

Momentbilder atomarer Strukturen

Ultrakurze Röntgenimpulse machen es möglich, den zeitlichen Verlauf von atomaren Strukturänderungen direkt zu beobachten.

Klaus Sokolowski-Tinten und Dietrich von der Linde

Viele Prozesse, wie etwa Phasenumwandlungen oder chemische Reaktionen, spielen sich auf extrem kurzen Zeitskalen ab. Die dabei auftretenden atomaren Bewegungen und Konfigurationsänderungen ließen sich mit Licht bislang nur indirekt beobachten. Dank geeigneter Röntgenstrahlungsquellen gelingt es aber nun, Femtosekunden-Zeitauflösung mit atomarer räumlicher Auflösung so zu kombinieren, dass sich atomare Strukturänderungen zeitlich verfolgen lassen.

Für die Naturwissenschaften ist es von fundamentaler Bedeutung, die atomare Struktur der Materie zu kennen. In vielen Fällen war Strukturinformation der Ausgangspunkt für die Entwicklung eines neuen Forschungsgebiets. Die Entdeckung der Beugung von Röntgenstrahlung an Kristallen ermöglichte es, deren atomare Struktur zu bestimmen. Max von Laue bahnte damit den Weg zur modernen Festkörperphysik. Ein weiteres klassisches Beispiel für die zentrale Bedeutung von Strukturinformation ist die Entdeckung der Doppelhelix-Struktur von DNA durch Watson und Crick, der Ausgangspunkt für die Entwicklung der modernen Molekularbiologie und Gentechnologie.

Bis heute gehören Beugungsexperimente, insbesondere mit Röntgenstrahlung, zu den wichtigsten Werkzeugen der Strukturforschung. Diese Methoden liefern in der Regel nur die statische atomare Struktur der Materie. Natürlich lassen sich auch Änderungen von Strukturen messen, jedoch verfügte man bisher nicht über die erforderliche Zeitauflösung, um die zu Strukturänderungen führenden elementaren atomaren Bewegungen direkt zu beobachten. So lässt sich z. B. bei chemischen Reaktionen die Struktur der Ausgangssubstanz und die des Endprodukts bestimmen, es ist jedoch nicht möglich, im Detail zu verfolgen, wie die elementaren Reaktionen auf atomarer Ebene ablaufen und wie das Resultat zustande kommt. Dies ist in erster Linie auf die große Geschwindigkeit zurückzuführen, mit der atomare Bewegungen und Änderungen atomarer Konfigurationen ablaufen. Die entsprechende „ultrakurze“ Zeitskala ist der Femtosekundenbereich, etwa 10^{-14} bis 10^{-12} Sekunden, vergleichbar mit der Periodendauer von Molekülschwingungen.

„Ultrakurz“ ist natürlich kein streng wissenschaftlicher Begriff. Was darunter zu verstehen ist, hängt vom

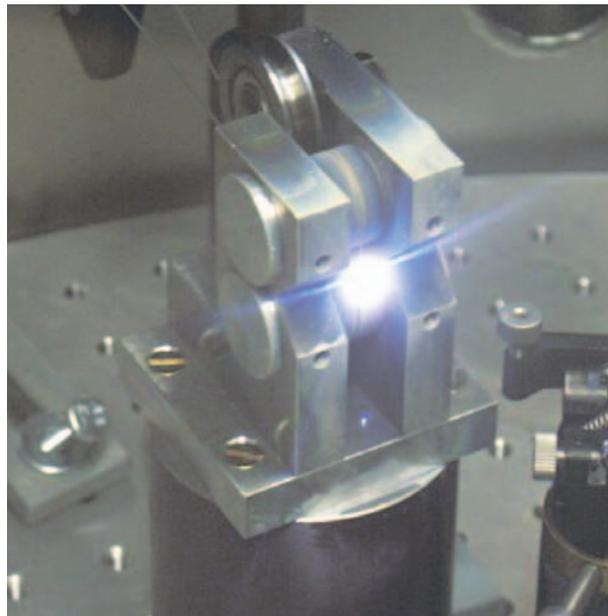


Abb. 1: Bei der Laser-Plasma-Röntgenquelle wird der Laserstrahl (von rechts, hier unsichtbar) auf einen Titandraht fokussiert, um ein Plasma zu erzeugen, dessen Leuchten zu erkennen ist. Der Draht wird von links oben kommend über Umlenkrollen sehr präzise durch den Laserfokus geführt. Die Röntgenemission des erzeugten Mikroplasmas enthält einen hohen Anteil von Titan- K_{α} -Strahlung mit einer Quantenenergie von 4,5 keV (Wellenlänge: 0,275 nm). Strahlung anderer Wellenlängen lässt sich erzeugen, indem man das Drahtmaterial austauscht.

Stand der technischen Entwicklung ab. Zwar spricht man nunmehr seit über dreißig Jahren von Ultrakurzzeit-Spektroskopie. Doch in den frühen Siebzigerjahren verstand man unter „ultrakurzen Impulsen“ noch Laserimpulse deutlich unter einer Nanosekunde (10^{-9} s), denn damals dominierten gütegeschaltete Laser mit Nanosekunden-Impulsen. Auch wenn die ersten Femtosekunden-Impulse schon in den Siebzigerjahren aufkamen [1], wurden sie doch erst viel später ein brauchbares Werkzeug, das nicht nur Spezialisten vorbehalten ist. Mit der Entwicklung von Titan-Saphir-Lasersystemen als vielseitiges Arbeitspferd erfuhr die Femtosekunden-Spektroskopie einen weiteren, bedeutenden Entwicklungsschub.

