

# Laserinduzierte Deformation metallischer Nanopartikel in Gläsern

## Dissertation

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

vorgelegt der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg



**von Monika Kaempfe**

geb. am 4. September 1970 in Mannheim

Gutachter:

1. Prof. Dr. H. Graener
2. Prof. Dr. Dr. G. Berg
3. Prof. Dr. A. Laubereau

Halle/Saale, den 11. Juli 2000



# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Stand der Forschung</b>	<b>4</b>
2.1 Metallpartikel in Dielektrika: Grundlagen . . . . .	4
2.1.1 Nicht wechselwirkende Partikel . . . . .	4
2.1.2 Wechselwirkende Partikel . . . . .	8
2.2 Plasmonenanregung und Relaxationsmechanismen . . . . .	9
2.2.1 Relaxationsmechanismen . . . . .	9
2.2.2 Permanente Veränderungen durch Laserbestrahlung . . . . .	11
2.3 Spezielle spektroskopische Methoden . . . . .	12
2.3.1 Ratengleichungen und Sättigungsphänomene . . . . .	12
2.3.2 Lochbrennspektroskopie . . . . .	13
<b>3 Experimentelle Grundlagen und Probenpräparation</b>	<b>17</b>
3.1 Die Lasersysteme . . . . .	17
3.1.1 Das Titan–Saphir–System . . . . .	17
3.1.2 Das Nd:YLF–System . . . . .	21
3.2 Analysemethoden . . . . .	21
3.2.1 Die Spektrometer . . . . .	21
3.2.2 Elektronenmikroskopische Aufnahmen . . . . .	22
3.3 Probenpräparation . . . . .	23
3.3.1 Proben mit sphärischen Metallpartikeln . . . . .	23
3.3.2 Proben mit nichtsphärischen Silberpartikeln . . . . .	26
3.4 Experimentelle Aufbauten . . . . .	28
3.4.1 Einzelimpulsuntersuchungen . . . . .	28
3.4.2 Homogene Bestrahlung größerer Flächen . . . . .	29
3.4.3 Zeitaufgelöste Experimente . . . . .	30
<b>4 Permanente Veränderungen</b>	<b>34</b>
4.1 Experimentelle Ergebnisse . . . . .	34
4.1.1 Bestrahlung mit einem Laserimpuls . . . . .	34
4.1.2 Bestrahlung eines Punktes mit einer Serien von Impulsen . . . . .	40
4.2 Analyse . . . . .	43
4.2.1 Erste Folgerungen . . . . .	43
4.2.2 Das Modell . . . . .	44
4.2.3 Analyse der Einzelimpulsmessung . . . . .	46
4.2.4 Einstrahlung einzelner Impulse verschiedener Wellenlänge . . . . .	49

4.2.5	Mehrere Laserimpulse auf einer Stelle: Auswertung . . . . .	51
4.3	Flächige Bestrahlung . . . . .	56
4.3.1	Gleichmäßige Bestrahlung bei variierender Impulsenergie . . . . .	56
4.3.2	Wirkung von elliptisch polarisierten Laserimpulsen . . . . .	58
4.4	Temperatureffekte . . . . .	60
4.4.1	Begünstigung von Teilchenbewegung . . . . .	60
4.4.2	Thermische Behandlung bestrahlter Gläser . . . . .	63
4.5	Andere Systeme . . . . .	66
4.5.1	Bestrahlung mit anderen Wellenlängen . . . . .	66
4.5.2	Mehrfache Bestrahlung mechanisch vorgeformter Proben . . . . .	68
4.5.3	Goldpartikel in Glasmatrix (Goldrubin) . . . . .	70
4.5.4	Silberpartikel in Solgel-Matrix . . . . .	71
4.6	Folgerungen . . . . .	72
4.7	Technische Anwendungsmöglichkeiten . . . . .	73
<b>5</b>	<b>Dynamische Untersuchungen</b>	<b>75</b>
5.1	Zeitverhalten bei der Anregung mit einem Impuls . . . . .	75
5.1.1	Plasmonenrelaxation . . . . .	75
5.1.2	Anregung mit unterschiedlichen Wellenlängen . . . . .	81
5.1.3	Langzeitverhalten . . . . .	82
5.1.4	Analyse . . . . .	83
5.2	Zeitverhalten bei Anregung mit Impulsfolgen . . . . .	88
5.3	Zusammenfassung . . . . .	89
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>90</b>
<b>A</b>	<b>Überschreiten der Zerstörschwelle</b>	<b>i</b>
A.1	Erste Untersuchungen an silberhaltigen Proben . . . . .	i
A.2	Untersuchungen am silberfreien Glassubstrat . . . . .	vi
A.3	Eingehendere Untersuchungen . . . . .	vii
A.4	Zusammenfassung . . . . .	ix
<b>Dank</b>		<b>xi</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>		<b>xiii</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Universitätswappen . . . . .	1
1.2	Erzeugung von farbigen Flächen . . . . .	3
2.1	Spektren von metallischen Nanopartikeln . . . . .	5
2.2	Teilchengrößenabhängigkeit optischer Spektren . . . . .	6
2.3	Einfluß der Matrix auf die Lage der Plasmonenresonanz . . . . .	7
2.4	Spektrale Parameter bei verschiedenen Füllfaktoren . . . . .	8
2.5	Schema der Plasmonenrelaxation . . . . .	10
2.6	Niveauschema der Anregung . . . . .	12
2.7	Schematische Darstellung von Lochbrennspektroskopie . . . . .	14
2.8	Entwicklung von Lochfrequenz und –breite mit der Breite der Verteilungsfunktion . . . . .	15
2.9	Einfluß der Sättigung auf die Lochbreite . . . . .	16
3.1	Titan-Saphir-Anlage . . . . .	18
3.2	Laserprofil . . . . .	20
3.3	Spektrometerumbau . . . . .	22
3.4	Polydisperse Probe: Elektronenmikroskopische Aufnahmen . . . . .	24
3.5	Monodisperse Probe: Elektronenmikroskopische Aufnahmen . . . . .	25
3.6	Spektren der Ausgangsproben mit sphärischen Partikeln . . . . .	26
3.7	Spektren mechanisch verformter Proben . . . . .	27
3.8	Versuchsaufbau Einzelimpuls . . . . .	28
3.9	Versuchsanordnung bei der Bestrahlung größerer Flächen . . . . .	30
3.10	Aufbau der Dynamikexperimente . . . . .	31
3.11	Langzeitexperiment . . . . .	33
4.1	Spektren nach Bestrahlung mit einem einzelnen Laserimpuls . . . . .	35
4.2	Polarisations- und intensitätsabhängig gemessene Spektren . . . . .	36
4.3	Teilchenverformung in $2 \mu\text{m}$ Probentiefe . . . . .	37
4.4	Teilchenverformung in 5 und $15 \mu\text{m}$ Probentiefe . . . . .	38
4.5	Elektronenmikroskopische Aufnahme der monodispersen Probe . . . . .	39
4.6	Verschieden verformte Partikel . . . . .	40
4.7	Impulszahlabhängige Spektren bei hoher Energie . . . . .	41
4.8	Impulszahlabhängige Differenzspektren bei niedriger Energie . . . . .	42
4.9	Darstellung der Anpaßroutine . . . . .	45
4.10	Anpaßparameter der Einzelimpulsmessung . . . . .	46
4.11	Entwicklung des isotropen Loches . . . . .	47
4.12	Analyse nach Laserbestrahlung mit verschiedenen Wellenlängen . . . . .	50

4.13	Intensitätsabhängige Analyse nach Einstrahlung von 100 Impulsen . . . . .	53
4.14	100 eingestrahlte Impulse: Parameter der Analyse . . . . .	54
4.15	Impulsenergievariation bei homogenen Flächen . . . . .	57
4.16	Einstrahlung elliptisch polarisierter Impulse . . . . .	59
4.17	Elektronenmikroskopie nach Bestrahlung mit zirkularer Polarisation . . . . .	60
4.18	Abbildungen einer Glasprobe nach Einstrahlung vieler Impulse . . . . .	61
4.19	Bestrahlung einer ausgeheizten Probe . . . . .	64
4.20	Spektrale Auswirkungen der Temperung . . . . .	65
4.21	Farbeffekte erzeugt durch Bestrahlung mit einem Nd:YLF-Laser . . . . .	67
4.22	Mehrfache Bestrahlung einer mechanisch gezogenen Probe . . . . .	69
4.23	Goldrubin . . . . .	71
4.24	Silberpartikel in einer Sol-Gel-Schicht . . . . .	72
5.1	Probe für zeitaufgelöste Messungen . . . . .	76
5.2	Dynamik, intensitätsabhängig . . . . .	77
5.3	Ultrakurzzeitverhalten der Deformation . . . . .	79
5.4	Anstieg des Ausbleichens: Anpaßparameter . . . . .	80
5.5	Zeitverhalten bei unterschiedlichen Wellenlängen . . . . .	81
5.6	Zeitverhalten über mehrere Nanosekunden . . . . .	83
5.7	Erklärungsmodell zur Partikelverformung . . . . .	87
5.8	Dynamik bei Einstrahlung mehrerer Impulse . . . . .	88
A.1	Abbildungen nach Bestrahlung mit zu hoher Intensität . . . . .	ii
A.2	Übersicht über Zerstörung der Glasoberfläche . . . . .	iii
A.3	Feinstruktur der Lochböden . . . . .	v
A.4	Schäden im Glassubstrat . . . . .	vii
A.5	AFM–Aufnahmen der Kraterstrukturen . . . . .	viii
A.6	Detailanalyse mit dem AFM . . . . .	ix

# Kapitel 1

## Einleitung



Abbildung 1.1: Universitätswappen<sup>o</sup>

Wie man farbiges Glas für Kirchenfenster erzeugt, wußten die Glasbläser bereits vor Jahrhunderten: Man füge der Schmelze etwas Gold bei und erhält dann einen tiefroten Farbton. Diese Glasart heißt bis heute Goldrubin. Inzwischen ist der Wissenschaft auch bekannt, wodurch diese Farbwirkung hervorgerufen wird: Im Glas bilden sich nanoskopisch kleine Goldpartikel, die andere optische Eigenschaften aufweisen als ausgedehnte Goldkörper. Einstrahlung von Licht regt kollektive Elektronenbewegungen auf der Oberfläche der Metallpartikel an, die als Plasmonen bezeichnet werden und eine Extinktionsbande im sichtbaren Spektralbereich erzeugen. Dies gilt aber nicht nur für Goldpartikel, auch andere Metalle zeigen ähnliche Eigenschaften. So wird Glas durch Silberpartikel gelblich–braun eingefärbt.

Als Nanopartikel werden Teilchen bezeichnet, deren Größe zwischen ca. 1 und 100 nm liegt. In diesem Größenbereich ändern sich viele ihrer Eigenschaften dramatisch. So zeigen sehr kleine Teilchen Quanteneffekte, während große Nanopartikel schon viele Eigenschaften ausgedehnter Körper annehmen. So unterschiedliche Disziplinen wie die Physik, die Biologie, die Materialwissenschaften und die Medizin beschäftigen sich mit der Untersuchung dieser

<sup>o</sup>Abbildung 1.1: Fotografien des Doppelsiegels der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, eingeschrieben in ein Glas, das Silbernanopartikel enthält, mit einem gepulsten Ti:Saphir-Laser, dessen Polarisationsrichtungen bei den beiden Teilwappen orthogonal zueinander ausgerichtet waren. Die Beleuchtung war ebenfalls polarisiert.

Eigenschaften und deren Auswirkungen für Natur und Technik.

Wichtige Erkenntnisse über Nanoteilchen können aus ihrer Wechselwirkung mit Licht gewonnen werden. Die entsprechenden Arbeiten überspannen dabei einen weiten Bogen von der reinen Beschreibung der spektralen Eigenschaften über die Änderung derselben durch Variation von Form und Größe der Teilchen bis hin zu Untersuchungen zur Anregungs- und Relaxationsdynamik der Oberflächenplasmonen. Auch Nahfeldeffekte und nichtlineare optische Effekte sowie die Auswirkungen des großen Oberflächen–Volumen–Verhältnisses der Partikel werden untersucht. In steigendem Maße werden diese Experimente mit Hilfe von Lasern durchgeführt, wobei die Möglichkeiten zur Erzeugung immer kürzerer Impulse mit größeren Intensitäten laufend neue Anwendungsfelder eröffnen.

Ausgangspunkt für die hier vorliegende Arbeit war zunächst das Ziel, nichtlineare optische Eigenschaften von Silbernanopartikeln in einer Glasmatrix zu untersuchen. Bei den Vorexperimenten zeigte sich jedoch sehr schnell, daß sich die Proben unter der Einwirkung der verwendeten Laserimpulse verfärbten, ohne daß die Oberfläche des Glases beschädigt wurde. Untersuchungen in polarisiertem Licht ergaben, daß die vorher isotropen Proben nun Dichroismus aufwiesen, also unterschiedliche Farben in Abhängigkeit von der Polarisation der Beleuchtung zeigten (vergleiche auch Abbildung 1.2 b) und c)). Dies war an isotropen Gläsern ein bis dahin vollkommen unbekannter Effekt. Ähnliche Beobachtungen waren allerdings bereits von länglichen Silberpartikeln in Glas bekannt. War es möglich, daß Lichtimpulse in der Lage sind, kugelförmige Silberpartikel anisotrop zu verformen? Die Faszination dieser Fragestellung ließ vieles andere in den Hintergrund treten, ein neues Thema war geboren: Was ist der grundlegende Mechanismus der Verfärbung, läßt sich dieser Prozeß steuern und damit auch technisch nutzbar machen?

Es stellte sich sehr bald heraus, daß die laserinduzierten Farbverschiebungen auf Formänderungen der Silberpartikel im Glas zurückzuführen sind. Dabei spielt aber nicht nur eine reine Verformung der Teilchen eine Rolle, es findet zusätzlich auch eine Fragmentierung der Partikel statt. Die beschriebenen Farbveränderungen röhren von einer Verschiebung der charakteristischen Extinktionsbande der metallpartikelhaltigen Gläser her. Diese Verschiebung zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Intensität, der Polarisation und der Zahl der eingestrahlten Laserimpulse. Ähnliche Effekte konnten ebenfalls an Goldrubinglas beobachtet werden (vgl. Abb. 1.2 a)) .

Die beschriebenen Effekte haben ein erhebliches Potential für ein völlig neues technisches Verfahren, farbstrukturierte Gläser herzustellen, da fast beliebige Farbveränderungen sehr lokal und zusätzlich polarisationsabhängig erzeugt werden können. Als Beispiel sei in Abbildung 1.1 das Doppelwappen der Martin–Luther–Universität gezeigt. Die beiden Teilwappen wurden mit Laserimpulsen unterschiedlicher Polarisation in einem silberpartikelhaltigen Glas erzeugt. Um den Polarisationseffekt zu verdeutlichen, wurde es für die beiden Aufnahmen mit Licht unterschiedlicher Polarisation beleuchtet. Alle diese und viele weitere Ergebnisse werden eingehend in Kapitel 4 beschrieben.

Zunächst werden aber in Kapitel 2 der Stand der Forschung auf dem Gebiet der in eine dielektrische Matrix eingebetteten Nanopartikel dargestellt, sowie die Theorie zu einigen speziellen spektroskopischen Methoden skizziert.

Kapitel 3 beschreibt die beiden Lasersysteme, mit denen die Glasproben bestrahlt wurden. Diese stellen intensive Impulse von 150 fs bzw. 3 ps Dauer zur Verfügung, deren Wellenlänge innerhalb der Extinktionsbande der jeweiligen Oberflächenplasmonen liegen. Zur Untersuchung der Proben nach der Bestrahlung wurden optische Spektroskopie und Elektronenmikroskopie eingesetzt. Probenpräparation und Bestrahlungsarten werden vorgestellt.

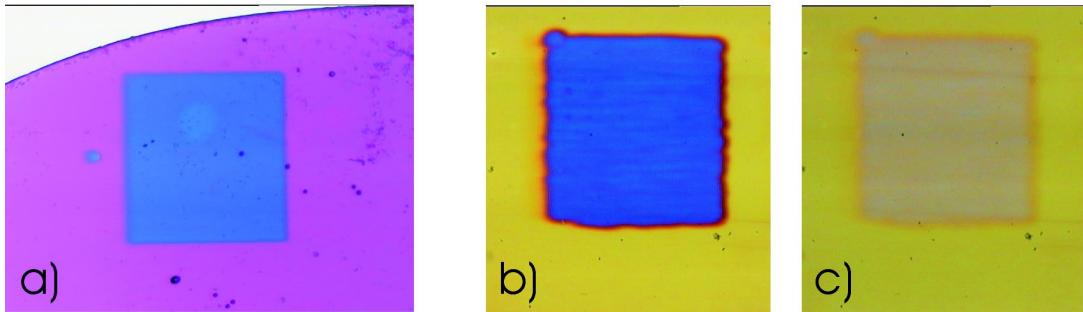


Abbildung 1.2: Erzeugung von farbigen Flächen in metallpartikelhaltigen Gläsern mit Hilfe von ultrakurzen Laserimpulsen. a) Goldrubin-Glas, bestrahlt mit einem frequenzverdoppelten Nd:YLF-Laser ( $\lambda = 523,5\text{ nm}$ , Impulsdauer 4 ps). b) und c) Silberpartikelhaltiges Glas nach Bestrahlung mit einem linear polarisierten, frequenzverdoppelten Titan-Saphir-Laser ( $\lambda = 400\text{ nm}$ , Impulsdauer 150 fs). Die beiden Aufnahmen unterscheiden sich durch die Polarisationsrichtung der Beleuchtung, die in b) parallel und in c) orthogonal zu der Polarisation des Lasers ausgerichtet war.

Zur Aufklärung des grundlegenden Mechanismus der Partikelverformung wurden Untersuchungen zur Ultrakurzzeitdynamik der spektralen Änderungen durchgeführt. Beobachtet man permanente spektrale Veränderungen an den untersuchten Proben, ergeben sich auch neue charakteristische Zeitkonstanten bei der Relaxation nach Anregung der Oberflächenplasmonen. Diese Ergebnisse werden in Kapitel 5 beschrieben.

Um die vorgestellten Farbänderungen in den metallpartikelhaltigen Gläser zu erreichen, sind hochintensive Laserimpulse nötig. Durch die Bestrahlung sollte die Glasoberfläche aber nicht beschädigt werden. Wird die Intensität jedoch so hoch gewählt, daß Material von der Oberfläche abgetragen wird, entstehen interessante, neuartige Effekte, die im Anhang dieser Arbeit beschrieben werden. Hierbei handelt es sich um eine Ausblick darüber, wie man ultrakurzer Laserimpulse zur Modifikation silberpartikelhaltiger Gläser über die beschriebenen Farbeffekte hinaus noch einsetzen kann.

## Kapitel 2

# Stand der Forschung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit metallischen Nanopartikeln in Gläsern, die dem Einfluß intensiver Laserstrahlung ausgesetzt werden. Im folgenden sollen zunächst die grundlegenden optischen Eigenschaften solcher Systeme vorgestellt werden. Anschließend wird eine Zusammenfassung der in der Literatur beschriebenen experimentellen Ergebnisse der Wechselwirkung von Laserstrahlung und metallischen Nanopartikeln in dielektrischer Matrix gegeben. Daran schließt sich eine Übersicht über einige spezielle spektroskopische Methoden an.

### 2.1 Metallpartikel in Dielektrika: Grundlagen

Metallische Nanopartikel mit einer Größe von ca. 10 bis 100 nm Durchmesser, die in eine dielektrische Matrix eingebettet sind, zeigen sehr charakteristische optische Extinktionsspektren insbesondere im sichtbaren und nahen infraroten Spektralbereich (vgl. Abb. 2.1). Lage und Form dieser Spektren sind abhängig vom Material, aus dem die Partikel bestehen, deren Form und Größe sowie dem Brechungsindex bzw. der Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  der sie umgebenden Matrix.

Diese Spektren zeigen unterschiedliche Charakteristika in Abhängigkeit davon, ob jedes Metallpartikel isoliert von den anderen betrachtet werden kann, oder ob die Teilchen „Kenntnis“ von ihren Nachbarn haben und miteinander wechselwirken.

#### 2.1.1 Nicht wechselwirkende Partikel

Eine erste Theorie über das Extinktionsverhalten isolierter kugelförmiger Nanopartikel in einer homogenen Matrix wurde 1908 von Mie entwickelt [1]. Es handelt sich hier um eine rein phänomenologische Beschreibung der damals bekannten optischen Experimente. Es wird das Extinktionsverhalten eines Partikels beschrieben. Das gesamte Spektrum ergibt sich aus einer Summation über alle Partikel. Parallel zu Mie wurde die gleiche Theorie durch Debye entwickelt, der sich jedoch mit dem Lichtdruck auf ein Nanopartikel beschäftigte [2, 3]. Diese Theorien lösen die Wellengleichung für das skalare elektromagnetische Potential  $\Pi$

$$\Delta\Pi + |k|^2\Pi = 0 \quad (2.1)$$

durch Separation in sphärische Koordinaten. Dadurch können die elektrischen und magnetischen Felder durch Reihenentwicklungen nach sphärischen Vektorfunktionen beschrieben

werden. Der einfachste Fall, der sich hieraus ergibt, ist die Dipolnährung, die bereits im vorigen Jahrhundert für Teilchen mit Radien  $R \ll \lambda$ , also  $R < 5 \text{ nm}$  entwickelt wurde [4, 5]:

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 R^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad (2.2)$$

Hier stehen  $\alpha$  für die Polarisierbarkeit,  $R$  für den Partikelradius,  $\epsilon$  für die dielektrische Konstante des Metalls und  $\epsilon_m$  für die dielektrische Konstante der Matrix. Es kommt zu einer Resonanz, wenn  $|\epsilon + 2\epsilon_m|$  minimal wird. Diese äußert sich in einer annährend lorentzförmigen Extinktionsbande ([6] und Zitate darin). Heute wird diese Resonanz kollektiven Bewegungen der Leitungsbandelektronen auf der Oberfläche der Metallpartikel zugeordnet, die man als Oberflächenplasmon bezeichnet. Diese mikroskopische Zuordnung der Extinktionspektren fand jedoch erst lange nach der Entwicklung der Theorie von Mie und Debye statt [7, 8].

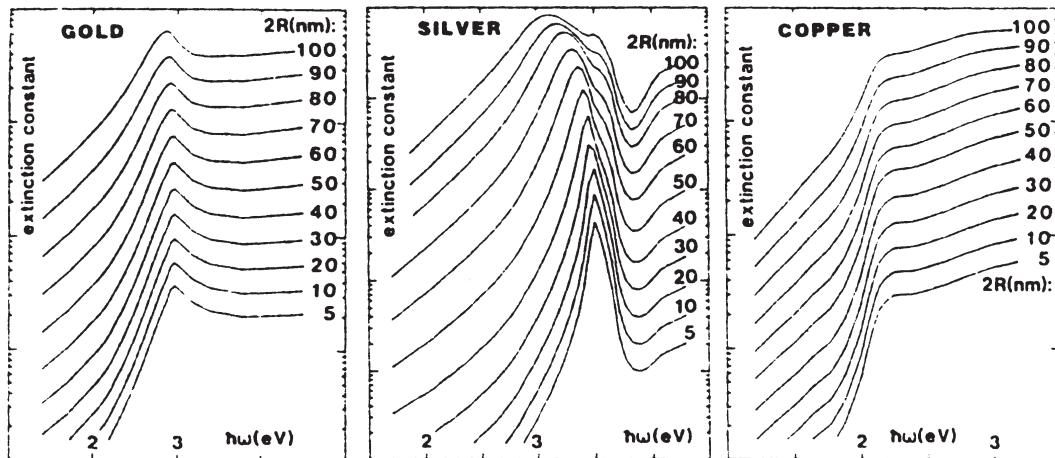


Abbildung 2.1: Theoretische Extinktionsspektren von monodispersen, sphärischen Nanopartikeln verschiedener Metalle. Scharparameter ist der Partikeldurchmesser. Als Dielektrizitätskonstante der umgebenden Matrix wird  $\epsilon_m = 1$  angenommen. Nach [3].

Abb. 2.1 zeigt mit Hilfe der Mie'schen Theorie berechnete Spektren runder Metallpartikel verschiedener Größe eingebettet in ein Material mit Dielektrizitätskonstante  $\epsilon = 1$ . Die speziellen Formen lassen sich zwei grundlegenden Ursachen zuordnen: Zum einen ist eine Extinktionsbande zu erkennen, die durch die oben beschriebenen Oberflächenplasmonen erzeugt wird. Hinzu kommt eine breite Extinktionserhöhung, die durch Interbandübergänge der Leitungselektronen entstehen. Diese beiden Effekte sind bei Silber deutlich getrennt (Plasmonenbande bei ca. 3,5 eV, sowie den einsetzenden Interbandübergang bei Energien größer als 4 eV), überlagern sich jedoch bei den dargestellten Spektren von Gold und Kupfer (Plasmonenbande für Gold bei 3,0 eV, bei Kupfer bei 2,3 eV).

Auch für ellipsoidförmige Partikel gibt es Ausdrücke für die Polarisierbarkeit in Dipolnährung. Diese sind im Falle von Rotationsellipsoiden auch analytisch lösbar [9, 10]. Porstendorfer hat sich intensiv mit einer numerischen Erweiterung der Mie-Theorie für ellipsoidförmige Partikel über die Dipolnährung hinaus beschäftigt ([11] und Zitate darin). Bei

ellipsoidalen Teilchenformen existiert nun nicht mehr nur eine Plasmonenresonanz, sondern drei, die den drei ausgezeichneten Raumrichtungen eines solchen Partikels zugeordnet werden können. Im allgemeinen ist die Maximumslage der zugehörigen Extinktionsbanden nicht identisch. Diese Resonanzen können einzeln angeregt werden, indem man linear polarisiertes Licht einstrahlt, wobei die Polarisationsrichtung parallel zur Lage der entsprechenden Halbachse ausgerichtet sein muß. Bei unpolarisierter Beleuchtung überlagern alle Resonanzen, so daß die beschriebenen Banden gleichzeitig beobachtet werden können. Bei Rotationsellipsoiden ist die eine Resonanz zweifach entartet, so daß nur zwei getrennte Plasmonenbanden nachgewiesen werden können.

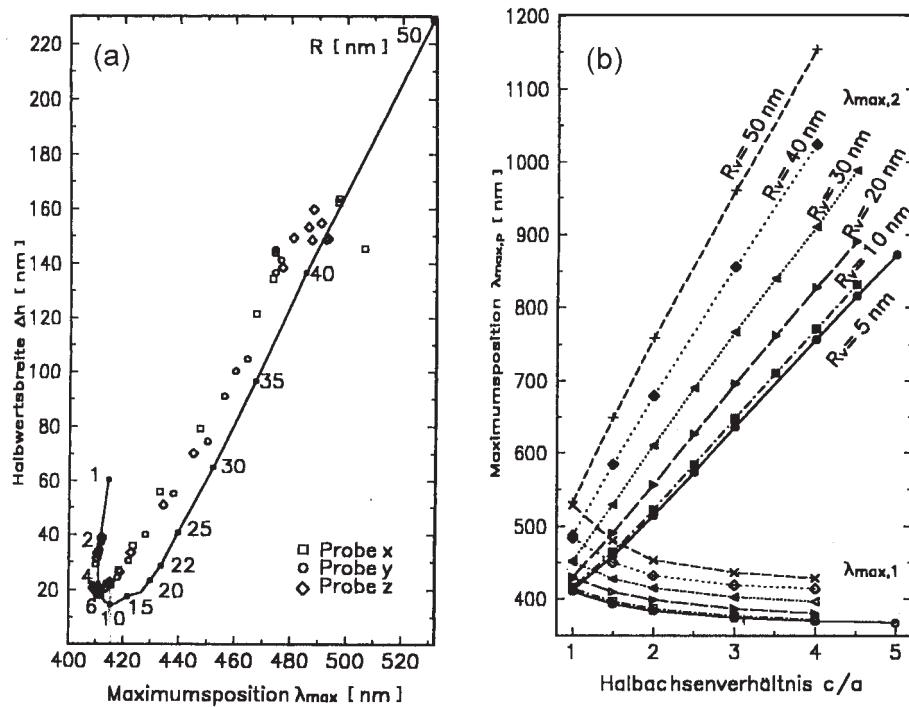


Abbildung 2.2: Teilchengrößenabhängigkeit optischer Extinktionsspektren: (a) sphärische Silberpartikel in Foucaultglas: Lage des Extinktionsmaximum und Halbwertbreite der Plasmonenresonanz bei verschiedenen Teilchengrößen („C-Kurve“). Durchgezogene Linie: theoretische Werte, Punkte: Meßwerte. (b) Silber-Rotationsellipsoide in Foucaultglas: Lage des Extinktionsmaximum in polarisiertem Licht bei verschiedenen Halbachsenverhältnissen und Teilchenvolumen, angegeben durch den Radius des volumengleichen sphärischen Teilchens.  $\lambda_{max,1}$ : Polarisation des Meßlichtes parallel zur kurzen Halbachse,  $\lambda_{max,2}$  Polarisation parallel zur langen Halbachse, nach [11].

Abbildung 2.2 zeigt einige Ergebnisse aus [11]: So ist in Teilbild (a) die theoretische Entwicklung der Plasmonenresonanz von runden Silberpartikeln verschiedener Größe in Foucaultglas dargestellt (durchgezogene Kurve): Man erkennt, daß bei sehr großen Teilchen (Durchmesser 100 nm) das Maximum der Extinktion bei ca. 532 nm liegt mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von über 220 nm. Mit sinkenden Teilchenradien nehmen nun sowohl die Wellenlänge der Maximumsposition als auch die Breite der Resonanz ab bis zu einem Teilchenradius von ca. 10 nm. Bei noch kleineren Radien steigt nun die Halbwertbreite wie-

der steil an, bei Teilchen kleiner als ca. 5 nm Radius erscheinen auch die Maxima wieder bei größeren Wellenlängen: Bei Teilchen mit  $R < 5$  nm nehmen sowohl Maximumslage als auch Halbwertsbreite wieder größere Werte an. Die gemessenen Werte zeigen eine ganz ähnliche Abhängigkeit, sind jedoch insgesamt um ca. 5 – 10 nm zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben. Die Interbandabsorptionen sind hier nicht berücksichtigt, da sie bei Silber spektral deutlich von der Plasmonenresonanz getrennt werden können.

Betont werden soll in diesem Zusammenhang, daß diese Ergebnisse zeigen, daß es nicht möglich ist, durch Verringerung des Teilchenradius das Extinktionsmaximum zu beliebig kleinen Wellenlängen hin zu verschieben, solange die Teilchen in die gleiche Matrix eingebettet sind. Sowohl Theorie als auch Experiment zeigen eine minimale Wellenlänge auf, die durch Veränderung des Teilchendurchmessers nicht unterschritten werden kann.

Abbildung 2.2 (b) zeigt theoretische Ergebnisse aus [11] für Rotationsellipsoide, die auf der erweiterten Mie-Theorie basieren. Dargestellt sind die Lagen der Extinktionsmaxima, die durch die Plasmonenresonanzen hervorgerufen werden. Auch hier werden Interbandübergänge nicht berücksichtigt. Betrachtet man zunächst die Lage der Maxima bei unterschiedlichen Teilchendurchmessern aber einem konstanten Halbachsenverhältnis von 1, also Kugeln, so gibt dieses Diagramm die Ergebnisse wieder, wie sie auch aus der Teilabbildung (a) abzulesen waren. Die Resonanzen sind vollständig entartet, der Polarisationszustand des eingestrahlten Lichtes spielt keine Rolle.

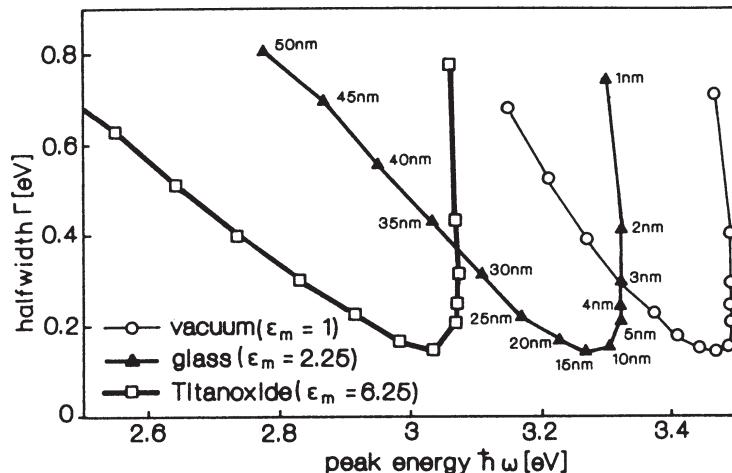


Abbildung 2.3: Einfluß der Dielektrizitätszahl der Matrix auf die Lage der Plasmonenresonanz. Aus [3] nach [12].

Dies ändert sich, wenn das Halbachsenverhältnis von eins verschieden ist. Bei Einstrahlung von Licht, das parallel der kurzen bzw. langen Halbachsen polarisiert ist, ergeben sich zwei Bänder, deren Maxima sich mit wachsendem Halbachsenverhältnis immer weiter voneinander entfernen. Dabei ist die eine Bande kurzwellig, die andere langwellig gegenüber derjenigen der sphärischen Partikel verschoben. Bei konstantem Halbachsenverhältnis steigt die Differenz der Maximumslagen mit dem Volumen der Partikel (angegeben als Radius der volumengleichen Kugeln). Man beachte, daß es bei nichtsphärischen Partikeln möglich ist, Maximumslagen auch unter den kritischen Werten aus Abb. 2.2 (a) zu erreichen, wenn die Beleuchtung Polarisationsanteile parallel zur kurzen Halbachse der Partikel hat.

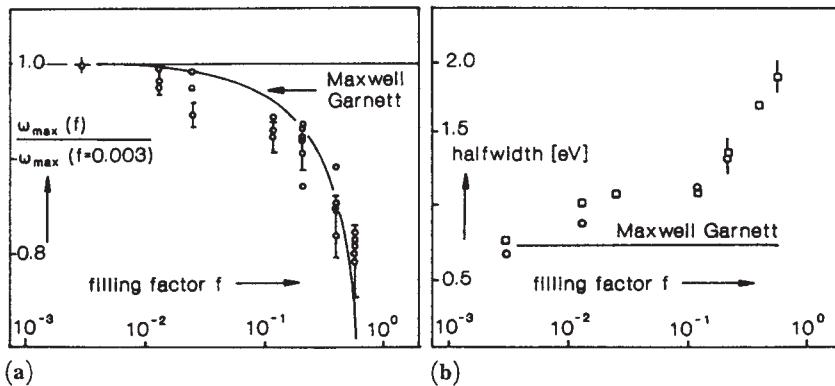
Eine andere Möglichkeit zur Variation der spektralen Parameter, die sich aus Formel 2.2 ergibt, zeigt Abb. 2.3. Die Plasmonenresonanz wird nicht nur durch das Material der Metallpartikel bestimmt, sondern auch durch die Dielektrizitätszahl der Matrix. Die bereits in Abb. 2.2 (a) wiedergegebene C-Kurve, die Silberpartikel in Fourcaultglas beschreibt, taucht hier nun wiederum auf, wobei eine Änderung der Brechzahl der Matrix im wesentlichen eine Verschiebung der gesamten Kurve zu kleineren ( $TiO_2$ ) bzw. größeren Peak-Energien (Vakuum) hin bewirkt. Bei Partikeln größer als 10 nm Durchmesser ergibt sich dabei, daß die Abhängigkeit des Extintionsmaximum mit wachsender Dielektrizitätszahl der Matrix steigt: Die Kurve wird flacher.

### 2.1.2 Wechselwirkende Partikel

Alle bisherigen Beschreibungen gelten nur für Systeme, in denen die Partikel so weit voneinander entfernt sind, daß eine Wechselwirkung zwischen ihnen vernachlässigbar ist. Dies kann dann als gegeben angenommen werden, wenn der Volumenfüllfaktor  $f$ , definiert als

$$f = \frac{V_{Cluster}}{V_{Gesamtprobe}} \quad (2.3)$$

den Wert  $f = 10^{-3}$  nicht überschreitet [3]. Bei größeren Werten von  $f$  verändern sich die optischen Eigenschaften der Systeme. Dabei gibt es eine Reihe von Möglichkeiten, wie die Partikel im Volumen verteilt sind. Hier soll nur der Fall betrachtet werden, daß der Füllfaktor steigt, während die Partikel weiterhin statistisch verteilt bleiben und keine Aggregation oder Koagulation stattfindet. Für diesen Fall wurde experimentell nachgewiesen, daß sich mit steigendem Füllfaktor die Maximumslage des Plasmonenpeaks zu größeren Wellenlängen hin verschiebt [13]. Gleichzeitig steigt die Halbwertsbreite der Kurve (vgl. Abb 2.4). Beide Effekte sind unabhängig von der Größe der Partikel.



**Fig. 4.96.** Comparison of experimental peak positions (a) and halfwidths (b) of spectra of noncoagulated Ag-clusters with predictions of the Maxwell Garnett theory.

Abbildung 2.4: Entwicklung von Maximumslage und Halbwertsbreite der Plasmonenresonanz bei verschiedenen Füllfaktoren, aus [3] nach [13].

Dieses experimentelle Ergebnis ist von Maxwell Garnett durch eine effektive-Medien-Theorie modelliert worden [14, 15]. Die durchgezogenen Kurven in Abb. 2.4 geben diese theoretischen Werte wieder. Man erkennt, daß für die Maximumslage die Kurven gut

übereinstimmen, während diese Theorie eine konstante Halbwertsbreite voraussagt, die durch das Experiment nicht bestätigt wird.

## 2.2 Plasmonenanregung und Relaxationsmechanismen

Die im vorigen Kapitel vorgestellte Theorie von Mie und ihre Erweiterungen beschreiben die stationären optischen Eigenschaften von Metallpartikeln in dielektrischen Matrizen. Im folgenden werden Ergebnisse aus Veröffentlichungen zusammengefaßt, die sich damit befassen, über welche Wege eine optische Plasmonenanregung wieder abklingt, und sich letztendlich in thermische Energie umwandelt. Die gemessenen spektralen Änderungen sind nur transient, also sehr kurzfristig zu beobachten, soweit nicht anders angegeben. Es handelt sich also um reversible Prozesse.

### 2.2.1 Relaxationsmechanismen

In Abbildung 2.5 ist schematisch der typische Relaxationsweg von Oberflächenplasmonen und den entsprechenden Zeitkonstanten dargestellt [16]. Diese Darstellung gilt für Teilchen mit Durchmessern von ca. 1 – 100 Nanometer. Werden metallische Nanopartikel mit einem intensiven (idealerweise unendlich kurzen) Laserimpuls bestrahlt, dessen Wellenlänge der Plasmonenresonanz entspricht, findet durch die Absorption eine quasi instantane kollektive Elektronenanregung statt [16]. Klassisch kann man sich diese als kollektive Oszillation der Elektronendichte innerhalb des Nanopartikels vorstellen [17]. Die Elektronen sind dabei in Phase. Daraus resultiert eine nicht-thermische ElektronendichteVerteilung (keine Fermiverteilung!) [16, 18, 19, 20], die einige Femtosekunden anhält.

Der nächste Schritt besteht in einer Thermalisierung innerhalb des Elektronensystems, welche leicht eine Temperaturerhöhung von mehreren hundert Kelvin im Elektronensystem zur Folge haben kann. Die Temperatur hängt von der Intensität des Lasers ab [16]. Diese Thermalisierung findet innerhalb einiger hundert Femtosekunden statt (siehe z.B. [21, 22, 23, 24]), wozu sowohl Elektron-Elektron-Streuung als auch Streuung der Elektronen an der Oberfläche der Nanopartikel beitragen. Diese Prozesse haben zur Folge, daß die Elektronen ihre feste Phasenbeziehung verlieren.

Anschließend tritt in einem weiteren Schritt eine Thermalisierung zwischen dem Elektronengas und den Rumpfionen bzw. dem Gitter der Nanopartikel auf. Der relevante Wechselwirkungsmechanismus in diesem Fall ist die Kopplung von Elektronen und Phononen. Als Zeitkonstante werden hier Werte zwischen 100 Femtosekunden und 5 Pikosekunden angegeben [16]. Viele Forschergruppen haben sich in den letzten Jahren damit beschäftigt, diese Zeitkonstanten für verschiedene Kombinationen von Metallen und Matrix zu untersuchen. Als Matrix diente hier im wesentlichen entweder eine Flüssigkeit ([25, 26, 27, 28]) oder ein Glas ([29, 30, 31, 32, 33, 20, 34]). Aber auch Untersuchungen an dünnen Filmen wurden durchgeführt [35]. Neben der allgemeinen Bestimmung von Relaxationskonstanten stand die Frage im Vordergrund, ob diese Zeitkonstanten selbst nochmals eine Abhängigkeit von externen Parametern zeigen.

Stagira et. al. berichten von einer großenabhängigen Zeitkonstanten für die Elektron-Gitter-Thermalisierung bei Zinn- und Gallium-Nanopartikeln [33, 6]. Dabei wächst die Konstante mit der Größe der Partikel. Dies gilt solange, wie die mittlere freie Weglänge der Elektronen größer ist als die Ausdehnung der Partikel. Übersteigt der Partikelradius diesen Wert, wurde keine Abhängigkeit der Zeitkonstanten mehr festgestellt. Eine theoretische

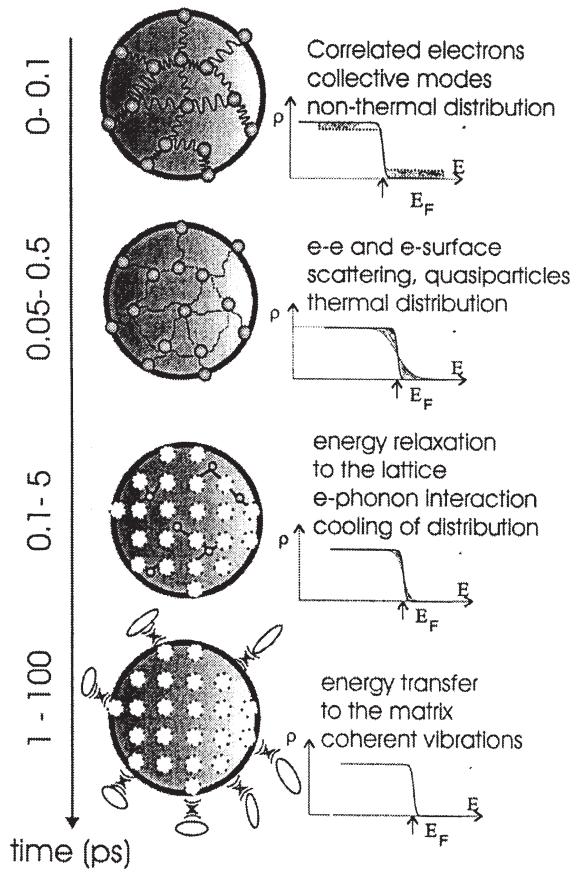


Abbildung 2.5: *Schematische Darstellung der Anregungsrelaxation von Oberflächenplasmonen. Aus [16]*

Behandlung von großenabhängigen Transmissionssänderungen findet sich z.B. in [36].

Hartland et. al. berichten in mehreren Arbeiten darüber, daß bei Gold- und Silber-Nanopartikeln in Lösung die Zeitkonstante für die Elektron-Phonon-Kopplung mit der Intensität der Laseranregung wächst. [25, 37, 38]. Dabei läßt sich noch nicht abschließend klären, ob dieser Zusammenhang linear ist oder nicht.

Parallel zur Elektron-Gitter-Kopplung können periodische Volumenschwingungen der Partikel auftreten, deren Zeitkonstanten im Bereich von ca. 10 Pikosekunden liegen und dem exponentiellen Abfall durch die Elektron-Gitter-Thermalisierung überlagert sind. [39, 37, 40]. Stagira et. al. haben großenabhängige Untersuchungen durchgeführt und geben an, daß diese Oszillationen nur ab einem bestimmten minimalen Teilchenradius auftreten [6]. Auch für andere Systeme als Metallpartikeln in Glas wurde dieser Effekt beschrieben [41, 42, 43, 44, 45, 46], wobei die Autoren keine Aussage darüber machen, welcher Ordnung diese Schwingungen sind, oder anders gesagt, wie viele Knoten auf der Oberfläche der Teilchen entstehen.

Der letzte Prozeß der Relaxationsdynamik besteht in der Energieübertragung vom Gitter des Nanoteilchens auf die umgebende Matrix. Bigot et. al. geben hierfür eine Zeitkonstante von 1 - 100 ps an [16].

Alle diese Prozesse verändern die optischen Eigenschaften der in den Experimenten be-

schriebenen Systeme. Dies äußert sich in einer kurzfristigen (transienten) Veränderung von Transmission und Reflexion, welche sich durch klassische Anrege-Abfrage-Experimente nachweisen lassen. Hierzu wird mit Hilfe eines intensiven Laserimpulses eine Anregung des Systems durchgeführt. Mit definierter Zeitverzögerung bestimmt anschließend ein zweiter Impuls die momentane Transmission/Reflexion des Systems (näheres zu dieser Anordnung in Kapitel 3.4.3). Hieraus lassen sich die für die jeweiligen Prozesse charakteristischen Zeitkonstanten bestimmen.

### 2.2.2 Permanente Veränderungen durch Laserbestrahlung

Alle bisher beschriebenen Anregungs- und Relaxationsmechanismen fanden bei Laserintensitäten statt, die keine permanenten Veränderungen der Proben zur Folge hatten. In der Literatur wurden jedoch auch Prozesse beschrieben, bei denen Silber-Nanopartikel durch Laserbestrahlung dauerhaft verändert wurden.

Haglund et. al. beschreiben ein Experiment, bei dem ein Glas, in das Silberpartikel eingebettet sind, Farbänderungen aufweist, nachdem es mit Laserimpulsen von 10 ns Dauer, einer Wellenlänge von 532 nm und Energiedichten von mindestens  $0,3 \text{ J/cm}^2$  bestrahlt wurde [47]. Die vorher typische gelblich-braue Farbe, die durch die Oberflächenplasmonen entsteht, verschwindet nach der Bestrahlung fast vollständig. Die Autoren zeigen, daß hier durch die Laserbestrahlung eine Größenreduktion der Silberpartikel stattgefunden hat. Da die Silberkonzentration in der Probe nicht vermindert ist, geht dies mit einem Ansteigen der Zahl der Partikel einher. Die Reduktion von Teilchengrößen unter unterschiedlicher Laserbestrahlung wurde auch von weiteren Autoren beschrieben [48, 49].

Ähnliche Farbveränderungen unter Laserbestrahlung (Wellenlänge 532 nm, Impulsdauer 100 ps, maximale Intensität  $3 \cdot 10^8 \text{ W/cm}^2$ ) wurden auch von Osborne et. al. beobachtet [50]. Hier wurde vermutet, daß die Nanopartikel chemisch verändert werden und sich aus dem kristallinen Silber der Partikel Silberoxid  $\text{Ag}_x\text{O}$  bildet. Ob dies nur an der Oberfläche der Partikel geschieht oder im gesamten Partikel, wird von den Autoren offen gelassen.

Hartland et. al. berichten von Silberpartikeln in Lösung, die durch Bestrahlung mit Licht im nahen UV-Bereich (Laser bei  $\lambda = 355 \text{ nm}$  oder Licht einer Xenon-Lampe) in ihrer Größe reduziert wurden [37]. Dies beeinflußt auch das zugehörige optische Spektrum: Das Maximum der Plasmonenresonanz wird dadurch kurzwellig verschoben. Zeitaufgelöste Messungen an diesem System ergeben für die größte Zeitkonstante einen Wert von über 1 ns. Dabei wird bei verschiedenen Wellenlängen nach einem ersten Ausbleichen eine Absorptionserhöhung gemessen, auf die eine langsame Transmissionserhöhung folgt. Als Mechanismus für die Fragmentation wird von den Autoren Emission eines Elektrons aus den Silberpartikeln vorgeschlagen, die auf eine zwei-Photonen-Anregung folgen soll. Ähnliche Betrachtungen zur Ionisation von (kleineren) Clustern wurden von Calvayrac et. al. in theoretischer Arbeit vorgestellt [51].

Träger et. al. berichten, daß sie in der Lage sind, Silberpartikel auf Quarzglas mit Hilfe von Laserimpulsen (Impulslänge im Nanosekundenbereich, variierende Wellenlängen, Energiedichten im Bereich von  $50 \text{ mJ/cm}^2$ ) in der Größe definiert zu manipulieren [52]. Hierbei wird ausgenutzt, daß die spektrale Lage der Plasmonenresonanz von der Größe der Partikel abhängt. Durch Bestrahlung der Probe mit Wellenlängen, die der Extinktionsbande kleiner Partikel entsprechen, werden diese soweit erhitzt, daß die Partikel vollständig von der Oberfläche abdampfen. Bei sehr großen Partikeln wird die Bestrahlung dazu verwendet, die Teilchen solange zu bestrahlen, bis ein Teil des Silbers die Oberfläche verlassen hat, wodurch

sich die Extinktionsbande von der Bestrahlungswellenlänge entfernt, so daß keine weitere Absorption mehr möglich ist. Durch die Kombination beider Methoden entstehen Partikel sehr definierter Größe.

## 2.3 Spezielle spektroskopische Methoden

In der linearen Optik versteht man Spektroskopie als eine Methode zur Charakterisierung von Materie, die das zu untersuchende System durch die Messung nicht verändert. Dies ist für kleine Lichtintensitäten gültig. In der vorliegenden Arbeiten werden jedoch Laserimpulse verwendet, für die diese Näherung nicht mehr gilt. Es treten vielmehr kurzzeitige (transiente) und auch permanente Veränderungen der Proben auf. Dies gehört in den Bereich der nichtlinearen optischen Phänomene, die schon seit einiger Zeit zur Untersuchung von Materie unterschiedlichster Art verwendet werden (für eine Übersicht s. z.B. [53]). Die für diese Arbeit wichtigen Aspekte sollen hier in kurzer Form zusammengefaßt werden.

### 2.3.1 Ratengleichungen und Sättigungsphänomene

Besetzungsmodelle, Ratengleichungen und daraus folgende Phänomene sind bereits seit langem bekannt und vielfach beschrieben worden [54, 55, 56]. Ein einfaches Beispiel eines Dreiniveaumodells soll hier wiedergegeben werden, da sich einige Aspekte der Wechselwirkung zwischen ultrakurzen Laserimpulsen und metallischen Nanopartikeln dadurch einfach beschreiben lassen.

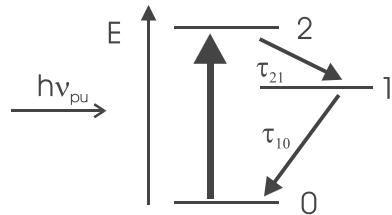


Abbildung 2.6: Allgemeines Niveauschema der Anregung (Modellvorstellung)

In Abbildung 2.6 ist ein typisches Energieniveauschema wiedergegeben. Zustand  $<0>$  ist der Gleichgewichtsgrundzustand. Eine Anregung erhöht die Besetzung des Zustandes  $<2>$ . Diese wird als instantan angenommen. Eine Relaxation der Anregung erfolgt dominierend über Zustand  $<1>$ . Dabei gibt es zwei relevante Zeitkonstanten, nämlich  $\tau_{21}$  und  $\tau_{10}$ . Die Besetzungsänderungen der drei Niveaus lassen sich folgendermaßen beschreiben, wenn gilt, daß die Anregungsdauer  $\tau_{pu}$  sehr viel länger ist als die Phasenrelaxation des Systems  $T_2$ :

$$\frac{\partial}{\partial t} N_0(t) = -\frac{I_p(t) \cdot \sigma_{02}(\nu)}{h\nu_{pu}} [N_0(t) - N_2(t)] + \frac{1}{\tau_{10}} N_1(t) \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} N_2(t) = \frac{I_p(t) \cdot \sigma_{20}(\nu)}{h\nu_{pu}} [N_0(t) - N_2(t)] - \frac{1}{\tau_{21}} N_1(t) \quad (2.5)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} N_1(t) = \frac{1}{\tau_{21}} N_2(t) - \frac{1}{\tau_{10}} N_1(t) \quad (2.6)$$

$$\text{mit } \sigma(\nu) = \sigma_0 \cdot L \left( \frac{\nu_{pu} - \nu_0}{\gamma} \right) \quad (2.7)$$

Dabei stehen  $N$  für die Zahl der Atome/Moleküle etc. in dem entsprechenden Zustand,  $I_p$  für die Intensität der Anregung,  $\sigma$  für den Absorptions- bzw. Emissionsquerschnitt,  $\nu_{pu}$  für die Wellenlänge des Anregungsimpulses und  $\tau$  für die Zeitkonstanten der Relaxation.  $L$  beschreibt eine Linienformfunktion der Breite  $\gamma$ . Für die Propagation des Anregungsimpulses mit der Intensität  $I(t)$  gilt ( $v_g$  ist die Gruppenschwindigkeit):

$$\frac{\partial}{\partial t} I + v_g \frac{\partial}{\partial x} I = -v_g I \sigma(\nu) (N_0(t) - N_1(t)) \quad (2.8)$$

Die Linienbreite  $\gamma$  hängt mit der Phasenrelaxationszeit  $T_2$  folgendermaßen zusammen:

$$\gamma = \frac{1}{2\pi c T_2} \quad (2.9)$$

Dieser Satz von Gleichungen lässt sich im stationären Grenzfall lösen, in dem der Anregungsimpuls  $I(t)$  sehr viel länger ist als die größte Zeitkonstante  $\tau$ . Dann fallen alle Zeit-abhängigkeiten weg, es gilt für die Transmission  $T$  bzw. die Absorptionskoeffizienten  $\kappa$  ( $\kappa_0$  bezeichnet den Absorptionskoeffizienten bei vernachlässigbarer Anregung):

$$\frac{\ln T}{\ln T_0} = \frac{\kappa}{\kappa_0} = \frac{1}{1 + \frac{\sigma I}{h\nu_{pu}} \tau} \quad (2.10)$$

$$= \frac{1}{1 + I/I_s} \quad (2.11)$$

$$\text{mit } I_s = \frac{h\nu_{pu}}{\sigma \tau} \quad (2.12)$$

$I_s$  wird als Sättigungsintensität bezeichnet. Diese Formeln gelten für homogen verbreiterte Linien. Bei kleinen Anregungsintensitäten ( $I \ll I_s$ ) ändert sich der Absorptionskoeffizient der Probe nicht. Bei sehr großen Anregungsintensitäten ( $I \gg I_s$ ) verschwindet der Absorptionskoeffizient vollständig, die Probe bleicht komplett aus.

