

Optische Ultrakurzzeitspektroskopie
an Phononen
in Übergitterstrukturen

DIPLOMARBEIT

vorgelegt der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Potsdam
Institut für Physik und Astronomie

von
FLORIAN TITZE
geb. 18.05.1985

1. Gutachter: Prof. Dr. Matias Bargheer
2. Gutachter: Dr. Axel Heuer

Inhaltsverzeichnis

1. Einführung	5
2. Physikalische Grundlagen	9
2.1. Photonik	9
2.1.1. Fs-Laserpulse	9
2.1.2. Frequenzverdopplung und Phasenanpassungsbedingung	10
2.1.2.1. Frequenzverdopplung	10
2.1.2.2. Phasenanpassungsbedingung	11
2.1.3. Optische Autokorrelation mit Nichtlinearen Medien	12
2.2. Festkörperphysik	13
2.2.1. Dynamik im Festkörper	13
2.2.1.1. Gitterschwingungen	13
2.2.1.2. Bandstruktur und elektronische Übergänge	15
2.2.1.3. Anregungsdynamik bei ultrakurzer Anregung	18
2.2.2. Übergitter	21
2.2.3. Dielektrische Funktion und Reflektivität als experimentelle Observable	22
2.3. Pump-Probe-Spektroskopie	25
3. Experimente und Ergebnisse	27
3.1. Laserarchitektur und -funktionsweise	27
3.2. Aufbau und Justage des Pump-Probe-Experimentes	28
3.2.1. Herstellung des raum-zeitlichen Überlapps von Pump- und Probe- strahl	29
3.2.1.1. Räumlicher Überlapp	29
3.2.1.2. Zeitlicher Überlapp	30
3.3. Messungen	31
3.3.1. Messung der Pulsdauer mit Autokorrelation	31
3.3.2. Optische Pump-Probe-Experimente an Übergittern	32
3.3.2.1. Messmethodik	32
3.3.2.2. $[\text{BaTiO}_3/\text{SrRuO}_3]_n$ -Übergitter	36
3.3.2.3. $[\text{GaAs}/\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}]_{2000}$ -Übergitter	41
3.3.2.4. $[\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3]_n$ -Übergitter	42
4. Diskussion der Messungen	43
4.1. $[\text{BaTiO}_3/\text{SrRuO}_3]_n$ -Übergitter	43
4.1.1. $[\text{BaTiO}_3/\text{SrRuO}_3]_{25}$	43

4.1.2. [BTO/SRO] ₁₅ ,[BTO/SRO] ₈	48
4.2. [GaAs/Al _{0.4} Ga _{0.6} As] ₂₀₀₀ -Übergitter	52
4.3. Bi ₂ Te ₃ /Sb ₂ Te ₃ -Übergitter	58
5. Zusammenfassung und Ausblick	64
Anhang A. Ergänzung zur Herleitung Optischer und Akustischer Phononenzweig	67
Anhang B. Gunn-Effekt	68
Literaturverzeichnis	69

1. Einführung

Luft-Schall breitet sich in unserer Atmosphäre bei Normaldruck von 101325 Pa und einer Temperatur von 20 °C mit einer Geschwindigkeit von $343 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ ($1235 \frac{\text{km}}{\text{h}}$) aus. Im Jahr 1864 fand sich der deutsche Physiker August Toepler mit der Frage konfrontiert, wie es gelingen könne, eine solche Welle für das menschliche Auge sichtbar zu machen [1]. Zeitliche Abläufe mit Geschwindigkeiten schneller als etwa ein Wimpernschlag ($\approx 0,1 \text{ s}$) sind für dieses bereits zu schnell. Die Fotografie steckte zu dieser Zeit noch in den Kinderschuhen: Die Entwicklung der ersten Kamera-Verschlüsse durch Edward Muybridge, die kurze Belichtungszeiten ermöglichen sollten, erfolgte erst Jahre später. Toepler hatte bereits zuvor mit seiner sogenannten *Schlierenmethode* ein Verfahren entwickelt, mit dem er mittels eines Teleskops Dichtegradienten in Luft beobachten konnte, wenn diese von der Gegenseite mit einer Öllampe beleuchtet wurden. Um damit viel schnellere Dichteschwankungen im Bereich von Schallgeschwindigkeiten abbilden zu können, ersetzte er die Lampe durch einen Blitz, der durch eine Kondensatorentladung erzeugt wurde. Die Schallwelle wurde ebenfalls durch einen Blitz wenige Mikrosekunden zuvor erzeugt. Mit einem auch durch Toepler erfundenen elektrischen Verzögerungs-Schaltkreis (s. Abb. 1.1(a)) war es ihm möglich, nicht nur mit ausreichender Genauigkeit den Abstand zwischen Schallwelle erzeugendem und ausleuchtendem Blitz einzustellen, sondern auch durch Einbau einer Induktionsspule dieses Doppelereignis 10 bis 20 mal in der Sekunde auszulösen. Durch das Teleskop beobachtet simuliert diese Frequenz dem menschlichen Auge zwar noch nicht ganz eine durchgehende Bildfolge, sie reichte Toepler jedoch aus, in Ermangelung teurer fotografischer Ausrüstung das Gesehene Bild abzuzeichnen (s. Abb.1.1(b)). Indem er die Verzögerungszeit zwischen den beiden Blitzentladungen variierte, konnte er schließlich die Schallwelle in verschiedenen Stadien ihrer Ausbreitung stroboskopartig ausleuchten und aufzeichnen. Dieses Prinzip des Auslösens und zeitverzögerten „Ablichtens“ sollte für die Zukunft der zeitaufgelösten Messung von dynamischen Vorgängen in der Natur wegweisend sein, die wesentlich schneller als die Ausbreitung von Schall ablaufen.

Im Jahr 2012 ist die Ultrakurzzeitspektroskopie in der Lage, Bewegungen auf atomarer Größenskala von etwa 0,1 Nanometer, also ein Zehntel eines Milliardstel Meters, „auszuleuchten“, die mit typischen Geschwindigkeiten von 1 km/s ablaufen. Dem voran gingen wichtige technische Entwicklungen, wie die des Lasers von Theodore Maiman im Jahr 1960 [3]. Die Eigenschaft der Kohärenz des Laser-Lichtwellenfeldes war die Grundvoraussetzung, dieses mit Hilfe der Güteschaltung und der Modenkopplung kohärent verstärken und lawinenartig aus dem Resonator auskoppeln zu können. Diese so erzeugten, ultrakurzen Laserpulse mit Pulsdauern im Bereich von derweil Femtosekunden (eine Millionstel Milliardstel Sekunde) übernehmen die Rolle von Toeplers Lichtblitzen knapp 150 Jahre zuvor und sind kurz genug, um schnelle Bewegungen auf atomarer und molekularer Ebene auflösen zu können. Durch Aufteilen jedes dieser Lichtpulse an einem Strahltei-

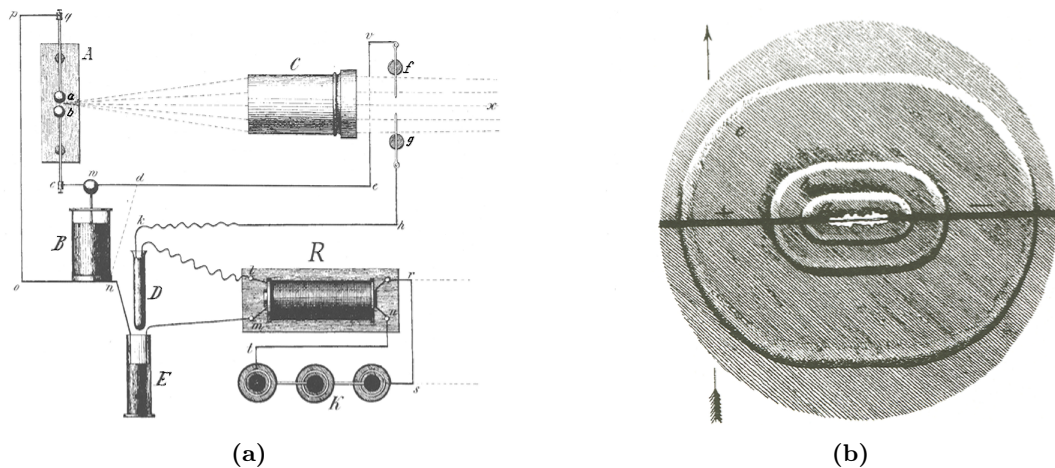


Abbildung 1.1. (a) Toeplers Verzögerungsschaltkreis mit Induktionsspule R , Kondensatoren (Leiden'sche Flaschen) B und D/E , sowie ausleuchtender bzw. Schallwelle erzeugender Funken zwischen den Kontakten $a-b$ bzw. $f-g$. Die Verzögerungszeit konnte durch die Kapazität des variablen Kondensators D/E eingestellt werden, zwei konzentrische, mit Quecksilber gefüllte Glasröhren, bei dem die Glaswand des Inneren als Dielektrikum diente. Die Eindringtiefe von D in E bestimmte die Kapazität. (b) Zeichnung Toeplers, der von ihm im Teleskop beobachteten Schallwellenfronten. Abbildungen aus [2].

ler kann sowohl ein die Dynamik auslösender Puls („Pumppuls“) und einer, der diese „abfragt“ („Probepuls“), erzeugt werden. Die Verzögerung beider Pulse gegeneinander kann aufgrund der Endlichkeit der Lichtgeschwindigkeit c über optische Weglängen justiert werden, wobei $1\ \mu\text{m}$ Strecke mit $1\ \mu\text{m}/c = 3,3\ \text{fs}$ Laufzeit korrespondiert. Durch Aneinanderreihung der zu verschiedenen Verzögerungszeiten gemessenen Abfragesignale entsteht ein zusammenhängendes Bild der beobachteten Dynamik.

Die Ultrakurzzeitspektroskopie hat sich in den vergangenen Jahren als außerordentlich ertragreiches Gebiet der zeitaufgelösten Erforschung von Dynamiken in beliebigen Materialsystemen erwiesen. Innerhalb der Femtochemie beispielsweise konnten in den 1980er Jahren mit Hilfe dieser Methode wertvolle Einblicke über den zeitlichen Ablauf des Ausbildens und Aufbrechens chemischer Bindungen, sowie über die Dynamik chemischer Reaktionen gesammelt werden, die ebenfalls auf Zeitskalen von Femtosekunden ablaufen [4, 5]. Für seine Pionierarbeit auf diesem Gebiet wurde Ahmed Zewail 1999 der Nobelpreis der Chemie zuerkannt. Spektakuläre Erkenntnisse brachte auch die Untersuchung des Chromophors Retinal mittels femtochemischer Methoden durch Schönlein et al. 1991 [6]. Das Retinal bildet an ein Protein gekoppelt das bekannte Rhodopsin-Molekül und ist innerhalb der Netzhaut von Wirbeltieren für die Auslösung des Sehprozesses verantwortlich. Unter Absorption nur eines einzigen Lichtquants findet im Retinal Photoisomerisation statt und das Molekül wechselt von einer geknickten *cis*- in eine gestreckte *all-trans*-Konfiguration. Die Gruppe um Schönlein konnte durch Verwendung eines Femtosekunden-Pump-Probe-Experimentes erstmals nicht nur die Dynamik dieses Umklappprozesses auflösen und dessen Zeitskala auf etwa 200 fs bestimmen, sondern auch

kohärente vibronische Vorgänge bei der Isomerisierung identifizieren, die einen Hinweis auf den Grund für die hohe Quantenausbeute dieser Reaktion lieferten.

Ultrakurze Pulse sind auch bei der Erforschung von Gitterschwingungen im Festkörper unabdingbar, deren Perioden ebenfalls in Bereichen von 100 fs liegen. War es vor der Entwicklung zeitaufgelöster Techniken prinzipiell möglich, deren Frequenz monochromatisch mittels Ramanspektroskopie zu messen, erschließt sich mit der Pump-Probe-Spektroskopie zusätzlich die Zeitdomäne und damit die Phase der Gitterschwingungen. Ein weiterer Vorteil kurzer Pulse ist nämlich, dass diese in beliebigen Materialien kohärente Prozesse induzieren können, wenn die Pulsdauer klein gegen die übliche Zeitskala der entsprechenden Dynamik ist. Dies bedeutet allgemein gesprochen, dass die Dynamik aller anregbaren Ensemble-Mitglieder wie Moleküle in einem Gas oder Gittermoden im Festkörper zum gleichen Zeitpunkt startet. Im Festkörper lassen sich dann durch Beobachtung des Verlusts der kollektiven Phasenbeziehung nach einer gewissen Zeitspanne sowie der Dämpfung der Schwingung Rückschlüsse auf Wechselwirkungsprozesse des Gitters mit anderen Subsystemen, wie z.B. dem elektronischen System, treffen.

Kohärente Phononen im Festkörper ändern zeitlich periodisch die Gitterkonstanten, was direkt mit Ultraschneller Röntgenbeugung (UXRD) messbar ist (z.B. [7, 8, 9]). Dabei ist der abfragende Strahl ein ultrakurzer Puls im Röntgenbereich des elektromagnetischen Spektrums und die Änderung der Gitterkonstante schlägt sich in einer Änderung im Winkel des entsprechenden Bragg-Peaks nieder. Eine indirekte Messung kann dagegen rein optisch über die Änderung der optischen Eigenschaften des Festkörpers (wie Transmission oder Reflektivität) erfolgen, die aus der Anregung resultiert (z.B. [10]). Mit beiden Methoden lassen sich auch spezielle Phononenmoden eines sogenannten Übergitters messen [11]. Dabei handelt es sich um einen künstlichen Festkörper aus mehreren Doppellagen zweier unterschiedlicher Materialien. Diese neue Struktur birgt interessante elektronische und phononische Eigenschaften, die der fs-Pump-Probe-Spektroskopie zugänglich sind.

Diese Arbeit hatte zum Ziel, ein rein optisches Pump-Probe-Experiment in Reflexionsgeometrie zu optimieren, mit dem Änderungen der Reflektivität in Folge einer fs-Anregung zeitaufgelöst aufgezeichnet werden können. Als Lichtquelle diente ein Titan-Saphir-Laser mit einer Repetitionsrate im MHz-Bereich. Diese hohe Pulsrate beschränkte die pro Puls enthaltene Energie zwar auf Bereiche, die in den untersuchten Festkörperstrukturen überwiegend Phononen induzieren, die sich in harmonischer Näherung beschreiben lassen. Andererseits erlaubte die vergleichsweise hohe Pulsrate zusammen mit einer schnellen Variation der Verzögerungszeit eine relativ hohe Sensitivität der Änderung der optischen Reflektivität, die prinzipiell bis zu $\Delta R/R_0 \approx 10^{-9}$ betragen kann. Bei der Messung einiger Übergitterproben mit diesem Aufbau konnte auf bereits bestehende experimentelle Realisierungen von André Bojahr [12] - insbesondere ein LabView-Programm zur Datenerfassung - zurückgegriffen werden.

Die Gliederung dieser Arbeit umfasst im zweiten Teil die Vorstellung einiger relevanter physikalischer Grundlagen der Photonik und der Festkörperphysik, die die Basis zum Verständnis der experimentellen Techniken und der in den Proben stattfindenden Phononenphysik darlegen sollen. Im dritten, experimentellen Teil wird zunächst der Pump-Probe-Aufbau, sowie dessen Justage und charakterisierende Elemente erläutert.

Daraufhin wird das Zustandekommen der Messreihe einer zeitlichen Entwicklung der Reflektivität erklärt und dessen Rohdaten-Behandlung exemplarisch anhand einer Übergitterprobe veranschaulicht. Darauf folgt die Vorstellung der Pump-Probe-Spektren der anderen Übergitter-Proben, die nach gleichem Muster zustande kamen. Im vierten Teil schließt sich eine Diskussion der gewonnenen Daten an, bevor die Ergebnisse im letzten Teil der Arbeit zusammengefasst und Anregungen für zukünftige Vorhaben im Zusammenhang mit diesem Aufbau präsentiert werden.

2. Physikalische Grundlagen

Die für diese Arbeit wichtigen physikalischen Grundlagen werden in den nachfolgenden Kapiteln herausgestellt. Diese teilen sich in solche der Photonik, der Festkörperphysik und der Pump-Probe-Spektroskopie als ein Teilgebiet der Spektroskopie. Innerhalb der Photonik soll zunächst ein kurzer Überblick über die zeitliche und spektrale Form eines fs-Pulses gegeben werden. Desweiteren wurde experimentell der nichtlineare optische Effekt der Frequenzverdopplung verwandt, u.a. um die verwendeten Laserpulse zeitlich mit Hilfe der Autokorrelation zu vermessen. Grundlagen dieser Technik schließen das Kapitel der Photonik. Die Grundlagen der Festkörperphysik widmen sich zunächst den allgemein gültigen Beschreibungen der elementaren Anregungen von Phononen und Elektronen, worauf eine für diese Arbeit zugeschnittene Erläuterung der wichtigsten Prozesse einer ultrakurzen optischen Anregung folgt. Danach werden die sogenannten Übergitter als spezielle Festkörperstruktur behandelt, deren Dynamik in dieser Arbeit zeitaufgelöst mit Hilfe der Pump-Probe-Spektroskopie in Reflexions-Geometrie untersucht werden soll. Auf diese spektroskopische Methodik wird als letztes eingegangen.

2.1. Photonik

2.1.1. Fs-Laserpulse

Das elektrische Feld einer von einem Dauerstrich-Laser erzeugten Lichtwelle mit der Frequenz $\nu = \omega_0/2\pi$ kann als eine Lösung der Maxwell'schen Gleichungen mathematisch durch eine ebene monochromatische Welle

$$E_{cw}(t) = E_0 \cos(\omega_0 t) \quad (2.1)$$

beschrieben werden. Bei Lichtwellen aus einem gepulsten Laser dagegen ist diese ebene Welle mit einer entsprechenden Glockenkurve moduliert:

$$E(t) = E_0 e^{-\Gamma t^2} \cos(\omega_0 t) = E_0 \exp\left[-2 \ln 2 \frac{t^2}{\sigma_t^2}\right] \cos(\omega_0 t). \quad (2.2)$$

Für die experimentell zugängliche Größe, die Intensität, findet man

$$I(t) = I_0 \cdot \exp\left[\frac{-4 \ln 2 t^2}{\sigma_t^2}\right]. \quad (2.3)$$

Hier bezeichnet σ_t die zeitliche Halbwertsbreite¹ des Pulses. Das Spektrum des Pulses ergibt sich durch die Fouriertransformierte aus Gleichung 2.2 zu

$$\tilde{E}(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} E(t)e^{i\omega t} dt = \tilde{E}_0 \cdot \exp\left[\frac{-\pi^2 \sigma_t^2 \nu^2}{2 \ln 2}\right], \quad (2.4)$$

und ist im Frequenzraum wiederum gaußförmig. In einem Spektrometer würde man wiederum die Intensität als

$$\tilde{I}(\nu) = \tilde{I}_0 \cdot \exp\left[\frac{-\pi^2 \sigma_t^2 \nu^2}{\ln 2}\right] \quad (2.5)$$

messen. Multipliziert man die zeitliche Halbwertsbreite aus Gleichung 2.3, mit einer Halbwertsbreite σ_ν , die aus der spektralen Darstellung (Gleichung 2.5) ablesbar ist, so ergibt sich als Konstante das *Puls-Bandbreitenprodukt*.

$$\sigma_t \cdot \sigma_\nu = 2 \ln 2 \cdot \pi^{-1} \approx 0.441. \quad (2.6)$$

Je kürzer ein Laserpuls ist, desto breiter muss er demnach spektral sein. Für den Puls ergibt sich dieser Wert allerdings nur genau dann, wenn er spektral und zeitlich ein perfektes Gaußprofil aufweist, man sagt dann, der Puls befindet sich am Fourier-Limit. In der Realität sorgt die Gruppengeschwindigkeitsdispersion dafür, dass je nach Vorzeichen der Dispersion die höherfrequenten Anteile des Pulses den niederfrequenten beim Durchgang durch diverse optische Medien hinterher- bzw. vorauslaufen. Es entsteht ein sogenannter „gechirpter“, im Zeitraum verbreiteter Puls, dessen Bandbreitenprodukt sich ebenfalls vergrößert.

2.1.2. Frequenzverdopplung und Phasenanpassungsbedingung

2.1.2.1. Frequenzverdopplung

Eine Lichtwelle mit der elektrischen Feldstärke

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t - kz), \quad (2.7)$$

die auf ein dielektrisches Medium fällt, verschiebt die darin befindlichen elektrischen Ladungen mit der Frequenz des Lichtes. Die auf diese Weise induzierten molekularen Dipolmomente sorgen in ihrer Vektorsumme pro Volumen für eine Polarisierung, die sich in der Form einer Potenzreihe als

$$\begin{aligned} \mathbf{P} &= \epsilon_0 [\chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(2)} \mathbf{E}^2 + \chi^{(3)} \mathbf{E}^3 + \dots] \\ &= \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(2)} + \mathbf{P}^{(3)} + \dots \end{aligned} \quad (2.8)$$

darstellen lässt² [13]. Ist der Betrag E der elektrischen Feldstärke klein, verhält sich die Auslenkung der einzelnen Ladungen zu der durch E hervorgerufenen Kraft linear,

¹auch FWHM genannt, von engl. *full width half maximum*

²In der ausführlichen Version dieser Formel für allgemeine anisotrope Medien, erscheint die Suszeptibilität χ^n als Tensor $(n + 1)$ -ter Stufe, der mit den $3 \cdot n$ Gliedern des Feldstärketerms verknüpft wird. Der quadratische Anteil z.B. schreibt sich dann in der Komponentenschreibweise als $P_i^{(2)} = \epsilon_0 \sum_{jk} \chi_{ijk,t} E_j(t) E_k(t)$.

die Polarisation ist als Ergebnis von harmonischen Oszillationen der Ladungen gegen die Atomrümpfe approximierbar und Terme höherer Ordnung in E in Gleichung 2.8 spielen keine Rolle. Zu höheren Feldstärken hin versagt die harmonische Näherung und die nicht-linearen Terme in Gleichung 2.8 beginnen zur Polarisation beizutragen. Dies äußert sich z.B. darin, dass neben den Frequenzkomponenten der ursprünglichen Anregung im emittierten Spektrum zusätzlich Anteile höherer Harmonischer auftauchen.

Nimmt man eine in z -Richtung einfallende, ebene Lichtwelle an, die sich als Überlagerung zweier Wellen mit den gleichen Frequenzen ω zu

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_1 \cos(\omega t + k_1 z) + \mathbf{E}_2 \cos(\omega t + k_2 z) \quad (2.9)$$

ergibt, die an einem bestimmten Ort im Material ein zeitabhängiges Strahlungsfeld $E(t) = E_1 \cos(\omega_1 t) + E_2 \cos(\omega_2 t)$ erzeugt, dann ergibt sich der quadratische Beitrag $P^{(2)}$ in Gleichung 2.8 in Betragsschreibweise zu

$$|P^{(2)}(\omega)| = \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi^{(2)} [(E_1 + E_2)^2 + (E_1 - E_2)^2 \cos(2\omega t)], \quad (2.10)$$

woran die damit im Medium erzeugte Strahlung der doppelten Frequenz (SHG) ablesbar ist [14]. Überlegt man sich außerdem, dass die Intensität der induzierten atomaren Dipolmomente quadratisch mit ihrer Amplitude skaliert, wird an den Gleichungen 2.8 und 2.10 deutlich, dass die Intensität einer erzeugten Oberwelle $I(2\omega)$ proportional zum Quadrat der Intensität der Grundwelle $I^2(\omega)$ und damit proportional zur vierten Potenz der Feldstärken der beteiligten Lichtwellenfelder sein muss. Für diesen Prozess ist ein gepulster Laser geradezu prädestiniert, welcher in dieser Arbeit benutzt wird und auf Subpikosekunden-Zeitskalen um Größenordnungen höhere Spitzenleistungen als gewöhnliche Dauerstrichlaser liefern kann.

2.1.2.2. Phasenanpassungsbedingung

An die Erzeugung höherer Harmonischer ist jedoch noch eine weitere Bedingung geknüpft als eine hohe Lichtleistung. Die von den atomaren Oszillatoren emittierte Dipolstrahlung, welche die Frequenz der Grundwelle ω und die der Oberwelle 2ω enthalte, propagiert mit der Phasengeschwindigkeit $v_{Ph} = \omega/k = c_0/n(\omega)$ bzw. $c_0/n(2\omega)$ durch das Material. Damit die Strahlung der zweiten Harmonischen auch emittiert wird, muss es zwischen Grund- und Oberwelle zur konstruktiven Interferenz kommen, was bei phasengleicher Ausbreitung der Fall ist. Dies ist gleichbedeutend damit, dass sich die k -Vektoren zweier Teilwellen (der Form in Gleichung 2.7) gleicher Frequenz ω zum k -Vektor der Oberwelle mit dem Doppelten dieser Frequenz addieren [14]:

$$\mathbf{k}_3(2\omega) = \mathbf{k}_1(\omega) + \mathbf{k}_2(\omega) \quad (\text{Phasenanpassungsbedingung}) \quad (2.11)$$

Oder wiederum anders ausgedrückt: Grund- und Oberwelle würden im Fall von Phasengleichheit dann den gleichen Brechungsindex $n(\omega) = n(2\omega) = n$ sehen, was allgemein bei Medien mit normaler Dispersion ($n(2\omega) > n(\omega)$) und optischer Isotropie nicht der Fall ist, weshalb auf doppelbrechende, anisotrope Kristalle zurückgegriffen werden muss.

In einem solchen Kristall sieht eine einfallende Lichtwelle mit dem Ausbreitungsvektor \mathbf{k} abhängig von ihrem Einfallswinkel und ihrer Polarisierung verschiedene Brechungsindizes. E-Feldvektoren des Lichtes, die senkrecht zur optischen Achse schwingen, erfahren einen konstanten, \mathbf{k} -richtungsunabhängigen *ordentlichen* Brechungsindex n_o , während solche, die nicht senkrecht auf der optischen Achse stehen, einen *außerordentlichen* Brechungsindex n_a sehen, der abhängig vom Winkel θ zwischen \mathbf{k} und der optischen Achse ist. Diese Bedingung veranschaulicht man sich an einem Brechzahlipsoid, aus dessen Geometrie die Beziehung

$$\frac{1}{n_a^2(\theta, 2\omega)} = \frac{\cos^2 \theta}{n_o^2(\omega)} + \frac{\sin^2 \theta}{n_a^2(2\omega)} \quad (2.12)$$

folgt, wenn n_o für die einfallende Grundwelle gilt und n_a für die frequenzverdoppelte Oberwelle [14]. Es lässt sich nun für zwei Lichtstrahlen gleicher Frequenz ω , die kollinear auf einen doppelbrechenden Kristall einfallen und in ihm eine SHG erzeugen sollen, derjenige sogenannte *Phasenanpassungswinkel* θ bestimmen, bei dem die Phasenanpassungsbedingung³ erfüllt ist. Dies gelingt, wenn in Gleichung 2.12 die Brechungsindizes mit Hilfe der Sellmeier Gleichungen bestimmt werden und nach θ aufgelöst wird. Für die in dieser Arbeit benutzte Wellenlänge des Anrege- und Abfragepulses von $\lambda = 795$ nm, welches in einem BBO-Kristall frequenzverdoppeltes blaues Licht erzeugen soll, muss der Strahl in einem Winkel von ca. $\theta = 29,2^\circ$ zur optischen Achse einfallen, bzw. bei senkrechtem Einfall auf den Kristall, dieser mit dem Winkel θ zu seiner optischen Achse geschnitten sein.

2.1.3. Optische Autokorrelation mit Nichtlinearen Medien

Möchte man einen Femtosekunden-Laserpuls wie in Gleichung 2.3 zeitlich vermessen, so gilt es zu beachten, dass sich dessen Halbwertsbreite um Größenordnungen den Schaltzeiten der modernsten Transistoren entzieht, die derzeit noch im Bereich einiger hundert GHz also einigen Pikosekunden liegen. Photodioden scheiden also für diesen Zweck aus. Man bedient sich deshalb des Verfahrens der Optischen Autokorrelation, bei der ein Puls zeitlich mit sich selbst verglichen wird und nur genau dann in einem Medium ein nichtlineares Sekundärsignal erzeugt, wenn beide zu vergleichende Pulse in hinreichend guter zeitlicher Kongruenz zueinander stehen. Dabei macht man sich eben genau des in den Kapiteln 2.1.2.1 und 2.1.2.2 erläuterten Effektes der Erzeugung von frequenzverdoppelter Strahlung in nichtlinearen Medien zu Nutze, die nur bei genügend hohen Spitzenleistungen des elektrischen Feldes auftritt.

Bei der experimentellen Realisation wird auf das Prinzip der Strahlteilung und anschließender Weglängenvariation eines Strahlarmes (s. Abb. 2.1) zurückgegriffen - für die Pump-Probe-Spektroskopie ein sehr glücklicher Umstand, da diese Geometrie dort prinzipiell ebenfalls zum Einsatz kommt.

Die Variation der Wegstrecke des einen Arms mit Hilfe des verschiebbaren Retroreflektors RF übersetzt sich in eine Variation des relativen Zeitversatzes τ und damit in unterschiedliche relative Ankunftszeiten der beiden Pulse am nichtlinearen Medium

³hier: $2k_o(\omega) = k_a(2\omega)$, d.h. $n_a(2\omega, \theta) = n_o(\omega)$

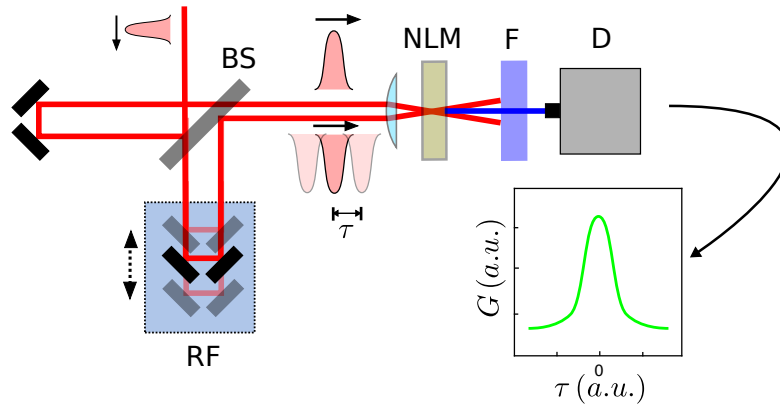


Abbildung 2.1. Typischer Aufbau einer optischen Autokorrelation mit nichtkolinearem Einfall unter Ausnutzung der Frequenzverdopplung in einem nichtlinearen Medium (NLM), mit Strahlteiler BS, variabler Retroreflektor RF, Hochpassfilter F und Detektor D. Darunter das erwartete Autokorrelationssignal in Abhängigkeit des Zeitversatzes τ .