Inzwischen stehen seit vielen Jahren Femtosekunden-Laserimpulse zur Verfügung, mit denen sich extrem kurzzeitige Prozesse auf optischem Wege zeitaufgelöst untersuchen lassen. Wegen der großen Wellenlängen

Prof. Dr. Klaus Sokolowski-Tinten, Institut für Optik und Quantenelektronik, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Max-Wien-Platz 1, 07743 Jena; Prof. Dr. Dietrich von der Linde, Institut für Experimentelle Physik, Universität Duisburg-Essen, Universitätsstr. 5, 45117 Essen

kann man allerdings mit optischen Methoden atomare Strukturen nicht räumlich auflösen. Daher lassen sich atomare Bewegungen und Konfigurationsänderungen mit Licht nicht direkt beobachten, sondern nur indirekt anhand der von ihnen bewirkten Änderungen optischer Eigenschaften. Der Rückschluss auf die zugrunde liegenden atomaren Elementarprozesse ist allerdings in der Regel schwierig.

Es ist abzusehen, dass sich diese Situation nunmehr ändert. Weltweit werden erhebliche Anstrengungen unternommen, Anlagen zur Erzeugung außerordentlich leistungsstarker Röntgen- und Elektronenimpulse im Bereich unter 100 fs zu entwickeln [2]. Das hervorragende Merkmal dieser neuen Strahlungsquellen ist die Verknüpfung von Femtosekunden-Zeitauflösung mit atomarer räumlicher Auflösung. Diese Kombination von Eigenschaften wird die sich gegenwärtig noch im Pionierstadium befindenden Möglichkeiten, Momentbilder atomarer Strukturen aufzunehmen, erheblich ausweiten.

Laser-Plasma-Röntgenquellen

Im vergangenen Jahrzehnt sind eindrucksvolle Fortschritte bei der Erzeugung ultrakurzer Laserimpulse extrem hoher Intensität gemacht worden. Diese Art von Laserstrahlung eröffnet vielfältige neue Möglichkeiten [3]. Dazu gehören z. B. die Beschleunigung von Teilchen durch Laserlicht und neue Methoden, um Röntgenstrahlung zu erzeugen, insbesondere ultrakurze Röntgenimpulse.

Mit entsprechend intensiver Laserstrahlung lässt sich Materie praktisch vollständig ionisieren und in ein Plasma verwandeln. Die kinetische Energie der Plasma-Elektronen hängt von der Intensität der Laserstrahlung ab und kann schon bei relativ leicht erzeugbarer Laserintensität Werte von etwa 10 bis 100 keV erreichen. Bei der Wechselwirkung dieser Elektronen mit dem Material entsteht Bremsstrahlung und charakteristische Linienstrahlung, vergleichbar mit der Art und Weise, wie eine gewöhnliche Röntgenröhre Strahlung erzeugt. Ein wesentlicher Unterschied ist jedoch die Dauer der Strahlung. Im Falle eines durch einen Femtosekunden-Laserimpuls erzeugten Mikroplasmas ist unter gewissen Bedingungen die Dauer der Röntgenimpulse vergleichbar mit der Laserimpulsdauer, d. h. man kann Femtosekunden-Röntgenimpulse erzeugen.

Abbildung 1 zeigt ein Bild einer solchen Laser-Plasma-Röntgenquelle. Man fokussiert die Laserimpulse auf einen dünnen Titandraht und erzeugt auf diese Weise ein Mikroplasma (mit etwa 10 μm Durchmesser). Das Röntgenlicht ist inkohärent und wird praktisch isotrop in den vollen Raumwinkel emittiert. Um diese Strahlung effizient für Experimente zu nutzen gilt es, einen möglichst großen Anteil davon aufzufangen und auf die Probe zu fokussieren. Zu diesem Zweck haben sich gebogene Kristalle als Röntgenspiegel bewährt [4].

Die Laser-Plasma-Röntgenquelle wird mit einem Terawatt-Titan-Saphir-Laser ($\lambda = 800 \text{ nm}$) bei einer Impulsenergie von etwa 100 mJ und 100 fs Impulsdauer betrieben und liefert etwa 10^5 K_{α} -Photonen pro Impuls im Röntgenfokus. Bei einer Wiederholfrequenz von 10 Hz beträgt der Röntgenfluss auf der Probe 10^6 K_{α} -Photonen pro Sekunde.

Ultraschnelle strukturelle Phasenumwandlungen

Mit der von Laser-Plasma-Röntgenquellen erzeugten Strahlung lassen sich Beugungsexperimente durchfüh-

ren und atomare Strukturänderungen beobachten, die auf einer Zeitskala von 10^{-13} s ablaufen [5]. Dabei bedient man sich des in der Ultrakurzzeit-Spektroskopie wohlbekannten und bewährten Anrege-Abfrage-Verfahrens („pump-probe“). Anders als in der optischen „pump-probe“-Spektroskopie dient nun ein ultrakurzer Röntgenimpuls als Abfrageimpuls (Abb. 2)

Für die ersten Untersuchungen ultraschneller struktureller Phasenübergänge mit zeitaufgelöster Röntgenbeugung [6] erwies es sich als sehr nützlich, dass schon seit vielen Jahren laser-induzierte ultraschnelle Schmelzprozesse sehr eingehend mit optischer Ultrakurzzeit-Spektroskopie untersucht worden sind [7]. Es gibt klare Befunde, dass in Halbleitern die Anregung von Elektron-Loch-Paaren sehr hoher Konzentration das Kristallgitter destabilisiert und zu einer Umwandlung in die Flüssigphase führt. So lässt sich etwa in Silizium oder Germanium durch Photoanregung mit einem Femtosekunden-Laserimpuls ganz leicht eine Elektron-Loch-Konzentration von ca. $10^{22}/\text{cm}^3$ erzeugen. Bei dieser hohen Anregung beobachtet man einen sprunghaften Übergang zu metallischer Reflektivität. Da die flüssige Phase dieser Halbleiter metallischen Charakter hat, suggeriert diese Beobachtung, dass hier ein Fest-Flüssig-Phasenübergang stattfindet, und zwar innerhalb von einigen 100 fs nach der Anregung. Dieser ultraschnelle, durch hohe elektronische Anregung verursachte Schmelzprozess [8] unterscheidet sich grundlegend vom gewöhnlichen thermischen Schmelzen, das eine wesentlich längere Zeit für die Phasenumwandlung benötigt. Das ultraschnelle, nicht-thermische Schmelzen von Halbleitern ist ein ausgezeichneter Testfall für die Röntgenbeugung mit Femtosekunden-Zeitauflösung.