### 2.3.2 Lochbrennspektroskopie

Eine besondere Form von Sättigungsspektroskopie ist die Lochbrennspektroskopie. Diese spielt immer dann eine Rolle, wenn eine Probe eine spektral unterscheidbare Verteilung von zunächst homogenen verbreiterten Absorptionsbanden zeigt. Das klassische Beispiel hierfür ist die Dopplerverbreiterung. Aber auch die Tatsache, daß unterschiedliche Teilchengrößen metallischer Nanopartikel unterschiedliche Zentralfrequenzen der Plasmonenbanden zeigen, hat eine inhomogene Linienverbreiterung zur Folge. Wird eine solche Verteilung mit intensivem monochromatischem Licht angeregt, so werden selektiv einzelne Linien innerhalb der Verteilung angeregt und partiell ausgebleicht. Dies wird als spektrales Lochbrennen bezeichnet. Spektrale Löcher können ein transientes Phänomen sein [57, 58, 59], oder als permanente Strukturveränderung auftreten [60, 61]. Eine solche inhomogen verbreiterte Absorptionsbande kann beschrieben werden als [62, 63]:

$$\alpha(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} N(\nu_0) \sigma L \left( \frac{\nu - \nu_0}{\gamma} \right) d\nu \quad (2.13)$$

Dabei ist  $N(\nu_0)$  die Verteilungsfunktion der einzelnen homogenen Linien der Linienformfunktion  $L((\nu - \nu_0)/\gamma)$ , die in der Folge als lorentzförmig angenommen werden wird.  $\sigma$  steht für den Absorptionsquerschnitt.

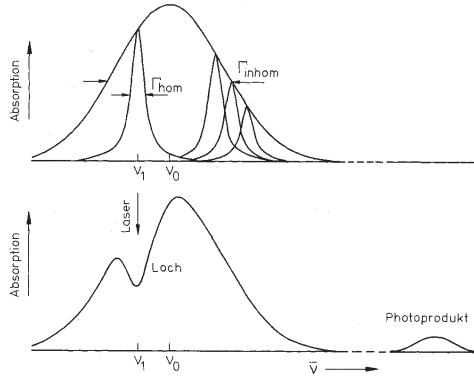


Abbildung 2.7: *Schematische Darstellung von Lochbrennspektroskopie im Fall, daß die Verteilungsfunktion  $N(\nu_0)$  breiter ist als die homogene Linienbreite  $\gamma$  (In der Abb.  $\Gamma_{hom}$ ). Oben: Darstellung der homogenen Linien innerhalb der Verteilungsfunktion, unten: Darstellung des spektralen Loches bei Anregung mit einer Frequenz, die nicht der Zentralfrequenz der Verteilungsfunktion entspricht. Aus [64].*

Die Wechselwirkung von Licht mit einer homogenen Linie wird zur Vereinfachung in einem Zwei–Niveau–Modell beschrieben durch die folgende Gleichung. Dies ist ein anderer Ausdruck der stationären Lösung, deshalb findet sich hier keine Zeitabhängigkeit mehr.

$$\Delta N \propto -\frac{2\sigma\tau I/h\nu_{pu}}{1 + \left(\frac{2\pi c(\nu_0 - \nu_{pu})}{\gamma}\right)^2} \quad (2.14)$$

Aus den beiden letzten Gleichungen ergibt sich dann folgender Ausdruck für die Transmissionsänderungen, die man mit einer schwachen, unabhängig abstimmbaren Lichtquelle mißt:

$$\ln(T/T_0)(\nu) \propto \frac{2\sigma^2\tau I}{h\nu_{pu}} \int_{-\infty}^{\infty} N(\nu_0) \frac{1}{1 + (2\pi c(\nu - \nu_0)/\gamma)^2} \cdot \frac{1}{1 + (2\pi c(\nu_0 - \nu_{pu})/\gamma)^2} d\nu_0 \quad (2.15)$$

Es gelten zwei Grenzfälle. Im einen Fall ist die Breite  $\Gamma$  der Verteilungsfunktion  $N(\nu_0)$  sehr viel schmäler als die homogene Linienbreite  $\gamma$ . In diesem Fall werden alle Linien innerhalb der Verteilung angeregt, es entsteht kein klassisches Loch mehr, die Breite des „Loches“ entspricht der homogenen Linienbreite  $\gamma$ , die Zentralfrequenz des Loches erscheint bei der Zentralfrequenz der Verteilungsfunktion.

Im anderen Fall ist die Breite  $\Gamma$  der Verteilungsfunktion sehr viel größer als die homogene Linienbreite  $\gamma$ . Dann kann  $N(\nu_0)$  als konstant angenommen und vor das Integral in Gleichung 2.15 gezogen werden. Übrig bleibt dann das Faltungsintegral zweier Linienformfunktionen. In diesem Fall erscheint das spektrale Loch bei der Anregungsfrequenz und hat die Breite  $2\gamma$  (vgl. Abb. 2.7).

In Abbildung 2.8(b) ist die Entwicklung von Zentralfrequenz und Lochbreite für den Fall dargestellt, daß die Pumpfrequenz nicht mit der Zentralfrequenz der Verteilungsfunktion übereinstimmt, sondern 5 Halbwertsbreiten von dieser entfernt ist. Die Abszisse gibt die Breite der Verteilungsfunktion in Einheiten der homogenen Linienbreite an. Man erkennt

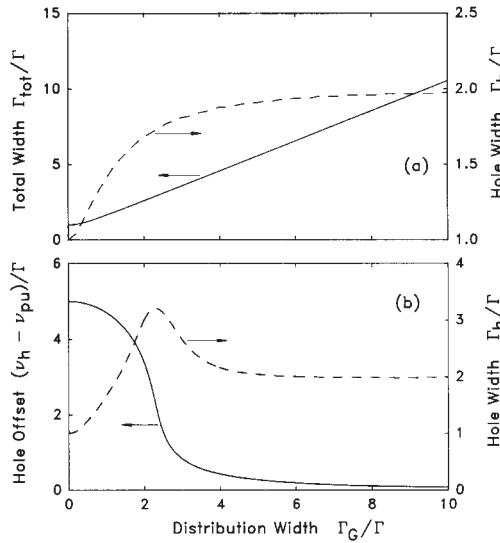


Abbildung 2.8: Entwicklung von Lochfrequenz und -breite mit der Breite der Verteilungsfunktion (Gaußfunktion): (a) Entwicklung von Verteilungsbreite und Lochbreite bei resonanter Anregung. (b) Werte für eine Anregungsfrequenz, die um fünf Halbwertsbreiten von der Zentralfrequenz der Verteilungsfunktion abweicht. Alle Angaben sind in Einheiten der homogenen Linienbreite. Abszisse: Breite der Verteilungsfunktion, linke Ordinate: Differenz zwischen Anregefrequenz und Zentralfrequenz des Loches, rechte Ordinate: Lochbreite. Nach [63]

bei kleinen Werten, die einer nahezu homogen verteilten Linie entsprechen, daß die Zentralfrequenz des entstandenen Loches um fünf Halbwertsbreiten von der Anregungsfrequenz abweicht, oder anders gesagt, bei der Zentralfrequenz der Verteilung liegt (linke Ordinate). Die Breite des Loches entspricht der Breite der homogenen Linie (rechte Ordinate). Bei Verteilungsbreiten sehr viel größer als der homogenen Breite ist die Differenz zwischen Anregefrequenz und Zentralfrequenz des Loches vernachlässigbar, die Breite des Loches beträgt das Doppelte der homogenen Linienbreite.

Abbildung 2.8(a) stellt ähnliche Betrachtungen für den Fall der resonanten Anregung dar. Hier bewegt sich die Breite des entstehenden Loches nur zwischen  $\gamma$  für eine quasi-homogene Verteilung und  $2\gamma$  für eine Verteilungsbreite, die sehr viel breiter ist als die homogene Linie. Die gemessene Gesamlinienbreite skaliert im wesentlichen mit der Verteilungsbreite, nur bei sehr schmaler Verteilung wird dieser Zusammenhang flacher, da die gemessene Breite nicht unter der homogenen Linienbreite liegen kann.

Es muß darauf hingewiesen werden, daß diese Betrachtungen nur dann gelten, wenn die zur inhomogen verbreiterten Moleküle/Atome etc. statistisch innerhalb des untersuchten Raumes verteilt sind. Bei Dopplerverbreiterung an Gasen oder an verschiedenen Isomeren gelöst in Flüssigkeit, für die diese Theorie entwickelt wurde, ist dies sicherlich gegeben. Die vorliegende Theorie entstand aus der transienten Lochbrennspektroskopie, die bisher diskutierten Ergebnisse sollte jedoch genauso bei stationär erzeugten spektralen Löchern gelten.

Alle bisherigen Betrachtungen gelten für Intensitäten, die zwar in der Lage sind, ein spektrales Loch zu erzeugen, jedoch noch keine vollständige Sättigung erzielen können ( $I \ll I_s$ ).

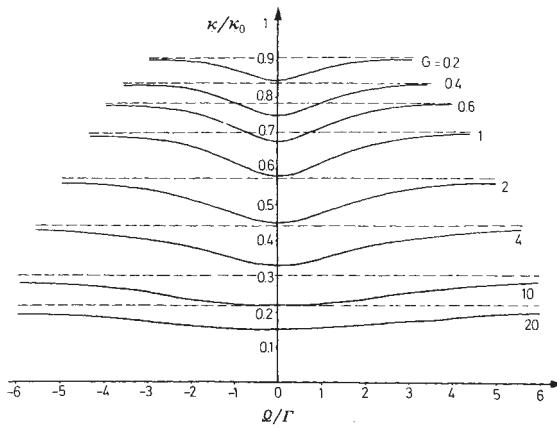


Abbildung 2.9: *Intensitätsabhängigkeit der Lochbreite, wiedergegeben durch den Parameter  $G \propto I/I_s$ . Die Ordinate gibt die Frequenz in Einheiten der Verteilungsbreite an.  $\kappa/\kappa_0$  zeigt die Änderung des Absorptionskoeffizienten gegenüber demjenigen bei vernachlässigbarer Anregung.*

Bei steigender Intensität werden zunehmend auch Linien angeregt, deren Zentralfrequenzen weiter entfernt von der Anregungsfrequenz liegen. Das hat eine Verbreiterung des spektralen Loches zur Folge. In diesem inhomogenen Fall wird das Sättigungsverhalten folgendermaßen beschrieben (vgl. auch mit Formel 2.11, die für homogene Linien gilt )[65]:

$$\frac{\kappa(\omega)}{\kappa(\omega_0)} = \frac{1}{\sqrt{1 + I/I_s}} \quad (2.16)$$

Dies ist grafisch in Abb. 2.9 wiedergegeben. Dabei gilt:  $G = I/I_s$ : Man erkennt sehr deutlich, wie die Breite des Loches mit wachsendem Sättigungsparameter, also auch mit wachsender eingestrahlter Intensität steigt. In diesem Fall muß sich jedoch bei nichtzentraler Anregung auch die Lage der Zentralfrequenz des Loches ändern: Mit steigender Intensität wandert diese immer mehr ins Zentrum der Verteilungsfunktion, unabhängig von der Anregungsfrequenz.

## Kapitel 3

# Experimentelle Grundlagen und Probenpräparation

Die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurden an zwei großen Lasersystemen durchgeführt, die ultrakurze, hochintensive Laserimpulse erzeugen. Im folgenden Abschnitt sollen diese Laseranlagen, die verwendeten Analyse- und Experimentiertechniken sowie die verwendeten Proben vorgestellt werden.

Die Probenpräparation und ein Teil der spektralen Analysen wurden in der Gruppe von Dr. K.-J. Berg an der MLU Halle durchgeführt. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen stammen von Dr. H. Hofmeister (MPI Halle). In beiden Fällen handelt es sich um Kooperationen im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 418.

### 3.1 Die Lasersysteme

Die Experimente, die in dieser Arbeit beschrieben werden, wurden mit zwei verschiedenen Laseranlagen durchgeführt. Dabei handelt es sich zum einen um eine Titan-Saphir-Anlage, die Impulse im Subpikosekundenbereich erzeugt, zum anderen um ein System auf Nd:YLF-Basis ( $Nd^{3+}$ -dotierter  $LiYF_4$ ) mit einer Impulsdauer von ca. 4 ps. Der überwiegende Teil der Messungen wurde mit dem Titan-Saphir-System durchgeführt.

#### 3.1.1 Das Titan-Saphir-System

Diese Laseranlage stammt von der Firma „Spectra Physics“ (vgl. Abb. 3.1). Als aktives Lasermaterial wirken  $Ti^{3+}$ -Ionen, dotiert in Saphir ( $Al_2O_3$ ). Dieses Lasermaterial hat eine Verstärkungsbandbreite von ca. 180 nm (Full Width at Half Maximum, FWHM) zentriert bei 780 nm, die – berechenbar über das Bandbreiteprodukt<sup>1</sup> – eine minimale Impulsdauer von 2,5 fs erlaubt (siehe z.B. [66]). Die von der Firma spezifizierte Impulsdauer von 80 fs benötigt jedoch nur eine Verstärkungsbandbreite von ca. 10 nm FWHM bei einer Wellenlänge von 800 nm. Dies bedeutet, daß die Wellenlänge des Lasers innerhalb der Verstärkungsbandbreite variiert werden kann, man also einen in Grenzen abstimmbaren Laser hat.

---

<sup>1</sup>Das Bandbreiteprodukt ist eine Ausdrucksform der Unschärferelation, in dem Sinne, daß Impulsdauer und spektrale Bandbreite nicht gleichzeitig beliebig scharf sein können. Für gaußförmige Impulse gilt:  $\Delta t \cdot \Delta \nu \geq 0,441$

Schematischer Aufbau des Titan-Saphir-Systems

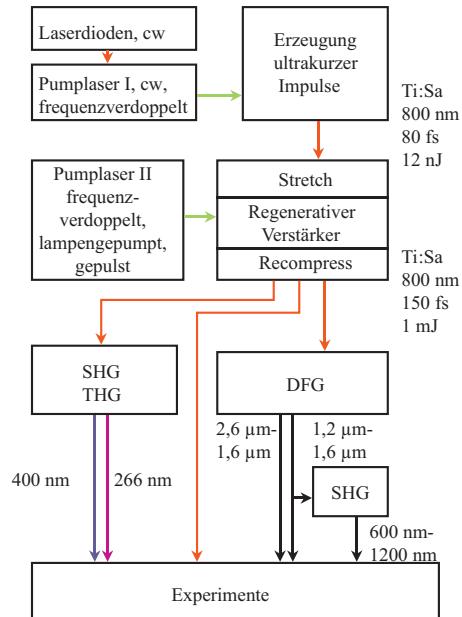


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau der Titan:Saphir-Laseranlage. Einzelheiten siehe Text

Im vorliegenden Fall besteht die Anlage aus einem Oszillatator, der Laserimpulse von ca. 80 fs Dauer bei einer Wellenlänge von 720 - 840 nm erzeugt, wobei sich eine Einschränkung gegenüber dem Verstärkungsprofil durch die im Oszillatator verwendeten Spiegel ergibt. Diese Impulse haben bei 790 nm Wellenlänge und einer Repetitionsrate von 80 MHz eine Maximalenergie von 12 nJ. Zum Erzeugen der ultrakurzen Impulse wird aktive Modenkopplung mit Hilfe eines akustooptischen Modulators sowie passive Modenkopplung durch Kerr-Lens-Modelocking am Titan-Saphir-Kristall selbst eingesetzt. Als Pumpquelle für den Oszillatator wird ein frequenzverdoppelter Nd : YVO<sub>4</sub>-Dauerstrichlaser eingesetzt (Pumplaser I in Abb. 3.1), der durch Laserdioden gepumpt wird und eine Ausgangswellenlänge von 532 nm hat.

Die erzeugten Impulse werden in einem regenerativen Verstärker – ebenfalls auf Titan-Saphir-Basis – auf eine Einzelimpulsenergie von bis zu 1 mJ verstärkt. Dieser wird durch einen weiteren Laser gepumpt (Pumplaser II). Hierbei handelt es sich um einen aktiv gütegeschalteten, frequenzverdoppelten Nd:YLF-Laser, der mit einer Repetitionsrate von 1 kHz eine Leistung von 20 W bei 527 nm Wellenlänge hat. Die Ausgangsenergie des Verstärkers ist mit 1 mJ pro Impuls bei einer Wellenlänge von 790 nm spezifiziert. Nimmt man eine Impulsdauer von unter 100 fs und einen Bündelradius auf dem Verstärkerstab von 30 μm an, ergibt sich eine Intensität im Stab bei den letzten Umläufen im Resonator in der Größenordnung von 80 TW/cm<sup>2</sup>. Bei einer Intensität von etwa 10 GW/cm<sup>2</sup> jedoch setzen merklich nicht-lineare Effekte wie Selbstphasenmodulation und Selbstfokussierung ein, die letztendlich zur

Zerstörung des Verstärkerkristalls führen können [67]. Dies bedeutet, daß eine Verstärkung, wie sie oben angegeben ist, nicht auf direktem Weg erreicht werden kann. Aus diesem Grund wird die Intensität dadurch vermindert, daß die Impulsdauer auf ca. 1 ns verlängert wird, wodurch sich die Intensität um etwa vier Größenordnungen auf Werte verringert, die keine Zerstörung des Laserstabs mehr zur Folge haben. Nach der Verstärkung wird der Impuls wieder komprimiert, wodurch Impulsdauern von annährend den gleichen Werten erreicht werden können wie vor der Dehnung. Daß dies nicht vollständig gelingt, liegt daran, daß trotz der Intensitätsverringerung Selbstphasenmodulation auftritt, die ein vollständige Kompression auf die Ausgangswerte verhindert.

Technisch realisiert werden Dehnung und Kompression mit Hilfe von Gitter-Spiegel-Paaren. Diese erzeugen unterschiedliche Laufzeiten für die verschiedenen spektralen Komponenten, so daß bei den gedehnten Impulsen die langwelligeren Anteile vor den kurzwelligeren herlaufen. Bei der Kompression wird dieser Prozeß umgekehrt, mit dem Ergebnis, daß alle spektrale Anteile wieder gleichzeitig laufen. Bei der hier verwendeten Anlage werden Eingangsimpulse von ca. 80 fs Dauer auf ca. 1 ns gedehnt, daraufhin verstärkt und anschließend wieder auf 150 - 130 fs komprimiert. Durch den eingeschränkten Reflexionsbereich der verwendeten dielektrischen Spiegel verringert sich der nutzbare Wellenlängenbereich auf 750 - 840 nm.

Die Repetitionsrate des Nd:YLF-Pumplasers von 1 *kHz* bestimmt auch die maximale Wiederholfrequenz des regenerativen Verstärkers. Da die Einkopplung der vom Oszillator kommenden Impulse elektronisch mit Hilfe von Pockelszellen durchgeführt wird, ist es möglich, diesen Wert nochmals zu teilen, wobei die Teilungsverhältnisse werkseitig fest vorgeben sind (500 Hz, 200 Hz, 100 Hz, 50 Hz, usw. bis minimal 1 Hz). Um jedoch auch eine beliebig festlegbare Folge von Impulsen bei den verschiedenen Repetitionsraten zur Verfügung zu haben, wurden die vorgegebenen elektronischen Möglichkeiten im Rahmen dieser Arbeit derart erweitert, daß computergesteuert eine beliebige Zahl von Impulsen den Verstärker verläßt, während dieser vor und nach der Sequenz „abgeschaltet“ wird. Hierdurch stehen auch einzelne Laserimpulse definiert zur Verfügung.

Durch Frequenzkonversion werden anschließend Impulse für die im wesentlichen im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich durchgeführten Versuche erzeugt. Dies ist auf zwei verschiedene Arten möglich. Dabei handelt es sich zum einen um eine Frequenzverdopplungs- und -verdreifachungseinheit (ebenfalls von Spectra Physics), mit der sich Impulse mit einer Wellenlänge von 380 - 420 nm bzw. 250 - 280 nm bei annährend gleicher Impulsdauer wie die der Impulse bei der Fundamentalwellenlänge erzeugen lassen. Dies geschieht an nichtlinearen Kristallen, die zur Phasenanpassung<sup>2</sup> im Winkel verändert werden können. Zur Frequenzverdopplung wird ein *KD\*P*-Kristall verwendet. Zur Frequenzverdreifachung werden die Impulse der Fundamentalwellenlänge und die der zweiten Harmonischen nach der Frequenzverdopplung aufgeteilt, zur Laufzeitanpassung über zwei getrennte Wegstrecken geführt und anschließend in einem *BBO*-Kristall zur Summenfrequenz gemischt. In beiden Fällen handelt es sich um Kristalle mit einer Dicke von unter 1 mm, um bei möglichst hoher Energiekonversion die Laufzeitdispersionen so gering wie möglich zu halten.

Die zweite Möglichkeit zur Frequenzkonversion ist eine Anlage von der Firma „Quantronix“. Es handelt sich hierbei um einen parametrischen Generator. In diesem System werden

<sup>2</sup>Um ein Auslöschen der neu erzeugten Strahlung durch Interferenzeffekte zu verhindern, müssen die Brechungsindizes des Materials bei der Grundwellenlänge und bei der neu erzeugten Wellenlänge gleich sein. Da alle zur Frequenzkonversion geeigneten Kristalle doppelbrechend sind, läßt sich diese Bedingung in den meisten Fällen durch geeignete geometrische Ausrichtung der Kristalle erfüllen.

aus einem Impuls von 800 nm Wellenlänge unter Energieerhaltung<sup>3</sup> zwei Impulse mit größerer Wellenlänge erzeugt. Der langwelligere Impuls kann von 1,6 - 2,4  $\mu\text{m}$  variiert werden, der kurzwelligere entsprechend von 1,6 - 1,2  $\mu\text{m}$ . Für die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurden die kurzwelligeren Impulse zum Teil wie erzeugt verwendet, zum Teil jedoch auch mit Hilfe eines Eigenaufbaus nochmals frequenzverdoppelt, so daß hierdurch Impulse von 600 - 800 nm zur Verfügung standen<sup>4</sup>.

Sowohl die Impulse, die im Ti:Saphir- Oszillator erzeugt werden als auch jene, die den Verstärker verlassen, sind linear polarisiert. Auch durch die Frequenzkonversion bleiben die Impulse linear polarisiert, zum Teil wird jedoch die Polarisationsachse durch die Konversion um 90° gedreht. Für einige Experimente war zirkular bzw. elliptisch polarisiertes Licht erforderlich. Dieses wurde mit Hilfe einer  $\lambda/4$ -Platte erzeugt.

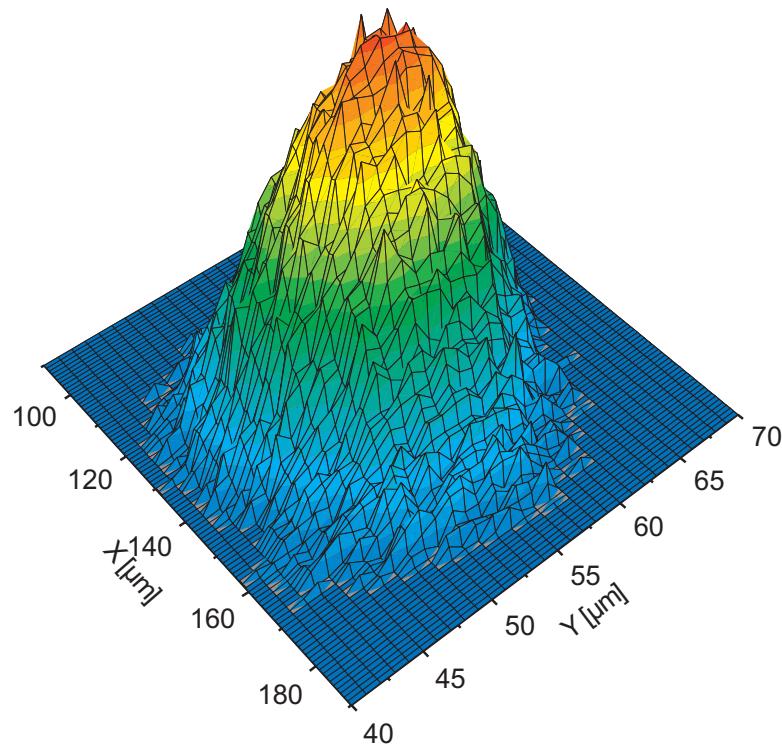


Abbildung 3.2: Typisches Laserprofil des Titan-Saphir-Lasers bei 400 nm Wellenlänge, also bei frequenzverdoppelten Impulsen.

Die erzeugten Impulse werden mit Hilfe von Quarzlinsen unterschiedlicher Brennweite fokussiert. Da für einige Experimente der Strahldurchmesser nicht zu klein sein durfte, befanden sich die Proben nicht in allen Fällen im Fokus der Linsen. Typische Strahldurchmesser (FWHM) sind 100 – 300  $\mu\text{m}$ . Abbildung 3.2 zeigt ein typisches Laserprofil nach der Frequenzverdopplung und nach leichter Fokussierung. Man erkennt, daß das Profil sehr gleichmäßig ist und keine Spitzen oder Einsenkungen aufweist. Ein gewisse Elliptizität ist allerdings vorhanden. Diese Strahlqualität ist für die durchgeführten Experimente ausreichend. Man beachte, daß sich bereits unter nicht zu starker Fokussierung bei Wellenlängen

<sup>3</sup>Dies ist eine Bedingung für die erzeugbaren Frequenzen:  $\hbar\omega_0 = \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2$ .

<sup>4</sup>Für nähere Informationen zu parametrischen Prozessen siehe z. B. [68]

von 400 nm Spitzenintensitäten in der Größenordnung von  $10^{12} \text{ W/cm}^2$  entstehen können. Dies entspricht elektrischen Feldstärken in der Größenordnung von  $10^9 \text{ V/m}$ .

### 3.1.2 Das Nd:YLF-System

Neben der Titan-Saphir-Anlage wurde ein Nd:YLF-System verwendet, das Impulse mit Wellenlängen erzeugt, die sich auch durch parametrische Prozesse am ersten System schwer herstellen lassen. Hinzu kommt, daß hier deutlich längere Impulsdauern zugänglich sind. Aktives Lasermaterial für dieses Lasersystem sind  $\text{Nd}^{3+}$ -Ionen, die in  $\text{LiYF}_4$ -Kristalle dotiert sind. Als Pumpquelle dienen Blitzlampen. Die Laserwellenlänge liegt bei 1047 nm. Das bestehende System erzeugt über Einzelimpulsselektion und anschließende mehrstufige Verstärkung Impulse mit einer Impulsdauer von ca. 4 ps und einer Impulsenergie von ca. 2 mJ. Hier wird die Modenkopplung aktiv mittels eines akustooptischen Modulators bewerkstelligt, die passive durch Kerr-Lens-Modelocking an Schwefelkohlenstoff ( $\text{CS}_2$ ). Eine genaue Beschreibung des Systems findet sich in [69]. Die erzeugten Impulse wurden für die hier beschriebenen Experimente frequenzverdoppelt, so daß die verwendeten Impulse eine Wellenlänge von 523,5 nm hatten, die Impulsdauer wird durch die Erzeugung der zweiten Harmonischen etwas verringert und liegt bei ca. 3 ps. Die Maximalenergie liegt bei 0,5 mJ.

## 3.2 Analysemethoden

Um die bestrahlten metallpartikelhaltigen Glasproben zu analysieren, wurden spektroskopische Methoden an zwei sehr unterschiedliche Spektralphotometer verwendet. Weiterhin wurde die Methode der Transmissions-Elektronenmikroskopie eingesetzt.

### 3.2.1 Die Spektrometer

Zwei Spektrometer wurden im Rahmen dieser Arbeit verwendet. Dies ist zum einen ein Zweistrahl-Gitterspektrometer von Shimadzu, zum zweiten handelt es sich um ein Mikrospektrometer der Firma Zeiss.

#### Gitterspektrometer

Das Zweistrahl-Gitterspektrometer (UV 3100 von Shimadzu, maximaler Spektralbereich 180 - 3000 nm) ist auf die Verwendung von Flüssigkeitsküvetten bzw. relativ großer fester Proben ausgerichtet und arbeitet nicht mit linear polarisiertem Licht. Im Rahmen dieser Arbeit sollten sehr kleine Bereiche auf bestrahlten Bereichen in linear polarisiertem Licht vermessen werden.

Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, wurde der Probenraum des Spektrometers umbaut, wodurch Flächen von einer minimalen Größe von  $1 \times 1 \text{ mm}^2$  in polarisiertem Licht analysiert werden kann. Hierzu wurde eine drehbare Platte im Probenraum installiert, die runde Aussparungen von 1 bzw. 2 mm Durchmesser hat (vgl. Abb. 3.3). Auf dieser werden mit Hilfe von Magneten die Proben derart angebracht, daß der zu analysierende Bereich über der Bohrung zu liegen kommt. Um eine möglichst gute Beleuchtung zu garantieren, wurden vor und nach dieser Platte Quarzlinsen angebracht, so daß sich die Bohrung im jeweiligen Fokus befindet. Hinzu kommt ein Glan-Taylor-Polarisator, der vor der ersten Linse angebracht wird. Da ein Reflexionsgitter immer in gewissem Grad polarisierend wirkt, ist eine

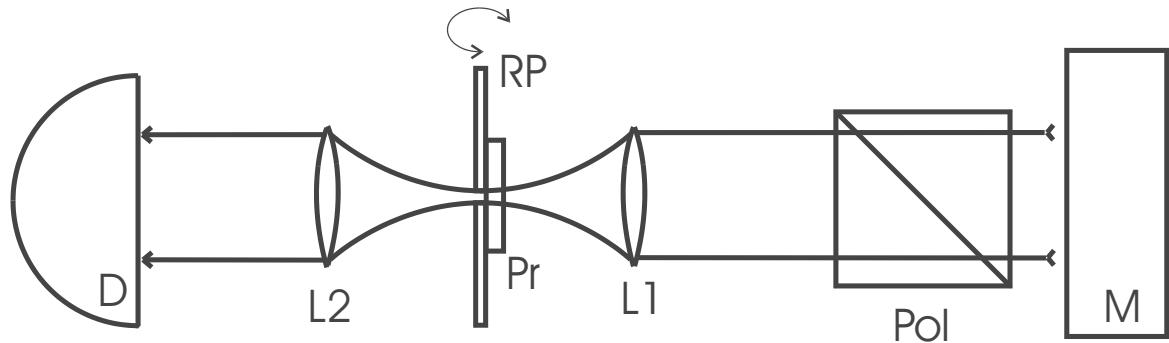


Abbildung 3.3: *Umbauten des Probenraums des Spektrometers UV 3100. M: Monochromatoreinheit, Pol: Polarisor, L1 u. L2: Quarzlinsen, Pr: Probe angebracht an RP: Rotierbare Platte, D: Detektoreinheit*

vergleichbare Beleuchtung der Probe mit Licht verschiedener Polarisationsrichtungen nicht gewährleistet, wenn der Polarisor relativ zur vorgegebenen Polarisierung des Gitters gedreht wird. Aus diesem Grund ist der Polarisor fest installiert. Zur Einstellung der gewünschten Polarisierung relativ zur Probe wird die drehbare Platte mit der darauf befestigten Probe bewegt, wodurch sich die Beleuchtungsgegebenheiten nicht verändern.

### Mikroskop–Photometer

Bei Meßaufgaben, bei denen die Ortsauflösung des Spektrometers von Shimadzu (1 mm) nicht ausreichte, wurde ein Mikroskopspektrometer der Firma Zeiss (MPM 800 D/UV) verwendet. Hier lassen sich Probenausschnitte bis zu einer minimalen Größe von  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  spektral vermessen. Die Größe der hierzu verwendeten Blende kann in beiden Raumrichtungen stufenlos geregelt werden, so daß z.B. auch sehr lange schmale Bildausschnitte spektral vermessen werden können. Die Proben werden auf einem X–Y–Tisch befestigt, dessen Verfahrensgenauigkeit bis zu  $0,5 \mu\text{m}$  beträgt. Das Spektrometer enthält bereits eine Polarisor–Analysator–Einrichtung, so daß keine Umbauten des Spektrometers nötig waren.

### 3.2.2 Elektronenmikroskopische Aufnahmen

Zusätzlich zu optischen Spektren wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen zur Aufklärung der mikroskopischen Struktur der metallpartikelhaltigen Gläser herangezogen<sup>5</sup>. Hierzu wurden die Gläser entweder mit homogenen Flächen wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben bestrahlt, oder es wurde ein Feld von nahe beieinanderliegenden Einzelpunkten erzeugt. In beiden Fällen hatte der bestrahlte Bereich eine Mindestgröße von  $3 \times 3 \text{ mm}^2$ .

In Vorbereitung auf die eigentlichen Aufnahmen wurde das Glas von der Rückseite her poliert. Anschließend wurde in dem Bereich, der später untersucht werden sollte, ein „Grübchen“ erzeugt, also diese Stelle konisch ausgedünnt, worauf sich eine Bestrahlung mit

<sup>5</sup>Diese Aufnahmen verdankt die Autorin Herrn Dr. H. Hofmeister vom Max–Planck–Institut für Mikrostrukturphysik in Halle

Argonionen anschloß, bis sich ein kleines Loch gebildet hat. Während dieses letzten Schrittes wurde die Probe gekühlt, um zu verhindern, daß sich die Silberpartikel aufgrund der durch den Ionenstrahl eingebrachten Wärmeenergie verändern. Bei einigen Proben sollten Bereiche untersucht werden, die sich nicht direkt an der Oberfläche befanden, sondern in etwas tiefergelegenen Schichten. In diesen Fällen wurde vorher mit Hilfe des Ionenstrahls auch von der Vorderseite der Probe definiert Material abgetragen. Der Randbereich des entstandenen Loches ist nun dünn genug, um mit dem Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM) untersucht werden zu können. Vor der Untersuchung wurden die Proben z.T. mit einer Kohleschicht bedampft, um ein elektrischen Aufladen unter der Elektronenbestrahlung zu verhindern.

Diese Art der Präparation ist extrem aufwendig, weshalb im Rahmen dieser Arbeit weniger TEM-Aufnahmen gezeigt werden können, als für eine vollständige Strukturaufklärung eigentlich wünschenswert ist. Außerdem läßt sie keine eindeutige Zielpräparation zu. Das bedeutet bei räumlich inhomogenen Proben, daß aus den Aufnahmen nicht mehr eindeutig geschlossen werden kann, *wo* der untersuchte Bereich auf der Probe liegt. Für die TEM-Aufnahmen wurde ein JEM 100C mit einer Betriebsspannung von 100 kV verwendet, für die Strukturaufklärung auf atomarer Skala (Hochauflösende Elektronenmikroskopie HREM) ein JEM 4000EX mit einer Betriebsspannung von 400 kV.

Es soll bereits hier betont werden, daß die gewonnenen Aufnahmen ein zweidimensionales Abbild einer dreidimensionalen Struktur geben. Über die dritte Dimension kann keine Aussage gemacht werden.

### 3.3 Probenpräparation

Die meisten der im folgenden dargestellten Experimente wurden an silberpartikelhaltigem Glas durchgeführt. Die Präparation dieser Proben war bereits vor Beginn der hier dargestellten Arbeiten bekannt und wurde extern in der Gruppe von Dr. K.-J. Berg durchgeführt. Da die typischen Eigenschaften der Proben Einfluß auf die experimentellen Ergebnisse haben, soll die Herstellung hier nochmals kurz beschrieben werden.

#### 3.3.1 Proben mit sphärischen Metallpartikeln

Ausgangsmaterial für die Herstellung von silberpartikelhaltigem Glas ist kommerzielles Flachglas üblicher chemischer Zusammensetzung (s. z.B. [70]) und ca. 3 mm Dicke. Dieses wird in eine 400°C heiße Salzschorze aus  $AgNO_3$  und  $NaNO_3$  getaucht, wodurch ein Ionenaustausch zwischen im Glas enthaltenen Natriumionen und Silberionen aus der Salzschorze stattfindet. Die Dicke der Schicht im Glas, in die Silberionen eindiffundiert, ist abhängig von der Verweildauer der Probe in der Schmelze. Diese bestimmt später auch die Dicke der silberpartikelhaltigen Schicht. In einem weiteren Schritt werden anschließend unter Wärmeeinwirkung die Silberionen reduziert. Als Reduktionsmittel dienen entweder im Glas enthaltene  $Fe^{2+}$ -Ionen (Temperung der Proben bei Temperaturen oberhalb der Glastransformations temperatur  $T_g$ ) oder von außen eindiffundierender Wasserstoff bei Temperaturen zwischen 300°C und 450°C. Gleichzeitig mit der Reduktion findet durch die Wärmeeinwirkung eine Aggregation der Silberatome zu Clustern und Nanopartikeln statt.

Die in den folgenden Abschnitten beschriebenen Experimente wurden an zwei verschiedenen Probenarten durchgeführt, die sich in Präparation und Eigenschaften unterscheiden, und deren prinzipielle Herstellung unten beschrieben werden soll. Für die Charakterisierung

der Einzelproben wurden zum einen deren optischen Spektren herangezogen, die Aussagen über Verteilungsbreite und mittlere Größe der enthaltenen Partikel erlauben, zum anderen wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt, um die Aussagen, die sich aus den optischen Spektren ergeben, zu untermauern.

Die erste Probenart wurde nur kurz der Salzschnmelze ausgesetzt, so daß sich nur in einem ca.  $30 \mu\text{m}$  dicken Bereich an der Oberfläche der Probe Silberpartikel bilden konnten. Anschließend fand eine Temperung unter Wasserstoffatmosphäre statt. Daraufhin wurde eine der beiden Seiten abgeätzt, so daß nur noch eine der beiden Flächen des Glases Silberpartikel enthielt.

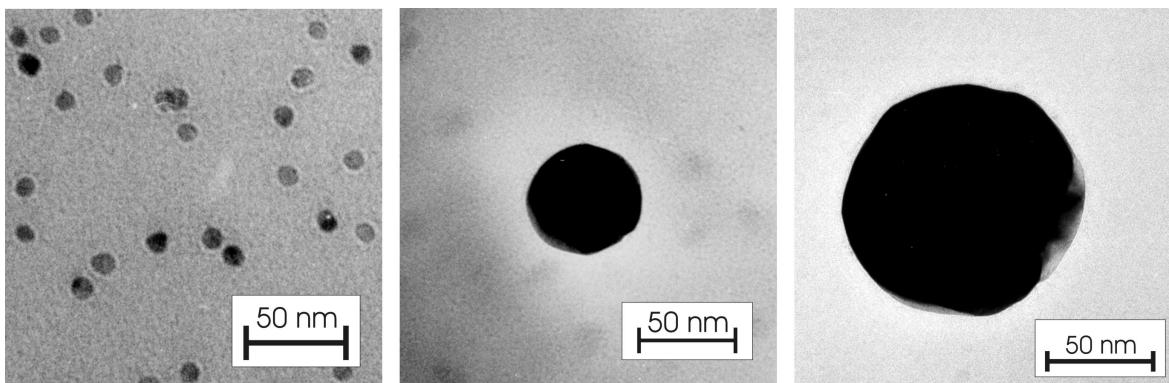


Abbildung 3.4: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der polydispersen Probe in verschiedenen Abständen von der Probenoberfläche. Links:  $2\mu\text{m}$  Tiefe, Mitte:  $5\mu\text{m}$ , Rechts:  $15\mu\text{m}$  Abstand von der Oberfläche.

Diese Proben zeigen eine erhebliche, nicht homogene Verteilung der Partikelgrößen, wie man aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen erkennen kann (Abb 3.4): In oberflächennahen Bereichen überwiegen kleine Partikel mit einem Durchmesser von ca. 10 nm bis 60 nm. Aus diesem Bereich stammen die linke und mittlere Aufnahme von Abb. 3.4. Man erkennt auf dem linken Bild, das aus einem Bereich ca.  $2\mu\text{m}$  unter der Glasoberfläche entstanden ist, Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 10 nm, die sehr eng beieinanderliegen (ca. 1–5 Teilchendurchmesser). Die mittlere Aufnahme stammt aus ca.  $5\mu\text{m}$  Tiefe. Hier ist der Partikeldurchmesser schon deutlich größer (in der Abb. ca. 61 nm). Die Teilchen liegen so weit auseinander, daß es nicht möglich war, mehr als ein Partikel auf einmal abzubilden.

Auf diese Schicht folgt ein Bereich, in dem sich kaum Teilchen finden, worauf sich eine weitere Schicht anschließt, in der die Partikel einen Durchmesser von ca. 95 bis 120 nm aufweisen. Die rechte Aufnahme in Abb. 3.4 zeigt ein Partikel aus dieser Schicht. Sie stammt aus ca.  $15\mu\text{m}$  Tiefe und zeigt ein Teilchen mit einem Durchmesser von ca. 114 nm. Auch hier ist der Teilchenabstand so groß, daß jeweils nur ein Partikel abgebildet werden konnte. Natürlich gibt es in allen Schichten Größenverteilungen, die Abbildungen sind in diesem Sinne als Beispiele anzusehen. Da diese Proben eine so große Spanne an Partikeldurchmessern enthalten, werden sie im folgenden als „polydispers“ bezeichnet.

Die zweite Probenart zeichnet sich durch eine nahezu monodisperse integrale Größenverteilung aus. Im Gegensatz zu den polydispersen Proben wurde hier das Glas solange in der Salzschnmelze belassen, bis eine völlig gleichmäßige Durchsetzung mit Silberionen

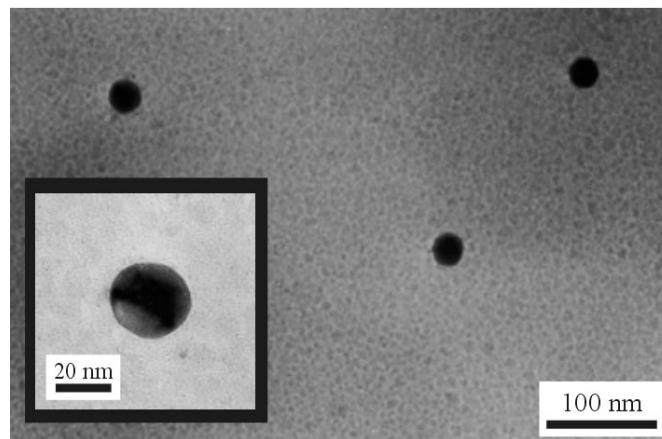


Abbildung 3.5: Elektronenmikroskopische Aufnahme der monodispersen Probe in zwei verschiedenen Vergößerungen. Das kleine Bild stammt aus einer etwas anderen Region als das Hauptbild.

gewährleistet war. Anschließend wurde eine Temperung bei  $600^{\circ}\text{C}$  durchgeführt, die für die Reduktion der Silberionen auf die im Glas enthaltenen  $\text{Fe}^{2+}$  zurückgreift. Danach zeigt die Probe im Zentrum eine gleichmäßige, schmale Größenverteilung der Silberpartikel, während die Partikelgröße gegen die Ränder der Probe hin abnimmt. Um nun eine möglichst geringe Partikelgrößenverteilung auch integral zu erreichen, wurde die Probe von beiden Seiten abgeätzt, so daß nur noch der mittlere Bereich mit Partikeln konstanter Größe für die Laserbestrahlung verwendet wurde. Aus diesem Bereich stammt die elektronenmikroskopische Aufnahme, die in Abb. 3.5 wiedergegeben ist. Der Teilchenabstand ist hier noch gering genug, um mehrere Partikel gleichzeitig abbilden zu können. Man erkennt, daß sich die Teilchendurchmesser kaum unterscheiden. Das Partikel in der Ausschnittvergrößerung hat einen Durchmesser von ca. 31 nm. Weitere Aufnahmen, die hier nicht gezeigt sind, haben ergeben, daß die Partikelgröße bei allen Abbildungen nahezu identisch waren. Es wurden allerdings keine tiefenabhängigen Untersuchungen durchgeführt. Die geringe Teilchengrößenverteilung sowie die im Vergleich zur polydispersen Probe große Dicke der silberpartikelhaltigen Schicht hat eine sehr große optische Dichte der Probe im Maximum der Plasmonenresonanz zur Folge, die die verwendeten Spektrometer nicht mehr auflösen können. Da aber auch an dieser Probe optische Spektren aufgenommen werden sollten, wurden die Proben zum Teil weiter abgedünnt, um auch im Extinktionsmaximum optische Dichten zu erhalten, die den Wert drei nicht übersteigen. Da dies einen erheblichen zusätzlichen experimentellen Aufwand bedeutet, wurde diese Art Proben nur in einigen wenigen Fällen für spektrale Untersuchungen verwendet. Die meisten Experimente wurden an polydispersen Proben durchgeführt.

In Abbildung 3.6 sind typische Extinktionsspektren beider Probenarten dargestellt. Damit die strukturellen Unterschiede deutlicher werden, wurde die Spektren auf gleiche Amplituden skaliert. Da die Extinktion insbesondere der monodispersen Probe stark von der Dicke derselben abhängt, läßt sich aus den Absolutwerten der optischen Dichte hier keine zusätzliche Information gewinnen.

Im Vergleich der beiden Kurven erkennt man nahezu identische Maximalpositionen der beiden Spektren (413 bzw. 416 nm für die mono- bzw. polydisperse Probe), während sich deutlich die größere Breite des Spektrums, das zur polydispersen Probe gehört, abzeichnet

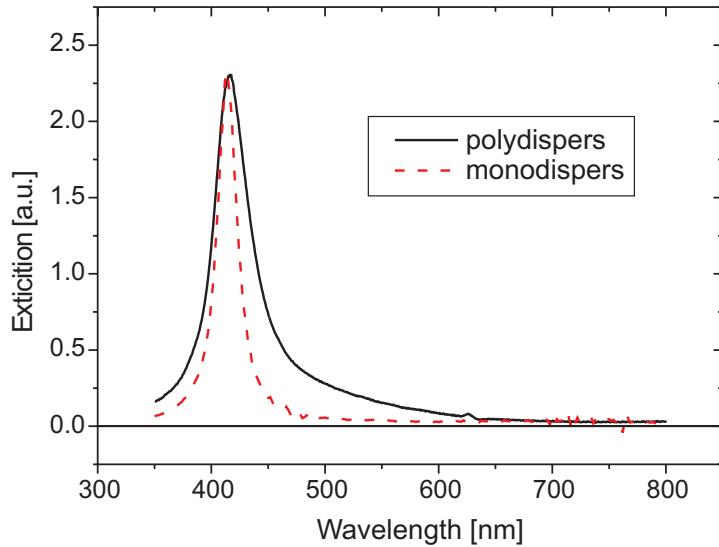


Abbildung 3.6: *Extinktionspektren der Ausgangsproben mit sphärischen Partikeln, wie sie im Text beschrieben sind. Die maximale Extinktion der beiden Spektren wurden aufeinander skaliert, damit die Unterschiede in der Breite deutlich werden.*

(36 nm FWHM gegenüber 21 nm FWHM bei der monodispersen Probe). Dies ist konsistent mit der durch die Größenverteilung der Partikel zu erwartende inhomogene Verbreiterung der Linie.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten polydispersen Proben waren nicht alle identisch, sondern zeigten leicht unterschiedliche spektrale Eigenschaften in Bezug auf Maximumslage und Breite der Extinktionsbande. Aus diesem Grund werden die Proben bei den einzelnen Experimenten durch ihre jeweiligen Spektren nochmals charakterisiert.

**Proben mit Goldnanopartikeln** (Goldrubinglas) wurden nicht durch Ionenaustausch hergestellt. Hier wird vielmehr Gold bereits zur Glasschmelze gegeben, so daß alle Goldrubinproben homogen in der Partikelverteilung im Volumen sind als auch in der Teilchengrößenverteilung. Solche Gläser werden bereits seit der Antike „kommerziell“ hergestellt und sind auch heute noch erhältlich.

### 3.3.2 Proben mit nichtsphärischen Silberpartikeln

Rotationsellipsoidförmige Partikel (auch Sphäroide genannt) können erzeugt werden, indem man die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Proben weiterbearbeitet. Hierzu wird die Ausgangsprobe an zwei entgegengesetzten Enden befestigt und unter Zugspannung gesetzt. Gleichzeitig wird die Glasprobe erwärmt. Durch die Zugbelastung wird das Glas in die Länge gezogen, und damit auch die im Glas enthaltenen Metallpartikel [71]. Dies bedeutet, daß die entstehenden Rotationsellipsoide alle einheitlich ausgerichtet sind, nämlich derart, daß die langen Halbachsen parallel zur mechanischen Zugrichtung stehen. Diese Proben zeigen ein ausgeprägtes dichroitisches Verhalten. Abb. 3.7 zeigt ein typisches Spektrum einer solchen Probe: Das Maximum der isotropen Ursprungsbande liegt bei 420 nm. Es handelt sich hier

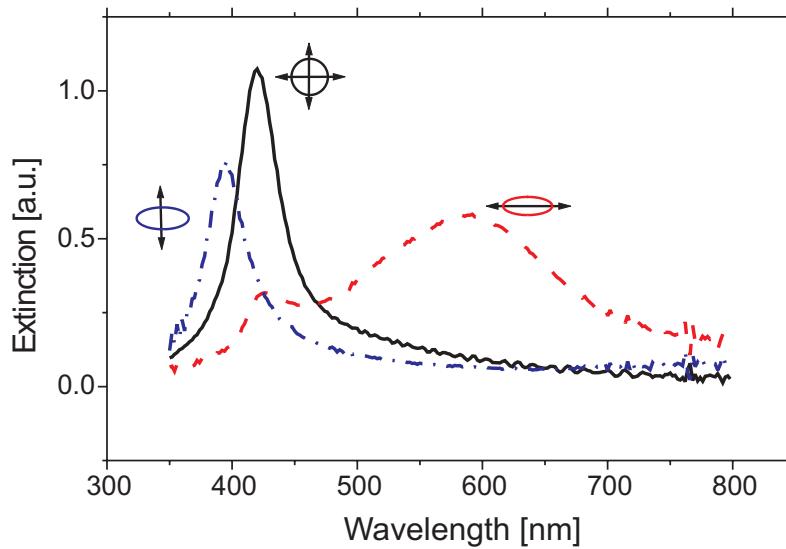


Abbildung 3.7: Spektren mechanisch gezogener Proben, aufgenommen in polarisiertem Licht. Durchgezogene Kurve: Spektrum der Probe vor der Verstreckung, kein Polarisationseffekt, gestrichelte Kurve: Polarisationsrichtung parallel zur Zugrichtung sowie zur langen Halbachse der Sphäroide, gepunktete Kurve: Polarisierung senkrecht zu Zugrichtung und langer Halbachse.

um eine polydisperse Probe, die die oben beschriebenen Schichten enthält. Nach der Verstreckung ergeben sich zwei Banden, die im polarisierten Licht getrennt werden können. Die kurzwellig verschobene Bande wurde mit linear polarisiertem Licht gemessen, bei dem die Polarisationsachse senkrecht zur Zugrichtung und damit auch senkrecht zur langen Halbachse der Rotationsellipsoide stand. Das Maximum dieser Bande liegt bei ca. 395 nm. Die Bande, die langwellig gegenüber der Ursprungsbande verschoben ist, wurde mit linearer Polarisierung parallel zur Zugrichtung und damit zur langen Halbachse der entstehenden Sphäroide gemessen. Man erkennt zwei Extinktionsmaxima: ein Maximum bei 590 nm, das länglichen Teilchen zugeordnet werden kann. Das zweite, schwächere Maximum liegt bei ca. 424 nm und spiegelt kleine Teilchen wieder, die ihre runde Form beibehalten haben, da sich Partikel mit einem Durchmesser von unter 10 nm auf diese Weise nicht verformen lassen [72]. Daß diese kleinen Teilchen in dem kurzwellig verschobenen Spektrum nicht zu erkennen sind, wie es für runde Partikel mit isotropem Spektrum zu erwarten wäre, läßt sich auf die geringe Verschiebung der kurzwelligen Bande zurückführen, in deren Flanke dieser Spektralanteil verschwindet.

