

GUSTAV-HERTZ-PREIS

# Atombewegung im Röntgenkino

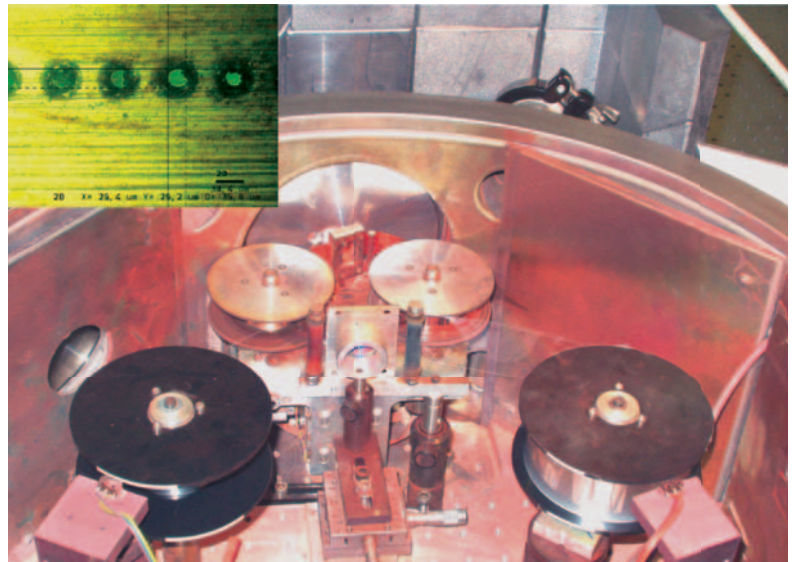
Die Femtosekunden-Röntgenbeugung entschlüsselt ultraschnelle Gitterdynamik.

Matias Bargheer

In der Nanotechnologie und der molekularen Biologie werden immer kleinere Strukturelemente – wie z. B. einzelne Atomlagen oder Molekülgruppen – manipuliert, um bestimmte Funktionen zu erzielen. Dynamische Veränderungen in solchen Systemen laufen auf atomarer Längen- und Zeitskala ab. Für das physikalische Verständnis dieser ultraschnellen Prozesse ist ein anschauliches Bild der dabei induzierten Dynamik essenziell. Dank ihrer hohen Struktur- und Zeitauflösung liefert die Femtosekunden-Röntgenbeugung Bildsequenzen atomarer Bewegung von Molekülen und Festkörpern und ermöglicht somit Rückschlüsse über die komplexe Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernbewegungen.

Funktionen nanoskaliger Bauelemente, photochemische Reaktionen oder biologische Mechanismen sind damit verknüpft, dass sich das elektronische System und die Struktur verändern. Eine mikroskopische Beobachtung dieser Prozesse, deren elementare Schritte auf der Zeitskala von Femtosekunden ( $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$ ) ablaufen, kann helfen, das komplexe Wechselspiel der Bewegungen von Atomkernen und Valenzelektronen genauer zu verstehen und somit dazu beitragen, ultraschnelle Prozesse zu steuern und technisch zu nutzen. In der Strukturbestimmung dient die Röntgenbeugung seit vielen Jahren dazu, die einzelnen Atompositionen in periodischen Systemen dreidimensional abzubilden. Mittels Femtosekunden-Röntgenbeugung (fs-XRD) lassen sich Strukturänderungen vermessen und Videosequenzen atomarer Bewegung erstellen.

Elektronen vermitteln die Bindungen von Atomen zu Molekülen und Festkörpern. Der elektronische Zustand eines Systems bestimmt die (Bindungs-)Kräfte zwischen den Atomen und damit die Gleichgewichtsstruktur. Verändert sich das elektronische System, ändern sich auch die Kräfte zwischen den Atomen, sodass diese sich bewegen. Andererseits kann die Kernbewegung zu Übergängen zwischen elektronischen Zuständen führen. Dann ändern sich bestimmte Eigenschaften des elektronischen Systems (z. B. Spin, Ladungsdichte, Symmetrie) sowie die Kernpositionen auf der gleichen Zeitskala und beeinflussen sich wechselseitig. Um die ultraschnellen Vorgänge in solchen komplexen gekoppelten Systemen abzubilden und zu verstehen, ist es zunächst wünschenswert, die Atompositionen zu jedem



In der Vakuumkammer wird das Röntgenplasma erzeugt. Der Laser ist dabei auf ein Kupferband fokussiert (Inset), das mittels Spulen weiter transportiert werden muss.

Zeitpunkt genau zu kennen. Eben diese Information liefert die Femtosekunden-Röntgenbeugung.

Die Verschlusszeit einer Hochgeschwindigkeitskamera liegt im Bereich von Mikrosekunden, und auch die Höchsthochfrequenztechnik erreicht maximal einige Gigahertz, was 10 bis 100 Pikosekunden entspricht. Derzeit sind Laser mit Impulsdauern unter 10 Femtosekunden kommerziell verfügbar (siehe Infokasten). Damit lassen sich durch sog. Pump-Probe-Experimente Prozesse analysieren, die so schnell ablaufen, dass sie einer Beobachtung mit herkömmlichen Methoden nicht zugänglich sind.

