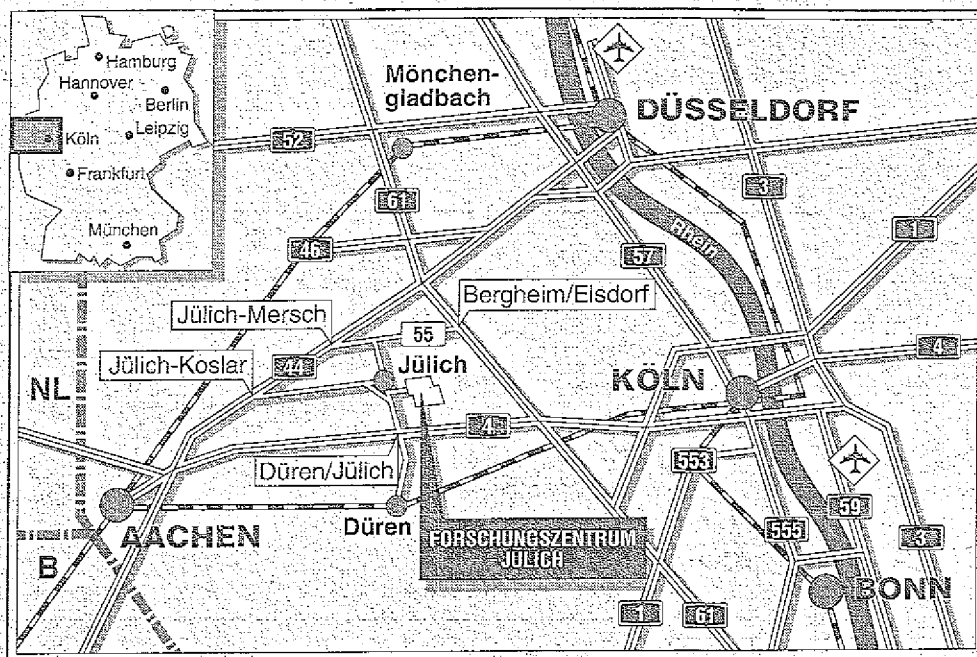


*Institut für Grenzflächenforschung
und Vakuumphysik*

**Nichtlineare optische Spektroskopie
an Grenzflächen**

Hans-Joachim Krause



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2810

ISSN 0944-2952

Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik Jül-2810

D-82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Nichtlineare optische Spektroskopie an Grenzflächen

Hans-Joachim Krause

1. The first part of the paper is devoted to the study of the properties of the function $f(x)$ defined by the equation

where α is a real number, $\alpha > 0$. It is shown that the function $f(x)$ is continuous and differentiable on the interval $(0, \infty)$. The derivative of the function is given by the formula

Abstract

Nonlinear optical spectroscopies using second-harmonic and sum-frequency generation are powerful techniques to examine properties of surfaces and interfaces. However, they have been applied only rarely so far, mainly because appropriate high-power laser systems with large and easy tunability are not commonly available. This work discusses the development of such a tunable laser source as well as the experimental setup for nonlinear-optical spectroscopy of surfaces and interfaces which is applied to the investigation of electronic and vibrational properties of silicon surfaces and interfaces.

The technique of optical parametric generation and amplification is utilized to achieve tunability. Intense radiation in the visible and near infrared is obtained from an optical parametric generator and amplifier with two lithium borate (LiB_3O_5) crystals pumped by the third harmonic of a picosecond Nd:YAG laser. A diffraction grating between the two crystals spectrally narrows the generated radiation. A subsequent optical parametric amplifier consisting of two silver gallium sulfide (AgGaS_2) crystals is used to extend the spectral range to the medium infrared.

The prominent feature of the system is the continuous tunability of the wavelength from $0.41\ \mu\text{m}$ (violet) to $12.9\ \mu\text{m}$ (medium infrared). Such a wavelength tunability by a factor of 30 has not been achieved by other laser systems so far. High conversion efficiencies and output pulse energies are obtained: the power of the pulses reaches up to 60 MW, with pulse durations of 15 to 19 ps. The advantage of this tunable high-power laser system over commonly used picosecond dye lasers is the much larger continuous tunability. Also, the output energy varies weaker with the wavelength than for dye lasers. Quick wavelength tuning is achieved by rotating the crystals and the grating. Due to these favorable properties, the laser system is a very convenient source for nonlinear-optical interface spectroscopy by second-harmonic generation (SHG) and sum-frequency generation (SFG). The large tunability allows the measurement of sum-frequency spectra with the excitation wavelength varying more than one order of magnitude.

The theoretical background of sum-frequency generation at interfaces is discussed. For the first time, an analytical relation between the sum-frequency intensity and the

ABSTRACT

tensor components of nonlinear interface susceptibility and nonlocal bulk susceptibility is explicitly given for (100) and (111) interfaces of cubic media.

Surface and interface properties of clean, oxidized and hydrogen-terminated silicon samples are investigated by SHG and SFG spectroscopy. Spectra of Si-SiO₂ interfaces exhibit a resonance band at 3.3 eV photon energy. Appearance and intensity of the band strongly depend on post-oxidation treatment, but not on oxide thickness. Likewise, the band is observed for clean Si(100)2×1 and Si(111)7×7 surfaces whereas it is absent on the wet-chemically prepared, hydrogen-terminated Si(100)1×1 and Si(111)1×1 surfaces. SHG measurements during oxygen adsorption on the clean Si(111)7×7 surface rule out Si dangling bonds to be responsible for the resonant enhancement. Comparison to the resonance of the linear bulk susceptibility of silicon at 3.4 eV, caused by direct E₁ interband transitions, allows to relate the resonance in the nonlinear susceptibility to direct interband transitions in a thin layer of silicon with vertically strained Si-Si bonds at the seldge of the clean surfaces and at the Si-SiO₂ interface. This interpretation is consistent with indications of distorted layers at the Si-SiO₂ interface, obtained from ion backscattering channeling data. It is also in agreement with models of the Si-SiO₂ interface that assume strained Si-Si-bonds to account for the U-shaped density of interfaces states commonly found in capacitance-voltage measurements.

Sum-frequency measurements of clean silicon surfaces reveal additional bands at 0.57 eV on the Si(100)2×1 surface and at 0.4 eV on the Si(111)7×7 surface. They appear upon adsorption of various molecules. These bands are therefore assigned to transitions incorporating states of silicon dangling bonds at the surface.

Further experiments explore the potential of sum-frequency generation for vibrational spectroscopy of adsorbate-covered surfaces and demonstrate the versatility of the laser system. A number of adsorbate and adsorbate-substrate vibrations on clean silicon surfaces are detected. The dissociative adsorption of water on the Si(100)2×1 surface and of ammonia on the Si(111)7×7 surface, previously investigated by electron energy loss spectroscopy (EELS) and infrared reflection absorption spectroscopy (IRAS), can also be observed by the nonlinear-optical technique. Also, the structural phase transition of the Si(100) surface from the 2×1-reconstructed monohydride phase to the unreconstructed dihydride phase upon adsorption of atomic hydrogen is observed with optical sum-frequency generation.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Entwurf und Aufbau eines durchstimmbaren Pikosekunden-Hochleistungslasersystems.....	3
2.1	Theoretische Beschreibung von Konversionsprozessen	6
2.1.1	Die Amplitudengleichungen und ihre Lösung.....	7
2.1.2	Phasenanpassung in doppelbrechenden Kristallen	13
2.1.3	Berechnung der Konversionseffizienz unter Berücksichtigung von Strahlprofilen.....	16
2.1.4	Konversionsbegrenzende Effekte und Probleme	18
2.1.5	Spontane parametrische Emission.....	25
2.2	Der optisch-parametrische Erzeuger und Verstärker (OPG/OPA) für das sichtbare und nah-infrarote Spektrum.....	27
2.2.1	Entwurf und Berechnung	28
2.2.2	Aufbau des Frequenzverdreifachers.....	34
2.2.3	Aufbau des OPG/OPA mit Dispersionsgitter	35
2.2.4	Experimentelle Ergebnisse.....	37
2.3	Der optisch-parametrische Verstärker (OPA) für das mittlere Infrarot.....	44
2.3.1	Entwurf und Berechnung	44
2.3.2	Aufbau	45
2.3.3	Experimentelle Ergebnisse.....	47
2.4	Übersicht über die Eigenschaften des Systems.....	51
3	Nichtlineare optische Spektroskopie an Grenzflächen	55
3.1	Theorie nichtlinear-optischer Prozesse zweiter Ordnung an Grenzflächen	57
3.1.1	Nichtlokale Volumenbeiträge	59
3.1.2	Grenzflächenbeiträge.....	63
3.1.3	Separation verschiedener Beiträge.....	66
3.1.4	Elektronische Grenzflächenspektroskopie: Übergänge zwischen Grenzflächenzuständen.....	69
3.1.5	Vibronische Grenzflächenspektroskopie: Raman- und Infrarotaktivität.....	71

3.2	Experimenteller Aufbau	73
3.2.1	SHG- und SFG-Messungen an Luft.....	74
3.2.2	SHG- und SFG-Messungen im Ultrahochvakuum.....	79
3.2.3	Signaldetektion und Datenerfassung	81
3.3	Elektronische Spektroskopie an Silizium-Oberflächen und Si-SiO ₂ -Grenzflächen	85
3.3.1	Silizium-Oberflächen und Si-SiO ₂ -Grenzflächen.....	86
3.3.2	Präparation von reinen, oxidierten und wasserstoffterminierten Silizium-Proben.....	89
3.3.3	Meßergebnisse: Die Resonanzbande bei 3.3 eV	91
3.3.4	Interpretation: Gedehnte Si-Si-Bindungen an der Grenzfläche.....	96
3.3.5	Meßergebnisse: Resonanzen bei 0.57 bzw. 0.4 eV	100
3.3.6	Interpretation: Freie Si-Bindungen	103
3.4	Schwingungsspektroskopie an Silizium-Oberflächen	105
3.4.1	Adsorbatschwingungen auf Silizium-Oberflächen	105
3.4.2	Probenpräparation.....	107
3.4.3	Meßergebnisse	108
3.4.4	Interpretation	112
4	Zusammenfassung	115
	Anhang	117
A	Lösung der Amplitudengleichungen	117
B	Phasenanpassung in biaxialen Kristallen	121
C	Kristallvergleich für Frequenzverdreifachung	123
D	Kristallauswahl für die optisch-parametrischen Erzeuger und Verstärker	126
E	Messung der Frequenzverdreifachungs-Effizienz.....	129
F	Einfacher kollinear Aufbau des LBO-OPG/OPA	133
G	Erzeuger und Verstärker mit Silberthiogallat.....	137
H	Strahlprofil- und Strahldivergenzmessungen.....	140
I	Bandbreitemessungen	142
K	Autokorrelationsmessungen.....	143
L	Koeffizienten für Summenfrequenzerzeugung auf der (100)- und der (111)-Fläche	146
	Literaturverzeichnis	151

1 Einleitung

Seit *Franken et al.* 1961 erstmals die Frequenzverdopplung von Laserlicht gelang [1], hat sich die nichtlineare Optik zu einem wichtigen Forschungsgebiet der Physik entwickelt. Diese Arbeit widmet sich zwei Teilgebieten der nichtlinearen Optik: einerseits der effizienten Frequenzwandlung von Laserstrahlung in speziellen Kristallen, die den Bau weit durchstimmbarer Laserquellen erlaubt, andererseits der Erzeugung der zweiten Harmonischen (*Second-Harmonic Generation*, SHG) und der Summenfrequenz-erzeugung (*Sum-Frequency Generation*, SFG) an Grenzflächen. Obwohl die Grenzflächenempfindlichkeit dieser optischen Prozesse schon lange bekannt ist [2], haben sie sich erst in den letzten Jahren als vielseitige Methoden zur Untersuchung von Grenzflächeneigenschaften etabliert [3,4].

Im Gegensatz zur Streuung niederenergetischer Elektronen und Atome, die ihre Oberflächenempfindlichkeit aus der geringen Eindringtiefe massiver Teilchen in Festkörpern ableitet, sind die nichtlinear-optischen Untersuchungsmethoden nicht auf Festkörper-Vakuum-Grenzflächen beschränkt. Mit SHG und SFG kann man alle mit Licht zugänglichen Grenzflächen untersuchen. Besonders interessant ist der Einsatz dieser Methoden bei Grenzflächen, für die nur wenige alternative Untersuchungsmethoden existieren, wie z.B. Grenzflächen zwischen Festkörpern und Flüssigkeiten oder zwischen zwei Festkörpern.

Bei den meisten nichtlinear-optischen Untersuchungen von Grenzflächeneigenschaften wurde bisher die zweite Harmonische mit einer festen Laserwellenlänge erzeugt. Auf diese Weise konnten Rückschlüsse auf die Symmetrie von Grenzflächen [5,6] gezogen und Adsorbate mit Empfindlichkeiten im Submonolagenbereich [7,8] nachgewiesen werden.

Weiterführende Erkenntnisse über elektronische und vibronische Grenzflächeneigenschaften gewinnt man durch Experimente mit variabler Anregungswellenlänge. Elektronische und vibronische Übergänge in der Grenzfläche lassen sich als Resonanzen in den Spektren erkennen. Das erste elektronische SHG-Spektrum haben *Heinz et al.* 1982 an einer auf Glas adsorbierten Monolage von Farbstoffmolekülen gemessen [9]. *Zhu et al.* gelang 1987 erstmals die Beobachtung von Schwingungen eines monolagendicken Adsorbats mit Summenfrequenzspektroskopie [10]. Ein wesentlicher Grund dafür, daß bisher nur vereinzelt spektroskopische Untersuchungen von Grenzflächen mit nichtlinear-optischen Methoden durchgeführt worden sind, ist der Mangel an geeigneten durchstimmbaren Hochleistungslasersystemen.

Im ersten Abschnitt dieser Arbeit wird die Entwicklung und der Aufbau eines für derartige Anwendungen geeigneten Hochleistungs-Lasersystems vorgestellt. Es basiert auf dem Prinzip der optisch-parametrischen Erzeugung und Verstärkung. Jüngere Erfolge in der Kristallzucht erlauben den Einsatz der neuen nichtlinear-optischen Kristalle Lithiumborat [11] und Beta-Bariumborat [12], die sich durch eine Reihe hervorragender Eigenschaften auszeichnen. Ihr Einsatz ermöglicht den Aufbau besonders leistungsfähiger parametrischer Lasersysteme. Das in dieser Arbeit vorgestellte System zeichnet sich aus durch eine bisher unerreichte weite lückenlose Durchstimmbarkeit vom Violetten bis ins mittlere Infrarot. Seine Entwicklung und sein Aufbau wird in dieser Arbeit sehr ausführlich behandelt, da es exemplarisch für einen neuen Typ durchstimmbarer Hochleistungslaserquellen ist. Derartige Systeme werden über die Grenzflächenspektroskopie hinaus eine breite Palette von Anwendungen finden.

Der zweite Abschnitt widmet sich der SHG- und SFG-Spektroskopie mit diesem Hochleistungslasersystem. Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt dabei auf elektronischen Eigenschaften von Silizium-Grenzflächen. Obwohl die Silizium-Siliziumdioxid-Grenzfläche aufgrund ihrer technologischen Relevanz die meistuntersuchte Grenzfläche zwischen zwei Festkörpern ist, ist ihre Struktur noch nicht vollständig verstanden. Andererseits sind die strukturellen und elektronischen Eigenschaften der reinen, rekonstruierten Si(100)2×1 und Si(111)7×7-Oberflächen sehr gut bekannt. Durch Vergleich der Meßergebnisse von Silizium-Siliziumdioxid-Grenzflächen mit den Spektren reiner und adsorbatbedeckter Silizium-Oberflächen werden Erkenntnisse über die atomare Struktur der Grenzfläche gewonnen. Merkmale gedehnter Bindungen an der Grenzfläche lassen sich in den Spektren identifizieren. Reine Silizium-Oberflächen zeigen Resonanzen von elektronischen Übergängen unter Beteiligung freier Silizium-Bindungen. Ferner werden vibronische Summenfrequenzspektren vorgestellt, die eine Reihe von Adsorbaten auf reinen Silizium-Flächen nachweisen.

Unsere nichtlinear-optischen Messungen an Grenzflächen zeigen einerseits die Vielseitigkeit des entwickelten Lasersystems, andererseits das Potential der nichtlinear-optischen Methoden bei der Untersuchung elektronischer und vibronischer Grenzflächeneigenschaften.

2 Entwurf und Aufbau eines durchstimmbaren Pikosekunden-Hochleistungslasersystems

Man benötigt für die nichtlineare optische Spektroskopie an Grenzflächen ein Hochleistungslasersystem mit einem möglichst weiten Durchstimmbereich. Nur gepulste Systeme können die erforderlichen hohen Intensitäten liefern. Relativ weit verbreitet sind Laser mit Pulsdauern von einigen Nanosekunden, doch Hochleistungslaser, die Piko- oder sogar Femtosekundenpulse liefern, haben in letzter Zeit immer mehr an Bedeutung gewonnen. Die höchsten Intensitäten sind mit Femtosekundenlasern erzielbar. In der nichtlinear-optischen Grenzflächenspektroskopie erhält man mit solchen Pulsen zwar die höchsten Signale, muß allerdings die durch die Fourierbegrenzung bedingte große Frequenzbandbreite der Pulse in Kauf nehmen. Man kann keine hohe Energieauflösung erreichen. Vom Gesichtspunkt der Spektroskopie bieten sich daher Pulse im Pikosekundenbereich als besonders vorteilhaft an. Sie sind auch im Hinblick auf in Zukunft geplante zeitaufgelöste Messungen gut geeignet, weil sie die Messung von vibronischen Relaxationszeiten an Halbleitergrenzflächen erlauben.

Als Pumplaser durchstimmbarer Pikosekunden-Lasersysteme dienen meist modengekoppelte Nd-Laser. In der Regel werden damit Farbstofflaser gepumpt, um durchstimbare Strahlung im sichtbaren und nahen Infrarotbereich zu erhalten. Dies ist jedoch aus mehreren Gründen eine unbefriedigende Lösung: Der Durchstimmbereich, der mit einem Farbstoff zu erzielen ist, ist recht klein. Um allein den gesamten sichtbaren Spektralbereich abzudecken, sind etwa 20 Farbstoffe vonnöten. Der Wechsel der Farbstoffe ist sehr zeitaufwendig und wegen der Giftigkeit der Farbstoffe und der Lösungsmittel auch nicht ungefährlich. Innerhalb der Emissionsbande eines Farbstoffs variiert die erzeugte Leistung stark mit der Frequenz und nimmt an den Rändern rasch ab (vgl. Abb. 2.25). Zudem können weite Infrarotbereiche nicht erreicht werden, da keine geeigneten Laserfarbstoffe zur Verfügung stehen.

Alternativ zu Farbstofflasern können optisch-parametrische Systeme verwendet werden. Basierend auf dem Prinzip der optisch-parametrischen Erzeugung und Verstärkung in nichtlinear-optischen Kristallen, erlauben solche Festkörper-Lasersysteme ein schnelles und einfaches Durchstimmen über einen sehr großen Wellenlängenbereich

bei schwacher Abhängigkeit der Ausgangsleistung von der Wellenlänge. Das Durchstimmen geschieht meist durch einfaches Verdrehen der Kristalle gegen den Pumpstrahl. Solche Systeme sind seit der Vorstellung des ersten optisch-parametrischen Oszillators 1965 durch *Giordmaine und Miller* mit verschiedenen Kristallen und Pumplasern realisiert worden [13,14,15]. Die optisch-parametrische Frequenzwandlung ist am einfachsten mit Pikosekundenpulsen zu realisieren. Im Nanosekunden-Bereich müssen zur parametrischen Erzeugung durchstimmbarer Strahlung optisch parametrische Oszillatoren (OPO) verwendet werden, um die nötige effektive Kristalllänge durch Vielfachdurchgang zu erreichen. Mit Femtosekundenpulsen bekommt man Probleme durch die Gruppengeschwindigkeitsdispersion in den nichtlinear-optischen Kristallen.

Im sichtbaren Spektralbereich blieb den optisch-parametrischen Systemen ein Durchbruch gegenüber Farbstofflasern wegen zu geringer Konversionseffizienzen und wegen Betriebsschwierigkeiten aufgrund niedriger Schadensschwellen der verwendeten Kristalle bisher versagt. Die Entwicklung der neuen nichtlinear-optischen Kristalle Lithiumborat (LiB_3O_5 , LBO) [11] und Beta-Bariumborat (BaB_2O_4 , BBO) [12], die sich durch große nichtlineare Koeffizienten, hohe Schadensschwellen und weitere günstige Eigenschaften gegenüber anderen Kristallen auszeichnen, hat das Interesse an parametrischen Systemen im sichtbaren Spektrum in den letzten Jahren neu erweckt.

Häufiger verwendet wurden optisch-parametrische Systeme für die Erzeugung durchstimmbarer Pikosekundenpulse im mittleren Infrarot. Insbesondere Systeme, die den nichtlinear-optischen Kristall Lithiumniobat verwenden, sind weit verbreitet [14,16,17]. Sie sind relativ einfach aufzubauen und haben große Durchstimmbereiche. Zwei alternative Methoden zur Erzeugung durchstimmbarer Pikosekundenpulse im mittleren Infrarot sind ebenfalls weit verbreitet: einerseits Differenzfrequenzerzeugung (*Difference Frequency Generation*, DFG) [18,19] zwischen Farbstofflasern (z.B. Infrarot-Wanderwellen-Farbstofflasern [20]) und der Fundamentalen oder zweiten Harmonischen des Nd-Pumplasers; andererseits auf dem Prinzip der stimulierten Anti-Stokes-Raman-Streuung basierende Frequenzwandler, sogenannte Raman-Laser [21]. Beide Methoden sind allerdings nur geeignet für den mittleren Infrarotbereich ab etwa $3\text{ }\mu\text{m}$ Wellenlänge.

Die im Folgenden dargestellten theoretischen Betrachtungen zu optisch-parametrischen Systemen wurden vor dem Aufbau des in dieser Arbeit vorgestellten Systems durchgeführt. Sie haben uns einerseits in der Überzeugung bestärkt, daß optisch-parametrische Systeme für Anwendungen in der nichtlinear-optischen Grenzflächenspektroskopie Farbstofflasern und Raman-Lasern überlegen sind,

andererseits konnten Systemparameter optimiert werden, so daß ein zielgerichteter, schneller Aufbau möglich wurde. In Kapitel 2.1 wird die Berechnung eines Drei-Wellen-Mischprozesses, der uns bei allen Komponenten eines parametrischen Systems wiederbegegnet, ausführlich erläutert und diskutiert. Die folgenden beiden Kapitel widmen sich den Komponenten des Systems, dem optisch-parametrischen Erzeuger und Verstärker für das Sichtbare und Nah-Infrarote sowie dem optisch-parametrischen Verstärker für den mittleren Infrarotbereich. Dargestellt sind jeweils die für den Entwurf durchgeführten Berechnungen der Kristalleigenschaften und Betriebsparameter, gefolgt vom Aufbau und den experimentell ermittelten Ergebnissen. Das Schlußkapitel 2.4 gibt einen schnellen Überblick über die Leistungsdaten des Gesamtsystems.

2.1 Theoretische Beschreibung von Konversionsprozessen

Die physikalischen Prozesse, die den Komponenten unseres parametrischen Lasersystems zugrunde liegen, sind die nichtlinear-optischen Prozesse der Erzeugung der zweiten Harmonischen (*Second Harmonic Generation*, SHG), der Summenfrequenzerzeugung (*Sum-Frequency Generation*, SFG) und der optisch-parametrischen Verstärkung (*Optical Parametric Amplification*, OPA). Alle drei Prozesse sind nichtlinear-optische Prozesse zweiter Ordnung, sogenannte Drei-Wellen-Mischprozesse. Sie treten nur bei hohen elektrischen Feldstärken auf, bei denen die in der gewöhnlichen Optik gebräuchliche lineare Näherung $P \propto E$ ungültig wird. Man kann sie im Photonenbild als Drei-Photonen-Prozesse verstehen (vgl. Abb. 2.1).

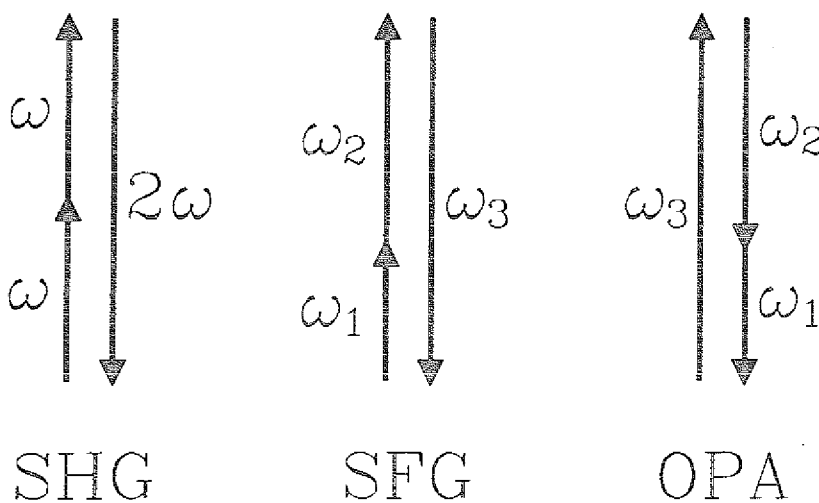


Abb. 2.1.
Schematische
Darstellung von
Drei-Photonen-
Prozessen.

Der Energiesatz

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_3 \quad (2.1)$$

ist dabei erfüllt. Der Impulssatz

$$k_1 + k_2 = k_3 \quad (2.2)$$

muß nicht erfüllt sein. Allerdings sind dann nur Energiekonversionen von der Größenordnung 10^{-8} erreichbar. Bei Erfüllung des Impulssatzes läßt sich aber nahezu vollständige Konversion erreichen, wie die Betrachtung in Kapitel 2.1.1 zeigen wird. Bei der Berechnung machen wir die folgenden Annahmen, die eine analytische Beschreibung erheblich vereinfachen:

- Die Wellen sind eben und monochromatisch.
- Die Gruppengeschwindigkeit der Welle ist gleich der Phasengeschwindigkeit.
- Der Kristall ist absorptionsfrei für die betrachteten Frequenzen.
- Es gilt die Näherung der langsam veränderlichen Amplituden, d.h. die Amplitudenänderungen der Wellen durch die nichtlineare Wechselwirkung geschieht auf sehr viel größeren Längenskalen als die Wellenlängen [3].
- Nichtlineare optische Prozesse höherer Ordnung sind vernachlässigbar [22].

Die letzten beiden Punkte sind in unserem Falle erfüllt. Die ersten drei Annahmen sind jedoch nicht gerechtfertigt. Nach Ermittlung der allgemeinen Lösung in Kap. 2.1.1 bzw. Anhang A werden die durch den Wegfall dieser Voraussetzungen erforderlichen Korrekturen und Abschätzungen in den Kapiteln 2.1.3 und 2.1.4 berücksichtigt.

2.1.1 Die Amplitudengleichungen und ihre Lösung

Die Theorie geht zurück auf *Armstrong et al.* [23]. Aus den Maxwell-Gleichungen zur Beschreibung elektromagnetischer Felder in Materie erhält man die Wellengleichung

$$\left[\nabla \times (\nabla \times) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}(\mathbf{r}, t) . \quad (2.3)$$

In der gewöhnlichen Optik wird für die Polarisation $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ des Mediums die Näherung $\mathbf{P} \propto \mathbf{E}$ angewendet. Im Falle starker elektrischer Felder werden jedoch auch nichtlineare Beiträge der Polarisation wichtig. Wir führen die Taylorentwicklung der Fourieramplituden weiter bis zum quadratischen Term im elektrischen Feld

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(\mathbf{k}, \omega) &= \mathbf{P}^{(1)}(\mathbf{k}, \omega) + \mathbf{P}^{(2)}(\mathbf{k}, \omega) \\ &= \epsilon_0 \sum_l \chi^{(1)}(\omega_l) \mathbf{E}_l(\mathbf{k}_l, \omega_l) + \epsilon_0 \sum_{l,m} \chi^{(2)}(\omega = \omega_l + \omega_m) : \mathbf{E}_l(\mathbf{k}_l, \omega_l) \mathbf{E}_m(\mathbf{k}_m, \omega_m) \end{aligned} \quad (2.4)$$

Dieser Term koppelt Fourierkomponenten verschiedener Frequenzen. Elektrische Felder der Frequenzen ω_l und ω_m induzieren eine Polarisation der Frequenz $\omega = \omega_l + \omega_m$.

Wir betrachten jetzt den Spezialfall dreier beteiligter Frequenzkomponenten, den Drei-Wellen-Mischprozeß mit ω_1 , ω_2 und $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$. Dann zerfällt die Wellengleichung in drei gekoppelte Differentialgleichungen für die Fourieramplituden zu diesen Frequenzen:

$$\begin{cases} \left[\nabla \times (\nabla \times) - \frac{\omega_1^2}{c^2} \epsilon_1(\omega_1) \right] E_1(k_1, \omega_1) = -\frac{\omega_1^2}{c^2} \chi^{(2)}(\omega_1 = -\omega_2 + \omega_3) E_2^*(k_2, \omega_2) E_3(k_3, \omega_3) \\ \left[\nabla \times (\nabla \times) - \frac{\omega_2^2}{c^2} \epsilon_2(\omega_2) \right] E_2(k_2, \omega_2) = -\frac{\omega_2^2}{c^2} \chi^{(2)}(\omega_2 = -\omega_1 + \omega_3) E_3(k_3, \omega_3) E_1^*(k_1, \omega_1) \\ \left[\nabla \times (\nabla \times) - \frac{\omega_3^2}{c^2} \epsilon_3(\omega_3) \right] E_3(k_3, \omega_3) = -\frac{\omega_3^2}{c^2} \chi^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) E_1(k_1, \omega_1) E_2(k_2, \omega_2) \end{cases} \quad (2.5)$$

Wir nehmen an, daß die Propagationsrichtung aller drei Wellen die z-Richtung sei und separieren die Gleichungen in die Anteile parallel und senkrecht zur Ausbreitungsrichtung.

$$\nabla^2 E_{\perp} + \frac{\omega_i^2}{c^2} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{E})_{\perp} = -\frac{\omega_i^2}{c^2} \mathbf{P}_{\perp}^{(2)} \quad (2.6)$$

$$\nabla \cdot [(\mathbf{e} \cdot \mathbf{E})_{\parallel} + \mathbf{P}_{\parallel}^{(2)}] = 0 \quad (2.7)$$

Im Gegensatz zu einem linearen Medium, in dem die komplexe elektrische Feldamplitude $\mathcal{E}$ sich bei der Wellenpropagation in z-Richtung nicht ändert, ist in einem nichtlinearen Medium die nichtlineare Wechselwirkung mit den anderen Frequenzen verantwortlich für eine langsame Änderung der Amplitude mit der Strecke z im Kristall.

$$E_{\perp} = \frac{1}{2} [\mathcal{E}(z) e^{i(kz - \omega t)} + \mathcal{E}^*(z) e^{-i(kz - \omega t)}] \quad (2.8)$$

In physikalisch realisierbaren Situationen findet der Energietransfer zwischen den Wellen verschiedener Frequenzen auf Längenskalen statt, die sehr viel größer als die Wellenlänge sind. Die Amplituden der elektrischen Felder ändern sich über eine Wellenlänge hinweg praktisch nicht. Typische Kristalllängen für effiziente Frequenzkonversion sind 1 cm, typische Wellenlängen hingegen 1 μm . Daher ist die Näherung der langsam veränderlichen Amplituden [3] gerechtfertigt:

$$\left| \frac{\partial^2 \mathcal{E}(z)}{\partial z^2} \right| \ll \left| k \frac{\partial \mathcal{E}(z)}{\partial z} \right| \quad (2.9)$$

Das bedeutet, daß die zweiten Ableitungen in den Gleichungen für die senkrechte Komponente weggelassen werden können.

Man erhält aus (2.5) das folgende Differentialgleichungssystem für die Amplituden der elektrischen Felder:

$$\begin{aligned}\frac{d\mathcal{E}_1(z)}{dz} &= \frac{i\omega_1}{cn_1} d_{\text{eff}} \mathcal{E}_2^*(z) \mathcal{E}_3(z) e^{-i\Delta k z} \\ \frac{d\mathcal{E}_2(z)}{dz} &= \frac{i\omega_2}{cn_2} d_{\text{eff}} \mathcal{E}_1^*(z) \mathcal{E}_3(z) e^{-i\Delta k z} \\ \frac{d\mathcal{E}_3(z)}{dz} &= \frac{i\omega_3}{cn_3} d_{\text{eff}} \mathcal{E}_1(z) \mathcal{E}_2(z) e^{i\Delta k z}\end{aligned}\quad (2.10)$$

mit der Wellenvektordifferenz

$$\Delta k = k_3 - k_2 - k_1 \quad (2.11)$$

und den Brechungsindizes

$$n_i = \sqrt{\epsilon(\omega_i)} \quad (2.12)$$

der Wellen ω_i im Kristall. Die Gleichungen enthalten den gebräuchlichen Parameter d_{eff} für die Stärke der nichtlinearen Wechselwirkung, er läßt sich aus dem Tensor 3. Stufe $\chi_{ijk}^{(2)}$ der nichtlinearen Suszeptibilitäten über

$$d_{\text{eff}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 b_{3i} \chi_{ijk}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) b_{2j} b_{1k} \quad \text{mit} \quad b_l = \frac{\mathbf{E}(\omega_l)}{|\mathbf{E}(\omega_l)|} \quad (2.13)$$

berechnen. Im Falle vernachlässigbarer Absorption ist $\chi_{ijk}^{(2)}$ invariant unter Permutation der Frequenzen ω_1 , ω_2 und ω_3 [3].

Die allgemeine Lösung des Differentialgleichungssystems (2.10) stammt von *Armstrong* [23], sie ist im Anhang A skizziert. Drei Spezialfälle machen die Vielfalt der Lösungen [24] besonders deutlich:

- Summenfrequenzerzeugung (SFG) mit vernachlässigbarer Pumpverarmung (Grenzfall kleiner Konversionen)
- Summenfrequenzerzeugung mit Photonengleichgewicht und mit exakter Phasenanpassung ($\Delta k=0$)
- Parametrische Verstärkung (OPA) mit exakter Phasenanpassung ($\Delta k=0$) im Grenzfall eines kleinen Eingangssignals

Anstelle der elektrischen Feldamplituden schreiben wir die Lösungen mit den direkt meßbaren Intensitäten der Wellen:

$$I(z) = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c n |\mathcal{E}(z)|^2 \quad (2.14)$$

Die nichtlineare Kopplung des Mediums ist in der Konstanten

$$C = d_{\text{eff}} \sqrt{\frac{2 \omega_1 \omega_2}{\varepsilon_0 c^3 n_1 n_2 n_3}} \quad (2.15)$$

enthalten. Sie ist eine zweckmäßige Variable zur Charakterisierung der Nichtlinearität eines Kristalls, da die in den folgenden Lösungen als Argument auftretende Größe $\eta_0 = C^2 z^2 I$ (*nonlinear Drive*, wir nennen sie Konversionskoeffizient) konversionsbestimmend ist.

Summenfrequenzerzeugung (SFG) mit vernachlässigbarer Pumpverarmung (Grenzfall kleiner Konversionen):

Die Lösung mit den Randbedingungen

$$I_1(z) = \text{const.}, \quad I_2(z) = \text{const.}, \quad I_3(0) = 0 \quad (2.16)$$

lautet:

$$I_3(z) = \frac{\omega_3^2}{\omega_1 \omega_2} C^2 z^2 I_1 I_2 \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2} \Delta k z\right)}{\left(\frac{1}{2} \Delta k z\right)^2}. \quad (2.17)$$

Abb. 2.2 zeigt das Verhalten dieser Lösung als Funktion des Produktes zwischen Kristalllänge und Phasendifferenz.

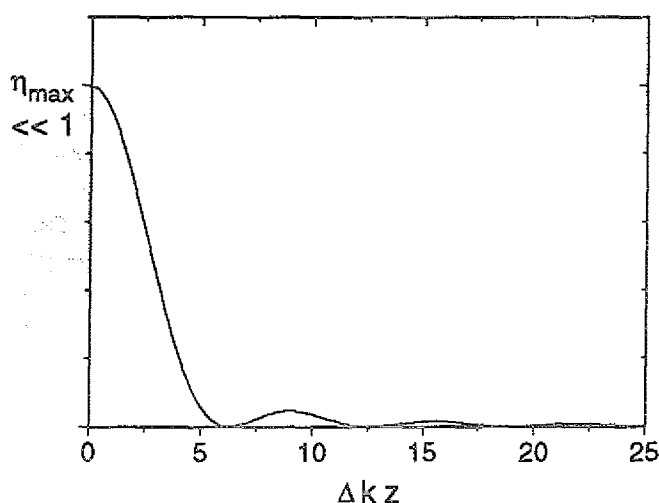


Abb. 2.2.
Summenfrequenz-
Konversionseffizienz
als Funktion des
Produktes von
Kristalllänge und
Phasendifferenz. Die
Maximalkonversion
muß nach Voraus-
setzung sehr viel
kleiner als 1 sein.

Die Randbedingung ist z.B. erfüllt, wenn die Phasendifferenz Δk groß ist. Dann oszilliert die erzeugte Summenfrequenz-Intensität und wird nie so groß, daß ein signifikanter Anteil der Pumpphotonen in Photonen der Summenfrequenz umgewandelt wird. Sie ist aber auch im Falle kleiner Kristalllängen z erfüllt: dann wächst das Summenfrequenzsignal mit dem Quadrat der Wegstrecke z im Medium. In beiden Fällen ist die Summenfrequenzintensität dem Produkt der beiden Pumpintensitäten proportional.

Man sieht sofort, daß das Verschwinden der Wellenvektordifferenz Δk notwendige Bedingung für das Erzielen hoher Konversionseffizienzen ist.

Summenfrequenzzeugung mit Photonengleichgewicht und mit exakter Phasenanpassung ($\Delta k=0$):

Die Lösung unter den Randbedingungen

$$\frac{I_1}{\omega_1} = \frac{I_2}{\omega_2}, \quad I_3(0) = 0 \quad \text{und} \quad \Delta k = 0 \quad (2.18)$$

lautet

$$I_3(z) = \frac{\omega_3}{\omega_2} I_2 \tanh^2 \left(C z \sqrt{\frac{\omega_3}{\omega_1} I_1} \right). \quad (2.19)$$

Die erste Randbedingung bedeutet nichts anderes, als daß die Photonenzahlen der beiden Eingangswellen bei den Frequenzen ω_1 und ω_2 gleich sind. Im Falle exakter Phasenanpassung ist die Konversion zur Summenfrequenz ω_3 nach der Theorie monoton wachsend mit der Kristalllänge und erreicht im Grenzfall großer Wechselwirkungslängen z den Wirkungsgrad 1, d.h. vollständige Konversion. Es tritt keine Rückkonversion auf.

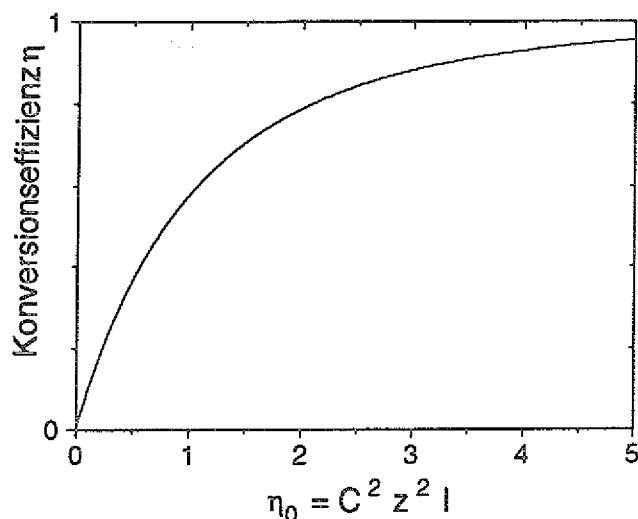


Abb. 2.3.
Summenfrequenz-
Konversionseffizienz
im Falle von Photo-
nengleichgewicht
und exakter Phasen-
anpassung. Die
Konversionseffizienz
nähert sich asympto-
tisch der vollstän-
digen Konversion 1.

Im Falle von SHG mit exakter Phasenanpassung ist die erste Randbedingung des Photonengleichgewichtes immer erfüllt. In der Praxis hat man jedoch eine Reihe konversionsbegrenzender Effekte, die in Kapitel 2.1.4 noch ausführlich diskutiert werden, so daß man vollständige Konversion nicht erreichen wird.

Parametrische Verstärkung (OPA) mit exakter Phasenanpassung ($\Delta k=0$) im Grenzfall eines kleinen Eingangssignals:

Die Berechnung des allgemeinen Falles der parametrischen Verstärkung müssen wir auf die allgemeine Lösung im Anhang A verweisen. Es gibt jedoch einen wichtigen Spezialfall, in dem die Lösung sehr einfach wird. Unter den Randbedingungen

$$I_1 \ll I_3, \quad I_2(0) = 0, \quad \Delta k = 0 \quad (2.20)$$

erhält man die Lösung

$$I_1(z) = I_1(0) \left[1 + \sinh^2 \left(C z \sqrt{I_3} \right) \right] \xrightarrow{C z \sqrt{I_3} \rightarrow \infty} \frac{I_1(0)}{4} \exp \left(C^2 z^2 I_3 \right) \quad (2.21)$$

Das bedeutet, ein sehr kleines Eingangssignal wird in einem nichtlinearen Kristall bei Vorliegen exakter Phasenanpassung und Vorhandensein einer starken Pumpwelle bis zum Eintreten der Pumpverarmung exponentiell verstärkt. Diesen Effekt nutzt man bei der parametrischen Erzeugung aus der spontanen parametrischen Emission (Kap. 2.1.5) heraus aus, er ist die wesentliche Voraussetzung für den Betrieb eines parametrischen Erzeugers.

2.1.2 Phasenanpassung in doppelbrechenden Kristallen

Entweder den Differentialgleichungen (2.10) direkt oder ihren eben vorgestellten Lösungen entnimmt man, daß eine hohe Konversionseffizienz nur dann zu erzielen ist, wenn die Wellenvektordifferenz $\Delta k = k_3 - k_2 - k_1$ zwischen den drei Wellen klein ist, so daß der Term $\sin(\Delta k z)$ über die Kristalllänge hinweg ein konstantes Vorzeichen behält. Nur dann erhält man einen stetigen Energietransfer von einer Welle zur anderen. Physikalisch entspricht das Verschwinden von Δk der Erhaltung des Impulses.

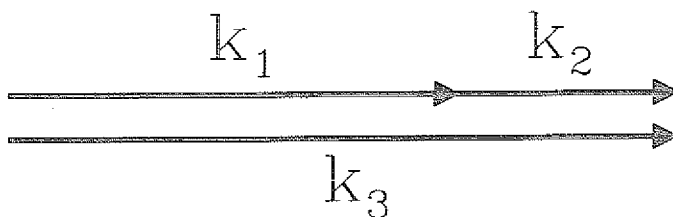


Abb. 2.4.

Kollineare Phasenanpassung
 $k_1 + k_2 = k_3$ eines Drei-Wellen-
 Mischprozesses $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$.

Im allgemeinen verhindert die Dispersion des Kristalls, d.h. die Änderung seines Brechungsindex mit der Frequenz des Lichtes, daß die Wellenvektordifferenz verschwindet. Dies wird ersichtlich, wenn man die Wellenvektordifferenz Δk aus Gleichung (2.11) mit den Brechungsindizes der Wellen wie folgt schreibt

$$\Delta k = \frac{1}{c}(n_3\omega_3 - n_1\omega_1 - n_2\omega_2) \quad (2.22)$$

Im Falle von SHG entartet die Bedingung $\Delta k = 0$ zu $n_{2\omega} = n_\omega$. In normal dispersiven optisch isotropen Medien ist sie nicht erfüllbar. In doppelbrechenden Kristallen, bei denen der Brechungsindex von der Strahlrichtung und der Polarisation des Lichtes abhängt, läßt sich die sogenannte Phasenanpassung $\Delta k = 0$ jedoch realisieren.

Betrachten wir einen beliebigen Kristall, der für die Frequenzen $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ transparent sein möge. Der Tensor der linearen dielektrischen Konstanten ϵ ist symmetrisch, also auf Hauptachsen transformierbar. Im absorptionsfreien Frequenzbereich des Kristalls gilt $\epsilon_i = n_i^2$ für die drei Hauptachsen x,y,z. Für die dielektrische Verschiebung $\mathbf{D}$ läßt sich die Beziehung

$$w_e = \frac{1}{2} \mathbf{E} \cdot \mathbf{D} = \frac{1}{2\epsilon_0} \left(\frac{D_x^2}{n_x^2} + \frac{D_y^2}{n_y^2} + \frac{D_z^2}{n_z^2} \right) = \text{const.} \quad (2.23)$$

herleiten [25]. Der Vektor $\mathbf{D}$ beschreibt also bei Änderung der Propagationsrichtung $\mathbf{k}$ der Welle durch den Kristall ein Ellipsoid mit den Hauptachsen n_i^2 , das sogenannte *Indexellipsoid*.

Man kann die Kristalle hinsichtlich ihres optischen Verhaltens in drei Klassen einteilen [25]:

Kristallsystem	triklin monoklin rhombisch	trigonal tetragonal hexagonal	kubisch
Hauptachsen x, y, z (dielektrische Achsen)	drei feste Achsen	eine feste, zwei frei drehbare Achsen	drei frei drehbare Achsen
Indexellipsoid (Normalenellipsoid)	dreiaxsiges Ellipsoid	Rotationsellipsoid	Kugel
Optische Achsen	zwei (biaxial)	eine (uniaxial)	keine (isotrop)
Beispiel	LBO	AgGaS ₂	GaAs

Als *optische Achsen* bezeichnet man die Propagationsrichtungen, entlang derer die Phasengeschwindigkeit der Welle unabhängig von der Polarisationsrichtung $\mathbf{D}$ ist. Optisch uniaxiale Kristalle besitzen eine optische Achse, die mit einer Symmetrieachse des Kristalls identisch ist. Zwei Hauptachsen-Brechungsindizes sind gleich und bilden den sogenannten ordentlichen Index $n_o = n_x = n_y$, den dritten Hauptachsen-Brechungsindex n_z nennt man außerordentlichen Index n_e . Man unterscheidet positiv uniaxiale und negativ uniaxiale Kristalle gemäß

$$\begin{aligned} \text{positiv uniaxial: } n_e &> n_o \\ \text{negativ uniaxial: } n_e &< n_o \end{aligned} \quad (2.24)$$

Für Wellenpropagation entlang einer durch den Polarwinkel θ gegenüber der optischen Achse charakterisierten Richtung gibt es zwei aufeinander senkrechte Polarisationsrichtungen, für die die zugehörigen Brechungsindizes extremal werden. Für negativ uniaxiale Kristalle lassen sich diese beiden Brechungsindizes n_+ und n_- schreiben als:

$$n_- = \frac{1}{\sqrt{\frac{\cos^2 \theta}{n_o^2} + \frac{\sin^2 \theta}{n_e^2}}}, \quad n_+ = n_o. \quad (2.25)$$

Bei biaxialen Kristallen ist die Mathematik ungleich komplizierter [26,27,28], wir behandeln sie im Anhang B.

Phasenanpassung läßt sich auf verschiedene Weisen realisieren. Nehmen wir o.B.d.A.

$$\omega_1 \leq \omega_2 < \omega_3 \quad (2.26)$$

an und setzen normale Dispersion voraus (Abb. 2.6). Dann ist die Phasenanpassungsbedingung (2.27) mit maximal drei Polarisationskombinationen erfüllbar [29]:

$$\begin{aligned} \text{Typ I: } n_{1+} \omega_1 + n_{2+} \omega_2 &= n_{3-} \omega_3 \\ \text{Typ II: } n_{1-} \omega_1 + n_{2+} \omega_2 &= n_{3-} \omega_3 \\ \text{Typ III: } n_{1+} \omega_1 + n_{2-} \omega_2 &= n_{3-} \omega_3 \end{aligned} \quad (2.27)$$

Je nach Stärke der Doppelbrechung sind entweder nur Typ I oder Typ I und II oder sogar alle drei Phasenanpassungstypen in dem betrachteten Kristall möglich.

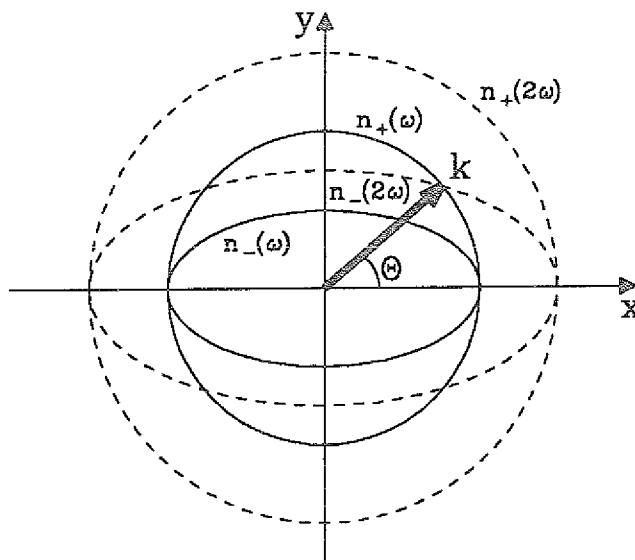


Abb. 2.5.
Phasenanpassung für Typ I-SHG in einem negativ uniaxialen Kristall. In der Propagationsrichtung k gilt $n_-(2\omega) = n_+(\omega)$. Damit ist die Phasenanpassungsgleichung (Gleichung 2.22) erfüllt.

Die Phasenanpassungsbedingung für Typ I-SHG in uniaxialen Kristallen läßt sich graphisch bestimmen, wie in Abb. 2.5 demonstriert. Die Schnittpunkte der Ellipse $n_+(2\omega)$ mit dem Kreis $n_-(\omega)$ liefern die Richtungen k mit Phasenanpassung $\Delta k=0$. Man kann die Phasenanpassung auch mit der Dispersionskurve (Abb. 2.6) veranschaulichen. Sie ist möglich unter der Voraussetzung, daß die Dispersion nicht zu stark und die Doppelbrechung genügend groß ist. Welche Phasenanpassungstypen möglich sind und welche Propagationsrichtungen dazu gehören, muß im allgemeinen durch numerisches Lösen der transzendenten Gleichung aus (2.27) ermittelt werden.

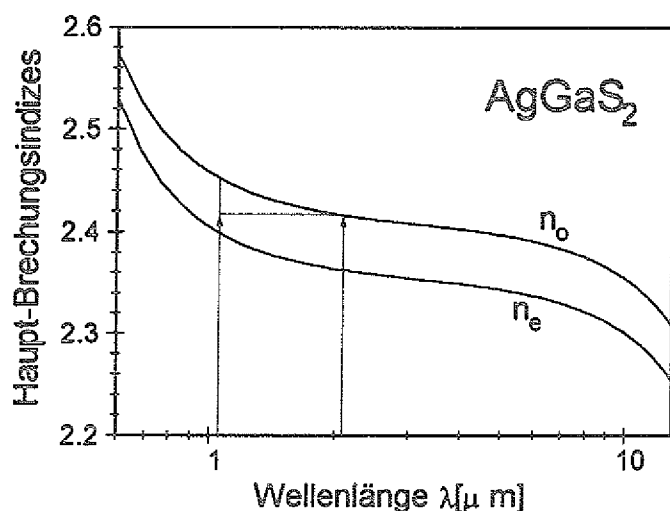


Abb. 2.6.
Dispersionskurve
von AgGaS_2 . Um
den SHG-Typ I-
Prozeß von
 $\lambda = 2.13 \mu\text{m}$ nach
 $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$ phasen-
anzupassen, muß
man den Kristall so
orientieren, daß der
Brechungsindex bei
beiden Wellenlängen
gleich ist.

Analytische Lösungen lassen sich nur für Spezialfälle, z.B. für Typ I-Phasenanpassung in negativ uniaxialen Kristallen angeben:

$$\sin^2 \theta = \left[\frac{n_o^2(\omega_3)}{\left(n_o(\omega_1) \frac{\omega_1}{\omega_3} + n_o(\omega_2) \frac{\omega_2}{\omega_3} \right)^2} - 1 \right] \frac{n_e^2(\omega_3)}{n_o^2(\omega_3) - n_e^2(\omega_3)} \quad (2.28)$$

Nach dieser Gleichung berechnet man z.B. den Phasenanpassungswinkel für einen Typ-I optisch-parametrischen Verstärker aus AgGaS_2 (vgl. Kap. 2.3).

2.1.3 Berechnung der Konversionseffizienz unter Berücksichtigung von Strahlprofilen

In Kap. 2.1.1 haben wir die Amplitudengleichungen und ihre Lösungen vorgestellt. Dort wurden die elektrischen Felder als ebene Wellen dargestellt. Zu einer realistischen Berechnung der Konversionseffizienz für einen phasenangepaßten Drei-Wellen-Mischprozeß ist es erforderlich, das räumliche und zeitliche Strahlprofil der Pulse mittels Integration zu berücksichtigen. In unserem Falle ist die Annahme eines räumlichen und zeitlichen Gaußprofils eine gute Näherung, wie die in Anhang H beschriebenen Messungen bestätigt haben. Die Profilfunktion lautet

$$I(x, y, t) = \bar{I} 4 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left(-8 \frac{x^2 + y^2}{d_0^2}\right) \exp\left(-4 \ln 2 \frac{t^2}{\tau_0^2}\right) \quad (2.29)$$

mit der mittleren Intensität $\bar{I} = \frac{\pi}{4} d_0^2 \tau$

Der Strahldurchmesser d_0 ist als $1/e^2$ -Durchmesser des Intensitätsprofils, die Pulsdauer τ_0 als Halbwertsbreite definiert. Die Gesamtkonversion ermittelt sich dann durch Integration über die lokale Konversion:

$$\eta_{ges} = \frac{1}{\frac{\pi}{4} d_0^2 \tau_0} \iiint_{x,y,t} dx dy dt \eta(I(x, y, t)) \quad (2.30)$$

Die Konversionsberechnungen in den Kapiteln 2.2 und 2.3 wurden mit dieser Strahlprofilintegration durchgeführt.

Beim Vorstellen der Lösungen im vorigen Kapitel haben wir gesehen, daß die wesentliche konversionsbestimmende Größe bei Konversionsprozessen der Konversionskoeffizient

$$\eta_0 = C^2 L^2 I \quad (2.31)$$

ist. Kennt man den optimalen Konversionskoeffizienten η_{opt} , so kann man das optimale Kristallängen/Strahlradius-Verhältnis gemäß

$$\frac{L_{opt}}{r_{opt}} = \sqrt{\frac{\pi \eta_{opt}}{P_{Pump} C^2}} \quad (2.32)$$

(mit der Pumpleistung P_{Pump}) berechnen. Da die Berechnung des optimalen Konversionskoeffizienten durch die numerische Integration (2.30) sehr aufwendig ist, geben wir hier noch eine einfache Abschätzung für Summenfrequenzerzeugung an.

$$\eta_{opt} = C^2 L^2 I \approx 10 \quad (2.33)$$

Sie ist gültig, wenn die Maximalkonversion zwischen 60 und 70% liegt [30,31].

Man geht zur Optimierung der Parameter eines Kristalls für einen bestimmten Konversionsprozeß wie folgt vor:

- Die Schadensschwelle des Kristalls bestimmt die maximale Betriebstintensität I_{Belr} .
- Daraus ergibt sich mit der Pulsleistung P_{Puls} der Eingangswellen der erforderliche Mindest-Strahlradius r und somit die Mindest-Kristallfläche.

- Aus den Dispersionsdaten des Kristalls bestimmt man Phasenanpassungswinkel und berechnet mittels (2.15) unter Einbeziehen der entsprechenden nichtlinearen Koeffizienten die nichtlineare Kopplungskonstante C für den Prozeß.
- Entweder die grobe Abschätzung (2.33) oder eine genaue Berechnung mit Profilintegration gemäß (2.30) liefert den optimalen Konversionskoeffizienten η_{opt} . Über Gleichung (2.32) wird die optimale Kristalllänge L_{opt} berechnet.
- Mit den im nächsten Kapitel vorgestellten Abschätzungen ermittelt man, ob die Konversion durch Gruppengeschwindigkeitsdispersion, *Walk-off* und Akzeptanzwinkel begrenzt wird.

Hat man noch etwas Spielraum bei der Wahl der Kristallgröße zur Verfügung, so sollte man bedenken, daß die Intensitätsreduzierung, die durch Wahl eines größeren Kristallquerschnittes möglich wird, einerseits zu höherer Betriebssicherheit und zu verbesserter Winkelakzeptanz führt, andererseits durch die erforderliche größere Kristalllänge zu Problemen mit der Gruppengeschwindigkeitsdispersion führen kann.

2.1.4 Konversionsbegrenzende Effekte und Probleme

Weitere Effekte und Probleme, die in der theoretischen Beschreibung eines Drei-Wellen-Mischprozesses in Kap. 2.1.1 nicht berücksichtigt wurden, sind :

- *Gruppengeschwindigkeitsdispersion* (zeitliches und räumliches Auseinanderlaufen der beteiligten Wellen)
- *Walk-off* (räumliches Auseinanderlaufen der beteiligten Wellen)
- *Akzeptanzwinkel* ($\Delta k \neq 0$ aufgrund der Strahldivergenz)
- *Temperaturempfindlichkeit* (Phasenanpassungsbedingung temperaturabhängig)
- *Optische Homogenität* des Kristalls
- *Lineare optische Absorption*
- *Laser-Schadensschwelle* des Kristalls
- *Selbstfokussierung*

Sie alle können zu einer Begrenzung der Konversion in einem phasenangepaßten Drei-Wellen-Mischprozeß führen. Wir wollen daher diese Effekte kurz diskutieren.

Gruppengeschwindigkeitsdispersion:

Im allgemeinen ist die Gruppengeschwindigkeit

$$v_{gr} = \frac{\partial \omega}{\partial k} = \frac{c}{\omega \frac{\partial n}{\partial \omega} + n(\omega)} \quad (2.34)$$

für die drei beteiligten Lichtpulse (Wellenpakete) verschieden. Somit werden verschiedenfrequente Pulse, die den Kristallanfang zeitgleich erreichen, während der Propagation durch den Kristall auseinanderlaufen, wie in Abb. 2.31 verdeutlicht.

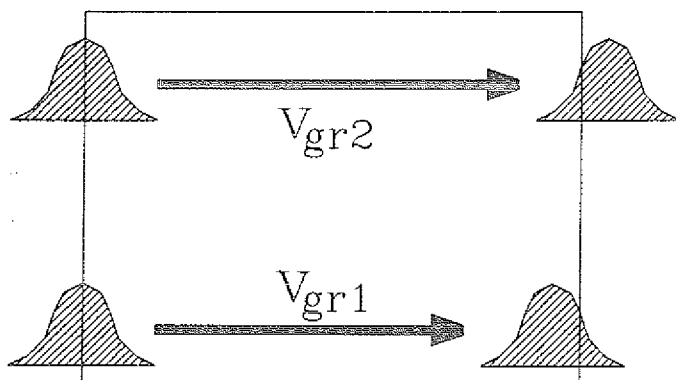


Abb. 2.7.