Doch hierbei ergibt sich eine experimentelle Schwierigkeit aus dem Umstand, dass die Dicke des auf der Oberfläche des Halbleiters gebildeten Flüssigkeitsfilms sehr viel kleiner ist als die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung. Ohne besondere Vorkehrungen würde deshalb die Bildung eines dünnen Flüssigkeitsfilms auf der Oberfläche die Röntgenbeugung kaum beeinflussen. Das unter dem Flüssigkeitsfilm liegende, unveränderte kristalline Volumenmaterial würde die Beugung vollständig dominieren.

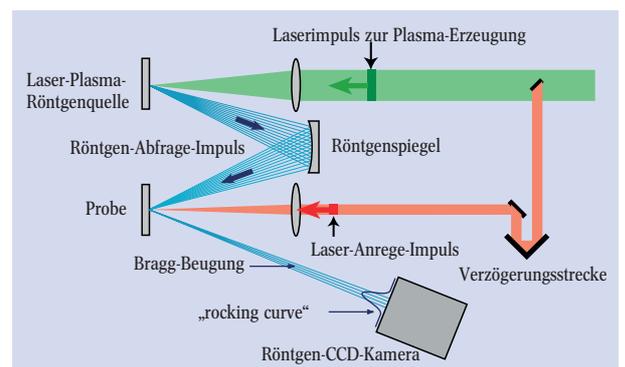


Abb. 2: Das Anrege-Abfrage-Verfahren für zeitaufgelöste Röntgenbeugung: Der Hauptteil des Laserstrahls (grün) erzeugt das Plasma. Ein Spiegel fängt die erzeugte Röntgenstrahlung auf und fokussiert diese auf die Probe. Ein Strahlteiler spaltet den zur Anregung der Probe benötigten Pumpstrahl (rot) vom Hauptstrahl ab, eventuell ist für die Anregung eine andere Wellenlänge nötig. Die Verzögerungsstrecke bestimmt den Laufzeitenunterschied zwischen Röntgen- und Anrege-Impuls. Ein breites, konisches Bündel von Röntgenstrahlen trifft auf die Probe, wobei nur ein kleiner Winkelbereich die Bragg-Bedingung erfüllt und damit von der Probe reflektiert und von der CCD-Kamera registriert wird.

Dieses Problem lässt sich umgehen, indem man Halbleiter-Heteroepitaxie-Strukturen als Probenmaterial verwendet. Man kann beispielsweise auf (111)-orientierten Siliziumsubstraten durch epitaktisches Wachstum dünne Germaniumfilme hoher Kristallqualität herstellen [9]. Bei diesem Typ Heterostruktur unterscheiden sich die Gitterkonstanten von Ge-Film und Si-Substrat. Die daher zu erwartenden Verspannungen an der Ge-Si-Grenzfläche können beim Wachstumsprozess durch Verwendung spezieller „surfactants“ aufgefangen werden. Wegen der verschiedenen Gitterkonstanten sind in einer derartigen Heterostruktur die Bragg-Winkel des Ge-Films und des Si-Substrats verschieden, sodass sich leicht zwischen der Röntgenbeugung des Films und des Substrats unterscheiden lässt.

Die Ge-Si-Heterostrukturen eignen sich sehr gut dafür, in Germanium die mit dem ultraschnellen Schmelzen verbundenen atomaren Strukturänderungen mit Hilfe zeitaufgelöster Röntgenbeugung direkt nachzuweisen [10]. Im kristallinen Zustand des Germaniums erwartet man wohldefinierte Bragg-Reflexe von den Netzebenen des Kristalls. Beim Übergang in die ungeordnete Flüssigphase sollten diese Reflexe verschwinden. Germanium besitzt zudem eine sekundäre, direkte Bandlücke bei ca. 0,8 eV und absorbiert sehr stark bei der Wellenlänge des Titan-Saphir-Lasers (800 nm), während Silizium dort nur schwach absorbiert. Man kann also den Ge-Film in einfacher Weise selektiv optisch anregen und so den Schmelzprozess auslösen.

Abbildung 3 zeigt die gemessene Intensität der Röntgenbeugung an (111)-Netzebenen des Ge-Films („integrierte Reflektivität“) in Abhängigkeit von der Verzögerung zwischen dem Röntgenabfrage-Impuls und dem anregenden Laserimpuls. Man sieht, dass unmittelbar nach der Laseranregung die Intensität des reflektierten (gebeugten) Röntgenlichts deutlich abnimmt, und zwar sehr schnell, innerhalb von 300 fs. Danach verläuft die weitere Abnahme aber deutlich langsamer. Das Röntgensignal verschwindet nicht ganz, da die verwendeten Laser-Anregungsenergien nicht ausreichen, um den 170 nm dicken Germanium-Film vollständig zu schmelzen.

Detaillierte Messungen der Röntgenbeugung über den gesamten Zeitbereich von Femtosekunden bis Nanosekunden liefern sehr interessante neue Einblicke in die Physik laserinduzierter Schmelzprozesse. Hier mag es genügen, festzustellen, dass die Röntgenexperimente das frühere, auf optischen Messungen beruhende Bild des ultraschnellen, nicht-thermischen Schmelzens bestätigen. Darüber hinaus demonstrieren die Experimente, dass die Dauer der von der Laser-Plasma-Quelle gelieferten Röntgenimpulse nur wenige 100 fs beträgt und dass Experimente mit Femtosekunden-Zeitauflösung möglich sind.

