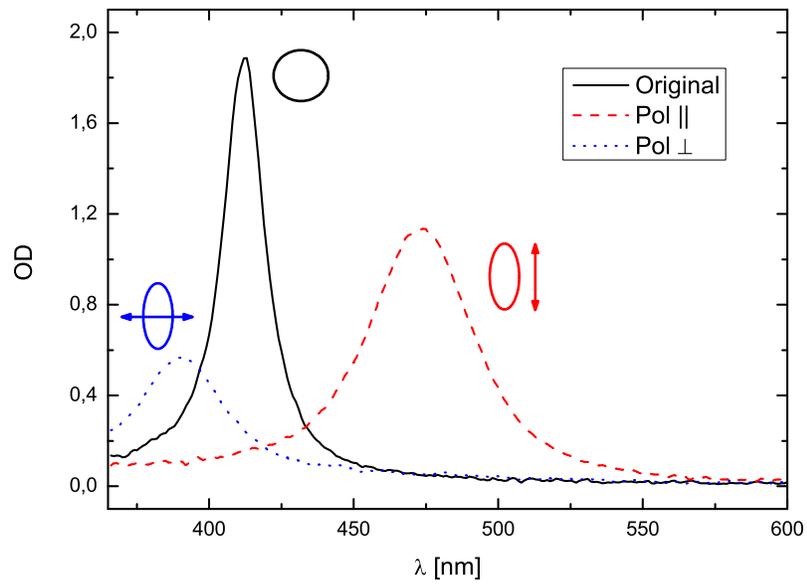


Abbildung 4.4: *Extinktionsspektrum von elliptischen Silbernanopartikeln in Glas für zwei verschiedene Polarisationsrichtungen (senkrecht und parallel zur langen Achse der Partikel).*

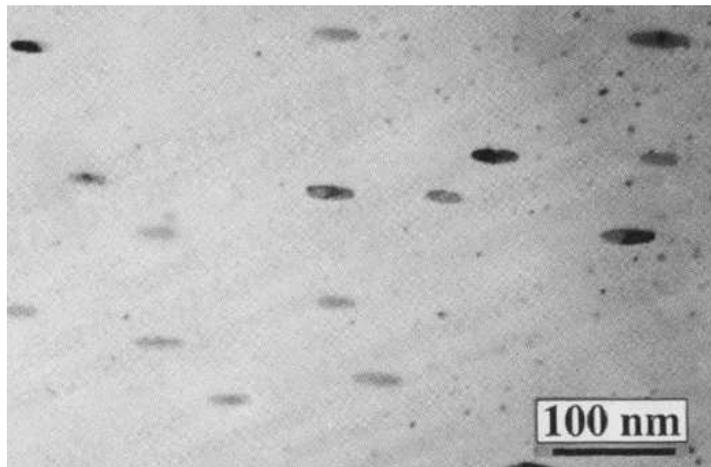


Abbildung 4.5: *Mittels Transmissionselektronenmikroskopie erstelltes Bild einer Glasprobe mit eingebetteten länglichen Silbernanopartikeln [32].*

## 4.2 Prozesse nach optischer Plasmonenanregung

Im vorherigen Abschnitt wurde nur das statische Verhalten von Metallnanopartikeln in Dielektrika beschrieben. Über welche möglichen Prozesse eine optische Plasmonenanregung abklingt, soll im Folgenden erläutert werden. Dabei ist zu unterscheiden, ob das Material nach der Anregung dauerhafte Modifikationen aufweist, oder ob die Anregungen transient sind und sich der Ausgangszustand wieder einstellt.

### 4.2.1 Transiente optische Anregung der Oberflächenplasmonen

In Abbildung 4.6 ist schematisch der Relaxationsverlauf von Oberflächenplasmonen nach einer transienten Anregung mit einem ultrakurzen Laserpuls dargestellt [8].

Die Absorption eines solchen Laserpulses bewirkt im Nanopartikel eine kollektive Oszillation der Elektronen (Abb. 4.6(a)). Während dieses quasi-instantanen Vorgangs bleibt die Phase zwischen dem elektromagnetischen Feld und den Elektronen erhalten. Die Dichte der Elektronen im angeregten Zustand hängt dabei von der Form des Laserpulses ab. Dieser Zustand hält wenige Femtosekunden an [8, 47].

Nun folgt eine Thermalisierung des Elektronensystems (Abb. 4.6(b)). Die Temperatur steigt auf mehrere hundert Kelvin und hängt von der Intensität des Lasers ab [8]. Die Dauer dieses Vorgangs korreliert mit der Größe der Partikel und liegt im Bereich einiger hundert Femtosekunden [8, 21, 53, 1, 14, 39]. Hierbei führen Elektron-Elektron-Streuungen, sowie Streuung der Elektronen an der Oberfläche der Nanopartikel zu einem Verlust der Phasenbeziehung.

In einem weiteren Schritt übertragen die Elektronen ihre thermische Energie auf das Gitter der Nanopartikel (Abb. 4.6(c)). Das heißt die Temperatur der Elektronen sinkt und die der Phononen steigt. Dieser Prozess wird üblicherweise anhand eines Zwei-Temperaturen-Modells (2TM/TTM) beschrieben [8, 5]. Die entsprechenden Zeitkonstanten bewegen sich zwischen 100 fs und 5 ps [8]. Parallel zu der Elektronen-Gitter-Kopplung können periodische Volumenschwingungen (Akustische Phononen) auftreten [51, 35, 59]. Da sich die Zeitskalen für die Thermalisierung des Elektronensystems und die der Elektronen-Phononen-Wechselwirkung überlagern, ist eine exakte Trennung der beiden Prozesse nicht möglich.

Als letzter Schritt wird die thermische Energie vom Gitter des Nanoteilchens auf

die der umgebenden Matrix übertragen (Abb. 4.6(d)). Dieser Prozess ist abhängig von der thermischen Leitfähigkeit der Matrix und bewegt sich in Zeitskalen von 1 - 100 ps [8].

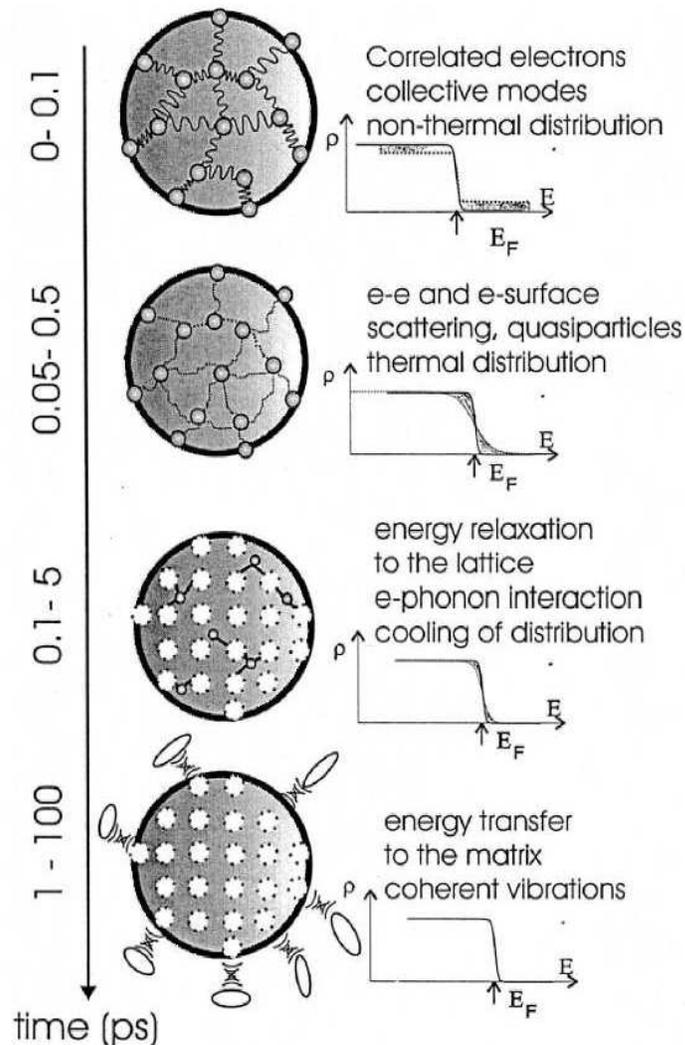


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung zu den Relaxationsprozessen in metallischen Nanopartikeln für Anregungen ohne dauerhafte Veränderung des Systems [8].

## 4.2.2 Permanente laserinduzierte Formänderung der Nanopartikel

Alle Erkenntnisse zu den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Prozessen wurden aus Experimenten gewonnen, für die keine permanenten Veränderungen der

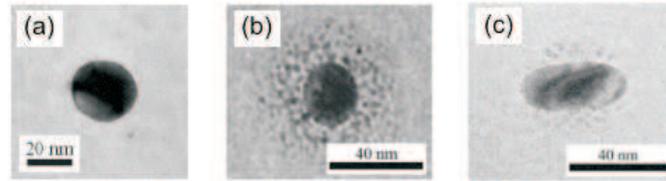


Abbildung 4.7: Mittels Transmissionselektronenmikroskopie erstelltes Bild von in Glas eingebetteten Silbernanopartikeln: (a) unbearbeitet; (b) laserinduzierte Formänderung im Singleshot-Modus; (c) laserinduzierte Formänderung im Multishot-Modus [67].

Glasprobe zu beobachten sind. Wie einleitend erwähnt, verursacht die Bestrahlung mit Femtosekunden-Laserimpulsen unter bestimmten Bedingungen eine dauerhafte Veränderung des Materials. Dies kann mit einer Größenreduktion der Nanopartikel einhergehen, was für unterschiedlichste Konstellationen von Partikeln und Matrix bereits untersucht wurde [72, 35, 79]. Ein anderer Prozess ist die Formänderung der eingebetteten Nanopartikel, wodurch das Material nicht nur seine isotropen optischen Eigenschaften ändert, sondern lokal (am Ort der Bestrahlung) dichroitisch wird. Hierbei ist zwischen „Singleshot“- und „Multishot“-Modus zu unterscheiden [69, 33, 34, 56]. Für den Singleshot-Modus führt schon ein einziger Laserimpuls zu einem deutlich sichtbaren Dichroismus. Mikroskopisch ändert sich dabei die Form der sphärischen Nanopartikel zu abgeplatteten Rotationsellipsoiden mit einer verkürzten Symmetrieachse entlang der Laserpolarisation (Abb. 4.7(b)). Im Multishot-Modus hingegen entsteht mittels Bestrahlung vieler Laserimpulse (relativ niedriger Intensität) ein verlängertes Rotationsellipsoid mit der (verlängerten) Symmetrieachse entlang der Laserpolarisation (Abb. 4.7(c)). Die Bestrahlung im Multishot-Modus ermöglicht ein deutlich größeres Aspektverhältnis der Nanopartikel und damit eine größere Aufspaltung der Plasmonenresonanz, was für technische Anwendungen von besonderem Interesse ist [62, 55, 70]. In dieser Arbeit wurde die Dynamik der laserinduzierten Formänderung speziell im Multishot-Modus untersucht.

Im Folgenden wird nun ein Überblick über die aktuellen Erkenntnisse zu den hierfür verantwortlichen Prozessen gegeben. Eine ausführlichere Zusammenfassung zum Stand der Forschung findet sich in [67].

## Elektron-Phononen-Wechselwirkung

Für hohe Anregungsintensitäten ist die Beschreibung der Elektronen-Phononen Wechselwirkung mittels des allgemein gebräuchlichen Zwei-Temperaturen-Modells (2TM/TTM) ungenügend. Insbesondere die Annahme einer linearen temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität und die Annahme eines Temperaturunabhängigen Elektronen-Phononen-Wechselwirkungsterms ist für die Anregung mittels intensiver ultrakurzer Laserpulse nicht ausreichend. Eine Folge der Temperaturabhängigkeit des Wechselwirkungsterms ist, dass mit erhöhter Elektronentemperatur (also bei erhöhter Laserpulsintensität) die Wechselwirkungszeit zunimmt [2, 31].

## Wärmeübertrag in die Matrix

Um zusätzlich den Wärmeübertrag vom Partikel in die umgebende Glasmatrix zu beschreiben, ist eine Erweiterung des Zwei-Temperaturen-Modells zu einem Drei-Temperaturen-Modell notwendig [71, 74]. Außerdem ist eine Erwärmung der Matrix durch Emission von Elektronen oder Ionen aus dem Partikel möglich.

## Nichtlineare Ionisation

Der wichtigste Effekt der in dieser Arbeit angewandten laserinduzierten dauerhaften Materialmodifikation ist die nichtlineare Ionisation. Im Fall linearer Photoionisation bewirkt die Absorption eines Photons, dessen Energie größer als die Ionisationsenergie ist, dass sich ein Elektron aus dem Potential des Atoms entfernt. Dieser Vorgang ist unabhängig von der Laserintensität. Lediglich das Ausmaß der Ionisierung hängt linear mit der Intensität zusammen. Reicht jedoch die Energie des einzelnen Photons nicht aus, so kann nur nichtlineare Ionisation stattfinden. Dies geschieht entweder durch Multiphotonenabsorption oder Tunnelionisation. Die Wahrscheinlichkeit für Tunnelionisation wird dadurch erhöht, dass ein starkes elektrisches Feld das Coulomb-Potential des Atoms unterdrücken kann. Weiterhin besteht die Möglichkeit der nichtlinearen Stoßionisation, die mit der Dichte der Elektronen zunimmt [60]. Der Energieübertrag durch nichtlineare Ionisation ist deutlich schneller als der Wärmeübertrag in die Matrix.

## **Emission von Elektronen**

Ultrakurze Lichtimpulse hoher Intensität bewirken, über die starke Anregung der Oberflächenplasmonen, eine Emission von Elektronen. Dies wurde anhand zahlreicher Experimente an Silbernanopartikeln untersucht [12, 23, 20, 38, 45, 44, 48, 54]. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit der Tunnelionisation der Elektronen vom Silber in das Leitungsband der Glasmatrix, was, aufgrund der Zusammensetzung der Energiebänder, schon bei einfacher Photoemission möglich ist [56]. Elektronen, die aufgrund der Wechselwirkung mit dem Laserimpuls emittiert werden, verteilen sich anisotrop in Richtung der Laserpolarisation. Dies führt zu einer starken gerichteten elektrischen Feldverstärkung in der Umgebung des Nanopartikels, wodurch die Elektronenemission weiter erhöht wird [36, 26, 27]. Bei diesem Vorgang können sich die emittierten Elektronen in einem Potential in der Glasmatrix einlagern, so dass diese nicht mehr dem oszillierenden elektrischen Feld folgen.

## **Emission von Ionen**

Die Ionisation der Nanopartikel verändert die Ladungsverhältnisse, so dass diese positiv geladen werden. Zusätzlich nimmt deren Temperatur zu. Dies hat zur Folge, dass die thermische, sowie elektrische Stabilität der Partikel verloren geht. Sobald nach einigen Pikosekunden dieses energetische Ungleichgewicht den Wert der Bindungsenergie übersteigt, werden Silberionen emittiert [34, 69]. Dieser Vorgang wird als Coulomb-Explosion bezeichnet und führt zu einer Volumenreduktion des Nanopartikels [18].

## **4.3 Probenpräparation**

Die speziell in dieser Arbeit verwendeten silbernanopartikelhaltigen Glasproben wurden von der Firma CODIXX hergestellt [80]. Es handelt sich dabei um ein Zwischenprodukt für die Herstellung kommerzieller Breitband-Polarisationsfilter. Das prinzipielle Verfahren beruht auf dem Austausch der im Glas enthaltenen Natriumionen durch Silberionen. Danach aggregieren die Silberionen beim Ausheizen in einer reduzierenden Atmosphäre zu Nanopartikeln [7, 32]. Die Dicke des Glases beträgt 1,2 mm und die Nanopartikel befinden sich auf beiden Seiten der Glasfläche

bis in eine Tiefe von ca.  $6 \mu\text{m}$ . Der Durchmesser der Partikel beträgt  $30 - 40 \text{ nm}$ . Eine ausführliche Charakterisierung solcher Proben, insbesondere bezüglich der Größenverteilung sowie des Füllfaktors, findet sich in [70]. Um ein für diesen Aufbau optimales Messergebnis zu erzielen, wurde die nanopartikelhaltige Schicht auf einer Seite vollständig mittels einer zwölfprozentigen Fluorwasserstoffsäure entfernt. Die gegenüberliegende Seite wurde auf die gleiche Weise abgedünnt, bis die optische Dichte der Probe (im Bereich der Oberflächenplasmonresonanzen) einen Maximalwert von etwa 1,5 besitzt. Die Nanopartikelhaltige Schichtdicke beträgt dann noch ca.  $2 \mu\text{m}$  und der Füllfaktor liegt bei 0,001 [70]. Damit wird der Messbereich des im Pump-Probe-Aufbau befindlichen Spektrometers voll ausgenutzt, ohne in die Sättigung zu geraten. Gleichzeitig wird die Streuung des Pump-Pulses an der Probe vermindert (siehe Abschnitt 3.4.2).