## KOMPAKT

- Mit der Femtosekunden-Röntgenbeugung lassen sich dank ihrer hohen Zeit- und Strukturauflösung atomare Bewegungen in Molekülen und Festkörpern analysieren.
- Das Messprinzip beruht darauf, dass ein Pump-Impuls in der Probe einen Prozess auslöst und ein Röntgen-Probe-Impuls diesen zu einer frei einstellbaren Zeit ablichtet.
- In Metall-Nano-Schichten erzeugt der optische Pump-Impuls einen hohen Druck, der eine kohärente Gitterschwingung in einer angrenzenden ferroelektrischen Schicht auslöst.
- Der Röntgen-Probe-Impuls misst die Fourier-Transformierte der Elektronendichte, und gibt damit Auskunft über die aktuelle Gitterverzerrung.

Prof. Dr. Matias Bargheer, Institut für Physik, Universität Potsdam, Am Neuen Palais 10, 14469 Potsdam – Preisträgerartikel anlässlich der Verleihung des Gustav-Hertz-Preises 2007 auf der DPG-Frühjahrstagung in Düsseldorf.

Dabei induziert ein „Pump-Impuls“ in dem zu untersuchenden System eine dynamische Veränderung und definiert den Zeitnullpunkt  $t = 0$ . Nach einer Zeitverschiebung  $t$ , die sich mechanisch durch Veränderung der Weglänge des Probe-Impulses beliebig einstellen lässt, lichtet ein ebenfalls ultrakurzer „Probe-Impuls“ (engl., to probe = untersuchen) das System ab (Abb. im Infokasten). Eine Serie von Schnappschüssen zu verschiedenen Zeiten gibt die Dynamik wieder. Typischerweise haben Femtosekundenlaser eine hohe Impuls-Wiederholrate, mit der sich die Messung einige Tausend Mal pro Sekunde wiederholen lässt, um die Genauigkeit des Experiments zu erhöhen. Dabei reichen langsame Detektoren aus, die über mehrere Impulse integrieren, da nur die Dauer der beiden Impulse die Zeitauflösung beeinflusst. Die Pump-Probe-Technik ist ein stroboskopisches Verfahren, das extrem kurze Lichtblitze nutzt und bei dem die Synchronisation am Zeitnullpunkt der Dynamik extrem hoch ist. Meist werden Pump- und Probe-Impulse im nahinfraroten oder sichtbaren Spektralbereich eingesetzt. Moderne Lasersysteme können aber auch Impulse vom fernen Infrarot bis in den harten Röntgenbereich erzeugen.

Die Vielseitigkeit von Pump-Probe-Experimenten entsteht dadurch, dass sich mit dem Pump-Impuls verschiedenste interessante Phänomene auslösen las-

sen. Beispielsweise kann ein Terahertz-Impuls einen sehr kurzen elektrischen Puls „anlegen“, der geladene Teilchen (Elektronen oder Ionen) beschleunigt. Licht im mittleren Infrarot regt Schwingungen resonant an, während im sichtbaren Spektralbereich die Übergänge von Valenzelektronen liegen [1]. Neuerdings können Röntgenimpulse sogar elementspezifisch „core-Elektronen“ anregen. Darüber hinaus lassen sich Pump-Impulsformen aus mehreren (verschiedenfarbigen) Impulsen verwenden, um die komplexe Dynamik zu steuern [2]. Pump-Probe-Experimente machen also nicht einfach nur statistische Bewegung im thermischen Gleichgewicht sichtbar, sondern lösen gezielt spezifische Bewegungen aus und analysieren systematisch die elementaren Bestandteile einer Dynamik fernab des Gleichgewichts. Das zentrale experimentelle Beispiel dieses Artikels ist die ultraschnelle Gitterdynamik in Multischichtsystemen. Dabei schaltet ein Laserimpuls in einem Medium einen gigantischen Druck von 1 GPa innerhalb von 500 fs an, der dann indirekt auf ein angrenzendes Medium einwirkt und darin kohärente Gitterschwingungen induziert.

Für die Interpretation optischer Pump-Probe-Experimente ist spektroskopische Zusatzinformation über das System erforderlich, um die Wechselwirkung des Probe-Impulses mit der Materie zu interpretieren.

## QUELLEN FÜR RÖNTGENIMPULSE

Um ultrakurze Impulse harter Röntgenstrahlung zu erzeugen, gibt es zwei komplementäre Ansätze: An Großforschungsanlagen wie **Synchrotrons** stehen Röntgenimpulse mit einer Dauer von typischerweise 100 ps zur Verfügung, deren hohe Brillanz sogar Röntgenstreuung an Flüssigkeiten und einzelnen Monolagen oder Strukturanalysen komplexer biologischer Kristalle mit mehreren tausend Atomen pro Einheitszelle erlaubt [4, 5]. Mit ihnen sind Schnappschüsse von Quasi-Gleichgewichtsstrukturen im Pump-Probe-Verfahren möglich. Synchrotron-Impulse lassen sich mit verschiedenen Verfahren auf bis zu 100 fs verkürzen, verlieren dabei allerdings einen großen Teil ihrer Brillanz. Das Problem der elektronischen Synchronisation mit externen Lasern, die für die Erzeugung der Pump-Impulse nötig sind, ist im Wesentlichen gelöst. So gelang kürzlich eine detailreichere Wiederholung [6] von Experimenten zu kohärenten Phononen in Bismut, die bereits an Plasmaquellen durchgeführt worden waren [7].