Ellipsoidale Partikel, oder allgemeiner asphärische Partikel, in einer Glasmatrix entsprechen nicht dem Gleichgewichtszustand. Werden sie durch mechanischen Zug erzeugt, läßt sich die ursprüngliche sphärische Form der Teilchen durch Erwärmung vollständig wiederherstellen. Dies läßt sich auf die dadurch minimierte Grenzflächenspannung zwischen dem Silbercluster und der Glasmatrix zurückführen. Eine solche Erwärmung ist auch lokal durch Laserbestrahlung z.B. mit einem  $CO_2$ -Laser möglich. Der Herstellungsprozeß der ursprünglichen, unbestrahlten Probe geschieht so langsam (im Minuten- und Stundenbereich), daß genug Zeit bleibt, damit das Teilchen die Form einnimmt, in der die Grenzflächenspannung am

geringsten ist: die Kugelform, die damit dem Gleichgewichtszustand entspricht.

Eine asphärische Verformung – gleich durch welchen Mechanismus erreicht – bedeutet also das Einfrieren eines Nichtgleichgewichtszustand, hier durchaus wörtlich gemeint: Die starre Glasmatrix ist das Medium, das in der Lage ist, die energetisch ungünstigere Form der Partikel zu stabilisieren. Wird das Glas aufgeheizt, fällt diese Stabilisierung weg, durch die Grenzflächenspannung erhält der Cluster wieder eine sphärische Form.

## 3.4 Experimentelle Aufbauten

Die in dieser Arbeit beschriebenen experimentellen Ergebnisse wurden im wesentlichen mit drei unterschiedlichen Bestrahlungsmethoden erzielt. Dabei handelt es sich zum einen um Einstrahlung eines oder mehrerer Laserimpulse auf einer Stelle und anschließender mikroskopischer Spektralanalyse, zum zweiten um die Bestrahlung größerer annähernd homogener Flächen und zum dritten um Experimente zur Dynamik des Entstehungsprozesses nichtsphärischer Metallpartikel. Um diese Experimente durchführen zu können, wurden bestehende optische Aufbauten im Rahmen dieser Arbeit zum Teil erheblich erweitert. Die Verfahren sollen im folgenden eingehender beschrieben werden.

### 3.4.1 Einzelimpulsuntersuchungen

Eine der interessanten Fragestellungen im Rahmen dieser Arbeit war die, wie sich die Parameter der Glasproben verändern, wenn man auf denselben Ort der Probe einen bzw. eine definierte Anzahl mehrerer Laserimpulse einstrahlt. Hierbei wurde die in Abschnitt 3.1 beschriebene Einzelimpulssteuerung des Verstärkers verwendet.

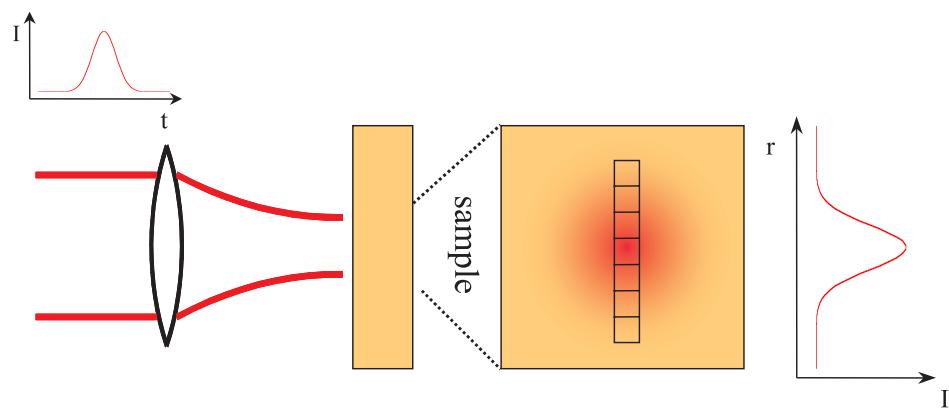


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des Meßverfahrens zur Einzelimpulsanalyse

Weiterhin wurde die Tatsache ausgenutzt, daß der Laserimpuls senkrecht zur Ausbreitungsrichtung ein definiertes räumliches Intensitätsprofil besitzt, das im einfachsten Fall gaußförmig ist (vgl. Abb. 3.8). Dies wurde auch mit Hilfe einer CCD-Kamera (WINCAM CCD; DataRay Inc.) in jedem einzelnen Fall vermessen. Nach Anlegen eines Gaußfits an das Strahlprofil konnten die Strahlparameter bestimmt werden. Diese Anpassung ist bis zu Intensitäten, die ca. 1% der Maximalintensität betragen, hinreichend gut. Die bestrahlten Flächen wurden mit Hilfe eines Mikroskopspektralphotometers (MPM 800 D/ UV; Zeiss)

ortsauflöst vermessen. Dabei wurde eine quadratische Blende eingesetzt (Größe  $(10\mu\text{m})^2$ , dargestellt durch die Serie von Quadraten in Abb. 3.8), und entlang einem charakteristischen Querschnitt der bestrahlten Fläche, normalerweise ein Durchmesser senkrecht oder parallel zur Polarisation der eingestrahlten Impulse, bewegt, wobei in jeder Position ein vollständiges Spektrum aufgenommen wurde. Rechnet man nun mit Hilfe der bekannten Strahlparameter die Ortsabhängigkeit dieses Querschnittes in Intensitäten um, erhält man eine Serie von Spektren, die jeweils einer definierten Bestrahlungs-Intensität zugeordnet werden können.

Bei den Experimenten hat sich herausgestellt, daß sich die optischen Eigenschaften der Proben stark ändern, wenn die eingestahlte Intensität auch nur geringfügig variiert. Da jedoch der Laser bereits Energieschwankungen von einigen Prozent von Impuls zu Impuls aufweist und nur die mittlere Leistung des Lasers quantitativ bestimmt werden konnte, wird die Intensität nur in relativen Werten angegeben. Sowohl die Laserbestrahlung als auch die anschließenden spektralen Untersuchungen wurden immer so durchgeführt, daß die Strahlrichtung des Lichtes senkrecht zur bestrahlten Fläche stand.

### 3.4.2 Homogene Bestrahlung größerer Flächen

Bei dieser Bestrahlungsart wurde die Glasprobe mit Hilfe zweier Schrittmotoren relativ zum Laserstrahl bewegt, wie es in Abbildung 3.9 dargestellt ist. Hierdurch ist eine gleichmäßige Bestrahlung innerhalb einer horizontalen Linie gewährleistet. Ausgenommen dabei sind die Randbereiche, da der Horizontalmotor vor und nach der Richtungsumkehr abbremsen bzw. beschleunigen muß, so daß in den Randbereichen die Zahl der Impulse pro Flächeneinheit etwas höher ist. Da diese Bereiche aber im Spektrometer nicht vermessen wurden, ergeben sich keine Auswirkungen auf die gemessenen Spektren.

Im Detail bedeutet diese Versuchsanordnung, daß jeder Punkt innerhalb der bestrahlten Fläche vielen Laserimpulsen ausgesetzt ist. Im Gegensatz zu der Anordnung, wie sie im Abschnitt 3.4.1 beschrieben ist, ist die Energie, die einen solchen Punkt erreicht, jetzt jedoch nicht mehr konstant, sondern variiert von Impuls zu Impuls. Wird der Referenzpunkt zunächst von den Randbereichen der ersten Impulse bestrahlt, in denen eine geringe Energiedichte herrscht, so steigt die Intensität in dem Maß, wie der Punkt ins Zentrum der Impulse gerät, um nach dem Maximum genauso wieder abzufallen (vgl. Abb. 3.9, rechts). Die experimentelle Situation ist also komplizierter als diejenige, die in Abschnitt 3.4.1 beschrieben ist.

Bei dieser Bestrahlungstechnik können die Vorschubgeschwindigkeit der Motoren bis zu einer Maximalgeschwindigkeit von  $500\ \mu\text{m/s}$  und der Abstand der horizontalen Linien ohne praktische Einschränkung variiert werden. Weiterhin lassen sich die Repetitionsrate des Lasers von  $1\ \text{Hz}$  bis  $1000\ \text{Hz}$ , und die Einzelimpulsenergie der Impulse verändern (z. B. bei  $400\ \text{nm}$  bis zu  $250\ \mu\text{J}$ ). Durch die Kombination der einzelnen Parameter läßt sich eine breite Palette von Versuchsbedingungen realisieren. An einem Beispiel soll die typische Anzahl von Impulsen abgeschätzt werden, die – mit variiender Energie – auf einen Punkt auftreffen: Bei der maximal erreichbaren Vorschubgeschwindigkeit des Motors von  $0,5\ \text{mm/s}$ , einer Repetitionsrate des Lasers von  $1\ \text{kHz}$  (ebenfalls der maximal erreichbare Wert) und einem Strahldurchmesser (FWHM) auf der Probe in der Größenordnung von  $200\ \mu\text{m}$  ergibt sich, daß jede Stelle der Probe mit ca. 400 Einzelimpulsen bestrahlt wird. Dies ist ein typischer Wert für die experimentellen Gegebenheiten.

Es muß jedoch beachtet werden, daß diese Bestrahlungsdichte nur in horizontaler Richtung erreicht wird. Bei einem typischen vertikalen Linienabstand von  $50\ \mu\text{m}$  gilt diese hohe

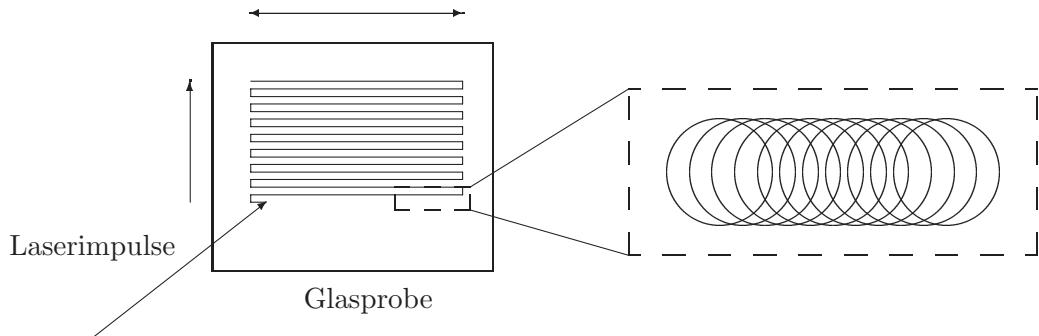


Abbildung 3.9: *Versuchsanordnung bei der Bestrahlung größerer Flächen. Links: Übersicht, rechts Auschnittvergrößerung, die schematisch die Überlagerung der Einzelimpulse andeutet. Einzelheiten siehe Text.*

Dichte nicht. Es ist vielmehr – abhängig vom Strahldurchmesser und Linienabstand – ein nicht ganz homogenes Verhalten zu erkennen. Bei unterschiedlichen Linienabständen können sich durchaus auch deutliche Linienstrukturen ergeben (vgl. auch Abbildungen in Kapitel 1).

Nach der Bestrahlung mit jeweils definierten Parametern wurde die Probe mit dem Zweistrahl-Spektrometer integral vermessen. Das bedeutet, daß die Linienstruktur nicht aufgelöst wird, sondern ein gemitteltes Spektrum über viele Linien entsteht. Dabei wurden jeweils Spektren aufgenommen mit Licht, das parallel bzw. senkrecht zur Polarisationsrichtung des Lasers polarisiert war.

### 3.4.3 Zeitaufgelöste Experimente

Zusätzlich zu den in Kapitel 3.4.1 beschriebenen statischen Experimenten wurden auch Versuche durchgeführt, die sich mit der Dynamik von Desorption und Deformation der Metallpartikel in ihrer Glasmatrix beschäftigen. Hierzu wurden klassische Anrege–Abfrage–Experimente auf zwei verschiedenen Zeitskalen durchgeführt, wozu auch zwei verschiedene Experimente Verwendung fanden (siehe z.B. [73]). Im ersten Fall war die Zeitauflösung mit ca. 200 fs sehr hoch, Anrege– und Abfragefrequenz waren identisch, der maximale Zeitbereich lag bei 1 ns. Das zweite Experiment wurde mit unterschiedlichen Wellenlängen bei Anregung und Abfrage durchgeführt, wobei jedoch die Auflösung mit 2 ns deutlich geringer war. Der Zeitbereich, der mit dieser Anordnung vermessen werden konnte, lag zwischen 10 ns und 10 s.

#### Femtosekunden–Auflösung

Hier wurde ein klassisches Anrege–Abfrage–Experiment durchgeführt, das heißt, die Verzögerung zwischen beiden Impulsen wurde realisiert, indem die Laufzeit des Lichtes auf unterschiedlich langen Wegen eingesetzt wurde. Die einzige Modifikation ergab sich durch die Tatsache, daß die Probe bereits durch einen einzigen Anregeimpuls dauerhaft verändert wird. Aus diesem Grund mußte die Probe nach jedem Anregeimpuls verschoben werden, um den nächsten Impuls wieder auf einen Bereich der Probe einzustrahlen, der sich noch im ursprünglichen, nicht veränderten Zustand befand. Anrege– und Abfragewellenlängen waren

jeweils identisch. Die Strahldurchmesser des Abfrageimpulses wurde so gewählt, daß er etwa ein Drittel des Wertes des Anregeimpulses betrug. Dadurch ist gewährleistet, daß es nicht durch zu hohe Fokussierung zu permanenten Veränderungen der Probe bereits vor dem Anregeimpuls kommt. Auf der anderen Seite bedeutet diese Anordnung allerdings eine effektive Mittelung über fast den gesamten Intensitätsbereich des Anregeimpulses, so daß über eine räumliche Auflösung keine Information über das Intensitätsverhalten gemacht werden kann.

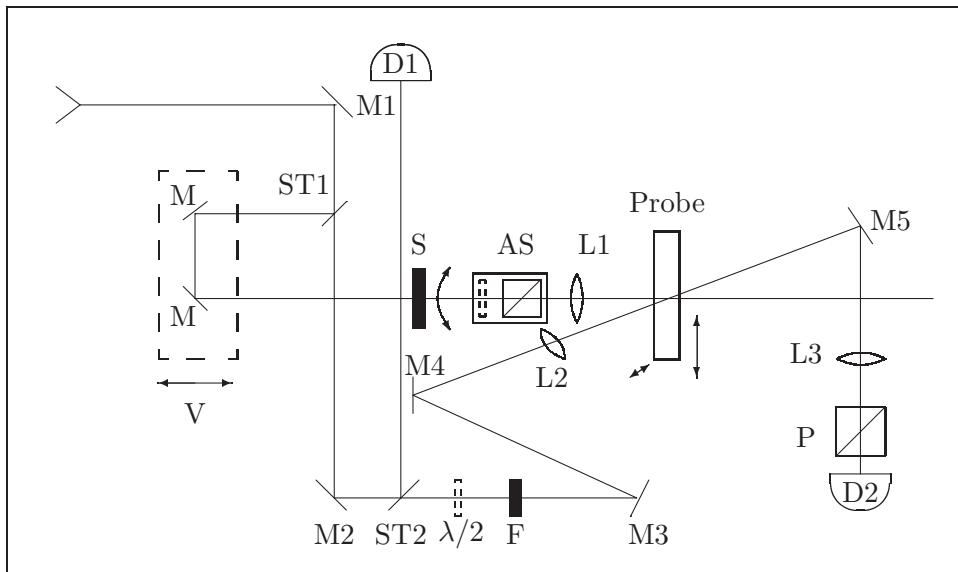


Abbildung 3.10: Aufbau der Dynamikexperimente, Einzelheiten siehe Text.

Die Anlage ist im einzelnen folgendermaßen aufgebaut (Abb. 3.10): Ein aus dem Verstärker kommender, evtl. frequenzkonvertierter Impuls wird am Strahlteiler ST1 in einen starken Anregeimpuls (ca. 90% der Energie) und einen schwachen Abfrageimpuls aufgeteilt. Der Anregeimpuls wird über die verschiebbare und vom Computer ansteuerbare Verzögerungsstrecke V geleitet, an Linse L1 fokussiert und auf die Probe geführt. Mittels des Shutters S kann dieser abgeblockt werden, so daß nur der Abfrageimpuls die Probe erreicht. Der Abschwächer AS besteht aus einer  $\lambda/2$ -Platte und einem Dünnschichtpolarisator. Mit Hilfe dieser Kombination kann die Intensität des Anregeimpulses variiert werden, ohne daß ein Strahlversatz – insbesondere relativ zum Abfrageimpuls – entsteht.

Der Abfrageimpuls wird über eine Ausgleichsstrecke (Spiegel M2- M4), die gleiche Wege garantiert, und eine weitere Linse (L2) ebenfalls auf die Probe geleitet. Dieser Impuls ist so schwach, daß er selbst keine permanenten Veränderungen an der Probe erzeugt, sondern nur die momentane Transmission bei der gegebenen Wellenlänge mißt. Mittels variablen Filtern (F) konnte die Impulsenergie nochmals unabhängig von der Eingangsenergie verändert werden. Dies dient dazu, die Energieunterschiede bei verschiedenen Eingangswellenlängen auszugleichen und sicherzustellen, daß der Abfrageimpuls keine zu hohe Energie hat. Ein kleiner Teil (ca. 4%) der Energie wird an einem weiteren Strahlteiler (ST2) abgetrennt und zur Referenzmessung auf den Detektor D1 geleitet. Die Polarisationsebene des Abfrageimpulses wird mittels des  $\lambda/2$ -Plättchens um  $\pi/2$  gegenüber der Eingangspolarisation gedreht. In Verbindung mit dem sich vor Detektor D2 befindlichen Polarisator (P) wird dadurch das des Anregungsimpulses unterdrückt, wodurch man ein deutlich besseres Signal-

Rausch–Verhältnis erhält. Nach der Probe wird der Abfrageimpuls mit Hilfe von Spiegel M5 und Linse L3 auf Detektor D2 abgebildet. Die Probe ist auf einem Kreuztisch montiert, der in den beiden Richtungen senkrecht zum Strahl computergesteuert bewegt werden kann. Dabei ist zu beachten, daß nur die Energien des Abfrageimpulses gemessen werden. Der Wert, der an Detektor D1 bestimmt wird, ist jedoch direkt proportional zur Energie des Eingangsimpulses. Bei der beschriebenen Meßsequenz werden jeweils *einzelne* Impulse verwendet, die mit Hilfe des in Abschnitt 3.1 beschriebenen elektronischen Eigenbaus selektiert werden.

Mit Hilfe dieses Aufbaus wurde die folgende Meßsequenz realisiert, nachdem eine Verzögerungszeit zwischen Anregungs– und Abfrageimpuls eingestellt wurde, die einen Wert zwischen  $-50\text{ ps}$  und  $+950\text{ ps}$  annehmen kann.

1. Der erste Impuls trifft bei geschlossenem Shutter auf die Probe. Die Probe wird also nur durch den Abfrageimpuls bestrahlt. Da dieser keine Veränderungen hervorrufen soll, wird an Detektor D2 die lokal transmittierte Energie der Probe (in beliebigen Einheiten) gemessen. Dies ist wichtig, da die Transmission der Probe an verschiedenen Orten im allgemeinen leicht unterschiedlich ist. Detektor D1 mißt die momentane Energie des Abfrageimpulses, ebenfalls in beliebigen Einheiten. Durch Quotientenbildung kann die Transmission  $T_{vor}$  der Probe bis auf einen Vorfaktor  $f$  bestimmt werden. Diese Transmission  $f \cdot T_{vor}$  entspricht derjenigen, die von einem konventionellen Spektrometer gemessen würde.
2. Bei geöffnetem Shutter werden sowohl der Anrege– als auch der Abfrageimpuls auf die Probe geschickt. Die Energie des Anregeimpulses ist so hoch gewählt, daß er die Transmission der Probe zumindest transient, wenn nicht permanent verändert. Dies kann sich sowohl als Transmissionserhöhung als auch als –erniedrigung zeigen. Die Analyse des Abfrageimpulses an D2 ergibt nun eine modifizierte transmittierte Energie, die wiederum auf die von Detektor D1 gemessene Impulsenergie bezogen wird. Daraus kann nun die momentane Transmission  $T_{während}$  der Probe mit demselben Vorfaktor  $f$  wie in Punkt 1) bestimmt werden.
3. Nach ca.  $1\text{ s}$  wird nochmals durch ein Abfrageimpuls bei geschlossenem Shutter an D2 die transmittierte Energie der Probe nach der Anregung gemessen. Durch Bezug auf die an D1 gemessene Energie entsteht die Transmission der Probe  $f \cdot T_{nach}$ . Die Zeit zwischen dem Anregeimpuls und dieser Abfrage ist so lang, daß alle Anregungen abgeklungen sind und sich keine spektralen Änderungen mehr ergeben. Dieses Signal gibt also die durch Einstrahlung eines intensiven Anregeimpulses permanent geänderte Transmission der Probe bei der Anregefrequenz wieder.
4. Die Probe wird relativ zu den Laserstrahlen verfahren, so daß für die neue Meßsequenz eine unbestrahlte Fläche der Probe zur Verfügung steht. Der typische räumliche Abstand betrug ca. 4 Halbwertsbreiten, um jegliche Überlagerung auch von Randbereichen der Impulse zu verhindern.

Diese Meßfolge wird für jede Verzögerungszeit typischerweise 8 – 25 wiederholt. Anschließend wird die Verzögerungszeit zwischen Anrege- und Abfrageimpuls verändert und die gesamte Sequenz erneut durchlaufen.

Aus den ermittelten Werten für die Transmission, die jeweils noch den gemeinsamen Faktor  $f$  enthalten, kann durch Quotientenbildung nun die Transmissionsänderung in absoluten

Zahlen ermittelt werden, da sich der Faktor  $f$  herauskürzt:

$$\Delta T_{transient} = \frac{f \cdot T_{während}}{f \cdot T_{vor}} \quad \Delta T_{permanent} = \frac{f \cdot T_{nach}}{f \cdot T_{vor}} \quad (3.1)$$

Da diese Meßfolge für jeden Verzögerungswert mehrmals durchlaufen wird, läßt sich jeweils ein Mittelwert bestimmen. Die angegebenen Fehler beziehen sich nur auf die aus dieser Statistik ermittelten Werte.

### Nanosekundendynamik

Mit dem im vorigen Abschnitt beschriebenen Meßaufbau waren Verzögerungszeiten zwischen Anrege- und Abfrageimpuls von maximal 1 ns möglich. Es sollte aber auch untersucht werden, wie sich die Probe unter dem Einfluß mehrerer Impulse nacheinander verändert. Da jedoch die Impulse einen zeitlichen Abstand von mindestens 1 ms hatten, wurden diese Untersuchungen mit einem anderen Versuchsaufbau durchgeführt, der den zusätzlichen Vorteil hatte, daß er zur Abfrage eine andere Wellenlänge benutzt als zur Anregung, wodurch weitere physikalische Prozesse beobachtet werden können.

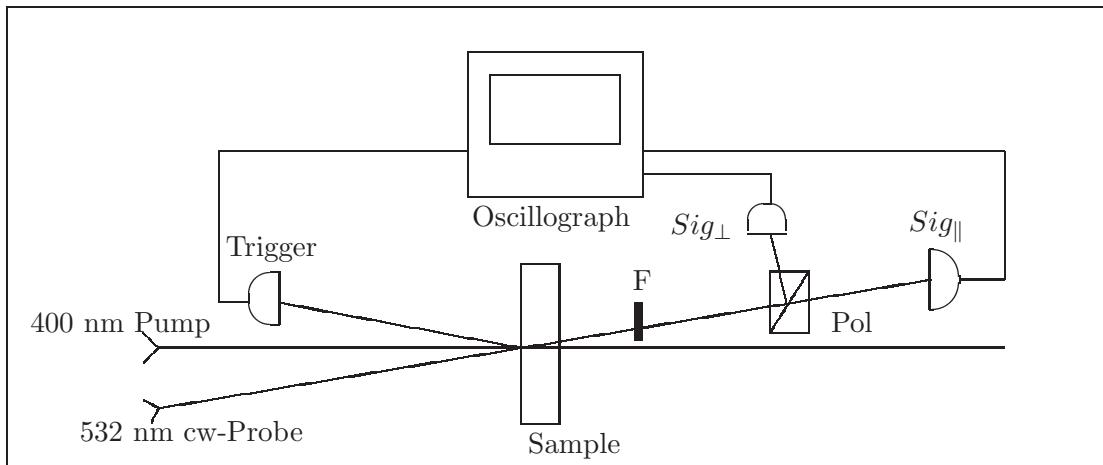


Abbildung 3.11: Aufbau eines Experiments, das eine Zeitauflösung von 2 ns bis 100 s zuläßt. Angeregt wird mit einem Impuls mit Wellenlänge 400 nm und einer Impulsdauer von 150 fs, zur Abfrage dient ein Dauerstrichlaser bei 532 nm.

Hierzu wurde, ähnlich wie bei den bisherigen Experimenten mit einem Impuls bei 400 nm Wellenlänge angeregt, jedoch zu Abfrage ein unpolarisierter Dauerstrichlaser bei 532 nm Wellenlänge verwendet, dessen Transmission mittels einer schnellen Diode und eines Oszilloskops aufgenommen wurde (vgl. Abb. 3.11). Diese Meßanordnung limitiert die Zeitauflösung auf 2 ns. Getriggert wurde der Beginn der Oszilloskopaufnahme durch einen Rückkplex des Anregeimpulses von der Probe, der von einer weiteren Diode aufgenommen wurde. Das Strahlprofil des Abfrage-Lasers war so groß, daß eine Mittelung über den gesamten Querschnitt des Anregeimpulses stattfand. Mittels eines Polarisators nach der Probe wurden die beiden interessierenden Polarisationsrichtungen (parallel und senkrecht zur Laserpolarisation) des Abfragelasers aufgenommen. Da dieser eine andere Wellenlänge als der Anregeimpuls hatte, konnte letzterer mit Hilfe eines Filters abgetrennt werden, so daß das Signal-Rausch-Verhältnis nicht beeinflußt wird.

## Kapitel 4

# Permanente laserinduzierte spektrale Veränderungen

In diesem Kapitel wird beschrieben, wie intensive Laserimpulse die optischen Eigenschaften silberpartikelhaltiger Gläser dauerhaft verändern. Dies ist ein Effekt, der so noch nicht beobachtet wurde und hier als erstes beschrieben werden soll. Metallpartikel, die in eine Glasmatrix eingebettet sind, werden durch ultrakurze Laserimpulse aus ihrer Gleichgewichtsform gebracht und anschließend durch die Glasmatrix in einer energetisch ungünstigeren Form stabilisiert. Es wird gezeigt, daß die Variation von Intensität und Zahl der eingestrahlten Impulse durchaus unterschiedliche Wirkungen hervorrufen. Elektronenmikroskopische Untersuchungen untermauern die Befunde und dienen als Grundlage für ein erstes Modell zur Analyse der optischen Ergebnisse.

### 4.1 Experimentelle Ergebnisse

Dieser Abschnitt stellt Untersuchungen vor, die an silberpartikelhaltigen Proben nach Laserbestrahlung durchgeführt wurden. Der erste Teil zeigt die Auswirkungen, die bereits ein einzelner Laserimpuls erzielt. Der zweite Teil verfolgt die zusätzlichen Änderungen durch Bestrahlung einer Stelle mit einer Folge von Impulsen.

#### 4.1.1 Bestrahlung mit einem Laserimpuls

Das einfachste vorstellbare Experiment besteht darin, eine metallpartikelhaltige Probe mit einem einzelnen Laserimpuls zu bestrahlen und anschließend die erzeugten permanenten Änderungen zu untersuchen. Die entsprechenden Experimente wurden mit einem Versuchsaufbau durchgeführt, wie er in Abschnitt 3.4.1 beschrieben ist: Ein einzelner Impuls mit der Wellenlänge  $\lambda = 400$  nm wurde auf eine Glasprobe eingestrahlt, die mit Silberpartikeln dotiert war. Es handelte sich hierbei um eine polydisperse Probe. Das Spektrum der unbestrahlten Probe ist in Abb. 4.1 (linke Graphik, durchgezogene Kurve) dargestellt. Das Absorptionsmaximum liegt bei 422 nm. Aus der Lage des Maximums und der Breite des Spektrums kann geschlossen werden, daß der mittlere Teilchendurchmesser bei ca. 30 nm liegt und daß eine Teilchengrößenverteilung von ca. 20 nm (FWHM) vorhanden ist [11].

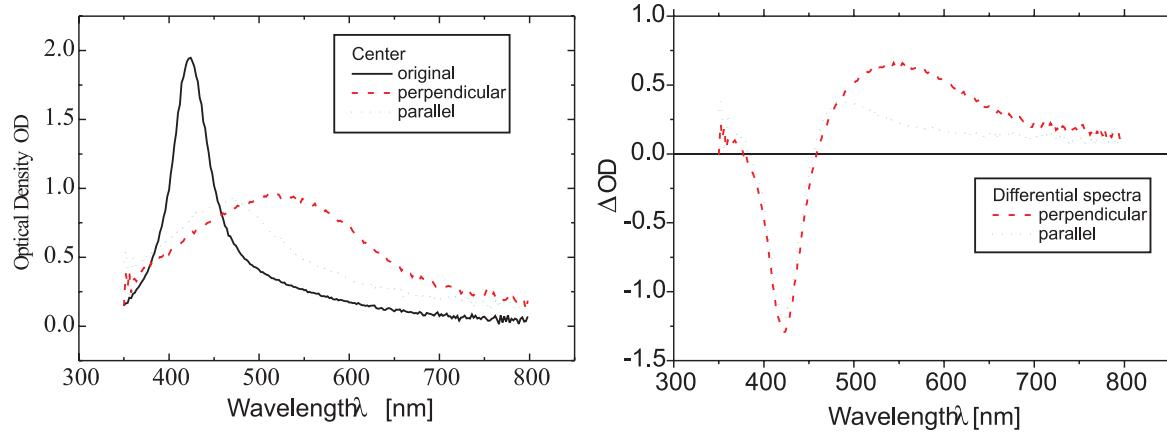


Abbildung 4.1: Bestrahlung einer polydispersen silberpartikelhaltigen Probe mit einem einzelnen linear polarisierten Laserimpuls ( $\lambda = 400 \text{ nm}$ ,  $\tau = 150 \text{ fs}$ ,  $I \simeq 2 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ), gemessen im Zentrum einer bestrahlten Stelle: Links: Durchgezogene Linie: unbestrahlte Probe, gestrichelte Linie: Meß- und Laserpolarisation parallel orientiert, gepunktete Linie: orthogonale Polarisationsrichtungen. Rechts: Spektren, die durch Differenzbildung der Spektren nach und vor der Bestrahlung entstanden sind.

### Optische Untersuchungen

Die in Abb. 4.1 (links) wiedergegebenen weiteren Spektren sind im Zentrum einer mit einem einzelnen Laserimpuls bestrahlten Region aufgenommen worden. Dabei stand die Polarisierung des Meßlichts einmal senkrecht und einmal parallel zur Polarisationsrichtung des Lasers. Man erkennt deutlich, daß die Spektren nach der Laserbestrahlung rotverschoben sind im Vergleich mit der unbestrahlten Probe, wobei die Komponente des Meßlichts, deren Polarisierung senkrecht zur Laserpolarisation stand, ihr Maximum mit 522 nm bei längeren Wellenlängen hat, als die Komponente, bei der Meß- und Laserpolarisation parallel zueinander orientiert waren ( $\lambda_{max} = 462 \text{ nm}$ )<sup>1</sup>.

Die rechte Abbildung zeigt die Spektren in Differenzdarstellung. Dabei ist das Originalspektrum der unbestrahlten Probe von den Spektren, die nach der Bestrahlung gemessen wurden, abgezogen worden. Hierdurch werden die spektralen Änderungen hervorgehoben, die durch die Bestrahlung erzeugt wurden. Man erkennt nun deutlich, daß die Amplitude der Originalbande um 420 nm abgenommen hat (negative Werte). Dieser Effekt unterscheidet sich nicht für die beiden Polarisationsrichtungen. Die Lage der neu entstandenen rotverschobenen Bande bei größeren Wellenlängen (positive Werte in der Differenzdarstellung) ist jedoch polarisationsabhängig. Dabei liegt das Maximum der parallelen Komponente bei 490 nm, das der senkrechten Komponente bei 545 nm.

Abbildung 4.2 zeigt die Differenzspektren für alle Punkte eines Querschnitts der bestrahl-

<sup>1</sup>In den folgenden Abschnitten werden in großem Maß die Auswirkungen der relativen Polarisationsrichtungen von Laser- und Meßlicht diskutiert. Um die sprachliche Behandlung zu vereinfachen, wird in Zukunft anstatt von „den Polarisationsrichtungen von Laser- und Mesßlicht parallel bzw. senkrecht zueinander“ nur noch von „paralleler bzw. senkrechter (Spektral-)Komponente“ die Rede sein.

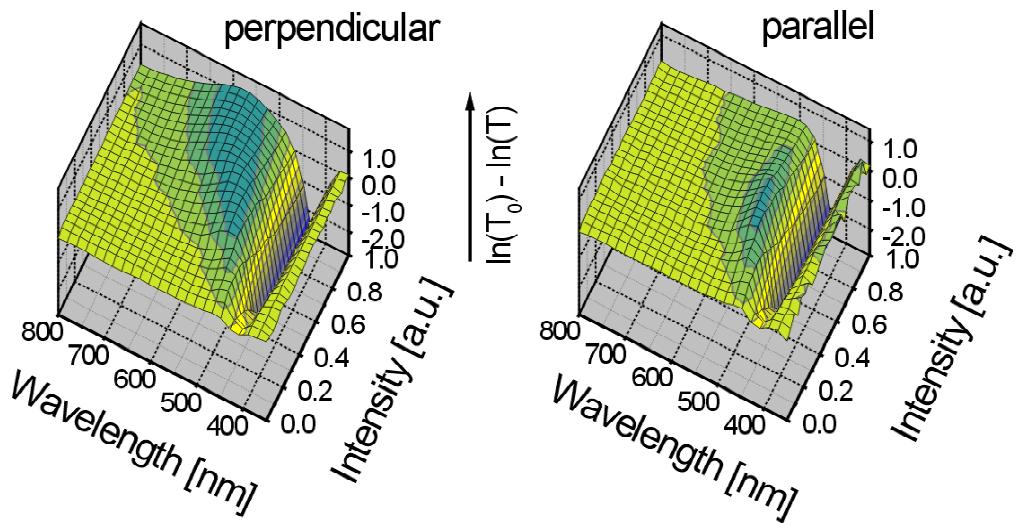


Abbildung 4.2: *Polarisations- und intensitätsabhängige Spektren, gemessen an einer Fläche, die mit einem einzelnen Laserimpuls bestrahlt wurde. Links: Meß- und Laserpolarisation orthogonal, rechts: parallel zueinander polarisiert.*

ten Fläche. Dabei wurden die in räumlicher Auflösung gemessenen Spektren mit Hilfe des bekannten Strahlprofils auf Intensitäten umgerechnet. Die beiden Polarisationsrichtungen wurden dabei wiederum getrennt dargestellt. Die Maximalintensität liegt in der Größenordnung von  $2 \cdot 10^{12} W/cm^2$ .

Man erkennt mehrere Effekte: Die Absorption bei der Originalbande nimmt in beiden Polarisationsrichtungen ab, das spektrale Loch, das hierbei entsteht, vertieft und verbreitert sich mit steigender Intensität. Dieser Effekt ist isotrop, also gleich für beide Polarisationsrichtungen. Die entstehende Bande verhält sich für die beiden Polarisationen jedoch unterschiedlich. Während die Komponente senkrecht zur Laserpolarisation eine monoton steigende Rotverschiebung mit wachsender Intensität zeigt, ist die Situation für die parallele Komponente etwas komplizierter: Man erkennt bei kleineren Intensitäten ebenfalls eine monotone Rotverschiebung, die aber bei größeren Intensitäten unter Amplitudenabnahme stagniert, wobei die Breite der Bande weiterhin zunimmt.

### Elektronenmikroskopische Untersuchungen

In Abschnitt 3.3 wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen der Ausgangsproben vorgestellt, sowohl für polydisperse Teilchengrößenverteilungen als auch für den monodispersen Fall. In den kommenden Abschnitten wird gezeigt, welche Auswirkungen die Einstrahlung eines einzelnen Laserimpulses auf die Partikel hat. Es muß betont werden, daß die vorgestellten Aufnahmen als Beispiele dienen sollen. Dies gilt insbesondere, da die Art der Präparation für die Aufnahmen keinen Rückschluß auf die lokal wirkende Laserintensität zuläßt. Weiterhin sind nicht genügend Aufnahmen vorhanden, um statistisch signifikante Aussagen zuzulassen.

**Polydisperse Probe** Die Teilchengröße in der polydispersen Probe ist stark abhängig von der Tiefe der Schicht, in der die Partikel sich befinden. Aus diesem Grund wurden auch nach der Laserbestrahlung Untersuchungen in unterschiedlichem Abstand von der Probenober-

fläche durchgeführt. Abbildung 4.3 zeigt zwei Aufnahmen in  $2 \mu\text{m}$  Tiefe. Dies Aufnahmen stammen aus zwei räumlich getrennten Bereichen der Probe, die so weit voneinander entfernt liegen, daß die Bestrahlungsintensität deutlich unterschiedlich sein kann. Die linke Aufnahme zeigt runde Silberpartikel mit einem Durchmesser von ca. 10 nm, die umgeben sind von einem Hof aus kleineren Partikeln, die einen Durchmesser von unter 2 nm haben. Der Hofdurchmesser ist ungefähr doppelt so groß wie der der Zentralpartikel alleine und hat eine ebenfalls annährend sphärische Form.

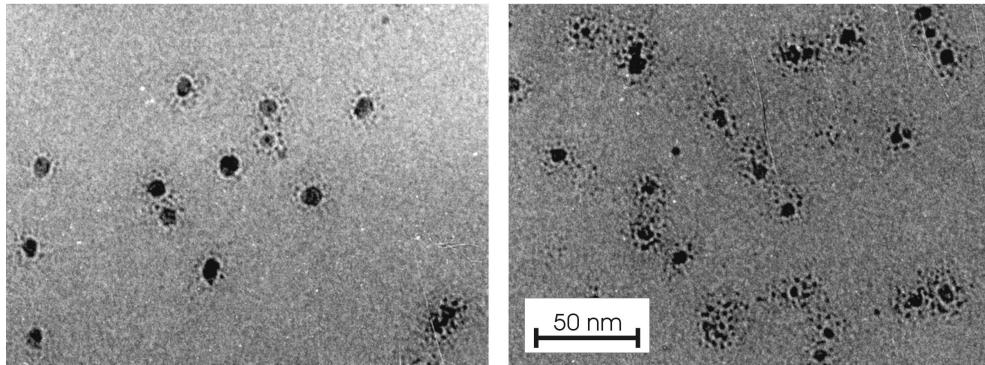


Abbildung 4.3: Aufnahmen mit dem Elektronenmikroskop einer polydispersen Probe ca.  $2 \mu\text{m}$  unterhalb der Glasoberfläche nach der Bestrahlung mit einem einzelnen Laserimpuls der Wellenlänge 400 nm.

In der rechten Aufnahme zeigt sich zunächst ein ähnliches Bild: Es sind Partikel ähnlicher Größe vorhanden, die von einem runden Hof begleitet werden, dessen Ausdehnung nun aber größer sein kann. Hinzu kommt, daß das Kernteilchen nicht mehr in allen Fällen im Zentrum des Hofes zu finden ist und auch nicht mehr rein sphärische Form haben muß. An einigen Stellen findet nur noch kleine Partikel, ohne daß überhaupt noch ein Kernteilchen vorhanden ist (siehe insbesondere rechts neben der Skala). Zusammenfassend kann man sagen, daß der Zersetzunggrad der Partikel höher ist.

Abbildung 4.4 zeigt Aufnahmen derselben Probe wie in Abb. 4.3, jedoch in größerem Abstand von der Probenoberfläche aufgenommen. Die linke Abbildung stammt aus  $5 \mu\text{m}$  Tiefe, für die rechte wurden  $15 \mu\text{m}$  der Oberfläche entfernt. Die Ausgangsteilchen vor der Bestrahlung waren in diesen Tiefen wesentlich größer als in  $2 \mu\text{m}$  Abstand von der Oberfläche (vgl. auch Abschnitt 3.3). Entsprechend ausgedehnter sind nun auch die Dimensionen der Teilchen nach der Bestrahlung. Das linke Bild zeigt eine Materialformation, die nur noch wenig mit dem sphärischen Partikel zu tun hat, aus dem es entstanden ist. Man erkennt wie auch bei den kleinen Partikeln aus Abb. 4.3 eine Hofbildung, bestehend aus kleinen Silberpartikeln. Diese zeigen jedoch eine erheblich breitere Verteilung der Durchmesser, als dies bei den kleinen Partikeln der Fall ist. Auch die nicht mehr glatte Form des Kernpartikels ist so vorher noch nicht aufgetreten, auch wenn eine asymmetrische Form, wenn auch nicht so ausgeprägt, auch in  $2 \mu\text{m}$  Tiefe zu beobachten war.

Das Teilchen, das in  $15 \mu\text{m}$  Abstand von der Oberfläche aufgenommen wurde, hat seine fast runde Form im wesentlichen beibehalten, hinzugekommen ist allerdings ein dünner Saum sehr kleiner Silberpartikel, der eine Schichtdicke von ca. 10 nm hat. Die enthaltenen Partikel liegen sehr dicht nebeneinander mit einem Durchmesser, der  $2 \text{ nm}$  nicht wesentlich überschreitet.

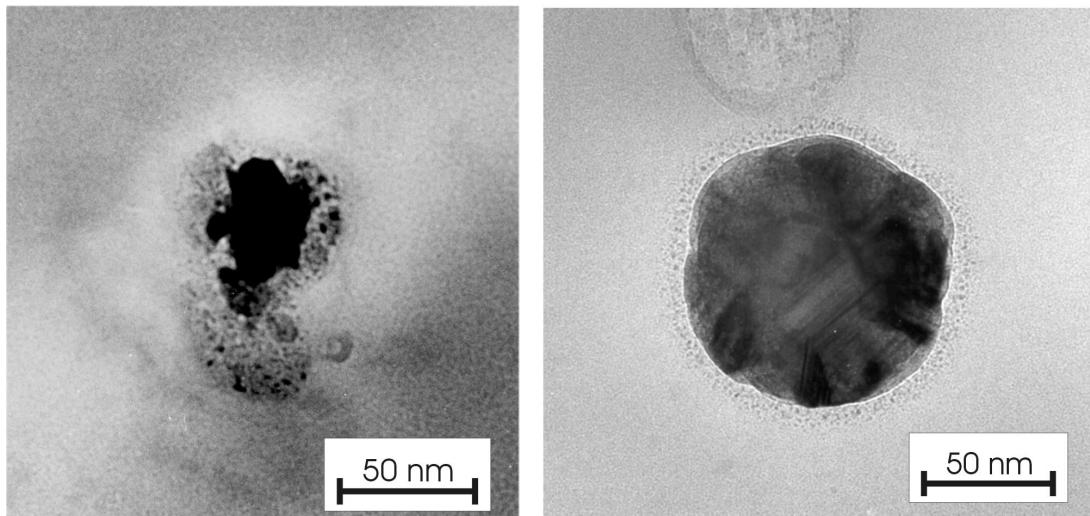


Abbildung 4.4: Elektronenmikroskopische Aufnahmen einer polydispersen Probe nach Laserbestrahlung. Es handelt sich um dieselbe Probe wie in Abb 4.3, jedoch in 5 (links) bzw. 15  $\mu\text{m}$  Tiefe (rechts).

**Monodisperse Probe** Neben der beschriebenen polydispersen Probe wurden auch an einer monodispersen Probe Aufnahmen mit Hilfe des Elektronenmikroskops gemacht. Die Bestrahlung fand hier ebenfalls mit Einzelimpulsen statt, die nebeneinander in einem Feld angeordnet waren. Auch in diesem Fall gilt, daß keine Zuordnung zwischen lokaler Intensität und einer speziellen Aufnahme möglich ist. Die Probe zeigt nur eine geringe Größenverteilung der Partikel mit dem Abstand der Schicht von der Oberfläche. Aus diesem Grund konnte auf eine Tiefenpräparation verzichtet werden.

Abbildung 4.5 zeigt zwei Regionen, die der Laserbestrahlung ausgesetzt war. Teilbild (a) zeigt in Großaufnahme ein solches Partikel. Man erkennt, daß das Zentralteilchen seine vor der Bestrahlung runde Form völlig verloren hat und statt dessen längliche Gestalt angenommen hat. Hinzu kommt ein Hof, wie er auch schon bei der polydispersen Probe zu beobachten war. Dieser zeigt nun trotz des anisotropen Zentralteichens eine runde Form, wobei sein Durchmesser mit ca. 45 nm erheblich größer ist als die größte Ausdehnung des Zentralpartikels, die bei ca. 30 nm liegt. Die Größe der Einzelteilchen im Hof liegt im Bereich von ca. 2 – 4 nm Durchmesser bei einem Abstand, der zwei bis drei Durchmesser nicht überschreitet. Hochauflösende Aufnahmen, aus denen man die Kristallstruktur der Partikel ableiten kann (nicht abgebildet), haben gezeigt, daß nicht nur das Zentralteilchen sondern auch die kleinen Partikel des Hofes aus kristallinem Silber bestehen. Die Hofteilchen bestehen je aus ca. 300 Atomen. Das Zentralteilchen ist auch tatsächlich ein solches, es liegt in der Mitte des entstandenen Hofes.

In der Übersichtsaufnahme 4.5 (b) sind mehrere Partikel gleichzeitig zu erkennen. Alle zeigen eine sehr ähnliche Charakteristik wie sie bereits für Teilbild (a) beschrieben wurden. Zusätzlich erkennt man aber nun, daß die länglichen Zentralpartikel parallel zueinander ausgerichtete lange Achsen haben. Die Polarisation der Laserimpulse, mit denen die Bestrahlung durchgeführt wurde, war senkrecht zur langen Achse der Partikel ausgerichtet.

Die zugehörigen Spektren (Teilbild (c)) wurden im Zentrum eines bestrahlten Bereichs, bzw. außerhalb gemessen. Das Verhalten ist vergleichbar mit dem, wie es auch an der po-

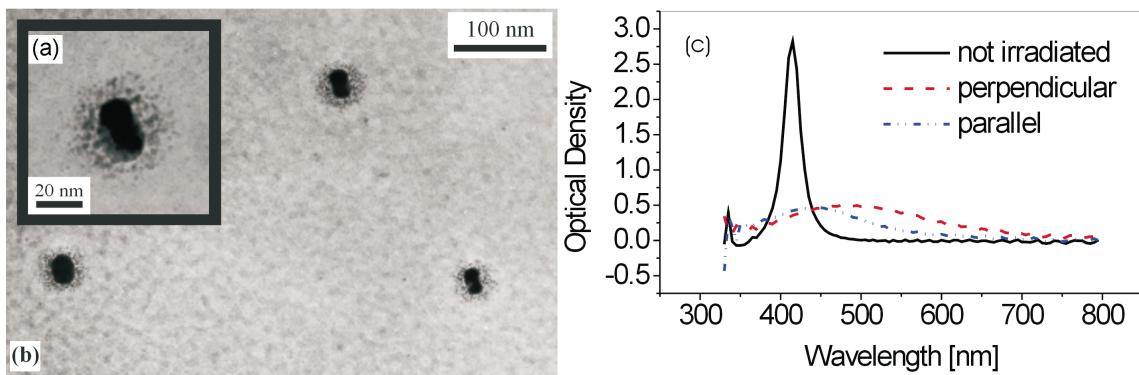


Abbildung 4.5: *Monodisperse Probe nach Bestrahlung mit einem einzelnen Laserimpuls. (a) Ausschnittvergrößerung eines einzelnen Teilchens, (b) Übersicht über eine andere Region, (c) Zugehörige Spektren, gemessen im Zentrum eines bestrahlten Bereichs.*

lydispersen Probe gemessen wurde: Die aufgrund der geringeren Teilchengrößenverteilung schmalere Linie vor der Bestrahlung wird abgebaut, es entstehen in beiden charakteristischen Polarisationsrichtungen langwellig verschobene Banden. Das Maximum der parallelen Bande liegt bei 440 nm, das der senkrechten bei 490 nm. Auffallend ist der große Amplitudenunterschied zwischen Original- und entstandenen Banden und deren Breite (150 nm bei der parallelen und ca. 210 nm bei der senkrechten Komponente). Damit ist die Verschiebung geringer als bei der polydispersen Probe.

Abbildung 4.6 zeigt weitere Aufnahmen von Einzelpartikeln, die Laserbestrahlung ausgesetzt waren. Damit der Hof und die Abmessungen des Zentralteilchens besser zu erkennen sind, wurden die Bilder numerisch differenziert. Dadurch werden Randstrukturen, an denen große Kontraständerungen stattfinden, hervorgehoben. Zum Vergleich ist Abbildung 4.5 (b) rechts unten in bearbeiteter Form nochmals dargestellt.

Man erkennt, daß es eine deutliche Größenverteilung sowohl der Zentralteilchen als auch des Hofes gibt. Zu beachten ist, daß alle Höfe annährend rund sind, obwohl die Form der Zentralteilchen stark variiert. Gut zu erkennen ist auch die Tatsache, daß alle verformten Zentralteilchen parallel zueinander ausgerichtet sind.

Die linke Spalte der Abbildungen zeigt Teilchen mit annährend sphärischer Form und einem Hof, der aus nur einer Schicht kleiner Silberpartikel besteht. In der mittleren Spalte sind deutlich größere, länglich verformte Zentralteilchen zu erkennen mit einem Hof, der den Gesamtdurchmesser fast verdoppelt (die lange Achse der Zentralteilchen mißt 30 nm und 35 nm, die Hofgrößen betragen 50 nm und 57 nm). Die rechte Spalte zeigt Zentralteilchen, die Formen aufweisen, die nicht mehr als elliptisch oder länglich beschrieben werden können. Das obere Teilchen hat eine kaffeebohnenähnliche Form, das untere zeigt deutliche Kristalldefekte. Trotzdem gilt auch für diese beiden Partikel, daß ihre Vorzugsrichtung parallel mit den langen Halbachsen der anderen Zentralteilchen ausgerichtet ist.

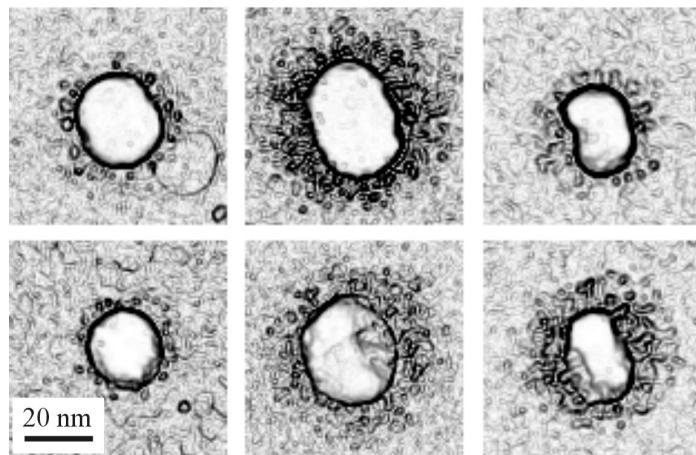


Abbildung 4.6: *Darstellung verschiedener Einzelpartikel nach Laserbestrahlung, numerisch differenziert, um Randstrukturen hervorzuheben. Das rechte untere Bild entspricht dem Inset von Abb. 4.5 b)*

#### 4.1.2 Bestrahlung eines Punktes mit einer Serien von Impulsen

Die Bestrahlung von silberpartikelhaltigen Proben mit einem Einzelimpuls erzeugt zwar schon deutliche spektrale Veränderungen (vgl. Abschnitt 4.1.1), die wiederholte Bestrahlung einer Stelle auf der Probe induziert aber auch noch weitere spektrale Verschiebungen. Ein Beispiel hierfür ist in Abb. 4.7 dargestellt. Vermessen wurden verschiedene Spots auf der gleichen Probe, die jeweils mit einer unterschiedlichen Zahl von Impulsen bestrahlt wurden, während alle weiteren Parameter konstant gehalten wurden (Laserwellenlänge  $\lambda = 400 \text{ nm}$ , Impulsenergie  $E = 100 \mu\text{J}$ , Impulsdauer  $\tau = 150 \text{ fs}$ , Impulsabstand  $\Delta t = 1 \text{ ms}$ ). Die gezeigten Spektren wurden jeweils im Zentrum der bestrahlten Bereiche auf einer Fläche von  $(20 \mu\text{m})^2$  gemessen, wobei die Polarisation von Meßlicht und Laserimpulsen parallel bzw. senkrecht zueinander standen. Das linke Teilbild zeigt die Originalspektren, auf der rechten Seite wurde das Originalspektrum der Probe ohne Bestrahlung von den Spektren mit Bestrahlung abgezogen.