# Kapitel 5

## Experimentelle Ergebnisse

In dieser Arbeit wurde erstmals die laserinduzierte, dauerhafte Formänderung von in Glas eingebetteten Silbernanopartikeln mittels Pump-Probe-Weißlichtspektroskopie untersucht. Die Präparation der Proben erfolgte gemäß Abschnitt 4.3 und die ermittelten Rohdaten wurden, wie in Abschnitt 3.4 beschrieben, aufgearbeitet. Untersucht wurden die dynamischen Veränderungen für jeden einzelnen Schritt während der Bearbeitung im Multishot-Modus. Diese Methode ermöglicht eine Formänderung der Nanopartikel mit besonders großem Verhältnis von Länge zu Breite und ist damit für die Herstellung neuartiger photonischer Materialien von besonderem Interesse [56, 67]. Die zentrale Wellenlänge des Pump-Pulses, das heißt die Wellenlänge des Femtosekunden-Bearbeitungs-Pulses, beträgt für alle Messungen 400 nm. Sind die vorgestellten Daten nicht extra gekennzeichnet, beträgt die Intensität des Pump-Pulses  $I_{Pump} \approx 0,5 \text{ TW/cm}^2$  und die Polarisation ist parallel der des Probe-Pulses gerichtet ( $\vec{E}_{Pump} \parallel \vec{E}_{Probe}$ ). In Abschnitt 5.1 werden zunächst empirisch die Beiträge diskutiert, die sich auf der Femto- und Pikosekunden-Zeitskala als Reaktion auf den ersten Anregungsimpuls in den Pump-Probe-Experimenten beobachten lassen. Danach werden in Abschnitt 5.2 die permanenten Änderungen des Extinktionsspektrums durch sukzessive Bestrahlung mit bis zu 1000 Anregungsimpulsen vorgestellt. Darauf aufbauend werden in Abschnitt 5.3 die entsprechenden Veränderungen der transienten Beiträge auf der Ultrakurzzeitskala diskutiert. In Abschnitt 5.4 wird kurz auf das Streuverhalten der Probe eingegangen. Um die Übersicht zu gewährleisten, wurde bei der Vorstellung aller Daten stichpunktartig möglichen Interpretationen aus Abschnitt 5.5 vorgegriffen.

## 5.1 Ultrakurzzeit-Dynamik nach dem ersten Laserpuls

Die transienten Änderungen der optischen Dichte der Probe ( $\Delta OD_{\Delta t}(\lambda)$ ), die sich nach dem ersten Laserpuls (von insgesamt 500) auf der Ultrakurzzeitskala beobachten lassen, können im Wesentlichen durch vier verschiedene spektrale Beiträge charakterisiert werden. Abbildung 5.1 zeigt zur Illstration dieser Beiträge einen Ausschnitt (der ersten 30 ps) einer entsprechenden Messung in dreidimensionaler Darstellung. Die in der Abbildung markierten Beiträge werden im Weiteren wie folgt bezeichnet:

- $A_{\Delta t}$ : Starkes Ausbleichen bei 412 nm (Sättigung der Plasmonenbande);
- $B_{\Delta t}$ : Anstieg der optischen Dichte innerhalb  $\approx 3$  ps bei 450 nm (Verbreiterung und Verschiebung der gesättigten Plasmonenbande  $A_{\Delta t}$ );
- $C_{\Delta t}$ : Relativ schmalbandiger positiver Beitrag bei 403 nm, welcher sich aufgrund der Überlagerung mit dem starken negativen Signal bei 412 nm ( $A_{\Delta t}$ ) als Stufe zeigt (evt. Signal, welches mit der Verkleinerung einiger Partikel verknüpft ist);
- $D_{\Delta t}$ : Zunahme der optischen Dichte bei 343 nm innerhalb einer Pikosekunde (evt. Farbzentren).

Um den zeitlichen Verlauf der in Abbildung 5.1 gekennzeichneten Bereiche besser charakterisieren zu können, wurde das Spektrum für jeden Zeitpunkt empirisch parametrisiert. Die beste Anpassung ergab sich mittels drei Lorentz-Funktionen ( $A$ ,  $B$  und  $C$ ) und einer Gauß-Funktion ( $D$ ):

$$\begin{aligned}
 \Delta OD_{\Delta t}(\lambda) &= A_{\Delta t}(\lambda) + B_{\Delta t}(\lambda) + C_{\Delta t}(\lambda) + D_{\Delta t}(\lambda) \\
 &= \hat{A}_{\Delta t} \cdot \left[ \frac{w_{A,\Delta t}^2}{(\lambda - \lambda_{A,\Delta t})^2 + w_{A,\Delta t}^2} \right] \\
 &+ \hat{B}_{\Delta t} \cdot \left[ \frac{w_{B,\Delta t}^2}{(\lambda - \lambda_{B,\Delta t})^2 + w_{B,\Delta t}^2} \right] \\
 &+ \hat{C}_{\Delta t} \cdot \left[ \frac{w_{C,\Delta t}^2}{(\lambda - \lambda_{C,\Delta t})^2 + w_{C,\Delta t}^2} \right] \\
 &+ \hat{D}_{\Delta t} \cdot \exp \left[ -\frac{(\lambda - \lambda_{D,\Delta t})^2}{2w_{D,\Delta t}^2} \right].
 \end{aligned} \tag{5.1}$$

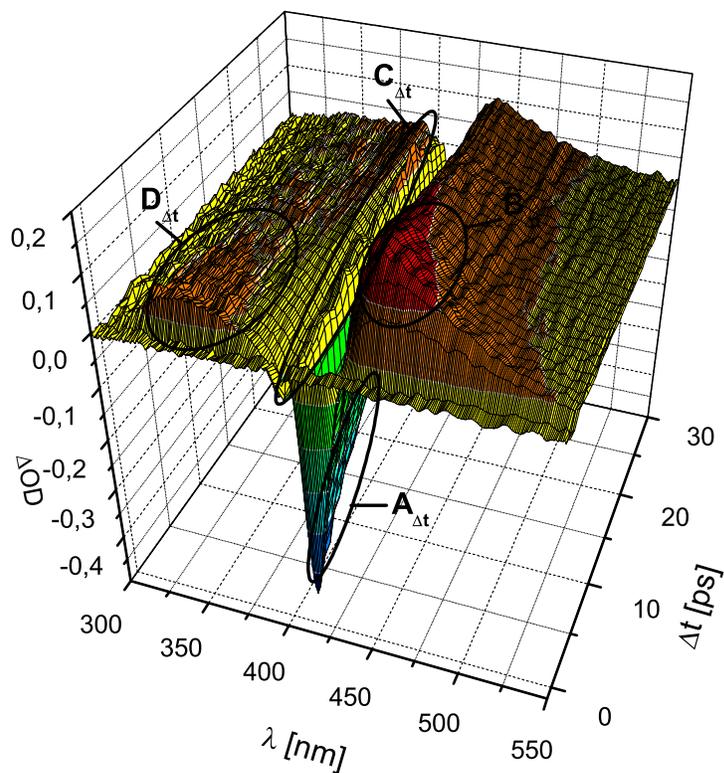


Abbildung 5.1: Ultrakurzzeitverhalten einer silbernanopartikelhaltigen Glasprobe nach Anregung mittels eines fs-Laserpulses (Änderung der optischen Dichte  $\Delta OD$  in Abhängigkeit von Wellenlänge  $\lambda$  und Verzögerungszeit  $\Delta t$ ).

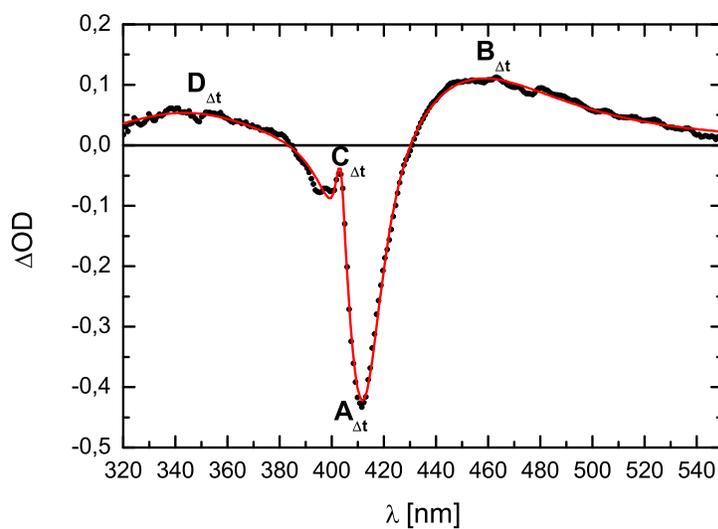


Abbildung 5.2: Gemessenes Spektrum und Anpassung in vier Bereichen mittels Gleichung 5.1 (Als Beispiel für  $\Delta t = 1$  ps).

Ein Beispiel für eine solche Anpassung ist in Abbildung 5.2 gezeigt. Aus der Anpassung des kompletten Datensatzes mit diesen Funktionen wurden die Parameter (Zentralfrequenz, Breite und Amplitude) der vier Beiträge als Funktion der Zeit gewonnen. Die so erhaltenen Zeitverläufe werden im Folgenden vorgestellt.

Das quasi-instantane Ausbleichen für **Beitrag  $A_{\Delta t}(\lambda)$**  bleibt im zeitlichen Verlauf sowohl in der Breite mit  $w_{A,\Delta t} = 10$  nm als auch in der spektralen Position mit  $\lambda_{A,\Delta t} = 412$  nm konstant. Beide Werte entsprechen der durch die Oberflächenplasmonen induzierten Absorption im Ausgangsspektrum der unbestrahlten Probe. Nachdem die Amplitude  $\hat{A}_{\Delta t}$  während der Dauer des Pump-Pulses ( $< 150$  fs) einen Wert von  $-0,6$  einnimmt, fällt dieser Wert innerhalb von  $15$  ps auf etwa die Hälfte zurück (Abb. 5.3). Im weiteren zeitlichen Verlauf nimmt  $|\hat{A}_{\Delta t}|$  deutlich langsamer ab und nähert sich dem stationären Zustand. Dieser wird für Zeiten größer  $700$  ps erreicht und ergibt sich aus dem ersten Extinktionsspektrum im Multishot-Bestrahlungsverlauf ( $\hat{A}_{tL} = -0,08$ ; siehe Abschnitt 5.2). Messungen mit unterschiedlichen Pump-Intensitäten (jedoch oberhalb der Modifikationsschwelle) zeigen den gleichen Verlauf bei  $412$  nm und insbesondere eine gleiche Amplitude (Abbildung 5.4) - dies spricht für eine Sättigung der Plasmonenresonanz. Andere spektrale Bereiche hingegen zeigen eine Intensitätsabhängigkeit (als Beispiel in Abb. 5.4 für  $437$  nm).

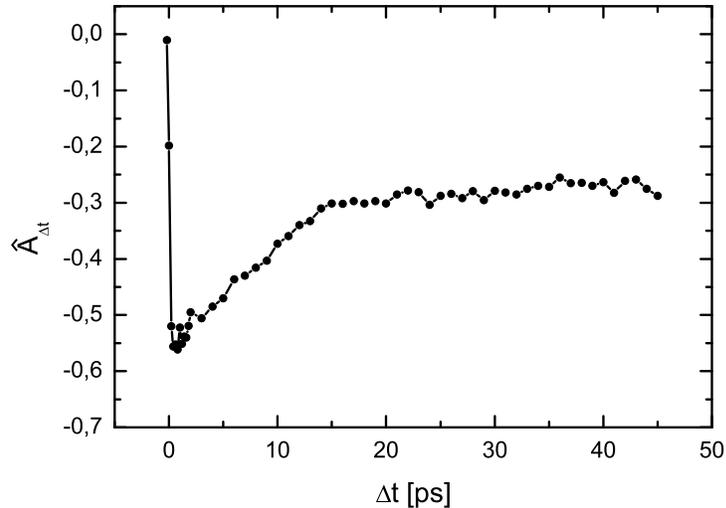


Abbildung 5.3: Zeitverlauf der Amplitude  $\hat{A}_{\Delta t}$  aus Anpassung nach Gleichung 5.1 ( $w_A = 10$  nm und  $\lambda_A = 412$  nm sind konstant).

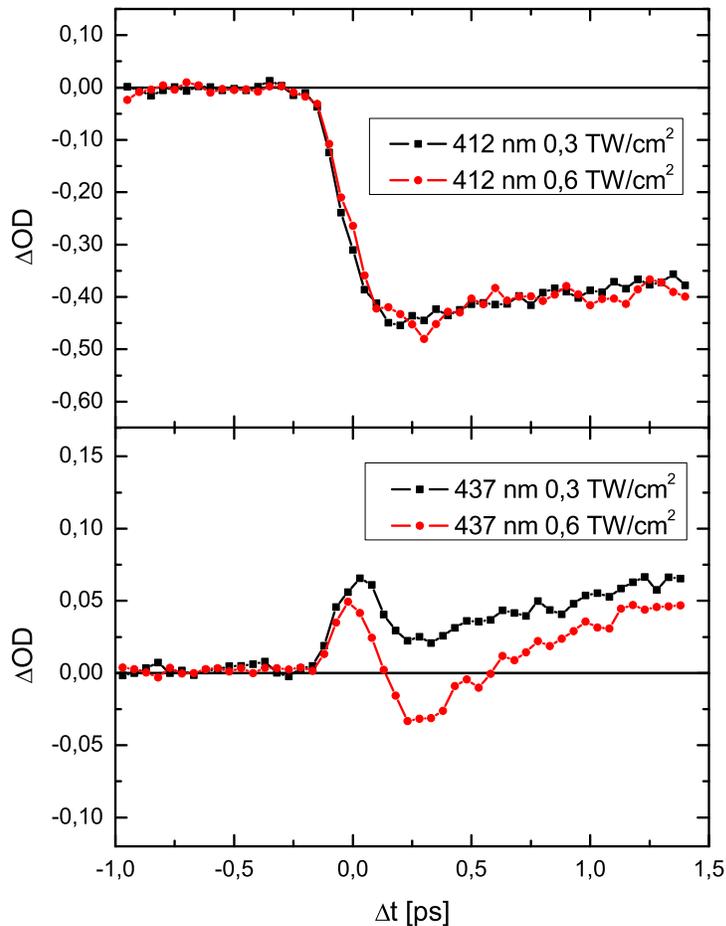


Abbildung 5.4: Zeitverlauf für zwei unterschiedliche Intensitäten. Im Gegensatz zu 437 nm ist der Verlauf bei 412 nm für beide Intensitäten vergleichbar.

Die Zunahme der optischen Dichte für **Beitrag**  $B_{\Delta t}(\lambda)$  erreicht nach 5 ps ein Maximum und nimmt dann innerhalb  $\approx 15$  ps relativ schnell ab (Abb. 5.5(a)). Im weiteren Verlauf nähert sich  $\hat{B}_{\Delta t}$  (wie bei A) dem stationären Zustand, welcher für Zeiten größer 700 ps erreicht wird ( $\hat{B}_{tL} = 0,03$ ; siehe Abschnitt 5.2). Die spektrale Position verschiebt sich während des Pump-Pulses ( $< 150$  fs) ins Rote ( $\lambda_{B,\Delta t} = 450$  nm), schiebt sich dann zurück und bleibt ab  $\approx 15$  ps bei  $\lambda_{B,\Delta t} = 422$  nm näherungsweise konstant (Abb. 5.5(b)). Die Breite  $w_{B,\Delta t}$  beträgt zu Beginn 60 nm und stellt sich nach 3 ps auf einen Endwert von  $\approx 30$  nm ein (Abb. 5.7(c)). Messungen mit unterschiedlichen Pump-Intensitäten zeigen eine größere spektrale Verschiebung und Verbreiterung von  $B_{\Delta t}(\lambda)$  (Abb. 5.6). Der entgegengesetzte Verlauf zu  $A_{\Delta t}(\lambda)$  bestätigt, dass es sich bei  $B_{\Delta t}(\lambda)$  um eine Verschiebung und Verbreiterung der gesättigten Plasmonenbande handelt.

