

Freie Universität Berlin
Fachbereich Physik

Ultraschnelle Relaxationsdynamik über Phononen-Wechselwirkungen in Festkörpersystemen

Im Fachbereich Physik
der Freien Universität Berlin
eingereichte Dissertation



Konrad von Volkmann

September 2009

Eine elektronische Version der Arbeit (PDF) ist auf dem
Dissertationsserver der Freien Universität Berlin erhältlich
(<http://www.diss.fu-berlin.de>) .

Diese Arbeit entstand in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Martin Wolf
in der Zeit von Juli 2005 bis September 2009 am Fachbereich Physik der
Freien Universität Berlin.

Berlin, im September 2009

Erstgutachter: Prof. Dr. Martin Wolf
Zweitgutachter: Prof. Dr. Nikolaus Schwentner

Disputationsdatum: 16. 12. 2009

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
1 Theoretische Grundlagen	5
1.1 Fundamentale Anregungen in kristallinen Festkörpern	5
1.1.1 Gitterschwingungen in Kristallen	6
1.1.2 Elektronische Übergänge	11
1.1.3 Exzitonen	14
1.2 Kohärenz	16
1.3 Die dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$	20
1.3.1 Einfache mikroskopische Modelle	21
1.3.2 Quantenmechanische Beschreibung: Kubo-Formel	24
1.3.3 Direkte optische Übergänge	27
1.3.4 Indirekte optische Übergänge	28
1.4 Relaxationsprozesse nach optischer Anregung	29
2 Nichtlineare Optik	33
2.1 Inhomogenen Wellengleichung in Materie	33
2.2 Nichtlineare Effekte 2. Ordnung	38
2.2.1 Summen- und Differenzfrequenzerzeugung	38
2.2.2 Feldaufgelöste Detektion der THz-Pulse	42
3 Experimentelle Details	47
3.1 Einführung	47
3.2 Gepulste Laser	50
3.2.1 MHz-Oszillator	50
3.2.2 kHz-Verstärkersystem	52
3.2.3 Übersicht technischer Parameter der verwendeten Laser	54
3.3 Schnelle optische Verzögerungseinheit	55
3.3.1 Vergleich optischer Verzögerungseinheiten	56
3.4 Rauschquellen und -unterdrückung	59
3.4.1 Zeitliche Synchronisation	60
3.4.2 Bestimmung der Zeitachse	62
3.4.3 Korrektur langsamer zeitlicher Drifts	64
3.5 Nicht-äquidistante Fouriertransformation	67
3.6 Optisches Transmissions- und Reflexions-Spektrometer	69

3.7	Aufbau der THz-Spektrometer	71
3.7.1	Von den Messdaten zur dielektrischen Funktion	78
3.8	Kryostat für Tieftemperatur-Messungen	82
4	Phonon-Phonon-Streuung in α-Quarz	85
4.1	Motivation	86
4.2	Anregung kohärenter Phononen	88
4.3	Optische Eigenschaften von Quarz	92
4.3.1	Kristallsymmetrie und Phononen in α -Quarz	93
4.3.2	Kohärente Kontrolle optischer Phononen in α -Quarz	94
4.4	Experimentelle Details	96
4.4.1	Auswertung der Daten	97
4.5	Ergebnisse bei Raumtemperatur	98
4.5.1	Diskussion der Daten	102
4.6	Temperaturabhängige Messungen und Phononenzerfall	106
4.7	Zusammenfassung	111
5	Phononen-Wechselwirkung in Kohlenstoffsystemen	113
5.1	Motivation	114
5.2	Elektronische Struktur von Graphit und Kohlenstoff-Nanoröhren	116
5.2.1	Tight-Binding-Modell für Graphen	116
5.2.2	Graphit: Slonczewski-Weiss-McClure-Modell	117
5.2.3	Kohlenstoff-Nanoröhren: Modell der Zonenfaltung	118
5.3	Optische Eigenschaften	122
5.3.1	Graphit: Fernes und mittleres Infrarot	122
5.3.2	Optische Eigenschaften von Kohlenstoff-Nanoröhren	124
5.4	Phononen und deren Kopplung an Elektronen in Graphit und CNT	126
5.5	Ultraschnelle Ladungsträgerdynamik	128
5.5.1	Stark gekoppelte optische Phononen in Graphit	128
5.5.2	Ultraschnelle Dynamik in optisch angeregten CNT	132
5.6	Experimentelle und technische Details	135
5.6.1	Präparation und Halterung der Graphitproben	135
5.6.2	Kohlenstoff-Nanoröhren-Probe	137
5.6.3	Anregen und Abtasten der Probe	138
5.7	Auswertung der Daten	139
5.7.1	Dielektrische Funktion einer inhomogenen Probe	140
5.8	Experimentelle Ergebnisse: Phonon-Phonon-Wechselwirkung in Graphit	142
5.8.1	Äquivalentes, vereinfachtes Messverfahren	142
5.8.2	Temperaturabhängige dielektrische Funktion	145
5.8.3	Temperaturabhängigkeit der Phononenlebensdauer - Vergleich von HOPG mit natürlich gewachsenem Graphit	146
5.8.4	Modellierung anharmonischer Phonon-Phonon-Wechselwirkung	149

5.9	Ursprung der Absorptionsresonanz im fernen Infrarot und Phonon-Phonon-Wechselwirkung in Kohlenstoff-Nanoröhren	152
5.9.1	Experimentelle Messergebnisse: Statische dielektrische Funktion von CNT	152
5.9.2	Mikroskopisches Modell der Absorptionsresonanz	156
5.9.3	Pump-induzierte Messungen: Experimentelle Ergebnisse und Modellierung	159
5.9.4	Fluenzabhängige Messungen	161
5.9.5	Phonon-Phonon-Streuung in CNT	162
5.10	Zusammenfassender Vergleich von Graphit und Kohlenstoff-Nanoröhren	164
6	Kohärente Kontrolle dunkler Exzitonen in Cu₂O durch THz-Pulsformung	167
6.1	Motivation	168
6.2	Kristallstruktur und elektronische Struktur von Cu ₂ O	170
6.2.1	Exzitonen in Cu ₂ O	172
6.3	Exzitonendynamik in Cu ₂ O - Erzeugung und Abkühlen	174
6.4	Nichtlineare Kontrolle des internen Quantenzustandes dunkler Exzitonen	177
6.4.1	Formen und Optimieren von THz-Pulsen	177
6.4.2	Experimentelle Messergebnisse	183
6.4.3	Quantitative Analyse und Modellierung	185
6.4.4	Diskussion und Vergleich Messdaten - Theorie	187
6.5	Zusammenfassung	191
	Zusammenfassung	193
	Literaturverzeichnis	197
	Veröffentlichung	211
	Akademischer Lebenslauf	213
	Danksagung	215

Einleitung

Ultrakurzzeit-Spektroskopie niederenergetischer Anregungen und ihrer gegenseitigen Wechselwirkung

Zu den elementaren Anregungen im Festkörper gehören Gitterschwingungen oder elektronische Anregungen. Die Wechselwirkungsprozesse zwischen diesen unterschiedlichen Freiheitsgraden eines Festkörpers spielen in vielen dynamischen Prozessen eine wichtige Rolle. Beispiele dafür sind unter anderem thermischer und elektrischer Widerstand oder auch die Beschreibung dynamischer Vorgänge, wie etwa Streuprozesse zwischen angeregten Elektronen untereinander bzw. mit Phononen, die zur Energielaxation nach einer optischen Anregung des Festkörpers führen. Diese Streuprozesse behandeln den Vorgang, wie nach der Anregung eines Freiheitsgrades im Festkörper die Anregungsenergie dissipiert wird, bzw. sich auf andere Freiheitsgrades des Festkörpers verteilt, das System thermalisiert und wieder in den Grundzustand relaxiert.

Neben diesen dynamischen Prozessen haben Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Gitter-Freiheitsgraden besonders auf dem Feld der korrelierten Systeme eine große Bedeutung erlangt. Hier ist ein prominentes Beispiel die Supraleitung. Im Rahmen der BCS-Theorie [Bar57] paaren sich die Leitungselektronen bei tiefen Temperaturen zu bosonischen Quasiteilchen, den sogenannten Cooper-Paaren. Hierbei beschreibt die Fröhlich-Wechselwirkung [Czy04] ein effektives, attraktives Potential zwischen zwei Elektronen, das durch Elektron-Phonon-Wechselwirkung vermittelt wird. Wechselwirkung zwischen Elektronen und anderen elementaren Freiheitsgraden eines Festkörpers (nicht unbedingt nur Phononen sondern z.B. auch Spin-Fluktuationen) wird auch in anderen nicht-BCS-Supraleitern, wie z.B. die Gruppe der Cuprat-Hochtemperatur-Supraleiter, als treibende Kraft des Paarungs-Mechanismus zur Bildung der Cooper-Paare angesehen.

Doch nicht nur zur Beschreibung der Vorgänge in einem Festkörper sind Wechselwirkungsprozesse der fundamentalen Anregungen wichtig, sie sind auch in technischen Anwendungen zu finden [Rub05]:

Ein Beispiel dazu ist das sogenannte „Pulsed Laser Annealing“, ein Verfahren das in der Mikroelektronik beim Herstellen dotierter Halbleiter durch Ionen-Implantation Verwendung findet. Die Ionen-Implantation führt dazu, dass die Oberfläche des Halbleiters nicht mehr kristallin sondern in amorpher Form vorliegt. Um den Halbleiter wieder zu rekristallisieren, wird das Material durch einen intensiven kurzen Laserpuls (Nanosekunden-Puls) angeregt und ein heißes Elektron-Loch-Plasma erzeugt. Durch

Elektron-Phonon-Kopplung findet ein schneller Energieübertrag (innerhalb der Pulsdauer) von den heißen Elektronen an das Gitter statt, was ein schnelles Aufschmelzen des Materials zur Folge hat. Die anschließenden Relaxationsprozesse führen zum schnellen Abkühlen auf einer Zeitskala von Nano- bis Mikrosekunden und zur Rekristallisation des Halbleiters, ohne dass dabei Diffusionsprozesse des Dopants ins Volumen stattfinden können.