Gruppengeschwindigkeitsdispersion führt zu einer Verkleinerung des Wechselwirkungsvolumens zwischen den Pulsen. Dieser Effekt begrenzt bei Pikosekunden- und kürzeren Pulsen die maximal nutzbare Kristalllänge.

Das Wechselwirkungsvolumen wird reduziert und führt zu einer Begrenzung der maximal erreichbaren Konversion. Eine charakteristische Größe hierfür ist die reduzierte Geschwindigkeit [32]

$$\frac{L_v}{\tau} = \min \left(\left| \frac{v_{gr1} v_{gr2}}{v_{gr1} - v_{gr2}} \right|, \left| \frac{v_{gr2} v_{gr3}}{v_{gr2} - v_{gr3}} \right|, \left| \frac{v_{gr3} v_{gr1}}{v_{gr3} - v_{gr1}} \right| \right). \quad (2.35)$$

Sie gibt an, nach welcher Kristalllänge pro Pulsdauer die beteiligten Wellen getrennt sind. Die Gruppengeschwindigkeitsdispersion begrenzt also die nutzbare Kristalllänge.

Walk-off:

Mit Ausnahme des Spezialfalles, daß die Wellenpropagation entlang einer der Hauptachsen des Kristalls erfolgt, verlaufen Propagationsrichtung k und Energieflußrichtung (Poyntingvektor) S einer außerordentlich polarisierten Welle nicht parallel, wie in Abb. 2.8 gezeigt. In einem phasenangepaßten Prozeß ist aber mindestens eine Welle außerordentlich polarisiert. Daher erfolgt eine räumliche Trennung des Energieflusses der beteiligten Wellen. Abb. 2.9 zeigt dies für einen SHG-Prozeß.

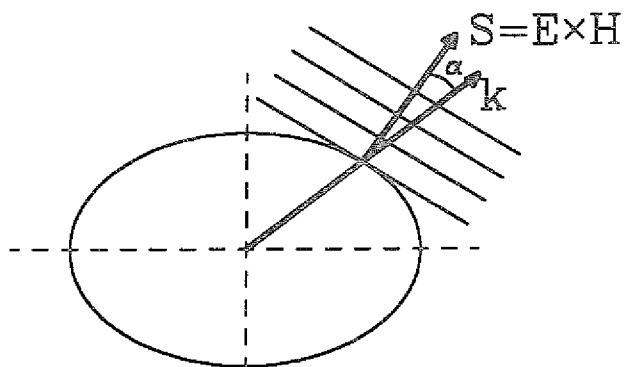


Abb. 2.8.
Propagationsrichtung k und Poyntingvektor S (Energieflußrichtung) der Welle sind im allgemeinen nicht parallel.

Für uniaxiale Kristalle läßt sich die einfache analytische Beziehung

$$\tan \alpha = \frac{n^2(\theta)}{2} \left(\frac{1}{n_o^2} - \frac{1}{n_e^2} \right) \sin \theta \quad (2.36)$$

für den *Walk-off* angeben [33]. Die Berechnung für biaxiale Kristalle ist hingegen erheblich aufwendiger. Sie wird in Anhang B wiedergegeben.

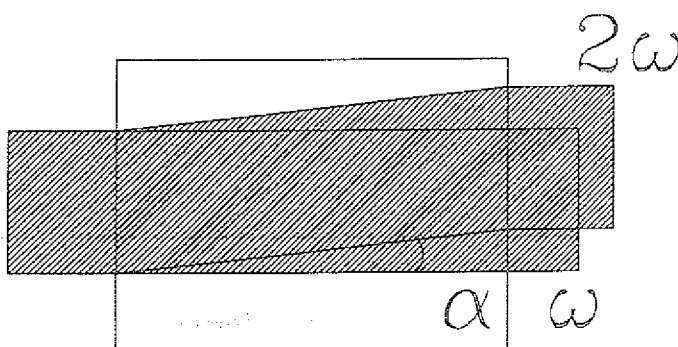


Abb. 2.9.
Auch der *Walk-off* führt zu einer Verringerung des Wechselwirkungsvolumens der Pulse.

Der *Walk-off* begrenzt das Verhältnis von Kristalllänge und Strahlradius. Eine wichtige, für unseren Aufbau allerdings nicht relevante Ausnahme sind sogenannte *nichtkritisch* phasenangepaßte Prozesse entlang einer Hauptachse des Kristalls.

Akzeptanzwinkel:

Der Akzeptanzwinkel ist der Winkel, den ein Strahl vom Phasenanpassungswinkel abweichen darf, ohne zu starken Konversionsrückgang zu erleiden. Bedingt durch Beugung hat jeder Lichtstrahl endlicher Ausdehnung eine Divergenz

$$\theta_D = \frac{4 \lambda Q}{\pi d_0}; \quad (2.37)$$

dabei ist $Q \geq 1$ der sogenannte *Qualitätsfaktor* ($Q=1$ entspricht Beugungsbegrenzung) und d_0 die Strahltaile (minimaler Strahldurchmesser, $1/e^2$ -Breite). Je stärker man einen Strahl fokussiert, desto größer ist seine Divergenz θ_D (Abb. 2.10). In Kristalle mit großem Akzeptanzwinkel kann man den Strahl stärker fokussieren, ohne die Phasenanpassung aufzuheben.

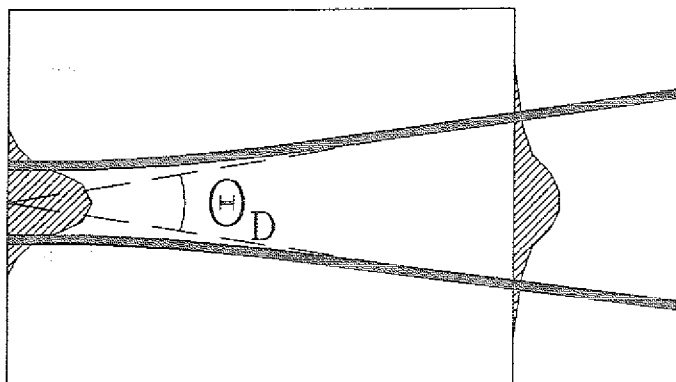


Abb. 2.10.

Die Strahldivergenz führt zu einer räumlichen Δk -Inhomogenität und damit zu einer Begrenzung der maximalen Konversion.

Ein Konversionsprozeß ist nicht durch die Winkelakzeptanz begrenzt, wenn das Produkt aus Kristalllänge und Divergenz sehr viel kleiner ist als die charakteristische Größe [34]

$$L \, dA = \frac{5.57}{\frac{\partial \Delta k}{\partial A}} \quad (2.38)$$

$$\text{mit } \frac{\partial \Delta k}{\partial A} = \sqrt{\frac{1}{n_1 n_2} \left[\left(\frac{\partial \Delta k}{\partial \theta} \right)^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial \Delta k}{\partial \phi} \right)^2 \right]}$$

Die Größe dA steht dabei für den vollen externen Divergenzwinkel θ_D .

Von *Eimerl* [30] stammt die phänomenologische Näherung

$$\Delta k = \frac{\partial \Delta k}{\partial A} \cdot \frac{\lambda Q}{d_0} = \frac{\partial \Delta k}{\partial A} \cdot \frac{\pi}{4} \theta_D \quad (2.39)$$

für die Berücksichtigung der Strahldivergenz bei Berechnungen von Konversionseffizienzen. Mit der Überlegung, daß Fokussieren des Strahls zwar die Intensität erhöht, gleichzeitig aber wegen der Divergenzvergrößerung die Phasenfehlانpassung Δk ansteigen läßt, schließt er, daß ein Fokussieren des Strahls keine Konversionssteigerung bringen kann, sofern man jeweils die optimale Kristalllänge wählt. Er definiert daher eine Puls-Schwelleistung

$$P_{thr} = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{n_1 n_2} \frac{\left(\frac{\partial \Delta k}{\partial A} \right)^2}{C^2} \quad (2.40)$$

die ein Laser mindestens liefern muß, um eine effiziente Konversion zu ermöglichen. Die Kenngröße P_{thr} charakterisiert Nichtlinearität und Winkelakzeptanz eines Kristalls.

Temperaturempfindlichkeit:

Aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Brechungsindizes ändert sich im allgemeinen auch die Phasenanpassungsbedingung mit der Temperatur eines nichtlinearen Kristalls. Im Gegensatz zur Winkelabhängigkeit, die wegen der Strahlbeugung nicht umgebar ist, kann man Probleme durch Temperaturempfindlichkeit im allgemeinen durch hinreichende Stabilisierung lösen. Dies funktioniert allerdings nicht, sofern lokale Temperaturinhomogenitäten durch Strahlungsabsorption infolge mangelnder Wärmeleitung nicht verteilt werden können. Man charakterisiert die Temperaturempfindlichkeit eines Kristalles für einen nichtlinear-optischen Prozeß mit der Kenngröße [34]

$$LdT = \frac{5.57}{\frac{\partial \Delta k}{\partial T}} \quad (2.41)$$

Für zuverlässigen Konversionsbetrieb muß das Produkt aus Kristalllänge und Temperaturschwankung sehr viel kleiner als LdT sein.

Optische Homogenität:

Die optische Homogenität eines Kristalls sollte möglichst gut sein, da jede Inhomogenität des Brechungsindex verhindert, daß die Phasenanpassungsbedingung über den Strahlquerschnitt und die Wechselwirkungslänge hinweg gleichmäßig erfüllt ist. Solche optischen Inhomogenitäten führen daher zur Begrenzung der erreichbaren Energiekonversion.

Lineare optische Absorption:

Lineare optische Absorption der Laserstrahlung im Kristall senkt einerseits die Schadensschwelle des Materials erheblich ab und läßt die Konversion durch die Energieverluste der Strahlung zurückgehen. Andererseits führt die Absorption auch zu Temperaturgradienten und damit zu thermisch induzierten Spannungen, die den Brechungsindex verändern und die Phasenanpassung aufheben können. Die verwendeten Kristalle sollten also eine möglichst geringe Absorption bei den verwendeten Frequenzen aufweisen.

Schadensschwellen:

Eine wesentliche Bedingung für die Tauglichkeit eines Kristalls für einen nichtlinear-optischen Konversionsprozeß ist neben der Phasenanpaßbarkeit die maximale Intensität, mit der man den Kristall belasten kann. Die Schadensschwelle ist von Material zu Material sehr verschieden und außerdem stark von der Frequenz des Lichtes und der Pulsdauer abhängig. Man unterscheidet Volumenschadensschwelle und Oberflächenschadensschwelle.

Als Ursachen für das Auftreten von Laserschäden im Kristallvolumen sind einerseits intrinsische Materialeigenschaften wie *lineare Absorption*, *Farbzentrenbildung*, *Multiphoton-Absorption* (nichtlineare Absorption), andererseits extrinsische Ursachen wie *Verunreinigungen* und *Materialfehler* (z.B. Einschlüsse) möglich. An der Kristalloberfläche sind *Polierkratzer* und *Oberflächen-Verunreinigungen* wie Einschlüsse von Poliermaterial oder Staubeilchen oft die Ursachen der Schadensbildung [35]. Der Schadensprozeß ist bei längeren Pulsdauern meist thermischer Natur; an den Schadenskeimen wird das Kristallmaterial lokal aufgeschmolzen. Bei sehr kurzen Pulsen überwiegt der Felddurchbruch: Die hohen elektrischen Feldstärken der Laserstrahlung bewirken das Auftreten einer lawinenartigen Sekundärionisation. Kennt man die Schadensschwelle eines Materials für eine Pulsdauer τ_0 , so kann man die Maximalintensität bei einer anderen Pulsdauer τ in erster Näherung nach der Formel

$$I_{\max, \tau} = \sqrt{\frac{\tau_0}{\tau}} I_{\max, \tau_0} \quad (2.42)$$

berechnen [35].

Die Schadensentstehung in Kristallen ist ein statistischer Prozeß. Daher unterscheidet man Einzelschuß-Schadensschwellen und die (mit hoher Wahrscheinlichkeit) für den Dauerbetrieb sicheren Dauer-Schadensschwellen. Sie liegen i.a. um den Faktor 2–3 niedriger als die Einzelschuß-Schadensschwellen.

Selbstfokussierung:

Ein nichtlinearer Effekt dritter Ordnung ist die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Intensität des Lichtes [35]. Die Änderung des Brechungsindex ist der Intensität proportional:

$$\Delta n = \gamma I \quad (2.43)$$

Der Effekt ist selbstverstärkend: Ein Medium beginnt bei hohen Laserintensitäten wie eine Sammellinse zu wirken. Als Kriterium, bei welcher Laserleistung die Selbstfokussierung wichtig wird, definiert man die kritische Leistung

$$P_{cr} = \frac{\lambda^2}{8\pi n \gamma} \quad (2.44)$$

als die Leistung, bei der die Selbstfokussierung und die beugungsbedingte Divergenz des Strahls sich ausgleichen. In dem optischen Glas BK7 liegt die kritische Leistung bei 730 kW, bei nichtlinear-optischen Kristallen ist sie von derselben Größenordnung. Wird das Material mit höheren Leistungen belastet, so wirkt es als Linse, und es tritt im Material nach der Strecke

$$z_f = \frac{\pi n d_0^2}{2 \lambda} \frac{1}{\sqrt{\frac{P}{P_{cr}} - 1}} \quad (2.45)$$

ein Brennpunkt auf.

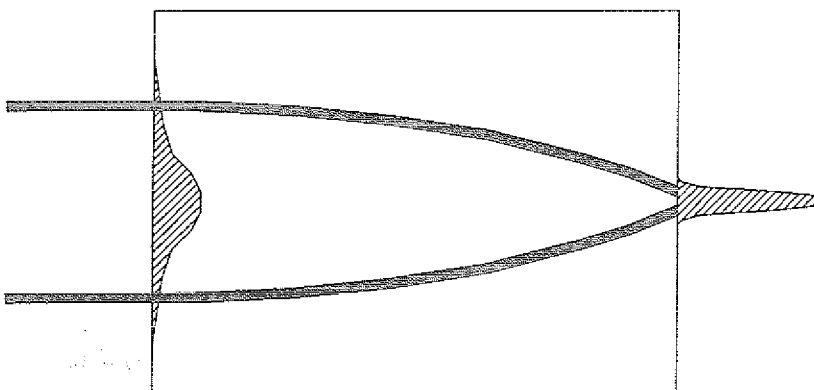


Abb. 2.11.
Die Selbstfokussierung führt leicht zu einer Beschädigung von Kristallen.

Man kann die Selbstfokussierung eines Kristalls innerhalb gewisser Grenzen ausgleichen, in dem man den Strahl hinreichend divergent auf den Kristall auftreffen läßt. Dies muß insbesondere beim Aufbau eines optisch-parametrischen Erzeugers und Verstärkers aus zwei Kristallen unbedingt beachtet werden, um eine Beschädigung der Kristalle zu vermeiden.

Berücksichtigung konversionsbegrenzender Effekte in den Rechnungen:

Es gibt analytische Beschreibungsansätze zur Berücksichtigung der Gruppengeschwindigkeitsdispersion [32], des *Walk-off* [36,37] und des Akzeptanzwinkels

[38,39,40] direkt in den Differentialgleichungen (2.10) für die Amplituden der drei Wellen. Da die Differentialgleichungen dann nicht mehr analytisch lösbar sind, ist erheblicher numerischer Aufwand zur Berechnung von Konversionseffizienzen erforderlich. Wir haben daher in unseren Rechnungen nur den Akzeptanzwinkel über die Näherung (2.39) berücksichtigt. Zur Abschätzung von Gruppengeschwindigkeitsdispersion und *Walk-off* haben wir die oben definierten Größen L/τ und α berechnet. Damit konnten wir abschätzen, daß die Konversionsbegrenzung in unserem Aufbau gering sein sollte.

2.1.5 Spontane parametrische Emission

Bestrahlt man einen nichtlinearen Kristall nur mit Licht der Frequenz ω_3 , so ist nach Gleichung (2.10) keine Konversion zu den Frequenzen ω_1 und ω_2 möglich, auch wenn der Prozeß phasenangepaßt ist. Sofern beide elektrischen Felder $\mathcal{E}_1$ und $\mathcal{E}_2$ exakt Null sind, so sind wegen

$$\frac{d\mathcal{E}_1}{dz} \propto \mathcal{E}_2^* \mathcal{E}_3 \quad (2.46)$$

die Lösung $\mathcal{E}_i = \text{const.}$ die einzige mögliche Lösung des Differentialgleichungssystems. Die Amplitudengleichungen (2.10) sind aus den Maxwell-Gleichungen der klassischen Elektrodynamik abgeleitet. Die klassische Beschreibung läßt jedoch eine wichtige Tatsache unbeachtet: Das Photonenvakuum besitzt eine Grundzustandsenergie. In einer quantenmechanischen Beschreibungsweise entsprechen den Null-Photonenzuständen Rauschwellen mit der Nullpunktsenergie $\frac{1}{2} \hbar \omega$ pro Mode. In Wechselwirkung mit der starken Pumpwelle wird ein spontaner Photonenzerfall induziert, der zu einem Anwachsen der Photonenzahlen der Wellen ω_1 und ω_2 führt. Man nennt diesen Effekt *spontane parametrische Emission* oder *parametrische Fluoreszenz* [41,42].

Zur quantenmechanischen Beschreibung der parametrischen Fluoreszenz kann ein Hamilton-Operator verwendet werden, der das starke Pumpfeld der Frequenz ω_3 klassisch, die Photonen der Frequenzen ω_1 und ω_2 hingegen quantenmechanisch mit Erzeugern a^+ und Vernichtern a beschreibt [3]:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1,2} \hbar \omega_i \left(a_i^+ a_i + \frac{1}{2} \right) + \frac{1}{2} \hbar G_0 \left[a_1^+ a_2^+ e^{-i\omega_3 t} + a_1 a_2 e^{i\omega_3 t} \right] \quad (2.47)$$

mit

$$G_0 = \frac{C^2 z^2 I_3}{\omega_3} \cdot \frac{\sin^2\left(\frac{\Delta k z}{2}\right)}{\left(\frac{\Delta k z}{2}\right)^2} \quad (2.48)$$

Mit diesem Hamilton-Operator kann die Intensität der erzeugten Strahlung der Frequenzen ω_1 und ω_2 berechnet werden. Das Ergebnis im Grenzfall vernachlässigbarer Pumpverarmung ($I_3 = \text{const.}$) lautet (Gleichung (9.56) aus [3]):

$$I_1 = \frac{n_1^2 n_2 \hbar \omega_1^3 C^2 L^2 I_3}{4\pi^2 c^2} \int_0^\theta d\psi_1 \psi_1 \frac{\sinh^2\left(\sqrt{2C^2 I_3 - (b\psi_1^2 - a\Delta\omega)^2} \frac{L}{2}\right)}{\left(\sqrt{2C^2 I_3 - (b\psi_1^2 - a\Delta\omega)^2} \frac{L}{2}\right)^2} \quad (2.49)$$

mit

$$a = \left[\left(\frac{dk_1}{d\omega_1} \right)_{\omega_1^0} - \left(\frac{dk_2}{d\omega_2} \right)_{\omega_2^0} \right]$$

$$\Delta\omega = \omega_1 - \omega_1^0 = \omega_2^0 - \omega_2$$

$$b = \frac{k_1 k_3}{2 k_2} \quad (2.50)$$

Die nur numerisch durchführbare Raumwinkelintegration beinhaltet das Auftreten nichtkollinearer Komponenten, d.h. Photonen, deren Wellenvektor mit dem Pumpstrahl einen Winkel ψ_1 einschließt [43].

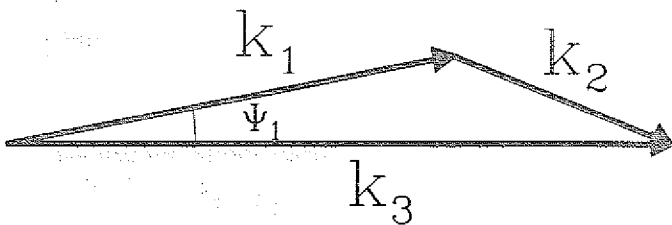


Abb. 2.12.
Nichtkollineare Phasenanpassung liegt vor, wenn die Wellenvektoren der drei beteiligten Wellen nicht parallel verlaufen.

Durch numerische Berechnung dieses Integrals kann die Bandbreite der parametrischen Fluoreszenz, die in einen Raumwinkel emittiert wird, bestimmt werden. Dies wurde bei den Berechnungen in Kap. 2.2 und 2.3 durchgeführt, um die intrinsische Bandbreite der dort beschriebenen parametrischen Erzeuger zu bestimmen. Der Raumwinkel θ , über den integriert werden muß, ist dann durch den Strahldurchmesser des Pumpstrahls vor dem zweiten Kristall, der zur weiteren Verstärkung dient, festgelegt.

2.2 Der optisch-parametrische Erzeuger und Verstärker (OPG/OPA) für das sichtbare und nah-infrarote Spektrum

Der Pumplaser für unser System ist ein aktiv-passiv modengekoppelter Nd:YAG-Laser (YG 601 CD10 der Firma Continuum). Mit dem sättigbaren Absorber "Q-Switch 5" liefert er 25 ps kurze Pulse der Wellenlänge $1.064\text{ }\mu\text{m}$ mit 30 mJ Energie bei einer Repititionsrate von 10 Hz. Um einen optisch-parametrischen Erzeuger und Verstärker (OPG/OPA) für durchstimmbare Strahlung im sichtbaren Spektralbereich zu betreiben, braucht man intensive Pumpstrahlung höherer Frequenz. Die Pumpphotonen werden durch spontane parametrische Emission (vgl. Kap. 2.1.5) in ein *Signal*-Photon und ein *Idler*-Photon "zerlegt". Es ist üblich, unabhängig davon, welche Komponente der Strahlung man in der Anwendung gerade benötigt, die höherfrequente immer als Signal zu bezeichnen und die niederfrequente als *Idler*. Durch optisch-parametrische Verstärkung (Kap. 2.1.1) erzielt man bei Vorliegen von Phasenanpassung (Kap. 2.1.2) hohe Energiekonversionen von der Pumpwelle zur Signal- und zur *Idler*-Welle.

Verwendet man die zweite Harmonische eines Nd:YAG-Lasers bei $0.532\text{ }\mu\text{m}$ (grün), so ist man in der parametrischen Erzeugung auf den roten und infraroten Spektralbereich beschränkt. Man muß daher mindestens die dritte Harmonische bei $0.355\text{ }\mu\text{m}$ (nahes Ultraviolett) oder die vierte Harmonische bei $0.266\text{ }\mu\text{m}$ (Ultraviolett) verwenden, um den sichtbaren Spektralbereich vollständig zu erschließen. Andererseits macht es in Hinblick auf eine Anwendung als Strahlungsquelle für die nichtlineare Grenzflächenspektroskopie auch nicht viel Sinn, Wellenlängen kürzer als $0.38\text{ }\mu\text{m}$ zur Verfügung zu haben, weil die an einer Probe erzeugte zweite Harmonische dann schon im Vakuum-UV-Bereich liegt. In Luft wird diese Strahlung absorbiert, so daß man neben der Probe auch den gesamten Detektionsapparat inklusive Filter, Monochromator und Photomultiplier im Vakuum aufbauen müßte. Verwendet man die vierte Harmonische als Pumpfrequenz, so werden die erzielbaren Ausgangsenergien der parametrisch erzeugten Strahlung deutlich niedriger sein als beim Pumpen mit der dritten Harmonischen. Außerdem sind die Schadensschwellen nichtlinear-optischer Kristalle wegen der verstärkten Zwei-Photonen-Absorption bei $0.266\text{ }\mu\text{m}$ deutlich geringer als bei $0.355\text{ }\mu\text{m}$.

Die Wahl der dritten Harmonischen des Nd:YAG-Lasers als Pumpfrequenz ist daher ein guter Kompromiß zwischen der Maximierung der Ausgangsleistung der durchstimmbaren Strahlung und dem Erschließen eines möglichst weiten Spektral-

bereichs. Man erhält durchstimmbare Strahlung im gesamten sichtbaren Bereich bis ins Violette und kann mit hohen Ausgangsleistungen rechnen.

2.2.1 Entwurf und Berechnung

Kristallauswahl für den Frequenzverdreifacher

Zunächst benötigt man einen möglichst effizienten Frequenzverdreifacher, der die infrarote Fundamente des Nd:YAG-Lasers der Wellenlänge $1.064\ \mu\text{m}$ in die ultraviolette dritte Harmonische der Wellenlänge $0.355\ \mu\text{m}$ konvertiert. Solche Systeme sind kommerziell erhältlich, bieten aber nur Konversionseffizienzen von etwa 20%. Durch den eigenen Aufbau eines Frequenzverdreifachers unter Verwendung neuer nichtlinear-optischer Kristalle und Optimierung der Kristallparameter erreichen wir eine mehr als doppelt so hohe Energiekonversion.

Das beste Konzept für eine effiziente Frequenzverdreifachung ist die Frequenzverdopplung in einem nichtlinear-optischen Kristall und die nachfolgende Summenfrequenzerzeugung zwischen dem frequenzverdoppelten Licht und dem unkonvertierten Rest der Fundamentale [44] in einem zweiten Kristall.

Es gibt eine Vielzahl nichtlinear-optischer Kristalle, die zur Frequenzverdopplung von Strahlung der Wellenlänge $1.064\ \mu\text{m}$ phasenanpaßbar sind.

Die beiden neuen, besonders für Hochleistungssysteme vielversprechenden Kristalle sind

- Lithiumborat (chemische Formel: LiB_3O_5 , Kürzel: LBO, Kristallklasse nach Hermann-Mauguin (Schoenflies): $\text{mm}2$ (C_{2v}), Optische Klasse: negativ biaxial) [11,45,46, 47,48,49]
- Beta-Bariumborat (BaB_2O_4 , BBO, $3m$ (C_{3v}), negativ uniaxial) [12,50,51]

Bisher am häufigsten verwendet wurden

- deuteriertes Kaliumdihydrogenphosphat (KD_2PO_4 , KD^*P , $\bar{4}2m$ (D_{2d}), negativ uniaxial) [52,53]
- Ammoniumdihydrogenphosphat (NH_2PO_4 , ADP, $\bar{4}2m$ (D_{2d}), negativ uniaxial) [52]

Relativ neu und insbesondere für Systeme niedriger Leistung unübertroffen ist

- Kaliumtitanylphosphat (KTiOPO_4 , KTP, $\text{mm}2$ (C_{2v}), positiv biaxial) [54,55,56,57,58]

Bis auf KTP sind diese Kristalle auch für den zweiten Schritt bei der Frequenzverdreifachung, die Summenfrequenzerzeugung von $1.064\ \mu\text{m}$ und $0.532\ \mu\text{m}$, phasenanpassbar.

Weitere geeignete Kristalle sind Urea [59,60], Lithiumjodat [61], deuteriertes L-Arginine-Phosphat (d-LAP) [62], Kaliumniobat [63,64] und Bariumnatriumniobat (BaNaNa) [65]. Die wichtigsten konversionsbestimmenden und -begrenzenden Eigenschaften dieser Kristalle sind in einer tabellarischen Übersicht in Anhang C gegenübergestellt. Der Vergleich erstreckt sich auf die Größen Gruppengeschwindigkeitsdispersion, *Walk-off*, Winkelakzeptanz, Temperaturempfindlichkeit, Schwelleistung und Dauer-Schadensschwelle (vgl. Definitionen in Kap. 2.1.4).

Wir benötigen einen Frequenzverdreifacher für Pulse von maximal 25 mJ bei 25 ps Pulsdauer. Das entspricht einer Pulsleistung von 1 Gigawatt. Den Daten in Anhang C entnimmt man, daß für diese Hochleistungsanwendung LBO aufgrund seiner höchsten Schadensschwelle der am besten geeignete Kristall ist. Außerdem besitzt er, insbesondere bei Typ II-Phasenanpassung, den kleinsten *Walk-off* und den größten Akzeptanzwinkel und ist auch von der Gruppengeschwindigkeitsdispersion her vorteilhaft. Diese hervorragenden Eigenschaften lassen höchste Konversionen erwarten. Die Eignung als effektiver Frequenzverdreifacher ist auch schon experimentell gezeigt worden [66].

Auslegung von Verdoppler- und Verdreifacherkristall

Für die Polarisierungen und Phasenanpassungstypen kann man verschiedene Schemata wählen [44]. Wir haben uns entschieden, einen Typ I-Verdoppler mit einem Typ II-Verdreifacher zu kombinieren, da dann keine polarisationsdrehenden Elemente eingefügt werden müssen und die gesamte, hinter dem Frequenzverdoppler verbliebene Fundamentalintensität polarisationsrichtig für die Verdreifachung zur Verfügung steht. Die Polarisierungen sind in Abb. 2.13 dargestellt.

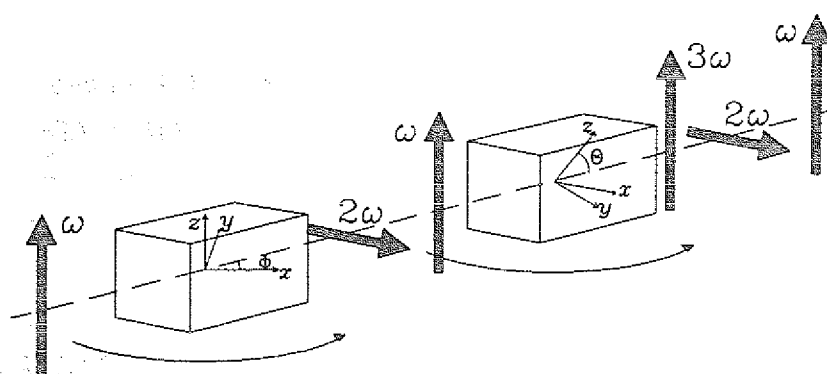


Abb. 2.13. Polarisationsgeometrie für die Frequenzverdreifachung mit einem LBO-Typ 1-Verdoppler und einem LBO-Typ 2-Verdreifacher.

Die Berechnung der optimalen Länge für den LBO Typ I-Verdopplerkristall und den LBO Typ II-Verdreifacherkristall haben wir unter Verwendung der allgemeinen Lösung für Summenfrequenzerzeugung nach Anhang A mit numerischer Integration über ein räumliches und zeitliches Gaußprofil gemäß (2.30) durchgeführt. Abb. 2.14 zeigt die Resultate.

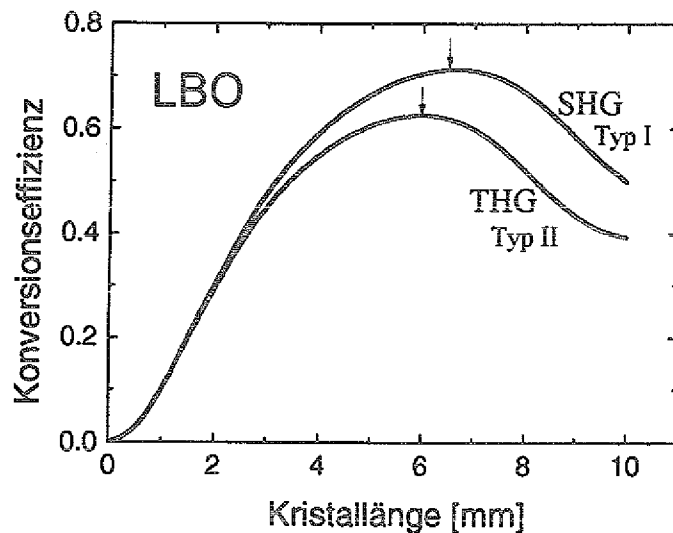


Abb. 2.14.
Optimale Länge (Pfeile) für den LBO-Typ I-Verdoppler und für den LBO-Typ II-Verdreifacher nach unseren Rechnungen für einen gaußförmigen Pumpstrahl mit $I=3 \text{ GW/cm}^2$.

Die Rechnungen ergaben eine optimale Länge von 6.5 mm für den LBO-Typ I-Verdoppler und von 6 mm für den LBO-Typ II-Verdreifacher.

Kristallauswahl für den OPG/OPA im sichtbaren Spektralbereich

Die Transmissionsbereiche verschiedener nichtlinear-optischer Kristalle sind in Abb. 2.15 graphisch gegenübergestellt [67,68,69]. Sie vermittelt eine Vorstellung, welche Kristalle überhaupt für den optisch-parametrischen Erzeuger im sichtbaren Spektralbereich in Frage kommen.

Verwendet man die frequenzverdreifachte Nd:YAG-Laserstrahlung bei $0.355 \mu\text{m}$ als Pumpstrahlung, so sind die Kristalle LBO [70,71,72,73], BBO [74,75,76], KD*P, ADP [77], UREA [78], LiIO_3 [61] und BS4 ($\text{BeSO}_4 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$) [79] bis zu ihrer langwelligen Transmissionsgrenze für Typ-I parametrische Erzeugung phasenangepaßt. Die bisher mit diesen Kristallen erzielten Frequenzbereiche sind in Abb. 2.16 dargestellt.

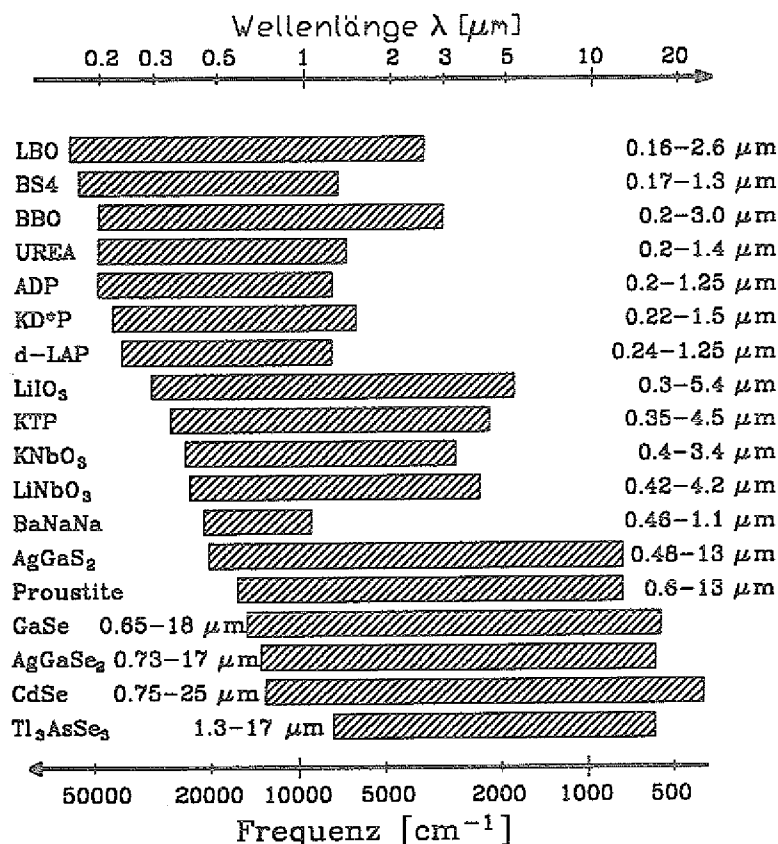


Abb. 2.15.
Transmissions-
bereiche der
wichtigsten nicht-
linear-optischen Kri-
stalle.

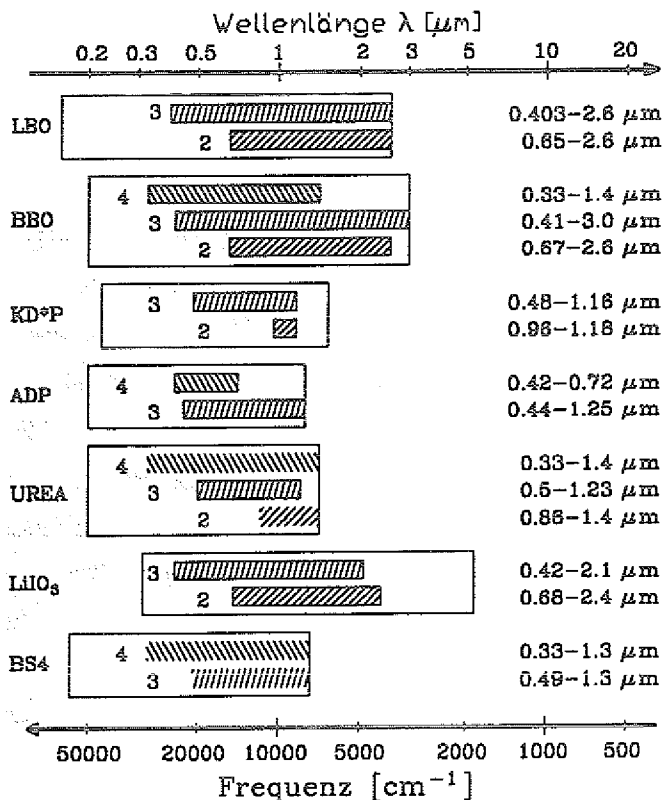


Abb. 2.16.
Durchstimmbereiche, die
durch parametrische Erzeu-
gung in nichtlinearen
Kristallen bereits erzielt
wurden (umrahmt) bzw.
vermutlich zu erzielen sind
(nur schraffiert). Die Ziffern
geben an, mit welcher
Harmonischen von Nd-
Lasern die Kristalle gepumpt
werden.

Wir haben die Eigenschaften dieser Kristalle in Anhang D gegenübergestellt. Für verschiedene Wellenlängenpaare haben wir Phasenanpaßbarkeit, nichtlineare Koeffizienten, Gruppengeschwindigkeitsdispersion, *Walk-off* und Winkelakzeptanz ausgerechnet. Ferner wurde die Kristalllänge berechnet, die nötig ist, um bei einer Betriebsintensität von der halben Schadensschwelle einen hinreichend hohen Verstärkungskoeffizienten zu erreichen.

Der Tabelle im Anhang D entnimmt man sofort, daß LBO auch für diese Anwendung der am besten geeignete Kristall ist. Auszeichnen tut ihn wieder die höchste Schadensschwelle, der kleinste *Walk-off* und die größte Winkelakzeptanz. Um beim Betrieb mit einer der halben Schadensschwelle entsprechenden Intensität einen hinreichenden Konversionskoeffizienten $\eta_0=100$ im gesamten Spektralbereich zur Verfügung zu haben, braucht man einen Kristall von mindestens 13.8 mm Länge. Das ist nur geringfügig länger als bei Verwendung von BBO erforderlich wäre.

Wir haben auch die Möglichkeit der Typ-II oder Typ-III Phasenanpassung in Betracht gezogen. Sie hat den Vorteil, daß kein starker Bandbreitesteil wie bei Typ-I Phasenanpassung nahe der Entartung bei der halben Pumpwellenlänge auftritt [3]. Unsere Rechnungen haben jedoch ergeben, daß nur die Kristalle BBO und UREA eine lückenlose Typ-II Phasenanpaßbarkeit bis hin zur langwelligen Transmissionsgrenze aufweisen. Typ-III Phasenanpassung ist bei keinem Kristall lückenlos möglich. Die nichtlinearen Koeffizienten sind kleiner, d.h. man benötigt längere Kristalle. Ein weiterer erheblicher Nachteil für die Anwendung in der Spektroskopie ist außerdem, daß Signal und *Idler* bei Typ-II Phasenanpassung verschiedene Polarisierung besitzen.

Berechnung der Konversionseffizienz eines Typ-I LBO-OPG/OPA

Wir haben uns daher entschieden, einen optisch-parametrischen Erzeuger und Verstärker aus zwei LBO-Kristallen (Typ I - phasengangepaßt) aufzubauen. Die Verwendung von zwei Kristallen hat gegenüber einem Kristall erhebliche Vorteile: Durch Wahl eines hinreichenden Abstandes zwischen den beiden Kristallen wird der Raumwinkel der parametrischen Fluoreszenz eingeengt und so die Bandbreite der Strahlung durch die Unterdrückung der nichtkollinearen Prozesse auf die Verstärkungsbandbreite des Kristalls reduziert (vgl. Diskussion in Kap. 2.1.5). Auch die Divergenz der Strahlung wird so eingeengt. Außerdem ist durch eine gegensinnige Drehung der beiden Kristalle eine *Walk-off*-Kompensation und eine konstante Ausgangsstrahlposition leicht realisierbar, wie Abb. 2.17 verdeutlicht.

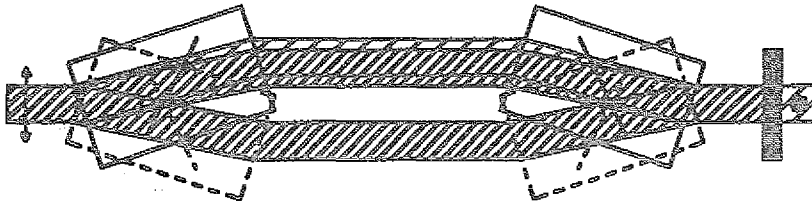


Abb. 2.17.
Querschnitt zur Darstellung des Strahlverlaufs eines OPG/OPA.

Für einen Typ-I optisch-parametrischen Erzeuger und Verstärker aus LBO läßt sich die Phasenanpassungsbedingung (B.9) durch Einsetzen von (B.2) analytisch auflösen:

$$\sin^2 \phi = \left[\frac{n_y^2(\omega_3)}{\left(n_z(\omega_1) \frac{\omega_1}{\omega_3} + n_z(\omega_2) \frac{\omega_2}{\omega_3} \right)^2} - 1 \right] \frac{n_x^2(\omega_3)}{n_y^2(\omega_3) - n_x^2(\omega_3)} \quad (2.51)$$

Wir haben nun die Konversionseffizienz eines aus zwei Kristallen bestehenden LBO-OPG/OPA berechnet, indem der erste Kristall als parametrischer Erzeuger in der Näherung vernachlässigbarer Pumpverarmung gemäß Kap. 2.1.5 beschrieben wurde. Die Nachverstärkung im zweiten Kristall wurde mit den allgemeinen Verstärkungsformeln aus Anhang A mit Gaußscher Strahlprofilintegration gemäß Kap. 2.1.3 behandelt. Durch Variation von Kristalllänge und Pumpintensität konnten so die theoretisch optimalen Betriebsbedingungen ermittelt werden. Abb. 2.18 gibt die berechnete Photonen-Konversionseffizienz von zwei 15 mm langen LBO-Kristallen für eine Betriebsintensität von 7.4 GW/cm² als Funktion der Frequenz wieder.

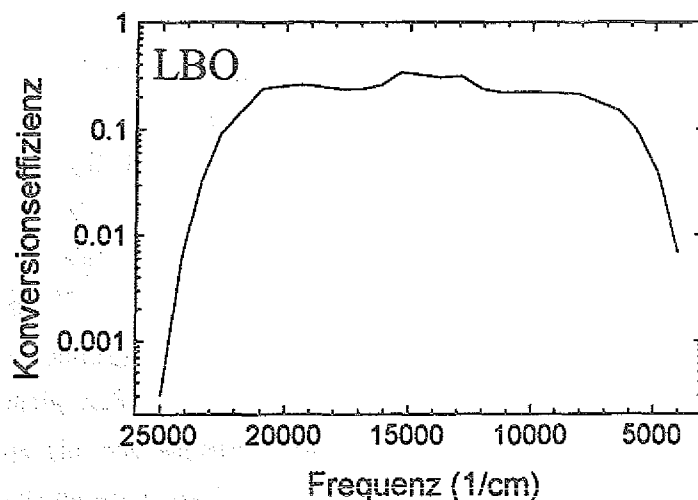


Abb. 2.18.
Berechnete Konversionseffizienz eines LBO-OPG/OPA aus zwei 15 mm langen Kristallen bei einer Pumpintensität von 7.4 GW/cm².

2.2.2 Aufbau des Frequenzverdreifachers

Der Frequenzverdreifacher wird entsprechend den Vorüberlegungen des letzten Kapitels aus zwei LBO-Kristallen aufgebaut. Der Verdopplerkristall ist 6.5 mm lang mit einer Apertur von $8 \times 8 \text{ mm}^2$ und geschnitten unter $\phi = 12^\circ$, $\theta = 90^\circ$ für Typ I-Phasen Anpassung. Den Verdreifacherkristall wird mit der selben Apertur entsprechend den Rechnungen 6 mm lang gewählt, er ist für Typ II-Summenfrequenzmischung zwischen der Fundamentalen und der zweiten Harmonischen unter $\phi = 90^\circ$, $\theta = 42^\circ$ geschnitten. Der $1.064 \text{ }\mu\text{m}$ -Ausgangsstrahl unseres Nd:YAG-Lasers wird zunächst mit einem 3:1-Teleskop auf 3 mm Strahldurchmesser fokussiert und dann über eine gefaltete, 12 m lange Propagationsstrecke geschickt. Durch die so erzielte Modentrennung erhält man einen Strahl mit einem perfekten räumlichen Gaußprofil (TEM 00) im Zentrum. Die höheren Moden sind nach außen propagiert und gelangen nicht durch die Kristallapertur. Die Strahlqualität zeigt das mit Photodioden-Abtastung gemessene Profil (Anhang H). Die zentrale Gaußmode enthält 84% der Energie, d.h. die Filterungsverluste betragen nur 16%. Mit einem Zoom-Teleskop aus drei Linsen wird die Intensität des Strahls auf 3 GW/cm^2 eingestellt. Abb. 2.19 zeigt den Aufbau von Propagationsstrecke und Frequenzverdreifacher.

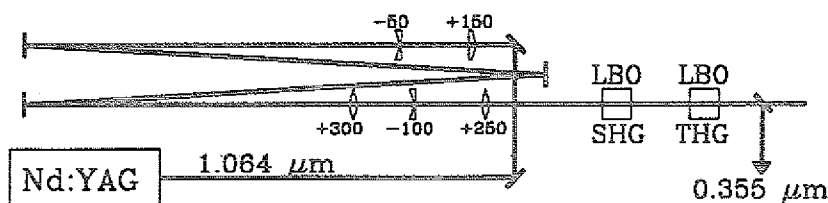


Abb. 2.19.
Aufbau der Propagationsstrecke und des Frequenzverdreifachers

Details der Messungen zur genauen Charakterisierung des Frequenzverdreifachers und zum Vergleich von Konversionseffizienz-Berechnungen mit den Experimenten sind in Anhang E aufgeführt. Als Ergebnis finden wir, daß der Frequenzverdreifacher aus zwei LBO-Kristallen, wie von den Rechnungen vorausgesagt, sehr hohe Konversionseffizienzen liefert. Bei der optimalen Betriebsintensität von 3 GW/cm^2 werden routinemäßig externe Konversionseffizienzen zur dritten Harmonischen zwischen 40 und 50% erreicht. Diese Effizienz übersteigt die Spezifikation kommerzieller Verdreifacher um mehr als das Doppelte. Berücksichtigt man die Reflexionsverluste an den nicht entspiegelten Kristallflächen, so findet man eine Photonenkonversionsrate von bis zu 62% von der Fundamentalen zur dritten Harmonischen. Dieser Wert liegt nahe an der Obergrenze bis heute erreichter Konversionen mit nichtlinear-optischen Kristallen [29].

Nach etwa einem halben Jahr ungeschützten Betriebes an Luft zeigten der LBO-Verdoppler- und der Verdreifacher-Kristall eine leichte milchige Trübung ihrer Oberfläche. LiB_3O_5 ist also offensichtlich – entgegen den Herstellerangaben – leicht hygroskopisch. Nach dem Überpolieren haben wir die Kristalle jeweils zwischen zwei antireflexbeschichteten Fenstern luftdicht einkapseln lassen. Daraufhin sind in weiteren eineinhalb Betriebsjahren keine Schäden aufgetreten.

2.2.3 Aufbau des OPG/OPA mit Dispersionsgitter

Zunächst haben wir einen einfachen kollinearen Aufbau (Abb. 2.17) des optisch-parametrischen Erzeugers und Verstärkers mit LBO-Kristallen realisiert. Wir beschreiben diese Variante in Anhang F. Der kollineare Aufbau stellt eine zuverlässige und effiziente durchstimbare Strahlungsquelle dar. Wir haben ihn für SHG- und SFG-Messungen an Grenzflächen eingesetzt. Er hat jedoch den entscheidenden Nachteil, daß die Bandbreite nahe der Entartung bei 710 nm (14100 cm^{-1}) auf bis zu 1000 cm^{-1} anwächst. Unsere Experimente an Si-SiO₂-Grenzflächen und Silizium-Oberflächen (Kap. 3.3) erfordern jedoch gerade in diesem Frequenzbereich eine gute Auflösung.

In Kap. 2.3 wird beschrieben, wie durch Nachverstärkung der durchstimmbaren Strahlung aus den LBO-Kristallen in AgGaS₂ Pulse im mittleren Infrarot erzeugt werden. Auch diese Anwendung erfordert eine Monochromatisierung der Strahlung, da für die Schwingungsspektroskopie besonders schmalbandige Pulse benötigt werden.

Eine fast verlustfreie Monochromatisierung der Strahlung eines optisch-parametrischen Erzeugers und Verstärkers erreicht man durch spektrale Filterung der parametrisch erzeugten Strahlung mit einem Dispersionsgitter, bevor sie nachverstärkt wird. Da die Verstärkung schwacher Pulse exponentiell mit der Strecke im Kristall anwächst, sollte man die Monochromatisierungsverluste durch geringfügiges Erhöhen der Pumpintensität ausgleichen können. Ähnliche Aufbauten sind schon von *Campillo et al.* [16] mit LiNbO₃ und von *Huang et al.* [74] mit BBO realisiert worden.

Die verwendeten LBO-Kristalle hervorragender optischer Qualität stammen von der Firma Castech, Fuzhou, V.R. China. Sie sind 15 mm lang und haben einen Querschnitt von $11.5 \times 5\text{ mm}^2$. Geschnitten sind sie für Typ I-Phasenanpassung unter $\theta = 90^\circ$ und $\phi = 24.5^\circ$. Die Kristalldrehung wird durch die Montage auf Drehverstellern realisiert, die von 5-Phasen-Schrittmotoren angetrieben werden. So erzielt man eine Genauigkeit von

$1/1000^\circ$ pro Halbschritt. Diese Präzision ist erforderlich, um die Frequenz der Strahlung genauer als 1 cm^{-1} einstellen zu können.

Unser Aufbau ist in Abb. 2.20 skizziert. Vor der Monochromatisierung des erzeugten Lichtes wird der Pumpstrahl abgetrennt. Das Gitter sollte hochdispersiv und möglichst effizient sein, um die Monochromatisierungsverluste klein zu halten. Im sichtbaren Bereich verwenden wir ein holographisches Gitter mit 2400 Linien/mm und 70% Effizienz, für den Infrarotbereich wird ein Echelle-Gitter mit 316 Linien/mm und großem *Blaze*-Winkel von 63° in möglichst hoher Ordnung eingesetzt. Sie sind beide Rückseite an Rückseite auf einem schrittmotorgetriebenen Drehversteller mit $1/1000^\circ$ Auflösung montiert, so daß durch 180° -Drehung ein einfacher Gitterwechsel durchgeführt werden kann. Nach Durchlaufen einer Verzögerungsstrecke zur Angleichung der optischen Wege wird der Pumpstrahl mit dem monochromatisierten frequenzveränderlichen Strahl zusammengeführt und in den zweiten Kristall geleitet.

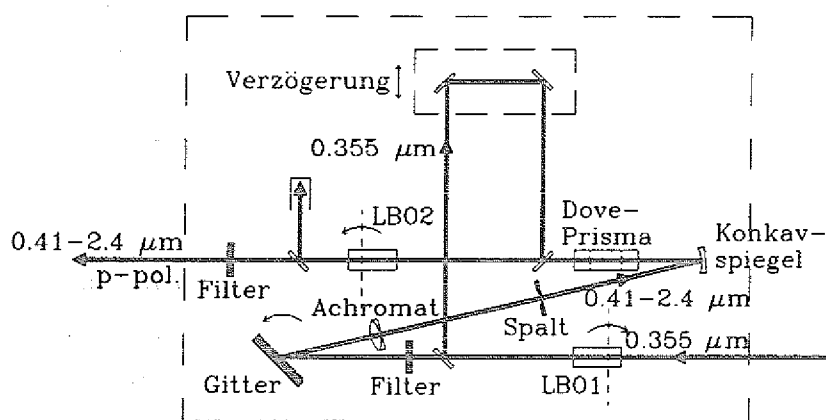


Abb. 2.20.

Aufbau des optisch-parametrischen Erzeugers und Verstärkers mit Dispersionsgitter.

Die Monochromatisierung erfolgt durch achromatische Abbildung ($f=300\text{ mm}$) des vom Gitter reflektierten Lichtes auf einen Spalt. Durch einen konkaven Aluminiumspiegel gleicher Brennweite wird der Strahl rekollimiert. Die hierdurch entstandene Bildumkehr wird durch ein Dove-Prisma (Bildumkehrprisma) wieder rückgängig gemacht, so daß der parametrisch erzeugte Strahl vor dem zweiten LBO-Kristall höhengleich mit dem Pumpstrahl zusammengeführt werden kann (Abb. 2.21). Das Prisma hat gegenüber einem zweiten Linsenpaar den Vorteil geringeren Platzbedarfs und geringerer Bildfehler (keine sphärische Aberration).

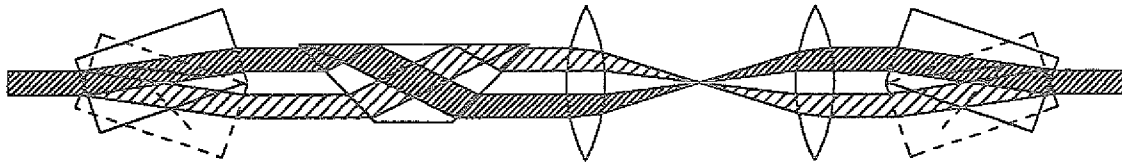


Abb. 2.21.

Schematischer Querschnitt zur Verdeutlichung der zweifachen Bildumkehr des parametrisch erzeugten Strahls. Die Strahlhöhendifferenz zwischen den beiden Extremalpositionen beträgt 8 mm.

Die Intensität und Divergenz des ultravioletten 355 nm-Pumpstrahls wird durch ein Zoom-Teleskop eingestellt. Das Teleskop besteht aus drei Quarzglaslinsen der Brennweiten +350 mm, -50 mm und +100 mm. Fixiert man die mittlere konkave Linse, so wird durch Vergrößern des Abstandes der vorderen Sammellinse im wesentlichen der Strahldurchmesser verkleinert. Durch Wegziehen der hinteren Linse entfernt sich die Strahltaile vom Teleskop, der Strahl trifft konvergenter auf die Kristalle.

Die Intensität des Pumpstrahls auf den Kristallen kontrolliert man mit Strahlprofilmessungen (vgl. Anhang H). Bei der Justage des Teleskops muß unbedingt darauf geachtet werden, daß der Pumpstrahl so stark divergent auf den ersten Kristall fällt, daß die Selbstfokussierung ausgeglichen wird. Das Strahlprofil vor dem zweiten Kristall muß also gemessen werden, während der Strahl den ersten Kristall mit voller Intensität durchtritt. Bei jeder Änderung der Intensität vor dem ersten Kristall ist eine Strahldivergenzkorrektur erforderlich.

2.2.4 Experimentelle Ergebnisse

Für einen stabilen Betrieb im gesamten Spektralbereich sind Pumpintensitäten von mindestens 5 GW/cm² nötig. Als *stabilen Betrieb* wollen wir den Fall bezeichnen, daß die Puls- zu Puls-Stabilität des parametrisch erzeugten Lichtes nicht mehr als einen Faktor 2 schlechter ist als die des Pumpstrahls. Bei Frequenzen im Zentrum des Durchstimmpektrums erreicht man stabilen Betrieb auch schon bei niedrigeren Intensitäten.

Durchstimmkurve

Mit einem 1/4 m-Monochromator haben wir die Wellenlänge und die Bandbreite der parametrisch erzeugten Strahlung als Funktion des äußeren Drehwinkels α des Kristalles gegenüber dem Pumpstrahl gemessen (Details zu Bandbreitemessungen sind im Anhang I angegeben). Über die Brechungsgleichung

$$\sin(\phi - \phi_{\text{Schnitt}}) = \frac{\sin \alpha}{n(\lambda = 355 \text{ nm})} \quad \text{mit } \phi_{\text{Schnitt}} = 24.5^\circ \quad (2.52)$$

rechnet man den äußeren Winkel α in den kristallinen Phasenanpassungswinkel ϕ um.

Die Auftragung dieses Phasenanpassungswinkels gegen die Frequenz oder gegen die Wellenlänge liefert die Durchstimmkurve. Wir haben unsere Meßwerte bei Raumtemperatur mit den nach Gleichung (2.51) berechneten Durchstimmkurven verglichen und dabei die Sellmeier-Gleichungen verschiedener Autoren [11,46,48,49,46] für die Brechungsindizes von LBO verwendet. Die beste Übereinstimmung ergab sich mit den Gleichungen von *Lin et al.* [48] (Abb. 2.22).

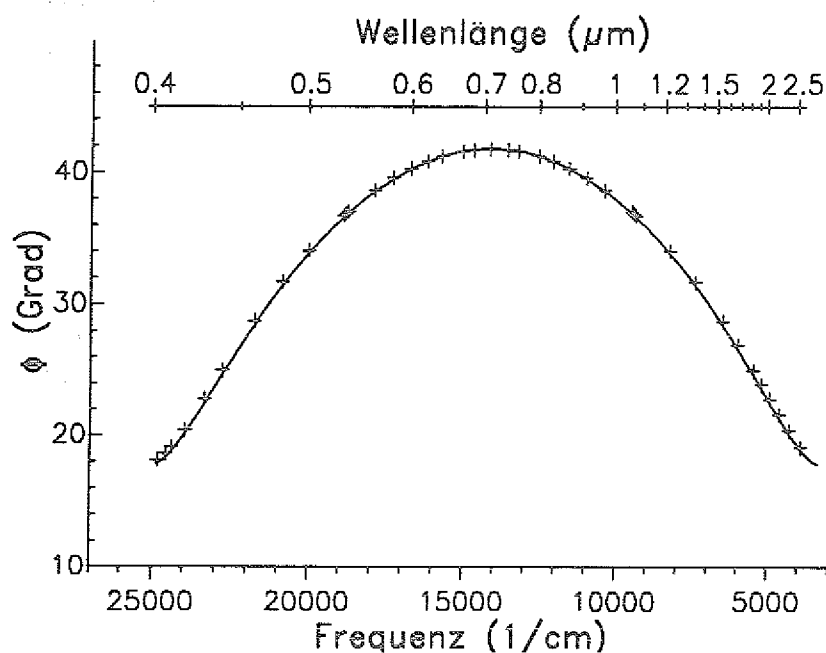


Abb. 2.22. Durchstimmkurve eines Typ-I-OPA mit LBO. Unsere Meßergebnisse werden sehr gut mit der Kurve überein, die mit Gleichung (2.51) und den Sellmeier-Gleichungen von *Lin et al.* [48] berechnet wurde.