NLM. Dort ist die Konversionseffizienz gerade bei zeitlichem Überlapp $\tau = 0$ maximal und der Detektor misst ein Signal G proportional zur Faltung der Intensitäten der beiden gegeneinander verzögerten Pulse [15]:

$$G(\tau) \sim \int_{-\infty}^{\infty} I(t)I(t - \tau)dt. \quad (2.13)$$

Führt man die Rechnung mit der gaußförmigen Intensitätsverteilung aus Gleichung 2.3 aus, gelangt man wieder zu einer gaußartigen Abhängigkeit

$$G(\tau) \sim \exp \left\{ -\frac{2 \ln 2 \tau^2}{\sigma_t^2} \right\} \quad (2.14)$$

vom Zeitversatz. Der Bruch in der Exponentialfunktion würde mit σ_τ als Halbwertsbreite des Autokorrelationssignals die Form $-4 \ln 2 \tau^2 / \sigma_\tau^2$ annehmen, sodass man zwischen der Halbwertsbreite σ_t des eigentlichen Pulses und der des Autokorrelationssignales σ_τ den folgenden Korrekturfaktor findet:

$$\frac{\sigma_t}{\sigma_\tau} = \sqrt{2}. \quad (2.15)$$

2.2. Festkörperphysik

2.2.1. Dynamik im Festkörper

2.2.1.1. Gitterschwingungen

Die Schwingungsenergie von Gitterebenen im Kristall um ihre Ruhelage ist wie die Energie elektromagnetischer Strahlung quantisiert und kommt nur in ganzzahligen Vielfachen von $\hbar\tilde{\omega}$ vor. Analog zur Elementaranregung des elektromagnetischen Feldes heißt die Elementaranregung des Kristallgitters das *Phonon*. Da die Dispersionsrelation eines

Teilchens mit der Frequenz-Wellenvektor-Abhängigkeit auch wichtige Informationen bezüglich Phasen- und Gruppengeschwindigkeit und damit Propagationsverhalten liefert, wird deren Ableitung am instruktiven Beispiel eines Gitters mit zweiatomiger Basis kurz skizziert.

Wir betrachten den Fall, dass sich an jedem Gitterpunkt eines Kristalls eine Basis aus zwei verschiedenen Atomen mit den Massen M_1 und M_2 befindet. Die Gitterebenen, die durch Atome gleicher Sorten verlaufen seien mit $2s$ indiziert, die nächste Ebene mit $2s+1$ usw. Die Atome spüren ferner bei einer Auslenkung ξ um ihre Ruhelage eine Rückstellkraft, die proportional zu ξ ist und sich ursächlich nur auf die direkt benachbarten Ebenen beziehen soll. Das System aus den entsprechenden Bewegungsgleichungen

$$M_1 \frac{d^2 \xi_{2s+1}}{dt^2} = C \cdot (\xi_{2s} + \xi_{2s+2} - 2\xi_{2s+1}) \quad (2.16)$$

$$M_2 \frac{d^2 \xi_{2s}}{dt^2} = C \cdot (\xi_{2s-1} + \xi_{2s+1} - 2\xi_{2s}) \quad (2.17)$$

führt mit dem Lösungsansatz

$$\xi_{2s+1} = A \cdot e^{i((2s+1)/2 \cdot \tilde{k}a - \tilde{\omega}t)} \quad (2.18)$$

$$\xi_{2s} = B \cdot e^{i(s\tilde{k}a - \tilde{\omega}t)} \quad (2.19)$$

zu einem linearen Gleichungssystem für die Amplituden A und B und damit zu einer Bedingung für die Phononenfrequenz $\tilde{\omega}$, mit der die Koeffizientendeterminante des Gleichungssystems verschwindet:

$$\tilde{\omega}^2 = C \cdot \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm C \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4}{M_1 M_2} \sin^2 \frac{\tilde{k}a}{2}}. \quad (2.20)$$

In dieser Rechnung ist a der Gleichgewichtsabstand zwischen Ebenen gleicher Atomsorte und $\tilde{k} = 2\pi/\tilde{\lambda}$ die Wellenzahl der Gitterschwingung. Das Ziehen der Quadratwurzel aus Gleichung 2.20 offenbart zwei Lösungen, $\tilde{\omega}_-(\tilde{k})$ und $\tilde{\omega}_+(\tilde{k})$, die *Akustischer Zweig* und *Optischer Zweig* der Dispersionsrelation $\tilde{\omega}(\tilde{k})$ genannt werden⁴ (s. Abb. 2.2).

Der optische Zweig trägt seinen Namen, da er Gitterschwingungen beschreibt, bei denen die beiden Atome der Basis gegenphasig schwingen⁵. Handelt es sich bei beiden Atomen um unterschiedlich geladene Ionen, führt jede ihrer gegenphasigen Schwingungen zu einer Änderung des Dipolmomentes zwischen beiden und kann daher als absorbierender/emittierender elektromagnetischer Dipol fungieren.

Wie ersichtlich verschwindet zudem für beide Zweige am Rand der Brillouinzone die Gruppengeschwindigkeit $d\tilde{\omega}/d\tilde{k}$, für den optischen Zweig sogar ebenfalls in der Mitte. Die Moden bilden hier stehende Wellen aus, ein Energietransport im Festkörper ist für diese \tilde{k} -Werte nicht effizient. Dies und der ohnehin flache Verlauf des optischen Zweiges ist der Grund, warum der Wärmetransport im Festkörper überwiegend von freien Ladungsträgern und akustischen Phononen übernommen wird.

⁴Herleitung aus [16]

⁵Dies wird deutlich, wenn man das Amplitudenverhältnis A/B ausrechnet. Im optischen Fall gilt $A/B < 0$ im akustischen $A/B = 1$. Zur Erläuterung, s. Anhang A

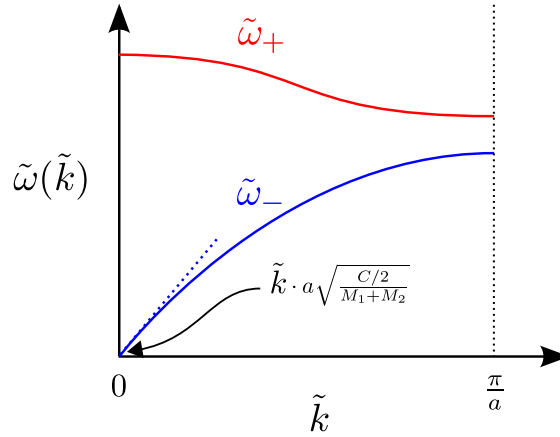


Abbildung 2.2. Dispersionsrelation eines Gitters mit zweiatomiger Basis mit optischem (rot, $\tilde{\omega}_+$) und akustischen Zweig (blau, $\tilde{\omega}_-$). Gezeigt ist der Bereich der 1. Brillouinzone für positive \tilde{k} -Werte. Für kleine \tilde{k} kann der akustische Zweig als linear in \tilde{k} genähert werden (gestrichelte Linie).

Je nach Lage der Schwingungsrichtung zur Ausbreitungsrichtung der Phononen unterscheidet man zwischen longitudinal-akustischen (LA) und longitudinal-optischen (LO), sowie transversal-akustischen (TA) und transversal-optischen Moden (TO).

2.2.1.2. Bandstruktur und elektronische Übergänge

Innerhalb eines Festkörpers, der sich aus einer Vielzahl von Atomen bzw. Molekülen konstituiert, sorgt das Überlappen von Orbitalen der Valenzelektronen für die chemische Bindung. In einem Kristall dessen Abmessungen groß gegen die Gitterkonstante sind, gehören diese Elektronen dann dem Kristall als Ganzen an, sind also über das gesamte Gitter delokalisiert. Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung, die die Dynamik dieser Valenzelektronen getrennt von den dem Gitter angehörigen Elektronen und Atomkernen behandelt, kann zusätzlich noch die Ein-Elektronen-Näherung herangezogen werden. In dieser wird jedes einzelne Elektron als Teil eines Ensembles freier Teilchen in einem periodischen, äußeren Feld genähert. Somit reduziert sich das in die entsprechende Schrödingergleichung (für ein einzelnes Elektron)

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) \right] \Psi_n(\mathbf{r}) = E_n \Psi_n(\mathbf{r}) \quad (2.21)$$

eingehende Potential $U(\mathbf{r})$ auf ein effektives Potential

$$U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{T}) = \sum_{\mathbf{G}} U_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \quad (2.22)$$

mit Gitterperiodizität. Dabei ist \mathbf{T} ist ein beliebiger Translationsvektor im Gitter und \mathbf{G} ein reziproker Gittervektor. Als Eigenzustände ergeben sich die bekannten Blochwellen

$$\Psi_{n,\mathbf{k}_e} = u_{n,\mathbf{k}_e}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}_e \cdot \mathbf{r}}, \quad (2.23)$$

also eine Überlagerung von ebenen deBroglie-Wellen, moduliert mit einem abermals gitterperiodischen Faktor. Geht man mit diesem Ansatz in die Schrödingergleichung (2.21) ein, lassen sich die Energieeigenwerte z.B. mittels $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Theorie berechnen [17], wobei zunächst einfach für $\mathbf{k}_e = 0$ gelöst und anschließend für kleine \mathbf{k}_e störungstheoretisch erweitert wird. Damit ergibt sich mit

$$E_{n,\mathbf{k}_e} = E_{n,0} + \frac{\hbar^2 k_e^2}{2m_n^*} \quad (2.24)$$

eine parabolische Näherung der Bandstruktur um das Brillouizonen-Zentrum mit $k_e = 0$. m_n^* ist dabei die effektive Masse des Elektrons im n -ten Energieband [18, 17].

Abbildung 2.3(a) zeigt exemplarisch die numerisch errechnete Bandstruktur des Halbleiters Galliumarsenid. Elektronen verteilen sich gemäß dem Pauli'schen Ausschlussprinzip (je zwei mit antiparallelem Spin). Bei $T = 0$ K füllen diese die Energieniveaus vom niedrigsten Niveau an beginnend bis zur Fermienergie E_F auf. Allgemein ist die Besetzungswahrscheinlichkeit eines Energieniveaus E_n in Abhängigkeit der Temperatur des Elektronengases durch die Fermiverteilung

$$f(E_n) = \frac{1}{e^{(E_n - E_F)/k_B T} + 1} \quad (2.25)$$

gegeben [16] (s. Abb. 2.3(b)). Durch das Auffüllen der Energieniveaus bei $T = 0$ K ergibt sich das *Valenzband* als Menge von vollständig besetzten und das *Leitungsband* als Menge von teilweise besetzten bzw. leeren Energieniveaus. Bandlücken als Zonen verbotener Energie entstehen als direkte Folge der Gitterperiodizität. Je kleiner diese ist, desto größer wird die Bandlücke, was sich für verschiedene Richtungen im Kristall in verschiedenen großen Bandlücken äußern kann (s. Abb.2.3(a)). Absorbiert nun ein Elektron ein Photon mit der Energie $\hbar\omega > E_g$ kann es vom Valenzband in einen vormals unbesetzten Zustand im Leitungsband wechseln (*Interbandübergang*). In Metallen wird dabei die Coulomb-Wechselwirkung des angeregten Elektrons mit dem zurückbleibenden positiv geladenen Loch abgeschirmt, Elektron und Loch können unabhängig im Kristall diffundieren. Bei Halbleitern fällt diese Abschirmung weg und Elektron und Loch bilden ein gebundenes Paar, *Exziton* genannt. Die Wahrscheinlichkeit des Übergangs ist abhängig von der Besetzungszahl des Ausgangs- und Endbandes, sowie davon, ob der Übergang möglichst senkrecht und an Stellen kleinster Bandlücken erfolgen kann, was durch direkt übereinanderliegende Leitungsbandminima und Valenzbandmaxima begünstigt wird. Dies ist z.B. bei Galliumarsenid am Γ -Punkt ($\mathbf{k}_e = 0$) der Fall, was es zu einem sehr guten *direkten Halbleiter* macht. Sind Leitungsbandminimum und Valenzbandminimum gegeneinander in der k -Dimension verschoben, kann der Übergang bei ausreichender Photonenenergie dennoch angeregt werden, bedarf jedoch der zusätzlichen Anregung eines Phonons (*indirekter Halbleiter*), um Impulserhaltung zu gewährleisten.

Streuprozesse von Elektronen

Zur Herleitung der elektronischen Bandstruktur in Kap. 2.2.1.2 wurde im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung eine Wechselwirkung der Elektronen mit dem Kristallgitter

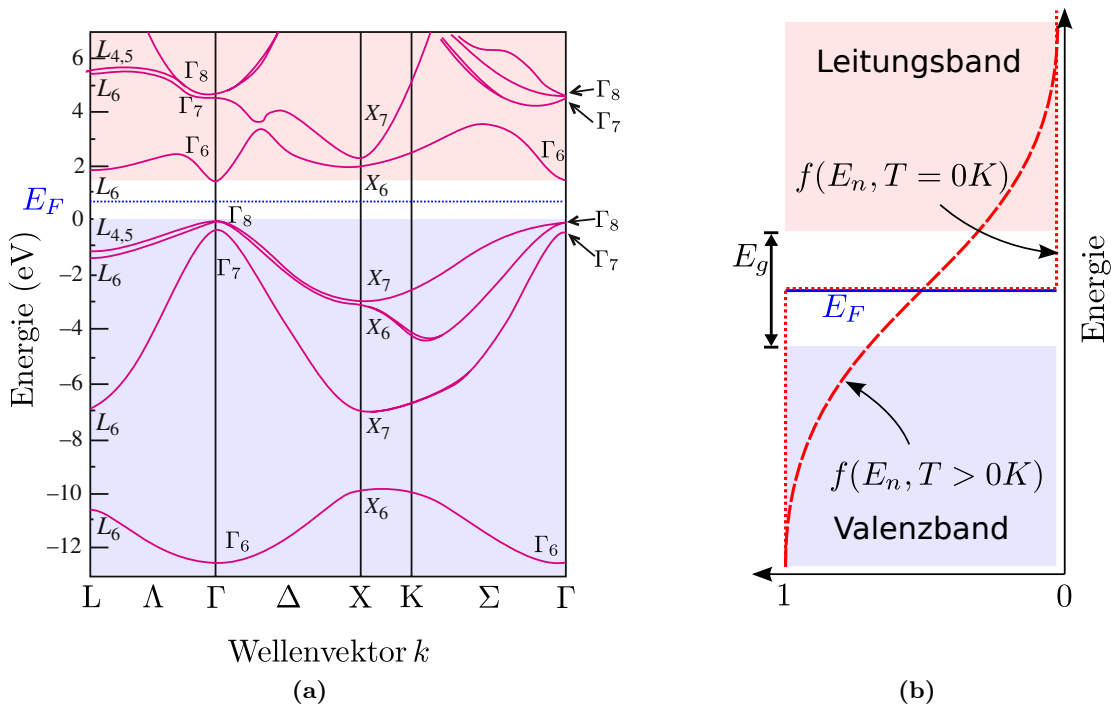


Abbildung 2.3. (a) Errechnete Bandstruktur des Halbleiters Galliumarsenid für die drei Haupt-Symmetrierichtungen ($\overline{L\Lambda\Gamma}$ für [111], $\overline{\Gamma\Delta X}$ für [100] und $\overline{XK\Sigma\Gamma}$ für die [110]-Richtung). Der weiße Bereich markiert die Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband, blau gestrichelt die Fermi-Energie E_F für $T = 0$. Abbildung ähnlich in [17]. (b) Schema der Besetzungswahrscheinlichkeit im Halbleiter. Für $T = 0K$ bildet diese bei E_F die bekannte Fermikannte, die für $T > 0K$ „aufweicht“.

nicht berücksichtigt. Grundsätzlich bei Streuprozessen gilt auch hier der Erhaltungssatz der Wellenvektoren der an der Streuung beteiligten Partner

$$\mathbf{k}_e \pm \tilde{\mathbf{k}} = \mathbf{k}'_e + \mathbf{G}. \quad (2.26)$$

Wird bei der Streuung des Elektrons an einem Photon ersteres aus der 1. Brillouinzone herausgestreut, muss es demnach durch Addition mit einem reziproken Gittervektor \mathbf{G} „korrigiert“ werden [16].

Die Kopplung von Elektronen an akustische Phononen kann quantenmechanisch mit einem Deformationspotential beschrieben werden, welches die Elektronen lokal sehen und welches ihre Eigenwerte und damit die Bandstruktur verschiebt. Die Kopplung von Elektronen an optische Phononen dagegen wird *Fröhlich-Wechselwirkung* genannt und mit dem *Fröhlich-Modell* beschrieben. Dabei wird quantenmechanisch die Wechselwirkungsenergie zwischen dem Dipolfeld der optischen Phononen und der Ladungsdichte der Elektronen als Eigenwertproblem gelöst [19]. Man erhält dabei mit der *Fröhlich-Konstante* ein Maß für die Stärke der Kopplung, die wiederum von der Polarität des Kristalls abhängt.

Der Streuprozess von Elektronen an Phononen ist in dieser Arbeit bei der Erklärung der durch einen Laserpuls induzierten Gitterschwingung relevant. Die Kopplung des zunächst ausschließlich angeregten elektronischen Systems an das Gitter geschieht auf einer Zeitskala von wenigen Femtosekunden [20]. Bei einer Laserpulsbreite von ca. 120 fs kann demnach im Rahmen des Messprozesses von einer instantan mit der Anregung erfolgenden Gitterschwingung ausgegangen werden.

2.2.1.3. Anregungsdynamik bei ultrakurzer Anregung

Setzt man den Festkörper einem intensiven ultrakurzen ($\sigma_t \approx 100$ fs) Laserpuls aus, wird dessen Energie zunächst fast vollständig vom elektronischen System absorbiert. Reicht die Photonenenergie aus, erfolgen dabei im Halbleiter Interbandübergänge und damit die Erzeugung von Elektronen-Lochpaaren, während im Metall aufgrund des bereits besetzten Leitungsbandes Intradbandübergänge stattfinden. Abbildung 2.4(a) veranschaulicht die darauf folgenden Wechselwirkungsprozesse und deren Zeitskalen an einem Halbleiter.

Schon während der Anregung beginnen angeregte Elektronen untereinander durch Stoßwechselwirkung eine Gleichgewichtstemperatur auszubilden. Die neue Gleichgewichtstemperatur unter den jetzt heißen Elektronen sorgt für ein Abflachen der vormals schärferen Fermi-Kante (s. Abb. 2.3(b)). In der letzten Phase der Thermalisierung beginnen bereits Elektronen, mit Phononen zu streuen und auf diese Weise in möglichst tiefe, jedoch noch unbesetzte Niveaus des Leitungsbandes zu relaxieren. Hier gilt ähnlich wie bei der gegenseitigen Phononenstreuung, dass das möglicherweise aus der 1. Brillouinzone herausgestreute Elektron \mathbf{k}'_e mit einem reziproken Gittervektor \mathbf{G} korrigiert werden muss (Umklappprozess). Nach vollständiger Abgabe der Überschussenergie der Elektronen an das phononische System stellt sich zwischen beiden wieder eine Gleichgewichtstemperatur her.

Raman-Anregung

Wie der Anregungsmechanismus von Phononen nach der impulsiven Elektronen-Loch-Erzeugung im Detail zu beschreiben ist, war längere Zeit Gegenstand kontroverser Veröffentlichungen⁶. Zunächst wurde dieser allgemein als eine Raman-Anregung identifiziert. Darin befördert ein Photon ein Elektron vom anfänglichen Energieniveau E_0 in ein angeregtes, virtuelles⁷ Niveau E_E . Bei anschließender Relaxation in ein Niveau größer (kleiner) als E_0 kann das Elektron durch Streuung ein Phonon mit der jeweiligen Differenzfrequenz erzeugen (vernichten), was sich im Spektrum in den bekannten Stokes-(Antistokes)-Linien bemerkbar macht. Voraussetzung ist natürlich, dass die jeweilige Phononenmode optisch aktiv ist. Dieser Vorgang kann auch stimuliert als Vierwellenprozess ablaufen (*ISRS*⁸), wenn im Laserpuls zwei Photonen enthalten sind, deren Differenzfrequenz genau der Frequenz des Phonons entspricht, welches erzeugt wird [22]. Bei ultrakurzen,

⁶Eine Zusammenfassung der Problematik und ein theoretischer Ansatz zur Klärung der Kontroverse findet sich z.B. bei Garret et al. [21]

⁷man spricht von einer resonanten Raman-Anregung wenn E_E reell ist

⁸Abk. für engl. „Impulsive Stimulated Raman Scattering“

spektral sehr breiten Laserpulsen können auf diese Weise auch Phononen mit sehr hoher Frequenz angeregt werden. Der impulsive Charakter der Anregung legt eine feste Phasenbeziehung zwischen den erzeugten Phononen fest und man spricht deswegen auch von Impulsiver Stimulierter Raman Streuung an kohärenten Phononen (*ISRS of coherent phonons*). Hierbei würde man erwarten, dass das Gitter simultan mit der Anregung aus seiner Ruhelage (stoßähnlich) ausgelenkt wird, die Gitterkoordinate zeitlich also einem Sinus-artigen Verlauf folgt. Die auslenkende Kraft ist dabei durch den Laserpuls gegeben, kann also in der Zeit als ein scharfer Peak angesehen werden [21].

Displazive Anregung

Beobachtungen bei resonanten Anregungsexperimenten an opaken Medien wie z.B. Sb, Te, Bi oder Ti_2O_3 (z.B. [23]) offenbarten dagegen eine kosinusartige Phononen-Oszillation, die mit dem resonanten Raman-Mechanismus nicht erklärt werden konnte. Die Gitterschwingung findet hier um eine andere Gleichgewichtslage statt und die auslenkende Kraft ist als Treppenfunktion vorstellbar [21] (s. Abb 2.4(b)). Um diesem Charakter die-

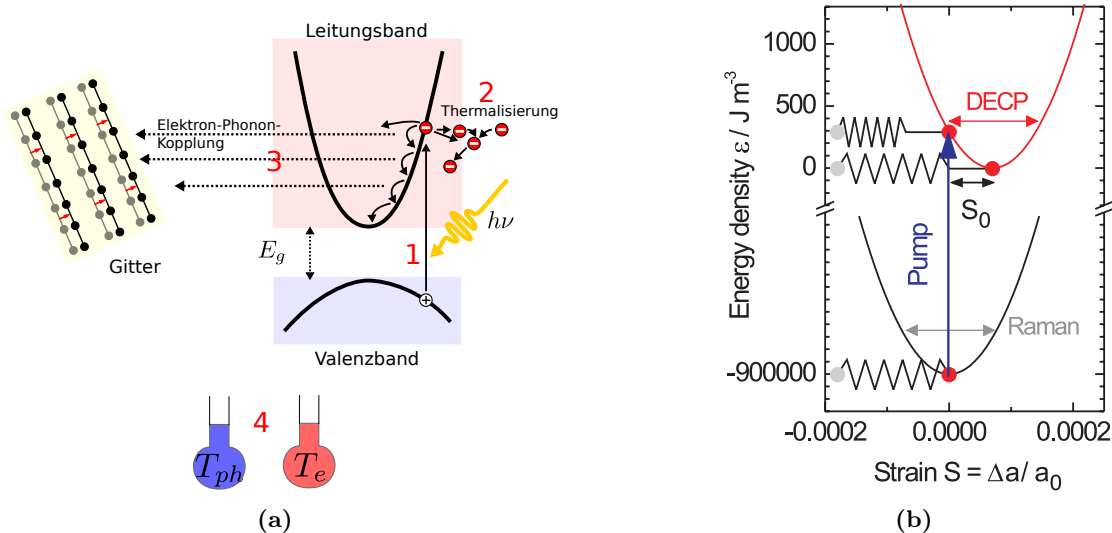


Abbildung 2.4. (a) Ablauf einer impulsiven Anregung mit einem kurzen fs-Laserpuls (hier beispielhaft für einen Halbleiter). Die Interband-Anregung (1) der Elektronen geschieht auf Zeitskalen der Pulsdauer und darunter (100 fs), im Bereich von 10 fs bis etwa 1 ps thermalisieren die Elektronen gemäß einer neuen heißen Fermiverteilung (2), nach 100 fs bis etwa 10 ps geben die Elektronen ihre Energie an das phononische System ab und relaxieren bei Halbleitern Richtung Bandkante (Elektronen-Loch-Rekombination auf Zeitskalen von 1 ns bis 1 μs) (3), beide Systeme erreichen nach etwa wenigen ps eine Gleichgewichtstemperatur (4). Zeitskalen aus [20, 10]. (b) Veranschaulichung einer kohärenten Raman- (schwarz) und einer DECP-Anregung (rot) im Potentialschema der Atome. Die im Material deponierte anregende Energiedichte ϵ ist über der relativen Gitterverzerrung (Strain) dargestellt. Mit Gitterebenenabstand vor der Anregung a_0 und der zusätzlich durch Anregung induzierten Gitterverrückung Δa . Die Federn symbolisieren die Bindungen an die Nachbaratome im Modell einer linearen Kette. Grafik aus [8])

ser Anregung Rechnung zu tragen, ist diese als *Displacive Excitation of Coherent Phonons* (DECP) in die Literatur eingegangen [23, 24]. Das Annehmen eines neuen Gleichgewichtsabstandes wird mit der Neubesetzung antibindender Zustände im Leitungsband durch angeregte Elektronen erklärt, deren Zustände im Valenzband zuvor bindender Natur waren [25]. Die Atome können nach der schnellen Anregung der Elektronen, deren antibindende Zustände einen neuen Gleichgewichtsabstand verlangen, nicht simultan folgen und sehen praktisch mit der Anregung ein neues, verschobenes Potential. Zu beachten ist, dass dieser die atomaren Bindungskräfte abschwächende Prozess innerhalb des Kristalls isotrop ist, d.h. er kann nur solche Phononenmoden anregen, die die Symmetrie des Kristalls erhalten.

Wurden Anregungsmechanismen von Phononen in der Vergangenheit hinsichtlich der Phase studiert und anhand einer sinus- oder kosinusartigen als entweder Raman- oder DECP-artig identifiziert, untermauerten Veröffentlichungen aus jüngster Zeit (z.B. Garret et al. von 1996 [21]) jedoch die Annahme, dass eine DECP-Anregung als absorbierender, resonanter Spezialfall einer Raman-Anregung zu betrachten ist und die das Gitter auslenkende Kraft im Allgemeinen sowohl impulsive, als auch displazive Anteile enthält.

2.2.2. Übergitter

Die in dieser Arbeit untersuchten Festkörper-Proben gehören zu den sogenannten *Übergittern*. Diese wurden theoretisch erstmals 1970 von *Esaki* und *Tsu* erdacht [26], um den sogenannten *Gunn-Effekt* (s. Anhang B) bei beliebigen Halbleitermaterialien zu erzielen [17]. Beim Gunn-Effekt kann das Vorhandensein von lokalen Leitungsbandminima zur Erzeugung von differentiellen elektrischen Widerständen genutzt werden. Dieses Prinzip kommt in den gleichnamigen Gunn-Dioden zum Einsatz. Der Gedanke war, durch die Erhöhung der Periodizität eines Halbleitergitters eine Schrumpfung der elektronischen Brillouin-Zone zu erzielen und damit künstliche relative Leitungsbandminima zu schaffen. Übergitter bestehen im einfachsten Fall aus zwei verschiedenen Materialien A und

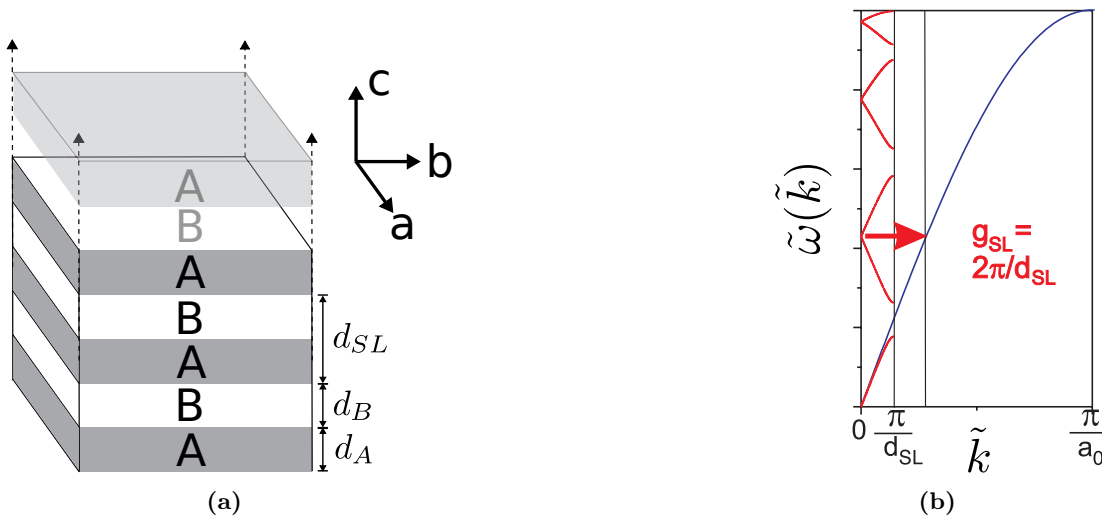


Abbildung 2.5. (a) Schema einer Übergitterstruktur mit Materialien A und B. Die c -Richtung ist die Wuchsrichtung des Übergitters und auch Ausbreitungsrichtung der Übergitter-Phononen. (b) Rückfaltung des akustischen Zweigs (blau) der Brillouinzone im Bulk-Material in die Mini-Brillouin-Zone des Übergitters Abbildung aus [8]

B, die in mehreren dünnen (wenige nm) Lagen der Dicken d_A und d_B alternierend aufeinander geschichtet sind und deren Übergitterperiodizität sich dann als Summe beider Dicken zu $d_{SL} = d_A + d_B$ ergibt (s. Abb. 2.5(a)). Im einfachen Kristall (genannt *Bulk*) beträgt die Breite der 1. Brillouinzone genau $2\pi/a$, wenn a die Gitterkonstante ist. Bei inelastischer Streuung von Licht an Phononen sind hier nur kleine Phononenfrequenzen zugänglich (Brillouinstreuung), da die k -Vektoren der Lichtquanten klein gegen die Abmessung der Brillouinzone sind. Durch künstliche Erhöhung der Gitterperiodizität im Übergitter verkleinert sich die Brillouinzone auf die Breite $2\pi/d_{SL}$ und der akustische Zweig faltet sich in die neue sog. Mini-Brillouinzone (Mini-BZ) des Übergitters zurück (s. Abb. 2.5(b)) [27, 28]. Damit werden akustische Moden im vormaligen Bulk zu optischen Moden im Übergitter mit Ausbreitungsrichtung entlang der Wuchsrichtung⁹, die

⁹c-Richtung in Abb. 2.5(a)

im Experiment mit sichtbarem Licht anregbar und messbar sind. Wie in Abb. 2.5(b) erkennbar, schließen die Zweige des Übergitters (rot) an Stellen von $\tilde{k} = 0$ und $k = \pm \frac{\pi}{d_{SL}}$ nicht nahtlos aneinander an, sondern weisen allgemein Energie-Lücken auf: Zwischen dem Wellenvektor \tilde{k} der Übergitterphononen und ihrer Frequenz $\tilde{\omega}$ findet man im gefalteten Zonenschema die Dispersionsrelation [29]

$$\cos \tilde{k} = \cos \left[\tilde{\omega} \left(\frac{d_A}{v_A} + \frac{d_B}{v_B} \right) \right] - \frac{\zeta^2}{2} \sin \left(\tilde{\omega} \frac{d_A}{v_A} \right) \sin \left(\tilde{\omega} \frac{d_B}{v_B} \right). \quad (2.27)$$

Dabei sind v_A und v_B die Schallgeschwindigkeiten der Übergittermaterialien in ihrer jeweiligen Einkristall-Form. Die Konstante

$$\zeta = \frac{\rho_A v_A - \rho_B v_B}{\sqrt{\rho_A v_A \rho_B v_B}} \quad (2.28)$$

gibt ein auf die Dichten der beiden Konstituenten gewichtetes Maß für den Impedanzunterschied an, der in der Übergitterform zwischen den Schichten für die Energielücken in der gefalteten Dispersionsrelation verantwortlich ist.