Kohärente optische Gitterschwingungen

Beim Übergang von der kristallinen Festphase zur ungeordneten Flüssigphase findet eine vollständige Umgestaltung der atomaren Struktur des Materials statt. Die Phasenumwandlung ändert die Röntgenbeugung drastisch: Die Bragg-Reflexe verschwinden vollständig, wenn die gesamte Kristallschicht geschmolzen ist. Kann man auch feinere Änderungen in der atomaren Konfiguration beobachten, zum Beispiel die mit Gitterschwingungen verbundene Bewegung der Atome? Experimente in Wismut-Proben zeigen, dass dies in der Tat möglich ist [11].

Wismut kommt gewöhnlich in einer Kristallstruktur mit zwei Atomen in der primitiven Einheitszelle vor.

Es ist bekannt, dass in dieser Kristallstruktur durch so genannte displazive Anregung ein Schwingungsmodus angeregt werden kann, bei dem die beiden Wismut-Atome entlang der Raumdiagonalen der Einheitszelle gegeneinander schwingen [12].

Der Mechanismus der displaziven Schwingungsanregung lässt sich folgendermaßen beschreiben: Im Gleichgewicht des ungestörten Kristalls haben die Atome einen bestimmten Abstand. Im konkreten Fall des Wismuts ist der Abstand beider Wismut-Atome etwas kleiner als die halbe Raumdiagonale der Elementarzelle. Wählt man das Gitter so, dass sich eines der Wismut-Atome gerade auf einem Gitterpunkt befindet, dann liegt das zweite auf der Raumdiagonalen etwas

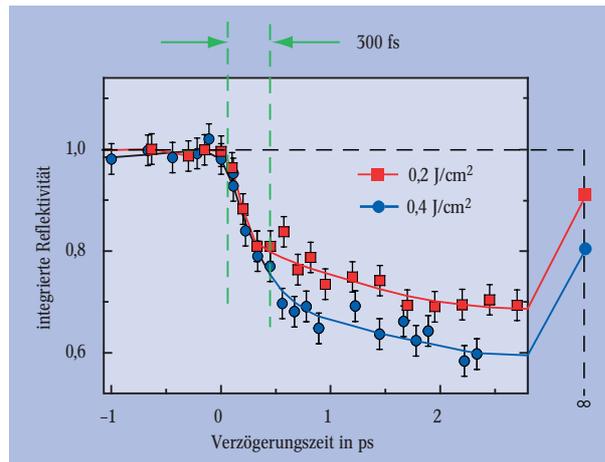


Abb. 3: Anhand des Verlaufs der Röntgenbeugung an (111)-Gitterebenen lässt sich laserinduziertes ultraschnelles Schmelzen eines Germanium-Films beobachten: Gezeigt ist die über die Winkelverteilung integrierte Intensität des gebeugten Röntgen-Abfrage-Impulses als Funktion der Verzögerungszeit bezogen auf den Laser-Anrege-Impuls. Die beiden Datenpunkte ganz rechts (∞) sind die Messergebnisse für eine Verzögerungszeit von einigen Minuten. Eine vollständige Erholung der Röntgenbeugung lässt sich nicht beobachten, da je nach Stärke der Laseranregung eine Schicht von etwa 10 bis 20 nm durch Laserablation abgetragen wird.

außerhalb des Zentrums. Störungen des Systems, zum Beispiel elektronische Anregungen, können die Gleichgewichtsbedingung so verändern, dass sich eine neue Gleichgewichtslage ergibt.

Bei einem plötzlichen Einschalten einer Störung befinden sich die Atome zunächst in einem ausgelenkten Zustand in Bezug auf die neue Gleichgewichtsposition. Sie beginnen daher Schwingungen um die neue Gleichgewichtslage auszuführen. Dieser Vorgang läuft in Phase in allen Elementarzellen in gleicher Weise ab. Man hat es also mit einer kohärenten Gitterschwingung zu tun, genauer gesagt, mit einer optischen Phonon-Mode vom Typ A_{1g} mit Wellenvektor $q = 0$.

Wie lässt sich diese kollektive atomare Bewegung beobachten? Dazu betrachte man die Abbildung 4, die den geometrischen Strukturfaktor $S(h,k,l)$ von Wismut zeigt. Sein Absolutquadrat ist ein Maß für die Intensität des Röntgenreflexes einer durch die Millerschen Indizes (h,k,l) definierten Beugungsordnung. Änderungen der Lage der Atome wirken sich auf die Intensität der Röntgenbeugung aus, beispielsweise sollte bei einer Bewegung des zweiten Wismut-Atoms in Richtung des Zentrums die Intensität des (222)-Röntgen-Reflexes zunehmen und die des (111)-Röntgen-Reflexes abnehmen.

Für die direkte experimentelle Beobachtung von ko-

härenten Gitterschwingungen in Wismut ist es günstig, dass ähnlich wie die schon erwähnten Germanium-Filme auch hetero-epitaktische Wismut-Filme auf Silizium hergestellt werden können. Man regt also in einer solchen Bi-Si-Heterostruktur über displazive Anregung kohärente optische Phononen an und sondiert mit zeit-aufgelöster Röntgenbeugung.