Da LBO offensichtlich leicht hygroskopisch ist (Kap. 2.2.2) und eine Einkapselung der Kristalle bei den hohen Intensitäten der ultravioletten Pumpstrahlung nicht sinnvoll ist (hohe Beschädigungsgefahr für die Fenster), haben wir die Kristalle geheizt. Die Temperatur wurde auf $58 \pm 0.5^\circ\text{C}$ stabilisiert. Die Durchstimmkurve verändert sich für diese Betriebstemperatur nur geringfügig, trotzdem ist zur präzisen Frequenzkalibrierung ihre genaue Kenntnis erforderlich. An die Meßwerte bei 58°C haben wir nach dem Gauß-Jordan-Verfahren die Koeffizienten der Sellmeier-Gleichung $n_z(\omega)$ angepaßt. Die neue phänomenologische Sellmeier-Gleichung zur Berechnung der Phasenanpassungswinkel bei 58°C Betriebstemperatur lautet

$$n_z^2(\lambda) = 2.5889 + \frac{0.01358}{\lambda^2 - 0.01735} - 0.0259 \lambda^2 \quad (\lambda \text{ in } \mu\text{m})$$

Dabei wurde verwendet: $n_x(\lambda = 0.355 \mu\text{m}) = 1.5971$.

$$n_y(\lambda = 0.355 \mu\text{m}) = 1.6275$$
(2.53)

Bandbreite

Von besonderer Bedeutung für spektroskopische Anwendungen ist die genaue Kenntnis der Bandbreite der durchstimmbaren Strahlung. Sie wurde mit einem 1/4 m-Monochromator gemessen; Details zur Durchführung dieser Messungen finden sich in Anhang I.

Die Wirkung der beiden Gitter bei verschiedenen Spaltbreiten vergleichen wir mit den theoretisch zu erwartenden Werten, die man aus der Gitterdispersion zu

$$\frac{\Delta\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \sqrt{\left(\frac{2 \cos \beta}{L m \lambda} \right)^2 - 1} \cdot \frac{\text{Spaltbreite}}{\text{Abstand Gitter - Spalt}} \quad (2.54)$$

berechnet. Dabei ist L die Zahl der Gitterstriche pro Längeneinheit, m die verwendete Ordnung und $2\beta=4.3^\circ$ der Winkel zwischen einfallendem und ausfallendem Strahl. Außerdem stellen wir den Meßwerten die Bandbreiten gegenüber, die man mit dem einfachen kollinearen Aufbau (Anhang F) erreicht.

Abb. 2.23 zeigt eine gute Übereinstimmung unserer Meßwerte mit den nach Gleichung (2.54) berechneten Werten mit dem holographischen Gitter und 0.4 mm Spaltbreite. Man beachte die Verringerung der Bandbreite bei $709 \mu\text{m}$ von 1000 cm^{-1} auf 8 cm^{-1} . Im gesamten Wellenlängenbereich ist die Bandbreite kleiner als 30 cm^{-1} . Diese Werte sind für die meisten Anwendungen in der elektronischen Grenzflächenspektroskopie mehr als ausreichend.

Vergrößert man die Spaltbreite auf 0.5 mm oder weiter, so steigt die Bandbreite nicht an, da dann der Pumpstrahl am zweiten Kristall als Apertur wirkt. Zieht man den Spalt auf 0.2 mm zu, so verringert sich die Bandbreite, allerdings nicht ganz um den erwarteten Faktor 2. Mit dem Echelle-Gitter erreicht man bei dieser Spaltbreite noch kleinere Bandbreiten zwischen 2 und 10 cm^{-1} . Diese Verbesserung der Bandbreite erfolgt allerdings auf Kosten der Ausgangsenergie: Sie reduziert sich um etwa 70%. Deshalb setzen wir zur Erzeugung schmalbandiger durchstimmbarer Pulse im sichtbaren und nah-infraroten Spektralbereich ausschließlich das holographische Gitter ein.

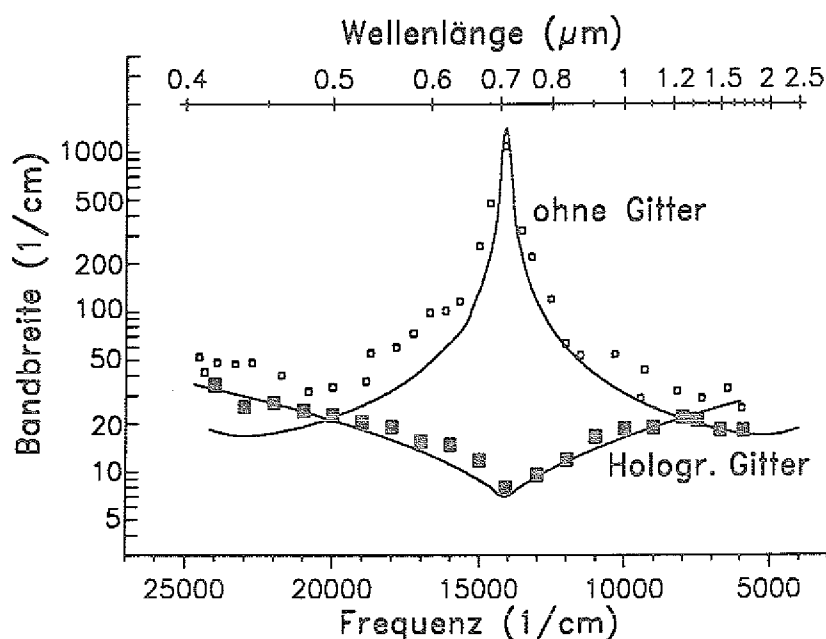


Abb. 2.23. Bandbreite mit holographischem Dispersionsgitter und 0.4 mm Spaltbreite. Die Kurve wurde aus der Gitterdispersion berechnet. Meßwerte und Theoriekurve ohne Gitter wurden Anhang F entnommen.

Wir haben auch eine Aufbauvariante ohne Linse und Spalt getestet. In diesem Falle wirkt der Pumpstrahl am zweiten Kristall als Apertur für die Monochromatisierung. Dies führt zu einem Anstieg der Bandbreite auf Werte, die man mit Spaltbreiten größer 0.4 mm erhält.

Pulsenergie

Die Ausgangs-Pulsenergien werden in Abb. 2.24 dargestellt. Sie wurden beim Betrieb mit einer Pumpenergie von 7.7 mJ und 5-6 GW/cm² Pumpintensität unter Verwendung des holographischen Gitters und 0.5 mm Spaltbreite gemessen. Im Frequenzbereich von 0.435 μm bis 1.9 μm werden Photonenkonversionseffizienzen zwischen 10 und 22% erreicht. Diese Werte sind sehr hoch für parametrische Systeme. Mit dem einfachen kollinearen Aufbau (Anhang F) erreicht man allerdings noch höhere Konversionseffizienzen. Dies hat mehrere Gründe: Einerseits konnten wir wegen der Schäden an den dielektrischen 0.355 μm-Spiegeln (vgl. Kap. 2.4) keine Pumpintensität höher als 6 GW/cm² einsetzen. Zum vollständigen Ausgleich der Monochromatisierungsverluste wäre dies erforderlich und die Kristallschadensschwelle würde es erlauben. Andererseits führt das Einfügen zusätzlicher optischer Komponenten i.a. zu einer Verschlechterung der Strahlqualität. Auch Phasenfrontverzerrungen durch das Gitter sind eine mögliche Ursache.

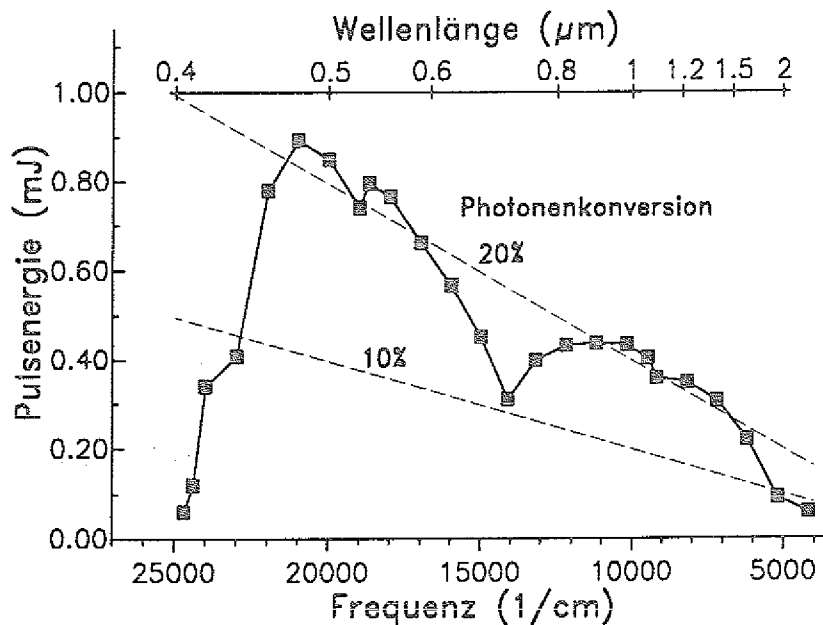


Abb. 2.24. Pulsenergie der durchstimmbaren Strahlung als Funktion der Frequenz (Spaltbreite 0.5 mm, Pumpenergie 7.7 mJ, Pumpintensität 5 GW/cm²). Die gestrichelten Linien deuten die interne Photonenkonversionseffizienz an.

Strahldivergenz

Für den Einsatz als Strahlungsquelle in der nichtlinear-optischen Spektroskopie sind die Strahldivergenz θ_D und der Strahlqualitätsfaktor Q (vgl. Kap. 2.1.4) von Bedeutung, da sie die Fokussierbarkeit des Strahles limitieren. Wir haben die Divergenz der durchstimmbaren Strahlung durch Strahlprofilmessungen in verschiedenen Abständen bestimmt (Anhang H). Mit dem holographischen Gitter und 0.5 mm Spaltbreite haben wir Strahldivergenzen von 2.3 mrad bei 0.479 μm und von 2.8 mrad bei 0.667 μm gefunden. Die zugehörigen Strahlqualitätsfaktoren Q betragen 3.7 bzw. 6.7. Mit einer Spaltbreite von 0.2 mm reduziert sich die Divergenz: Man erhält einen 2 bis 3-fach beugungsbegrenzten Strahl.

Pulsdauer

Die Pulsdauer der erzeugten Strahlung wurde für verschiedene Wellenlängen zwischen 0.5 μm und 1.4 μm durch Autokorrelation in einem dünnen BBO-Plättchen gemessen (vgl. Anhang K). Bei einer Pumpulsdauer von 18 ps mißt man Werte von 14±3 ps. Die Pulsdauer zeigt keine signifikante Abhängigkeit von der Wellenlänge. Die Autokorrelationsprofile sind durch eine Dreiecksfunktion etwas besser anzupassen als durch ein Gaußprofil. Das läßt den Schluß zu, daß die zeitliche Pulsform eher rechteckig ist als gaußförmig, also die Anstiegs- und Abfallflanken ziemlich steil sein müssen.

Die Pulsdauer ist etwas länger als bei dem einfachen Aufbau ohne Gitter. Dies ist vermutlich eine Folge der unabhängigen Einstellbarkeit der optischen Weglängen von Pumpstrahl und parametrisch erzeugtem Strahl zwischen den beiden Kristallen, die einen optimalen zeitlichen Überlapp zwischen Pump- und Signalpuls ermöglicht und Pulsverkürzungen durch unterschiedliche Gruppengeschwindigkeiten entgegenwirkt.

Die Unschärferelation begrenzt das Pulsdauer-Bandbreiteprodukt für zeitlich und energetisch gaußförmige Pulse [35] gemäß

$$\Delta\tau \Delta\nu \geq \frac{2\ln 2}{\pi} \approx 0.44 \quad (2.55)$$

Erreicht das Pulsdauer-Bandbreite-Produkt diesen Grenzwert, so nennt man die Pulse bandbreitebegrenzt.

Die durchstimmbaren Pulse unseres LBO-OPG/OPA haben je nach Wellenlänge und Spaltbreite ein Pulsdauer-Bandbreiteprodukt zwischen 3 und 12. Bei einer Pumpimpulsdauer von 18 ps müßte das Gitter die parametrische Fluoreszenz bis zu einer Bandbreite von 1 cm^{-1} monochromatisieren, um bandbreitebegrenzte Pulse zu erreichen. Dies würde in unserem Aufbau die erreichbare Ausgangsenergie zu stark reduzieren. Mit Pumpimpulsen von etwa 1 ps Dauer und kürzeren Kristallen sollte es allerdings möglich sein, mit unserem Aufbau fast bandbreitebegrenzte Pulse mit hoher Effizienz zu erzeugen. Ein geeigneter Pumplaser wäre z.B. ein Nd:YLF-Laser mit Pulskompressionsstufe und nachfolgendem regenerativen Verstärker [80].

Vergleich mit einem Farbstofflaser

Abschließend vergleichen wir die Pulsenergie unseres optisch-parametrischen Erzeugers und Verstärkers unter Verwendung von LiB_3O_5 -Kristallen mit der eines kommerziellen Farbstofflasers (Modell Picochrom der Firma Quantel). Die Pumpenergie bei $1.064\text{ }\mu\text{m}$ beträgt für beide Geräte 30 mJ. Um den sichtbaren Spektralbereich lückenlos abzudecken, sind bei dem Farbstofflaser 20 Farbstoffwechsel und ein Wechsel der Pumpstrahlung erforderlich. Im roten Spektralbereich erreicht der Farbstofflaser höhere Ausgangsenergien, weil er dort mit der Frequenzverdoppelten ($0.532\text{ }\mu\text{m}$) des Nd:YAG-Lasers gepumpt wird. Sein Wirkungsgrad ist in diesem Frequenzbereich etwa genauso hoch wie der unseres parametrischen Systems. Im blauen Spektralbereich ist der Wirkungsgrad des Farbstofflasers erheblich niedriger. Zur Erzeugung von Infrarotstrahlung benötigt man einen anderen Farbstofflaseraufbau und es stehen nur wenige Farbstoffe zur Verfügung, so daß weite Infrarotbereiche unzugänglich sind. Die Bandbreite der Farbstofflaserstrahlung ist vergleichbar mit unserem Aufbau.

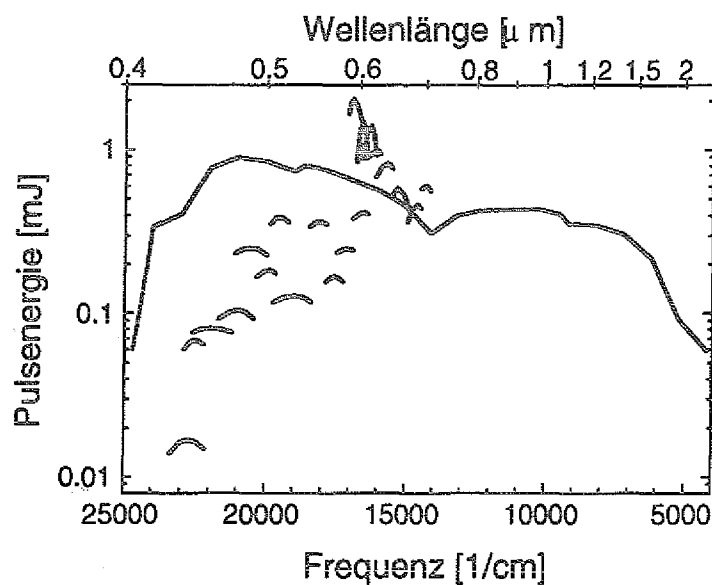


Abb. 2.25.
Pulsenergie eines
kommerziellen
Farbstofflasers
(Picochrom von
Quantel) im
Vergleich zu
unserem optisch-
parametrischen
Erzeuger und
Verstärker mit
LiB₃O₅-Kristallen.
Jede kurze Linie
entspricht einem
Farbstoff.

2.3 Der optisch-parametrische Verstärker (OPA) für das mittlere Infrarot

Die langwellige Grenze unserer im letzten Kapitel vorgestellten Strahlungsquelle liegt bei etwa $2.5\text{ }\mu\text{m}$. Insbesondere für Schwingungsspektroskopie an Oberflächen, aber auch für einige Anwendungen in der elektronischen Grenzflächenspektroskopie ist eine Ausdehnung des Spektralbereiches ins mittlere Infrarot erforderlich.

Zur Erzeugung intensiver durchstimmbarer Pikosekunden-Infrarotpulse sind optisch-parametrische Systeme geeignet, die mit der Fundamentalen eines Nd:YAG-Lasers gepumpt werden. Die Mehrzahl der bisher vorgestellten Systeme arbeiten als Erzeuger und Verstärker (OPG/OPA) [14,81] nach demselben Prinzip wie unser System für den sichtbaren und nah-infraroten Spektralbereich. Steht aber eine derartige Quelle für nah-infrarote Strahlung schon zur Verfügung, so kann man ihre Strahlung in weiteren Kristallen nachverstärken. Die dabei entstehende Differenzfrequenz zwischen Pumpfrequenz und eingekoppelter Frequenz liegt im mittleren Infrarotbereich.

2.3.1 Entwurf und Berechnung

Kristallauswahl

Die wichtigsten Kristalle zur parametrischen Erzeugung und Verstärkung von Infrarotstrahlung bei einer Pumpwellenlänge von $1.064\text{ }\mu\text{m}$ sind:

- Lithiumjodat (LiIO_3) [82,68]
- Lithiumniobat (LiNbO_3) [83]
- Silberthiogallat (AgGaS_2) [84,85,86]
- Proustit (Ag_3AsS_3) [87,88,89]
- Galliumselenid (GaSe) [90,91,92]

Mit den Kristallen AgGaS_2 [81], LiNbO_3 [14,17,93,94], LiIO_3 [95] und Proustit [88,89] wurden bisher durchstimmbare parametrische Systeme für den mittleren Infrarotbereich realisiert. Häufig wurde LiNbO_3 verwendet, da es schon lange in guter optischer Qualität und genügender Größe erhältlich ist und eine hohe Nichtlinearität und Schadensschwelle besitzt. Es ist allerdings nur bis etwa $4.2\text{ }\mu\text{m}$ transparent.

Ein detaillierter Kristallvergleich wird in Anhang D durchgeführt. Silberthiogallat (AgGaS_2) ist bei einem sehr großen Transmissionsbereich und hohem nichtlinearen Koeffizienten der Kristall mit dem kleinsten *Walk-off* und der größten Winkelakzeptanz.

Proustit und Galliumselenid besitzen zwar einen noch etwas höheren nichtlinearen Koeffizienten, sind aber Silberthiogallat in puncto Gruppengeschwindigkeitsdispersion, *Walk-off* und Winkelakzeptanz deutlich unterlegen, so daß niedrigere Konversionseffizienzen zu erwarten sind. Galliumselenid wäre wegen seinen langwelligen Transmissionsgrenze von 18 μm dennoch ein vielversprechender Kristall. Er ist allerdings zur Zeit auf dem Weltmarkt nicht erhältlich. AgGaS_2 hingegen wird von der Firma Cleveland Crystals Inc., Ohio, in sehr guter optischer Qualität angeboten.

Berechnung der Konversionseffizienz

Wir haben die Konversionseffizienz eines aus zwei Kristallen bestehenden AgGaS_2 -OPG/OPA berechnet. Der erste Kristall wurde als parametrischer Erzeuger in der Näherung vernachlässigbarer Pumpverarmung gemäß Kap. 2.1.5 beschrieben. Die Nachverstärkung im zweiten Kristall wurde mit den allgemeinen Verstärkungsformeln aus Anhang A mit Gaußscher Strahlprofilintegration gemäß Kap. 2.1.3 berechnet. Durch Variation von Kristalllänge und Pumpintensität konnten so die theoretisch optimalen Betriebsbedingungen für den Betrieb als parametrischer Erzeuger ermittelt werden. Unter Verwendung zweier 20 mm langer Kristalle muß man nach Voraussage unserer Rechnungen eine Pumpintensität von über 1 GW/cm^2 verwenden. Das läßt Probleme mit der Schadensschwelle erwarten.

2.3.2 Aufbau

Man kann mit AgGaS_2 -Kristallen einen unabhängig arbeitenden parametrischen Erzeuger und Verstärker aufbauen. In Anhang G wird diese Variante unter Verwendung eines einfachen kollinearen Aufbaus beschrieben. Der Einsatz von AgGaS_2 -Kristallen zur parametrischen Erzeugung hat allerdings zwei entscheidende Nachteile. Zum einen ist ein stabiler Betrieb nur bei Intensitäten möglich, die über der Schadensschwelle liegen und nach einigen Betriebsstunden zu Oberflächenschäden führen. Zum anderen steigt die Bandbreite der erzeugten Strahlung nahe der Entartung auf etwa 300 cm^{-1} an und liegt im Frequenzbereich zwischen 3000 und 3800 cm^{-1} bei 20-30 cm^{-1} . Für Schwingungsspektroskopie im O-H und im C-H-Streckschwingungsbereich wäre eine kleinere Bandbreite wünschenswert.

Da das im letzten Kapitel vorgestellte parametrische System unter Verwendung von LBO-Kristallen und einem Echelle-Gitter sehr schmalbandige Strahlung im Infrarotbereich zwischen 1.16 μm und 2.13 μm liefert, liegt es nahe, diese Strahlung in die AgGaS_2 -Kristalle einzukoppeln und durch Pumpen mit intensiver Strahlung bei 1.064 μm

weiterzuverstärken. Die dabei gewissermaßen als Nebenprodukt entstehende Differenzfrequenz wird aus Gründen der Energieerhaltung dieselbe kleine Bandbreite zeigen wie die eingekoppelte und verstärkte Strahlung. An ihr sind wir in erster Linie interessiert, da wir für die Schwingungsspektroskopie möglichst weit in den langwelligen mittleren Infrarotbereich vordringen wollen.

Man beseitigt also durch die Einkopplung dieser schmalbandigen Strahlung in den parametrischen Verstärker gleich beide Probleme auf einmal. Einerseits kann man die Pumpintensität für die AgGaS_2 -Kristalle erheblich absenken, da jetzt schon eine Eingangsintensität vorhanden ist. Der Verstärkungsprozeß beginnt nicht mehr bei der schwachen spontanen parametrischen Emission. Die Pumpintensität *muß* sogar zur Unterdrückung der unerwünschten Breitbandigkeit durch die spontane Emission abgesenkt werden. Andererseits nimmt sowohl die verstärkte Strahlung als auch die neu erzeugte niederfrequente Strahlung (*Idler*) die vorgegebene Bandbreite der schwachen Eingangsstrahlung an. Zusätzlich vergrößert sich der erzeugbare Spektralbereich noch einmal erheblich: die langwellige Grenze des Systems wird bis $12.9\text{ }\mu\text{m}$ auf die dort liegende Absorptionskante von AgGaS_2 [96] verschoben. Wichtig ist, daß der zeitliche und räumliche Überlapp des $1.064\text{ }\mu\text{m}$ -Pumpimpulses mit dem durchstimbaren $1.16\text{--}2.13\text{ }\mu\text{m}$ -Eingangspuls aus den LBO-Kristallen gewährleistet ist, und daß die AgGaS_2 -Kristalle mit einer durch ihre Verstärkungsbandbreite gegebenen Genauigkeit auf die entsprechende Phasenanpassungsposition gedreht werden.

Gemäß unseren Überlegungen aus dem letzten Kapitel werden zwei 20 mm lange AgGaS_2 -Kristalle, geschnitten unter $\theta=45.2^\circ$, $\phi=45^\circ$ für Typ-I Phasenanpassung, verwendet. Die Kristallapertur beträgt 12 mm in Durchstimmrichtung und 9 mm in der insensitiven Richtung. Damit ist eine Drehung um $\pm 24^\circ$ möglich, was einer Variation des Phasenanpassungswinkels um $\pm 10^\circ$ entspricht. Die Kristalle sind beidseitig mit einer ThF_4 -Einzelschicht für $1.064\text{ }\mu\text{m}$ entspiegelt, um die aufgrund des großen Brechungsindex hohen Reflexionsverluste für die Pumpstrahlung zu mindern.

Abb. 2.26 zeigt unseren Aufbau. Der $1.064\text{ }\mu\text{m}$ -Pumpstrahl für die AgGaS_2 -Kristalle wird über eine Verzögerungsstrecke geleitet, um die optischen Wege anzugleichen. Die verbleibende Pumpstrahlung wird hinter den Kristallen durch einen dielektrisch beschichteten ZnSe -Strahlteiler abgetrennt, der hochreflektierend für s-polarisierte $1.064\text{ }\mu\text{m}$ -Strahlung unter dem Brewsterwinkel von 68° ist, jedoch hochtransmittierend für die erzeugte p-polarisierte parametrische Strahlung. Dieser Strahlteiler hat gegenüber einem Silizium-Filter den Vorteil, auch Helium-Neon-Laser-Strahlung zur Justierung des nachfolgenden Experimentes gut zu transmittieren.

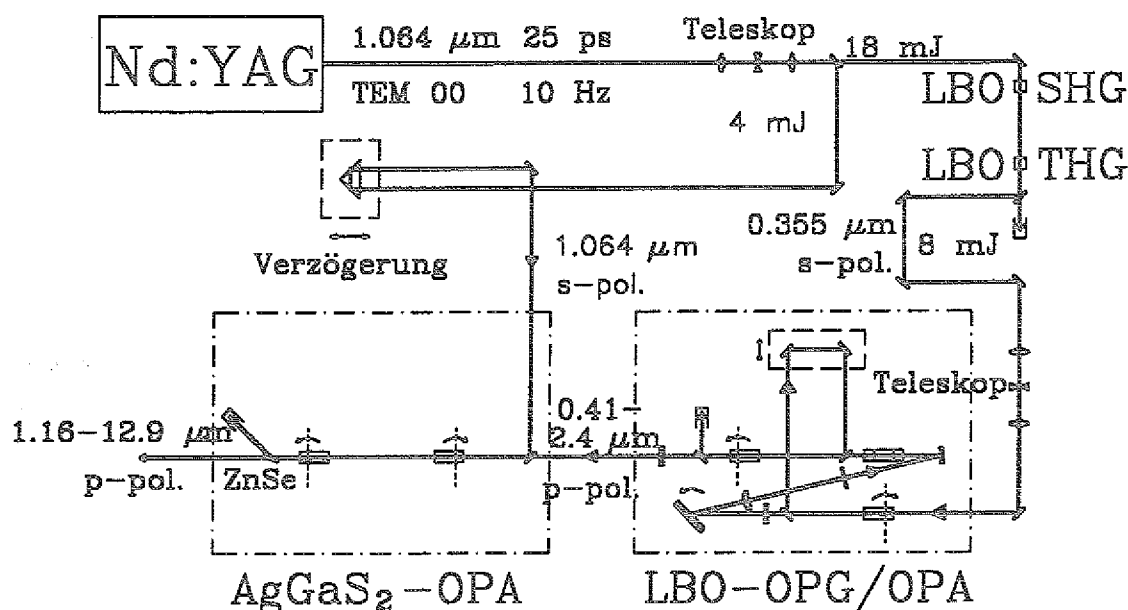


Abb. 2.26.

Aufbau des Gesamtsystems zur parametrischen Erzeugung und Verstärkung von Piko-sekunden-Pulsen im Wellenlängenbereich von 0.41 bis 12.9 μm . Benötigt man sichtbare und nah-infrarote Strahlung, so werden die AgGaS_2 -Kristalle aus dem Strahlengang herausgeschoben. Der LBO-OPG/OPA ist detailliert in Abb. 2.20 skizziert.

2.3.3 Experimentelle Ergebnisse

Die Pumpintensität wird so niedrig gewählt, daß parametrische Erzeugung nur im unmittelbar an der Entartung bei 2.1 μm gelegenen Wellenlängenbereich auftreten kann, aber trotzdem zuverlässige parametrische Verstärkung im gesamten Spektralbereich gewährleistet ist. Sie beträgt 0.7 GW/cm^2 , das ist etwa 1/3 des für parametrische Erzeugung in einem weiten Spektralbereich notwendigen Wertes (Anhang G).

Durchstimmkurve: Retracing-Verhalten

Wir haben die Durchstimmkurve von AgGaS_2 mit dem 1/4 m-Monochromator gemessen (Anhang I). Abb. 2.27 zeigt unsere Meßwerte. Am Rande des Spektrums haben wir, wie der kleine Ausschnitt in Abb. 2.26 deutlich zeigt, ein sogenanntes *Retracing*-Verhalten entdeckt. Eine solche Richtungsumkehr der Durchstimmkurve, die dazu führt, daß bei gewissen Kristallwinkeln Phasenanpassung für zwei Signal-Idler-Paare, also vier

Frequenzen vorliegt, wurde kürzlich auch für LBO bei einer Pumpwellenlänge von $0.532\text{ }\mu\text{m}$ gefunden [97]. Da die bisher veröffentlichten Sellmeier-Gleichungen für AgGaS_2 [85,86] ein solches Verhalten nicht reproduzieren, haben wir durch einen Gauß-Jordan-Fit die Koeffizienten der Sellmeier-Gleichung für n_o an unsere Meßwerte angepaßt. Diese phänomenologische Sellmeier-Gleichung

$$n_o^2 = 3.39441 + \frac{2.3982}{1 - \frac{0.09311}{\lambda^2}} + \frac{0.8284}{1 - \frac{503.731}{\lambda^2}} \quad (2.56)$$

beschreibt zwar sehr präzise unsere gemessenen Phasenanpassungswinkel, ist allerdings nur dann eine gute Beschreibung des ordentlichen Brechungsindex von AgGaS_2 , wenn der aus [86] übernommene außerordentliche Brechungsindex bei der Fundamentalen

$$n_e(\lambda = 1.064\text{ }\mu\text{m}) = 2.3978 \quad (2.57)$$

genau stimmt.

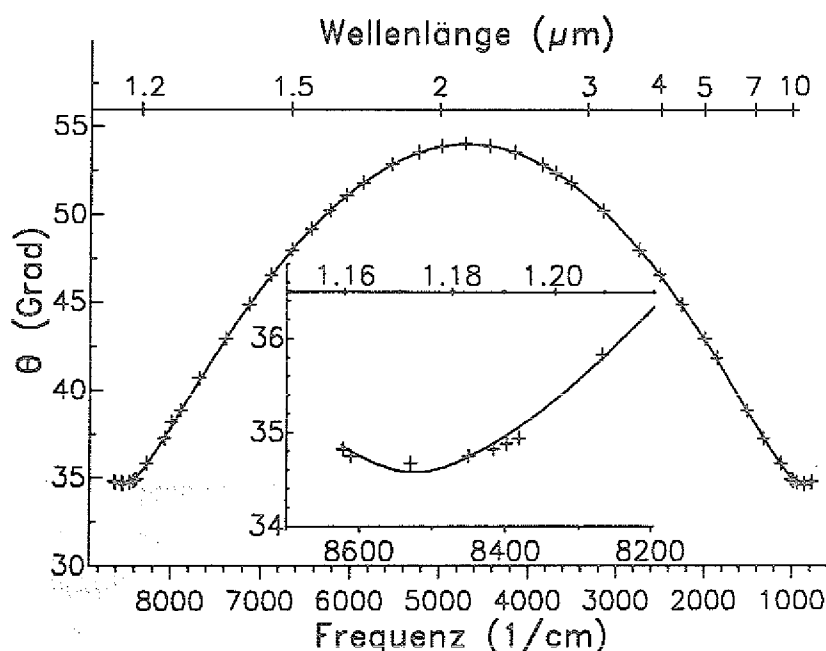


Abb. 2.27. Durchstimmkurve eines Typ-I-OPA mit AgGaS_2 . An unsere Meßwerte wurde eine Kurve nach Gleichung (2.28) durch Modifikation der Sellmeier-Gleichung für n_o gemäß (2.56) angepaßt.

Bandbreite

Abb. 2.28 zeigt die gemessene Bandbreite als Funktion der Frequenz. Die eingekoppelte *Idler*-Strahlung aus den LBO-Kristallen wird dabei mit dem Echelle-Gitter in den angegebenen Ordnungen monochromatisiert. Die Spaltbreite beträgt 0.2 mm .

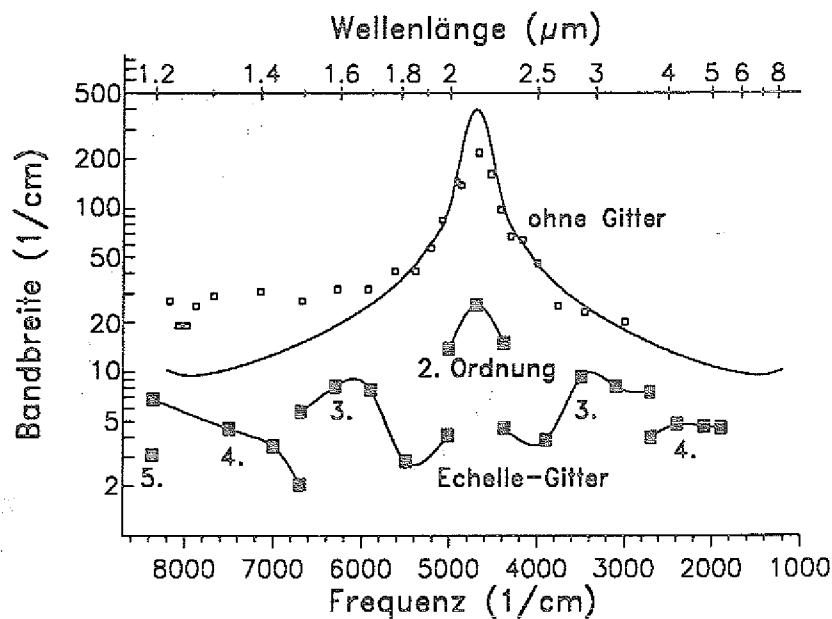


Abb. 2.28.

Bandbreite des AgGaS_2 -OPA. Die ausgefüllten Quadrate bezeichnen die Meßwerte im Verstärkungsbetrieb für die schmalbandigen Pulse aus den LBO-Kristallen. Zum Vergleich sind die Bandbreiten im unabhängigen Betrieb (Anhang G) dargestellt.

Sieht man von dem kleinen Frequenzbereich nahe der Entartung ab, bei dem das Echelle-Gitter in der zweiten Ordnung betrieben werden mußte, so liegen die Bandbreiten zwischen 2 und 8 cm^{-1} . Diese Bandbreiten sind für Schwingungsspektroskopie an Oberflächen im allgemeinen hinreichend klein.

Pulsenergie

Die gemessenen Pulsenergien der durchstimmbaren Strahlung zeigt Abb. 2.29. Die verwendeten Ordnungen des Echelle-Gitters sind dieselben wie bei der Bandbreitemessung. Die Pumpenergie bei 1.064 μm beträgt 4 mJ, die eingekoppelte Eingangsenergie etwa 80 μJ . Ihre Höhe ist unkritisch: Man kann sie ohne Rückgang der Ausgangsenergie um zwei Größenordnungen abschwächen.

Die maximale externe Photonenkonversion erreicht 25% bei einer Signalwellenlänge von 1.85 μm bzw. einer *Idler*-Wellenlänge von 2.5 μm . Sie fällt nicht unter 16% im gesamten Bereich von 1.31 bis 5.6 μm und ist größer 10% zwischen 1.28 μm und 10 μm . Bei 3, 5 und 10 μm stehen Pulsenergien von 320, 110 bzw 46 μJ zur Verfügung.

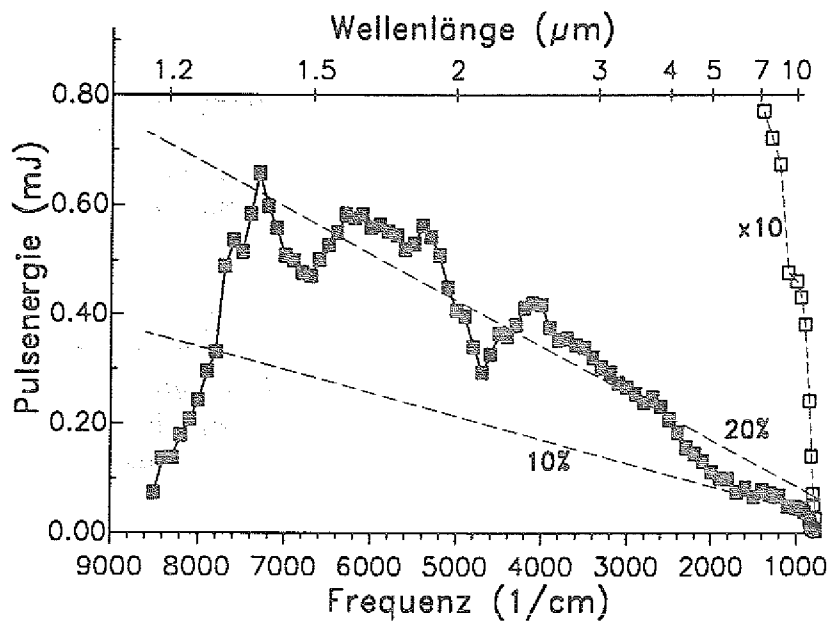


Abb. 2.29. Pulsenergie nach Verstärkung der schmalbandigen Strahlung der LBO-Quelle in AgGaS_2 (4 mJ Pumpenergie, 0.7 GW/cm^2 Pumpintensität). Die gestrichelten Linien deuten die Höhe der Energiekonversion an.

Pulsdauer

Die Autokorrelationsmessungen der Pulsdauer ergaben praktisch frequenzunabhängig Werte von $19 \pm 3 \text{ ps}$ mit rechteckähnlicher Pulsform. Die Zeit-Bandbreite-Produkte liegen je nach Wellenlänge zwischen 1.7 und 5. Fourierbegrenzung (0.44 für gaußförmige Pulse) wird nicht erreicht. Einerseits ist die Gitterdispersion nicht groß genug; ein Echelle-Gitter mit noch höherem Blaze-Winkel könnte hier Abhilfe schaffen. Andererseits bewirkt die Gruppengeschwindigkeitsdispersion in den langen AgGaS_2 -Kristallen eine starke Pulsverlängerung. Zum Vergleich haben wir die Pulsdauer unter Verwendung eines einzigen AgGaS_2 -Kristalls als Verstärker gemessen und 9 ps bei einer Signalwellenlänge von $1.33 \mu\text{m}$ gefunden. Die Bandbreite dieser Pulse betrug 3 cm^{-1} , das entspricht einem Zeit-Bandbreite-Produkt von 0.8. Mit einem Kristall erreicht man allerdings nur eine langwellige Grenze von etwa $10 \mu\text{m}$ und muß deutliche Stabilitätseinbußen in Kauf nehmen.

2.4 Übersicht über die Eigenschaften des Systems

Wir wollen abschließend eine knappe Übersicht über die Betriebsdaten und Eigenschaften unseres durchstimmbaren Pikosekunden-Hochleistungslasersystems geben.

Betriebsmodi:

Im sichtbaren und nah-infraroten Spektralbereich von 0.41 bis 1.25 μm verwenden wir nur den Erzeuger und Verstärker mit LBO-Kristallen. Die AgGaS₂-Kristalle werden aus dem Strahlengang entfernt. Im mittleren Infrarotbereich von 1.25 bis 12.9 μm wird besonders schmalbandige Strahlung aus dem LBO-Erzeuger in den AgGaS₂-Kristallen nachverstärkt. Der folgenden Tabelle entnimmt man die wichtigsten Betriebsdaten, insbesondere welche Gitter und Spaltbreiten gewählt werden.

Wellenlängenbereich	Erzeugungsbereich	Gitter	Spaltbreite	Verstärkung
0.41 - 0.71 μm	0.41 - 0.71 μm	holograph.	0.5 mm	LBO (Signal)
0.71 - 2.4 μm	0.41 - 0.71 μm	holograph.	0.5 mm	LBO (<i>Idler</i>)
1.16 - 2.13 μm	1.16 - 2.13 μm	Echelle	0.2 mm	AgGaS ₂ (Signal)
2.13 - 12.9 μm	1.16 - 2.13 μm	Echelle	0.2 mm	AgGaS ₂ (<i>Idler</i>)

Bandbreite:

Abb. 2.30 zeigt die gemessenen Bandbreiten der erzeugten Strahlung als Funktion der Frequenz. Die durchgezogene Kurve bei den in LBO verstärkten Pulsen gibt die Bandbreite wieder, die man aus der Gitterdispersion des holographischen Gitters berechnet.

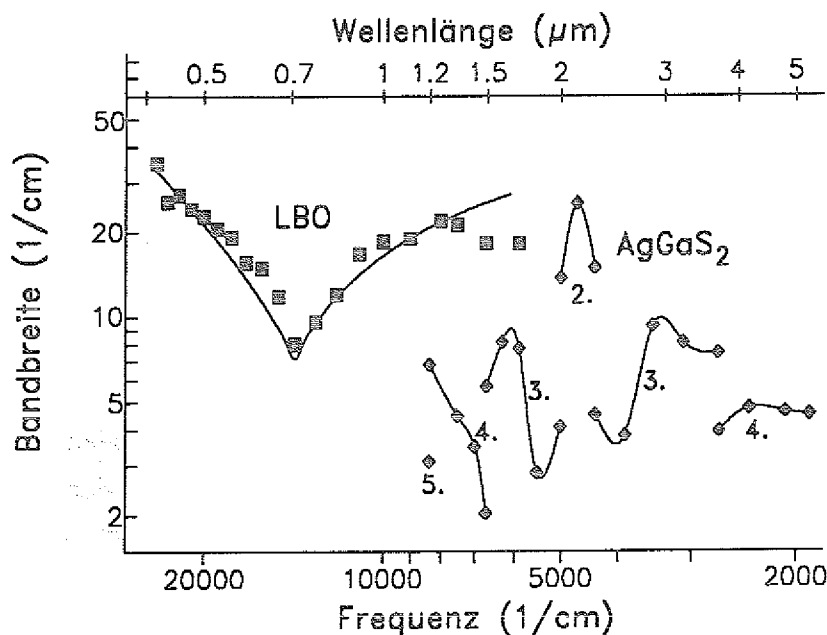


Abb. 2.30. Bandbreite als Funktion der Frequenz. Bei der Bandbreite der in AgGaS_2 nachverstärkten Pulse ist die Ordnung des Echelle-Gitters angegeben, in der der parametrische Erzeuger betrieben wurde.

Konversionseffizienz:

Abb. 2.31 zeigt die Pulsenergie der durchstimmbaren Strahlung bei einer Pumpenergie von 7.7 mJ für den LBO-OPG/OPA und von 4 mJ für den AgGaS_2 -OPA. Die erforderlichen Pumpintensitäten betragen 5 GW/cm² bzw. 0.7 GW/cm². Die gestrichelten Linien deuten die Photonenkonversionseffizienz an. Der langwellige Bereich ist zur besseren Lesbarkeit zehnfach vergrößert hervorgehoben (offene Quadrate).

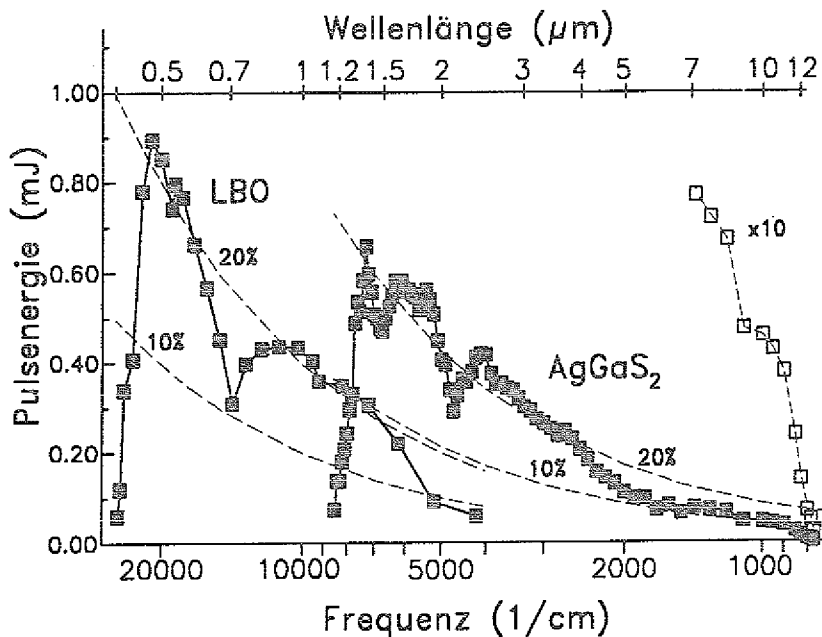


Abb. 2.31. Pulsenergie als Funktion der Frequenz. Die gestrichelten Vergleichslinien bezeichnen für den LBO-Erzeuger die interne Photonenkonversion, für den AgGaS_2 -Verstärker die Energiekonversion.

Puls-zu-Puls-Stabilität:

Die Puls-zu-Puls-Stabilität der durchstimmbaren Strahlung hängt nur noch von der Puls-zu-Puls-Stabilität des Pumpasers ab. Nach einer Faustregel verschlechtert sich die Stabilität pro frequenzkonvertierendem Kristall um etwa einen Faktor $\sqrt{2}$. Dies konnten wir experimentell bestätigen: Bei einer durch präzise Justage erreichbaren Stabilität des Pumpasers von 2% Standardabweichung findet man 3% Stabilität bei der zweiten und 4% Stabilität bei der dritten Harmonischen. Die durchstimmbare Strahlung des LBO-Erzeugers hat nahe der Entartung eine Stabilität von 7%. Die in AgGaS_2 -OPA verstärkten Pulse weisen 4% auf. Am jeweiligen Rand des Spektralbereiches verschlechtert sich die Stabilität allerdings deutlich.

Strahldivergenz:

Die Strahldivergenz des LBO-OPG/OPA ist auf der Signalseite zwischen 2 und 3 mrad, entsprechend 2 bis 7-facher Beugungsbegrenzung, je nach Wellenlänge und Spaltbreite. Eine kleinere Spaltbreite reduziert die Divergenz.

Pulsdauer:

Die Pulsdauer der Pulse aus dem parametrischen Erzeuger und Verstärker mit LBO-Kristallen beträgt 14 ± 3 ps. Die in AgGaS_2 nachverstärkten Pulse sind 19 ± 3 ps lang.

Laserschäden an optischen Komponenten:

Durch die hohe Intensität der Pumpwelle für die LBO-Kristalle, die eine Intensität von 5-6 GW/cm² bei 0.355 μm haben muß, treten gelegentlich Schäden an den dielektrischen Spiegeln auf. Die mittlere Lebensdauer der Spiegel beträgt einige Betriebstage. Wir haben Hochleistungsspiegel verschiedener Hersteller getestet. Alle weisen in etwa dieselbe Schadenshäufigkeit auf. Man kann jedoch wegen des kleinen Strahldurchmessers von 2.5 mm im Vergleich zum Spiegeldurchmesser von 25 mm beschädigte Spiegel mehrfach verwenden. Die Schadensschwelle der LBO-Kristalle ist erheblich höher.

Die AgGaS_2 -Kristalle werden mit der Betriebsintensität von 0.7 GW/cm² bei 1.064 μm unterhalb ihrer Oberflächenschadensschwelle belastet. Es tritt jedoch nach einigen Wochen Betriebszeit eine leichte oberflächliche Schwärzung an der Stelle auf, wo der Pumpstrahl die Kristalle durchtreten hat. Diese Schwärzung verstärkt sich im Laufe der Zeit auch ohne Laserbestrahlung und ist vermutlich auf Silberausscheidungen an der Oberfläche zurückzuführen, die durch einen photochemischen Prozeß induziert werden. Nach etwa 6 Monaten Dauerbetrieb war der Transmissionsverlust durch die Schwärzung so groß, daß eine Politur der Kristallflächen erforderlich wurde.

Erweiterung des Durchstimmbereiches:

Unser Pikosekunden-Hochleistungslasersystem ist von 0.41 bis 12.9 μm lückenlos durchstimmbar. Bislang ist noch kein anderes System vorgestellt worden, das von einem Laser gepumpt wird und eine lückenlose Veränderbarkeit der Wellenlänge um einen Faktor 30 erlaubt. Durch Frequenzwandlung in nichtlinear-optischen Kristallen ist man allerdings sowohl auf der kurzwelligen als auch der langwelligen Seite weiter hinausgekommen: Durch Summenfrequenzerzeugung in LBO haben *Borsutzky et al.* [98] durchstimbare Strahlung zwischen 0.188 und 0.24 μm Wellenlänge erzeugt. Durch Differenzfrequenzerzeugung in CdSe gelang *Hanna et al.* [99] bereits 1974 die Erzeugung durchstimmbarer Nanosekunden-Pulse zwischen 9.5 und 24.3 μm .

Mit zwei weiteren Kristallen sollte sich der Durchstimmbereich unseres Systems fast bis zu diesen Grenzen hin erweitern lassen.

Eine Erweiterung des Durchstimmbereiches auf der kurzwelligen Seite des Spektralbereiches ist relativ einfach durch eine nachfolgende Frequenzverdopplung zu realisieren. Dazu würde man einen BBO- oder $\text{BeSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ -Kristall [79] hinter den LBO-OPG/OPA für Frequenzverdopplung von Wellenlängen zwischen 0.82 μm und 0.41 μm phasenangepaßt einfügen. Der Durchstimmbereich würde sich damit bis 0.205 μm , also fast bis zur Vakuum-UV-Grenze, ausdehnen lassen.

Die langwellige Grenze unseres Systems kann durch Differenzfrequenzerzeugung zwischen Signal und *Idler* aus dem AgGaS_2 -parametrischen Verstärker erweitert werden. Dazu fügt man einen CdSe-, GaSe-, Ti_3AsSe_3 - oder AgGaSe_2 -Kristall hinter dem AgGaS_2 -OPA ein. Mit CdSe kann man auf diese Weise Wellenlängen bis hinunter zu 24-25 μm erzeugen [100,99]. Bei den anderen drei Kristallen liegt die erreichbare langwellige Grenze zwischen 17 und 18 μm .

3 Nichtlineare optische Spektroskopie an Grenzflächen

Die Erzeugung der zweiten Harmonischen (SHG) und die Summenfrequenzerzeugung (SFG) sind im Volumen inversionssymmetrischer Medien in elektrischer Dipolnäherung verboten. Da man den dominanten Signalbeitrag von den inversionssymmetriebrechenden Grenzflächen erhält, sind SHG und SFG intrinsisch sehr grenzflächenempfindliche Methoden. Besonders interessant ist der Einsatz dieser Methoden bei vergrabenen Festkörper-Festkörper-Grenzflächen, die mit der Streuung niederenergetischer Elektronen und Ionen nicht untersucht werden können.

In Kap. 3.1 werden wir uns zunächst mit der Theorie nichtlinear-optischer Prozesse zweiter Ordnung an Grenzflächen befassen. Wir werden einerseits berechnen, wie das gemessene Summenfrequenzsignal von einer Probe mit den nichtlinearen Suszeptibilitätstensoren seiner Grenzflächen und Volumina zusammenhängt. Wir haben erstmalig die vollständigen Umrechnungs-Koeffizienten für Summenfrequenzerzeugung an der Grenzfläche eines kubischen Mediums berechnet und geben sie für die (100)- und die (111)-Fläche explizit an. Andererseits stellen wir den Zusammenhang zwischen der makroskopischen Grenzflächensuszeptibilität und mikroskopischen Übergängen zwischen Grenzflächen-Zuständen sowohl für elektronische als auch für vibronische nichtlinear-optische Spektroskopie dar.

In Kap. 3.2 wird der experimentelle Aufbau sowohl für Erzeugung der zweiten Harmonischen (SHG) als auch für Summenfrequenzerzeugung (SFG) erläutert.

Kapitel 3.3 widmet sich der elektronischen Grenzflächen-Spektroskopie an Silizium-Grenzflächen. Obwohl die Silizium-Siliziumdioxid-Grenzfläche aufgrund ihrer technologischen Relevanz die meistuntersuchte Grenzfläche ist, ist ihre Struktur noch nicht vollständig verstanden. Andererseits sind die reinen, rekonstruierten Si(100)2×1 und Si(111)7×7-Oberflächen mit vielen Methoden untersucht worden und hinsichtlich ihrer strukturellen und elektronischen Eigenschaften sehr gut charakterisiert. Durch Vergleich der Meßergebnisse von Silizium-Siliziumdioxid-Grenzflächen mit den Spektren reiner und adsorbatbedeckter Silizium-Oberflächen können Erkenntnisse über Bindungsdehnung an der Grenzfläche und über elektronische Grenzflächenzustände gewonnen werden.

In Kap. 3.4 werden vibronische Summenfrequenzspektren von Adsorbaten auf reinen Silizium-Flächen vorgestellt. Untersucht wird die Adsorption von Gasen, zu denen

bereits Resultate mit Elektronenenergieverlustspektroskopie und Infrarotspektroskopie vorliegen. Schon bekannt sind die dissoziative Adsorption von Wasser auf der reinen Si(100)-Oberfläche und von Ammoniak auf der Si(111)-Fläche sowie der Übergang von der 2×1 -rekonstruierten Monohydridphase zur unrekonstruierten Dihydridphase bei der Adsorption atomaren Wasserstoffs auf Si(100). Diese Resultate werden mit Summenfrequenzspektroskopie überprüft.

3.1 Theorie nichtlinear-optischer Prozesse zweiter Ordnung an Grenzflächen

Wir wollen zunächst eine theoretische Beschreibung der Summenfrequenzzerzeugung (SFG) bzw. der Erzeugung der zweiten Harmonischen (SHG) an einer Grenzfläche zwischen zwei inversionssymmetrischen Medien geben. Für den Fall der Erzeugung der zweiten Harmonischen (SHG) an den (100)-, (110)- und (111)-Flächen kubischer Kristalle ist dies schon vorgestellt worden [2,101,102]. Wir führen hier die Verallgemeinerung auf Summenfrequenzzerzeugung zweier Wellen

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_3 \quad (3.1)$$

durch und geben die Resultate für beliebig orientierte kubische Kristalle an. Damit kann man auch Meßergebnisse an Vizinalflächen erfassen. Die Resultate für Erzeugung der zweiten Harmonischen ergeben sich als Spezialfall in unserer allgemeinen Beschreibung.

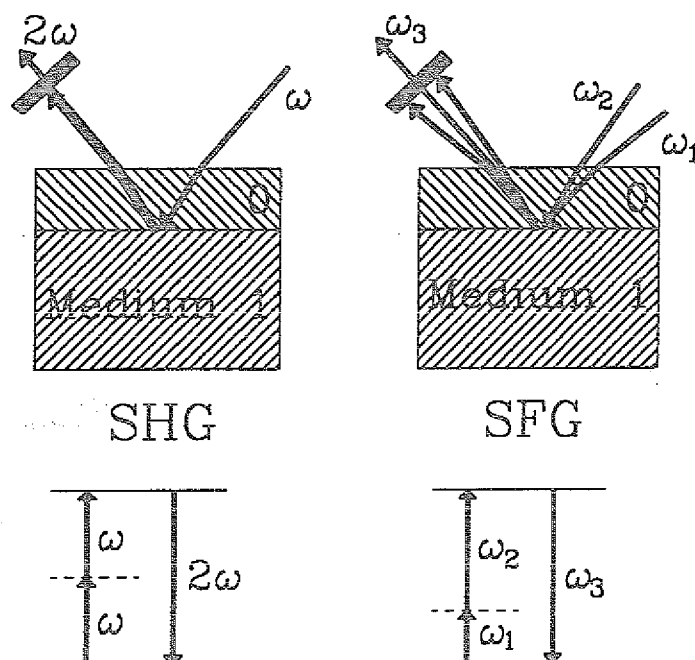


Abb. 3.1.
Prinzipskizze zur
Illustration der
beiden wichtigsten
nichtlinear-optischen
Drei-Wellen-
Mischprozesse an
Grenzflächen.

Wir betrachten eine Probe mit einer Grenzfläche zwischen zwei angrenzenden Medien 0 und 1 (vgl. Abb. 3.1). In unserer Formulierung berücksichtigen wir nur die Summenfrequenzsignale aus dem Volumen des untenliegenden Mediums 1 und von der Grenzfläche. Dieses Medium sei ein kubischer Kristall (z.B. Silizium) oder ein isotropes Medium (z.B. ein amorpher Festkörper). Wir vernachlässigen das Summenfrequenzsignal

aus dem Volumen von Medium 0, dies ist gerechtfertigt für Vakuum und Gase, aber auch für manche Flüssigkeiten und amorphe Festkörper wie z.B. Siliziumdioxid auf Silizium. Dies ist aber keine Beschränkung der Allgemeinheit: Für den Fall, daß das vom obenliegenden Medium 0 herrührende Summenfrequenzsignal nicht vernachlässigbar ist oder sofern noch weitere Grenzflächen folgen, ist unsere Beschreibung leicht erweiterbar. Hat man eine Probe mit mehreren Grenzflächen, so ermittelt man das Gesamtsignal durch phasenkohärente Addition der Beiträge aller Grenzflächen und aller dazwischenliegenden abstrahlenden Volumina. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit nehmen wir an, daß das Medium 0 den Brechungsindex 1 besitzt. Medium 1 habe die im allgemeinen komplexe frequenzabhängige Dielektrizitätskonstante $\epsilon(\omega)$.

Den Kristall (Medium 1) beschreiben wir im

Kristallkoordinatensystem $\hat{a}, \hat{b}, \hat{c}$,

dessen Achsen mit den kubischen Hauptachsen des Kristalls übereinstimmen. Auch im Falle eines isotropen Mediums 1 wollen wir im folgenden von Kristallkoordinatensystem sprechen, die Ergebnisse sind sofort übertragbar durch Weglassen der anisotropen Beiträge. Die Probe kann nun eine beliebige Schnittfläche dieses Kristalls als Grenzfläche besitzen, wir beschreiben sie im

Probenkoordinatensystem $\hat{\xi}, \hat{\eta}, \hat{z}$.

Die $\hat{z}$ -Achse sei dabei die Probennormale, die $\hat{\xi}$ -Achse sei die Projektion der kristallographischen $\langle 100 \rangle$ -Richtung auf die Schnittfläche. Die Streuebene des Lichtes, die durch die Lichtstrahlen und die Probennormale $\hat{z}$ aufgespannt wird, definiert uns nun durch einfache azimutale Drehung ein drittes Koordinatensystem, das

Strahlkoordinatensystem $\hat{s}, \hat{k}, \hat{z}$.

Die $\hat{k}$ -Achse wird dabei durch die Projektion des einfallenden Lichtes auf die Probenoberfläche definiert, also ist die $\hat{k}, \hat{z}$ -Ebene die Streuebene.