Die Herstellung von beinahe störstellenfreien Übergitter-Strukturen von hohem Reinheitsgrad ist heutzutage mit verschiedenen Verfahren möglich. Bei der Molekularstrahlepitaxie (MBE) wird in einem Hochvakuum das zu beschichtende Material durch Erhitzung in die Gasphase überführt und auf das Substrat bzw. schon bestehende Schichten aufgedampft. Bei der sog. *pulsed laser deposition* (PLD) dagegen werden mit einem gepulsten Laser mit ausreichend hoher Pulsenergie die Oberflächenatome auf einem Kristall des Ausgangsmaterials ionisiert und abgetragen. Es entsteht eine Plasmawolke, in welche die zu beschichtende Oberfläche positioniert wird. Über die Anzahl der ionisierenden Pulse lässt sich dann die aufgedampfte Schichtdicke fein einstellen. Da nun wie beschrieben die elektronische und phononische Dispersionsrelation entscheidend u.a. von d_A und d_B abhängig ist, ist man heutzutage in der Lage, mit Hilfe speziell konstruierter Übergitter gewünschte Charakteristika von Proben-Antworten auf externe Anregungen zu stimulieren [27]. So können z.B. durch gezielte Dotierung der einzelnen Schichtsorten Halbleiter-Übergitter mit unterschiedlich großer Bandlücke geschaffen werden („Quantenwells“), was die Transporteigenschaften von Ladungsträgern über die Übergitterschichten hinweg beeinflusst. Weiterhin lässt sich über die Auswahl der Atomsorten, im Speziellen z.B. bezüglich der Atommassen, Einfluss auf die Phononenfrequenzen und damit auf die thermische Leitfähigkeit nehmen.

2.2.3. Dielektrische Funktion und Reflektivität als experimentelle Observable

Möchte man die Dynamik auf mikroskopischer Ebene innerhalb eines von einem Laserpuls angeregten Materials messen, steht folgende Frage im Mittelpunkt: Wie nehmen die mit der Anregung ausgelösten und in den vergangenen Kapiteln beschriebenen elektronischen und phononischen Prozesse auf atomarer Ebene Einfluss auf die experimentellen Observablen wie Reflektivität oder Transmission? Als eine Schnittstelle zwischen diesen

makroskopischen Eigenschaften und den mikroskopischen kann die materialabhängige, komplexwertige dielektrische Funktion

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_r + i\epsilon_i = (n_r + in_i)^2 \quad (2.29)$$

gesehen werden, die im Allgemeinen abhängig von der Wellenlänge des Lichtes und in anisotropen Medien zudem noch eine tensorielle Größe ist. Sie ist definiert als das Quadrat des ebenso komplexwertigen Brechungsindex n (bei magnetischer Permeabilität $\mu = 1$). Die dielektrische Funktion gibt an, wie ein Material auf ein externes elektrisches Feld $\mathbf{E}(\omega)$ mit einer dielektischen Verschiebung $\mathbf{D}(\omega)$ antwortet:

$$\mathbf{D}(\omega) = \epsilon(\omega)\mathbf{E}(\omega). \quad (2.30)$$

Sie ist über den komplexen Brechungsindex $n = n_r + in_i$ mit der in dieser Arbeit wichtigen Größe der Reflektivität R durch

$$R = \frac{(1 - n_r)^2 + n_i^2}{(1 + n_r)^2 + n_i^2} = \frac{I_R}{I_0} \quad (2.31)$$

verknüpft [30], die das Verhältnis von reflektierter Intensität I_R zu einfallender Intensität I_0 angibt. Unter Anregung mit einem fs-Laserpuls finden die in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Prozesse statt, u.a. Anregung von Ladungsträgern (Inter- und Intradbandübergänge), Erzeugung von Elektronen-Loch-Paaren in Halbleitern, sowie Kopplung des elektronischen Systems an Gitterschwingungen und damit eine kohärente Gitteroszillation. All diese Prozesse leisten einen Beitrag zur Änderung der dielektrischen Funktion und damit zu einer Änderung der Reflektivität ΔR . Ist diese Änderung der Reflektivität, also die Differenz zwischen der Reflektivität $R(t)$ im angeregten und der im nicht angeregten Zustand R_0 , klein gegen R_0 , dann lässt sie sich wegen $R = R(\epsilon)$ allgemein in erster Ordnung schreiben als [31]

$$\Delta R(t) = \left(\frac{\partial R}{\partial \epsilon_r} \right) \cdot \Delta \epsilon_r(t) + \left(\frac{\partial R}{\partial \epsilon_i} \right) \cdot \Delta \epsilon_i(t). \quad (2.32)$$

Im Rahmen einer DECP-Anregung wird die transiente Änderung der Reflektivität in Folge der Anregung dann durch Beiträge der drei oben genannten Prozesse modelliert: Die Erhöhung der Anzahl $N(t)$ der Elektronen im Leitungsband, die Erhöhung der Elektrentemperatur T_e , sowie die Änderung in der sog. Gleichgewichts-Kernkoordinate $Q_0(t)$, die für die neue ausgelenkte Position der Gitterebenen steht ($Q_0 = 0$ für den Fall vor der Anregung). Dieser dritte Beitrag repräsentiert die Änderung der Reflektivität in Folge der Gitterschwingung, die durch die Elektron-Phonon-Kopplung wenige 10 fs nach Beginn der elektronischen Anregung einsetzt. Man kann also für kleine Änderungen der Reflektivität folgenden Ausdruck [24] formulieren:

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{1}{R_0} \left[\left(\frac{\partial R}{\partial N} \right) N(t) + \left(\frac{\partial R}{\partial T_e} \right) \Delta T_e(t) + \left(\frac{\partial R}{\partial Q} \right) Q(t) \right]. \quad (2.33)$$

Die hier notierten drei Terme sind jedoch nicht voneinander unabhängig: Die Bevölkerung antibindender Leitungsband-Zustände (und damit N) wird als Hauptursache für

die Änderung der Gleichgewichts-Kernkoordinate Q_0 interpretiert und eine lineare Abhängigkeit

$$Q_0(t) = \kappa N(t) \quad (2.34)$$

angesetzt. Für die Gitterebenen postuliert man, dass sie mit einem gedämpften Oszillatormodell mit linearer Rückstellkraft beschrieben werden können:

$$\ddot{Q}(t) = -\tilde{\omega}_0^2[Q(t) - Q_0(t)] - 2\gamma\dot{Q}(t). \quad (2.35)$$

Dabei ist $\tilde{\omega}_0$ deren Eigenfrequenz, und γ eine Dämpfungskonstante. Die Zahl der angeregten Ladungsträger $N(t)$ wird als

$$N(t) \sim \Phi_{pump} \int_0^\infty g(t - \tau) e^{-\beta\tau} d\tau \quad (2.36)$$

ausgedrückt. Dies stellt eine Faltung des zeitlichen Profils g des Pumpulses (z.B. eine Gaußfunktion) mit einem exponentiellen Abfall dar. τ ist hierbei der zeitliche Abstand zwischen der Anregung und einem zweiten Laserpuls, der die Reflektivität messen soll. Φ_{pump} ist die pro Anrege-Puls und Fläche enthaltene Energie. Für die Änderung der Temperatur ΔT_e nimmt man qualitativ einen ähnlichen Verlauf an.

Die in den Gleichungen 2.29, 2.31, 2.34 getroffenen Annahmen werden zusammen mit der Lösung der Differentialgleichung in 2.35 in Gleichung 2.33 verarbeitet. Da der nach dem Anregepuls auftreffende, reflektierte Abfragepuls nicht ideal δ -förmig in der Zeit ist, müssen die einzelnen Beiträge in Gleichung 2.33 noch zeitlich über die Pulsbreite gemittelt werden [24]. Man findet abschließend für die zeitlich gemittelte Änderung der Reflektivität:

$$\frac{\overline{\Delta R(t)}}{R_0} = A e^{-\beta t} + B \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 + \beta^2 - 2\gamma\beta} \left[e^{-\beta t} - e^{-\gamma t} \left(\cos(\Omega t) - \frac{\beta - \gamma}{\Omega} \sin(\Omega t) \right) \right]. \quad (2.37)$$

Hierbei ist $\Omega = \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2}$ und die Faktoren A und B skalieren dabei mit

$$A \sim \frac{1}{R_0} \left[\left(\frac{\partial R}{\partial \epsilon_r} \right) \left(\frac{\epsilon_r}{\partial N} \right) + \left(\frac{\partial R}{\partial \epsilon_i} \right) \left(\frac{\epsilon_i}{\partial N} \right) \right] \Phi_{pump}, \quad (2.38)$$

$$B \sim \frac{1}{R_0} \left[\left(\frac{\partial R}{\partial \epsilon_r} \right) \left(\frac{\epsilon_r}{\partial Q} \right) + \left(\frac{\partial R}{\partial \epsilon_i} \right) \left(\frac{\epsilon_i}{\partial Q} \right) \right] \kappa \Phi_{pump}, \quad (2.39)$$

spiegeln also die Abhängigkeit der Reflektivitätsänderung vom komplexen Brechungsindex wieder, der seinerseits sowohl von der Koordinate Q der Gitterschwingungen, als auch der Anzahl N der angeregten Zustände abhängig ist. In dem abschließenden Ausdruck von $\overline{\Delta R(t)}/R_0$ in Gleichung 2.37 kann man zwei Haupt-Beiträge ausmachen: Zum Einen einen nichtoszillatorischen, mit A skalierenden, der demnach von der elektronischen Anregung herrührt und nach der Anregung exponentiell abklingt, indem die Elektronen ihre Energie an das Gitter abgeben. Zum anderen einen gedämpften, oszillatorischen Anteil, der die Änderung der Kernkoordinate repräsentiert, die aus der Wechselwirkung des elektronischen mit dem phononischen System resultiert.

Die Ergebnisse von Anrege-Abfrage-Experimente an opaken Bismuth-, Tellur- und Antimon-Proben, die 1992 von der Gruppe um H.J. Zeiger durchgeführt wurden [24], zeigten eine gute Übereinstimmung mit diesem Modell und wie wir sehen werden, liefern auch die in dieser Arbeit vermessenen Proben eine qualitative Übereinstimmung mit dem sich in Gleichung 2.37 ergebenden zeitlichen Verlauf der Reflektivitätsänderung.

Das hier von Zeiger vorgestellte Modell gilt strenggenommen vornehmlich für Halbleitermaterialien, bei denen, wie in Gleichung 2.33 und 2.34 zu sehen ist, die Änderung der Gleichgewichtskoordinate $Q_0(t)$ im Wesentlichen durch die Anregung von Valenzbandelektronen verursacht wird. In Metallen würde man dagegen eher $Q_0 \sim c_{ph} \cdot T_{ph}(t)$ ansetzen, d.h. die Temperatur des Phononengases stellt hier den entscheidenden Beitrag dar. Dennoch ändert sich dann der vorhergesagte qualitative Verlauf der Reflektivitätsänderung nicht hinsichtlich des oszillatorischen und nichtoszillatorischen Anteils [24].

2.3. Pump-Probe-Spektroskopie

Hierbei handelt es sich um eine weit verbreitete und nützliche spektroskopische Technik, um beliebige ultraschnelle¹⁰ Dynamiken in einem bestimmten Material als Antwort einer schnell erfolgenden Anregung zeitlich abzubilden. In der einfachsten Form dieser Technik trifft dabei ein ultrakurzer Lichtpuls zum Zeitpunkt $t = 0$ auf eine Probe und regt diese in einen beliebigen Nicht-Gleichgewichtszustand an (im Folgenden *Pumpimpuls* genannt). Ein zweiter Lichtpuls aus der gleichen Lichtquelle trifft einige Zeit τ später (τ wird im Folgenden auch *Delay* genannt) ebenfalls auf die gleiche Stelle auf der Probe auf (s. Abb. 2.6(a)).

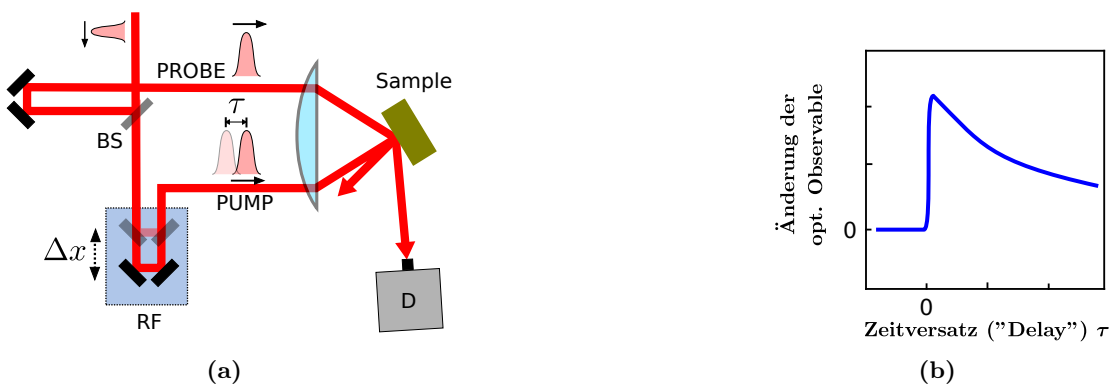


Abbildung 2.6. (a) Typischer Aufbau eines Pump-Probe-Experimentes mit Strahlteiler (BS) und Retroreflektor (RF) auf einem beweglichen Schlitten, der die optische Weglänge Δx des Pumpimpulses variiert. Daraus resultiert der relative Zeitversatz $\tau = \frac{2\Delta x}{c}$ zwischen Pump- und Probestrahl. In dieser Darstellung wird als sich ändernde optische Observable die Reflektivität mit dem Detektor D gemessen. (b) Typisches Verhalten einer zeitlichen Entwicklung einer optischen Observable nach der Anregung, mit plötzlichem Anstieg und relaxierender Flanke.

¹⁰schneller als elektronische Schaltzeiten, also im fs-Bereich

Dieser zweite Puls (im Folgenden *Probepuls* genannt) soll den durch den Pumpuls induzierten Nicht-Gleichgewichtszustand über die damit verbundene Änderung der optischen Eigenschaften (z.B. die Reflektivität aus vorherigem Kapitel) der Probe messen [22]. Der Probepuls muss dabei weniger Energie enthalten als der Pumpuls. Zum einen, um selbst möglichst wenig Dynamik im Material zu induzieren, zum anderen, um dem Pumpuls nicht zu viel Energie zu nehmen, da beide wie bereits erwähnt aus der gleichen Quelle stammen, und man mit dem gegebenen Lasersystem prinzipiell möglichst viel Energie mittels des Pumpulses im Material deponieren möchte, um eine starke optische Antwort zu erhalten. Der Probepuls darf aber auch nicht zu schwach sein, da sonst die Messstatistik darunter leiden könnte.

Misst man auf diese Weise die Änderung der optischen Observable in Abhängigkeit des Zeitversatzes τ , gelangt man zu einem Abbild der zeitlichen Entwicklung dieser Observablen, welches schematisch in Abb. 2.6(b) gezeigt ist.

3. Experimente und Ergebnisse

3.1. Laserarchitektur und -funktionsweise

Als Laserquelle diente der kommerzielle Titan-Saphir-Laser „MaiTai“ der Marke Spectra-Physics. Dabei handelt es sich um ein weit verbreitetes Lasersystem, bei dem ein frequenzverdoppelter Nd:YVO₄-Dauerstrich-Diodenlaser¹ grünes Licht ($\lambda = 532 \text{ nm}$) mit einer Leistung von $P > 10 \text{ W}$ in einen Titan-Saphir-Kristall pumpt. In diesem mit Ti₂O₂-Molekülen dotierten Al₂O₃-Kristall tragen im Wesentlichen Fluoreszenzübergänge des Ti³⁺-Ions zur benötigten Besetzungsinversion bei. Zusammengenommen ergeben diese Übergänge ein breites Emissionsspektrum, welches sich zwischen etwa. 650 und 1100 nm mit einem Maximum bei ca. 800 nm erstreckt (s. Abb. 3.1) und dem Laser damit nicht nur eine breitbandige Durchstimbarkeit, sondern auch ein gutes Vermögen zur Erzeugung kurzer Pulse verleiht.

Um die im Resonator anschwingenden Moden aktiv zu koppeln und damit Pulsbetrieb zu erreichen, nutzt der Mai-Tai-Laser einen akustooptischen Modulator (AOM). Dabei wird die inverse Umlaufzeit

$$\tau_{round}^{-1} = \frac{c_0}{2L_{res}} \quad (3.1)$$

der longitudinalen Moden im Resonator kontinuierlich gemessen und an den AOM weitergegeben, der genau mit dieser Frequenz schaltet und die Resonatorgüte sprunghaft ansteigen lässt (Güteschaltung, engl. „Q-Switching“). In Gleichung 3.1 ist L_{res} die optische Resonatorlänge und c_0 die Vakuumlichtgeschwindigkeit. Die angeschwungenen Moden können sich daher zu Zeitpunkten, die mit der AOM-Frequenz gegeben ist, kohärent verstärken und kurze Pulse ausbilden, die aus dem Resonator als Pulszug mit Zeitabstand τ_{round} ausgekoppelt werden können (s. Abb. 3.2). Für den MaiTai-Laser beträgt dieser Zeitabstand etwa $\tau_{round} = 12,5 \text{ ns}$, was einer Repetitionsrate von $\nu_{rep} = 80 \text{ MHz}$ entspricht.

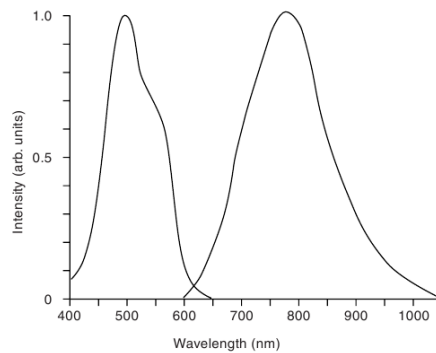


Abbildung 3.1. Absorptions- (links) und Emissionsspektrum (rechts) von Ti³⁺ aus [32]. Im Bereich des Überlapps zwischen 600 und 650 nm findet keine Laseraktivität statt.

¹Nd:YVO₄ = Neodym-Yttrium-Vanadat

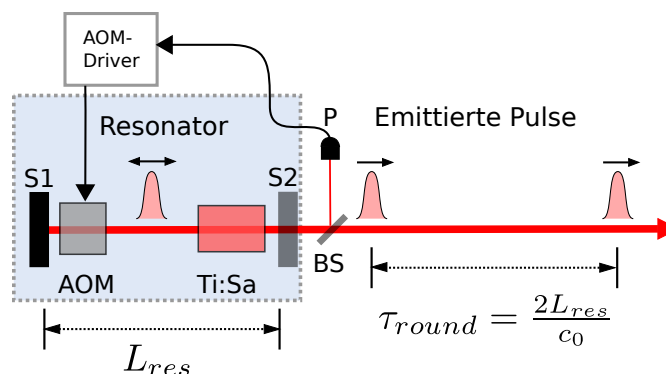


Abbildung 3.2. Schema eines gängigen Laseraufbaus für den Pulsbetrieb. Im Laserresonator der Länge L_{res} , der durch einen hochreflektierenden Spiegel (S1) und einen transparenteren Auskoppelspiegel (S2) begrenzt wird, befindet sich als Lasermedium ein Ti:Sa-Kristall und als modenkoppelndes Element der akustooptische Modulator (AOM). Dessen Modulationsfrequenz richtet sich nach der aktuell von Photodiode P gemessenen Umlauffrequenz (*regeneratives Mode-Locking*) [32]. Die Resonatorlänge bestimmt maßgeblich die Umlaufzeit τ_{round} und damit die Repetitionsrate des Lasers. Grafik ähnlich in [33] und [32].

3.2. Aufbau und Justage des Pump-Probe-Experimentes

Der Aufbau des in dieser Arbeit zum Einsatz kommenden Pump-Probe-Experimentes ist in Abb. 3.3 dargestellt. Das vom MaiTai-Laser kommende, mit 80 MHz gepulste, p-polarisierte² Licht wird zunächst an einem Strahlteiler (BS1) im Verhältnis 90:10 je in einen anregenden Pumpstrahl und in einen abfragenden Probestrahl aufgeteilt. Ersterer wird durch den Strahlteiler transmittiert, über einen oszillierenden Retroreflektor³ (im Folgenden „Shaker“, SH) gelenkt und sein räumliches Profil ggf. mit Hilfe eines Teleskops so justiert, dass er nach Passieren eines Polarisators (P1) und Fokussierung mit einer konvexen Linse in der gewünschten Größe auf die Probe (S) treffen und diese anregen kann. Der Polarisator P1 ist so eingestellt, dass er nur p-polarisiertes Licht passieren lässt. Die Reflexion des Pumpstrahls an der Probe ist für das weitere Experiment nicht mehr wichtig und wird geblockt.

Als Probestrahl dagegen gilt der am Strahlteiler BS1 reflektierte Strahl. Dieser wird über eine lineare Verschiebestrecke (im Folgenden „Stage“, LS) geschickt und erreicht einen 50:50-Strahlteiler (BS2). Die Polarisationsrichtung des wiederum dort reflektierten Anteils wird an einer $\frac{\lambda}{2}$ -Platte um 90 Grad gedreht und am Polarisator P2 in s-Richtung fixiert, bevor er auf der Probe (S) exakt in der Mitte des auftreffenden Pumpstrahls als abfragender Strahl fokussiert wird.

Der an der Probe reflektierte Probestrahl wird von einer Sammellinse eingesammelt und durchläuft den Polarisator P3, der wiederum so eingestellt ist, dass er bei geblocktem Probestrahl minimale Intensität transmittiert, die im Wesentlichen von an der Probe

²p-polarisiert bedeutet in diesem Fall, dass der E-Feldvektor des Lichtes parallel zur Labortischebene schwingt, s-polarisiert entsprechend senkrecht.

³Modell „Scan Delay 150“ der Marke APE

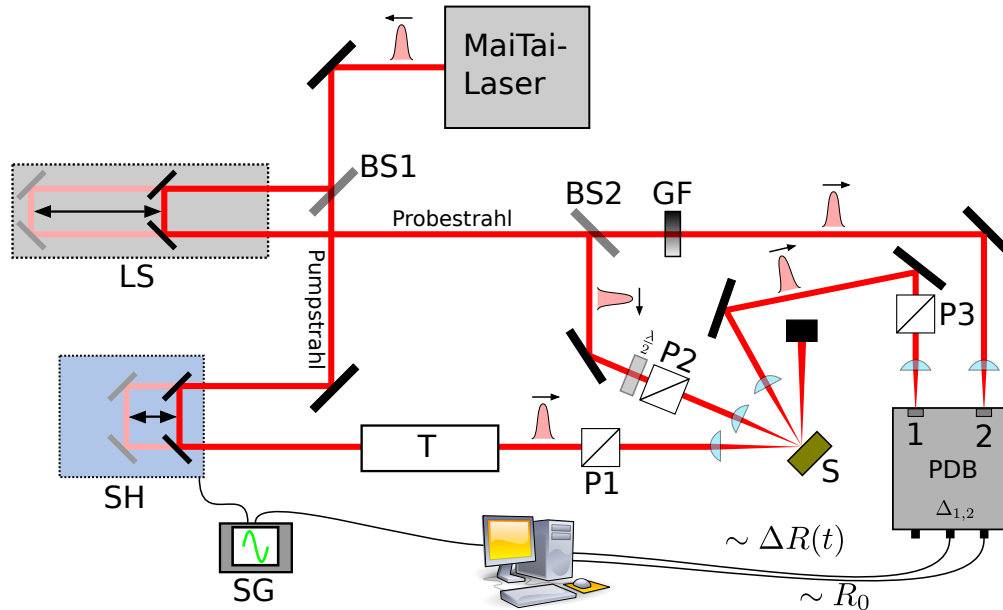


Abbildung 3.3. Schema des verwendeten Pump-Probe-Aufbaus. Erläuterung s. Text.

gestreutem Pumplicht herrühren würde. Ist damit etwaiges Pumplicht größtenteils aus dem Probestrahl „herausgefiltert“, wird dieser auf eine Photodiode (1) des Differenzdetektors⁴ PDB fokussiert. Das damit erfolgende Anregen und Abfragen mit zueinander senkrecht polarisiertem Licht und anschließendem Filtern von gestreutem Pumplicht ist der Erhöhung des Signal-Zu-Rausch-Verhältnisses dienlich.

Der durch den Strahlteiler BS2 transmittierte Anteil des Probestrahls gilt als Referenzstrahl für den eigentlichen auf die Probe auftreffenden Teil des Probestrahls. Er wird nach Durchlauf eines stufenlos einstellbaren Graufilters (GF) auf eine zweite Photodiode (2) des Differenzdetektors fokussiert.

3.2.1. Herstellung des raum-zeitlichen Überlapps von Pump- und Probestrahl

3.2.1.1. Räumlicher Überlapp

Der räumliche Überlapp der beiden Strahlen kann unter Zuhilfenahme einer CCD-Kamera („Beamprofiler“) justiert werden. Wie in Abb. 3.4 zu sehen, wiesen sowohl Pump- und Probestrahl ein nicht perfekt rundes, sondern leicht elliptisches Gaußprofil auf, welches daher rührte, dass der Strahl bereits in leicht elliptischer Form aus dem Laser austrat. Dies hat keine weiteren negativen Auswirkungen, sofern darauf geachtet wird, dass sich Pump- und Probestrahl möglichst konzentrisch überlappen. Der Pumpstrahl führt zudem während einer Shakerperiode eine leichte laterale Oszillation auf der Probenoberfläche aus (s. Abb. 3.4(d)), die daher rührt, dass der Retroreflektor des Shakers nie perfekt kollinear

⁴Modell „PDB 150-A“ von ThorLabs

zu dem in ihn eingekoppelten Strahl schwingt. Daher musste dafür gesorgt werden, dass

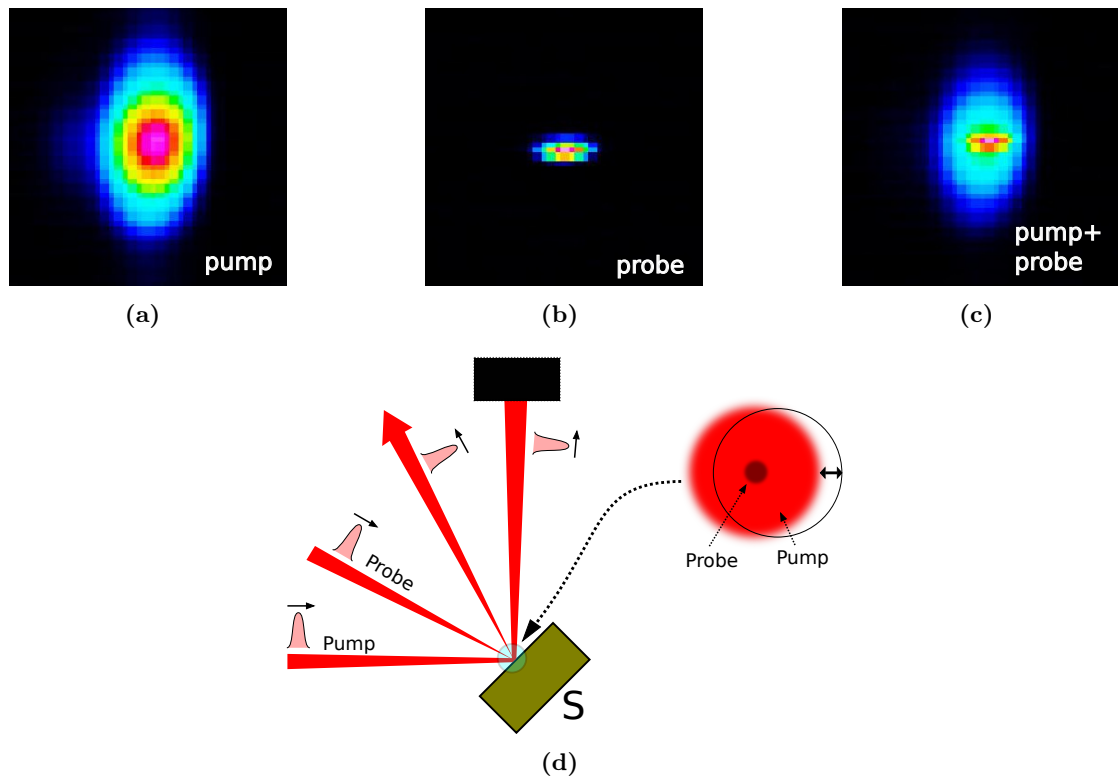


Abbildung 3.4. Die Strahlprofile, vermessen mit einer CCD-Kamera: (a) und (b), Pump- bzw. Probestrahl, (c) der Überlapp aus beiden. Um den CCD nicht zu übersättigen, wurde ein IR-Licht blockender Bandpassfilter⁵ und Neutralsichtfilter (Optische Dichte für Pump- und Probestrahl 3,0 bzw. 4,0) benutzt. (d) Der vergrößerte Ausschnitt des Überlapps auf der Probe, mit leichten lateralen Oszillationen des Pumpstrahls

die Fläche des Pumpstrahls auf der Probe einerseits groß genug ist, damit der Probestrahl eine möglichst homogen angeregte Fläche sieht⁶, andererseits darf die Fläche des Pumpstrahls auch nicht zu groß werden, da dies zu Einbußen in der Anregungs-Fluenz führen würde. Bei einem Verhältnis der Flächen von Pump- zu Probestrahl von 4:1 war dieser Kompromiss gut gegeben.

