

## 4. SHG-Mikroskopie

Ein Teil dieser Arbeit bestand in dem Aufbau eines SHG-Mikroskops. Da die dielektrische Suszeptibilität zweiter Ordnung  $\chi^{(2)}$  eine größere Symmetrie- und Oberflächenempfindlichkeit besitzt als die dielektrische Suszeptibilität erster Ordnung  $\chi^{(1)}$ , verspricht eine SHG-Mikroskopie mehr bzw. zusätzliche Informationen zur „normalen“ linearen Mikroskopie liefern zu können. Ferner sollte die Erzeugung der zweiten Harmonischen aufgrund ihrer quadratischen Intensitätsabhängigkeit theoretisch eine um einen Faktor  $\sqrt{2}$  größere Auflösung bieten als die lineare Reflektivität der Fundamentalen.

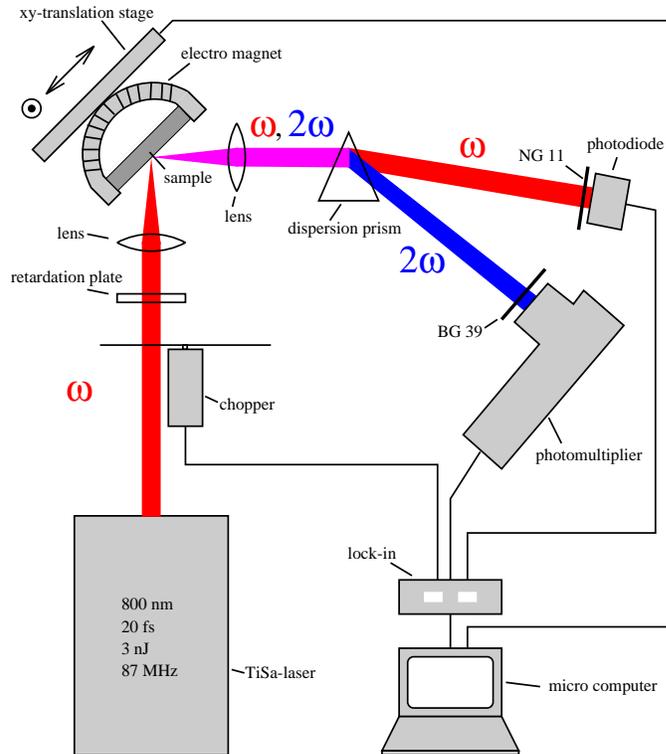
In der Vergangenheit wurden einige erfolgreiche SHG-Mikroskopieexperimente durchgeführt. Bereits 1974 wurde SHG-Mikroskopie an dem Verdopplerkristall ZnSe durchgeführt [57]. Ansonsten gibt es einige Berichte über Experimente an biologischen Proben (s. z. B. [58, 59, 60]), wobei oft auch der Begriff Zwei-Photonen-Fluoreszenzmikroskopie gebraucht wird. An ferro- und antiferromagnetischen Proben gibt es Arbeiten in Transmission [61, 62].

Um auch die Oberflächen nichttransparenter Proben untersuchen zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein SHG-Mikroskop für den Betrieb in Reflexion geplant und aufgebaut. Dazu wurde die fs-Strahlung des in Kapitel 3.2 beschriebenen Ti:Sa-Lasers in ein kommerzielles Auflichtmikroskop eingekoppelt und eine Detektion für die SHG und die lineare Reflektivität realisiert. Im folgenden Kapitel wird zuerst der Aufbau eines vorbereitenden Experimentes und des SHG-Mikroskops beschrieben und daran anschließend erste Messungen damit vorgestellt.

### 4.1 Aufbau des SHG-Mikroskops

#### 4.1.1 Vorbereitender Aufbau

Um die Methode im Vorfeld zu testen, wurde zuerst ein vorbereitender Versuchsaufbau errichtet (s. Abb. (4.1)). Dabei befanden sich die Proben auf einem senkrecht stehenden xy-Verschiebetisch (M-016,PI), wobei ferromagnetische Proben zwischen den beiden Polschuhen eines Elektromagneten aufgenommen werden konnten. Durch eine kurzbrennweitige Quarzlinse ( $f=20$  mm) wurde die Strahlung des in Kapitel 3.2 vorgestellten Ti:Sa-Oszillators unter einem Winkel von  $45^\circ$  auf die Probenoberfläche fokussiert. Eine zweite hinter der Probe befindliche Linse kollo-



**Abbildung 4.1:** Prinzipskizze des vorbereitenden Mikroskopaufbaus. Die Probe sowie die Detektion der Fundamentalen  $\omega$  und der zweiten Harmonischen  $2\omega$  befinden sich in einem lichtdichten Kasten, der hier nicht dargestellt ist.

mierte die von der Oberfläche reflektierte Fundamentale, sowie die erzeugte zweite Harmonische, welche dann mit einem Quarzdispersionsprisma räumlich voneinander getrennt wurden. Die Fundamentale wurde mit einer Photodiode (DET100, Thorlabs), die Verdoppelte mit einem Photomultiplier (1P21, Hamamatsu) aufgenommen, welcher mit einem 2 mm BG39-Farbfiler (Schott) gegen Streulicht der Fundamentalen geschützt war. In den einfallenden Laserstrahl konnten  $\lambda/2$ - oder  $\lambda/4$ -Verzögerungsplatten eingebracht werden. Als Analysator für die zweite Harmonische diente ein Glan-Taylor-Prisma aus Kalzit (GT10, Laser Components). Der eintreffende Laserstrahl wurde mit ungefähr 4 kHz moduliert und die Signale mit einem Lockinverstärker (SR530, Stanford Research Systems) detektiert. Der xy-Verschiebetisch wurde mittels eines Mikrocomputers schrittweise verfahren und an jeder Position der Wert der linearen Reflektivität und der SHG ermittelt und gespeichert. Damit wurde die Probenoberfläche abgerastert. Mit der Linse mit einer Brennweite von 20 mm wurden Spotdurchmesser von ungefähr  $10 \mu\text{m}$  erreicht, wobei die Auflösung in horizontaler Richtung durch den Einfallswinkel von  $45^\circ$  um einen Faktor  $\sqrt{2}$  geringer ist.

### 4.1.2 Umbau des kommerziellen Mikroskops

Um die Auflösung weiter zu erhöhen, ist die Verwendung von Mikroskopobjektiven unter einem Winkel von  $0^\circ$  nötig, da diese kaum sphärische und chromatische Abberation aufweisen. Damit ist es möglich, den Laserstrahl bis an das Beugungslimit heran zu fokussieren. Dazu wurde ein kommerzielles Auflichtmikroskop vom Typ Axioplan der Firma Carl Zeiss zu einem SHG-Mikroskop umgebaut, bzw. erweitert. Dafür mußte die Laserstrahlung in das Mikroskop eingekoppelt werden, es mußte ein Nachweis für die generierte zweite Harmonische (und die Fundamentale) geschaffen werden und es mußte eine Justier- und Beobachtungsmöglichkeit des Laserstrahls auf der Probenoberfläche realisiert werden. Die Abbildungseigenschaften im konventionellen Mikroskopiermodus sollten davon vollkommen unbeeinflusst bleiben, so daß das Mikroskop in seiner Grundfunktion vollwertig erhalten bleibt und ein rascher Wechsel zwischen den Betriebsmodi möglich ist.

Die Abb.(4.2) zeigt schematisch den Aufbau des Mikroskops. Auf der linken Seite ist eine frontale, auf der rechten Seite eine seitliche Ansicht gezeigt, wobei die Schnittebenen gegenseitig durch die gestrichelten Pfeile angedeutet sind. In der Realität ist der Strahlengang vollständig verrohrt, was aber zur Verdeutlichung des Lichtweges in der Abb.(4.2) weggelassen wurde. Wie diese zeigt, läßt sich der Aufbau in vier Ebenen (I–IV) einteilen :

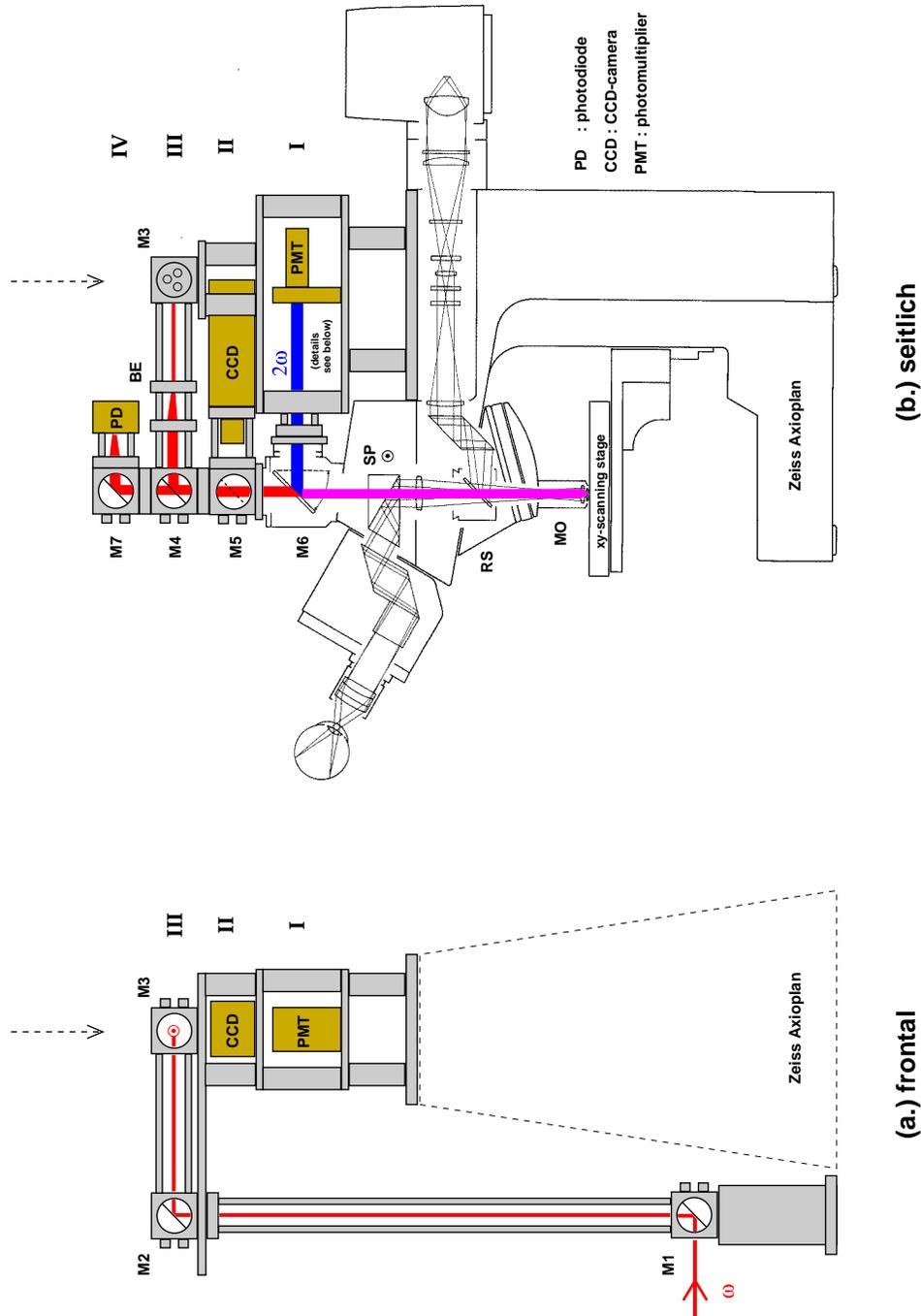
- Ebene I : Detektion der zweiten Harmonischen
- Ebene II : Beobachtung der Justage und Dokumentation
- Ebene III : Einkoppelung des Laserstrahls
- Ebene IV : Detektion der reflektierten Fundamentalen .

Der Laserstrahl wird von oben in den Mikroskoptubus eingekoppelt, wozu er von einer Höhe von ca. 12 cm über dem Tisch auf die Höhe der Ebene III von ca. 58 cm angehoben und über die Mittenachse des Mikroskops geführt wird (s. Abb.(4.2 a.)). Dieses geschieht mit den dielektrischen Spiegeln M1–M3, welche für 800 nm hochreflektierend sind.

Der Spiegel M4 reflektiert den Laserstrahl von oben in den Mikroskoptubus (s. Abb.(4.2 b.)), wobei der Strahl vorher durch eine variable Strahlaufweitung BE aufgeweitet wird. Dies geschieht, um den Strahlfokus auf der Probenoberfläche optimieren zu können. Der Spiegel M4 besitzt eine dielektrische Beschichtung mit einer Transmission von ca. 5 % bei 800 nm. Damit wird es möglich, die von der Probenoberfläche senkrecht zurückreflektierte Fundamentale mit dem Spiegel M7 (HR 800 nm) auf eine Photodiode (DET100, Thorlabs) zu richten und so die lineare Reflektivität zu beobachten (Ebene IV).