Die Umrechnung der Koordinaten im Kristallsystem in das Probensystem geschieht durch die Drehmatrix

$$\begin{pmatrix} \xi \\ \eta \\ z \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} \sin \vartheta & -\cos \varphi \cos \vartheta & -\sin \varphi \cos \vartheta \\ 0 & \sin \vartheta & -\cos \vartheta \\ \cos \vartheta & \cos \varphi \sin \vartheta & \sin \varphi \sin \vartheta \end{pmatrix}}_{\text{Drehmatrix V}} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

Die Wahl der polaren und azimutalen Drehwinkel ϑ und φ definiert die Probenoberfläche. Man erhält die drei wichtigsten Schnittflächen des Kristalls durch die folgende Wahl der Winkel:

Fläche	ϑ	ϕ
100	0	0
111	$\arctan \sqrt{2} \approx 54.7^\circ$	45°
110	90°	45°

Analog beschreibt man die azimutale Drehung ϕ der Probe um ihre Normale mit der Drehmatrix U gemäß

$$\begin{pmatrix} s \\ \kappa \\ z \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} \sin \phi & -\cos \phi & 0 \\ \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}}_{\text{Drehmatrix U}} \cdot \begin{pmatrix} \xi \\ \eta \\ z \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

Die Gesamtdrehung vom Kristallsystem zum Strahlsystem erfolgt durch die Drehmatrix

$$\begin{pmatrix} s \\ \kappa \\ z \end{pmatrix} = \mathbf{U} \cdot \mathbf{V} \cdot \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} \equiv \mathbf{W} \cdot \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

3.1.1 Nichtlokale Volumenbeiträge

In inversionssymmetrischen Medien ist die nichtlinear-optische Volumenssuszeptibilität zweiter Ordnung in elektrischer Dipolnäherung aus Symmetriegründen exakt Null. Die nächsthöheren Terme der Multipolentwicklung für die elektrische Polarisation, die magnetischen Dipol- und elektrischen Quadrupolterme führen zu sogenannten nichtlokalen Beiträgen

$$P_i^{(\omega_3)}(\mathbf{r}) = \chi_{ijkl}^{\text{nichtlok.}} \left(E_j^{(\omega_1)}(\mathbf{r}) \nabla_k E_l^{(\omega_2)}(\mathbf{r}) + E_j^{(\omega_2)}(\mathbf{r}) \nabla_k E_l^{(\omega_1)}(\mathbf{r}) \right) \quad (3.5)$$

Wir beschränken uns bei der Diskussion auf kubische Kristalle und isotrope Medien. Verwenden wir die Näherung ebener Wellen für die elektromagnetischen Felder, die bei nicht zu starker Fokussierung der Strahlen gut sein sollte, so verschwinden Terme wie $(\mathbf{E} \cdot \nabla) \mathbf{E}$ und $\nabla \cdot \mathbf{E}$ [102] und man erhält im Kristallsystem die nichtlokale Polarisation

$$P_{\text{nichtlok.}, \alpha}^{(\omega_3)} = \epsilon_0 \gamma \nabla_\alpha \left(E_\alpha^{(\omega_1)} \cdot E_\alpha^{(\omega_2)} \right) + \frac{\epsilon_0 \zeta}{2} \left(E_\alpha^{(\omega_1)} \nabla_\alpha E_\alpha^{(\omega_2)} + E_\alpha^{(\omega_2)} \nabla_\alpha E_\alpha^{(\omega_1)} \right) \quad (3.6)$$

$\alpha = a, b, c$

Wir haben hierbei die Notation von *Bloembergen et al.* [2] und *Sipe et al.* [102] verwendet und auf den Fall der Summenfrequenzerzeugung erweitert. Der erste Term mit dem Koeffizienten γ ist isotrop. Der zweite Term proportional ζ ist anisotrop und tritt in dieser Form nur bei kubischen Medien auf.

Die elektrischen Felder der Frequenzen ω_1 , ω_2 , und ω_3 im Medium 0 seien

$$\mathbf{E}_0^{(\omega_i)}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \mathbf{E}_0^{(\omega_i)} \exp(i\mathbf{k}_0^{(\omega_i)} \cdot \mathbf{r} - i\omega_i t) + c.c. \quad (3.7)$$

im Medium 1 seien sie beschrieben durch

$$\mathbf{E}^{(\omega_i)}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \mathcal{E}^{(\omega_i)} \exp(i\mathbf{k}^{(\omega_i)} \cdot \mathbf{r} - i\omega_i t) + c.c. \quad (3.8)$$

Die zugehörigen Wellenvektoren lauten im Strahlkoordinatensystem $\hat{s}$, $\hat{\kappa}$, $\hat{z}$

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_{0\pm}^{(\omega_i)} &= \begin{pmatrix} 0 & \kappa^{(\omega_i)} & \pm w_0^{(\omega_i)} \end{pmatrix} = \frac{\omega_i}{c} \begin{pmatrix} 0 & \sin \theta_0^{(\omega_i)} & \pm \cos \theta_0^{(\omega_i)} \end{pmatrix} \\ \mathbf{k}_{\pm}^{(\omega_i)} &= \begin{pmatrix} 0 & \kappa^{(\omega_i)} & \pm w^{(\omega_i)} \end{pmatrix} = \frac{\omega_i}{c} \begin{pmatrix} 0 & \sin \theta_0^{(\omega_i)} & \pm \sqrt{\varepsilon(\omega_i) - \sin^2 \theta_0^{(\omega_i)}} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.9)$$

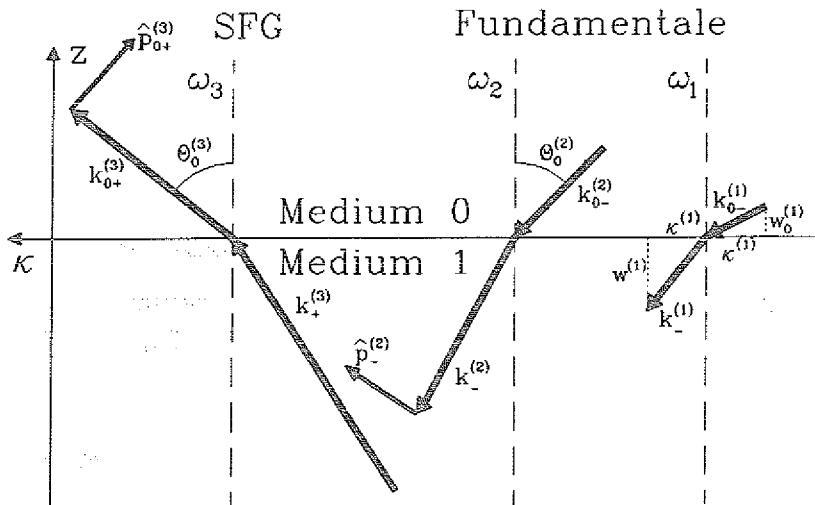


Abb. 3.2. Wellenvektoren, Einfallswinkel und Polarisations-Einheitsvektoren der beiden einfallenden Fundamentalwellen und der Summenfrequenzwelle.

Der Index 0- steht dabei für den Wellenvektor der Welle im Medium 0, die auf die Grenzfläche zuläuft. Der gebrochene Strahl nach Durchtritt der Grenzfläche hat den Wellenvektor $\mathbf{k}_-$. Die von der Grenzfläche reflektierten Strahlen werden mit dem Index + bezeichnet. Die Ausfallsrichtung $\theta_0^{(\omega_3)}$ der Summenfrequenzwelle ω_3 ist durch die Erhaltung des $\mathbf{k}$ -Vektors parallel zur Oberfläche festgelegt:

$$\omega_1 \sin \theta_0^{(\omega_1)} + \omega_2 \sin \theta_0^{(\omega_2)} = \omega_3 \sin \theta_0^{(\omega_3)} \quad (3.10)$$

Die Polarisations-Einheitsvektoren für Polarisation des Lichtes in der Streuebene (*p-Polarisation*) sind gegeben durch

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{p}}_{0\pm}^{(\omega_i)} &= \frac{c}{\omega_i} \begin{pmatrix} 0 & \mp w_0^{(\omega_i)} & \kappa_0^{(\omega_i)} \end{pmatrix} \\ \hat{\mathbf{p}}_{\pm}^{(\omega_i)} &= \frac{c}{\omega_i \sqrt{\varepsilon(\omega_i)}} \begin{pmatrix} 0 & \mp w^{(\omega_i)} & \kappa^{(\omega_i)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \mp f_c^{(\omega_i)} & f_s^{(\omega_i)} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.11)$$

mit den Koeffizienten

$$f_s^{(\omega_i)} = \frac{\sin \theta_0^{(\omega_i)}}{\sqrt{\varepsilon(\omega_i)}}, \quad f_c^{(\omega_i)} = \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \theta_0^{(\omega_i)}}{\varepsilon(\omega_i)}} \quad (3.12)$$

Für Wellen mit Polarisation senkrecht zur Streuebene (*s-Polarisation*) ist die Koordinatenachse $\hat{\mathbf{s}}$ zugleich Polarisations-Einheitsvektor.

Die elektrischen Feldamplituden im Medium 1 berechnen sich über die Fresnel-Koeffizienten

$$t_s^{(\omega_i)} = \frac{2 \cos \theta_0^{(\omega_i)}}{\cos \theta_0^{(\omega_i)} + \sqrt{\varepsilon(\omega_i) - \sin^2 \theta_0^{(\omega_i)}}}, \quad t_p^{(\omega_i)} = \frac{2 \varepsilon(\omega_i) \cos \theta_0^{(\omega_i)}}{\varepsilon(\omega_i) \cos \theta_0^{(\omega_i)} + \sqrt{\varepsilon(\omega_i) - \sin^2 \theta_0^{(\omega_i)}}} \quad (3.13)$$

aus den Feldamplituden im Medium 0 gemäß

$$\mathcal{E}^{(\omega_i)} = \hat{\mathbf{s}} \mathcal{E}_s^{(\omega_i)} + \hat{\mathbf{p}} \mathcal{E}_p^{(\omega_i)} = t_s^{(\omega_i)} \mathcal{E}_{0s}^{(\omega_i)} + t_p^{(\omega_i)} \mathcal{E}_{0p}^{(\omega_i)} \quad (3.14)$$

Die nichtlokale Volumenpolarisation

$$\mathbf{P}_{\text{nichtlok.}}^{(\omega_3)}(\mathbf{r}, t) = \rho_{\text{nichtlok.}}^{(\omega_3)}(z) \frac{1}{2} \exp(i \mathbf{\kappa}^{(\omega_3)} \cdot \mathbf{r} + i \omega_3 t) + c.c. \quad (3.15)$$

setzt sich aus der isotropen und der anisotropen Amplitude

$$\rho_{\text{nichtlok.}}^{(\omega_3)}(z) = \rho_{\text{iso}}^{(\omega_3)}(z) + \rho_{\text{aniso}}^{(\omega_3)}(z) \quad (3.16)$$

zusammen. Für die drehinvariante isotrope Amplitude der nichtlokalen Polarisation erhalten wir aus (3.6) durch Einsetzen:

$$\begin{aligned} \rho_{\text{iso}}^{(\omega_3)} &= \varepsilon_0 i \gamma \left[\frac{\omega_3}{c} \sin \theta_0^{(\omega_i)} \hat{\mathbf{\kappa}} - \left(\frac{\omega_1}{c} \sqrt{\varepsilon(\omega_1) - \sin^2 \theta_0^{(\omega_i)}} + \frac{\omega_2}{c} \sqrt{\varepsilon(\omega_2) - \sin^2 \theta_0^{(\omega_i)}} \right) \hat{\mathbf{z}} \right] \\ &\quad \cdot \left(\mathcal{E}_s^{(\omega_1)} \mathcal{E}_s^{(\omega_2)} + \mathcal{E}_p^{(\omega_1)} \mathcal{E}_p^{(\omega_2)} \right) \end{aligned} \quad (3.17)$$

Der anisotrope Anteil der nichtlokalen Volumenpolarisation ist wegen der Drehungen erheblich aufwendiger zu berechnen, er ist gegeben durch

$$\begin{aligned} \rho_{\text{aniso},\sigma}^{(\omega_3)} &= \varepsilon_0 \sum_{\tau, \nu=s, K, Z} \left(i\kappa \chi_{\sigma\kappa\tau\nu}^{\text{aniso}} - i\omega \chi_{\sigma\tau\nu}^{\text{aniso}} \right) \mathcal{E}_{\tau}^{(\omega_1)} \mathcal{E}_{\nu}^{(\omega_2)} \\ &= \varepsilon_0 \frac{i\gamma}{2} \sum_{\tau, \nu=s, K, Z} \left(M_{\sigma\tau\nu}^{(\omega_1)} \frac{\omega_1}{c} \sqrt{\varepsilon(\omega_1)} + M_{\sigma\tau\nu}^{(\omega_2)} \frac{\omega_2}{c} \sqrt{\varepsilon(\omega_2)} \right) \mathcal{E}_{\tau}^{(\omega_1)} \mathcal{E}_{\nu}^{(\omega_2)} \end{aligned} \quad (3.18)$$

mit dem gedrehten Tensor der anisotropen Volumenpolarisations-Komponenten

$$M_{\sigma\tau\nu}^{(\omega_i)} = \sum_{\mu=a,b,c} \left(W_{\sigma\mu} f_s^{(\omega_i)} W_{\mu\kappa}^+ W_{\mu\tau}^+ W_{\mu\nu}^+ - W_{\sigma\mu} f_c^{(\omega_i)} W_{\mu\zeta}^+ W_{\mu\tau}^+ W_{\mu\nu}^+ \right) \quad (3.19)$$

Die Drehmatrizen W waren in Gleichung (3.4) definiert. Die Matrixelemente $M_{\sigma\tau\nu}^{(\omega_i)}$ muß man für die jeweiligen Probenschnittwinkel ϑ, φ und die Streugeometrie $\theta_0^{(\omega_i)}$ berechnen. Dies ist für die wichtigsten Probenorientierungen (100) und (111) leicht analytisch durchführbar [102], man hat dann nur Beiträge der Symmetrien 0 und 4 bei (100)- bzw. 0 und 3 bei (111)-Flächen vorliegen. Im Falle beliebig geschnittener (vizinaler) Grenzflächen treten alle Symmetriekomponenten 0,1,2,3,4 auf, eine geschlossene analytische Darstellung wäre zu umfangreich. Die Resultate unserer numerischen Berechnung der Beträge der Koeffizienten als Funktion des Schnittwinkels ϑ bei $\varphi=45^\circ$ sind in Abb. 3.3 dargestellt.

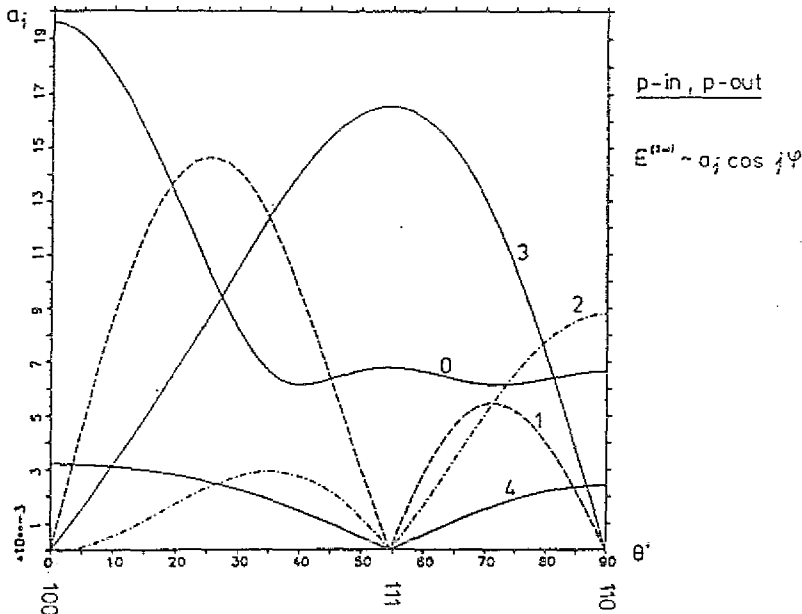


Abb. 3.3.

Anisotrope nicht-lineare Volumenssuszeptibilität für SHG mit p-polarisierten Eingangs- und Ausgangsstrahlen als Funktion des Probenschnittwinkels ϑ bei $\varphi=45^\circ$. Dargestellt sind die Beträge der Koeffizienten der Symmetrie $\cos(m\varphi)$, $m=0,1,2,3,4$.

Abb. 3.3 macht deutlich, daß bei der Untersuchung vizinaler Flächen zusätzlich Volumenterme aller Symmetrien von 0 bis 4 auftreten. Die Beschreibung allein durch einen Grenzflächen-Suszeptibilitätstensor niedrigerer Symmetrie mit zusätzlichen Stufen-

SHG-Beiträgen unter Vernachlässigung der geänderten Volumenbeiträge, wie sie von *Hasselt et al.* [103] durchgeführt worden ist, führt zu quantitativ falschen Resultaten [104].

Das durch die nichtlokale Volumenpolarisation abgestrahlte, in das Medium 0 reflektierte elektromagnetische Feld [102] bei der Summenfrequenz hat eine Amplitude

$$\mathcal{E}^{(\omega_3)} = \frac{g}{2\varepsilon_0 \cos \theta_0^{(\omega_1)}} \left(r_s^{(\omega_3)} (\hat{s} \cdot \rho^{(\omega_3)}) \hat{s} + r_p^{(\omega_3)} (\hat{p} \cdot \rho^{(\omega_3)}) \hat{p}_0 \right) \quad (3.20)$$

mit den Fresnel-Koeffizienten aus Gleichung (3.13) und dem Faktor

$$\begin{aligned} g &= -\frac{\frac{\omega_3}{c}}{K^{(\omega_1)} + K^{(\omega_2)} + K^{(\omega_3)}} \\ &= -\frac{1}{\frac{\omega_1}{\omega_3} \sqrt{\varepsilon(\omega_1) - \sin^2 \theta_0^{(\omega_1)}} + \frac{\omega_2}{\omega_3} \sqrt{\varepsilon(\omega_2) - \sin^2 \theta_0^{(\omega_2)}} + \sqrt{\varepsilon(\omega_3) - \sin^2 \theta_0^{(\omega_3)}}} \end{aligned} \quad (3.21)$$

3.1.2 Grenzflächenbeiträge

Inversionssymmetriebrechende Grenzflächen liefern zwei Beiträge zum Summenfrequenzsignal [105,106]: Einerseits führt die Brechung der Inversionssymmetrie durch die Grenzfläche zu einem lokalen Dipolbeitrag der Polarisation. Er stammt aus einer wenige Atomlagen dünnen Schicht an der Grenzfläche. Da die Dimension dieser Grenzflächenlage im Angström-Bereich und damit sehr viel kleiner als die Wellenlänge ist, beschreibt man sie in der Wellenoptik mathematisch durch eine $\delta(z)$ -Schicht [2]. Andererseits führt der Sprung der Normalkomponente des elektrischen Feldes an der Grenzfläche zu einem starken elektrischen Feldgradienten [107]. Dieser kann zu beträchtlichen Beiträgen von höheren nichtlokalen Multipoltermen führen. Beide Effekte lassen sich, wie von *Guyot-Sionnest und Shen* [107] für den SHG-Fall gezeigt, durch eine effektive Grenzflächen-Polarisationsdichte Π beschreiben. In der Erweiterung auf den allgemeinen Summenfrequenz-Fall stellen wir die Grenzflächenpolarisation dar als

$$\mathbf{P}_{\text{Grenzfl.}}^{(\omega_3)}(\mathbf{r}, t) = \Pi^{(\omega_3)} \delta(z) \frac{1}{2} \exp(i\mathbf{k}^{(\omega_3)} \mathbf{r} + i\omega_3 t) + c. c. \quad (3.22)$$

mit der effektiven Grenzflächen-Polarisationsdichte

$$\Pi_i^{(\omega_3)} = \varepsilon_0 \sum_{j,k=s,K,Z} \underbrace{\sum_{\mu,\nu,\pi=\xi,\eta,\zeta} U_{i\mu} d_{\mu\nu\pi} U_{\nu j} U_{\pi k}}_{\Delta_{ijk}} \mathcal{E}_j^{(\omega_1)} \mathcal{E}_k^{(\omega_2)} \quad (3.23)$$

Die Symmetrie der Grenzfläche bestimmt die Symmetrie des Tensors $d_{\mu\nu\pi}$ im Probenkoordinatensystem, die Azimutaldrehung der Probe transformiert ihn in den Tensor Δ_{ijk} im Strahlkoordinatensystem.

Die Amplitude des durch die Grenzflächenpolarisation abgestrahlten elektrischen Feldes ist gegeben durch

$$\mathcal{E}^{(\omega_3)} = \frac{i\omega_3}{2\varepsilon_0 \cos \theta_0^{(\omega_1)}} \left(t_s^{(\omega_3)} (\hat{s} \cdot \Pi^{(\omega_3)}) \hat{s} + t_p^{(\omega_3)} \left(-f_c^{(\omega_3)} \hat{\mathbf{k}} + \varepsilon(\omega_3) f_s^{(\omega_3)} \hat{\mathbf{z}} \right) \cdot \Pi^{(\omega_3)} \hat{\mathbf{p}}_0 \right) \quad (3.24)$$

Wir können nun durch Addition der nichtlokalen Volumenbeiträge (Kap. 3.1.1) und der Grenzflächenbeiträge das gesamte abgestrahlte Summenfrequenzfeld angeben. Als Ergebnis erhält man für das externe s-polarisierte elektrische Feld einen anisotropen Volumenterm und einen Grenzflächenterm

$$\mathbf{E}_s^{(\omega_3)} = \frac{t_s^{(\omega_3)}}{2 \cos \theta_0^{(\omega_3)}} (1 \ 0 \ 0) \cdot \left[\zeta \left(-2\Gamma^{(\omega_1)} \mathbf{M}^{(\omega_1)} - 2\Gamma^{(\omega_2)} \mathbf{M}^{(\omega_2)} \right) + \frac{i\omega_3}{c} \mathbf{A} \right] \cdot \mathbf{E}^{(\omega_1)} \cdot \mathbf{E}^{(\omega_2)} \quad (3.25)$$

und für das p-polarisierte Summenfrequenzfeld einen isotropen Volumenterm, einen anisotropen Volumenterm und einen Grenzflächenterm

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_p^{(\omega_3)} = & \frac{t_p^{(\omega_3)}}{2 \cos \theta_0^{(\omega_3)}} \left[\begin{pmatrix} 0 & 0 & f_s^{(\omega_3)} \end{pmatrix} \cdot \frac{i\omega_3}{c} \gamma \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \right. \\ & + \begin{pmatrix} 0 & -f_c^{(\omega_3)} & f_s^{(\omega_3)} \end{pmatrix} \cdot \zeta \left(-2\Gamma^{(\omega_1)} \mathbf{M}^{(\omega_1)} - 2\Gamma^{(\omega_2)} \mathbf{M}^{(\omega_2)} \right) \\ & \left. + \begin{pmatrix} 0 & -f_c^{(\omega_3)} & \varepsilon(\omega_3) f_s^{(\omega_3)} \end{pmatrix} \cdot \frac{i\omega_3}{c} \mathbf{A} \right] \cdot \mathbf{E}^{(\omega_1)} \cdot \mathbf{E}^{(\omega_2)} \end{aligned} \quad (3.26)$$

Dabei sind $\mathbf{E}^{(\omega_i)}$ die Vektoren der elektrischen Feldamplituden im Medium, die mit den eingestrahlten Feldamplituden $\mathcal{E}_0^{(\omega_i)}$ zusammenhängen über

$$\mathbf{E}^{(\omega_i)} = \begin{pmatrix} t_s^{(\omega_i)} \mathcal{E}_{0s}^{(\omega_i)} \\ f_c^{(\omega_i)} t_p^{(\omega_i)} \mathcal{E}_{0p}^{(\omega_i)} \\ f_s^{(\omega_i)} t_p^{(\omega_i)} \mathcal{E}_{0p}^{(\omega_i)} \end{pmatrix} \quad (3.27)$$

Für (100)- und (111)-Flächen kann man die Tensorprodukte leicht analytisch ausrechnen. Separiert man die Beiträge nach ihrem azimuthalen Symmetrieverhalten, so verbleiben neben dem isotropen Anteil für (100)-Flächen nur vierzählige ($m=4$) und für (111)-Flächen nur dreizählige Terme, die wir gemäß

$$\varepsilon_i^{(\omega_3)} = \frac{1}{2 \cos \theta_0^{(\omega_3)}} t_i^{(\omega_3)} (a_{qr} + b_{qr} \sin m\phi + c_{qr} \sin m\phi) t_r^{(\omega_2)} t_q^{(\omega_1)} \varepsilon_{0r}^{(\omega_2)} \varepsilon_{0q}^{(\omega_1)} \quad (3.28)$$

schreiben (q, r, t = Polarisationsrichtungen s, p). Die Koeffizienten a_{qr} , b_{qr} und c_{qr} sind in Anhang L explizit aufgeführt.

Die Zahl der an einer Grenzfläche erzeugten Summenfrequenzphotonen lautet damit

$$N_i^{(\omega_3)} = \frac{2\lambda_3}{c^2 \varepsilon_0 h} 4 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \underbrace{\left[\frac{1}{2 \cos \theta_0^{(\omega_3)}} t_i^{(\omega_3)} (a_{qr} + b_{qr} \sin m\phi + c_{qr} \sin m\phi) t_r^{(\omega_2)} t_q^{(\omega_1)} \right]^2}_{\chi^{(2)}} \frac{E_r^{(\omega_2)} E_q^{(\omega_1)}}{A T} \quad (3.29)$$

unter der Annahme von Anregungspulse der Energien $E_j^{(\omega_i)}$ mit einem räumlichen und zeitlichen Gauß-Profil. Verwendet wurde die effektive Strahlfläche A und Pulsdauer T gemäß

$$A = \frac{\pi}{4} \left[\left(d_0^{(\omega_1)} \right)^2 + \left(d_0^{(\omega_2)} \right)^2 \right], \quad T = \sqrt{\left(\tau_0^{(\omega_1)} \right)^2 + \left(\tau_0^{(\omega_2)} \right)^2}. \quad (3.30)$$

Wir definieren zum Vergleich der absoluten Summenfrequenz-Signalhöhe von verschiedenen Proben und zur Berechnung der nichtlinearen Suszeptibilität einen *Normpuls* als den Überlapp eines durchstimmbaren Pulses der Energie 1 μJ mit einem 1 mJ-Puls fester Wellenlänge (0.532 μm) auf einem Strahldurchmesser von 5 mm. Erhält man mit einem solchen Normpuls ein Signal von einem Summenfrequenzphoton pro Puls, so entspricht dies einer Suszeptibilität der Probe von

$$|\chi^{(2)}| = 1.28 \cdot 10^{-14} \frac{\text{m}}{\text{V}} \quad (3.31)$$

Die Signalhöhen unserer gemessenen Summenfrequenzspektren in Kap. 3.3 und 3.4 sind auf die Photonenzahl pro Normpuls umgerechnet. Wird das Summenfrequenzsignal von einer Suszeptibilitätskomponente dominiert, so läßt sich ihre absolute Größe leicht über die Fresnel-Koeffizienten aus Anhang L berechnen.

3.1.3 Separation verschiedener Beiträge

Man kann unter bestimmten Voraussetzungen die Beiträge trennen, die die verschiedenen Grenzflächen-Tensorkomponenten und die nichtlokalen Volumenterme zum SFG-Signal liefern. Einerseits haben einige Signalbeiträge unterschiedliche Abhängigkeiten vom Einfallswinkel des Lichtes, andererseits verschwinden manche Beiträge bei bestimmten Kombinationen der Eingangs- und Ausgangspolarisation sowie des azimuthalen Probenwinkels [108,101,5,109]. Jede Tensorkomponente hat ihre eigene Einfallswinkel- und Brechungsindex-Abhängigkeit, die kompliziert, aber analytisch angebbbar ist. Wir haben erstmalig eine explizite Ausformulierung dieser Winkel- und Brechungsindexabhängigkeit der Vorfaktoren vor allen Tensorelementen für Summenfrequenzzeugung auf der (100)- und auf der (111)-Fläche vorgenommen, um eine quantitative Analyse von Summenfrequenzexperimenten zu ermöglichen. Die Koeffizienten sind in Anhang L aufgelistet.

Manche Grenzflächen- und Volumen-Komponenten sind auf diese Weise prinzipiell nicht trennbar, da sie dieselben Koeffizienten haben. Bei anderen sind die Koeffizienten zwar analytisch verschieden, aber quantitativ kaum zu unterscheiden. Eine klare Separation durch Einfallswinkelvariation ist für Medien mit relativ großem Brechungsindex (z.B. Si) nur dann möglich, wenn bei ihren Koeffizienten die dominante Potenz von $f_s \propto \sin \theta$ verschieden ist [102].

Wir haben für die (100)-Fläche mit C_{4v} -Symmetrie und für die (111)-Fläche mit C_{3v} -Symmetrie die vorkommenden Komponenten mit ihrer wesentlichen Einfallswinkelabhängigkeit (f_s -Potenz) für alle möglichen Polarisationskombinationen tabellarisch aufgelistet. Die Abkürzung $p\ s\ s$ bezeichnet dabei: ω_1 ist p-polarisiert, ω_2 ist s-polarisiert, bei der Summenfrequenz ω_3 wird s-Polarisation detektiert.

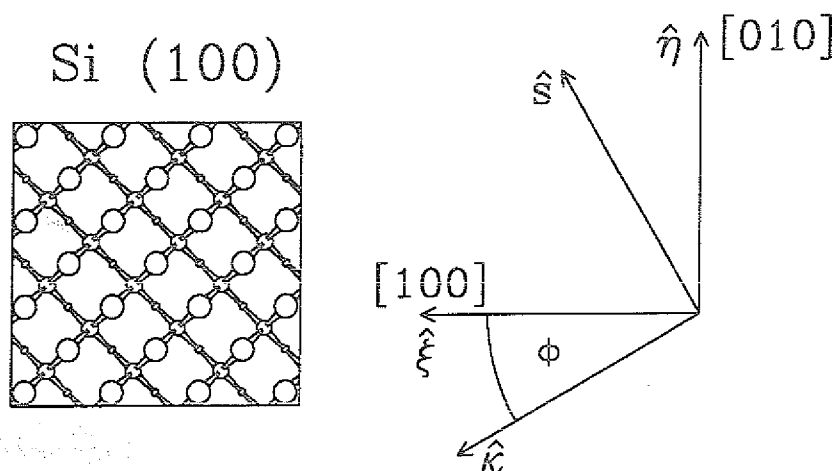


Abb. 3.4.
Aufsicht auf die
Si(100)-Oberfläche.
Dargestellt ist die
Drehung vom
Proben- in das
Strahlkoordinaten-
system.

Bei der (100)-Fläche treten neben dem anisotropen Volumenterm ζ und dem isotropen Volumenbeitrag γ die vier Grenzflächen-Tensorelemente $\chi_{z\bar{z}\bar{z}} = \chi_{z\eta\eta}$, χ_{zzz} , $\chi_{\bar{z}\bar{z}\bar{z}} = \chi_{\eta\eta\eta}$ und $\chi_{\bar{z}z\bar{z}} = \chi_{\eta z\eta}$ auf.

(100)	ζ	γ	$\chi_{z\bar{z}\bar{z}}$	χ_{zzz}	$\chi_{\bar{z}\bar{z}\bar{z}}$	$\chi_{\bar{z}z\bar{z}}$	Beitrag
p p p	1	1	1	3	1	1	a_{ppp}
	1	-	-	-	-	-	$c_{ppp} \cos 4\phi$
p p s	1	-	-	-	-	-	$b_{pps} \sin 4\phi$
p s p	1	-	-	-	-	-	$b_{psp} \sin 4\phi$
p s s	1	-	-	-	1	1	a_{pss}
	1	-	-	-	-	-	$c_{pss} \cos 4\phi$
s p p	1	-	-	-	-	-	$b_{spp} \sin 4\phi$
s p s	1	-	-	-	1	1	a_{sps}
	1	-	-	-	-	-	$c_{sps} \cos 4\phi$
s s p	1	1	1	-	1	1	a_{ssp}
	1	-	-	-	-	-	$c_{ssp} \cos 4\phi$
s s s	1	-	-	-	-	-	$b_{sss} \sin 4\phi$

Die Zahlen stehen dabei für die Zahl der f_z -Faktoren vor dem jeweiligen Term, der Strich bedeutet, daß der Term nicht auftritt. Die Zahl 1 bedeutet z.B., daß das elektrische Feld von diesem Term für kleine Einfallswinkel θ proportional zu $\sin \theta$ ist, d.h. das Signal ist proportional $\sin^2 \theta$.

Durch Einfallswinkelvariation in der p p p - Geometrie kann man χ_{zzz} von den übrigen Tensorkomponenten trennen, indem man die Anteile proportional $\sin^6 \theta$ mit denen proportional $\sin^2 \theta$ vergleicht. Den anisotropen Volumenterm ζ ermittelt man z.B. durch azimutale Probendrehung. Durch den Vergleich verschiedener Polarisationsgeometrien kann man auf $\chi_{\bar{z}\bar{z}\bar{z}}$ schließen. Der Grenzflächenbeitrag $\chi_{z\bar{z}\bar{z}}$ und der isotrope Volumenterm γ sind nicht trennbar.

Si (111)

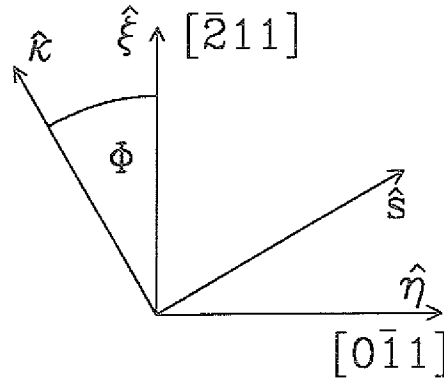
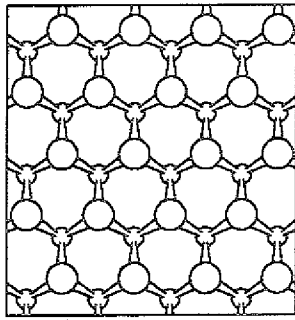


Abb. 3.5.

Aufsicht auf die Si(111)-Oberfläche. Dargestellt ist die Drehung vom Proben- in das Strahlkoordinatensystem.

Für die (111)-Fläche erhält man analog

(111)	ζ	γ	$\chi_{z\bar{z}\bar{z}}$	χ_{zzz}	$\chi_{\bar{z}\bar{z}z}$	$\chi_{\bar{z}z\bar{z}}$	$\chi_{\bar{z}\bar{z}\bar{z}}$	Beitrag
p p p	1	1	1	3	1	1	-	a_{ppp}
	0	-	-	-	-	-	0	$c_{ppp} \cos 3\phi$
p p s	0	-	-	-	-	-	0	$b_{pps} \sin 3\phi$
p s p	0	-	-	-	-	-	0	$b_{psp} \sin 3\phi$
p s s	1	-	-	-	1	1	-	a_{pss}
	0	-	-	-	-	-	0	$c_{pss} \cos 3\phi$
s p p	0	-	-	-	-	-	0	$b_{spp} \sin 3\phi$
s p s	1	-	-	-	1	1	-	a_{sps}
	0	-	-	-	-	-	0	$c_{sps} \cos 3\phi$
s s p	1	1	1	-	-	-	-	a_{ssp}
	0	-	-	-	-	-	0	$c_{ssp} \cos 3\phi$
s s s	0	-	-	-	-	-	0	$b_{sss} \sin 3\phi$

Hier tritt zusätzlich ein anisotroper Grenzflächenbeitrag $d_{11} = \chi_{\bar{z}\bar{z}\bar{z}} = \chi_{\bar{z}\bar{z}z} = \chi_{\bar{z}z\bar{z}} = \chi_{zzz}$ auf, der auf der vierzählig symmetrischen (100)-Fläche verboten ist, da Grenzflächenbeiträge maximal dreizählige Drehsymmetrie haben können. Auch hier gibt es, wie bei der (100)-Fläche, eine Vielzahl von Möglichkeiten zur Trennung der verschiedenen Beiträge [101,102]. Die Terme γ und $\chi_{z\bar{z}\bar{z}}$ sind allerdings ebenfalls nicht trennbar.

Abb. 3.6 zeigt die Einfallswinkelabhängigkeit des Quadrates der Koeffizienten vor den verschiedenen Suszeptibilitätsbeiträgen. Ist bei der SHG-Signalerzeugung nur eine Suszeptibilitätskomponente dominant, so mißt man bei Einfallswinkelvariation den jeweiligen gezeichneten Verlauf.

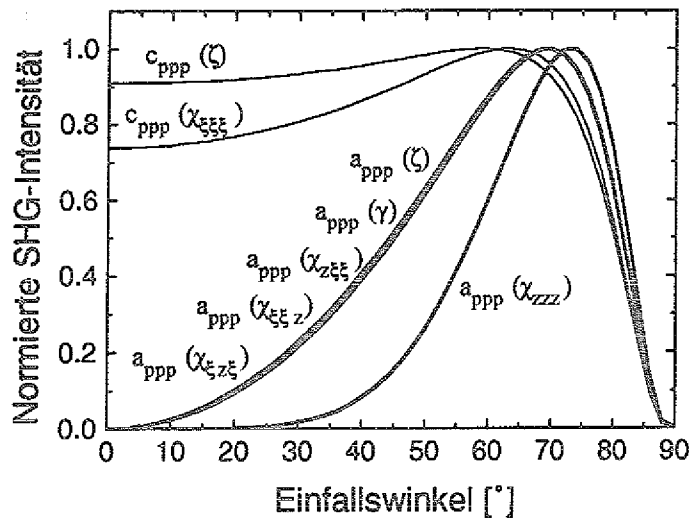


Abb. 3.6.
Winkelabhängigkeit
des Betrags-
quadrates der
Koeffizienten vor
den Suszeptibilitäten
für SHG mit p-
polarisierter
Fundamentalen und
zweiter Harmo-
nischen auf der
Si(111)-Fläche.

3.1.4 Elektronische Grenzflächenspektroskopie: Übergänge zwischen Grenzflächenzuständen

Im dem Falle, daß die Photonenenergie einer der drei beteiligten Wellen mit einer Resonanzenergie der Grenzfläche übereinstimmt, ist eine resonanzartige Überhöhung des erzeugten Signals bei der zweiten Harmonischen oder der Summenfrequenz zu erwarten. Dies läßt sich aus einer quantenmechanischen Analyse der nichtlinearen Suszeptibilität zweiter Ordnung schließen, die für die nichtlineare Antwort des Systems auf die äußere Anregung verantwortlich ist. Unter der Voraussetzung, daß man atomar lokalisierte Zustände vorliegen hat, kann man die nichtlineare Suszeptibilität in zweiter Ordnung Störungstheorie wie folgt schreiben [3]

$$\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)} = -\frac{N}{\hbar^2} \sum_{m,l \neq g} \left[\frac{\langle g | d_\alpha | l \rangle}{(\omega_3 - \omega_{lg} + i\Gamma_{lg})} \cdot \left(\frac{\langle l | d_\gamma | m \rangle \langle m | d_\beta | g \rangle}{(\omega_1 - \omega_{mg} + i\Gamma_{mg})} + \frac{\langle l | d_\beta | m \rangle \langle m | d_\gamma | g \rangle}{(\omega_2 - \omega_{mg} + i\Gamma_{mg})} \right) \right] \quad (3.32)$$

+ 6 weitere Terme

Die nichtlineare Suszeptibilität wird von Übergangsmatrixelementen des elektrischen Dipolmomentes

$$\mathbf{d} = -e\mathbf{x} \quad (3.33)$$

zwischen den Eigenzuständen des Systems (hier der Grenzfläche) bestimmt. Dabei bezeichnet $|g\rangle$ den Grundzustand der Grenzfläche. Über die angeregten Zustände $|l\rangle$ und $|m\rangle$ wird summiert. N ist die Anzahl der Zustände pro Volumeneinheit. Wenn die Summenfrequenz ω_3 nahe der Resonanz eines einzelnen Übergangs $g \rightarrow n$ liegt, die beiden Fundamentalfrequenzen hingegen weit entfernt von Grenzflächenresonanzen sind, dann sind die Beiträge $l, m \neq n$ zu der Summe und die 6 weiteren Terme von Gleichung (3.32) schwach veränderliche Funktionen der Frequenz. Man kann sie in einem nichtresonanten Beitrag zusammenfassen und schreiben:

$$\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_3) = -\frac{N}{\hbar} \cdot \frac{\langle g | d_\alpha | n \rangle}{\omega_3 - \omega_{ng} + i\Gamma_{ng}} A_{\beta\gamma}^n(\omega_1, \omega_2) + \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2), \text{nichtres.}} \quad (3.34)$$

Der Vorfaktor

$$A_{\beta\gamma}^n(\omega_1, \omega_2) = \frac{1}{\hbar} \sum_{m \neq g} \left(\frac{\langle n | d_\gamma | m \rangle \langle m | d_\beta | g \rangle}{(\omega_1 - \omega_{mg} + i\Gamma_{mg})} + \frac{\langle n | d_\beta | m \rangle \langle m | d_\gamma | g \rangle}{(\omega_2 - \omega_{mg} + i\Gamma_{mg})} \right) \quad (3.35)$$

ist dann ebenfalls eine schwach veränderliche Funktion der Frequenz.

Ist der nichtresonante Beitrag $\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2), \text{nichtres.}}$ nahe der Resonanz klein im Vergleich zum resonanten Term, so folgt die nichtlineare Suszeptibilität zweiter Ordnung nahe einem resonanten Übergang näherungsweise der linearen Suszeptibilität $\chi_{\alpha\alpha}^{(1)}(\omega_3)$ der Grenzfläche. Wird das Summenfrequenzsignal in der gewählten Meßgeometrie von einem Tensorelement $\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}$ der nichtlinearen Grenzflächen-Suszeptibilität dominiert, so läßt sich die Summenfrequenzintensität nahe der Resonanz schreiben als

$$I(\omega_3) \propto |\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)}(\omega_3)|^2 \cong |\chi_{\alpha\alpha}^{(1)}(\omega_3)|^2 \frac{|A_{\beta\gamma}^n(\omega_1, \omega_2)|^2}{|\langle g | d_\alpha | n \rangle|^2} \quad (3.36)$$

Dabei ist

$$\chi_{\alpha\alpha}^{(1)}(\omega_3) = -\frac{N}{\hbar} \cdot \frac{|\langle g | d_\alpha | n \rangle|^2}{\omega_3 - \omega_{ng} + i\Gamma_{ng}} \quad (3.37)$$

der resonante Beitrag des Übergangs $g \rightarrow n$ zur linearen Suszeptibilität der Grenzfläche.

Als Ergebnis halten wir fest: Unter der Voraussetzung, daß eine der drei Frequenzen nahe einer Grenzflächenresonanz liegt, die anderen beiden Frequenzen jedoch weit von Resonanzen entfernt sind, und sofern nichtresonante Anteile klein sind, ist das Summenfrequenzsignal proportional zum Quadrat der linearen Grenzflächensuszeptibilität.

3.1.5 Vibronische Grenzflächenspektroskopie: Raman- und Infrarotaktivität

Dieselben Überlegungen, die wir im letzten Kapitel für elektronische Zustände der Grenzfläche diskutiert haben, lassen sich auch auf vibronische Zustände eines Oberflächenadsorbats anwenden [3,4,110]. Nehmen wir an, wir haben N Moleküle pro Flächeneinheit auf einer Oberfläche adsorbiert und die nichtlineare Antwort dieser Moleküle überwiegt alle anderen Beiträge von Oberfläche und Volumen des Substrats, so können wir die nichtlineare Suszeptibilität der Oberfläche auf eine nichtlineare Polarisierbarkeit eines Moleküls umschreiben

$$\chi^{(2)}(\omega_3) = N \langle \alpha^{(2)}(\omega_3) \rangle \quad (3.38)$$

Die Oberfläche besitze den Grundzustand $|g\rangle$ und den Schwingungszustand $|v\rangle$, ferner angeregte elektronische Zustände $|e\rangle$. Wir nehmen an, daß die Oberfläche mit Infrarotlicht der Frequenz ω_1 nahe der vibronischen Resonanz ω_{vg} angeregt wird. Für die nichtlineare Polarisierbarkeit bei der Summenfrequenz $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ läßt sich dann

$$\alpha_{ijk}^{(2)}(\omega_3) = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{e \neq g} \left[\left(\frac{\langle g|d_i|e\rangle \langle e|d_j|v\rangle}{(\omega_3 - \omega_{eg} + i\Gamma_{eg})} - \frac{\langle g|d_j|e\rangle \langle e|d_i|v\rangle}{(\omega_3 - \omega_{ve} + i\Gamma_{ve})} \right) \cdot \frac{\langle v|d_k|g\rangle}{(\omega_1 - \omega_{vg} + i\Gamma_{vg})} \right] + \alpha_{ijk}^{(2), \text{nichtres.}}(\omega_3) \quad (3.39)$$

schreiben. Der Resonanzterm bei ω_{vg} ist dabei mit der linearen Polarisierbarkeit identisch:

$$\alpha_{kk}^{(1), \text{res}}(\omega_3) = -\frac{1}{\hbar} \cdot \frac{\langle v|d_k|g\rangle}{(\omega_1 - \omega_{vg} + i\Gamma_{vg})} \quad (3.40)$$

Betrachten wir einen kohärenten stimulierten Raman-Streuprozess mit einem Pumpfeld der Frequenz ω_3 und einem Stokes-Feld der Frequenz ω_2 . Die zugehörige resonante Raman-Polarisierbarkeit des Systems lautet

$$\alpha_{iji}^{(3), \text{res}}|_{\text{Raman}} = \left[\frac{1}{\hbar} \sum_{e \neq g} \left(\frac{\langle g|d_i|e\rangle \langle e|d_j|v\rangle}{(\omega_3 - \omega_{eg} + i\Gamma_{eg})} - \frac{\langle g|d_j|e\rangle \langle e|d_i|v\rangle}{(\omega_3 - \omega_{ve} + i\Gamma_{ve})} \right) \right]^2 \frac{1}{\hbar (\omega_1 - \omega_{vg} + i\Gamma_{vg})} \quad (3.41)$$

Wenn nichtresonante Beiträge gegenüber den resonanten vernachlässigt werden können, so kann man die Summenfrequenz-Polarisierbarkeit als Produkt von Raman- und Infrarot-Polarisierbarkeit ausdrücken [110]

$$\left| \alpha_{ijk}^{(2),\text{res}}(\omega_3) \right|_{\text{SFG}}^2 = \left| \alpha_{ijl}^{(3),\text{res}}(\omega_2) \right|_{\text{Raman}} \cdot \left| \alpha_{kk}^{(1),\text{res}}(\omega_1) \right|_{\text{IR}} \quad (3.42)$$

Man kann also mit nichtlinear-optischer Summenfrequenzspektroskopie an Oberflächen nur Adsorbat- oder Adsorbat-Substrat-Schwingungen beobachten, die sowohl Raman- als auch infrarotaktiv sind. Weiterhin wird, genau wie bei der resonanten Vergrößerung in der Raman-Spektroskopie, ein höheres Summenfrequenzsignal zu erwarten sein, wenn die Summenfrequenz resonant mit einem elektronischen Übergang des Systems ist.

3.2 Experimenteller Aufbau

Unser Pikosekunden-Hochleistungslasersystem erzeugt durchstimmbare Lichtpulse mit typischerweise 10^{15} Photonen/Puls. Mit diesen Pulsen wird die zu untersuchende Probe bestrahlt. Die Probe erzeugt jedoch oft nur 10^3 Photonen der zweiten Harmonischen (SHG) oder der Summenfrequenz (SFG). Sofern diese Photonen im Wellenlängenbereich zwischen 200 und 800 nm liegen, ist es kein Problem, sie mit Photomultipliern zu detektieren. Da für längere Wellenlängen keine vergleichbar empfindlichen Detektoren existieren, ist man bei SHG auf den Bereich ab 6000 cm^{-1} (0.75 eV) Fundamentalfrequenz aufwärts beschränkt.

Bei SHG-Messungen ist die hinreichende Abschwächung der Fundamentalen erforderlich. Sofern sie ebenfalls im Empfindlichkeitsbereich des Photomultipliers liegt, muß sie sogar um den Faktor 10^{15} abgeschwächt werden, um sicherzustellen, daß keine Fundamentalphotonen am Photomultiplier registriert werden. Die Abschwächung kann durch Farbfilter, Interferenzfilter und/oder Monochromatoren geschehen, sollte aber mit einer möglichst geringen Abschwächung des Meßsignals bei der doppelten Frequenz verbunden sein.

Ein weiteres Problem ist, daß unser durchstimmbares Lasersystem, bedingt durch den zugrundeliegenden Drei-Wellen-Mischprozess, immer zwei Frequenzkomponenten (Signal und Idler) erzeugt. Der LBO-OPG/OPA emittiert z.B. simultan einen sichtbaren und einen infraroten Lichtpuls. Für spektroskopische Anwendungen will man aber nur bei einer Frequenz messen. Wenn man nicht in der Lage ist, die unerwünschte zweite Frequenz vor der Probe wegzufiltern, kann man auch das von ihr an der Probe erzeugte unerwünschte Signal hinter der Probe vom eigentlichen Meßsignal abfiltern. Auch die unerwünschte zweite Fundamentalfrequenz muß aber, sofern sie größer 12000 cm^{-1} ist, mindestens um den Faktor 10^{15} abgeschwächt werden, damit sie nicht direkt gemessen wird.

Verwendet man Summenfrequenzerzeugung als Meßmethode, so kann man den Meßbereich bis hinunter zu 1000 cm^{-1} ausdehnen, wenn man die andere, feste Frequenz im Sichtbaren bei 532 nm (der Frequenzverdoppelten des Nd:YAG-Pumplasers) wählt. Beim Durchstimmen des Lasersystems von 0.41 bis $10\text{ }\mu\text{m}$ variiert die Wellenlänge des Summenfrequenz-Signals von 230 bis 505 nm, ist also mit Photomultipliern leicht zu messen. Auch die Anforderungen an die Schwächung der beiden Fundamentalwellen sind jetzt etwa um den Faktor 10^6 geringer, da aufgrund der verschiedenen Einfallswinkel der beiden Strahlen der Summenfrequenzstrahl räumlich von den Fundamentalstrahlen

getrennt ist und nur das diffuse Fundamental-Streulicht von der Probe unterdrückt werden muß. Diese Winkeltrennung hat allerdings die Schwierigkeit zur Folge, daß der Austrittswinkel des Summenfrequenzsignals gemäß Gleichung (3.10) frequenzabhängig variiert. Man muß daher, wenn der Detektor nicht verschoben werden soll, die Probe bei der Messung von Spektren drehen. Weiterhin ist ein genauer räumlicher und zeitlicher Überlapp der beiden Fundamentalpulse erforderlich, um ein Summenfrequenzsignal zu finden. Dies erfordert insbesondere eine Angleichung der optischen Wege der beiden Fundamentalstrahlen bis auf 6 mm, der Pulslänge in Luft.

3.2.1 SHG- und SFG-Messungen an Luft

Aufbau für SHG-Messungen

Experimentell am einfachsten zu realisieren ist die Messung der zweiten Harmonischen (SHG) einer Probe an Luft. Den von uns dazu verwendeten Aufbau zeigt Abb. 3.7.

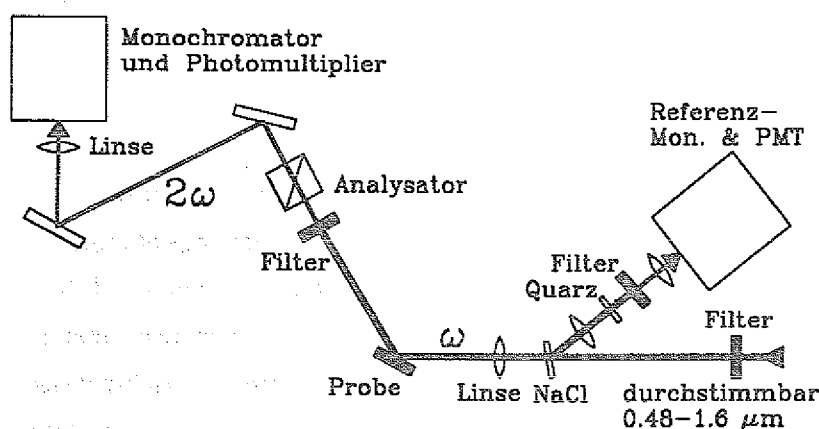


Abb. 3.7.
Aufbau zur Messung
der zweiten
Harmonischen
(SHG) an Luft.

Der durchstimmbare Fundamentalstrahl des LBO-OPG/OPA wird nach Ausfilterung der gewünschten Frequenzkomponente auf die Probe geleitet. Er ist bei unserem Aufbau des Lasersystems immer in der Ebene des optischen Tisches polarisiert, trifft also die Probe mit p-Polarisation. Er wird i.a. mit einer Linse so stark auf die Probe fokussiert, wie es die Schadensschwelle der Probe erlaubt. Der optimale Einfallswinkel liegt für Silizium-Proben bei etwa 65° (vgl. Abb. 3.6). Die Probe ist auf einem schrittmotorgetriebenen Drehtisch so montiert, daß sie zu Symmetrieuntersuchungen azimuthal um ihre Normale gedreht werden kann. Hinter der Probe wird die Fundamente mit einem Filter geschwächt. Hierzu sind, je nach Frequenzbereich, die Schott-Farbglassfilter UG 5, BG 39 und KG 5 geeignet (vgl. Tabelle weiter unten). Die zu detektierende Ausgangs-

Polarisation wird mit einem Rochon-Analysator aus Quarz ausgewählt, er unterdrückt die unerwünschte Polarisationsrichtung zu etwa 10^{-5} .

Eine $f=20$ mm Quarzlinse fokussiert den SHG-Strahl auf den Eintrittsspalt eines Gitter-Doppelmonochromators. Wir haben einen schrittmotorgesteuerten Doppelmonochromator (DK122 der Firma CVI) in asphärischer Ebert-Geometrie mit $f=110$ mm und 1.2 mm-Spalten verwendet. Er wird zwar mit einer Streulichtunterdrückung von 10^{-9} spezifiziert, erreicht allerdings nur etwa einen Wert von 10^{-7} . Wechselbar zur Verfügung standen zwei Beugungsgitter mit unterschiedlichen Effizienzen.

	Gitter 1	Gitter 2
Linienzahl (Dispersion)	1200 Linien/mm	600 Linien/mm
Blaze (hohe Effizienz bei)	300 nm	500 nm
Bandpass (bei 1.2 mm Spalt)	4 nm	8 nm

Direkt am Monochromator-Austrittsspalt haben wir den Photomultiplier angebracht.

Ein Bruchteil (8%) der Fundamentalstrahlung wird von einem NaCl-Strahlteiler abgezweigt, um eine Normierung auf Laserenergieschwankungen vornehmen zu können. Man hat die Wahl zwischen zwei verschiedenen Normierungsmethoden. Einerseits kann man an einem Quarzplättchen ein Referenz-SHG-Signal erzeugen, daß mit einer identischen Detektionseinheit aus Monochromator und Photomultiplier wie das Signal selber registriert und verarbeitet wird. Dieses Verfahren hat den Vorteil, auch auf Intensitätsschwankungen durch Strahlprofiländerungen empfindlich zu sein. Von den etwa 1 mm dicken Quarzplättchen erhält man allerdings aufgrund der Dispersion starke Oszillationen mit der Frequenz (vgl. Gleichung (2.17)). Zur Normierung muß man erst die Einhüllende bestimmen. Dieses Problem entfällt bei der anderen Methode der direkten Energiemessung mit einem pyroelektrischen Detektor. Sie ist allerdings nicht intensitätsempfindlich.

Meßbereich für SHG-Messungen

Die Frequenzbereiche, in denen SHG-Messungen mit der durchstimmbaren Strahlung des LBO-OPG/OPA möglich sind, sind in der folgenden Tabelle dargestellt. Außerdem sind die verwendeten Farbfilter der Firma Schott angegeben.

Frequenzbereich der Fundamentalten	verwendete Komponente	Filter vor Probe	unerwünschte Komponente	Filter hinter Probe
21000-15500 cm ⁻¹ (2.6-1.9 eV)	Signal	GG 375, 5 mm	Idler (im IR)	UG 5, 5 mm
13900-9400 cm ⁻¹ (1.72-1.17 eV)	Idler	RG 715, 5 mm	- (geblockt)	BG 39, 2 mm
9400-6000 cm ⁻¹ (1.17 eV-0.74 eV)	Idler	RG 715, 5 mm	- (geblockt)	KG 5, 1 mm

Die Kantenfilter vor der Probe blocken die Reste der 355 nm-Pumpstrahlung des LBO-OPG/OPA (GG 375) bzw. zusätzlich die sichtbare Signalkomponente (RG 715). Im Frequenzbereich zwischen 13900 und 15500 cm⁻¹ (1.72 und 1.9 eV) konnten wir keine SHG-Messungen durchführen. Einerseits machte starkes 355 nm-Streulicht im Raum, verursacht durch die LBO-OPG/OPA-Pumpstrahlung, eine Messung bei 14100 cm⁻¹ unmöglich, andererseits stand in dem angegebenen Frequenzbereich kein geeigneter Filter zur hinreichenden Schwächung der Idler-Fundamentalten (Wellenlängenbereich 700-800 nm) zur Verfügung.

Aufbau für SFG-Messungen

Für Summenfrequenz (SFG)-Messungen wird neben dem durchstimmbaren Licht ein zweiter Strahl fester Frequenz im sichtbaren Spektralbereich benötigt. Wir haben dazu die im Frequenzverdreifacher "übriggebliebene" (d.h. nicht zur dritten Harmonischen konvertierte) Strahlung bei der zweiten Harmonischen des Pumplasers (532 nm) verwendet. Damit steht uns etwa 1 mJ Pulsenergie zur Verfügung, ohne daß ein zusätzlicher Anteil der Pumplaserstrahlung zu einem weiteren Verdopplerkristall hätte abgezweigt werden müssen. Nachteilig ist jedoch, daß man als Folge des Durchgangs durch den Verdreifacherkristall kein gutes räumliches Strahlprofil erhält. Am Probenort zeigte es bei 5 mm Strahldurchmesser einen zentralen intensitätsüberhöhten Bereich von etwa 1 mm Durchmesser, einen sogenannten *Hot-Spot*. Daher konnte der Strahl auf eine Silizium-Probe nicht fokussiert werden.

Abb. 3.8 zeigt unseren Aufbau für Summenfrequenzerzeugung an Luft. Eine Verzögerungsstrecke erlaubt die genaue Angleichung der optischen Wege beider Fundamentalstrahlen.

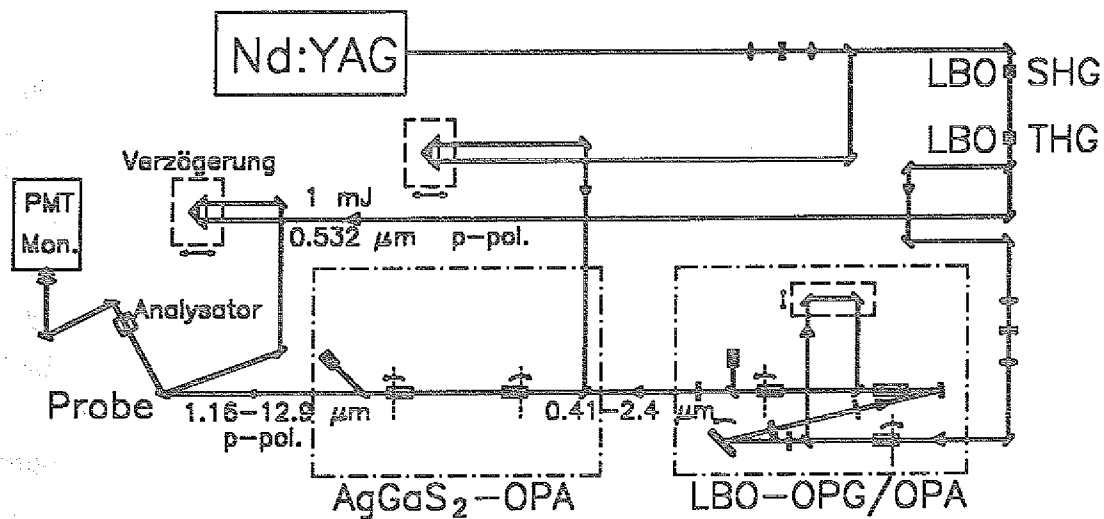


Abb. 3.8.
Aufbau zu Summenfrequenzmessungen (SFG) an Luft

Die Richtung, unter der die SFG-Strahlung austritt, wird durch die Erhaltung der k -Vektor-Komponente parallel zur Oberfläche (Gleichung (3.10)) bestimmt. Da die Detektorposition fixiert ist, muß man die Probe in der Tischebene drehen, um den Summenfrequenzstrahl bei Durchstimmen der Frequenz immer in dieselbe Richtung zu reflektieren. Eine einfache Umformung von Gleichung (3.10) liefert für den Winkel $\theta(\omega_1)$ der Probenormale gegen den durchstimmbaren Strahl

$$\tan \theta(\omega_1) = \frac{\omega_3 \sin \varphi_{\text{aus}} + \omega_2 \sin \varphi_{\text{ein}}}{\omega_1 + \omega_2 \cos \varphi_{\text{ein}} + \omega_3 \cos \varphi_{\text{aus}}} \quad (3.43)$$

Dabei ist φ_{ein} der feste Differenzwinkel zwischen den beiden Fundamentalstrahlen und φ_{aus} der Winkel zwischen durchstimbarem Fundamentalstrahl und SFG-Detektionsrichtung.