Man erkennt bei den Graphen, die an Stellen gemessen wurden, die mit weniger als 20 Impulsen bestrahlt wurde, Spektren, die denen ähneln, wie sie bereits auch durch einen Impuls entstehen (Abb. 4.1): An der Frequenzposition der Originalbande sinkt die Optische Dichte isotrop. Rotverschoben zu dieser abnehmenden Bande sind in den beiden Polarisationsrichtungen jeweils Extinktionserhöhungen zu beobachten, wobei die senkrechte Komponente die größere Verschiebung zeigt. Die Differenz zwischen den Maximumslagen wächst zunächst mit der Zahl der eingestrahlten Impulse (bis ca. 10 Impulse), um in der Folge von der parallelen Komponente „eingeholt“ zu werden. Dies ist bei den Spektren der Stelle der Fall, die mit 50 Impulsen bestrahlt wurde. Hier liegen senkrechte und parallele Komponenten beinahe identisch aufeinander. Bei weiter steigender Zahl der eingestrahlten Impulse dreht sich die Charakteristik um. Die parallele Komponente bildet bei 100 und 200 Impulsen ein ausgeprägtes Maximum bei ca. 580 nm Wellenlänge aus, während die senkrechte Komponente in allen folgenden Spektren kein Maximum bei Frequenzen kleiner als der des Lasers mehr zeigt. Statt dessen bildet sich jedoch bei der Laserwellenlänge in beiden Wellenlängen wieder ein Maximum aus, das sich bei 50 Impulsen als erstes andeutet. Bei 500 und mehr Impulsen

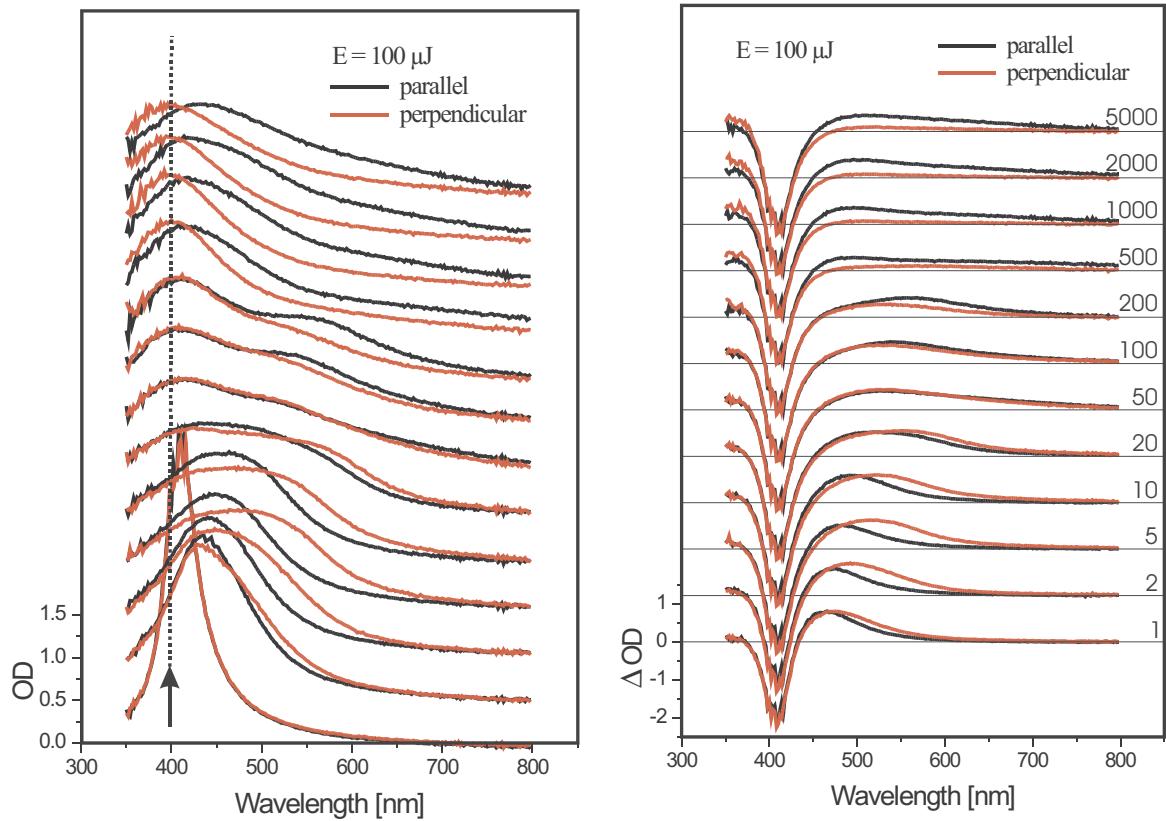


Abbildung 4.7: Spektren im Zentrum von Stellen, die mit einer Folge von Laserimpulsen ( $\lambda = 400\text{nm}$ ,  $E = 100\mu\text{J}$ , Impulsabstand  $\Delta t = 1\text{ms}$ ) bestrahlt wurden, gemessen mit Licht, dessen Polarisation senkrecht bzw. parallel zu der des Lasers ausgerichtet war. Variationsparameter ist die Zahl der eingestrahlten Impulse. Links: Absolutspektren, der Pfeil kennzeichnet die Wellenlänge der Laserimpulse; rechts: Differenzspektren, die durch Abzug des Probenspektrums ohne Bestrahlung entstanden sind.

ist dies in beiden Komponenten das einzige Maximum, dessen Lage sich jedoch unterschiedlich entwickelt: Es zeigt eine wachsende Rotverschiebung in der parallelen Komponente und liegt bei 5000 Impulsen bei ca 460 nm. Die senkrechte weist eine leichte Blauverschiebung auf, die sich in den Differenzspektren als leicht erhöhter Wert gegenüber dem der parallelen Komponente bei Wellenlängen zwischen 350 und 380 nm zeigt.

Man beachte, daß bei der Laserwellenlänge von 400 nm immer eine signifikante optische Dichte vorhanden ist, so daß eine Wechselwirkung zwischen Licht und Materie in allen Fällen gegeben ist. Hierauf lassen sich wahrscheinlich die drei „Wellen“ der Rotverschiebung zurückführen, die durch die Spektren ziehen, nämlich einer, die die senkrechte Komponente begünstigt und nach ca. 50 Impulsen beendet ist, sowie eine weitere, die in der parallelen Komponente auftritt und sich von Beginn bis ca. 200 Impulsen nachweisen läßt, sowie eine weitere in der parallelen Komponente, die bei ca. 50 Impulsen beginnt und bei 5000 Impulsen noch nicht beendet ist.

Analoge Spektren wurden auch mit geringeren Bestrahlungsenergien unter ansonsten identischen Bedingungen aufgenommen (vgl. Abb. 4.8). Bei einer Einzelimpulsenergie von  $60\mu\text{J}$  (rechte Abbildung) ergibt sich ein ganz ähnliches Bild wie bei den Spektren, die nach

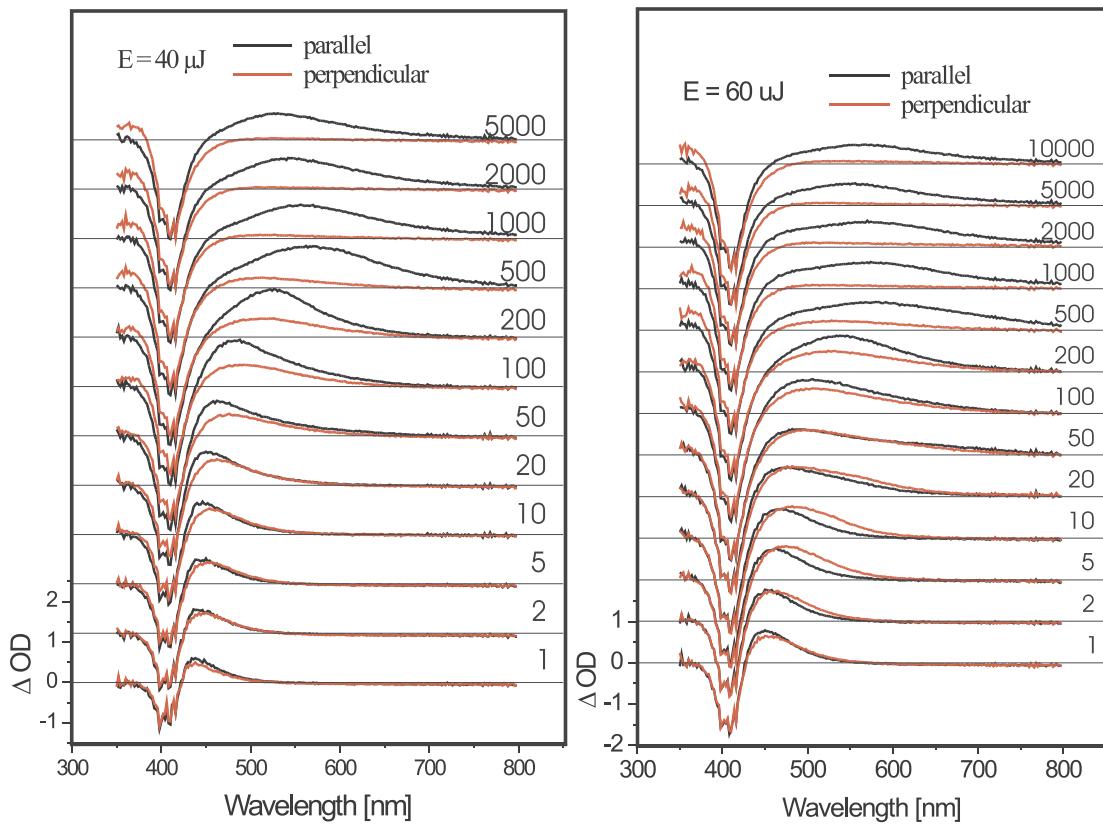


Abbildung 4.8: Impulszahlabhängige Differenzspektren, aufgenommen unter identischen Bedingungen wie diejenigen aus Abb. 4.7, nur bei geringerer Einzelimpulsenergie.

Bestrahlung mit einer Einzelimpulsenergie von  $100 \mu J$  aufgenommen wurden: Bei kleinen Impulszahlen ist die senkrechte Komponente stärker rotverschoben als die parallele. Bei 50 eingestrahlten Impulsen sind beide Spektren nahezu identisch, bei längerer Bestrahlungsdauer dreht sich die Charakteristik um. Auch hier gilt, daß bei 10.000 eingestrahlten Impulsen bei Wellenlängen größer als die Laserwellenlänge (400 nm) in der senkrechten Komponente keine spektralen Änderungen gegenüber der Originalbande mehr zu beobachten sind, während sich bei Wellenlängen kleiner als 400 nm eine senkrechte Komponente bei 100 oder mehr eingestrahlten Impulsen erst entwickelt. Man beachte, daß – unabhängig von der Einzelimpulsenergie – die Spektren, bei denen parallele und senkrechte Komponente nahezu übereinanderliegen, bei 50 eingestrahlten Impulsen aufzufinden sind.

Bei noch kleinerer Impulsenergie ( $40 \mu J$ , Abb. 4.8, links) ist die senkrechte Komponente nur noch ansatzweise stärker rotverschoben als die parallele (bei fünf und zehn eingestrahlten Impulsen liegt die rote Flanke der Extinktionserhöhung der senkrechten Komponente leicht über der der parallelen Komponente). Außerdem erkennt man, daß in diesem Fall das spektrale Loch mit der Zahl der eingestrahlten Impulse deutlich an Tiefe zunimmt, während bei höherer Energie der eingestrahlten Impulse die Amplitude der Extinktionserhöhung bei 400 nm kaum mit der Impulzzahl variiert. Ansonsten ergibt sich auch hier wieder ein ähnliches Bild wie bei den beiden bereits beschriebenen Scharen von Spektren: die Rotverschiebung der parallelen Komponente steigt mit wachsender Impulzzahl, um bei ca. 500 eingestrahlten Impulsen ihr Maximum bei der größten Wellenlänge aufzuweisen. Bei

noch längerer Bestrahlungszeit wandert das Maximum der parallelen Komponente wieder zu kürzeren Wellenlängen hin, um sich gleichzeitig abzuflachen. Wie auch in den anderen beiden Scharen entwickelt sich ab ca. 100 eingestrahlten Impulsen bei der senkrechten Komponente eine gegenüber der Laserwellenlänge blauverschobene Extinktionserhöhung.

Man beachte, daß das Maximum der Rotverschiebung der parallelen Komponente bei allen drei Impulsenergien ca. bei 580 nm liegt. Eine Abhängigkeit zeigt sich nur bei der *Zahl* der eingestrahlten Impulse, bei der dieses Maximum auftritt: 200 bei 100  $\mu J$  Impulsenergie und 500 bei geringerer Impulsenergie.

**Zusammenfassend** kann gesagt werden, daß bei der Einstrahlung sehr vieler Laserimpulse auf einer Stelle optische Spektren entstehen, bei denen die parallele Komponente rotverschoben ist gegenüber der Originalbande, während die senkrechte Komponente bei kleineren Wellenlängen als die ursprüngliche Linie zu finden ist. Die Entwicklung hierzu ausgehend von der Bestrahlung mit einem Impuls, die ganz andere spektrale Eigenschaften hervorruft, ist fließend und bei allen verwendeten Einzelimpulsenergien zu beobachten.

## 4.2 Analyse

Auf der Basis der vorgestellten Spektren und elektronenmikroskopischen Aufnahmen wird ein Modell entwickelt, um die optischen Spektren zu analysieren, und dieses anschließend auf die vorgestellten Messungen angewendet.

### 4.2.1 Erste Folgerungen

Bereits an dieser Stelle lassen sich aus den vorgestellten Messungen einige Schlußfolgerungen ziehen. So läßt sich der mit optischen Methoden ermittelte Dichroismus der Proben verbinden mit der anisotropen Form der Partikel, wie sie sich aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen nach einem Laserimpuls ergibt. Die Übersichtsaufnahmen der monodispersen Probe haben gezeigt, daß, wenn längliche Partikel vorhanden sind, diese parallel zueinander ausgerichtet sind. Ist dies in hinreichend großen Bereichen der Fall, läßt sich dadurch ein dichroitisches Verhalten der Proben sehr gut qualitativ erklären, insbesondere da ein ganz ähnliches Verhalten von Rotationsellipsoiden ja bereits bekannt ist (vgl. 2.1).

Wenn in den Elektronenmikroskopaufnahmen Höfe um die Zentralpartikel zu finden sind, sind sie annährend rund geformt – unabhängig von der Geometrie des Zentralteilchens. Dies ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt allerdings nur eine Aussage auf der Basis von Partikeln, die mit einem einzelnen Impuls bestrahlt wurden. Da die optischen Spektren nach vielen Impulsen eine deutlich andere Form haben, ist zu vermuten, daß auch die Formveränderungen der Partikel anders gestaltet sind. Die Abstände der Partikel im Hof sind klein genug, um eine Wechselwirkung der Partikel zu ermöglichen, die eine Rotverschiebung der Spektren zur Folge haben kann. Dies ist eine mögliche Erklärung für die isotropen, rotverschobenen Spektren.

Da die Gesamtzahl der Silberatome nicht steigt, muß in dem Maß, wie Teilchen mit Hof entstehen bzw. sich Zentralteilchen verformen, die Zahl der Teilchen, die zu der spektralen Ausgangsbande beitragen, sinken.

Aus diesen Überlegungen heraus wurde das folgende Modell erstellt:

### 4.2.2 Das Modell

Grundsätzlich kann man jedes gemessene Spektrum mit der folgenden Formel beschreiben.

$$OD(\nu, \theta) = -\log T(\nu, \theta) = \sum_i \varepsilon_i(\theta) \cdot L_i(\nu, \theta) \quad (4.1)$$

Dabei steht  $OD$  für die Optische Dichte des Material und  $T$  für dessen Transmission.  $L$  beschreibt eine Linienform,  $\varepsilon$  den Amplitudenfaktor derselben. Alle Parameter hängen von der Frequenz  $\nu$  sowie von dem Polarisationswinkel  $\theta$  bzgl. eines zu definierenden Bezugspunktes des eingestrahlten Lichtes ab. Letzteres beschreibt den Effekt des Dichroismus. Die Summation kann über einzelne Partikel, über unterschiedliche Formen oder Größen oder jedes beliebige andere Unterscheidungsmerkmal laufen. Diese exakte Beschreibung ist hier allerdings nicht anwendbar, da zu viele Parameter, wie z.B. die genaue Größenverteilung der Partikel, nicht bekannt sind. Aus diesem Grund müssen Annahmen die vollständige Beschreibung ersetzen.

Ein Modell, das nun die Ergebnisse der elektronenmikroskopischen Aufnahmen auf die gemessenen optischen Spektren nach der Laserbestrahlung anwendet, muß mindestens vier Komponenten enthalten. Erstens eine isotrope Komponente ( $OD_1$ ), die von den ursprünglichen, runden Partikel herrührt, die auch nach der Bestrahlung noch vorhanden sind, wenn auch in geringerer Zahl. Weiterhin eine zweite isotrope Komponente ( $OD_2$ ), die alle entstehenden isotropen Anteile enthält, so z. B. die sphärische Zentralpartikel mit Hof, und als drittes eine polarisationsabhängige Komponenten ( $OD_3(\theta)$ ), die alle anisotropen, dichroischen Anteile beschreibt, wie unter anderem die nichtsphärischen Kernteilchen. Bezugsachse ist in diesem Fall die Polarisationsrichtung des Lasers, mit dem die Bestrahlung durchgeführt wurde. Da die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen, daß nicht beliebig geformte Zentralteilchen entstanden sind, sondern alle Kerne in den Abbildungen zwei ausgezeichnete Achsen aufweisen, reduziert sich die Polarisationsabhängigkeit der Komponente  $OD_3(\theta)$  auf die Richtungen parallel bzw. senkrecht zu Polarisierung des Lasers. Man kann also schreiben:

$$OD_{ges}^{p,s} = OD_1 + OD_2 + OD_3^{p,s} \quad (4.2)$$

Vor dem Hintergrund dieses Modells wurden die an einer polydispersen Probe gemessenen Spektren einer Anpaßroutine unterzogen, die an einem Beispiel in Abb. 4.9 dargestellt ist. Hierzu wurde ein Satz Spektren (zwei Polarisationsrichtungen) aus Abb. 4.2 gewählt, das durch Bestrahlung mit einem einzelnen Laserimpuls und bei mittlerer Intensität entstanden ist.

Um die anisotropen Komponenten  $OD_3^{p,s}$  herauszufiltern, wurden die Originalspektren voneinander abgezogen ( $OD_0^s - OD_0^p$ ), wodurch alle isotropen Anteile wegfallen. Da die Optische Dichte eindeutig positiv definiert ist, lassen sich die durch diese Operation entstandenen negativen Anteile definitiv der parallelen Komponente zuordnen (vgl. Abb. 4.9 a)). Diese Kurve wurde nun mit zwei Gaußlinien angepaßt, von denen je eine der parallelen bzw. senkrechten Komponente zugeordnet werden ( $OD_3^p$  bzw.  $OD_3^s$ ). Diese Wahl der Anpaßfunktion ist zunächst willkürlich und dient nur dazu, die Kurven möglichst gut zu parametrisieren. Die Gaußfunktion lieferte hier jedoch im Mittel über alle Spektren kleinere Fehler als andere gängige Linienformfunktionen der Spektroskopie wie Lorentz oder Voigt und bestätigt damit indirekt das Vorhandensein einer Verteilungsfunktion von unterschiedlich stark beitragender Partikel.

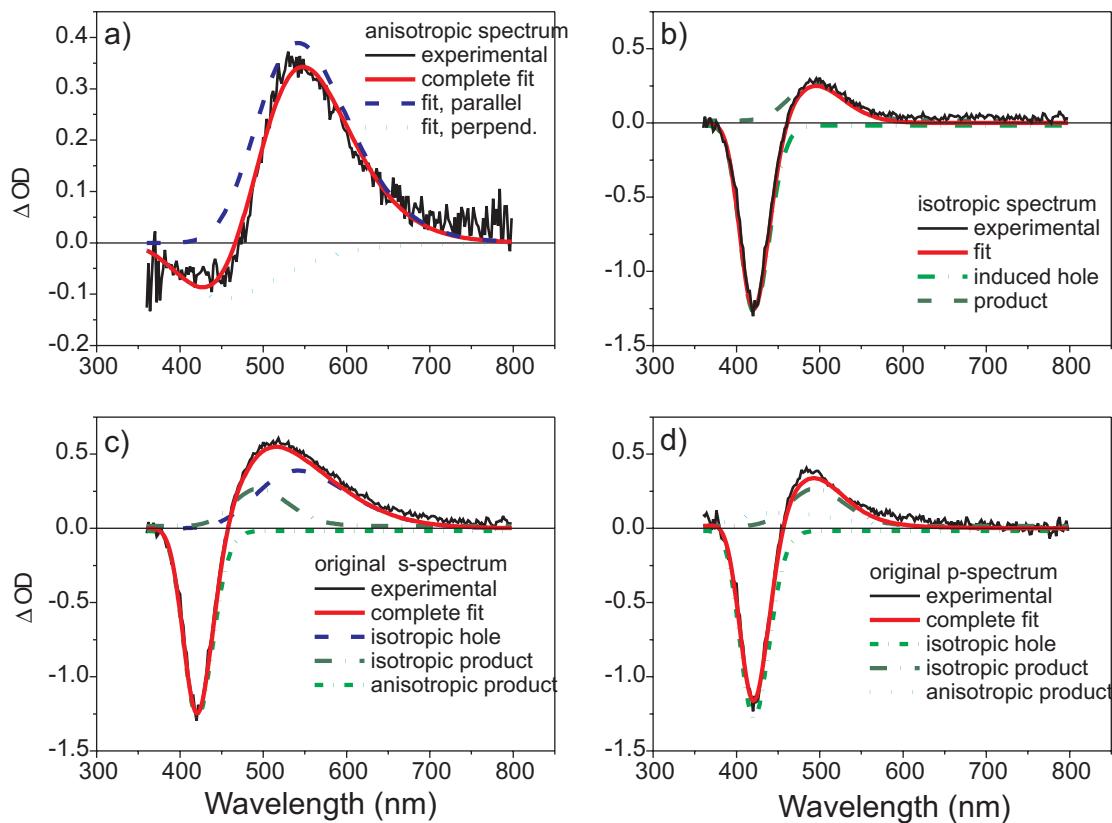


Abbildung 4.9: Darstellung der Fitroutine zum Anpassen der intensitätsabhängigen Spektren am Beispiel einer Messung nach Einstrahlung eines Impulses mittlerer Intensität. Einzelheiten siehe Text.

Um die isotropen Anteile der Spektren zu separieren, wurden zuerst die Originalkurve ( $OD_0$ ) vor der Bestrahlung von den Spektren abgezogen, um nur noch die Änderungen zu betrachten. Anschließend wurden die zugehörigen anisotropen Anpaßkurven von diesen subtrahiert, wodurch nur noch isotrope Anteile übrig bleiben ( $\Delta OD_{iso} = OD^{s,p} - OD_0 - OD_3^{s,p}$ ). Falls die Anpassung hinreichend gut ist, sollten nun in beiden Polarisationsrichtungen identische Kurven entstehen. Dies war bei allen Spektren hinreichend gut erfüllt.

Die resultierende Kurve hat wiederum zwei Anteile, einen negativen, der sich durch den Abbau der ursprünglichen sphärischen Partikel ergibt ( $\Delta OD_1$ ), und einen positiven, der aus der entstandenen isotropen Komponente besteht ( $OD_2$ ). Auch hier wurde mit zwei Gaußlinien angepaßt, wie in Abb. 4.9 b) dargestellt. Damit sind alle postulierten Komponenten tatsächlich nach- und zugewiesen. In den Abbildungen 4.9 c) und d) sind nochmals die gemessenen Spektren der beiden Polarisationsrichtungen in Differenzdarstellung zu sehen, weiterhin die jeweils zugehörigen Anpaßkurven, sowie die Summe der Fitkurven. Man erkennt in beiden Fällen eine gute Übereinstimmung mit der Meßkurve, so daß auf die Einführung weiterer Komponenten verzichtet werden kann.

Führt man die beschriebene Anpaßroutine für alle Intensitäten durch, kann man aus den angepaßten Kurven einen Satz von Parametern extrahieren, die die Kurven eindeutig charakterisieren (Vgl. Abb. 4.10).

### 4.2.3 Analyse der Einzelimpulsmessung

Wendet man das im vorigen Abschnitt beschriebene Modell auf die in Abschnitt 4.1.1 vorgestellten intensitätsabhängigen Spektren nach der Bestrahlung mit einem einzelnen Laserimpuls an, erhält man die in Abb. 4.10 dargestellten Parameter, getrennt in Lage der Maximalfrequenz, Flächen und Breiten der Banden, aufgetragen gegen die relative Intensität. Die Maximalintensität liegt in der Größenordnung von  $10^{12} \text{ W/cm}^2$ .

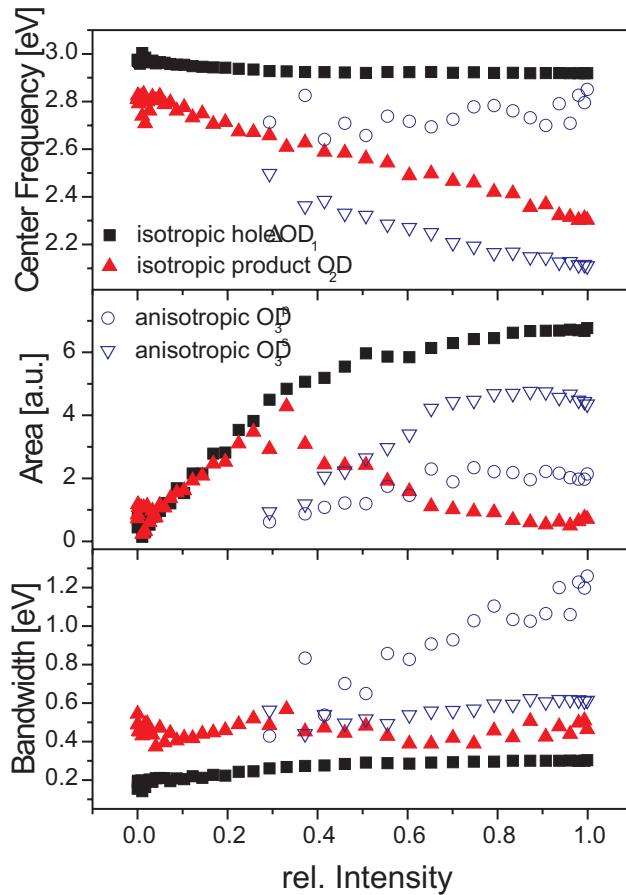


Abbildung 4.10: Bestrahlung mit einem einzelnen Impuls: intensitätsabhängige Anpaßparameter, separiert in isotrope ( $\Delta OD_1, OD_2$ ) und anisotrope Anteile ( $OD_3^{p,s}$ ). Im oberen Teilbild sind die Lagen der Maxima darstellt, in der Mitte die Flächen und im unteren Teilbild die Breiten der Banden. Die Abzisse ist in relativen Intensitätseinheiten angegeben,  $I = 1$  entspricht ca.  $10^{12} \text{ W/cm}^2$ .

In alle Graphen ist zu erkennen, daß ein anisotroper Anteil erst ab einer relativen Intensität von ca. 0,3 auftritt. Bei kleineren Intensitäten war eine solche Komponente im Rahmen der Meßfehler nicht nachweisbar und ist aus diesem Grund auch nicht dargestellt. Dies ist besonders im mittleren Teilbild zu erkennen, in dem die Flächen unter den Einzelbanden dargestellt sind. Bei der relativen Intensität 0,3 nähern sich beide anisotropen Komponenten dem Wert Null.

### Isotropes spektrales Loch

Die Komponente, die mit „isotropic hole“, also „isotropem Loch“ gekennzeichnet ist (gefüllte Quadrate), gehört zu den ursprünglich vor der Bestrahlung vorhandenen runden Partikeln. Durch die Laserbestrahlung verringert sich deren Zahl, so daß diese Komponente in der Differenzdarstellung negativ, also als spektrales Loch erscheint. Bei kleinen Intensitäten liegt die Maximalfrequenz dieser Bande bei 2,99 eV (415 nm), also blauverschoben im Vergleich mit dem Bandenmaximum, das bei 2,92 eV (422 nm) liegt. Zum Vergleich: Die Laserwellenlänge lag bei 400 nm, also 3,07 eV. Mit steigender Intensität verschiebt sich die Maximumslage zu kleineren Energien hin, um ab  $I_{rel} \simeq 0,4$  konstant beim Maximum der Ursprungsbande zu bleiben.

Die Breite dieses spektralen Loches entwickelt sich ähnlich: Bei kleinen Intensitäten ist die Bande deutlich schmäler als die Ursprungsbande (0,19 eV gegenüber 0,3 eV bei der Ursprungsbande), verbreitert sich aber mit zunehmender Intensität, um bei  $I_{rel} = 0,4$  die volle Breite der Ursprungsbande einzunehmen (40 nm).

Die Bandenfläche des isotropen Loches entwickelt sich etwas anders: Hier gibt es kein Stagnieren bei  $I_{rel} = 0,4$ , sondern ein kontinuierliches Wachsen mit steigender Intensität, das auch bei der Maximalintensität noch nicht beendet ist.

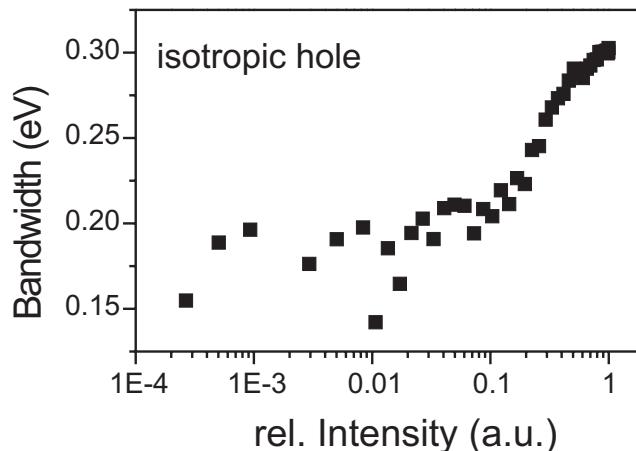


Abbildung 4.11: *Entwicklung der Breite des isotropen Loches mit der Bestrahlungsintensität. Dies ist eine Ausschnittsvergrößerung aus Abb. 4.10.*

Alle beschriebenen Eigenschaften der isotropen negativen Komponente sind typisch für spektrale Löcher, wenn die Verteilungsbandbreite deutlich größer ist als die homogene Linienbreite: Stimmt die Frequenz der Anregung nicht genau mit der Maximalfrequenz der Bande überein, entsteht das Loch bei kleinen Intensitäten zunächst bei der Anregungsfrequenz und mit einer Breite zwischen der einfachen und doppelten homogenen Linienbreite (vgl. Abb. 2.8). Das bedeutet, es werden zunächst diejenigen Teilchen verformt und damit „spektral vernichtet“, bei denen das Maximum der homogenen Linie mit der Anregungsfrequenz übereinstimmt. Mit steigender Intensität werden zunehmend auch diejenigen Teilchen angesprochen, deren Absorptionsbande neben der Anregungsfrequenz liegen. Das spektrale Loch verbreitert sich, bis Teilchen aller Größen gleichermaßen angeregt werden, das spektrale Loch also die Breite der gesamten inhomogenen Bande einnimmt. Dies ist bereits bei

der erwähnten Intensität von 0,4 der Fall. Die Tatsache, daß die Fläche aber auch bei Intensitäten oberhalb dieses Wertes noch steigt, deutet darauf hin, daß bei  $I_{rel} = 0,4$  zwar Teilchen aller Größen ihre Form ändern, deren Zahl aber mit wachsender Intensität weiter steigt. Da die Fläche auch bei der Maximalintensität noch wächst, kann davon ausgegangen werden, daß in der Probe auch bei dieser Intensität noch unverformte Teilchen zu finden sein müssen (näheres siehe auch Abschnitt 4.2.4).

Abbildung 4.11 zeigt in einem Ausschnitt aus Abb. 4.10, Mitte, die Entwicklung der Breite des isotropen Loches mit logarithmischer Skala der Abzisse. Man erkennt in dieser Darstellung zunächst einen steilen Abfall der Lochbreite mit abnehmender Intensität. Ab einer relativen Intensität von ca. 0,07 bleibt der Wert innerhalb der Streuung der Meßpunkte konstant, wobei eine obere Grenze bei 0,19 eV liegt. Durch einen iterativen Vergleich dieses Wertes und der inhomogenen Breite der Ursprungsbande von 0,26 eV mit Abb. 2.8 kann das Verhältnis zwischen homogener Linienbreite  $\gamma$  und Lochbreite  $\gamma_L$  abgeschätzt werden. Dieses Verhältnis bewegt sich im vorliegenden Fall zwischen 1,2 und 1,5, so daß die homogene Linienbreite zwischen 0,127 eV und 0,16 eV abgeschätzt werden kann. Zum Vergleich: Die Breite der in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen „monodispersen“ Probe liegt bei 0,15 eV.

Aus diesen Werten läßt sich nach Formel 2.9 eine Phasenrelaxationszeit  $T_2$  bestimmen, die sich zwischen 8,2 und 10,4 fs bewegt. Diese Zahlen stimmen sehr gut mit dem Wert von 10 fs überein, den Perner et. al. an Goldnanopartikeln bestimmt haben [20].

### Isotropes Produkt

Die zweite isotrope Komponente, der unter anderem die Bildung des runden Hofs von Teilchen zugeordnet wird, zeigt in ihrer Maximumslage eine deutliche, lineare Abhängigkeit von der Intensität. Bei kleinen Intensitäten liegt sie bei ca. 2,8 eV, bei Intensität  $I_{rel} = 1$  bei ca. 2,3 eV. Beachtenswert ist, daß selbst bei kleinsten Intensitäten eine deutliche Differenz zwischen dem isotropen spektralen Loch und der entstandener Bande existiert, was auf die Existenz einer Schwellenergie für die Hofbildung hinweist. Die Fläche dieser entstandenen isotropen Komponente steigt mit wachsender Intensität und liegt bis zu Intensitäten  $I_{rel} = 0,3$  auf der entsprechenden Kurve des isotropen Loches bis genau zu dem Wert, an dem eine nicht verschwindende anisotrope Komponente auftritt, und nimmt mit weiter wachsender Intensität wieder ab. Die Breite dieser spektralen Komponente bleibt annähernd konstant und liegt für alle Intensitäten über der des spektralen Loches.

### Anisotrope Produkte

Die beiden anisotropen Komponenten erscheinen etwa bei einer rel. Intensität von 0,3. Bei dieser Intensität liegt ihre Maximalfrequenz in der Nähe derjenigen des isotropen Produktes, wobei die senkrechte leicht rot-, die parallele Komponente leicht blauverschoben gegenüber dem isotropen Produkt sind. Mit wachsender Intensität spalten die beiden Komponenten immer weiter auf, um bei maximaler Intensität einen Wert von ca. 2,1 eV im senkrechten und von ca. 2,8 eV im parallel Fall anzunehmen.

Die Flächen beider Komponenten steigen mit wachsender Intensität, und zwar in dem Maß, wie die Fläche der entstandenen isotropen Komponente zurückgeht. Die senkrechte Komponente zeigt dabei für alle Intensitäten den größeren Wert, jedoch bei einer relativ geringen, fast konstanten Breite. Die Breite der parallelen Komponente steigt deutlich mit der Intensität, jedoch fast ohne eine entsprechende Flächenzunahme. Die Summe der Flächen

der Produkte ist etwas größer als die des spektralen Loches.

### Deutung

Bei kleinen Intensitäten ist nur ein isotropes Produkt nachweisbar, dessen Maximalfrequenz jedoch deutlich rotverschoben ist gegenüber der Ursprungsbande des nicht bestrahlten Glases. Dies wird – in Verbindung mit den elektronenmikropischen Aufnahmen – darauf zurückgeführt, daß sich um ein sphärisches Zentralteilchen ein isotroper Hof gebildet hat. Dadurch wird der lokale Volumenfüllfaktor so groß, daß sich die gemessene Rotverschiebung ergibt (vgl. Abschnitt 2.1.2). Diese Rotverschiebung steigt linear mit der eingestrahlten Intensität, was darauf schließen läßt, daß auch die Größe des Hofes wächst. Die gleichzeitig steigende Fläche der isotropen Komponente weist darauf hin, daß mit steigender Intensität zunehmend mehr Teilchen eine Hofbildung aufweisen.

Steigt die Intensität weiter, kommt als weiterer Effekt eine Formänderung des Zentralteilchens hinzu, die sich in den anisotropen Spektren widerspiegelt. Da bei allen elektronenmikroskopischen Aufnahmen anisotrope Zentralteilchen einen trotzdem runden Hof zeigten, ist es nicht verwunderlich, daß auch bei diesen Intensitäten das isotrope Produkt zwar sinkende Bandenflächen aufweist, jedoch nicht völlig verschwindet. Die steigende Breite der anisotropen Komponente ist als Folge der von vornherein bestehenden Teilchengrößenverteilung zu sehen, zu der zusätzlich nun die – hier nicht quantifizierbare – Verteilung der Halbachsenverhältnisse hinzukommt.

Offenbar ist eine Hofbildung bei geringeren Intensitäten möglich, als anisotrope Formveränderungen, die nach dem Einsetzen dann aber das Verhalten dominieren. Dies deutet darauf hin, daß die beiden Prozesse einen unterschiedlichen Grad von Nichtlinearität aufweisen wobei die Hofbildung den geringeren Grad zeigt. Dabei kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, daß bei einsetzenden anisotropen Formveränderungen diese zunächst in allen Raumrichtungen stattfinden, bevor eine bestimmte Richtung im Raum bevorzugt wird, was wiederum zu den isotropen Spektralanteilen beitragen würden.

#### 4.2.4 Einstrahlung einzelner Impulse verschiedener Wellenlänge

Die meisten in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurden an Proben mit polydisperser Größenverteilung der Silberpartikel durchgeführt. Diese Verteilung ist nicht gleichmäßig, sondern es ist eine schichtweise Verteilung der Größe vorhanden. Deshalb sollte untersucht werden, ob diese Schichtstruktur eine Auswirkung auf das Absorptionsverhalten bzw. auf die Art der Spektralverschiebung zeigt, oder ob die optische Integration, die durch die durchstrahlende Extinktionsmessung automatisch geschieht, als Beschreibung der Proben ausreichend ist. Hierzu wurden Lochbrennexperimente durchgeführt, deren Theorie im Kapitel 2.3.2 beschrieben ist. Verhält sich die Probe entsprechend den dort vorgestellten Gesetzen, findet eine optische Mittelung statt.

Hierzu wurde eine Probe mit Einzelimpulsen verschiedener Wellenlänge zwischen 380 und 420 nm bestrahlt. Anschließend wurden über den Querschnitt der bestrahlten Fläche ortsbabhängig Spektren gemessen, die entsprechend dem in Abschnitt 4.2.2 beschriebenen Modell ausgewertet wurden. In Abbildung 4.12 ist die Maximumsfrequenz des isotropen spektralen Loches wiedergegeben, wie es sich aus der Auswerteroutine ergibt. Die Bestrahlung erfolgte bei leicht unterschiedlichen Impulsenergien. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die dargestellten Intensitäten jeweils auf die maximale Intensität im Zentrum der bestrahlten Fläche

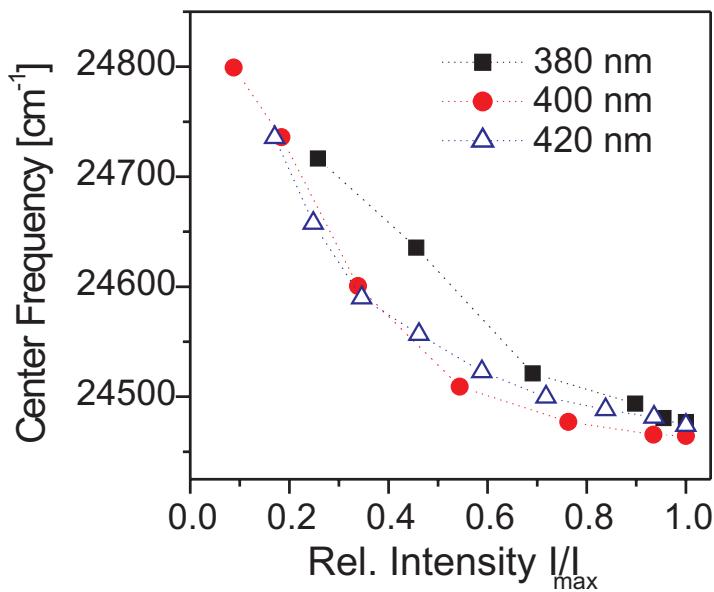


Abbildung 4.12: Bestrahlung einer Probe mit polydisperser Größenverteilung der Silberpartikel mit einzelnen Impulsen unterschiedlicher Wellenlänge. Analyse nach dem in Abschnitt 4.2.2 beschriebenen Modell. Dargestellt ist die Lage der Zentralfrequenzen der isotropen spektralen Löcher. Die Originalbande vor der Bestrahlung hat ihre Extinktionsmaximum bei 410 nm.

normiert.

Man erkennt, daß die Kurven für alle drei dargestellten Laserwellenlängen sehr ähnlich sind: Bei kleinen relativen Intensitäten liegt die Zentralfrequenz des isotropen Loches bei ca. 403 nm und wandert monoton mit steigender Intensität zu größeren Wellenlängen. Ab einer relativen Intensität von ca. 0,8 ändert sich die Lage des Loches fast nicht mehr, sondern bleibt konstant bei ca. 408,5 nm.

In Kapitel 2.3.2 wurden zwei Grenzfälle bei Lochbrennexperimenten diskutiert. Zum einen eine sehr breite Verteilungsfunktion, bei der die Zentralfrequenz des Loches bei kleiner Anregungsintensität bei der Anregungsfrequenz auftritt und sich bei steigender Intensität immer mehr der Zentralfrequenz der Verteilungsfunktion annährt. Der andere diskutierte Fall geht von einer fast homogenen Verteilung aus, mit der Folge, daß das spektrale Loch bei allen Intensitäten im Zentrum der Verteilung auftritt. Keiner der beiden Fälle beschreibt das vorliegende Experiment richtig. Hier existiert eine schwache Abhängigkeit von der Intensität, die allerdings fast unabhängig von der Anregungsfrequenz ist. Selbst bei einer Anregungswellenlänge, die größer ist als die Zentralwellenlänge der Bande (420 nm gegenüber 410 nm), tritt das spektrale Loch zunächst bei kleineren Wellenlängen auf. Aus der Tatsache, daß jedoch überhaupt eine Intensitätsabhängigkeit gemessen wurde, kann geschlossen werden, daß keine rein homogene Verteilung vorhanden ist. Dies deckt sich mit den elektronenmikroskopischen Untersuchungen, die für diese polydisperse Probe eine deutliche Teilchengrößenverteilung nachgewiesen hat. Da die Intensitätsabhängigkeit nicht derjenigen eines klassischen Loches entspricht, kann geschlossen werden, daß die Schichtstruktur der Größenverteilung eine wichtige Rolle beim Extinktionsverhalten dieser polydispersen Proben spielt.

Eine Erklärungsmöglichkeit für dieses Phänomen ist die starke Absorption der Proben im

und in der Nähe des Extinktionsmaximums. Die typische optische Dichte selbst einer nur  $35\text{ }\mu\text{m}$  dicken silberpartikelhaltigen Schicht in der Probe liegt bei 2,0 bis 2,5, wobei gerade bei den an der Oberfläche liegenden kleinen Teilchen der Anteil der Streuung im Bereich von weniger als 10 % liegt. (vgl. Porstendorfer: Bei Teilchen mit Radius 5 nm liegt der Anteil bei 1,1 %, bei Radius 10 nm bei 13% [11]). Dies bedeutet, daß bereits in den obersten Mikrometern der silberpartikelhaltigen Schicht des Glases ein nicht unwesentlicher Anteil des Laserlichtes absorbiert (und gestreut) wird, so daß in den tiefergelegenen Bereichen die ankommende Intensität bereits deutlich niedriger ist. Wird nun eine solche Probe mit einer Intensität bestrahlt, die nur gerade in der Lage ist, die Form der Partikel zu beeinflussen, können nur die Teilchen in den obersten Bereichen der Probe verändert werden. Diese Teilchen haben einen Durchmesser, der deutlich unter dem mittleren Durchmesser der Gesamtprobe liegt. Da die homogene Linienbreite einer monodispersen Verteilung immer noch einen (theoretischen) Wert von ca. 15 nm ( $R=10\text{ nm}$ ,  $\lambda_{max} = 415\text{ nm}$ ) hat [11], absorbieren diese Partikel bei allen in diesem Experiment verwendeten Frequenzen, so daß sich das spektrale Loch bei kleiner eingestrahlter Intensität immer an der Frequenzposition dieser kleinen Partikel bildet, unabhängig von der verwendeten Wellenlänge.

Steigert man nun die Laserintensität, werden sukzessive tieferliegende Schichten mit Intensitäten erreicht, die eine Verformung ermöglichen. Da hierbei gleichzeitig die Größe der erreichten Partikel steigt, wandert das Maximum des spektralen Loches Richtung Zentrum der Originalbande. Hinzu kommt, daß mit steigender Intensität die Probe immer stärker kurzzeitig stark ausbleicht (dies geschieht innerhalb von ca. zwei Halbwertsbreiten des Impulses und mit steigender Intensität immer schneller, vgl. Kapitel 5), wodurch sich die Transmission der Probe an der Oberfläche erhöht und die tieferliegenden Teilchen eine dadurch erhöhte Intensität „sehen“.

#### 4.2.5 Mehrere Laserimpulse auf einer Stelle: Auswertung

##### Auswertung der Extremsituationen

Bei den in Abschnitt 4.1.2 wiedergegebenen Serien von Spektren ergeben sich zwei Extremsituationen: Dabei handelt es sich zum einen um die Spektren, die durch Bestrahlung mit einem einzelnen Impuls entstanden sind. Diese zeigen Extinktionserhöhungen bei Wellenlängen größer als die des Lasers (Rotverschiebung) und wurden bereits ausführlich im Abschnitt 4.2.3 diskutiert. Das andere Extrem stellen Bereiche dar, die der Bestrahlung mit sehr vielen Impulsen ausgesetzt waren. Hier erscheint eine Extinktionsänderung der spektrale Komponente, bei der Meß- und Laserlicht senkrecht zueinander polarisiert waren, ausschließlich bei Wellenlängen *kleiner* als die Laserwellenlänge von 400 nm, während die parallele Komponente weiterhin eine rotverschobene, sehr breite Extinktionserhöhung zeigt.

Dieses letztere Verhalten läßt sich nur durch kleinere, verformte und ausgerichtete Partikel mit großer Partikelgrößenverteilung erklären, die nicht miteinander wechselwirken. Die Spektren mit ihren Maxima der parallelen Komponente bei ca. 580 nm und einer Extinktionserhöhung der senkrechten Komponente deutlich unter 400 nm sind kompatibel zu prolaten Sphäroiden mit einem Halbachsenverhältnis von ca. 2,5 : 1 (lange Achse parallel zur Laserpolarisation) und einem Durchmesser des volumengleichen runden Teilchens von ca. 10 nm [11], wobei die Breite der parallelen Extinktionserhöhung auf eine nicht zu vernachlässigende Größenverteilung hinweist.

Um das gerade beschriebene Modell auf seine Konsistenz zu überprüfen, wurden folgende grobe Abschätzungen gemacht: Da die nicht bestrahlte Probe größere kugelförmige

Partikel enthält, können die postulierten kleinen Teilchen nur aus diesen größeren hervorgegangen sein. Zur Vereinfachung wird eine Größenverteilung der Partikel vernachlässigt und mit sphärischen Teilchen gerechnet. Unter der Annahme, daß das gesamte Volumen eines Originalteilchens mit einem Durchmesser von 30 nm auf kugelförmige Teilchen mit einem Radius von 5 nm verteilt wird, ergeben sich ca. 12 kleinere Partikel. Damit diese nicht mehr wechselwirken, wird ein Abstand der Schwerpunkte von vier Teilchendurchmessern angenommen, wodurch sie dann einen Würfel mit einer Kantenlänge von ca. 100 nm füllen. Aus den TEM-Aufnahmen nach nur einem Laserimpuls sind bereits Hofgrößen von bis zu 60 nm Durchmesser bekannt, so daß die Annahme, daß der Hof zunächst mit steigender Zahl der eingestrahlten Impulse noch wächst bevor sich spektral voneinander unabhängige Partikel in diesem Gebiet bilden, durchaus plausibel ist.

Da die Spektren der senkrechten Komponente bei langen Bestrahlungszeiten im Fall von  $100 \mu J$  fast keine, in den beiden anderen Fällen gar keine Extinctionserhöhung bei Wellenlängen größer als 400 nm zeigen, muß der Anteil der ganz kleinen, den Hof ausmachenden Partikel stark zurückgegangen oder ganz verschwunden sein, verglichen mit der Situation nach Einzelimpulsbestrahlung. Da der isotrope Hof auch einen Einfluß auf die parallele Komponente hat, würde dies auch den Rückgang der Extinktionsstärke der parallelen Komponente erklären. Beide Überlegungen stehen somit nicht im Widerspruch zur Ausgangsüberlegung.

### **Impuls für Impuls**

Wie ist nun jedoch der Weg von der bekannten Struktur von Teilchen mit Hof nach einem einzelnen eingestrahlten Impuls hin zu verformten, ausgerichteten isolierten Partikeln nach einigen hundert Laserimpulsen? Eine mögliche Erklärung ist, daß zunächst das Zentralteilchen mit steigender Zahl eingestrahlter Impulse immer kleiner wird, wobei das Material, das dem Zentralteilchen fehlt, Teil des Hofs wird. Dabei kann das Zentralteilchen durchaus asphärisch sein. Auch ist nicht auszuschließen, daß nach einer Reihe von Impulsen der Hof *nicht* mehr kugelförmig ist. Dies wird solange möglich sein, bis kein Zentralteilchen mehr existiert, sondern nur noch der Hof, also eine Ansammlung kleiner Teilchen, vorhanden ist. Ist dieser kugelförmig (oder werden anisotrope Teilchen durch mehrfache Bestrahlung und durch Teilchenabspaltung in willkürlicher Richtung verformt), so muß das entsprechende Spektrum rein isotrop sein. Dies ist kompatibel zu den gemessenen Spektren, die nach Einstrahlung von 50 Impulsen mit 60 bzw.  $100 \mu J$  gemessen wurden und keinen Unterschied zwischen paralleler und senkrechter Spektralkomponente aufweisen. Bei weiterer Bestrahlung formieren sich die kleinen Hofpartikel wiederum zu größeren, wobei die Materialumlagerung durch die Polarisation des Lasers beeinflußt wird. Welcher Mechanismus hier genau eine Rolle spielt, müssen weitere Experimente klären. Dadurch entstehen anisotrope Partikel in dem Bereich, den vorher der Hof eingenommen hat. Die große spektrale Breite der entsprechenden Extinktionsänderungen deutet darauf hin, daß die Größenverteilung der entstehenden Partikel erheblich ist.

### **Energieabhängigkeit bei mehreren Impulsen**

Da die in Abb. 4.7 und 4.8 gezeigten Spektren jeweils im Zentrum einer bestrahlten Stelle gemessen wurden, ist die Abhängigkeit von der Energie der eingestrahlten Impulse bei konstanter Impulszahl nicht erkennbar. Es ist aber insbesondere in dem Bereich, in dem die

Spektren im *Zentralbereich* der Spots fast vollständig isotropes Verhalten zeigen (ca. 50 eingestrahlte Impulse bei 60 und 100  $\mu J$  Impulsenergie) von Interesse, zu verfolgen, ob die Zahl der Impulse, die nötig sind, um die senkrechte Komponente von blauverschoben gegenüber der parallelen Komponente bei wenigen eingestrahlten Impulsen zu rotverschoben nach vielen Impulsen zu bringen, von der lokalen Energiedichte abhängt. Für die entsprechende Analyse wurde der Spot, der mit 100 Impulsen der Einzelimpulsenergie 100  $\mu J$  bestrahlt wurde, auf analoge Weise analysiert, wie es in Abschnitt 4.2.2 beschrieben wurde. Es handelt sich also um die Spektren, die nach der Einstrahlung von wenig mehr Impulsen entstanden sind, als nötig sind, um den spektralen Isotropiepunkt zu erreichen. Zur Analyse wurden wiederum isotrope und anisotrope Anteile getrennt. Eine dreidimensionale Übersicht über das Ergebnis zeigt Abb. 4.13.