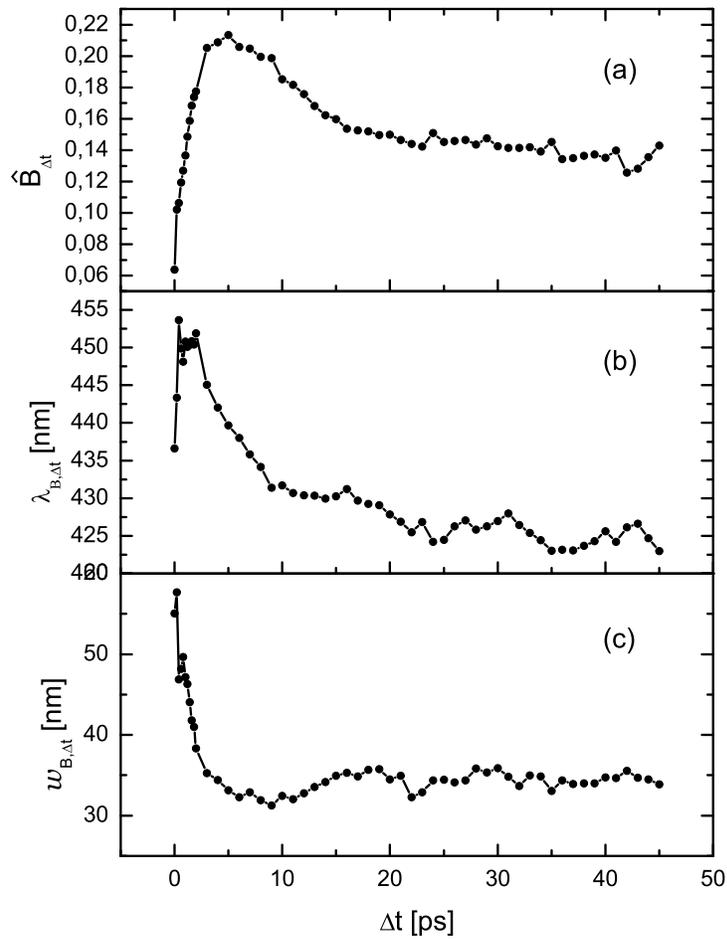


Abbildung 5.5: Zeitverlauf der Parameter für  $B_{\Delta t}(\lambda)$  (Anpassung nach Gl. 5.1).

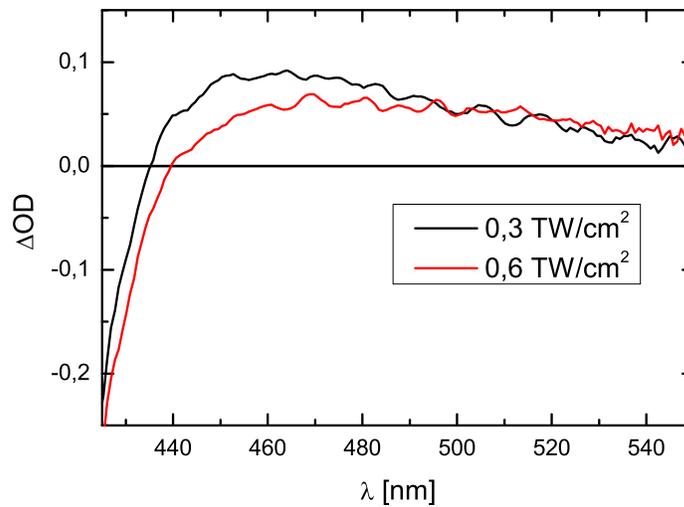


Abbildung 5.6: Spektrale Änderung der optischen Dichte zu einer Verzögerungszeit von  $\Delta t = 0,4$  ps. Gezeigt für zwei unterschiedliche Intensitäten.

Der relativ kleine **Beitrag**  $C_{\Delta t}(\lambda)$  ist aufgrund der in diesem Bereich durchgeführten Streukorrektur fehlerbehaftet (Siehe Abschnitt 3.4.2). Speziell für die in Abb. 5.7 dargestellte Messung wurde eine Korrektur zwischen 395 nm und 405 nm durchgeführt. Aufgrund dieser Unsicherheit werden die Absolutwerte nicht diskutiert. Erkennbar ist ein Anstieg während der Pulsdauer ( $< 150$  fs) und eine Abnahme innerhalb von 15 ps auf etwa 20 % des Ausgangswertes (Abb. 5.7). Eine mögliche Erklärung für dieses Signal sind Partikel, welche im Verhältnis eine große Anzahl Elektronen emittieren und dementsprechend eine starke Ionisierung aufweisen.

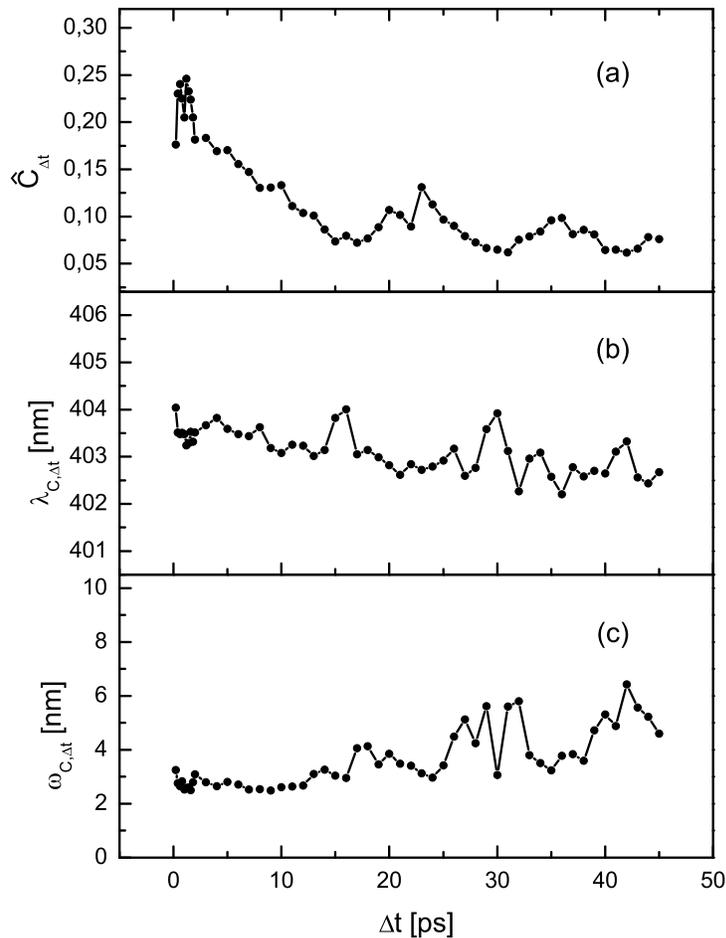


Abbildung 5.7: Zeitverlauf der Parameter für  $C_{\Delta t}(\lambda)$  (Anpassung nach Gl. 5.1).

Der **Beitrag**  $D_{\Delta t}(\lambda)$  bleibt im Verlauf der Zeit in der spektralen Position konstant ( $\lambda_{D,\Delta t} = 343 \text{ nm}$ ). Nach dem Anstieg der Amplitude  $\widehat{D}_{\Delta t}$  während der Dauer des Pump-Pulses, klingt diese innerhalb von 15 ps auf Null ab (Abb. 5.8(a)). Im gleichen Zeitraum verringert sich die spektrale Breite  $w_{D,\Delta t}$  auf etwa die Hälfte (Abb. 5.8(b)). Hier sei darauf hingewiesen, dass die Multishot-Dynamik zeigt, dass  $D_{\Delta t}(\lambda)$  nach 15ps nur scheinbar auf Null abfällt (durch einen Ausläufer von  $B_{\Delta t}(\lambda)$ ). Eine mögliche Erklärung für dieses Signal sind Farbzentren in der Glasmatrix.

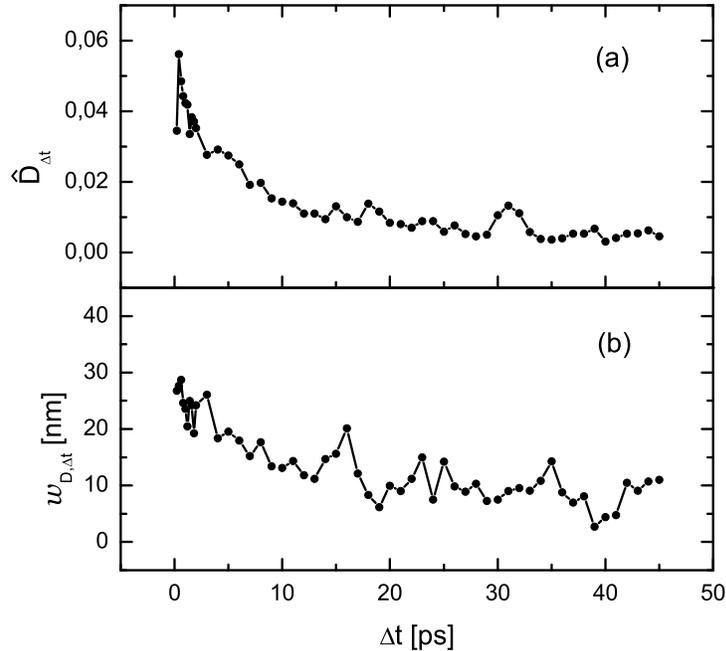


Abbildung 5.8: Zeitverlauf der Parameter für  $D_{\Delta t}(\lambda)$  aus Anpassung nach Gleichung 5.1 ( $\lambda_{D,\Delta t} = 343 \text{ nm}$  ist konstant).

### Polarisationsabhängigkeit der Ultrakurzzeit-Dynamik

Ist die Polarisationsrichtung des Probe-Pulses senkrecht zu der des Pump-Pulses, so zeigt die Charakteristik der Ultrakurzzeit-Dynamik bis auf eine geringfügig erhöhte Amplitude bei 460 nm ein ähnliches Verhalten. In Abbildung 5.9 ist hierzu der spektrale Vergleich für  $\Delta t = 5 \text{ ps}$  aufgetragen. Der zeitliche Verlauf ist für zwei Wellenlängen in Abbildung 5.10 zu sehen (Die Intensität des Pump-Pulses beträgt hier  $I_{Pump} \approx 0,7 \text{ TW/cm}^2$ ).

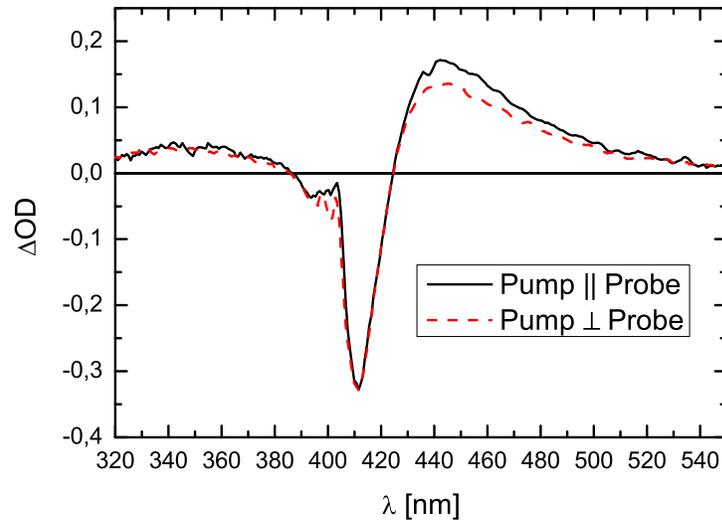


Abbildung 5.9: *Spektrum für  $\Delta t = 5$  ps. Probe-Polarisation parallel und senkrecht zur Pump-Polarisation.*

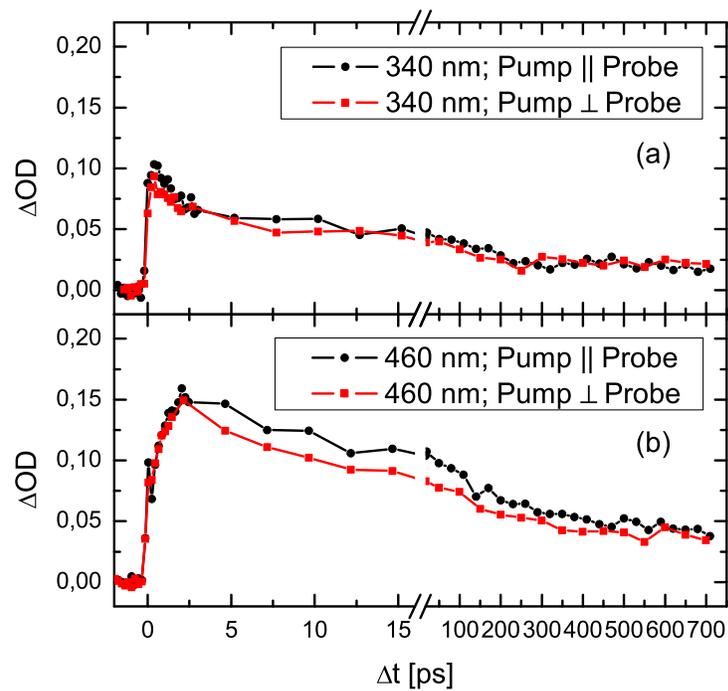


Abbildung 5.10: *Ultrakurzzeitverhalten für eine Probe-Polarisation parallel und senkrecht zur Pump-Polarisation ( $I_{\text{Pump}} \approx 0,7$  TW/cm<sup>2</sup>).*

## Kohärente Beiträge

Es ist bekannt, dass Glas selbst eine schwache nichtlineare Reaktion zeigt. Es handelt sich dabei um kohärente Beiträge [42], die im Fall von reinem Glas zur Chirpkorrektur des Probe-Pulses genutzt werden können (siehe Abschnitt 3.4.3). In den hier vorgestellten Messdaten äußert sich dies als transienter Beitrag, der sich mit dem eigentlich interessierenden, länger andauernden Signal von den Nanopartikeln überlagert (Abb. 5.11). Eine Vergleichsmessung an einer Glasprobe ohne Silbernanopartikel zeigt, wie dieses Signal quasi-instantan entsteht und innerhalb der Pulsdauer wieder abfällt (Abb. 5.11). Aufgrund dieser Überlagerung werden die ersten 150 fs im Folgenden nicht im Detail diskutiert.

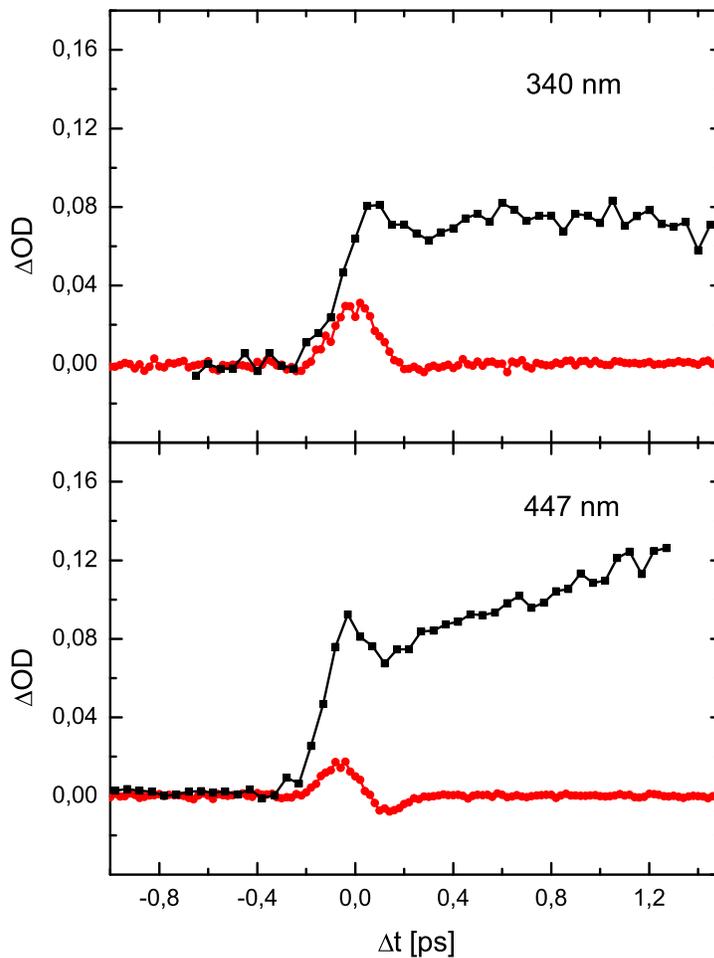


Abbildung 5.11: Ultrakurzzeitverhalten für zwei Probe-Wellenlängen einer silbernanopartikelhaltigen Glasprobe (schwarze Quadrate). Zum Vergleich eine Messung an Glas ohne Partikel (rote Punkte).