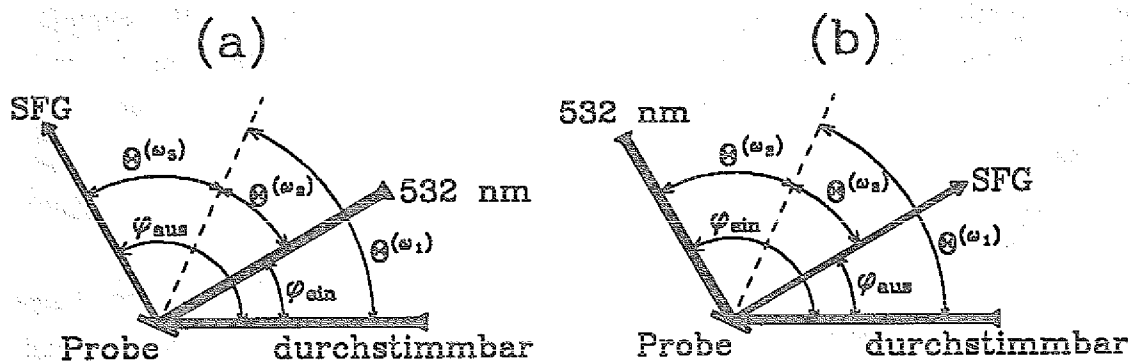


Abb. 3.9.
Geometrien zur SFG-Messung. Die beiden Fundamentalstrahlen fallen von derselben Seite (a) oder von verschiedenen Seiten (b) ein.

Zwei von uns verwendete Meßgeometrien zur Summenfrequenzerzeugung zeigt Abb. 3.9. Läßt man beide Fundamentalstrahlen von einer Seite einfallen (a), so ist die Winkeltrennung zwischen SFG-Strahl und reflektiertem Fundamentalstrahlen klein. Insbesondere bei kleinen Meßfrequenzen, wenn die Wellenlänge des SFG-Signals nahe bei 532 nm liegt, ist die Unterdrückung des Streulichtes der Fundamentalstrahlen meist nicht ausreichend. Dann ist der Einsatz speziell gefertigter dielektrischer Kantenfilter, die eine hohe Reflektivität bei 532 nm und hohe Transmission für kürzere Wellenlängen besitzen, erforderlich. Die genaue Kantenlage, d.h. die Schwächung bei 532 nm und die Transmission im SFG-Wellenlängenbereich unterhalb 505 nm, kann durch Kippen der Filter gegen den Strahl innerhalb gewisser Grenzen eingestellt werden. Eine sehr viel bessere Winkeltrennung erreicht man mit Geometrie (b), indem man beide Fundamentalstrahlen von verschiedenen Seiten einfallen läßt. Damit kann auf die Verwendung der Kantenfilter verzichtet werden. Der Nachteil dieser Geometrie ist, daß der SFG-Strahl unter kleinem Winkel gegen die Normale austritt. Die vom Ausfallswinkel abhängigen Koeffizienten vor den Tensorelementen sind kleiner (vgl. Abb. 3.6) und verschwinden fast für χ_{zzz} . In Geometrie (a) kann hingegen mit den optimalen Einfallswinkeln gemessen werden.

Meßbereich für SFG-Messungen

Im Prinzip sind Summenfrequenzmessungen im gesamten Durchstimmbereich des Lasersystems möglich. Hinreichende Ausgangsenergien stehen zwischen 1000 und 24000 cm^{-1} zur Verfügung. Es gibt allerdings ein paar Ausnahmepunkte, an denen das Summenfrequenzsignal von der Probe von unerwünschten Effekten überdeckt oder verfälscht wird. Solche Punkte liegen bei den Frequenzen $\omega=1/3 \omega_p$, $\omega=1/2 \omega_p$ und bei $\omega=2/3 \omega_p$.

Mißt man bei $2/3$ der Pumpwellenlänge, so hat der immer im Volumen erlaubte Vier-Wellen-Mischprozeß $\omega_{\text{Idler}} + \omega_{\text{Idler}} + \omega_{\text{Grün}} = \omega_{\text{Mess}}$ dieselbe Meßfrequenz wie der Summenfrequenzprozeß $\omega_{\text{Signal}} + \omega_{\text{Grün}} = \omega_{\text{Mess}}$. Die von diesem unerwünschten (im Volumen erlaubten) nichtlinearen Effekt dritter Ordnung herrührenden Photonen treten unter demselben Ausfallswinkel aus wie die Summenfrequenzphotonen und überdecken diese im allgemeinen vollständig. Abhilfe läßt sich leicht schaffen, indem man durch geeignete Filter verhindert, daß der Idler auf die Probe trifft.

Der komplementäre Effekt stört bei der Meßfrequenz $\omega=1/3 \omega_p$; hier überlagert sich der Vier-Wellen-Mischprozeß $\omega_{\text{Signal}} - \omega_{\text{Idler}} + \omega_{\text{Grün}} = \omega_{\text{Mess}}$, wenn man die Signalkomponente nicht abfiltert.

Mißt man direkt in der Entartung bei $\omega = 1/2 \omega_p$, so muß man berücksichtigen, daß dort Signal- und Idler frequenzgleich sind, so daß man direkt an diesem Punkt das vierfache Signal erhalten sollte.

Probleme durch indirektes Streulicht erhalten wir, wenn die Meßwellenlänge mit der Pumpwellenlänge 355 nm des LBO-OPG/OPA übereinstimmt, da alle Optiken des LBO-OPG/OPA diffuses Streulicht dieser Wellenlänge in den Raum abstrahlen. Dies ist bei $\omega = 1/3 \omega_p$ der Fall. Abhilfe wäre hier durch eine lichtdichte Einkapselung des Verdreifachers und des LBO-OPG/OPA möglich.

Wir haben unsere in den folgenden Kapiteln vorgestellten gemessenen Spektren auf die Meßfehler in den Umgebungen dieser singulären Meßpunkte korrigiert.

3.2.2 SHG- und SFG-Messungen im Ultrahochvakuum

Ultrahochvakuum-Apparatur

Da manche Oberflächen, insbesondere reine und definiert adsorbatbedeckte Silizium-Oberflächen, nur im Ultrahochvakuum (UHV) präpariert und analysiert werden können, haben wir auch SHG- und SFG-Messungen im UHV durchgeführt. Der UHV-Rezipient mit einem Basisdruck von $3 \cdot 10^{-10}$ Torr ist mit der üblichen Oberflächenanalytik ausgestattet: einer Optik zur Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED), einem Zylinderspiegelanalysator mit eingebauter Elektronenquelle zur Augerelektronenspektroskopie (AES) und einem Quadrupol-Massenspektrometer zur Restgasanalyse. Zur Probenreinigung ist eine Ionenzerstäubungsquelle vorhanden. Die Proben sind an einem drehbaren xyz-Manipulator mit Neigungswinkelverstellung befestigt und können über eine Schleuse schnell gewechselt werden. Ein hinter der Probe angebrachtes Filament erlaubt das Heizen der Probe durch Elektronenstoß auf maximal 1100°C, durch eine Flüssig-Stickstoff-Kühlung kann man die Probentemperatur auf etwa -150°C absenken. Durch ein Dosierventil ist eine kontrollierte Begasung der Probe möglich.

Aufbau für SHG-Messungen

Den Aufbau für Erzeugung der zweiten Harmonischen (SHG) im Vakuum zeigt Abb. 3.10. Der durchstimmbare Fundamentalstrahl wird durch ein CaF_2 -Fenster in die UHV-Kammer eingekoppelt. Eine Linse kurz vor dem Fenster erlaubt die Fokussierung auf die Probe unter einem Einfallswinkel von etwa 60°. Der reflektierte Fundamentalstrahl und das erzeugte SHG-Signal verlassen die Kammer durch ein Quarzfenster, anschließend folgen Filter, Analysator, Einkoppellinse, Monochromator und Photomultiplier wie bei der Messung an Luft (Kap. 3.2.1). Wegen des großen

Abstandes zwischen Probe und Monochromator wird zusätzlich eine Quarzglas-Kollimationslinse hinter dem Analysator eingefügt. Durch Vergleichsmessungen mit ausgebauten Fenstern konnten wir ausschließen, daß die verwendeten Fenster selber Summenfrequenzsignale erzeugen (bei einem anderen, offensichtlich unter Spannung eingeschweißten Quarzfenster war dies der Fall).

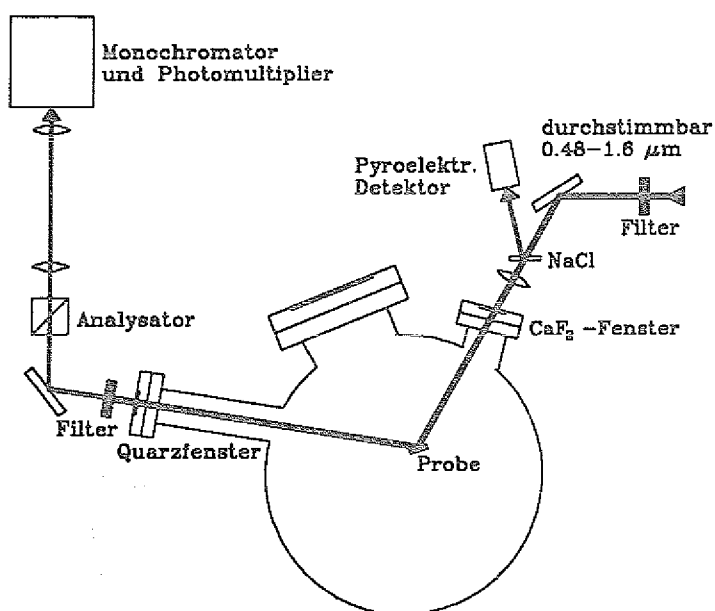


Abb. 3.10.
Aufbau zur
Harmonischen
Erzeugung (SHG)
im Ultra-
hochvakuum.

Aufbau für SFG-Messungen

Den Aufbau für Summenfrequenzerzeugung (SFG) im Vakuum zeigt Abb. 3.11. Der durchstimmbare und der feste Fundamentalstrahl werden beide durch das CaF_2 -Fenster in die UHV-Kammer eingekoppelt. Damit ist die Einfallswinkeldifferenz auf 3° begrenzt. Eine CaF_2 -Linse kurz vor dem Fenster erlaubt die Fokussierung auf die Probe. Die reflektierten Fundamentalstrahlen und das erzeugte SFG-Signal verlassen die Kammer durch ein Quarzfenster, anschließend folgen dielektrische Kantenfilter, Analysator, Monochromator und Photomultiplier wie bei der Messung an Luft (Kap. 3.2.1). Die Verwendung von CaF_2 -Optiken begrenzt den Meßbereich auf Frequenzen größer 1200 cm^{-1} , da niedrigere Frequenzen absorbiert werden.

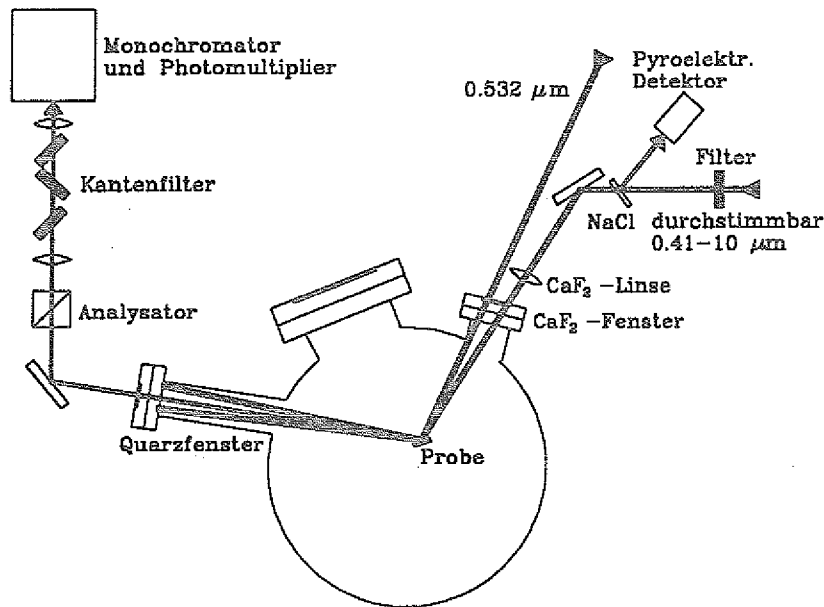


Abb. 3.11.
Aufbau zur
Summenfrequenz-
erzeugung im Ultra-
hochvakuum.

3.2.3 Signaldetektion und Datenerfassung

Die Detektionseffizienz des Photonen-Nachweissystems ist definiert als Anteil der SHG- bzw. SFG-Photonen, die in der Photomultiplier-Kathode Photoelektronen auslösen. Sie wird bestimmt durch die Reflexions- und Absorptionsverluste der zur Fundamentalfrequenz erforderlichen Filter, des Analysators, der Spiegel, der Einkoppellinse in den Monochromator, der Monochromator-Gitter und schließlich durch die Quanteneffizienz der Photomultiplier-Kathode. Die Effizienz variiert stark mit der Frequenz der Strahlung. Um die nichtlineare Suszeptibilität der Probe als Funktion der Frequenz zu ermitteln, muß man die gemessenen Spektren mit der Detektionseffizienz normieren.

Abb. 3.12 zeigt die berechnete Detektionseffizienz unseres Systems für Erzeugung der zweiten Harmonischen. Die Transmissionswerte aller Komponenten wurden den Herstellerdatenblättern entnommen und durch kubische Splines zu kontinuierlichen Funktionen der Frequenz approximiert.

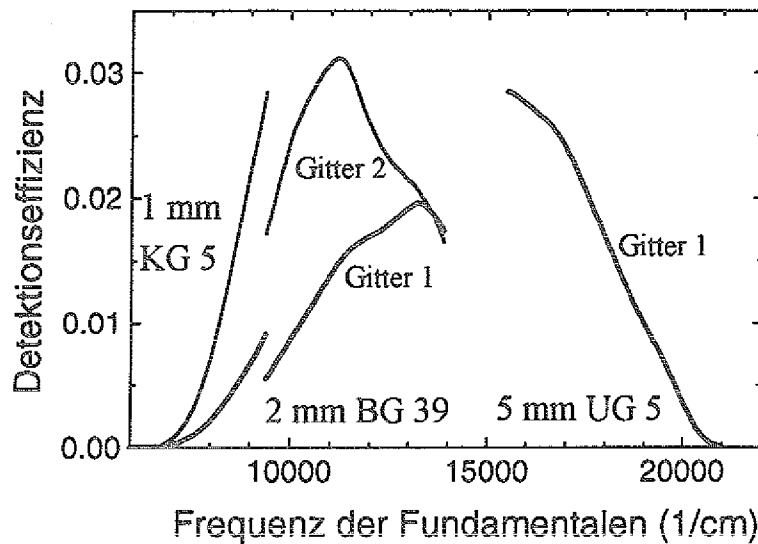


Abb. 3.12.
Detektionseffizienz
für SHG-Photonen
als Funktion der
Fundamental-
frequenz. Zur
Schwächung der
Fundamentalen
hinter der Probe
wird je nach
Frequenz ein 5 mm
UG 5-Filter, ein
2 mm BG 39-Filter
bzw. ein 1 mm
KG 5-Filter der
Firma Schott
verwendet.

Die Detektionseffizienz für Summenfrequenz-Photonen ist in Abb. 3.13 dargestellt. Unterhalb 2000 cm^{-1} und bei kleinem Differenzwinkel zwischen durchstimmbarem Infrarot- und festem Grün-Pumpstrahl ist i.a. der Einsatz von mindestens einem Kantenfilter zur Streulichtunterdrückung erforderlich.

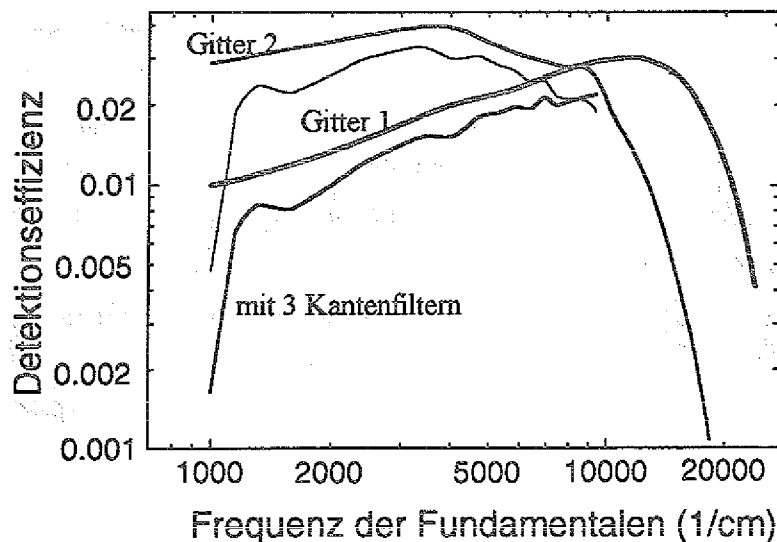


Abb. 3.13.
Detektionseffizienz
für SFG-Photonen
als Funktion der
Fundamental-
frequenz. Im
mittleren Infrarot-
bereich ist zusätzlich
der Rückgang der
Effizienz nach
Einfügen von drei
Kantenfiltern dar-
gestellt.

Bei Messungen im sichtbaren Spektralbereich, also bei der Detektion von UV-Summenfrequenzphotonen, ist die Verwendung von Gitter 1 erforderlich.

Da die Laser-Pulsdauer sehr viel kleiner ist als die Dauer von Photomultiplier-Spannungspulsen (typ. 50 ns), führen mehrere von einem Laserpuls erzeugte

Signalphotonen zu einem elektrischen Puls. Das Zeitintegral dieses elektrischen Spannungspulses vom Photomultiplier ist der Zahl der auf der Photokathode auftreffenden Photonen proportional. Treffen pro Laserschuss nur sehr wenige Photonen auf, so gilt die Proportionalität wegen des statistischen Charakters der Photoelektronenerzeugung und der Elektronenvervielfachung nur in der Mittelung über viele Laserschüsse. Der Spannungspuls wird über einen Hochfrequenz-Vorverstärker an einen Tor-Integrator geleitet, der elektronisch das Zeitintegral des Pulses bildet und einem Analog-Digital-Wandler zur Übermittlung an den Computer zuleitet. Das Tor des Integrators wird über eine im Laser angebrachte Photodiode für 65 ns geöffnet, sofern der Laser einen Puls emittiert (alle 0.1 s). Damit werden laserunabhängiges Restlicht und Dunkelzählereignisse (etwa durch thermische Elektronenemission im Photomultiplier) um einen Faktor $6.5 \cdot 10^{-7}$ geschwächt und man erreicht eine Dunkelzählrate von etwa 1 Puls pro Minute.

Die Experimentsteuerung zur Aufnahme von SHG- bzw. SFG-Spektren wird komplett von einem Computerprogramm gesteuert. Die Messung eines Spektrums erfolgt dabei durch sukzessive Meßwertaufnahme bei einer Folge von Meßfrequenzen. Das Meßprogramm steuert bei jedem Frequenzmeßpunkt dabei den folgende Ablauf:

- Berechnung der Schrittmotorpositionen für die beiden LBO-Kristalle, für das OPG-Dispersionsgitter, für die AgGaS₂-Kristalle (falls Infraroterzeugung) und für die Probe (falls SFG an Luft)
- Abschicken der Steuerbefehle an die Schrittmotorsteuerungen und die Monochromatoren
- Nachdem alle Motoren ihre Position erreicht haben (Rückmeldung): Aufnahme der Meßwerte von typisch 100 bis 200 Laserschüssen vom A/D-Wandler
- Mittelwertbildung und Abspeicherung

3.3 Elektronische Spektroskopie an Silizium-Oberflächen und Si-SiO₂-Grenzflächen

An Halbleitergrenzflächen ist die elektronische Struktur der beiden angrenzenden Materialien meist stark gegenüber dem Volumen verändert. Es können sich an der Grenzfläche lokalisierte elektronische Zustände, sogenannte Grenzflächenzustände, herausbilden. In Halbleiter-Heterostrukturen können z.B. eindimensional quantisierte Zustände entstehen [111]. Auf reinen Halbleiteroberflächen kann die geänderte Koordination zu Rekonstruktionen und Bildung zweidimensionaler Bänder von Oberflächenzuständen führen [112,113]. Weiterhin können Defekte an Halbleitergrenzflächen zu lokalisierten Defektzuständen führen [114].

Die elektronische Struktur von Halbleiteroberflächen ist bisher mit Photoemissionsspektroskopie [112,113], mit inverser Photoemissionsspektroskopie [115], Elektronenenergieverlustspektroskopie [116,117] und Rastertunnel-Spektroskopie [118] untersucht worden. Spektroskopien mit niederenergetischen Elektronen sind wegen ihrer geringen Eindringtiefe jedoch auf Oberflächen und unter einer sehr dünnen Deckschicht liegende Grenzflächen beschränkt.

Eine interessante Alternative zur spektroskopischen Untersuchung von Halbleitergrenzflächen sind die Erzeugung der zweiten Harmonischen (SHG) und die Summenfrequenzerzeugung (SFG). Diese nichtlinear-optischen Methoden vereinigen zwei Vorteile: Als optische Methoden sind sie tiefenempfindlich, da Photonen sehr viel tiefer in Materie eindringen als Elektronen. Sofern die Materialien beidseitig der Grenzfläche Inversionssymmetrie besitzen, sind sie aber auch sehr grenzflächenempfindlich, da Volumenbeiträge in Dipolnäherung verboten sind. Damit ist die Untersuchung elektronischer Eigenschaften auch tief vergrabener Halbleitergrenzflächen möglich. Bisher wurden erst wenige derartige Experimente durchgeführt. Hervorzuheben sind die Untersuchungen der Si(111)-CaF₂-Grenzfläche durch *Heinz et al.* [119] und die der GaAs(100)-ZnSe-Grenzfläche durch *Yeganeh et al.* [120,121]. In diesen Arbeiten werden durchstimmbare Farbstofflaser zur Anregung verwendet. Der Mangel an geeigneten Lasersystemen mit hoher Pulsleistung und größerem Durchstimmbereich als Farbstofflaser ist wahrscheinlich der Grund dafür, daß Grenzflächenuntersuchungen mit diesen nichtlinear-optischen Methoden bisher erst vereinzelt durchgeführt wurden.

Wir stellen SHG- und SFG-Spektren von reinen, wasserstoffterminierten und verschieden oxidierten Si(100)- und Si(111)-Oberflächen vor. In Kap. 3.3.1 geben wir

zunächst einen Überblick über die bisher bekannten elektronischen Eigenschaften dieser Grenzflächen und beschreiben in Kap. 3.3.2 die Probenpräparation. Die Meßergebnisse (Kap. 3.3.3) weisen bei reinen und den meisten oxidierten Proben eine starke Resonanzbande bei 3.3 eV Photonenenergie auf. Sie wird durch direkte Interbandübergänge im Silizium direkt unterhalb der Oberfläche bzw. der Si-SiO₂-Grenzfläche (Kap. 3.3.4) interpretiert und erlaubt interessante Rückschlüsse auf gedehnte Silizium-Silizium-Bindungen.

Auf der reinen Si(100)2×1-Fläche findet man eine schwache Resonanz bei 0.57 eV, auf der reinen Si(111)7×7-Fläche eine starke Bande bei 0.4 eV, deren Breite und Höhe von der Oberflächenqualität abhängt (Kap. 3.3.5). Die Ursachen dieser Resonanzbanden sind Übergänge unter Beteiligung ungepaarter Valenzelektronen (*dangling bonds*) an der Oberfläche (Kap. 3.3.6).

3.3.1 Silizium-Oberflächen und Si-SiO₂-Grenzflächen

Reine Silizium-Oberflächen:

Die reinen, rekonstruierten Si(100)2×1- und Si(111)7×7-Oberflächen sind schon mit vielen Methoden detailliert untersucht worden. Die atomare Struktur und die elektronischen Eigenschaften dieser Oberflächen sind gut bekannt und verstanden.

Die reine Si(100)-Oberfläche liegt bei Raumtemperatur in einer 2×1-Überstruktur vor. Durch Dimerisation benachbarter Oberflächenatome wird die Zahl der freien Bindungen halbiert. Man findet Domänen mit Dimerreihen entlang der [011]- und entlang der $[0\bar{1}1]$ -Richtung. Die Oberflächenzustände der freien Bindungen bilden ein zweidimensionales Band in der Volumenbandlücke von Silizium; die Oberfläche ist halbleitend [113].

Die Aufklärung der Struktur der 7×7-Rekonstruktion der reinen Si(111)-Oberfläche war lange Zeit eine große Herausforderung in der Oberflächenphysik. Der Durchbruch gelang 1985 *Takayanagi et al.* [122] durch das heute allgemein anerkannte DAS-Modell mit Dimeren, Adatomen und Stapelfehlern (Abb. 3.14). Die mit Photoemission gefundenen Oberflächenzustände formen ein metallisches Band [112].

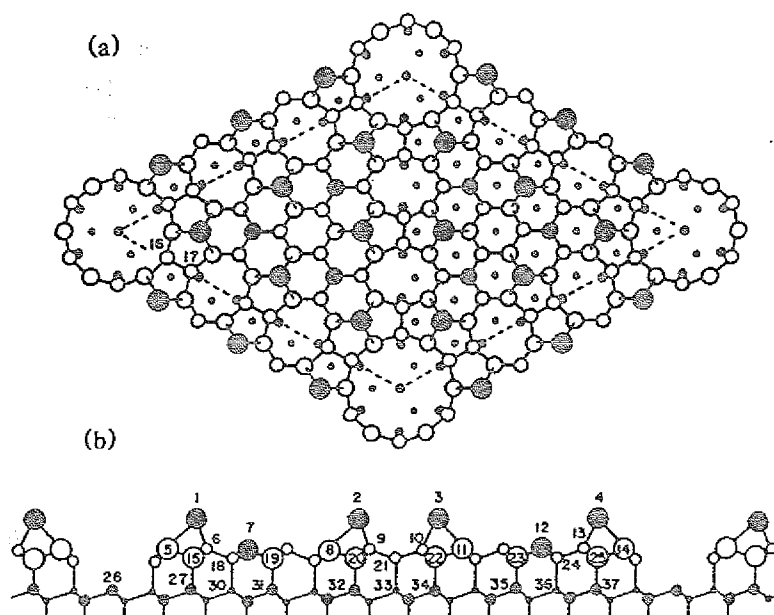


Abb. 3.14.
Dimer-Adatom-
Stapelfehler (DAS)-
Modell für die 7×7-
Rekonstruktion der
reinen Si(111)-
Oberfläche nach
Takayanagi et al.
[122].

Naßchemisch präparierte wasserstoffterminierte Silizium-Oberflächen:

Die wasserstoffterminierte Si(111):H(1×1)-Fläche ist der Prototyp einer wohldefinierten Halbleiteroberfläche [123]. Die freien Bindungen der Siliziumatome der obersten Lage sind mit Wasserstoff volumenähnlich abgesättigt. Die naßchemische Präparation ermöglicht die Herstellung wohldefinierter Oberflächen mit einem hohen Grad struktureller Ordnung [124].

Hingegen ist die Struktur der naßchemisch wasserstoffterminierten Si(100):H-Oberfläche vermutlich sehr viel komplizierter. *Dumas et al.* [125] interpretieren ihre mit Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) und Infrarot-Absorptionsspektroskopie (IRAS) gefundenen Ergebnisse mit Facettierung der relativ rauhen Fläche unter Bildung von Dihydriden und ungekoppelten und gekoppelten Monohydriden.

Silizium-Siliziumdioxid-Grenzflächen:

Die Silizium-Siliziumdioxid-Grenzfläche ist wegen ihrer technologischen Bedeutung für die Mikroelektronik die meistuntersuchte Grenzfläche zwischen zwei Festkörpern [126,127,114]. In Metall-Oxid-Halbleiter (MOS)-Bauelementen wie Feldeffekttransistoren findet der durch eine Torspannung steuerbare Stromfluß in einem Ladungsträger-Inversionskanal direkt an der Si-SiO₂-Grenzfläche statt. Die chemische Zusammensetzung und die strukturelle Ordnung der Grenzfläche sind wichtige Parameter solcher Bauelemente. Defekte an der Grenzfläche verschlechtern ihre elektrischen Eigenschaften.

Mit verschiedenen spektroskopischen Meßmethoden konnte eine Vielzahl von Grenzflächendefekten identifiziert und charakterisiert werden (Abb. 3.15).

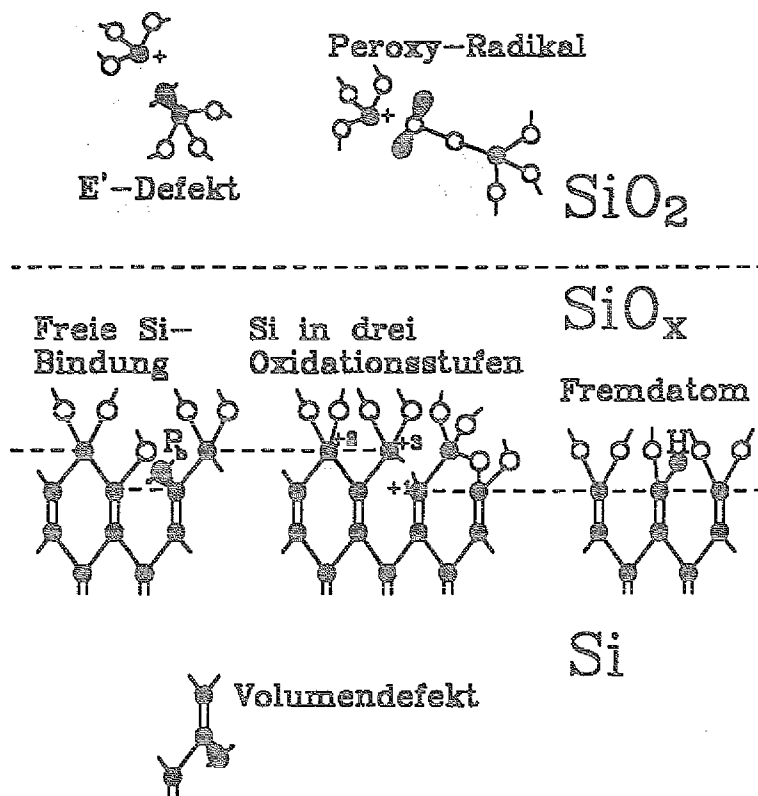


Abb. 3.15.
Defekte an der Si- SiO_2 -Grenzfläche.
Die gefüllten Kreise
stellen
Siliziumatome dar,
die offenen
Sauerstoffatome.

- Durch elektrische Kapazitäts-Spannungs-Messungen (C-V-Messungen) wurden im amorphen Siliziumdioxid nahe der Grenzfläche gebundene positive Ladungen gefunden [128]. Diese Zentren können keine Ladungen mit dem Silizium austauschen. Mit Elektronenspinresonanz wurden drei Typen charakterisiert: Der sogenannte E'-Defekt als ein lokaler Sauerstoffmangel, das Peroxy-Radikal als lokaler Sauerstoffüberschuß und das nichtbindende Sauerstoff-Loch-Zentrum (NBOHC-Non bonding oxygen hole center) [129].
- An der Grenzfläche lokalisierte Zustände mit der Möglichkeit des Ladungsaustausches zwischen Grenzfläche und Silizium-Volumen wurden mit Elektronenspinresonanz als freie Silizium-Bindungen (*dangling bonds*) identifiziert [129]. Diese paramagnetischen sogenannten P_b -Zentren sind amphoter: Sie können sowohl Elektronen als auch Löcher binden. Durch Wasserstoffbehandlung während und nach der Oxidation werden sie abgesättigt.
- Durch C-V-Messungen wurde die Grenzflächenzustandsdichte in der indirekten Silizium-Volumenbandlücke bestimmt [127,129,130]. Die Zustände ungepaarter Silizium-Valenzelektronen können, abhängig von der Lage des Fermi-niveaus an der Grenzfläche, sowohl Elektronen als auch Löcher binden. Sie verschwinden

durch Wasserstoffbehandlung (Abb. 3.16). Sind die freien Silizium-Valenzen abgesättigt, so verbleibt doch ein charakteristischer U-förmiger Zustandsdichteverlauf mit rapiden Anstiegen zu den Bandkanten hin. Verschiedene theoretische Beschreibungsansätze stammen von Ngai und White [131] sowie von Sakurai und Sugano [132]. Sie finden, daß gedehnte Silizium-Silizium-Bindungen die Ursache der hohen Zustandsdichte an den Bandkanten sind.

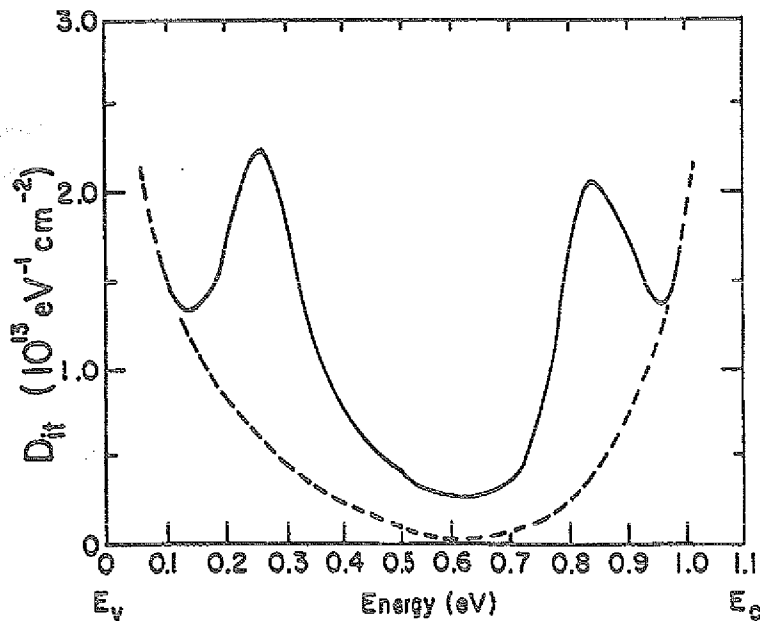


Abb. 3.16. Durch Kapazitäts-Spannungsmessungen bestimmte Grenzflächenzustandsdichte in der direkten Si-Volumenbandlücke (übernommen aus Ref. [129]). Die gestrichelte Kurve gibt den Verlauf nach Wasserstoffbehandlung an.

- Direkt an das Silizium schließt sich eine wenige Angström dicke Silizium-Suboxid-Schicht (SiO_x , $x < 2$) an. Durch Röntgen-Photoemission wurde gefunden, daß das Silizium dort in allen Oxidationsstufen auftritt [133].

3.3.2 Präparation von reinen, oxidierten und wasserstoffterminierten Silizium-Proben

Die $15 \times 15 \text{ mm}^2$ großen Si(100)- und Si(111)-Proben wurden aus Bor-dotierten 4"-Silizium-Wafern mit einem spezifischen Widerstand von $0.02 \Omega\text{cm}$ bzw. $30\text{--}50 \Omega\text{cm}$ geschnitten.

Reine Silizium-Oberflächen:

Die reinen Silizium-Oberflächen wurden im Ultrahochvakuum durch etwa 1-minütiges Heizen der unbehandelten, natürlich oxidierten Wafer auf 1000°C hergestellt. Mit LEED wurde verifiziert, daß die Si(100)-Oberflächen 2×1 -rekonstruiert waren und die Si(111)-

Oberflächen das charakteristische 7×7 -Beugungsbild aufwiesen. Die Kohlenstoffkontamination der Oberflächen lag unterhalb der Nachweisgrenze unseres CMA-Auger-elektronenspektrometers.

Auch aus wasserstoffterminierten Flächen wurden durch Heizen auf 1000°C reine Siliziumflächen hergestellt. Sie unterschieden sich weder durch ihr LEED-Bild noch ihr Augerspektrum noch ihr SHG-Spektrum von den Proben, die aus natürlichen Oxiden hergestellt wurden.

Naßchemisch wasserstoffterminierte Silizium-Oberflächen:

Zur Präparation wurden thermisch oxidierte Si(100)- und Si(111)-Proben mit etwa 100 nm dicken Oxiden verwendet. Gemäß dem Präparations-Rezept von *P. Dumas* [134,123] wurde die dicke Oxidschicht weggeätzt und mit einer gepufferten Salzsäure-Wasserstoffperoxidlösung etwa 2 nm dick oxidiert. Durch eine gepufferte Ammoniumfluoridlösung mit $\text{pH}=7.8$ wurde dieses Oxid im letzten Schritt entfernt und die dabei entstehenden freien Siliziumvalenzen mit Wasserstoff abgesättigt. Direkt nach der naßchemischen Präparation wurden die Proben über die Schleuse in die UHV-Apparatur gebracht. Die Proben befanden sich somit nur wenige Minuten während des Einbaus in den Probenhalter an Luft. Da die Proben klare 1×1 -LEED-Bilder lieferten und die mit AES gemessene Kohlenstoffkontamination unter 1% einer Monolage lag, gehen wir davon aus, daß die kurze Zeit an Luft die Wasserstoffterminierung nicht signifikant verschlechtert hat.

Naßchemisch oxidierte Silizium-Proben:

Die Herstellung erfolgte durch das Präparationsverfahren zur Wasserstoffterminierung unter Weglassen des letzten Ätzschrittes. Diese Proben waren mit einem etwa 2 nm dicken Oxid bedeckt. Anschließend wurden sie in die UHV-Kammer eingeschleust und etwa eine Minute bei 500°C geglüht.

Thermisch oxidierte Silizium-Proben:

Es wurden thermisch oxidierte Silizium-Proben untersucht, die am eigenen Institut bei etwa 900°C feucht oxidiert wurden. Die Oxiddicken betrugen 100 bzw. 700 nm. Auch wurden Proben verwendet, die im Institut für Schicht- und Ionentechnik der KFA unter Reinstraumbedingungen bei 1100°C oxidiert wurden. Außerdem stand uns ein 770 nm dickes thermisches Oxid vom Fraunhoferinstitut für Mikroelektronik in Duisburg zur Verfügung, das nach der Oxidation bei 1025°C zusätzlich in Stickstoffatmosphäre getempert und sehr langsam mit $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ auf 800°C abgekühlt worden war.

Meßgeometrie:

Die SHG-Messungen wurden mit p-polarisierter Fundamentaler unter einem Einfallswinkel von 60° durchgeführt. Gemessen wurde das p-polarisierte Signal der zweiten Harmonischen. Diese Geometrie liefert die höchsten Signale, da die Koeffizienten aller Suszeptibilitätskomponenten bei diesem Einfallswinkel maximal werden (vgl. Abb. 3.6 in Kap. 3.1.3). Auch bei den SFG-Messungen haben wir alle Strahlen p-polarisiert gewählt. Bei den Messungen an Luft haben wir den frequenzveränderlichen Strahl und den grünen ($0.532 \mu\text{m}$) Strahl mit einer Winkeldifferenz von 30° auf die Probe fallen lassen (Geometrie (a) in Abb. 3.9). Bei Messungen im UHV war der Winkelunterschied auf 3° begrenzt.

Die Streuebene wurde für Silizium-(111)-Proben so gewählt, daß der Signalbeitrag der anisotropen Terme (Koeffizient c_{ppp} , Tensorelemente ζ und χ_{eee}) gerade verschwindet: Dies ist bei einer 30° -Rotation gegen die $[\bar{2}11]$ -Richtung der Fall. Bei Silizium-(100)-Proben wurde die Streuebene entlang der $[100]$ -Richtung gewählt. Diese Proben liefern nur aus dem Volumen einen anisotropen Beitrag (ζ), der sich als vernachlässigbar gegenüber dem isotropen Beitrag herausstellte.

3.3.3 Meßergebnisse: Die Resonanzbande bei 3.3 eV

In Abb. 3.17 vergleichen wir die SHG- und SFG-Spektren einer etwa 2 nm naßchemisch oxidierten und anschließend geglühten Si(100)-Probe. Im SHG-Spektrum finden wir eine deutliche Resonanz bei 1.65 eV Photonenenergie der Fundamentalen. Dies entspricht einer Photonenenergie der zweiten Harmonischen von 3.3 eV. Das Summenfrequenzspektrum wurde durch gleichzeitige Anregung mit dem frequenzveränderlichen Laserstrahl (Photonenenergien zwischen 0.6 und 2.7 eV) und dem grünen Strahl (Photonenenergie 2.33 eV) aufgenommen. Es zeigt keine Resonanz bei der fundamentalen Photonenenergie 1.65 eV. Bei der Summenfrequenz-Photonenenergie 3.3 eV hingegen erscheint ein vergleichbar breites Resonanzband wie bei SHG. Daraus folgt, daß die Resonanz bei 3.3 eV liegen muß.

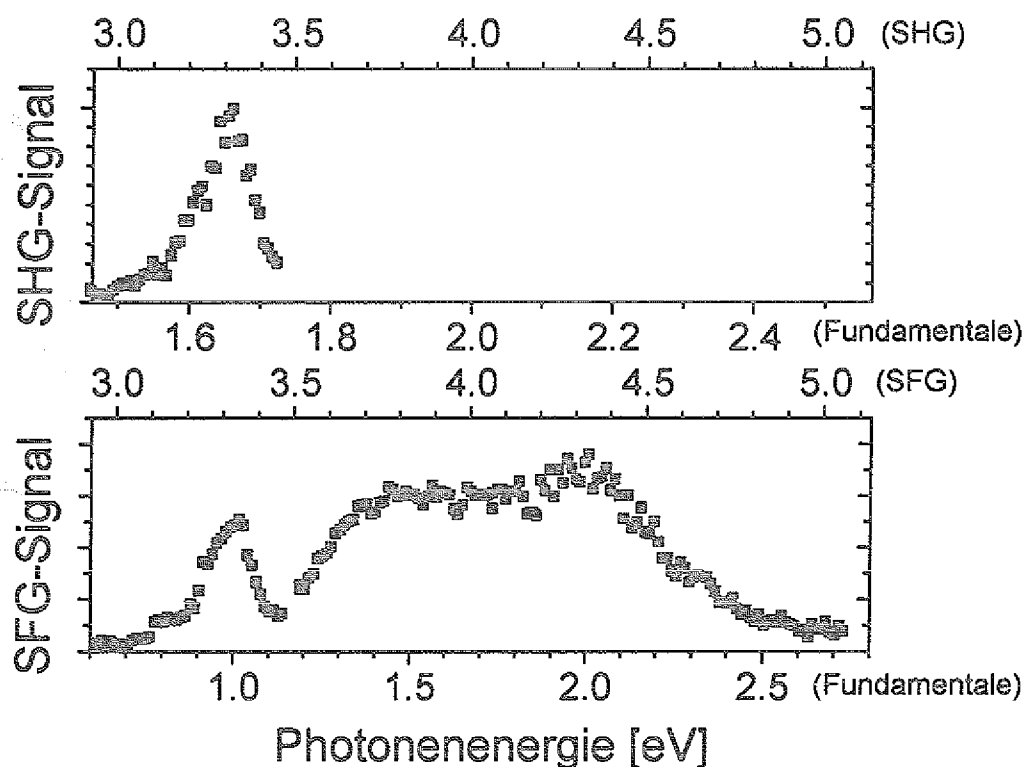


Abb. 3.17.

SHG- und SFG-Spektren einer etwa 2 nm naßchemisch oxidierten und anschließend bei 500°C geglühten Si(100)-Probe. Beide Spektren zeigen eine Resonanz bei der Summenfrequenz-Photonenenergie von 3.3 eV.

Wir haben eine Vielzahl von Silizium-Proben auf diese Resonanz hin untersucht. Abb. 3.18 zeigt SHG-Spektren, die wir von reinen, wasserstoffterminierten und verschiedenen oxidierten Si-(100)- und Si-(111)-Proben erhalten haben. Es fällt sofort auf, daß die Resonanzbande bei 3.3 eV sowohl bei den reinen als auch bei einigen oxidierten Flächen unabhängig von der Orientierung auftritt. Bei den oxidierten Proben hängt das Auftreten der Resonanz stark vom Oxidationsprozeß ab, aber nicht von der Oxiddicke. Die Probe, die zusätzlich in Stickstoff geglüht und langsamer gekühlt wurde (offene Quadrate), zeigt jedoch keine resonante Erhöhung des SHG-Signals.

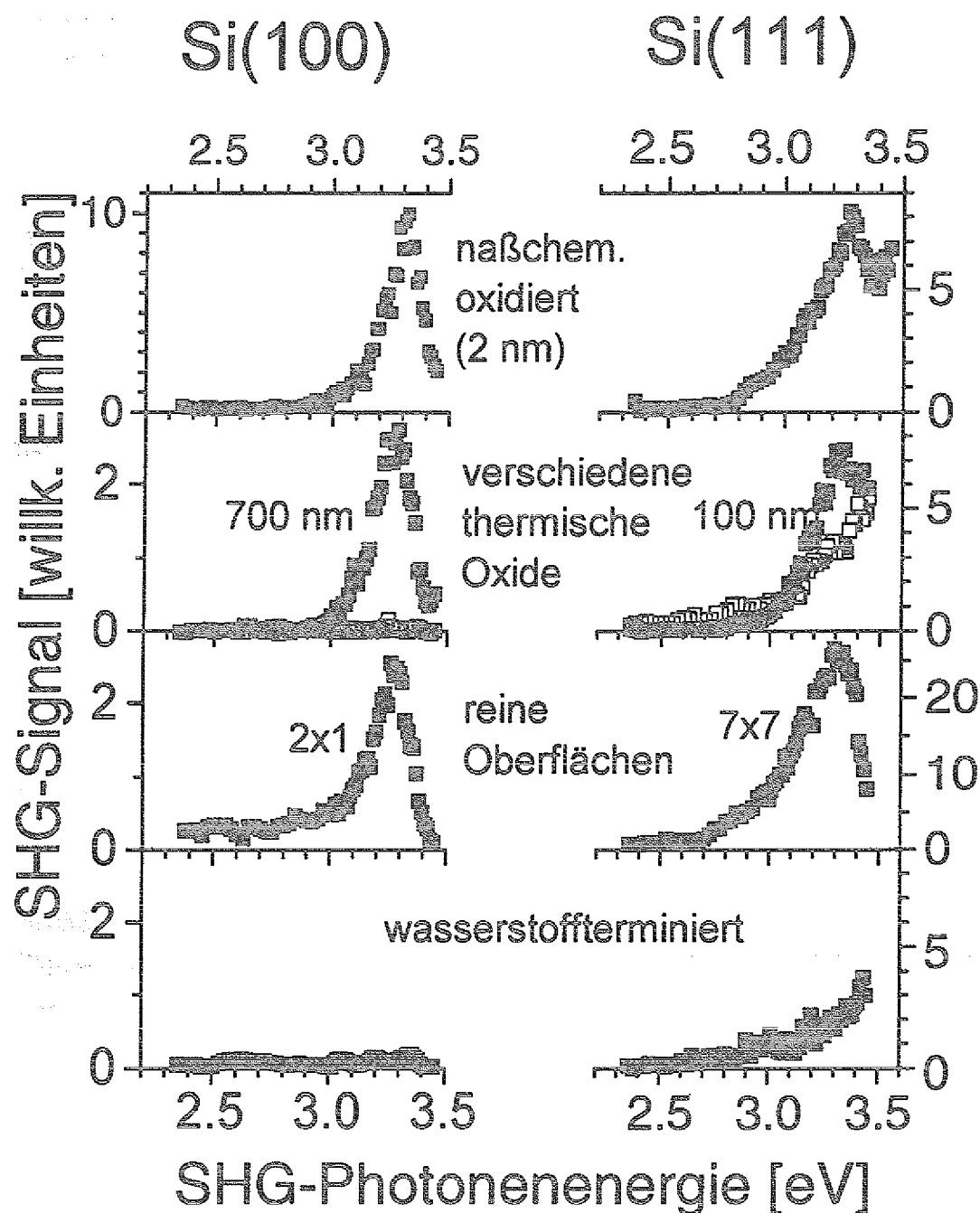


Abb. 3.18.

SHG-Spektren von verschiedenen oxidierten, von reinen und von wasserstoffterminierten Silizium-(100)- und (111)-Flächen. Das (100)-Oxid ohne Resonanz im Spektrum (offene Symbole) wurde nach der Oxidation bei 1025°C in Stickstoff geglüht und sehr langsam abgekühlt. Das (111)-Oxid (offene Symbole) wurde bei 900°C oxidiert. Die Oxide mit ausgeprägten Resonanzen (ausgefüllte Symbole) wurden bei 1100°C oxidiert.

Die reinen, rekonstruierten Si(100)2×1- und Si(111)7×7-Flächen zeigen ebenfalls die starke Resonanz. Bei der (111)-Fläche ist sie signifikant verbreitert und liefert ein besonders hohes Signal. Die Anwesenheit der Bande sowohl bei oxidierten als auch bei reinen Flächen führt zu dem Schluß, daß die verantwortlichen resonanten Übergänge bei den Oxiden auf der Siliziumseite der Si-SiO₂-Grenzfläche stattfinden.

Die wasserstoffterminierten Si(100) und Si(111)-Proben zeigten kein resonantes Verhalten bei 3.3 eV. Damit können wir ausschließen, daß die nichtlokalen Volumenbeiträge zur nichtlinearen Suszeptibilität (ζ und γ , vgl. Kap. 3.1.1) für die Bande verantwortlich sind.

Die Bande bei 3.3 eV ist also eine Grenzflächenresonanz. Die resonanten Übergänge müssen in einer dünnen Siliziumschicht direkt an der Grenzfläche bzw. Oberfläche, die die Inversionssymmetrie bricht, lokalisiert sein.

Um zu testen, ob ungepaarte Silizium-Valenzelektronen für die Resonanz verantwortlich sind, wurden SHG-Messungen während der Adsorption von Sauerstoff durchgeführt. Wir haben dazu *in situ* die Änderung des SHG-Signals während der Begasung der reinen Silizium-(111)7×7-Fläche bei 10⁻⁷ Torr gemessen. Eine Messung wurde mit einer Photonenenergie der zweiten Harmonischen von 3.3 eV (Zentrum der Resonanz), eine andere mit der SHG-Photonenenergie 2.33 eV durchgeführt. Abb. 3.19 zeigt die Ergebnisse dieser Messungen. Außerhalb der Resonanz verschwindet das SH-Signal bei Sauerstoffadsorption. Das deutet darauf hin, daß die freien Silizium-Bindungen bei dieser Frequenz den dominanten Beitrag zur nichtlinearen Suszeptibilität liefern. Durch Sauerstoffadsorption werden die Bindungen abgesättigt, das SHG-Signal verschwindet. Im Zentrum der Resonanz bei 3.3 eV hingegen schwächt die Sauerstoffadsorption das SH-Signal nur geringfügig ab. Auch die Form der Resonanz ändert sich nur unwesentlich, sie wird in erster Linie etwas schmaler.

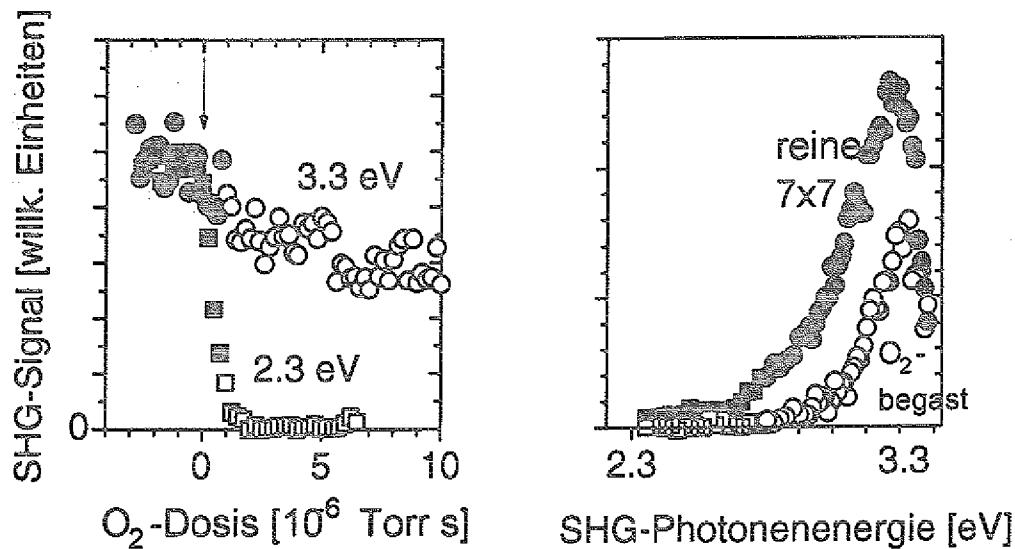


Abb. 3.19.

Die linke Abbildung zeigt das SHG-Signal von der Si(111)7×7-Fläche als Funktion der Sauerstoffbedeckung bei den SHG-Photonenenergien 2.33 und 3.3 eV. Rechts sind die Spektren vor und nach Sauerstoffbegasung gegenübergestellt.

Zusätzliche Informationen über die Ursache der Resonanz in unseren SHG- und SFG-Spektren kann man gewinnen, wenn man das Element des nichtlinearen Suszeptibilitätstensors identifiziert, das für die Resonanz verantwortlich ist. Wie in Kap. 3.1.3 und Abb. 3.6 erläutert, kann man durch Einfallswinkelvariation die Beiträge einiger Tensorelemente trennen. Wir haben an dem naßchemisch präparierten (100)-Oxid der Abb. 3.17 SHG-Messungen mit veränderlichem Einfallswinkel durchgeführt. Die Photonenenergie der zweiten Harmonischen betrug 3.3 eV (Zentrum der Resonanz). In Abb. 3.20 vergleichen wir die Meßergebnisse mit der zu erwartenden Einfallswinkelabhängigkeit verschiedener Tensorkomponenten gemäß Abb. 3.6. Diese wurde mit den Formeln aus Anhang L unter der Annahme berechnet, daß jeweils nur ein Tensorelement zum SHG-Signal beiträgt.

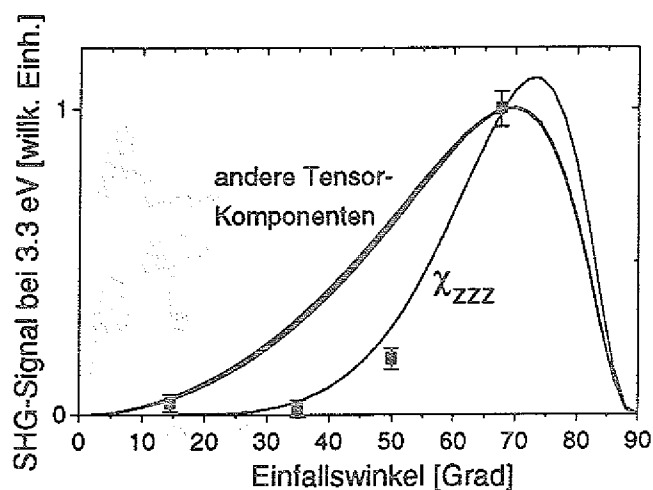


Abb. 3.20.
Gemessene Abhängigkeit des resonanten SHG-Signal bei 3.3 eV vom Einfallswinkel (Quadrate). Zum Vergleich sind die berechneten Winkelabhängigkeiten der Koeffizienten verschiedener Tensor-komponenten eingezeichnet.

Aus Abb. 3.20 geht hervor, daß der dominante Beitrag zum resonanten Signal von der Tensorkomponente χ_{zzz} stammt. Das bedeutet, daß die Nichtlinearität durch eine Strukturveränderung der Grenzfläche in z-Richtung, also senkrecht zur Grenzfläche, hervorgerufen wird. An der Grenzfläche muß eine Dehnung oder Stauchung in Richtung der Grenzflächennormalen vorliegen.

3.3.4 Interpretation: Gedehte Si-Si-Bindungen an der Grenzfläche

Die Frequenzabhängigkeit unseres SHG-Meßsignals ist proportional dem Betragsquadrat der nichtlinearen Suszeptibilität $|\chi_{zzz}^{(2)}(2\omega)|^2$. Entsprechend der Diskussion in Kap. 3.1.4 sollte es auch proportional dem Betragsquadrat der linearen Grenzflächensuszeptibilität $|\chi_{zz}^{(1)}(2\omega)|^2$ sein, da die dort genannten Voraussetzungen erfüllt sind: Wir haben keine weitere Resonanz bei der Fundamentalen vorliegen, und das nichtresonante Signal ist klein gegenüber dem resonanten Signal.

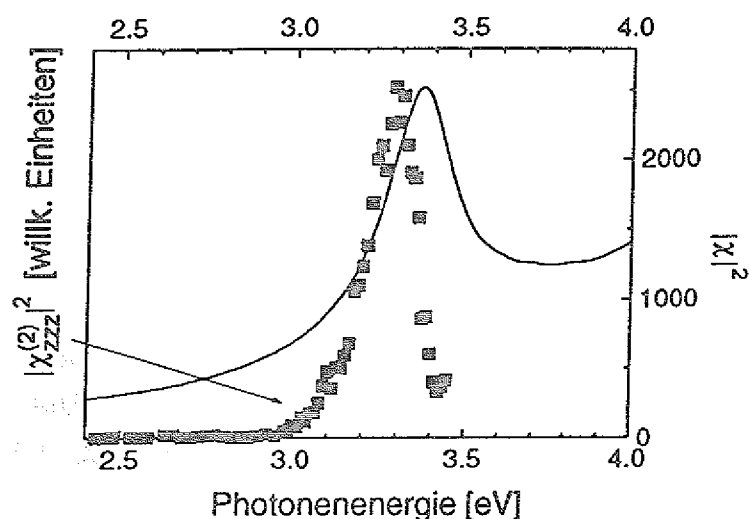


Abb. 3.21.
Spektrale
Abhängigkeit von
 $|\chi_{zz}^{(2)}(2\omega)|^2$
(Quadrate) eines
thermischen Oxides
auf Si(100). Die
Linie gibt die lineare
Volumenssuszepti-
bilität von Silizium
wieder.