Im konventionellen Auflichtmikroskopbetrieb wird die Probe von einer Halogenlampe diffus über den Reflektorschieber RS beleuchtet. Über ein schiebbares Prisma SP gelangt das von der Probe reflektierte Licht in das Okular (10-fache Vergrößerung). Der Laserstrahl wird hierbei außerhalb des Mikroskops vor dem

Spiegel M1 abgeblockt. Für den Fall, daß dieses versehentlich nicht geschieht, wird der Laserstrahl an der geschwärzten Rückseite des schiebbaren Prismas SP abgeblockt. Die Einkoppelung des Laserstrahls an einer Stelle oberhalb der Okularumlenkung garantiert somit von sich aus, daß kein Laserlicht in das Okular und damit in das Auge eines eventuellen Betrachters gelangen kann.

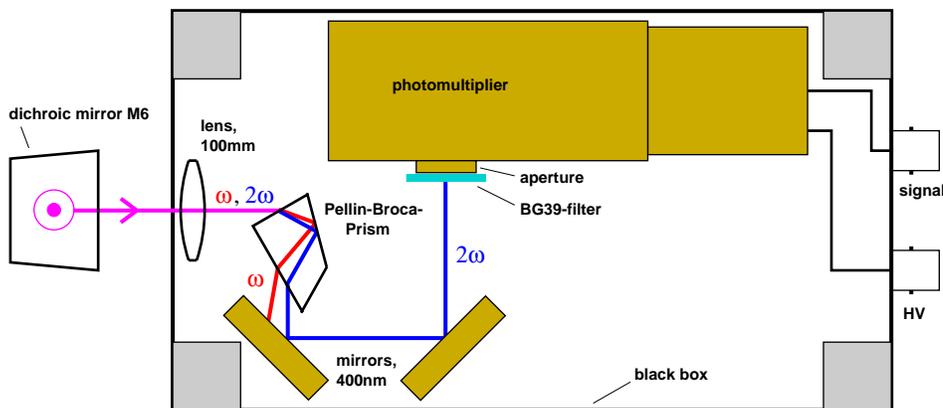


**Abbildung 4.2:** Frontale (a.) und seitliche (b.) Prinzipskizze des SHG-Mikroskops. Die beiden Pfeile deuten die gegenseitigen Schnittebenen an. Die schattierten Bereiche wurden zu dem kommerziellen Zeiss-Mikroskop, Typ Axioplan, hinzugefügt. Der Strahlengang ist komplett verrohrt, was hier der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt wurde. Die Laserstrahlengänge sind angedeutet. Spiegel: M1,M2,M3,M7: HR 800 nm, M4: R 95 % 800 nm, M5: HR 450 – 550 nm, M6: HR 400 nm/HT 800 nm. BE Strahlauflerung, SP schiebbares Prisma, RS Reflektorschieber, MO Mikroskopobjektiv, PD Photodiode, CCD CCD-Kamera, PMT Photomultiplier.

Für den SHG-Mikroskopierbetrieb werden der Reflektorschieber RS und das schiebbare Prisma SP seitlich aus dem Strahlengang gezogen (in Abb.(4.2 b.) auf den Betrachter zu).

Um den Laserstrahl auf der Probenoberfläche beobachten und justieren zu können, befindet sich in der Ebene II eine CCD-Kamera (SDT-2000P, Dr. Seitner). Der Spiegel M5 besitzt eine dielektrische Beschichtung, die unter  $45^\circ$  von 450 nm bis 550 nm hochreflektierend ist, für 800 nm jedoch fast transparent. So kann der Laserstrahl den Spiegel M5 einerseits bei der Einkoppelung von oben passieren. Die bei der Abbildung der Probenoberfläche in die CCD-Kamera gelangende Restreflektivität bei 800 nm ist andererseits groß genug, um von dieser detektiert zu werden. Mit einem Monitor läßt sich so der Laserspot auf der Oberfläche der Probe beobachten und justieren. Nachteilig wirkt sich der Strahlversatz durch den Spiegel M5 aus, da dieser vor dem Beginn einer SHG-Messung wieder entfernt wird. Durch eine einmalige Vergleichsmessung an einer bekannten Probe, läßt sich dieser Versatz aber leicht berücksichtigen.

Mit dem dielektrischen Spiegel M5 erhält man ein Falschfarbenbild der Oberfläche einer Probe. Um die Oberfläche möglichst farbgetreu dokumentieren zu können, besteht die Möglichkeit, die Probe über den Reflektorschieber RS zu beleuchten und anstelle des dielektrischen Spiegels M5 einen silberbeschichteten Metallspiegel zu verwenden. Mit der CCD-Kamera und einem „frame-grabber“ lassen sich dann Farbbilder der Oberfläche aufnehmen und speichern.



**Abbildung 4.3:** Aufsicht in das lichtdichte Gehäuse in der Ebene I, in welchem sich der Nachweis für die zweite Harmonische befindet. Mit einem Pellin-Broca-Prisma werden die Fundamentale  $\omega$  und die Frequenzverdoppelte  $2\omega$  zuerst räumlich und anschließend durch einen BG-39 Farbfilter noch spektral voneinander getrennt. Die eigentliche Detektion geschieht mit einem Photomultiplier.

In der Ebene I befindet sich der werkseitige Fototubus, in welchem sich anstelle des sonst üblichen Klappspiegels (100 % oben/100 % seitlich) ein klappbarer

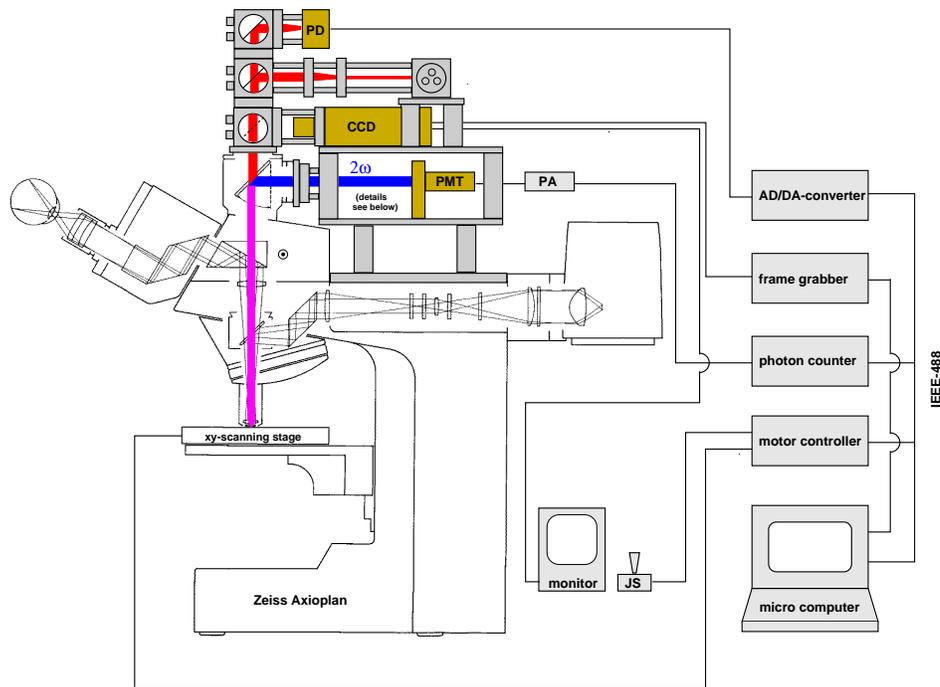
dichroitischer Spiegel M6 (FT 460, Carl Zeiss) befindet. Dieser ist unter  $45^\circ$  hochreflektierend für 400 nm und hochtransmittierend für 800 nm. Die Fundamentale kann den Spiegel M6 bei der Einkoppelung und der Rückreflexion passieren, die von der Probe in Reflexion erzeugte zweite Harmonische wird von M6 in den Aufbau zur Detektion der SHG reflektiert (s. Abb.(4.2 b.)). Da dieser dichroitische Spiegel bei 800 nm eine Restreflexion von ca. 2.5 % aufweist, ist eine weitere Trennung von SHG und Fundamentaler notwendig.

Dieses ist in der Abb.(4.3) dargestellt, welche eine Aufsicht in das lichtdichte Gehäuse in der Ebene I zeigt. Der Laserstrahl wird mit einer Quarzlinse auf die Eingangsblende eines Photomultipliers (R4220P, Hamamatsu) fokussiert. Durch ein Pellin-Broca-Prisma aus Quarz (DPB 10.46, B. Halle) wird die Fundamentale räumlich von der zweiten Harmonischen getrennt [63], welche über zwei für 400 nm hochreflektierende dielektrische Spiegel in die Eingangsblende des Photomultipliers justiert wird. Zum Schutz vor Streulicht der Fundamentalen befindet sich vor der Eingangsblende des Photomultipliers noch ein 2 mm dicker BG39-Farbfiler (Schott). Außerdem hat die Photomultiplerröhre ihre höchste Empfindlichkeit bei 410 nm, und bei 800 nm eine um etwa fünf Größenordnungen kleinere. Die Detektion der SHG erfolgt im Einzelphotonennachweis (single photon counting), wobei die Photomultiplerröhre speziell dafür selektiert ist. Die Einzelphotonensignale werden von einem 250 MHz-Vorverstärker (Elektronikwerkstatt des Fachbereichs) verstärkt und mit einem schnellen Zähler (SR400, Stanford Research Systems) gezählt (s. Abb.(4.4)).

Auf den Tischträger des Mikroskops wurde ein motorbetriebener xy-Verschiebetisch (M-015,PI) montiert. Dieser bietet eine rechnerische minimale Schrittweite von  $0.059 \mu\text{m}$  mit einer unidirektionalen Reproduzierbarkeit von  $0.1 \mu\text{m}$ . Der maximale Verfahrensweg beträgt in beide Richtungen 2.5 cm. Um auch nicht planparallele Proben untersuchen zu können, befindet sich auf dem Verschiebetisch noch ein zweiachsiger Neigetisch (M-042, PI), auf welchem die Proben liegen.

Die Experimentsteuerung geschieht von einem Mikrocomputer aus, der über eine IEEE-488-Schnittstelle (GPIB) mit den entsprechenden Geräten kommuniziert (s. Abb.(4.4)). Dazu wurde unter dem Betriebssystem Linux (mit dem Linux-GPIB-Treiber von C. Schroeter, FB Chemie, FU Berlin) in der Programmiersprache Tcl/Tk eine Benutzeroberfläche erstellt, die einerseits das Experiment komplett steuert, andererseits die gemessenen Daten während der Messung darstellt.

Die Abbildungseigenschaften eines Mikroskopes werden im wesentlichen durch die Objektive bestimmt. In der Tabelle 4.1 sind die wichtigsten Eigenschaften der zur Verfügung stehenden Objektive zusammengefaßt. Dabei handelt es sich um Epiplan-NEOFLUAR pol Objektive, welche achromatisch, vollständig auf die Bildweite unendlich korrigiert und spannungsfrei sind. Die Spannungsfreiheit ist notwendig, um die Polarisation der Laserstrahlung zu erhalten. Die geringen Ar-

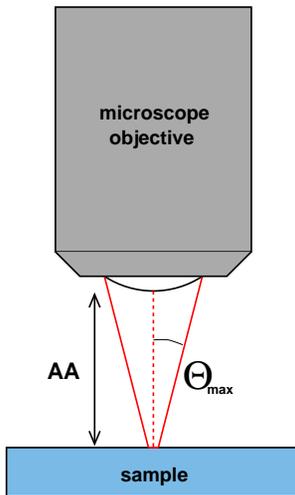


**Abbildung 4.4:** Skizze zur Veranschaulichung der Experimentsteuerung des Mikroskops. PD Photodiode, CCD CCD-Kamera, PMT Photomultiplier, PA Vorverstärker, JC Joystick.