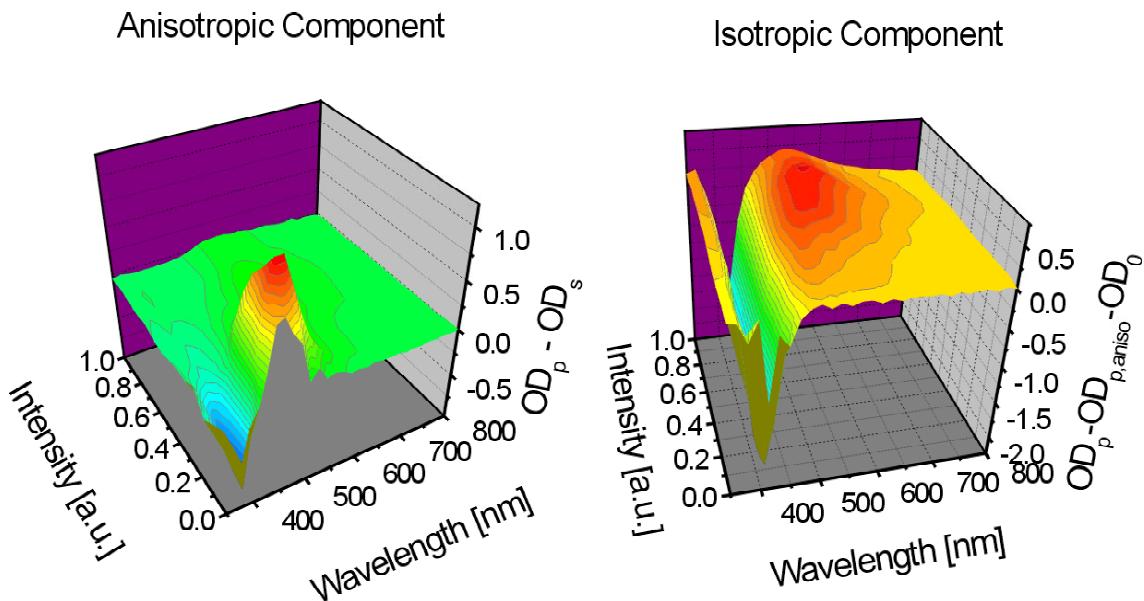


Abbildung 4.13: Analyse intensitätsabhängiger Spektren nach Bestrahlung mit 100 Impulsen der Einzelimpulsenergie 100  $\mu J$ . Dargestellt sind isotroper und anisotroper Anteil der gemessenen Spektren gegen Wellenlänge und Einzelimpulsenergie. Man beachte die unterschiedlichen Skalen der Z-Achse der beiden Diagramme.

Im linken Teildiagramm sind die anisotropen Anteile der Spektren dargestellt. Die isotropen Anteile wurden durch Differenzbildung der Spektren, deren Beleuchtung parallel bzw. senkrecht zum Laser polarisiert war, herausgerechnet. Dadurch erscheint der anisotrope Anteil der parallelen Komponente positiv, die senkrechte Komponente negativ. Man erkennt, daß hier – anders als bei den Spektren, die durch Bestrahlung mit nur einem Impuls entstanden sind – die anisotropen Komponenten vor allem bei kleinen Einzelimpulsenergien vorhanden sind, während sie bei einer relativen Intensität größer als 0,5 fast vollständig verschwinden. Dabei liegt die senkrechte Komponente mit ihrem Maximum von ca. 380 nm bei *kleineren* Wellenlängen als die parallele, welche ihr Maximum bei ca. 560 nm hat. Man beachte dabei, daß die maximalen Intensitäten der Abbildungen 4.13 und 4.10 nicht vergleichbar sind.

Der isotrope Anteil der Spektren gliedert sich ebenso wie diejenigen nach der Einzelimpulsbestrahlung in ein tiefes, schmales spektrales Loch bei 400 nm, dessen (negative)

Amplitude bei kleiner Intensität stark ansteigt, um sich danach mit der Intensität kaum mehr zu verändern, und in einen positiven, entstehenden Anteil, der sein Maximum bei einer Wellenlänge von ca. 550 nm und einer relativen Intensität von ca. 0,8 zeigt. Dieser ist deutlich breiter als der anisotrope Anteil der parallelen Komponente.

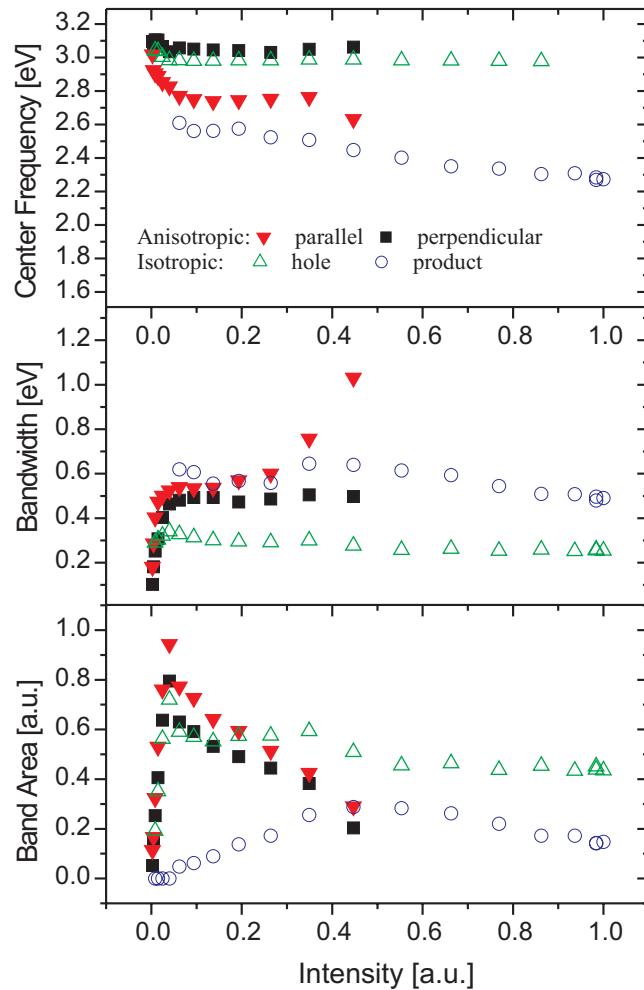


Abbildung 4.14: 100 eingestrahlte Impulse: Analyse der Spektren in Abhängigkeit von der Intensität der eingestrahlten Impulse, aufgelöst in isotrope und anisotrope Anteile gemäß dem in Abschnitt 4.2.2 beschriebenen Modell.

Abbildung 4.14 zeigt die vollständige Analyse der in Abb. 4.13 zusammengefaßten Spektren, wie sie in Abschnitt 4.2.2 vorgestellt wird. Das Verhalten nach 100 eingestrahlten Impulsen unterscheidet sich in einigen wesentlichen Punkten von demjenigen, wie es in Abschnitt 4.2.3 und Abb. 4.10 nach der Bestrahlung mit nur einem Impuls auf einer ähnlichen Probe beschrieben wird.

Zunächst fällt die Tatsache auf, daß bei dieser Messung ein anisotroper Anteil vor allem bei kleinen Intensitäten vorkommt, während dessen Fläche bei Intensitätswerten größer 0,5 so gering wird, daß die Werte zwar bestimmt wurden, in die Darstellung aber nicht mehr

eingehen, da die Fehler mit abnehmender Fläche stark ansteigen.

Die anisotrope senkrechte Komponente der Spektren ist für alle Intensitäten der Wert, der seine Maximumslage bei der größten Frequenz hat. Insbesondere ist diese Komponente auch blauverschoben gegenüber dem isotropen Loch, das bei Einstrahlung nur eines Impulses bei den kleinsten Wellenlängen lokalisiert wurde. Man beachte auch, daß bei Einstrahlung eines einzelnen Impulses die senkrechte Komponente diejenige war, die bei den kleinsten Frequenzen zu finden war. Es hat sich also auch das Verhalten zwischen paralleler und senkrechter Komponente umgedreht.

**Die senkrechte, anisotrope Komponente** hat ihre Maximumslage annähernd konstant bei 400 nm, während ihre Breite bei kleinen Intensitäten stark zunimmt, um dann ab  $I \simeq 0,05$  ebenfalls konstant zu bleiben. Im gleichen Intensitätsbereich, in dem die Breite wächst, steigt auch die Fläche stark an, um ab  $I \simeq 0,05$  wieder deutlich und fast linear mit der Intensität zu sinken.

Das Maximum **der parallelen anisotropen Komponente** fällt bei einer Intensität nahe Null fast mit dem des isotropen Loches zusammen (415 nm), um bis  $I \simeq 0,1$  zu einem Wert von ca. 445 nm zu wandern. Bei größeren Intensitäten verändert sich die Lage des Maximums nicht mehr. Bandbreite und Fläche entwickeln sich in Tendenz und Absolutwerten nahezu identisch mit denen der senkrechten Komponente. Nur bei den größten noch angezeigten Werten der Breite ergibt sich ein scheinbar divergentes Verhalten, das jedoch möglicherweise auf eine schlechte Anpassung aufgrund zu kleiner Flächen zurückzuführen ist.

**Das isotrope Loch** zeigt eine ähnliche Intensitätsabhängigkeit wie nach der Einstrahlung von einem einzelnen Impuls: Bei kleiner Intensität liegt das Maximum bei ca. 404 nm, um sich schnell mit wachsender Intensität langwellig zu verschieben. Bereits bei einer rel. Intensität von 0,1 ist der Sättigungswert von 412 nm erreicht. Auch hier zeigt sich also ein ähnliches Lochbrennverhalten wie nach der Einstrahlung von nur einem Impuls. Die Fläche des isotropen Loches verhält sich allerdings etwas anders: Nach einem steilen Anstieg bei Intensitäten kleiner 0,1 fällt die Fläche langsam wieder ab, wobei die Breite nach ebenfalls schnellem Wachstum nahezu konstant bleibt.

Auch **das isotrope Produkt** nach vielen eingestrahlten Impulsen entwickelt sich tendenziell ähnlich wie nach nur einem Impuls: Mit wachsender Intensität wandert die Maximumslage von einem Wert von ca. 470 nm monoton zu größeren Wellenlänge, bis bei Intensität 1 ein Wert von ca. 540 nm erreicht ist. Die Breite variiert fast gar nicht mit der Intensität, die Fläche steigt zunächst bei kleinen Intensitäten an, um ein Maximum bei einer Intensität von ca. 0,5 anzunehmen und anschließend wieder abzunehmen. Bei Einstrahlung nur eines Impulses lag das Maximum bei  $I = 0,3$ , das generelle Verhalten ist jedoch ganz ähnlich.

**Fazit:** Anders als bei impulszahlabhängigen Spektren gibt es bei Einstrahlung mit 100 Impulsen auf eine polydisperse Probe und intensitätsabhängiger Analyse *keinen* Kreuzungspunkt zwischen den Maximumslagen der beiden anisotropen Komponenten. Auch befindet sich die senkrechte Komponente bei keiner Intensität bei kleineren Wellenlängen als die Ursprungsbände. Daraus muß geschlossen werden, daß die Wirkung mehrerer Impulse nicht durch höhere Intensität ersetzt werden kann. Intensitäts- und Impulszahlvariation erzeugen sehr unterschiedliche Ergebnisse.

## 4.3 Flächige Bestrahlung

Nachdem in den vorangegangenen Abschnitten die Eigenschaften von silberpartikelhaltigen Proben nach der Bestrahlung mit einem intensiven Laserimpuls gezeigt wurden, sowie anschließend die Entwicklung mit fortschreitender Anzahl von weiteren Laserimpulsen, soll hier nun beschrieben werden, welche Eigenschaften Gläser aufweisen, auf denen flächige Strukturen eng nebeneinander sitzender Einzelpunkte erzeugt worden sind. Diese Bestrahlungsart spielt für technische Anwendungen eine große Rolle.

Die Erzeugung gleichmäßig verfärbter Flächen und deren spektrale Vermessung sind in Abschnitt 3.4.2 beschrieben. Hier sollen nun die Unterschiede analysiert werden, die sich durch Veränderung verschiedener Parameter ergeben.

### 4.3.1 Gleichmäßige Bestrahlung bei variierender Impulsenergie

Im Vergleich zur Bestrahlung nur einer Stelle mit vielen Impulsen (Abschnitt 4.2.5) ergibt sich bei dieser Bestrahlungsweise ein weiterer freier Parameter, nämlich der räumliche Abstand von Impulsen, die jeweils die gleiche Intensität haben (vgl. Abb. 3.9 in Abschnitt 3.4.2). Die Auswirkungen von Variationen der Einzelimpulsenergie unter diesen Umständen sollen in diesem Abschnitt untersucht werden.

Dazu wurde eine polydisperse Probe folgendermaßen bestrahlt: Es wurden linear polarisierte Impulse mit 400 nm Wellenlänge, ca. 150 fs Impulsdauer und einem Impulsabstand von 1 ms verwendet. Die Impulse hatten einen elliptischen Querschnitt von ca.  $150 \cdot 200 \mu\text{m}^2$  (FWHM). Die bestrahlte Fläche hatte eine Größe von  $(2 \text{ mm})^2$ , wobei die horizontale Geschwindigkeit des Motors  $500 \mu\text{m/s}$  betrug und der vertikale Linienabstand  $50 \mu\text{m}$ . Die Energie der Impulse wurde zwischen 20 und  $100 \mu\text{J}$  variiert. Bei der gegebenen Motorvorschubgeschwindigkeit und dem Querschnitt des Laserstrahls in Verfahrrichtung ergibt sich damit, daß ca. 300 Impulse auf jede beliebige Stelle der Probe eingestrahlt wurden – allerdings mit unterschiedlichen Intensitäten: Zu Beginn und am Ende dieser 300 Impulse wird die Stelle nur vom Rand des Laserstrahls erreicht, so daß die eingestrahlte Intensität klein ist, während in der Mitte der Bestrahlungszeit höhere Intensitäten auf die Probe einwirken. In diesem Punkt unterscheiden sich die Bestrahlungsparameter nun deutlich von denen, die in Abschnitt 4.1.2 beschrieben sind.

Abbildung 4.15 zeigt die Spektren, die sich nach Bestrahlung mit den oben genannten Parametern ergeben, wobei mit linear polarisiertem Licht gemessen wurde. Beim linken Teilbild waren Laser- und Meßpolarisation parallel zueinander, beim rechten orthogonal.

Man erkennt bei beiden Polarisationsrichtungen einen deutlichen Abbau der Originallinie zugunsten von breiteren Banden, deren Maxima frequenzverschoben sind gegenüber der nicht bestrahlten Probe. Wie bereits aus Abschnitt 4.2.5 bekannt, verschiebt sich auch hier die senkrechte Komponente zu kleineren Wellenlängen hin, die parallele zu größeren. Man beachte, daß sich bei Bestrahlung mit den verschiedenen Impulsenergien kein einheitliches Bild ergibt: Bei beiden Polarisationsrichtungen verschieben sich die Linien zunächst nur geringfügig unter nicht allzu großer Verbreiterung ( $20 \mu\text{J}$ ), wobei die Originalbande nur schwach abgebaut wird. Bei einer Impulsenergie von  $50 \mu\text{J}$  tritt bei beiden Polarisationsrichtungen die größte Frequenzverschiebung auf. Die entstandenen Banden nehmen an Breite deutlich zu bei gleichzeitigem Abbau der Originalbande; bei der senkrechten Komponente erkennt man außerdem einen erhöhten rotverschobenen Anteil, der erst bei 700 nm Wellenlänge verschwindet.

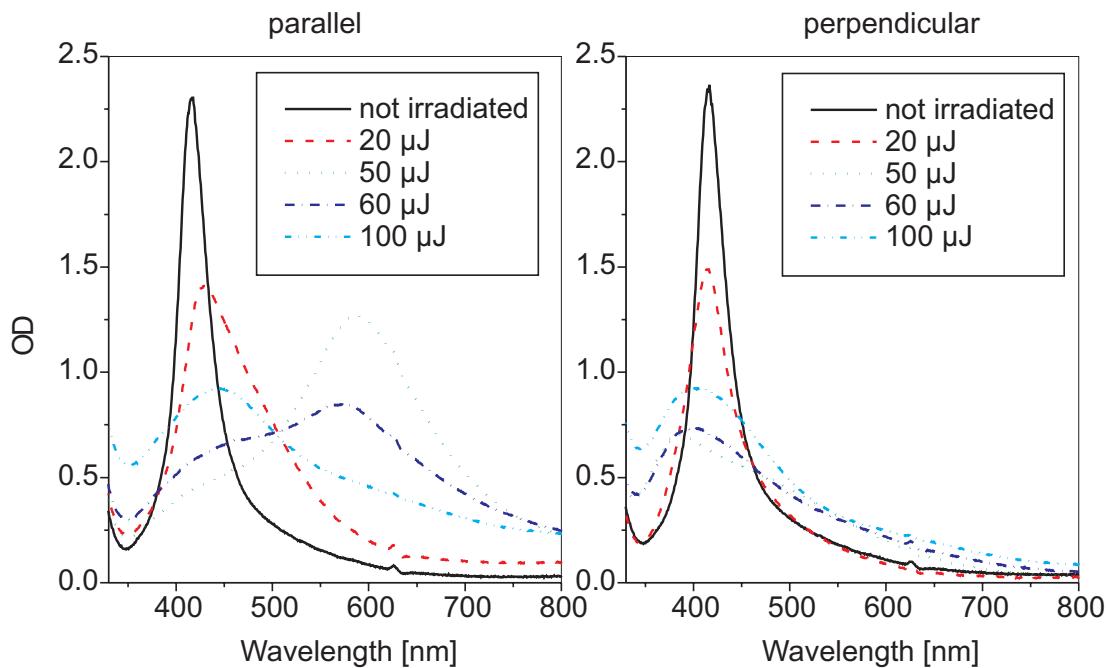


Abbildung 4.15: *Erzeugung homogener Flächen: Einfluß der Einzelimpulsenergie auf die spektralen Eigenschaften der Probe. Dargestellt sind integral gemessene Spektren, wobei beim linken Teilbild die Polarisationen von Laser- und Meßlicht parallel zueinander ausgerichtet waren, beim rechten Teilbild senkrecht zueinander.*

Bei einer weiteren Steigerung der Energie der eingestrahlten Impulse liegen die Maximumslagen der Banden bei beiden Spektralkomponenten wieder näher an der Originalbande. Sowohl die Amplitude der entstandenen senkrechten Bande als auch deren breite rotverschobene Anteil wachsen bei Impulsenergien von 60 bzw 100  $\mu J$ . Bei der parallelen Komponente erkennt man bei einer Impulsenergie von 60  $\mu J$  das Erscheinen einer zweiten Spektrallinie, die annähernd an der Position der Ursprungsbande liegt. Bei 100  $\mu J$  Impulsenergie dominiert diese. Gleichzeitig ergibt sich bei Wellenlängen unter 400 nm, also kurzwellig gegenüber der Originalbande verschoben, bei beiden Polarisationsrichtungen ein deutlich gewachsener Anteil. Die Spektren sind deutlich weniger anisotrop als bei Einstrahlung von 50 oder 60  $\mu J$  Einzelimpulsenergie.

Diese Entwicklung läßt sich folgendermaßen deuten: Bei kleinen eingestrahlten Intensitäten wird die Originalbande nur geringfügig abgebaut, das heißt, daß nur eine geringe Anzahl der im Glas vorhandenen Partikel modifiziert wird. Die Probe zeigt zwar auch bei diesen kleinen Impulsenergien bereits Dichroismus, die Wellenlängendifferenz zwischen den beiden Spektralkomponenten ist jedoch relativ gering, was darauf hindeutet, daß die entstehenden verformten Partikel – so es sich um solche handelt und nicht um z.B. lineare Ketten – ein noch vergleichsweise kleines Achsenverhältnis haben. Aus der Tatsache, daß kaum Untergrund zu beobachten ist, läßt sich folgern, daß auch der isotrope Anteil, also die Hofbildung nicht sehr weit fortgeschritten sein kann.

Mit steigender eingestrahlter Energie (50  $\mu J$ ) entsteht ein breiter Untergrund bei Wellenlänge oberhalb von 400 nm – bei beiden Polarisationsrichtungen. Dies wird auf die Entstehung eines Hofes, also isotroper Anteile zurückgeführt. Steigt die Energie der Impulse noch

weiter ( $60 \mu J$ ), steigt auch die Wellenlängendifferenz zwischen den Spektralkomponenten und damit das Halbachsenverhältnis der Zentralteilchen. Da viele Impulse auf einen Punkt wirken, muß die Verteilung der Achsverhältnisse – zusätzlich zu der ohnehin vorhandenen Größenverteilung – erheblich sein, was zu der breiten Bande der senkrechten Komponenten führen sollte.

Die Spektren, die nach der Bestrahlung mit höchster Energie ( $100 \mu J$ ) aufgenommen wurden, weisen wieder einen hohen isotropen Anteil auf. Außerdem liegt das Maximum der Bande wieder bei kleineren Wellenlängen. Dies läßt sich folgendermaßen erklären: Wird die Impulsenergie weiter erhöht, so werden beide Prozesse, sowohl die Hofbildung als auch die Deformation weitergeführt. Dies ist jedoch begrenzt durch das im Teilchen vorhandene Material: ist bereits ein großer Teil des Partikels im Hof aufgegangen, kann das Zentralteilchen nur noch bedingt anisotropen Formveränderungen ausgesetzt werden, da einfach nicht mehr genug Material vorhanden ist. Dies führt zu wiederum isotropen Anteilen im Spektrum. Die geringere Bandenverschiebung im Vergleich zu kleineren Impulsenergien kann darauf zurückgeführt werden, daß der Hof zu einer solchen Größe gewachsen ist, daß die Hofpartikel nur noch bedingt miteinander wechselwirken, oder auf die Tatsache, daß der Hof nicht mehr aus Clustern besteht, sondern aus einzelnen Atomen, die spektroskopisch andere Eigenschaften haben.

### 4.3.2 Wirkung von elliptisch polarisierten Laserimpulsen

Bei einem weiteren Versuch an einer ähnlichen Probe sollte der Einfluß der Polarisationsrichtung des Lasers untersucht werden. Dabei wurden alle Bestrahlungsparameter wie Wellenlänge, Einzelimpulsenergie, Motorvorschub und Linienabstand konstant gehalten, nur wurde vor die Probe ein  $\lambda/4$ -Plättchen gestellt, um den Polarisationszustand des Lichtes definiert variieren zu können. Diesen Versuch auch mit unpolarisiertem Licht durchzuführen, ist technisch schwierig, da die Laseranlage linear polarisiertes Licht liefert. Ein sogenannter Scrambler, der linear polarisiertes Licht in unpolarisiertes verwandelt, stand nicht zur Verfügung.

Abbildung 4.16 zeigt das Ergebnis dieses Experiments: Im obersten Graphen ist die Originalbande gezeigt, sowie die Spektren, die nach Bestrahlung mit linear polarisiertem Licht aufgenommen wurden. Die Originalbande wurde leicht gestaucht, um im Vergleich den Effekt der Bestrahlung deutlicher zu machen. Wie bereits häufiger beschrieben, wurden die Spektren mit Licht vermessen, dessen Polarisierung parallel bzw. orthogonal zur der des Lasers ausgerichtet war. Bei den folgenden Messungen nach Bestrahlung mit elliptischer Polarisierung wurde an der Ausrichtung der Meßpolarisation nicht mehr geändert.

Wie bereits im vorigen Abschnitt beschrieben, spaltet die Originalbande nach der Bestrahlung in zwei Banden auf, wobei die senkrechte Komponente ihr Maximum blauverschoben zeigt, das Maximum der parallelen Komponente liegt bei größeren Wellenlängen als die Ursprungsbande. Beide Banden sind breiter als die Originalbande, die senkrechte Komponente zeigt einen erhöhten Anteil der optischen Dichte auch bei Wellenlängen oberhalb 400 nm.

Die darunterliegenden Spektren zeigen den Zustand der Probe nach Bestrahlung mit unterschiedlich elliptisch polarisiertem Laserlicht, charakterisiert durch den relativen Winkel, den das  $\lambda/4$ -Plättchen eingenommen hat.  $0^\circ$  bedeutet rein linear polarisierte Laserimpulse,  $45^\circ$  steht für zirkular polarisiertes Licht. Man erkennt, daß mit steigendem zirkularem Anteil die Maxima der Bande immer näher zusammenrücken, bis sie bei zirkularem Licht annähernd

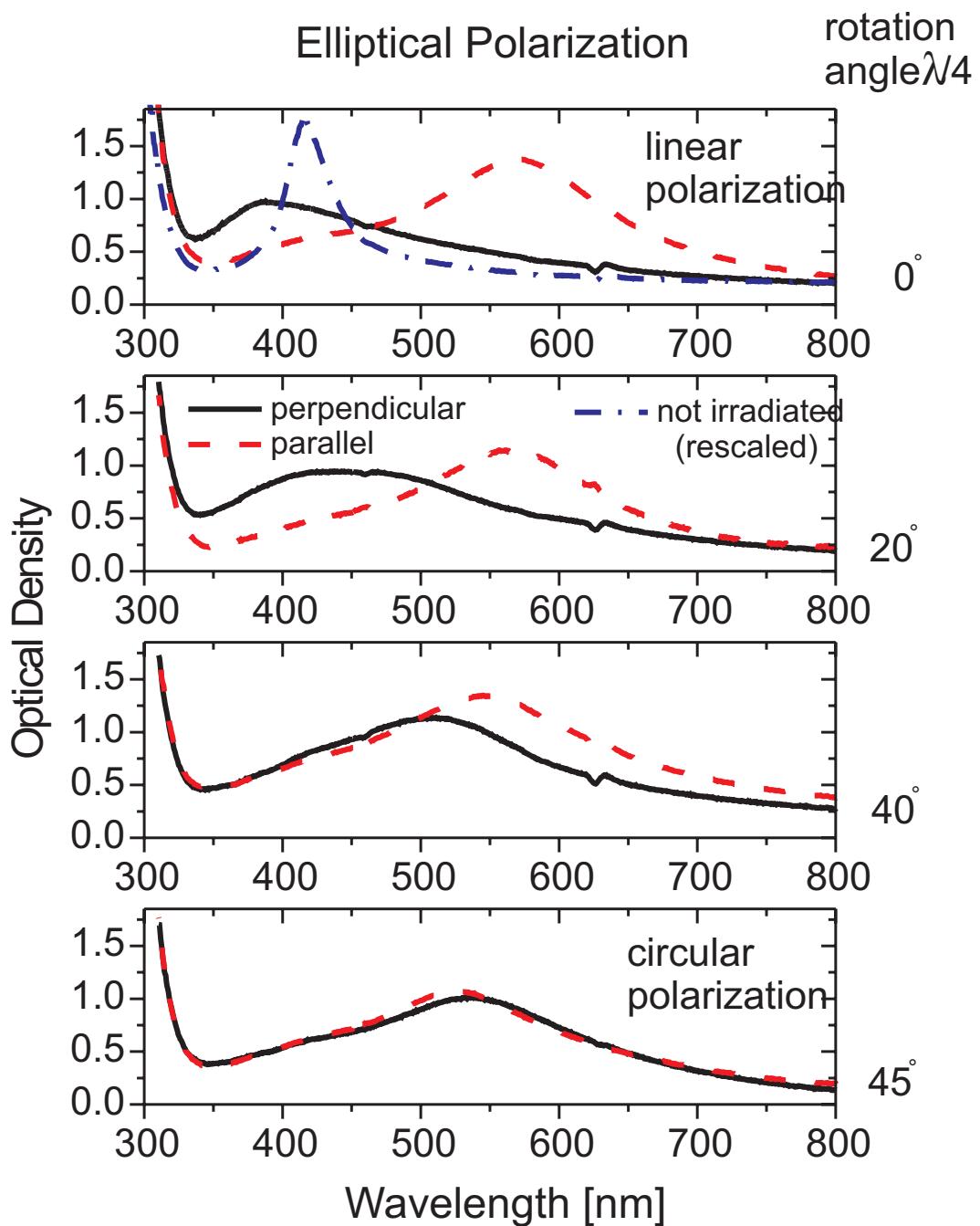


Abbildung 4.16: Flächenhafte Bestrahlung einer polydispersen Probe mit elliptisch polarisierten Impulsen. Oben: rein linear polarisierte Impulse, unten: rein zirkular polarisierte Impulse. Gemessen wurde mit linear polarisiertem Licht, wobei die Fläche, die linear polarisiert bestrahlt wurde, die Meßrichtungen vorgab: parallel und senkrecht zur Laserpolarisation. Die Extinktionserhöhung bei Wellenlängen kleiner als 350 nm wird durch die Glasmatrix hervorgerufen.

deckungsgleich sind (Die kleinen Abweichungen können experimentell bedingt sein). Allerdings liegt dieses Maximum nicht bei der gleichen Wellenlänge wie das der Originalbande (ca. 415 nm), sonder rotverschoben bei ca. 540 nm. Eine geringfügige Schulter ist aber auch noch bei 415 nm zu erkennen.

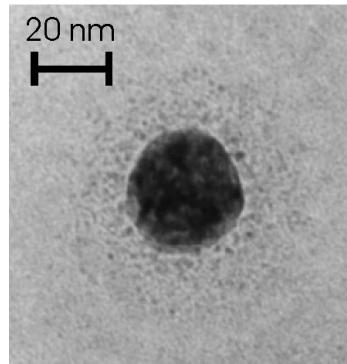


Abbildung 4.17: Elektronenmikroskopische Aufnahme einer monodispersen Probe nach Bestrahlung mit einem einzelnen Impuls, der zirkular polarisiert war.

Abb. 4.17 zeigt eine Elektronenmikroskopaufnahme einer monodispersen Probe, die nach der Bestrahlung mit einem einzelnen Impuls zirkularer Polarisation aufgenommen wurde. Man erkennt ein rundes Zentralteilchen (Durchmesser ca. 31 nm), das von einem sehr großen, runden Hof (Durchmesser ca. 62 nm) umgeben ist. Höfe von vergleichbarem Durchmesser wurden bei Bestrahlung mit linear polarisierten Impulsen nur bei Teilchen gefunden, die verformte Zentralpartikel aufwiesen (vgl. Abschnitt 4.1.1). Diese Abbildung ist beispielhaft für eine ganze Reihe von Aufnahmen von dieser Probe. Alle untersuchten Zentralpartikel waren rund, ebenso die Höfe, wobei die Größe des Hofes von Teilchen zu Teilchen variierte. Anhand dieser Aufnahme lassen sich auch die optischen Spektren erklären: Durch die Bestrahlung mit zirkularer Polarisation wird dem System keine Vorzugsrichtung mehr mitgegeben, so daß eine anisotrope Verformung der Partikel nicht möglich ist. Die Partikel bleiben rein isotrop, was sich auch in den polarisationsunabhängigen Spektren widerspiegelt. Die Rotverschiebung kann auf die Entstehung des Hofes und die Wechselwirkung der darin enthaltenen kleinen, nahe beieinander liegenden Teilchen miteinander und mit dem Zentralteilchen erklärt werden.

## 4.4 Temperatureffekte

### 4.4.1 Begünstigung von Teilchenbewegung durch Temperaturerhöhung

Alle bisher beschriebenen Modell der Teilchenverformung bzw. der Hofbildung setzen in erheblichem Maß Materialumlagerungen insbesondere von Silberatomen voraus. Auch wenn diese durch das elektrische Feld begünstigt werden, sollte eine Erleichterung der Diffusion durch Temperaturerhöhung nicht vernachlässigt werden. Hierfür soll eine Abschätzung die Plausibilität verdeutlichen:

Abbildung 4.18 zeigt Abbildungen von bestrahlten Bereichen der polydispersen Probe, die mehreren Laserimpulsen ausgesetzt wurde und deren Spektren in Abschnitt 4.1.2 dargestellt sind. Die Energie der einzelnen Laserimpulse betrug  $60 \mu J$ , der Impulsabstand 1 ms.

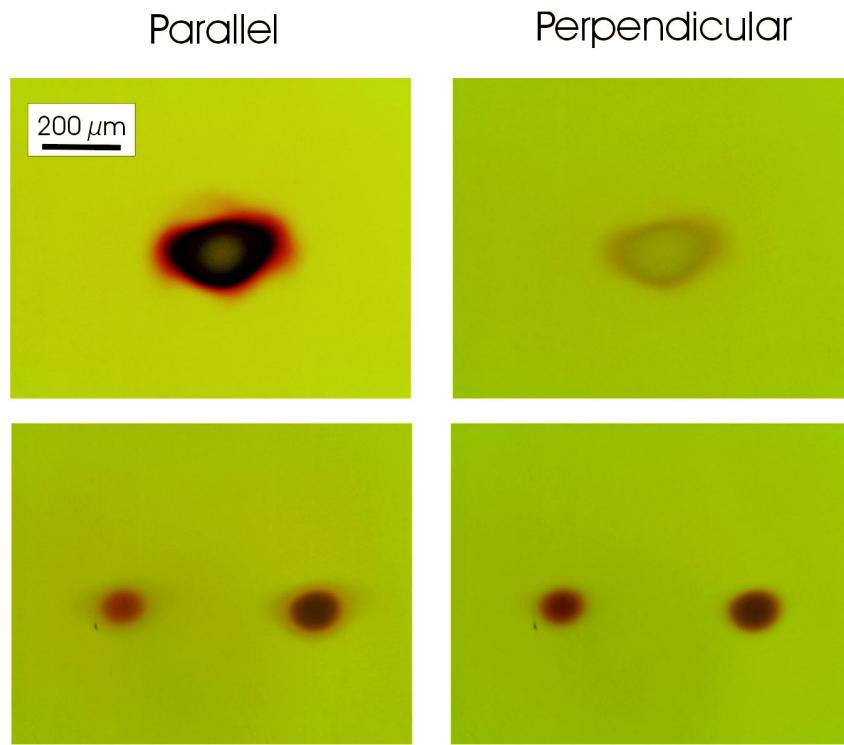


Abbildung 4.18: Abbildungen von bestrahlten Gebieten (Impulsenergie  $60 \mu J$ ) einer polydispersen Probe, mit polarisiertem Licht beleuchtet. Links: Laser- und Meßlicht parallel zueinander polarisiert, rechts senkrecht. Die beiden oberen Abbildungen zeigen Spots, die mit 5000 Impulsen bestrahlt wurden, die unteren Probenausschnitte wurden 20 bzw. 50 Impulsen ausgesetzt. Alle Abbildungen wurden im gleichen Maßstab aufgenommen. Zeitlicher Abstand der Impulse in beiden Fällen: 1 ms.

Die oberen beiden Abbildungen zeigen einen Spot, der mit 5000 Impulsen bestrahlt wurde. Vergleicht man die beiden Aufnahmen, die einmal mit zum Laser paralleler und einmal mit dazu senkrechter Beleuchtungspolarisation aufgenommen wurden, wird das dichroische Verhalten offensichtlich: Während die linke Abbildung deutliche Farbveränderungen aufweist, verschwindet die Verfärbung bei zueinander senkrechten Polarisationen von Laser und Beleuchtung fast völlig.

Die beiden unteren Abbildungen zeigen die Spots, bei denen in den im Zentrum gemessenen Spektren kaum ein Unterschied zwischen paralleler und senkrechter Komponente auszumachen war (Einstrahlung von 50 Impulsen, vgl. auch Abb. 4.8). Dieser Befund spiegelt sich auch in den Aufnahmen wieder: Obwohl die Polarisation der Beleuchtung zwischen den beiden Abbildungen um  $\pi/2$  gedreht wurde, ist im gesamten Bereich der Bestrahlung kaum ein Unterschied zwischen den Aufnahmen zu erkennen.

Vergleicht man nun die Größe der verfärbten Bereiche (alle Aufnahmen haben denselben Maßstab!), so erkennt man, daß eine Steigerung der Zahl der eingestrahlten Impulse einen nicht zu vernachlässigen Einfluß auf die Ausbreitung der Verfärbung hat. Dies deutet auf die Tatsache hin, daß das System zwischen zwei Laserimpulsen nicht wieder völlig in den Gleichgewichtszustand zurückkehrt, da in diesem Fall zwar eine sukzessive Weiterverfärbung des Spots zu beobachten sein sollte, eine Ausbreitung des verfärbten Bereichs wäre in diesem

Fall jedoch nicht wahrscheinlich. Wie hoch ist nun die akkumulierte Temperaturerhöhung?

Ein Temperaturgradient mit charakteristischer Länge  $l$  relaxiert annähernd exponentiell mit der Relaxationszeit  $\tau_{th}$  [74, 75]:

$$\tau_{th} = \frac{l^2 \rho c}{\lambda} \quad (4.3)$$

mit  $\rho$ : Dichte,  $c$ : Wärmekapazität und  $\lambda$ : Wärmeleitfähigkeit der Probe. Um die charakteristische Länge  $l$  zu berechnen, wird zunächst der Spot aus Abbildung 4.18 (5000 Impulse) herangezogen. Der Querschnitt beträgt hier ca.  $200 \mu\text{m}$  in der einen, ca.  $400 \mu\text{m}$  in der anderen Richtung. Die Dicke der absorbierenden Schicht beträgt jedoch nur ca.  $35 \mu\text{m}$ . Um einen realistischen Mittelwert zu bekommen, wurde aus den Werten das geometrische Mittel zu  $140 \mu\text{m}$  bestimmt. Außerdem werden folgende durchschnittlichen Werte für Glas [76] benutzt:

$$\begin{aligned} \rho &= 2,5 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \\ \lambda &= 1 \frac{\text{W}}{\text{m K}} \quad (20^\circ \text{ C}) \\ c &= 0,75 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} \quad (20^\circ \text{ C}) \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich eine Zeitkonstante  $\tau_{th}$  von ca. 37 ms. Da alle Bestrahlungen mit einem Impulsfolgeabstand von 1 ms durchgeführt wurden, bedeutet das, daß die eingebrachte Energie zum Zeitpunkt des folgenden Impulses keinesfalls vollständig dissipiert ist.

Wie groß ist nun die Temperaturerhöhung, die durch die Absorption eines Laserimpulses erzielt wird? Hierfür gilt [75]:

$$\Delta T_{stat} = \frac{\Delta T}{e^{\frac{\Delta t}{\tau_{th}}} - 1} \quad (4.4)$$

mit der Gesamttemperaturerhöhung  $\Delta T_{stat}$ , der Temperaturerhöhung pro Laserimpuls  $\Delta T$ , dem Impulsabstand des Lasers  $\Delta t$  und der in Formel 4.3 berechneten Zeitkonstante  $\tau_{th}$ . Die pro Laserimpuls erzielte Temperaturerhöhung errechnet sich aus der deponierten Energie und der Wärmekapazität des Glases:

$$\Delta T = \frac{E}{c V \rho} \quad (4.5)$$

Dabei wurde als absorbierendes Volumen die bereits oben genannten Werte des Spots aus Abb. 4.18 verwendet und als eingetragene Energie im Volumen  $40 \mu\text{J}$  (von  $60 \mu\text{J}$  ausgehend, aber Streuung sowie eine Restbeleuchtung außerhalb des genannten Volumens abrechnend). Daraus ergibt sich eine Temperaturerhöhung pro Laserimpuls von ca. 4,8 K. Man beachte, daß dies eine gemittelte Größe über das gesamte bestrahlte Volumen und für stationäre Bedingungen darstellt, die sich rein aus der eingestrahlten Energie ergibt. Aus all diesen Werten ergibt sich eine stationäre Temperaturerhöhung von ca. 170 K. Man beachte, daß es sich hier um einen Gleichgewichtswert der Matrix handelt. Berechnet man aus dem mittleren Volumenfülfaktor von  $10^{-3}$  der Silberpartikel und den entsprechenden Materialkonstanten für Silber ( $\rho = 10,5 \text{ g/cm}^3$  [76],  $c = 0,237 \text{ J/gK}$  [77]) die lokale Temperatur der Partikel nach der Elektron–Gitter–Thermalisierung aber bevor ein Temperaturausgleich zwischen Gitter

und Matrix stattgefunden hat, so kommt man auf einen Wert von ca. 1500 K. Dieser liegt deutlich über allen relevanten Schmelzpunkten.

Um unter den genannten Gleichgewichtsbedingungen der Matrix auf Temperaturen oberhalb der Glastransformationstemperatur zu kommen (hier wurden 550° C angenommen), benötigt man ca. 130  $\mu J$  Energie pro Impuls. Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen, die ergeben haben, daß bei Impulsabständen von 1 ms, wie es hier der Fall ist, die Glasoberfläche bei Impulsenergien von 120  $\mu J$  Schäden aufweist. (vgl. Anhang A).

Weiterhin sind auch Experimente in Vorbereitung, bei denen die Probe eine von der Raumtemperatur verschiedene Temperatur aufweist, bevor sie durch Laserimpulse bestrahlt wird. Dabei ist zum einen der Hochtemperaturbereich zwischen Raumtemperatur und der Glastransformationstemperatur interessant, also die Frage, inwieweit die Glasmatrix zur Stabilisierung der anisotropen Form der Partikel beiträgt; oder anders formuliert: Bis zu welcher Matrixtemperatur läßt sich Dichroismus erzeugen? Der andere Temperaturbereich, der untersucht werden soll, ist der bei sehr tiefen Temperaturen (zwischen Helium- und Stickstofftemperatur). Hier stellt sich die Frage, bis zu welcher Temperatur die Glasmatrix „weich“ genug ist, um Materialtransport überhaupt noch zu erlauben. Aber auch das Silberpartikel kann bei diesen Temperaturen ein anderes Verhalten zeigen: Wird die Hofbildung oder die Formanisotropie bei gleicher eingestrahlter Energie begünstigt?

#### 4.4.2 Thermische Behandlung bestrahlter Gläser

Da bekannt war, daß mechanisch gezogene dichroitische Proben unter thermischer Behandlung wieder den Ausgangszustand vor der Verstreckung einnehmen, die Erzeugung von Dichroismus unter diesen Bedingungen also reversibel ist, wurden ähnliche Versuche mit Proben durchgeführt, deren Dichroismus durch Laserbestrahlung erzeugt wurde. Dies wurde sowohl durch spektrale Messungen untersucht als auch photographisch dokumentiert. Einige Beispiele sind in Abbildung 4.19 zu erkennen: Das mit Punkten umrahmte Quadrat in der rechten Abbildung wurde flächig mit einer Wellenlänge von 400 nm bestrahlt wie schon mehrfach beschrieben. Anschließend wurde die Probe für längere Zeit auf Temperaturen oberhalb der Glastemperatur gebracht. Die resultierende Färbung dieses Bereiches ist kaum von der nicht bestrahlten Umgebung zu unterscheiden. Daraufhin wurde dieser Fläche eine weitere durch erneute Bestrahlung überlagert ( $\lambda = 523$  nm,  $\tau = 4$  ps). Das durch diese zweite Bestrahlung erzeugte Quadrat ist in den Bereichen, die vor der Temperung nicht bestrahlt wurden, deutlich rot gefärbt. Anders verhält es sich an den Stellen, die vor der Temperaturbehandlung bestrahlt worden waren: Diese sind deutlich schwächer gefärbt. Daraus ist ersichtlich, daß die Vorbehandlung zwar durch die Farbgebung, offensichtlich jedoch nicht in der mikroskopischen Struktur einer unbestrahlten Fläche gleichwertig ist. Auf der gleichen Probe befindet sich weiterhin eine einzelne Linie, die vor der Temperung eingeschrieben wurde (durch Pfeil markiert). Auch hier ist der Unterschied in der Farbgebung trotz gleicher Bestrahlungsbedingungen innerhalb des roten Quadrates offensichtlich.

In der linken Abbildung ist eine blaue Fläche gezeigt, die durch Bestrahlung mit 532 nm und einer Impulsdauer von 4 ps erzeugt wurden, nachdem die Probe getempert wurde. Der Pfeil bezeichnet einen unregelmäßig bestrahlten Bereich, der vor der Temperung eingebracht wurde ( $\lambda = 523$  nm,  $\tau = 4$  ps). An den Farbwirkungen erkennt man, daß die Bestrahlungsbedingungen in den beiden Teilbildern durchaus unterschiedlich waren. Trotzdem ist in beiden Fällen die Vorbehandlung deutlich auszumachen. Daß eine Bestrahlung vor einer Temperung

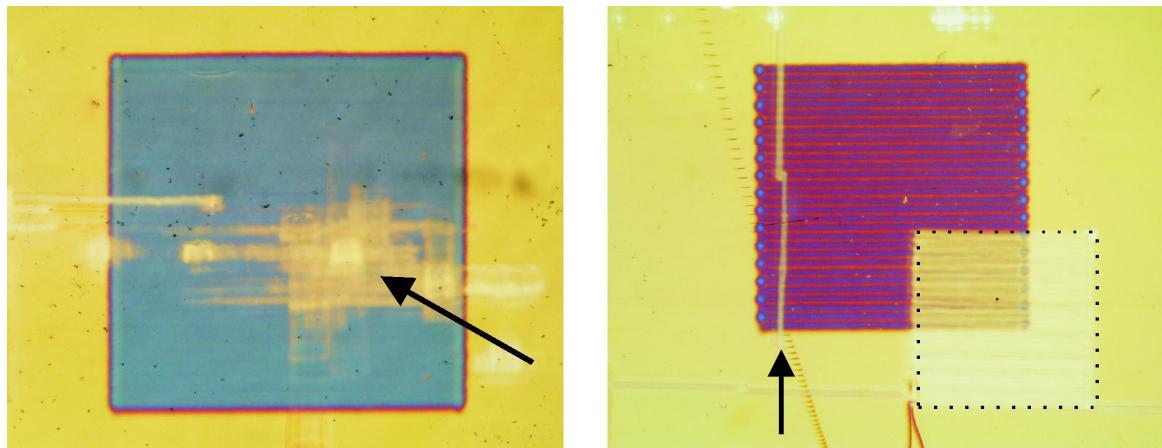


Abbildung 4.19: Abbildungen einer Probe, die durch Linien, Quadrate, bzw. ungleichmäßige Flächen bestrahlt wurde. Anschließend wurde die Probe auf Temperaturen oberhalb der Glas- transformationstemperatur gebracht und dann erneut mit Quadraten bestrahlt ( $\lambda = 523 \text{ nm}$ ,  $\tau = 4 \text{ ps}$ ). Links: Das dunkle Quadrat ist nach der Temperung entstanden, der Pfeil weist auf eine helle Stelle im Quadrat, die einer vorherigen Bestrahlung ausgesetzt war. Das rote Quadrat in der rechten Abbildung ist ebenfalls nach Temperung entstanden. Vor der Temperung sind ein Quadrat (durch Punkt angedeutet) sowie eine einzelne Linie (Pfeilrichtung) in die Probe eingeschrieben worden. Beide Abbildungen sind zur Verdeutlichung der Farbeffekte mit polarisiertem Licht aufgenommen worden.

eine Einfluß hat, ist also ein Effekt, der nicht kritisch von bestimmten Bestrahlungsparametern abhängt.

Eine quantitative spektrale Untersuchung ergibt ein Ergebnis, wie es in Abb. 4.20 dargestellt ist. Im Hauptbild ist zunächst das Spektrum der polydispersen Originalprobe ohne Behandlung dargestellt (durchgezogene Linie). Hierbei handelt es sich um ein isotropes Spektrum mit dem Extinktionsmaximum bei ca. 415 nm, wie es von polydispersen Proben bereits bekannt ist. Nach der flächigen Bestrahlung durch Impulse mit einer Wellenlänge von 400 nm und 150 fs Impulsdauer ergibt sich wieder eine Situation, wie sie bereits beschrieben worden ist (Inset): Die Spektren spalten auf in eine parallele und eine senkrechte Komponente, wobei die Tatsache, daß bei flächiger Bestrahlung die senkrechte Komponente kurzwellig und die parallele Komponente langwellig gegenüber der Bande der Originalprobe verschoben sind, den bisherigen Ergebnissen bei flächiger Bestrahlung entspricht.

Nachdem die Probe für 30 min auf eine Temperatur von  $580^\circ \text{ C}$  aufgeheizt wurde, ist das resultierende Spektrum wieder isotrop und unterscheidet sich nur geringfügig von dem der nicht behandelten Ausgangsprobe. Eine Referenzmessung an einer thermisch behandelten Probe ohne Bestrahlung ergab ein völlig identisches Spektrum mit dem der nicht getemperten Ausgangsprobe. Die Unterschiede in den gemessenen Spektren zwischen Originalprobe und der bestrahlten und anschließend ausgeheizten Probe sind in Abb. 4.20 schraffiert dargestellt.

Es handelt sich zum einen um eine Abnahme der maximalen Optischen Dichte von ca. 2,4 auf unter 2,0. Zum zweiten erkennt man eine Verringerung der optischen Dichte bei

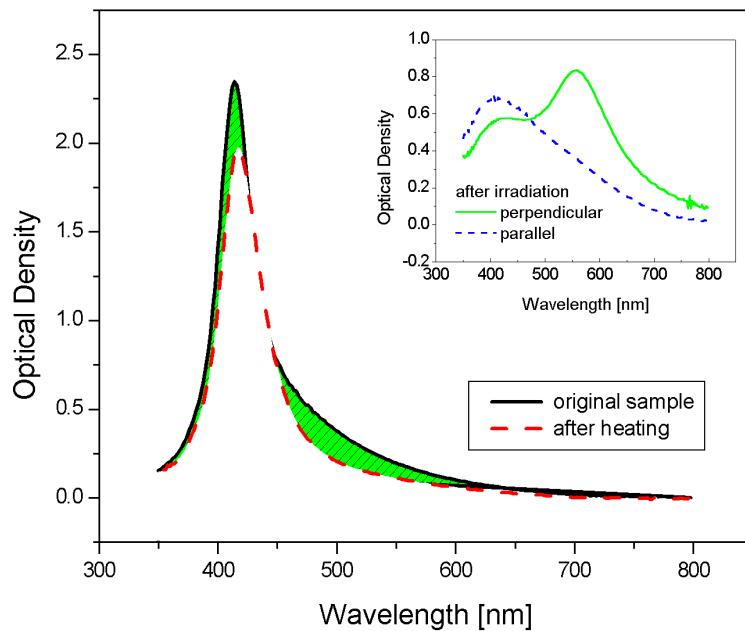


Abbildung 4.20: Spektren einer Probe, die flächig bestrahlt und anschließend auf Temperaturen oberhalb der Glastransformationstemperatur gebracht wurde. Hauptbild: Spektren der unbehandelten Originalprobe sowie nach der Temperaturbehandlung ( $580^\circ\text{C}$  für 30 min). Inset: Spektren der flächig bestrahlten Probe (Wellenlänge der Impulse 400 nm, Impulsdauer ca. 150 fs), gemessen mit polarisiertem Licht.

Wellenlängen zwischen 450 und ca. 650 nm. Hinzu kommt eine ganz leichte Verschiebung des Extinktionsmaximums.

Im Originalspektrum wird der Wellenlängenbereich zwischen 450 und 650 nm durch den Anteil der sehr großen Partikel in der polydispersen Probe hervorgerufen (vgl. Abschnitt 3.3). Es kann also gefolgert werden, daß der Anteil der großen Partikel nach der Temperung gegenüber der Originalprobe zurückgegangen ist. Der Extinktionsquerschnitt von kleineren Teilchen ist geringer als bei größeren (vgl. z.B. [11]). Daß insgesamt die Fläche des Spektrums zurückgegangen ist verglichen mit dem Spektrum vor dem Ausheizen, ist also mit der Abnahme großer Teilchen zugunsten kleinerer kompatibel. Nicht ausgeschlossen werden kann jedoch bei dieser qualitativen Analyse, daß auch einzelne Atome oder ganz kleine Partikel entstanden sind, die im untersuchten Bereich keinen spektralen Beitrag mehr liefern.

Für Spektren, die durch Einstrahlung sehr vieler Laserimpulse entstanden sind, und die eine blauverschobene senkrechte Komponente aufweisen, wurde in Abschnitt 4.2.5 ein Erklärungsmodell vorgestellt, das die Bildung mehrerer kleinerer, nicht wechselwirkender Partikel mit anisotroper Form aus dem Ursprungspartikel enthält. Solche Spektren sind hier vor der Temperung ebenfalls vorhanden. Dieses Modell ist auch kompatibel mit den hier vorgestellten Befunden: Die sehr großen Partikel werden unter der Laserbestrahlung zu mehreren kleineren zerlegt mit dem Ergebnis, daß die optische Dichte bei großen Wellenlängen zurückgeht. Die als anistrop angenommenen Partikel, die durch die Bestrahlung

entstanden sind, nehmen durch die anschließende Temperung den Gleichgewichtszustand eines sphärischen Partikels an. Da angenommen wird, daß die Partikel so weit voneinander entfernt sind, daß keine Wechselwirkung möglich ist (vgl. Abschnitt 4.2.5), ist auch eine Aggregation während der Temperung unwahrscheinlich.