3.2.1.2. Zeitlicher Überlapp

Ist der räumliche Überlapp hergestellt, muss diejenige Position des Schlittens auf der Stage LS gefunden werden, für die der zurückgelegte optische Weg des Probepulses dem des Pumpimpulses entspricht. Dies kann über die Erzeugung der zweiten Harmonischen

⁶Aus pragmatischen Gründen wird in dieser Arbeit hin und wieder auf die umgangssprachliche Redewendung „Der Probestrahl *sieht*...“ zurückgegriffen. Gemeint ist natürlich, dass die optische Antwort auf die Anregung der Probe durch den Probestrahl über die Änderung der Reflektivität gemessen wird.

und die dafür notwendige Phasenanpassungsbedingung (s. Kap. 2.1.2.2) in nichtlinearen optischen Medien geschehen: Man bringt anstelle der Probe einen doppelbrechenden BBO⁷-Kristall in den räumlichen Überlapp. Da man beim späteren Messprozess auf die zueinander senkrecht stehenden Polarisationszustände der beiden Strahlen angewiesen ist, wäre eigentlich ein BBO-Kristall von Vorteil, dessen Schnittwinkel für eine Phasenanpassung Typ II passend gewesen wäre. Aus Ermangelung dessen wird auf einen Kristall passend für eine Phasenanpassung Typ I zurückgegriffen. Dieser wird so gedreht, dass beide Strahlen zu gleichen Teilen über die senkrechte Projektion ihrer E -Feld-Vektoren auf einen Vektor, der senkrecht zu optischen Achse des BBO steht, einen Beitrag zur hinreichenden Erfüllung der Phasenanpassungsbedingung liefern können (s. Abb. 3.5(c)). Der zeitliche Überlapp ist genau bei der Stage-Position gegeben, bei der die SHG erzeugt wird. Ist diese Position gefunden, kann mit Hilfe dieser SHG eine Autokorrelation vorgenommen werden (s. nächstes Kapitel 3.3.1), um zusätzlich die Pulsdauer zu vermessen.

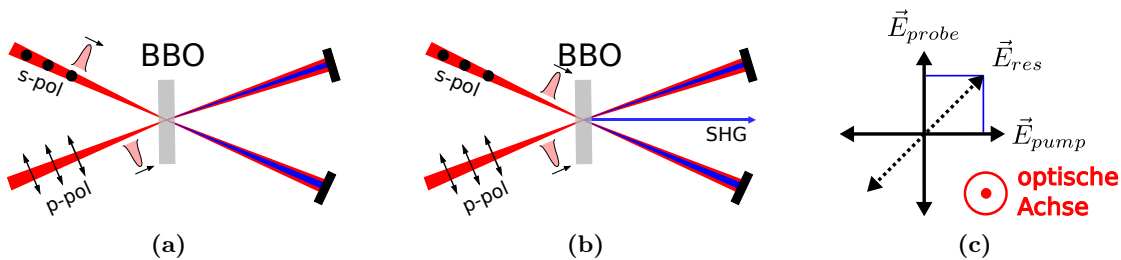


Abbildung 3.5. Fall (a): Räumlicher Überlapp von Pump- und Probestrahl ist gegeben, Zeitlicher nicht: Die Phasenanpassungsbedingung (s. Kap. 2.1.2.1) ist nicht ausreichend erfüllt. Fall (b): Auch zeitlicher Überlapp ist gegeben, die Phasenanpassungsbedingung ist erfüllt und es tritt ein frequenzverdoppelter Strahl ($\lambda_{2\omega} \approx 348 = 795/2$ nm) aus dem BBO. Die Polarisationszustände von Pump- und Probestrahl sind mit Pfeilen parallel bzw. senkrecht zur Zeichenebene markiert. (c) Beide Feldvektoren müssen zur SH-Generierung Komponenten haben, die senkrecht zur optischen Achse des Kristalles liegen. Die SHG Effizienz für 795 nm-Licht ist dann am größten, wenn die optische Achse nicht wie hier dargestellt senkrecht zu \vec{E}_{res} steht, sondern einen Winkel von $29,2^\circ$ bildet.

3.3. Messungen

3.3.1. Messung der Pulsdauer mit Autokorrelation

Ganz prinzipiell wird eine hohe zeitliche Auflösung bei der Messung einer Dynamik durch eine möglichst kleine Zeitspanne der einzelnen Messereignisse begünstigt⁸. Beim Fotoapparat ist dies die Verschlusszeit der Blende, in einem Pump-Probe-Experiment ist dies die Pulsdauer des Laserlichtes. Während des Experimentierens und bei der Auswertung

⁷Beta-Bariumborat, β – BaB₂O₄

⁸selbstverständlich darf die Menge der während des Messprozesses gesammelten Informationen dabei nicht zu stark abnehmen

möchte man abschätzen, welche gemessenen Oszillationen durch die Anregung induziert wurden und damit echten Dynamiken der Übergitter-Probe entsprechen bzw. welche als Artefakte ursächlich anderen Phänomenen zuzordnen sind, wie etwa störende optische Interferenzen oder Signale elektronischer Natur, die sich mit der eigentlichen optischen Antwort der Probe superponieren. Oszillationen, deren Perioden kleiner als die Laser-Pulsdauer sind, scheiden bereits im Vorfeld als echte Signale aus, da sie unterhalb der Auflösegenauigkeit liegen.

Die Pulsdauer wurde mit dem gängigen Verfahren einer Intensitäts-Autokorrelation vermessen. Der theoretische Hintergrund ist in Kapitel 2.1.3 beschrieben. Da der Aufbau jedes Pump-Probe-Experimentes in Grundzügen dem eines Autokorrelators (s. Abb. 2.1) entspricht, ist eine Vermessung der Pulslänge hier relativ unkompliziert und kann direkt im Anschluss an die Justierung des zeitlichen Überlapps (s. Kap. 3.2.1) erfolgen. Das dabei entstehende frequenzverdoppelte Licht wird dann einfach in einen Eingang des Differenzdetektors eingeleitet und die Intensität in Abhängigkeit der Shakerposition gemessen, die sich in einen zeitlichen Versatz zwischen Anrege- und Abfragepuls übersetzt. Durch die hohe Abtastrate der Messkarte, der Shakerfrequenz von 10 Hz und aufgrund der Fähigkeit des Shakers, auch klein Delay-Intervalle sensitiv durchzufahren, erhält man bereits nach wenigen Sekunden, d.h. wenigen Mittelungen über die pro Shakerintervall gemessenen Autokorrelationssignale aus Gleichung 2.13, eine sehr gute Gauß-Statistik. (s. Abb. 3.6). Die genauere Erläuterung der Messmethodik, die dann auch an den Proben zum Einsatz kommt, erfolgt im nächsten Kapitel.

Der Gauß-Fit zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit einer Halbwertsbreite von $\sigma_\tau = (168,3 \pm 0,1)$ fs. Mit $\sqrt{2}$ als Korrekturfaktor multipliziert (s. Gleichung 2.6) ergibt sich die eigentliche zeitliche Halbwertsbreite der gemessenen Pulse zu $\sigma_t = (118,8 \pm 0,1)$ fs.

3.3.2. Optische Pump-Probe-Experimente an Übergittern

3.3.2.1. Messmethodik

Um wie in Kap. 2.3 beschrieben eine durch den Pumpimpuls induzierte Dynamik mittelbar über die damit einhergehende Änderung der Reflektivität zu messen, muss der zeitliche Versatz⁹ zwischen Pump- und Probepuls während einer Vielzahl von hochfrequenten Messereignissen¹⁰ der Messkarte variiert werden. Innerhalb der optischen Pump-Probe-Spektroskopie gibt es dafür eine Vielzahl von Methoden, bei denen die Maximierung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses von vordergründigem Interesse ist, da Änderungen der optischen Observablen in Bereichen von 10^{-3} und kleiner liegen. Eine dieser Methoden besteht z.B. darin, dass ein fester Delaybereich einmalig schrittweise durchfahren wird und an jedem Delaywert mehrere Reflektivitätswerte aufgenommen werden, über die dann solange integriert wird, bis das gewünschte Signal-zu-Rauschverhältnis erreicht ist. Dabei wird meistens der Pumpstrahl hochfrequent mit Hilfe eines Strahlzerhackers (Chopper) abgedunkelt, so dass der Probestrahl abwechselnd eine angeregte und nicht angeregte Probe sieht. Wird die gemessene Intensität der Transmission oder Reflexion in

⁹Im Folgenden „Delay“

¹⁰Im Folgenden „Samples“

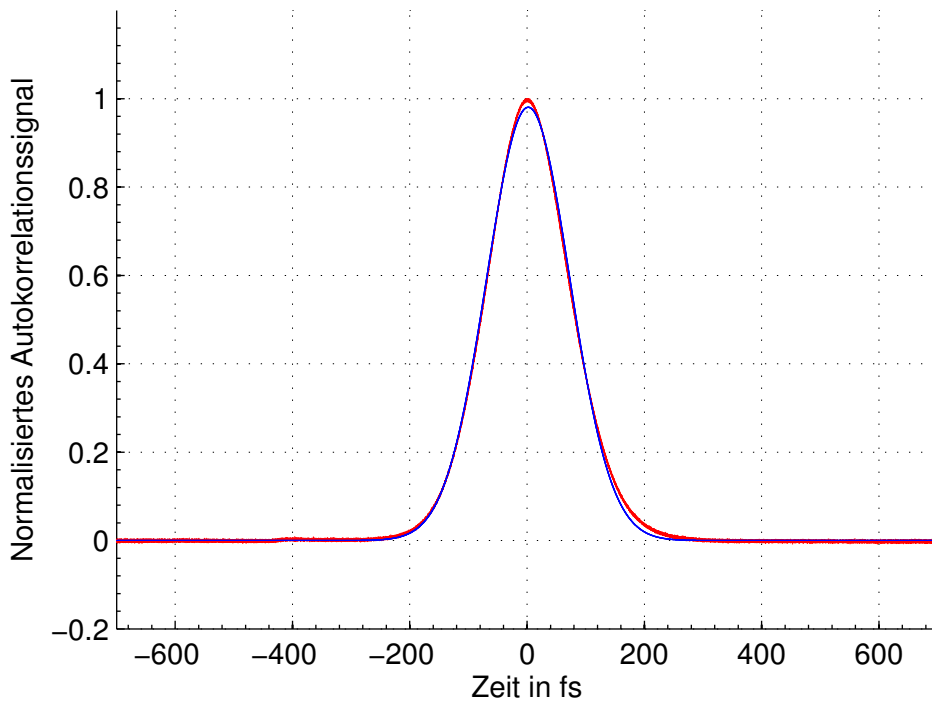


Abbildung 3.6. Gemessene Intensitäts-Autokorrelation der im BBO erzeugten Zweiten Harmonischen (rot) und Gauss-Fit (blau).

Phasen angeregter Probe auf die in Phasen nicht angeregter Probe normiert, kann so der Einfluss von Rauschquellen im Bereich der Modulationsfrequenz minimiert werden (Puls-zu-Puls-Normierung). Mit Hilfe dieser Methodik lässt sich jedoch sehr niederfrequentes Rauschen, wie Schwankungen der Laserleistungen, thermische Drifts der Probe und der Geometrie des Aufbaus durch Veränderungen im Laborklima, nur relativ schlecht unterdrücken [20]. Sie wird daher überwiegend bei Pump-Probe-Experimenten eingesetzt, bei denen aufgrund der höheren pro Puls enthaltenen Energie ohnehin eine relativ große Änderung der optischen Observablen zu erwarten ist bzw. kleine Änderungen nicht untersucht werden sollen.

Das Messprinzip dieser Arbeit dagegen bestand darin, gänzlich ohne Normierung durch einen Chopper den gesamten Delaybereich repetitiv mehrmals in der Sekunde abzufahren („Shaking“). Bei einer Shakerfrequenz von $\nu_{sh} = 10$ Hz dauert eine Shakerperiode eine Zehntel Sekunde, d.h. das Shakerintervall ist dann klein gegen die Zeitskalen der erwähnten Rauschquellen. Führt man eine Mittelung über eine Vielzahl von Shakerintervallen aus, erhält man das gewünschte hohe Signal-zu-Rausch-Verhältnis.

Um abzuschätzen, wie stark sich die optischen Eigenschaften der Probe in Folge der Anregung ändern, und um eine etwaige Änderung der Probe vor der Anregung auszuschließen, ist auch derjenige Bereich des Delays von Interesse, in dem der Probepuls vor dem Pumpimpuls auf der Probe ankommt. Es wird daher die Stage LS so eingestellt, dass der Shaker den Pumpimpuls fensterartig um die Position des zeitlichen Überlapps der bei-

den Pulse oszillieren lässt. Ein signifikant hohes Signal vor der Anregung könnte auf einen Einfluss von externen Fremdsignalen hindeuten, die jedoch bei keiner Messung gefunden werden konnten.

Zur Errechnung eines Pump-Probe-Spektrums, also der relativen Reflektivitätsänderung in Abhängigkeit des Delays, sind für jeden Shakerumlauf zwei Datensätze wichtig:

1. Die genaue Position des Retroreflektors im Shaker und damit der Delay τ bei jedem der Samples, die sich über eine Shakerperiode verteilen (s. Abb. 3.7(a)), sowie
2. die Reflektivitätsänderung $\Delta R(\tau)$ ebenfalls bei jedem dieser Samples (s. Abb. 3.7(b)).

Bildet man diese beiden übereinander ab, gelangt man zum gewünschten Zusammenhang der Reflektivitätsänderung über dem Delay (s. Abb. 3.7(c)).

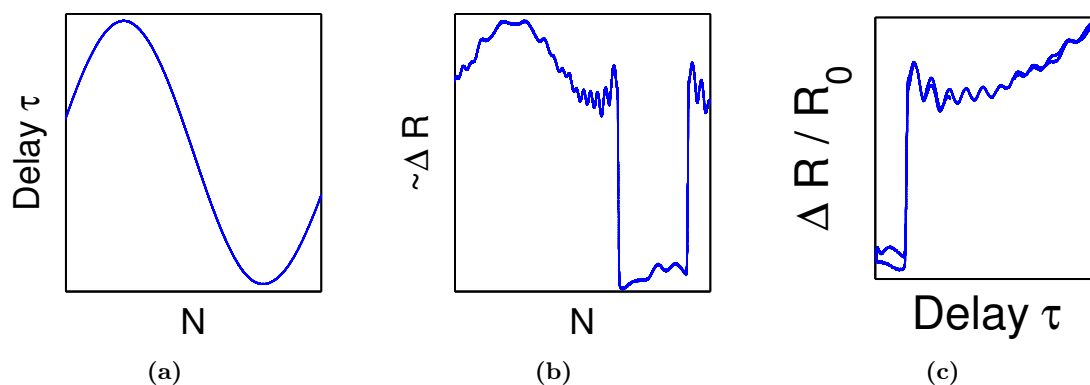


Abbildung 3.7. Berechnung eines Pump-Probe-Spektrums für eine Shakerperiode: Über der Samplenummer N aufgetragen (a) der im Shaker gemessene Delay τ und (b) die vom Detektor gemessene Reflektivitätsänderung (typisches Aussehen). Wie erkennbar, ist die reflektive Antwort der Probe bei (b) über eine Periode um die Umkehrpunkte des Shakers weitestgehend symmetrisch (hier z.B. zwei markante Sprünge am zeitlichen Überlapp). Asymmetrien ergeben sich aus probenfremden Hintergrundeffekten. (c) Daraus resultierend, $\Delta R/R_0$ über dem Delay τ . Aufgrund der Asymmetrien in (b) liegen diese nicht übereinander, was nach Abzug einer Hintergrundmessung korrigiert werden kann (s. folgendes Kapitel 3.3.2.2). Die pro Shakerperiode gemessenen Reflektivitäts-Werte in (b) unterliegen üblicherweise einem viel größerem Rauschen als dargestellt, so dass hier zu Zwecken der Anschaulichkeit bereits eine Mittelung über mehrere Perioden gezeigt ist.

Zunächst zur Erläuterung wie der zweite dieser Datensätze gewonnen wird: Am Detektor PDB wird die Differenz der beiden an den Photodioden ausgelösten Photoströme gebildet und mit Hilfe eines Transimpedanzverstärkers in ein Spannungssignal umgewandelt, was jedoch zu Lasten der zeitlichen Auflösengenauigkeit geht: Schon ab der zweiten Verstärkungsstufe kann der Detektor nur noch mit 50, ab der zur Aufnahme der Pump-Probe-Spektren überwiegend benutzten dritten Stufe mit 5 MHz auflösen, so dass hier bereits eine zeitliche Mittelung innerhalb der durch die Laserfrequenz vorgegebenen

80 Millionen Abfrage-Ereignisse pro Sekunde erfolgt. Dieses Differenzsignal, welches proportional zu $\Delta R(t)$ ist, wird nun auf die Messkarte¹¹ des PCs gegeben. Die Samplingrate der Messkarte bestimmt, wieviele Samples von $R(t)$ sich später auf ein Delayfenster verteilen. Theoretisch wäre die Messkarte zu 100 M Samples pro Sekunde fähig, wurde aber aufgrund der Langsamkeit des vorgeschalteten Differenz-Detektors auf 1 M Sample pro Sekunde gedrosselt.

Der erste der Datensätze übermittelt schließlich der Shaker: Dessen oszillierende Bewegung wird durch ein sinusförmiges Spannungssignal, erzeugt vom Sinus-Generator SG, hervorgerufen, dessen Amplitude und Frequenz sich variabel einstellen lassen, so dass der Shaker Delayfenster von bis zu 150 ps mit 10 Hz durchfahren kann. Während der Shakeroszillation wird diese im seinem Gehäuse vermessen und die relative Position des Retroreflektors umgerechnet in Delaywerte abhängig von der sich über eine Shakerperiode verteilenden Samples an den PC gesendet (s. 3.7(a)). Zusammen mit diesen Daten wird vom Shaker auch das sogenannte Triggersignal an die Messkarte geschickt, welches die Messkarte „informiert“, dass jetzt eine neue Shakerperiode beginnt und die Reflektivitätswerte, gemessen von Detektor, in den Speicher geschrieben werden sollen.

Am Computer errechnet dann ein bereits zuvor [12] in LabVIEW erstelltes Programm für jede Shakerperiode ein neues Pump-Probe-Spektrum in der in Abb. 3.7 dargestellten Weise und integriert diese zur Erhöhung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses auf. Zuvor muss allerdings der Graufilter GF so eingestellt werden, dass die an den beiden Photodioden 1 und 2 gemessenen Intensitäten möglichst gleich groß sind, damit die sich nur in Bereichen von $< 10^{-4}$ ändernde Reflektivität im „Messfenster“ des Differenzdetektors liegt. R_0 wird vom Programm aus demjenigen Spannungssignal bestimmt, welches an Photodiode 2 vor Beginn der Messung manuell z.B. mit einem Voltmeter oder Oszilloskop abgelesen werden muss, geht also beim mehrfachen Aufintegrieren der Spektren über einen langen Zeitraum als Konstante ein.

Schließlich soll noch auf einige wichtige Messgrößen und -parameter eingegangen werden. Bei allen Messungen in dieser Arbeit betrug die Shakerfrequenz $\nu_{rep} = 10$ Hz, der Einfallswinkel des Pumpstrahls α_{pump} zum Probenlot etwa 30° und der des Probestrahls α_{probe} etwa 10° . Sofern nicht anders angegeben, wurde mit einer Zentralwellenlänge des MaiTai-Lasers von $\lambda_{pump} = \lambda_{probe} = 795$ nm angeregt und abgefragt. Außerdem wurden die FWHM-Halbachsen σ_x und σ_y der Strahlprofile im Überlapp mit einer CCD-Kamera („Beamprofiler“) vermessen und die Laserleistung P für beide Strahlen unmittelbar vor der Probe mit einem Powermeter ermittelt. Die Fluenz, also die pro Puls und Fläche enthaltene Energie ergibt sich mit diesen Größen zu¹²

$$\Phi \left(\text{in } \frac{\mu\text{J}}{\text{cm}^2} \right) = 10^{11} \cdot \frac{P}{\frac{\pi}{4} \cdot \sigma_x \sigma_y} \cdot \cos \alpha. \quad (3.2)$$

Dies ist eine wichtige Größe, da sie für verschiedene Pump-Probe-Experimente unabhängig von ihrer Repetitionsrate ν_{rep} , Laserleistung, sowie vom vorliegenden Strahlprofil ein vergleichbares Maß für die Probe pro Puls einfallende Energie angibt.

¹¹Modell „PCI-5122“ von National Instruments

¹²mit P in Watt, ν_{rep} in Hz, α in rad und σ_x, σ_y in μm .

Mit dem vorhandenen Aufbau und der erläuterten Messmethodik wurden nun einige Übergitterproben, die der Arbeitsgruppe zur Verfügung standen, vermessen. Diese teilen sich gemäß ihrer konstituierenden Materialien A und B in drei Gruppen:

1. A: **Dielektrikum**, B: **Metall**. Drei Übergitter aus Bariumtitanat BaTiO_3 und Strontiumruthenat SrRuO_3 , mit unterschiedlichen Schichtdicken und Perioden.
2. A: **Halbleiter**, B: **Halbleiter**. Ein Übergitter aus GaAs und $\text{Al}_{0,4}\text{Ga}_{0,6}\text{As}$ - einer mit Al-Atomen dotierten Version von GaAs - mit 2000 Perioden. Nur einer der Halbleiter ist mit dem Laserlicht elektronisch anregbar.
3. A: **Halbleiter**, B: **Halbleiter**. Zwei Übergitter aus Bismutellurid Bi_2Te_3 und Antimontellurid Sb_2Te_3 mit unterschiedlichen Schichtdicken und Perioden. Beide Halbleiter sind mit dem Laserlicht aufgrund relativ kleiner Bandlücke elektronisch anregbar.

In dem direkt anschließenden Unterkapitel soll zunächst die Auswertemethodik der Rohdaten, die für alle Proben größtenteils identisch war, exemplarisch an einer Übergitterprobe mit 25 Doppellagen aus Bariumtitanat und Strontiumruthenat erläutert werden, bevor für jede Probe Messungen gezeigt werden.

3.3.2.2. $[\text{BaTiO}_3/\text{SrRuO}_3]_n$ -Übergitter

$[\text{BaTiO}_3/\text{SrRuO}_3]_{25}$

Bei dieser Probe handelt es sich um eine Heterostruktur aus 25 Doppellagen Bariumtitanat (BaTiO_3 , kurz BTO) und Strontiumruthenat (SrRuO_3 , kurz SRO), die auf ein Substrat aus Strontiumtitanat (SrTiO_3 , STO) aufgewachsen wurden. An dieser soll die Aufnahme der Spektren und Aufbereitung der erhaltenen Rohdaten exemplarisch erläutert werden. Diese Probe wurde mit einer Anregungsfluenz von $\Phi_{\text{pump}} = (72 \pm 12) \mu\text{J}/\text{cm}^2$ gemessen.

Abb. 3.7 auf S. 34 zeigt bereits das Zustandekommen eines Pump-Probe-Spektrums in einem Delay-Fenster um den Bereich der Anregung. Dabei machen sich Asymmetrien in den $\Delta R/R_0$ -Werten um die Shaker-Umkehrpositionen (s. Abb. 3.7(b)) in nicht übereinanderliegenden Reflektivitätsverläufen für Hin- und Rückweg bemerkbar. Der Probestrahl sieht demnach auf dem Hin- und Rückweg eine andere Reflektivität, was mit einer Hintergrundmessung korrigiert werden kann: Zu diesem Zweck wird eine Messung mit gleichen Parametern durchgeführt, allerdings wird die Stage LS so verschoben, dass die Anregung der Probe aus dem Shaker-Fester „herauswandert“, also die Probe in ihrem nicht angeregten Zustand vermessen wird¹³. Dennoch soll der thermische Einfluss des Pumpimpulses mit in die Hintergrundmessung einfließen, weshalb dieser auch nicht geblockt wird. Eine Messung auf diese Weise bildet anregungsfremde Einflüsse auf die

¹³Man könnte argumentieren, dass der Probepuls dann noch eine optische Antwort der Anregung des vorherigen Pumpimpulses misst, welcher allerdings 12,5 ns zurückliegt. Auf diesen Zeitskalen ist bei den hier vermessenen Proben die Dynamik allerdings bereits abgeklungen.

eigentliche Messung mit angeregter Probe sehr gut ab (s. Abb. 3.8(a) und 3.8(b)), mit der dann eine Hintergrundkorrektur erfolgen kann.

Dabei ist es günstiger, für die Hintergrundmessung die Stage nur so weit zu verfahren, dass der Pumpimpuls gerade aus dem Delayfenster herausfällt. Denn ein leicht zeitlich versetzter Probestrahl führt aufgrund möglicher nicht-kolonierender Justierung der Stage zu einem geringfügig veränderten Überlapp von Pump- und Probestrahl, was die reflektive Antwort der Probe verändert.

Nach Subtraktion der Hintergrundmessung gelangt man zum hintergrundkorrigierten Pump-Probe-Spektrum, bei dem man sich auf den Bereich zwischen den Shakermaxima beschränkt, und dessen $\Delta R/R_0$ -Werte noch willkürlich sind. Zu Beginn jeder Messung wird zwar durch Einstellen des Graufilters dafür gesorgt, dass die für jede Shakerperiode gemessenen Werte der Reflektivität in der Mitte des Verstärkungsbereichs des Differenzdetektors liegen, also gerade um $\Delta R/R_0 = 0$. Dennoch können Langzeit-Laserschwankungen und Fluktuationen im Laborklima für Drifts der gemessenen Kurven in positive oder negative $\Delta R/R_0$ -Richtung sorgen, die sich dann auch in der zeitlichen Mittelung durch einen Offset bemerkbar machen. Dieser Offset wird dann einfach durch Eichung der $\Delta R/R_0$ -Werte auf das Niveau vor der Anregung eliminiert, da in diesem Bereich noch von keiner Reflektivitätsänderung ausgegangen werden kann. Abb. 3.8(c) zeigt die damit gewonnene Darstellung.

Bevor man sich der weiteren Analyse dieses Spektrums widmen kann, z.B. den in ihm enthaltenen Schwingungen, gilt es jedoch noch weitere Korrekturen vorzunehmen. Zum einen stellt man fest, dass die Messpunktdichte über das Spektrum verteilt nicht homogen ist, sondern an den Umkehrpunkten des Shakers - im Spektrum an den Rändern - ihre Maxima hat, da hier die Geschwindigkeit des Shakers am kleinsten ist, während die Messrate jedoch konstant bleibt. Dies ist eine ungünstige Voraussetzung für eine Fourieranalyse, bei der äquidistante Zeitachsen notwendig sind. Durch Interpolation der Werte mit einer äquidistanten Zeitachse lässt sich dieses Problem beheben. Weiterhin lässt sich das gesamte Spektrum mit einem Tiefpassfilter¹⁴ glätten, der Frequenzen oberhalb von $1/\sigma_t$ unterdrückt (σ_t als Halbwertsbreite der Laserpulse), mit der Berechtigung, dass Frequenzen unterhalb dieser Pulslänge physikalisch ohnehin nicht auflösbar sind. Das Ergebnis dieser Behandlungen ist in Abb. 3.8(d) zu sehen. Dieses Spektrum mit geeichter $\Delta R/R_0$ -Achse und äquidistanter Zeitachse wäre nun für die Auswertung und anschließende Diskussion vorbereitet und in dieser Form werden auch in den anschließenden Kapiteln Spektren weiterer Proben gezeigt.

¹⁴dieser Tiefpassfilter arbeitet nach einem *running mean*-Algorithmus. Bei Glättungsbreite über n Indizes ergibt sich ein „geglätteter“ Datenpunkt als arithmetisches Mittel seiner umgebenden Datenpunkte mit der Index-Spannweite n .

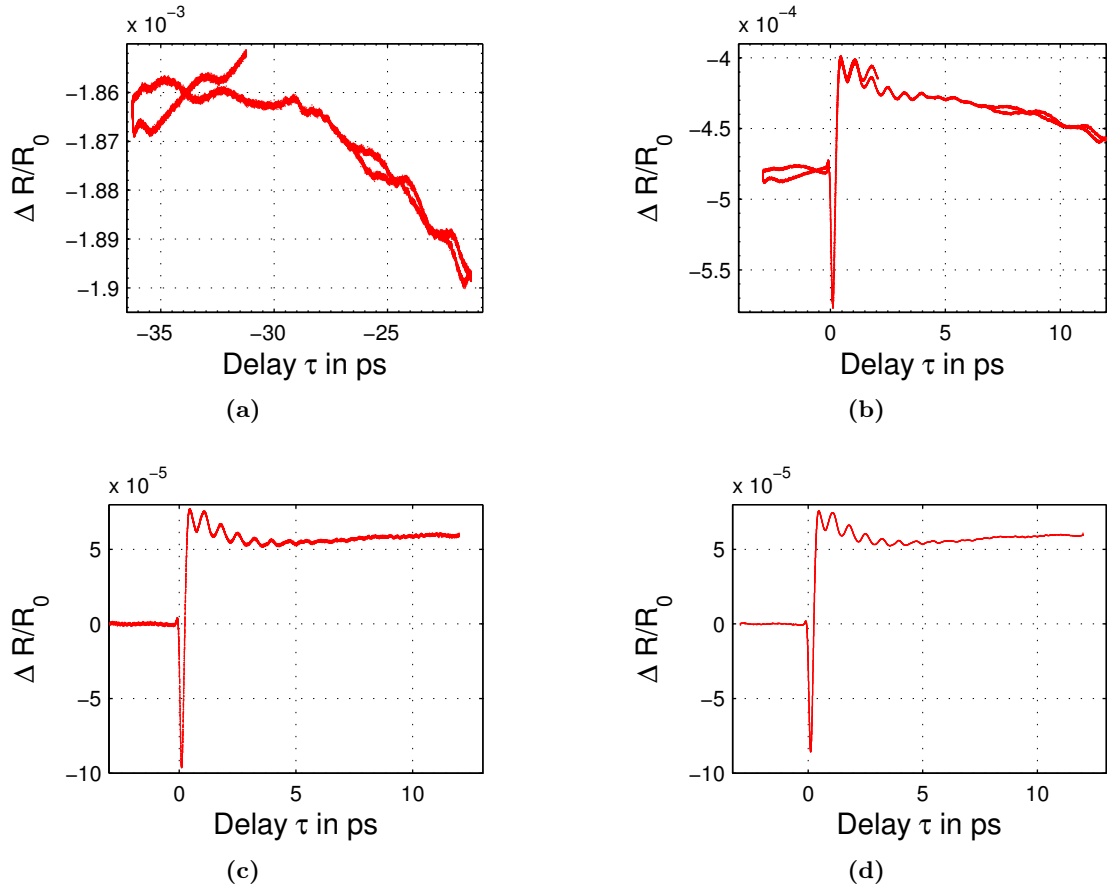


Abbildung 3.8. Auswerteprozedur am Beispiel $[\text{BTO}/\text{SRO}]_{25}$: (a) Hintergrundmessung, der Probepuls liegt hier zeitlich etwa $33,3\text{ ps}$ vor dem Pumpuls, es findet keine Anregung statt. (b) Messung mit Anregung innerhalb des Shakerfensters. Gemittelt wurde in beiden Fällen über 64000 Shakerperioden, was bei einer Shakerfrequenz von 10 Hz etwa 107 Minuten in Anspruch nimmt. Die Breite des Shakerfensters betrug 15 ps . Wie zu sehen, bildet die Hintergrundmessung Einflüsse auf die Messung ab, die nicht durch die optische Antwort der Anregung herrühren, wie z.B. die schleifenartigen Verläufe vor der Anregung, sowie bei ca. 8 ps und 12 ps . (c) Hintergrundkorrigiertes, auf den Verlauf vor der Anregung ($\tau < 0$) geeichtes Pump-Probe-Spektrum von $[\text{BTO}/\text{SRO}]_{25}$. (d) Geeichtes Pump-Probe-Spektrum von $[\text{BTO}/\text{SRO}]_{25}$ nach Glättung mit einem Tiefpassfilter, der Frequenzen oberhalb der inversen Pulslänge unterdrückt.