Objektiv	gesamt	AA	$\Theta_{\max}$	$N$	$\delta_{800 \text{ nm}}$
5 ×	50 ×	13.7 mm	8.6°	0.15	5.3 $\mu\text{m}$
10 ×	100 ×	5.7 mm	17.5°	0.30	2.7 $\mu\text{m}$
20 ×	200 ×	1.4 mm	30.0°	0.50	1.6 $\mu\text{m}$
50 ×	500 ×	0.6 mm	53.0°	0.80	1.0 $\mu\text{m}$
100 ×	1000 ×	0.3 mm	64.2°	0.90	0.9 $\mu\text{m}$

**Tabelle 4.1:** Objektivvergrößerungen, Gesamtvergrößerungen, Arbeitsabstand AA, maximaler Öffnungswinkel  $\Theta_{\max}$ , numerische Apertur  $N$  und rechnerisches Auflösungsvermögen  $\delta_{800 \text{ nm}}$  bei 800 nm der verwendeten Epiplan-NEOFLUAR pol Mikroskopobjektive.

beitsabstände AA (s. Abb.(4.5)) verdeutlichen, daß aus geometrischen Gründen mit den Mikroskopobjektiven nicht mit einem von  $0^\circ$  verschiedenen Einfallswinkel

**Abbildung 4.5:**

Skizze zur Erläuterung des Arbeitsabstandes AA und des maximalen Öffnungswinkels  $\Theta_{\max}$ .

gearbeitet werden kann.<sup>1</sup>

Mit der 10-fachen Okularvergrößerung ergibt sich im konventionellen Mikroskopmodus eine 1000-fache Gesamtvergrößerung. Die wichtigere Größe ist aber das Auflösungsvermögen  $\delta$ , welches sich aus dem maximalen Öffnungswinkel  $\Theta_{\max}$  (s. Abb.(4.5)) und dem Brechungsindex  $n$  der Mikroskopobjektive ergibt. Für den minimalen Abstand  $d$  den zwei Objekte zueinander haben dürfen, um noch getrennt voneinander mit der Wellenlänge  $\lambda$  beobachtbar zu sein, gilt bei inkohärenter Beleuchtung nach H. v. Helmholtz :

$$d \approx 1.22 \frac{\lambda}{n \cdot \sin \Theta_{\max}} = 1.22 \frac{\lambda}{N} \quad (4.1)$$

und bei kohärenter Beleuchtung nach E. Abbe :

$$d = \frac{\lambda}{n \cdot \sin \Theta_{\max}} = \frac{\lambda}{N} \quad , \quad (4.2)$$

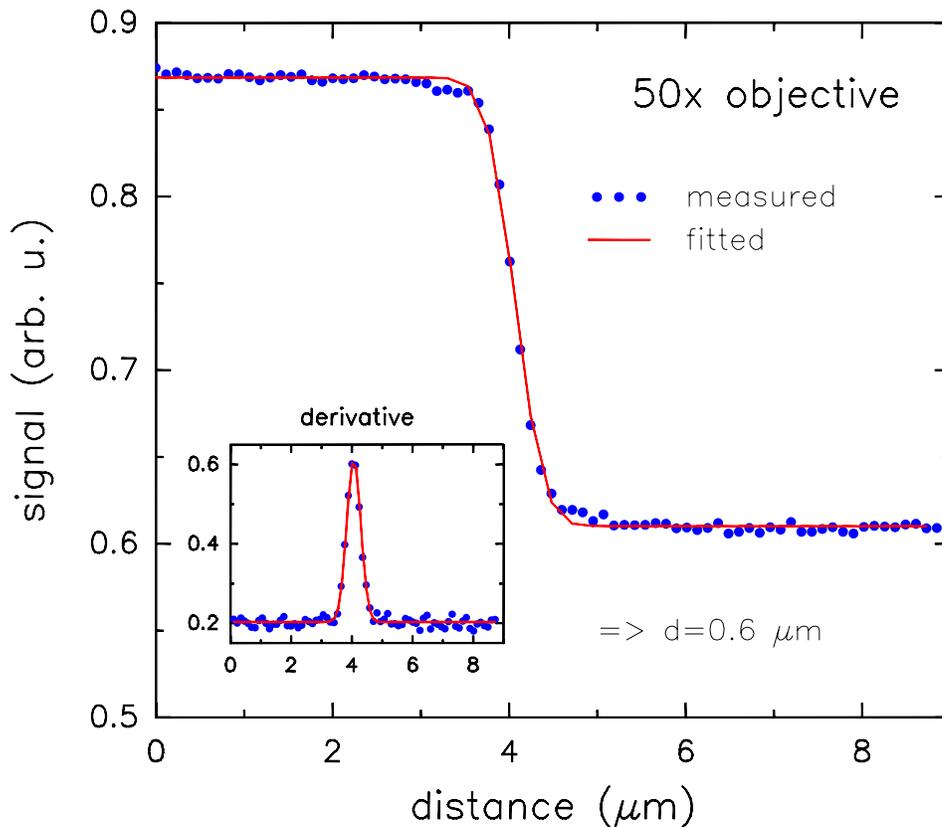
mit der numerischen Apertur  $N = n \cdot \sin \Theta_{\max}$ .

Die sich nach Gleichung(4.2) ergebenden Auflösungsvermögen sind der Tabelle 4.1 für 800 nm eingetragen.

Mit der sogenannten Rasierklingenmethode [64], deren Anwendbarkeit bei Laserspotdurchmessern im Mikrometerbereich in [65] gezeigt wurde, wurden die minimal erreichbaren Spotradien für die verschiedenen Mikroskopobjektive gemessen. Der Laserstrahl wird dabei im Fokus sukzessive mit einer Rasierklinge abgedeckt und die Lichtintensität mit einem Detektor für jede Position der Rasierklinge gemessen. Mit dieser Methode wird das Integral über die Intensität für eine bestimmte

<sup>1</sup>Eine Alternative wären Mikroskopobjektive mit größeren Arbeitsabständen (sogenannte long-distance Objektive), aber diese gibt es nicht in der spannungsfreien Ausführung.

Rasierklingenposition gemessen. Ein lateral gaußförmiger Strahlfokus ergibt daher als Intensitätsprofil im wesentlichen die komplementäre Errorfunktion. Die Abbildung 4.6 zeigt den gemessenen Intensitätsverlauf für das 50-fach vergrößernde Mikroskopobjektiv. Dargestellt sind die gemessenen Werte und ein Fit mittels der komplementären Errorfunktion. Die gute Übereinstimmung der Messdaten mit dem Fit läßt schließen, daß das Laserspotprofil annähernd gaußförmig ist. Der Inset zeigt die Ableitung Meßpunkte sowie einen gaußförmigen Fit daran. Der minimal erreichbare Spotdurchmesser (volle Breite bei halben Maximum) ergibt sich zu  $0.6 \mu\text{m}$ . Die erreichbaren minimalen Spotdurchmesser für alle Mikroskopobjektive sind in der Tabelle 4.2 zusammengefaßt. Ebenso sind dort die Transmissionen, die Quotienten aus transmittierter und eingestrahelter Leistung, eingetragen.



**Abbildung 4.6:** Bestimmung des minimalen Spotdurchmessers für das 50-fach Mikroskopobjektiv mit der Rasierklingenmethode. Dargestellt ist die gemessene Intensität in Abhängigkeit der Rasierklingenposition. Die Meßpunkte sind blau, der Fit mit der komplementären Errorfunktion rot. Es ergibt sich ein Spotdurchmesser von ca.  $0.6 \mu\text{m}$  (volle Breite bei halben Maximum). Der Inset zeigt die Ableitung der Meßdaten, sowie einen gaußförmigen Fit.

Ferner mußte darauf geachtet werden, daß so wenig Glas wie möglich in dem Lichtweg verblieb, um die Gruppengeschwindigkeitsdispersion, also die zeitliche Pulsverlängerung, so klein wie möglich zu halten. So wurde zum Beispiel ein

Objektiv	Transmission	minimale Spotgröße
5 ×	0.79	11.5 $\mu\text{m}$
10 ×	0.79	1.5 $\mu\text{m}$
20 ×	0.79	0.9 $\mu\text{m}$
50 ×	0.61	0.6 $\mu\text{m}$
100 ×	0.30	0.6 $\mu\text{m}$

**Tabelle 4.2:** Gemessene Transmission bei 800 nm und minimale Laserspotgröße (volle Breite bei halben Maximum) für die zur Verfügung stehenden Mikroskopobjektive.

ca. 2.5 cm langer sogenannter Ausgleichsblock aus dem Tubus entfernt, der dazu dient, die Bildebene am oberen Kameraausgang des Mikroskops auf einen „Standard-C-Mount“ zu adaptieren. Dieses hatte zu Folge, daß für die Beobachtungskamera noch eine Zwischenabbildung nötig wurde.

Die Gruppengeschwindigkeitsdispersion durch die Aufweitungsoptik beträgt ca. 110 fs<sup>2</sup> (Quarz, 3 mm), durch die im Tubus verbliebene Linse ca. 225 fs<sup>2</sup> (Annahme BK7, 7.5 mm) und durch den dichroitischen Spiegel ca. 30 fs<sup>2</sup> (Annahme BK7, 1 mm). Die Berechnung der Gruppengeschwindigkeitsdispersionen erfolgte dabei gemäß Anhang C. Unter der realistischen Annahme einer Gruppengeschwindigkeitsdispersion zweiter Ordnung durch die Mikroskopobjektive in der Größe von 5000 fs<sup>2</sup> (vergl. [60]) und einer Eingangspulslänge von 30 fs ergibt sich eine zeitliche Pulsverlängerung um einen Faktor 17, also auf ca. 500 fs.

Der vorhandene Prismenkompressor besitzt aufgrund der Winkeldispersion eine negative Gruppengeschwindigkeitsdispersion von ca.  $-5500 \text{ fs}^2$ , die aber aufgrund der Dispersion im Material (SF11) von ca.  $950 \text{ fs}^2$  effektiv auf maximal  $-4550 \text{ fs}^2$  reduziert wird (s. Anhang C). Damit läßt sich die von den optischen Komponenten induzierte Gruppengeschwindigkeitsdispersion zweiter Ordnung nicht vollständig kompensieren, abgesehen von der ohnehin nicht kompensierten Dispersion dritter Ordnung. Die Dispersion zweiter Ordnung wäre durch eine Verlängerung des Prismenabstandes auf ca. 35 cm kompensierbar. Da mit dem Mikroskop aber nur zeitintegral gemessen wird, ist die tatsächliche Pulslänge am Probenort von nicht so entscheidender Bedeutung, abgesehen davon, daß die Ausbeute an zweiter Harmonischer bei kürzeren Pulsen höher wäre. Da aber die so erzeugten Ausbeuten hinreichend groß für die Detektion sind, besteht kein Anlaß, den Kompressor zu verändern, zumal er für andere Experimente in dieser Konfiguration genutzt wird.

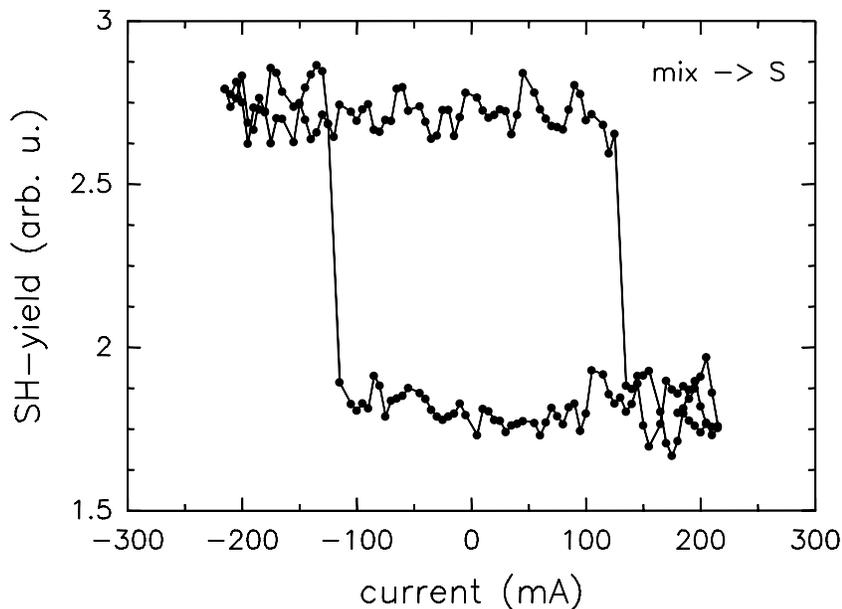
## 4.2 Messungen mit dem SHG-Mikroskop

### 4.2.1 Abbildung magnetischer Domänen

Wie in Kapitel 2.2 gezeigt wurde, besitzt die Suszeptibilität zweiter Ordnung magnetisierungsabhängige Anteile. Als erstes Anwendungsbeispiel sollen daher magnetisierungsabhängige Messungen an einer polykristallinen Ni-Bulkprobe vorgestellt werden. Diese wurden mit dem vorbereitenden Aufbau (siehe Kapitel 4.1.1) durchgeführt, wobei die Ni-Probe in x-Richtung, also in der Einfallsebene, magnetisiert werden konnte (longitudinale Kerrgeometrie).