## 5.2 „Langzeit“-Extinktionsspektren im Multishot-Bestrahlungsverlauf

Im vorherigen Abschnitt wurde die Ultrakurzzeitdynamik nach dem ersten Laserpuls, das heißt nach dem ersten Bearbeitungsschritt, betrachtet. Die Extinktionsspektren im Multishot-Bestrahlungsverlauf spiegeln den „Langzeit“-Zustand der Probe unmittelbar vor dem folgenden Bearbeitungsimpuls wider ( $\Delta t = tL = 10$  ms). Die Polarisation des spektral breiten Probe-Pulses ist parallel zur Polarisation des Bearbeitungspulses und damit entlang der verlängerten Achse der formgeänderten Nanopartikel (in der Literatur werden vergleichbare Spektren mit „P-Pol“ bezeichnet [69, 76]). Anhand dieser Information über den Probenzustand während der Bearbeitung kann die Wirkung der folgenden Laserpulse und die dazugehörige Ultrakurzzeitdynamik besser verstanden werden (Siehe Abschnitt 5.3). In Kapitel 3 ist unter Abbildung 3.10 ein derartiger Verlauf des (absoluten) Extinktionsspektrums einer nanopartikelhaltigen Glasprobe in Abhängigkeit von der Zahl  $n$  der eingestrahlten Laserpulse aufgetragen. Hierbei zeigt sich die Formänderung der Nanopartikel als Abnahme der optischen Dichte im Bereich der Plasmonenresonanz bei 412 nm verknüpft mit dem Entstehen einer neuen Absorptionsbande bei etwa 450 nm.

Um den Vergleich zu den Daten aus der Ultrakurzzeit-Dynamik zu vereinfachen, wurde nicht das Absolutspektrum, sondern die Änderung des Extinktionsspektrums betrachtet ( $\Delta OD$  bezogen auf den Ausgangszustand der Probe). In Abbildung 5.12 ist dies für verschiedene Bearbeitungsschritte dargestellt. Im Gegensatz zu den Daten aus den Pump-Probe Messungen, welche sich immer auf den Ausgangszustand vor dem jeweiligen Laserpuls beziehen, wird hier die Referenz immer auf den absoluten Ausgangszustand (vor dem 1. Laserpuls) hergestellt (für eine differenzielle Darstellung sind die stationären Änderungen zu klein). Um die Daten handhabbar zu diskutieren, wurden diese in Abhängigkeit von der Zahl  $n$  der eingestrahlten Laserpulse empirisch parametrisiert. Die Anpassung erfolgte (gemäß der Nomenklatur aus Abschnitt 5.1) für drei Bereiche, jeweils in Form einer Lorentz-Funktion:

$$\begin{aligned}
\Delta OD_{tL}(\lambda) &= A_{tL}(\lambda) + B_{tL}(\lambda) + C_{tL}(\lambda) \\
&= \hat{A}_{tL} \cdot \left[ \frac{w_{A,tL}^2}{(\lambda - \lambda_{A,tL})^2 + w_{A,tL}^2} \right] \\
&+ \hat{B}_{tL} \cdot \left[ \frac{w_{B,tL}^2}{(\lambda - \lambda_{B,tL})^2 + w_{B,tL}^2} \right] \\
&+ \hat{C}_{tL} \cdot \left[ \frac{w_{C,tL}^2}{(\lambda - \lambda_{C,tL})^2 + w_{C,tL}^2} \right],
\end{aligned} \tag{5.2}$$

wobei zu erwähnen ist, dass die einzelnen Beiträge  $A_{tL}(\lambda)$ ,  $B_{tL}(\lambda)$  und  $C_{tL}(\lambda)$  nicht notwendigerweise mit den Beiträgen  $A_{\Delta t}(\lambda)$ ,  $B_{\Delta t}(\lambda)$  und  $C_{\Delta t}(\lambda)$  aus den Anpassungen zur Ultrakurzzeitdynamik verknüpft sind. Da für derartige Messungen eine Streukorrektur zu fehlerbehafteten Werten bei 400 nm führen kann (siehe Abschnitt 3.5.3), wurde der betreffende Spektralbereich nicht in die Anpassung mit einbezogen. Der Verlauf der Parameter aus den Anpassungen nach Gleichung 5.2 ist in Abbildung 5.13 bis 5.15 zu sehen. Dabei ist zu erkennen, dass der erste Laserpuls im Verhältnis zu allen weiteren eine starke Veränderung des Materials bewirkt. Im späteren Verlauf erhält man eine geringfügig bessere Anpassung, wenn der Beitrag  $B_{tL}(\lambda)$  mit einem Voigt-Profil, also die Faltung einer Lorentz-Funktion mit einer Gauß-Funktion, beschrieben wird. Da sich der Parameterverlauf nicht signifikant ändert, wird zur Minimierung der freien Variablen und zugunsten einer einfacheren Beschreibung eine solche Anpassung nicht weiter verfolgt.

**Beitrag  $A_{tL}(\lambda)$**  bleibt für verschiedene Laserpulse sowohl in der spektralen Breite mit  $w_{A,tL} = 10$  nm, als auch in der Position mit  $\lambda_{A,tL} = 412$  nm konstant. Beide Werte entsprechen der durch die Oberflächenplasmonen verursachten Absorption im Ausgangsspektrum der unbestrahlten Probe. Somit widerspiegelt die Amplitude  $\hat{A}$  die Abnahme der Partikel im Ausgangszustand. Nach dem ersten Laserpuls beträgt  $\hat{A}_{tL}$  schon  $-0,08$ , nimmt dann zunächst während der ersten ca. 100 Pulse weiter schnell zu und nähert sich im weiteren Verlauf zunehmend langsamer dem Wert  $-0,29$  an (Siehe Abb. 5.14(a)).

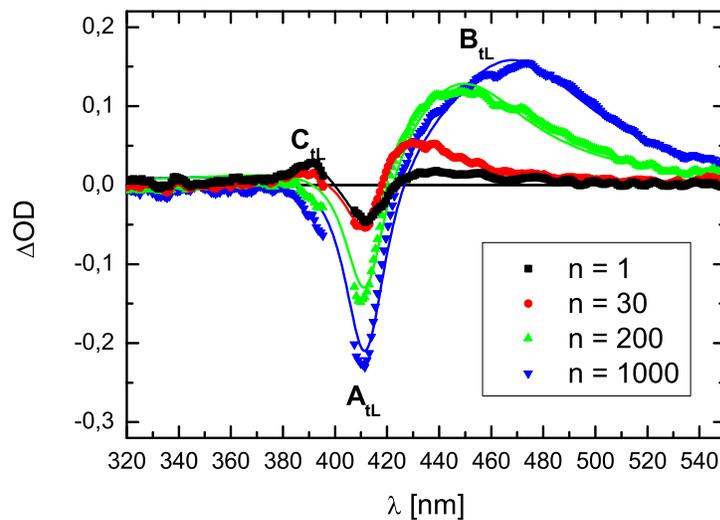


Abbildung 5.12: „Langzeit“-Änderung des Extinktionsspektrums nach Bearbeitung mit unterschiedlich vielen Laserpulsen (Anpassung nach Gleichung 5.2).

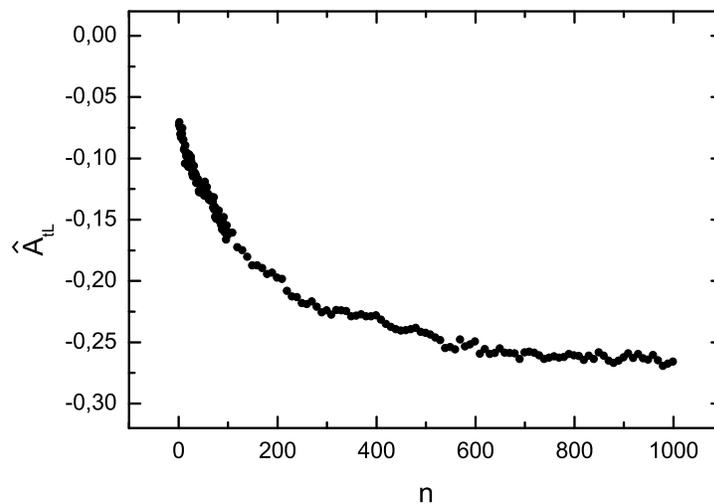


Abbildung 5.13: Verlauf für  $\hat{A}_{tL}$  aus Anpassung nach Gleichung 5.2 während der Bearbeitung mit 1000 Laserpulsen ( $w_{A,tL} = 10$  nm und  $\lambda_{A,tL} = 412$  nm sind konstant).

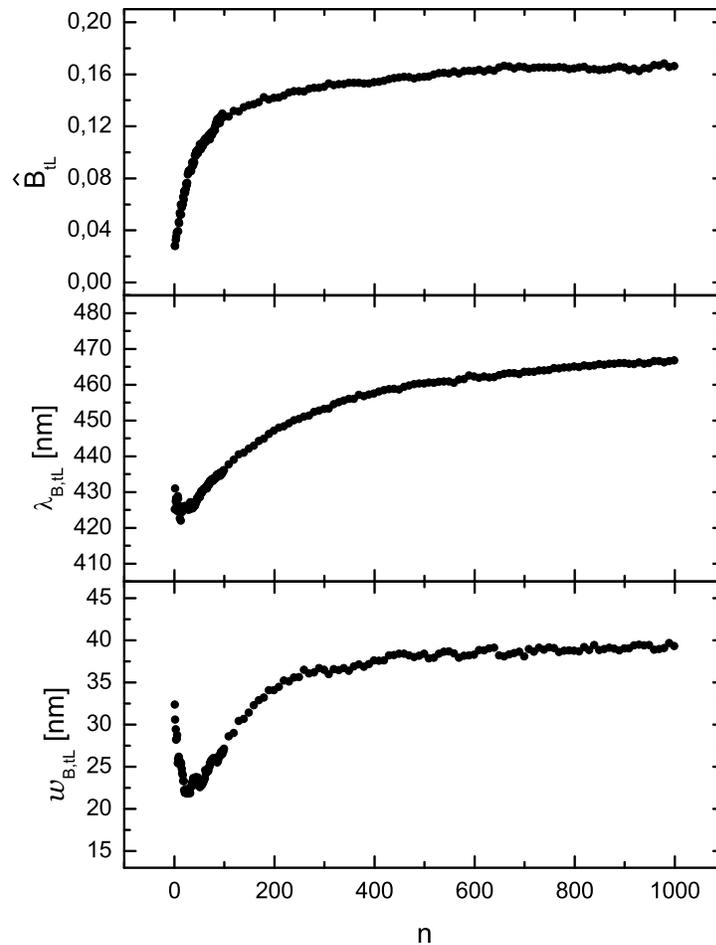


Abbildung 5.14: Verlauf der Parameter für  $B_{tL}(\lambda)$  aus Anpassung nach Gleichung 5.2 während der Bearbeitung mit 1000 Laserpulsen.

Der **Beitrag**  $B_{tL}(\lambda)$  entsteht bei  $\lambda_{B,tL} = 422$  nm mit einer Breite von  $w_{B,tL} = 31$  nm und der Amplitude  $\hat{B}_{tL} = 0,03$ . Im weiteren Verlauf nimmt die Amplitude zu und die Breite zunächst ab (siehe Abb. 5.15). Nach etwa 30 Laserpulsen erreicht  $w_{B,tL}$  mit 23 nm ein Minimum und nähert sich dann 40 nm. Dies deutet darauf hin, dass dem empirisch angepassten  $B_{tL}(\lambda)$  mindestens zwei gegenläufige Prozesse zugrunde liegen (Änderung der Plasmonenbande aufgrund: 1. „Halo“ geladener Teilchen; 2. Formänderung der Partikel). Die spektrale Position verschiebt sich zu größeren Wellenlängen und beträgt nach 500 Laserpulsen  $\lambda_{B,tL} = 467$  nm. Ab 500 Laserpulsen sind nur noch geringfügige Änderungen zu beobachten.

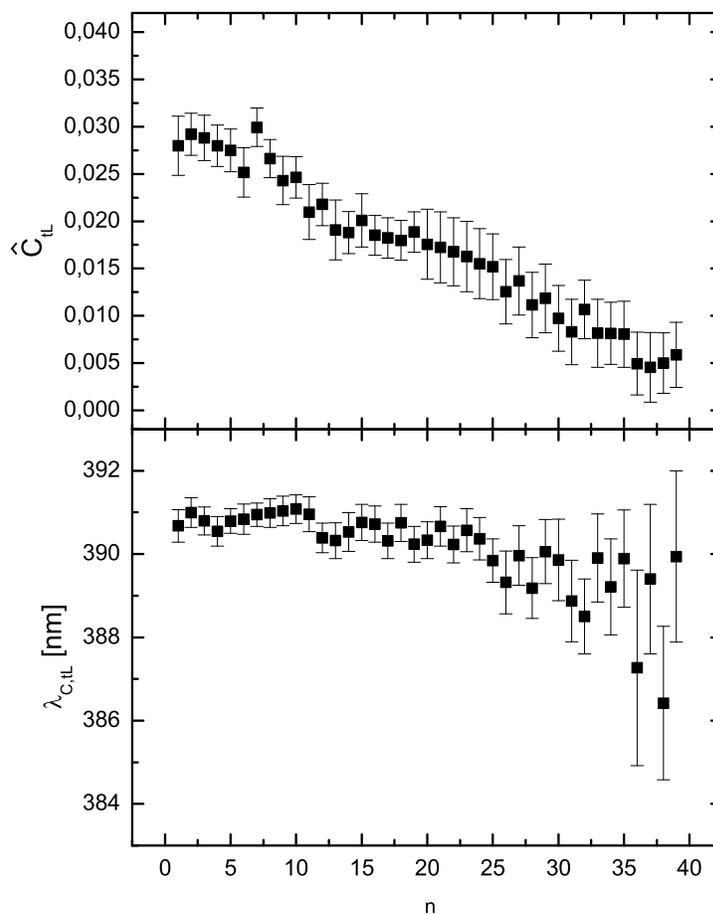


Abbildung 5.15: Verlauf der Parameter für  $C_{tL}(\lambda)$  in Abhängigkeit von der Zahl  $n$  der eingestrahelten Laserpulse (Anpassung nach Gleichung 5.2). Die Fehlerbalken sind aus den jeweiligen Anpassungen entnommen.

Der **Beitrag**  $C_{tL}(\lambda)$  entsteht mit dem ersten Laserpuls und verschwindet nach etwa 40 Laserpulsen im Rauschen (Abb. 5.15). Die spektrale Position beträgt zu Beginn  $\lambda_{C_{tL}} = 391$  nm und ändert sich im Verlauf geringfügig zu kürzeren Wellenlängen. Die Breite  $w_{C_{tL}}$  ist stark fehlerbehaftet (und beträgt laut Anpassung  $\approx 8$  nm). Der Beitrag  $C_{tL}$  ist einem (kleinen) Anteil der Nanopartikel zuzuordnen, welche sich initial verkleinern und dann innerhalb ca. 40 Laserpulsen ganz auflösen.

### 5.3 Ultrakurzzeit-Dynamik im Multishot-Bestrahlungsverlauf

Da sich sukzessive mit jedem Laserpuls die Probe dauerhaft verändert, folgt daraus, dass sich auch die zugehörige Prozessdynamik ändert. Dies zeigt sich in der Ultrakurzzeit-Dynamik, welche innerhalb eines einzigen Experiments zu jedem einzelnen Laserpuls erfasst wurde. In Abb. 5.16 ist für eine fest eingestellte Verzögerungszeit nach der Pump-Anregung das geänderte Spektrum in Abhängigkeit von der Zahl der eingestrahnten Laserpulse dreidimensional dargestellt (da der Beitrag  $B_{\Delta t}(\lambda)$  bei  $\Delta t = 5$  ps einen Maximalwert zeigt, wurde diese Verzögerungszeit als Beispiel gewählt). Betrachtet werden insgesamt 500 Laserpulse (danach sind keine wesentlichen Änderungen vorhanden). Aufgrund der vielen Beiträge ist eine Analyse in parametrisierter Form, wie sie in Abschnitt 5.1 durchgeführt wurde, nicht möglich. Die Beiträge werden daher direkt aus den Daten beschrieben - Auszüge zu einer festen Wellenlänge und Verzögerungszeit (keine Anpassung). Die Nomenklatur wurde in Analogie zu Abschnitt 5.1 gewählt, jedoch mit drei Beiträgen erweitert:

- $A_{\Delta t}$ : Ein Ausbleichen bei 412 nm (Ausgangsplasmonenbande);
- $B_{\Delta t}$ : Ein Anstieg der optischen Dichte mit einem Maximum bei  $\approx 440$  nm (Verbreiterung und Verschiebung der Ausgangsplasmonenbande);
- $C_{\Delta t}$ : Ein positives Signal in der Nähe der Pump-Wellenlänge bei  $\approx 400$  nm (evt. Signal, welches mit der Verkleinerung einiger Partikel verknüpft ist);
- $D_{\Delta t}$ : Eine Zunahme der optischen Dichte bei 343 nm (evt. Farbzentren);
- $X_{\Delta t}$ : Eine negative Bande bei 470 nm, welche sich mit der positiven Bande  $B_{\Delta t}$  überlagert (Plasmonenbande der neu entstandenen ellipsoiden Nanopartikel);
- $Y_{\Delta t}$ : Eine positive Bande bei  $\approx 530$  nm (Verbreiterung und Verschiebung der neu entstandenen Plasmonenbande):
- $Z_{\Delta t}$ : Eine negative Bande bei  $\approx 390$  nm (Plasmonenbande der verkleinerten Partikel).