In der vorliegenden Doktorarbeit werden vor allem niederenergetische Anregungen untersucht. Dazu gehören u.a. Phononen und ihre Wechselwirkung mit anderen Phononen oder Elektronen, Anregungen freier Ladungsträger, die z.B. die Leitfähigkeit in Metallen bestimmen oder elektronische Anregungen gebundener Elektron-Loch-Paare (Exzitonen) in Halbleitern. All diese Anregungen spiegeln sich in den optischen Eigenschaften des untersuchten Materials wieder und sind somit durch spektroskopische Methoden detektierbar. Typische niederenergetische Anregungen liegen im Bereich unterhalb ~ 150 meV, was Frequenzen bis ca. 40 THz entspricht. Damit ist gerade THz-Spektroskopie besonders geeignet, niederenergetische Anregungen zu untersuchen. Die Möglichkeit, das elektrische Feld kurzer, breitbandiger THz-Pulse durch elektro-optisches Abtasten phasenaufgelöst zu vermessen, erlaubt es zudem, die komplexe dielektrische Funktion, die die optischen Eigenschaften der untersuchten Probe bestimmt, mit hoher Genauigkeit aus den Messdaten zu bestimmen. Die Eigenschaften der dielektrischen Funktion können dann an Hand mikroskopischer Modelle mit den Eigenschaften der niederenergetischen Anregungen in Verbindung gebracht werden.

Die theoretische Behandlung der verschiedenen Energie-Freiheitsgrade eines Festkörpers beginnt meistens mit der Vereinfachung des komplexen Vielteilchenproblems, indem durch die Born-Oppenheimer-Näherung die Trennung der elektronischen und der Kern-Freiheitsgrade vollzogen wird. Zur Beschreibung der Elektronen wird außerdem die gegenseitige Wechselwirkungen der Elektronen vernachlässigt und durch ein effektives Potential beschrieben, was als Ein-Elektronen-Näherung bezeichnet wird. Um die möglichen Schwingungszustände der Gitteratome in einem Kristall zu behandeln, wird das bindende Gitterpotential meist über eine harmonische Näherung vereinfacht, sodass sich analytische Lösungen für den harmonischen Oszillator anwenden lassen. Diese Näherungen sind von großer Bedeutung, wobei die Born-Oppenheimer-Näherung in sinnvoller Weise die Eigenschaften der verschiedenen Subsysteme im Festkörper (Elektronen und Gitter) trennt und damit erst die Behandlung elektronischer und phononischer Anregungen ermöglicht.

Wechselwirkungen der fundamentalen Freiheitsgrade eines Festkörpers untereinander gehen über diese Näherungen hinaus. Eine Deformation des Kristallgitters modifiziert sowohl die elektronische Struktur des Festkörpers als auch, durch die Anharmonizität des Gitterpotentials, die Bindungskräfte zwischen den Atomen. Somit haben phononische Anregungen Einfluss auf die Elektronen und die übrigen Gitter-Freiheitsgrade. Umgekehrt kann eine Anregung der Elektronen zu einer Änderung der Abschirmung der Gitter-Ionenrümpfe führen, wodurch das Gitterpotential beeinflusst und eine Anregung von Gitterschwingungen induziert werden kann. Das gleiche gilt für Phononen.

Das Gitterpotential ist nicht vollständig harmonisch, vor allem für größere Auslenkungen kommen anharmonische Beiträge hinzu. Die Auslenkung des Gitters in einer Phononenmode führt zu (kleinen) Änderungen der Kraftkonstanten zwischen den Atomen aufgrund der anharmonischen Korrekturen. Darüber kann ein anderes Phonon mit dem ersten in Wechselwirkung treten, was dann zur sogenannten Phonon-Phonon-Streuung führt. Diese Streuprozesse beschreiben z.B. den Zerfall eines angeregten Phonons in zwei niederenergetische Phononen in einem Drei-Phononen-Streuprozess.

Die Untersuchung der dynamischen Prozesse in einem Festkörper ist mit zeitaufgelöster Spektroskopie mit fs-Laserpulsen in Echtzeit möglich. Durch einen ultrakurzen Laserpuls werden unterschiedliche Freiheitsgrade in der Probe angeregt, was zu einer transienten Änderung der optischen Eigenschaften führt, die durch einen zweiten, zeitversetzten Puls abgetastet werden können. Damit erlauben es zeitaufgelöste Untersuchungen der dynamischen Prozesse in einem Festkörper wichtige Wechselwirkungen zwischen fundamentalen Energie-Freiheitsgraden zu studieren und führen so auf ein detailliertes Verständnis der untersuchten Systeme.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden Wechselwirkungsprozesse zwischen fundamentalen Energie-Freiheitsgraden an drei unterschiedlichen Systemen betrachtet. Das erste untersuchte System ist α -Quarz. Aufgrund der großen Bandlücke in α -Quarz spielen im Bereich sichtbarer Frequenzen elektronische Anregungen keine Rolle. Mit transientscher Transmissions- und Reflexions-Spektroskopie ist es möglich, nach optischer Anregung kohärente Phononen in α -Quarz schwingungsaufgelöst im Zeit-Raum zu untersuchen und den Zerfall der Anregung durch Streuprozesse zu beobachten. Damit erhält man einen direkten Zugang zu Wechselwirkungs-Prozessen der untersuchten Phononen.

Weitere Systeme, an denen die Wechselwirkung von Phononen mit dem restlichen Kristallgitter untersucht wurde, sind die beiden Kohlenstoff-basierten Festkörper Graphit und Kohlenstoff-Nanoröhren (CNT). Im Gegensatz zu dem im optischen transparenten Isolator α -Quarz ist Graphit ein Halbmetall, während CNT sowohl in metallischer Form wie auch als Halbleiter auftreten. Zur Untersuchung dieser Proben wurde zeitaufgelöste THz-Spektroskopie eingesetzt. Sowohl Graphit wie auch CNT weisen eine besonders starke Kopplung zwischen Elektronen und einigen optischen Phononen-Moden auf [Mau04, Bon07]. Diese bestimmt die ultraschnelle Energie-Relaxation nach optischer Anregung in Graphit [Kam05a, Kam05b] und auch den Stromtransport in hohen Feldern in CNT [Yao00, Jav04]. In beiden Fällen werden selektiv über Elektron-Phonon-Kopplung die stark gekoppelten Phononen-Moden angeregt, wobei eine heiße, athermische Phononenverteilung entsteht. Die Wechselwirkung dieser stark gekoppelten Phononen-Moden mit anderen Phononen spielt demnach in diesen Systemen auch für die Ladungsträgerdynamik und die Relaxation der Anregungsenergie eine wichtige Rolle. Die detaillierte Untersuchung der Phonon-Phonon-Wechselwirkungsprozesse in Graphit und CNT ist eines der Themen dieser Arbeit.

Neben den zeitaufgelösten Messungen wurde THz-Spektroskopie auch zur Untersuchung der statischen Eigenschaften von CNT mit kleiner Bandlücke angewandt. Hier

tritt eine optische Absorptionsresonanz bei ~ 4 THz auf, deren mikroskopischer Ursprung bis dahin kontrovers diskutiert wurde. Messungen der dielektrischen Funktion im Bereich von 1 bis 40 THz sowie ein neuer Ansatz zur Erklärung der erstaunlich schwachen Temperaturabhängigkeit werden hier herangezogen, um diese Kontroverse aufzulösen.

Die im Rahmen dieser Doktorarbeit eingesetzten spektroskopischen Methoden sind transiente Transmissions- und Reflexions-Spektroskopie, hierzu wurde ein entsprechendes Spektrometer aufgebaut, und THz-Spektroskopie, für die zwei unterschiedliche Spektrometer schon zur Verfügung standen. Ein verstärktes fs-kHz-Lasersystem wird hierbei zum Betrieb des optischen Spektrometers und für eines der THz-Spektrometer verwendet. Für beide mit dem Verstärkersystem betriebenen Spektrometer wurde im Lauf der Doktorarbeit eine schnelle optische Verzögerungseinheit aufgebaut, die im Folgenden auch als „Shaker“ bezeichnet wird. Sie ermöglicht schnelleres Messen mit einem besseres Signal-zu-Rauschverhältnis und erlaubt eine quasi Echtzeit-Analyse der Messsignale.

Mit diesen technischen Weiterentwicklungen des mit dem kHz-Verstärker-System betriebenen THz-Spektrometers konnte ein Verfahren zur Pulsformung im THz-Bereich implementiert werden, so dass mit diesem System geformte THz-Anregungspulse mit Spitzenfeldstärken von bis zu 0.5 MV/cm erzeugt werden konnten. Im Rahmen einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von R. Huber (Universität Konstanz) und S. Koch (Universität Marburg) unter der Leitung von R. Huber wurden diese geformten THz-Anregungspulse dazu benutzt, um exzitonische Anregungen in dem Halbleiter Kupfer(I)-oxid (Cu_2O) zu untersuchen. Die THz-Anregungspulse wurden resonant zum intraexzitonischen $1s_{\text{para}}-2p$ -Übergang in Cu_2O gewählt. Dabei konnte ein stark nichtlineares Verhalten der Exzitonen in Abhängigkeit der Anregungs-Feldamplitude beobachtet werden. Im Zusammenspiel mit fundierten theoretischen Rechnungen (Universität Marburg) mit einem mikroskopischen Modell zur Beschreibung der intraexzitonischen Licht-Materie-Wechselwirkung konnte hier eine detaillierte Erklärung der dynamischen Vorgänge geliefert werden.