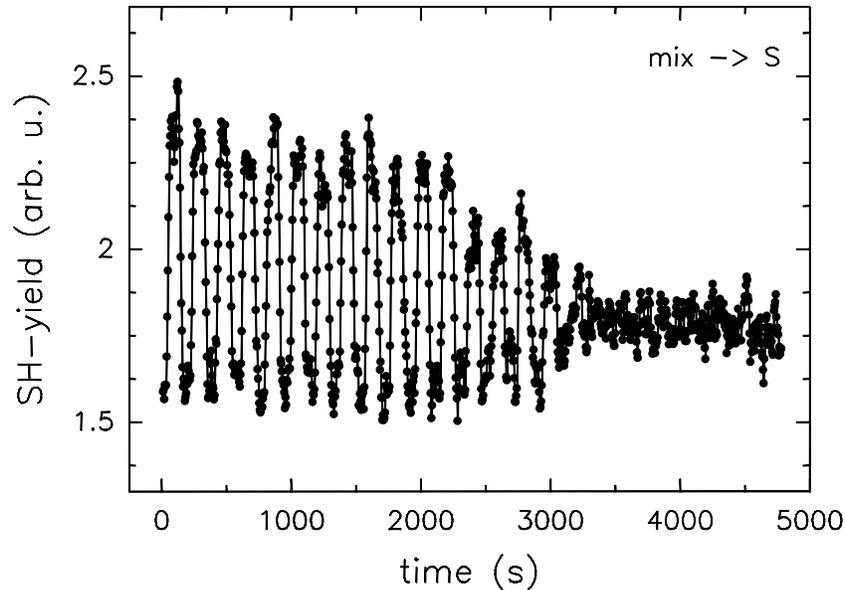
Wie aus der Tabelle 2.1 hervorgeht, ist die zweite Harmonische zum Beispiel in der Polarisationskombination mix in S, d.h.  $\varphi = 45^\circ$  und  $\Phi = 90^\circ$ , auf eine Magnetisierung entlang der x-Achse empfindlich. Dabei treten vier Tensorkomponenten auf, eine gerade ( $\chi_{yzy}^e$ ) und drei ungerade ( $\chi_{yxx}^o, \chi_{yyy}^o, \chi_{yzz}^o$ ).

Die Abbildung (4.7) zeigt die Ausbeute an zweiter Harmonischer in der Polarisationskombination mix in S aufgetragen über dem Spulenstrom, welcher proportional zum angelegten Magnetfeld ist. Es ergibt sich eine deutliche Hysterese mit Remanenz und Sättigung und einem magnetischen Kontrast von ca. 45 %. Der Sättigungsstrom beträgt etwa 130 mA.



**Abbildung 4.7:** Dargestellt ist die Ausbeute an zweiter Harmonischer über dem Magnetstrom an einer polykristallinen Ni-Bulkprobe für die Polarisationskombination mix in S.

Um magnetische Domänen beobachten zu können, muß die Probe aber makroskopisch entmagnetisiert sein. Das wurde durch Anlegen alternierender Magnetfelder mit sukzessiv kleiner werdenden Magnetfeldamplituden erreicht. In der Abbildung (4.8) ist die Beobachtung eines solchen Prozesses mit der zweiten Harmonischen gezeigt. Dabei wurde der Laserstrahl auf der Probenoberfläche aufgeweitet, um über einen größeren Bereich zu mitteln. Mit abnehmender Magnetfeldamplitude geht die magnetische Ordnung über die gesamte Probe verloren und es bilden sich unregelmäßig orientierte, spontan magnetisierte Domänen. Am Ende eines solchen Prozesses ist die Probe makroskopisch entmagnetisiert.



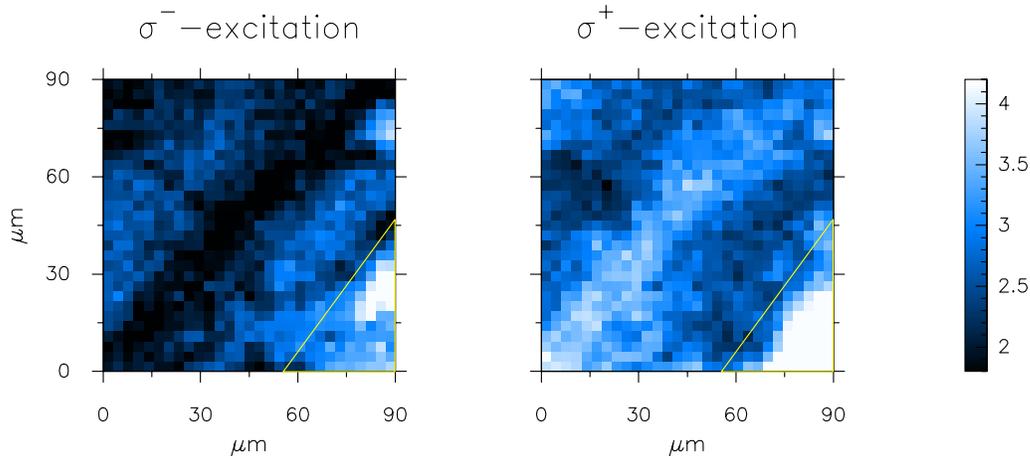
**Abbildung 4.8:** Beobachtung des Entmagnetisierungsprozesses der polykristallinen Ni-Bulkprobe mit der zweiten Harmonischen in der Polarisationskombination mix in S.

Wie in Kapitel 2.3 dargelegt, existiert auch für die Erzeugung der zweiten Harmonischen ein magnetischer Zirkulardichroismus. Wenn die Oberfläche einer magnetischen Probe also eine Domänenstruktur aufweist und die Anregung mit zirkular polarisiertem Laserlicht geschieht, dann sollten unterschiedlich orientierte Domänen zum einen zu einem Kontrast im SHG-Signal führen, zum anderen sollte sich dieser Kontrast bei Umkehr der zirkularen Polarisationsrichtung umkehren. Um auszuschließen, daß es sich um einen Absorptionseffekt handelt (s. Kapitel 2.3), muß auch in magnetischer Sättigung gemessen werden.

Dazu wurde die Ni-Probe wie oben beschrieben entmagnetisiert. Durch Einbringen einer  $\lambda/4$ -Platte in den einfallenden Laserstrahl, wird die Fundamentale links- oder rechtszirkular polarisiert. Da die Probe unter einem Winkel von  $45^\circ$  angeregt wird, ist die Polarisation an der Probenoberfläche nicht mehr streng zirkular, sondern hochgradig elliptisch, was aber für die Kontrasterzeugung ausreichend ist. Um zu

verhindern, daß der Laserstrahl die Probe erwärmt, wurde die mittlere Leistung auf ca. 6 mW abgeschwächt. Die Detektion der zweiten Harmonischen erfolgte ohne Analysator.

Die Abbildung (4.9) zeigt zwei SHG-Bilder von der Probenoberfläche, an ein und derselben Stelle hintereinander aufgenommen wurden, nur einmal linkszirkularpolarisiert ( $\sigma^-$ ) und einmal rechtszirkularpolarisiert ( $\sigma^+$ ) angeregt. Der Kratzer in der unteren rechten Ecke der Bilder zeigt, daß es sich immer um die selbe Stelle auf der Oberfläche handelt. Es ist ein deutlicher streifenförmiger Kontrast erkennbar, der sich beim Wechsel der zirkularen Polarisationsrichtung umkehrt.

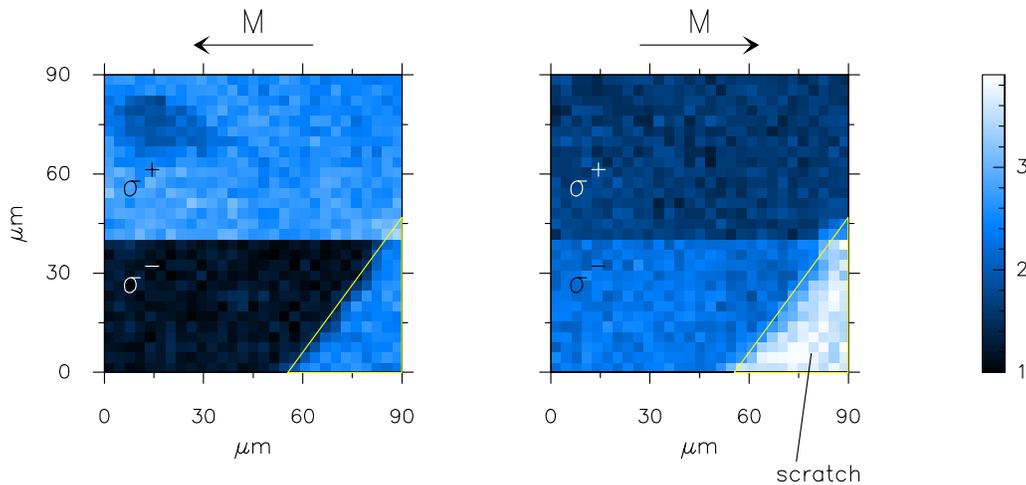


**Abbildung 4.9:** SHG-Bilder einer entmagnetisierten polykristallinen Ni-Bulkprobe. Links geschieht die Anregung mit links-, rechts mit rechtszirkularpolarisierter Fundamentaler. In der rechten unteren Bildecke befindet sich ein Kratzer auf der Probenoberfläche, der durch die durchgezogene Linie abgegrenzt ist.

Dabei muß es sich aber noch nicht notwendigerweise um ferromagnetische Domänen handeln, denn auch chirale Moleküle, die sich in Monolagendicke auf Oberflächen befinden, können zu einem starken zirkularen Dichroismus in der SHG führen (s. z.B. [66],[67],[68]). Allerdings ist es sehr unwahrscheinlich, daß gerade solche Moleküle auf der Ni-Probe adsorbiert sein sollten.

Um aber eine andere Ursache sicher ausschließen zu können, wurde die Probe in Sättigung magnetisiert und daran wieder mit links- und rechtszirkular polarisierter Fundamentaler gemessen.

Die sich ergebenden SHG-Bilder sind in der Abbildung (4.10) gezeigt und erklären sich wie folgt. Zuerst wurde die Probe in Sättigung in x-Richtung magnetisiert (in Abb.4.10 nach links) und rechtszirkularpolarisiert ( $\sigma^+$ ) angeregt. Nachdem die Hälfte des Bildes aufgenommen worden war, wurde die Messung kurz angehalten, die Zirkularpolarisation getauscht und dann die Messung fortgesetzt. Anschließend wurde die gleiche Methode für die Sättigungsmagnetisierung in der entgegengesetzten Richtung angewandt. Es zeigt sich wie erwartet, daß einerseits

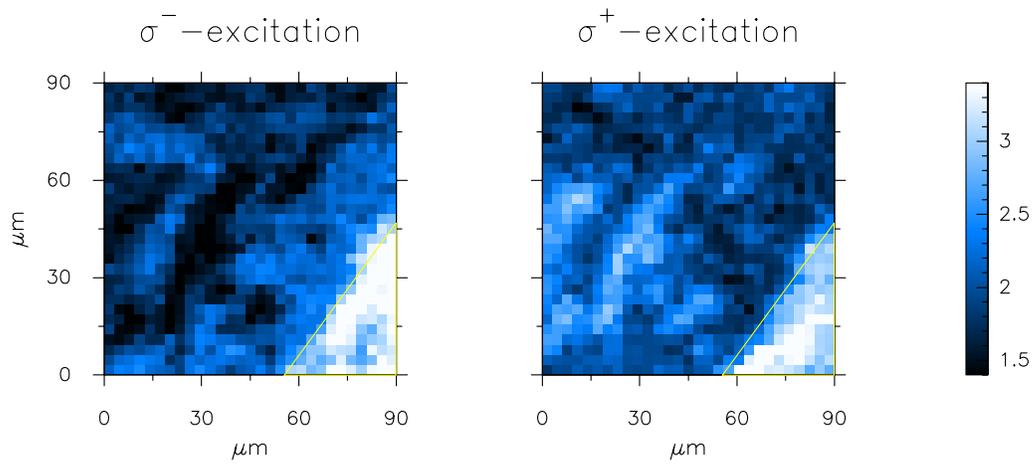


**Abbildung 4.10:** SHG-Bilder der in Sättigung magnetisierten Ni-Probe. Die Anregung geschieht abwechselnd mit links- und rechtszirkular polarisierter Fundamentalener.

unterschiedliche Magnetisierungsrichtungen für jeweils eine zirkulare Polarisation und andererseits unterschiedliche Zirkularpolarisationen für jeweils eine Magnetisierungsrichtung einen Kontrast im SHG-Signal hervorrufen. Außerdem sind die Strukturen aus der Abbildung (4.9) verschwunden, was darauf hindeutet, daß es sich im entmagnetisierten Fall tatsächlich um magnetische Domänen gehandelt hat.

Als letzter Test wurde die Probe noch einmal entmagnetisiert und dann daran einmal mit links- und einmal mit rechtszirkular polarisierter Fundamentalener angeregt. Das Ergebnis ist in der Abbildung (4.11) gezeigt. Es ergeben sich wieder streifenförmige Bereiche die einen Kontrast zueinander aufweisen, der sich umkehrt, wenn die Richtung der Zirkularpolarisation getauscht wird. Das sich ergebende Muster ist aber verschieden von dem Muster aus Abbildung (4.9), was vom zufälligen Charakter der Domänenbildung an einer isotropen Oberfläche her auch zu erwarten wäre.

Es ist damit eindeutig gezeigt, daß es sich bei den sich ergebenden Mustern um magnetische Domänen handelt. Die Größe und die Form ist dabei in Einklang mit dem, was für die Oberfläche eines Ferromagneten zu erwarten wäre. Mit größerem Auflösungsvermögen sollte es möglich sein, auch sehr viel kleinere Domänen bzw. magnetische Mikrostrukturierungen sichtbar zu machen.