In Abbildung 5.17 sind diese Bereiche an einem einzelnen Spektrum für den 500. Laserpuls gekennzeichnet.

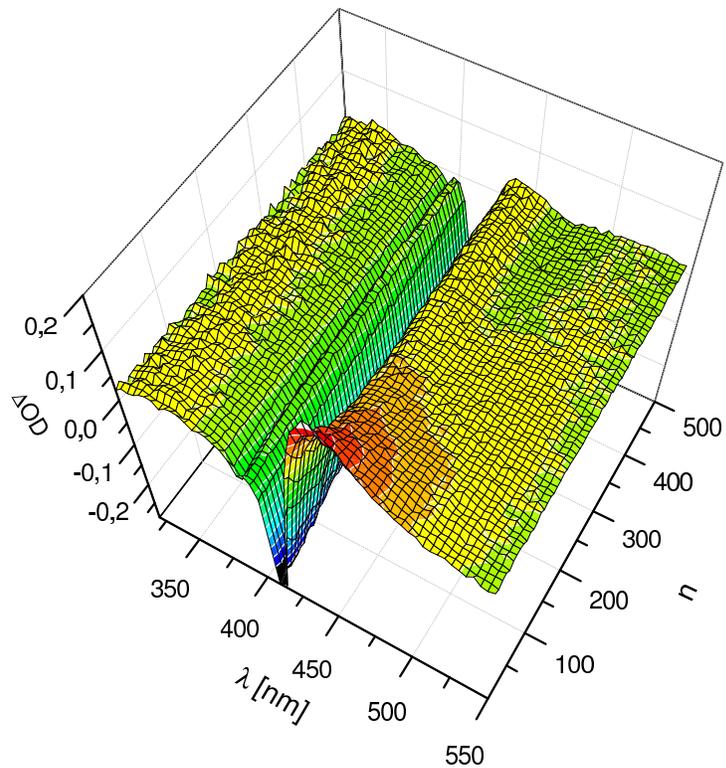


Abbildung 5.16: *Spektrale Änderung der optischen Dichte zu einer festen Verzögerungszeit nach dem Pump-Puls ( $\Delta t = 5$  ps). Aufgetragen für den 1. bis 500. Pump-Puls.*

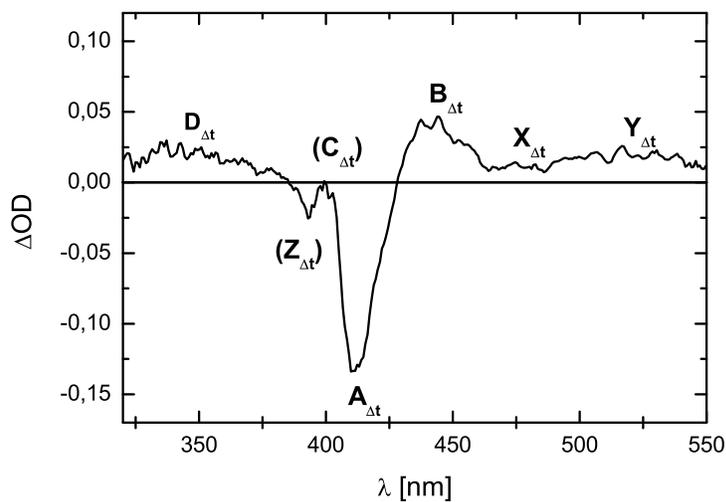


Abbildung 5.17: *Spektrale Änderung der optischen Dichte zu einer Verzögerungszeit von  $\Delta t = 5$  ps nach dem 500. Pump-Puls.*

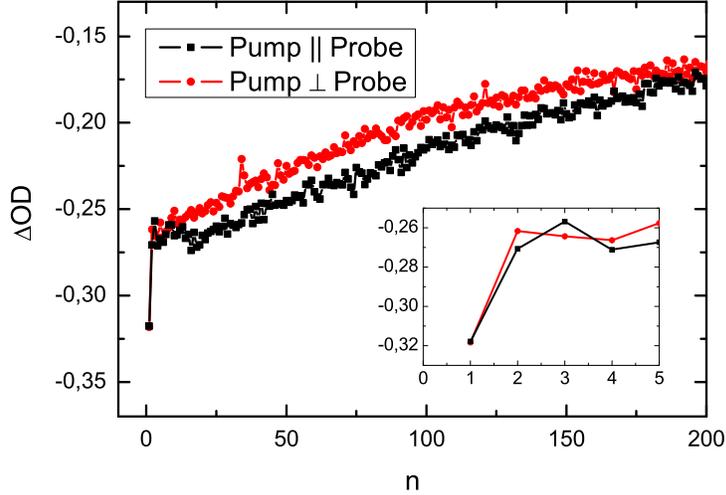


Abbildung 5.18: Änderung der optischen Dichte in Abhängigkeit von der Zahl  $n$  der eingestrahlichten Laserpulse bei 412 nm ( $\Delta t = 5$  ps). Probe-Polarisationsrichtung parallel und senkrecht zur Pump-Polarisationsrichtung. Ein Auszug der ersten 5 Laserpulse zeigt den gemeinsamen Ausgangspunkt und die initial starke Änderung.

Der **Beitrag**  $\mathbf{A}_{\Delta t}$  ändert sich für verschiedene Laserpulse lediglich in der Amplitude. Die spektrale Position sowie die Breite bleiben konstant. In Abbildung 5.18 ist für zwei Polarisationsrichtungen ( $\vec{E}_{Pump} \parallel \vec{E}_{Probe}$  und  $\vec{E}_{Pump} \perp \vec{E}_{Probe}$ ) die Änderung der optischen Dichte in Abhängigkeit von der Zahl  $n$  der eingestrahlichten Laserpulse bei 412 nm aufgetragen ( $\Delta t = 5$  ps). Für beide Polarisationsrichtungen ist eine starke Änderung nach dem ersten Laserpuls zu erkennen (von -0,32 nach -0,26). Danach verändert sich das Signal für  $\vec{E}_{Pump} \parallel \vec{E}_{Probe}$  für etwa 30 Laserpulse kaum (im Gegensatz zu  $\vec{E}_{Pump} \perp \vec{E}_{Probe}$ ). Im weiteren Verlauf verhält sich  $\vec{E}_{Pump} \parallel \vec{E}_{Probe}$  und  $\vec{E}_{Pump} \perp \vec{E}_{Probe}$  ähnlich.

Der **Beitrag**  $\mathbf{B}_{\Delta t}$  zeigt die gleiche Charakteristik wie sie für den ersten Laserpuls in Abschnitt 5.1 ausführlich beschrieben wurde. Das heißt nach dem Erreichen eines Maximums bei 5 ps nimmt  $B_{\Delta t}$  innerhalb von 15 ps relativ schnell ab und nähert sich im weiteren Verlauf dem stationären Zustand. Lediglich die Amplitude sinkt im Bestrahlungsverlauf.

Der **Beitrag**  $\mathbf{C}_{\Delta t}$  ist im weiteren Bestrahlungsverlauf nicht interpretierbar. Aufgrund seiner geringen Amplitude, der Nähe zur Pump-Wellenlänge und der Überlagerung mit dem Beitrag  $Z_{\Delta t}$  kann keine verlässliche Aussage über den Verlauf des Signals gegeben werden.

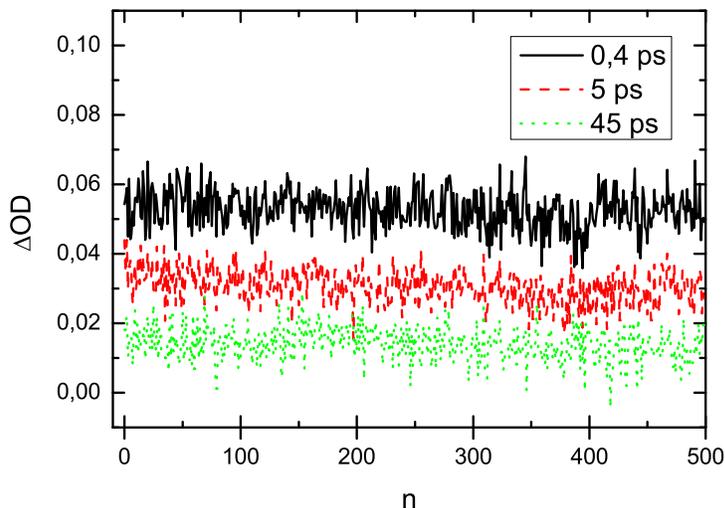


Abbildung 5.19: Änderung der optischen Dichte bei 343 nm in Abhängigkeit von der Zahl  $n$  der eingestrahnten Laserpulse für unterschiedliche Verzögerungszeiten nach dem Pump-Puls.

Der **Beitrag**  $D_{\Delta t}$  ist unabhängig von der Anzahl der eingestrahnten Laserpulse. Dies ist in der Gesamtdarstellung in Abbildung 5.16 zu sehen (weitgehend konstanter Wert von  $\Delta OD$  um  $\lambda \approx 350$  nm), sowie in Abbildung 5.19 im Detail, wo das Signal für drei verschiedene Verzögerungszeiten nach der Pump-Anregung keine Abhängigkeit von der Anzahl der eingestrahnten Laserpulse zeigt. Auch für eine Probe-Polarisationsrichtung senkrecht der Pump-Polarisationsrichtung ergibt sich das gleiche Verhalten. Aus dieser Beobachtung wird klar, dass der Beitrag  $D_{\Delta t}$  deutlich von allen anderen Beiträgen getrennt ist und einem zusätzlichen physikalischen Prozess zuzuordnen ist (der unabhängig von der zunehmenden Formänderung der Silbernanopartikel zu sein scheint).

Der **Beitrag**  $X_{\Delta t}$  ist eine Bande mit negativem Vorzeichen, welches innerhalb der ersten 50 Laserpulse in der Nähe zur Ausgangsplasmonenresonanz (412 nm) entsteht und sich im Verlauf der Bestrahlung nach 470 nm verschiebt. In Abbildung 5.20 ist dies für eine Messung mit erhöhter Pump-Intensität deutlich zu sehen ( $I_{Pump} \approx 0,7$  TW/cm<sup>2</sup>; die erhöhte Pump-Intensität bewirkt eine Verschiebung zu 540 nm). Für  $\vec{E}_{Pump} \perp \vec{E}_{Probe}$  verschiebt sich diese Bande in die entgegengesetzte Richtung zu kürzeren Wellenlängen. Das Durchschieben ist auch in Abbildung 5.21 zu erkennen: Bei 430 nm und  $\vec{E}_{Pump} \parallel \vec{E}_{Probe}$  sinkt das Signal zuerst ( $X_{\Delta t}$  verschiebt sich von 412 nm zu 430 nm) und steigt ab  $\approx 100$  Laserpulse wieder an ( $X_{\Delta t}$

verschiebt sich von 430 nm zu 470 nm). Bei 390 nm und  $\vec{E}_{Pump} \parallel \vec{E}_{Probe}$  hingegen ist kein derartiges Verhalten zu sehen. Im Gegenzug nimmt dort (390 nm) für  $\vec{E}_{Pump} \perp \vec{E}_{Probe}$  das Signal bis etwa 200 Laserpulse ab und steigt dann wieder.  $X_{\Delta t}$  zeigt sich aufgrund der beginnenden Formänderung einiger Nanopartikel, für welche sich somit die Plasmonenresonanz verschiebt ( $X_{\Delta t}$  ist also das Pendant zu  $A_{\Delta t}$ ).

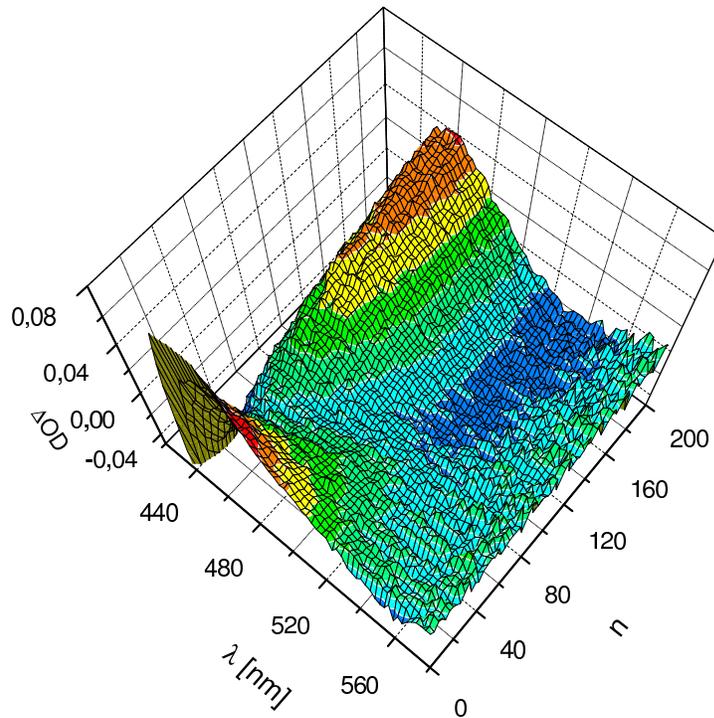


Abbildung 5.20: Spektrale Änderung der optischen Dichte zu einer festen Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probe-Puls ( $\Delta t = 0,5$  ps;  $I_{Pump} \approx 0,7$  TW/cm<sup>2</sup>). Aufgetragen für den 1. bis 200. Laserpuls. Zu erkennen ist das Durchschieben der negativen Bande  $X_{\Delta t}$ .

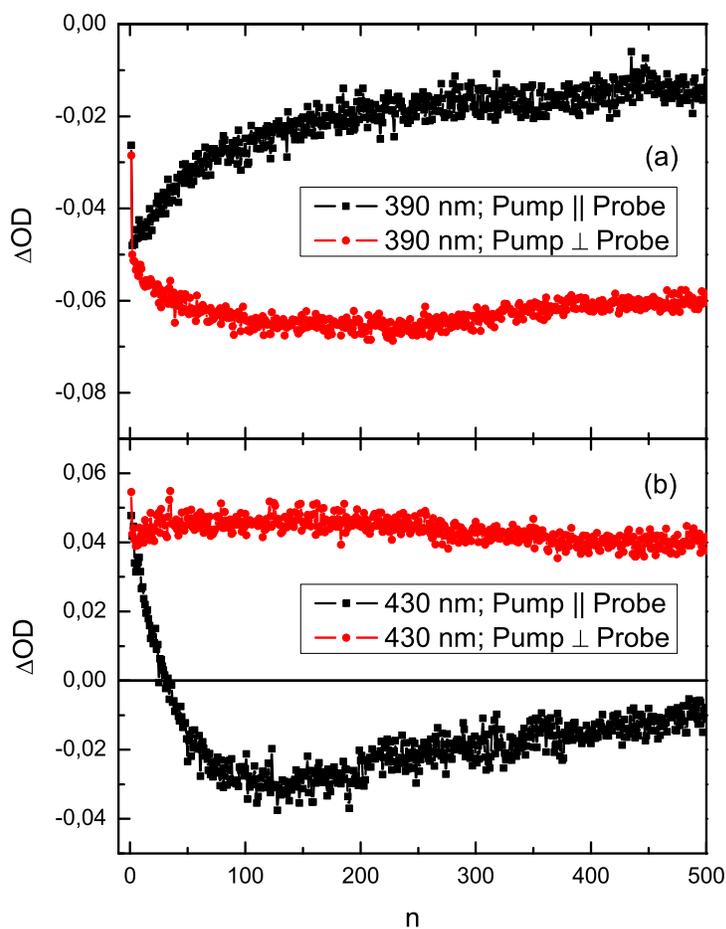


Abbildung 5.21: Änderung der optischen Dichte zu einer festen Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probe-Puls ( $\Delta t = 5$  ps) in Abhängigkeit von der Zahl  $n$  der eingestrahlten Laserpulse. Gezeigt für zwei verschiedene Wellenlängen, jeweils mit  $\vec{E}_{Pump} \parallel \vec{E}_{Probe}$  und  $\vec{E}_{Pump} \perp \vec{E}_{Probe}$ . Die „Delle“ im Verlauf zeigt das Druckschieben der Bande  $X_{\Delta t}$ .