1 Theoretische Grundlagen

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der ultraschnellen Dynamik von fundamentalen Anregungen in Festkörpern, dazu gehören z.B. Gitterschwingungen oder elektronische Anregungen. Um die Wechselwirkung zwischen den verschiedenen möglichen Energie-Freiheitsgraden eines Festkörpers zu studieren, werden optische Untersuchungsmethoden, wie zeitaufgelöste THz-Spektroskopie oder transiente Transmissions- und Reflexions-Spektroskopie, angewandt.

Das folgende Kapitel beschreibt die theoretischen Grundlagen, die dabei zur Anwendung kommen. Es werden einige wichtige Begriffe der Festkörperphysik, sowie die untersuchten Anregungsprozesse und deren Wechselwirkung vorgestellt. Im Anschluss daran wird die zentrale spektroskopische Messgröße, die dielektrische Funktion eingeführt. Hierbei liegt der Schwerpunkt vor allem darauf, wie sich die elektronischen und Gittereigenschaften in der dielektrischen Funktion widerspiegeln. Mit dieser Kenntnis lassen sich dann aus der gemessenen dielektrischen Funktion Rückschlüsse auf den Aufbau der untersuchten Probe ziehen.

In der zeitaufgelösten Spektroskopie sind vor allem dynamische Änderungen des Systems von Interesse. Dazu wird das untersuchte System durch einen kurzen optischen Laserpuls angeregt. Durch Messen der zeitlichen Änderung der dielektrischen Funktion erhält man dann Zugang z.B. zur Ladungsträgerdynamik, zur Energierelaxation oder zur Wechselwirkung der verschiedenen fundamentalen Anregungen untereinander, ein Beispiel dafür ist die Elektron-Phonon-Kopplung.

1.1 Fundamentale Anregungen in kristallinen Festkörpern

In einem typischen optischen Experiment fällt Licht auf eine Probe, wird teilweise transmittiert, teilweise reflektiert und anschließend detektiert. Das durch die Probe transmittierte Licht wird von ihr modifiziert, sei es durch Absorption, Streuung, Beugung oder andere Effekte wie z.B. Änderung der Polarisation.

Innerhalb der Probe modifiziert das *elektrische* Feld der Lichtwelle die Ladungsträgerverteilung und induziert dabei eine elektrische Polarisation \mathbf{P} . Diese Polarisation stellt selbst wiederum eine Quelle elektromagnetischer Strahlung dar. Die induzierte Polarisation lässt sich durch die dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$ beschreiben. Sie ist eine komplexwertige Funktion und beschreibt die optischen Eigenschaften der Probe.

Im Prinzip spiegeln sich sämtliche möglichen optischen Anregungen der Probe in der dielektrischen Funktion wider. Diese Anregungen können unterschiedlichster Natur sein, und zwar abhängig vom untersuchten Frequenzbereich. Dazu gehören z.B.:

- Gitterschwingungen (optische Phononen)
- Absorption freier Ladungsträger
- Exzitonen
- Polarisierung der Valenzband-Elektronen
- Interband-Übergänge
- core-level Übergänge

Im Folgenden sollen einige dieser möglichen Anregungen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit relevant sind, diskutiert werden.

1.1.1 Gitterschwingungen in Kristallen

Die periodische Anordnung der Atome in einem Kristall ist gegeben durch das Kristallgitter und die Basis, die die Position der Atome in einer Einheitszelle definiert. Die Atome sitzen auf Gitterplätzen, sind aber nicht starr, sondern elastisch gebunden. Normalerweise wird zur theoretischen Behandlung eines Kristallgitters ein unendlich ausgedehnter Kristall vorausgesetzt, was durch Einführen zyklischer Randbedingungen (Born-von Kármánschen Randbedingungen) erfüllt werden kann.

Betrachtet wird zunächst ein Bravais-Gitter aus N primitiven Einheitszellen und einer Basis aus r Atomen, deren Wechselwirkung durch die potentielle Energie V beschrieben werden kann, mit $V(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N \cdot r})$. Für kleine Auslenkungen \mathbf{u} um die Gleichgewichtspositionen $\mathbf{R}_i^{(0)}$, $i = \{1, \dots, N \cdot r\}$ kann man dann das Potential V um diese entwickeln, und man erhält

$$\begin{aligned}
 V(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N \cdot r}) = & V(\mathbf{R}_1^{(0)}, \dots, \mathbf{R}_{N \cdot r}^{(0)}) + \sum_{n=1}^N \sum_{\nu=1}^r \sum_{\alpha=1}^3 \left. \frac{\partial V}{\partial R_{n\nu\alpha}} \right|_{\mathbf{R}^{(0)}} \cdot u_{n\nu\alpha} \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{n\nu\alpha} \sum_{m\mu\beta} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial R_{n\nu\alpha} \partial R_{m\mu\beta}} \right|_{\mathbf{R}^{(0)}} \cdot u_{n\nu\alpha} u_{m\mu\beta} + \dots
 \end{aligned} \tag{1.1}$$

Die griechischen Buchstaben $\alpha, \beta = [1, 2, 3]$ beschreiben hier die drei kartesischen Koordinaten. Diese Näherung wird meist nach der zweiten Ordnung abgebrochen, man erhält dann ein Potential, das quadratisch in den Auslenkungen ist. Der lineare Term verschwindet, da bei den Gleichgewichtspositionen die partiellen Ableitungen Null sind. Zudem kann der konstante Term vernachlässigt werden, da die potentielle Energie

nur bis auf eine additive Konstante bestimmt ist. Als ersten nicht verschwindenden Term erhält man

$$\Phi_{n\mu\alpha, n'\mu'\alpha'} = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial R_{n\mu\alpha} \partial R_{n'\mu'\alpha'}} \right|_{\mathbf{R}^{(0)}}. \quad (1.2)$$

$\underline{\underline{\Phi}} := \Phi_{n\mu\alpha, n'\mu'\alpha'}$ stellt eine symmetrische, positiv definite $3N \times 3N$ -Matrix dar. Mit dieser Näherung, die auch als *harmonische Näherung* bezeichnet wird, erhält man dann für die klassischen Bewegungsgleichungen [Czy04]

$$M_\mu \ddot{u}_{n\mu\alpha} = -\frac{\partial V}{\partial u_{n\mu\alpha}} = -\sum_{n'=1}^N \sum_{\mu'=1}^r \sum_{\alpha'=1}^3 \Phi_{n\mu\alpha, n'\mu'\alpha'} u_{n'\mu'\alpha'}. \quad (1.3)$$

Die Lösung der Bewegungsgleichungen mit dem Ansatz

$$u_{n\mu\alpha}(t) = \frac{1}{\sqrt{M_\mu}} A_{n\mu\alpha} e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n^{(0)} - \Omega t)} \quad (1.4)$$

führt unter Beachtung der Translationsinvarianz bzgl. Gittervektoren und den periodischen Randbedingungen auf die Dispersionsrelation $\epsilon_{\mathbf{q}\lambda} = \hbar \Omega_{\mathbf{q}\lambda}$, $\lambda = \{1, \dots, 3r\}$. Grundsätzlich lässt sich zeigen [Kit96], dass drei der $3r$ -Zweige der Dispersionsrelation sogenannte akustische Phononen beschreiben. Für sie gilt, dass am Γ -Punkt, d.h. für $|\mathbf{q}| \rightarrow 0$, ebenfalls $\Omega(\mathbf{q}) \rightarrow 0$ und in der Nähe des Γ -Punkt die Dispersion linear verläuft, d.h. $\epsilon \propto \mathbf{q}$. Die verbleibenden $(3r - 3)$ -Zweige stellen optische Phononen mit $\Omega(k=0) \neq 0$ dar.

Diese bis hierher klassische Beschreibung der Gitterschwingungen ist für die Behandlung von Wechselwirkungsprozessen mit Elektronen nicht mehr geeignet. Einen Übergang zur quantenmechanischen Beschreibung erhält man durch Ersetzen der klassischen verallgemeinerten Normalkoordinaten \mathbf{Q}_λ und \mathbf{P}_λ durch die entsprechenden quantenmechanischen Observablen \hat{Q}_λ und \hat{P}_λ und durch Einführen der sogenannten Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren [Czy04]. Sie sind als Linearkombination der Observablen \hat{U}_λ und \hat{P}_λ definiert [CT99]

$$\hat{a}_{\mathbf{q}\lambda} = \sqrt{\frac{\Omega_\lambda(\mathbf{q})}{2\hbar}} \hat{U}_\lambda + i \sqrt{\frac{1}{2\hbar\Omega_\lambda}} \hat{P}_\lambda \quad (1.5)$$

$$\hat{a}_{\mathbf{q}\lambda}^\dagger = \sqrt{\frac{\Omega_\lambda(\mathbf{q})}{2\hbar}} \hat{U}_\lambda - i \sqrt{\frac{1}{2\hbar\Omega_\lambda}} \hat{P}_\lambda, \quad (1.6)$$

und erfüllen die Vertauschungsrelation für Bosonen:

$$[\hat{a}_{\mathbf{q}\lambda}^\dagger, \hat{a}_{\mathbf{q}'\lambda'}] = \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} \delta_{\lambda\lambda'} \quad [\hat{a}_{\mathbf{q}\lambda}, \hat{a}_{\mathbf{q}'\lambda'}] = 0. \quad (1.7)$$