[BaTiO₃/SrRuO₃]₁₅, [BaTiO₃/SrRuO₃]₈

Bei diesen beiden Proben handelte es sich ebenfalls um BTO/SRO-Übergitter auf einem STO-Substrat, allerdings bestanden diese nur aus 15 bzw. 8 Doppellagen. Zudem wurden Pump-Probe-Spektren von beiden Proben bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen, mit der Zielstellung, etwaiges Phasenumwandlungsverhalten zwischen para- und ferroelektrischer Phase des BTO bei der Curie-Temperatur $T_C \approx 120^\circ\text{C}$ zu untersuchen. Dies würde sich im Einkristall BTO durch eine Änderung der optischen Phononenfrequenzen bemerkbar machen (zur Erläuterung, s. entsprechendes Diskussionskapitel). Dazu wurden die Proben von ihrer Rückseite durch ein Peltier-Element auf eine bestimmte Soll-Temperatur $35^\circ\text{C} < T < 150^\circ\text{C}$ geheizt. Über ein zweites, als Temperaturfühler fungierendes Peltier-Element wurde die Ist-Temperatur der Probe kontinuierlich gemessen und über einen Regelkreis konstant gehalten. Bei jeder Messung der [BTO/SRO]₁₅-Probe betrug die Anregungsfluenz $\Phi_{\text{pump}} = (107 \pm 13) \mu\text{J}/\text{cm}^2$ und es wurde jeweils über 10^5 Shakerperioden gemittelt. Bei [BTO/SRO]₈ wurde mit $\Phi_{\text{pump}} = (105 \pm 13) \mu\text{J}/\text{cm}^2$ angeregt und die Zahl der Mittelungen betrug $5 \cdot 10^4$.

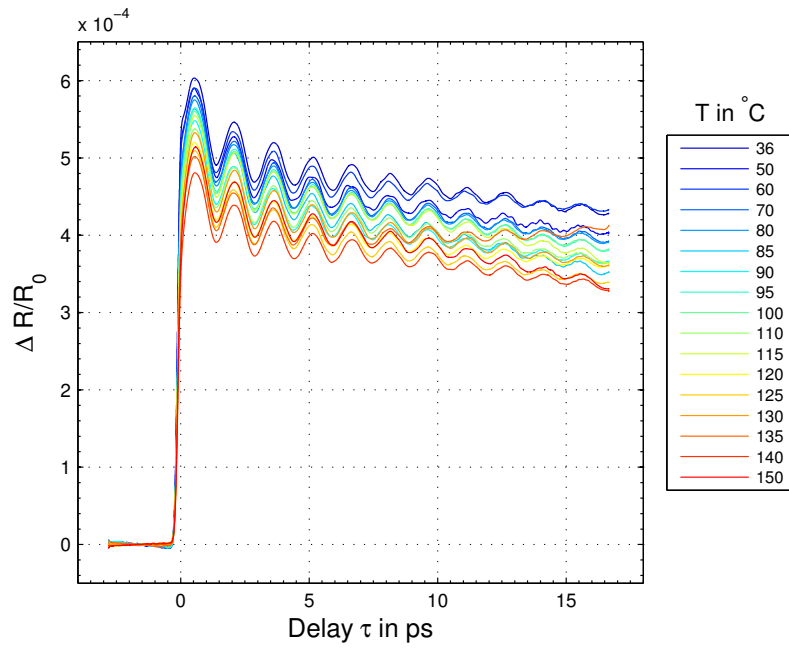


Abbildung 3.9. Pump-Probe-Spektrum von [BTO/SRO]₁₅ für verschiedene Temperaturen.

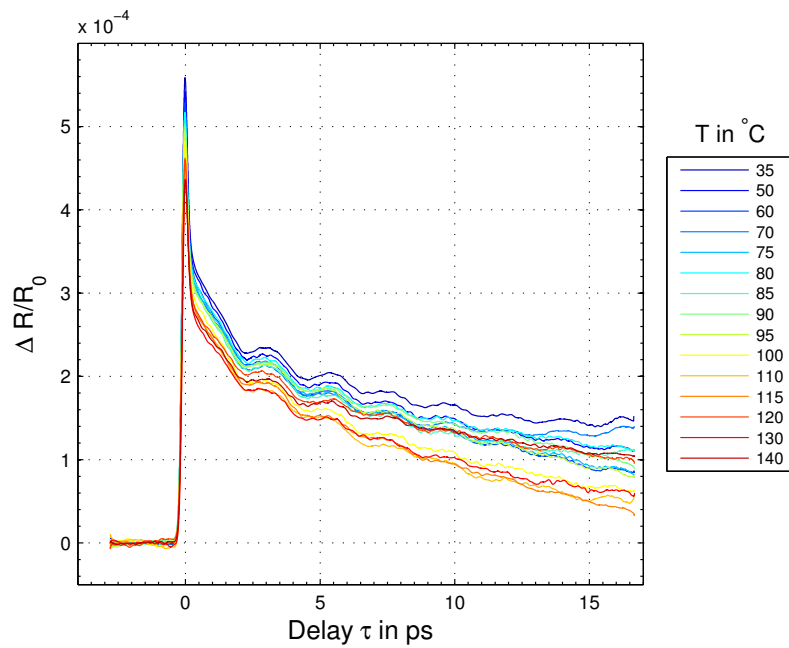


Abbildung 3.10. Pump-Probe-Spektrum von [BTO/SRO]₈ für verschiedene Temperaturen.

3.3.2.3. [GaAs/Al_{0.4}Ga_{0.6}As]₂₀₀₀-Übergitter

Bei diesem Übergitter handelte es sich um eine Probe aus 2000 Doppellagen aus jeweils 8 nm dickem Galliumarsenid und einer Variation dieses Halbleiters, bei der etwa 40% der ursprünglichen Gallium-Atome durch Aluminium-Atome ersetzt wurden mit gleicher Dicke.

Hieran wurden Messungen mit verschiedenen Laser-Wellenlängen oberhalb von 795 nm durchgeführt, wobei die Wellenlänge des Pumpstrahls immer identisch mit der des Probestrahles war. Abb. 3.11 zeigt beispielhaft Pump-Probe-Spektren in einem Bereich von 842 nm bis 852 nm. Da der MaiTai-Laser für eine Zentralwellenlänge von 800 nm optimiert ist, d.h. seine Leistung dort auch maximal ist, war die Pumpfluenz mit $\Phi_{\text{pump}} \approx 30 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ etwa um das Vierfache niedriger als bei den anderen Messungen in dieser Arbeit.

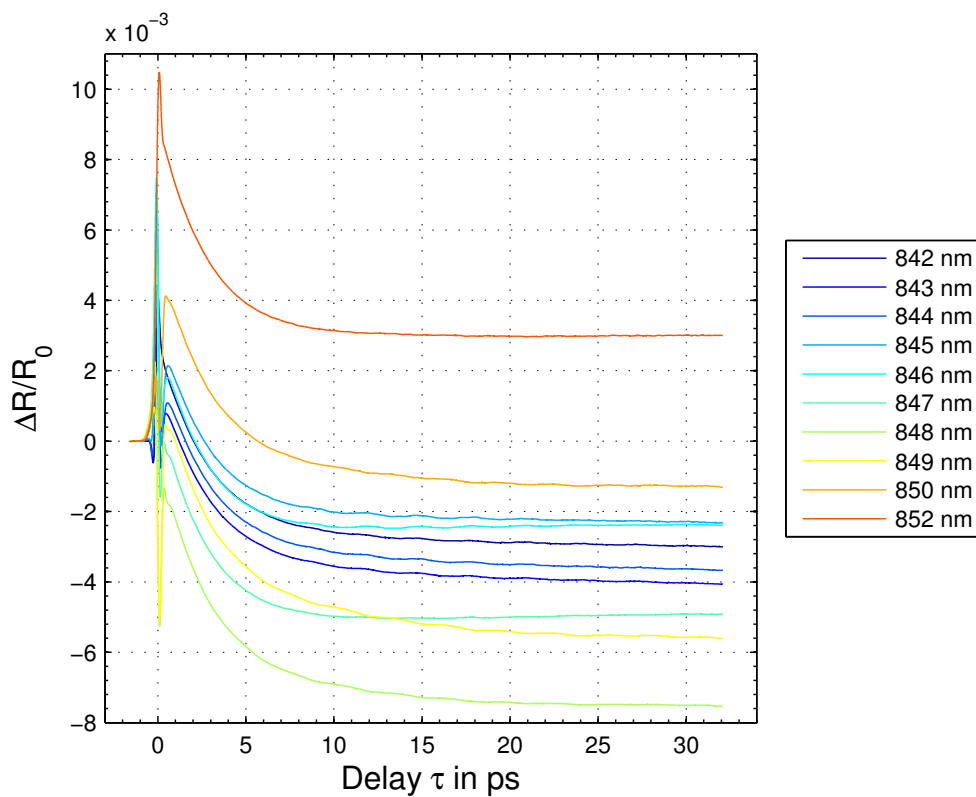


Abbildung 3.11. Pump-Probe-Spektren des [GaAs/Al_{0.4}Ga_{0.6}As]₂₀₀₀-Übergitters für verschiedene Wellenlängen des Lasers (Wellenlänge von Pump- und Probestrahl identisch). Die Anregungsfluenz betrug in allen Fällen $\Phi_{\text{pump}} \approx 30 \mu\text{J}/\text{cm}^2$.

3.3.2.4. $[\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3]_n$ -Übergitter

Desweiteren standen zwei Übergitter-Proben mit alternierenden Schichten aus Bismutellurid (Bi_2Te_3) und Antimontellurid (Sb_2Te_3) zur Verfügung, jeweils mit $N = 170$ bzw. $N = 175$ Doppellagen, wobei das Dickenverhältnis der Schichten 20 \AA zu 30 \AA (Bi_2Te_3 zu Sb_2Te_3) im ersten Fall und 10 \AA zu 50 \AA im zweiten Fall betrug. Beide Übergitter waren mit einer Zwischenschicht von 2000 \AA Bi_2Te_3 auf einem Galliumarsenid-Substrat aufgewachsen. Abb. 3.12 zeigt die beiden Pump-Probespektren, die nach Mittelung über 10^5 Shakerperioden gewonnen wurden (die verschiedenen Farben dienen lediglich zur Unterscheidung).

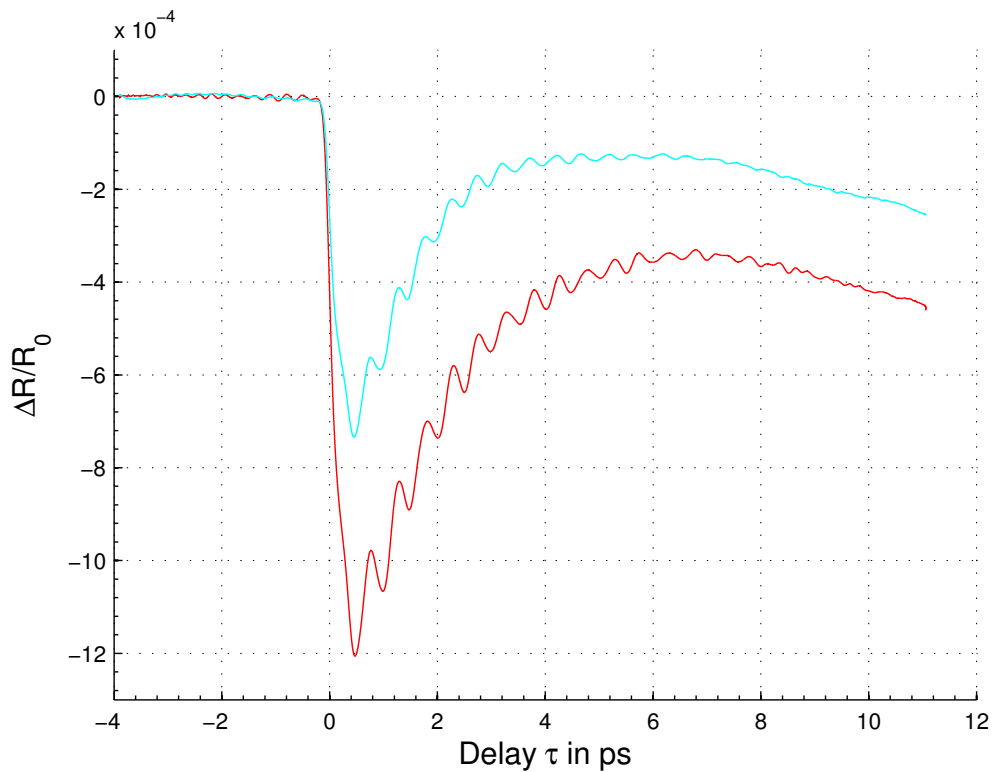


Abbildung 3.12. Pump-Probe-Spektren der beiden Bismutellurid-/Antimontellurid-Übergitter. Cyan: Dasjenige mit Dickenverhältnis $10 \text{ \AA}/50 \text{ \AA}$, rot: Mit $20 \text{ \AA}/30 \text{ \AA}$. Die Anregungsfluenzen betragen in beiden Fällen $\Phi_{\text{pump}} = (123 \pm 14) \mu\text{J}/\text{cm}^2$.

4. Diskussion der Messungen

4.1. $[\text{BaTiO}_3/\text{SrRuO}_3]_n$ -Übergitter

4.1.1. $[\text{BaTiO}_3/\text{SrRuO}_3]_{25}$

Bariumtitanat ist als Ferroelektrikum bekannt und besitzt bei Raumtemperatur eine Bandlücke im Energiebereich von UV-Photonen, die etwa 3,35 eV (381 nm) [34] beträgt. Diese ist mit den hier verwendeten Photonenenergien von 1,56 eV (795 nm) nicht überwindbar und die BTO-Schichten des Übergitters sind demnach für das Laserlicht transparent, während die Schichten des metallischen SRO dieses absorbieren können.

Abb. 3.8(d) und nochmal der obere Teil von Abb. 4.1 zeigen das Pump-Probe-Spektrum des $[\text{BTO}/\text{SRO}]_{25}$: Auf die Anregung bei $\tau = 0$ antwortet die Probe mit einer sprunghaften Änderung der Reflektivität, da der Pumpimpuls eine Änderung der Fermiverteilung des Elektronengases im SRO induziert, die sich in einer Änderung der optischen Eigenschaften äußert. Nach der Anregung bewirkt die Kopplung zwischen elektronischem und phononischem System, dass die Elektronen ihre Überschussenergie an Gitterschwingungen im SRO auf Zeitskalen von 100 fs [9] abgeben (s. Abb. 2.4(a) auf S. 19). Dabei ist die Phononenanregung im Rahmen des DECP-Modells mit der plötzlichen Vorgabe eines neuen Gleichgewichtsabstandes der Atome im SRO untereinander durch das heiße elektronische System vorstellbar (z.B. [35]). In den SRO-Schichten entsteht auf diese Weise eine mechanische Ausdehnung, die sich in c -Richtung des Übergitters (senkrecht zu den Schichten) auf die BTO-Schichten auswirkt und diese komprimiert. Die atomaren Rückstellkräfte bewirken schließlich ein periodisches Komprimieren und Expandieren der BTO- bzw. SRO-Schichten. Die Zeitskala, auf der die anfängliche Verspannung generiert wird, ist klein gegen die Periodendauer der resultierenden Eigenschwingungen, so dass man von einem kohärenten Übergitterphonon sprechen kann, welches sich in einer oszillierenden Reflektivitätsänderung abbildet und als Modulation der abfallenden Flanke im Bereich von etwa 200 fs bis 6 ps sichtbar wird (s. Grundlagenkapitel 2.2.3 und 2.2.1).

Gleichung 2.37 zeigt bereits, dass sich der Verlauf der Reflektivitätsänderung nach der Anregung im DECP-Modell durch einen nicht-oszillatorischen und einen oszillatorischen Anteil zusammensetzt. Möchte man letzteren, der hier als das Übergitterphonon identifiziert wird, isoliert betrachten, beschränkt man sich auf den Bereich der relaxierenden Flanke. Von diesem Bereich wird der nichtoszillatorische Anteil (der elektronische Untergrund) subtrahiert. Dieser ergibt sich numerisch, indem man den ausgewählten Bereich wieder mit einem Tiefpassfilter behandelt, welcher Frequenzen oberhalb von etwa $(1 \text{ ps})^{-1}$ unterdrückt. Die so gewonnene Übergitteroszillation in reduzierter Darstellung ist im unteren Teil von Abb. 4.1 zu sehen. An dieser kann dann eine Fourieranalyse

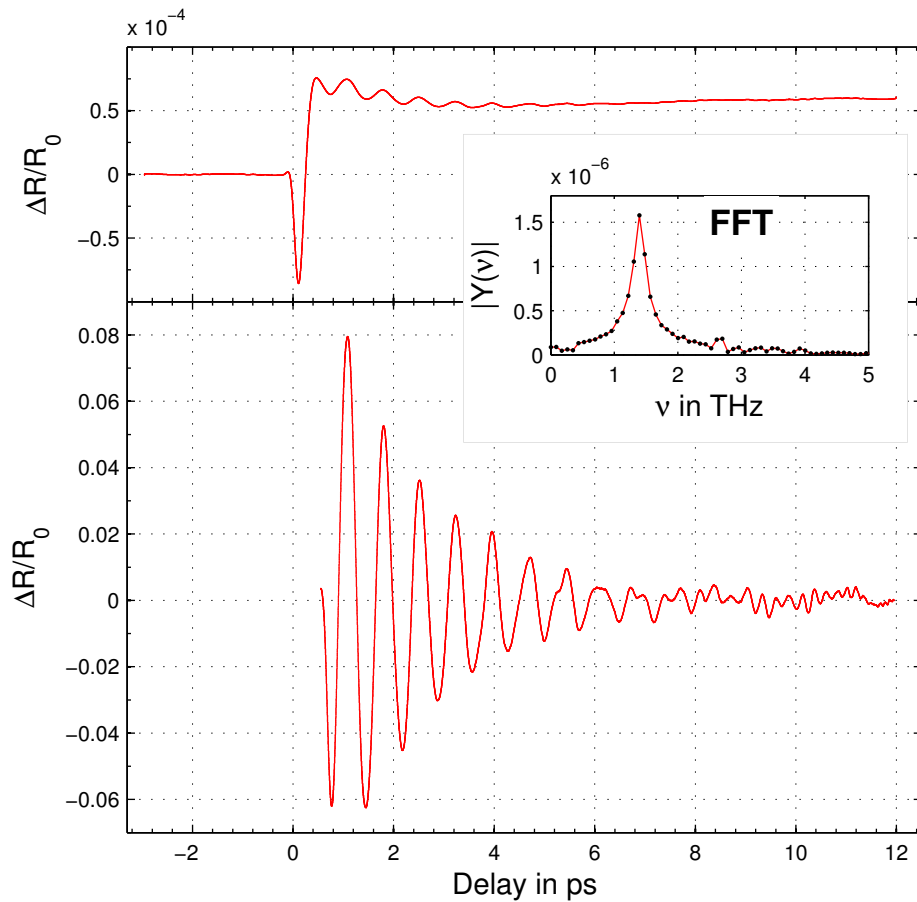


Abbildung 4.1. Pump-Probespektrum von $[\text{BTO/SRO}]_{25}$ (oben) und in reduzierter Darstellung, abzüglich des elektronischen Untergrundes (unten), sowie das FFT der unteren Darstellung (mittig).

(FFT¹) durchgeführt werden, nachdem man die Oszillation mit einer geeigneten *von-Hann*-Fensterfunktion multipliziert. Diese Funktion ist eine Plateau-Funktion mit Wert 1, die an den Rändern stetig zu null abfällt, und verhindert damit, dass Unterschiede in den ersten Ableitungen und Unstetigkeiten an den Enden der Oszillation vom FFT-Algorithmus als hochfrequente Anteile interpretiert werden. Das Ergebnis der FFT ist ebenfalls in Abb. 4.1 dargestellt und weist einen markanten Peak der Übergitter-Oszillation von 1,393 THz auf, was einer Periodendauer von 718 fs entspricht. Der Vergleich mit einer Messung an einem kHz-Pump-Probe-Aufbau (s. Abb. 4.2), bei dem die gleiche Probe mit einer etwa 100-fach höheren Fluenz angeregt wurde, zeigt eine gute Übereinstimmung hinsichtlich der Übergitterfrequenz, die dort 1,432 THz betrug.

Desweiteren deutet sich bei etwa 2,6 THz im FFT die zugehörige Frequenz zweiter Ordnung an, was als Hinweis auf die „Scharfkantigkeit“ der Struktur des Übergitters

¹Abk. für engl. *Fast Fourier Transform*

interpretiert werden kann. Mathematische Grundlage ist hier das *Gibbsche Phänomen*, bei dem sich das Fourierspektrum einer kontinuierlichen, periodischen Funktion mit höheren Harmonischen anreichert, wenn dieses scharfe Sprungstellen enthält.

Wie zu erwarten, skaliert die absolute Änderung der Reflektivität, d.h. die Höhe des elektronischen Peaks direkt nach der Anregung grob linear mit der eingebrachten Pumpfluenz. Im Fall des verwendeten MHz-Aufbaus liegt diese in der Größenordnung 10^{-4} , im kHz-Fall bei 10^{-1} . Zu bemerken ist noch, dass hier das offensichtlich geringere Signal-zu-Rausch-Verhältnis in den kHz-Messungen nicht zwingend eine intrinsische Eigenschaft des verwendeten kHz-Messaufbaus, sondern einer relativ geringen Mittelungszahl bei jedem Delay-Punkt geschuldet ist.

Die gemessene $[\text{BTO}/\text{SRO}]_{25}$ Übergitter-Frequenz von 1,393 THz deckt sich auch gut mit dem Wert, den man aus der Struktur des Übergitters erhält: Wenn ein Übergitterphonon mit der Länge einer Doppelschicht angeregt wird, lässt sich dessen Frequenz mit

$$\nu_{SL} = \frac{1}{T_{SL}} = \frac{1}{\frac{d_A}{v_A} + \frac{d_B}{v_B}} = 1.35 \text{ THz} \quad (4.1)$$

überschlagen. Dabei sind $d_A \approx 2 \text{ nm}$ und $d_B \approx 2 \text{ nm}$ die mittels Röntgenbeugung [37] gemessenen Schichtdicken von BTO bzw. SRO und $v_A \approx 4,9 \text{ nm/ps}$, $v_B \approx 6,3 \text{ nm/ps}$ deren Schallgeschwindigkeiten [34, 38] in ihren jeweiligen Einkristallen in $[001]$ - d.h. c -Richtung. Zusammen mit diesen, sowie den Dichten ρ von BTO und SRO lässt sich nach Gleichung 2.27 die Mini-Brillouinzone des Übergitters berechnen (s. Abb 4.3). Ordnet man die gemessene Frequenz des Übergitterphonons in der Dispersionsrelation den Zweigen zu, stellt man fest, dass es sich hierbei um eine Schwingung des Übergitters mit verschwindendem \tilde{k} -Vektor handelt. Die Anregung erfolgt offenbar außerdem selektiv auf eine bestimmte Schwingungssymmetrie, da der relevante obere, mit B_2 gekennzeichnete Zweig Moden repräsentiert, die symmetrisch zu den Mitten der Schichten sind, während A_1 -Moden symmetrisch zu Schicht-Grenzflächen oszillieren [11, 27]. In einem Übergitter aus SRO und Strontiumtitanat (STO), in dem wie hier, das SRO als Metall absorbiert und das STO transmittiert, wurde von Herzog et al. [35] mittels Ultraschneller Röntgenbeugung ebenfalls gezeigt, dass vor allem Moden aus dem Zentrum der Brillouinzone mit eben jener „Atmungs-Symmetrie“ angeregt werden, welche für einen DECP-Mechanismus charakteristisch ist.

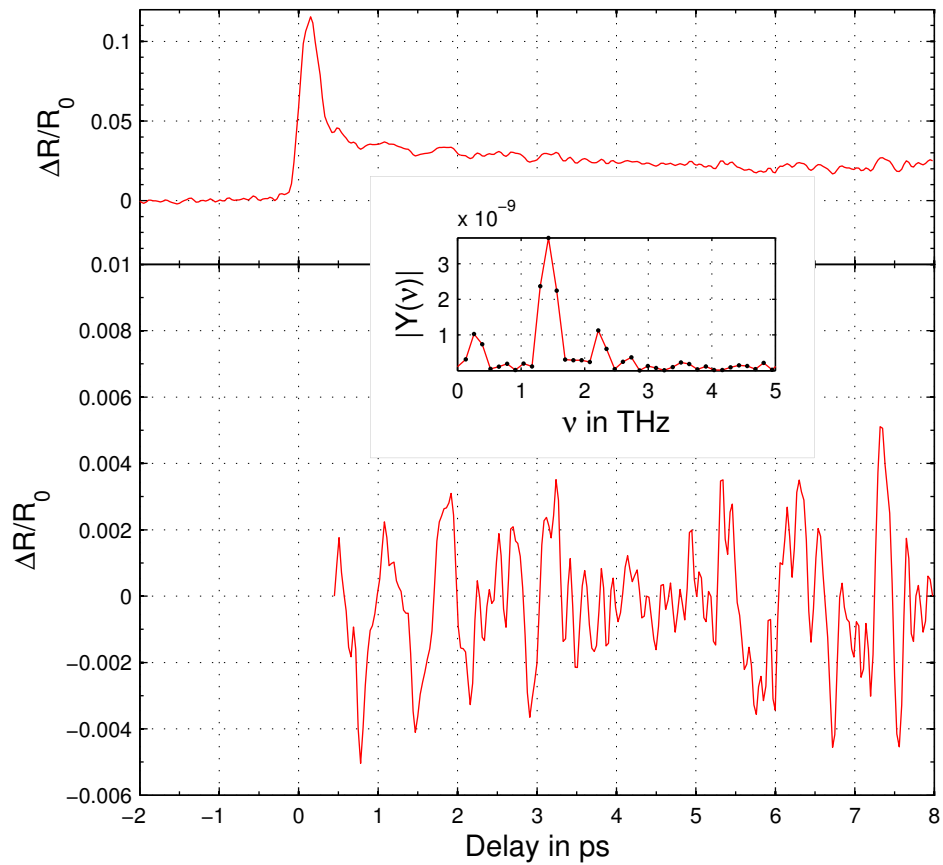


Abbildung 4.2. Pump-Probespektrum von $[\text{BTO/SRO}]_{25}$ (oben) und in reduzierter Darstellung, abzüglich des elektronischen Untergrundes (unten), sowie das FFT der unteren Darstellung (mittig). Diese unveröffentlichten Daten stammen von einer Messung einer Mitarbeiterin [36] der Arbeitsgruppe an einem Aufbau mit kHz-Pumprate bzw. -Proberate, der zudem eine ca. 1000-fach höhere Pumpfluenz aufwies.

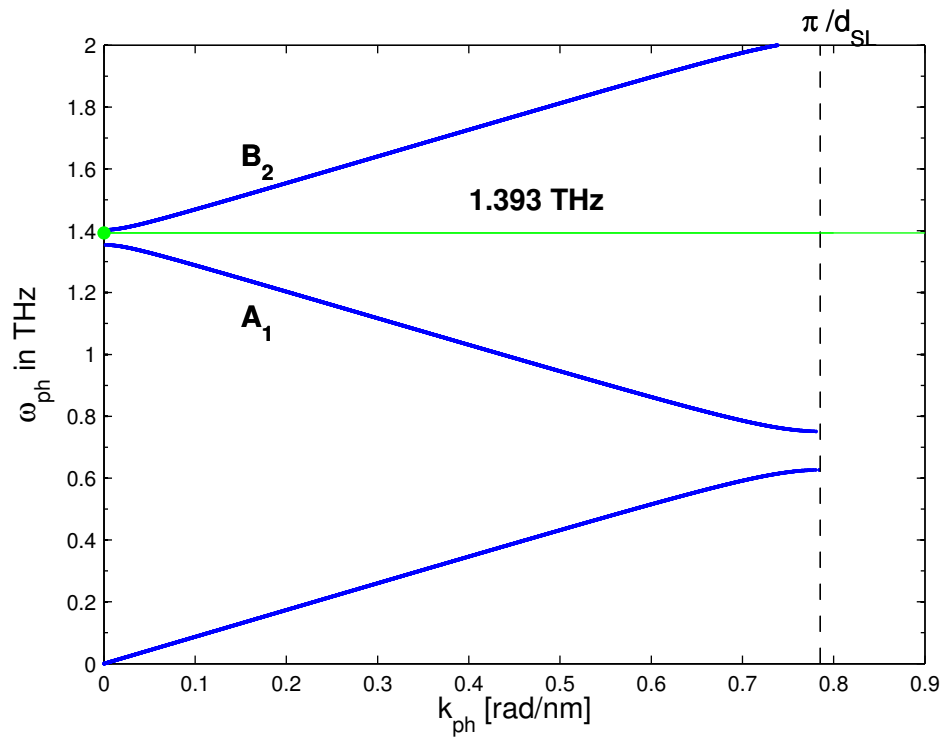


Abbildung 4.3. Berechnete Dispersionsrelation im $[\text{BTO}/\text{SRO}]_{25}$ -Übergitter. Blau eingezeichnet die zurückgefalteten optischen Zweige, die gestrichelte Linie markiert den Rand der Mini-Brillouinzone und die grüne Linie die gemessene Frequenz von 1,393 THz.