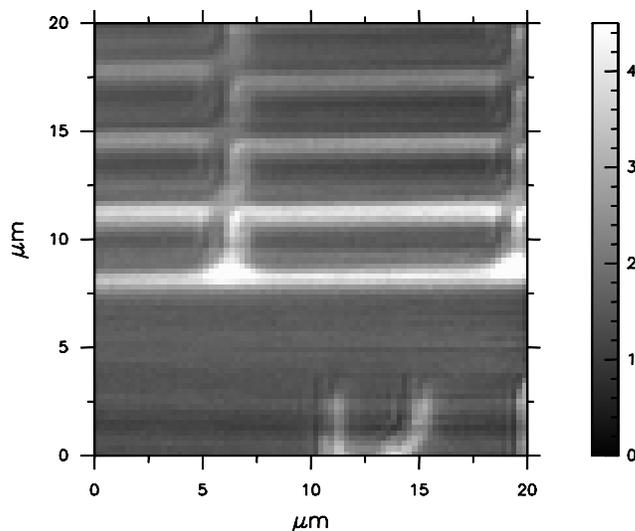


**Abbildung 4.11:** SHG-Bilder der erneut entmagnetisierten polykristallinen Ni-Bulkprobe. Links geschieht die Anregung mit links-, rechts mit rechtszirkularpolarisierter Fundamentalener.

### 4.2.2 Messungen zur Auflösung

Ein höheres Auflösungsvermögen ist mit dem umgebauten kommerziellen Mikroskop zu erreichen. Als erste Anwendungsbeispiele dafür dienen zwei Messungen an einem Si-Wafer und an einer handelsüblichen magnetooptischen Diskette. Beide Messungen wurden mit dem 50-fach Mikroskopobjektiv aufgenommen. Um die Probenoberflächen nicht zu zerstören, wurde die Laserleistung dabei mit einer Kombination aus einer  $\lambda/2$ -Platte und einem Glan-Taylor Prisma vor dem Eingang ins Mikroskop auf wenige Milliwatt abgeschwächt.

Die Abbildung (4.12) zeigt Mikrostrukturen auf einem Halbleiterwafer. Bei den flächigen Bereichen handelt es sich um verschieden stark dotierte Regionen auf dem Wafer, wobei kein Kontrast zwischen diesen zu erkennen ist. Es sind die Grenzbereiche dazwischen zu erkennen, was aber topologischen Ursprungs sein dürfte. Diese haben eine Breite von ca.  $1\ \mu\text{m}$ , was in dem SHG-Bild auch korrekt wiedergegeben wird. Das Auflösungsvermögen beträgt also mindestens  $1\ \mu\text{m}$ , ist jedoch von der jeweils verwendeten Probe abhängig.

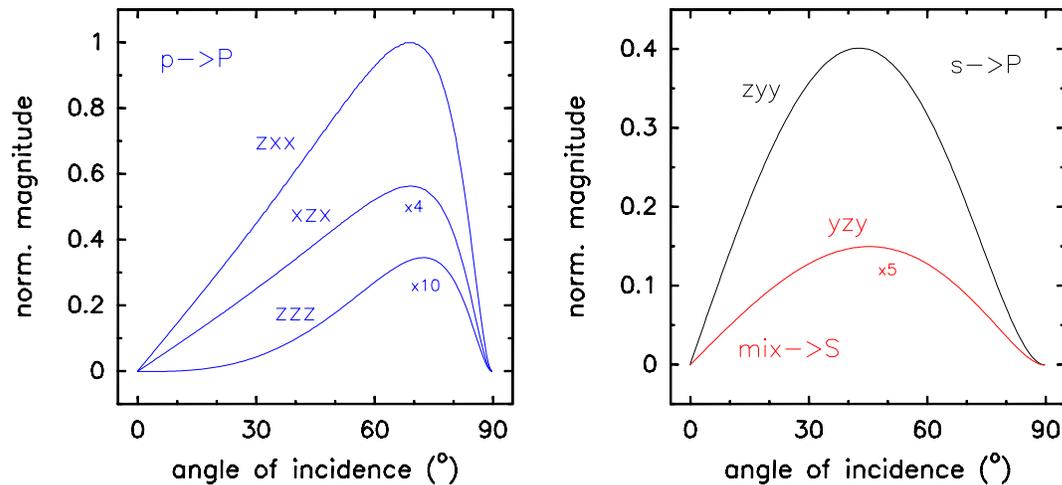


**Abbildung 4.12:**

SHG-Bild der Oberfläche eines Si-Wafers. Bei den flächigen Gebieten handelt es sich um verschieden stark dotierte Bereiche. Zu erkennen sind die Begrenzungen dazwischen, die ein Auflösungsvermögen von mindestens  $1\ \mu\text{m}$  demonstrieren.

Daß das Auflösungsvermögen von Probe zu Probe variiert, hat seine Ursache in der Einfallswinkelabhängigkeit der zweiten Harmonischen, bzw. genauer der zugehörigen Fresnelkoeffizienten (s.Kap.(2.3)). In der Abbildung (4.13) sind die Einfallswinkelabhängigkeiten der effektiven Fresnelkoeffizienten für verschiedene Tensorkomponenten für eine isotrope Oberfläche dargestellt. Diese wurden für verschiedene Polarisationskombinationen und Tensorkomponenten gemäß der Gleichungen 2.24 und 2.25 berechnet.

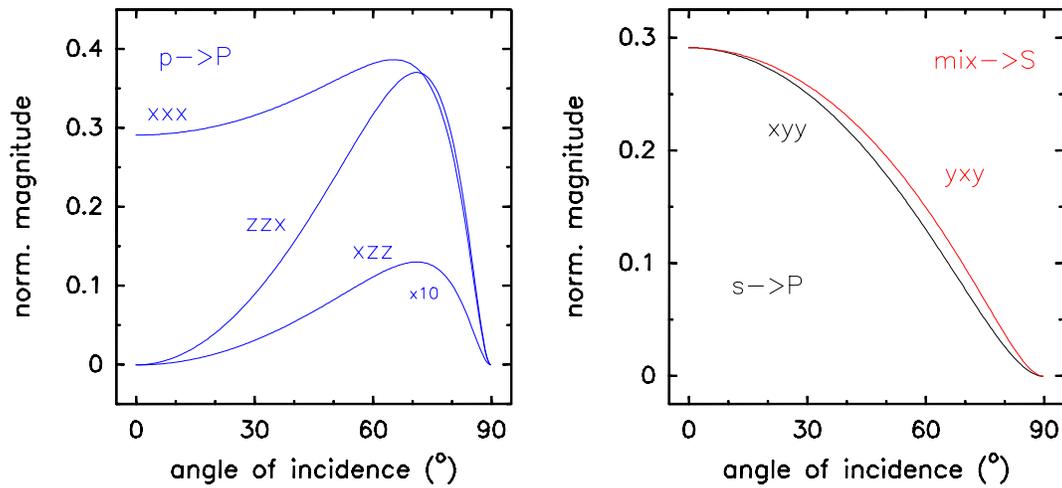
Es zeigt sich, daß diese alle gegen Null gehen, wenn sich der Einfallswinkel  $0^\circ$  nähert, woraus wiederum folgt, daß die Ausbeute an zweiter Harmonischer gegen



**Abbildung 4.13:** Einfallswinkelabhängigkeiten der effektiven Fresnelkoeffizienten einer isotropen Oberfläche. Angegeben sind die zugehörigen Tensorcomponenten und die Polarisationskombinationen, bei welchen diese auftreten. Die Werte sind normiert auf den größten auftretenden Wert.

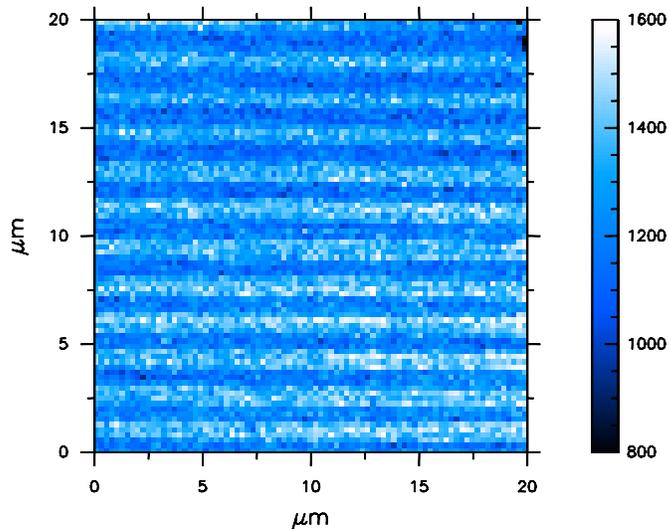
Null geht. Das bedeutet nicht notwendigerweise, daß auch die dielektrische Suszeptibilität zweiter Ordnung  $\chi^{(2)}$  verschwindet. Aber es ergibt sich eine verschwindende Effizienz für die Erzeugung der zweiten Harmonischen. Um bei normalen Einfall doch zweite Harmonische zu generieren, kann man die Probe etwas aus dem optimalen Fokus herausnehmen. Durch die großen Öffnungswinkel der Mikroskopobjektive (s. Tab.(4.1)) wird dann über eine Schar endlicher Einfallswinkel gemittelt und Frequenzverdopplung findet statt. Dieses geht aber zu Lasten des Auflösungsvermögens, da man nicht mehr im optimalen Fokus arbeiten kann. Wie weit man die Probe aus dem Fokus nehmen muß, um Frequenzverdopplung zu erhalten, hängt von der jeweiligen Probe ab. Somit ist auch das Auflösungsvermögen abhängig von der Art der Probe und ergibt sich aus dem Kompromiß zwischen Signalhöhe und Auflösung.

In der Abbildung (4.14) sind die Einfallswinkelabhängigkeiten der effektiven Fresnelkoeffizienten der ungeraden Tensorcomponenten einer isotropen Oberfläche mit einer in der Ebene gelegenen Magnetisierung senkrecht zur Einfallsebene dargestellt. Hier zeigt sich, daß die Fresnelkoeffizienten für einige Tensorcomponenten bei einem Einfallswinkel von  $0^\circ$  nicht verschwinden. Das bedeutet aber nicht, daß die Probe im optimalen Fokus untersucht werden kann. Dort erhielte man zwar eine nichtverschwindende Ausbeute an zweiter Harmonischer, aber es gäbe keinen magnetischen Kontrast, da die entsprechenden geraden Tensorcomponenten aufgrund ihrer verschwindenden Fresnelkoeffizienten nicht für die Interferenz zur Verfügung stünden (s. Kap.(2.3)). Also muß die Probe auch in diesem Fall etwas außerhalb der Fokusebene plaziert werden.



**Abbildung 4.14:** Einfallswinkelabhängigkeiten der effektiven Fresnelkoeffizienten der ungeraden Tensorcomponenten einer in der Probenebene senkrecht zur Einfallsebene magnetisierten Oberfläche. Angegeben sind die zugehörigen Tensorcomponenten und die Polarisationskombinationen, bei welchen diese auftreten. Die Werte sind normiert auf den größten auftretenden Wert, der bei einer isotropen Oberfläche auftritt.

Das zweite Beispiel für die erreichbare Auflösung ist die Oberfläche einer handelsüblichen magnetooptischen Diskette. Auf dieser befinden sich Spuren, sogenannte „tracks“, die eine Breite von ungefähr  $1.2 \mu\text{m}$  besitzen und links und rechts von zwei schmaleren Führungsgräben flankiert werden („continuous-groove servo“). Die Abbildung (4.15) zeigt ein SHG-Bild der Oberfläche, wobei die Spuren und die Gräben klar zu erkennen sind.

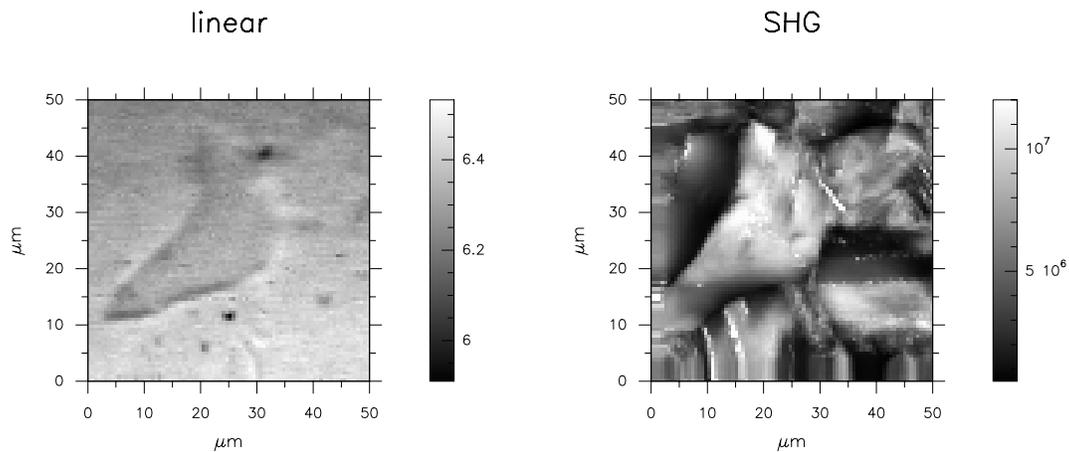


**Abbildung 4.15:** SHG-Bild der Oberfläche einer magnetooptischen Diskette. Die hellen Streifen sind die beschreibbaren Spuren mit einer Breite von ca.  $1.2 \mu\text{m}$ . Die dunklen Streifen sind die schmaleren Führungsgräben.