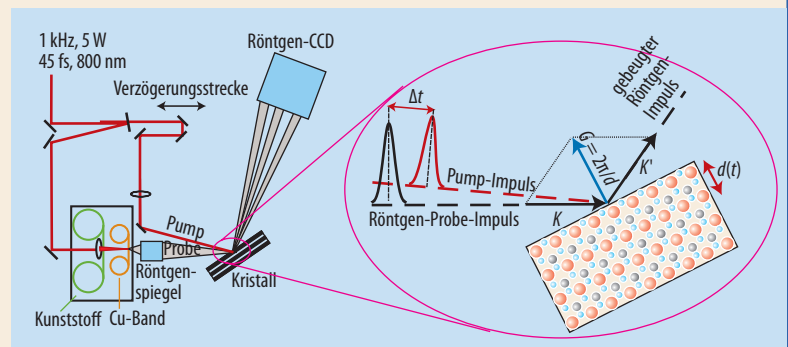
Eine höhere Brillanz ermöglichen **Freie-Elektronen-Laser** (XFEL), die Elektronen in einem mehrere Kilometer langen Linearbeschleuniger auf Energien im GeV-Bereich beschleunigen und in sog. Undulatoren Röntgenimpulse mit einer Dauer von einigen 10 fs

aussenden. Solche Großgeräte sollen Nutzern im nächsten Jahrzehnt zur Verfügung stehen.

Ein alternativer Ansatz, der auf zuverlässigen, **kommerziellen Lasersystemen** mit Repetitionsraten von 1 kHz basiert, konzentriert sich darauf, Röntgenimpulse im Labormaßstab effizient zu erzeugen. Dieses Verfahren benötigt Laserimpulse mit einer Dauer von ca. 50 fs und einer Energie von ca. 5 mJ. In einem wenige Mikrometer großen Fokus ruft solch ein Laserimpuls kurzfristig gigantische Leistungsdichten von  $10^{17}$  W/cm<sup>2</sup> sowie ein elektrisches Feld hervor, das Elektronen aus einem im Fokus platzierten Metallband auf Energien um 100 keV beschleunigt. Diese erzeugen im Metall charakteristische Röntgenstrahlung (z. B. Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung bei 8 keV) [8]. Die Impulsdauer ist

im Wesentlichen durch die Propagation der schnellen Elektronen bestimmt und lässt sich auf 100 fs begrenzen. Die Abb. zeigt die Implementierung einer solchen Laser-Plasma-Quelle in einen Pump-Probe-Aufbau. Ein computer-gesteuerter und technologisch durchdachter Prototyp ist inzwischen ebenfalls kommerziell verfügbar. Von den  $10^{10}$  pro Sekunde generierten Röntgenphotonen kann eine geeignete Röntgenoptik bis zu  $10^7$  in einen kleinen Fokus von ca. 50 μm auf der Probe abbilden. Da der gleiche Laser auch den Pump-Impuls erzeugt, ist eine ideale Synchronisation gewährleistet.

Möglicherweise lassen sich in Zukunft durch Hochleistungslaser relativistisch beschleunigte Elektronen in Undulatoren einkoppeln und so beide Ansätze zusammenführen.



## Röntgenblitze lichten atomare Bewegung ab

Die hier besprochene Femtosekunden-Röntgenbeugung ist eine sehr junge Variante, welche die Beugung (oder allgemeiner Streuung) harter Röntgen-Probe-Impulse verwendet, um atomare Bewegung abzubilden [3]. Die Beugung von Röntgenstrahlen an beinahe beliebigen Substanzen ist sehr gut verstanden, einfach vorauszusagen bzw. zu simulieren und im Wesentlichen unabhängig von der Dynamik der Valenzelektronen. Für jedes Element sind die Energie- und winkelabhängigen Atomformfaktoren tabelliert. Deshalb liefert die Femtosekunden-Röntgenbeugung direkt Informationen über die Position von Atomen, und zwar mit einer Genauigkeit bis zu 100 fs und 100 fm. Bei der Untersuchung von Kristallgittern kann die Strukturaufklärung die Wellenlänge von 0,15 nm deutlich unterschreiten, weil die Interferenz der Streuwellen zu sehr scharfen Diffraktionsmaxima (Bragg-Peaks) führt. Deren Winkelposition  $\Theta$  legt den Abstand  $d$  der Gitternetzebenen nach dem bekannten Bragg-Gesetz  $\lambda = 2d \sin\Theta$  fest. Zu diesem äquivalent ist die Laue-Bedingung  $\mathbf{G} = \mathbf{q}$ , die besagt, dass der Streuvektor mit dem Betrag  $|\mathbf{q}| = |\mathbf{K}' - \mathbf{K}| = 4\pi/\lambda \sin\Theta$  gleich einem reziproken Gittervektor  $\mathbf{G}$  ist:  $|\mathbf{G}| = 2\pi/d$ . Über ihren Strukturfaktor bestimmt die Einheitszelle die Amplitude der Peaks, d. h. das Experiment klärt die atomare Struktur der Einheitszelle über die Intensitäten der Bragg-Peaks auf.