Die in Abbildung 5 dargestellten Messungen des zeitlichen Verlaufs der Beugungsintensitäten zeigen ein spiegelbildliches Verhalten: Zunächst eine Zunahme in (222) und eine Abnahme in (111). Danach oszillieren

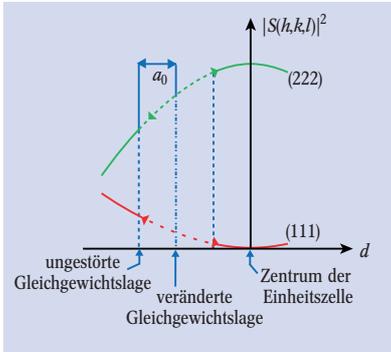


Abb. 4: Absolutquadrat $|S(h,k,l)|^2$ des geometrischen Strukturfaktors der Wismutstruktur für Röntgenbeugung an (111)- und (222)-Gitterebenen in Abhängigkeit vom Abstand d der beiden Wismutomate in der primitiven Einheitszelle. Im ungestörten Gleichgewicht befindet sich das zweite Wismutomat etwas außerhalb des Zentrums der Einheitszelle. Durch die elektronische Anregung mit dem Femtosekunden-Laserimpuls wird die Gleichgewichtslage „sprunghaft“ verändert. Die Pfeile auf den Kurven deuten die Schwingungen der Atome um die neue Gleichgewichtslage an, wodurch sich die Röntgenbeugungsintensität periodisch ändert.

die Beugungssignale gegenphasig. Man beobachtet also tatsächlich die mit der kohärenten optischen A_{1g} -Gitterschwingung verknüpften atomaren Bewegungen. Für die Schwingungsdauer ergibt sich aus den Messungen übereinstimmend 470 fs. Dieser Wert ist deutlich größer als die Schwingungsdauer der schwach angeregten A_{1g} -Mode (342 fs).

Wie aus Abbildung 4 ersichtlich, besteht ein einfacher Zusammenhang zwischen der Abstandsänderung der Wismut-Atome und der Änderung der Röntgenbeugungsintensität. Aus der gemessenen Änderung des Röntgensignals lässt sich also die atomare Auslenkung abschätzen. Man erhält einen Wert von etwa 0,015 bis 0,02 nm. Diese Auslenkung entspricht einem erheblichen Bruchteil des Abstands der nächsten Nachbarn (0,35 nm). Durch displazive Anregung werden also kohärente Schwingungen mit sehr großen atomaren Auslenkungen erzeugt. Die Auslenkung und die Schwingungsdauer hängen von der Stärke der Laseranregung ab. Bei höherer Anregung vergrößert sich die Schwingungsdauer noch weiter bis auf zirka eine Pikosekunde. Bei noch höherer Anregung wird die kohärente Bewegung schließlich aperiodisch, und ein Phasenübergang in die flüssige Phase findet statt.

Inkohärente Gitteranregungen

Die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Gitterschwingungen spielt eine wichtige Rolle in der

Festkörperphysik. Beispielsweise werden bei der Absorption von Licht primär höhere Energiezustände des Materials mit Elektronen bevölkert, die danach ihre Überschussenergie im Allgemeinen sehr rasch an Gitterschwingungen abgeben. Diese elektronische Energielaxation heizt schließlich das Gitter auf.

Die elektronischen Relaxationsprozesse sind sehr gründlich untersucht worden. Mit optischer Kurzszeitspektroskopie kann man unmittelbar nach einer Photoanregung z. B. sehr genau verfolgen, wie die elektronische Energie thermalisiert und sich die Elektronen durch den anschließenden Energie-Transfer zum Gitter abkühlen. Bisher ist es allerdings nur in wenigen Fällen möglich gewesen, den mit diesem Energieübertrag verknüpften Aufbau von Gitteranregungen direkt zu beobachten [13]. Hier bietet die zeitaufgelöste Röntgenbeugung einen neuen Zugang.

Bei der Relaxation der elektronischen Energie wird diese auf eine große Zahl von Gitterschwingungen statistisch verteilt. Die einzelnen Atome schwingen infolgedessen ungeordnet um ihre Gleichgewichtslage, und man spricht daher von einer inkohärenten Gitteranregung.

Es ist sehr gut bekannt, wie sich eine derartige Gitterbewegung auf die Beugung von Röntgenstrahlung (oder anderer Formen von Strahlung) auswirkt. Obwohl die ungeordnete atomare Bewegung die strenge, räumlich-periodische Ordnung des Gitters bricht, beobachtet man dennoch weiterhin scharfe, wohldefinierte Reflexe an den Gitternetzebenen, so als seien die Atome nach wie vor an ihren Gitterplätzen fixiert. Es ändert sich allerdings die *Intensität* der Reflexe an den Netzebenen, sie nimmt nämlich um einen bestimmten Faktor ab, den so genannten Debye-Waller-Faktor. Diese Größe hängt unmittelbar mit dem mittleren Quadrat der atomaren Auslenkung zusammen. Im Temperatur-Gleichgewicht bestimmt die thermische Bewegung der Atome den Debye-Waller-Faktor, und die mittlere quadratische Auslenkung ist proportional zur Gittertemperatur.

Die Röntgenbeugung mit Femtosekunden-Impulsen bietet nun die Möglichkeit, zeitliche Änderungen des Debye-Waller-Faktors zu messen und damit den mit der elektronischen Relaxation verbundenen Aufbau inkohärenter Gitterschwingungen zu verfolgen. Man hat gewissermaßen ein sehr schnell ansprechendes Thermometer zur Verfügung, mit dem sich die Aufheizung des Gitters nach einer Photoanregung beobachten lässt.

Wiederum haben die Ge-Si-Heterostrukturen gute Dienste geleistet. Zur Messung der Zeitabhängigkeit des Debye-Waller-Faktors wurde die Germaniumschicht bei der Wellenlänge des Titan-Saphir-Lasers angeregt und die Röntgenbeugung als Funktion der Verzögerungszeit gemessen. In diesem Fall wird mit einer wesentlich schwächeren Laseranregung als bei den oben diskutierten Schmelzexperimenten nur so stark angeregt, dass eine Aufheizung von einigen hundert Grad stattfindet, aber kein Schmelzen.