Abb. 3.21 zeigt die gemessene Frequenzabhängigkeit von $|\chi_{zz}^{(2)}(2\omega)|^2$ einer thermisch 700 nm oxidierten Si(100)-Probe (gefüllte Quadrate in Abb. 3.18). Der spektrale Verlauf des Betragsquadrates $|\chi^{(1)}(2\omega)|^2$ der linearen Volumenssuszeptibilität von Silizium ist sehr ähnlich. Die lineare Volumenssuszeptibilität $\chi(2\omega) = \epsilon(2\omega) - 1$ wurde aus den experimentell ermittelten Werten der dielektrischen Funktion von Silizium [135] bestimmt. Die Resonanz der linearen Volumenssuszeptibilität bei 3.37 eV wird durch direkte E_1 -Interbandübergänge [136] zwischen Valenzband (Λ_3) und Leitungsband (Λ_1) verursacht, die in der Brillouinzone entlang der Γ -L-Richtung fast parallel laufen (Abb. 3.22). Die Ähnlichkeit des spektralen Verlaufs von Volumen- und Grenzflächenssuszeptibilität führt zu dem Schluß, daß die Resonanz der Grenzflächenssuszeptibilität durch ähnliche Übergänge wie im Volumen verursacht wird.

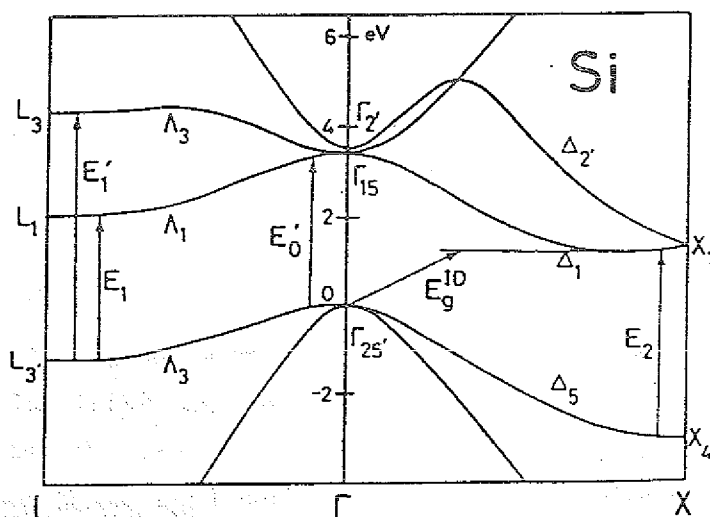


Abb. 3.22.
Volumen-
Bandstruktur von
Silizium nach
Adachi [137].

Wir folgern, daß die Resonanz der nichtlinearen Suszeptibilität bei 3.3 eV durch direkte Interbandübergänge in einem vertikal gedehnten Bereich von Silizium-Atomen an der Grenzfläche erzeugt wird. Der leicht reduzierte Wert der Silizium-Grenzflächenbandlücke deutet auf geschwächte Si-Si-Bindungen, also vergrößerte Si-Si-Bindungslängen hin. Entsprechend den Spektren in Abb. 3.18 sollten solche vertikal gedehnten Siliziumlagen sowohl an der Si-SiO₂-Grenzfläche als auch an reinen, rekonstruierten Flächen zu finden sein. Das Fehlen der Resonanzbande bei den wasserstoffterminierten Silizium-Flächen deutet hingegen darauf hin, daß die grenzflächennahen Silizium-Atome dieser Proben auf Volumenplätzen zu finden sind. Eine thermisch oxidierte Si(100)-Probe (offene Quadrate in Abb. 3.18) zeigt ebenfalls keine Resonanz. Es ist daher zu erwarten, daß durch die Temperung und die langsame Abkühlung dieser Probe Spannungen im Silizium an der Grenzfläche abgebaut wurden und das Silizium bis hin zur Grenzfläche Inversionssymmetrie besitzt.

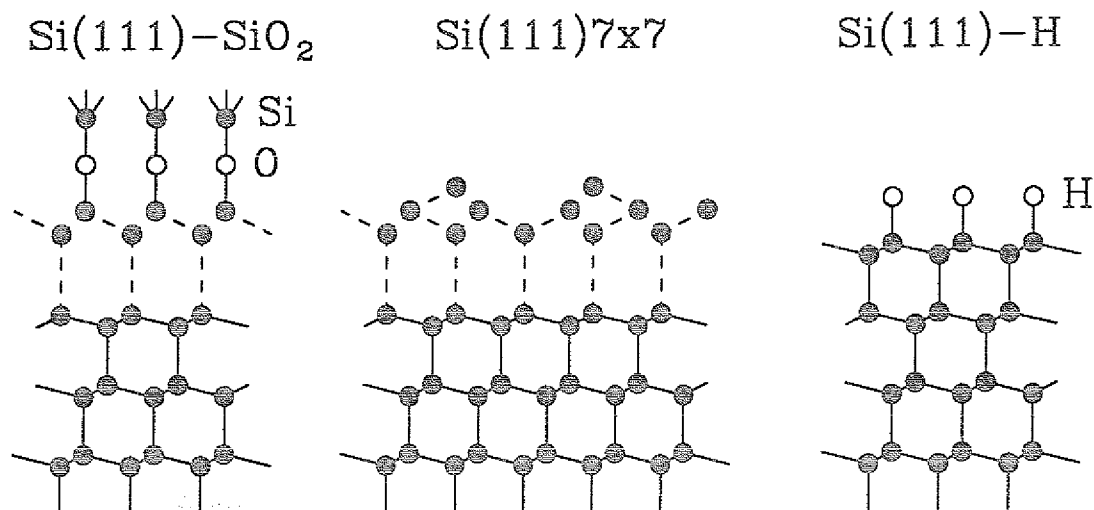


Abb. 3.23.

Schematische Darstellung der vertikalen Bindungsdehnung im Silizium an der Si-SiO₂-Grenzfläche bzw. an der 7×7-rekonstruierten Oberfläche. Die wasserstoffterminierte Fläche hingegen zeigt keine Bindungsdehnung.

Die atomare Struktur der reinen Silizium-Oberflächen sind schon mit anderen Methoden detailliert untersucht worden. Mit Röntgenstreuung [138] wurde gefunden, daß der Abstand zwischen der ersten und zweiten Siliziumlage der Si(111)7×7-Oberfläche (unterhalb der Adatome) gegenüber dem Volumenabstand vergrößert ist. Dasselbe gilt für den Abstand zwischen der zweiten und dritten Lage. *Ab initio*-Berechnungen der 7×7-Struktur [139] bestätigen dieses Resultat. In einer dynamischen LEED-Untersuchung wurde auch ein vergrößerter Bindungsabstand zwischen der ersten

und zweiten Lage gefunden, hingegen eine Abstandsreduzierung zwischen der zweiten und dritten Lage im Vergleich zu den Volumenabständen [140]. Alle Arbeiten finden Volumenpositionen ab der vierten Lage. Die Diskrepanzen zwischen diesen Resultaten sind noch ungeklärt.

Auch für die (111)-Si-SiO₂-Grenzfläche sind vertikale Verschiebungen der Silizium-Atome in zwei Monolagen nahe der Grenzfläche mit Hilfe von Ionen-Rückstreuung gefunden worden [141]. Ionenstreumessungen an der reinen Si(100)2×1-Fläche [142] ergaben mindestens 3 verschobene Lagen. Mit diesen Messungen kann jedoch nicht entschieden werden, ob eine Dehnung oder Stauchung vorliegt.

Die atomare Struktur der wasserstoffterminierten Si(111)-Oberfläche wurde kürzlich mit selbstkonsistenten ab initio-Methoden [143] sowie mit Methoden der Dichtefunktionaltheorie unter Verwendung der lokalen Dichte-Näherung [144] berechnet. Die Ergebnisse sagen übereinstimmend aus, daß die Siliziumatome an der Grenzfläche nur minimal relaxieren, d.h. praktisch auf Volumenplätzen zu finden sind.

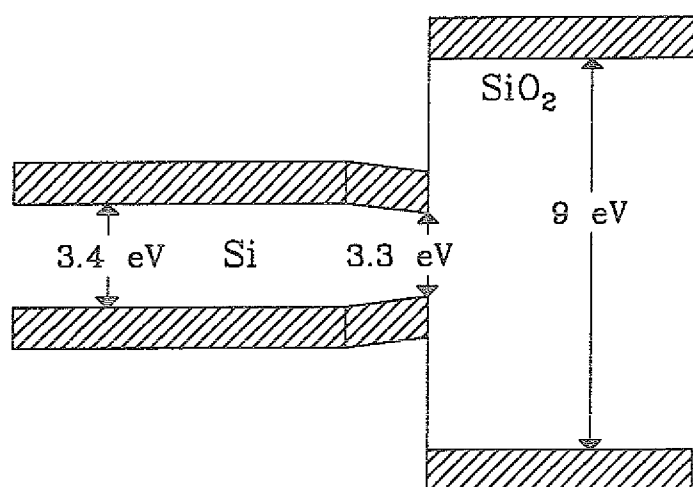


Abb. 3.24.

Schematische Darstellung der Verringerung der direkten Bandlücke von Silizium an der Si-SiO₂-Grenzfläche aufgrund vertikal gedehnter Bindungen.

Unsere Deutung der Spektren mit gedehnten Silizium-Lagen an der Si-SiO₂-Grenzfläche ist außerdem in Übereinstimmung mit theoretischen Beschreibungen der Grenzfläche [131,132], die gedehnte Si-Si-Bindungen zur Erklärung der mit C-V-Messungen gefundenen U-förmigen Grenzflächenzustandsdichte in der Si-Volumenbandlücke (Abb. 3.16) verwenden. Durch die Bindungsdehnung wird der Abstand von Valenz- und Leitungsbandzuständen an der Grenzfläche verringert. Dieses Bild ist konsistent mit einer kürzlich durch elektrische Messungen gefundenen Bandlückenverringern von einigen 10 meV an Si-SiO₂-Grenzflächen [145].

3.3.5 Meßergebnisse: Resonanzen bei 0.57 bzw. 0.4 eV

Wir haben die reinen, rekonstruierten Siliziumoberflächen mit Summenfrequenzmessungen unter Verwendung durchstimmbarer Infrarotstrahlung untersucht. Die Spektren der reinen, rekonstruierten Si(100)2×1-Oberfläche weisen eine schwache Bande bei 0.57 eV (Abb. 3.25), die der Si(111)7×7-Oberfläche eine starke Resonanz bei 0.4 eV auf.

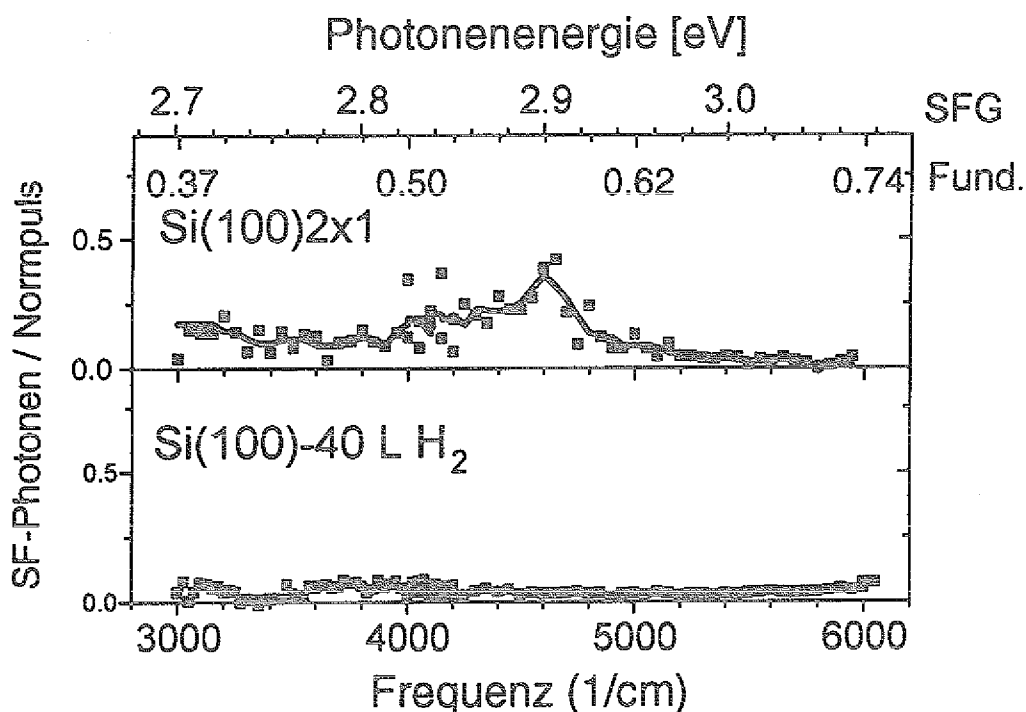


Abb. 3.25.

SFG-Spektren einer reinen 2×1-rekonstruierten Si(100)-Fläche vor und nach der Begasung mit atomarem Wasserstoff. Die Linie ergibt sich durch Glättung der Meßpunkte.

Durch Vergleich mit den SHG-Spektren dieser Flächen (Abb. 3.18) kann man sofort ausschließen, daß diese Resonanzen bei der Summenfrequenz bei 2.9 bzw. 2.73 eV liegen.

Die 2×1-rekonstruierte, reine Si(100)-Fläche liefert eine schwache Resonanz bei 0.57 eV (Abb. 3.25). Um die Ursache dieser Resonanz zu klären, haben wir die Fläche mit atomarem Wasserstoff begast. Details zur Präparation werden in Kap. 3.4.2 beschrieben. Durch Wasserstoffbegasung verschwindet die Struktur. Damit läßt sich ausschließen, daß es sich um einen Volumeneffekt handelt. Die Dosis wurde so gering

gewählt, daß die 2×1 -Rekonstruktion der Oberfläche erhalten bleibt. Der Wasserstoff adsorbiert bei niedrigen Dosen als Monohydrid an den freien Bindungen der Oberfläche, ohne die Dimere aufzubrechen. Dies konnten wir durch Messung der Wasserstoff-Silizium-Streckschwingungsbande bei etwa 2100 cm^{-1} verifizieren. Auf die Schwingungsspektroskopie gehen wir in Kap. 3.4 ein.

Abb. 3.26 zeigt oben zunächst drei Spektren von reinen $\text{Si}(111)7\times 7$ -Oberflächen. Spektrum (a) wurde direkt nach dem Entfernen des natürlichen Oxides von der Probe durch 1-minütiges Heizen auf 1000°C gemessen. Bei der Wiederholungsmessung nach 1 Stunde in der Kammer bei $3\cdot 10^{-10}$ Torr ergab sich Spektrum (b). Nach den SFG-Messungen wurde mit LEED ein sehr klares 7×7 -Beugungsbild beobachtet. Das Auger-Spektrum zeigte nur Kohlenstoff-Spuren an der Nachweisgrenze.

Spektrum (c) wurde mit einer anderen Probe gemessen. Wie bei Spektrum (a) wurde mit der Messung direkt nach dem Entfernen des Oxides begonnen. Das Spektrum zeigt eine deutlich abgeschwächte und verbreiterte Resonanzbande. Die Probe lieferte, obwohl die Auger-Spektren ebenfalls nur C-Spuren aufwiesen, ein weniger klares LEED-Bild mit deutlich schwächeren 7×7 -Überstrukturreflexen.

Bei Begasung mit atomarem Wasserstoff oder mit Ammoniak verschwindet die Resonanz. Stattdessen wird die schmale Si-H-Streckschwingungsbande bei etwa 2100 cm^{-1} sichtbar, auf die wir in Kap. 3.4 näher eingehen werden.

Bei oxidierten Proben (als Beispiel ist in Abb. 3.26 das Spektrum eines natürlichen Oxides dargestellt) findet man ebenfalls keine Resonanz bei 0.4 eV . Die dort auftretende breite, schwache Struktur haben wir nicht näher untersucht.

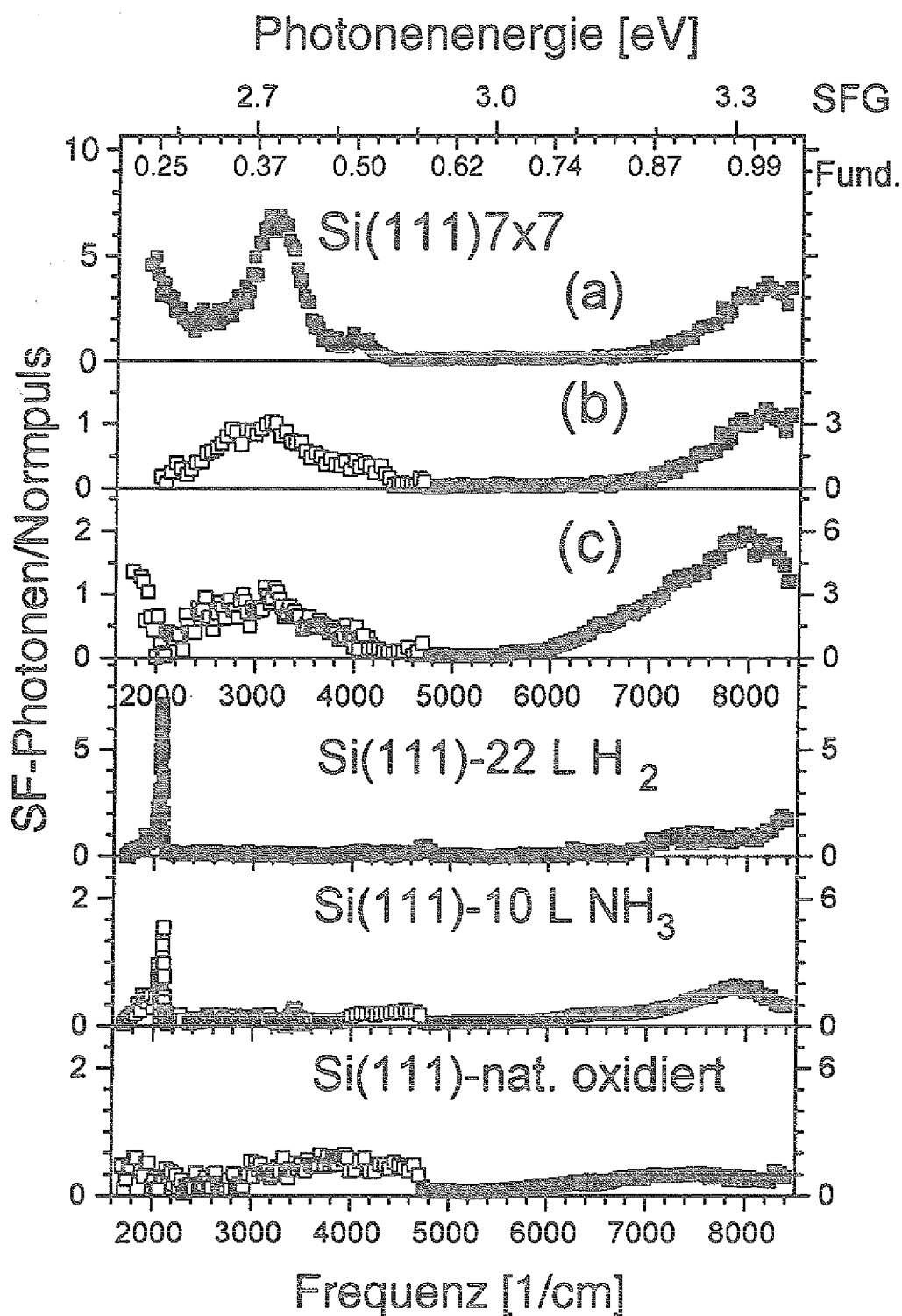


Abb. 3.26.

SFG-Spektren reiner 7x7-rekonstruierter Flächen verschiedener Qualität und adsorbatbedeckter Si(111)-Flächen. Zum Vergleich das Spektrum eines natürlichen Oxides.

3.3.6 Interpretation: Freie Si-Bindungen

Die in Summenfrequenzspektren der reinen Si(111)7×7-Fläche gefundene Resonanz bei 0.4 eV hängt in Höhe und Halbwertsbreite stark von der Qualität der Rekonstruktion und von der Oberflächenreinheit ab. Bei Adsorption von Molekülen (z.B. H, NH₃) verschwindet die Bande. Auch die schwache Resonanz der Si(100)2×1-Fläche bei 0.57 eV läßt sich durch Wasserstoffbegasung eliminieren. Das beweist den Oberflächencharakter der Banden und legt nahe, daß die Resonanzen von elektronischen Übergängen an der Oberfläche unter Beteiligung freier Silizium-Bindungen (*dangling bonds*) stammen.

Die Oberflächenzustände der reinen, rekonstruierten Silizium-Flächen sind schon mit Photoemissionsspektroskopie (PES) und Bandstrukturechnungen detailliert untersucht worden. Übergänge unter Beteiligung dieser Oberflächenzustände wurden mit Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) untersucht.

Betrachten wir zunächst die Si(100)2×1-Fläche. *Johansson et al.* [113] haben mit PES die Dispersion des besetzten Zustand durch die freien Si-Bindungen gemessen. Er liegt am $\bar{\Gamma}$ -Punkt 0.7 eV unterhalb des Ferminiveaus und zeigt eine starke Dispersion von 0.8 eV bis zu einem Minimum am $\bar{J}_2'$ -Punkt der Oberflächen-Brillouinzone. *Krüger und Pollmann* [146] haben mit einer streutheoretischen, auf lokaler Dichtefunktionaltheorie basierenden Methode die Zustände der Oberfläche unter Annahme asymmetrischer Dimere berechnet. Sie finden zwei fast parallel verlaufende Oberflächenbänder, eines oberhalb und eines unterhalb des Ferminiveaus, die durch bindende und antibindende Zustände der freien Si-Bindungen hervorgerufen werden. Der Abstand dieser Bänder variiert zwischen 0.7 und 1.1 eV. Mit EELS wurden zwei breite, niederenergetische Übergänge zwischen Grenzflächenzuständen gefunden [147,148]. Der Übergang bei 1.5 eV (S_1) wurde als direkter Übergang von dem besetzten Band der freien Si-Bindungen zum Leitungsband am $\bar{\Gamma}$ -Punkt interpretiert. Der mit einer Kante bei 0.4 eV und einem Maximum bei 0.75 eV gefundene Übergang (S_0) wurde durch Vergleich mit optischen Absorptionsmessungen [149] als indirekter Übergang unter Phononenbeteiligung vom Valenzbandmaximum zum unbesetzten Oberflächenband gedeutet.

Wenn die Interpretation des mit EELS gefundenen S_0 -Übergangs korrekt ist und dieser Übergang indirekt verläuft, ist es äußerst unwahrscheinlich, daß er für die Resonanz bei 0.57 eV in unseren Summenfrequenzspektren verantwortlich ist. Einen indirekten Übergang kann man mit Summenfrequenzspektroskopie i.a. nicht messen. Daher liegt die Vermutung nahe, daß die Resonanz durch direkte Übergänge zwischen

dem unbesetzten und dem besetzten Band der freien Silizium-Bindungen hervorgerufen wird. Unklar bleibt allerdings der Energieunterschied zu den Rechnungen und den PES-Messungen.

Auf der Si(111)7×7-Fläche haben *Neddermeyer et al.* [150] und *Uhrberg et al.* [112] mit Photoemissionsspektroskopie die Dispersion besetzter Grenzflächenbänder in der Silizium-Bandlücke gemessen. Beide fanden übereinstimmend als höchste besetzte Zustände ein Band S_1 . Es liegt 0.2 eV unterhalb des Fermi-niveaus und zeigt keine meßbare Dispersion. Weitere besetzte Zustände liegen energetisch deutlich tiefer, kommen daher als Ausgangszustände für die mit SFG gefundene Resonanz nicht in Frage. Durch Pseudopotential-Gesamtenergierechnungen ermittelte *Northrup* [151], daß die S_1 -Zustände von den freien Bindungen der 12 Silizium-Adatome der 7×7-Einheitszelle (Abb. 3.14) stammt.

Durch inverse Photoemission fanden *Fauster und Himpsel* [152] einen 0.8 eV breiten unbesetzten Grenzflächenzustand etwa 0.4 eV oberhalb des Fermi-niveaus. Die erreichte Auflösung betrug jedoch nur etwa 0.4 eV. Die Dispersion des Zustands wurde nicht gemessen.

Wir interpretieren die SFG-Resonanzbande der Si(111)7×7-Oberfläche bei 0.4 eV als direkten Übergang von dem besetzten S_1 -Band der freien Bindungen der Adatome zu unbesetzten Grenzflächenzuständen 0.2 eV oberhalb des Fermi-niveaus.

3.4 Schwingungsspektroskopie an Silizium-Oberflächen

Summenfrequenzspektroskopie ist nicht nur eine vielseitige Methode zur Untersuchung elektronischer Anregungen von Grenzflächen, sondern gestattet auch die Messung vibronischer Anregungen wie Adsorbat- und Adsorbat-Substrat-Schwingungen. Die intrinsische Grenzflächenempfindlichkeit der Methode erlaubt, ohne aufwendige Substrat-Präparations- und Meßtechniken wie interne Vielfach-Totalreflexion Signale von Schwingungen zu erhalten. Durch den Summenfrequenzprozeß werden die Resonanzen in den sichtbaren Spektralbereich transferiert. Die Summenfrequenzphotonen sind damit leicht mit Photomultipliern detektierbar.

Darüberhinaus eröffnen sich neue Perspektiven in Bezug auf die Analyse dynamischer Eigenschaften von Adsorbatschwingungen, da ultrakurze Laserpulse direkte Messungen von Relaxationszeiten im Pikosekunden- oder sogar im Femtosekundenbereich ermöglichen [153]. Messungen mit zwei unabhängig durchstimmbaren Infrarotlasern, sogenannte Zwei-Farben-Experimente, gestatten die direkte Verfolgung der Relaxation des Systems durch Sequenzen von Anregungszuständen auf dieser kurzen Zeitskala [154,155].

Wir haben mit Summenfrequenzspektroskopie drei Typen von Adsorbat-Streckschwingungen auf Silizium-Oberflächen gemessen: Die Si-H, die C-H und die N-H-Streckschwingung. In Kap. 3.4.1 stellen wir Resultate vor, die mit anderen Meßmethoden erzielt wurden, und gehen in Kap. 3.4.2 kurz auf unsere Probenpräparation ein. Unsere Meßergebnisse werden in Kap. 3.4.3 dargestellt und in Kap. 3.4.4 interpretiert.

3.4.1 Adsorbatschwingungen auf Silizium-Oberflächen

Wasseradsorption auf der Si(100)2×1-Oberfläche

Den dissoziativen Charakter der Adsorption von Wasser auf der Si(100)2×1-Oberfläche bei Raumtemperatur konnten *Ibach et al.* mit Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) [156] sowie *Chabal und Christman* mit Infrarotspektroskopie [157,158] zeigen. Letztere fanden eine 16 cm^{-1} breite Si-H-(Monohydrid)-

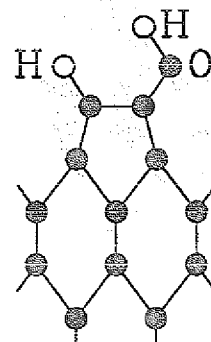


Abb. 3.27.
Darstellung der
Wasseradsorption.

Streckschwingungsbande bei 2082 cm^{-1} und eine 50 cm^{-1} breite -O-H (Hydroxyl)-Streckschwingungsbande bei 3665 cm^{-1} .

Ammoniak auf der Si(111)7×7-Oberfläche

Tanaka et al. [159] haben mit EELS die Chemisorption von Ammoniak auf der reinen Si(111)7×7-Oberfläche bei Raumtemperatur untersucht. Sie fanden einen Si-H-Streckschwingungsverlust bei 2080 cm^{-1} und einen NH_2 -Streckschwingungsverlust bei 3400 cm^{-1} und interpretierten ihre Ergebnisse als Dissoziation von Ammoniak in eine Aminogruppe (NH_2) und ein Wasserstoffatom, die sich getrennt an freie Silizium-Bindungen anlagern. Mit Rastertunnelmikroskopie wurde gefunden, daß die Aminogruppen sich bevorzugt an die Restatome der 7×7-Rekonstruktion anlagern [160]. Der Wasserstoff sättigt die freien Bindungen der Adatome.

Die wasserstoffterminierte Si(111)-Fläche

Wie schon im letzten Kapitel erwähnt, hat die naßchemisch präparierte, wasserstoffterminierte Si(111)-Fläche als wohldefiniertes Modellsystem kürzlich eine große Bedeutung in der Halbleiter-Oberflächenphysik erlangt [123,134]. Die volumenartige Termination ist in hoher Perfektion erzielbar. Mit hochauflösender Infrarotspektroskopie fanden *Dumas et al.* [124] bei Raumtemperatur die Si-H-Streckschwingung bei 2083.4 cm^{-1} mit einer natürlichen Linienbreite von 0.85 cm^{-1} . Diese Fläche bietet sich daher als Testsystem hinsichtlich spektraler Auflösung und Frequenzgenauigkeit unseres Lasersystems an.

Atomare Wasserstoffadsorption auf der Si(100)-Fläche

Sakurai und Hagstrum [161] fanden durch Photoemissionsspektroskopie (UPS) und LEED-Untersuchungen der Adsorption atomaren Wasserstoffs auf der reinen, 2×1-rekonstruierten Si(100)-Fläche, daß sich der Wasserstoff bei schwacher Begasung als Monohydrid an die freien Silizium-Bindungen anlagert, ohne die Rekonstruktion zu zerstören. Hohe Wasserstoffbegasungen führen hingegen zu einem Aufbrechen der Silizium-Dimere: Die Rekonstruktion der Oberfläche wird aufgehoben; es kommt zur Dihydrid-Bildung. Mit Infrarotspektroskopie haben *Chabal et al.* [162] auf der Monohydridphase eine 17 cm^{-1} breite Streckschwingungsbande bei 2095 cm^{-1} gefunden. Die Dihydridphase wies hingegen symmetrische (2099 cm^{-1}) und antisymmetrische (2087 cm^{-1}) Streckschwingungsbanden von je 5 cm^{-1} Breite auf.

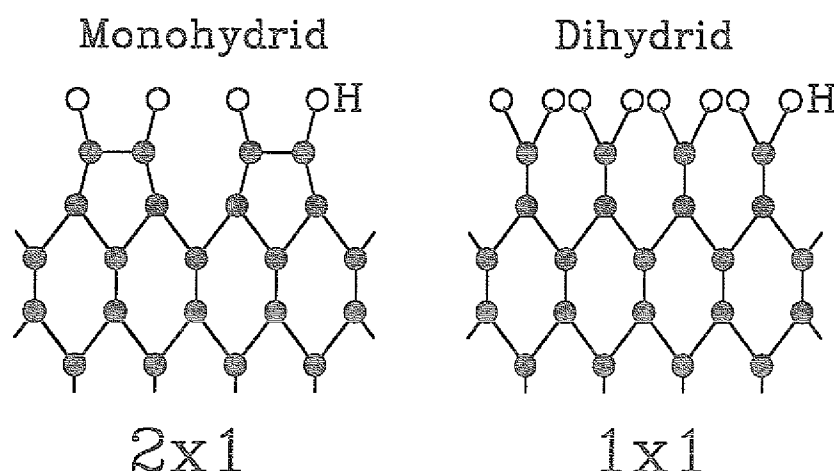


Abb. 3.28.
Schematische
Darstellung der
Wasserstoff-
Adsorption auf der
reinen Si(100)2x1-
Oberfläche. Bei
hohen Begasungen
(rechts) wird die
Rekonstruktion
aufgehoben.

3.4.2 Probenpräparation

Adsorbatbedeckte Silizium-Oberflächen:

Durch eine Dosiervorrichtung konnten die reinen Silizium-Oberflächen kontrolliert mit H_2O , NH_3 und H_2 begast werden. Die Begasung mit atomarem Wasserstoff wurde durch Zerlegung molekularen Wasserstoffes an einem auf Weißglut geheizten Wolfram-Band etwa 5 cm vor der Probe durchgeführt. Wir haben die folgenden Proben präpariert und mit Summenfrequenzspektroskopie untersucht:

- Si(100), mit atomarem Wasserstoff begast (40 L, 80 L, 100 L, 140 L, 180 L). Die angegebenen Dosen beziehen sich auf den eingelassenen molekularen Wasserstoff, da es uns nicht möglich war, den Partialdruck des atomaren Wasserstoffes an der Probe abzuschätzen.
- Si(100), mit 10 L Wasser begast
- Si(111), mit atomarem Wasserstoff begast (22 L)
- Si(111), mit 10 L Ammoniak begast

Naßchemisch mit Methanol abgesättigte Si(111)-Oberfläche:

Wir haben auch eine Si(111)-Probe untersucht, die direkt in Anschluß an die naßchemische Wasserstoffterminierung eine Stunde lang in ein Methanolbad getaucht wurde. Das SFG-Spektrum dieser Probe wurde an Luft gemessen.

3.4.3 Meßergebnisse

Si(100), mit 10 L H_2O begast:

Abb. 3.29 zeigt das gemessene Summenfrequenzspektrum in den beiden interessanten Spektralbereichen. Das Summenfrequenzsignal zeigt eine sehr schwache Si-H-Streckschwingungsbande bei 2088 cm^{-1} mit einer Halbwertsbreite von etwa 20 cm^{-1} . Im O-H-Streckschwingungsbereich haben wir eine Struktur gefunden, die in erster Linie durch die Absorption der Laserstrahlung durch Wasserdampf hervorgerufen wird. Eine O-H-Streckschwingungsbande kann daher nicht identifiziert werden.

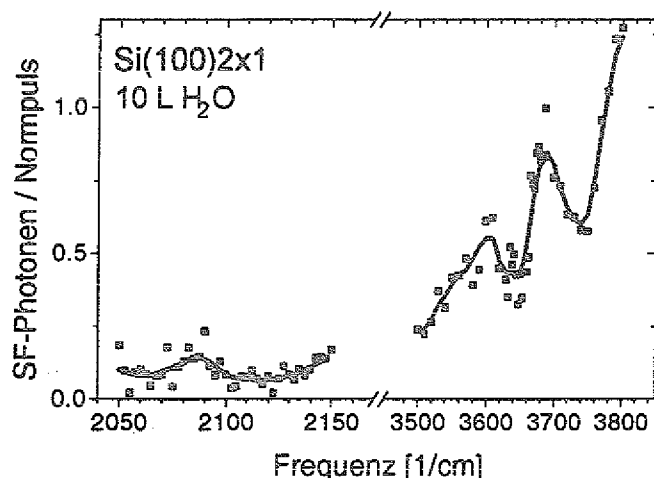


Abb. 3.29.
SFG-Spektrum von einer mit 10 L Wasser begasten reinen Si(100)2x1-Oberfläche. Die durchgezogenen Linien ergeben sich durch Glättung der Meßpunkte.

Si(111), mit 10 L NH_3 begast:

Das Spektrum dieser Probe (Abb. 3.30) zeigt zwei deutliche Schwingungsbanden: Die Si-H-Streckschwingungsbande bei $2100 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ mit 20 cm^{-1} Halbwertsbreite und die NH_2 -Streckschwingungsbande bei $3420 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ mit 80 cm^{-1} Halbwertsbreite.

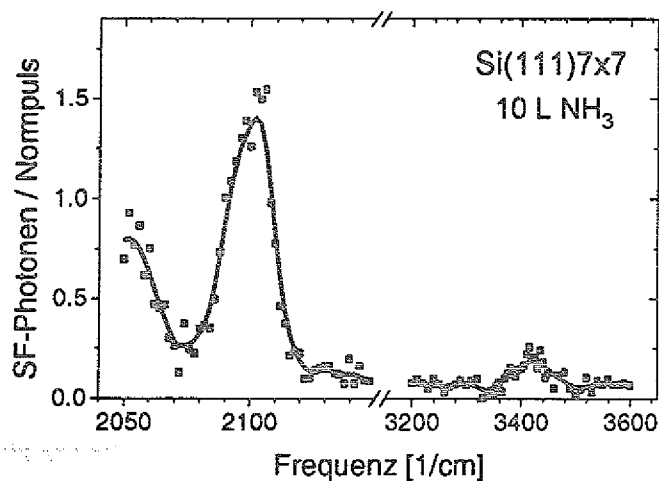


Abb. 3.30.

SFG-Spektrum von einer mit 10 L Ammoniak begasten reinen Si(111)7x7-Oberfläche. Die durchgezogenen Linien ergeben sich durch Glättung der Meßpunkte.

Si(111), naßchemisch wasserstoffterminiert, 1 h in Methanol getaucht:

Das Spektrum (Abb. 3.31) zeigt als einzige Struktur eine deutliche C-H-Streckschwingungsbande bei $2965 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ mit 60 cm^{-1} Halbwertsbreite. Eine Si-H-Streckschwingungsbande haben wir im Rahmen unserer Meßgenauigkeit nicht gefunden. Nachdem die Probe eine Stunde lang der Luft ausgesetzt war, zeigten die Summenfrequenzspektren keine C-H-Bande mehr.

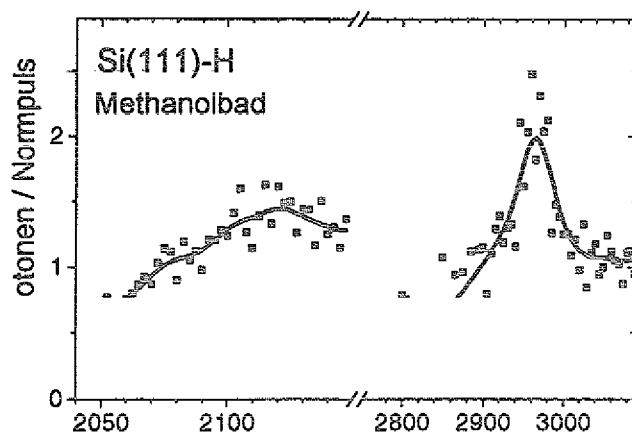


Abb. 3.31.

SFG-Spektrum von einer naßchemisch wasserstoffterminierten Si(111)-Fläche nach einem einstündigen Bad in flüssigem Methanol. Die SFG-Messung wurde an Luft durchgeführt.

Si(100), mit atomarem Wasserstoff begast:

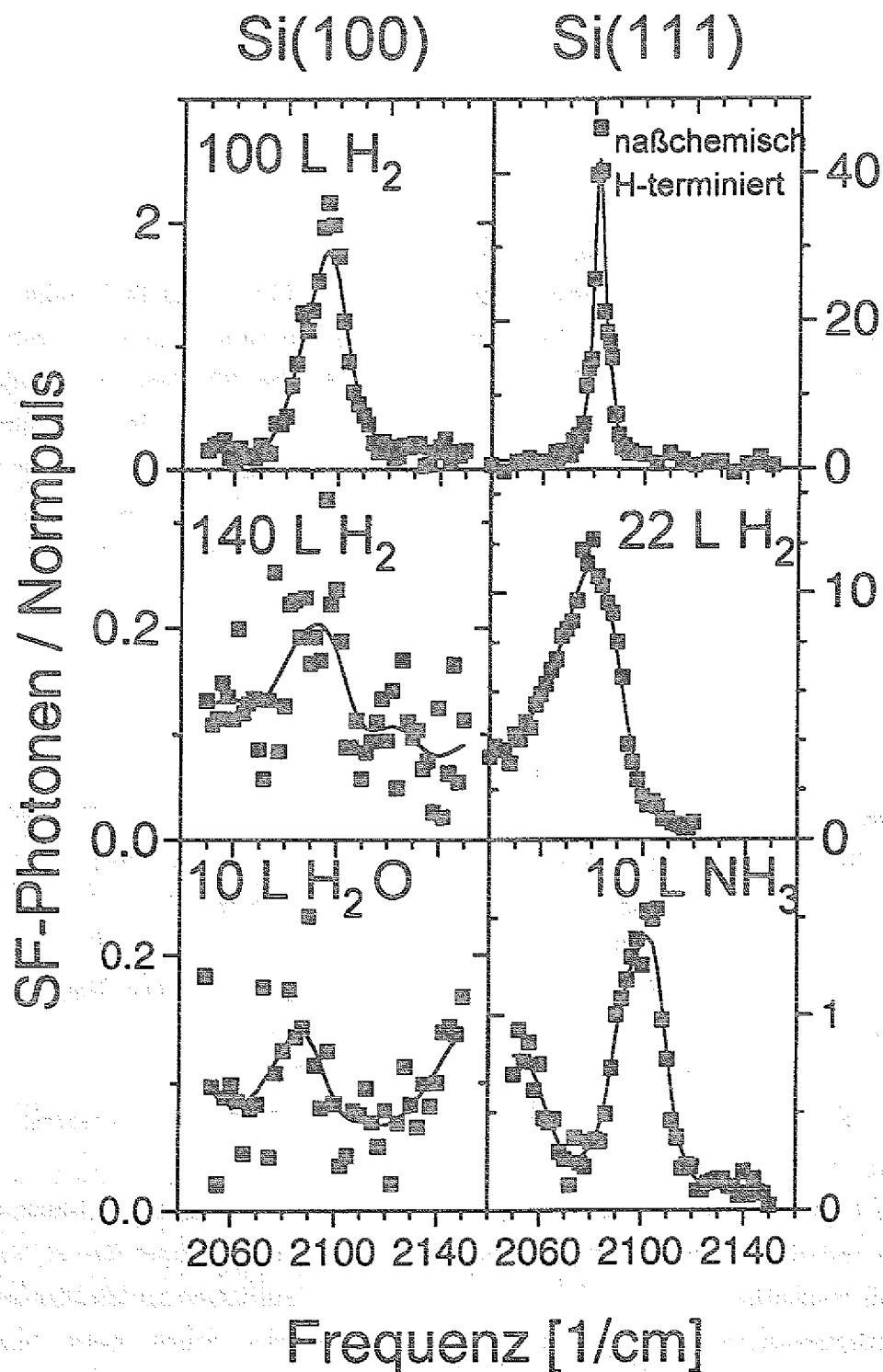
Wir haben Si(100)2x1-Proben mit unterschiedlichen Dosen atomaren Wasserstoffs begast und die gemessenen Si-H-Streckschwingungsbanden verglichen. Die Ergebnisse

sind in der folgenden Tabelle und in Abb. 3.32 dargestellt (die angegebenen Dosen beziehen sich auf den molekularen Wasserstoff-Partialdruck):

Dosis	Zentralfrequenz	Halbwertsbreite	Signalhöhe	LEED-Bild
40 L	2099 cm^{-1}	10 cm^{-1}	1.3 Phot/N-Puls	2×1
80 L	2099 cm^{-1}	12 cm^{-1}	2.1 Phot/N-Puls	2×1
100 L	2096 cm^{-1}	14 cm^{-1}	2.3 Phot/N-Puls	2×1
140 L	$\approx 2090 \text{ cm}^{-1}$	$\approx 20 \text{ cm}^{-1}$	0.2 Phot/N-Puls	1×1
180 L	$\approx 2090 \text{ cm}^{-1}$	$\approx 20 \text{ cm}^{-1}$	0.2 Phot/N-Puls	1×1

Die Spektren bei niedriger Begasung (LEED 2×1) zeigen eine deutliche Si-H-Bande bei etwa 2098 cm^{-1} . Sowohl die Signalhöhe als auch die Halbwertsbreite wachsen mit der Begasung. Ist die Begasung jedoch so hoch, daß der Wasserstoff die Dimere aufbricht und die 2×1-Rekonstruktion der Oberfläche unter Dihydridbildung aufhebt, so finden wir fast kein Summenfrequenzsignal mehr (Abb. 3.32). Nur durch starke Glättung läßt sich aus dem Rauschen eine sehr schwache Bande isolieren. Genaue Aussagen über Frequenzlage und Halbwertsbreite sind nicht möglich.

Abb. 3.32 stellt die Si-H-Streckschwingungsbanden der verschiedenen Proben gegenüber. Die höchste und schärfste Bande messen wir von der wasserstoffterminierten Si(111)-Probe. Die Bande liegt bei 2082 cm^{-1} und hat eine Halbwertsbreite von 5 cm^{-1} . Dieser Wert entspricht genau der gemessenen spektralen Breite des frequenzveränderlichen Infrarot-Laserpulses. Adsorbiert man hingegen atomaren Wasserstoff auf der 7×7-rekonstruierten Si(111)-Fläche, so erhält man eine 25 cm^{-1} breite Bande bei 2080 cm^{-1} . Bei NH_3 -Adsorption findet man die Bande bei 2100 cm^{-1} mit einer Breite von 20 cm^{-1} .

**Abb. 3.32.**

SFG-Spektren der Si-H-Streckschwingungsbanden verschieden präparierter Si(100)- und Si(111)-Flächen. Die durchgezogenen Linien ergeben sich durch Glättung der Meßpunkte.

3.4.4 Interpretation

Wasserdissoziation auf der Si(100)2×1-Fläche:

Unsere Meßergebnisse stehen in Übereinstimmung mit den EELS- und IR-Resultaten, die eine Dissoziation des Wassers in Monohydrid und Hydroxylgruppe gefunden haben [156,157,158]. Das von der Si-H-Streckschwingungsbande bei 2088 cm^{-1} gemessene Summenfrequenzsignal ist sehr schwach und verrauscht. Dieses Resultat ist kompatibel mit Infrarotmessungen: Auch die Infrarotabsorption der Wasserstoff-Streckschwingung bei Wasseradsorption auf Si(100) ist etwa eine Größenordnung schwächer als die bei atomarer Wasserstoffbegasung der Probe [162,158]. Ein Signal der O-H-Streckschwingung kann nicht isoliert werden. Wir können daher aus den Messungen außer der Bestätigung des dissoziativen Charakters der Adsorption keine neuen Erkenntnisse ableiten.

Ammoniakdissoziation auf der Si(111)7×7-Fläche:

Unsere Meßergebnisse stützen das schon mit EELS [159] und mit STM [160] gewonnene Resultat, daß Ammoniak auf der 7×7-rekonstruierten Si(111)-Oberfläche bei Raumtemperatur dissoziativ adsorbiert. Die Breite und Frequenzlage der Si-H-Streckschwingungsbande bei 2100 cm^{-1} lassen den Schluß zu, daß der Wasserstoff teilweise als Monohydrid adsorbiert, teilweise aber als Dihydrid. Die Bande bei 3420 cm^{-1} stammt von der symmetrischen NH_2 -Streckschwingung.

Methoxy-Substitution des Wasserstoffs auf der naßchemisch wasserstoffterminierten Si(111)-Fläche:

Die starke C-H-Streckschwingungsbande, die wir auf der eine Stunde in Methanol getauchten wasserstoffterminierten Si(111)-Probe gefunden haben, führt uns zu dem Schluß, daß zumindest ein beträchtlicher Anteil der Wasserstoffatome im Methanolbad durch Methoxygruppen (OCH_3) ersetzt worden sind. Wir haben keine Si-H-Streckschwingung gefunden. Mögliche Erklärungen sind, daß entweder schon in der Lösung die meisten Wasserstoffatome durch Methoxygruppen substituiert werden, oder daß der verbliebene Wasserstoff nach kurzer Zeit an Luft desorbiert. Das Verschwinden der C-H-Bande nach einer Stunde an Luft stützt die Vermutung, daß die Desorption an

Luft relativ schnell vonstatten geht. Der Frequenz nach läßt sich die Bande bei 2965 cm^{-1} der entarteten asymmetrischen CH_3 -Streckschwingung zuordnen.

Atomare Wasserstoffadsorption auf der $\text{Si}(100)2\times 1$ -Fläche:

Unsere Meßergebnisse für die Monohydridphase bei niedrigen Bedeckungen stimmen quantitativ sehr gut mit den IR-Ergebnissen [162] überein. Wir finden sogar eine noch etwas schmalere Bande von nur 10 bis 14 cm^{-1} . Die Breite wächst leicht mit der Begasung. Die Dihydridphase liefert fast keine SFG-Intensität von der Si-H-Streckschwingung. Wir vermuten, daß die starke Rauigkeit der Fläche, hervorgerufen durch die ätzende Wirkung des Wasserstoffs, hierfür mitverantwortlich ist.

1000

1000

1000

1000

1000

1000

1000

4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird der Aufbau eines Hochleistungslasersystems mit weitem Durchstimmbereich für die nichtlinear-optische Grenzflächenspektroskopie und die damit durchgeführten Messungen elektronischer und vibronischer Eigenschaften von Grenzflächen beschrieben.

Das von einem Pikosekunden-Nd:YAG-Laser gepumpte Hochleistungslasersystem basiert auf dem Prinzip der optisch-parametrischen Erzeugung und Verstärkung. In einem von der dritten Harmonischen des Lasers gepumpten optisch-parametrischen Erzeuger und Verstärker (OPG/OPA) aus zwei Lithiumborat (LiB_3O_5)-Kristallen wird intensive Strahlung im Sichtbaren und Nah-Infraroten erzeugt. Ein Beugungsgitter monochromatisiert die Strahlung. Ein nachfolgender optisch-parametrischer Verstärker (OPA) aus zwei Silberthiogallat (AgGaS_2)-Kristallen erweitert den Spektralbereich bis ins mittlere Infrarot. Das System zeichnet sich aus durch eine lückenlose Durchstimmbarkeit im Wellenlängenbereich von $0.41 \mu\text{m}$ (violett) bis $12.9 \mu\text{m}$ (mittleres Infrarot). Diese Veränderbarkeit der Wellenlänge um einen Faktor 30 wurde bisher noch von keinem anderen Lasersystem erreicht. Die erzeugte frequenzveränderliche Strahlung ist spektral schmalbandig. Im gesamten Durchstimmbereich stehen hohe Pulsenergien zur Verfügung. Bei Pulsdauern von 15 bis 19 ps werden Pulsleistungen von bis zu 60 MW erreicht.

Das System hat gegenüber Pikosekunden-Farbstofflasern, den bisher am weitesten verbreiteten durchstimbaren Hochleistungs-Laserquellen, den Vorteil, daß ein viel größerer Spektralbereich lückenlos zugänglich wird. Die Ausgangsenergie variiert nur schwach mit der Wellenlänge. Die Wellenlängenveränderung geschieht in Sekundenschnelle durch Drehung der Kristalle und des Gitters. Hinsichtlich Bandbreite und Maximaleffizienz erreicht das System vergleichbare Werte wie Farbstofflaser.

Diese Eigenschaften machen das Lasersystem zu einer sehr gut geeigneten Strahlungsquelle für die nichtlinear-optische Grenzflächenspektroskopie mittels Erzeugung der zweiten Harmonischen (SHG) und Summenfrequenzerzeugung (SFG). Die weite Durchstimmbarkeit ermöglicht die Aufnahme von Summenfrequenzspektren unter Variation der Wellenlänge um mehr als eine Größenordnung. Derartig breite nichtlinear-optische Grenzflächenspektren sind bisher noch nicht gemessen worden.

Die theoretischen Grundlagen der Summenfrequenzerzeugung an Grenzflächen werden diskutiert. Erstmals wird der analytische Zusammenhang zwischen dem

gemessenen Summenfrequenzsignal und den Tensorkomponenten der nichtlinearen Grenzflächensuszeptibilität und der nichtlokalen Volumenssuszeptibilität für (100)- und (111)-Grenzflächen kubischer Medien explizit ausformuliert.

Die elektronischen Eigenschaften oxidierten, reiner und wasserstoffterminierter Silizium-Oberflächen werden mit SHG- und SFG-Spektroskopie untersucht. Silizium-Siliziumdioxid-Grenzflächen weisen eine Resonanzbande bei einer Photonenenergie von 3.3 eV auf. Ihr Auftreten und ihre Stärke hängen stark von den Oxidationsbedingungen, aber nicht von der Oxiddicke ab. Auch die reinen Si(100)2×1 und Si(111)7×7-Oberflächen zeigen diese starke Resonanzbande, die naßchemisch wasserstoffterminierten Si(100)1×1 und Si(111)1×1-Flächen hingegen nicht. Diese Resultate und Sauerstoff-Adsorptionsmessungen zeigen, daß es sich um eine Grenzflächenresonanz auf der Silizium-Seite der Si-SiO₂-Grenzfläche handelt. Durch Vergleich mit der Resonanz der linearen Volumenssuszeptibilität von Silizium, hervorgerufen durch direkte E₁-Interbandübergänge bei 3.4 eV, kann die Resonanzbande als direkter Interbandübergang in einer dünnen Lage Silizium mit vertikal gedehnten Bindungen gedeutet werden. Diese Interpretation ist konsistent mit Hinweisen auf verzerrte Lagen aus Ionenstreuungsmessungen und der durch C-V-Messungen gefundenen U-förmigen Zustandsdichte der Si-SiO₂-Grenzfläche.

Unsere Summenfrequenz-Messungen an reinen Silizium-Oberflächen zeigen Banden bei 0.57 eV auf der Si(100)2×1-Fläche und bei 0.4 eV auf der Si(111)7×7-Fläche. Bei Adsorption verschiedener Gase verschwinden diese Resonanzen. Man kann sie daher als Übergänge unter Beteiligung von Zuständen freier Silizium-Bindungen an der Oberfläche interpretieren.

Das Potential der nichtlinear-optischen Spektroskopie bei der Untersuchung vibronischer Eigenschaften adsorbatbedeckter Oberflächen wird durch unsere Messungen demonstriert. Mit Summenfrequenzspektroskopie können eine Reihe von Adsorbat- und Adsorbat-Substrat-Schwingungen auf reinen Silizium-Flächen identifiziert werden. Die schon mit Elektronenenergieverlustspektroskopie und Infrarot-Absorptionsspektroskopie gewonnenen Resultate, daß Wasser auf der Si(100)2×1-Oberfläche und Ammoniak auf der Si(111)7×7-Oberfläche dissoziativ adsorbieren, werden bestätigt. Der strukturelle Phasenübergang der Si(100)-Oberfläche von der 2×1-rekonstruierten Monohydridphase zur nicht rekonstruierten Dihydridphase bei der Adsorption atomaren Wasserstoffs kann mit Summenfrequenzerzeugung beobachtet werden.

In dieser Arbeit wurden nur einige der vielfältigen Möglichkeiten zur Untersuchung von Grenzflächeneigenschaften durch nichtlineare optische Spektroskopie aufgezeigt. In Zukunft wird sich diese Methode weiter etablieren und noch viele interessante Ergebnisse hervorbringen.

Anhang

A Lösung der Amplitudengleichungen

In Kap. 2.1.1 wurde die Herleitung des Differentialgleichungssystems für die Amplituden der elektrischen Felder in einem Drei-Wellen-Mischprozeß vorgestellt. Wir skizzieren hier die allgemeine Lösung, sie geht auf *Armstrong et al.* [23] zurück. Das Gleichungssystem (2.10) lautet:

$$\begin{aligned}\frac{d\mathcal{E}_1(z)}{dz} &= \frac{i\omega_1}{cn_1} d_{\text{eff}} \mathcal{E}_2^*(z) \mathcal{E}_3(z) e^{-i\Delta k z} \\ \frac{d\mathcal{E}_2(z)}{dz} &= \frac{i\omega_2}{cn_2} d_{\text{eff}} \mathcal{E}_1^*(z) \mathcal{E}_3(z) e^{-i\Delta k z} \\ \frac{d\mathcal{E}_3(z)}{dz} &= \frac{i\omega_3}{cn_3} d_{\text{eff}} \mathcal{E}_1(z) \mathcal{E}_2(z) e^{i\Delta k z}\end{aligned}\tag{A.1}$$

mit der Phasendifferenz

$$\Delta k = k_3 - k_2 - k_1\tag{A.2}$$

und den Brechungsindizes

$$n_i = \sqrt{\varepsilon(\omega_i)}\tag{A.3}$$

der Wellen ω_i im Kristall.

Wir wollen jetzt das Differentialgleichungssystem (A.1) für die elektrischen Feldamplituden als Funktion der Strecke im Kristall lösen. Durch Summenbildung über die drei Gleichungen sieht man direkt, daß die Gesamtintensität

$$I_{\text{ges}} = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c (n_1 |\mathcal{E}_1(z)|^2 + n_2 |\mathcal{E}_2(z)|^2 + n_3 |\mathcal{E}_3(z)|^2)\tag{A.4}$$

eine Konstante ist. Um die Notation erheblich zu vereinfachen, führen wir reelle, skalierte Amplituden und Phasen für die elektrischen Felder

$$E_i(z) = \sqrt{\frac{2\omega_i I_{ges}}{\varepsilon_0 c n_i}} u_i(\zeta) e^{i\phi_i(z)}, \quad i=1,2,3 \quad (\text{A.5})$$

mit der Längenskala

$$\zeta = d_{eff} \sqrt{\frac{2I_{ges}}{\varepsilon_0 c^3}} \sqrt{\frac{\omega_1 \omega_2 \omega_3}{n_1 n_2 n_3}} z = C z \sqrt{I_{ges}} \quad (\text{A.6})$$

der Kopplungskonstante

$$C = d_{eff} \sqrt{\frac{2\omega_1 \omega_2}{\varepsilon_0 c^3 n_1 n_2 n_3}} \quad (\text{A.7})$$

und der Phase

$$\theta(z) = \Delta k z + \phi_3(z) - \phi_2(z) - \phi_1(z) \quad (\text{A.8})$$

ein. Wir teilen die Gleichungen (A.1) nach Real- und Imaginärteil auf. Die Realgleichungen lauten

$$\begin{aligned} \frac{du_1(\zeta)}{d\zeta} &= -u_2(\zeta) u_3(\zeta) \sin \theta \\ \frac{du_2(\zeta)}{d\zeta} &= -u_1(\zeta) u_3(\zeta) \sin \theta \\ \frac{du_3(\zeta)}{d\zeta} &= u_1(\zeta) u_2(\zeta) \sin \theta \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

die Summation der Imaginärgleichungen ergibt

$$\frac{d\theta(\zeta)}{d\zeta} = \cot \theta(\zeta) \frac{d}{d\zeta} \ln[u_1(\zeta) u_2(\zeta) u_3(\zeta)] + \Delta S \quad \text{mit} \quad \Delta S = \frac{\Delta k}{C \sqrt{I_{ges}}} \quad (\text{A.10})$$

Die letzte Differentialgleichung läßt sich sofort integrieren zu

$$\cos \theta(\zeta) = \frac{\Gamma - \frac{1}{2} \Delta S u_3^2(\zeta)}{u_1(\zeta) u_2(\zeta) u_3(\zeta)} \quad (\text{A.11})$$

wobei die Konstante Γ aus den Anfangsbedingungen o.B.d.A zu

$$\Gamma = \frac{1}{2} \Delta S u_3^2(0) \quad , \quad \text{falls} \quad \theta(0) = \frac{\pi}{2} \quad (\text{A.12})$$

festgelegt wird. Weitere Konstanten sind

$$m_1 = u_2^2 + u_3^2 \quad \text{und} \quad m_2 = u_1^2 + u_3^2 \quad (\text{A.13})$$

wie man leicht aus den Gleichungen (A.1) durch Summation ableitet.