## Wenn alle Atome im Takt schwingen

Prinzipiell lässt sich jedes System, bei dem Röntgenstreuung erfolgreich die Gleichgewichtsstruktur bestimmt, auch zeitaufgelöst untersuchen. Momentan verhindern lediglich die begrenzte Brillanz und Flexibilität von Röntgenquellen mit Impulsdauern im Femtosekundenbereich aufwändigere röntgentechnische Verfahren wie resonante Röntgenstreuung oder Beugung bei streifendem Einfall. Dieser Artikel konzentriert sich auf die Analyse von kristallinen Nanoschichtsystemen, in denen spannende Physik mit gut detektierbaren Signaländerungen einhergeht.

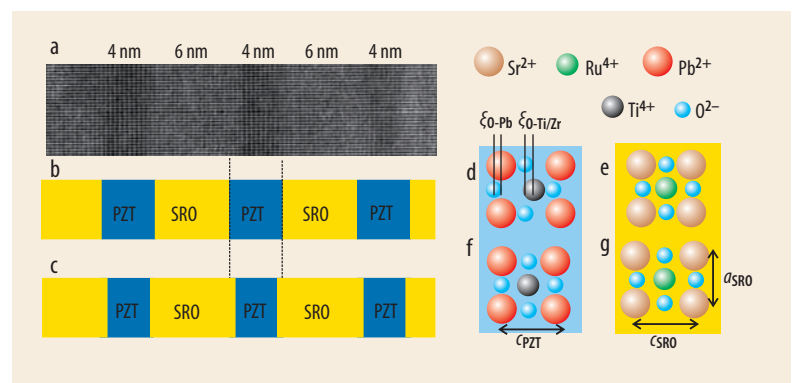
Das folgende Beispiel zeigt, wie es die Femtosekunden-Röntgenbeugung erlaubt, die ultraschnelle gekoppelte Dynamik in einem Nanoschichtsystem zu analysieren [9]. Ferroelektrische Eigenschaften wie z. B. die Curie-Temperatur oder das Koerzitivfeld lassen sich in solchen Nanoschichtsystemen durch wachstumsbedingte Verspannungen maßschneidern. So gelten nanostrukturierte Oxide als Multitalente für neuartige Sensoren, Schalter oder Aktuatoren [10,11].

Eine Struktur aus zehn Doppelschichten mit jeweils ca. 4 nm dicken, ferroelektrischen PZT-Schichten (Blei-Zirkonat-Titanat) und 6 nm dicken, metallischen SRO-Schichten (Strontium-Ruthenat)<sup>1)</sup> wurde am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik hergestellt und mit einem hochauflösenden Transmissions-Elektronen-Mikroskop (HR-TEM) untersucht. **Abb. 1a**

zeigt den Ausschnitt einer TEM-Aufnahme, auf dem die einzelnen Atome des Kristallgitters mit Ausnahme des leichten Sauerstoffs zu sehen sind. Die Einheitszelle des metallischen SRO wächst pseudokubisch (d. h.  $a_{\text{SRO}} = b_{\text{SRO}} = c_{\text{SRO}} = 3,93 \text{ nm}$ ) auf einem Strontium-Titanat-Substrat (STO)<sup>2)</sup>. PZT wird epitaktisch auf der SRO-Schicht abgeschieden ( $a_{\text{PZT}} = b_{\text{PZT}} = a_{\text{SRO}}$ ) und weist eine tetragonale Verzerrung  $\eta_{\text{PZT}} = c_{\text{PZT}}/a_{\text{PZT}}$  auf, wobei  $c_{\text{PZT}} = 4,09 \text{ nm}$  ist. Im PZT sind die Sauerstoff-Anionen ( $\text{O}^{2-}$ ) gegen die Kationen ( $\text{Pb}^{2+}$  und  $\text{Ti}/\text{Zr}^{4+}$ ) um kleine Distanzen  $\xi_{\text{O-Pb}}$  bzw.  $\xi_{\text{O-Ti/Zr}}$  verschoben (Abb. 1d). Die ferroelektrische Polarisation  $P$  der PZT-Schicht ist proportional zu dieser Verschiebung. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist  $P \sim \xi \sim \sqrt{\eta}$  und demnach verschwindet  $P$  erst, wenn die Einheitszelle kubisch wird ( $\eta = c/a = 1$ , Abb. 1f), weil die Curie-Temperatur unterschritten wird. Dieser Beitrag zeigt, dass diese „materialwissenschaftliche“ Grundannahme für eine Dynamik fernab des Gleichgewichts nicht mehr gilt.

Im Experiment absorbieren alle SRO-Schichten zeitgleich einen ultrakurzen Pump-Impuls der Wellenlänge  $\lambda = 800 \text{ nm}$  [9]. Da PZT bei dieser Wellenlänge transparent ist, bewirkt die im SRO deponierte Energie, dass sich die Metallschichten ausdehnen und dabei die PZT-Schichten komprimieren. Dieser Effekt reduziert die tetragonale Verzerrung  $\eta_{\text{PZT}}$ . So erzeugt das eingestrahelte Licht eine stehende Hyper-schallwelle mit der räumlichen Periode  $D = 10 \text{ nm}$  der Multilagenstruktur und der Schwingungsperiode  $T = D/v = 2 \text{ ps}$ , wobei  $v$  die mittlere Schallgeschwindigkeit ist. Solche Gitterbewegungen, bei denen viele Atome kollektiv im Takt schwingen, heißen „kohärente Phononen“ [11]. Mit der Femtosekunden-Röntgenbeugung lassen sich nicht nur die exakte Amplitude, Frequenz und Phase dieser Phononen messen, sondern darüber hinaus die damit einhergehende Strukturänderung in der PZT-Einheitszelle, die mikroskopische Auskunft über die ferroelektrische Polarisation gibt.