Aus der Breite der sich zeigenden Streifen läßt sich schließen, daß die helleren Streifen die Spuren und die dunkleren die Führungsgräben sind. Die magnetischen Bits mit einer Größe von ca.  $0.5 \mu\text{m}$  sind in diesem Modus nicht zu erkennen, da mit der zweiten Harmonischen bei einem Einfallswinkel von  $0^\circ$  keine Magnetisierung senkrecht zur Oberfläche detektiert werden kann. Wenn die Polarisationsrichtung der zweiten Harmonischen, die vom unmagnetischen Anteil stammt, nicht dieselbe Richtung besitzt, wie die einfallende Fundamentale, kann es gelingen, eine senkrechte Magnetisierung auch unter  $0^\circ$  zu detektieren. Dazu muß die erzeugte zweite Harmonische genau senkrecht zur Polarisationsrichtung der Fundamentalen analysiert werden, wie es von Kirilyuk, et al. [61] in Transmission demonstriert wurde.

### 4.2.3 Erste Messungen an künstlichem Diamant

Das erste Beispiel für eine Anwendung, in der im SHG-Bild zusätzliche Informationen zur linearen Reflektivität enthalten sind, sind Messungen an polykristallinem CVD-Diamant (CVD: chemical vapour deposition). Dieser besitzt Eigenschaften, die für Anwendungen z. B. in der Mikroelektronik von größtem Interesse sind. Die Wärmeleitfähigkeit beträgt im Mittel  $2000 \text{ W/mK}$  (s. z. B. [69]), viermal so hoch wie bei Kupfer, trotzdem handelt es sich um einen elektrischen Isolator. Daher ist es wichtig, die mikroskopischen Eigenschaften dieses Materials zu verstehen. Die Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit an künstlichem Diamant durchgeführt wurden, haben allerdings nur exemplarischen Charakter. Sie zeigen aber, daß die Erzeugung der zweiten Harmonischen als erfolgsversprechende zukünftige Methode hilfreich sein kann. In der Abbildung 4.16 sind zwei Rasteraufnahmen der Oberfläche einer CVD-Diamantprobe gezeigt. Dazu wurde das 50-fach Objektiv benutzt, wobei hier aufgrund der sehr hohen Wärmeleitfähigkeit des Materials die Laserleistung nicht abgeschwächt werden mußte.



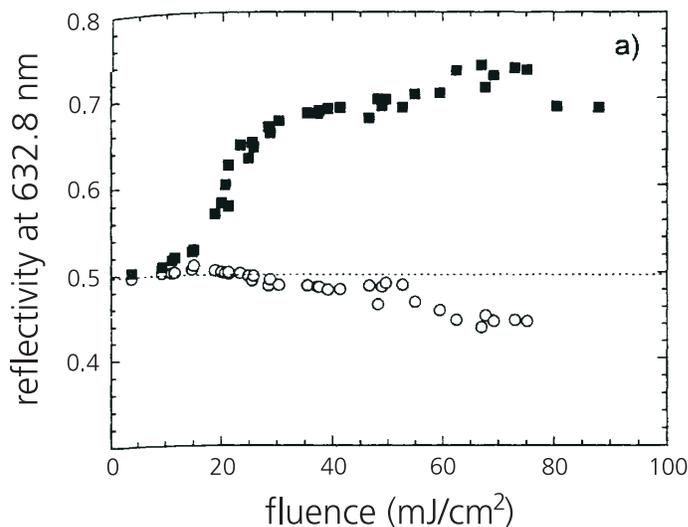
**Abbildung 4.16:** Rasteraufnahmen der Oberfläche einer CVD-Diamantprobe. Links das Bild der linearen Reflektivität, rechts das Bild der zweiten Harmonischen. Beide Bilder wurden simultan aufgenommen. Es handelt sich um exakt denselben Bildausschnitt.

Die beiden Aufnahmen wurden simultan aufgenommen, so daß es sich um genau denselben Ausschnitt handelt. Wie in der Abbildung 4.16 zu erkennen ist, spiegelt sich die Topographie, wie sie sich im Bild der linearen Reflektivität zeigt, nur bedingt im Bild der zweiten Harmonischen wider. Dafür treten dort neue und vielfältige Kontraste auf, die im linearen Bild kein Pendant besitzen. Es zeigen sich Strukturen mit Ausdehnungen bis unter  $1 \mu\text{m}$ . Ob es sich bei diesen Gebieten zum Beispiel um einzelne Diamantkörner handelt, kann nicht eindeutig entschieden werden, da das verwendete Mikroskop keinen Polarisationskontrast im Auflichtmodus erlaubt, womit die einzelnen Diamantkörner im normalen Mikroskopbild sichtbar wären.

#### 4.2.4 Messungen an amorphen Halbleitern

Als letztes Beispiel für das Anwendungspotential, welches die SHG-Mikroskopie bietet, seien Untersuchungen der Phasenmodifikationen in amorphen Halbleitern angeführt. Diese Untersuchungen basieren auf einer Zusammenarbeit mit J. Siegel, J. Solis und C. N. Afonso, Instituto de Optica del CSIC, Madrid, welche die von ihnen präparierten Halbleiterproben freundlicherweise für die SHG-Mikroskopieexperimente zur Verfügung gestellt haben.

Im wesentlichen geht es dabei darum, mittels kurzer Laserpulse die amorphe Phase eines dünnen halbleitenden Filmes gezielt zu modifizieren. Dabei ist es möglich, durch geeignete Wahl der Pulsparameter, nämlich der Pulsdauer und der Pulsfluenz, die amorphe Phase in einen Zustand mit kleinerer oder größerer Abweichung vom mittleren Bindungswinkel als die Ausgangsphase zu überführen. Man spricht dabei von Relaxation bzw. Derelaxation der amorphen Phase, wobei Relaxation hierbei eine Verringerung der freien Energie aufgrund der Verringerung der Abweichung von einer perfekten tetraedrischen Bindung ( $109.28^\circ$ ) bedeutet. Der Übergang zur kristallinen Phase entspricht mithin einer vollkommenen Relaxation. Die detaillierte Erörterung der zugrundeliegenden physikalischen Prozesse würde an dieser Stelle zu weit führen und der interessierte Leser sei auf die vielfältige Literatur verwiesen (s. z. B. [70, 71, 72, 73] und Referenzen darin).



**Abbildung 4.17:**

Exemplarisches Beispiel der Fluenzabhängigkeit der linearen Reflektivität eines 50 nm dicken Ge-Films auf Glas. Die Pulsdauer der applizierten Pulse beträgt 10 ps bei einer Wellenlänge von 583 nm. Die ausgefüllten Rechtecke entsprechen den maximalen transienten Reflektivitätswerten, die offenen Kreise den Reflektivitäten nach der Bestrahlung. Das Bild ist [72] entnommen.

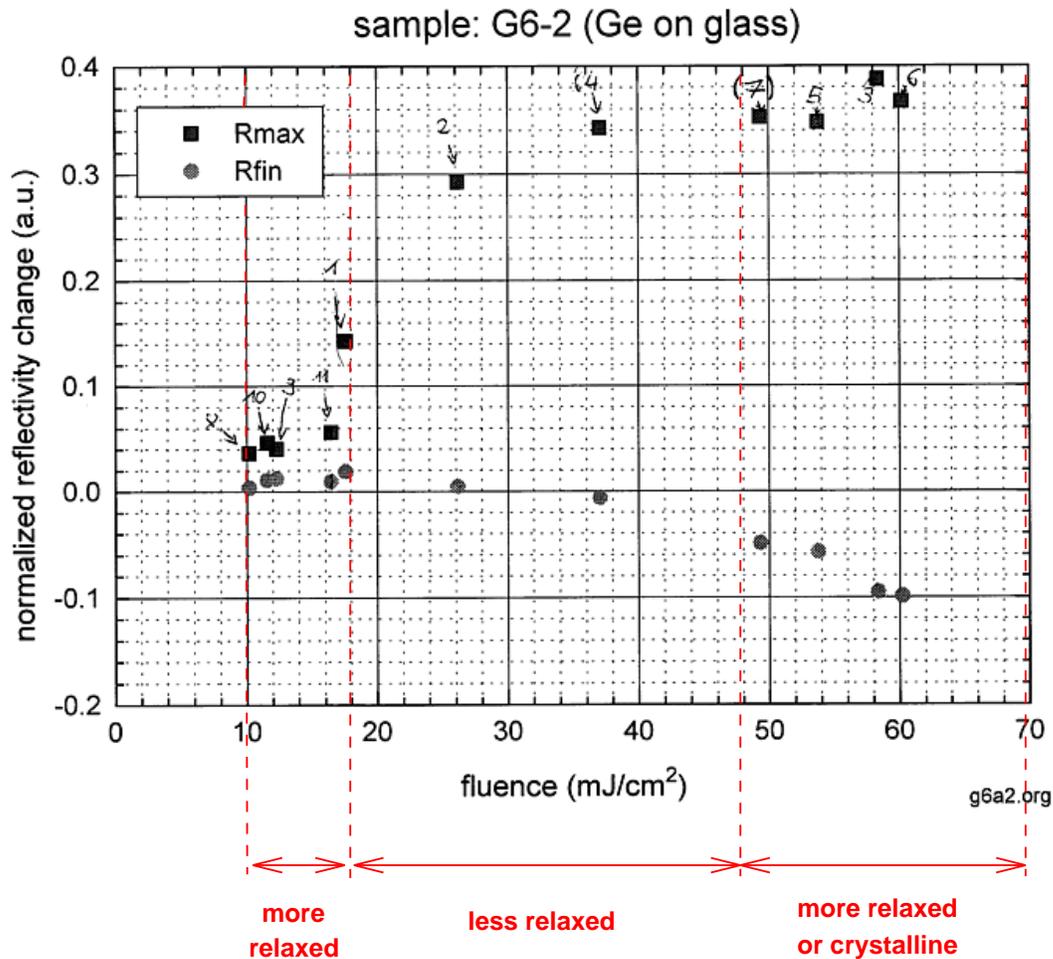
Wichtig hierbei ist die Idee, diese Materialien zukünftig eventuell als Speicher-materialien zu verwenden. Dann bräuchte man eine sichere Methode, mit der man die induzierten Phasenmodifikationen auslesen kann. In der Abbildung 4.17 ([72] entnommen) sind die an einem 50 nm dicken Ge-Film auf Glas gemessenen linearen Reflektivitäten bei 632.8 nm gezeigt. Dargestellt sind die maximale transiente Reflektivität und die Reflektivität nach der Bestrahlung mit 10 ps langen Laserpulsen bei einer Wellenlänge von 583 nm in Abhängigkeit der applizierten

Pulsfluenz. Die absolute Fluenz besitzt dabei einen Fehler von ca. 10 %. An der transienten Änderung der Reflektivität von über 14 % läßt sich ablesen, daß es zu einem vorübergehenden Schmelzen der Oberfläche kommt. Die Schmelzfluenz liegt bei etwa  $18 \text{ mJ/cm}^2$ . Die lineare Reflektivität nach der Bestrahlung, welche der entscheidende Wert für eine Speichieranwendung ist, zeigt zwar einen Kontrast zwischen den verschiedenen Modifikationen, aber diese Änderungen bewegen sich im Rahmen von 1–2 %, zumindest in dem Bereich, in welchem noch keine Relaxation bis zur kristallinen Phase stattfindet. Bei einer Relaxation bis zur kristallinen Phase, welche ab einer Pulsfluenz von ca.  $48 \text{ mJ/cm}^2$  auftritt, ergeben sich Kontraste von bis zu 10 % in der linearen Reflektivität, jedoch wäre dieses nicht der eigentliche Anwendungsbereich.

Informationen darüber, ob sich die Struktur der amorphen Phase durch die Laserbestrahlung verändert hat, kann man durch zwei Methoden erhalten. Erstens kann man aus der Bestimmung der Schmelzfluenz von vorher bestrahlten Bereichen eine Aussage über deren Relaxationsgrad ableiten, denn es ist bekannt, daß die Schmelzfluenz vom Relaxationsgrad abhängt (s. zum Beispiel [70]). Zweitens läßt sich über Ramanspektroskopie eine Aussage über den Relaxationsgrad treffen. Die hochfrequente Halbwertsbreite  $\Gamma/2$  des transversal optischen Phononenbandes des Ramanspektrums von amorphen Germanium ist in erster Näherung proportional zur mittleren Bindungswinkelabweichung  $\Delta\theta$  (s. [70, 72] und Referenzen darin). Für einen auch mit der zweiten Harmonischen untersuchten 50 nm dicken Ge-Film auf Glas ergibt sich die folgende Situation [74]. Bei Pulsfluenzen die kleiner als die Schmelzfluenz sind ergibt sich eine amorphe Phase, die stärker relaxiert ist als die Ausgangsphase, d.h. die mittlere Abweichung vom Bindungswinkel  $\Delta\theta$  ist kleiner (s. Abb. (4.18) Fluenzen 8,9,10,11). Bei Fluenzen zwischen der Schmelzfluenz und der Fluenz, bei welcher es zur Umwandlung in die kristalline Phase kommt, bildet sich eine amorphe Phase mit geringerem Relaxationsgrad aus (Fluenzen 1,2,4). Bei Fluenzen oberhalb von ca.  $48 \text{ mJ/cm}^2$  kommt es zu einer stärker relaxierten Phase bis hin zur Umwandlung in die kristalline Phase (Fluenzen 3,5,6).