Elimination von $\theta(\zeta)$ aus den Gleichungen (A.1c) und (A.11) liefert das Integral

$$\zeta = \pm \frac{1}{2} \int_{u_3^2(0)}^{u_3^2(\zeta)} \frac{du_3^2}{\sqrt{u_3^2(u_3^2(0) + u_1^2(0) - u_3^2)(u_3^2(0) + u_2^2(0) - u_3^2) - \frac{\Delta S^2}{4}(u_3^2(0) - u_3^2)^2}} \quad (\text{A.14})$$

Die Lösungen der kubischen Gleichung im Nenner des Integrals, auf Intensitäten umgeschrieben

$$\frac{I_3}{\omega_3} \left(\frac{I_3(0)}{\omega_3} + \frac{I_2(0)}{\omega_2} - \frac{I_3}{\omega_3} \right) \left(\frac{I_3(0)}{\omega_3} + \frac{I_1(0)}{\omega_1} - \frac{I_3}{\omega_3} \right) - I_{ges}^{5/2} (I_3(0) - I_3)^2 \frac{\Delta k^2}{4C} = 0 \quad (\text{A.15})$$

seien

$$I_{3c} \geq I_{3b} \geq I_{3a} \geq 0 \quad (\text{A.16})$$

Durch Einführen der Größen

$$\begin{aligned} y^2(\zeta) &= \frac{I_3(z) - I_{3a}}{I_{3b} - I_{3a}} \\ \gamma^2 &= \frac{I_{3b} - I_{3a}}{I_{3c} - I_{3a}} \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

läßt sich (A.14) auf die Gestalt eines elliptischen Integrals der ersten Art zurückführen.

$$\begin{aligned} \zeta &= \pm \frac{1}{\sqrt{I_{3c} - I_{3a}}} \int_{y(0)}^{y(\zeta)} \frac{dy}{\sqrt{(1-y^2)(1-\gamma^2 y^2)}} \\ &= \pm \frac{1}{\sqrt{I_{3c} - I_{3a}}} \left[F\left(\arcsin \frac{I_3 - I_{3a}}{I_{3b} - I_{3a}}, \gamma\right) - F\left(\arcsin \frac{I_3(0) - I_{3a}}{I_{3b} - I_{3a}}, \gamma\right) \right] \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

Damit läßt sich die Lösung mit der Umkehrfunktion dieses elliptischen Integrals, der Jacobi-Elliptischen Funktion $\text{sn}[u, \gamma]$, direkt aufschreiben. Wir haben damit die allgemeine Lösung eines Drei-Wellen-Mischprozesses die Intensitäten der beteiligten Wellen als Funktion die Wegstrecke z im Kristall:

$$\begin{aligned}
 I_3(z) &= I_{3a} + P(z) \\
 I_2(z) &= I_2(0) + \frac{\omega_2}{\omega_3} (I_3(0) - I_{3a} - P(z)) \\
 I_1(z) &= I_1(0) + \frac{\omega_1}{\omega_3} (I_3(0) - I_{3a} - P(z))
 \end{aligned}
 \tag{A.19}$$

mit

$$P(z) = \frac{I_{3b} - I_{3a}}{\omega_3 I_{ges}} \operatorname{sn}^2 \left(d_{eff} \sqrt{\frac{2 \omega_1 \omega_2}{\epsilon_0 c^3 n_1 n_2 n_3}} z \sqrt{I_{3c} - I_{3a}} + F \left(\arcsin \frac{I_3(0) - I_{3a}}{I_{3b} - I_{3a}}, \gamma \right), \gamma \right)
 \tag{A.20}$$

und I_{3c} , I_{3b} und I_{3a} als Lösungen von (A.15) sowie γ aus (A.17).

B Phasenanpassung in biaxialen Kristallen

Ergänzend zur Formulierung der Phasenanpassungsbedingungen für uniaxiale Kristalle in Kap. 2.1.2 lassen sich die Zusammenhänge für biaxiale Kristalle wie folgt fassen [26,28,27,34]: Wir nehmen o.B.d.A. $n_x \leq n_y \leq n_z$ an. Die Propagationsrichtung $\mathbf{k}$ der kollinearen Wellen werde beschrieben durch Polarwinkel θ und Azimutalwinkel ϕ . Aus der Bestimmungsgleichung für den Brechungsindex [BornBuch]

$$\frac{\sin^2 \theta \cos^2 \phi}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_x^2}} + \frac{\sin^2 \theta \sin^2 \phi}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_y^2}} + \frac{\cos^2 \theta}{\frac{1}{n^2} - \frac{1}{n_z^2}} = 0 \quad (\text{B.1})$$

lassen sich die beiden Lösungen für die Brechungsindizes n zu

$$n_{\pm} = \sqrt{\frac{2}{-B \mp \sqrt{B^2 - 4C}}} \quad (\text{B.2})$$

mit

$$B = -\sin^2 \theta \cos^2 \phi \left(\frac{1}{n_y^2} + \frac{1}{n_z^2} \right) - \sin^2 \theta \sin^2 \phi \left(\frac{1}{n_x^2} + \frac{1}{n_z^2} \right) - \cos^2 \theta \left(\frac{1}{n_x^2} + \frac{1}{n_y^2} \right)$$

$$C = \frac{\sin^2 \theta \cos^2 \phi}{n_y^2 n_z^2} + \frac{\sin^2 \theta \sin^2 \phi}{n_x^2 n_z^2} + \frac{\cos^2 \theta}{n_x^2 n_y^2} \quad (\text{B.3})$$

schreiben. Dabei bezeichnet n_+ die größere Lösung, also die langsamer propagierende Welle, n_- die kleinere (schnellere) Lösung. Die zugehörigen Polarisations-Eigenvektoren sind

$$\mathbf{a}^{(-)} = \begin{pmatrix} -\cos \theta \cos \phi \cos \delta + \sin \phi \sin \delta \\ -\cos \theta \sin \phi \cos \delta - \cos \phi \sin \delta \\ \sin \phi \cos \delta \end{pmatrix} \quad (\text{B.4})$$

$$\mathbf{a}^{(+)} = \begin{pmatrix} -\cos \theta \cos \phi \sin \delta - \sin \phi \cos \delta \\ -\cos \theta \sin \phi \sin \delta + \cos \phi \cos \delta \\ \sin \phi \sin \delta \end{pmatrix} \quad (\text{B.5})$$

Es gibt zwei sogenannte optische Achsen

$$\Omega = \pm \arcsin \left[\frac{n_z}{n_x} \sqrt{\frac{n_y^2 - n_x^2}{n_z^2 - n_x^2}} \right] \quad (\text{B.6})$$

in dem Kristall, sie sind dadurch ausgezeichnet, daß der Brechungsindex von entlang dieser Achsen propagierenden Wellen unabhängig von ihrer Polarisation sind. Ist $\Omega > 45^\circ$, so heißt der Kristall negativ biaxial (Bi-), anderenfalls positiv biaxial (Bi+). Die Winkel δ geben die Verdrehung der Polarisationsvektoren $\mathbf{a}$ an und sind gegeben durch

$$\tan 2\delta = \begin{cases} \frac{\sin 2\phi \cos \theta}{\sin^2 \phi - \cos^2 \theta \cos^2 \phi + \cot^2 \Omega \sin^2 \theta} & , \text{Bi} + \\ \frac{-\sin 2\phi \cos \theta}{\cos^2 \phi - \cos^2 \theta \sin^2 \phi + \tan^2 \Omega \sin^2 \theta} & , \text{Bi} - \end{cases} \quad (\text{B.7})$$

Wie läßt sich nun Phasenanpassung realisieren? Nehmen wir o.B.d.A.

$$\omega_1 \leq \omega_2 < \omega_3 \quad (\text{B.8})$$

an und setzen normale Dispersion voraus. Dann ist die Phasenanpassungsbedingung (2.22) mit maximal drei Polarisationskombinationen erfüllbar [29]:

$$\begin{aligned} \text{Typ I: } & n_{1+} \omega_1 + n_{2+} \omega_2 = n_{3-} \omega_3 \\ \text{Typ II: } & n_{1-} \omega_1 + n_{2+} \omega_2 = n_{3-} \omega_3 \\ \text{Typ III: } & n_{1+} \omega_1 + n_{2-} \omega_2 = n_{3-} \omega_3 \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

Die Gleichungen (B.9) sind im allgemeinen nur numerisch durch Einsetzen von (B.2) lösbar, nur in Spezialfällen auf einer Hauptebene sind analytische Beziehungen wie (2.51) angebbbar.

C Kristallvergleich für Frequenzverdreifachung

Es gibt eine Vielzahl nichtlinear-optischer Kristalle, die zur Frequenzverdopplung von Strahlung der Wellenlänge $1.064\text{ }\mu\text{m}$ phasenanpaßbar und geeignet sind. In der folgenden tabellarischen Übersicht haben wir die wichtigsten Eigenschaften dieser Kristalle vergleichend zusammengestellt.

Die hier verglichenen Größen Gruppengeschwindigkeitsdispersion L_v/τ , Walk-off α , Winkelakzeptanz LdA , Temperaturempfindlichkeit LdT , Schwelleistung P_{thr} und Dauer-Schadensschwelle I_{max} sind in Kap. 2.1.4 definiert und erklärt worden. Die Phasenanpassungswinkel θ und ϕ sind für Raumtemperatur und maximale Nichtlinearität C angegeben. Fett hervorgehoben sind jeweils die besten Werte.

SHG	Typ	θ [°]	ϕ [°]	C [$\frac{1}{\sqrt{\text{GW}}}$]	$L\sqrt{\tau}$ [cm/ ps]	α [°]	LdA [mrad cm]	LdT [°C cm]	P_{thr} [MW]	I_{max} [GW/ cm ²]
LBO	I	90	11.5	2.59	2.27	0.40	6.76	4.2	1.1	50
	II	20.4	90	2.37	0.96	0.35	15.5	3.8	0.26	
BBO	I	22.9	90	3.63	1.26	3.19	0.85	40	37	25
	II	32.5	0	2.78	0.71	3.96	1.29	43	27	
KD*P	I	36.6	45	0.60	4.09	1.45	1.86	11	280	20
	II	53.7	0	0.98	1.03	1.43	3.43	12	31	
ADP	I	42.2	45	0.88	6.34	1.73	1.57	1.6	190	20
	II	62.4	0	1.09	0.66	1.40	3.33		27	
KTP	I	44.1	45	1.61	0.38	2.72	0.98	21	140	10
	II	90	24.7	15.7	0.24	0.27	15.9	18	0.006	
UREA	I	22.0	0	2.75	1.01	2.96	1.03	34	44	5
	II	31.8	45	2.08	0.69	3.44	1.55		34	
LiIO ₃	I	30.2	0	7.24	0.37	5.63	0.63	23	17	1
	II	44.2	0	0.65	0.27	4.71	1.07		730	
d-LAP	I	90	23	2.08	1.36	1.85	1.46	17	38	20
	II	76	37	2.40	0.80	2.50	2.00	5.2	15	
BS4	I	41.9	45	0.43	5.67	1.59	1.70	2.9	660	10
	II	64.2	0	0.51	0.76	1.23	3.96		86	
KNbO ₃	I	71.4	90	17.3	0.16	2.53	1.07	0.67	1.61	10
BaNaNa	I	75.2	45	0.56	0.18	1.38	1.96	1	290	2

Wir benötigen einen Verdopplerkristall für Pulse von maximal 25 mJ bei 25 ps Pulsdauer. Das entspricht einer Pulsleistung von 1 GW. Man sieht, daß für diese Hochleistungsanwendung LBO aufgrund seiner höchsten Schadensschwelle der am besten geeignete Kristall ist. Außerdem besitzt er, insbesondere bei Typ II-Phasen Anpassung, den kleinsten Walk-off und den größten Akzeptanzwinkel und ist auch von der Gruppengeschwindigkeitsdispersion her vorteilhaft. Diese Eigenschaften lassen höchste Konversionen erwarten.

Zur Auswahl des Verdreifacherkristalls haben wir ebenfalls die Eigenschaften verschiedener, für die Summenfrequenzerzeugung von 1.064 μm und 0.532 μm phasen-anpassbarer Kristalle tabellarisch gegenübergestellt:

THG	Typ	θ [°]	ϕ [°]	C [$\frac{1}{\sqrt{\text{GW}}}$]	$L\sqrt{\tau}$ [cm/ ps]	α [°]	LdA [mrad cm]	LdT [°C cm]	P_{thr} [MW]	I_{max} [GW/ cm ²]
LBO	I	90	37.2	3.17	0.47	1.05	1.72	4.2	5.9	25
	II	42.2	90	2.85	0.36	0.53	4.99	3.8	0.87	
BBO	I	31.1	90	5.07	0.30	4.09	0.44	14	35	13
	II	38.2	0	3.55	0.23	4.41	0.57	15	42	
	III	59.7	0	1.26	0.38	3.74	1.29	16	67	
KD*P	I	46.8	45	1.10	0.58	1.59	1.13	11	110	10
	II	59.5	0	1.33	0.41	1.38	1.81	12	30	
ADP	I	48.3	45	1.48	0.64	1.82	0.99	1.6	83	10
	II	60.5	0	1.75	0.38	1.55	1.56		24	
UREA	I	34.1	0	6.04	0.29	4.86	0.51	34	19	2.5
	II	43.0	45	4.29	0.22	3.88	0.68		21	
	III	70.3	45	6.48	0.33	2.66	1.98		1.1	
LiIO ₃	I	47.8	0	16.4	0.10	5.15	0.35	23	5.4	0.5
	II	61.4	0	0.80	0.08	4.18	0.58		820	
d-LAP	I	90	35	3.12	0.32	2.61	0.69	17	38	10
	II	76	45	3.55	0.26	2.75	0.90	5	17	
BS4	I	47.4	45	0.72	0.78	1.62	1.10	3	280	5
	II	61.0	0	0.85	0.46	1.36	1.84		72	

Auch für die Frequenzverdreifung ist LBO der am besten geeignete Kristall, er überzeugt durch die höchste Schadensschwelle, den kleinsten Walk-off und den größten Akzeptanzwinkel sowie gute Gruppengeschwindigkeitsdispersionswerte. Typ II-Phasen-anpassung ist wiederum besser geeignet als Typ I.

D Kristallauswahl für die optisch-parametrischen Erzeuger und Verstärker

OPG/OPA für den sichtbaren Spektralbereich

Verwendet man die frequenzverdreifachten Nd:YAG-Laserstrahlung bei $0.355\text{ }\mu\text{m}$ als Pumpstrahlung, so sind die Kristalle LBO, BBO, KD*P, ADP, UREA, LiIO_3 und BS4 bis zu ihrer langwelligen Transmissionsgrenze für Typ-I parametrische Erzeugung phasenanpaßbar.

Wir haben die Eigenschaften dieser Kristalle tabellarisch gegenübergestellt. Für verschiedene Idler-Wellenlängen λ_{Idler} haben wir die Phasenanpassungswinkel θ und ϕ , den nichtlinearen Koeffizienten C , die Gruppengeschwindigkeitsdispersion L/τ , den Walk-off α und die Winkelakzeptanz $L\Delta\theta$ ausgerechnet. Die Dauer-Schadensschwelle I_{max} ist für $0.355\text{ }\mu\text{m}$ -Strahlung angegeben. Ferner haben wir die Kristalllänge $l_{\eta=100}$ berechnet, die nötig ist, um bei einer Betriebsintensität $I=I_{\text{max}}/2$ einen Drive von $\eta = C^2 P I = 100$ zu erreichen. Der Drive bestimmt gemäß Gleichung (2.21) den Verstärkungsfaktor des Kristalls. Die besten Werte sind jeweils fett hervorgehoben.

Der Tabelle entnimmt man, daß LBO der am besten geeignete Kristall ist. Auszeichnen tut ihn vor allem die höchste Schadensschwelle, der kleinste Walk-off und die größte Winkelakzeptanz. Man braucht, um beim Betrieb mit der halben Schadensschwellintensität einen nichtlinearen Drive von 100 im gesamten Spektralbereich zur Verfügung zu haben, einen Kristall von mindestens 13.8 mm Länge. Das ist nur geringfügig länger als bei Verwendung von BBO erforderlich wäre.

Wir haben auch die Möglichkeit der Typ-II oder Typ-III Phasenanpassung in Betracht gezogen. Sie hätte den Vorteil, daß kein starker intrinsischer Bandbreitenanstieg wie bei Typ-I Phasenanpassung nahe der Entartung bei der halben Pumpwellenlänge aufträte [3]. Unsere Rechnungen haben jedoch ergeben, daß nur die Kristalle BBO und UREA eine lückenlose Typ-II Phasenanpaßbarkeit bis hin zur langwelligen Transmissionsgrenze aufweisen. Typ-III Phasenanpassung ist bei keinem Kristall lückenlos möglich. Die nichtlinearen Koeffizienten sind kleiner, d.h. man benötigt längere Kristalle. Ein weiterer erheblicher Nachteil für die Anwendung in der Spektroskopie ist außerdem, daß Signal und Idler bei Typ-II Phasenanpassung verschiedene Polarisation besitzen.

Typ-I OPA 355nm	λ_{idler} [μm]	θ [$^\circ$]	ϕ [$^\circ$]	C [$\frac{1}{\sqrt{\text{GW}}}$]	$L\sqrt{\tau}$ [cm/ ps]	α [$^\circ$]	LdA [mrad cm]	I_{max} [GW/ cm ^{2}]	$l_{n=100}$ [mm]
LBO	0.71	90	42.0	3.12	0.64	1.08	1.68	16	11.3
	1.42	90	31.0	3.11	0.52	0.96	1.87		11.4
	2.13	90	22.3	2.80	0.71	0.77	2.32		12.6
	2.84	90	11.9	2.56	0.42	0.45	4.25		13.8
BBO	0.71	32.9	90	5.24	0.39	4.20	0.43	8	9.1
	1.42	28.8	90	4.78	0.28	3.93	0.46		10.5
	2.13	25.5	90	4.22	0.28	3.64	0.49		11.8
	2.84	23.6	90	3.73	0.31	3.45	0.51		13.4
KD*P	0.71	49.5	45	1.21	0.73	1.57	1.15	6	47.7
	1.42	43.6	45	0.95	0.57	1.59	1.13		60.8
ADP	0.71	50.3	45	1.62	0.74	1.80	1.00	6	35.6
	1.42	46.2	45	1.29	0.77	1.84	0.98		44.8
UREA	0.71	36.2	0	6.63	0.36	5.25	0.49	3	12.3
	1.42	31.2	0	5.23	0.26	4.35	0.53		15.6
LiIO $_3$	0.71	51.4	0	18.0	0.13	4.98	0.36	0.3	14.3
	1.42	43.1	0	14.3	0.09	5.23	0.34		18.1
	2.13	36.4	0	11.1	0.08	7.89	0.35		23.3
	2.84	32.2	0	8.97	0.08	6.83	0.36		28.8
BS4	0.71	49.2	45	0.78	0.87	1.61	1.12	3	105
	1.42	45.5	45	0.63	0.94	1.63	1.10		130

OPG/OPA für den mittleren Infrarotbereich

Die wichtigsten, für Typ I-optisch-parametrische Erzeugung und Verstärkung im Infrarotbereich bei einer Pumpwellenlänge von 1.064 μm phasenanpaßbar Kristalle sind Lithiumjodat (LiIO $_3$), Lithiumniobat (LiNbO $_3$), Silberthiogallat (AgGaS $_2$), Proustite (Ag $_3$ AsS $_3$) und Galliumselenid (GaSe).

Wir haben die Eigenschaften dieser Kristalle vergleichend tabellarisch gegenübergestellt. Wir berechnen dieselben Vergleichsgrößen wie oben. Die Dauer-Schadensschwelle I_{max} ist für 1.064 μm -Strahlung angegeben. Die besten Werte sind jeweils fett hervorgehoben.

Typ-I OPA 1.064 μm	λ_{idler} [μm]	θ [$^\circ$]	ϕ [$^\circ$]	C [$\frac{1}{\sqrt{\text{GW}}}$]	$L\sqrt{\tau}$ [cm/ ps]	α [$^\circ$]	LdA [mrad cm]	I_{max} [GW/ cm^2]	$I_{n=100}$ [mm]
LiIO_3	2.13	18.1	0	2.11	5.73	3.08	1.92	1	67.0
	3.19	18.2	0	1.99	6.20	3.14	1.91		71.1
	4.26	18.8	0	1.85	1.19	3.27	1.85		76.4
LiNbO_3	2.13	44.7	90	1.42	3.21	2.06	2.63	2	70.4
	3.19	45.9	90	1.40	0.77	2.05	2.62		71.4
	4.26	48.7	90	1.41	0.31	2.03	2.62		70.9
AgGaS_2	2.13	54.3	45	12.2	0.41	1.18	4.56	1	11.6
	3.19	50.5	45	11.0	0.33	1.23	4.38		12.9
	4.26	46.0	45	9.4	0.31	1.26	4.29		15.0
	8.51	37.2	45	6.0	0.40	1.22	4.38		23.6
	12.8	35.7	45	4.6	1.19	1.20	4.39		30.7
Proustit	2.13	29.5	90	20.7	0.24	4.44	1.21	1	6.8
	3.19	27.7	90	19.6	0.18	4.29	1.25		7.2
	4.26	25.5	90	18.0	0.17	4.07	1.32		7.9
	8.51	20.0	90	13.7	0.16	3.41	1.56		10.3
	12.8	17.8	90	11.1	0.22	3.10	1.70		12.7
GaSe	2.13	20.4	90	28.8	0.33	5.28	1.02	1	4.9
	3.19	19.1	90	27.5	0.24	5.03	1.07		5.1
	4.26	17.5	90	25.7	0.22	4.68	1.15		5.5
	8.52	13.5	90	20.2	0.23	3.75	1.43		7.0
	12.8	11.5	90	16.8	0.28	3.33	1.59		8.4

AgGaS_2 ist bei einem sehr großen Transmissionsbereich und hohem nichtlinearen Koeffizienten der Kristall mit dem kleinsten Walk-off und der kleinsten Winkelakzeptanz. Proustite und GaSe besitzen zwar noch einen etwas höheren nichtlinearen Koeffizienten, sind aber Silberthiogallat in puncto Gruppengeschwindigkeitsdispersion, Walk-off und Winkelakzeptanz deutlich unterlegen, so daß deutlich niedrigere Konversionseffizienzen zu erwarten sind.

E Messung der Frequenzverdreifachungs-Effizienz

Zunächst haben wir das Konversionsverhalten des Verdopplerkristalls alleine untersucht, dazu wurde hinter dem Kristall ein $0.532\text{ }\mu\text{m}$ -Spiegel und ein Farbfilter zur Unterdrückung der Rest-Fundamentalstrahlung eingesetzt. Dreht man den Verdopplerkristall in der empfindlichen Richtung ϕ , so durchläuft die Energiekonversion zur zweiten Harmonischen das Maximum bei optimaler Phasenanpassung (Abb. E.1). Die Halbwertsbreite dieser Kurve ist der Akzeptanzwinkel. Die von unseren Rechnungen vorhergesagten Werte sind als Kurve in das Bild eingetragen. Die Übereinstimmung mit den Meßwerten ist gut. Das zeigt uns, daß unsere Konversionsrechnungen unter realistischen Strahlprofilannahmen auch quantitativ zuverlässig sind.

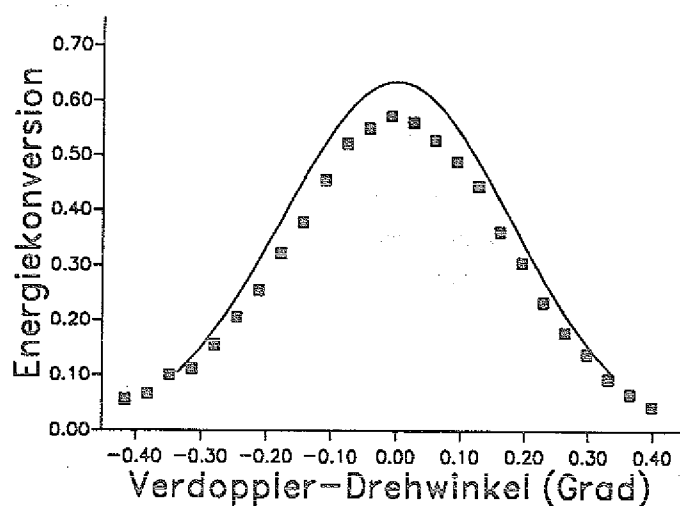


Abb. E.1.

Energiekonversion von der Fundamentalen ($1.064\text{ }\mu\text{m}$) zur zweiten Harmonischen ($0.532\text{ }\mu\text{m}$) als Funktion des Winkels zwischen LBO-Verdopplerkristall und Strahl. Die Kurve beschreibt den theoretischen Verlauf.

Die gemessene Konversion zur zweiten Harmonischen als Funktion der fundamentalen Infrarot-Intensität haben wir vergleichend unserer Berechnung gegenübergestellt (Abb. E.2). Es zeigte sich hierbei, daß die Konversion von Tag zu Tag trotz jeweiliger Optimierung des Phasenanpassungswinkels gewisse Schwankungen zeigt, die in der beobachteten Höhe nicht zu erklären sind. Die Berechnung überschätzt insbesondere die Konversion bei niedrigen Intensitäten. Das deutet darauf hin, daß der nichtlineare Koeffizient von LBO möglicherweise etwas niedriger ist als in der Literatur berichtet.

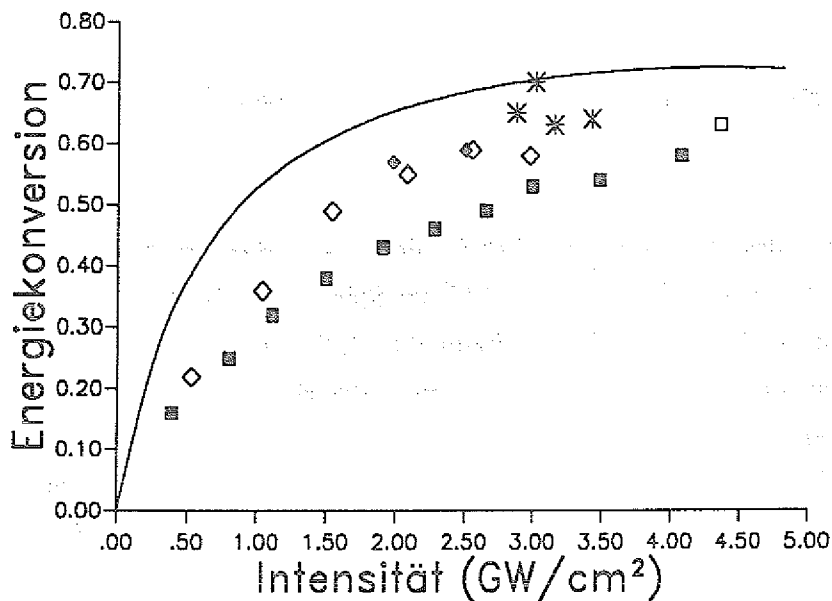


Abb. E.2.

Energiekonversion von der Fundamentalen zur zweiten Harmonischen als Funktion der Intensität der Fundamentalen am LBO-Verdopplerkristall. Verschiedene Symbole kennzeichnen Messungen an verschiedenen Tagen.

Nach Entfernen des $0.532\text{ }\mu\text{m}$ - Spiegels haben untersucht, unter welchen Bedingungen sich die Konversion von der Fundamentalen zur dritten Harmonischen ($0.355\text{ }\mu\text{m}$) maximieren läßt. Zunächst muß dazu der THG-Kristall auf optimale Phasenanpassung justiert werden. Der SHG-Kristall muß hingegen leicht (0.15°) aus der optimalen Verdopplungsposition herausgedreht werden, um die erzeugte Energie bei $0.355\text{ }\mu\text{m}$ zu optimieren. Der Grund dafür ist der folgende: Die Konversionseffizienz des Verdopplers ist insbesondere im Zentrum des Gaußschen Strahlprofils so hoch, daß die verbleibende Fundamentalintensität für eine effiziente Summenfrequenzerzeugung mit der zweiten Harmonischen zu niedrig ist. Die 1:1-Photonenbalance liegt nicht mehr vor. Durch das Zurückdrehen der Frequenzverdopplungseffizienz auf knapp unter 50% erzielt man das über das Strahlprofil gemittelte optimale Photonenverhältnis und maximiert so die UV-Konversion (Abb. E.3). Auch dieses Verhalten wird von unseren numerischen Rechnungen (durchgezogene Linie) vorausgesagt.

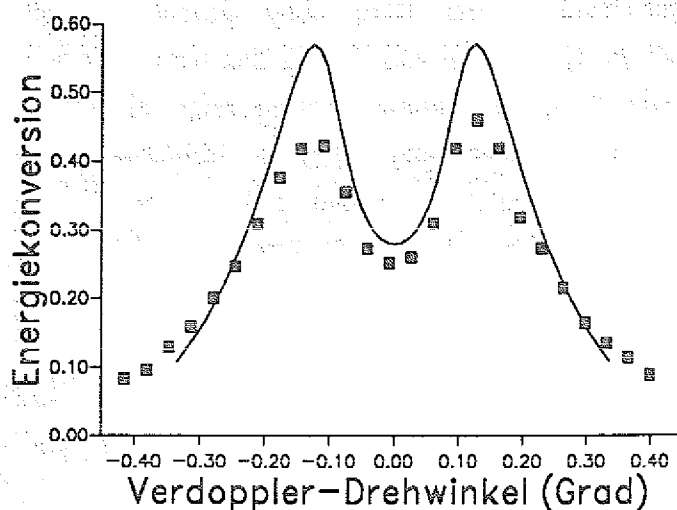


Abb. E.3.

Energiekonversion von der Fundamentalen ($1.064\text{ }\mu\text{m}$) zur dritten Harmonischen ($0.355\text{ }\mu\text{m}$) als Funktion des Winkels zwischen LBO-Verdopplerkristall und Strahl. Der LBO-Verdreifacher ist auf optimale Konversion justiert. Die Kurve beschreibt den theoretischen Verlauf nach unserer Berechnung.

Um maximale Konversion zur dritten Harmonischen zu erzielen, muß bei jeder Eingangsintensität der Fundamentalen der Verdopplerkristall auf das jeweilige Optimum des Photonenzahlverhältnisses justiert werden. Das ist insbesondere bei hohen Intensitäten deutlich verschieden vom Maximum der Verdopplungseffizienz bei optimaler Phasenanpassung. Der Verdreifacher wird jedoch stets in der Position optimaler Phasenanpassung belassen. Der Vergleich mit der Theorie (Abb. E.4) zeigt gute Übereinstimmung. Da die Kleinsignalkonversion kaum überschätzt wird, ist der nichtlineare Koeffizient vermutlich gut.

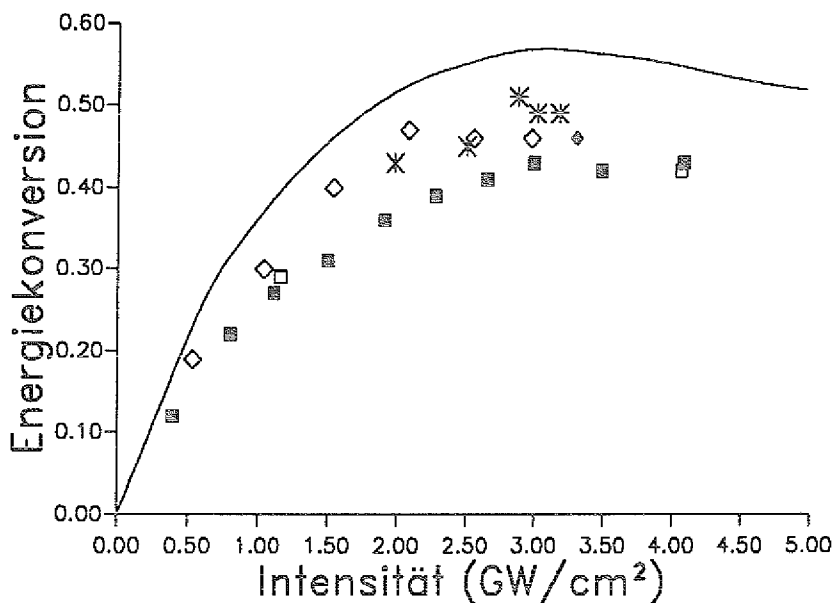


Abb. E.4. Energiekonversion von der Fundamentalen zur dritten Harmonischen als Funktion der Intensität der Fundamentalen am LBO-Verdopplerkristall. Beide Kristalle sind auf maximale Energie bei $0.355 \mu\text{m}$ justiert. Verschiedene Symbole kennzeichnen Messungen an verschiedenen Tagen.

Verzichtet man auf die Nachjustage des Verdopplerkristalls bei jeder Betriebsintensität und läßt ihn im Optimum der Verdopplung stehen, so ist die erzielbare Maximalkonversion, wie oben diskutiert, deutlich niedriger. Auch diese Meßwerte zeigen gute Übereinstimmung mit der Theorie (Abb. E.5)

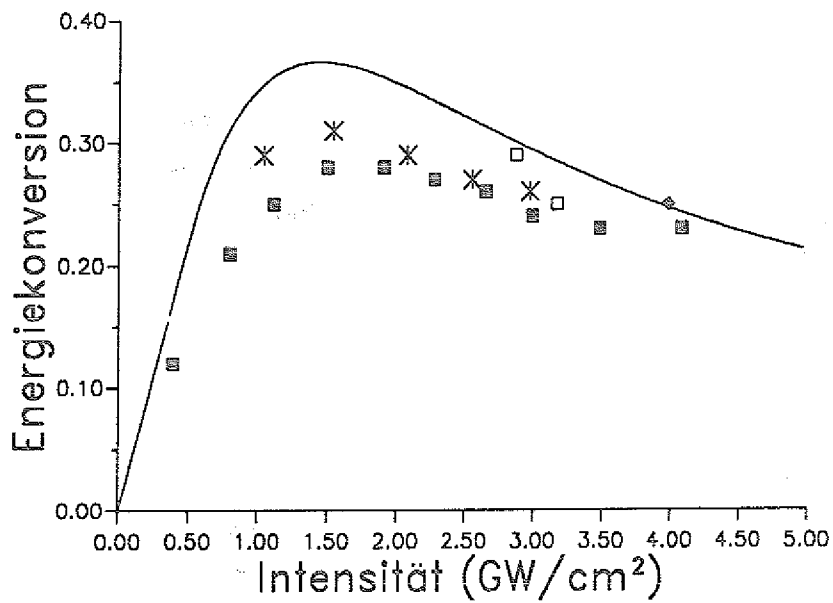


Abb. E.5.
Energiekonversion
von der Fundamen-
talen zur dritten
Harmonischen als
Funktion der
Intensität der
Fundamentalen am
LBO-Verdoppler-
kristall. Der Ver-
doppler ist auf
maximale SHG-
Konversion justiert,
der Verdreifacher ist
auf maximale Ener-
gie bei 0.355 μm
eingestellt.

Die mit dem Frequenzverdreifacher erreichte Energiekonversion von der Fundamentalen zur dritten Harmonischen liegt bei optimaler Justage zwischen 40 und 50%. Diese Rate übersteigt die Spezifikation kommerziell erhältlicher Verdreifacher um mehr als das Doppelte.

F Einfacher kollinearer Aufbau des LBO-OPG/OPA

Zunächst haben wir den einfachsten Aufbau für unseren optisch-parametrischen Erzeuger und Verstärker mit LBO-Kristallen realisiert. Zwei LBO-Kristalle werden kollinear wie in Abb. (F.1) angeordnet.

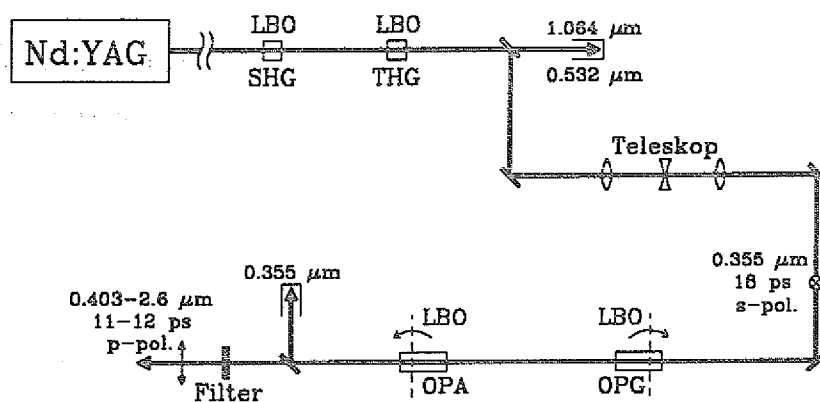


Abb. F.1.
Einfacher Aufbau
des LBO-OPG/OPA
in kollinearer Geo-
metrie.

Experimentell wurde verifiziert, daß für einen stabilen Betrieb Pumpintensitäten von mindestens 3 GW/cm^2 nötig sind. Man beobachtet, daß bei Erhöhen der Pumpintensität zunächst nur bei den stärksten Pumppulsen überhaupt meßbare parametrische Strahlung erzeugt wird. Erhöht man dann die Intensität um etwa eine Schwankungsbreite, so erhält man kontinuierliche Erzeugung. Bei Frequenzen am Rande des Durchstimmpektrums erreicht man stabilen Betrieb erst ab etwa 4 GW/cm^2 .

Bandbreite

Die Abhängigkeit der Bandbreite vom Abstand zwischen dem ersten und dem zweiten Kristall haben wir gemessen, um den erforderlichen Mindestabstand experimentell zu ermitteln. Die Meßwerte sind in der folgenden Tabelle aufgelistet.

Wellenlänge	Abstand 20 cm	Abstand 50 cm	Abstand 80 cm
0.78 μm	143 cm^{-1}	104 cm^{-1}	103 cm^{-1}
0.97 μm	75 cm^{-1}	43 cm^{-1}	42 cm^{-1}
1.36 μm	44 cm^{-1}	25 cm^{-1}	28 cm^{-1}
1.70 μm	32 cm^{-1}	21 cm^{-1}	21 cm^{-1}

Die Messungen zeigen, daß ein Abstand von 50 cm zwischen den beiden Kristallen ausreicht, um Bandbreite- und Divergenzvergrößerung durch nichtkollineare Prozesse zu vermeiden. Dieser Kristallabstand wurde im folgenden beibehalten.

Ferner wurde die Bandbreite bei den Pumpintensitäten 3, 4 und 5 GW/cm^2 gemessen. Es zeigt sich eine starke Abhängigkeit der Meßwerte von der Intensität (Abb. F.2). Bei 3 GW/cm^2 stimmen die Meßwerte gut mit der theoretischen Voraussage, berechnet nach in der Näherung vernachlässigbarer Pumpstrahlverarmung mit Gleichung (2.49), überein. Mit wachsender Pumpintensität hingegen steigen unsere gemessenen Bandbreiten insbesondere im blauen Spektralbereich stärker an als die Theorie von Shen ($\Delta\omega \propto I_3^{1/4}$ nach Gleichung (9.58) aus [3]) erwarten läßt. Wir schließen daraus, daß der Verstärkungsprozeß im zweiten Kristall bei höheren Intensitäten sättigt. Auch Frequenzkomponenten mit einer kleinen Phasenfehlانpassung Δk und nichtkollineare Komponenten werden effizient verstärkt, während die Verstärkung der phasenangepaßten Komponenten nicht mehr wächst. Dieser Effekt führt zu einer Frequenzverbreiterung der parametrisch erzeugten Pulse.

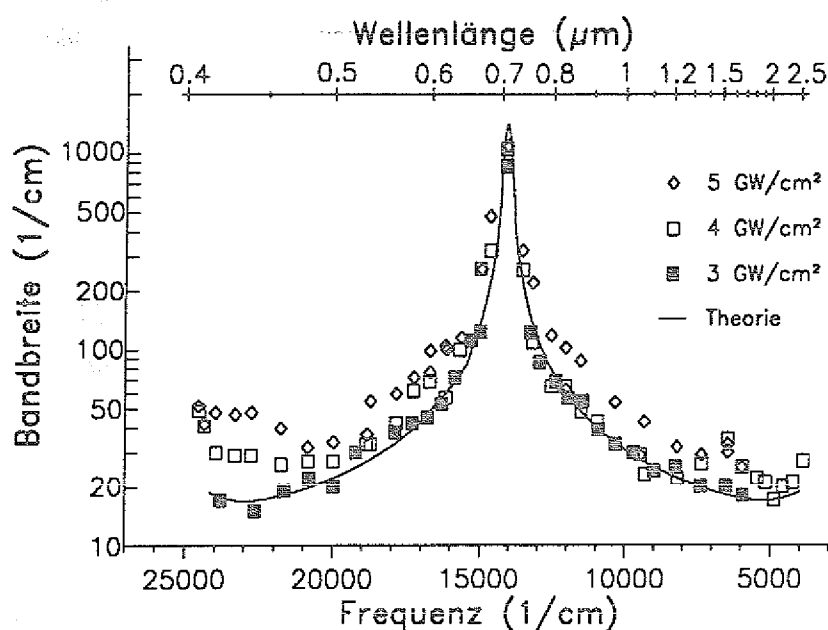


Abb. F.2.
Bandbreite des
LBO-OPG/OPA bei
verschiedenen
Pumpintensitäten im
Vergleich zur
Theoriekurve nach
Gleichung (2.49).

Pulsenergie

Die Pulsenergie der erzeugten durchstimmbaren Strahlung ist in Abb. F.3 aufgetragen. Sie wurde gemessen bei einer Pumpenergie von 4.3 mJ und einer Pumpintensität von 5 GW/cm². Für Wellenlängen von 405 nm bis 800 nm hat man Signalenergien größer 0.4 mJ, bei 428 nm beträgt sie fast 1 mJ. Energien größer 10 μ J erhält man im Bereich von 0.403 μ m bis 2.58 μ m. Die interne Photonenkonversionseffizienz, d.h. der Anteil der Pumpphotonen, die im Kristall in Signal- und *Idler*-Photonen konvertiert werden, ist durch Vergleichslinien angedeutet. Sie ergibt sich durch Berücksichtigung der Reflexionsverluste am Ausgangsfilter und an den 4 Kristallflächen. Man findet für die Photonenkonversion in den Kristallen Werte zwischen 30 und 42% im Wellenlängenbereich von 0.415 μ m bis 2 μ m.

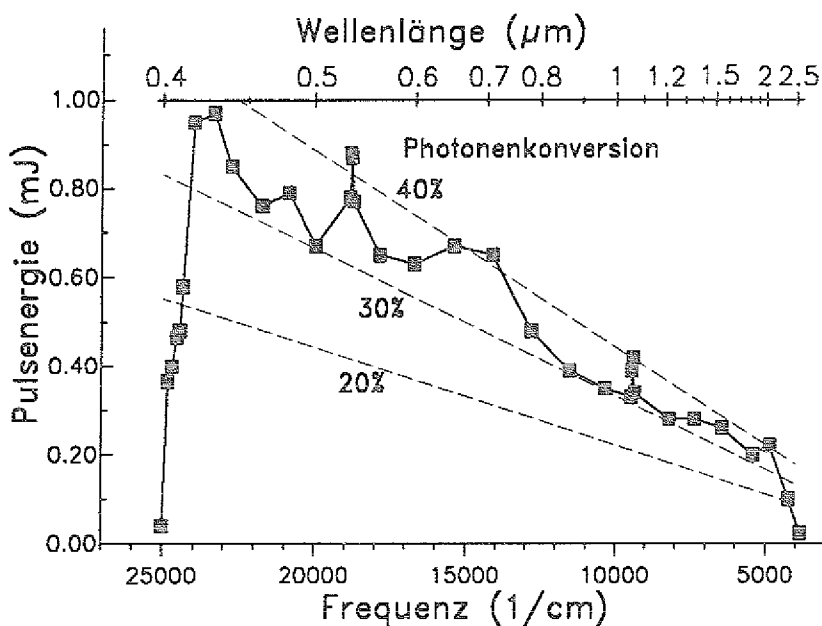


Abb. F.3.
Pulsenergie der im LBO-OPA/OPG parametrisch erzeugten Strahlung als Funktion ihrer Frequenz bei einer Pumpenergie von 4.3 mJ und einer Pumpintensität von 5 GW/cm². Die gestrichelten Linien deuten die externe Gesamtkonversion an.

Die Überhöhungen bei 1.064 μ m und bei 0.532 μ m lassen sich dadurch erklären, daß sehr schwache Reste (<1 nJ) der Fundamentalen bzw. zweiten Harmonischen des Lasers aus dem Frequenzverdreifacher über Strahlteiler und dielektrische Spiegel in den ersten LBO-Kristall gelangen. Diese Eingangsintensität erhöht die Konversionseffizienz, da der Verstärkungsprozeß nun nicht mehr bei der spontanen parametrischen Fluoreszenz starten muß.

Pulsdauer

Will man die Lebensdauer von Grenzflächenzuständen durch zeitaufgelöste Summenfrequenz-Messungen bestimmen, so sollten die verwendeten Pulse möglichst kurz sein. Die Pulsdauer der erzeugten Strahlung wurde für verschiedene Wellenlängen zwischen 0.5 μ m und 1.4 μ m mit Autokorrelation in einem dünnen BBO-Plättchen

gemessen (vgl. Anhang K). Bei einer Pumpimpulsdauer von 18 ps ergaben sich unabhängig von der Frequenz Werte zwischen 11 und 12 ps. Die Autokorrelationsprofile waren durch eine Dreiecksfunktion etwas besser anzupassen als durch ein Gaußprofil. Das läßt den Schluß zu, daß die zeitliche Pulsform eher rechteckig ist als gaußförmig, also die Anstiegs- und Abfallflanken ziemlich steil sein müssen.

G Erzeuger und Verstärker mit Silberthiogallat

Aufbau

Wir haben versucht, den AgGaS_2 -parametrischen Verstärker als unabhängigen Erzeuger, von der spontanen parametrischen Emission her beginnend, zu betreiben. Wir haben dazu den in Abb. G.1 skizzierten einfachsten kollinearen Aufbau realisiert.

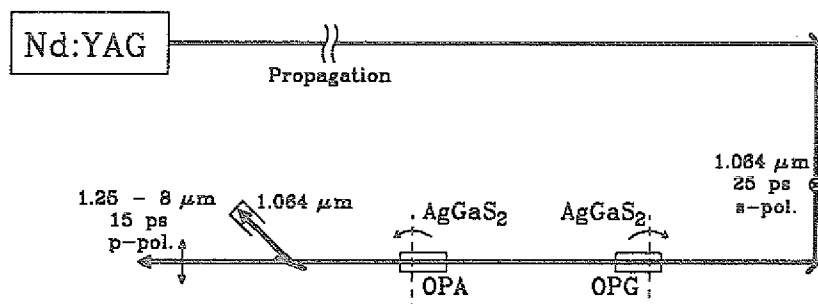


Abb. G.1.
Einfacher kollinearer
Aufbau des
 AgGaS_2 -OPG/OPA.

Es zeigte sich, daß ein stabiler Betrieb im Wellenlängenbereich von etwa $1.25 \mu\text{m}$ bis etwa $8 \mu\text{m}$ nur bei Pumpintensitäten von etwa 2 GW/cm^2 möglich war. Jenseits dieses Durchstimmbereiches war nur schwache parametrische Strahlung mit starken Energiefluktuationen zu erhalten, obwohl Phasenanpaßbarkeit und Transmission von AgGaS_2 einen größeren Durchstimmbereich erwarten lassen würden. Der Grund ist in dem starken Rückgang des nichtlinearen Koeffizienten zum Rand des Spektralbereiches hin zu suchen (vgl. die Tabelle in Anhang D).

Bandbreite

Wir haben, wie schon in Anhang F für den LBO-OPG/OPA beschrieben, auch den Abstand der beiden AgGaS_2 -Kristalle variiert und durch Bandbreitemessungen den Mindestabstand für Unterdrückung von nichtkollinearen Prozessen ermittelt. Er beträgt 60 cm . Dieser Kristallabstand wurde im folgenden beibehalten.

Die mit 60 cm Kristallabstand und 2 GW/cm^2 Pumpintensität gemessenen Bandbreiten sind in Abb. G.2 zusammen mit der theoretisch zu erwartenden Kurve nach Gleichung (2.49) dargestellt. Insbesondere bei hohen Frequenzen sind die gemessenen Bandbreiten deutlich größer als erwartet. Das läßt sich wie beim LBO-OPG/OPA mit einer Sättigung des Verstärkungsprozesses im zweiten Kristall bei hohen Intensitäten erklären.

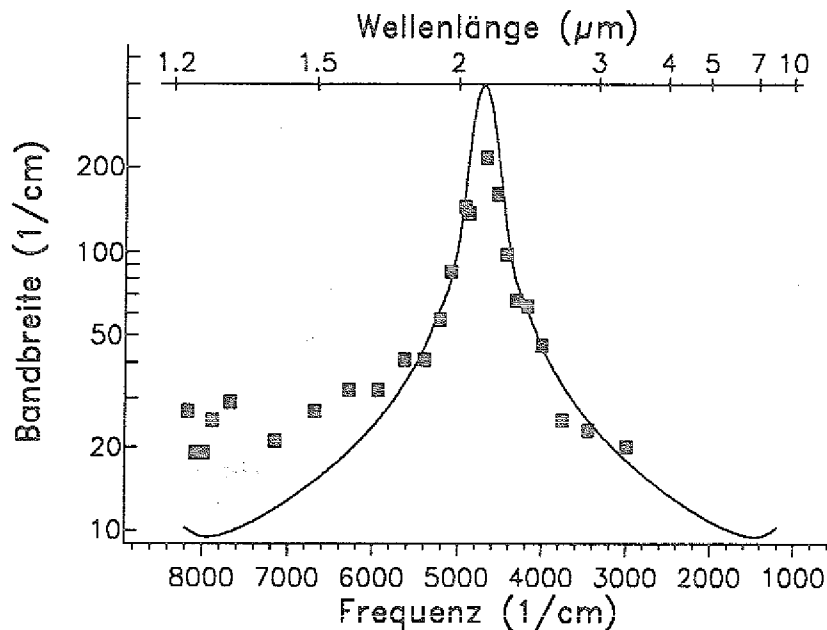


Abb. G.2.
Bandbreite unseres
 AgGaS_2 -OPG/OPA
bei 2 GW/cm^2
Pumpintensität im
Vergleich zur
Theoriekurve,
berechnet nach
Gleichung (2.49) mit
den Sellmeier-
Gleichungen aus
[86]

Pulsenergie

Die Gesamtenergie der parametrisch erzeugten Strahlung haben wir hinter einem Silizium- bzw. einem Germanium-Filter gemessen und daraus auf die Pulsenergien von Signal und *Idler* geschlossen. Sie sind in Abb. G.3 dargestellt. Die Linien deuten die interne Konversionseffizienz unter Berücksichtigung der Reflexionsverluste an.

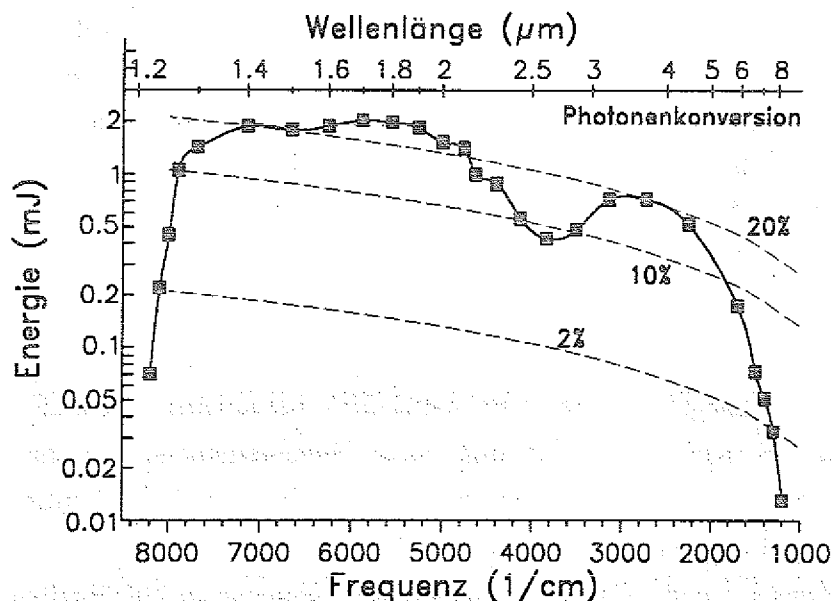


Abb. G.3.
Pulsenergie unseres
 AgGaS_2 -OPG/OPA
im unabhängigen
Betrieb mit 18 mJ
Pumpenergie bei
 2 GW/cm^2
Pumpintensität. Die
Vergleichslinien
deuten die Höhe der
internen Photonen-
konversion an.

Pulsdauer

Durch Autokorrelationsmessungen mit dem BBO-Autokorrelator (vgl. Anhang K) haben wir die Pulsdauer der durchstimmbaren Strahlung im Wellenlängenbereich von 1.25 bis $3 \mu\text{m}$ gemessen. Die Form der Autokorrelationskurven ist analog zum LBO-OPG/OPA

(vgl. Kap. 2.2.3). Daraus läßt sich schließen, daß das zeitliche Profil der Pulse ebenfalls steile Anstiegs- und Abfall-Flanken besitzt. Die Pulsdauer beträgt 19 ± 3 ps ohne signifikante Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Oberflächenschäden an den Kristallen

Nach einigen Betriebsstunden wurden durch die Intensität von 2 GW/cm^2 erste Oberflächenschäden auf den AgGaS_2 -Kristallen beobachtet. Die Schäden traten sowohl bei den antireflexbeschichteten als auch bei den unbeschichteten Flächen auf.

H Strahlprofil- und Strahldivergenzmessungen

Strahlprofile haben wir mit Hilfe horizontaler und vertikaler Scans einer Silizium-Photodiode ausgemessen. Die Photodiode wurde mit einer 0.2 mm-Lochblende versehen, um hinreichende Ortsauflösung für Strahldurchmesser bis hinunter zu 2 mm sicherzustellen. Im allgemeinen ist für die Messung eine Intensitätsschwächung durch geeignete Neutralfilter erforderlich. Die gemessenen Profile wurden an eine Gaußfunktion der Gestalt

$$I(x) = I_0 \exp\left(-8 \frac{(x-x_0)^2}{d_0^2}\right) \quad (\text{H.1})$$

mit einem Drei-Parameter Gauß-Jordan-Fit angepaßt. Der Strahldurchmesser d_0 ist dabei als $1/e^2$ -Durchmesser definiert.

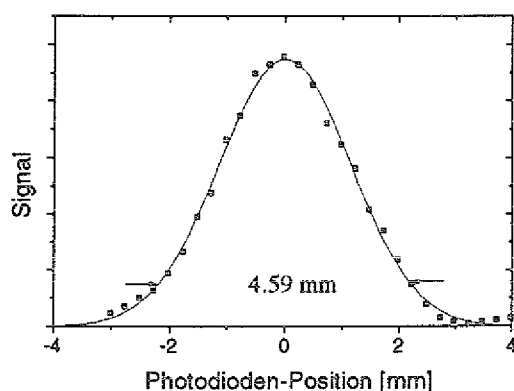


Abb. H.1.
Strahlprofil der Fundamen-
talen des Nd:YAG-Lasers
nach der 12 m-Propagation,
gemessen mit einer Silizium-
Photodiode. Der Strahl-
durchmesser ist als die $1/e^2$ -
Breite des Intensitätsprofils
definiert.

Strahldivergenzen wurden durch Strahldurchmessermessungen in verschiedenen Abständen durchgeführt (vgl. Abb. H.1).

Für eine genaue Bestimmung der Lage der Strahltaile und des sogenannten *Qualitätsfaktors* Q sind Messungen bei mindestens drei Abständen notwendig. Der Qualitätsfaktor gibt an, wievielfach beugungsbegrenzt der Strahl ist, $Q=1$ entspricht dem aus der Unschärferelation vorgegebenen Grenzfall. Dann sind die drei Parameter Strahltaile d_0 , Lage der Strahltaile z_0 und Qualitätsfaktor Q an die Beziehung

$$d(z) = d_0 \sqrt{1 - \left(\frac{4 \lambda Q (z - z_0)}{\pi d_0^2} \right)^2} = \sqrt{d_0^2 - \theta_D^2 (z - z_0)^2} \quad (\text{H.2})$$

anpaßbar und man erhält die Strahldivergenz

$$\theta_D = \frac{4 \lambda Q}{\pi d_0} \quad (\text{H.3})$$

Es ist zu beachten, daß

$$\theta_D = \frac{1}{2} \theta_D^{\text{max}} \quad (\text{H.4})$$

gilt, wenn die Strahlbreite d_0 die Wellenlänge λ übersteigt.

Die Strahldivergenz θ_D ist ein Maß für die Ausbreitung des Strahls. Sie ist ein Maß für die Strahlbreite d_0 und die Wellenlänge λ .

Die Strahldivergenz θ_D ist ein Maß für die Ausbreitung des Strahls.

Die Strahldivergenz θ_D ist ein Maß für die Strahlbreite d_0 und die Wellenlänge λ .

Die Strahldivergenz θ_D ist ein Maß für die Ausbreitung des Strahls.

Die Strahldivergenz θ_D ist ein Maß für die Strahlbreite d_0 und die Wellenlänge λ .

Die Strahldivergenz θ_D ist ein Maß für die Ausbreitung des Strahls.

Die Strahldivergenz θ_D ist ein Maß für die Strahlbreite d_0 und die Wellenlänge λ .

Die Strahldivergenz θ_D ist ein Maß für die Ausbreitung des Strahls.

Die Strahldivergenz θ_D ist ein Maß für die Strahlbreite d_0 und die Wellenlänge λ .

Die Strahldivergenz θ_D ist ein Maß für die Ausbreitung des Strahls.

Die Strahldivergenz θ_D ist ein Maß für die Strahlbreite d_0 und die Wellenlänge λ .

Die Strahldivergenz θ_D ist ein Maß für die Ausbreitung des Strahls.

Die Strahldivergenz θ_D ist ein Maß für die Strahlbreite d_0 und die Wellenlänge λ .

Die Strahldivergenz θ_D ist ein Maß für die Ausbreitung des Strahls.

Die Strahldivergenz θ_D ist ein Maß für die Strahlbreite d_0 und die Wellenlänge λ .

Die Strahldivergenz θ_D ist ein Maß für die Ausbreitung des Strahls.

Die Strahldivergenz θ_D ist ein Maß für die Strahlbreite d_0 und die Wellenlänge λ .

Die Strahldivergenz θ_D ist ein Maß für die Ausbreitung des Strahls.

Die Strahldivergenz θ_D ist ein Maß für die Strahlbreite d_0 und die Wellenlänge λ .

Die Strahldivergenz θ_D ist ein Maß für die Ausbreitung des Strahls.

I Bandbreitemessungen

Bandbreiten und Zentralwellenlängen von parametrisch erzeugter Strahlung im Wellenlängenbereich von 0.4 bis 5.4 μm wurden mit einem Czerny-Turner-1/4 m-Monochromator gemessen. Mit den drei eingebauten Gittern von 1200 Linien/mm, 300 Linien/mm und 150 Linien/mm hat er bei der kleinsten einstellbaren Spaltbreite von 20 μm einen Bandpass von 0.064 nm, 0.26 nm bzw. 0.51 nm. Die Eichung des Monochromators wurde vor jeder Messung mit der He-Ne-Wellenlänge (632.82 nm) und der Nd:YAG-Wellenlänge (1064.2 nm) in verschiedenen Ordnungen überprüft. Damit wurde eine Genauigkeit von ± 1 Schritt erreicht. Das entspricht einer Genauigkeit von ± 0.1 nm (im Bereich des ersten Gitters von 0.4 bis 1.3 μm), von ± 0.4 nm (im Bereich von 1.3 bis 3 μm) bzw. ± 0.8 nm (von 3 bis 5.4 μm). Die Detektion hinter dem Austrittsspalt erfolgte je nach Wellenlänge mit einer Silizium-Photodiode (0.4 - 1.1 μm), einer Germanium-Photodiode (1.1 - 1.7 μm) oder mit einem stickstoffgekühlten InAs-Detektor (1.7 - 5.4 μm). Die Bandbreite oder Wellenlänge von langwelligerer Idler-Strahlung des AgGaS₂-OPA wurde nicht direkt gemessen, sondern aus Messungen der korrespondierenden Signal-Strahlung berechnet. Die Bandbreiten ergaben sich aus den Halbwertsbreiten der Gaußfunktionen, die an die beim Scannen des Monochromators gemessenen Intensitätskurven angepaßt wurden.