Dieses Beispiel verdeutlicht, wie die Kombination der ferroelektrischen Eigenschaften der transparenten PZT-Schichten mit den metallischen SRO-Zwischen-



**Abb. 1** Die Transmissions-Elektronen-Mikroskop-Aufnahme der Multilagen-Struktur zeigt die einzelnen Atome des Kristallgitters (a). Die schematische Darstellung der Lagenstruktur (b) verdeutlicht, wie sich die Schichtdicken durch die Anregung ändern (c). In der

Einheitszelle von PZT (d) sind die Sauerstoff-Anionen leicht gegen die Kationen verschoben. Nach der Anregung haben sich in beiden Schichten die Positionen der Ionen so geändert, dass die Verschiebung  $\xi$  verschwunden ist und sich der Abstand  $c_{\text{SRO}}$  vergrößert hat (f, g).

1) PZT steht abgekürzt für  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,8}/\text{Ti}_{0,2})\text{O}_3$ , SRO für  $\text{SrRuO}_3$ .

2) STO ist die Kurzschreibweise für  $\text{SrTiO}_3$ .

schichten zu ungewöhnlichen Systemeigenschaften führt. In dem Hybridsystem lässt sich damit die Polarisation der PZT-Schicht optisch in einer Weise manipulieren, die in einem einkomponentigen System nicht denkbar ist. Ähnliche Nanostrukturen sind allgemein von großem technologischen Interesse, weil in ihnen durch Quanteneffekte oder durch geschickte Kombination verschiedener Materialien zu Hybridsystemen neue Funktionen entstehen.

## Je mehr Schichten, desto schärfer

Allgemein ist die Streuamplitude die Fourier-Transformierte (FT) der Elektronendichte. Scharfe Strukturen im Realraum entsprechen breiten Strukturen im Streusignal und umgekehrt. Die Streuintensität einer dünnen PZT-Schicht bzw. einer SRO-Schicht hat breite Maxima bei Winkeln  $\Theta$ , die nach dem Bragg-Gesetz mit der Gitterkonstanten  $d$  der jeweiligen Schicht zusammenhängen (Abb. 2 oben). Multischichtsysteme verfügen zusätzlich über eine eindimensionale artifizielle Periodizität mit großer Periode  $D$  im Realraum, der im reziproken Raum eine periodische Serie von Peaks mit dem kleinen Abstand  $g = 2\pi/D$  entspricht (Abb. 2 Mitte). Analog zur optischen Beugung am Gitter werden die Peaks immer schärfer, je mehr Gitterstriche (in diesem Fall Multischichtperioden) ausgeleuchtet sind. Schon fünf bis zehn Schichten genügen aber, um über die Periodizität scharfe Peaks im reziproken Raum zu erzeugen.

Da die Position dieser Peaks die Dicke einer Doppelschicht bestimmt, verschieben sich die Linien nur, wenn sich die mittlere Dicke  $D$  ändert. Die Intensitäten der Peaks sind durch die „Einhüllenden“-Funktionen (blau und gelb in Abb. 2) der Einzelschichten gegeben. In der Nähe von Bragg-Reflexionen der Einzelschichten sind sie besonders hoch. Wenn sich die gelbe

SRO-Schicht ausdehnt und die blaue PZT-Schicht dabei zusammengedrückt, verlagert sich die blaue Einhüllende zu größeren und die gelbe zu kleineren Winkeln. Beides erhöht die Intensität desjenigen Peaks, der zwischen den Einhüllenden liegt – hier ist das der 56. Peak. Eine strukturelle Veränderung innerhalb einer Schicht verformt die jeweilige Einhüllende. In diesem Fall reduziert sich die Höhe der blauen PZT-Einhüllenden, wenn sich die Anionen und Kationen in den PZT-Schichten gegeneinander verschieben. So verkleinert sich vor allem der 55. Peak. Kristallografisch bezeichnet der sog. Miller-Index diesen Peak folgendermaßen:  $(h\ k\ l) = (0\ 0\ 55)$ .

## Eine Sache der Interpretation

Die Struktur des Multischichtsystems aus SRO und PZT folgt aus dem statischen Röntgenbeugungssignal, das sich auch dann ergibt, wenn der Pump-Impuls nach dem Probe-Impuls eingestrahlt wird, also bei negativem  $t$ . In den ersten 4 ps nach der Anregung verändert sich die Dicke des gesamten Schichtpakets  $B = 15D$  noch nicht. Nach etwa 30 ps jedoch dehnt sich die Schicht durch den Pump-Impuls aus, wodurch sich auch die Winkelposition aller Peaks verschiebt. Die Ausdehnung bleibt länger als 200 ps erhalten (Abb. 3).