## 4.5 Andere Systeme

Nachdem umfassende Untersuchungen darüber angestellt wurden, welche Auswirkungen Laserimpulse auf silberpartikelhaltige Glasproben haben, deren Wellenlänge der Plasmonenresonanz entspricht, wurden anschließend auch andere Kombinationen von Parametern untersucht. Dazu gehörte die Bestrahlung silberpartikelhaltiger Proben mit nur schwach resonanter Wellenlänge, außerdem von Proben, bei denen Silber in eine andere Matrix als Glas eingebettet ist, sowie die Bestrahlung von goldhaltigen Proben.

### 4.5.1 Bestrahlung von silberpartikelhaltigen Glasproben mit Impulsen anderer Wellenlänge

Die meisten der bisher beschriebenen Experimente wurde mit Wellenlängen durchgeführt, die annähernd der Resonanzfrequenz der Oberflächenplasmonen auf den Silberpartikeln entsprechen. Es stellte sich nun die Frage, ob dies eine notwendige Bedingung für Partikel-/Farbveränderungen darstellt oder ob auch andere Bestrahlungscharakteristika in der Lage sind, die Eigenschaften der Glasproben zu verändern.

Hierzu wurden silberpartikelhaltige Glasproben mit Laserimpulsen der Wellenlänge  $\lambda = 523,5$  nm und einer Impulsdauer von  $\tau = 3$  ps bestrahlt. Die Anregungswellenlänge liegt also an der niederfrequenten Flanke der Plasmonenresonanz, die Impulsdauer ist mehr als 25mal länger als unter den bisherigen Bestrahlungsbedingungen. Diese Impulse wurden mit der in Abschnitt 3.1.2 Laseranlage erzeugt.

Abbildung 4.21 zeigt das experimentelle Ergebnis einer flächigen Bestrahlung mit diesen Laserimpulsen. Auf der Aufnahme rechts oben, die mit linear polarisiertem Licht (parallel zur Laserpolarisation) beleuchtet wurde, erkennt man, daß mit Hilfe dieses Lasersystems ein ganzes Spektrum von Farben erzeugt werden kann, indem die Bestrahlungsparameter um verhältnismäßig geringe Werte variiert werden (siehe Angaben rechts in der Abbildung).

Ein deutlicher Unterschied zu der Bestrahlung ähnlicher Proben mit 400 nm Wellenlänge liegt darin, daß die Originalbande zu einem sehr viel geringeren Maß abgebaut wird. In allen Spektren in Abb. 4.21 ist ein Maximum bei ca. 410 nm Wellenlänge zu erkennen – sowohl in der parallelen als auch in der senkrechten Komponente. Am stärksten ist diese Bande verringert bei den Flächen, die mit hoher Energie bestrahlt wurden (b, d, und g). Daß Spektrum a) hierbei etwas aus der Reihe fällt, läßt sich möglicherweise dadurch erklären, daß hier Motorvorschub und Liniendistanz höher war als bei den anderen Flächen, so daß ein Punkt durch weniger Impulse bestrahlt wurde.

Gemeinsam ist allen Spektren weiterhin, daß bei ca. 350 nm Wellenlänge eine höhere Extinktion zu beobachten ist als bei Originalprobe. Dies gilt für beide Polarisationsrichtungen, wobei dieser Anteil bei der senkrechten Komponente jedoch höher ist als bei der parallelen. Die parallele Komponente zeigt bei allen Spektren eine neu entstandene Bande, die bei größeren Wellenlängen ihr Maximum zeigt, als die Anregungswellenlänge (Ausnahme: Spektrum c), hier stimmen beide in etwa überein). Die Lage dieses Maximums läßt sich jedoch

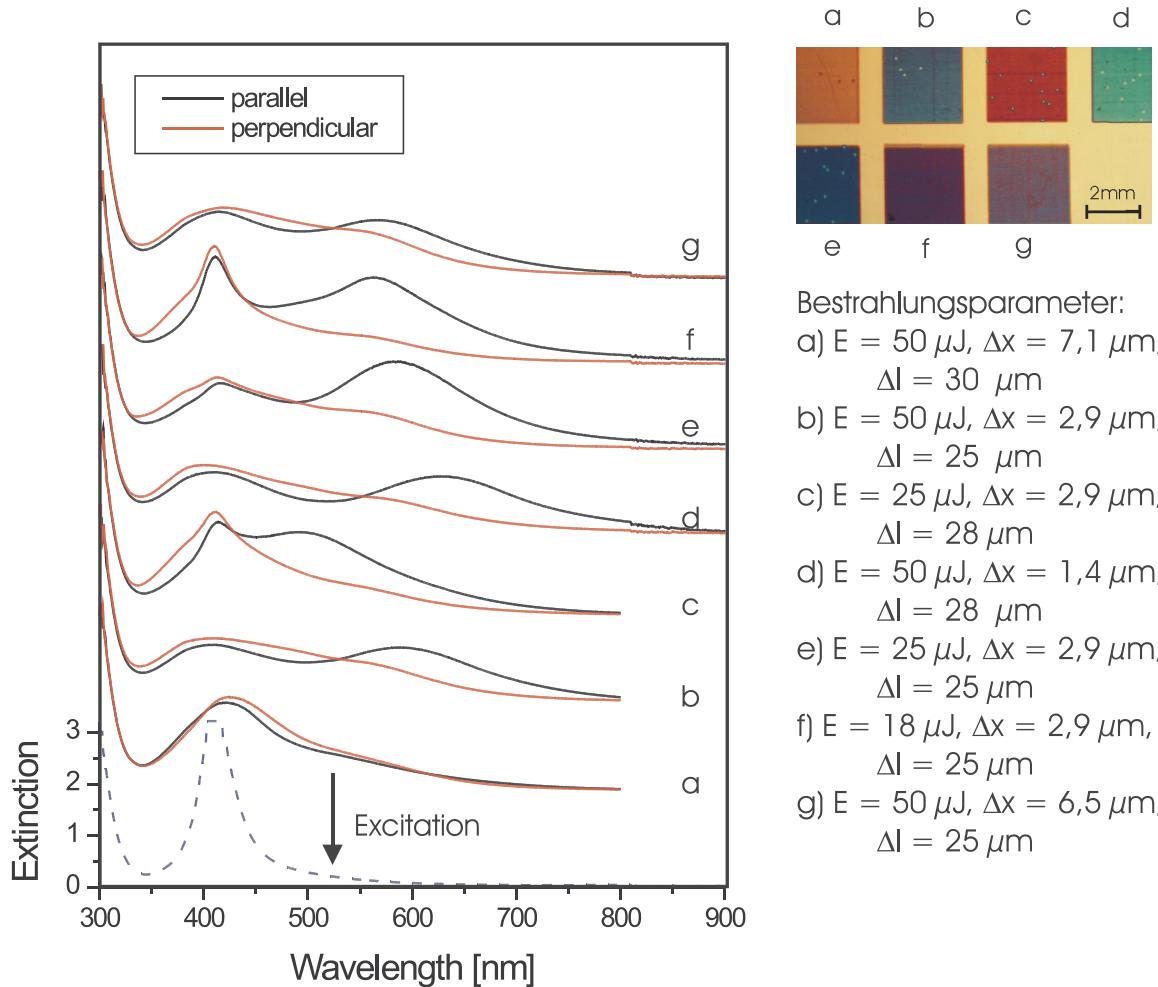


Abbildung 4.21: Spektren gemessen an einer polydispersen Probe nach Einstrahlung von Impulsen mit 523,5 nm Wellenlänge und einer Impulsdauer von 3 ps. Gemessen wurde mit Licht, dessen Polarisation parallel bzw. orthogonal zu der des Laser ausgerichtet war. Die bestrahlte Probe ist rechts oben wiedergegeben, wobei die Beleuchtung parallel zur Laserpolarisation polarisiert war. Die einzelnen Flächen unterscheiden sich durch unterschiedliche Werte bei Punktabstand ( $\Delta x$ ), Linienabstand ( $\Delta l$ ) und Einzelimpulsenergie ( $E$ ). Das gestrichelte Spektrum stellt die Originalbande der Probe dar.

nicht eindeutig mit *einem* der varierten Bestrahlungsparameter koppeln, sondern muß auf die Wechselwirkung aller Parameter zurückgeführt werden.

Aber auch die Variation eines Parameters erzeugt bereits deutliche Unterschiede: Betrachtet man Flächen c) und e), bei denen nur der Linienabstand leicht variiert worden ist, erkennt man, daß sie sich in der Form der Spektren und in der Farbgebung deutlich unterscheiden. Auf der anderen Seite wurde Fläche b) mit Impulsen der doppelten Energie wie in e) bestrahlt. Trotzdem unterscheiden sich Farbeindruck und zugehörige Spektren nur unwesentlich. Bei Fläche a) ist die spektrale Veränderung am geringsten. Dies korreliert mit der Tatsache, daß beide Vorschubparameter am größten sind. Im Gegensatz dazu steht allerdings Fläche g), die nur unwesentlich veränderte Parameter zeigt, und trotzdem eine deutlich verschobene parallele Komponente besitzt.

Daß überhaupt eine deutliche spektrale Änderung zu beobachten ist, ist zunächst recht überraschend, da die Anregung bei einer Wellenlänge erfolgt, die nur noch einen schwachen Ausläufer der Plasmonenbande trifft. Man muß sich jedoch klarmachen, daß die Absorption bei diesen Frequenzen vor allen Dingen durch große Partikel hervorgerufen wird, die leichter zu verformen sind als kleine. Da der zusätzliche rotverschobene Spektralanteil bei der senkrechten Komponente (dies entspricht im wesentlichen dem isotropen Anteil) bei allen Flächen sehr klein ist, läßt sich daraus schließen, daß unter diesen Bedingungen bevorzugt eine Verformung, nicht eine isotrope Hofentstehung geschieht. Ob dies an den großen Partikeln, an der anderen Anregungsfrequenz oder der größeren Impulsdauer liegt, läßt sich durch dieses eine Experiment allerdings nicht entscheiden.

#### 4.5.2 Mehrfache Bestrahlung mechanisch vorgeformter Proben

Metallpartikel in Glas können nicht nur durch Laserbestrahlung sondern auch durch mechanisches Verstrecken der Glasmatrix unter gleichzeitiger Erwärmung verformt und parallel zueinander ausgerichtet werden (vgl. auch Kapitel 3.3.2). Im letzteren Fall bildet sich jedoch kein Hof, die Partikel nehmen annähernd die Form von Rotationsellipsoiden an.

Auch solche Proben wurden der flächigen Bestrahlung ausgesetzt. Hierzu wurde eine polydisperse Probe zunächst mechanisch verstreckt. Die sich daraus ergebenden Spektren sind in Abb. 4.22 (durchgezogene Kurven) dargestellt. Man erkennt im Hauptbild, das jeweils die parallele Spektralkomponente darstellt, ein Extinktionsmaximum bei ca. 590 nm, das der Dipolabsorption der langen Halbachse der Partikel zugeordnet werden kann. Ein weiteres Maximum liegt bei 430 nm. Hierbei handelt es sich um kleine Partikel an der Oberfläche der Probe, die nicht verstreckt werden konnten. Die zugehörige senkrechte Komponente (dargestellt im Inset) hat ihr Maximum bei 395 nm. Das theoretische Halbachsenverhältnis (gewonnen aus den Extinktionsmaxima) beträgt in diesem Fall ca. 2,5 für Partikel mit einem Ausgangsradius vor der Verstreckung von 20 nm [11].

Diese Probe wurde nun entsprechend Abb. 3.9 mit Impulsen bestrahlt, deren Wellenlänge abgestimmt war auf die Dipolbande der langen Halbachse (610 nm, ca. 150 fs Impulsdauer, Impulsenergie ca.  $2 \mu J$ , der Motor bewegte sich zwischen den Impulsen um  $0,5 \mu m$  weiter), und deren Polarisationsrichtung parallel zu dieser Halbachse stand. Die Bestrahlung war also nahezu resonant zu der entsprechenden Plasmonenanregung. Die Spektren nach der Bestrahlung sind ebenfalls in Abb. 4.22 wiedergegeben (gestrichelte Kurven). Man erkennt, daß die parallele Bande, die vor der Bestrahlung bei 610 nm lag, deutlich abgebaut ist, wobei sich das Extinktionsminimum bei der eingestrahlten Wellenlänge befindet. Statt dessen findet sich eine neue Bande, deren Maximum bei ca. 745 nm liegt. Die senkrechte Komponente

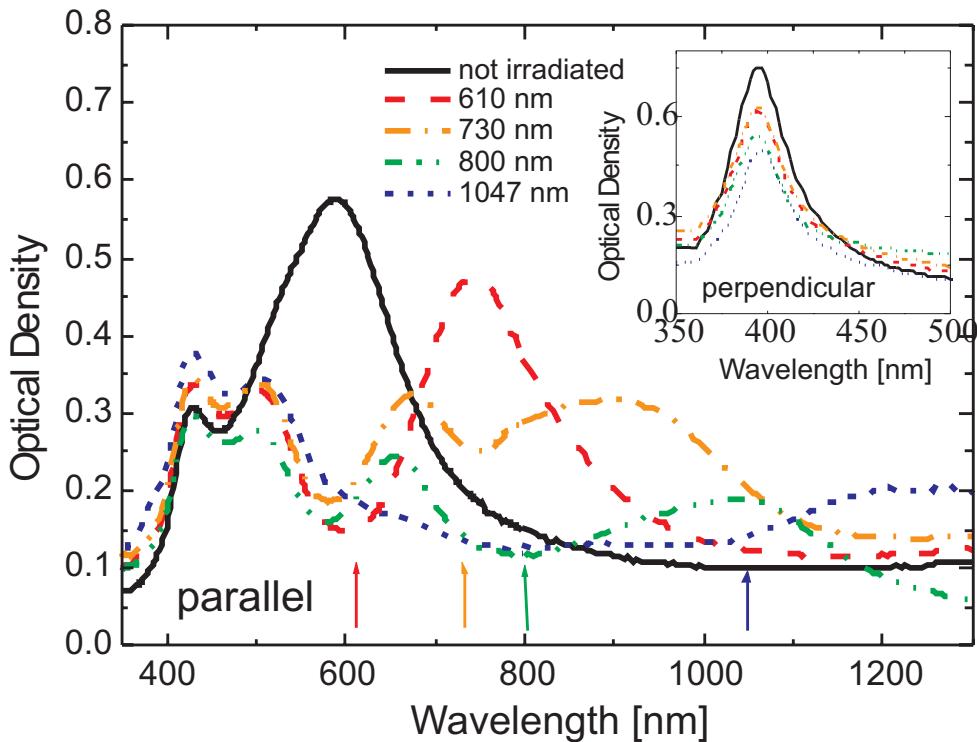


Abbildung 4.22: *Mehrfache flächige Bestrahlung einer mechanisch vorgezogenen Probe mit unterschiedlichen Wellenlängen. Impulsdauer in allen Fällen ca. 150 fs. Eingestrahlt wurden Impulse, deren Polarisation parallel zur Zugrichtung der Probe ausgerichtet war.*

ändert ihre Frequenzlage kaum, nur die Extinktion nimmt leicht ab. Dies wird so interpretiert, daß die bereits verstreckten Partikel eine noch länglichere Form angenommen haben. Aus den Maxima wird ein Halbachsenverhältnis von 3,5 abgeschätzt (aus den Zahlen für einen Radius von ca. 25 nm, [11]).

Eine weitere resonante Bestrahlung der Probe mit Impulsen, deren Wellenlänge nun abgestimmt waren auf die neuentstandene Bande (730 nm, 150 fs, 5  $\mu$ J) und deren Polarisation parallel zur langen Achse der Partikel stand, verschiebt die parallele Bande erneut weiter ins Infrarote (Linie mit Strich-Punkten in Abb. 4.22): die vorher bei 745 nm liegende Bande ist zum größten Teil wieder abgebaut, das neue Bandenmaximum liegt bei ca. 905 nm mit einer Breite von über 250 nm. Die senkrechte Komponente verändert sich kaum. Das sich daraus theoretisch ergebende Halbachsenverhältnis lässt sich nur noch grob abschätzen, da sich für eine so deutliche Bandenaufspaltung keine theoretischen Zahlen mehr finden ließen, es liegt aber in der Größenordnung von 5. Daß nun auch eine leicht erhöhte Extinktion bei kleineren Wellenlängen als der Bestrahlungswellenlänge auftritt, kann auf lokale Unterschiede in der Probe zurückgeführt werden, die durch die spektrale Mittelung nicht vollständig kompensiert werden können.

Wird dieser Vorgang der fast resonanten Bestrahlung nochmals wiederholt, diesmal mit einer Wellenlänge von 800 nm, so lässt sich die Extinktionsbande auch ein weiteres Mal langwellig verschieben. Hier ergibt sich nun ein Maximum bei ca. 1050 nm Wellenlänge. Die senkrechte Bande zeigt eine leicht verringerte Extinktion bei konstanter Maximalfrequenz. Eine weitere resonante Bestrahlung mit Impulsen von 1047 nm Wellenlänge (Impulsdauer

ca. 4 ps, Impulsenergie in der Größenordnung von  $50 \mu J$ ) verschiebt nochmals die parallele Bande, deren neues Maximum sich nun bei ca. 1250 nm befindet, bei wiederum nahezu gleichbleibender senkrechten Komponente. Das sich hieraus ergebende theoretische Halbachsenverhältnis bewegt sich bei Werten in der Größenordnung von 6 oder größer.

**Fazit:** Durch mehrfache resonante Bestrahlung bereits länglich vorgeformter Partikel (ohne Hof) ist es möglich, diese in erheblichem Maß weiter länglich zu verformen, bis sich ein Halbachsenverhältnis von 5 oder größer ergibt. Da die kurzwellige Bande keinerlei Veränderung dabei erfährt, ist es unwahrscheinlich, daß sich bei dieser Art Bestrahlung ein Hof kleiner Teilchen um die Partikel bilden kann. Es ist aber nicht ausgeschlossen, daß die langwellige Bande nicht durch ein einzelnes sehr langgestrecktes Teilchen entsteht, sondern daß sich das zunächst runde Teilchen zu einer „linearen Kette“ zerlegt. Die Tatsache, daß die senkrechte Spektralkomponente nicht zu kleineren Wellenlängen hin verschoben wird, ist mit dieser Erklärung eher vereinbar als mit einem zusammenhängenden langen Partikel. Bei ähnlichen Versuchen an Proben, die runde Partikel enthielten und nicht vorgeformt waren, ergab sich, daß es nicht möglich war, Spektralverschiebungen in auch nur annährend entsprechenden Größenordnungen zu erreichen. Offensichtlich ist die Vorformung (ohne Hof) Voraussetzung dafür, daß eine zukzessive Verschiebung der parallelen Komponente bis in den nahen infraroten Spektralbereich möglich ist. Da die Flächen beider Komponenten mit der Zahl der Bestrahlungen abnehmen, kann auch nicht ausgeschlossen werden, daß sich einzelne Silberatome oder -ionen von den Partikeln lösen und in die Matrix eindiffundieren, wo sie dann spektral nicht mehr beitragen.

#### 4.5.3 Goldpartikel in Glasmatrix (Goldrubin)

Das System, das den silberpartikelhaltigen Gläsern am ähnlichsten ist, ist Goldrubin. Hier sind runde Goldnanopartikel in eine Glasmatrix eingebettet. Anders als silberpartikelhaltige Proben wird das Gold jedoch bereits in die Schmelze eingebracht, so daß Goldrubinproben immer durchgehend gefärbt sind. Oberflächenschichten wie sie durch Ionenaustausch an silbrigen Gläsern entstehen, lassen sich mit Gold nicht herstellen.

Abbildung 4.23 zeigt das isotrope Extinktionsspektrum des Goldrubinglasses (durchgezogene Kurve), von dem auch die abgebildete Fotografie stammt. Man erkennt, daß sich die Plasmonenresonanz bei größeren Wellenlängen befindet als bei einer silberpartikelhaltigen Probe. Das Extinktionsmaximum liegt bei ca. 550 nm. Die Extinktionserhöhung bei  $\lambda < 500$  nm ist auf die Interbandabsorption der Goldpartikel zurückzuführen, die bei Goldpartikeln viel näher an der Plasmonenbande liegt als bei Silberteilchen.

Bestrahlt man nun eine solche Probe mit linear polarisierten Impulsen, deren Wellenlänge nahe beim Extinktionsmaximum der Plasmonenbande liegt ( $\lambda = 523.5$  nm), ergeben sich Spektren, wie sie ebenfalls in Abb. 4.23 wiedergegeben sind. Um diesen Effekt zu erreichen, wurden ca. 2000 Impulse mit einer Einzelimpulsenergie von ca.  $100 \mu J$  in die Probe eingeschossen. Man erkennt bei dieser Probe ein ganz ähnliches Verhalten, wie es auch schon bei silberpartikelhaltigen Proben zu finden war: Es entsteht Dichroismus, beide Banden sind rotverschoben gegenüber der Originalbande, welche deutlich abgebaut wird. Daraus läßt sich schließen, daß der Effekt der dichroitischen Spektralverschiebung sich nicht auf silberpartikelhaltige Gläser beschränkt, sondern bei anderen Metallen auch möglich ist. Versuche an Kupferpartikeln in Glas sind in Vorbereitung, um die Generalität dieser Aussage weiter zu unterstützen.

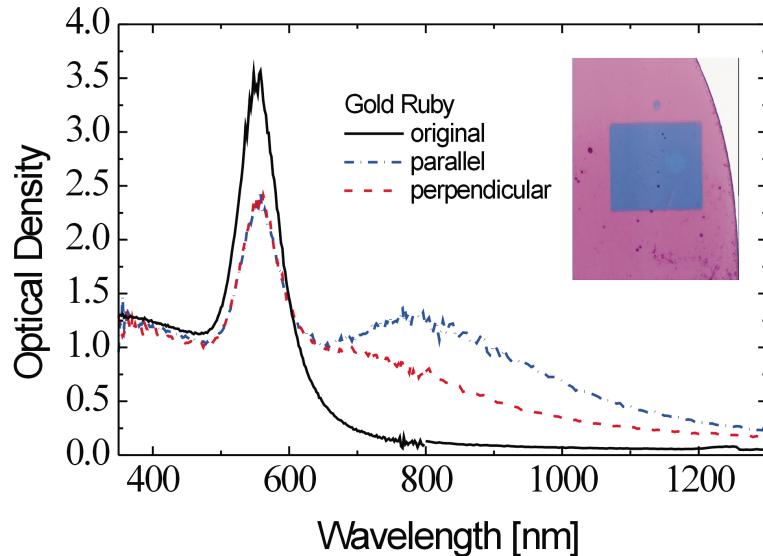


Abbildung 4.23: *Goldrubin: Goldpartikel in Glasmatrix, Spektren vor und nach der Bestrahlung mit linear polarisierten Impulsen mit  $\lambda = 523,5\text{nm}$ . Fotografie: Goldrubinglas mit einer bestrahlten Fläche ( $2 \times 2\text{mm}^2$ ) und einem Einzelpunkt, an dem die Spektren gemessen wurden. Beleuchtung mit unpolarisiertem Licht.*

#### 4.5.4 Silberpartikel in Solgel-Matrix

Ein weiterer Versuch zur Untersuchung, in welchem Rahmen sich Teilchenverformungen bzw. Spektralverschiebungen ergeben, wurde an Silberpartikeln durchgeführt, die nicht in eine Glasmatrix eingebettet waren sondern in eine Sol-Gel-Schicht, aufgebracht auf eine Polystyrol-Unterlage. Dieses System ist bis  $180^\circ\text{C}$  thermisch stabil.

Abbildung 4.24 gibt die Spektren vor und nach der flächigen Bestrahlung mit Impulsen der Wellenlänge  $\lambda = 400\text{ nm}$  wieder. Das Maximum der Originalbande liegt ganz ähnlich wie bei silberpartikelhaltigen Gläsern bei ca. 425 nm. Die Extinktionsbande ist jedoch mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von 96 nm deutlich breiter als selbst die polydispersen Glasproben, die in Abschnitt 3.3 beschrieben sind. Ob das auf eine noch breitere Größenverteilung der Silberpartikel hinweist oder eine Eigenschaft der Matrix ist, lässt sich anhand dieser einen Probe nicht klären.

Durch die Bestrahlung, hier in Scanteknik auf einer Fläche von  $2 \times 2\text{mm}^2$ , ergibt sich eine weitere Verbreiterung, wobei das Extinktionsmaximum zu größeren Wellenlängen hin verschoben wird (445 nm). Allerdings konnte kein Dichroismus an dieser Probe nachgewiesen werden, obwohl linear polarisierte Laserimpulse verwendet wurden. Da der einzige Unterschied zu silberpartikelhaltigen Gläsern, die ja Dichroismus ausbilden können, die andere Matrix ist, sollte diese der Grund für das andere Verhalten sein. Eine „weichere“ Matrix mit einem niedrigeren Schmelzpunkt ist wahrscheinlich in nur geringem Maße in der Lage, die Nichtgleichgewichtssituation eines anisotropen Partikels zu stabilisieren. Statt dessen könnte die Hofbildung ausgeprägter sein. In jedem Fall deutet die Tatsache, daß die Laserbestrahlung

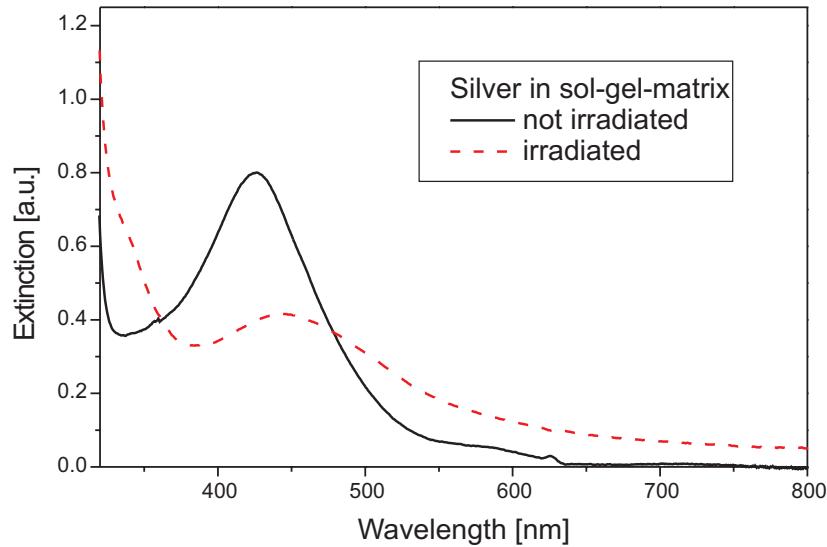


Abbildung 4.24: Spektren einer silberpartikelhaltigen Sol-Gel-Schicht vor und nach der flächigen Bestrahlung mit linear polarisierten Impulsen der Wellenlänge  $\lambda = 400$  nm. Die Probe weist keinen Dichroismus auf.

spektrale Verschiebungen hervorruft, darauf hin, daß Partikelveränderungen stattfinden.

## 4.6 Folgerungen

Metallische Nanopartikel, die in eine dielektrische Matrix eingebettet sind, können durch Bestrahlung mit intensiven, ultrakurzen Laserimpulsen, deren Wellenlänge innerhalb der Plasmonenresonanz liegt, dauerhaft verformt werden. Es bildet sich ein Hof kleiner Teilchen um das ehemals sphärische Zentralpartikel. Sind die Laserimpulse linear polarisiert, kann das Zentralteilchen eine anisotrope Form annehmen, wobei die Ausrichtung der längeren Achse senkrecht zur Polarisationsrichtung ist – zumindest bei der Einstrahlung eines einzelnen Impulses.

Diese Formveränderungen spiegeln sich auch in den zugehörigen optischen Spektren wider: Bei anisotrop verformten Teilchen entsteht Dichroismus, bei Hofentstehung zeigt sich eine Verschiebung der Plasmonenresonanz zu größeren Wellenlängen hin.

Wie bereits in Abschnitt 3.3.2 beschrieben, ist ein nichtsphärisches Teichen nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Unter Erwärmung der Glasmatrix nehmen ellipsoidale Partikel wieder kugelförmige Gestalt an. Bei ellipsoidalen Partikeln, die ohne Materialverlust aus einem einzigen sphärischen Teilchen entstanden sind, ist diese Reversibilität einsichtig. Was jedoch passiert mit Partikeln, die durch die Laserbestrahlung in mehrere Teile zerlegt werden (Teilchen plus Hof)? Die Tatsache, daß bei der Temperung oberhalb der Glastransformationstemperatur jeglicher vorher existierender Dichroismus verschwindet, weist darauf hin, daß vorhandene anisotrope Partikel – jedes für sich – ihre asphärische Form verlieren und wieder die Gestalt einer Kugel annehmen. Diese stellt im Sinne von Grenzflächenspannungen die Form niedrigster Energie dar. Da jedoch eine zweite Bestrahlung einer vorher bestrahlten und anschließend ausgeheizten Fläche ein anderes Verhalten zeigt als ein nicht vorbehandelter

Bereich, können die enthaltenen Teilchen durch Temperaturbehandlung nicht zur einfachen Kugelform zurückgekehrt sein. Eine mögliche Erklärung ist die Bildung mehrerer separater Partikel aus den zunächst kleinen Teilchen, aus denen sich der Hof zusammensetzt. Da kein Dichroismus mehr zu beobachten ist, sollte diese Einzelpartikel entweder sphärische Form haben oder zwar anisotrop aber regellos innerhalb eines kugelförmigen Hofes verteilt sein. Da bei einer zweiten Bestrahlung nur noch ein geringerer Farbeffekt auftritt und aus Gründen der Materialerhaltung liegt der Schluß nahe, daß das vorher einzelne Partikel in mehrere kleinere zerlegt worden ist, deren Verformung schwieriger ist.

Eine kurze Bemerkung zu den Materialbewegungen: Die kleinen Partikel, die den Hof um die Zentralteilchen bilden, bestehen selbst aus ca. 300 Atomen. Da die Teilchen von Material umgeben sind, das – zumindest vor der Bestrahlung – starr ist, ist es schwer vorstellbar, daß diese kleinen Partikel als ganzes vom Zentralteilchen abgespalten werden. Sie müssen also einzeln oder in kleinen Gruppen abgespalten werden und sich anschließend reaggregieren. Die Abstände von der Oberfläche des Zentralteilchens betragen bis zu 10 nm. Nimmt man als maximale Wanderungsgeschwindigkeit die Schallgeschwindigkeit von Bulk-Silber bei Raumtemperatur an (2800 m/s), ergibt sich, daß der Transport eines Teilchens über die Strecke von 1 nm mindestens 400 fs dauert. Nicht berücksichtigt ist die Zeit, die zu Aggregation benötigt wird. Dies bedeutet, daß die Hofbildung erst lange nach Ende des Laserimpulses beendet sein kann.

Ähnliches gilt für die Verformung der Partikel: Auch hier legt das Material Wege von mehreren Nanometern zurück, was eine Verformung während der Dauer des Laserimpulses zumindest sehr fraglich macht. Da die Polarisationsrichtung des Laserimpulses jedoch die Ausrichtung der langen Achsen bestimmt, muß das System ein „Richtungsgedächtnis“ besitzen, das über die Länge des Impulses hinaus dessen Polarisationsrichtung konserviert. Nähere Auskünfte über die zugrundeliegenden Mechanismen sollten Experimente zur Dynamik geben, die im Kapitel 5 vorgestellt werden.

## 4.7 Technische Anwendungsmöglichkeiten

Neben den in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten, die der Grundlagenforschung dienen, gibt es auch ein erhebliches Potential, diese neuartigen farbigen Strukturierungsmöglichkeiten für Glas technisch umzusetzen. Die Anwendungsmöglichkeiten sind dabei durchaus vielfältig.

Da die farbwirksamen Elemente (die Silberpartikel) im Glas enthalten sind, zeigen die Strukturen alle positiven Eigenschaften von Glas: Sie sind chemisch und thermisch sehr stabil, und zeigen auch gute mechanische Eigenschaften. Dies ist immer dann von Vorteil, wenn Beschriftungen großen Beanspruchungen ausgesetzt sind, denen auf Glas aufgetragene Strukturen (Folien, Ätzungen etc.) nicht immer gewachsen sind. Hinzu kommt, daß es sich um eine berührungslose Strukturierungsmethode handelt, die nicht nur auf flachen, sondern auch auf beliebig geformten Glasstücken nach der Herstellung durchgeführt werden kann, solange nur Silberpartikel im Glas enthalten sind. Die Bestrahlung läßt bei Raumtemperatur ohne spezielle Schutzatmosphäre anwenden.

Die dichroitischen Strukturen haben ein Potential, als zweifarbige Polarisatoren eingesetzt zu werden. Auch hier gilt, daß die Glasmatrix ein größere Stabilität zeigt als die typischen herkömmlichen Folienpolarisatoren. Solche dichroitischen Polarisatoren könnten auch Verwendung finden bei Flüssigkristalldisplays. Wenn dort einer der beiden vorhandenen Po-

larisatoren durch ein dichroitisches Glas ersetzt wird, lässt sich eine Graustufenanzeige leicht in ein Farbdisplay umwandeln.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit ergibt sich durch die dem Laser inhärente feine Strukturierbarkeit wie sie auch in der Einleitung in Abb. 1.1 dargestellt ist. Es lassen sich dadurch auch Absorptionsgitter erzeugen, die nur für bestimmte Wellenlängen und Polarisationsrichtungen als Beugungsgitter fungieren, während auf andere Wellenlänge keine Strukturänderungen wirken. Da dies auch in kleinen Maßstäben realisierbar ist, ist hier eine Anwendung in der der Lichtleittechnik vorstellbar. Dabei wird insbesondere an optische Schalter gedacht.

# Kapitel 5

## Dynamik von Plasmonenrelaxation und Partikelverformung

Im vorausgegangenen Kapitel wurde gezeigt, daß intensive Laserimpulse in der Lage sind, metallische Nanopartikel in der Form zu verändern. Dabei konnten bisher jedoch nur Anfangs- und Endzustand dokumentiert werden. Die Zwischenstadien, die die Partikel hierbei durchlaufen, waren durch die bisher verwendeten Untersuchungsmethoden nicht zugänglich. In diesem Kapitel werden nun experimentelle Ergebnisse vorgestellt, die erste Aussagen über die Kurzzeitdynamik der Verformung machen können. Hierbei wird ein intensiver Laserimpuls verwendet, um Formveränderungen der Partikel anzuregen. Dies spiegelt sich in einer Transmissionsänderung der Probe wider, welche mit Hilfe eines zweiten, zeitverzögert eingeschalteten Impulses detektiert wird.

### 5.1 Zeitverhalten bei der Anregung mit einem Impuls

Die experimentelle Anordnung der zeitaufgelösten Experimente ist in Abschnitt 3.4.3 beschrieben. Ermittelt werden zwei Meßwerte, die die Transmissionsänderungen der Probe während bzw. lange nach der Anregung mit einem intensiven Laserimpuls wiedergeben. Der erste Wert beinhaltet die momentanen (transienten) Änderungen, der zweite beschreibt die permanente Transmissionsänderung der Probe nach der Bestrahlung, wie sie auch ein Spektrometer bei dieser Wellenlänge messen würde.

Alle in diesem Kapitel beschriebenen Messungen wurden an Proben derselben Serie durchgeführt. Es handelt sich hierbei um polydisperse Proben, deren Originalspektrum in Abb. 5.1 wiedergegeben ist. Das Maximum der Extinktion liegt in diesem Fall bei 411 nm. Auffallend ist die deutliche Asymmetrie des Spektrums, die sich besonders in einer erhöhten Extinktion bei ca. 500 nm widerspiegelt, verglichen mit anderen in dieser Arbeit dargestellten Probenspektren.

#### 5.1.1 Anregung mit unterschiedlicher Intensität

Wie schon in Kapitel 4 ausführlich beschrieben, ist eine bestimmte Mindestintensität nötig, um permanente spektrale Veränderungen der silberpartikelhaltigen Gläser zu erzeugen. Absorptionsänderungen aufgrund von Plasmonenbanden ergeben sich jedoch auch bei sehr viel geringeren Intensitäten. In diesem „reversiblen“ Intensitätsbereich, in dem keine perman-

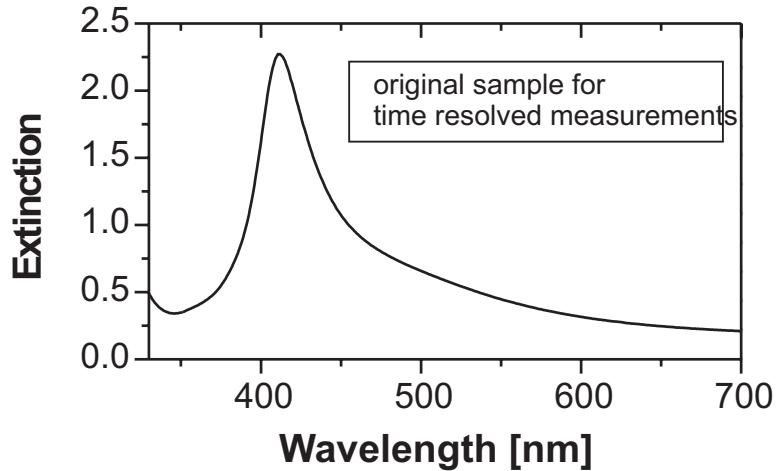


Abbildung 5.1: Spektrum der Probe, die für alle zeitaufgelösten Messungen verwendet wurde.

ten spektralen Veränderungen der Probe zu beobachten sind, wurden in den letzten Jahren bereits eine Reihe von Untersuchungen zu den Relaxationsmechanismen der Plasmonenanregung durchgeführt (vgl. auch Kap. 2). Im Rahmen der hier dargestellten Untersuchungen wurden entsprechende Experimente herangezogen, um die Unterschiede zwischen den beiden Intensitätsregimen (reversibel/irreversibel) deutlich zu machen.

In Abbildung 5.2 sind zwei erste Meßergebnisse dargestellt. Zur Bestimmung dieser Kurven waren die meisten experimentellen Bedingungen identisch. Dies gilt insbesondere für die Strahlprofile von Anrege- und Abfrageimpuls sowie deren relative räumliche Lage. Die Wellenlänge beider Impulse lag jeweils bei 400 nm. Der einzige variierte Parameter war die Energie des Anregungsimpulses. Die beiden gezeigten Messungen wurden mit Energiedichten des Anregeimpulses von 2,5 (gefüllte Punkte) bzw. 0,5  $J/cm^2$  (offene Quadrate) durchgeführt. Da Strahldurchmesser und Impulsdauer nicht verändert wurden, sind die Änderungen von Energiedichten und Intensität proportional zu denen der Energie. Der Abfrageimpuls war in beiden Fällen so schwach, daß er selbst keine spektralen Änderungen erzeugen konnte.

Die Ordinate von Abb. 5.2 gibt die *Unterschiede* zwischen ursprünglicher und transient gemessener Extinktion wieder. Positive Werte repräsentieren hierbei eine Extinktionerniedrigung. Alle vier Teilgraphen stellen die gleichen Messungen. Um die Prozesse zu verdeutlichen, wurden die Abszisse von oben nach unten um jeweils einen Faktor 10 verkleinert. Um die Zeitauflösung dieses Experiments zu demonstrieren, wurde im Teilbild (a) die Autokorrelation des Anregeimpulses eingetragen.

Im rechten Teil der Einzelbilder wurde der Langzeitwert der Extinktionsänderung angegeben. Dieser Wert liegt bei der geringeren Anregeenergie bei  $0,012 \pm 0,005$  und ist damit einer Anregungsintensität zuzuordnen, die an der unteren Grenze für die Induzierung irreversible Prozesse liegt. Anders verhält es sich bei der Messung, die mit der höheren Energiedichte der Anregung durchgeführt wurde: Hier ist der Langzeitwert der Extinktionsänderung deutlich von Null verschieden und liegt bei  $0,37 \pm 0,01$ . Da positive Werte der Extinktionsänderung eine erhöhte Transmission bedeuten, läßt sich daraus schließen, daß die Originalbande der Probe durch die Bestrahlung abgebaut wurde, wie es ja auch aus den im Kapitel 4 beschriebenen Experimenten bekannt ist.

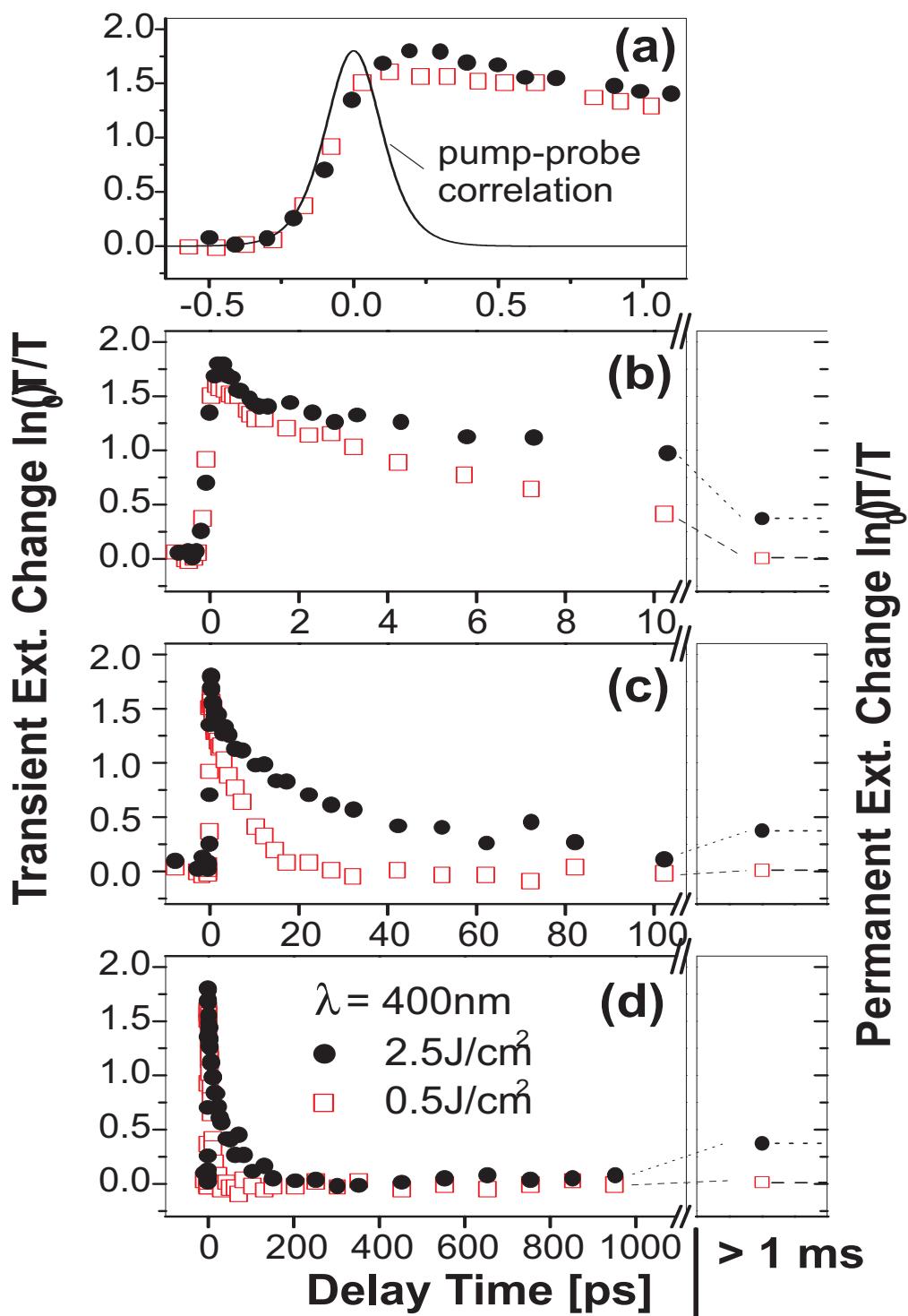


Abbildung 5.2: Messung der Dynamik von Partikelverformungen. Die Messung bei 400 nm Wellenlänge beschreibt Transmissionssänderungen bei der Originalbande, gibt also die Änderungen wieder, die an den runden Ursprungspartikeln stattfinden. Dargestellt ist in allen Graphen dieselbe Messung, wobei sich der dargestellte Zeitbereich von oben nach unten jeweils um einen Faktor zehn vergrößert. Im rechten Teil der Diagramme ist die permanente Transmissionssänderung dargestellt.

rel. Intensität	Zeitkonstante (ps)	max. Amplitude (a.u.)
1,00	$30 \pm 2,5$	1,80
0,43	$9,6 \pm 0,5$	1,65
0,20	$8,8 \pm 0,4$	1,60
0,09	$7,1 \pm 0,3$	1,45

Tabelle 5.1: *Intensitätsabhängigkeit von Zeitkonstante und Maximalamplitude bei ansonsten identischen experimentellen Bedingungen. Rel. Intensität 1 entspricht einer Energiedichte von ca.  $2,5 \text{ J/cm}^2$ .*

Betrachtet man sich nun die transienten Messungen, so fällt in Abb. 5.2 (a) zunächst auf, daß der Anstieg der Transmissionserhöhung (auch als „Ausbleichen“ bezeichnet) bei beiden Anregungsenergien langsamer ist als die Korrelation des Anregeimpulses (durchgezogene Linie) und seinen größten Wert bei ca. 200 fs zeigt. Auffallend ist, daß sich die Maximalamplitude der beiden Messungen um weniger als 10 % unterscheidet, obwohl die Energiedichten der Anregung um einen Faktor fünf differieren. Weitere Messungen bei anderen Energiedichten des Anregungsimpulses zeigen, daß selbst bei Energiewerten, die sich um einen Faktor elf unterscheiden, die Maximalamplitude nur um 20 % differiert. (vgl. auch Tabelle 5.1).

Die Relaxation der Anregung unterscheidet sich sehr viel deutlicher bei den beiden dargestellten Messungen: Bereits in Abb. 5.2(b) sind jeweils zwei Zeitkonstanten zu erkennen. Die erste dominiert bis zu einer Verzögerungszeit von ca. 1,5 ps und ist besonders gut bei der höheren Intensität zu sehen. Eine eindeutige Zeitkonstante läßt sich aufgrund der geringen Zahl der Meßpunkte jedoch nicht zuordnen. Bei längeren Zeiten wird der Abfall deutlich langsamer. Eine Anpassung durch einen einfach-exponentiellen Abfall im Zeitbereich zwischen 2 und 20 ps ergibt Zeitkonstanten von 30 ps bei höherer Anregungsenergie und ca. 8,8 ps bei niedrigerer Intensität (vgl. auch Tabelle 5.1).

Auch die weitere Zeitabhängigkeit des Abfalls, dargestellt in Abb. 5.2 (c) und (d) ist deutlich intensitätsabhängig: Bei der geringeren Anregeenergie (offene Quadrate) gibt es keine weiteren Zeitkonstanten über die beiden genannten hinaus. Die Anregung ist binnen 40 ps auf Null zurückgegangen. Bei der höheren Anregeenergie, die permanente Veränderungen der Probe induziert, ergibt sich ein anderes Bild: Bei ca. 50 ps Verzögerung fällt die Extinktionsänderung unter den Langzeitwert, um bei ca. 300 ps Verzögerung den Wert Null zu erreichen. Anschließend steigt die Extinktionsänderung mit einer Zeitkonstante von mehreren hundert Pikosekunden wieder an. Nach einer Nanosekunde, der experimentell maximal erreichbaren Verzögerung, hat die Extinktionsänderung noch nicht den Langzeitwert angenommen. Aus diesem Grund ist die Bestimmung einer Zeitkonstanten für diesen Anstieg schwierig.

Tabelle 5.1 gibt eine Zusammenstellung der Maximalamplituden des Ausbleichens sowie der Zeitkonstanten des Abfalls zwischen 2 und ca. 20 ps wieder. Die maximale Energiedichte des Anregungsimpulses entspricht hierbei ca.  $2,5 \text{ J/cm}^2$ . Dies entspricht der Messung aus Abb. 5.2, die mit gefüllten Kreisen wiedergegeben ist. Man erkennt in der Tabelle, daß die Relaxation der Anregung schneller ist, je geringer die Intensität des anregenden Impulses ist. Die Maximalamplituden sinken ebenfalls mit abnehmener Intensität, wobei beide Werte keine lineare Abhängigkeit von der Anregungsenergie zeigen.

Um genauer zu studieren, wie sich der Anstieg des Ausbleichens mit der Anregungsenergie verhält, wurde eine Serie von Messungen bei 395 nm Anregungswellenlänge durch-

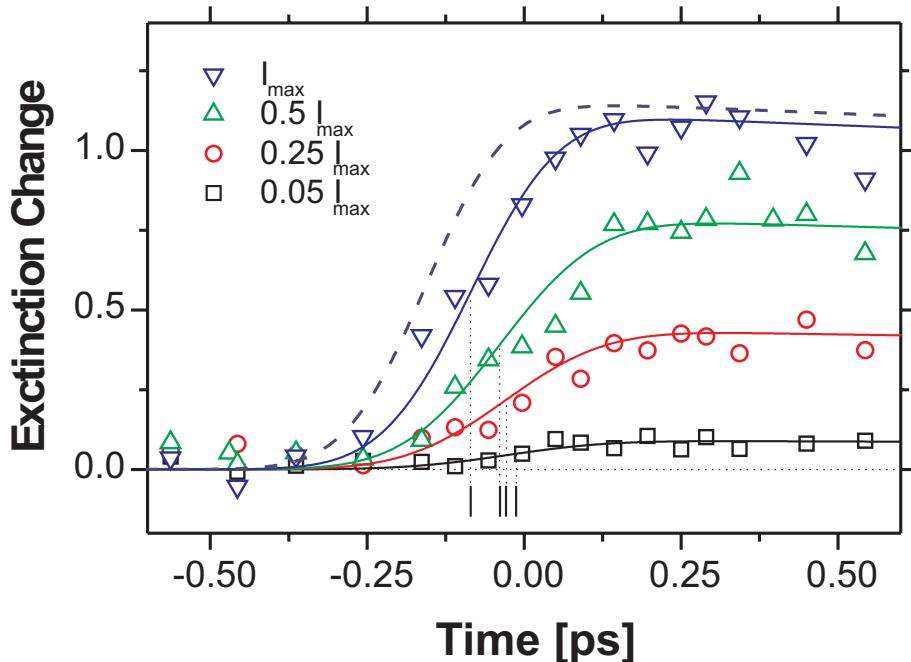


Abbildung 5.3: Ultrakurzzeitverhalten der Deformation bei verschiedenen Anregungsenergien. Pump- und Abfragewellenlängen lagen bei 395 nm. Bei den durchgezogenen Kurven handelt es sich um numerische Simulationen (Einzelheiten siehe Text).

geführt. Hierzu wurden die zeitliche und räumliche Überlagerung einmal einjustiert und im Verlauf des Experimentes nicht mehr verändert, sondern nur noch die Energie des Anregungsimpulses variiert. Dabei lag die maximale Energiedichte des Anregungsimpulses bei ca.  $0,5 \text{ J/cm}^2$ , also etwa genauso hoch wie bei der in Abb. 5.2 dargestellten Messung mit niedrigerer Energie. Bei den hier verwendeten Anregungsenergien wurden keine permanenten Extinktionsänderungen gemessen. Die Energie des Abfrageimpulses blieb konstant. Die Variation der Anregeenergie/intensität wurde mit Hilfe eines Dünnschichtpolarisators mit vorgelagerter  $\lambda/2$ -Platte realisiert. Der Polarisator garantiert eine weiterhin definierte Polarisation auf der Probe, während durch Drehung des Plättchens die Intensität des Anregeimpulses verändert werden konnte. Es kann ausgeschlossen werden, daß die Drehung der  $\lambda/2$ -Platte einen signifikanten Einfluß auf das Zeitverhalten hat.

Einige Messungen aus dieser Serie sind in Abb. 5.3 wiedergegeben. Analog zu den Ergebnissen, die in Abb. 5.2 dargestellt sind, steigt auch hier die Amplitude mit wachsender Anregungsenergie. Um diesen Effekt quantitativ zu bestimmen, wurde eine Modellfunktion zur Anpassung des Anstiegs der induzierten Transmissionserhöhungen verwendet. Dabei sollten zum einen die Maximalamplitude ermittelt werden, aber auch ein Parameter, der Aussagen darüber erlaubt, ob sich das Zeitverhalten des Anstiegs mit der Anregungsenergie verändert.