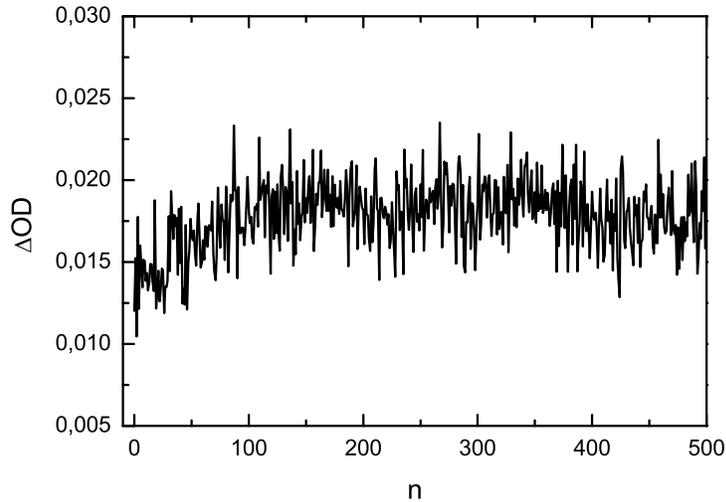


Abbildung 5.22: Änderung der optischen Dichte in Abhängigkeit von der Zahl  $n$  der eingestrahnten Laserpulse bei 540 nm ( $\Delta t = 5$  ps).

Der **Beitrag**  $Y_{\Delta t}$  wird von dem Ausläufer von  $B_{\Delta t}$  nahezu überdeckt. Er steigt (im Gegensatz zu  $B_{\Delta t}$ ) für  $\Delta t < 15$  ps innerhalb  $\approx 150$  Laserpulsen an (beispielhaft für  $\Delta t = 5$  ps in Abb. 5.22).  $D_{\Delta t}$  ist also die Verbreiterung und Verschiebung der neu entstandenen Plasmonenbande (also das Pendant zu  $B_{\Delta t}$ ).

Der **Beitrag**  $Z_{\Delta t}$  liegt bei  $\approx 390$  nm. Die Änderung der optischen Dichte während des Bestrahlungsverlaufes ist in diesem Bereich für eine feste Verzögerungszeit ( $\Delta t = 5$  ps) in Abbildung 5.21(a) aufgetragen. Unabhängig von der Polarisationsrichtung des Probe-Pulses ist nach dem ersten Laserpuls ein Ausbleichen zu erkennen. Im weiteren Verlauf entwickelt sich das Signal für die Polarisation  $\vec{E}_{Pump} \parallel \vec{E}_{Probe}$  gegenläufig zu der Polarisation  $\vec{E}_{Pump} \perp \vec{E}_{Probe}$ .

## 5.4 Streuverhalten

Das für das Verständnis der Ultrakurzzeitdynamik unerwünschte Streusignal des Pump-Pulses wurde aus den vorgestellten Daten subtrahiert (Siehe Kapitel 3.4.2). Betrachtet man jedoch nur den Verlauf der Streuung während der Bestrahlung, erhält man eine zusätzliche Information über den Zustand der Probe. Dieser Verlauf ist in Abbildung 5.23 aufgetragen. Nach dem ersten Laserpuls ist eine sprunghafte Zunahme der Streuung zu beobachten. Eine mögliche Erklärung sind verkleinerte Partikel deren Plasmonenresonanz näher an der Wellenlänge des Pump-Pulses liegt. Im weiteren Verlauf sinkt das Signal und erreicht nach 60 Laserpulsen den Ausgangswert, sinkt dann weiter (unterhalb des Ausgangswertes) und bleibt ab 180 Laserpulsen unverändert. Die Abnahme des Signals erklärt sich zum einen durch das Auflösen der verkleinerten Partikel und zum anderen durch das Verschieben der Plasmonenresonanz der formgeänderten (verlängerten) Partikel hin zu längeren Wellenlängen und damit weiter weg von der Wellenlänge des Pump-Pulses.

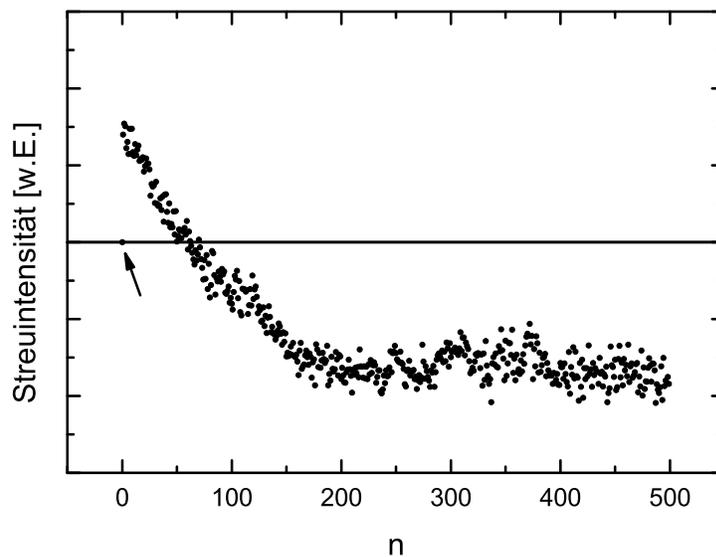


Abbildung 5.23: Änderung des Streusignals in Abhängigkeit von der Zahl  $n$  der eingestrahnten Laserpulse. Der Pfeil markiert den Ausgangswert der unveränderten Glasprobe zu Beginn der Bearbeitung.

## 5.5 Interpretation und Diskussion

### 5.5.1 „Langzeit“-Extinktionsspektren im Multishot-Bestrahlungsverlauf

Die meisten Untersuchungen zu Formänderungen von Silbernanopartikeln in Glas basieren auf statischen Messungen, die das Endprodukt nach der Materialbearbeitung untersuchen. Aus diesem Grund sind die Extinktionsspektren im Multishot-Bestrahlungsverlauf, welche den quasi-stationären Zustand der Probe wiedergeben, am besten mit Daten aus der Literatur vergleichbar. Im Gegensatz zu bisherigen Messungen wurden hier die Spektren *in situ*, während der Bearbeitung und direkt am Ort der Bestrahlung, gewonnen. Dies hat den Vorteil, dass der gesamte Verlauf über insgesamt 1000 Laserpulse aufgenommen werden konnte.

Analysen mittels Elektronenmikroskopie zeigen, dass, statistisch verteilt, einzelne Partikel unverändert bleiben [67]. Die Anzahl der unveränderten Partikel nimmt dabei in der Tiefe der nanopartikelhaltigen Schicht zu. Dies zeigt sich auch in den hier gewonnenen Daten. Zusätzlich wird anhand des Verlaufs von  $A_{tL}(\lambda)$  deutlich, dass zu jedem Bestrahlungsschritt nur ein gewisser Teil der Gesamtzahl der Partikel gleichzeitig modifiziert wird und der Rest seine Ursprungsform beibehält<sup>1</sup>. Die Formänderung der Partikel findet also als erstes nahe der Oberfläche und im Zentrum des Strahlprofils statt. Mit dem einhergehenden Ausbleichen reicht dann die Intensität des Laserpulses für die Modifikation der tiefer liegenden Partikel.

Im Multishot-Modus wird die Glasprobe erst nach mehreren Laserpulsen dichroitisch [68]. Außerdem ist aus Aufnahmen mittels Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) bekannt, dass sich um den Partikel ein „Halo“ kleinerer Cluster bildet [62]. Dieser „Halo“ führt zu einer Verbreiterung und Verschiebung der Plasmonenresonanz zu größeren Wellenlängen und erklärt damit den isotropen Anteil von  $B_{tL}(\lambda)$ . Auch ist bekannt, dass Ionen und Elektronen in der Umgebung der Partikel eine Verschiebung zu längeren Wellenlängen verursachen. Eine Analyse einzelner Bestrahlungspunkte [68] zeigt ortsabhängig unterschiedliche Verschiebungen der Plasmonenbande, was mit der Intensitätsvariation des Laserstrahls zusammenhängt. Im Unterschied zu den hier gezeigten Daten wurden die Proben bei [68] getempert, was dazu führt, dass Farbzentren und andere metastabile Defekte verschwinden.

---

<sup>1</sup>Wäre dem nicht so, müsste sich die Bande  $A_{tL}(\lambda)$  entweder spektral verschieben, verbreitern oder initial einen Minimalwert einnehmen.

Dies erklärt, warum die hier vorliegenden Daten eine größere spektrale Verschiebung erfahren.

Während des Bestrahlungsverlaufs wird die Probe dichroitisch, was auf die Formänderung der Nanopartikel zu (verlängerten) Ellipsoiden zurück geht. Die neue Plasmonenbande ist zu Beginn schmalbandig und verschiebt sich im Bestrahlungsverlauf von 412 nm zu 470 nm. Die Überlagerung mit den zuvor genannten isotropen Anteilen führt zu einer Abnahme der Breite ( $w_{B,tL}$ ). Sobald diese Bande weit genug von der Ursprungsplasmonenbande entfernt ist, nimmt die Breite wieder zu. Außerdem steigt die Breite der neu gebildeten Plasmonenbande mit zunehmender Verschiebung<sup>2</sup>. Ab etwa 100 Laserpulsen (Übergang fließend) verbessert sich die Anpassung durch die Faltung der Lorentz-Funktion mit einer Gauß-Funktion. Dies zeigt, dass sich eine Größenverteilung der Partikel ausbildet. Eine Erklärung ist der bereits genannte Effekt, dass in jedem Bestrahlungsschritt nur ein Teil der Partikel modifiziert wird.

Auch in bisherigen Arbeiten ist im Bereich von 390 nm ( $C_{tL}(\lambda)$ ) eine isotrope Zunahme der optischen Dichte zu sehen (untersucht für einen Laserpuls sowie 25 Laserpulse [68]), jedoch wurde diese nicht weiter diskutiert. In dieser Arbeit wurde erstmalig der kontinuierliche Verlauf aufgezeigt. Hierdurch ist erkennbar, dass dieses anfänglich vorhandene Signal innerhalb von  $\approx 40$  Laserpulsen wieder verschwindet. Die Erklärung ist eine initiale Verkleinerung eines Teils der Partikel, welche nach 40 Laserpulsen eine vollständige Zerstörung erfahren bzw. keine erkennbare Plasmonenbande mehr aufweisen. Für technische Anwendungen ist die Zerstörung von Nanopartikeln unerwünscht. Möglicherweise ist dies durch eine Veränderung der Intensität während der Multishot-Bestrahlung vermeidbar: beginnend mit niedrigen Intensitäten ändern zuerst kleine Nanopartikel ihre Form. Nachdem diese durch das Verschieben der Plasmonenbande weniger stark mit den Laserpulsen wechselwirken, kann die Intensität erhöht werden, so dass auch die Form der größeren Partikel geändert wird.

---

<sup>2</sup>Eine Plasmonenbande von Silbrenanopartikeln in Glas hat bei 470 nm etwa eine doppelt so große Breite wie bei 412 nm [43].

## 5.5.2 Ultrakurzzeit-Dynamik nach dem ersten Laserpuls

Da die untersuchte Probe zu Beginn der Bestrahlung noch keine Aufspaltung der Plasmonenresonanz aufweist (sphärische unzerstörte Nanopartikel - kein Dichroismus), ist der erste Laserimpuls und die zugehörige Ultrakurzzeit-Dynamik als Ausgangspunkt für weitere Prozesse von besonderem Interesse.

Der wichtigste Wechselwirkungsprozess ist die Anregung der Oberflächenplasmonen, deren Resonanz, für die in dieser Arbeit untersuchten Proben, bei 412 nm liegt. Damit folgt in diesem Bereich ( $A_{\Delta t}$ ) ein quasi-instantanes Ausbleichen. Untersuchungen bei niedrigen Pump-Intensitäten (unterhalb der Modifikationsschwelle) zeigten ein ähnliches Verhalten, jedoch mit einer Abhängigkeit des Ausbleichens von der Intensität [22, 63]. Erste Pump-Probe-Untersuchungen mit Intensitäten oberhalb der Modifikationsschwelle ( $\lambda_{Pump} = \lambda_{Probe}$ ; schmalbandig) deuteten darauf hin, dass die Plasmonenbande dabei gesättigt wird [61]. Dieses Sättigungsverhalten konnte jetzt in dieser Arbeit aufgrund der Analyse des gesamten spektralen Verlaufs eindeutig gezeigt werden (Abb. 5.4).

Aus ähnlichen Experimenten bei niedrigen Intensitäten (ohne permanente Veränderungen), ist bekannt, dass sich die Plasmonenbande nach der Anregung zu längeren Wellenlängen verschiebt und spektral verbreitert [22, 63]. Erklärt wird dies mit der Änderung der dielektrischen Funktion der Metallmatrix aufgrund der laserinduzierten Störung der Elektronenverteilung. Für hohe Laserintensitäten ist davon auszugehen, dass durch das elektrische Feld des Laserpulses gerichtet Elektronen emittiert werden und eine Ionisierung der Nanopartikel bewirkt wird [12, 23, 38, 54]. Von Silberclustern ist bekannt, dass eine Ionisierung ebenso eine spektrale Verbreiterung und Verschiebung zu längeren Wellenlängen bewirkt [29]. Da hier von einer starken Ionisierung auszugehen ist, erklärt dies, warum eine solche spektrale Änderung in den vorliegenden Messungen deutlich größer ausgeprägt ist (Abb. 5.5(b)). Die Intensitätsabhängigkeit (Abb. 5.6) zeigt, dass auch das Ausmaß der Ionisierung mit der Intensität korreliert. Die anfänglich große spektrale Breite von  $B_{\Delta t}(\lambda)$  hängt somit vermutlich mit dem Ladungsungleichgewicht zusammen (pos. geladene Nanopartikel umgeben von Elektronen in der Matrix). Dass die Elektronen gerichtet entlang der Laserpolarisation vermehrt emittiert werden, erklärt auch die Polarisationsabhängigkeit der Verschiebung der Plasmonenresonanz

(Abb. 5.9). Möglicherweise beeinflussen die zusätzlichen Elektronen durch ihr nicht vernachlässigbares elektrisches Feld den Dipol der Plasmonenresonanz.

Aus Bestrahlungsexperimenten mit Doppelpulsen, deren zeitlicher Abstand variiert wurde, ergab sich ein Zeitfenster von 3 ps, innerhalb dessen eine besonders große Formänderung der Nanopartikel zu beobachten war [76]. Ein vergleichbares Zeitfenster ist in den hier vorliegenden Daten für die spektrale Breite der verschobenen Plasmonenbande zu beobachten<sup>3</sup>. Es liegt nahe, dass diese spektrale Verbreiterung (die mutmaßlich mit der Elektronenemission zusammenhängt) besonders wichtig für die Formänderung der Nanopartikel ist. Eine Erklärung für die Abnahme dieser spektralen Breite ist der Ladungsausgleich durch die Rückdiffusion von Elektronen in den Partikel, oder die Emission von Silberionen (Coulomb-Explosion)<sup>4</sup>. Außerdem ist bekannt, dass Elektron-Elektron- und Elektron-Phonon-Wechselwirkungen innerhalb weniger Pikosekunden stattfinden [8, 46].

Die Bestrahlungen mit Doppelpulsen haben auch gezeigt, dass die Aufspaltung der Plasmonenbande (also das Aspektverhältnis der Nanopartikel, siehe Kapitel 4) minimal wird, wenn der Zeitabstand zwischen den beiden Pulsen bis auf 15 ps erhöht wird [74]. Dieses Zeitfenster ist in den hier vorliegenden Daten als schneller Signalabfall aller Beiträge zu sehen. Die Erklärung wird in [74] durch die (isotrope) Thermalisierung der Elektronen gegeben, was sich spektral nur auf die Plasmonenresonanz auswirken sollte. Die hier vorliegenden Daten zeigen jedoch einen getrennten zusätzlichen Beitrag mit ähnlichem Zeitfenster ( $D_{\Delta t}(\lambda)$ ). Eine mögliche Erklärung sind Elektronen, welche sich in der Umgebung der Nanopartikel befinden und, ähnlich wie Farbzentren, eine Zunahme der optischen Dichte verursachen.