Im Femtosekunden-Röntgenbeugungsexperiment lassen sich nun einzelne Bragg-Peaks auswählen, deren Intensitätsmodulation besonders spezifische Information enthält (Abb. 2, Abb. 4). Die tetragonale Verzerrung der PZT-Schicht kann beispielsweise besonders empfindlich anhand des auf der Flanke der beiden Einhüllenden liegenden  $(0\ 0\ 56)$ -Peaks gemessen werden (Abb. 2). Die sich ausdehnende SRO-Schicht komprimiert zeitgleich das PZT und hat eine gegenläufige Verschiebung derjenigen Einhüllenden zur Folge, die gerade diesen Peak stark moduliert. Demnach lässt sich aus Abb. 3 die zeitliche Periode ( $T = 2,1$  ps) des kohärenten Phonons in der Koordinate  $\eta_{PZT}$  ablesen. Für kleine Amplituden ist die Intensitätsmodulation linear zur Auslenkung.

Der  $(0\ 0\ 55)$ -Peak dagegen liegt auf dem Maximum der PZT-Einhüllenden, und seine Intensität hängt nur schwach von der Schichtdicke ab. Hier wird im Wesentlichen die Verschiebung der Kationen – ausgedrückt durch die Koordinate  $\xi$  – in der PZT-Einheitszelle beobachtet, die den Strukturfaktor der PZT- $(0\ 0\ 2)$ -Reflexion und somit die Amplitude der Einhüllenden moduliert. Natürlich hängen beide Peaks im Detail von diversen Parametern ab, aber um die dominanten Koordinaten  $\eta$  und  $\xi$  zu analysieren, genügt es, zwei stark von deren Änderungen beeinflusste Peaks zu messen (Abb. 4b) und daraus für jeden Zeitpunkt einzeln die beiden Variablen  $\eta(t)$  und  $\xi(t)$  zu bestimmen (Abb. 4c). So lässt sich die gekoppelte Dynamik in den beiden Koordinaten aufzeichnen und z. B. als Trajektorie im  $\eta$ - $\xi$ -Raum darstellen (Abb. 4d).

Die Anregung der Metallschichten wirkt zunächst auf die Kompressionsbewegung ( $\eta$ ), die nach 1,3 ps

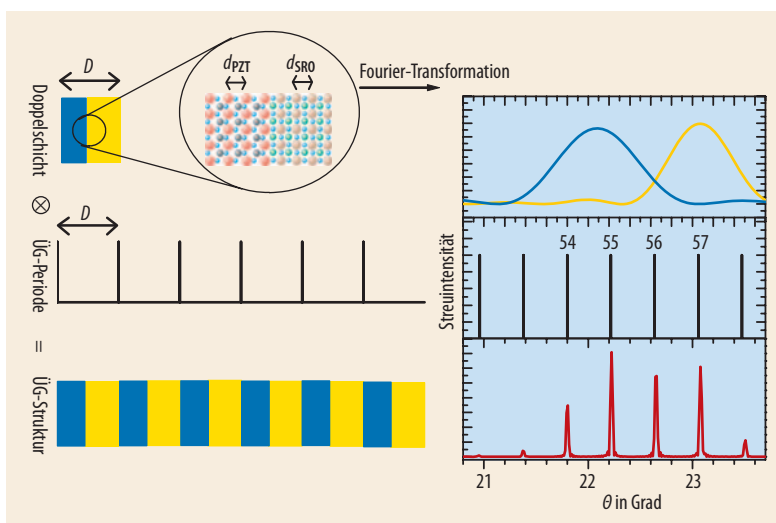
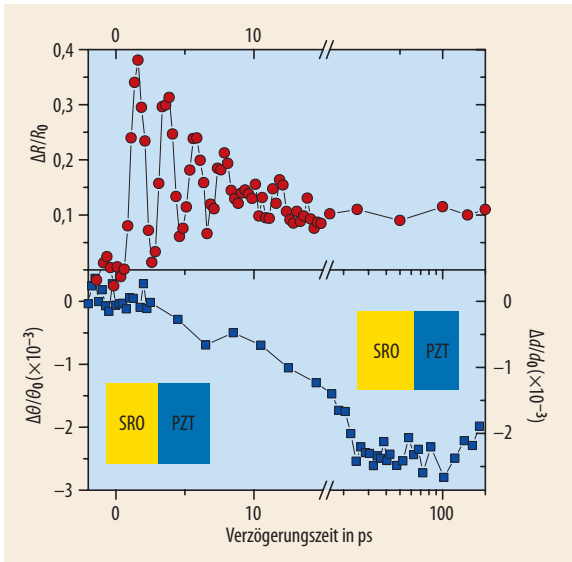


Abb. 2 Eine Doppelschicht aus PZT (blau) und SRO (gelb) zeigt nach der Fourier-Transformation breite Strukturen in der Streuintensität (oben). Das Übergitter (ÜG) weist eine artifizielle Periodizität auf, sodass dessen Fourier-Transfor-

mierte eine Serie von scharfen Peaks ist (Mitte). Die Fourier-Transformierte (FT) der Faltung ist das Produkt der jeweiligen FT's (unten). Die rote Kurve enthält zusätzlich die experimentelle Linienverbreiterung.