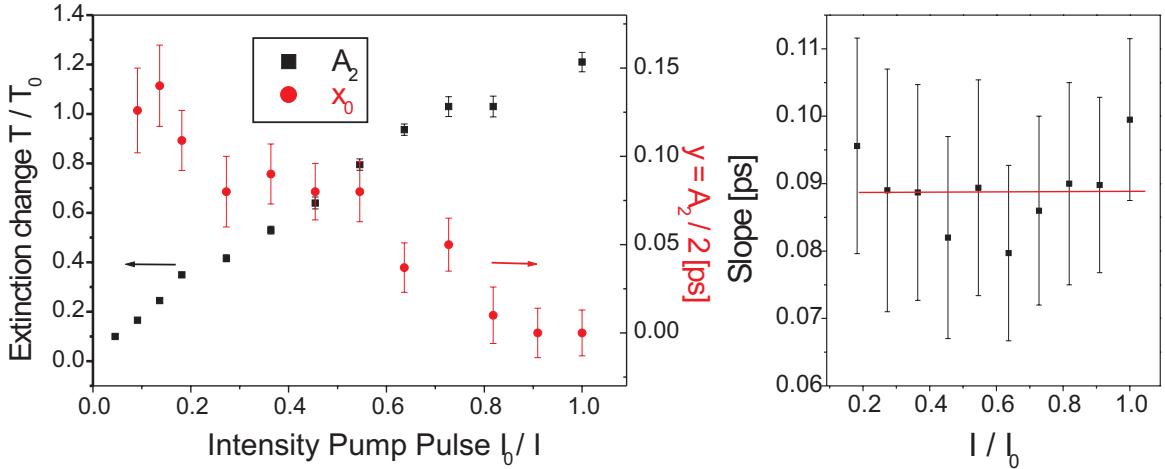


Abbildung 5.4: Anstieg des Ausbleichens. Wiedergegeben sind die Parameter, die sich aus einem Fit mit einer Boltzmann-Stufenfunktion ergeben. Links: Maximalamplitude und zeitliche Lage des Halbwertspunktes. Rechts: Steigung im Halbwertspunkt.

Diese Anforderungen erfüllt die Boltzmannfunktion:

$$y = A_1 + \frac{(A_2 - A_1)}{1 + \exp\left(\frac{x-x_0}{d}\right)} \quad (5.1)$$

Es handelt sich hierbei um eine Stufenfunktion. Dabei stehen  $A_1$  und  $A_2$  für Anfangs- und Endamplitude,  $x_0$  für die Lage des Halbwertspunktes  $y = (A_2 - A_1)/2$ , hierbei handelt es sich um den geforderten Parameter für die Gleichzeitigkeit.  $d$  gibt die Steigung im Halbwertspunkt an.

Die Parameter, die sich aus den Anpassungen ergeben, sind in Abb. 5.4 wiedergegeben. Die Anpasskurven selbst sind nicht dargestellt. Das rechte Diagramm gibt die Steigungen im Halbwertspunkt wieder. Im Rahmen der Fehler kann dieser Wert für alle Anregungsenergien als konstant angesehen werden. Das linke Diagramm stellt die Maximalamplituden sowie die relative zeitliche Lage der Halbwertspunkte bezogen auf den Wert, der mit maximaler Anregungsenergie gemessen wurde, dar. Mit abnehmender Anregungsenergie tritt die Lage dieses Zeitparameters zunehmend später auf. Bei einer relativen Intensität von ca. 0,1 entspricht die Verzögerung gegenüber der Maximalenergie 140 fs, also in der Größenordnung der Dauer des Anregungsimpulses. Diese Werte können durch apparative Gegebenheiten nicht erklärt werden. Im Rahmen der Fehler kann diese Kurve durch eine Gerade angepaßt werden.

Die Maximalamplitude des Ausbleichens entwickelt sich, wie bereits in Abb. 5.3 angedeutet: Mit wachsender Anregungsenergie steigen die Werte. Dieser Zusammenhang ist jedoch nicht linear. Daß die Abweichungen von der Linearität nicht so deutlich sind wie in Abb. 5.2, liegt an der insgesamt erheblich niedrigeren Energie der Anregung (diese Messungen wurden in einem Intensitätsbereich durchgeführt, der keine permanenten spektralen Veränderungen hervorruft).

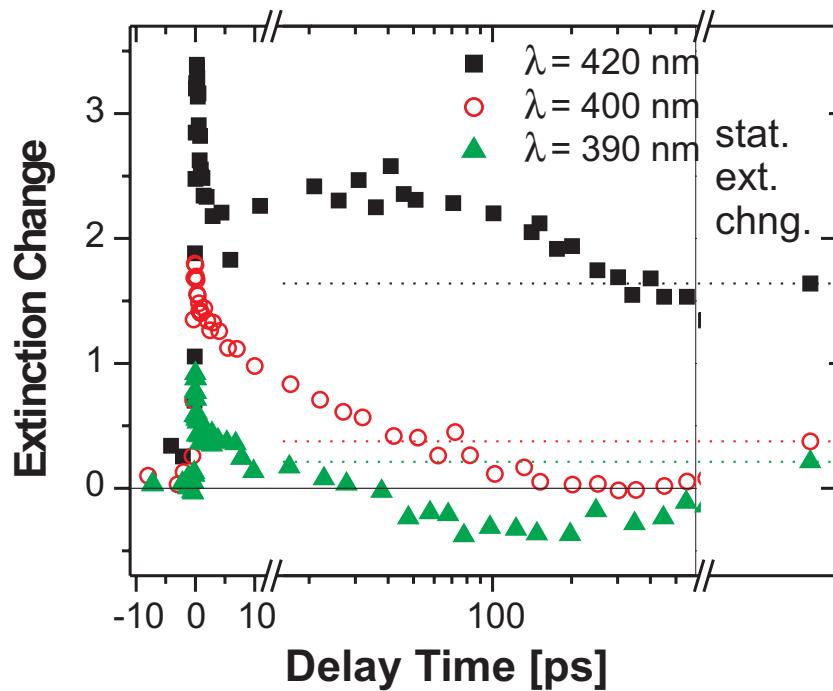


Abbildung 5.5: Zeitverhalten bei unterschiedlichen Wellenlängen, wobei Anrege- und Abfrageimpuls jeweils gleiche Wellenlängen hatten. In allen Fällen wurden permanente spektrale Veränderungen der Probe hervorgerufen.

### 5.1.2 Anregung mit unterschiedlichen Wellenlängen

Neben den im vorigen Abschnitt vorgestellten intensitätsabhängigen Untersuchungen zur Dynamik der Partikelverformung wurden auch Messungen mit unterschiedlicher Wellenlänge durchgeführt. Dabei handelte es sich jeweils um Experimente, bei denen Anrege- und Abfragewellenlänge gleich waren. Abb. 5.5 zeigt ein Beispiel. Man beachte in der Abbildung, daß sich die Skala der Abzisse bei 10 ps von linear zu logarithmisch ändert. Zum Vergleich ist die Kurve, die mit einer Wellenlänge von 400 nm entstanden ist, aus Abb. 5.2 übernommen. In allen dargestellten Fällen war die Intensität der Anregeimpulse so hoch, daß permanente spektrale Veränderungen in der Probe induziert wurden, wie man am Langzeitverhalten erkennen kann: Die permanente Extinktionsänderung ist ungleich Null.

Im Zeitbereich, in dem sich Anrege- und Abfrageimpulse überlappen, ergibt sich bei allen drei Kurven ein deutliches Ausbleichen, wobei die Maximalamplitude mit wachsender Wellenlänge steigt. Die Messungen wurden bei vergleichbaren aber leicht unterschiedlichen Intensitäten, Bündelradien und Überlappungsgeometrien durchgeführt. Daher kann keine Aussage über die lokal abgefragte Anregungsintensität gemacht werden, was wiederum keinen Rückschluß auf die Systematik der Maximalamplituden ermöglicht.

Bei allen Wellenlängen gilt, daß die Relaxation der Anregung zunächst einen Anteil zeigt, der eine Zeitkonstante von unter 2 ps hat. Bei längeren Zeiten zeigen sich jedoch deutliche Unterschiede im Relaxationsverhalten: Bei 400 nm Wellenlänge (offene Kreise) fallen die Meßwerte für die Extinktionsänderung bei 50 ps zunächst unter den Langzeitwert, um bei

ca. 300 ps den Wert Null zu erreichen und dann sehr langsam (außerhalb des dargestellten Zeitbereichs) den Langzeitwert zu erreichen.

Bei 420 nm Wellenlänge von Anregung und Abfrage (Quadrate) ergibt sich ein lokales Minimum der Extinktionsänderung bei ca. 7 ps, anschließend ein wieder wachsendes Ausbleichen, das einen zweiten Maximalwert bei ca. 40 ps hat. Daraufhin sinkt die Extinktionsänderung langsam, bis sie bei ca. 400 ps den Langzeitwert erreicht. Die vorliegenden Daten lassen keinen Schluß darauf zu, ob sich bei Verzögerungszeiten  $> 500$  ps zunächst niedrigere Werte als der Langzeitwert ergeben, oder ob oberhalb von 500 ps die Werte der Extinktionsänderung konstant bleiben.

Ein nochmals anderes Bild ergibt sich bei einer Meßwellenlänge von 390 nm: Hier erreicht das Ausbleichen bereits nach 10 ps den Langzeitwert, um bei ca. 40 ps die Null zu überschreiten und anschließend sogar negative Werte anzunehmen. Dies bedeutet, daß es sich hier um eine Extinktionserhöhung handelt. Das Extremum dieser Erhöhung liegt bei ca. 100 ps. Anschließend nehmen die Meßpunkte wieder größere Werte an, haben aber bei 600 ps noch nicht den Langzeitwert erreicht.

### 5.1.3 Langzeitverhalten

Meßzeiten, die über eine Nanosekunde hinausgehen, konnten mit dem bisher verwendeten Meßaufbau nicht realisiert werden. Um trotzdem Aussagen über das Zeitverhalten bei Verzögerungszeiten länger als 1 ns zu bekommen, wurde zur Abfrage ein Dauerstrichlaser bei 532 nm Wellenlänge verwendet (vgl. auch Seite 33). Eine Messung, die mit diesem Aufbau durchgeführt wurde, ist in Abb. 5.6 für einen Zeitbereich von 35 ns dargestellt. Als Probe wurde eine typische polydisperse Probe verwendet, die dichroitisches Verhalten nach der Bestrahlung zeigte.

Anders als bei den Messungen bei 400 nm Abfragewellenlänge ist hier eine Transmissionerniedrigung zu beobachten. Dies ist kompatibel zu den Ergebnissen aus Abschnitt 4.1.1. Dort wurde für beide Polarisationsrichtungen das Entstehen neuer Banden bei größeren Wellenlängen als der Originalbande beschrieben, wenn mit einem einzelnen Laserimpuls bestrahlt wurde. Die Transmissionerniedrigungen, die sich für lange Zeiten aus Abb. 5.6 ergeben, spiegelt dieses Ergebnis wider (0.95 für die parallele Komponente bzw. 0.88 für die senkrechte Komponente).

Die Entwicklung der Transmissionssänderung verläuft bei beiden Polarisationsrichtungen ähnlich, wenn auch mit unterschiedlichen Amplituden: Zunächst tritt bei kleinen Zeiten ein sehr steiler Abfall der Transmission auf. Anschließend steigt die Transmission innerhalb von wenigen Nanosekunden wieder an, um sich dann bei den Langzeitwerten zu stabilisieren. Dieses Experiment zeigt, daß als Obergrenze für die Dynamik – zumindest bei dieser Wellenlänge – ein Wert von ca. 5 ns angenommen werden kann. Die Tatsache, daß der Langzeitwert unter dem Maximalwert der Transmissionänderung liegt, kann so interpretiert werden, daß das Extinktionsmaximum der entstandenen Bande bei größeren Wellenlängen liegt als die Wellenlänge des Abfragelasers.

Die angegebenen Obergrenzen für die Zeitkonstanten der Produktentstehung sind direkt kompatibel zu den Messungen um 400 nm Wellenlänge, die das Verschwinden der Originalbande dokumentieren. Da in beiden Fällen Zeitkonstanten von ähnlicher Größenordnung ermittelt wurden, kann geschlossen werden, daß keine langlebigen Zwischenzustände zwischen dem Verschwinden der sphärischen Partikel und dem Auftreten der Produkte existieren. Der schnelle Abfall der Transmission in beiden Polarisationsrichtungen kann keine kleineren Zeit-

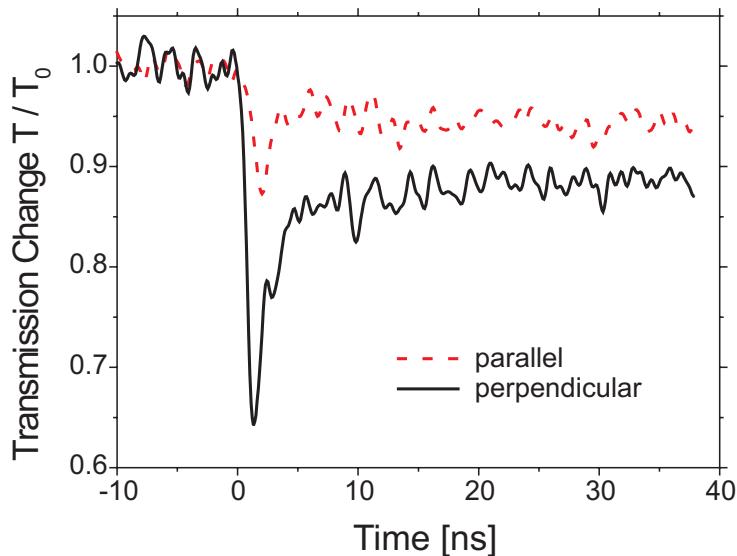


Abbildung 5.6: Zeitverhalten über mehrere Nanosekunden gemessen. Anregung: 400 nm Wellenlänge, 150 fs Impulsdauer. Abfrage: Dauerstrichlaser bei 532 nm Wellenlänge. Zeitauflösung des Experiments: ca. 2 ns.

konstanten wiedergeben als die Auflösung des Experiments zuläßt. Dadurch ist aber nicht ausgeschlossen, daß sich in dem Abfall, der hier – durch das Experiment bedingt – scheinbar innerhalb ca. 1 ns stattfindet, sehr viel kleinere Zeitkonstanten „verstecken“, die mit denen korreliert sind, die mit Wellenlängen um 400 nm bestimmt wurden.

#### 5.1.4 Analyse

Um die experimentellen Ergebnisse zu interpretieren, müssen die Messungen zunächst getrennt werden in solche, die permanente spektrale Änderungen wiedergeben und in solche, die reversibles Verhalten widerspiegeln. Über letztere gibt es bereits eine Reihe von Veröffentlichungen (siehe Kapitel 2), aus denen ein grundsätzliches Relaxationsverhalten der Anregung bekannt ist (s. z.B. [16]). Die in Abb. 5.2 dargestellte reversible Messung entspricht dem dort beschriebenen Verhalten einer sehr schnellen Anregung, die mit mehreren Zeitkonstanten wieder den Ausgangszustand erreicht. Auch die Tatsache, daß bei sinkenden Anregungsenergien die Zeitkonstanten kleiner werden (Tabelle 5.1), ist bereits beschrieben worden [25]. Mit Hilfe zeitaufgelöster Messungen die irreversiblen Veränderungen zu verfolgen, die sich bei Partikelverformung ergeben, ist jedoch eine neuartige Einsatzmöglichkeit einer etablierten Meßmethode. Dabei kann davon ausgegangen werden, daß die Relaxationsterme, die für reversibles Verhalten beschrieben worden sind, bei irreversiblen Prozessen ebenfalls vorhanden sein müssen, da auch hier die Anregungsenergie zunächst in das Elektronensystem eingebracht wird und von dort equilibrieren muß. Die sich aus dem Vergleich ergebenden Unterschiede zwischen reversiblen und irreversiblen Prozessen sollten sich dann jedoch eindeutig letzteren zuordnen lassen.

Im vorliegenden Fall bedeutet dies, daß die beobachteten Extinktionsänderungen bei Verzögerungszeiten länger als 30 ps diesen permanenten Veränderungen zugewiesen werden

müssen. Eine Dynamik bei diesen Verzögerungszeiten wurde bei allen verwendeten Anregungswellenlängen gemessen, auch wenn das spezielle Verhalten stark von der Wellenlänge abhängt. Es soll in diesem Zusammenhang nochmal darauf hingewiesen werden, daß sich ein solches Langzeitverhalten auch aus Abb. 5.2 (indirekt) ergibt: Auch wenn die Transmissionsänderung bei ca. 300 ps Verzögerung scheinbar auf Null abgefallen ist, so weist die Tatsache, daß es einen von Null verschiedenen Langzeitwert gibt, darauf hin, daß es eine Entwicklung zu diesem Wert hin geben muß, die außerhalb des dokumentierten Zeitbereichs von 1 ns liegt. Ob die beobachtete Zeitkonstante von ca. 30 ps in die Systematik der steigenden Zeitkonstanten mit wachsender Intensität im reversiblen Intensitätsregime einzuordnen ist oder bereits Ausdruck eines irreversiblen Verhaltens ist, kann aus den vorliegenden Messungen nicht abschließend geklärt werden.

Das sehr unterschiedliche Zeitverhalten der Messungen, die mit nur schwach unterschiedlichen Wellenlängen durchgeführt wurden, weist darauf hin, daß es sich hier nicht nur um ein einfaches Ausbleichen einer Bande mit anschließender Relaxation handeln kann. Dieses Verhalten ist ein deutliches Zeichen, daß es sich (zusätzlich) um eine Bandenverbreiterung und/oder -verschiebung handeln muß. Aus Abb. 5.5 ergibt sich, daß eine solche transiente Verschiebung der Ursprungsbande zu *kleineren* Wellenlängen hin stattfinden muß. Auch die kurzfristige Bildung neuer Banden durch Zwischenzustände bei der Partikelverformung kann nicht ausgeschlossen werden. Genaue Auskunft darüber kann nur eine Messung geben, die zur Abfrage nicht nur die Anregungswellenlänge zur Verfügung hat, sondern einen Spektralbereich, der sich über das gesamte sichtbare Spektrum zieht. Solche Experimente sind in Vorbereitung, konnten jedoch im für diese Arbeit vorgegebenen Zeitrahmen nicht mehr durchgeführt werden.

In Kapitel 4 werden Hofbildung und Teilchenverformung getrennt diskutiert. Bei den hier vorgestellten Experimenten ist eine solche Zuordnung nicht möglich, da die verwendeten Wellenlänge nicht dazu geeignet sind, Dichroismus nachzuweisen: Die Abfragefrequenz lag innerhalb der Plasmonenbande der sphärischen Partikel. Die Messung beschreibt also nur deren Abbau. Dieser jedoch zeigte keinerlei Dichroismus, wie alle Messungen aus Kapitel 4 zeigen, sondern es handelt sich um ein rein isotropes Phänomen, unabhängig davon, ob die entstehenden Banden eine polarisationsabhängige Aufspaltung zeigten oder nicht. Aus diesen Gründen lassen die hier vorgestellten zeitaufgelösten Experimente keine Aussage über das Produkt der Verformung zu (mit Ausnahme der Messungen mit 532 nm Wellenlänge, die aber eher der Übersicht dienen).

### Modellannahmen

Bevor hier einige Theorien zur Partikelverformung vorgestellt werden, die auf dem gemessenen Zeitverhalten basieren, soll zunächst eine allgemeine Erklärung der Messungen aus Abb. 5.3 vorgestellt werden, um die Tatsache zu deuten, daß bei steigender Anregungsenergie eine charakteristische Zeit für die Anregung früher zu beobachten ist als bei kleiner Energie. Dieses Phänomen und auch die nichtlineare Abhängigkeit der Amplitude von der Anregungsenergie sind mit experimentellen Ergebnissen, die aus Sättigung resultieren, kompatibel. Um diese Theorie zu überprüfen, wurde ein sehr allgemeines Modell für Anregung und Relaxation (der Plasmonen) verwendet, das drei Energieniveaus beinhaltet (vgl. Abb. 2.6 in Abschnitt 2.3.1), wobei  $<0>$  den Grundzustand bezeichnet,  $<2>$  den Energiezustand, in den die Anregung stattfindet, im vorliegenden Fall mit der Plasmonenanregung zu identifizieren, und einen Zwischenzustand  $<1>$ , der durchlaufen wird, bevor der Grundzu-

stand wieder erreicht wird. Es muß in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen werden, daß es sich bei Plasmonen um bosonische Quasiteilchen handelt, bei denen ein Ausbleichen prinzipiell nicht möglich ist. Daß trotzdem ein Ausbleichen zu beobachten ist, läßt sich nur durch das postulierte Zwischenniveau erklären. Zwei Zeitkonstanten für die Relaxation ergeben sich dadurch:  $\tau_{21}$ , das die Elektronenthalmalisierung wiederspiegeln soll, und  $\tau_{10}$ , das für die Elektron–Phonon–Kopplung und die Gitter–Matrix–Thermalisierung steht.

Für die Simulation wurden folgende Annahmen und Parameter verwendet: Im Experiment lag die Impulsdauer bei ca. 150 fs. Realistische Werte für die beiden Zeitkonstanten  $\tau_{21}$  und  $\tau_{10}$  sind:  $\tau_{21} = t_p/20$ , also ca. 7,5 fs, und  $\tau_{10} = 100 t_p$ , also 15 ps. Beides entspricht in etwa Werten, wie sie in der Literatur veröffentlicht sind [20] bzw. selbst bestimmt wurden (Tabelle 5.1). Der für die Sättigung bestimmende Parameter ist das Produkt aus Absorptionsquerschnitt  $\sigma$  und Anregungsintensität  $I$ . Da letztendlich nur relative Intensitäten eine Rolle spielen werden, kürzt sich  $\sigma$  aus der Rechnung heraus, so daß für die Simulation ein beliebiger Wert verwendet werden kann. Ähnliches gilt für die Anregungsfrequenz  $\nu$ , solange diese einen konstanten Wert annimmt, wie es bei den beschriebenen Experimenten der Fall war. Die Impulsdauer  $t_p$  wird als freier Anpaßparameter gewählt, um später das verwendete Modell auf seine Konsistenz prüfen zu können.

Der Satz von Ratengleichungen (2.4) wurde mit den angegebenen Werten numerisch simuliert. Anschließend wurden die sich ergebenden Amplituden auf die Meßergebnisse renormiert. Die in Abb. 5.3 eingetragenen durchgezogenen Kurven geben eine solche Simulation mit dem freien Parameter  $t_p = 200 \text{ fs}$  wieder. Wie man erkennt, stimmen Messung und Rechnung für alle vier Intensitätswerte gut überein. Da es sich hier um ein Sättigungsphänomen handelt, läßt sich auch eine theoretisch erreichbare Maximalamplitude bestimmen. Diese liegt (in relativen Werten) bei 1,2 und ist als gestrichelte Linie in Abb. 5.3 wiedergegeben. Dies ist kompatibel zu der Beobachtung, daß die für diese Meßreihe verwendete Maximalintensität in etwa derjenigen entspricht, ab der irreversible Veränderungen der Probe zu beobachten sind. Hieraus muß geschlossen werden, daß der Beginn irreversibler Prozesse mit Sättigungsphänomenen in Zusammenhang stehen könnten.

### Theorien zur Partikelverformung

Wie kann man sich nun den Prozeß der Partikelverformung vorstellen? Man beachte, daß die Unterschiede im Zeitverhalten zwischen reversibler und irreversibler Anregungsenergie erst bei Zeitkonstanten nachgewiesen konnten, die im Bereich von 50 ps und länger liegen. Zu diesen Zeiten ist der Anregungsimpuls, der eine Dauer von ca. 150 fs hat, schon lange völlig abgeklungen. Eine Frage, die sich damit stellt, ist die nach dem „Richtungsgedächtnis“ der Probe. Alle Experimente, die in Kapitel 4 vorgestellt wurden, zeigen, daß die Polarisation des Lasers die Ausrichtung des Dichroismus beeinflußt, auch wenn die genaue Abhängigkeit, insbesondere bei mehreren Laserimpulsen, noch untersucht werden muß. Wie kann nun diese Richtungsinformation für Zeiten von mehreren hundert Pikosekunden erhalten bleiben?

Zwei grundsätzliche Erklärungsmodelle müssen nun im Zusammenhang mit den experimentellen Ergebnissen diskutiert werden:

- Der gesamte Verformungsprozeß einschließlich Hofbildung findet innerhalb der ersten 500 fs statt und läßt sich mit den hier verwendeten experimentellen Mitteln nicht mehr auflösen. Dann ist das unterschiedliche Zeitverhalten zwischen Intensitäten, die zu reversiblen bzw. irreversiblen Änderungen führen, nur noch durch Thermalisierungsprozesse erklärbar.

- Durch den Laserimpuls findet keine direkte Verformung des Partikels statt, sondern er sorgt nur für eine hohe lokale Energiedichte sowie für ein „Richtungsgedächtnis“. Die eigentlichen Verformungsprozesse finden erst später auf der beobachteten Zeitskala von einigen hundert Pikosekunden statt.

Um Partikel einer Größe zu verformen, wie sie in den für die vorliegenden Experimente verwendeten Proben vorkommen, muß ein erheblicher Materialtransport stattfinden. Dies gilt natürlich in erster Linie für Silberatome, die ihren Platz wechseln müssen, es sollte aber nicht vergessen werden, daß auch die Glasmatrix bewegt werden muß, damit das Partikel in neuer Form Platz findet. Um nun abzuschätzen, wie lange eine Partikelverformung dauert, wurde angenommen, daß sich ein Silberatom maximal mit Schallgeschwindigkeit bewegen kann (2800 m/s bei Raumtemperatur). Das bedeutet, daß für einen Weg von 1 nm bereits 400 fs benötigt werden. Der tatsächliche Verformungsprozeß beinhaltet jedoch Wege, die deutlich länger sind. Hinzu kommt, daß sich die Silberatome nicht frei bewegen können, sondern sowohl durch die Glasmatrix behindert werden als auch durch den eigenen Kristallverbund. Weiterhin werden in der Literatur Zeitkonstanten für die Elektron–Phonon–Kopplung angegeben, die im Bereich der hier verwendeten Impulsdauern oder länger liegen (vgl. Kapitel 2), vorher erreicht der Energieeintrag gar nicht die Atomröhre des Silbers. Aus diesen Argumenten kann gefolgert werden, daß der erste oben genannte Fall praktisch ausgeschlossen ist.

Der zweite diskutierte Fall stellt keine Herausforderungen an schnelle Transportraten von Silberatomen, da der Gleichgewichtswert der Transmissionsänderung auch nach 1 ns noch nicht erreicht ist. Hier stellt sich jedoch das Problem des oben erwähnten Richtungsgedächtnis. Eine mögliche Erklärung wäre die Ionisation des Silberpartikels im elektrischen Feld des Laserimpulses. Eine solche Ionisation von Silberclustern ist in Flüssigkeit bereits als zwei–Photonen–Prozeß beschrieben worden. Dieser Prozeß wurde auch verantwortlich gemacht für die Fragmentation der entsprechenden Partikel [37, 78].

Abbildung 5.7 illustriert den möglichen Ablauf: Durch die hohen Feldstärken, die während des Laserimpulses auf das Partikel einwirken, wird ein Teil der Elektronen aus dem Teilchen herausgetrieben und von der Glasmatrix eingefangen, dargestellt durch die kleinen offenen Punkte in Abb. 5.7. Dies passiert, bevor eine klassische Erwärmung von Partikel und Matrix möglich ist (siehe z.B. [79]). Bei linearer Polarisation des Laserimpulses wird die entstehende Elektronenverteilung im Glas anisotrop sein, wobei sich entlang der durch die Polarisation vorgegebenen Achse mehr Elektronen aufhalten als senkrecht dazu. Da als Lebensdauern von in Potentialtöpfen gebundenen Elektronen z.B. in Wasser Werte im Bereich von Nanosekunden angegeben werden [80], ist eine schnelle Rekombination von Elektronen und dem nun ionisierten Rumpfteilchen nicht möglich.

Durch das entstandene gerichtete elektrostatische Feld wandern nun Silberionen aus dem Partikel in Richtung der Elektronen, wobei die Abspaltung zusätzlich begünstigt wird durch die einsetzende Aufheizung des Partikels. Eine solche Abspaltung von Einzelionen wird bevorzugt in den Bereichen der größten durch die Elektronen erzeugten Feldstärken stattfinden (vgl. Abb. 5.7). Daraus folgt, daß es sich bei den in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen dargestellten anisotropen Zentralteilchen um von der Seite abgebildete Disken handeln muß.

Werden Impulse mit zirkularer Polarisation eingestrahlt, sollte der Prozeß der Elektronenabspaltung ohne Vorzugsrichtung stattfinden, so daß die anschließende Abtrennung der Silberionen vom Zentralpartikel isotrop in alle Raumrichtung geschehen wird, woraufhin ein

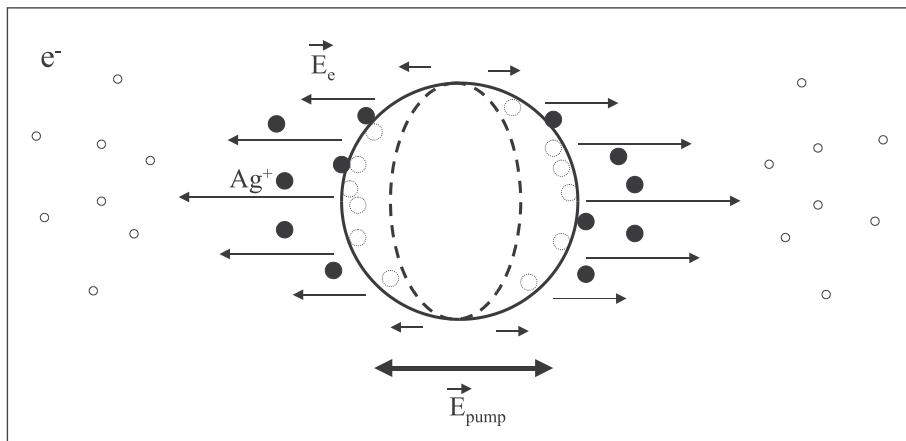


Abbildung 5.7: Erklärungsmodell zur Partikelverformung bei linear polarisierten Laserimpulsen. Der Doppelpfeil bezeichnet die Polarisationsrichtung des Lasers, die einfachen Pfeile stehen für das von den Elektronen erzeugte elektrostatische Feld. Die gefüllten Kreise geben Silberionen wieder, deren Fehlstellen im Partikel werden durch gestrichelte offene Kreise dargestellt. Die gestrichelte Ellipse gibt die Form des Zentralpartikels nach der Silberabspaltung an, wie es sich auch in elektronenmikroskopischen Abbildungen zeigt. Nicht dargestellt ist der entstehende Hof kleiner Silberpartikel.

kleineres sphärisches Zentralpartikel zurückbleibt als vor der Bestrahlung.

Eine rein termisch induzierte Freisetzung von Elektronen kann jedoch als Begründung auch nicht vernachlässigt werden. Eine typische Austrittsarbeit von Elektronen aus makroskopischen Silberoberflächen beträgt 4,6 eV [81]. Dies entspricht einer Temperatur von  $5 \cdot 10^4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Schätzt man aus dem Energieeintrag des Laserimpulses die Temperaturerhöhung in dem Gitter eines Partikels ab, so erreicht man bereits hier problemlos entsprechende Temperaturen, so daß die reine Elektronentemperatur vor der Gitterthermalisierung leicht noch um einiges höher liegen kann. Eine thermische Emission von Elektronen ist also auch vorstellbar. Diese wäre jedoch nicht gerichtet.

Nach der Rekombination von Ionen und Elektronen kann eine Diffusion der nun neutralen Atome und eine Teilchenaggregation durch das Aufheizen der Matrix, die durch die Gitter-Matrix-Kopplung hervorgerufen wird, beschleunigt werden. Der nun erzeugte Zustand von kleinen neutralen Partikeln um ein isotropes oder anisotropes Zentralteilchen wird durch die nachfolgende Abkühlung der Matrix stabilisiert.

Alle diskutierten Fälle stellen langsame Prozesse dar, für die ein Aufheizen von Partikel und Matrix wichtig bzw. unverzichtbar ist. Diese Prozesse schließen sich gegenseitig nicht aus, sondern bieten vielmehr in der Kombination eine Erklärung für die beobachteten anisotropen Zentralpartikel in einem sphärischen Hof. Die für die Thermalisierung von Gitter und Matrix in der Literatur diskutierten Zeitkonstanten sind kompatibel mit denjenigen, die im Rahmen dieser Arbeit für irreversible Prozesse bestimmt wurden.

Welche Auswirkungen hat eine Ionisation der Partikel nun auf die gemessenen Änderungen in der Extinktion? Es ist bekannt, daß Silbercluster, denen ein Elektron fehlt, Spektren zeigen mit einer leichten Rotverschiebung und Verbreiterung verglichen mit ungeladenen Clustern [82]. Dies ist vereinbar mit den dargestellten frequenz- und zeitabhängigen Messungen. Genauere Aussagen lassen sich aber nur durch Experimente machen, die zur Abfrage

ein breites Spektrum verwenden. Dann kann auch die spektrale Auswirkung der im Glas eingefangenen Elektronen untersucht werden.

## 5.2 Zeitverhalten bei Anregung mit Impulsfolgen

Nicht nur die Relaxationsdynamik nach Anregung mit einem einzelnen Impuls war hier von Interesse, auch die Veränderung der Probe nach sukzessiver Einstrahlung mehrerer Impulse auf eine Stelle wurde untersucht. Hierzu wurde eine polydisperse Probe mit einer Folge von Impulsen der Wellenlänge 400 nm und 150 fs Impulsdauer sowie einem zeitlichen Abstand von 1 ms bestrahlt. Zur Abfrage diente der Dauerstrichlaser bei 532 nm Wellenlänge. Abb.5.8 gibt ein typisches Ergebnis wieder.

Auch in diesem Fall zeigen die beiden charakteristischen Polarisationen ein unterschiedliches Verhalten, die Probe weist also (zumindest kurzfristig) Dichroismus auf. Trotz des relativ großen Rauschens erkennt man insbesondere bei der senkrechten Polarisation sehr deutlich die Sprünge in der Transmissionsänderung mit jedem neuen Laserimpuls. Dabei ist die Sprunghöhe beim ersten Impuls mit Abstand am größten und nimmt kontinuierlich ab. Auffallend ist die Tatsache, daß sich die Transmission nach dem zehnten Impuls (bei 9 ms) wieder erhöht, um dann bei einem Wert von ca. 0,6 annährend konstant zu bleiben. Das Verhalten der parallelen Komponente ist analog, wobei das Minimum bei 9 ms im Rahmen des Fehlers, der durch das Rauschen entsteht, liegt. Bei dieser Komponente stabilisiert sich der Langzeitwert bei ca. 0,8.

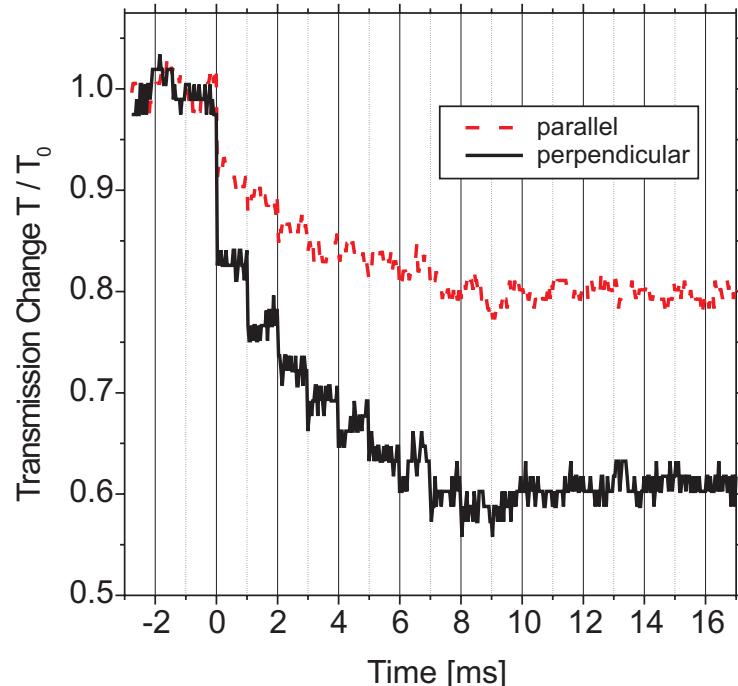


Abbildung 5.8: *Dynamik bei Einstrahlung mehrerer Impulse: Anregung mit 400 nm Wellenlänge, 150 fs Impulsdauer, Impulsabstand 1 ms, Abfrage mit einem Dauerstrichlaser bei 532 nm.*

Diese Messung bestätigt die Ergebnisse aus Abschnitt 4.1.2, die bereits auf spektralem Wege darauf hinwiesen, daß eine mehrfache Bestrahlung spektrale Verschiebungen zur Folge hat, die durch Variation der Bestrahlungsintensität nicht ersetztwerden können. Diese spektralen Verschiebungen zeigen sich hier nun zeitlich anhand einer ausgesuchten Wellenlänge. Es gibt drei Erklärungsmuster für die Tatsache, daß sich die Transmission der Probe bei 532 nm zunächst mit jedem Laserimpuls verringert. Dies kann zum einen durch ein Wandern einer Bande mit konstanter Breite und Maximalamplitude zu längeren Wellenlängen hin entstehen. Wandert die Lage des Maximums dann über den Wert der Abfragewellenlänge hinaus, erhöht sich die Transmission bei dieser Wellenlänge wieder, wie es auch für die senkrechte Komponente zu beobachten ist. Eine zweite Möglichkeit ist eine Bande mit konstanter Breite und nicht variierender Lage des Maximums. Steigt in diesem Fall die Extinktionsstärke, so ist auch an der Flanke dieser Bande eine verringerte Transmission zu beobachten. Die dritte Möglichkeit ist eine Bande mit konstanter Maximumslage und Extinktionsstärke aber wachsender Bandbreite.

Die spektralen Untersuchungen weisen darauf hin, daß es sich um eine Kombination aus allen drei Fällen handelt, wobei nur das Wandern der Maximumslage über die Abfragefrequenz hinweg eine anschließende Transmissionserhöhung erlaubt, wie sie die senkrechte Komponente zeigt. Genauere Aussagen lassen sich nur durch eine Abfrage mit weißen Licht machen, die für die nahe Zukunft geplant sind.

### 5.3 Zusammenfassung

Die Gestaltsänderung metallischer Nanopartikel konnte anhand dynamischer Messungen an der Frequenzposition der „verschwindenden“ runden Partikel nachgewiesen werden. Das Zeitverhalten unterscheidet sich wesentlich von dem, das eine reversible Anregung der Plasmonenresonanz hervorruft: Die Zeitkonstanten werden länger, es gibt Hinweise, daß sich die ursprüngliche Bande kurzzeitig verschiebt und verbreitert. Die Messungen um 400 nm Wellenlänge können nur die Verringerung der Originalbande verfolgen, so daß über das Entstehen der Produkte keine Aussage gemacht werden kann. Es konnte aber nachgewiesen werden, daß der Entstehungsprozeß innerhalb einiger Nanosekunden abläuft. Dies ist kompatibel mit den erheblichen Materialtransporten, die sowohl für die Hofbildung als auch für die Partikelverformung nötig sind. Aus den elektronenmikroskopischen Untersuchungen ergibt sich, daß die Polarisation der Laserimpulse die Richtung der anisotropen Teilchenverformung vorgibt. Für den Mechanismus, der das Richtungsgedächtnis der Probe über die Dauer der Impulse von 150 fs hinaus bis in den Nanosekundenbereich konserviert, gibt es erste Modellvorstellungen.

## Kapitel 6

# Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, den Effekt der Formveränderung metallischer Nanopartikel in dielektrischer Matrix durch die Einwirkung ultrakurzer Laserimpulse zu untersuchen. Da dies ein vollständig neuartiges Phänomen war, das vorher noch nicht beschrieben wurde, liegt der Schwerpunkt zunächst in der breiten Beschreibung der Beobachtungen. Diese wurden hauptsächlich an Silberpartikeln in Glasmatrix durchgeführt. Zur Bestrahlung wurden ein Titan–Saphir–Lasersystem und ein Nd:YLF–Lasersystem verwendet. Als Untersuchungsmethoden dienten vor allen Dingen die optische Spektroskopie, zum Teil auf mikroskopischer Basis, und elektronenmikroskopische Aufnahmen.

Der einfachste zu untersuchende Fall ist die Bestrahlung einer silberpartikelhaltigen Glasprobe mit einem einzelnen Laserimpuls (Titan–Saphir–Laser), dessen Wellenlänge innerhalb der Extinktionsbande der Probe liegt. Diese wird durch Oberflächenplasmonen der Silberpartikel hervorgerufen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmalig gezeigt, daß durch die Bestrahlung aus einem runden Silberpartikel ein Zentralpartikel entsteht, das von einem Hof kleiner Silberpartikel umgeben ist. Ist der Laserimpuls linear polarisiert, erscheinen in den elektronenmikroskopischen Aufnahmen zusätzlich längliche Zentralteilchen, wobei die lange Achse senkrecht zur Polarisationsrichtung des Laser ausgerichtet ist. Hierbei handelt es sich um einen Nichtgleichgewichtszustand, der durch die starre Glasmatrix stabilisiert wird. Durch diese Formveränderungen wird auch das charakteristische optische Spektrum der Proben verändert: Es findet eine Rotverschiebung der Extinktionsbanden statt. Wird das Zentralteilchen anisotrop verformt, taucht zusätzlich dichroitisches Verhalten auf. In diesem Fall korrespondiert die größere Rotverschiebung mit der längeren Achse der Zentralpartikel. Durch Erwärmen der Matrix auf Temperaturen oberhalb der Glastransformationstemperatur können alle anisotropen Effekte rückgängig gemacht werden.

Art und Stärke der spektralen Verschiebungen zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Intensität des eingestrahlten Lichtes. Bei nicht zu hohen Intensitäten tritt zunächst eine isotrope Rotverschiebung der Extinktionsbande auf — auch bei polarisierten Laserimpulsen. Erst wenn die Intensität weiter erhöht wird, zeigt sich zusätzlich Dichroismus. Daraus wird gefolgert, daß die Hofentstehung bei kleineren Intensitäten möglich ist als die Verformung der Zentralpartikel.

Experimente zur Bestrahlung einer Stelle mit mehreren Impulsen zeigten, daß hierdurch weitere deutliche spektrale Änderungen erzeugt werden können. Dabei entwickeln sich die beiden ausgezeichneten Spektralkomponenten, deren Polarisationsrichtung parallel bzw. senkrecht zu der der Laserimpulse ausgerichtet sind, sehr unterschiedlich: Bei wenigen eingeschalteten Impulsen ist die senkrechte Komponente zunächst stärker rotverschoben gegenüber

der Originalbande als die parallel Komponente. Mit zunehmender Zahl der eingestrahlten Impulse verschiebt sich die parallele Komponente kontinuierlich zu größeren Wellenlängen hin, um bei sehr vielen Impulsen in der Amplitude deutlich abzunehmen. Die senkrechte Komponente zeigt bei wenigen Impulsen zunächst eine ähnliche Rotverschiebung, die aber bei ca. 30 Impulsen ihr Maximum aufweist. Anschließend verschwindet diese Bande langsam und eine neue entsteht bei Wellenlängen, die kleiner sind als die Originalbande der runden Partikel. Der zugrundeliegende Mechanismus der Teilchenverformung, die diese spektralen Veränderungen zur Folge haben, ist noch nicht verstanden.

Es konnte gezeigt werden, daß durch die Verwendung zirkular polarisierten Lichtes bei der Bestrahlung kein Dichroismus erzeugt wird, sondern nur runde Zentralpartikel mit einem ebenfalls runden Hof auftreten. Diese erzeugen eine isotrope Rotverschiebung der Plasmonenbande.

Neben der Bestrahlung einer Stelle mit Impulsen wurden die Auswirkungen der Bestrahlung größerer Flächen untersucht. Auch hier konnte Dichroismus erzeugt werden. Der Farbeindruck der Proben kann insbesondere bei Verwendung des Nd:YLF-Lasersystems bereits durch geringfügige Variation der Bestrahlungsparameter dramatisch verändert werden.

Der beschriebene Effekt der dichroitischen Bandenverschiebung wurde auch an in Glas eingebetteten Goldpartikeln nachgewiesen. In einer Sol-Gel-Matrix enthaltene Silberpartikel zeigten bislang nur isotrope spektrale Veränderungen. Bei mechanisch vorgeformten Partikeln konnte eine langwellige Verschiebung der parallelen Spektralkomponente durch die Bestrahlung mit in der Wellenlänge angepaßten Laserimpulsen erreicht werden.

Zur Aufklärung des Verformungsprozesses wurden erstmalig irreversible zeitaufgelöste Untersuchungen an silberpartikelhaltigen Gläsern durchgeführt. Anregung und Abfrage wurden mit der gleichen Wellenlänge durchgeführt, die jeweils innerhalb der Plasmonenbande der runden Ausgangsteilchen liegt. Es zeigte sich zunächst ein transientes Ausbleichen, das in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Anregungsintensität ein unterschiedliches Abklingverhalten zeigt. Dabei ergaben sich deutliche Unterschiede im Zeitverhalten zwischen reversibler Anregung und irreversiblen Prozessen:

Die reversiblen Prozesse sind innerhalb ca. 50 ps relaxiert, wobei die relevanten Zeitkonstanten eine Abhängigkeit von der Anregungsintensität zeigen. Der Anstieg des Ausbleichens lässt sich gut durch Sättigungsphänomene erklären.

Zeigt die Probe nach der Bestrahlung irreversible Veränderungen, taucht in den zeitaufgelösten Messungen mindestens eine weitere Zeitkonstante auf, die im Bereich von mehreren hundert Pikosekunden liegt. Die zugehörigen Prozesse sind nach 1 ns noch nicht vollständig abgeklungen. Da mit dieser Methode das Verschwinden runder Teilchen untersucht wird, kann noch keine Aussage darüber gemacht werden, ob es sich um eine Hofbildung oder um Teilchenverformung handelt.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, einen ersten Überblick über Struktur und Dynamik metallischer Nanopartikel vor, während und nach der Bestrahlung mit ultrakurzen Laserimpulsen zu geben. Viele zunächst unverständliche Phänomene konnten aufgeklärt werden. Trotzdem erschien es, als erzeugte die Durchführung jedes Experiments zwei neue Fragestellungen, die in der Zukunft beantwortet werden sollen.

Zu den Experimenten, die für die nächsten Monate geplant sind, gehört die fs-Weißlichtspektroskopie, die den gesamten Verformungsprozeß zeitlich und spektral verfolgen kann.

Die Rolle der Glasmatrix bei der Stabilisierung der anisotropen Partikel ist zwar unumstritten, aber noch nicht vollständig verstanden. Experimente, die bei anderen Temperaturen

als bei Raumtemperatur durchgeführt werden, können hier weitere Aufklärung erreichen.

Im wesentlichen wurde für die beschriebenen Experimente kommerzielles Glas als Matrix verwendet. In Zukunft sollte untersucht werden, welchen Einfluß auch andere Matrixmaterialien auf Partikelverformung und die optischen Spektren haben.

Spektrale Verschiebungen werden nicht nur von einem einzelnen Laserimpuls erzeugt, sondern die Spektren der Proben zeigen deutliche Modifikationen auch noch nach einigen tausend eingestrahlten Impulsen, wobei sich die Lage der Bänder zum Teil dramatisch ändert. Diese Änderungen müssen ihren Ursprung in der Struktur der Silberpartikel haben. Zur Aufklärung sind hier eine Serie von Elektronenmikropkopaufnahmen nötig.

Neben den erwähnten geplanten Experimenten wird es auch eine Aufgabe für die Zukunft sein, Theorien zu entwickeln sowohl für den Mechanismus und die Dynamik der Partikelverformung, als auch für eine statische Beschreibung der gemessenen optischen Spektren im Rahmen einer Kern–Hülle–Theorie, die wahrscheinlich auf den bekannten Beschreibungen von Mie basieren wird.

## Anhang A

# Überschreiten der Zerstörschwelle: Beobachtung neuer Prozesse

Alle bisher in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurden mit Laserintensitäten durchgeführt, die zwar Veränderungen der im Glas enthaltenen Metallpartikel hervorriefen, durch die die Oberfläche des Glases jedoch nicht makroskopisch aufgeschmolzen wurde. Wie nahe jedoch die Erzeugung interessanter Farbeffekte und das Aufschmelzen des Glases beieinander liegen, soll anhand einer Ergänzung der in Abschnitt 4.2.5 vorgestellten Ergebnisse gezeigt werden. Dort wurden Spektren wiedergegeben, die sich in Bestrahlungsenergie und -impulszahl unterschieden, wobei die Impulsenergie von  $40 \mu J$  bis  $100 \mu J$  bei ansonsten gleichen Laser-Parametern variiert wurde. Bei diesen Einzelimpulsenergien waren zwar deutliche spektrale Veränderungen zu beobachten, die Oberfläche des Glases wurde jedoch nicht modifiziert. Dies ändert sich, wenn man die Impulsenergie noch geringfügig weiter erhöht: Bei einer Einzelimpuls von  $120 \mu J$  zeigte sich ein makroskopisches Aufschmelzen der Oberfläche – zusätzlich zu den beschriebenen Farbeffekten (vgl. Abb. A.1).

### A.1 Erste Untersuchungen an silberhaltigen Proben

Dieser Anhang beschreibt nun Effekte, die ebenfalls an silberpartikelhaltigen Gläsern beobachtet wurden, jedoch nicht mehr zu dem Themenkreis der Partikelverformung hinzugezählt werden kann und aus diesem Grund den Rahmen des Hauptteiles sprengt. Dieser Teil beschreibt Effekte, die an der Oberfläche der Glasproben stattfinden und diese in der Erscheinung verändert. Die gezeigten Aufnahmen wurden mit Hilfe eines „environmental scanning electron microscope“ (ESEM, Gerät „XL30 ESEM-FEG“ von Philips) durchgeführt<sup>1</sup>, dessen besondere Eigenschaft die Tatsache ist, daß die Aufnahmen nicht im Hochvakuum durchgeführt werden, sondern unter einem (Wasserdampf-)Druck von ca. 10 hPa. Die Atmosphäre dient hier auch dazu, die Aufladung dielektrischer Proben unter der Elektronenbestrahlung abzuleiten, so daß es auch bei Glasproben unnötig ist, eine Kohleschicht aufzudampfen. Die bestrahlten Proben konnten also ohne jegliche Vorbehandlung untersucht werden.

Die untersuchten Spots stammen aus der in Abschnitt 4.2.5 vorgestellten Reihe auf einem polydispersen Glas: Bei gleicher Impulsenergie ( $120 \mu J$ ) wurden Serien von Spots erzeugt, die sich nur in der Zahl der eingestrahlten Impulse unterscheiden (Bestrahlungsparameter:

---

<sup>1</sup>Diese Untersuchungen wurden von Herrn Syrowatka und Herrn Dr. Neumann-Szdralek am Interdisziplinären Wissenschaftlichen Zentrum, Halle durchgeführt.

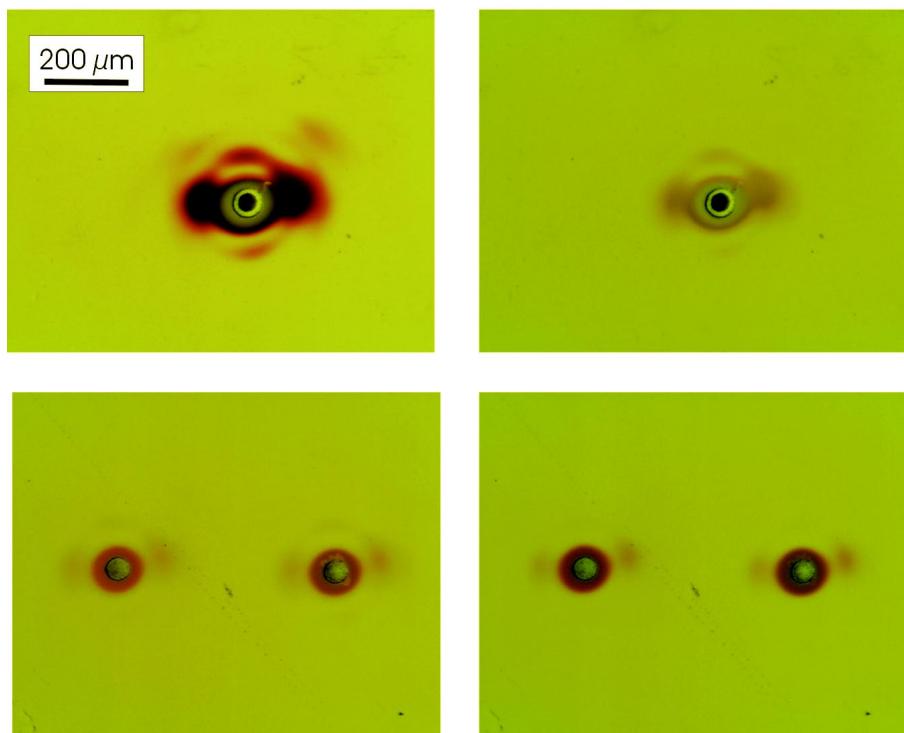


Abbildung A.1: *Mikroskopaufnahmen von Flächen, die mit Serien von Impulsen bestrahlt wurden (Einzelimpulsenergie  $120\mu J$ , Impulsabstand 1 ms). Oben: 5000 Impulse, unten 20 bzw. 50 Impulse. Beleuchtet wurde mit linear polarisiertem Licht, das bei den linken Aufnahmen parallel, bei den rechten orthogonal zu der des Lasers aufgerichtet war.*

Wellenlänge  $\lambda = 400nm$ , Impulsdauer  $\tau = 150fs$ , Impulsabstand  $\Delta t = 1ms$ , Impulsenergie  $E = 120\mu J$ ). Abbildung A.2 zeigt Aufnahmen von den zerstörten Zentren der bestrahlten Flächen. Die durch die Bestrahlung erzielte Verfärbung erstreckt sich auf sehr viel größere Bereiche, wie man in Abbildung A.1 erkennen kann.