Mit den Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren lässt sich dann der Hamiltonopera-

tor des Systems schreiben als

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{q}\lambda}^N \hbar\Omega_{\mathbf{q}\lambda} \left(\hat{a}_{\mathbf{q}\lambda}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{q}\lambda} + \frac{1}{2} \right). \quad (1.8)$$

Die Quanten der Kristallschwingungen sind sogenannte Quasiteilchen und werden Phononen genannt. Ein quantenmechanischer Phononenzustand wird mit $|n, \mathbf{q}\rangle$ bezeichnet, wobei \mathbf{q} den Wellenvektor oder Quasiimpuls der Phononen und λ den Zweig der Dispersionsrelation $E(\mathbf{q})$ definiert. Hierbei ist \mathbf{q} auf die erste Brillouin-Zone beschränkt. Der Einfachheit halber wird im Folgenden der Zweigindex weggelassen. Die sogenannten Fockzustände $|n, \mathbf{q}\rangle$ bilden eine vollständige ortho-normale Basis von Eigenzuständen des Hamiltonoperators; sie beschreiben stationäre Zustände mit einer exakt definierten Anzahl an Phononen. Für sie gilt:

$$\begin{aligned} \hat{a}_{\mathbf{q}}^\dagger |n, \mathbf{q}\rangle &= \sqrt{n+1} |n+1, \mathbf{q}\rangle, \\ \hat{a}_{\mathbf{q}} |n, \mathbf{q}\rangle &= \sqrt{n} |n-1, \mathbf{q}\rangle. \end{aligned} \quad (1.9)$$

Jeder Zustand $|n, \mathbf{q}\rangle$ lässt sich durch n -maliges Anwenden von $\hat{a}_{\mathbf{q}}^\dagger$ aus dem Grundzustand des Systems $|0\rangle$ erzeugen, d.h.

$$|n, \mathbf{q}\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (\hat{a}_{\mathbf{q}}^\dagger)^n |0\rangle. \quad (1.10)$$

Die Energieeigenwerte eines Fockzustandes $|n, \mathbf{q}\rangle$ sind gegeben durch

$$\begin{aligned} \hat{H} |n, \mathbf{q}\rangle &= \hbar\Omega_{\mathbf{q}} \left(\hat{a}_{\mathbf{q}}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{q}} + \frac{1}{2} \right) |n, \mathbf{q}\rangle \\ &= \hbar\Omega_{\mathbf{q}} \left(n + \frac{1}{2} \right) |n, \mathbf{q}\rangle =: E_n |n, \mathbf{q}\rangle. \end{aligned} \quad (1.11)$$

Die mittlere Besetzungszahl $\langle n_k \rangle$ eines Phonons bei der Temperatur T ist gegeben durch die Bose-Einstein-Verteilung

$$\langle n(\Omega) \rangle = \frac{1}{\exp(\hbar\Omega/k_B T) - 1} \quad (1.12)$$

Streuprozesse von Phononen

Innerhalb der harmonischen Näherung gibt es keinerlei Wechselwirkung mit anderen Phononen. Erst durch anharmonische Abweichung ist Phonon-Phonon-Streuung bzw. der Zerfall angeregter Phononen möglich. Anschaulich lässt sich Phonon-Phonon-Streuung wie folgt beschreiben: ein Phonon erzeugt eine periodische elastische Deformation, die aufgrund anharmonischer Wechselwirkung die elastischen Konstanten des Kristalls moduliert, entsprechend einem sich bewegenden dreidimensionalen Gitter.

Daran kann ein weiteres Phonon gestreut werden.

In Gleichung (1.1) wurde die Entwicklung des Potentials nach dem zweiten Glied abgebrochen. Setzt man die Reihenentwicklung weiter fort, so lautet der Beitrag 3. Ordnung

$$V^{(3)} = \frac{1}{6} \sum_{nml} \sum_{\alpha\beta\gamma} \frac{\partial^3 V}{\partial R_{n\alpha} \partial R_{m\beta} \partial R_{l\gamma}} \Big|_{\mathbf{R}^{(0)}} \cdot u_{n\alpha} u_{m\beta} u_{l\gamma}, \quad (1.13)$$

der sich wie folgt durch die Auf- und Absteigeoperatoren auszudrücken lässt [Czy04]:

$$V^{(3)} = \sum_{\mathbf{q}_1 \lambda_1} \sum_{\mathbf{q}_2 \lambda_2} \sum_{\mathbf{q}_3 \lambda_3} D_{\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2 \mathbf{q}_3}^{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3} (\hat{a}_{\mathbf{q}_1 \lambda_1} + \hat{a}_{-\mathbf{q}_1 \lambda_1}^\dagger) (\hat{a}_{\mathbf{q}_2 \lambda_2} + \hat{a}_{-\mathbf{q}_2 \lambda_2}^\dagger) (\hat{a}_{\mathbf{q}_3 \lambda_3} + \hat{a}_{-\mathbf{q}_3 \lambda_3}^\dagger). \quad (1.14)$$

Eine nähere Analyse der Eigenschaften dieses Ausdrucks von $V^{(3)}$ im Rahmen der quantenmechanischen Störungstheorie zweiter Ordnung führt auf zwei bekannte Erhaltungssätze [Val77]: die Energie- und Impulserhaltung

$$\pm \mathbf{q}_1 \pm \mathbf{q}_2 \pm \mathbf{q}_3 = \mathbf{G}, \quad (1.15)$$

$$\pm \Omega(\mathbf{q}_1) \pm \Omega(\mathbf{q}_2) \pm \Omega(\mathbf{q}_3) = 0. \quad (1.16)$$

wobei \mathbf{G} einen Gittervektor des reziproken Gitters darstellt. Eine Folge dieser Erhaltungssätze ist, dass in Gleichung (1.14) keine Terme der Art $\hat{a}_{\mathbf{q}_1}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{q}_2}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{q}_3}^\dagger$ bzw. $\hat{a}_{\mathbf{q}_1} \hat{a}_{\mathbf{q}_2} \hat{a}_{\mathbf{q}_3}$ vorkommen, sondern immer nur gemischte Summanden.



Abbildung 1.1: Darstellung für Drei-Phononen-Streuprozesse. Bei Prozessen der ersten Reihe wird ein Phonon \mathbf{q} vernichtet, bei den Prozessen der zweiten Reihe wird ein Phonon \mathbf{q} erzeugt. Die Abbildung ist aus [Mad72] entnommen.

Am Beispiel eines Terms der Form $\hat{a}_{\mathbf{q}_1}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{q}_2}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{q}_3}$ soll deren physikalische Bedeutung erläutert werden. Offensichtlich beschreibt dieses Produkt einen Prozess, bei dem ein Phonon mit dem Wellenvektor \mathbf{q}_3 vernichtet und gleichzeitig zwei Phononen mit den

Wellenvektoren \mathbf{q}_1 und \mathbf{q}_2 erzeugt werden, d.h. einen Zerfall eines Phonons in zwei andere. Dieser Prozess wird uns im Laufe dieser Arbeit bei Thermalisierungsprozessen einer Nicht-Gleichgewichtsverteilung von angeregten Phononen noch mehrfach begegnen.

Für Gleichung (1.15) wird eine Unterscheidung zwischen den beiden Fällen $\mathbf{G} = 0$ und $\mathbf{G} \neq 0$ gemacht. Neben den sogenannten Normalprozessen, bei denen für die Wellenvektoren der beteiligten Phononen $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3$ gilt, finden auch sogenannte Umklapp-Prozesse statt, bei denen $\mathbf{G} \neq 0$ ist. Sie sind z.B. für den Wärmewiderstand wichtig, da sie zu einer Umverteilung bzw. Relaxation des Gesamtimpulses bei phononischen Transportprozessen führen.

Neben den hier beschriebenen 3-Phononen-Prozessen ist Streuung von Phononen an Fehlern oder Störstellen im Kristall ein weiterer möglicher Phonon-Wechselwirkungsprozess. Typische Kristallfehler sind z.B.

- Isolierte punktförmige Defekte wie Fehlstellen oder chemische Verunreinigungen
- lineare Fehler wie Versätze
- Unordnung im Volumen wie in Gläsern

Isolierte punktförmige Kristallfehler z.B. können als eine kleine Region im Kristall angesehen werden, innerhalb der sich die Materialeigenschaften wie Dichte oder Steifigkeit leicht vom „normalen“ Wert des restlichen Kristalls unterscheiden.

Die Wechselwirkung von Phononen und Störstellen, gegeben durch ein entsprechendes Wechselwirkungspotential $V_{\mathbf{q}'\alpha',\mathbf{q}\alpha}^{\text{imp}}$, führt letztlich auf eine Wahrscheinlichkeit mit der ein einfallendes Phonon an dem entsprechenden Kristallfehler gestreut wird. Im Fall für punktförmige oder lineare Defekte wird diese Streuwahrscheinlichkeit durch einen Streuquerschnitt beschrieben. Da die Wellenlänge von Phononen normalerweise deutlich größer als der Gitterabstand ist, ist in den meisten Fällen dann Rayleigh-Streuung zu erwarten. Für eine ausführliche Behandlung der Streuprozesse von Phononen an Störstellen siehe [Zim72].