Abbildung 6 zeigt das Ergebnis der Messung des zeitabhängigen Debye-Waller-Faktors. Es ist eine ziemlich hohe Messgenauigkeit erforderlich, da bei der relativ schwachen Laseranregung der Debye-Waller-Effekt für den (400)-Bragg-Reflex deutlich weniger als zehn Prozent beträgt (noch weniger bei Reflexen niedrigerer Ordnung). Der zeitliche Verlauf lässt sich durch eine Exponentialfunktion beschreiben mit einer Zeitkonstante von 1,1 ps. Mit der zeitaufgelösten Röntgenbeu-

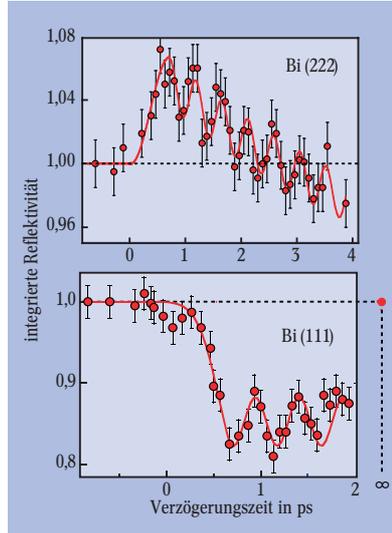


Abb. 5: Zeitlicher Verlauf der Röntgenbeugung an einer Bi-Si-Heterostruktur (50 nm dicker Wismutfilm): Röntgenbeugung an (222)-Gitterebenen (a) und an (111)-Gitterebenen (b). (vgl. Text)

gung steht also eine neue Methode zur Untersuchung der Elektron-Phonon-Kopplung zur Verfügung.

Zukünftige Femtosekunden-Röntgenquellen

Die Grenzen der Möglichkeiten von Laser-Plasma-Quellen liegen auf der Hand. Es ist nicht einfach, den Röntgenfluss wesentlich zu vergrößern. Selbst wenn gute Röntgenspiegel zur Verfügung stehen, lässt sich nur ein kleiner Bruchteil der von einer Plasma-Quelle emittierten divergenten Strahlung auffangen, und der mit Hilfe des Spiegels erzeugte Strahlungskegel hat einen großen Öffnungswinkel.

Die Leistungen zukünftiger, auf Elektronen-Beschleunigern basierender Röntgenquellen wie zum Beispiel die Linac Coherent Light Source (LCLS) in Stanford¹⁾ und der XFEL bei DESY²⁾ in Hamburg werden voraussichtlich bisher bekannte Röntgenquellen in vieler Hinsicht in den Schatten stellen. Es handelt sich bei beiden Anlagen um Freie-Elektronen-Laser (FEL) im Angström-Wellenlängen-Bereich. Die Möglichkeiten dieser einzigartigen Lichtquellen beschränken sich selbstverständlich nicht nur auf zeitaufgelöste Röntgenspektroskopie. Es ist aber ein bedeutender Aufschwung für diese Art von Anwendungen zu erwarten, und es wird möglich sein, die Vision „Momentaufnahmen atomarer Strukturen“ auf breiter Basis zu verwirklichen.

In Stanford steht schon jetzt eine Vorstufe der LCLS zur Verfügung, die so genannte Sub-Picosecond Pulse Source (SPPS) [14]. Die Anlage baut auf dem bei SLAC vorhandenen Elektronen-Linearbeschleuniger auf. Die erzeugten Röntgenimpulse sind wesentlich schwächer als die der künftigen LCLS, und der Röntgenstrahl ist räumlich inkohärent. Manchmal wird die Emission der SPPS auch als „spontane Emission“ bezeichnet. In jedem Falle ist die SPPS eine außerordentlich nützliche und gegenwärtig in vieler Hinsicht konkurrenzlose Quelle ultrakurzer Röntgenimpulse. Sie liefert ungefähr 10^7 Röntgenquanten pro Impuls im Bereich von etwa 10 keV in einem praktisch parallelen Strahl von etwa einem Millimeter Durchmesser. An der SPPS steht auch ein Titan-Saphir-Laser zur Erzeugung von Femtosekunden-Laserimpulsen zur Verfügung, sodass kombinierte Laser-Röntgenexperimente von der Art wie die hier diskutierten Beispiele möglich sind.

Zudem lassen sich am SPPS praktische Erfahrungen im Zusammenspiel von Beschleunigern und Femtosekunden-Lasern gewinnen. Insbesondere muss man die zeitliche Synchronisation von Laserimpulsen und Elektronen- bzw. Röntgenimpulsen mit einer Genauigkeit von wenigen Femtosekunden beherrschen. Bei den gegenwärtig verwendeten Verfahren zur Synchronisation des Lasers mit dem Beschleuniger betragen die statistischen Schwankungen der Differenzen der Ankunftszeit von Röntgenimpuls und Laserimpuls am Ort des Experiments etwa eine Pikosekunde. Um aber die durch die Impulsdauer bestimmte Zeitauflösung (< 100 fs) voll auszunutzen, müsste eine erheblich bessere zeitliche Synchronisation erreicht werden.

Die Synchronisationsproblematik lässt sich umgehen, indem man für jedes Impulspaar den Zeitabstand

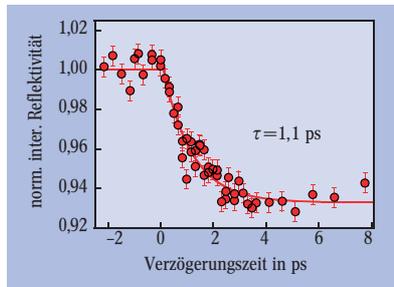


Abb. 6: Zeitliche Änderung des Debye-Waller-Faktors bei der Röntgenbeugung an (400)-Gitterebenen eines 170 nm dünnen Ge-Si-Heterostruktur bei schwacher Laseranregung (35 mJ/cm^2) unterhalb der Schmelzschwelle: Das Röntgenbeugungssignal fällt mit einer Zeitkonstante von 1,1 ps auf ein quasi-stationäres Niveau ab, das einem Anstieg der Gittertemperatur auf 550 K entspricht.