**Abb. 3** Zeitabhängigkeit des (0 0 56)-Peaks: Die periodische Reflektivitätsänderung bildet die stehende Welle in der Multilagenstruktur ab (oben). Die vergleichsweise langsame Verschiebung der Winkelposition zeigt die Ausdehnung der Gesamtstruktur an (unten), die von der Dicke des gesamten Schichtpakets  $B = 150$  nm und der mittleren Schallgeschwindigkeit  $v = 5$  nm/ps abhängt:  $T = B/v = 30$  ps.

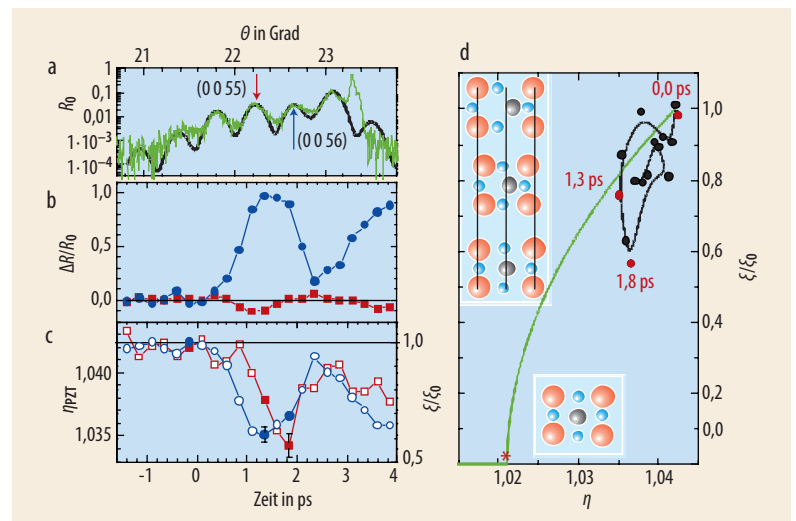
die PZT-Schicht maximal verkleinert. Erst die anharmonische Kopplung zwischen  $\eta$  und  $\xi$  führt zu einer Verschiebung  $\xi$  der Kationen in der Einheitszelle, die 0,5 ps später ihr Minimum erreicht, wenn sich die PZT-Schicht schon wieder etwas ausgedehnt hat. Die aus dem Experiment gewonnene Bildfolge in **Abb. 4d** zeigt noch einmal anschaulich, wie die „Funktion“ der PZT-Schicht, mechanische Deformation in elektrische Polarisation umzusetzen, mikroskopisch abläuft. Bei sehr hohen Laser-Anregungsdichten von  $15$  mJ/cm<sup>2</sup> erzeugt die SRO-Schicht Drücke von 1 GPa, die die Schicht um 2 % deformieren und dadurch die Polarisation im PZT nach 2 ps komplett verschwinden lassen (**Abb. 4d**, unten). Diese Polarisationsänderung ist zwei Größenordnungen schneller als bisher für Ferroelektrika angenommen. Die Phononenperiode begrenzt den Schaltvorgang physikalisch. Doch die technische Umsetzung in ultraschnelle Schaltprozesse für Terahertz-Elektronik (FeRAM) ist eine große Herausforderung.

Bei der detaillierten Analyse der Langzeitdynamik zeigt sich, dass die SRO-Schichten auch nach 200 ps sehr viel stärker ausgedehnt sind, als durch thermische Ausdehnung mit dem linearen Koeffizienten  $a_{\text{SRO}} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  zu erwarten wäre. Die PZT-Schichten dagegen zeigen bereits nach etwa 30 ps eine relativ kleine Kontraktion, die dem negativen linearen Ausdehnungskoeffizienten ( $a_{\text{PZT}} = -7,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ) entspricht. Das weist noch einmal darauf hin, dass die gesamte Dynamik fernab des thermodynamischen Gleichgewichts stattfindet, und primär durch Elektron-Phonon-Kopplung im SRO induziert wird.

Eine zweite Besonderheit bei dem experimentellen Ergebnis aus **Abb. 4** fällt erst bei der Frage auf, in welcher Form die optische Anregung im Metall die

Energie deponiert, die dann in die Gitterbewegung fließt. In einem vergleichbaren Experiment an Halbleiter-Nanostrukturen war die Erklärung eindeutig [12]: Die Photonen induzieren elektronische Übergänge, mit denen im Festkörper antibindende Orbitale besetzt werden, wodurch sich der mittlere Bindungsabstand vergrößert. Da die Besetzung der Orbitale instantan erfolgt, schaltet sich auch die Kraft auf den Oszillator, der die stehende Welle beschreibt, sofort ein. Darauf folgt eine Gitterschwingung mit einer Cosinus-Phase um das neue Kräfte-Gleichgewicht herum. Folglich ist die maximale Auslenkung nach einer halben Periode  $t = T/2$  zu beobachten, die minimale Auslenkung bei  $t = 0$  und  $t = T$ . Dieses Experiment am Halbleiter hat erstmals direkt nachgewiesen, wie die Verschiebung des Gleichgewichts die Phononen anregt und somit einen seit langem kontrovers diskutierten Mechanismus („Displacive Excitation of Coherent Phonons“, DECP) veranschaulicht.