Für den stationären Zustand ist bekannt, dass ein „Halo“ aus geladenen Teilchen eine Verbreiterung und Verschiebung zu längeren Wellenlängen bewirkt [62, 57]. Diese Teilchen rekombinieren bei erhöhter Temperatur, - was sich darin zeigt, dass das entsprechende Signal nach dem Tempern der Probe wieder verschwindet. Das Rekombinieren von in der Matrix eingelagerten Teilchen ist somit eine mögliche Erklärung für den langsamen Signalabfall zwischen 15 und 700 ps. Ein weiteres

---

<sup>3</sup>Siehe Abb. 5.5(c). Innerhalb von 3 ps halbiert sich die spektrale Breite  $w_{B,\Delta t}$  und bleibt dann konstant ( $w_{B,\Delta t} = w_{B,tL}$ )

<sup>4</sup>Für kleine Natriumcluster beträgt die Zeitspanne, in der Coulomb-Explosion stattfindet, 0,5 – 1 ps [13]

Indiz ist, dass die entsprechenden Beiträge aus den Ultrakurzzeitmessungen in die der „Langzeit“-Extinktionsspektren übergehen<sup>5</sup>. Zusätzlich zeigen Bestrahlungsexperimente und Temperaturmodellierungen, dass sich in diesem Zeitbereich die umgebende Glasmatrix erhöht [74, 75]. Damit erhöht sich auch die Mobilität der Ionen und ermöglicht ein Rekombinieren und Aggregieren zu Silberatomen.

Eine mögliche Erklärung für den relativ kleinen Beitrag  $C_{\Delta t}(\lambda)$  sind besonders kleine Nanopartikel ( $< 15$  nm). Hier ist davon auszugehen, dass die Anzahl der emittierten Elektronen deutlich stärker ins Gewicht fällt. Es liegt nahe, dass das Signal von den bereits erwähnten Partikeln herrührt, welche im weiteren Bestrahlungsverlauf eine vollständige Zerstörung erfahren.

### 5.5.3 Ultrakurzzeit-Dynamik im Multishot-Bestrahlungsverlauf

Die Veränderung der Nanopartikel, wie sie aus den Extinktionsspektren im Multishot-Bestrahlungsverlauf ersichtlich wird, bewirkt ein Aufspalten der Plasmonenresonanz in drei Teile. Diese können den Ausgangspartikeln, den verlängerten Partikeln und den verkleinerten Partikeln zugeordnet werden. Eine Folge der Aufspaltung sind zusätzliche Beiträge in der Ultrakurzzeit-Dynamik. Die neu entstandene Plasmonenbande der verlängerten Partikel ( $B_{tL}$ ) erfährt in der Ultrakurzzeit-Dynamik (genau wie die Ursprungsplasmonenbande) eine Verbreiterung und Verschiebung zu größeren Wellenlängen<sup>6</sup>. Genauso zeigen die verkleinerten Partikel (erkennbar in  $C_{tL}$ ) eine Reaktion bei kürzeren Wellenlängen (Abb. 5.21(a)).

Was für die Ultrakurzzeit-Dynamik im Multishot-Bestrahlungsverlauf besonders hervorzuheben ist, ist das Signal  $D_{\Delta t}$ , welches sich scheinbar unabhängig von der Anzahl der eingestrahlten Laserpulse verhält (Abb. 5.19). Aus vergleichbaren Messungen an reinem Glas war für hohe Intensitäten ( $> 1,2$  TW/cm<sup>2</sup>) ein breitbandiges Signal messbar [63]. Auch ist bekannt, dass transparente Materialien wie Glas durch die Bestrahlung mit fs-Laserpulsen ionisiert werden können [60]. Eine

---

<sup>5</sup>Die spektrale Breite und Position von  $A_{\Delta t}(\lambda)$  und  $B_{\Delta t}(\lambda)$  sind identisch mit  $A_{tL}(\lambda)$  und  $B_{tL}(\lambda)$  aus den „Langzeit“-Extinktionsspektren.

<sup>6</sup>Dies ist erkennbar als Ausbleichen an der Position  $X_{\Delta t}$  ( $\lambda_{B,tL} = \lambda_{X,\Delta t}$ ) in Verbindung mit einem Anstieg der optischen Dichte bei  $Y_{\Delta t}$ . Das Gegenstück zu  $X_{\Delta t}$  ist also  $Y_{\Delta t}$ , genau wie sich das Gegenstück von  $A_{\Delta t}$  in  $B_{\Delta t}$  zeigt.

mögliche Erklärung sind somit Farbzentren, welche zu einem großen Teil innerhalb 15 ps wieder rekombinieren und in den Langzeitspektren ganz verschwunden sind. Eine andere Erklärung ist ein Anstieg der Interbandabsorption [61].

#### 5.5.4 Streuverhalten

Das Streuverhalten bestätigt die Annahme, dass ein Teil der Partikel nach dem ersten Laserpuls verkleinert wurde und sich im weiteren Bestrahlungsverlauf dann ganz auflöst. Die Plasmonenresonanz der verkleinerten Partikel liegt prinzipbedingt bei niedrigeren Wellenlängen und ist damit näher an der verwendeten Pump-Wellenlänge, - wodurch sich die Streuung erhöht. Mit dem Auflösen der verkleinerten Partikel und dem Verlängern der Ausgangspartikel (deren Plasmonenresonanz sich weiter von der Pump-Wellenlänge weg bewegt) sinkt die Streuung dann wieder und fällt nach 60 Laserpulsen sogar kleiner aus als zu Beginn der Bearbeitung.

#### 5.5.5 Zusammenfassung der Interpretationsergebnisse

Der Verlauf der Materialbearbeitung, sowie der der Ultrakurzzeitdynamik wird nun im Folgenden stichpunktartig zusammengefasst. Der (quasi-stationäre) Zustand der Probe während des Bestrahlungsverlaufs lässt sich folgendermaßen beschreiben (Übergänge fließend):

##### 1. Laserpuls:

starke Verkleinerung einiger weniger Partikel nahe der Oberfläche und im Zentrum des Laserstrahls; Entstehung eines „Halos“ bei allen veränderten Partikeln; Partikel in der Tiefe bleiben größtenteils in ihrer ursprünglichen Form;

##### 2. - 40. Laserpuls:

stark verkleinerte Partikel werden vollständig aufgelöst; Form der anderen Partikel ändert sich: Verlängerung parallel zur Richtung der Laserpolarisation;

##### 41. - 100. Laserpuls:

Partikel ändern weiterhin ihre Form; großer Teil der Partikel erreicht maximale Formänderung;

## 100. - 1000. Laserpuls:

Partikel, welche außerhalb vom Zentrum des Laserprofils liegen, oder tiefer in der Glasmatrix eingebettet sind, erfahren, aufgrund der dort vorhandenen niedrigeren Intensität, eine andere Formänderung  $\Rightarrow$  Größenverteilung bildet sich aus.

Die Ultrakurzzeitdynamik konnte anhand der gemessenen Dynamik empirisch in vier Zeitbereiche eingeteilt werden. Hierzu wurden folgende mögliche Prozesse zugeordnet:

Innerhalb der Pulsdauer ( $T_P \approx 150$  fs):

Elektronen bewegen sich instantan aus dem Partikel und lagern sich in der Glasmatrix ein, vermehrt gerichtet entlang der Laserpolarisation; Sättigung der Plasmonenbande;

 $T_P \approx 150$  fs - 3 ps:

Elektronen-Elektronen-Wechselwirkung (Thermalisierung bzw. Erwärmung des Elektronensystems); Elektronen-Phononen-Wechselwirkung (Temperaturanstieg der Nanopartikel);

## 3 - 15 ps:

Coulomb-Explosion  $\Rightarrow$  Ionenemission (Abkühlen der Nanopartikel); großer Teil der Elektronen fällt zurück in den Partikel;

## &gt; 15 ps:

Glasmatrix erwärmt sich  $\Rightarrow$  Silberionen und Elektronen außerhalb der Partikel rekombinieren; Aggregation der Silberatome.

Das Gesamtergebnis spiegelt somit sehr gut die Erkenntnisse aus vorherigen Arbeiten wider. Hierbei wurden die vermuteten Zeitskalen anhand der neu gewonnenen spektralen Informationen präzisiert. Darüber hinaus konnten das Gesamtbild durch verschiedene Aspekte erweitert werden. Dazu zählt insbesondere das kontinuierliche Erfassen der „Langzeit“-Extinktionsspektren (zeigt das Auflösen eines Teils der Partikel), sowie das getrennt erfasste Signal bei 340 nm, welches möglicherweise Elektronen in der Matrix oder einem Anstieg der Interbandabsorption zugeordnet werden kann.

# Kapitel 6

## Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die ultraschnelle Dynamik der, durch intensive Femtosekunden-Laserpulse induzierten, dauerhaften Formänderungen von Silbernanopartikeln untersucht. Hierfür wurde die In-Situ-Pump-Probe-Spektroskopie mit breitbandigen Abfrageimpulsen (Weißlicht) benutzt. Eine wesentliche Herausforderung bestand darin, diese, normalerweise zur Untersuchung reversibler Prozesse eingesetzte Messtechnik so anzupassen und zu optimieren, dass auch ohne die Möglichkeit der Mittelung über viele Einzelereignisse die spektralen Veränderungen mit hoher Genauigkeit erfasst werden können. Der hier vorgestellte Messaufbau erlaubte es erstmalig, mit einer Zeitauflösung von ca. 150 fs, das Ultrakurzzeitverhalten mehrerer, aufeinander aufbauender Bearbeitungsschritte der untersuchten Metall-Glas-Nanokomposite in einem Messzyklus *in situ* mit der erforderlichen Einzelschusspräzision aufzunehmen. Auf diese Weise wurde die gesamte Dynamik der transienten Veränderungen im Spektralbereich von 320 bis 580 nm und im Zeitbereich von der Anregung bis ca. 1 ns danach erfasst. Dies geschah für jeden einzelnen, von bis zu 1000 schnell aufeinander folgenden Laserpulsen. Zusätzlich wurden in dem Messaufbau, simultan für jeden Schritt, die dauerhafte Veränderung des Extinktionsspektrums („Langzeit“-Spektren ca. 10 ms nach dem Bearbeitungspuls), sowie die relative Streuintensität der Probe registriert.

Die hier durchgeführte phänomenologische Analyse (mittels Parametrisierung) der gemessenen spektralen Veränderungen bestätigt in allen Punkten das, aus bisherigen Arbeiten gefolgerte, Gesamtbild der zur Partikelverformung führenden Prozesse (Gerichtete Elektronenemission; Coulomb-Explosion/Ionenemission; Rekombination der Ionen; Aggregation) und präzisiert die vermuteten Zeitskalen.

Darüber hinaus konnten zusätzliche Informationen gewonnen werden:

- Das Erfassen der „Langzeit“-Extinktionsspektren zeigt den kontinuierlichen Verlauf der dauerhaften Formänderung. Hierbei erreicht der größte Teil der Nanopartikel eine maximale Formänderung innerhalb der ersten 100 Laserpulse. Im weiteren Verlauf, bis 1000 Laserpulse, bildet sich eine Größenverteilung aus.
- Aus der detaillierten Betrachtung der „Langzeit“-Extinktionsspektren wurde ersichtlich, dass ein kleiner Anteil der Silbernanopartikel, zu Beginn der Laserbestrahlung, eine isotrope Größenreduktion erfährt und dann im weiteren Verlauf vollständig aufgelöst wird. Eine Bestätigung dieser Annahme lieferte die Betrachtung des Streuverhaltens der Glasprobe während der Laserbestrahlung.
- Mit Hilfe der Untersuchung des gesamten Ultrakurzzeitverhaltens für alle Laserpulse ergab sich, dass die Ursache für die transiente Zunahme der optischen Dichte im Bereich um 340 nm von einem zusätzlichen physikalischen Prozess herrührt (möglicherweise Elektronen in der Matrix/Farbzentren/Anstieg der Interbandabsorption) und somit nicht mit der Verbreiterung der Plasmonenresonanz einher geht.

Die In-Situ-Pump-Probe-Weißlichtspektroskopie in der hier vorgestellten Form mit spektral breiter Analyse, hoher Einzelschusspräzision und der Erfassung aller einzelnen Bearbeitungsschritte erweist sich somit als eine einzigartige Möglichkeit, die ultraschnellen Prozesse bei der Femtosekunden-Materialbearbeitung zu untersuchen. Eine zukünftige Aufgabe im Rahmen einer weiteren Arbeit kann es sein, mithilfe der gewonnenen Daten die theoretische Modellierung bezüglich der geschilderten Prozesse zu finden, um so die komplexen Mechanismen vollständig beschreiben zu können. Darüber hinaus ist es von Interesse, neben der Bearbeitung von silbernanopartikelhaltigen Glasproben auch andere irreversible Prozesse aus dem weiten Feld der Laser-Materialbearbeitung mittels In-Situ-Pump-Probe-Weißlichtspektroskopie zu untersuchen.

# Literaturverzeichnis

- [1] AESCHLIMANN, M. ; BAUER, M. ; PAWLIK, S.: Competing nonradiative channels for hot electron induced surface photochemistry. In: *Chem. Phys.* 205 (1996), S. 127
- [2] AHMADI, S. T. ; EL-SAYED, S. L. Logunov and M. A.: Picosecond Dynamics of Colloidal Gold Nanoparticles. In: *J. Phys. Chem.* 100 (1996), S. 8053
- [3] ALFANO, R. R.: *The Supercontinuum Laser Source*. 1. Auflage. New York : Springer, 1989
- [4] ALFANO, R. R. ; SHAPIRO, S. L.: Emission in the Region 4000 to 7000 Å Via Four-Photon Coupling in Glass. In: *Phys. Rev. Lett.* 24 (1970), S. 584
- [5] ANISIMOV, S. I. ; KAPELIOVICH, B. L. ; PERELMAN, T. L.: Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses. In: *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 66 (1974), S. 776
- [6] ARBOUET, A. ; VOISIN, C. ; CHRISTOFILOS, D. ; LANGOT, P. ; FATTI, N. D. ; VALLÉE, F.: Electron-Phonon Scattering in Metal Clusters. In: *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003), S. 177401
- [7] BERG, K.-J. ; BERGER, A. ; HOFMEISTER, H.: Small silver particles in glass surface layers produced by sodium-silver ion exchange - their concentration and size depth profile. In: *Z. Phys. D* 20 (1991), S. 309
- [8] BIGOT, J.-Y. ; HALTÉ, V. ; MERLE, J.-C. ; DAUNOIS, A.: Electron dynamics in metallic nanoparticles. In: *Chem. Phys.* 251 (2000), S. 181
- [9] BLOEMBERGEN, N.: *Nonlinear Optics*. 4. Edition. Singapore : World Scientific Co. Pte. Ltd., 1996

- [10] BOHREN, C. F. ; HUFFMAN, D. R.: *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley, 1998
- [11] BOYD, R. A.: *Nonlinear Optics*. 2. Edition. Amsterdam, London, New York, Paris, Tokio : Academic Press, 2003
- [12] BUSOLT, U. ; COTTANCIN, E. ; RÖHR, H. ; SOCACIU, L. ; LEISNER, T. ; WÖSTE, L.: Two photon photoemission of deposited silver clusters. In: *Eur. Phys. J. D* 9 (1999), S. 523
- [13] CALVAYRAC, F. ; REINHARD, P. G. ; SURAUD, E. ; ULLRICH, C. A.: Nonlinear electron dynamics in metal clusters. In: *Phys. Rep.* 337 (2000), S. 493
- [14] CAO, J. ; GAO, Y. ; ELSAYED-ALI, H. E. ; MILLER, R. J. D. ; MANTELL, D. A.: Femtosecond photoemission study of ultrafast electron dynamics in single-crystal Au(111) films. In: *Phys. Rev. B* 58 (1998), S. 10948
- [15] CRUZ, C. H. B. ; FORK, R. L. ; KNOX, W. H. ; SHANK, C. V.: Spectral hole burning in large molecules probed with 10 fs optical pulses. In: *Chem. Phys. Lett.* 132 (1986), S. 341
- [16] DEMTRÖDER, W.: *Laserspektroskopie*. 5. Auflage. Berlin : Springer, 2007
- [17] DOBRYAKOV, A. L. ; KOVALENKO, S. A. ; WEIGEL, A. ; PÉREZ-LUSTRES, J. L. ; LANGE, J. ; MÜLLER, A. ; ERNSTING, N. P.: Femtosecond pump/supercontinuum-probe spectroscopy: Optimized setup and signal analysis for single-shot spectral referencing. In: *Rev. Sci. Instrum.* 81 (2010), S. 113106
- [18] DÖPPNER, T. ; FENNEL, Th. ; DIEDERICH, Th. ; TIGGESBÄUMKER, J. ; MEIWES-BROER, K. H.: Controlling the Coulomb Explosion of Silver Clusters by Femtosecond Dual-Pulse Laser Excitation. In: *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005), S. 013401
- [19] DYADYUSHA, G. G. ; ISHCHEENKO, A. A.: Application of the method of moments to the study of the electronic spectra of organic dyes. In: *J. Appl. Spectrosc.* 30 (1979), S. 746