Ohne genauer auf die Details der verschiedenen Streuprozesses bzw. des Wechselwirkungspotential $V_{\mathbf{q}'\alpha',\mathbf{q}\alpha}^{\text{imp}}$ eingehen zu wollen, kann man diese schematisch jedoch durch die Vernichtung eines Phonons im Zustand $|\mathbf{q}, \alpha\rangle$ und die Erzeugung eines anderen Phonons $|\mathbf{q}', \alpha'\rangle$ beschreiben. Formal erhält man demnach im Hamilton-Operator einen Term der Form

$$\hat{H}_{\text{ph-imp}} = \sum_{\mathbf{q}\alpha} \sum_{\mathbf{q}'\alpha'} V_{\mathbf{q}'\alpha',\mathbf{q}\alpha}^{\text{imp}} \hat{a}_{\mathbf{q}'\alpha'}^\dagger \hat{a}_{\mathbf{q}\alpha} \quad (1.17)$$

wobei $V_{\mathbf{q}'\alpha',\mathbf{q}\alpha}^{\text{imp}}$ die Übergangs-Matrixelemente für den entsprechenden Streuprozess beschreibt.

1.1.2 Elektronische Übergänge

Die theoretische Beschreibung des komplexen Vielteilchenproblems eines Festkörpers beginnt üblicherweise im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung mit der Trennung der Dynamik der Valenzelektronen und des Kristallgitters aus den Rumpfatomen. Aufgrund der ca. 1800 mal größeren Masse der Atomkerne im Vergleich zum Elektron reagieren diese sehr träge auf Änderungen der Elektronen-Positionen, während sich die Elektronen quasi instantan auf Änderungen der Kern-Positionen einstellen. Dies bedeutet, dass sich die Wellenfunktion des System in zwei unabhängige Teile separieren lässt und die Systeme von Elektronen und Atom-Kernen dadurch entkoppelt werden [Czy04].

Der elektronische Anteil des Hamilton-Operators eines Festkörpers lautet dann

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{N_e} \tilde{V}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.18)$$

Die analytische Lösung der Schrödingergleichung für einen Festkörper ist nahezu unmöglich. Stattdessen wird zur Beschreibung der Elektronen in einem Festkörper deshalb häufig die sogenannte Ein-Elektronen-Näherung verwendet. Sie beschreibt die Elektronen im Festkörper innerhalb des Potentials gegeben durch die fixen Ionenrümpfe und die anderen Elektronen. Weitergehende Wechselwirkungen mit anderen Elektronen und speziell Korrelationen werden zunächst explizit vernachlässigt. Der Hamilton-Operator für ein einzelnes Elektron lautet dann

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(\mathbf{r}), \quad (1.19)$$

wobei V ein gitterperiodisches Potential darstellt, d.h. $V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R})$, wobei \mathbf{R} ein Gittervektor ist. Das Bloch-Theorem besagt basierend auf der Translationssymmetrie des Kristalls, dass die Eigenzustände des Hamilton-Operators im Realraum ebene Wellen sind, die durch die einen gitterperiodischen Faktor $u_{\mathbf{k}}$ moduliert werden, sogenannte Bloch-Zustände:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad \text{mit} \quad u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}).$$

Als direkte Folge ergibt sich die Anordnung der Elektronen in Bändern, die durch Energielücken voneinander getrennt sind. Die Quantengrößen, die diese Zustände definieren, sind der Wellenvektor \mathbf{k} , der auf die 1. Brillouin-Zone (BZ) beschränkt ist, der Bandindex n und der Spinfreiheitsgrad σ . Entsprechend der oben für Phononen durchgeführten Quantisierung mittels der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren

erhält man in der Blochbasis der Ein-Teilchenzustände $|n \mathbf{k} \sigma\rangle$ [Czy04]

$$\hat{H} = \sum_{n \mathbf{k} \sigma} \epsilon_n(\mathbf{k}) \hat{b}_{n \mathbf{k} \sigma}^\dagger \hat{b}_{n \mathbf{k} \sigma}, \quad (1.20)$$

mit der durch $\epsilon_n(\mathbf{k})$ gegebenen Bandstruktur.

Elektronen sind Fermionen, so dass ihre Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren die Antikommutator-Beziehung für Fermionen erfüllen:

$$\{\hat{b}_{n \mathbf{k} \sigma}, \hat{b}_{n' \mathbf{k}' \sigma'}^\dagger\} = \delta_{nn'} \delta_{\mathbf{k} \mathbf{k}'} \delta_{\sigma \sigma'} \quad \{\hat{b}_{n \mathbf{k} \sigma}, \hat{b}_{n \mathbf{k}' \sigma'}\} = 0, \quad (1.21)$$

wobei der Antikommutator zweier Operatoren A und B definiert ist durch

$$\{A, B\} = [A, B]_+ = AB + BA$$

Werden Spineffekte wie Ferromagnetismus oder Spin-Bahn-Wechselwirkung vernachlässigt, hängt die Bandstruktur $\epsilon_n(\mathbf{k})$ nicht vom Spin ab und die Blochzustände faktorisieren in einen Spin- und einen Orbitalanteil $|n \mathbf{k} \sigma\rangle = |n \mathbf{k}\rangle \otimes |\pm\rangle$, wobei $|\pm\rangle$ die beiden Spinzustände darstellt; diese werden im Folgenden nicht weiter betrachtet.

Durch Absorption eines Photons ist der Übergang eines Elektrons aus dem Zustand $|n \mathbf{k}\rangle$ in den Zustand $|n' \mathbf{k}'\rangle$ möglich, wobei die Energie des Photons $\hbar\omega$ gerade der Differenz der Energien der beiden Zustände entsprechen muss. Die Wahrscheinlichkeit für den Übergang aus einem Anfangszustand $|i \mathbf{k}\rangle$ in den Endzustand $|f \mathbf{k}'\rangle$ bzgl. des Wechselwirkungspotentials V ist dabei gegeben durch [Czy04]

$$\mathcal{W}(\mathbf{k} i \rightarrow \mathbf{k}' f) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle i \mathbf{k} | V | f \mathbf{k}' \rangle|^2 \delta(E_f - E_i + \hbar\omega), \quad (1.22)$$

was auch als „Fermis goldene Regel“ bezeichnet wird. Die einfachste Anregung des Systems besteht somit in der Vernichtung eines Elektrons im Zustand $|i \mathbf{k}\rangle$ im Valenzband und der Erzeugung eines Elektrons im Zustand $|f \mathbf{k}'\rangle$ im Leitungsband mit $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{k}_{h\nu}$, wobei $\mathbf{k}_{h\nu}$ der Wellenvektor des Photons ist. Streng genommen müsste zur vollständigen Beschreibung dieses angeregten Zustands die Coulomb-Wechselwirkung aller Elektronen untereinander berücksichtigt werden. Frenkel konnte jedoch 1931 zeigen [Fre31], dass sich der angeregte Zustand näherungsweise durch ein angeregtes Elektron im Leitungsband und ein fehlendes Elektron im Valenzband, ein „Loch“, beschreiben lässt. Man spricht deswegen auch von *Elektron-Loch-Paar-Anregung*.

Wie sich später bei einer detaillierten quantenmechanischen Beschreibung zeigt (siehe Abschnitt 1.3.2), gibt es bei diesen optischen Anregungen zwei verschiedene Klassen von Übergängen $|n \mathbf{k}\rangle \rightarrow |n' \mathbf{k}'\rangle$ zwischen Bloch-Zuständen:

(i) *Direkte* optische Übergänge, die nur auf der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Photonen beruhen und dadurch den Wellenvektor der Elektronen nahezu unverändert lassen. Sie entsprechen einem resonanten, *senkrechten* Übergang innerhalb der Bandstruktur.

(ii) *Indirekte* optische Übergänge beinhalten neben der Anregung eines Elektrons durch das absorbierte Photon noch zusätzlich einen Streuprozess des Elektrons an Gitterfehlern oder Phononen, woraus im Allgemeinen eine Änderung des Wellenvektors des Elektrons folgt. Sie entsprechen somit *schrägen* resonanten Übergängen innerhalb der Bandstruktur.

Streuprozesse von Elektronen

Durch die Born-Oppenheimer-Näherung und die Ein-Elektronen-Näherung werden Wechselwirkungsprozesse zwischen Elektronen untereinander und zwischen Elektronen und Phononen explizit vernachlässigt. Für die vollständige Beschreibung der Elektronen muss aber auch, wie bei den indirekten optischen Übergängen angemerkt, die Wechselwirkung zwischen Gitter und Elektronen betrachtet werden. Im Fröhlich-Modell [Czy04] erfolgt der Übergang eines Elektrons durch Elektron-Phonon-Wechselwirkung bzw. Streuung aus dem Zustand $|n \mathbf{k} \sigma\rangle$ nach $|n \mathbf{k}' \sigma\rangle$. Dabei wird entweder ein Phonon vernichtet ($-$) oder emittiert ($+$). Wie für jeden Streuprozess bleibt der Gesamtwellenvektor erhalten, wobei durch Addition eines geeigneten reziproken Gittervektors \mathbf{G} erreicht wird, dass alle Wellenvektoren in der ersten Brillouin-Zone liegen:

$$\mathbf{k} \pm \mathbf{q} = \mathbf{k}' + \mathbf{G}.$$

Wie im Fall der Phonon-Phonon Streuung spricht man von einem Umklappprozess, wenn $\mathbf{G} \neq 0$. Beschreibt man die Amplitude dieses Streuprozesses durch das Matrixelement $M_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}^\alpha$, ergibt sich für den Hamilton-Operator zur Beschreibung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung [Czy04]

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k} n \sigma} \sum_{\mathbf{q} \alpha \mathbf{G}} M_{\mathbf{k}, \mathbf{q} + \mathbf{G}}^\alpha \left(\hat{a}_{\mathbf{q} \alpha} + \hat{a}_{-\mathbf{q} \alpha}^\dagger \right) \hat{b}_{n \mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{G} \sigma}^\dagger \hat{b}_{n \mathbf{k} \sigma}. \quad (1.23)$$

Neben der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Phononen gibt es, analog zu Phononen (siehe Gl. (1.17)), noch weitere Streuprozesse der Elektronen an Kristallfehlern oder Störstellen. Außerdem existiert natürlich auch die Wechselwirkung der Elektronen untereinander, ein Effekt, der bisher explizit vernachlässigt wurde. Zwar lässt sich auch für den in Gleichung (1.18) vernachlässigten Term der Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen eine geschlossene Operator-Darstellung mit Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren geben [Czy04], aber diese wird kaum benutzt, sondern meist durch spezielle Annahmen und Vernachlässigung bestimmter Terme vereinfacht. Diese Modell-Bildung ist gerechtfertigt, ja sogar nötig, um zu erkennen, welche Anteile und Wechselwirkungen des vollen Hamilton-Operators für die untersuchten Effekte verantwortlich sind. Aus diesem Grund wird hier auf eine Darstellung der expliziten Operatorform der Coulomb-Wechselwirkung verzichtet.