4.1.2. $[\text{BTO}/\text{SRO}]_{15}, [\text{BTO}/\text{SRO}]_8$

Die Ergebnisse der temperaturabhängigen Pump-Probe-Messungen, die an den beiden anderen SRO-Proben mit jeweils nur 15 bzw. 8 Doppellagen durchgeführt wurden (s. Abb. 3.9 und 3.10 auf Seite 40) zeigen ebenfalls einen ähnlichen qualitativen Verlauf der Reflektivitätsänderung wie die Probe mit 25 Doppellagen. Einer sprunghaften Änderung der Reflektivitätsänderung folgt ein stetiger, mit einer Oszillation modulierter Abfall. Die Abbildungen 4.6 und 4.8 zeigen nochmal die Übergittersoszillationen von $[\text{BTO}/\text{SRO}]_{15}$ und $[\text{BTO}/\text{SRO}]_8$, die Abbildungen 4.7(a) und 4.9(a) deren FFTs sowie 4.7(b) und 4.9(b) die Schwerpunkte der FFT-Maxima für die verschiedenen gemessenen Temperaturen.

Wie bereits in Kap. 3.3.2.2 angedeutet, wurden die temperaturabhängigen Messungen an $[\text{BTO}/\text{SRO}]_{15}$ und $[\text{BTO}/\text{SRO}]_8$ mit der Zielstellung durchgeführt, eine mögliche Veränderung in der Phononenfrequenz des Übergitters zu untersuchen, die im BTO-Einkristall bei der Umwandlung von der ferroelektrischen zur paraelektrischen Phase bei der Curie-Temperatur von $T_C \approx 120^\circ\text{C}$ auftritt [39]. Wird ein BTO-Kristall über diese Temperatur geheizt, vollzieht die Einheitszelle eine Umwandlung von einer vormals tetragonal verzerrter hin zur kubischen Perovskit-Struktur². In letzterer befinden sich acht Ba^{2+} -Ionen an den Würfecken, sechs O^{2-} -Ionen in den Flächenmitten und das positive Ti^{4+} -Ion in der Mitte der Einheitszelle (s. Abb. 4.4(a)). Zwischen ca. 5 und

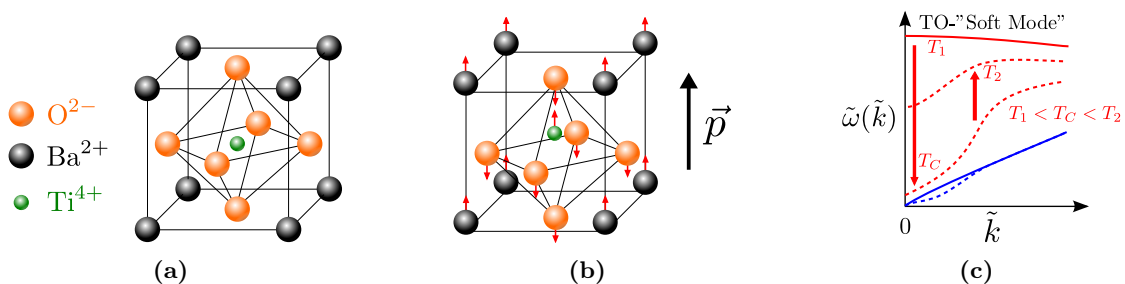


Abbildung 4.4. BaTiO_3 mit (a) kubischer (oberhalb T_C) und (b) tetragonal verzerrter, polarisierter Einheitszelle (unterhalb T_C). (c) „Weichwerden“ der transversal-optischen Mode mit gleichem Schwingungsverhalten wie in (b) bei T_C .

120°C ist diese dagegen tetragonal verzerrt und die Verschiebung der Ti^{4+} - gegenüber den Ba^{2+} - und O^{2-} -Ebenen sorgt für ein Netto-Dipolmoment entlang der c -Achse (s. Abb. 4.4(b)). Die Änderung im Dipolmoment entlang der c -Achse beim Übergang des Kristalls von tetragonaler (ferroelektrischer) Phase zu kubischer (paraelektrischer) Phase geht mit der Änderung der Frequenz einer transversal-optischen Mode des Kristalls in c -Richtung einher, die durch das gleiche relative Phasenverhalten der Barium-, Titan- und Sauerstoff-Ebenen untereinander charakterisiert ist (s. rote Pfeile in Abb. 4.4(b)). In der Folge sinkt beim Phasenübergang T_C für kleine \tilde{k} die Phononenfrequenz für optische Moden auf ein Minimum ab (s. Abb. 4.4(c)) und steigt dann wieder an (z.B. [40, 41]). Der

²Mit der allgemeinen chemischen Formel ABO_3

Abfall des optischen Zweigs zu T_C zieht unter Umständen eine abstoßende Wirkung auf den akustischen Zweig nach sich [42], so dass sich schließlich in der Mini-Brillouinzone sowohl akustische und optische Übergittermoden in ihrer Frequenz verschieben.

In den Abbildungen 4.7(b) und 4.9(b) wurde nun der Verlauf der Schwerpunkte der FFT's für die Übergitteroszillationen der beiden BTO/SRO-Proben mit 8 und 15 Doppel-lagen analysiert. Wie zu sehen, zeigt sich kein signifikanter Abfall der Phononenfrequenz. In Abb. 4.7(b) sind sogar zwei Häufungsbereiche der FFT-Peaks erkennbar: Einer um etwa 0,672 THz und ein zweiter etwa zwischen 0,669 und 0,67 THz. Bemerkenswert ist, dass die zugehörigen Spektren dieser beiden Cluster an zwei unterschiedlichen Tagen aufgenommen wurden, während sämtliche Spektren für die $[\text{BTO/SRO}]_8$ -Probe an einem einzigen Tag aufgenommen wurden. Der Verlauf der FFT-Peaks dieser Probe in Abb. 4.9(b) suggeriert einen leichten Anstieg, so dass hier zusammengenommen probenfremde Einflüsse nicht ausgeschlossen werden können. Das Ausbleiben des Phasenübergangs von ferroelektrischer zu paraelektrischer Phase in dem eigentlich vermuteten Bereich um die Curie-Temperatur konnte in Röntgenbeugungsexperimenten und mit Hilfe von Raman-spektroskopie an dünnen (200 nm) BTO-Filmen beobachtet werden, die auf MgO- bzw. SrRuO₃-Substraten epitaktisch aufgewachsen waren (z.B. [43, 44]). Tatsächlich wird damit T_C zu höheren Temperaturen verschoben und zwar theoretischen Rechnungen [44] zu Folge proportional zur sogenannten biaxialen Verspannung ϵ_S der BTO-Einheitszelle, die diese in a-b-Richtung bei Wachsung auf ein Substrat eingehen muss.

Abb. 4.5 zeigt den von Choi et al. theoretisch berechneten Verlauf des Phasenübergangs des BTO in Abhängigkeit der relativen biaxialen Verspannung $\epsilon_S = (a' - a_0)/a_0$, wobei a' die epitaktisch verzerrte und a_0 die Gitterkonstante von BTO im Einkristall ist. Das verwendete Modell, welchem thermodynamische Theorien zugrunde liegen, konnte von Choi et al. an verspannten BTO-Filmen gut reproduziert werden. Hier soll es dazu dienen, kurz die Curie-Temperatur abzuschätzen, die die epitaktisch verspannten BTO Schichten in den vermessenen Übergitterproben aufweisen: Wie erwähnt, wurden diese auf ein STO-Substrat aufgewachsen, das BTO (ebenso wie das SRO) müsste also demnach in der a-b-Ebene dessen Gitterkonstanten annehmen. Mit den jeweiligen Einkristallparametern von $a_{\text{STO}} = 3.905 \text{ \AA}$ und $a_{\text{BTO}} = 3.994 \text{ \AA}$ [45] ergibt sich für die vermessenen Übergitter eine relative Verspannung der BTO-Einheitszellen von $\epsilon_S \approx 2,2\%$, woraus nach einem Vergleich mit Chois Modell folgt, dass das BTO in den verwendeten Übergittern die ferroelektrische Phase frühestens ab 600°C verlässt. Diese Temperatur war im Experiment nicht zu erreichen.

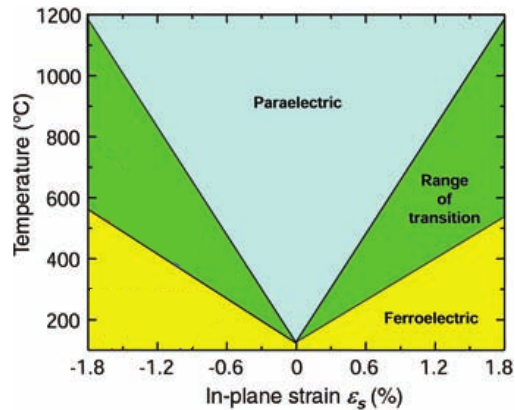


Abbildung 4.5. Von Choi et al. vorhergesagte und experimentell verifizierte Phasen und deren Übergänge von BTO in Abhängigkeit seiner epitaktischen Verspannung ϵ_S . Abb. ähnlich aus [44].

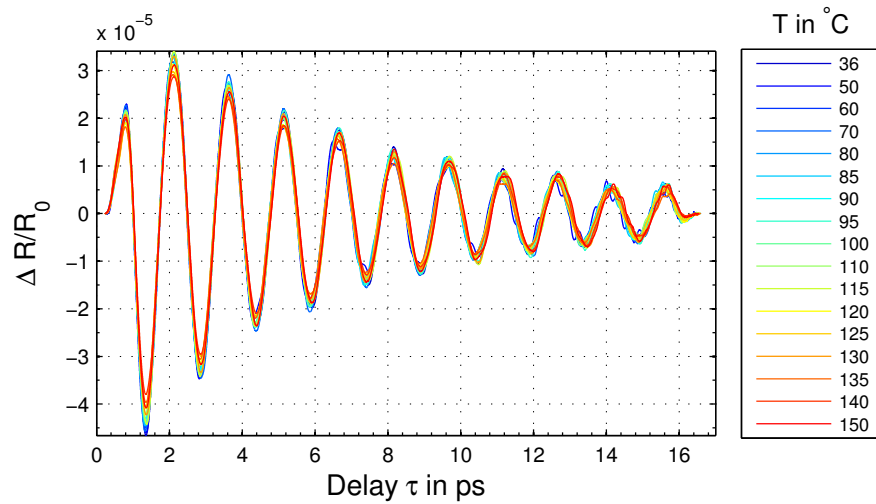


Abbildung 4.6. $[\text{BTO/SRO}]_{15}$: Die Oszillationen aus Abb. 3.9 in reduzierter Darstellung für das gemessene Temperaturintervall.

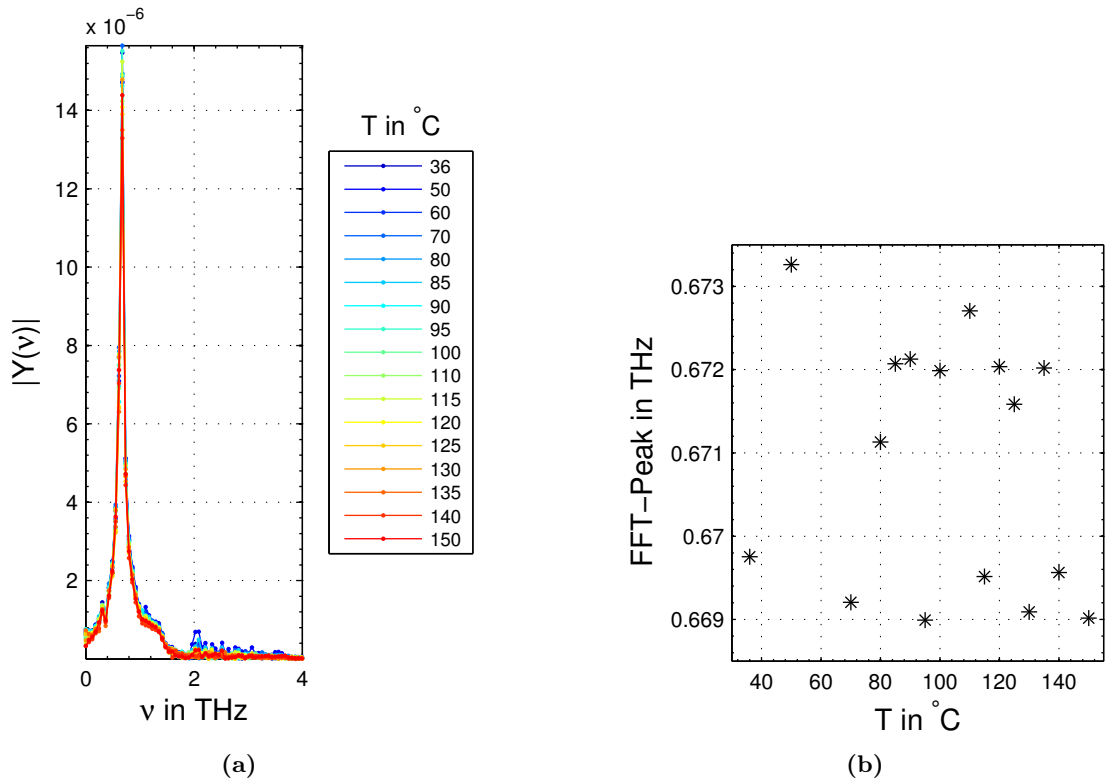


Abbildung 4.7. $[\text{BTO/SRO}]_{15}$: (a) Die FFT's der Oszillationen in Abb.3.9, (b) Der Schwerpunkt der FFT-Peaks bei den verschiedenen Temperaturen, für dessen Berechnung drei Nachbarpunkte (hin zu kleinen sowie großen ν) um das FFT-Maximum sowie natürlich dieses selbst einfließen.

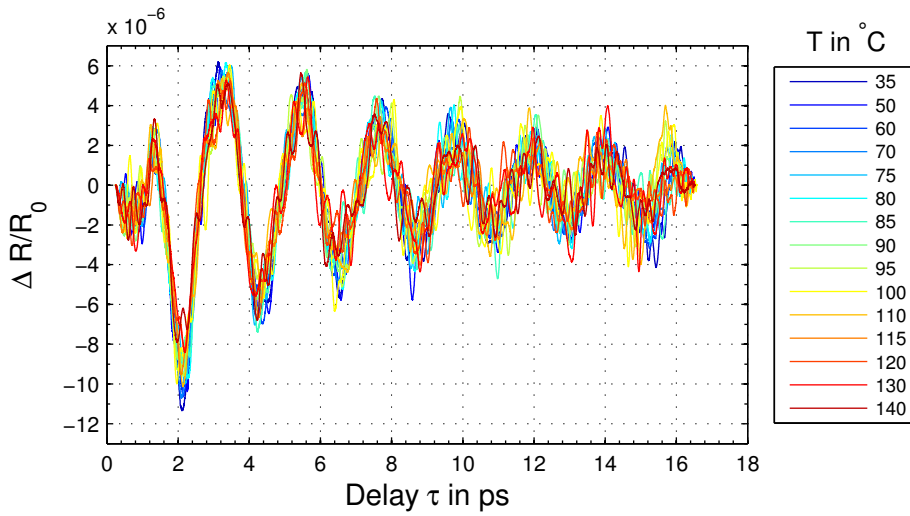


Abbildung 4.8. $[\text{BTO}/\text{SRO}]_8$: Die Oszillationen aus Abb. 3.10 in reduzierter Darstellung für das gemessene Temperaturintervall.

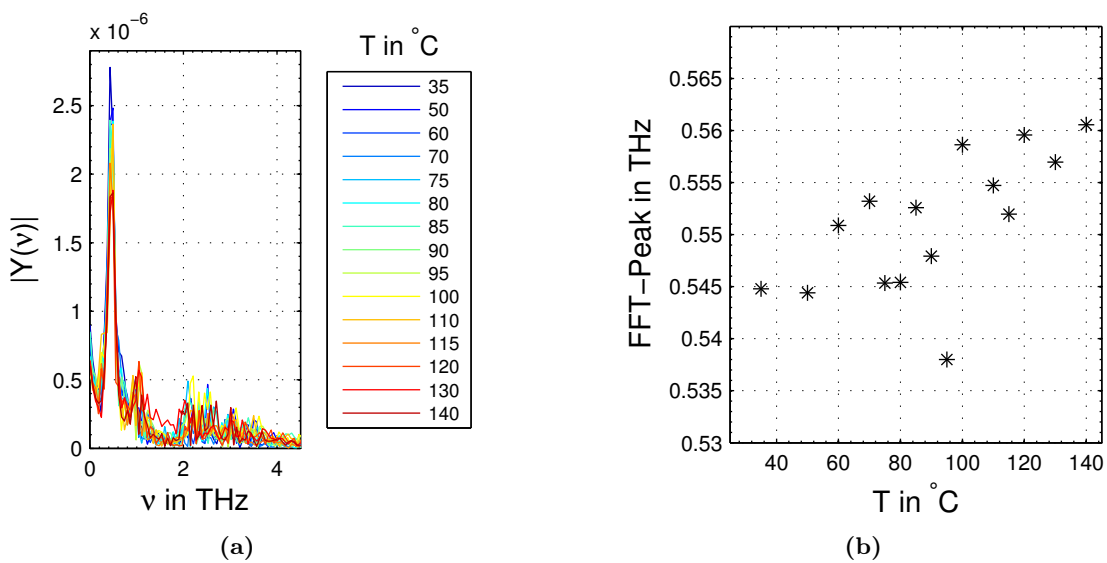


Abbildung 4.9. $[\text{BTO}/\text{SRO}]_8$: (a) Die FFT's der Oszillationen in Abb.3.10, (b) Der Schwerpunkt der FFT-Maxima bei den verschiedenen Temperaturen.

4.2. $[\text{GaAs}/\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{As}]_{2000}$ -Übergitter

Heterostrukturen und im Speziellen Übergitter mit einer Schicht GaAs und einer anderen Schicht, die durch eine dotierte³ Form dieses Halbleiters gebildet wird, sind von großem Interesse für technische Anwendungen wie etwa sogenannte *Quantenkaskadenlaser* (QCL) [46, 47]. Da die Bandstruktur und insbesondere die Höhe der Bandlücke im reinen und im dotierten GaAs unterschiedlich sind, sorgt das alternierende Aufeinanderwachsen dieser Layer für die Ausbildung von gekoppelten elektronischen Potentialtöpfen (*Quantum-Well*-Struktur, angedeutet in Abb. 4.10 B) in Wachstumsrichtung, in denen Elektronen bei angelegtem elektrischem Feld kaskadenartig lasernde Interbandübergänge vollführen können, wobei auf jeden Laserübergang ein quantenmechanisches Tunneln durch die Potentialbarriere folgt.

Die nahe beieinanderliegenden Subbänder sorgen dafür, dass die Effizienz von QCL sensibel auf Streuprozesse wie Elektron-Elektron- oder Elektron-Phonon-Streuung ist, die wiederum von der Temperatur beeinflusst werden, was den Einsatz von QCL derzeit vorwiegend auf den Bereich niedriger Temperaturen limitiert [48]. Ein möglicher Beitrag, den die zeitaufgelöste, optische Phononenspektroskopie dabei leisten könnte, wäre die Charakterisierung der vibronischen Zustände in solchen Materialien, d.h. insbesondere durch Messung von Frequenz, Lebensdauer und der Wechselwirkung mit Ladungsträgern. Da in Quantenwell-Strukturen elektronische und vibronische Eigenschaften entscheidend durch die Struktur bestimmt werden, kann dieses Vorgehen zu einem besseren Verständnis dafür führen, wie mit gezielter Manipulation der strukturellen Parameter die Effizienz von QCL verbessert werden kann [49].

Die elektronische Bandstruktur von GaAs ist bereits in Abb. 2.3(a) auf Seite 17 gezeigt und weist bei Raumtemperatur eine Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband von ca. 1,42 eV [50] auf, was einer Licht-Wellenlänge von etwa 873 nm entspricht. Die Energie der Pump-Photonen für den gewählten Wellenlängenbereich reicht demnach aus, um in den GaAs-Schichten Elektronen-Loch-Übergänge zu induzieren. Anders dagegen wiederum in der AlGaAs-Schicht: Betrachtet man zunächst reines AlAs, findet man, dass dieses bei Raumtemperatur eine Bandlücke von 2,16 eV (574 nm) aufweist [51]. Werden darin die Aluminium-Atome

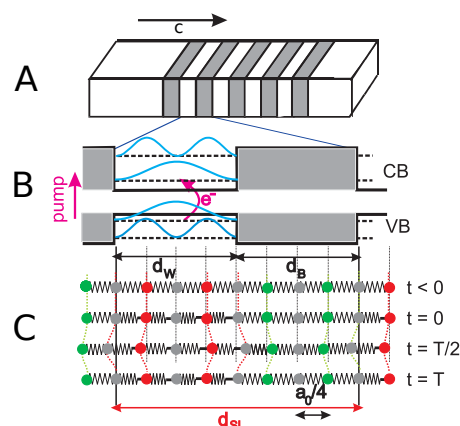


Abbildung 4.10. B Elektronische Potentialtopf-Struktur des GaAs/AlGaAs-Übergitters (A), in dem bei Anregung Elektronen vom Valenz- in das Leitungsband wechseln und das Übergitterphonon erzeugen. C Veranschaulichung der Übergitteroszillation im Modell der linearen Kette aus Massen und Federn, die die Bindungskräfte der Gitterebenen symbolisieren. Eine plötzliche Anregung kann als schnelles Einfügen kleiner Abstandshalter interpretiert werden. Grafik aus [8].

³Als dotierende Elemente kommen beispielsweise Aluminium, Indium, Silizium zum Einsatz

durch Gallium-Atome ersetzt (so dass $x < 1$ in Al_xGa_{1-x}As) erniedrigt dies auch die Bandlücke. Bei dieser Probe ist $x = 0,4$, so dass die Bandlücke immer noch bei 1,92 eV (646 nm) [51] und damit energetisch höher als die Photonenergie der Pumppulse liegt, selbst wenn deren spektrale Breite von ca. 10 nm [12] noch mitberücksichtigt wird. GaAs ist demnach für die verwendeten Wellenlängen ein Absorber, AlGaAs wirkt transparent.

Das qualitative Verhalten der transienten Reflektivitätsänderung in Abb. 3.11 auf S. 41 ist demnach ähnlich interpretierbar wie das der bereits diskutierten Übergitter. Auch hier erfolgt mit der Anregung ein plötzlicher Sprung der Reflektivität, die in diesem Fall aber auf die Anhebung von Elektronen ins Leitungsband und der simultanen Erzeugung von Löchern im Valenzband zurückzuführen ist (Interbandübergänge). Diese Neubesetzung der elektronischen Zustände sorgt ebenso für einen Beitrag zur Änderung der optischen Eigenschaften wie die Änderung der Gitterparameter in c-Richtung, da mit der Einnahme antibindender Orbitale im Leitungsband der Elektronen die Vorgabe eines neuen Gleichgewichtsabstandes der GaAs-Atome untereinander [8] resultiert. In der Folge kommt es zu einer Ausdehnung der GaAs- und einer Kompression der AlGaAs-Schichten (s. Abb. 4.10), die sich in einer entsprechend oszillatorischen Änderung der Reflektivität niederschlägt, wobei es sich wieder um das longitudinal optische Übergitterphonon in c-Richtung handelt, wie die Interpretation der Daten zeigen wird.

Der auf Zeitskalen von mehreren Pikosekunden zu $\Delta R/R_0 = 0$ hin relaxierende Verlauf der Flanken für jede Wellenlänge ist dann wieder der Kühlung der heißen Verteilung der Ladungsträger durch das phononische System zuzuschreiben [52] bzw. auf noch längeren Zeitskalen der Wärmediffusion der heißen Ladungsträger durch das Material. Die auf diesen Flanken aufliegenden Oszillationen lassen sich wieder durch Subtraktion des elektronischen Untergrundes nach der bewährten Methode isolieren. Abbildung 4.12 zeigt diese für die verschiedenen Wellenlängen. Man sieht zunächst, dass die Größe des elektronischen Peaks (10^{-3}) direkt nach der Anregung die Amplitude der Oszillationen (10^{-5}) um zwei Größenordnungen übersteigt, was sich mit früheren Ergebnissen aus optischen Pump-Probe-Experimenten von Bartels et al. an ähnlichen GaAs/AlAs-Proben [53], sowie von Bojahr an dieser Probe [12] deckt. In beiden Fällen lag die Pumpfluenz etwa im vergleichbaren Bereich. Der Beitrag der angeregten Ladungsträger zur Reflektivitätsänderung fällt in diesen Übergitterproben demnach relativ stark aus.

An der Darstellung in Abb. 4.12 und am entsprechenden Kontour-Plot in Abb. 4.13 wird ferner ein Phasensprung deutlich, den die Oszillationen etwa zwischen 847 und 848 nm unterlaufen. Da sich die Fluenz und damit die Zahl der angeregten Ladungsträger bei diesen Wellenlängen nicht wesentlich unterscheiden, muss dieser Effekt allein in

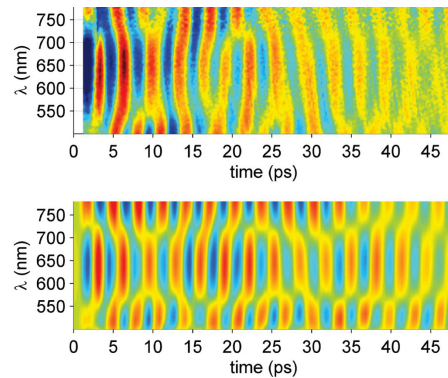


Abbildung 4.11. Phasensprünge der optischen Reflektivität bei verschiedenen Wellenlängen des Probestrahls an einem SrRuO₃/SrTiO₃-Übergitter. Messung von Bojahr et al. [9] (oben) und Simulation (unten). Abb. von ebendort.

der Wellenlänge des Probestrahls begründet sein. Yamamoto et al. [52] konnten 1994 einen solchen Phasensprung in Pump-Probe-Experimenten an GaAs/AlAs-Übergittern bei einer charakteristischen Wellenlänge ebenfalls beobachten und fanden keinen Einfluss durch die Energie der anregenden Photonen. Dieser konnte aber mit einem Modell erklärt werden, welches die Möglichkeit von Mehrfachreflexionen des Probestrahls an der Luft-Übergitter-Grenzfläche sowie der Übergitter-Substrat-Grenzfläche enthielt, vergleichbar mit einem Fabry-Perot-Interferometer.

Abb. 4.11 zeigt zudem den Vergleich von transienten Reflektivitäts-Messungen von Bojahr et al. [9] im mJ/cm^2 -Bereich an einem $\text{SrRuO}_3/\text{SrTiO}_3$ Übergitter für verschiedene Wellenlängen des Probestrahls (die des Pumpstrahls wurde konstant gehalten) mit einer Simulation der erwarteten optischen Antwort dieses Übergitters auf eine Absorption der opaken SrRuO_3 -Schichten. Die Simulation basierte auf einem Modell, in dem die Bindungskräfte zwischen den Atomen als linear angenommen werden (*linear chain model*, [35]) und durch die Elastizitätskonstanten der beteiligten Materialien charakterisiert sind. Die reflektive, zeitabhängige optische Antwort ergibt sich dann im Modell durch Berechnung des komplexen Brechungsindex jeder Einheitszelle in Wachstumsrichtung des Übergitters, welcher durch die Änderung der Gitterparameter beeinflusst wird. Phasensprünge um π ergeben sich auch hier durch Interferenz von an Substrat- und Übergitter-Grenzflächen reflektiertem Licht.

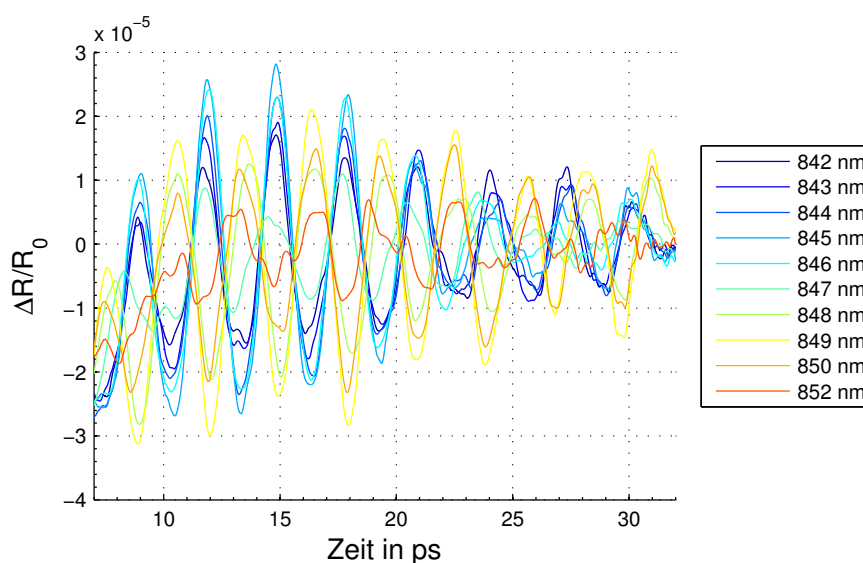


Abbildung 4.12. Ein ausgewählter Bereich der Reflektivitätsänderung der GaAs/AlGaAs-Probe nach der Anregung für verschiedene Wellenlängen nach Abzug des elektronischen Untergrundes. Um die Schwingungen deutlicher darzustellen, wurde hier mit einem stärkeren Tiefpassfilter geglättet, der Frequenzen unterhalb einer Periodendauer von ca. 700 fs unterdrückt, was etwa dem sechsfachen der Pulslänge entspricht.