- [20] ERTEL, K. ; KOHL, U. ; LEHMANN, J. ; MERSCHDORF, M. ; PFEIFFER, W. ; THON, A. ; VOLL, S. ; GERBER, G.: Time-resolved two-photon photoemission spectroscopy of HOPG and Ag nanoparticles on HOPG. In: *Appl. Phys. B* 68 (1999), S. 439
- [21] FANN, W. S. ; STORZ, R. ; TOM, H. W. K. ; BOKER, J.: Electron thermalization in gold. In: *Phys. Rev B* 46 (1992), S. 13592
- [22] FATTI, N. D. ; VALLÉE, F. ; Y. HAMANAKA, C. F. ; NAKAMURA, A.: Electron dynamics and surface plasmon resonance nonlinearities in metal nanoparticles. In: *Chem. Phys.* 251 (2000), S. 215
- [23] FIERZ, M. ; SIEGMANN, K. ; SCHARTE, M. ; AESCHLIMANN, M.: Time-resolved 2-photon photoionization on metallic nanoparticles. In: *Appl. Phys. B* 68 (1999), S. 415
- [24] FORK, R. L. ; SHANK, C. V. ; HIRLMANN, C. ; YEN, R. ; TOMLINSON, W. J.: Femtosecond white-light continuum pulses. In: *Opt. Lett.* 8 (1983), S. 1
- [25] HANNAFORD, P.: *Femtosecond Laser Spectroscopy*. Berlin : Springer, 2005
- [26] HAO, E. ; SCHATZ, G. C.: Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers. In: *J. Chem. Phys.* 120 (2004), S. 357
- [27] HAO, E. ; SCHATZ, G. C. ; HUPP, J. T.: Synthesis and Optical Properties of Anisotropic Metal Nanoparticles. In: *J. Fluoresc.* 14 (2004), S. 331
- [28] HECHT, E.: *OPTIK*. 5. Auflage. München : Oldenbourg, 2009
- [29] HENGLEIN, A. ; MULVANEY, P. ; LINNERT, T. ; HOLZWARTH, A.: Surface Chemistry of Colloidal Silver: Reduction of Adsorbed Cd<sup>2+</sup> Ions and Accompanying Optical Effects. In: *J. Phys. Chem.* 96 (1992), S. 2411
- [30] HILGER, A. ; TENFELDE, M. ; KREIBIG, U.: Silver nanoparticles deposited on dielectric surfaces. In: *Appl. Phys. B* 73 (2001), S. 361
- [31] HODAK, J. H. ; MARTINI, I. ; HARTLAND, G. V.: Spectroscopy and Dynamics of Nanometer-Sized Noble Metal Particles. In: *J. Phys. Chem. B* 102 (1998), S. 6958

- [32] HOFMEISTER, H. ; DROST, W.-G. ; BERGER, A.: Oriented prolate silver particles in glass - characteristics of novel dichroic polarizers. In: *Nanostruct. Mater.* 12 (1999), S. 207
- [33] KAEMPFE, M. ; RAINER, T. ; BERG, K.-J. ; SEIFERT, G. ; GRAENER, H.: Ultrashort laser pulse induced deformation of silver nanoparticles in glass. In: *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999), S. 1200
- [34] KAEMPFE, M. ; SEIFERT, G. ; BERG, K.-J. ; HOFMEISTER, H. ; GRAENER, H.: Polarization dependence of the permanent deformation of silver nanoparticles in glass by ultrashort laser pulses. In: *Eur. Phys. J. D* 16 (2001), S. 237
- [35] KAMAT, P. V. ; FLUMIANI, M. ; HARTLAND, G. V.: Picosecond Dynamics of Silver Nanoclusters. Photoejection of Electrons and Fragmentation. In: *J. Phys. Chem. B* 102 (1998), S. 3123
- [36] KELLY, K. L. ; CORONADO, E. ; ZHAO, L. L. ; SCHATZ, G. C.: The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. In: *J. of Phys. Chem. B* 107 (2003), S. 668
- [37] KLINGSHIRN, C. F.: *Semiconductor Optics*. 3. Auflage. Berlin : Springer, 2007
- [38] KÖLLER, L. ; SCHUMACHER, M. ; KÖHN, J. ; TEUBER, S. ; TIGGESBÄUMKER, J. ; MEIWES-BROER, K. H.: Plasmon-Enhanced Multi-Ionization of Small Metal Clusters in Strong Femtosecond Laser Fields. In: *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999), S. 3783
- [39] KNOESEL, E. ; HOTZEL, A. ; WOLF, M.: Ultrafast dynamics of hot electrons and holes in copper: Excitation, energy relaxation, and transport effects. In: *Phys. Rev. B* 57 (1997), S. 12812
- [40] KNOX, W. H. ; FORK, R. L. ; DOWNER, M. C. ; STOLEN, R. H. ; SHANK, C. V. ; VALDMANIS, J. A.: Optical pulse compression to 8 fs at a 5-kHz repetition rate. In: *Appl. Phys. Lett.* 46 (1985), S. 1120
- [41] KOPITZKI, K. ; HERZOG, P.: *Einführung in die Festkörperphysik*. 6. Auflage. Wiesbaden : Vieweg+Teubner, 2007

- [42] KOVALENKO, A. A. ; DOBRYAKOV, A. L. ; RUTHMANN, J. ; ERNSTING, N. P.: Femtosecond spectroscopy of condensed phases with chirped supercontinuum probing. In: *Phys. Rev. A* 59 (1998), S. 2369
- [43] KREIBIG, U. ; VOLLMER, M.: *Optical Properties of Metal Clusters*. Berlin : Springer, 1995
- [44] LEHMANN, J. ; MERSCHDORF, M. ; PFEIFFER, W. ; THON, A. ; VOLL, S. ; GERBER, G.: Silver nanoparticles on graphite studied by femtosecond time-resolved multiphoton photoemission. In: *J. Chem. Phys.* 112 (2000), S. 5428
- [45] LEHMANN, J. ; MERSCHDORF, M. ; PFEIFFER, W. ; THON, A. ; VOLL, S. ; GERBER, G.: Surface Plasmon Dynamics in Silver Nanoparticles Studied by Femtosecond Time-Resolved Photoemission. In: *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000), S. 2921
- [46] LINK, S. ; BURDA, C. ; MOHAMED, M. B. ; NIKOBAKHT, B. ; EL-SAYED, M. A.: Femtosecond transient-absorption dynamics of colloidal gold nanorods: Shape independence of the electron-phonon relaxation time. In: *Phys. Rev. B* 61 (2000), S. 6086
- [47] LINK, S. ; EL-SAYED, M. A.: Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals. In: *Int. Rev. Phys. Chem.* 19 (2000), S. 409
- [48] MERSCHDORF, M. ; PFEIFFER, W. ; THON, A. ; VOLL, S. ; GERBER, G.: Photoemission from multiply excited surface plasmons in Ag nanoparticles. In: *Appl. Phys. A* 71 (2000), S. 547
- [49] MIE, G.: Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. In: *Ann. Phys.* 25 (1908), S. 377
- [50] MUKAMEL, S.: *Nonlinear Optical Spectroscopy*. New York : Oxford University Press, 1995
- [51] NISOLI, M. ; SILVESTRI, S. D. ; CAVALLERI, A. ; MALVEZZI, A. M. ; STELLA, A. ; LANZANI, G. ; CHEYSSAC, P. ; KOFMAN, R.: Coherent acoustic oscillations in metallic nanoparticles generated with femtosecond optical pulses. In: *Phys. Rev. B* 55 (1997), S. 13424

- [52] NISOLI, M. ; STAGIRA, S. ; SILVESTRI, S. D. ; SVELTO, O. ; SARTAIA, S. ; CHENG, Z. ; LENZNER, M. ; SPIELMANN, C. ; KRAUSZ, F.: A novel-high energy pulse compression system: generation of multigigawatt sub-5-fs pulses. In: *Appl. Phys. B* 65 (1997), S. 189
- [53] PERNER, M. ; BOST, P. ; LEMMER, U. ; PLESSEN, G. von ; FELDMANN, J. ; BECKER, U. ; MENNIG, M. ; SCHMITT, M. ; SCHMIDT, H.: Optically Induced Damping of the Surface Plasmon Resonance in Gold Colloids. In: *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997), S. 2192
- [54] PFEIFFER, W. ; KENNERKNECHT, C. ; MERSCHDORF, M.: Electron dynamics in supported metal nanoparticles: relaxation and charge transfer studied by time-resolved photoemission. In: *Appl. Phys. A* 78 78 (2004), S. 1011
- [55] PODLIPENSKY, A. ; ABDOLVAND, A. ; SEIFERT, G. ; GRAENER, H.: Femtosecond laser assisted production of dichroitic 3D structures in composite glass containing Ag nanoparticles. In: *Appl. Phys. A* 80 (2005), S. 1647
- [56] PODLIPENSKY, A. V.: *Laser assisted modification of optical and structural properties of composite glass with silver nanoparticles*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Diss., 2005
- [57] PODLIPENSKY, A.V. ; GREBENEV, V. ; SEIFERT, G. ; GRAENER, H.: Ionization and photomodification of Ag nanoparticles in sodalime glass by 150 fs laser irradiation: a luminescence study. In: *J. Luminesc.* 109 (2004), S. 135
- [58] PRESS, W. H. ; TEUKOLSKY, S. A. ; VETTERLING, W. T. ; FLANNERY, B. P.: *Numerical Recipes in FORTRAN*. 2. Auflage. Cambridge : Cambridge University Press, 1994
- [59] QIAN, W. ; YAN, H. ; WANG, J. J. ; ZOU, Y. H. ; LIN, L. ; WU, J. L.: Observation of coherent phonons in silver nanoparticles embedded in BaO thin films. In: *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999), S. 1806
- [60] SCHAFFER, C. B.: *Interaction of Femtosecond Laser Pulses with Transparent Materials*, Harvard University, Diss., 2001

- [61] SEIFERT, G. ; KAEMPFE, M. ; BERG, K.-J. ; GRAENER, H.: Femtosecond pump-probe investigation of ultrafast silver nanoparticle deformation in a glass matrix. In: *Appl. Phys. B* 71 (2000), S. 795
- [62] SEIFERT, G. ; KAEMPFE, M. ; BERG, K.-J. ; GRAENER, H.: Production of “dichroitic“ diffraction gratings in glasses containing silver nanoparticles via particle deformation with ultrashort laser pulses. In: *Appl. Phys. B* 73 (2001), S. 355
- [63] SEIFERT, G. ; PODLIPENSKY, A. ; LANGE, J. ; GRAENER, H.: Studies of the ultrafast deformation dynamics of silver nanoparticles in glass induced by femtosecond laser pulses. In: *Recent advances in ultrafast spectroscopy*. Firenze : L. S. Olschki, 2001
- [64] SHALAEV, V. M.: *Optical Properties of Nanostructured Random Media*. Berlin : Springer, 2002
- [65] SHEN, Y. R.: *The Principles of Nonlinear Optics*. 1. Auflage. New York : Wiley, 1986
- [66] SHIMOTSUMA, Y. ; YUASA, T. ; HOMMA, H. ; SAKAKURA, M. ; NAKAO, A. ; MIURA, K. ; HIRAO, K. ; KAWASAKI, M. ; QIU, J. ; KAZANSKY, P. G.: Photoconversion of Copper Flakes to Nanowires with Ultrashort Pulse Laser Irradiation. In: *Chem. Mater* 19 (2007), S. 1206
- [67] STALMASHONAK, A.: *Laser-induced shape transformation of silver nanoparticles embedded in glass*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Diss., 2009
- [68] STALMASHONAK, A. ; PODLIPENSKY, A. ; SEIFERT, G. ; GRAENER, H.: Intensity-driven, laser induced transformation of Ag nanospheres to anisotropic shapes. In: *Appl. Phys. B* 94 (2009), S. 459
- [69] STALMASHONAK, A. ; SEIFERT, G. ; GRAENER, H.: Optical three-dimensional shape analysis of metallic nanoparticles after laser-induced deformation. In: *Opt. Lett.* 32 (2007), S. 3215
- [70] STALMASHONAK, A. ; SEIFERT, G. ; UNAL, A. A. ; SKRZYPCZAK, U. ; PODLIPENSKY, A. ; ABDOLVAND, A. ; GRAENER, H.: Toward the production

- of micropolarizers by irradiation of composite glasses with silver nanoparticles. In: *Appl. Opt.* 48 (2009), S. 37
- [71] STALMASHONAK, A. ; UNAL, A. A. ; GRAENER, H. ; SEIFERT, G.: Effects of Temperature on Laser-Induced Shape Modification of Silver Nanoparticles Embedded in Glass. In: *J. Phys. Chem. C* 113 (2009), S. 12028
- [72] STEPANOV, A. L. ; HOLE, D. E. ; BUKHARAEV, A. A. ; TOWNSEND, P. D. ; NURGAZIZOV, N. I.: Reduction of the size of the implanted silver nanoparticles in float glass during excimer laser annealing. In: *Appl. Surf. Sci.* 136 (1998), S. 298
- [73] STIETZ, F.: Laser manipulation of the size and shape of supported nanoparticles. In: *Appl. Phys. A* 72 (2001), S. 381
- [74] UNAL, A. A. ; STALMASHONAK, A. ; GRAENER, H. ; SEIFERT, G.: Time-resolved investigation of laser-induced shape transformation of silver nanoparticles. In: *Phys. Rev. B* 80 (2009), S. 115415
- [75] UNAL, A. A. ; STALMASHONAK, A. ; GRAENER, H. ; SEIFERT, G.: Tuning the shape anisotropy of silver nanoparticles using time-delayed laser pulse pair irradiations. In: *Appl. Phys. B* 101 (2010), S. 741
- [76] UNAL, A. A. ; STALMASHONAK, A. ; SEIFERT, G. ; GRAENER, H.: Ultrafast dynamics of silver nanoparticle shape transformation studied by femtosecond pulse-pair irradiation. In: *Phys. Rev. B* 79 (2009), S. 775411
- [77] VOISIN, C. ; CHRISTOFILOS, D. ; LOUKAKOS, P. A. ; FATTI, N. D. ; VALLÉE, F.: Ultrafast electron-electron scattering and energy exchanges in noble-metal nanoparticles. In: *Phys. Rev. B* 69 (2004), S. 195416
- [78] WEINER, A. M. ; IPPEN, E. P.: Femtosecond excited state relaxation of dye molecules in solution. In: *Chem. Phys. Lett.* 114 (1985), S. 456
- [79] WENZEL, T. ; BOSBACH, J. ; GOLDMANN, A. ; STIETZ, F. ; TRAGER, F.: Shaping nanoparticles and their optical spectra with photons. In: *Appl. Phys. B* 69 (1999), S. 513
- [80] z.B.: *www.codixx.de*

- [81] ZINTH, W. ; KÖRNER, H. J.: *Physik III*. 3. Auflage. München : R. Oldenbourg Verlag München-Wien, 1998



# Danksagung

Priv.-Doz. Dr. Gerhard Seifert \* Professor Dr. Heinrich Graener \* Dr. Jens Lange -  
technische Hilfe \* Moritz Beleites - Alles \* Ingrid Otten - Probenpräparation \* Optik  
Gruppe der MLU \* CODIXX AG - Bereitstellung der Proben \* Guido Günther -  
Rechtschreibung \* Benjamin Bochmann \* Christian Dette \* Stephan Fuchs \* Oliver  
Weerackody \* Stefan Klepser \* Markus Rettig \* WG Kardinal-Albrecht-Straße \*  
Gebrüder Warth - Markus, Ulrich und Manuel \* Meine Eltern \*



# Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfaßt, andere, als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den benutzen Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Eine Anmeldung der Promotionsabsicht habe ich an keiner anderen Fakultät einer Universität oder Hochschule beantragt.

Armin Warth