Im PZT-SRO-Schichtsystem startet die Gitterbewegung nach der Anregung verglichen mit Halbleiter-Strukturen um mehrere hundert Femtosekunden verzögert. Da sich dies auch nicht ändert, wenn man die ferroelektrischen Schichten durch das strukturell ähnliche Dielektrikum STO ersetzt, lässt sich schließen, dass die Verzögerung ihren Ursprung im metallischen SRO hat. Anschaulich sind die „freien“ Ladungsträger eines Metalls schwächer an das Gitter gebunden als beim kovalent gebundenen Halbleiter. Weitere Experimente sind nötig, um die Details der Elektron-Phonon-Kopplung quantitativ aufzuklären – insbesondere im Hinblick auf die elektronischen Korrelationen im SRO.



**Abb. 4** Die gemessene (grün) und simulierte (schwarz) Winkelabhängigkeit der Röntgenbeugung (a). Aus der Zeitabhängigkeit der Bragg-Reflexionen für den (0 0 55)-Peak (b, rot) und den (0 0 56)-Peak (blau) lässt sich die Zeitabhängigkeit der tetragonalen Verzerrung  $\eta$  und der Ionenverschiebung  $\xi$  in der Einheitszelle von PZT bestimmen (c). Die durch rot ausgefüllte Quadrate markierten Punkte finden sich auch in (d) wieder, wo die Trajektorie

(schwarz) dargestellt ist, die sich aus den beiden Kurven aus c) ergibt. Die grüne Kurve verdeutlicht die  $\eta - \xi$ -Veränderung für eine hypothetische langsame Erhöhung des externen Drucks (thermodynamisches Gleichgewicht). Die Insets zeigen die PZT-Einheitszelle für die drei markierten Zeitpunkte. Bei den höchsten Laseranregungen wurde ein vollständiges Verschwinden der Polarisation beobachtet (roter Stern und Inset unten).

Zusammengefasst zeigt dieses Beispiel, dass die genaue Beobachtung von Atombewegungen nicht nur einen anschaulichen „Film“ der Dynamik liefert, sondern auch Rückschlüsse über komplexe Wechselwirkungen zwischen Elektronen- und Kernbewegungen ermöglicht. Die verschiedenen funktionellen Eigenschaften der Bestandteile des Nano-Hybrid-Systems lassen sich so auf ihre ultraschnellen Strukturänderungen zurückführen: SRO wirkt als opto-mechanischer Aktuator, der in nur 500 fs einen Druck von 1 GPa erzeugt. PZT ist ein passiver piezoelektrischer Übersetzer, der nanoskalige Deformation in eine elektrische Polarisationsänderung wandelt.

Das große Potenzial der Femtosekunden-Röntgenbeugung als Analyseverfahren besteht darin, dass sie sich universell einsetzen lässt. Sie ermöglicht es, ultraschnelle Veränderungen in Festkörpern, Nanostrukturen, Molekülkristallen und zukünftig – mit XFEL – sogar in einzelnen Makromolekülen zu untersuchen.

\*

Der Autor dankt T. Elsässer und M. Wörner für die vertrauensvolle, scharfsinnige und erfolgreiche Zusammenarbeit am Max-Born-Institut, die zu den hier berichteten Ergebnissen geführt hat, und die in Zukunft in weiteren engen Kooperationen fortgesetzt werden soll. Der Aufbau und die Durchführung dieser komplexen experimentellen Technik waren nur durch die Beteiligung der geschickten Hände und klugen Köpfe von C. v. Korff Schmising, M. Kiel und N. Zhavoronkov möglich. Für die Herstellung der Nanoschicht-Systeme sowie die angenehme und effektive Diskussion über Eigenschaften solcher Perovskit-

Strukturen sei I. Vrejoiu, M. Alexe und D. Hesse vom Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik in Halle ein herzlicher Dank ausgesprochen.

#### Literatur

- [1] P. Hamm et al., J. Phys. Chem. B **102**, 6123 (1998)
- [2] T. Brixner und G. Gerber, ChemPhysChem **4** 418 (2003)
- [3] M. Bargheer et al., Chem. Phys. Chem. **7**, 783 (2006)
- [4] A. Plech et al. Phys. Rev. Lett. **92**, 125505 (2004)
- [5] F. Schotte et al., Science **300**, 1944 (2003)
- [6] D. M. Fritz et al., Science **315**, 633 (2007)
- [7] K. Sokolowski und D. von der Linde, Physik Journal, Dezember 2004, S. 49
- [8] N. Zhavoronkov et al., Opt. Lett. **30**, 1737 (2005)
- [9] C. v. Korff Schmising et al., Phys. Rev. Lett. **98**, 257601 (2007)
- [10] J. F. Scott, Science **315**, 954 (2007)
- [11] J. Mannhart und D. J. Schlom, Physik Journal, Juni 2005, S. 45
- [12] G. C. Cho et al., Phys. Rev. Lett. **65**, 764 (1990)
- [13] M. Bargheer et al., Science **306**, 1771 (2004)

#### DER AUTOR

**Matias Bargheer** (34) ist seit Oktober 2006 Juniorprofessor für Experimentalphysik an der Universität Potsdam, in einer gemeinsamen Berufung mit dem Max-Planck-Institut für Kolloid und Grenzflächenforschung. Er leitet die Arbeitsgruppe „Ultraschnelle Dynamik Kondensierter Materie“. Die hier diskutierten fs-XRD-Experimente wurden am Max-Born-Institut durchgeführt und werden in enger Kooperation fortgesetzt.



Paul Esser