Dennoch wird Elektron-Elektron Streuung an einigen Stelle der Arbeit auftauchen, z.B. um die Thermalisierung von durch einen ultrakurzen Laserpuls angeregten Elek-

tronen zu erklären. Dieser Prozess findet für unsere Proben typischerweise auf einer Zeitskala weniger Femtosekunden statt, was bedeutet, dass er im Rahmen der zeitaufgelösten optischen Spektroskopie instantan abläuft. Somit kann nach der Anregung von einer thermalisierten Elektronenverteilung ausgegangen werden.

1.1.3 Exzitonen

In Halbleitern kommt neben den oben diskutierten optischen Übergängen noch eine weitere wichtige Anregung hinzu, die die optischen und elektrischen Eigenschaften von Halbleitern stark beeinflusst. Im vorangegangenen Abschnitt wurde die Anregung eines Elektrons aus dem Valenzband durch Absorption eines Photons diskutiert. Im Valenzband bleibt ein Loch zurück, das die entgegengesetzte Ladung $-e$ trägt. In einem Metall wird diese meist effektiv von den verbliebenen Elektronen abgeschirmt, in einem Halbleiter jedoch können sich das freie angeregte Elektron und das Loch gegenseitig über die Coulomb-Wechselwirkung anziehen und einen gebundenen Zustand bilden - das Exziton [Che01, Kir01].

Die Stärke der Lokalisierung der Exzitonen ist je nach Halbleitersystem unterschiedlich, man unterscheidet hier zwei verschiedene Klassen: Exzitonen, die an einem Gitterplatz lokalisiert sind, werden Frenkel-Exzitonen genannt [Fre31] und besitzen eine Größe von nur wenigen Ångström. Dagegen kann der relative Abstand bei Wannier-Mott-Exzitonen [Wan37, Mot38] mehrere Tausend Kristallgitterzellen betragen. Für Wannier-Mott-Exzitonen tritt das Gitter hauptsächlich als Dielektrikum auf, durch das die Coulomb-Wechselwirkung modifiziert wird.

Zur Beschreibung dieser Exzitonen kann ein atomistisches Bild analog dem des Wasserstoffatoms verwendet werden. Anstatt der Masse von Elektron und Proton ist allerdings die effektive Masse von Elektron m_e und Loch m_h zu verwenden, die durch die Bandkrümmung gegeben ist [Kit96]. Die Beschreibung der Exzitonen erfolgt im gemeinsamen Schwerpunktssystem, dazu führt man die reduzierte Exzitonmasse $\mu_{\text{exz}} = 1/(m_e^{-1} + m_h^{-1})$ ein. Für die Schwerpunktskoordinate ergibt sich das Verhalten eines freien Teilchens, für die Relativkoordinate erhält man den Hamilton-Operator eines geladenen Teilchens in einem Zentralpotential

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{\text{exz}}}\nabla^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0}\frac{e^2}{|r|}. \quad (1.24)$$

Entsprechend der quantenmechanischen Beschreibung des Wasserstoffatoms (siehe [Coh99]) erhält man dann

$$E_{\text{Exziton}} = -\frac{\text{Ry}_{\text{exz}}}{n^2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2(m_e + m_h)}, \quad \text{wobei} \quad \text{Ry}_{\text{Exz}} = \frac{\mu_{\text{exz}} e^4}{2\hbar^2 (4\pi\epsilon\epsilon_0)^2} \quad (1.25)$$

wobei Ry_{exz} die Rydbergkonstante des Exzitons ist. Für die Bindungsenergien der Exzitonen findet man je nach Halbleiter Werte im Bereich einiger meV bis 100 meV

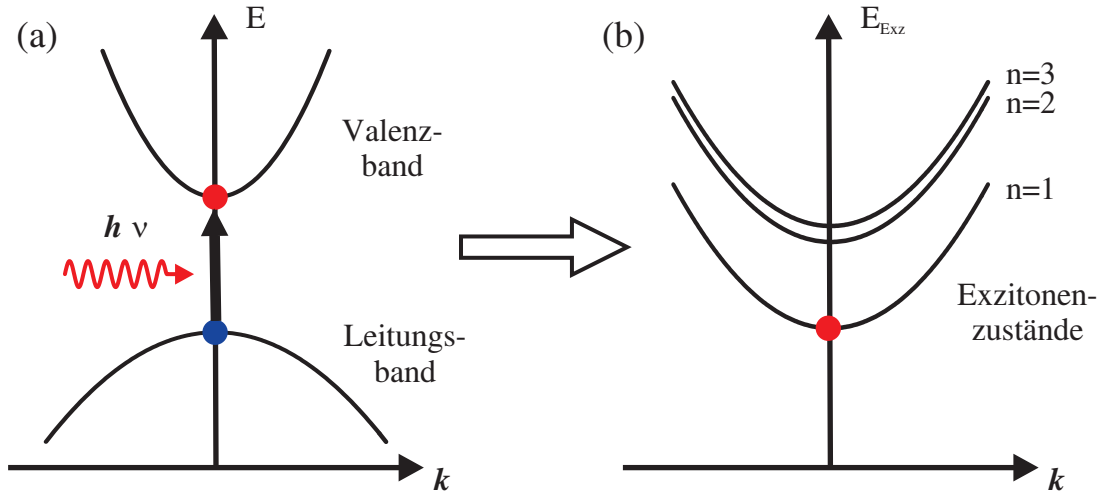


Abbildung 1.2: (a) Wird ein Elektron aus dem Valenzband (blau) in einen angeregten Zustand (rot) gebracht, so entsteht ein Loch (blau) im Valenzband. Elektron und Loch ziehen sich gegenseitig an und bilden ein Exziton (b). In (a) sind Elektron und Loch in einem Einteilchen-Energiediagramm gezeichnet, in (b) wird das Exziton durch ein Zweiteilchen-Energiediagramm beschrieben. Die Abbildung ist aus [Lei08a] entnommen.

(in Ausnahmefällen auch bis zu 0.5 eV). Der korrelierte Elektron-Loch-Zustand kann nicht mehr in der Bandstruktur der Ein-Elektronen-Näherung dargestellt werden, man bedient sich deshalb einer separaten Darstellung, der Wellenvektor k entspricht dem des Massenschwerpunkts (siehe Abbildung 1.2). Innerhalb des Kristallgitters kann sich das Exziton frei bewegen, solange sowohl Elektron wie auch Loch frei beweglich sind. Die gesamte Wellenfunktion des zu einem Exziton gebundenen Elektron-Loch-Paares setzt sich aus drei Anteilen zusammen [Lei08a]: Die Bloch-Wellenfunktion beschreibt das freie Elektron bzw. das freie Loch im Kristallgitter. Eine räumlich langsam veränderliche Einhüllendenfunktion beschreibt die wasserstoffartige Orbitalstruktur des gebundenen Zustands. Eine Ebene-Wellen-Funktion beschreibt schließlich den kinetischen Impuls des Exzitons.

Für die genaue Beschreibung des Exzitons sind häufig weitere, aus der Atomphysik bekannte Korrekturen zum Hamilton-Operator nötig, wie z.B. die Spin-Bahn-Wechselwirkung oder die Austausch-Wechselwirkung. Diese führen dann zu Korrekturen der wasserstoffartigen Einhüllendenfunktion und beschreiben die Feinstruktur der Exzitonen-Zustände.

1.2 Kohärenz

Eines der Kapitel der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich vornehmlich mit sogenannten kohärenten Phononen. Im folgenden Abschnitt soll deshalb die physikalische Bedeutung der Kohärenz eingeführt werden, sowie die explizite Herleitung kohärenter Zustände von Phononen in Anlehnung an R. Glaubers Abhandlung [Gla63] über kohärente optische Zustände.

Das Wort „Kohärenz“ wird in der Physik meist in Zusammenhang mit Wellenfeldern gebraucht; es stammt von „cohaerere“ (*lat.* zusammenhängen) und beschreibt für Wellen deren räumliche und zeitliche Interferenzfähigkeit. Allgemein lässt sich dies durch Korrelationseigenschaften zwischen den Größen eines Wellenfeldes ausdrücken.

Eingeführt wurden sogenannte kohärente Zustände von Schrödinger 1926 [Sch26] zur quantenmechanischen Beschreibung des zeitabhängigen Verhaltens eines harmonischen Oszillators, das dem eines klassischen harmonischen Oszillators entspricht. Der kohärente Zustand entspricht hier einem gaußschen Wellenpaket, das im harmonischen Potential hin und her läuft, ohne Orts- oder Impulsunschärfe zu verändern.