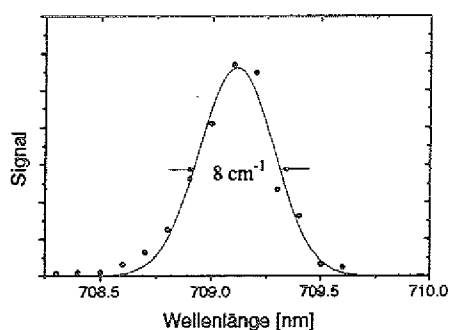


Abb. I.1.
Typischer Monochromatorscan zur Wellenlängen- und Bandbreitemessung der Strahlung des LBO-OPG/OPA. Spaltbreite 20 μm , Gitter 1200 Linien/mm. Die Kurve zeigt den Gaußfit an die Meßdaten.

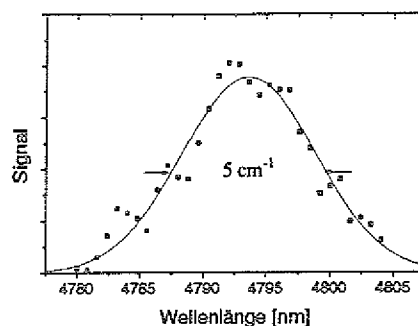


Abb. I.2.
Typischer Monochromatorscan zur Wellenlängen- und Bandbreitemessung der Strahlung des AgGaS₂-OPA. Spaltbreite 30 μm , Gitter 300 Linien/mm. Die Kurve zeigt den Gaußfit an die Meßdaten.

K Autokorrelationsmessungen

Wir haben zur Messung der Pulsdauern unserer durchstimmbaren parametrisch erzeugten Pikosekunden-Pulse einen Autokorrelator aufgebaut. Er basiert auf dem Prinzip der Erzeugung der zweiten Harmonischen mit zwei getrennten Teilstrahlen, also der variablen Überlagerung des Pulses mit sich selber. Den Aufbau entnimmt man Abb. K.1. Die beiden Teilstrahlen hinter dem Strahlteiler werden über zwei Prisma-Verzögerungsstrecken geführt und auf einem dünnen BBO-Plättchen zum räumlichen Überlapp gebracht. Der zeitliche Überlapp ist durch die Variation der Länge der einen Verzögerungsstrecke variabel. Das BBO-Plättchen der Dicke 1 mm ist phasenangepaßt für Typ-II SHG, daher muß die Polarisation des einen Teilstrahls mit einem $\lambda/2$ -Plättchen gedreht werden.

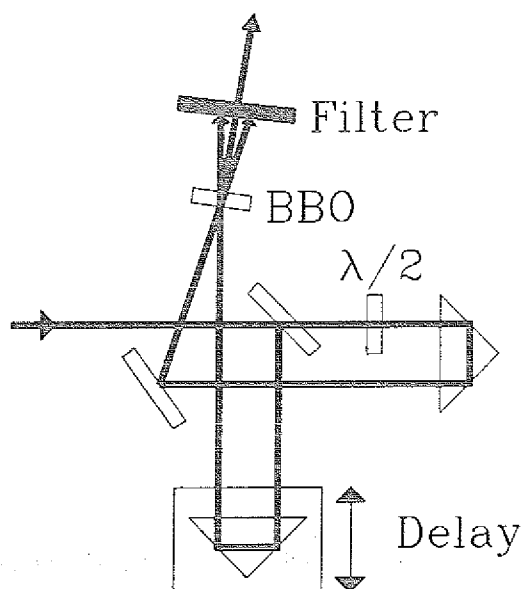


Abb. K.1.
Aufbau des Autokorrelators.

Wegen seiner geringen Dicke ist das erzeugte SHG-Signal noch so niedrig, daß keine Pumpverarmung eintritt, und es gilt nach Gleichung (2.17)

$$I_{2\omega} \propto I_{\omega}^{(1)} I_{\omega}^{(2)} \quad (\text{K.1})$$

Setzt man für die zur Korrelation gebrachten Pulse jeweils einen gaußförmigen zeitlichen Verlauf

$$I_{\omega_i}(t_0) \propto \exp\left(-4 \ln 2 \frac{t^2}{t_i^2}\right) \quad (\text{K.2})$$

an, so ergibt sich für das Korrelationssignal als Funktion der Verzögerung ebenfalls eine Gaußsche Form:

$$I_{\omega_3}(\Delta t) \propto \exp\left(-4 \ln 2 \frac{\Delta t^2}{t_1^2 - t_2^2}\right) \quad (\text{K.3})$$

Bringt man den zu messenden Puls mit einem anderen Puls bekannter Länge t_1 zur Korrelation, so erhält man die unbekannte Pulsdauer t_2 aus der gemessenen Halbwertsbreite der Korrelationsfunktion über

$$t_2 = \sqrt{\left(\frac{2\Delta x_{1/2}}{c}\right)^2 - t_1^2} \quad (\text{K.4})$$

Im Falle der Autokorrelation, d.h. Wechselwirkung des Pulses mit sich selber, berechnet sich die Pulsdauer t_0 zu

$$t_0 = \sqrt{2} \frac{\Delta x_{1/2}}{c} \quad (\text{K.5})$$

Hat der Puls ein rechteckiges Zeitprofil, das zu einem dreieckigen Autokorrelationsscan führt, muß man Gleichung (K.5) durch

$$t_0 = 2 \frac{\Delta t_{1/2}}{c} \quad (\text{K.6})$$

ersetzen.

Abb. K.2 zeigt den Autokorrelations-Scan, den wir von der Fundamentalen unseres Nd:YAG-Lasers ($1.064 \mu\text{m}$) gemessen haben. Er ist in sehr guter Näherung gaußförmig, so daß wir schließen können, daß auch das zeitliche Pulsprofil gaußförmig sein muß. Mit Gleichung (K.5) haben wir die Pulsdauer zu 25 ± 1 ps bestimmt. Analog haben wir mit Autokorrelation als Pulsdauer der frequenzverdoppelten Strahlung bei $0.532 \mu\text{m}$ 22 ± 1 ps gemessen. Die Pulsdauer der dritten Harmonischen des Nd:YAG-Lasers bei $0.355 \mu\text{m}$ wurde durch Korrelation mit der Fundamentalen nach Gleichung (K.4) zu 18 ± 1 ps bestimmt. Die Pulsformen sind ebenfalls in guter Näherung gaußisch.

Die Autokorrelationsscans von den Pulsen des LBO-OPG/OPA und vom AgGaS₂-OPA hingegen sind, wie das Beispiel in Abb. K.3 illustriert, im Zentrum eher dreieckig, in den Ausläufern allerdings weich wie eine Gaußfunktion. Daraus läßt sich schließen,

daß die zeitliche Pulsform zwischen Rechteck und Gaußfunktion liegen muß, mit steilem zeitlichen Anstieg und Abfall. Wir haben für die Pulsdauer daher den Mittelwert der Werte verwendet, die man unter den Annahmen gaußscher bzw. rechteckiger Pulsform erhält. Das Resultat ist 15 ± 3 ps für die sichtbaren und nah-infraroten Pulse des LBO-OPG/OPA und 19 ± 3 ps für die infraroten Pulse aus dem AgGaS₂-OPA.

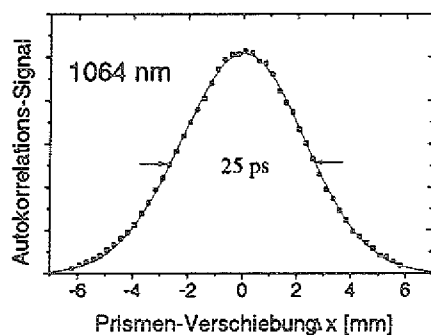


Abb. K.2.
Autokorrelationsmessung zur Bestimmung der Pulsdauer der Fundamentalen des Nd:YAG-Lasers.

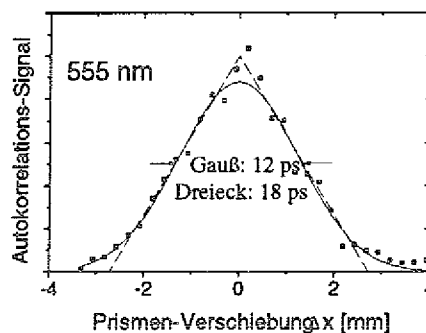


Abb. K.3.
Autokorrelationsmessung zur Bestimmung der Pulsdauer der Pulse des LBO-OPG/OPA bei 555 nm Wellenlänge.

L Koeffizienten für Summenfrequenzerzeugung auf der (100)- und der (111)-Fläche

Das elektrische Feld bei der Summenfrequenz $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$, das durch eine Grenzfläche zwischen zwei Medien 0 und 1 und durch nichtlokale Volumenbeiträge im kubischen Medium 1 erzeugt wird, berechnet sich nach der Gleichung

$$\begin{pmatrix} E_p^{(\omega_3)} \\ E_s^{(\omega_3)} \end{pmatrix} = \frac{1}{2 \cos \theta_0^{(\omega_3)}} \begin{pmatrix} t_p^{(\omega_3)} & 0 \\ 0 & t_s^{(\omega_3)} \end{pmatrix} \cdot \begin{bmatrix} a_{ppp} & a_{psp} & a_{spp} & a_{ssp} \\ a_{pps} & a_{pss} & a_{sps} & a_{sss} \end{bmatrix} + \begin{pmatrix} b_{ppp} & b_{psp} & b_{spp} & b_{ssp} \\ b_{pps} & b_{pss} & b_{sps} & b_{sss} \end{pmatrix} \sin m\phi + \begin{pmatrix} c_{ppp} & c_{psp} & c_{spp} & c_{ssp} \\ c_{pps} & c_{pss} & c_{sps} & c_{sss} \end{pmatrix} \cos m\phi \cdot \begin{bmatrix} t_p^{(\omega_1)} t_p^{(\omega_2)} E_p^{(\omega_1)} E_p^{(\omega_2)} \\ t_p^{(\omega_1)} t_s^{(\omega_2)} E_p^{(\omega_1)} E_s^{(\omega_2)} \\ t_s^{(\omega_1)} t_p^{(\omega_2)} E_s^{(\omega_1)} E_p^{(\omega_2)} \\ t_s^{(\omega_1)} t_s^{(\omega_2)} E_s^{(\omega_1)} E_s^{(\omega_2)} \end{bmatrix} \quad (L.1)$$

Die Fresnel-Koeffizienten

$$t_s^{(\omega_i)} = \frac{2 \cos \theta_0^{(\omega_i)}}{\cos \theta_0^{(\omega_i)} + \sqrt{\varepsilon(\omega_i) - \sin^2 \theta_0^{(\omega_i)}}}, \quad t_p^{(\omega_i)} = \frac{2 \varepsilon(\omega_i) \cos \theta_0^{(\omega_i)}}{\varepsilon(\omega_i) \cos \theta_0^{(\omega_i)} + \sqrt{\varepsilon(\omega_i) - \sin^2 \theta_0^{(\omega_i)}}} \quad (L.2)$$

verbinden die Felder im Medium 1 mit denen im Medium 0. Um die Notation zu vereinfachen, verwenden wir die folgenden Abkürzungen:

$$f_s^i \equiv f_s^{(\omega_i)} = \frac{\sin \theta_0^{(\omega_i)}}{\sqrt{\varepsilon(\omega_i)}}, \quad f_c^i \equiv f_c^{(\omega_i)} = \sqrt{1 - \frac{\sin^2 \theta_0^{(\omega_i)}}{\varepsilon(\omega_i)}} \\ \Gamma^i \equiv \Gamma^{(\omega_i)} = -\frac{i\omega_i \sqrt{\varepsilon(\omega_i)}}{4c \sum_{j=1}^3 \sqrt{\varepsilon(\omega_j) - \sin^2 \theta_0^{(\omega_j)}}}, \quad \Omega^3 = \frac{i\omega_3}{c} \quad (L.3)$$

Für die (100)-Fläche mit C_{4v} -Symmetrie ergeben sich die folgenden Koeffizienten (p s bezeichnet dabei: ω_1 ist p-polarisiert, ω_2 ist s-polarisiert, bei der Summenfrequenz ω_3 wird s-Polarisation detektiert):

- **p p p:** Auftretende Terme: $a_{ppp} + c_{ppp} \cos 4\phi$.

$$a_{ppp} = \left\{ \left(\frac{3}{2} f_s^1 f_c^1 f_c^2 f_c^3 + 2 f_c^1 f_s^1 f_s^2 f_s^3 \right) \Gamma^1 + \left(\frac{3}{2} f_s^2 f_c^1 f_c^2 f_c^3 + 2 f_c^2 f_s^1 f_s^2 f_s^3 \right) \Gamma^2 \right\} \cdot \zeta$$

$$+ \Omega^3 f_s^3 \cdot \gamma$$

$$+ \Omega^3 f_c^1 f_c^2 f_s^3 \varepsilon(\omega_3) \cdot \chi_{z\xi\xi}$$

$$+ \Omega^3 f_s^1 f_s^2 f_c^3 \varepsilon(\omega_3) \cdot \chi_{\xi\xi z}$$

$$- \Omega^3 f_s^1 f_c^2 f_c^3 \cdot \chi_{\xi\xi z}$$

$$- \Omega^3 f_s^2 f_c^1 f_c^3 \cdot \chi_{\xi z\xi}$$

$$c_{ppp} = \left(\frac{1}{2} f_s^1 f_c^1 f_c^2 f_c^3 \Gamma^1 + \frac{1}{2} f_s^2 f_c^1 f_c^2 f_c^3 \Gamma^2 \right) \cdot \zeta$$

- **p p s:** Auftretender Term: $b_{pps} \sin 4\phi$.

$$b_{pps} = \left(-\frac{1}{2} f_s^1 f_c^1 f_c^2 \Gamma^1 - \frac{1}{2} f_s^2 f_c^1 f_c^2 \Gamma^2 \right) \cdot \zeta$$

- **p s p:** Auftretender Term: $b_{psp} \sin 4\phi$.

$$b_{psp} = \left(\frac{1}{2} f_s^1 f_c^1 f_c^3 \Gamma^1 + \frac{1}{2} f_s^2 f_c^1 f_c^3 \Gamma^2 \right) \cdot \zeta$$

- **p s s:** Auftretende Terme: $a_{pss} + c_{pss} \cos 4\phi$.

$$a_{pss} = \left(-\frac{1}{2} f_s^1 f_c^1 \Gamma^1 - \frac{1}{2} f_s^2 f_c^1 \Gamma^2 \right) \cdot \zeta$$

$$+ \Omega^3 f_s^1 \cdot \chi_{\xi\xi z}$$

$$+ \Omega^3 f_s^2 \cdot \chi_{\xi z\xi}$$

$$c_{pss} = \left(\frac{1}{2} f_s^1 f_c^1 \Gamma^1 + \frac{1}{2} f_s^2 f_c^1 \Gamma^2 \right) \cdot \zeta$$

- **s p p:** Auftretender Term: $b_{spp} \sin 4\phi$.

$$b_{spp} = \left(\frac{1}{2} f_s^1 f_c^2 f_c^3 \Gamma^1 + \frac{1}{2} f_s^2 f_c^2 f_c^3 \Gamma^2 \right) \cdot \zeta$$

- **s p s:** Auftretende Terme: $a_{sps} + c_{sps} \cos 4\phi$.

$$a_{sps} = \left(-\frac{1}{2} f_s^1 f_c^2 \Gamma^1 - \frac{1}{2} f_s^2 f_c^2 \Gamma^2 \right) \cdot \zeta \\ + \Omega^3 f_s^1 \cdot \chi_{\xi\xi z} \\ + \Omega^3 f_s^2 \cdot \chi_{\xi z \xi}$$

$$c_{sps} = \left(\frac{1}{2} f_s^1 f_c^2 \Gamma^1 + \frac{1}{2} f_s^2 f_c^2 \Gamma^2 \right) \cdot \zeta$$

- **s s p:** Auftretende Terme: $a_{ssp} + c_{ssp} \cos 4\phi$.

$$a_{ssp} = \left(\frac{1}{2} f_s^1 f_c^3 \Gamma^1 + \frac{1}{2} f_s^2 f_c^3 \Gamma^2 \right) \cdot \zeta \\ + \Omega^3 f_s^3 \cdot \gamma \\ + \Omega^3 f_s^3 \epsilon(\omega_3) \cdot \chi_{z\xi\xi}$$

$$c_{ssp} = \left(-\frac{1}{2} f_s^1 f_c^3 \Gamma^1 - \frac{1}{2} f_s^2 f_c^3 \Gamma^2 \right) \cdot \zeta$$

- **s s s:** Auftretender Term: $b_{sss} \sin 4\phi$.

$$b_{sss} = \left(\frac{1}{2} f_s^1 \Gamma^1 + \frac{1}{2} f_s^2 \Gamma^2 \right) \cdot \zeta$$

Für die (111)-Fläche mit C_{3v} -Symmetrie ergeben sich die folgenden Koeffizienten:

- **p p p:** Auftretende Terme: $a_{ppp} + c_{ppp} \cos 3\phi$.

$$a_{ppp} = \left\{ \left(\frac{1}{3} f_s^1 f_c^1 f_c^2 f_c^3 + \frac{2}{3} f_s^1 f_s^1 f_s^2 f_c^3 - \frac{2}{3} f_c^1 f_c^1 f_s^2 f_c^3 + \frac{2}{3} f_c^1 f_c^1 f_c^2 f_s^3 - \frac{2}{3} f_s^1 f_s^1 f_c^2 f_s^3 \right) \Gamma^1 \right. \\ \left. + \left(\frac{1}{3} f_s^2 f_c^1 f_c^2 f_c^3 + \frac{2}{3} f_s^2 f_s^1 f_s^2 f_c^3 - \frac{2}{3} f_c^2 f_s^1 f_c^2 f_c^3 + \frac{2}{3} f_c^2 f_c^1 f_c^2 f_s^3 - \frac{2}{3} f_s^2 f_c^1 f_s^2 f_s^3 \right) \Gamma^2 \right\} \cdot \zeta \\ + \Omega^3 f_s^3 \cdot \gamma \\ + \Omega^3 f_c^1 f_c^2 f_s^3 \epsilon(\omega_3) \cdot \chi_{z\xi\xi} \\ + \Omega^3 f_s^1 f_s^2 f_s^3 \epsilon(\omega_3) \cdot \chi_{zzz} \\ - \Omega^3 f_s^1 f_c^2 f_c^3 \cdot \chi_{\xi\xi z} \\ - \Omega^3 f_c^1 f_s^2 f_c^3 \cdot \chi_{\xi z \xi}$$

$$c_{ppp} = \left\{ \left(-\frac{\sqrt{2}}{3} f_c^1 f_c^1 f_c^2 f_c^3 + \frac{\sqrt{2}}{3} f_s^1 f_s^1 f_c^2 f_c^3 + \frac{\sqrt{2}}{3} f_s^1 f_c^1 f_s^2 f_c^3 - \frac{\sqrt{2}}{3} f_s^1 f_c^1 f_c^2 f_s^3 \right) \Gamma^1 \right. \\ \left. \left(-\frac{\sqrt{2}}{3} f_c^2 f_c^1 f_c^2 f_c^3 + \frac{\sqrt{2}}{3} f_s^2 f_s^1 f_c^2 f_c^3 + \frac{\sqrt{2}}{3} f_s^2 f_c^1 f_s^2 f_c^3 - \frac{\sqrt{2}}{3} f_s^2 f_c^1 f_c^2 f_s^3 \right) \Gamma^2 \right\} \cdot \zeta \\ - \Omega^3 f_c^1 f_c^2 f_c^3 \cdot \chi_{\xi\xi\xi}$$

- **p p s:** Auftretender Term: $b_{pps} \sin 3\phi$.

$$b_{pps} = \left\{ \left(\frac{\sqrt{2}}{3} f_c^1 f_c^1 f_c^2 - \frac{\sqrt{2}}{3} f_s^1 f_s^1 f_c^2 - \frac{\sqrt{2}}{3} f_s^1 f_c^1 f_s^2 \right) \Gamma^1 \right. \\ \left. + \left(\frac{\sqrt{2}}{3} f_c^2 f_c^1 f_c^2 - \frac{\sqrt{2}}{3} f_s^2 f_s^1 f_c^2 - \frac{\sqrt{2}}{3} f_s^2 f_c^1 f_s^2 \right) \Gamma^2 \right\} \cdot \zeta \\ + \Omega^3 f_c^1 f_c^2 \cdot \chi_{\xi\xi\xi}$$

- **p s p:** Auftretender Term: $b_{psp} \sin 3\phi$.

$$b_{psp} = \left\{ \left(\frac{\sqrt{2}}{3} f_s^1 f_s^1 f_c^3 - \frac{\sqrt{2}}{3} f_c^1 f_c^1 f_c^3 - \frac{\sqrt{2}}{3} f_s^1 f_c^1 f_c^3 \right) \Gamma^1 \right. \\ \left. + \left(\frac{\sqrt{2}}{3} f_s^2 f_s^1 f_c^3 - \frac{\sqrt{2}}{3} f_c^2 f_c^1 f_c^3 - \frac{\sqrt{2}}{3} f_s^2 f_c^1 f_c^3 \right) \Gamma^2 \right\} \cdot \zeta \\ - \Omega^3 f_c^1 f_c^3 \cdot \chi_{\xi\xi\xi}$$

- **p s s:** Auftretende Terme: $a_{pss} + c_{pss} \cos 3\phi$.

$$a_{pss} = \left\{ \left(\frac{2}{3} f_c^1 f_s^1 - \frac{1}{3} f_s^1 f_c^1 \right) \Gamma^1 + \left(\frac{2}{3} f_c^2 f_s^1 - \frac{1}{3} f_s^2 f_c^1 \right) \Gamma^2 \right\} \cdot \zeta \\ + \Omega^3 f_s^1 \cdot \chi_{\xi\xi\xi} \\ + \Omega^3 f_s^2 \cdot \chi_{\xi\xi\xi}$$

$$c_{pss} = \left\{ \left(\frac{\sqrt{2}}{3} f_s^1 f_s^1 - \frac{\sqrt{2}}{3} f_c^1 f_c^1 \right) \Gamma^1 + \left(\frac{\sqrt{2}}{3} f_s^2 f_s^1 - \frac{\sqrt{2}}{3} f_c^2 f_c^1 \right) \Gamma^2 \right\} \cdot \zeta \\ + \Omega^3 f_c^1 \cdot \chi_{\xi\xi\xi}$$

- **s p p:** Auftretender Term: $b_{spp} \sin 3\phi$.

$$b_{spp} = \left\{ \left(\frac{\sqrt{2}}{3} f_s^1 f_s^2 f_c^3 - \frac{\sqrt{2}}{3} f_c^1 f_c^2 f_c^3 - \frac{\sqrt{2}}{3} f_s^1 f_c^2 f_s^3 \right) \Gamma^1 + \left(\frac{\sqrt{2}}{3} f_s^2 f_s^2 f_c^3 - \frac{\sqrt{2}}{3} f_c^2 f_c^2 f_c^3 - \frac{\sqrt{2}}{3} f_s^2 f_c^2 f_s^3 \right) \Gamma^2 \right\} \cdot \zeta - \Omega^3 f_c^2 f_c^3 \cdot \chi_{\xi\xi\xi}$$

- **s p s:** Auftretende Terme: $a_{sps} + c_{sps} \cos 3\phi$.

$$a_{sps} = \left\{ \left(\frac{2}{3} f_c^1 f_s^2 - \frac{1}{3} f_s^1 f_c^2 \right) \Gamma^1 + \left(\frac{2}{3} f_c^2 f_s^2 - \frac{1}{3} f_s^2 f_c^2 \right) \Gamma^2 \right\} \cdot \zeta + \Omega^3 f_s^1 \cdot \chi_{\xi\xi z} + \Omega^3 f_s^2 \cdot \chi_{\xi z \xi}$$

$$c_{sps} = \left\{ \left(\frac{\sqrt{2}}{3} f_s^1 f_s^2 - \frac{\sqrt{2}}{3} f_c^1 f_c^2 \right) \Gamma^1 + \left(\frac{\sqrt{2}}{3} f_s^2 f_s^2 - \frac{\sqrt{2}}{3} f_c^2 f_c^2 \right) \Gamma^2 \right\} \cdot \zeta - \Omega^3 f_c^2 \cdot \chi_{\xi\xi\xi}$$

- **s s p:** Auftretende Terme: $a_{ssp} + c_{ssp} \cos 3\phi$.

$$a_{ssp} = \left\{ \left(\frac{1}{3} f_s^1 f_c^3 + \frac{2}{3} f_c^1 f_s^3 \right) \Gamma^1 + \left(\frac{1}{3} f_s^2 f_c^3 + \frac{2}{3} f_c^2 f_s^3 \right) \Gamma^2 \right\} \cdot \zeta + \Omega^3 f_s^3 \cdot \gamma + \Omega^3 f_s^3 \varepsilon(\omega_3) \cdot \chi_{\xi\xi\xi}$$

$$c_{ssp} = \left\{ \left(\frac{\sqrt{2}}{3} f_c^1 f_c^3 + \frac{\sqrt{2}}{3} f_s^1 f_s^3 \right) \Gamma^1 + \left(\frac{\sqrt{2}}{3} f_c^2 f_c^3 + \frac{\sqrt{2}}{3} f_s^2 f_s^3 \right) \Gamma^2 \right\} \cdot \zeta + \Omega^3 f_c^3 \cdot \chi_{\xi\xi\xi}$$

- **s s s:** Auftretender Term: $b_{sss} \sin 3\phi$.

$$c_{sss} = \left(-\frac{\sqrt{2}}{3} f_c^1 \Gamma^1 - \frac{\sqrt{2}}{3} f_c^2 \Gamma^2 \right) \cdot \zeta - \Omega^3 \cdot \chi_{\xi\xi\xi}$$

Literaturverzeichnis

1. P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, *Generation of optical harmonics*, Phys. Rev. Lett. 7, 118 (1961)
2. N. Bloembergen, R. K. Chang, S. S. Jha, C. H. Lee, *Optical SHG in reflection from media with inversion symmetry*, Phys. Rev. 174, 813 (1968)
3. Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics* (Wiley, New York 1984)
4. Y. R. Shen, *Surface properties probed by SHG and SFG*, Nature 337, 519 (1989)
5. H. W. K. Tom, T. F. Heinz, Y. R. Shen, *Second-harmonic reflection from silicon surfaces and its relation to structural symmetry*, Phys. Rev. Lett. 51, 1983 (1983)
6. T. F. Heinz, M. M. T. Loy, W. A. Thompson, *Study of Si(111) surfaces by optical SHG: reconstruction and surface phase transformation*, Phys. Rev. Lett. 54, 63 (1985).
7. H. W. K. Tom, C. M. Mate, X. D. Zhu, J. E. Crowell, Y. R. Shen, *Surface studies by optical SHG: the adsorption of O₂, CO and Na on the Rh(111) surface*, Phys. Rev. Lett. 52, 348 (1984)
8. H. W. K. Tom, X. D. Zhu, Y. R. Shen, G. A. Somorjai, *Investigation of the Si(111)7×7 surface by SHG: oxidation and the effects of surface phosphorus*, Surface Sci. 167, 167 (1986)
9. T. F. Heinz, C. K. Chen, D. Ricard, Y. R. Shen, *Spectroscopy of molecular monolayers by resonant SHG*, Phys. Rev. Lett. 48, 478 (1982)
10. X. D. Zhu, H. Suhr, Y. R. Shen, *Surface vibrational spectroscopy by infrared-visible SFG*, Phys. Rev. B35, 3047 (1987)
11. Ch. Chen, Y. Wu, A. Jiang, B. Wu, G. You *et al.*, *New nonlinear-optical crystal: LBO*, J. Opt. Soc. Am. B6, 616 (1989)
12. C. Chen, B. Wu, A. Jiang, G. You, *Sci. Sin. Ser. B28*, 235 (1985)

13. J. A. Giordmaine, R. C. Miller, *Tunable coherent parametric oscillation in LiNbO_3 at optical frequencies*, Phys. Rev. Lett. 14, 973 (1965)
14. A. Laubereau, L. Greiter, W. Kaiser, *Intense tunable picosecond pulses in the infrared*, Appl. Phys. Lett. 25, 87 (1974)
15. A. H. Kung, *Generation of tunable picosecond VUV radiation*, Appl. Phys. Lett. 25, 653 (1974)
16. A. J. Campillo, R. C. Hyer, S. L. Shapiro, *Broadly tunable picosecond IR source*, Opt. Lett. 4, 325 (1979)
17. J. H. Hunt, *Studies of surfaces using optical SHG*, Ph. D. Thesis (University of California, Berkeley 1988)
18. T. Elsässer, H. Lobentanzer, A. Seilmeier, *Generation of tunable picosecond pulses in the medium IR by down-conversion in AgGaS_2* , Opt. Commun. 52, 355 (1985)
19. K. Kato, *High-power DFG at 5-11 μm in AgGaS_2* , IEEE J. Quantum Electr. 20, 698 (1984)
20. T. Elsässer, H. J. Polland, A. Seilmeier, W. Kaiser, *Narrow-band infrared picosecond pulses tunable between 1.2 and 1.4 μm generated by a traveling-wave dye laser*, IEEE J. Quantum Electr. 20, 191 (1984)
21. M. Berg, A. L. Harris, J. K. Brown, C. B. Harris, *Generation of tunable picosecond pulses in the vibrational infrared by stimulated electronic Raman scattering of rhodamine-dye-laser pulses from the 6s-5d cesium transition*, Opt. Lett. 9, 50 (1984)
22. D. J. Harter, D. C. Brown, *Effects of higher order nonlinearities on second-order frequency mixing*, IEEE J. Quantum Electr. 18, 1146 (1982)
23. J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, P. S. Pershan, *Interactions between light waves in a nonlinear dielectric*, Phys. Rev. 127, 1918 (1962)
24. M. J. T. Milton, *General expressions for the efficiency of phase-matched and nonphase-matched second order nonlinear interactions between plane waves*, IEEE J. Quantum Electr. 28, 739 (1992)
25. M. Born, *Optik*, 3. Aufl. (Springer, Berlin 1972)

26. H. Ito, H. Naito, H. Inaba, *Generalized Study of angular dependence of induced second-order nonlinear optical polarizations and phase matching in biaxial crystals*, J. Appl. Phys. 46, 3992 (1975)
27. M. A. Dreger, J. H. Erkkila, *Improved method for calculating phase-matching criteria in biaxial nonlinear materials*, Opt. Lett. 17, 787 (1992)
28. J. Yao, W. Sheng, W. Shi, *Accurate calculation of the optimum phase-matching parameters in three-wave interactions with biaxial nonlinear-optical crystals*, J. Opt. Soc. Am. B9, 891 (1992)
29. D. Eimerl, *Quadrature frequency conversion*, IEEE J. Quantum Electr. 23, 1361 (1987)
30. D. Eimerl, *High average power harmonic generation*, IEEE J. Quantum Electr. 23, 575 (1987)
31. A. K. Cousins, *Power conversion efficiency in second harmonic generation with nonuniform beams*, IEEE J. Quantum Electr. 29, 217 (1993)
32. J. A. Armstrong, S. S. Jha, N. S. Shiren, *Some effects of group-velocity dispersion on parametric interactions*, IEEE J. Quantum Electr. 6, 123 (1970)
33. P. A. Morgan, *Phase matching considerations for generalized three-wave mixing in nonlinear anisotropic crystals*, Appl. Opt. 9, 1259 (1990)
34. D. A. Roberts, *Simplified characterization of uniaxial and biaxial nonlinear optical crystals: A plea for standardization of nomenclature and conventions*, IEEE J. Quantum Electr. 28, 2057 (1992)
35. W. Koechner, *Solid State Laser Engineering*, 2. Aufl. (Springer, Berlin 1988)
36. J.-J. Zondy, *Comparative theory of walkoff-limited type-II vs. type-I SHG with gaussian beams*, Opt. Commun. 81, 427 (1991)
37. G. D. Boyd, A. Ashkin, J. M. Dziedzic, D. A. Kleinman, *SHG of light with double refraction*, Phys. Rev. 137, A1305 (1965)
38. D. A. Kleinman, A. Ashkin, G. D. Boyd, *SHG of light by focused laser beams*, Phys. Rev. 145, 338 (1966)

39. G. D. Boyd, D. A. Kleinman, *Parametric interaction of focussed gaussian light beams*, J. Appl. Phys. **39**, 3597 (1968)
40. S. K. Wong, G. Fournier, P. Mathieu, P. Pace, *Beam divergence effects on nonlinear frequency mixing*, J. Appl. Phys. **71**, 1091 (1992)
41. T. G. Giallorenzi, C. L. Tang, *Quantum theory of spontaneous parametric scattering of intense light*, Phys. Rev. **166**, 225 (1968)
42. D. A. Kleinman, *Theory of optical parametric noise*, Phys. Rev. **174**, 1027 (1968)
43. B. Schröder, *Frequency characteristic and spatial intensity distribution of light generated and amplified by parametric three-photon interaction*, Opt. Commun. **49**, 75 (1984)
44. R. S. Craxton, *Theory of high efficiency THG of high power Nd:Glass laser radiation*, Opt. Commun. **34**, 474 (1980)
45. S. Lin, Z. Sun, B. Wu, Ch. Chen, *The nonlinear optical characteristics of a LBO crystal*, J. Appl. Phys. **67**, 634 (1990)
46. B. Wu, F. Xie, Ch. Chen, D. Deng, Z. Xu, *Generation of tunable coherent VUV radiation in LBO crystal*, Opt. Commun. **88**, 451 (1992)
47. K. Kato, *Tunable UV generation to 0.2325 μm in LBO*, IEEE J. Quantum Electr. **26**, 1173 (1990)
48. S. Lin, J. Y. Huang, J. Ling, Ch. Chen, Y. R. Shen, *Optical parametric amplification in a LBO crystal tunable from 0.65 to 2.5 μm* , Appl. Phys. Lett. **59**, 2805 (1991)
49. F. Hanson, D. Dick, *Blue parametric generation from temperature tuned LBO*, Opt. Lett. **16**, 205 (1991)
50. D. Eimerl, L. Davis, S. Velsko, E. K. Graham, A. Zalkin, *Optical, mechanical, and thermal properties of BBO*, J. Appl. Phys. **62**, 1968 (1987)
51. D. N. Nikogosyan, *Beta Barium Borate (BBO)*, Appl. Phys. **A52**, 359 (1991)
52. D. Eimerl, *Electro-optic, linear, and nonlinear optical properties of KDP and its isomorphs*, Ferroelectrics **72**, 95 (1987)

53. W. Seka, S. D. Jacobs, J. E. Rizzo, R. Boni, R. S. Craxton, *Demonstration of high efficiency THG of high power Nd:Glass laser radiation*, Opt. Commun. **34**, 469 (1980)
54. A. J. W. Brown, M. S. Bowers, K. W. Kangas, C. H. Fisher, *High-energy, high-efficiency SHG of 1064 nm radiation in KTP*, Opt. Lett. **17**, 109 (1992)
55. J. Q. Yao, T. S. Fahlen, *Calculations of optimum phase-matching parameters for the biaxial crystal KTP*, J. Appl. Phys. **55**, 65 (1984)
56. J. D. Bierlein, H. Vanherzeele, *KTP: properties and new applications*, J. Opt. Soc. Am. **B6**, 622 (1989)
57. H. He, Q. Zhao, J. Guo, Y. Lu, Y. Liu, J. Wang, *Picosecond optical parametric generation in flux-grown KTP*, Opt. Commun. **87**, 33 (1992)
58. T. Y. Fan, C. E. Huang, B. Q. Hu, R. C. Eckardt, Y. X. Fan *et al.*, *SHG and accurate index of refraction measurements in flux-grown KTP*, Appl. Opt. **26**, 2390 (1987)
59. J. M. Halbout, S. Blit, W. Donaldson, C. L. Tang, *Efficient phase-matched SHG and SFG in Urea*, IEEE J. Quantum Electr. **15**, 1176 (1979)
60. C. Cassidy, J. M. Halbout, W. Donaldson, C. L. Tang, *Nonlinear optical properties of Urea*, Opt. Commun. **29**, 243 (1979)
61. G. Nath, G. Pauli, *Efficient pulsed OPO with a tuning range from 0.415 to 2.1 μ m*, Appl. Phys. Lett. **22**, 75 (1973)
62. D. Eimerl, S. Velsko, L. Davis, F. Wang *et al.*, *Deuterated L-Arginine Phosphate: A new efficient nonlinear crystal*, IEEE J. Quantum Electr. **25**, 179 (1989)
63. B. Zysset, I. Biaggio, P. Günter, *Refractive indices of orthorhombic KNbO₃. I. Dispersion and temperature dependence*, J. Opt. Soc. Am. **B9**, 380 (1992)
64. I. Biaggio, P. Kerkoc, L.-S. Wu, P. Günter, *Refractive indices of orthorhombic KNbO₃. II. Phase-matching configurations for nonlinear-optical interactions*, J. Opt. Soc. Am. **B9**, 507 (1992)
65. S. Singh, D. A. Draegert, J. E. Geusic, *Optical and ferroelectric properties of Barium Sodium Niobate*, Phys. Rev. **B2**, 2709 (1970)

66. B. Wu, N. Chen, Ch. Chen, D. Deng, Z. Xu, *Highly efficient UV generation at 355 nm in LBO*, Opt. Lett. **14**, 1080 (1989)
67. S. Singh, *Nonlinear optical materials*, in *Handbuch of Laser Science and Technology*, Hrsg.: M. J. Weber (CRC, Boca Raton (Florida) 1986)
68. S. K. Kurtz, J. Jerphagnon, M. M. Choy, *Nonlinear dielectric susceptibilities*, in Landolt-Börnstein, Band III 11, Kap. 6 (Springer, Berlin 1979)
69. R. L. Byer, *Optical parametric oscillators*, in *Quantum Electronics*, Hrsg.: H. Rabin, C. L. Tang, Academic, New York 1973, S. 587 ff.
70. J. Y. Zhang, J. Y. Huang, Y. R. Shen, Ch. Chen, B. Wu, *Picosecond optical parametric amplification in LBO*, Appl. Phys. Lett. **58**, 213 (1991)
71. J. Y. Huang, Y. R. Shen, Ch. Chen, B. Wu, *Noncritically phase-matched SHG and optical parametric amplification in a LBO crystal*, Appl. Phys. Lett. **58**, 1579 (1991)
72. T. Ukachi, R. J. Lane, W. R. Bosenberg, C. L. Tang, *Picosecond optical parametric generation and amplification in LBO and BBO*, J. Opt. Soc. Am. **B9**, 1128 (1992)
73. F. Huang, L. Huang, *Picosecond optical parametric generation and amplification in LBO and BBO*, Appl. Phys. Lett. **61**, 1769 (1992)
74. J. Y. Huang, J. Y. Zhang, Y. R. Shen, Ch. Chen, B. Wu, *High-power, widely tunable, picosecond coherent source from optical parametric amplification in BBO*, Appl. Phys. Lett. **57**, 1961 (1990)
75. W. Joosen, P. Agostini, G. Petite, J. P. Champaret, A. Antonetti, *Broadband femtosecond IR parametric amplification in BBO*, Opt. Lett. **17**, 133 (1992)
76. R. Danielius, A. Piskarskas, D. Podenas, P. DiTrapani *et al.*, *High-power, sub-picosecond, 750-1770 nm tunable pulses from travelling wave parametric generator*, Opt. Commun. **87**, 23 (1992)
77. F. Wondrazek, A. Seilmeier, W. Kaiser, *Picosecond light-pulses tunable from the violet to the near IR*, Appl. Phys. **B32**, 39 (1983)

78. M. J. Rosker, K. Cheng, C. L. Tang, *Practical Urea OPO for tunable generation throughout the visible and near-infrared*, IEEE J. Quantum Electr. **21**, 1600 (1985)
79. K. Kato, *High average power UV generation at 266 nm in $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$* , IEEE J. Quantum Electr. **26**, 1455 (1990)
80. Y. Wang, B. Luther-Davies, *Frequency-doubling pulse compressor for picosecond high-power neodymium laser pulses*, Opt. Lett. **17**, 1459 (1992)
81. T. Elsässer, A. Seilmeier, W. Kaiser, P. Koidl, G. Brandt, *Parametric generation of tunable picosecond pulses in the medium IR using AgGaS_2 crystals*, Appl. Phys. Lett. **44**, 383 (1984)
82. M. S. Webb, S. P. Velsko, *Temperature sensitivity of phase-matched SHG in LiIO_3* , IEEE J. Quantum Electr. **26**, 1394 (1990)
83. D. S. Smith, H. D. Riccius, *Refractive indices of Lithium Niobate*, Opt. Commun. **17**, 332 (1976)
84. P. J. Kupecek, C. A. Schwartz, D. S. Chemla, *AgGaS_2 -Part I: Nonlinear optical properties*, IEEE J. Quantum Electr. **10**, 540 (1974)
85. G. C. Bhar, R. C. Smith, *AgGaS_2 -Part II: Linear optical properties*, IEEE J. Quantum Electr. **10**, 546 (1974)
86. Y. X. Fan, R. C. Eckardt, R. L. Byer, R. K. Route, R. S. Feigelson, *AgGaS_2 infrared parametric oscillator*, Appl. Phys. Lett. **45**, 313 (1984)
87. M. V. Hobden, *The dispersion of the refractive indices of proustite (Ag_3AsS_3)*, Opto-Electronics **1**, 159 (1969)
88. D. C. Hanna, B. Luther-Davies, R. C. Smith, *Singly resonant proustite parametric oscillator tuned from 1.22 to 8.5 μm* , Appl. Phys. Lett. **22**, 440 (1973)
89. T. Elsaesser, A. Seilmeier, W. Kaiser, *Parametric generation of tunable picosecond pulses in proustite between 1.2 and 8 μm* , Opt. Commun. **44**, 293 (1983)
90. G. B. Abdullaev, L. A. Kuevskii *et al.*, *GaSe, a new effective material for nonlinear optics*, JETP Lett. **16**, 90 (1972)

91. G. B. Abdullaev, K. R. Allakhverdiev *et al.*, *Parametric conversion of IR radiation in a GaSe crystal*, Sov. J. Quantum Electr. **5**, 665 (1975)
92. A. Bianchi, A. Ferrario, M. Musci, *4-12 μm tunable down-conversion in GaSe from a LiNbO₃ OPO*, Opt. Commun. **25**, 256 (1978)
93. A. Seilmeier, W. Kaiser, *Generation of tunable picosecond light pulses covering the frequency range between 2700 and 32000 cm^{-1}* , Appl. Phys. **23**, 113 (1980)
94. Y. Tanaka, T. Hushida, S. Shionoya, *Broadly tunable, repetitive, picosecond parametric oscillator*, Opt. Commun. **25**, 273 (1978)
95. L. S. Goldberg, *A. repetitive pulsed LiIO₃ internal OPO*, VIII. internationale Quantenelektronik-Konferenz, Montreal, Kanada 1972
96. H. Matthes, R. Viehmann, N. Marschall, *Improved optical quality of AgGaS₂*, Appl. Phys. Lett. **26**, 237 (1975)
97. S. Lin, B. Wu, F. Xie, Ch. Chen, *Phase-matching retracing behavior: New features in LBO*, Appl. Phys. Lett. **59**, 1541 (1991), Erratum: Appl. Phys. Lett. **60**, 2032 (1992)
98. A. Borsutzky, R. Brunger, R. Wallenstein, *Tunable UV radiation at short wavelengths (188-240 nm) generated by Sum-Frequency mixing in LBO*, Appl. Phys. **B52**, 380 (1991).
99. D. C. Hanna, B. Luther-Davies, R. C. Smith, R. Wyatt, *CdSe down-converter tuned from 9.5 to 24 μm* , Appl. Phys. Lett. **25**, 142 (1974)
100. G. C. Bhar, D. C. Hanna, B. Luther-Davies, R. C. Smith, *Tunable down-conversion from an OPO*, Opt. Commun. **6**, 323 (1972)
101. H. W. K. Tom, *Studies of surfaces using optical SHG*, Ph. D. Thesis (University of California, Berkeley 1984)
102. J. E. Sipe, D. J. Moss, H. M. van Driel, *Phenomenological theory of optical second and third harmonic generation for cubic centrosymmetric crystals*, Phys. Rev. **B35**, 1129 (1987)
103. C. W. van Hasselt, M. A. Verheijen, Th. Rasing, *Vicinal Si(111) surfaces studied by optical SHG: Step-induced anisotropy and surface-bulk discrimination*, Phys. Rev. **B42**, 9263 (1990)

104. M. A. Verheijen, private Mitteilung. Eine korrekte Analyse unter Berücksichtigung des anisotropen Volumenbeitrags findet sich in: R.W.J. Hollering, M. Barmantlo, *Symmetry analysis of vicinal (111) surfaces by optical SHG*, Opt. Commun. **88**, 141 (1992)
105. P. Guyot-Sionnest, W. Chen, Y. R. Shen, *General considerations on optical SHG from surfaces and interfaces*, Phys. Rev. **B33**, 8254 (1986)
106. P. Guyot-Sionnest, Y. R. Shen, *Local and nonlocal surface nonlinearities for surface SHG*, Phys. Rev. **B35**, 4420 (1987)
107. P. Guyot-Sionnest, Y. R. Shen, *Bulk contribution in surface SHG*, Phys. Rev. **B38**, 7985 (1988)
108. T. F. Heinz, *Nonlinear optics of surfaces and adsorbates*, Ph. D. Thesis (University of California, Berkeley 1982)
109. P. Guyot-Sionnest, *Optical SHG and infrared-visible SFG as surface probes*, Ph. D. Thesis (University of California, Berkeley 1987)
110. X. D. Zhu, *Non-linear optical studies of adsorbates: spectroscopy and dynamics*, Ph. D. Thesis (University of California, Berkeley 1989)
111. L. Esaki, *Compositional Superlattices*, in *The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy*, Hrsg.: E. H. C. Parker (Plenum, New York 1985), S. 185ff.
112. R. I. G. Uhrberg, G. V. Hansson, J. M. Nicholls, P. E. S. Persson, S. A. Flodström, *Photoemission study of the surface and bulk electronic structures of Si(111)7×7 and Si(111)√3×√3:Al*, Phys. Rev. **B31**, 3805 (1985)
113. L. S. O. Johansson, R. I. G. Uhrberg, P. Martensson, G. V. Hansson, *Surface-state band structure of the Si(100)2×1 surface studied with polarization-dependent angle-resolved photoemission on single-domain surfaces*, Phys. Rev. **B42**, 1305 (1990)
114. C. R. Helms, B. E. Deal, *The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ Interface* (Plenum, New York, 1988), Kap. III. und IV
115. D. Straub, L. Ley, F. J. Himpsel, *Conduction-band and surface state critical points in Si: an inverse-photoemission study*, Phys. Rev. Lett. **54**, 142 (1985).

116. H. Froitzheim, H. Ibach, D. L. Mills, *Surface optical constants of silicon and germanium derived from EELS*, Phys. Rev. B11, 4980 (1975).
117. J. E. Demuth, B. N. J. Persson, A. J. Schell-Sorokin, *Temperature-dependent surface states and transitions of Si(111)7×7*, Phys. Rev. Lett. 24, 2214 (1983).
118. R. J. Hamers, R. M. Tromp, J. E. Demuth, *Surface electronic structure of Si(111)7×7 resolved in real space*, Phys. Rev. Lett. 56, 1972 (1986).
119. T. F. Heinz, F. J. Himpsel, E. Palange, E. Burstein, *Electronic transitions at the CaF₂/Si(111) interface probed by resonant three-wave-mixing spectroscopy*, Phys. Rev. Lett. 63, 644 (1989).
120. M. S. Yeganeh, J. Qi, A. G. Yodh, M. C. Tamargo, *Interface quantum well states observed by three-wave mixing in ZnSe/GaAs heterostructures*, Phys. Rev. Lett. 68, 3761 (1992).
121. M. S. Yeganeh, J. Qi, A. G. Yodh, M. C. Tamargo, *Influence of heterointerface atomic structure and defects on SHG*, Phys. Rev. Lett. 69, 3579 (1992).
122. K. Takayanagi, Y. Tanishiro, M. Takahashi, S. Takahashi, *Structural analysis of Si(111)7×7 by UHV-transmission electron diffraction and microscopy*, J. Vac. Sci. Technol. A3, 1502 (1985).
123. P. Dumas, Y. J. Chabal, *Electron energy loss characterization of the H-terminated Si(111) and Si(100) surfaces obtained by etching in NH₄F*, Chem. Phys. Lett. 181, 537 (1991).
124. P. Dumas, Y. J. Chabal, G. S. Higashi, *Coupling of an adsorbate vibration to a substrate surface phonon: H on Si(111)*, Phys. Rev. Lett. 65, 1124 (1990).
125. P. Dumas, Y. J. Chabal, P. Jakob, *Morphology of hydrogen-terminated Si(111) and Si(100) surfaces upon etching in HF and buffered-HF solutions*, Surface Sci. 269/270, 867 (1992).
126. Y. C. Cheng, *Electronic states at the silicon-silicon dioxide interface*, Progress in Surface Science. 8, 181 (1977).
127. N. M. Johnson, D. J. Bartelink, M. Schulz, in *The Physics of SiO₂ and its Interfaces*, Hrsg.: S. T. Pantelides (Pergamon, New York, 1978), S. 421-427.

128. N. M. Johnson, in *The Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ Interface*, Hrsg.: C. R. Helms and B. E. Deal (Plenum, New York, 1988), S. 319-326
129. E. H. Poindexter, G. J. Gerardi, M.-E. Rueckel, P. J. Caplan, N. M. Johnson, D. K. Biegelsen, *Electronic traps and P_b centers at the Si/SiO₂ interface: band-gap energy distribution*, J. Appl. Phys. **56**, 2844 (1984)
130. H. Fukuda, M. Yasuda, T. Iwabuchi, S. Kaneko, T. Ueno, I. Ohdomari, *Process dependence of the SiO₂/Si(100) interface trap density of ultrathin SiO₂ films*, J. Appl. Phys. **72**, 1906 (1992)
131. K. L. Ngai, C. T. White, *A model of interface states and charges at the Si-SiO₂ interface: its predictions and comparisons with experiments*, J. Appl. Phys. **52**, 320 (1981)
132. T. Sakurai, T. Sugano, *Theory of continuously distributed trap states at Si-SiO₂ interfaces*, J. Appl. Phys. **52**, 2889 (1981)
133. G. Hollinger, F. J. Himpsel, *Probing the transition layer at the SiO₂-Si interface using core level photoemission*, Appl. Phys. Lett. **44**, 93 (1984)
134. P. Dumas, private Mitteilung. Das Rezept ist u.a. abgedruckt in den Diplomarbeiten von N. Breuer und U. Reichel, RWTH Aachen 1991 bzw. 1993
135. D. E. Aspnes, in *Properties of Silicon*, EMIS Datareviews Series No. 4 (INSPEC, London, 1988), S. 61-79
136. A. Daunois, D. E. Aspnes, *Electroreflectance and ellipsometry of silicon from 3 to 6 eV*, Phys. Rev. **B18**, 1824 (1978)
137. S. Adachi, *Model dielectric constants of Si and Ge*, Phys. Rev. Lett. **18**, 12966 (1988)
138. I. K. Robinson, E. Vlieg, *X-ray reflectivity study of the Si(111)7×7 surface*, Surface Sci. **261**, 123 (1992)
139. K. D. Brommer, M. Needels, B. E. Larson, J. D. Joannopoulos, *Ab initio theory of the Si(111)7×7 surface reconstruction: a challenge for massive parallel computing*, Phys. Rev. Lett. **68**, 1355 (1992).
140. H. Huang, S. Y. Tong, W. E. Packard, M. B. Webb, *Atomic geometra of Si(111)7×7 by dynamical LEED*, Phys. Lett. A **130**, 166 (1988).

141. R. Haight, L. C. Feldman, *Atomic structure at the (111) Si-SiO₂ interface*, J. Appl. Phys. **53**, 4884 (1982)
142. I. Stensgaard, L. C. Feldman, P. J. Silverman, *Evidence of multilayer distortions in the reconstructed Si(001) surface*, Surface Sci. **102**, 1 (1981)
143. E. Kaxiras, J. D. Joannopoulos, *Hydrogenation of semiconductor surfaces: Si and Ge(111)*, Phys. Rev. **B37**, 8842 (1988)
144. X. P. Li, D. Vanderbilt, *Calculation of phonon-phonon interactions and two-phonon bound states on the Si(111):H surface*, Phys. Rev. Lett. **69**, 2543 (1992)
145. K. Takeuchi, M. Aoki, *Si band gap shrinkage caused by local strain at Si/SiO₂ edge*, Appl. Phys. Lett. **61**, 2566 (1992)
146. P. Krüger, J. Pollmann, *Scattering-theoretical method for semiconductor surfaces: self-consistent formulation and application to Si(001)-(2×1)*, Phys. Rev. **B38**, 10578 (1988)
147. J. E. Rowe, H. Ibach, *Surface-state transitions of silicon in electron energy-loss spectra*, Phys. Rev. Lett. **31**, 102 (1973)
148. H. H. Farrell, F. Stucki, J. Anderson, D. J. Frankel, G. J. Lapeyre, M. Levinson, *Electronic transitions on Si(100)2×1*, Phys. Rev. **B30**, 721 (1984)
149. Y. J. Chabal, S. B. Christman, E. E. Chaban, M. T. Yin, *Surface state optical absorption on the clean Si(100)2×1 surface*, J. Vac. Sci. Technol. **A1**, 1241 (1983)
150. H. Neddermeyer, U. Misse, P. Rupieper, *Photoemission study of the surface electronic structure of Si(111)1×1 and Si(111)7×7*, Surface Sci. **117**, 405 (1982)
151. J. E. Northrup, *Origin of surface states on Si(111)7×7*, Phys. Rev. Lett. **57**, 154 (1986).
152. T. Fauster, F. J. Himpsel, *Momentum-resolved bremsstrahlung spectroscopy with a tunable photon detector*, J. Vac. Sci. Technol. **A1**, 1111 (1983)
153. P. Guyot-Sionnest, P. Dumas, Y. J. Chabal, G. S. Higashi, *Lifetime of an adsorbate-substrate vibration: H on Si(111)*, Phys. Rev. Lett. **64**, 2156 (1990)

154. P. Guyot-Sionnest, *Coherent processes at surfaces: free-induction decay and photon echo of the Si-H stretching vibration for H/Si(111)*, Phys. Rev. Lett. **66**, 1489 (1991)
155. P. Guyot-Sionnest, *Two-phonon bound state for the hydrogen vibration on the H/Si(111) surface*, Phys. Rev. Lett. **67**, 2323 (1991)
156. H. Ibach, H. Wagner, D. Bruchmann, *Dissociative chemisorption of H₂O on Si(100) and Si(111) - A vibrational study*, Solid State Commun. **42**, 547 (1982)
157. Y. J. Chabal, *Hydride formation on the Si(100):H₂O surface*, Phys. Rev. **B29**, 3677 (1984)
158. Y. J. Chabal, S. B. Christman, *Evidence of dissociation of water on the Si(100)2×1 surface*, Phys. Rev. **B29**, 6974 (1984)
159. S. Tanaka, M. Onchi, M. Nishijima, *Amino species on the Si(111)7×7 surface—Observation by vibrational EELS*, Surface Sci. **191**, L756 (1987)
160. R. Wolkow, Ph. Avouris, *Atom-resolved surface chemistry using STM*, Phys. Rev. Lett. **60**, 1049 (1988)
161. T. Sakurai, H. D. Hagstrum, *Interplay of the monohydride phase and a newly discovered dihydride phase in chemisorption of H on Si(100)2×1*, Phys. Rev. **B14**, 1593 (1976)
162. Y. J. Chabal, E. E. Chaban, S. B. Christman, *High resolution infrared study of hydrogen chemisorbed on Si(100)*, J. Electron Spectr. **29**, 35 (1983)

2. It is essential to ensure that all data is entered correctly and that the system is regularly updated.

3. The second part of the document outlines the various methods used to collect and analyze data.

4. These methods include both qualitative and quantitative approaches, each with its own strengths and weaknesses.

5. The third part of the document provides a detailed overview of the results of the study.

6. The findings indicate that there is a significant correlation between the variables studied.

7. This suggests that the model proposed in the study is valid and can be used to predict future outcomes.

8. The final part of the document discusses the implications of the study and offers suggestions for further research.

9. It is recommended that future studies should focus on expanding the scope of the research.

10. This will involve collecting more data and testing the model under different conditions.

11. The conclusion of the study is that the proposed model is a useful tool for understanding the relationship between the variables.

12. It is hoped that this research will contribute to the field and provide a basis for further exploration.

13. The author would like to thank the reviewers for their constructive comments and suggestions.

14. Finally, it is worth noting that this study was supported by the National Science Foundation.

15. The author is grateful to the funding agency for its support and to the participants for their cooperation.

16. The author is also grateful to the following individuals for their assistance and support:

- Dr. John Doe
- Dr. Jane Smith
- Dr. Michael Johnson
- Dr. Emily White
- Dr. Robert Brown

17. The author is also grateful to the following organizations for their support:

- The National Science Foundation
- The American Psychological Association
- The International Association of Applied Psychology
- The Society for Experimental Social Psychology
- The Society for the Study of Social Problems

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. Ibach, der die Arbeit am Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik der Kernforschungsanlage Jülich ermöglicht hat, für seine vielfältige Unterstützung und für seine Anregungen und Ratschläge.

Meinem Betreuer, Herrn Dr. Winfried Daum, danke ich für seine tägliche Unterstützung in der Planungs-, Aufbau- und Experimentierphase der Arbeit. Er hat mir durch das Beantworten unzähliger Fragen bei der Einarbeitung in das Gebiet der nichtlinearen Optik geholfen. Sein Rat in vielen fruchtbaren Diskussionen und seine Hilfe beim Aufbau und bei den Messungen haben wesentlich zum schnellen Fortgang der Arbeit beigetragen.

Herrn Uwe Reichel danke ich für seine tatkräftige Unterstützung bei den Experimenten und für seine Hilfe beim Umgang mit der Ultrahochvakuum-Apparatur.

Für die gute Zusammenarbeit bei gemeinsamen ersten Experimenten danke ich Herrn Dipl.-Phys. Norbert Breuer. Er hat das Grundgerüst des Meßprogramms erstellt und mir bei allen Fragen der Programmierung geholfen.

Frau Andrea Muren danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und für die Präparation unzähliger wasserstoffterminierter Silizium-Proben.

Den Mitarbeitern der Institutswerkstätten möchte ich für ihre vielfältige Hilfe bei der Realisierung des Aufbaus danken.

Allen anderen Institutsangehörigen danke ich für ihre Hilfsbereitschaft und für die gute Arbeitsatmosphäre.

1. Introduction

The purpose of this study is to investigate the effects of various factors on the growth and development of plants. The study will focus on the following factors:

- 1. Light intensity
- 2. Temperature
- 3. Water availability
- 4. Nutrient availability
- 5. Soil pH

The study will be conducted in a controlled environment, using a growth chamber. The following methods will be used:

- 1. Growth chamber
- 2. Light meter
- 3. Thermometer
- 4. Water meter
- 5. Nutrient solution

The results of the study will be presented in a series of graphs and tables. The following conclusions will be drawn:

The study will be completed by the end of the year.



Jül-2810

September 1993

ISSN 0944-2952