demonstriert und laser-induziertes, nicht-thermisches Schmelzen in Indiumantimonid untersucht [15]. Dieses Halbleitermaterial verhält sich in Bezug auf laserinduzierte Schmelzprozesse ganz ähnlich wie Ge oder Si. Damit der gesamte zeitliche Verlauf des Schmelzprozesses mit einem einzigen Röntgenimpuls aufgenommen werden kann, lässt man den Röntgenstrahl streifend auf die Oberfläche der Probe einfallen. Für den anregenden Laserimpuls wird ein anderer Einfallswinkel gewählt. Dann treffen sich der Röntgenimpuls und der Laserimpuls an verschiedenen Stellen der Oberfläche zu verschiedenen Zeiten, sodass die Verzögerungszeit zwischen Laser- und Röntgenlicht auf eine räumliche Koordinate abgebildet wird. Mit entsprechendem Einfall des Röntgenstrahls können darüber hinaus auch die Eindringtiefen des anregenden Laserlichts und des Röntgenlichts aneinander angeglichen werden. Man kann mit gewöhnlichen, unstrukturierten Proben arbeiten und ist nicht (auf die oben in diesem Zusammenhang erwähnten) Heterostrukturen angewiesen.

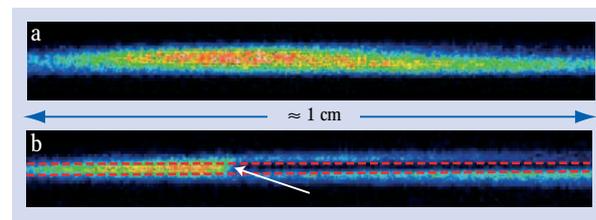


Abb. 7: Mit Hilfe von ultrakurzen Röntgenimpulsen lässt sich laserinduziertes Schmelzen untersuchen. Hier sieht man die Intensitätsverteilung des gebeugten Röntgenlichts auf der Oberfläche einer InSb-Kristallscheibe (bei streifendem Einfall des Röntgenstrahls) ohne (a) bzw. mit Laser-Anrege-Impuls (b). Die gestrichelten roten Linien in (b) markieren die Grenzen des laserbestrahlten Bereichs; der weiße Pfeil zeigt den Übergang zwischen dem festen und dem geschmolzenen Gebiet der Oberfläche an.

rierten Proben arbeiten und ist nicht (auf die oben in diesem Zusammenhang erwähnten) Heterostrukturen angewiesen.

Abbildung 7 zeigt mit der SPPS erzeugte Aufnahmen der Röntgenbeugung einer InSb-Kristalloberfläche. Wegen des stark streifenden Einfalls erstreckt sich das Beugungsbild über etwa einen Zentimeter auf der Probenoberfläche. Dies entspricht einem Zeitfenster von 8 ps. Im Beugungsbild im unteren Teil der Abb. 7 ist der laserangeregte Bereich der Oberfläche markiert. Man erkennt darin eine deutlich ausgeprägte Kante zwischen einem Gebiet hoher und einem niedriger,

misst und diese Information bei der Akkumulation der Messdaten eines Experiments berücksichtigt. Verschiedene Konzepte dieser Art werden gegenwärtig an der SPPS erprobt. Eines dieser Verfahren ist so weit ausgereift, dass in Kürze in den Experimenten davon Gebrauch gemacht werden kann.

Für bestimmte Experimente reicht die Röntgenintensität der SPPS aber schon aus, um den gesamten zeitlichen Verlauf eines Prozesses mit einem einzigen „Impulspärchen“ – Röntgenimpuls und Laserimpuls – aufzuzeichnen, sodass auf diese Weise die Synchronisationsproblematik vermieden wird.

Damit wurde kürzlich erstmals die Leistungsfähigkeit der SPPS

1) LCLS Design-Report: www.ssrll.slac.stanford.edu/lcls/

2) TESLA XFEL Design-Report: <http://xfel.desy.de>

fast verschwindender Beugungsintensität. Diese Kante markiert den Übergang zwischen dem Bereich der Oberfläche, in dem die Phasenumwandlung schon vollendet ist, zu dem Bereich, in dem noch die unveränderte, kristalline Phase vorliegt. Die räumliche Position dieser Kante ändert sich von Aufnahme zu Aufnahme aufgrund des schwankenden Zeitabstandes zwischen Laser- und Röntgenimpuls.

Abbildung 8 zeigt den aus den Daten einer Einzelaufnahme gewonnenen zeitlichen Verlauf des Röntgenbeugungssignals. Die beobachtete Abfallzeit des Röntgenbeugungssignals belegt, dass ähnlich wie in Ge auch in InSb eine

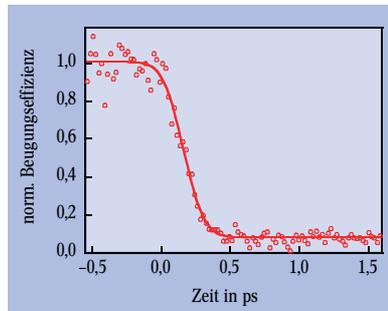


Abb. 8: Während des laserinduzierten Schmelzens von InSb(220) (Einzelimpulsaufnahme mit 150 mJ/cm²) nimmt die Beugungsintensität innerhalb von 250 fs um mehr als 90 % ab.

Phasenumwandlung vom geordneten in den ungeordneten Zustand in wenigen hundert Femtosekunden abläuft. Da es aber bisher noch keine unabhängigen Messungen der Röntgenimpulsdauer gibt, kann man im Augenblick noch nicht mit Sicherheit einen Beitrag der Impulsdauer zu der gemessenen Abfallzeit von 250 fs ausschließen. Das Experiment demonstriert aber zum ersten Mal die Subpikosekunden-Zeitauflösung der SPPS.