Im Zusammenhang mit elektromagnetischen Wellen wurden kohärente Zustände von R. J. Glauber im Jahr 1963 neu entdeckt und auf den Fockraum übertragen, wofür er 2005 den Nobelpreis erhielt [Gla05]. Diese auch nach ihm bezeichneten Glauber-Zustände beschreiben Zustände unbestimmter Teilchenzahl N . Sie kommen klassischen elektromagnetischen Wellen sehr nahe, weil der Erwartungswert der elektrischen Feldstärke die Form einer klassischen elektromagnetischen Welle hat, unabhängig vom Erwartungswert der Teilchenzahl.

Von Glauber wurden sie ursprünglich zur Beschreibung von Korrelation und Kohärenz elektromagnetischer Strahlung entwickelt; so konnte er z.B. zeigen, dass sich die elektromagnetische Welle einer Laser-Mode am besten durch kohärente Zustände unbestimmter Photonenanzahl beschreiben lässt. Kohärente Zustände lassen sich aber auch auf andere Systeme übertragen, wie z.B. auf Phononen in einem Kristall [Hu96, Hu99] oder auch auf Atome in Bose-Einstein-Kondensaten [Ött05, Jel07].

Quantenmechanische Behandlung von Phononen

In Abschnitt 1.1.1 wurde die quantenmechanische Beschreibung von Phononen eingeführt, ebenso wie deren Darstellung durch Teilchenzahlzustände $|n, \mathbf{q}\rangle$ im Fockraum. Mit dem in Gleichung (1.5) gegebenen Zusammenhang zwischen Auslenkung und den Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren berechnet man für die Erwartungswerte von

Auslenkung und Besetzungszahl im Fockraum [Hu99]

$$\begin{aligned}
\langle \hat{Q}_{i\alpha} \rangle_{num} &= \langle n, \mathbf{q} | \hat{Q}_{i\alpha} | n, \mathbf{q} \rangle \\
&= 0 \\
(\Delta \hat{Q}_{i\alpha})^2 &= \langle n, \mathbf{q} | (\hat{Q}_{i\alpha})^2 | n, \mathbf{q} \rangle - \left(\langle n, \mathbf{q} | \hat{Q}_{i\alpha} | n, \mathbf{q} \rangle \right)^2 \\
&= \frac{\hbar |U_{\mathbf{q}\alpha}|^2 n_{\mathbf{q}}}{N m \Omega_{\mathbf{q}}} + \sum_{\mathbf{q}' \neq \mathbf{q}}^N \frac{\hbar |U_{\mathbf{q}'\alpha}|^2}{2 N m \Omega_{\mathbf{q}'}}
\end{aligned} \tag{1.26}$$

wobei $U_{\mathbf{q}\alpha}$ die Amplitude der Auslenkung beschreibt. Der letzte Term ist unabhängig von $n_{\mathbf{q}}$, d.h. er tritt auch auf, wenn $n_{\mathbf{q}} = 0$, weshalb man von sogenannten Vakuum-Fluktuationen spricht.

Für die Fockzustände als Eigenzustände des Teilchenzahl-Operators gilt:

$$\langle N_{\mathbf{q}} \rangle = 0, \quad (\Delta N_{\mathbf{q}})^2 = 0. \tag{1.27}$$

Anzahl und Phase der Phononen sind konjugierte Variable, somit sind sie nicht gleichzeitig messbar, und es gilt für sie die Heisenbergsche Unschärferelation. Für Fockzustände ist die Teilchenanzahl $n_{\mathbf{q}}$ exakt definiert, somit muss die Phase der Schwingung völlig zufällig zwischen 0 und 2π verteilt sein, der Grund dafür, dass sich sowohl für $\langle u_{i\alpha} \rangle_{num}$ wie auch für $\langle p_{i\alpha} \rangle_{num}$ Null ergibt.

Ein ganz anderes Bild erhält man, wenn man Fockzustände mit einer festen Phasenbeziehung und bei einem festen \mathbf{q} zu sogenannten kohärenten Zuständen überlagert. Sie zeichnen sich gegenüber den Zuständen im Fockraum durch die Unbestimmtheit der Teilchenzahl aus.

Sei $\alpha \in \mathbb{C}$ eine komplexe Zahl ungleich Null. Dann wird durch sie eindeutig der kohärente Zustand

$$|\alpha, \mathbf{q}\rangle := \exp\left(-\frac{1}{2}|\alpha|^2\right) \sum_n \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n, \mathbf{q}\rangle \tag{1.28}$$

beschrieben. Im Folgenden wird zur besseren Übersichtlichkeit für kohärente Zustände die Quantenzahl \mathbf{q} weggelassen, d.h. $|\alpha, \mathbf{q}\rangle = |\alpha\rangle$ und $|n, \mathbf{q}\rangle = |n\rangle$.

Die Zustände $|\alpha\rangle$ sind normiert, sie bilden eine vollständige Basis [Gla63], und sie sind Eigenzustände von a_k , d.h. es gilt

$$a_k |\alpha\rangle = \alpha |\alpha\rangle \quad \text{und} \quad \langle \alpha | a_k^\dagger = \alpha^* \langle \alpha |. \tag{1.29}$$

Allerdings besitzen diese Zustände einen kleinen Makel: Sie sind nicht orthogonal. Erst für $|\alpha - \beta| \gg 1$ sind sie näherungsweise orthogonal, was bedeutet

$$\langle \alpha | \beta \rangle = e^{-|\alpha - \beta|^2}. \tag{1.30}$$

Die mittlere Teilchenzahl in einem solchen Zustand ist gegeben durch

$$\begin{aligned}\langle \alpha | \hat{N} | \alpha \rangle &= \sum_n \exp(-|\alpha|^2) \frac{\alpha^*{}^n \alpha^n}{n!} \langle n | \hat{N} | n \rangle \\ &= \alpha^* \alpha \exp(-|\alpha|^2) \sum_{n=1} \frac{(\alpha^* \alpha)^{n-1}}{(n-1)!},\end{aligned}\tag{1.31}$$

$$\text{also } \langle n \rangle_{coh} = |\alpha|^2.\tag{1.32}$$

Daraus lassen sich zwei Dinge ableiten: Zum einen kann man damit für α schreiben $\alpha = \langle n \rangle e^{i\Theta}$. Zum anderen entspricht Gleichung (1.31) einer Entwicklung der mittleren Teilchenzahl nach Erwartungswerten $\langle n \rangle$ in den Teilchenzahl-Zuständen $|n\rangle$, d.h. eine bestimmte Teilchenzahl n tritt mit der Wahrscheinlichkeit

$$\mathcal{P}(n) = \exp(-\langle n \rangle) \frac{\langle n \rangle^n}{n!}\tag{1.33}$$

auf, was gerade der Poisson-Verteilung entspricht. Der bis heute hypothetische Messwert der Phononenzahl wäre demnach genauso statistisch verteilt wie der radioaktive Zerfall, die Photonenzahl in einem einmodigen kohärenten Zustand eines Lasers oder auch die Atomanzahl in einem Atomlaser, gebildet aus Atomen eines Bose-Einstein-Kondensats [Sch05b, Ött05]. Des Weiteren ergibt sich zusammen mit Gleichung (1.31) aus

$$\langle \hat{N}^2 \rangle_\alpha = |\alpha|^4 + |\alpha|^2\tag{1.34}$$

$$\Rightarrow (\Delta N)^2 = |\alpha|^2.\tag{1.35}$$

Wie typisch für die Poisson-Verteilung, gilt also $\Delta N = \sqrt{\langle n \rangle}$, bzw. für die relative Abweichung

$$\frac{\Delta N}{\langle N \rangle} = \frac{1}{\sqrt{\langle n \rangle}} \xrightarrow{\langle n \rangle \rightarrow \infty} 0.\tag{1.36}$$

Dieses Ergebnis bedeutet aber, dass man für große mittlere Besetzungszahlen $\langle n \rangle \gg 1$ einen *quasi scharf definierten* oder auch *quasiklassischen* Zustand erhält.

Für die Erwartungswerte der Auslenkung (sprich Position) und des Impulses erhält man mit Gleichung (1.5))

$$\begin{aligned}\langle \alpha, \mathbf{q} | u_{i\alpha} | \alpha, \mathbf{q} \rangle &= \sqrt{\frac{\hbar}{N m \Omega_{\mathbf{q}}}} \operatorname{Re} \alpha \\ \langle \alpha, \mathbf{q} | p_{i\alpha} | \alpha, \mathbf{q} \rangle &= \sqrt{\frac{\hbar m \Omega_{\mathbf{q}}}{N}} \operatorname{Im} \alpha\end{aligned}\tag{1.37}$$

und für die mittlere quadratische Abweichung [Hu96]:

$$\langle (\Delta u_{i\alpha})^2 \rangle_{coh} = \sum_{\mathbf{q}' \neq \mathbf{q}}^N \frac{\hbar |\bar{u}_{\mathbf{q}'\alpha}|^2}{2 N m \Omega_{\mathbf{q}'}}. \quad (1.38)$$

Hierbei werden der Real- bzw. Imaginärteil von α durch $\text{Re } \alpha$ bzw. $\text{Im } \alpha$ gegeben. Vergleicht man dieses Ergebnis mit dem Ergebnis im Fockraum aus Gleichung (1.26), sieht man, dass hier die Fluktuationen nur aus den Vakuumfluktuationen bestehen und damit einen minimalen Wert einnehmen. Folgerichtig erhält man für das Produkt der beiden konjugierten Variablen $\bar{u}_{\mathbf{q}'\alpha}$ und $\bar{p}_{\mathbf{q}'\alpha}$ den minimalen Wert, gegeben durch die Heisenbersche Unschärferelation [Gla63].