Interessant ist nun die Frage, ob die Frequenzverdoppelung in Reflexion einen Kontrast zwischen den verschiedenen Phasenmodifikationen zeigt und ob dieser ausgeprägter ist als im Falle der linearen Reflexion. Außerdem ist die Frage interessant, ob die zweite Harmonische eventuell empfindlich ist auf die Phasenmodifikationen die unterhalb der Schmelzfluenz induziert werden, wo die lineare Reflektivität keinen Kontrast zeigt (Fluenzen 8,9,10,11 in Abb. (4.18)).

Mit dem in Kapitel 4.1.1 beschriebenen Aufbau wurden an diesem 50 nm dicken Ge-Film auf Glas Rasteraufnahmen mit der zweiten Harmonischen aufgenommen. Dieses ist in der Abbildung (4.19) dargestellt. Um keine weiteren Phasenmodifikationen zu induzieren, wurde die Laserleistung auf eine Pulsfluenz von  $20 \mu\text{J/cm}^2$  abgeschwächt. Es zeigt sich ein sehr deutlicher Kontrast zwischen den bestrahlten und unbestrahlten Bereichen mit Überhöhungen der Ausbeute an zweiter Harmonischer um bis zu einen Faktor 2.5. Auch sind deutliche Strukturen innerhalb der bestrahlten Bereiche zu erkennen. Die beiden im unteren Teil der Abbildung (4.19)

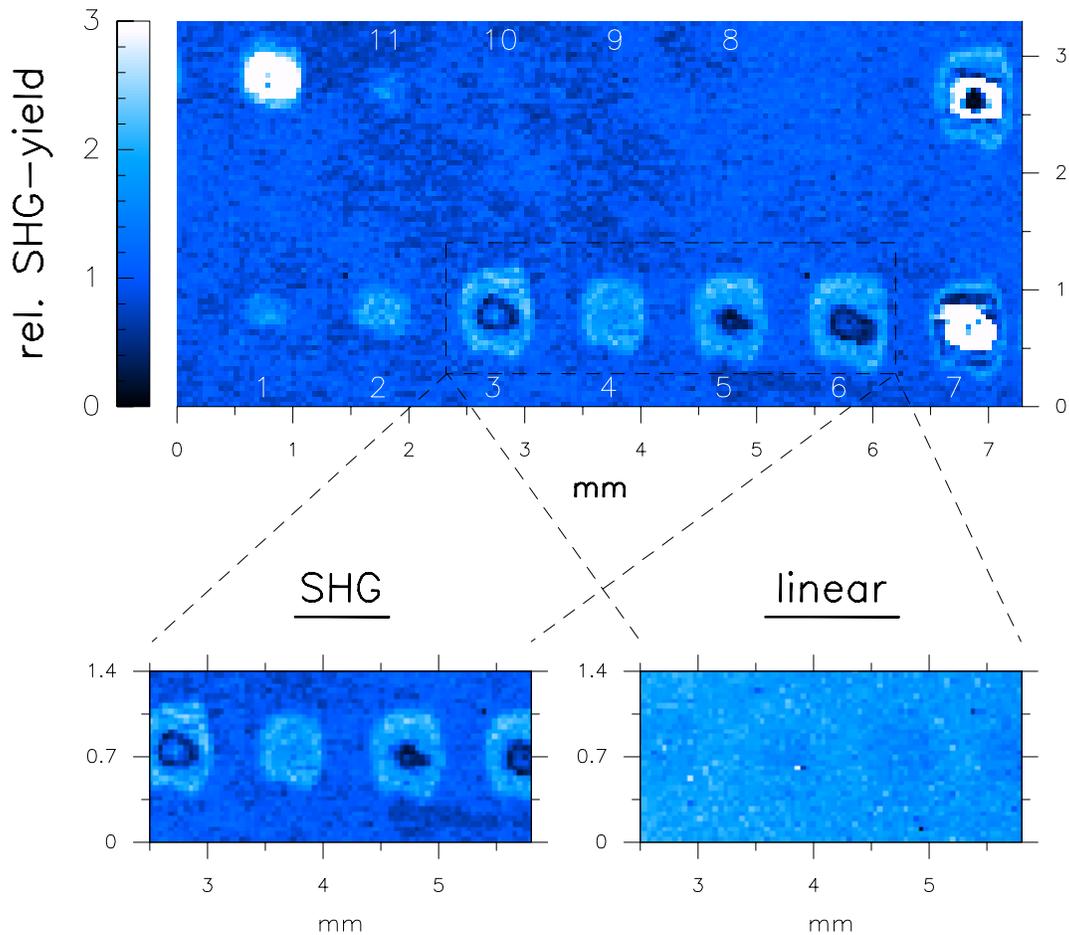


**Abbildung 4.18:** Lineare Reflektivität des aktuell untersuchten 50 nm dicken Ge-Films auf Glas für verschiedene Pulsfluenzen [74]. Die Rechtecke entsprechen den maximalen transienten Reflektivitätswerten, die Kreise den Reflektivitäten nach der Bestrahlung. Die Bemerkungen zum Relaxationsgrad sind nachträglich hinzugefügt.

gezeigten Ausschnitte verdeutlichen sehr drastisch den fast verschwindenden Kontrast in der simultan aufgenommenen linearen Reflektivität bei einer Wellenlänge von 800 nm.

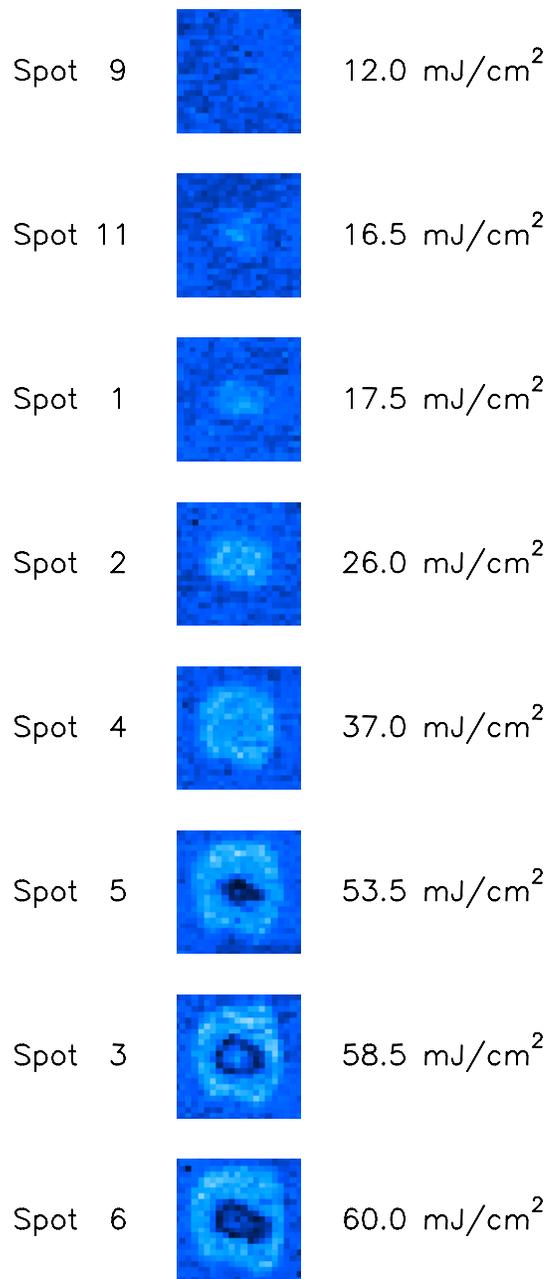
Um die Situation etwas systematischer betrachten zu können, wurden die bestrahlten Gebiete in der Abbildung (4.20) einzeln und nach steigender Pulsfluenz geordnet dargestellt.

Der Spot Nummer 9, genauso wie die Spots 7 und 8, welche in der Abbildung (4.20) nicht dargestellt sind, zeigt keinen Kontrast im SHG-Bild verglichen mit dem unbestrahlten Teil. Die Fluenz von  $12.0 \text{ mJ/cm}^2$  liegt unterhalb der Schmelzfluenz und es liegt eine stärker als die Ausgangsphase relaxierte Phase vor (siehe [70]). Bei einer Fluenz von  $16.5 \text{ mJ/cm}^2$ , Spot 11, ist im Zentrum der bestrahlten



**Abbildung 4.19:** SHG-Rasteraufnahme eines 50 nm dicken Ge-Films auf Glas, der mit Laserpulsen verschiedener Fluenz beschossen wurde. Die Nummern beziehen sich auf die Pulsfluenzen aus der Abb. (4.18). Die Ausbeute an zweiter Harmonischer ist auf den Mittelwert im unbestrahlten Bereich normiert. Der Ausschnitt zeigt das SHG-Bild im Vergleich zum simultan aufgenommenen Bild der linearen Reflektivität bei einer Wellenlänge von 800 nm. Der Spot Nummer 7, sowie die Spots in der oberen linken und rechten Ecke sind ablatierte Bereiche und dienen der Orientierung.

Fläche eine leicht erhöhte Ausbeute an zweiter Harmonischer festzustellen. Unter Berücksichtigung der Ungenauigkeit der Fluenzbestimmung von 10% liegt dieser Wert an der Grenze der Schmelzfluenz von ca.  $18.0 \text{ mJ/cm}^2$ , sodaß im Zentrum des Spots 11 die applizierte Fluenz doch die Schmelzfluenz überschritten hat und es dort zur Ausbildung einer weniger stark relaxierten amorphen Phase gekommen ist. Diese Vermutung liegt deswegen nahe, da bei Fluenzen gleich oder oberhalb der Schmelzfluenz, Spots 1, 2 und 4, eine bis zu einem Faktor 2.5 höhere Effizienz zur Erzeugung der zweiten Harmonischen beobachtet werden kann. In diesem Bereich ist die amorphe Phase weniger stark relaxiert als die Ausgangsphase, das heißt, die Abweichung vom mittleren Bindungswinkel ist größer. Mit zunehmender Laserpulsfluenz ergibt sich eine stringente Folge über die Spots 11, 1, 2 und 4



**Abbildung 4.20:** Nichtlineare Rasteraufnahmen der bestrahlten Bereiche eines 50 nm dicken Ge-Films auf Glas geordnet nach steigender Pulsfluenz. Der Fehler der absoluten Pulsfluenz beträgt dabei ungefähr 10 %.

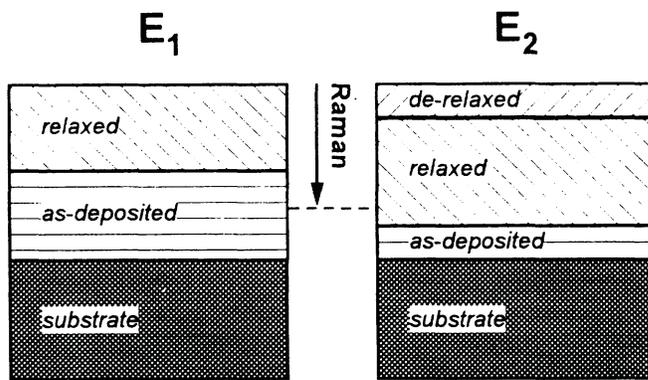
(vergl. Abb. 4.20), wobei sich ausgehend vom Zentrum des bestrahlten Bereiches, dem lateralen Laserpulsprofil folgend, eine weniger stark relaxierte amorphe Phase entwickelt, die sich im SHG-Bild durch eine erhöhte Ausbeute abzeichnet. Mit der Fluenz von 53.5 mJ/cm<sup>2</sup> wurde bei Spot 5 die Fluenz überschritten, ab welcher die transiente Schmelze bei der Abkühlung beginnt in eine stärker relaxierte

amorphe Phase bzw. in die kristalline Phase überzugehen (siehe [70]). Im Zentrum des bestrahlten Bereiches ist eine bis um einen Faktor 0.5 kleinere Ausbeute an Frequenzverdoppelter gegenüber dem unbestrahlten Gebiet zu verzeichnen. Mit weiter steigender Fluenz, Spots 3 und 6, nimmt die Größe dieses Gebietes zu. Im Zentrum des Spots Nummer 3 zeigt sich ein erhöhtes SHG-Signal, welches sich andeutungsweise auch bei Spot 6 wiederfindet. Ursache hierfür könnte zum Beispiel ein bei höheren Pulsenergien nicht ganz gaußförmiges laterales Laserprofil sein.