Vergleicht man die einzelnen Aufnahmen von Abbildung A.2, die sich durch die Zahl der eingestrahlten Laserimpulse unterscheiden (wie jeweils rechts unten angeben), so erkennt man bereits nach der Bestrahlung mit nur einem Impuls eine schwache Abtragung von Material in einem kreisförmigen Bereich von ca.  $80\mu m$ . (Die deutliche Aufwerfung im Zentrum dieses Bereichs wird auf Material zurückgeführt, das sich während oder nach der Bestrahlung dort angelagert hat.) Nach zwei Impulsen ist dieser große Bereich auch noch zu erkennen, zusätzlich hat sich aber ein kleinerer runder Bereich mit einem Durchmesser von ca.  $55\mu m$  gebildet, in dem die Materialabtragung nun ganz deutlich zu erkennen ist. Dieser Bereich zeigt nochmals einen kleineren Innenbereich, der sich durch eine etwas andere Struktur auszeichnet (Durchmesser ca.  $25\mu m$ ).

Mit zunehmender Bestrahlungsdauer entwickeln sich diese drei Bereiche unterschiedlich: Der größte Kreis verändert sich nicht merklich und tritt mit steigender Bestrahlungsdauer hinter den anderen, deutlicher werdenden Strukturen immer mehr zurück. Der mittlere Kreis wächst nur langsam mit der Zahl der eingestrahlten Impulse (von  $55\mu m$  Durchmesser bei zwei Impulsen bis  $65\mu m$  Durchmesser bei 500 eingestrahlten Impulsen) und zeichnet sich durch eine erstaunliche Ebenheit aus.

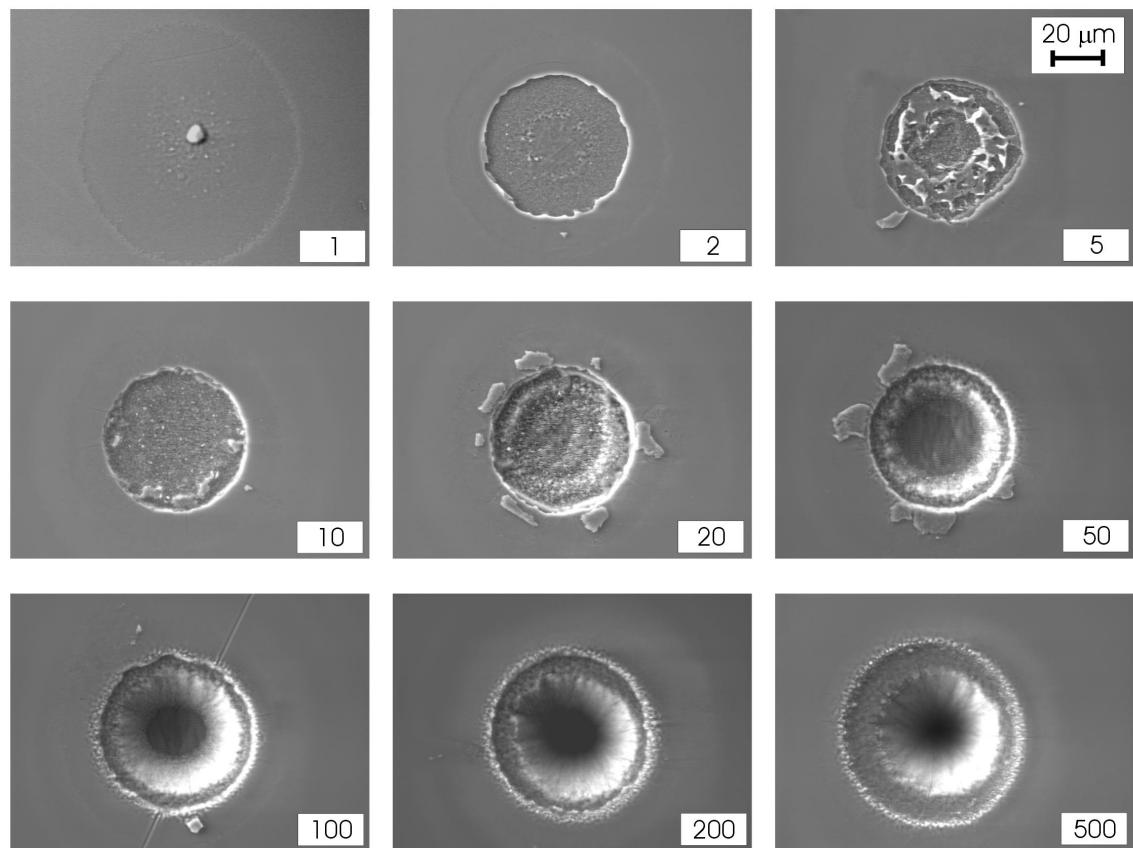


Abbildung A.2: Einfluß hoher Bestrahlungsintensitäten auf die Oberfläche der Glasmatrix. Die Abbildungen unterscheiden sich durch die Zahl der eingestrahlten Laserimpulse (jeweils rechts unten in den Aufnahmen angegeben) bei ansonsten gleichen Parametern. Der angegebene Maßstab gilt für alle Abbildungen.

Die größte Veränderung erfährt die kleinste Struktur im Zentrum der bestrahlten Fläche. Auch hier wächst der Durchmesser nur sehr langsam mit steigender Impulszahl (von 25 auf 35  $\mu\text{m}$ ), es ist aber eine deutliche Kraterentwicklung zu beobachten: Bei den Abbildungen nach 50 bzw. 100 Impulsen läßt sich noch deutlich ein flacher Boden des Kraters ausmachen, wobei dessen Durchmesser mit steigender Bestrahlungszeit sinkt. Gleichzeitig bildet sich immer deutlicher eine konische Form des Kraters aus, die in den Aufnahmen der Spots, die mit 200 bzw. 500 Impulsen bestrahlt wurden, am besten erkennbar ist, wobei die Tiefenschärfe der Aufnahmen nicht mehr ausreicht, um den Boden abzubilden. Dies läßt die Deutung zu, daß, ausgehend von der ebenen Struktur, wie sie nach zwei Impulsen noch sehr gut zu erkennen ist, bei jedem weiteren eingestrahlten Impuls eine dünne Schicht des Materials aus dem Krater entfernt wird, wobei der Durchmesser dieser Schicht mit jedem Impuls sinkt. Man beachte, daß bereits nach der Bestrahlung mit nur einem Impuls eine, wenn auch leichte, Veränderung der Oberfläche zu erkennen ist. Die weiteren Impulse modifizieren also nur einen Effekt, der bereits durch einen einzelnen Laserimpuls erzeugt wird – ein analoges Verhalten zu den erzeugten Farbänderungen, mit denen sich der Hauptteil dieser Arbeit beschäftigt.

Betrachtet man bei den Abbildungen, bei denen ein Boden noch erkennbar ist, diesen näher (Abb. A.3), so erkennt man wellige Muster, deren Hauptausrichtung parallel zur Polarisationsrichtung der Laserimpulse steht. Diese sind nach der Bestrahlung mit fünf Impulsen bereits ansatzweise zu erkennen, entwickeln sich mit zunehmender Zahl der eingestrahlten Impulse, um bei 100 Impulsen eine fast völlig geordnete Struktur anzunehmen, und sind bei 200 eingestrahlten Impulsen in der Tiefe des entstandenen Kraters wieder fast vollständig verschwunden. Der mittlere Abstand der hellen Bänder beträgt bei der Aufnahme, die den Spot nach Bestrahlung mit 100 Impulsen zeigt, ca. 650 nm, d.h. nur etwa das Eineinhalb-fache der Bestrahlungswellenlänge (400 nm)! Es wurden also geordnete Strukturen erzeugt, die in der Größenordnung der Wellenlänge liegen. Diese Ordnung wird durch mehrfaches Bestrahlen auch nicht zerstört, sondern im Gegenteil erst gebildet: Nimmt man die Zahl der Versetzungen der Bänder als Maß für die Unordnung der Systeme, so erkennt man, daß diese Unordnung bei den Aufnahmen nach 20 eingestrahlten Impulsen noch deutlich höher ist als nach 100 Impulsen, die so gut wie keine Versetzungen mehr aufweist. Auf allen Abbildungen erkennt man jedoch die durch die Laserpolarisation vorgegebene Vorzugsrichtung.

Ähnliche Effekte wurden in der Literatur bereits in den 60er Jahren beschrieben [83] und in der Folge als universelles Phänomen erkannt [84]. Aber auch in neuerer Zeit beschäftigt sich die Literatur mit ähnlichen Strukturen, die unter Laserimpulsen von sehr variabler Dauer (200 fs bis einige Nanosekunden) auf den unterschiedlichsten *transparenten* Medien auftreten. Im Gegensatz zu den hier beschriebenen Experimenten trat jedoch die Wellenstruktur immer *senkrecht* zur Laserpolarisation auf [85, 86]. Trotz der vielfachen Beschreibung ist bisher in der Literatur kein Erklärungsansatz vorgestellt worden. Dies ist auch vor dem Hintergrund überraschend, daß Materialbearbeitung [87], insbesondere Laserbohren [88] aber auch Veränderungen des Bulkmaterials [89] mit fs-Impulsen ein momentan vielfach diskutiertes Thema ist. Hierbei steht allerdings vor allem die Tatsache im Vordergrund, daß Kanten und Ränder – z.B. beim Laserbohren – glattere Oberflächen haben, je kürzer der verwendete Impuls ist. Auch innerhalb der Sub-Pikosekundenimpulse wurden hier noch deutliche Unterschiede beschrieben [90, 91]. Krausz et. al. zeigen in einer Arbeit ein gebohrtes Loch, das andeutungsweise ähnliche Strukturen aufweist wie hier beschrieben, jedoch ohne daß die Autoren auf diese Besonderheit hinweisen [92].

So ist insbesondere völlig überraschend, daß sich die gezeigten Strukturen durch vielfache Bestrahlung erst bilden und sogar noch stabilisieren. Da es bei den Experimenten um

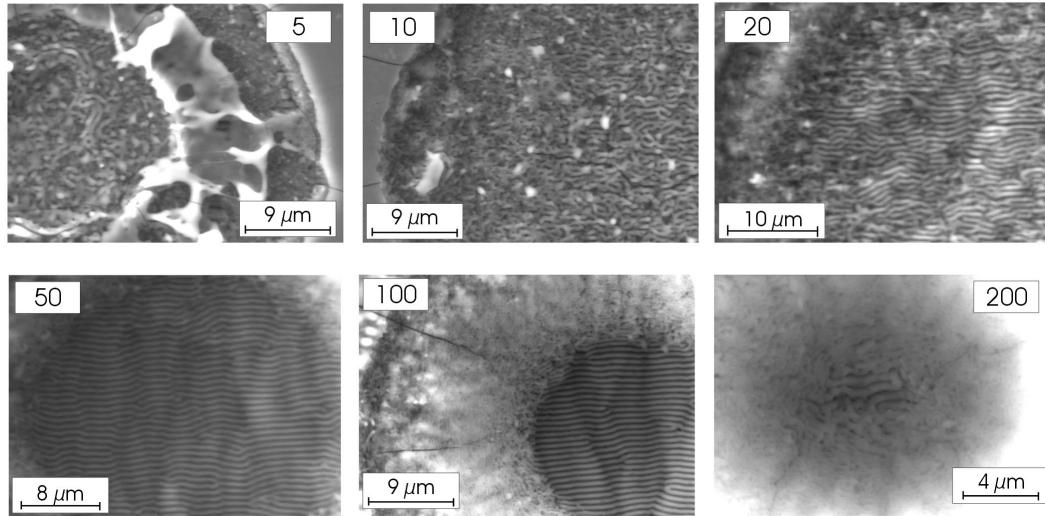


Abbildung A.3: Feinstruktur der Lochböden aus Abb. A.2. Die Zahlen geben die Anzahl der eingestrahlten Laserimpulse bei ansonsten konstanten Parametern an. Die Polarisation des Lasers war parallel zur langen Seite der Aufnahmen ausgerichtet (  $\longleftrightarrow$  ).

die Erzeugung von Dichroismus ging, der auf ganz anderen geometrischen Größenskalen zu beobachten ist, wurde bei diesem Versuch keiner besonderes Augenmerk auf die mechanische Stabilisierung der Probe gelegt. Die Repetitionsrate des Lasers beträgt 1 kHz, das bedeutet, daß bei Bestrahlung mit 100 Impulsen die Bestrahlungsdauer 100 ms beträgt. Diese Zeit ist lang genug, daß die Probe ungewollte Schwingungen im Mikrometerbereich durchführen kann. Da auch die Steuerelemente für diesen Versuch neben der Glasprobe auf demselben optischen Tisch angebracht waren, ist die Ausbreitung mechanischer Schwingungen sogar sehr wahrscheinlich. Umso überraschender ist die offensichtliche Selbststabilisierung und Selbstordnung der Strukturen.

Hierzu zählt auch die Tatsache, daß die Krater mit allen äußereren Strukturen eine anähnend runde Form annehmen, obwohl Abb. A.1 zeigt, daß der dichroitisch verfärbte Bereich durchaus nicht rund ist, die Form des Laserbündels also nicht so ideal rund war, wie es die elektronenmikroskopischen Aufnahmen zunächst vermuten lassen. Dies weist darauf hin, daß es sich bei der Bildung der beschriebenen Strukturen um einen Prozeß handelt, dessen Nichtlinearität höher ist als derjenige, der zu der Verformung der Silberpartikel führt.

Ein weiteres Thema, das in diesem Zusammenhang kontrovers diskutiert wird, ist die Abhängigkeit der Schadensschwelle, d.h. der Energiedichte, bei der die ersten Oberflächenschäden auftreten, von Impulsdauer und Zahl der eingestrahlten Impulse einschließlich dem zeitlichen Abstand der Impulse [93, 94]. Dabei muß sicherlich gelten, daß die Schadensschwelle nur dann durch mehrere Impulse herabgesetzt werden kann, wenn diese so dicht aufeinander folgen, daß das Material eine noch nicht vollständige Temperaturrelaxation zwischen den Impulsen zeigt. Die Abschätzungen aus Abschnitt 4.2.5 untermauern diese Vermutung. Eine weitere Meßserie (hier nicht dargestellt), die bei gleichen sonstigen Impulsparametern den

Impulsabstand von 1 ms auf 10 ms heraufsetzte, paßt in dieses Bild: Während im ersten Fall Materialabtragungen bereits nach ca. 30 Impulsen zu beobachten waren, war dies beim größeren Impulsabstand erst bei 200 Impulsen der Fall.

Auch wenn diese Temperaturabschätzungen ein Aufschmelzen der Probe als wahrscheinlich erscheinen lassen, ist hier noch weniger zu verstehen, wie die durch die Laserpolarisation vorgegebene Vorzugsrichtung, die nur für 150 fs einwirkt, einen so langsamem Prozeß wie die Aufheizung und Materialumlagerung auf Größenskalen von 600 nm beeinflussen kann.

## A.2 Untersuchungen am silberfreien Glassubstrat

Da anhand dieser einen siberpartikelhaltigen Probe nicht zu entscheiden war, ob die erzeugten Strukturen eine Eigenschaft der Silberpartikel oder des Glases an sich sind, wurde als Referenz eine entsprechende Serie von Bestrahlungen auf dem reinen Glassubstrat, das keine Silberpartikel enthält, durchgeführt. Unter nahezu identischen Bedingungen (gleiche Probenposition, gleiche Fokussierung, gleiche Impulsenergie, nahezu gleiche Impulsdauer, jedoch etwas anderes Strahlprofil) erzeugte die Bestrahlung keinerlei Modifikation der Glasoberfläche. Der einzige sichtbare Effekt war eine Graufärbung im Inneren des Glases, die auf die Entstehung von Farbzentren zurückgeführt wird, und die nach einigen Wochen Lagerung bei Raumtemperatur wieder verschwunden war.

Bei einem zweiten Versuch wurde die Intensität des Lasers deutlich erhöht (um einen Faktor 6), bis wiederum bei Bestrahlung mit vielen Impulsen schon optisch zu erkennen war, daß das Glas Oberflächenschäden zeigte. Eine Auswahl von Aufnahmen aus dieser Serie zeigt Abb. A.4. Man erkennt auf den ersten Blick, daß sich das Laserprofil deutlich von dem in Abb. A.3 unterscheidet. Es weist nun keine saubere  $TEM_{00}$ -Mode mehr auf, sondern ein Profil, das einer  $TEM_{20}$ -Mode sehr ähnlich ist (Für eine Einführung in Gaußsche Bündel und Modenprofile siehe z.B. [95]). Betrachtet man jedoch die Ausschnittvergrößerungen auf der rechten Seite, so erkennt man auch hier ähnliche Wellen, wie sie auch durch Bestrahlung des silberpartikelhaltigen Glases entstanden sind. Man beachte jedoch den unterschiedlichen Maßstab: Bei Einstahlung von 50 Impulsen zeigen die Wellen eine mittleren Abstand von ca. 1,8  $\mu m$  bei gleicher Bestrahlungswellenlänge (400 nm). Auch in diesem Fall sind die erzeugten Wellenstrukturen parallel zu der Laserpolarisation ausgerichtet. Ebenso wie bei der Bestrahlung des silberpartikelhaltigen Glases steigt auch hier die Ordnung (sinkt die Zahl der Versetzungen) mit der Bestrahlungsdauer, obwohl auch hier keine speziellen Maßnahmen zur mechanischen Stabilisierung getroffen wurden.

Ein weiterer Unterschied zwischen der reinen Glasprobe und derjenigen, die Silberpartikel enthält, ist auf den Übersichtsaufnahmen zu erkennen: In allen Abbildungen befindet sich im Zentrum der Bestrahlung Material, das keinerlei Struktur aufweist, während bei genauerer Betrachtung am Rand des Zentralbereichs Wellenstrukturen zu erkennen sind. Dies wird interpretiert als aufgeschmolzenes Material, das sich nach Entstehung der Wellenstrukturen wieder abgelagert hat und diese verdeckt. Daß ein ähnlicher Effekt bei der silberpartikelhaltigen Probe nicht auftritt, kann mit Hilfe der unterschiedlichen Temperaturrentwicklung erklärt werden: Bei den silberpartikelhaltigen Proben findet eine starke Absorption über die Metallpartikel statt, während das reine Glas bei der Laserwellenlänge eine Absorption von unter einem Prozent zeigt. Selbst bei den höheren Bestrahlungsintensitäten reicht die absorbierte Energie offensichtlich nur zum Aufschmelzen, nicht aber zum Verdampfen des Materials, wie es bei der silberpartikelhaltigen Probe wohl der Fall ist.

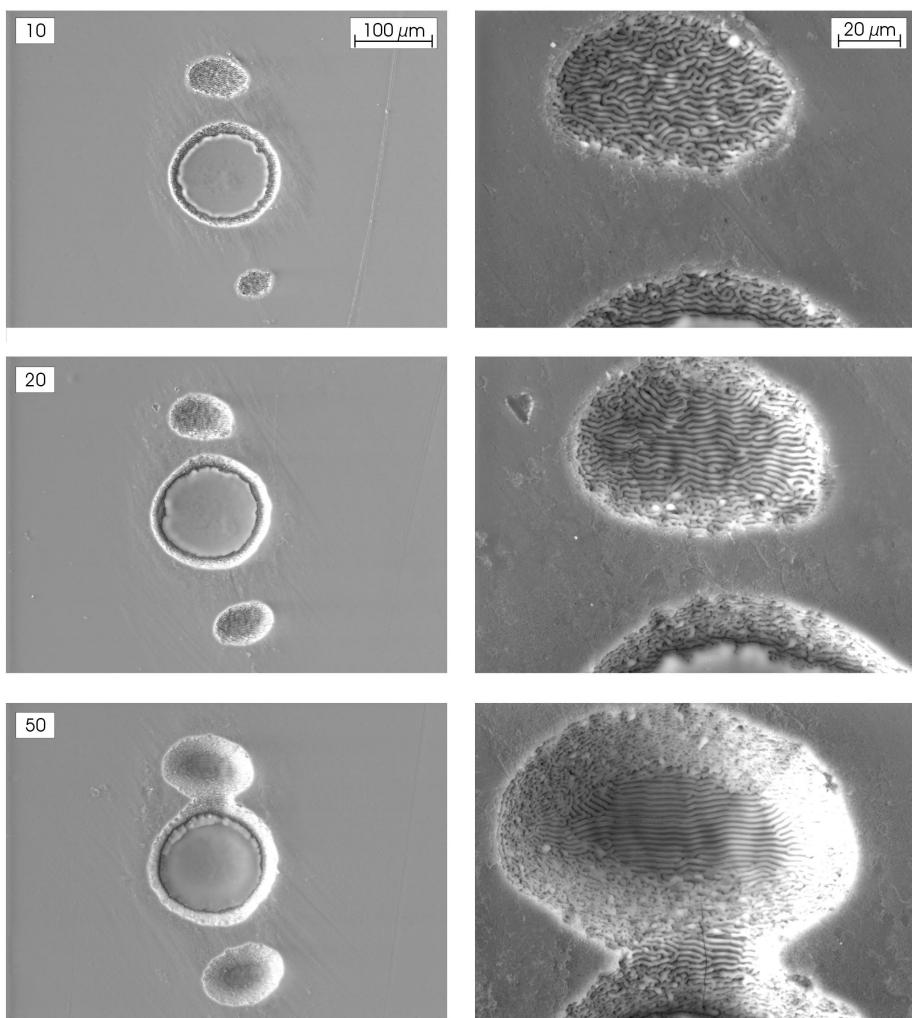


Abbildung A.4: *Erzeugung von Oberflächenschäden in reinem Glas. die Bestrahlungsintensität war um einen Faktor 6 höher als bei Abb. A.2. Ausrichtung der Laserpolarisation parallel zur langen Seite der Abbildungen (→→→).*

### A.3 Eingehender Untersuchungen

Eine der Fragen, die sich nach den elektronenmikroskopischen Aufnahmen stellte, war die nach der Natur der Wellenstrukturen. Das Raster-Elektronenmikroskop ist bei senkrechtem Einfall des Elektronenstrahls nicht in der Lage zu unterscheiden, ob Intensitätsunterschiede durch Topografie- oder durch Materialkontrast entstehen. Hierzu sind weitere Untersuchungen mit anderen Methoden nötig. Eine Möglichkeit ist hier das Atomic Force Microscope (AFM), das Toopgraphieunterschiede sehr empfindlich nachweisen kann.

Die entsprechenden Experimente<sup>2</sup> wurden wieder an silberpartikelhaltigen Gläsern durchgeführt, da der Effekt hier leichter zu beobachten ist. Zur Illustration ist in Abb. A.5 der

<sup>2</sup>Die vergleichenden Experimente an Elektronenmikroskop und AFM wurden am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, Halle von Herrn Hesse, Herr Harnagea und Herrn Erfurt durchgeführt, wofür sich die Autorin herzlich bedankt.

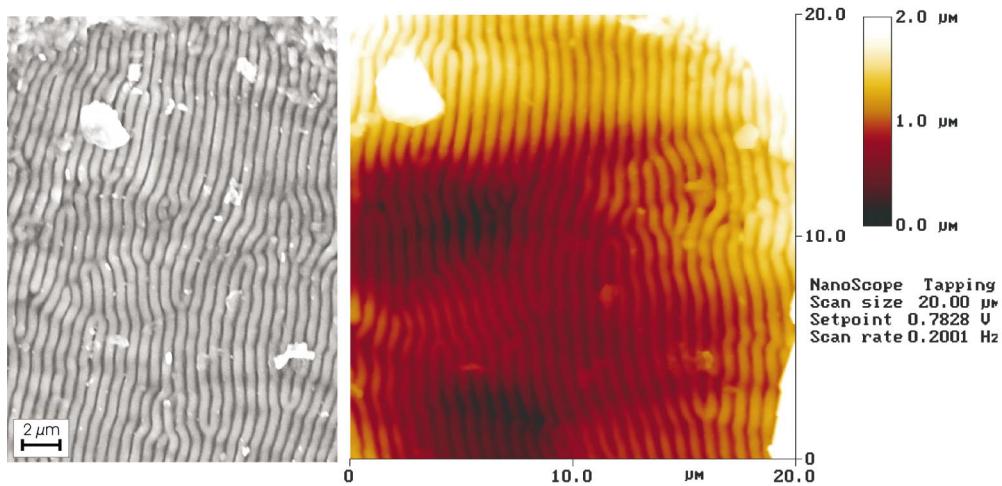


Abbildung A.5: *Aufnahmen eines Kraterbodens in einem silberpartikelhaltigen Glas, der durch 100 Laserimpulse im Abstand von 1 ms entstanden ist. Links: Elektronenmikroskopische Abbildung, rechts: Aufnahme mit Hilfe des AFM.*

Vergleich von elektronenmikroskopischer und AFM-Aufnahme der gleichen Kraterfläche wie-  
dergegeben (silberpartikelhaltiges Glas, 100 Impulse im Abstand von 1 ms). Auf der linken  
Seite ist die Fläche mit Hilfe eines Elektronenmikroskops dargestellt. Diese Abbildung ent-  
spricht Abb. A.3. Auf der rechten Seite ist die gleiche Fläche mit dem topografisch sen-  
sitiven AFM wiedergegeben. Die Tatsache, daß das AFM die gleichen Strukturen abbildet  
wie das Elektronenmikroskop, zeigt, daß die Wellenstrukturen einen eindeutig topografischen  
Ursprung haben. Man erkennt weiterhin, daß der Kraterboden, abgesehen von den Wellen-  
strukturen, fast völlig eben ist. Die Höhenunterschiede einschließlich der Wellenstrukturen  
bewegen sich bei unter 2  $\mu\text{m}$ .

Die Tatsache, daß das AFM einen Höhenkontrast aufweist, schließt einen zusätzlichen Ma-  
terialkontrast jedoch zunächst noch nicht aus. Aus diesem Grund wurde eine Elementanalyse  
am Elektronenmikroskop durchgeführt, die Wellenberge und –täler miteinander vergleicht.  
Ausgewertet wurden die Elemente Silizium, Sauerstoff, Kalzium, Natrium, Magnesium und  
Aluminium. Bei keinem Element hat sich ein signifikanter Unterschied ergeben. Da es sich bei  
den genannten Elementen um die wesentlichen Bestandteile des Glases handelt, kann nun ein  
Materialkontrast fast ausgeschlossen werden. Silberbeiträge waren allerdings sowohl im Wel-  
lenberg als auch im –tal nicht zu finden – im Gegensatz zu außerhalb der Kraterstrukturen,  
wo die Analyse Silberanteile nachgewiesen hat.

Abbildung A.6 zeigt eine Ausschnittvergrößerung der AFM–Aufnahme von Abb. A.5  
(links unten). Entlang des dargestellten Pfades wurde ein lineares Höhenprofil gemessen,  
dessen Ergebnis in der Graphik derselben Abbildung oben dargestellt ist. Die farbigen Pfeile  
bezeichnen sich entsprechende Punkte in den beiden Darstellungen. Man erkennt eine sehr  
regelmäßige Struktur der Wellen, sowohl was die Amplitudenabstände zwischen lokalen Ma-  
xima und Minima angeht, als auch der Periodizität der Wellenberge. Allerdings variiert die  
Tiefe der lokalen Minima langsam über den Scanbereich. Das Spektrum rechts unten in der  
Abbildung gibt die Fouriertransformation des Höhenprofils wieder. Diese zeigt einen scharfen  
Peak, der genau der Berg–Tal–Periode zugeordnet werden kann. Auch dies betont die gute  
Periodizität der Strukturen.

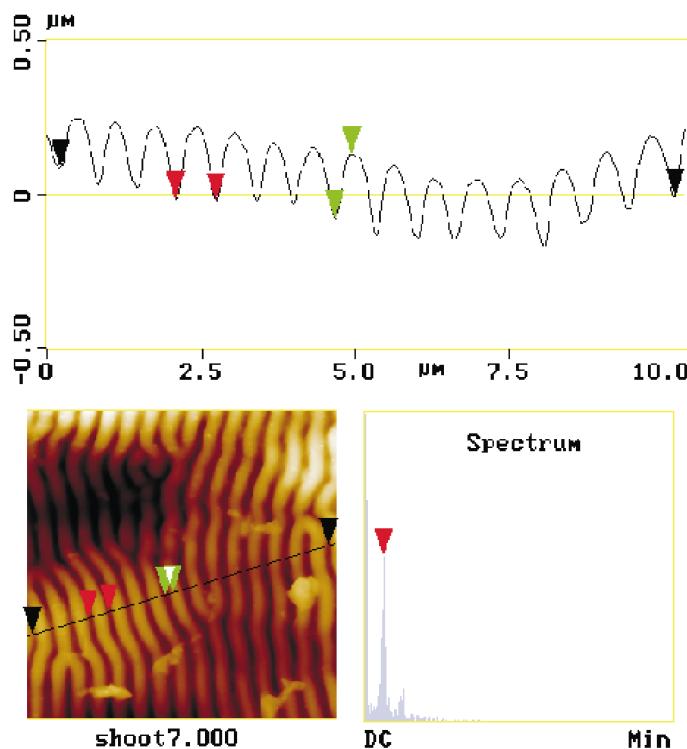


Abbildung A.6: *Detailanalyse des Kraterbodens aus Abb. A.5, aufgenommen mit dem AFM. Links unten der untersuchte Ausschnitt, oben ein Höhenprofil des gezeichneten Scans, rechts unten die Fourieranalyse des Höhenprofils.*

## A.4 Zusammenfassung

Wie läßt sich der Mechanismus zur Entstehung der beschriebenen Wellenstrukturen begreifen? Folgende Fragen stehen dabei im Vordergrund:

- Ist die Strukturbildung ein thermischer Effekt, und wenn ja, wie wird er induziert?
- Wie kommt es zur Selbstorganisation der Strukturen, ohne daß die Probe mechanisch extrem stabil angebracht wurde?
- Wie wird die Richtungsinformation der Laserimpulse lange genug konserviert, um in thermisch (?) aktivierte Strukturen umgesetzt zu werden?

Die Abschätzungen aus Abschnitt 4.2.5 unterstützen sicherlich die Vermutung, daß es thermische Beiträge zu diesem Effekt gibt. Auch die Tatsache, daß auf recht großen räumlichen Bereichen Material transportiert werden muß, um die entsprechenden Wellen zu erzeugen, läßt sich kaum durch einen Prozeß erklären, der auf sehr viel kürzeren Zeitskalen als mehrere 100 Nanosekunden stattfindet. Ein thermischer Effekt bedeutet notwendigerweise ein Aufheizen der Probe. Dies ist bei der silberpartikelhaltigen Probe sicherlich kein Problem, da die Partikel bei der Wellenlänge des Lasers stark absorbieren, also Energie in die Probe transportieren. Dem reinen Glassubstrat fehlt jedoch ein solcher „Katalysator“. Trotzdem sind auch hier absorbierende Prozesse nicht vollkommen auszuschließen. Zum einen existiert eine Restabsorption des Glases bei der Laserwellenlänge von 400 nm. Daß zum Erzeugen

von Strukturen auf dem Glassubstrat eine höhere Intensität/Energiedichte nötig ist, weist darauf hin, daß die geringere Absorption des Glases eine Rolle spielt. Es stellt sich jedoch die Frage, ob in beiden Fällen – bei der silberhaltigen Probe und auch beim Glassubstrat – nicht auch Multi-Photonen-Prozesse eine Rolle spielen. Bei 400 nm Wellenlänge ist bereits ein zwei-Photonen-Prozeß im Glas möglich. Die zumindest bei silberhaltigen Glas trotz der nicht idealen Form des Strahlprofils sehr runden Krater weisen jedenfalls auf nichtlineare Prozesse hin.

Das Thema „nichtlineare Prozesse“ spielt sicher auch bei der Beantwortung nach der Frage der Selbstorganisation eine Rolle. Ein weiteres Schlagwort in diesem Zusammenhang wäre auch „Soliton“, also die Stabilisierung von Wellenausbreitung ohne Auseinanderlaufen, indem Dispersion und Selbstphasenmodulation sich gerade die Waage halten. Ähnliche Prozesse kann man auch in dem hier beschriebenen Zusammenhang diskutieren. Antworten zum gegenwärtigen Zeitpunkt zu geben, wäre sicherlich verfrüht, zumal sich in der Literatur bisher keine Anhaltspunkte finden ließen.

Die Problematik des Richtungsgedächtnisses wurde ja bereits im Hauptteil dieser Arbeit mehrfach angesprochen. Mehr noch als bei der Ausrichtung der anisotropen Silberpartikel muß bei dem hier beschriebenen Effekt nicht nur die zeitliche Dauer des „Gedächtnisses“ sondern auch dessen räumliche Ausdehnung diskutiert werden: Der Durchmesser der Krater beträgt einige zehn Mikrometer, auf denen eine einheitliche Ausrichtung zu beobachten ist. Handelt es sich hier um einen makroskopischen kollektiven Effekt oder ist die Ordnung nur mikroskopisch und zufällig gleich, ohne daß eine Region im Krater von der anderen weiß?

Ohne Zweifel ist dies ein Thema, das noch einige Untersuchungen nach sich ziehen sollte, die im Rahmen dieser Arbeit jedoch aus Zeitgründen nicht durchgeführt werden konnten. Interessant sind dabei zwei Aspekte: Zum einen ergibt sich ein deutliches technisches Interesse an den sehr kleinen, nicht beugungsbegrenzten Strukturen, die ein Potential haben, zum Fertigen z. B. von Leiterbahnen eingesetzt zu werden. Der andere Aspekt bezieht sich mehr auf die Grundlagenforschung und fällt in das Gebiet der Erforschung von Selbstorganisation und Chaos. Es ist noch nicht verstanden, wie sich die gezeigten Strukturen trotz nicht definierter mechanischer Bedingungen selbst ordnen und stabilisieren.

# Dank

Mein besonderer Dank gilt:

- Herrn Prof. Heinrich Graener, der mir soviel Unterstützung zukommen ließ wie nötig und soviel Freiraum wie irgend möglich. Er ist immer dann da, wenn ich Hilfe brauche, auch dann, wenn eigentlich dringende Aufgaben im Dekanat zu erledigen sind. Ich habe sehr viel von ihm gelernt, wobei der fachliche Teil noch der kleinere war.
- Herrn Dr. Klaus-Jürgen Berg und seiner Gruppe, insbesondere Herrn Thomas Rainer, für die gute Zusammenarbeit. Ohne ihre Fähigkeiten, silberpartikelhaltige Gläser herzustellen, und die regelmäßige Unterstützung durch ihre spektrale Messungen wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen. In unseren wissenschaftlichen Diskussionen habe ich viel gelernt.
- Herrn Dr. H. Hofmeister vom Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle, von dem die meisten Elektronenmikroskopaufnahmen stammen. Er hat sehr viel Arbeit und Zeit investiert, sich meine „verfärbten“ Proben genauer anzuschauen. Obwohl er auf dem Gebiet der metallpartikeldotierten Gläser sehr viel mehr Erfahrung hat als ich, war er immer bereit, mir zuzuhören. Außerdem hat er mir als „Außenstehender“ und dadurch „Andersdenkender“ einige hervorragende Denkanstöße gegeben, die mich deutlich weitergebracht haben.
- Herrn Frank Syrowatka und Herrn Dr. Jürgen Neumann-Szdralek am Interdisziplinären Wissenschaftlichen Zentrum für Materialwissenschaften, die alles stehen und liegen ließen, als es mir einfiel, daß ich mir meine „zerstörten“ Proben gerne mal unter dem Elektronenmikroskop anschauen würde. Ich hoffe, sie haben genauso viel Spaß an dem Ergebnis wie ich.
- Herrn Dr. Hesse, Herrn Dr. Erfurt und Herrn Harnagea vom Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle, die in unglaublich kurzer Zeit die experimentelle Grundlage für eine weitere Dissertation gelegt haben, als sie meine „Wellenstrukturen“ nach allen Regeln der Kunst mit allen erdenklichen Methoden untersucht haben. Mir haben auch die nachfolgenden Diskussionen viel Freude gemacht.
- der elektronischen Werkstatt des Fachbereichs Physik, insbesondere Herrn Dr. Balzrowski, dafür daß sie auch meine unmöglichsten Wünsche wie selbstverständlich prompt und äußerst zuverlässig erledigten.
- der mechanischen Werkstatt des Fachbereichs Physik, insbesondere den Leitern, Herrn Helbig und später Herrn Tamm. Ohne sie ständen wir noch immer mit leeren Tischen und ohne Experimente da.

- allen jetzigen und ehemaligen Mitgliedern der Fachgruppe Optik für ihren Humor, dafür das sie mich immer ertragen haben, auch wenn ich mal wieder irgendetwas unbedingt wollte, für die direkte und indirekte ständige Unterstützung und für den hervorragenden Zusammenhalt.

Insbesondere Herrn Dr. Gerhard Seifert, der einige der Experimente, die die technischen Möglichkeiten der Farbveränderungen demonstrieren, mit unglaublicher Schnelligkeit und Präzision durchgeführt hat, und Herrn Dr. Jens Lange, dessen Programmierkenntnisse für die Entstehung dieser Arbeit unerlässlich waren, zum einen als „wandelndes Nachschlagewerk“, zum anderen aber auch im Sinne tatkräftiger Unterstützung. Letztere bezog sich jedoch nicht nur auf programmtechnische Probleme sondern auf alle Bereiche wissenschaftlicher Arbeit.

Danke, daß Ihr da seid!

Diese Arbeit wurde gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Sonderforschungsbereich 418: „Struktur und Dynamik nanoskopischer Inhomogenitäten in kondensierter Materie“.

# Literaturverzeichnis

- [1] G. Mie. *Ann. Phys.*, 25:377, 1908.
- [2] P. Debye. *Ann. Physik*, 4(30), 1909.
- [3] Uwe Kreibig and Michael Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer, 1995.
- [4] Rayleigh. *Philos. Mag.*, 41:107–120, 274–279, 1871.
- [5] L. Lorenz. *Wied. Ann.*, 11:70, 1880.
- [6] S. Stagira, M. Nisoli, S. De Silvestri, A. Stella, P. Tognini, P. Cheyssac, and R. Kofman. *Chem. Phys.*, 251:259–267, 2000.
- [7] U. Kreibig and P. Zacharias. *Z. Physik*, 231:128, 1970.
- [8] U. Kreibig, B. Schmitz, and H.D. Breuer. *Phys. Rev. B*, 36:5027, 1987.
- [9] R. Gans. *Ann. Phys.*, 37(IV):881–900, 1912.
- [10] C.F. Bohren and D.R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley & Sons, New York, 1983.
- [11] Jens Porstendorfer. *Numerische Berechnung von Extinktions- und Streuspektren sphäroidaler Metallpartikel beliebiger Größe in dielektrischer Matrix*. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1997.
- [12] K.-J. Berg, A. Berger, and H. Hofmeister. *Z. Phys. D*, 20:309, 1991.
- [13] U. Kreibig, A. Althoff, and H. Pressmann. *Surf. Sci.*, 106:308, 1981.
- [14] J.C. Maxwell Garnett. *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, 203:385, 1904.
- [15] J.C. Maxwell Garnett. *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, 205:237, 1906.
- [16] J.-Y. Bigot, V. Halt, J.-C. Merle, and A. Daunois. *Chem. Phys.*, 251:181–203, 2000.
- [17] N. Del Fatti, F. Vall e, C. Flytzanis, Y. Hamanaka, and A. Nakamura. *Chem. Phys.*, 251:215–226, 2000.
- [18] W.S. Fann, R. Storz, H.W.K. Tom, and J. Bokor. *Phys. Rev. Lett.*, 68:2834, 1992.
- [19] W.S. Fann, R. Storz, H.W.K. Tom, and J. Bokor. *Phys. Rev. B*, 46:13592, 1992.

- [20] M. Perner, P. Bost, U. Lemmer, G. von Plessen, J. Feldmann, U. Becker, M. Mennig, M. Schmitt, and H. Schmidt. *Phys. Rev. Lett.*, 78(11):2192–2195, 1997.
- [21] M. Aeschlimann, M. Bauer, and S. Pawlik. *Chem. Phys.*, 205:127, 1996.
- [22] J. Cao, Y. Gao, H.E. Elsayed-Ali, R.J.D. Miller, and D.A. Mantell. *Phys. Rev. B*, 58:10948, 1998.
- [23] E. Knoesel, A. Hoetzel, and M. Wolf. *Phys. Rev. B*, 57:12812, 1997.
- [24] S. Ogawa, H. Nagano, and H. Petek. *Phys. Rev. B*, 55:10869, 1997.
- [25] J. Hodak, I. Martini, and G.V. Hartland. *Chem. Phys. Lett.*, 284:135–141, 1998.
- [26] E.J. Heilweil and R.M. Hochstrasser. *J. Chem. Phys.*, 82:4762, 1985.
- [27] T.S. Ahmadi, S.L. Logunov, and M.A. El-Sayed. *J. Phys. Chem.*, 100:8053, 1996.
- [28] T.W. Roberti, B.A. Smith, and J.Z. Zhang. *J. Chem. Phys.*, 102:3860, 1995.
- [29] F. Hache, D. Ricard, C. Flytzanis, and U. Kreibig. *Appl. Phys. A*, 47:347, 1988.
- [30] J.W. Haus, N. Kalyaniwalla, R. Inguva, M. Bloemer, and C. M. Bowden. *J. Opt. Soc. Am. B*, 6:797, 1989.
- [31] J.-Y. Bigot, J.-C. Merle, O. Cregut, and A. Daunois. *Phys. Rev. Lett.*, 75:4702, 1995.
- [32] K. Uchida, S. Kaneka, S. Omi, C. Hata, H. Tanji, Y. Asahara, A. J. Ikushima, T. Tokizaki, and A. Nakamara. *J. Opt. Soc. Am. B*, 11:1236, 1994.
- [33] A. Stella, M. Nisoli, S. De Silvestri, O. Svelto, G. Lanzani, O. Cheyssac, and R. Kofman. *Phys. Rev. B*, 53:15497, 1996.
- [34] U. Kreibig, G. Bour, A. Hilger, and M. Gartz. *Phys. stat. solidi*, 175(1):351–366, 1999.
- [35] M.J. Feldstein, C.D. Keating, Y.-H. Liau, M. J. Natan, and N.F. Scherer. *J. Am. Chem. Soc.*, 119:6638, 1997.
- [36] T.V. Shahbazyan and I.E. Perakis. *Chem. Phys.*, 251:37–49, 2000.
- [37] P.V. Kamat, M. Flumiani, and G.V. Hartland. *J. Phys. Chem. B*, 102:3123, 1998.
- [38] J.H. Hodak, I. Martini, and G.V. Hartland. *J. Phys. Chem. B*, 102:6958–6967, 1998.
- [39] M. Nisoli, S. De Silvestri, A. Cavalleri, A.M. Malvezzi, A. Stella, G. Lanzani, P. Cheyssac, and R. Kofman. *Phys. Rev. B*, 55(20):R13424, 1997.
- [40] W. Qian, H. Yan, J.J. Wang, Y.H. Zou, L. Lin, and J.L. Wu. *Appl. Phys. Lett.*, 74(13):1806, 1999.
- [41] T.K. Cheng, J. Vidal, H.J. Zeiger, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, and E.P. Ippen. *Appl. Phys. Lett.*, 59:1923, 1991.
- [42] T. Dekorsky, A.M.T. Kim, G.C. Cho, H. Kurz, A. V. Kuznetsov, and A. Forster. *Phys. Rev. B*, 53:1531, 1996.

- [43] Y. Liu, A. Frenkel, G.A. Garrett, J.F. Whitaker, S. Fahy, C. Uher, and R. Merlin. *Phys. Rev. Lett.*, 75:334, 1995.
- [44] V. M. Farztdinov, A.L. Dobryakov, V.S. Latokhov, Y.E. Lozovik, Y.A. Matveets, S.A. Kovalenko, and N.P. Ernstring. *Phys. Rev. B*, 56:4176, 1997.
- [45] J.M. Chwalek, C. Uher, J.F. Whitaker, and G.A. Mourou. *Appl. Phys. Lett.*, 58:980, 1991.
- [46] S.B. Fleischer, B. Pevzner, D.J. Dougherty, H.J. Zeiger, G. Dresselhaus, E.P. Ippen, and Hebard. *Appl. Phys. Lett.*, 71:2734, 1997.
- [47] F. Gonella, G. Mattei, P. Mazzoldi, E. Cattaruzza, G.W. Arnold, G. Battaglin, P. Calvelli, R. Polloni, R. Bertoncello, and R.F. Haglund. *Appl. Phys. Lett.*, 69(20):3101, 1996.
- [48] R.A. Wood, P.D. Townsend, N.D. Skelland, D.E. Hole, J. Barton, and D.N. Afonso. *J. Appl. Phys.*, 74:5754, 1993.
- [49] A.L. Stepanov, A.A. Hole, D.E. and Bukharev, P.D. Townsend, and N.I. Nurgazizov. *Appl. Surf. Sci.*, 136:298–305, 1998.
- [50] D.H. Osborne, R.F. Haglund, F. Gonella, and F. Garrido. *Appl. Phys. B*, 66:517–521, 1998.
- [51] F. Calvayrac, A. Domps, P.-G. Reinhard, E. Suraud, and C.A. Ullrich. *Eur. Phys. J. D*, 4:207–218, 1998.
- [52] T. Wenzel, J. Bosbach, A. Goldmann, F. Stietz, and F. Träger. *Appl. Phys. B*, 69:513–517, 1999.
- [53] W. Kaiser, editor. *Ultrashort Laser Pulses, Generation and Applications*. Topics in Applied Physics. Springer, Berlin, 2nd edition, 1993.  
Dieses Buch enthält die Beschreibung vieler grundsätzlicher Aspekte der Anwendung ultrakurzer Laserimpulse.
- [54] A. Laubereau and W. Kaiser. *Rev. Mod. Phys.*, 50(3):607–665, 1978.
- [55] M.D. Levenson and S.S. Kano. *Introduction to Nonlinear Laser Spectroscopy*. Academic Press, London, 1988.
- [56] H. Graener, G. Seifert, and A. Laubereau. *Chem. Phys.*, 175:193–204, 1993.
- [57] W.R. Bennett jr. *Phys. Rev.*, 126:580, 1962.
- [58] W.R. Bennett jr. *Appl. Optics, Suppl.*, 1:24, 1962.
- [59] W.E. Lamb jr. *Phys. Rev.*, 134a:1429, 1964.
- [60] J. Friedrich and D. Haarer. *J. Chem. Phys.*, 76:61, 1982.
- [61] J. Friedrich and D. Haarer. *Anorg. Chem.*, 96:96, 1984.

- [62] K. Shimoda. In K. Shimoda, editor, *High-Resolution Laser Spectroscopy*, chapter 2, page 11. Springer, Berlin, 1976.
- [63] H. Graener and G. Seifert. *Chem. Phys. Lett.*, 185(1,2):68, 1991.
- [64] Hermann Haken and Hans Christoph Wolf. *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer, Berlin, 1992.
- [65] V.S. Letokhov. Saturation spectroscopy. In K. Shimoda, editor, *High-Resolution Laser Spectroscopy*, chapter 4, page 95. Springer, Berlin, 1976.
- [66] D.E. Spence, P.N. Kean, and W. Sibbett. *Opt. Lett.*, 42(16), 1991.
- [67] C.R. Giuliano and J.H. Marburger. *Phys. Rev. Lett.*, 27:905, 1971.
- [68] Amnon Yariv. *Quantum Electronics*. John Wiley & Sons, third edition, 1989.
- [69] G. Seifert, T. Patzlaff, and H. Graener. *Bull. Pol. Acad. Sci. Chem.*, 47:397, 1999.
- [70] J. Zarzycki, editor. *Glasses and Amorphous Materials*. VCH, Weinheim, 1991.
- [71] R. Borek, Th. Rainer, and K.-J. Berg. DE-Patent 195 02 321 C1, 1996.
- [72] J. Porstendorfer, M. Schmitt, M. Mennig, K.-J. Berg, G. Berg, and H. Schmidt. Kurzreferate der 68. Glastechnischen Tagung, Bad Salzdetfurth, 1994.
- [73] R. Dorsinville, P.P. Ho, J.T. Manassah, and R.R. Alfano. In Robert R. Alfano, editor, *The Supercontinuum Laser Source*, chapter 9, pages 377 – 398. Springer, 1989.
- [74] Ch. Gerthsen, H.O. Kneser, and H. Vogel. *Physik*. Springer–Verlag, Berlin, 1982.
- [75] Gerhard Seifert. Diplomarbeit, Universität Bayreuth, 1990.
- [76] Horst Kuchling. *Taschenbuch der Physik*. Harri Deutsch, Thun, 1989.
- [77] Bergmann–Schäfer. *Lehrbuch der Experimentalphysik*, volume 1:Mechanik, Relativität, Wärme. de Gruyter, 11. edition, 1998.
- [78] M. Fierz, K. Siegmann, M. Scharte, and M. Aeschlimann. *Appl. Phys. B*, 68:447, 1999.
- [79] M. Assel, R. Laenen, and A. Laubereau. *J. Chem. Phys.*, 111(15):6869, 1999.
- [80] M. Kolodziejski and H. Abramczyk. *J. Mol. Struct.*, 436:543, 1997.
- [81] Charles Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenbourg Verlag , München, 1988.
- [82] A. Henglein, P. Mulvaney, T. Linnert, and A. Holzwarth. *J. Phys. Chem.*, 96:1992, 1992.
- [83] M. Birnbaum. *J. Appl. Phys.*, 36:3688, 1965.
- [84] H.M. van Driel, J.E. Sipe, and J.F. Young. *Phys. Rev. Lett.*, 49:1955, 1982.

- [85] H.-G. Rubahn. *Laseranwendungen in der Oberflächenphysik und Materialbearbeitung*. B.G. Teubner, Stuttgart, 1996.
- [86] D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, H. Varel, M. Wähmer, and E.E.B. Campbell. *Appl. Surface Sci.*, 120:65–80, 1997.
- [87] D. von der Linde and H. Schüler. *J. Opt. Soc. Am. B*, 13(1), 1995.
- [88] C. Momma, S. Nolte, B.N. Chichkov, F. v. Alvensleben, and A. Tünnermann. *Appl. Surface Sci.*, 109/110:15–19, 1996.
- [89] E.N. Glezer and E. Mazur. *Appl. Phys. Lett.*, 71:882, 1997.
- [90] M. Lenzner, J. Krüger, W. Kautek, and F. Krausz. *Appl. Phys. A*, 68:369–371, 1999.
- [91] B.C. Stuart, M.D. Feit, A.M. Rubenchik, B.W. Shore, and M.D. Perry. *Phys. Rev. Lett.*, 74(12):2248, 1995.
- [92] M. Lenzner, J. Krüger, S. Sartania, Z. Cheng, Ch. Spielmann, G. Mourou, W. Kautek, and F. Krausz. *Phys. Rev. Lett.*, 80(18):4076, 1998.
- [93] M. Li, S. Menon, J.P. Nibarger, and G.N. Gibson. *Phys. Rev. Lett.*, 82(1):2394, 1999.
- [94] A.-C. Tien, S. Backus, H. Kapteyn, M. Murnane, and G. Mourou. *Phys. Rev. Lett.*, 82(19):3883, 1999.
- [95] Horst Weber and Gerd Herziger. *Laser: Grundlagen und Anwendungen*. Physik Verlag, Weinheim, 1978.

# **Persönliche Daten und beruflicher Werdegang**

## **Persönliche Daten**

Name: Monika Kaempfe  
Adresse: Röpziger Straße 24  
06110 Halle  
Geburtsdatum: 4. September 1970  
Geburtsort: Mannheim

## **Schulbildung**

1977 - 1981: Grundschule in Waldfischbach-Burgalben und Speyer  
1981 - 1990: Edith-Stein-Gymnasium, Speyer  
Mai 1990: Abitur

## **Studium**

1990 - 1996: Studium der Physik an der Universität Bayreuth  
WS 1993/94: Gastsemester an der University of St. Andrews, Schottland  
Juli 1996: Abschluß des Studiums als Diplom-Physikerin mit der Arbeit:  
„Erzeugung ultrakurzer Laserimpulse für die transiente Spektroskopie im infraroten Spektralbereich“.  
seit WS 1998: Studium der medizinischen Physik an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

## **Berufliche Tätigkeit**

Aug - Nov 1996: wissenschaftliche Angestellte der Universität Bayreuth  
seit Okt. 1996: Mitarbeiterin am Fachbereich Physik, Fachgruppe „Optik“, der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, finanziert aus Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 418: „Struktur und Dynamik nanoskopischer Inhomogenitäten in kondensierter Materie“.

# 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 benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

---

Monika Kaempfe