Ausblick

Da im außerordentlich wichtigen Femtosekunden-Bereich die Veränderungen atomarer Konfigurationen, aber auch viele elektronische Elementarprozesse ablaufen, hat die Femtosekunden-Laserspektroskopie zahlreiche Anwendungen gefunden. Sie befruchtete eindrucksvoll viele naturwissenschaftliche und technische Forschungsgebiete und ermöglichte es, einzigartige Einblicke in vorher undurchschaubare Vorgänge zu erlangen. Aus dem Spektrum der Anwendungsgebiete wurde die „Femtochemie“ mit Ahmed Zewails Nobelpreis für Chemie in besonderer Weise in das allgemeine Bewusstsein gerückt [16].

Mit ultrakurzen Röntgenimpulsen – und ebenso durch entsprechende Elektronenimpulse [17] – lassen sich Ultrakurzzeitspektroskopie und Strukturwissenschaften verknüpfen und so die im Titel dieses Artikels angesprochenen Vision verwirklichen. Führt man sich die fundamentale Bedeutung der Strukturwissenschaften vor Augen, so lassen sich Entwicklungen und Auswirkungen erwarten, welche die von der bisherigen optischen Kurzzeitspektroskopie ausgehenden noch deutlich übertreffen.

Ein abschließendes Beispiel für die Dimension zukünftiger Entwicklungen bieten die Überlegungen, mit einem einzigen intensiven, ultrakurzen Röntgenimpuls umfassende Strukturinformation von komplexen Objekten zu gewinnen, etwa von einzelnen Proteinmoleküle, ja vielleicht sogar von Viren oder Zellen [18]. Diese Objekte würden natürlich durch den intensiven Röntgenimpuls zerstört, doch die mit der Zerstörung verbunden Änderung der atomaren Struktur erfordert eine endliche Zeit. Vielleicht lässt sich die Strukturinformation in dem zur Verfügung stehenden, äußerst

kurzen Zeitfenster gewinnen, bevor das Objekt zerstört ist. Bei der Untersuchung der Struktur biologischer Makromoleküle ist man bisher in den meisten Fällen darauf angewiesen, dass makroskopische Kristalle dieser Moleküle hergestellt werden können. Gelänge es, die Struktur einzelner Biomoleküle zu bestimmen, so hätte dies zweifellos erhebliche Auswirkungen auf die Strukturbiologie und andere Wissenschaften.

*

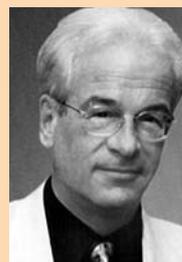
Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Europäischen Union für die Förderung dieser Arbeiten (DFG-Schwerpunktprogramm 1134 und EU-Netzwerk Marie Curie RTN „FLASH“).

Literatur

- [1] A. Penzkofer et al., Appl. Phys. Lett. **20**, 351 (1972); C. V. Shank et al., Appl. Phys. Lett. **24**, 373 (1974)
- [2] R. F. Service, Science **289**, 1356 (2002)
- [3] G. A. Mourou et al., Physics Today, Jan. 1998, S. 22; D. Umstadter, Phys. Plas. **8**, 1774 (2001); W. L. Kruer, Phys. Plas. **10**, 2087 (2003)
- [4] T. Missalla et al., Rev. Sci. Instr. **70**, 1288 (1999)
- [5] C. Rischel et al., Nature **390**, 490 (1997).
- [6] C. W. Siders et al., Science **286**, 1340 (1999)
- [7] C. V. Shank et al., Phys. Rev. Lett. **51**, 900 (1983); K. Sokolowski-Tinten et al., Phys. Rev. B. **58**, R11805 (1998)
- [8] P. Stampfli und K. H. Bennemann, Phys. Rev. B **49**, 7299 (1994)
- [9] M. Horn-von Hoegen et al., Phys. Rev. Lett. **67**, 1130 (1991)
- [10] K. Sokolowski-Tinten et al., Phys. Rev. Lett. **87**, 225701 (2001)
- [11] K. Sokolowski-Tinten et al., Nature **422**, 287 (2003)
- [12] H. J. Zeiger et al., Phys. Rev. B **45**, 768 (1992)
- [13] D. von der Linde et al., Phys. Rev. Lett. **44**, 1505 (1980)
- [14] P. Krejčík et al., SPIE Proc. 4500, 35 (2001); www-ssl.slac.stanford.edu/jhhome.html
- [15] K. Sokolowski-Tinten et al., IPDB3 in: OSA Trends in Optics and Photonics Series Vol. 97 IQEC Technical Digest, Postconference Edition, Opt. Soc. Am., Washington (2004)
- [16] A. H. Zewail, J. Phys. Chem. A, **104**, 5660 (2000)
- [17] B. J. Siwick et al., Science **320**, 1382 (2003)
- [18] R. Neutze et al., Nature **406**, 752 (2000)

Die Autoren

Klaus Sokolowski-Tinten studierte Physik an der Universität Essen. Dort promovierte er 1994 mit einer Arbeit am Institut für Laser- und Plasmaphysik, wo er anschließend als wissenschaftlicher Assistent arbeitete. Forschungsaufenthalte führten ihn nach San Diego und ans SLAC in Stanford. Seit November 2004 ist Sokolowski-Tinten Professor für Experimentalphysik an der Universität Jena. **Dietrich von der Linde** begann sein Physikstudium an der TH Karlsruhe und wechselte dann an die TU



München, wo er im Jahr 1971 promovierte. Anschließend arbeitete er drei Jahre an den Bell Laboratories in Murray Hill (N.J., USA) und dann am MPI für Festkörperforschung in Stuttgart. Seit 1980 ist von der Linde Professor für Experimentalphysik an der Universität Essen. Er war Gastprofessor an der Harvard University und an der Ecole Polytechnique in Paliseau (Frankreich).