Sowohl polykristallines Germanium, mit seiner Diamantstruktur ( $m3m$ -Symmetrie), als auch die amorphe Germaniumphase sind inversionssymmetrisch und es gibt somit keinen elektrischen Dipolbeitrag aus dem Volumen der Materialien. Es bleiben also nur elektrische Quadrupol- und magnetische Dipolbeiträge aus dem Volumen, sowie die elektrischen Dipolbeiträge der Oberfläche übrig. An einkristallinen Si wurde in [3] gezeigt, daß diese Volumen- und Oberflächenbeiträge gleich groß sein können, insgesamt aber zu sehr kleinen Ausbeuten an zweiter Harmonischer führen. Die Oberflächen der amorphen und der polykristallinen Phase sind beide isotrop, da die Mikrokristallite kleiner sind als die verwendeten Wellenlängen. Unter diesen Gesichtspunkten ist es nicht verständlich, daß sich ein so ausgeprägter Kontrast zwischen der amorphen und der polykristallinen Phase und erst recht nicht zwischen den verschiedenen amorphen Phasenmodifikationen ergibt.

Die oben angeführten Überlegungen gelten so nur für Bulkmaterialien. Bei den untersuchten Proben handelt es sich aber um dünne Filme mit einer Dicke von 50 nm. Die durch die Laserstrahlung in ihrer Struktur modifizierten Bereiche erstrecken sich aber nicht über die komplette Filmdicke sondern nur über bestimmte Tiefen. Aus der Kombination von Schmelzfluenzbestimmungen vorher bestrahlter Gebiete und Ramanmessungen auf der einen, und der Simulation der linearen Reflektivität in Abhängigkeit der Schmelztiefe auf der anderen Seite, lassen sich die Dicken der verschiedenen Bereiche ableiten ([70, 72]).

In der Abbildung 4.21 sind die Situationen für eine Pulsfluenz unter- und oberhalb der Schmelzfluenz schematisch dargestellt. Die berechnete Schmelztiefe beträgt selbst bei den höchsten Fluenzen maximal 20 nm [70]. Aufgrund der Absorption der Laserstrahlung in dem Film gibt es unter jeder transient geschmolzenen und daher letztlich deralaxierten Schicht, eine durch die geringere Intensität stärker relaxierte (Abb.4.21  $E_2$ ). Es bildet sich damit eine mehr oder weniger scharfe Grenzschicht in einer mit der Pulsfluenz zunehmenden Tiefe aus. In Abhängigkeit von der Tiefe dieser Grenzschicht kann diese zur zweiten Harmonischen beitragen. In der Tabelle 4.3 sind die optischen Konstanten für amorphes und kristallines Germanium, sowie die sich daraus nach der folgenden Formel ergebenden Eindring- bzw. Austrittstiefen der Fundamentalen ( $\omega$ ) und der zweiten Harmonischen ( $2\omega$ )

**Abbildung 4.21:**

Schematische Darstellung der Schichtdicken der Phasenmodifikationen innerhalb eines dünnen laserbeschossenen Ge-Films. Die linke Seite ( $E_1$ ) bezieht sich auf eine Fluenz unterhalb, die rechte Seite ( $E_2$ ) auf eine Fluenz oberhalb der Schmelzfluenz. Relaxation und De-relaxation beziehen sich dabei auf den Relaxationsgrad des unbeschossenen amorphen Ge-Films (as deposited). Die Abbildung ist [70] entnommen.

angegeben :

$$\delta(\omega) = \frac{c}{2\omega} \frac{1}{k} \quad , \quad (4.3)$$

mit der Vakuumlichtgeschwindigkeit  $c$  und dem Imaginärteil des Brechungsindex  $k$ .

	$n_\omega$	$n_{2\omega}$	$\delta_\omega$	$\delta_{2\omega}$
a-Ge	$4.8 + i \cdot 1.1$	$3.6 + i \cdot 2.9$	58 nm	11 nm
c-Ge	$4.7 + i \cdot 0.3$	$4.1 + i \cdot 2.2$	236 nm	15 nm

**Tabelle 4.3:** Komplexe Brechungsindizes und Eindringtiefen für amorphes (a-Ge) und kristallines Germanium (c-Ge) für die Fundamentale  $\omega$  und die zweite Harmonische  $2\omega$ . Die Werte von  $n_\omega$  und  $n_{2\omega}$  für a-Ge sind [75] entnommen, die für c-Ge entstammen [76].

Es zeigt sich, daß die Fundamentale von 800 nm sowohl im Falle der amorphen, als auch im Falle der kristallinen Phase quasi den kompletten Film durchleuchtet. Somit wird auch die nach unten wandernde Grenzschicht in jedem Stadium von der Fundamentalen erreicht. Die Frequenzverdoppelte hingegen besitzt Austrittstiefen, die in der Größenordnung der Schmelztiefe liegen. Vorausgesetzt diese zweite Grenzfläche liefere einen Beitrag zur zweiten Harmonischen, so müßte die Ausbeute sich mit der Schmelztiefe, also mit der Pulsfluenz, ändern. Dieser Effekt wäre unabhängig von der intrinsischen Möglichkeit einer jeweiligen Phasenmodifikation Frequenzverdoppelte zu generieren, welche durch die dielektrische Suszeptibilität zweiter Ordnung  $\chi^{(2)}$  beschrieben wird. Er beruhte einzig auf den Fresnelkoeffizienten für die Fundamentale und zweite Harmonische, die sich für ein spezielles Multilagensystem ergäben.

Zusätzlich kann sich aber in Abhängigkeit von der Phasenmodifikation die dielektrische Suszeptibilität zweiter Ordnung  $\chi^{(2)}$  ändern, und dieses scheint hier der ausschlaggebende Prozeß zu sein. So wurde für Siliziumoberflächen gezeigt, daß die Ausbeute an zweiter Harmonischer durch inhomogene mechanische Spannungen stark überhöht werden kann [77], da durch diese die Inversionssymmetrie gebrochen wird. Tatsächlich wurde durch Ionenimplantation ( $\text{As}^+$ ,  $1.8 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ ) eine Überhöhung der Ausbeute an Frequenzverdoppelter um fast drei Größenordnungen erzielt. Bei nicht mit Ionen implantierten Siliziumoberflächen konnten durch Beschuß mit kurzen Laserpulsen die Effizienzen um einen Faktor  $\approx 2.5$  gesteigert werden, was auf die Ausbildung von Fehlstellen zurückgeführt wird. Ferner ist bekannt, daß dünne amorphe Halbleiterfilme schon ohne weitere Behandlung innere Verspannungen, genauer Zugspannungen, aufweisen (siehe zum Beispiel [78]). Dieses könnte die doch recht hohe Ausbeute an zweiter Harmonischer an den unbestrahlten Filmbereichen erklären. Durch den Laserbeschuß erhöht sich die interne Verspannung [77, 79] und mit zunehmender Fluenz wird die Ausbeute an Frequenzverdoppelter noch größer.

Überschreitet die Pulsfluenz den Wert von ca.  $50.0 \text{ mJ/cm}^2$ , so kommt es zur Bildung von polykristallinen Mikrokristalliten in einer amorphen Matrix. Dieses könnte zu einer Kompensation der internen Zugspannungen führen, sodaß die Überhöhung des Signals der zweiten Harmonischen zusammenbricht. Diese Vermutung ist durchaus gerechtfertigt, denn es wurde schon beobachtet, daß starke interne Verspannungen in amorphen Germaniumfilmen zu einer explosionsartigen Umwandlung in die kristalline Phase führen können [80].

Damit ließe sich die Abhängigkeit der Ausbeute der zweiten Harmonischen von der Phasenmodifikation der Germaniumfilme qualitativ konsistent erklären. Von einer quantitativen Interpretation ist man damit aber noch relativ weit entfernt. Dazu wären genauere Untersuchungen über ein breiteres Fluenzspektrum in Kombination mit einer Bestimmung der vorliegenden internen Verspannungen notwendig. Ferner wäre es wünschenswert, ein Modell zur Berechnung der Fresnelkoeffizienten für die verschiedenen Schichtsysteme zu erarbeiten. Dennoch zeigen die Messungen das erhebliche Anwendungspotential der Erzeugung der zweiten Harmonischen in diesem Bereich, denn der nichtlineare Kontrast ist mindestens eine Größenordnung größer als der lineare.

## 4.3 Zusammenfassung

Im ersten Abschnitt dieses Kapitels 4.1 wurden die beiden realisierten Aufbauten zur SHG-Mikroskopie vorgestellt. Dabei handelt es sich um einen vorbereitenden Aufbau mit normalen Linsen und einem Einfallswinkel von  $45^\circ$ , und den Umbau eines kommerziellen Auflichtmikroskops vom Typ Axioplan der Firma Zeiss zu einem SHG-Rastermikroskop. In beiden Aufbauten wurde als Strahlquelle der in

Kapitel 3.2 vorgestellte selbstgebaute Ti:Sa-Laseroszillator eingesetzt.

Im zweiten Teil dieses Kapitels 4.2 wurden verschiedene Anwendungsbeispiele gezeigt. Die Empfindlichkeit der zweiten Harmonischen auf Magnetisierungen wurde am Beispiel ferromagnetischer Domänen einer polykristallinen Nickeloberfläche demonstriert 4.2.1. Dabei konnten eindeutig Domänenstrukturen im Bereich einiger zehn  $\mu\text{m}$  nachgewiesen werden.

Daran anschließend 4.2.2 wurden die Schwierigkeiten bei der Erzeugung der zweiten Harmonischen aufgrund des Verschwindens der Fresnelkoeffizienten bei senkrechten Einfall für einige Oberflächen diskutiert. Als Ausweg ergibt sich die Notwendigkeit bei bestimmten Proben nicht im optimalen Fokus arbeiten zu können, um über eine Schar von Einfallswinkeln zu mitteln. Das erreichbare Auflösungsvermögen ist daher abhängig von der jeweils zu untersuchenden Probe, und ergibt sich als Kompromiß zwischen Auflösung und Signalstärke. An einer Siliziumprobe und an einer magnetooptischen Diskette wurde exemplarisch ein reales Auflösungsvermögen der Apparatur von mindestens  $1\mu\text{m}$  nachgewiesen.

Erste Messungen an künstlichen Diamant 4.2.3 zeigen im Bild der zweiten Harmonischen ein vielfältiges Spektrum an Strukturen, die im parallel aufgezeichneten Bild der linearen Reflektivität nicht zu erkennen sind. Ob es sich dabei um Diamantkörner, bzw. deren Korngrenzen, handelt, konnte nicht abschließend geklärt werden, da das Mikroskop im normalen Mikroskopiemodus keinen Polarisationskontrast erlaubt. Damit wären die Diamantkörner sichtbar gewesen, wenngleich auch nur mit einem schwachen Kontrast. Der nichtlineare Kontrast wäre in diesem Fall jedenfalls sehr viel größer.

Als letztes Anwendungsbeispiel wurden die SHG-Mikroskopiemessungen an dünnen amorphen Germaniumfilmen vorgestellt, welche durch Applikation kurzer Laserpulse induzierte Phasenmodifikationen aufweisen 4.2.4. Diese Messungen wurden in Kooperation mit Mitgliedern der Gruppe von Prof. C. N. Afonso, Madrid, durchgeführt, die freundlicherweise ihre Halbleiterfilme für die SHG-Mikroskopie zur Verfügung gestellt haben. Durch Beschuß amorpher Germaniumfilme auf Glas mit kurzen Laserpulsen erfahren diese eine Änderung der mittleren Abweichung vom Bindungswinkel, welches zu einer Relaxation oder Derelaxation in Bezug auf den Ausgangszustand führt. Der lineare Kontrast solcher Phasenmodifikationen ist verschwindend. Im Gegensatz dazu wurde gezeigt, daß sich der Kontrast in der Erzeugung der zweiten Harmonischen auf bis zu einen Faktor 2.5 beläuft. Ferner ist der Übergang bei höheren Pulsfluenzen zur polykristallinen Phase durch einen starken Einbruch in der SHG-Ausbeute gekennzeichnet. Wenngleich eine quantitative Auswertung dieser Messungen nicht ohne weiteres möglich ist, so läßt sich qualitativ die Abhängigkeit des SHG-Signals von der Phasenmodifikation konsistent mit dem Ausbilden innerer inhomogener Zugspannungen im Germaniumfilm erklären, welche die Inversionssymmetrie in dem unter Spannung stehenden Teilvolumen brechen. Mit Blick auf die mögliche Anwendung solcher oder ähnlicher Halbleiterfilme als optische Speicher, bietet die Erzeugung der zweiten Harmonischen mit ihrer hier nachgewiesenen Sensitivität für die induzierten Phasenmodifikationen

ein erhebliches Entwicklungs- bzw. Anwendungspotential.