Auch für dieses Übergitter kann die zurückgefaltete Mini-Brillouinzone nach Gleichung 2.27 berechnet und grafisch dargestellt werden (s. Abb. 4.15), um die Wellenvektoren zu

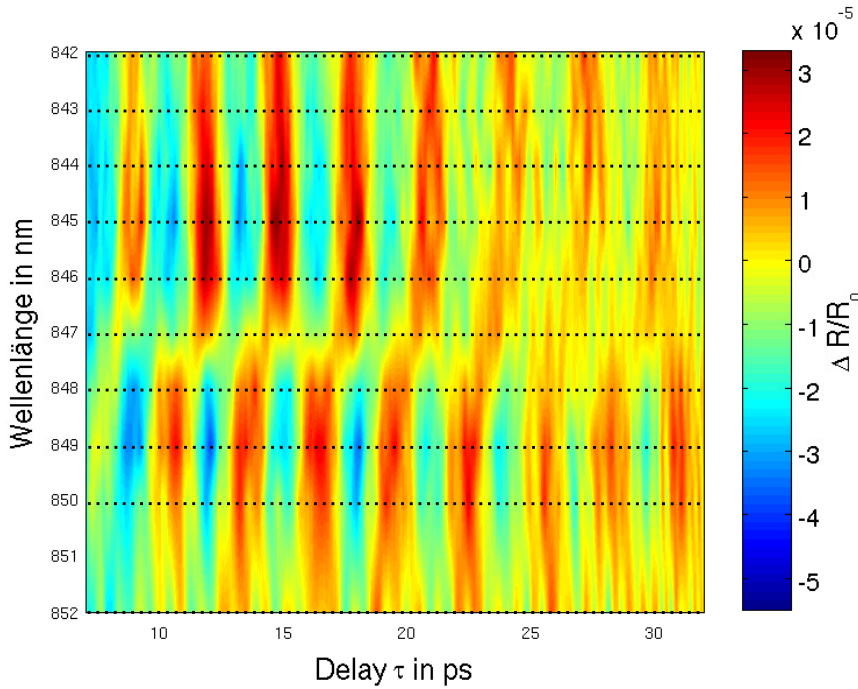


Abbildung 4.13. Kontour-Plot der Übergitter-Oszillationen in der GaAs/AlGaAs-Probe. Die gestrichelten Linien markieren die einzelnen Messungen bei unterschiedlichen Wellenlängen. Der Bereich dazwischen ist grafisch interpoliert.

den gemessenen Frequenzen zu ermitteln. Die für die Berechnung notwendigen Werte für die Schallgeschwindigkeiten und Dichten von GaAs bzw. AlGaAs wurden aus [54] und der effektive Brechungsindex von $n = 3,65$ aus [55] entnommen. Versucht man eine mögliche Zuordnung der für verschiedene Laserwellenlängen gemessenen Frequenzen zu den entsprechenden \tilde{k} -Vektoren, so legt die schwache Doublett-Struktur in Abb. 4.14 die Vermutung nahe, dass das Licht des Probestrahls eher sensitiv auf Phononen mit

$$\tilde{k}_{max} = 2k_{Laser} = \frac{4\pi}{\lambda_{Laser}} \cdot n_{eff} \cdot \cos \alpha \quad (4.2)$$

zu sein⁴ scheint, als auf solche mit $\tilde{k} = 0$, wie dies beim BTO/SRO-Übergitter der Fall ist. Ganz Allgemein bestehen Moden im Übergitter, deren Symmetrie geeignet ist, um mit Pump- und Probestrahl in Wechselwirkung treten zu können, aus Kombinationen von Moden mit $\tilde{k} = 0$ und solchen mit $k_{max} = 2k_{Laser}$ [49]. Der Grund der unterschiedlichen \tilde{k} -Vektor-Sensitivität des Probestrahls bei BTO/SRO und diesem Übergitter könnte nun darin liegen, dass sich die Brechungsindizes von GaAs und Al_{0.4}Ga_{0.6}As kaum unterscheiden, es daher kaum zu Reflexionen an den Layer-Grenzflächen kommt und der Probestrahl deshalb nach Vorwärts-Streuung an Phononen mit $\tilde{k} = 0$ kaum zurückreflektiert wird.

⁴Gleichung 4.2 heißt Rückstreubedingung. Dabei ist n_{eff} der effektive Brechungsindex des Materials, $\alpha = 11^\circ$ der Einfallswinkel des Probestrahls zum Lot und λ_{Laser} die Laserwellenlänge

Die Frequenz von $\nu = 0,34$ THz, für die für alle Wellenlängen die Amplitudendichte am Größten ist, entspricht wie beim BTO/SRO-Übergitter am ehesten der oberen, longitudinal optischen Mode des Doublet-Zweiges erster Ordnung (grüner Pfeil in der FFT in Abb. 4.14 und grüner Punkt in der Dispersionsrelation in Abb. 4.15). Diese Mode besitzt wieder eine B_2 -Symmetrie und ihr ausgeprägtes Vorkommen im FFT für alle Wellenlängen lässt wieder den Schluss zu, dass der DECP-Mechanismus auch hier für die Anregung der Übergitter-Schwingung im Wesentlichen verantwortlich ist.

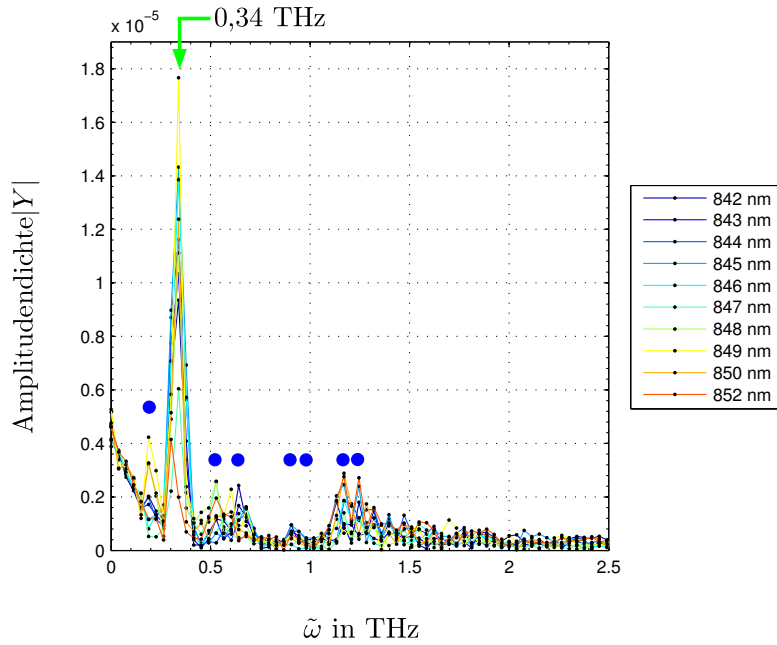


Abbildung 4.14. Die FFTs der Oszillationen aus Abb. 4.12, mit dem markanten Peak von etwa 0,34 THz für jede Wellenlänge. Mögliche weitere Doublets für höhere Ordnungen der Phononenmoden (s. Abb. 4.15) sind mit blauen Punkten markiert.

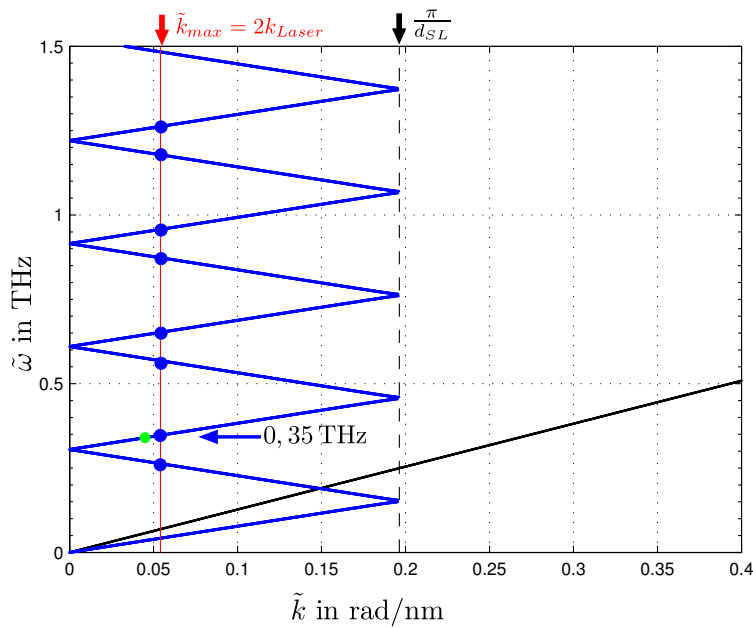


Abbildung 4.15. Die sich für das GaAs/AlGaAs-Übergitter ergebende Dispersionsrelation (blau) in der Mini-Brillouinzone. Schwarz eingezeichnet der akustische Zweig des GaAs-Einkristalls. Die blauen Punkte markieren wieder die Phononenfrequenzen, auf die der k -Vektor des Lichtes sensitiv ist. Der grüne Punkt markiert den gemessenen 0,34 THz-Peak.

4.3. Bi₂Te₃/Sb₂Te₃-Übergitter

Antimontellurid und Bismuttellurid gehören zu einer Gruppe von Halbleiterverbindungen mit relativ kleiner elektronischer Bandlücke (engl. *narrow band gap semiconductors*) und werden häufig als Thermoelektrika (TE) eingesetzt. Diese generieren bei angelegter elektrischer Spannung einen Wärmefluss bzw. reagieren auf Anlegen einer Wärmesenke mit der Ausbildung eines elektrischen Feldes (Peltier- bzw. Seebeck-Effekt). Die Effizienz dieser Konversion lässt sich quantitativ mit einer speziell definierten Gütezahl $Z = S^2\sigma/\kappa$ beschreiben [56]. $S = V/\Delta T$ ist dabei die thermoelektrische Leistung (auch *Seebeck-Koeffizient* genannt) mit V als erzeugter Spannung bei anliegendem Temperaturgradienten ΔT , σ die spezifische elektrische Leitfähigkeit und κ die spezifische thermische Leitfähigkeit. Letztere enthält einen Beitrag κ_e der Elektronen und κ_{ph} der der Phononen. Ungünstigerweise bedingen all diese Größen einander, so dass z.B. in Metallen eine hohe Ladungsträgerdichte zwar mit einer großen elektrischen Leitfähigkeit einhergeht, aber auch κ_e steigen lässt und damit wiederum S senkt. Reine Halbleiter dagegen besitzen automatisch auch nur wenige freie Ladungsträger, wenn sie einen hohen Seebeck-Koeffizient aufweisen sollen, und damit eine geringe elektrische Leitfähigkeit. Ein Kompromiss wird mit Halbleitern gefunden, die eine starke Dotierung aufweisen, um somit entweder überwiegend Elektronen- oder Lochleitung zu erlauben (was entgegengesetzt gerichtete, und sich somit aufhebende Seebeck-Effekte verhindert). Eine weitere Optimierung in Richtung höherer Z kann erfolgen, indem relativ große Atommassen verwendet werden, was deren Phononenfrequenzen (s. Dispersionsrelation, Gleichung 2.20) und damit die thermische Leitfähigkeit κ_e mindert und in der Konsequenz die Aufrechterhaltung eines Temperaturgradienten begünstigt. Dies kann auch geschehen, indem die Streurate unerwünscht angeregter akustischer Phononen untereinander durch Einbringen von Fremdatomen erhöht wird [56].

Die Frage, die also bei Thermoelektrika im Zusammenhang mit zeitaufgelöster Pump-Probe-Spektroskopie im Mittelpunkt steht, ist wiederum die Messung der Kopplung von elektronischem und phononischem System, sowie insbesondere die zeitliche Entwicklung der Dynamik des letzteren. Für TE wünscht man sich für große Gütezahlen eine möglichst schwache Elektronen-Phononen-Kopplung und falls doch Energie in das phononische System gelangt, eine möglichst starke Dämpfung insbesondere für akustische Moden. Venkatasubramanian konnte zeigen, dass zudem eine Anordnung der TE-Halbleiter in Übergitterstrukturen zu einer wesentlichen Erhöhung der Gütezahl führen kann [57]. Durch die alternierende Schichtung wird dabei die c -Richtung als Vorzugsrichtung der thermischen Leitfähigkeit vorgegeben, die durch Wahl bestimmter Materialien gesenkt werden kann, wenn deren akustische Impedanz sich genügend unterscheidet. Dies gelang Venkatasubramanian an den hier auch verwendeten Bi₂Te₃/Sb₂Te₃-Übergittern, gleichzeitig konnte er aber auch die Mobilität der Ladungsträger und damit die elektrische Leitfähigkeit in c -Richtung beibehalten, was insgesamt die Gütezahl vergrößerte.

Die Spektren der beiden in dieser Arbeit mittels zeitaufgelöster Pump-Probe-Spektroskopie gemessenen Bi₂Te₃/Sb₂Te₃-Proben sind zusammen mit ihren oszillatorischen Komponenten sowie deren FFTs nochmal in den nachfolgenden Abbildungen 4.16 und 4.17 gezeigt. Es fällt auf, dass im Vergleich zu den anderen in dieser Arbeit vermessenen

Übergitterproben hier statt eines Anstiegs ein abrupter Abfall von $\Delta R/R_0$ mit der Anregung einsetzt, der wieder der Erzeugung von Elektronen-Loch-Paaren in den beteiligten Halbleitern zuzuschreiben ist.

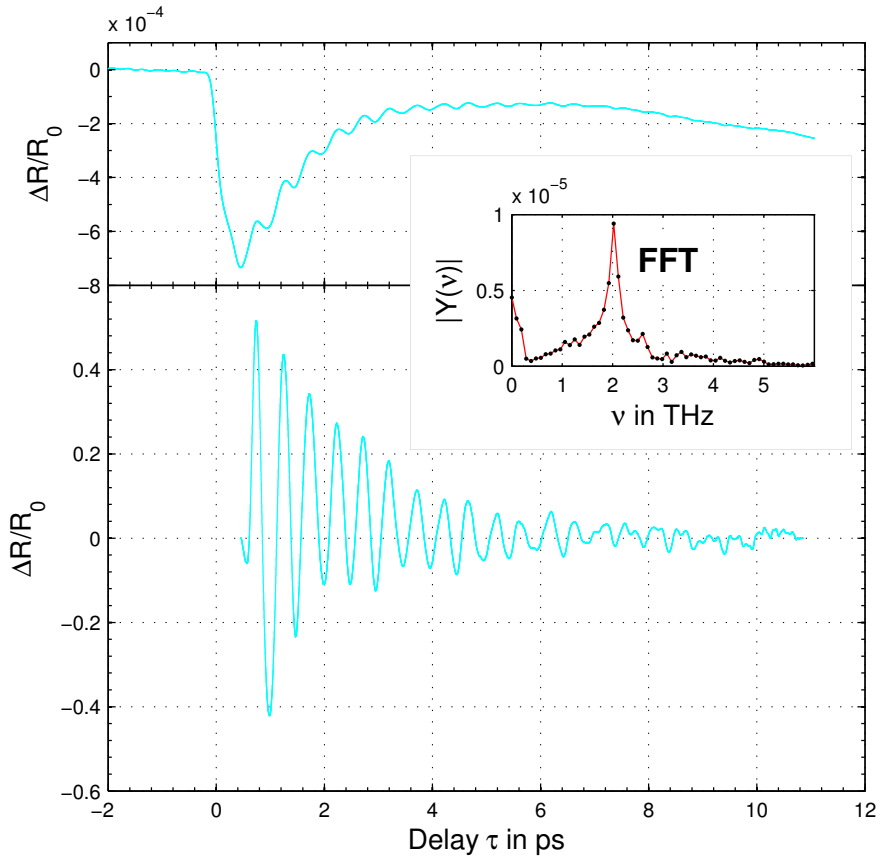


Abbildung 4.16. $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Übergitter mit $(10 \text{ \AA}/50 \text{ \AA})$ -Schichtdicken-Verhältnis. Oben nochmal die komplette Messung, unten in reduzierter Darstellung abzüglich des elektronischen Hintergrunds. Das FFT offenbart eine markante Frequenz bei 2,02 THz, was einer Oszillationsperiode von 495 fs entspricht.

Ein Abfall der Reflektivitätsänderung nach der Anregung zunächst ins Negative wurde von Zeiger im Rahmen des DECP-Modells [24] der Konstante A (Gleichung 2.39) zugeschrieben, die den Einfluss der Zahl der angeregten elektronischen Zustände auf den Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion und damit auf die Reflektivität beschreibt. Dieser Einfluss ist, was das Vorzeichen betrifft, jedoch nichttrivial und soll hier auch vor allem aufgrund nachrangigem Interesses nicht weiter diskutiert werden. Nach dem starken Abfall von $\Delta R/R_0$ beobachtet man eine ansteigende Flanke, deren oszillatorische Anteil die kohärente Phononenzillation widerspiegelt.

Die zeitlichen Verläufe der Reflektivitätsänderungen beider Proben reproduzieren qualitativ sehr gut die von Wang et al. [58] gefundenen Ergebnisse (s. Abb. 4.18) an einem ähnlichen $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Übergitter mit 200 Doppellagen und einem $20 \text{ \AA}/40 \text{ \AA}$ -

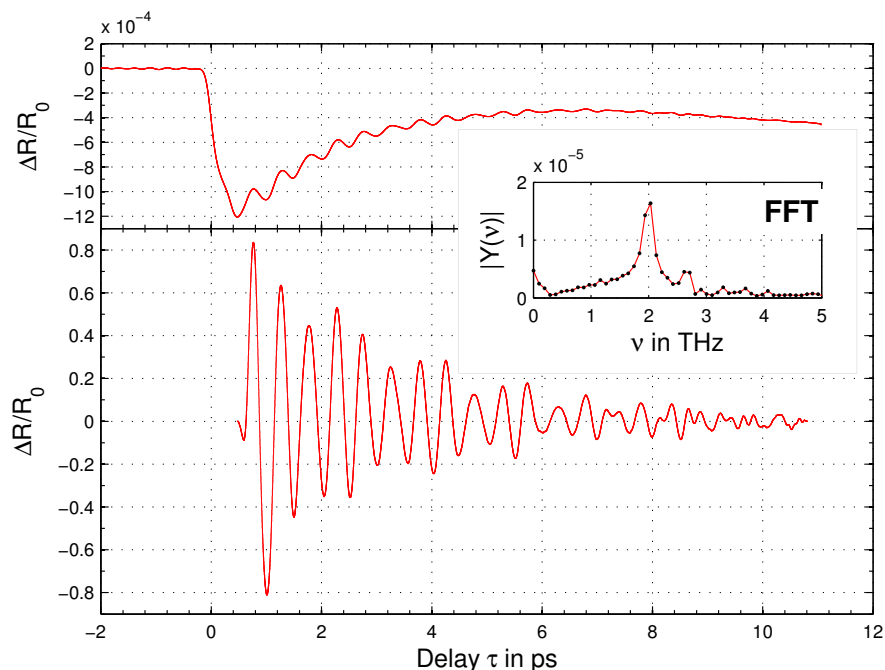


Abbildung 4.17. $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Übergitter mit $(20 \text{ \AA}/30 \text{ \AA})$ -Schichtdicken-Verhältnis. Oben nochmal die komplette Messung, unten in reduzierter Darstellung abzüglich des elektronischen Hintergrundes. Das FFT offenbart eine markante Frequenz bei 2,03 THz, was einer Oszillationsperiode von 492 fs entspricht.

Schichtdickenverhältnis, welches allerdings mit einer etwa doppelt bis fünffach höheren Pumpfluenz angeregt wurde.

Auch bei den beiden jeweils ermittelten markanten Frequenzen des oszillatorischen Anteils von 2,02 THz der $10 \text{ \AA}/50 \text{ \AA}$ -Probe und von 2,03 THz der $20 \text{ \AA}/30 \text{ \AA}$ -Probe findet man eine gute Übereinstimmung mit der von Wang ermittelten Frequenz (s. FFTs in Abb. 4.18). Bei dieser Mode handelt es sich sehr wahrscheinlich nicht um eine Übergitter-Phononenmode⁵, sondern um eine optische Mode des Sb_2Te_3 , wie auch die Messungen von Wang et al. bestätigen [58]. Dass die optische Mode gleicher Symmetrie des Bi_2Te_3 , die eine Frequenz von 1,86 THz hätte, im FFT des Übergitters nicht auftaucht, könnte mit einer möglichen schwächeren Elektronen-Phononenkopplung oder einer wesentlich stärkeren Dämpfung der Mode im Bi_2Te_3 erklärt werden, wenn sich dieses in Übergitter-Konfiguration befindet [58]. Weiterhin könnte die Tatsache, dass letztlich die Übergitterphononenmode nicht angeregt wurde, sehr wahrscheinlich darin begründet sein, dass sowohl Bi_2Te_3 als auch Sb_2Te_3 bei der Anregungswellenlänge von 795 nm absorbieren und damit in beiden Lagen ein expansiver Druck entsteht, der auf die jeweils benachbarte Schicht wirkt und damit eine „Atmungsmode“ wie in den zuvor diskutierten Übergittern nicht möglich ist.

⁵Nach Gleichung 4.1 läge eine solche bei $\nu = 0,47 \text{ THz}$ bzw. $\nu = 0,55 \text{ THz}$ für das $10 \text{ \AA}/50 \text{ \AA}$ bzw. $20 \text{ \AA}/30 \text{ \AA}$ -Übergitter (Schallgeschwindigkeiten aus [59]).

Es bietet sich an, die oszillatorischen Anteile, die die optischen Phononen repräsentieren, für beide Proben als gedämpfte, gechirpte Oszillatoren [60] zu modellieren:

$$\frac{\Delta R(\tau)}{R_0} = C \cdot \exp(-\Gamma\tau) \cdot \cos[(\omega + \beta\tau)\tau + \phi] \quad (4.3)$$

Dabei entspricht Γ als Dämpfungskonstante der inversen mittleren Streuzzeit τ_{ph} der Phononen, ω ist die Kreisfrequenz, β ist eine Chirp-Konstante und ϕ die Phase. Die Oszillationen zusammen mit ihren Fits sind für beide Proben in den Abbildungen 4.19 und 4.20 gezeigt. Die ermittelten Parameter zeigt Tabelle 4.1. Zunächst deuten die Phasen ϕ , die klein gegen π sind, für beide Proben auf einen DECP-Mechanismus der Anregung hin, der eine kosinusförmige transienten Reflektivitätsänderung bewirkt.

Wie Abb. 4.18 veranschaulicht, führten Wang et al. an deren $20 \text{ \AA}/40 \text{ \AA}$ -Übergitter zudem Messungen bei verschiedenen Anregungsfluenzen durch, fitteten die damit angeregten optischen Moden ebenfalls mit der Funktion in Gleichung 4.3 und fanden zwischen Fluenz und Dämpfungskonstante den linearen Zusammenhang

$$\Gamma(\Phi_{pump}) = 0.357 \text{ THz} + 0.089 \frac{\text{THz} \cdot \text{cm}^2}{\text{mJ}} \cdot \Phi_{pump}, \quad (4.4)$$

wobei Φ_{pump} in mJ/cm^2 angegeben wird. Dieser kommt dadurch zustande, dass die linear mit höherer Pumpfluenz angeregten Ladungsträger das Spektrum der kohärent angeregten Phononen auf Zeitskalen von ps ebenfalls linear mit inkohärenten Phononen anreichern [58], die für eine kürzere Lebenszeit der ersteren sorgen. Setzt man nun die hier verwendete Pumpfluenz von ca. $0,12 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ in 4.4 ein, erhält man für das $20 \text{ \AA}/40 \text{ \AA}$ -Übergitter von Wang et al. eine Dämpfungskonstante von etwa $0,37 \text{ THz}$. Dieser Wert liegt relativ nahe an den ermittelten Dämpfungskonstanten der hier vermessenen $10 \text{ \AA}/50 \text{ \AA}$ - bzw. $20 \text{ \AA}/30 \text{ \AA}$ -Übergitter von $0,54 \text{ THz}$ bzw. $0,42 \text{ THz}$, obwohl auf den ersten Blick keine eindeutige Korrelation mit dem Dickenverhältnis, der Dicke selbst oder anderen Parametern wie der Anzahl der Doppellagen erkennbar ist. Eine fluenzabhängige Messung an beiden Übergittern und Fitten des linearen Zusammenhangs an die Frequenz der optischen Phononen könnte demnach sowohl für genauere Werte der Dämpfungskonstanten bei gleicher Fluenz sorgen, als auch Aussagen über die wesentlich vergleichbareren „ungepumpten“ Dämpfungskonstanten erlauben, wenn $\Gamma(\Phi_{pump})$ zu $\Phi_{pump} = 0$ hin extrapoliert würde. Dies könnte einen Hinweis darauf geben, für welche Dickenverhältnisse oder Doppellagenanzahl die Dämpfung für optische Phononen maximiert werden könnte, um deren Einsatz für Thermoelektrika effizienter zu gestalten. Man möchte natürlich argumentieren, dass es überwiegend akustische Phononen sind, die im Festkörper für die Wärmeleitung zuständig sind. Wang et al. [59] konnten jedoch bereits ebenfalls für akustische Phononen eine signifikante Reduzierung der thermischen Leitfähigkeit ausmachen und zeigen, dass wie im Fall optischer Phononen Streuprozesse an den Layer-Grenzflächen dafür verantwortlich sind.

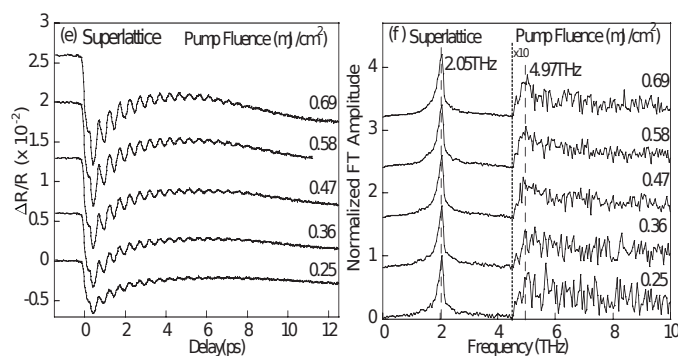


Abbildung 4.18. Messungen an einem $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Übergitter mit $20 \text{ \AA}/30 \text{ \AA}$ -Schichtdickenverhältnis von Wang et al. [58]. Grafik aus gleicher Quelle.

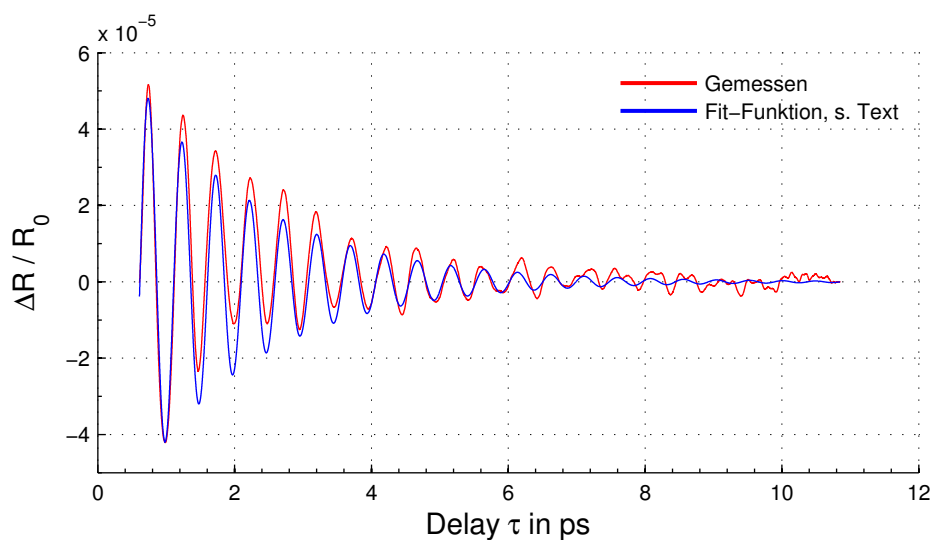


Abbildung 4.19. Die Oszillation des $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Übergitters ($10 \text{ \AA}/50 \text{ \AA}$) ohne den elektronischen Untergrund (rot), gefittet mit der Funktion bei Gleichung (blau).

Probe	$C \times 10^{-5}$	Γ in THz	Ω in $\text{rad} \cdot \text{THz}$	β in $(\text{THz})^2$	ϕ in rad	R_B^2
$10 \text{ \AA}/50 \text{ \AA}$	-7,16	0,54	12,63	0,019	0.048	0.87
$20 \text{ \AA}/30 \text{ \AA}$	-10,65	0,42	12,44	0,013	-0.05	0.92

Tabelle 4.1. Parameter der Fit-Funktionen nach Gleichung 4.3 für beide $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Proben. R_B^2 bezeichnet das errechnete Bestimmtheitsmaß des Fits.

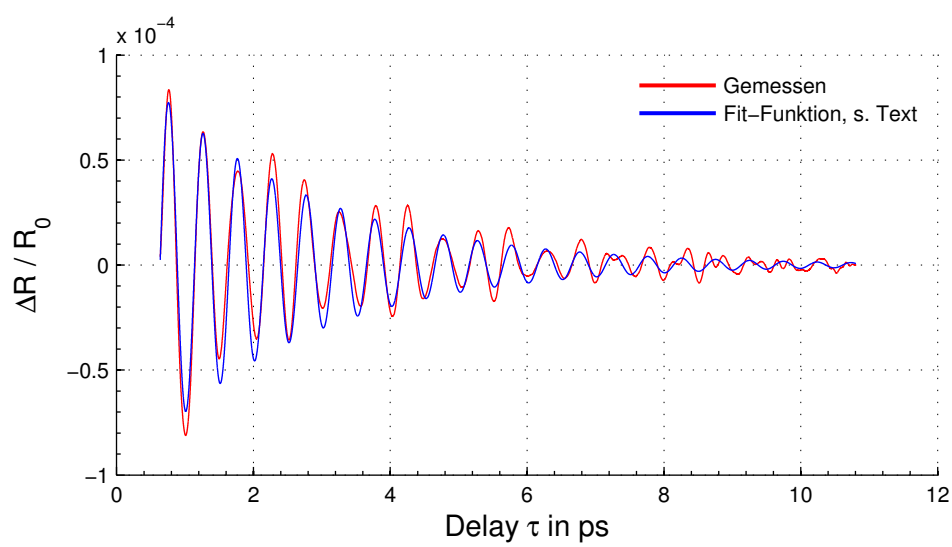


Abbildung 4.20. Die Oszillation des $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Übergitters ($20 \text{ \AA}/30 \text{ \AA}$) ohne den elektronischen Untergrund (rot), gefittet mit der Funktion bei Gleichung (blau).

5. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit kam die Pump-Probe-Spektroskopie als Verfahren zur zeitaufgelösten Messung von Festkörperdynamiken zur Anwendung, die über die Änderung der Reflektivität zugänglich waren, welche wiederum durch einen Femtosekunden-Laserpuls induziert wurde. Es konnte ein Anrege-Abfrage-Experiment in Reflexionsgeometrie aufgebaut werden, welches den zeitlichen Versatz τ zwischen anregendem Pumpuls und abfragendem Probepuls mehrmals in der Sekunde variiert und damit die zeitliche Änderung der Reflektivität $\Delta R(\tau)/R_0$ beliebiger Proben als Antwort auf die Anregung aufzeichnen konnte. Die große Genauigkeit bei der Messung von $\Delta R/R_0$ resultiert dabei aus der Nutzbarmachung des hochfrequenten (80 MHz) MaiTai-Lasers als Lichtquelle und des schnellen repetitiven Durchfahrens des Verzögerungsfensters. Aus der Nutzung des MaiTai-Lasers folgt jedoch auch, dass man hinsichtlich der Fluenz der Anregung auf Bereiche von 10 bis $100 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ beschränkt ist und sich damit lediglich harmonische Wechselwirkungen in den gemessenen Proben auslösen lassen.

Als zu untersuchende Proben kamen sogenannte Übergitterstrukturen zum Einsatz, deren periodische Schichtung eine elektronische und phononische Mini-Brillouin-Zone entstehen lässt, in der Phononen-Zweige des Einkristalls zu optischen Zweigen im Übergitter zurückgefaltet und damit für die k -Vektoren des Probestrahl-Lichtes sensitiv werden, welche klein gegen die Dimension der Brillouin-Zone sind. Bei den $\text{BaTiO}_3/\text{SrRuO}_3$ -sowie den $\text{GaAs}/\text{AlGaAs}$ -Übergittern konnten diese kohärent angeregten ZFLAPs¹ als oszillatorische Änderung der Reflektivität gemessen werden, deren Ursache die plötzliche Ausdehnung der absorbierenden Gitterschichten ist, und innerhalb ihrer Übergitter-Dispersionsrelationen zugeordnet werden. Der Anregungsmechanismus in den gemessenen Übergitterproben mit opaken Schichten wurde mittels Zuordnung von Frequenzen zu Moden bestimmter Symmetrie sowie mittels Auswertung der Oszillationsphase als DECP-artig identifiziert. In den Proben mit Metallen als Absorber beruht die Phononenanregung auf Intrabandübergängen der Elektronen, in den Proben mit Halbleitern auf Interbandübergängen, was jedoch für die Entstehung des Übergitterphonons unerheblich ist. Vergleiche der gemessenen ZFLAP-Frequenzen mit Messungen aus kHz-Pump-Probe-Systemen zeigen eine gute Übereinstimmung. Eine Zuordnung möglicher Übergitter-Frequenzen höherer Ordnung konnte aufgrund mangelnder Feinheit der FFT-Maxima nur vage erfolgen. Ob wirklich, wie die Doublett-Struktur im FFT nahe legt, im $\text{GaAs}/\text{AlGaAs}$ -Übergitter Phononenmoden mit $k = 0$ auf den Probestrahl kaum sensitiv sind, lässt sich möglicherweise durch Messen eines größeren Delayfensters über einen längeren Zeitraum ermitteln, in der Hoffnung, dass durch die mehr hinzugenommenen Perioden der beteiligten Übergitter-Schwingungen die FFT-Peaks für die einzelnen Wel-

¹ zone folded longitudinal acoustic phonons

lenlängen stärker und unterscheidbarer hervortreten.

Desweiteren wäre - nicht nur zu Gunsten der Erkenntnisgewinnung für die GaAs/AlGaAs-Probe - eine Erweiterung des Experimentes sinnvoll, bei der in den Strahlengang des Probestrahls eine optische Faser integriert wird, die zur Weißlichterzeugung² genutzt wird. Mit dem damit ermöglichten bunten Abfragen der Dynamik könnte allgemein eine bessere Trennung von Effekten ermöglicht werden, die durch die Wellenlänge des Pump- bzw. Probestrahls erzeugt und beeinflusst werden.

Da zeitaufgelöste Spektroskopie an Festkörpern auch Einblicke über strukturelle Phasenumwandlungsvorgänge geben kann, wurde an zwei BaTiO₃/SrRuO₃-Übergittern versucht, den Übergang von tetragonaler zu kubischer Phase der BaTiO₃-Einheitszelle an einer möglichen Frequenzanomalie des Übergitterphonons festzumachen. Im Einkristall wird bei der Curie-Temperatur ein „Weichwerden“ und damit die Frequenzerniedrigung einer optischen Mode beobachtet. Dass dieser Effekt hier nicht gemessen wurde, bestätigt letztlich diverse Resultate von Arbeiten, bei denen festgestellt wurde, dass sich Phasenübergangstemperaturen eines Materials im Übergitter durch die strukturelle Verspannung ihrer Einheitszellen in der a-b-Ebene in Folge des epitaktischen Wachstumsvorgangs auf ein Substrat „einstellen“ lassen. Schon eine relative Verspannung der Einheitszelle im Bariumtitanat von wenigen Promille gegenüber den Parametern im Einkristall kann Phasenübergänge um 100 und mehr Kelvin verschieben. Um diesen mit diesem Aufbau dennoch messen zu können, müsste ein Heizelement für für einen größeren Temperaturbereich konstruiert oder auf ein anderes Übergitter mit nicht allzu großer Vorverspannung zurückgegriffen werden.

Zuletzt wurden Messungen an Bi₂Te₃/Sb₂Te₃-Übergittern durchgeführt, welche als vielversprechendes Material für den Einsatz in Thermoelementen gelten. Die transienten Reflektivitätsänderungen, die an den beiden Übergittern mit unterschiedlicher Dicke gemessen wurden, reproduzieren hervorragend Ergebnisse der Gruppe von Wang [58] an vergleichbaren Proben. Die oszillatorischen Komponenten in den Pump-Probe-Spektren entsprachen hier optischen Phononen im Sb₂Te₃. Wang et al. konnten zudem bereits eine signifikante Dämpfung von optischen [58] und akustischen [59] Phononen in einem solchen Übergitter, verglichen mit den Dämpfungen in jeweils dessen Konstituenten, feststellen. Der Vergleich der Dämpfungskonstanten bei beiden Übergittern ergab keine Korrelation mit strukturellen Parametern, wie z.B. dem Schichtdickenverhältnis. Um hier zu genaueren und vor allem vergleichbareren Ergebnissen zu gelangen, dürften fluenzabhängige Messungen an den Übergittern und die Berechnung ihrer ungepumpten Dämpfungskonstanten von Vorteil sein. Experimentell könnte die Variation der Fluenz z.B. durch einen Polarisator und ein $\lambda/2$ -Plättchen im Pumpstrahl erfolgen. Ein anschließender Vergleich auch mit der ungepumpten Dämpfung des Übergitters von Wang et al. könnte eine Abhängigkeit zwischen Struktur und thermischer Leitfähigkeit aufzeigen, deren Manipulation für den effizienteren Einsatz dieser Übergitter in thermoelektrischen Bauelementen von Interesse ist.

²die weit verbreitete Methode zur Erzeugung von Weißlicht mittels nichtlinearer Prozesse in einem NOPA (*nonlinear optical parametric amplifier*) fällt aufgrund der relativ schwachen Intensität des MHz-Lichtes weg

Schließlich könnte versucht werden, die gemessenen Übergitter-Dynamiken an allen drei in dieser Arbeit vorgestellten Proben­gruppen mit Hilfe des in der Arbeits­gruppe etablierten und bereits erwähnten *linear chain models* [35] zu simulieren. Dies könnte einen besseren Einblick in die zeitliche Entwicklung von Wärmetransportprozessen liefern, die für die technische Anwendung der zum Einsatz gekommenen Übergitter von Bedeutung sind.

A. Ergänzung zur Herleitung Optischer und Akustischer Phononenzweig

Setzt man die Wellenansätze (Gleichungen 2.18 und 2.19) in eine der Bewegungsgleichungen 2.16 oder 2.17 ein, erhält man das Gleichungssystem

$$(\tilde{\omega}^2 M_1 - 2C)A + \left(2C \cos \frac{1}{2} \tilde{k}a\right)B = 0 \quad (\text{A.1})$$

$$\left(2C \cos \frac{1}{2} \tilde{k}a\right)A + (\tilde{\omega}^2 M_2 - 2C)B = 0. \quad (\text{A.2})$$

Für kleine Wellenvektoren \tilde{k} lässt sich die daraus ableitbare, allgemeine Dispersionsrelation aus Gleichung 2.20 nähern und man erhält gesondert den akustischen und optischen Zweig:

$$\tilde{\omega}_- \approx \tilde{k}a \cdot \sqrt{\frac{C/2}{M_1 + M_2}} \quad (\text{A.3})$$

$$\tilde{\omega}_+ \approx \sqrt{2C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} \quad (\text{A.4})$$

Setzt man diese Näherungen in das Gleichungssystem ein, und löst nach dem Amplitudenverhältnis auf, erhält man im optischen Fall mit $A/B = -M_2/M_1$ eines mit negativem (gegenphasige Schwingung, optische Aktivität möglich bei Ionenkristallen) und im akustischen mit $A/B = 1$ eines mit positivem (phasengleiche Schwingung).

B. Gunn-Effekt

Der Gunn-Effekt beschreibt bei einigen Halbleitermaterialien, die ein absolutes und relatives Leitungsbandminimum aufweisen, das Phänomen, dass deren Kennlinie bei einer bestimmten Spannung ein Minimum der Stromstärke durchläuft. Dies wird als *negativer differentieller Widerstand* bezeichnet. Der Grund des Effektes liegt darin, dass die unter Einfluss eines elektrischen Feldes befindlichen Elektronen im absoluten Leitungsbandminimum bei weiterer Erhöhung des elektrischen Feldes die Energiedifferenz E_{Δ} zwischen dem absoluten und einem relativen Minimum überwinden. Damit sie auch wirklich dieses relative Minimum besetzen, also einen „diagonalen“ Übergang in der Bandstruktur vollführen, müssen sie an einem optischen Phonon \tilde{k} streuen (s. Abb. B.1). In der Bandstruktur des GaAs (Abb. 2.3(a)) wäre dies der Übergang $\Gamma_6 \rightarrow X_6$). Aufgrund der schwächeren, im neuen Minimum vorherrschenden Bandkrümmung und der daraus resultierenden höheren effektiven Masse der Elektronen reduziert dies deren Beweglichkeit, was einer Erhöhung des elektrischen Widerstandes gleichkommt.

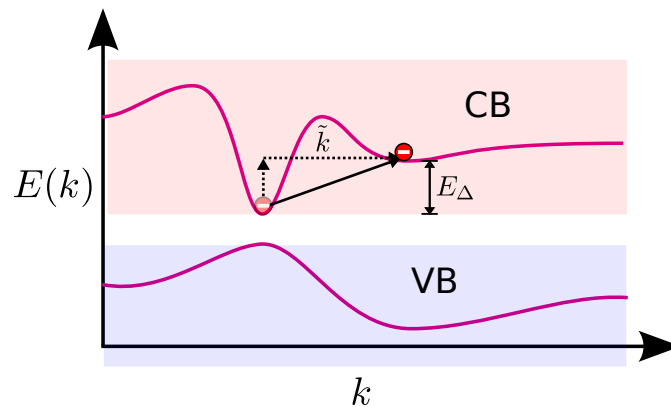


Abbildung B.1. Schematische Veranschaulichung des Gunn-Effektes im Bänderdiagramm. CB = Leitungsband, VB = Valenzband.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Toepler. Beobachtungen nach einer neuen optischen Methode - Ein Beitrag zur Experimentalphysik. 1864.
- [2] P. Krehl and S. Engemann. Toepler, August - The first who visualized shock waves. *Shock Waves*, 5(1-2):1–18, JUN 1995.
- [3] T.H. Maiman. Stimulated Optical Radiation In Ruby. *nature*, 187(4736):493–494, 1960.
- [4] M. Dantus, M. J. Rosker, and A. H. Zewail. Real-time femtosecond probing of transition-states in chemical-reactions. *Journal Of Chemical Physics*, 87(4):2395–2397, AUG 15 1987.
- [5] Ahmed H. Zewail. Femtochemistry: Atomic-scale dynamics of the chemical bond. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(24):5660–5694, 2000.
- [6] R.W. Schoenlein, L.A. Peteanu, R.A. Mathies, and C.V. Shank. The first step in vision: femtosecond isomerization of rhodopsin. *Science*, 254(5030):412–415, 1991.
- [7] D. Schick, C. von Korff Schmising, A. Bojahr, M. Kiel, P. Gaal, and M. Bargheer. Time-resolved x-ray scattering. *Ultrafast Phenomena in Semiconductors and Nanostructure Materials XV*, 7937(1):793715, 2011.
- [8] M. Bargheer, N. Zhavoronkov, Y. Gritsai, J. C. Woo, D. S. Kim, M. Woerner, and T. Elsaesser. Coherent atomic motions in a nanostructure studied by femtosecond x-ray diffraction. *Science*, 306(5702):1771–1773, 2004.
- [9] A. Bojahr, D. Schick, L. Maerten, M. Herzog, I. Vrejoiu, C. von Korff Schmising, C. J. Milne, S. L. Johnson, and M. Bargheer. Comparing the oscillation phase in optical pump-probe spectra to ultrafast x-ray diffraction in the metal-dielectric SrRuO₃/SrTiO₃-superlattice. *Phys. Rev. B*, 85(22):224302, Jun 2012.
- [10] C. Thomsen, H. T. Grahn, H. J. Maris, and J. Tauc. Surface generation and detection of phonons by picosecond light pulses. *Phys. Rev. B*, 34(6):4129–4138, Sep 1986.
- [11] C. Colvard, R. Merlin, M. V. Klein, and A. C. Gossard. Observation of Folded Acoustic Phonons in a Semiconductor Superlattice. *Phys. Rev. Lett.*, 45:298–301, Jul 1980.
- [12] André Bojahr. Hochsensitive Pump-Probe-Spektroskopie an Übergittern. Diplomarbeit, Universität Potsdam, 2010.

- [13] Hans-Joachim Eichler et. al. *Bergmann, Schäfer - Optik - Lehrbuch der Experimentalphysik*, volume 3. Walter de Gruyter, 10 edition, 2004.
- [14] Wolfgang Demtröder. *Laserspektroskopie - Grundlagen und Techniken*, volume 1. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 4 edition, 2000.
- [15] Claude Rullière. *Femtosecond Laser Pulses: Principles and Experiments*. Springer, New York, Heidelberg, 2. ed. edition, 2005.
- [16] Wolfgang Demtröder. *Experimentalphysik 3 - Atome, Moleküle und Festkörper*, volume 3. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 3 edition, 2005.
- [17] Peter Y. Yu and M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*. Springer, Berlin, 2005.
- [18] N. D. Ashcroft and N. W. Mermin. *Solid state physics*. Saunders College Publishing, Fort Worth, 1st edition, 1976.
- [19] Ulrich Rössler. *Solid State Theory - An Introduction*. Springer, New York, Heidelberg, Berlin, 1. ed. edition, 2005.
- [20] Konrad von Volkmann. *Ultraschnelle Relaxationsdynamik über Phononen-Wechselwirkungen in Festkörpersystemen*. Doktorarbeit, Freie Universität Berlin,, 2009.
- [21] G.A. Garrett, T.F. Albrecht, J.F. Whitaker, and R. Merlin. Coherent THz Phonons Driven by Light Pulses and the Sb-Problem: What is the Mechanism? *Phys. Rev. Lett.*, 77(17):3661–3664, Oct 1996.
- [22] Wolfgang Diels, Jean-Claude ; Rudolph. *Ultrashort laser pulse phenomena : fundamentals, techniques and applications on a femtosecond time scale*. Academic Press, Amsterdam, Heidelberg [u.a.], 2. ed. edition, 2006.
- [23] T. K. Cheng, J. Vidal, H. J. Zeiger, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, and E. P. Ippen. Mechanism for displacive excitation of coherent phonons in Sb, Bi, Te, and Ti_2O_3 . *Applied Physics Letters*, 59(16):1923–1925, 1991.
- [24] H. J. Zeiger, J. Vidal, T. K. Cheng, E. P. Ippen, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Theory for displacive excitation of coherent phonons. *Phys. Rev. B*, 45(2):768–778, Jan 1992.
- [25] A.M.-T. Kim, C.A.D. Roeser, and E. Mazur. Modulation of the bonding-antibonding splitting in Te by coherent phonons. *Phys. Rev. B*, 68(1), JUL 1 2003.
- [26] L. Esaki and R. Tsu. Superlattice and negative differential conductivity in semiconductors. *IBM Journal of research and development*, 14(1):61–&, 1970.
- [27] M. Cardona. *Light Scattering in Solids V - Superlattices and Other Microstructures*. Springer, 1st edition, 1989.

-
- [28] C. Colvard, T. A. Gant, M. V. Klein, R. Merlin, R. Fischer, H. Morkoc, and A. C. Gossard. Folded acoustic and quantized optic phonons in (GaAl)As superlattices. *Phys. Rev. B*, 31:2080–2091, Feb 1985.
- [29] P. Basseras, S. M. Gracewski, G. W. Wicks, and R. J. D. Miller. Optical generation of high-frequency acoustic waves in GaAs/Al_xGa_{1-x}As periodic multilayer structures. *Journal of Applied Physics*, 75(6):2761–2768, 1994.
- [30] Hans Kuzmany. *Solid-state spectroscopy - an introduction*. Springer Verlag, Berlin, 2nd. edition, 2009.
- [31] Thomas Garl. *Ultrafast Dynamics of Coherent Optical Phonons in Bismuth*. Phd-thesis, Ecole Polytechnique, France,, 2008.
- [32] Spectra-Physics, Mountain View (CA), USA. *Mai Tai - Wideband, Mode-Locked Ti:Sapphire Laser. User's Manual*, Juni 2003.
- [33] R. Menzel. *Photonics: Linear And Nonlinear Interactions of Laser Light And Matter*. Advanced Texts in Physics. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2. ed. edition, 2007.
- [34] A. Bruchhausen, N. D. Lanzillotti-Kimura, A. Fainstein, A. Soukiassian, D. A. Tenne, D Schlom, X. X. Xi, and A. Cantarero. Acoustic properties of nanoscale oxide heterostructures probed by UV Raman spectroscopy. *J. Phys.: Conf. Ser.*, 92(1):012160, 2007.
- [35] M. Herzog, D. Schick, P. Gaal, R. Shayduk, C. von Korff Schmising, and M. Bargheer. Analysis of ultrafast x-ray diffraction data in a linear-chain model of the lattice dynamics. *Appl. Phys. A*, 106(3):489–499, February 2012.
- [36] Mareike Kiel. Unveröffentlichte Messdaten gemessen mit kHz-Pump-Probe-System an [BTO/SRO]₂₅.
- [37] Ho Nyung Lee. Unveröffentlichte Messdaten gemessen mit Röntgenbeugung an [BTO/SRO]₂₅.
- [38] M. Herzog, A. Bojahr, J. Goldshteyn, W. Leitenberger, I. Vrejoiu, D. Khakhulin, M. Wulff, R. Shayduk, P. Gaal, and M. Bargheer. Detecting optically synthesized quasi-monochromatic sub-terahertz phonon wavepackets by ultrafast x-ray diffraction. *Appl. Phys. Lett.*, 100(9):094101, 2012.
- [39] C. Barry Carter and M. Grant Norton. *Ceramic Materials - Science And Engineering*. Springer, New York, 1. ed. edition, 2007.
- [40] J. Petzelt. Soft Mode Behavior in Cubic and Tetragonal BaTiO₃ Crystals and Ceramics: Review on the Results of Dielectric Spectroscopy. *Ferroelectrics*, 375(1):156–164, 2008.

- [41] P. A. Fleury and P. D. Lazay. Acoustic Soft-Optic Mode Interactions in Ferroelectric BaTiO₃. *Phys. Rev. Lett.*, 26:1331–1334, May 1971.
- [42] M. D. Fontana, G. E. Kugel, L. Foussadier, W. Kress, and D. Rytz. Anomalous Behaviour of the Transverse Acoustic Phonons in KTa_{1-x}Nb_xO₃. *EPL (Europhysics Letters)*, 23(6):427, 1993.
- [43] M. El Marssi, F. Le Marrec, I. A. Lukyanchuk, and M. G. Karkut. Ferroelectric transition in an epitaxial barium titanate thin film: Raman spectroscopy and x-ray diffraction study. *Journal of Applied Physics*, 94(5):3307–3312, 2003.
- [44] K. J. Choi, M. Bieganski, Y. L. Li, A. Sharan, J. Schubert, R. Uecker, P. Reiche, Y. B. Chen, X. Q. Pan, V. Gopalan, L. Q. Chen, D. G. Schlom, and C. B. Eom. Enhancement of Ferroelectricity in Strained BaTiO₃ Thin Films. *Science*, 306(5698):1005–1009, 2004.
- [45] Sung Seok A. Seo and Ho Nyung Lee. Strain-coupled ferroelectric polarization in BaTiO₃/CaTiO₃-superlattices. *Applied Physics Letters*, 94(23):232904, 2009.
- [46] Jerome Faist, Federico Capasso, Deborah L. Sivco, Carlo Sirtori, Albert L. Hutchinson, and Alfred Y. Cho. Quantum cascade laser. *Science*, 264(5158):553–556, 1994.
- [47] Christian Mann. *Entwurf und Charakterisierung von Quantenkaskadenlasern*. Doktorarbeit, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, 2004.
- [48] Sushil Kumar, Qing Hu, and John L. Reno. 186 k operation of terahertz quantum-cascade lasers based on a diagonal design. *Applied Physics Letters*, 94(13):131105, 2009.
- [49] A. Bruchhausen, J. Lloyd-Hughes, M. Hettich, R. Gebbs, M. Grossmann, O. Ristow, A. Bartels, M. Fischer, M. Beck, G. Scalari, J. Faist, A. Rudra, P. Gallo, E. Kapon, and T. Dekorsy. Investigation of coherent acoustic phonons in terahertz quantum cascade laser structures using femtosecond pump-probe spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 112(3), AUG 2012.
- [50] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan. Band parameters for III-V compound semiconductors and their alloys. *Journal of Applied Physics*, 89(11):5815–5875, 2001.
- [51] BATOP Optoelectronics. Energy band gap E_g of $Al_xGa_{1-x}As$ alloys. http://www.batop.de/information/Eg_AlGaAs.html. Zuletzt zugegriffen: 14/09/2012.
- [52] A. Yamamoto, T. Mishina, Y. Masumoto, and M. Nakayama. Coherent Oscillation of Zone-Folded Phonon Modes in GaAs-AlAs Superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, 73:740–743, Aug 1994.
- [53] Albrecht Bartels, Thomas Dekorsy, Heinrich Kurz, and Klaus Köhler. Coherent Zone-Folded Longitudinal Acoustic Phonons in Semiconductor Superlattices: Excitation and Detection. *Phys. Rev. Lett.*, 82:1044–1047, Feb 1999.

-
- [54] Sadao Adachi. *Properties of aluminium gallium arsenide*. London : IEE, INSPEC, 1993. Includes bibliographical references and index.
- [55] Tohya Hiroshima. Electric field induced refractive index changes in GaAs-Al_xGa_{1-x}As quantum wells. *Applied Physics Letters*, 50(15):968–970, 1987.
- [56] Francis J. DiSalvo. Thermoelectric cooling and power generation. *Science*, 285(5428):703–706, 1999.
- [57] Rama Venkatasubramanian, Edward Siivola, Thomas Colpitts, and Brooks O’Quinn. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature*, 413(6856):597–602, oct 2001. 10.1038/35098012.
- [58] Yaguo Wang, Xianfan Xu, and Rama Venkatasubramanian. Reduction in coherent phonon lifetime in Bi₂Te₃/Sb₂Te₃-superlattices. *Applied Physics Letters*, 93(11):113114, 2008.
- [59] Yaguo Wang, Carl Liebig, Xianfan Xu, and Rama Venkatasubramanian. Acoustic phonon scattering in Bi₂Te₃/Sb₂Te₃. *Applied Physics Letters*, 97(8):083103, 2010.
- [60] O. V. Misochko, Muneaki Hase, K. Ishioka, and M. Kitajima. Observation of an Amplitude Collapse and Revival of Chirped Coherent Phonons in Bismuth. *Phys. Rev. Lett.*, 92:197401, May 2004.
- [61] H. Ehrenreich. *Optical Properties of Solids*. Academic Press, New York, 1966.
- [62] D.H. Auston, S. McAfee, C.V. Shank, E.P. Ippen, and O. Teschke. Picosecond spectroscopy of semiconductors. *Solid-State Electronics*, 21(1):147 – 150, 1978.
- [63] Albrecht Bartels, Thomas Dekorsy, Heinrich Kurz, and Klaus Köhler. Coherent acoustic phonons in GaAs/AlAs superlattices. *Physica B: Condensed Matter*, 263–264(0):45 – 47, 1999.
- [64] A. Bartels, T. Dekorsy, and H. Kurz. Impulsive excitation of phonon-pair combination states by second-order raman scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 84(13):2981–2984, Mar 2000.
- [65] K. van Benthem, C. Elsasser, and R.H. French. Bulk electronic structure of SrTiO₃: Experiment and theory. *Journal of Applied Physics*, 90(12):6156–6164, DEC 15 2001.
- [66] C. Colvard, R. Fischer, T.A. Gant, M.V. Klein, R. Merlin, H. Morkoc, and A.C. Gossard. Phonon freedom and confinement in GaAs/Al_xGa_{1-x}As superlattices. *Superlattices and Microstructures*, 1(1):81 – 86, 1985.
- [67] Rasmi R. Das, Yu. I. Yuzyuk, P. Bhattacharya, V. Gupta, and R. S. Katiyar. Folded acoustic phonons and soft mode dynamics in BaTiO₃/SrTiO₃ superlattices. *Phys. Rev. B*, 69(13):132302, Apr 2004.

- [68] T. Dekorsy, G. C. Cho, and H. Kurz. Coherent phonons in condensed media. In M. Cardona and G. Guntherodt, editors, *Light Scattering in Solids VIII: Fullerenes, Semiconductor Surfaces, Coherent Phonons*, volume 76 of *Topics in Applied Physics*, pages 169–209. Springer Berlin, 2000.
- [69] Silvian Fara, Paul Sterian, Laurentiu Fara, Mihai Iancu, and Andreea Sterian. New Results in Optical Modelling of Quantum Well Solar Cells. *International Journal on Photoenergy*, 2012.
- [70] J. D. Freire and R. S. Katiyar. Lattice-Dynamics of Crystals with Tetragonal BaTiO₃-Structure. *Physical Review B*, 37(4):2074–2085, FEB 1 1988.
- [71] D. Kim and Peter Y. Yu. Hot-electron relaxations and hot phonons in GaAs studied by subpicosecond Raman scattering. *Phys. Rev. B*, 43(5):4158–4169, 1991.
- [72] M. Nakayama, I. Tanaka, T. Doguchi, and H. Nishimura. Interference Effect On Photoreflectance Line-Shapes Of Excitons in GaAs/AlAs Superlattices. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29(10):L1760–L1762, OCT 1990.
- [73] H. A. Navirian, M. Herzog, J. Goldshteyn, W. Leitenberger, I. Vrejoiu, D. Khakhulin, M. Wulff, R. Shayduk, P. Gaal, and M. Bargheer. Shortening x-ray pulses for pump-probe experiments at synchrotrons. *J. Appl. Phys.*, 109(12):126104, 2011.
- [74] Maria Florencia Pascual-Winter, Alejandro Fainstein, Bernard Jusserand, Bernard Perrin, and Aristide Lemaitre. Photocarrier-induced reduction of the lifetime of acoustic phonons in semiconductor superlattices. *Chinese Journal Of Physics*, 49(1, SI):250–258, February 2011.
- [75] H. Salehi, N. Shahtahmasebi, and S.M. Hosseini. Band structure of tetragonal BaTiO₃. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, 32:177–180, 2003. 10.1140/epjb/e2003-00086-6.
- [76] D. A. Tenne, X. X. Xi, Y. L. Li, L. Q. Chen, A. Soukiassian, M. H. Zhu, A. R. James, J Lettieri, D. G. Schlom, W. Tian, and XQ Pan. Absence of low-temperature phase transitions in epitaxial BaTiO₃ thin films. *Physical Review B*, 69(17), MAY 2004.
- [77] Alexander Q. Wu and Xianfan Xu. Coupling of ultrafast laser energy to coherent phonons in bismuth. *Applied Physics Letters*, 90(25):251111, 2007.
- [78] K. J. Yee, Y. S. Lim, T. Dekorsy, and D. S. Kim. Mechanisms for the Generation of Coherent Longitudinal-Optical Phonons in GaAs/AlGaAs Multiple Quantum Wells. *Phys. Rev. Lett.*, 86:1630–1633, Feb 2001.
- [79] Mark Herzog. Unveröffentlichte Messdaten gemessen mit kHz-Pump-Probe-System an [STO/SRO]₃₀.

Eidstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die von mir vorgelegte Arbeit selbstständig verfasst habe, dass ich die verwendeten Quellen vollständig angegeben habe und dass ich Informationen, die anderen Werken oder dem Internet im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, auf jeden Fall unter Angabe der Quelle als Entlehnung kenntlich gemacht habe.

Des Weiteren versichere ich, dass diese Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegt und auch noch nicht veröffentlicht wurde.

Florian Titze

Berlin, den 29. Oktober 2012.

Danksagung

Besonderer Dank gilt André Bojahr, dessen engagierte fachliche Unterstützung und Betreuung mir beim Erstellen dieser Arbeit wesentlich geholfen haben. Desweiteren möchte ich mich bei Herrn Prof. Matias Bargheer für seine vielen anregenden Ideen, für das Aufzeigen neuer Wege und das Wecken meines Interesses an der Thematik bedanken. Nicht unerwähnt bleiben sollen auch die übrigen Mitglieder der Arbeitsgruppe *Ultraschnelle Dynamik kondensierter Materie* der Universität Potsdam, die in zahlreichen Seminaren für reichlich wertvollen Austausch sorgten und zu einer sehr angenehmen Arbeitsatmosphäre beitrugen. Herrn Dr. Axel Heuer gebührt außerdem Dank für seine Rolle als Zweitkorrektor sowie Andreas Pucher für die Konstruktion des Peltier-Heizelementes.

Ein sehr großer Dank geht auch an meine Freunde und Verwandte, die mir viel moralische Unterstützung zukommen ließen und mir oft den Rücken frei hielten, wo es nötig war.

Nicht zuletzt möchte ich meinen Eltern danken, für ihre Geduld und das in mich gesetzte Vertrauen, welches diese Arbeit und mein Studium zu einem ganz erheblichen Teil ermöglichte.