Wie $\Delta N / \langle N \rangle$ gehen auch $\Delta \bar{u} / \langle \bar{u} \rangle$ und $\Delta \bar{p} / \langle \bar{p} \rangle$ für $|\alpha| \gg 1$ gegen Null, da sowohl $\langle \bar{u} \rangle$ wie auch $\langle \bar{p} \rangle$ mit α anwachsen, die mittlere quadratische Abweichung dagegen jeweils konstant bleibt. Man erhält also einen quantenmechanischen Zustand bzw. eine Bewegung, die *quasi beliebig scharf* definiert und makroskopisch sichtbar ist und unserer klassischen Anschauung von dreidimensionalen Wellen entspricht.

1.3 Die dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$

Trifft eine Lichtwelle auf Materie, so wird das elektrische Feld \mathbf{E} der Lichtwelle die Materie polarisieren. Die durch das äußere elektrische Feld induzierte Polarisation \mathbf{P} wird im allgemeinen in komplizierter Weise von den mikroskopischen Eigenschaften der Materie abhängen. Typische Feldstärken, die in Materie auf atomaren Skalen herrschen, betragen $\sim e/(1 \text{ \AA})^2 \sim 10^9 \text{ V cm}^{-1}$ und sind somit um Größenordnungen stärker als die des externen elektrischen Feldes \mathbf{E} . Deshalb lässt sich \mathbf{P} in eine Potenzreihe bzgl. \mathbf{E} entwickeln:

$$\mathbf{P}(\mathbf{E}) = \mathbf{P}^{(0)} + \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(2)} + \dots, \quad (1.39)$$

wobei $\mathbf{P}^{(j)}$ ein Ausdruck j -ter Ordnung in \mathbf{E} ist. Ohne äußeres makroskopisches Feld kann in Spezialfällen, wie z.B. in ferro-elektrischen Kristallen, zwar eine statische Polarisation herrschen, bei hohen Frequenzen gilt aber immer, dass $\mathbf{P}^{(0)} \equiv 0$.

Üblicherweise werden für die Antwort der Probe zwei Annahmen gemacht: Die Probe antwortet a) räumlich lokal, was bedeutet, dass zur induzierten Polarisation am Ort \mathbf{x} nur das Feld am selben Ort $\mathbf{E}(\mathbf{x})$ beiträgt, und b) zeitlich nicht-lokal, d.h. das elektrische Feld zu vergangenen Zeiten spielt für die Polarisation der Probe eine Rolle.

Betrachtet wird zunächst nur der erste nicht-verschwindende Term. Mit ihm lässt sich die gesamte klassische Optik und lineare optische Spektroskopie beschreiben, Korrekturterme höherer Ordnung werden später in Kapitel 2 behandelt.

Wechselt man durch eine Fouriertransformation von der Zeitdomäne in den Frequenzraum, so ist hier die lineare Antwort einfach geben durch [Kuz98]:

$$\mathbf{P}^{(1)}(\mathbf{x}, \omega) = \chi^{(1)}(\mathbf{x}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{x}, \omega). \quad (1.40)$$

$\chi^{(1)}(\mathbf{x}, \omega)$ stellt eine Tensor zweiter Ordnung dar und wird als lineare dielektrische Suszeptibilität bezeichnet. Für ein isotropes Medium reduziert sich $\chi^{(1)}$ auf einen Skalar. Die dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$ oder auch der Brechungsindex $n(\omega)$ hängen mit der dielektrischen Suszeptibilität wie folgt zusammen:

$$\varepsilon = 1 + \chi \quad \text{und} \quad n = \sqrt{\varepsilon}. \quad (1.41)$$

Statt der induzierten Polarisation wird manchmal auch der Strom \mathbf{J}_{ind} benutzt, der durch das elektrische Feld \mathbf{E} induziert wird, ein Beispiel hierfür ist die THz-Emissionsspektroskopie [Nöt07]. \mathbf{J}_{ind} ist gegeben durch die zeitliche Ableitung der induzierten Polarisation

$$\mathbf{J}_{\text{ind}} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} = \chi \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = -\chi \varepsilon_0 i \omega \mathbf{E}. \quad (1.42)$$

Für die letzte Identität wurde eine Zeitabhängigkeit des elektrischen Feldes der Form $\mathbf{E}(t) \propto \exp(i\omega t)$ angenommen.

Wie oben erwähnt beschreibt die komplexwertige dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$ die optischen Eigenschaften einer Probe bzw. die Antwort der Probe auf ein äußeres elek-

trisches Feld. Damit stellt sie für die optische Spektroskopie eine zentrale, wichtige Größe dar, da sie es erlaubt, mit Hilfe geeigneter Modelle eine Verbindung zwischen den beobachtbaren Größen und den mikroskopischen Eigenschaften der Probe zu ziehen. Die verschiedenen Modelle zur Interpretation der dielektrischen Funktion sollen im folgenden Abschnitt vorgestellt werden.

Im Allgemeinen kann bei optischer Spektroskopie nur die Intensität des Abtastlichts detektiert werden (auch im infraroten Spektralbereich). Somit ist es nötig, mit Hilfe der Kramers-Kronig-Relationen die Phaseninformation der komplexwertigen Beobachtungsgrößen zu rekonstruieren. Mit THz-Spektroskopie ist jedoch durch elektrooptisches Abtasten das elektrische Feld phasen- und amplitudenaufgelöst messbar (siehe Abschnitt 2.2.2). Damit stellt THz-Spektroskopie eine der Methoden dar, die es erlauben, die komplexwertige dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$ direkt aus den Messdaten zu bestimmen.

Zeitaufgelöste THz-Spektroskopie - hierbei wird die Probe durch einen kurzen optischen Pumpimpuls angeregt - ermöglicht es zudem, die Änderung der dielektrischen Funktion in Abhängigkeit vom relativen zeitlichen Abstand zwischen optischem Anregungs- und THz-Abtastpuls und damit die Dynamik der Anregung und deren Relaxation zu untersuchen. Kennt man nun noch den Zusammenhang zwischen dielektrischer Funktion und den mikroskopischen Eigenschaften der Probe, so lassen sich mit diesen Messungen Rückschlüsse auf die mikroskopischen Vorgänge innerhalb der Probe nach optischer Anregung ziehen.

Die theoretische Berechnung der dielektrischen Funktion direkt aus der elektronischen Struktur ist im Allgemeinen sehr kompliziert. Aus diesem Grund sind Modelle für die dielektrische Funktion sinnvoll, die im nächsten Abschnitt vorgestellt werden.

Für den Imaginärteil von ε kann allerdings eine einfache makroskopische Interpretation gegeben werden. Nach Poyntings Theorem gilt im Falle eines optisch isotropen Mediums für die zeitlich gemittelte absorbierte Leistung dP_{abs} in einem Volumen dV um den Punkt \mathbf{x} [Nol01]

$$\frac{dP_{\text{abs}}}{dV} = \left\langle \mathbf{E} \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \right\rangle = \frac{1}{2} \omega |\mathbf{A}|^2 \text{Im} \varepsilon(\mathbf{x}, \omega).$$

Der Imaginärteil der dielektrischen Funktion $\text{Im} \varepsilon(\omega)$ beschreibt demnach die Dissipation von elektromagnetischer Strahlung der Frequenz ω in der Materie.

1.3.1 Einfache mikroskopische Modelle

Dielektrische Funktion eines harmonischen Oszillators

Ein einfaches, aber sehr nützliches Modell für ε lässt sich von einem gedämpften harmonischen Oszillator ableiten [Kuz98]. Ein harmonisches elektrisches Feld $E(t) =$

$E \exp(-i\omega t)$ treibt einen gedämpften harmonischen Oszillator mit Masse m , Ladung e , Dämpfung γ und Eigenfrequenz ω_0 an. Innerhalb der Dipolnäherung erhält man dann für den eindimensionalen Fall

$$m \ddot{x} + m \gamma \dot{x} + m \omega_0^2 x = e E \exp(-i\omega t). \quad (1.43)$$

Gleichung (1.43) ist sehr allgemein gehalten, sie gilt sowohl für Gitterschwingungen wie auch für elektronische Übergänge und lässt sich im Grenzfall $\omega_0 \rightarrow 0$ sogar auf freie Ladungsträger anwenden.

Eine Lösung für Gleichung (1.43) ist $x(t) = x_0 \exp(-i\omega t)$. Einsetzen liefert

$$x = \frac{e}{m \omega_0^2 - \omega^2 - i\omega \gamma} E \exp(-i\omega t). \quad (1.44)$$

Das induzierte Dipolmoment ist durch $p = e x$ gegeben. Nimmt man eine Dichte von n harmonischen Oszillatoren pro Volumeneinheit an, so folgt für die Polarisation P

$$P = n e x. \quad (1.45)$$

Mit dem in Gleichung (1.40) gegebenen Zusammenhang von elektrischem Feld und Polarisation führt dies auf

$$P = \chi \varepsilon_0 E = (\varepsilon - 1) \varepsilon_0 E. \quad (1.46)$$

Damit erhält man für die dielektrische Suszeptibilität eines harmonischen Oszillators eine Lorentz-Resonanz der Form

$$\chi^{Osz}(\omega) = \frac{n e^2 / m \varepsilon_0}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega \gamma} \quad (1.47)$$

und die zugehörige dielektrische Funktion ist durch $\varepsilon = \chi^{Osz} + 1$ gegeben.

Während der Beitrag des harmonischen Oszillators in der Nähe der Resonanzfrequenz dominiert, kommt für ein realistisches System für Frequenzen weit oberhalb von ω_0 die Polarisierbarkeit der ionischen Atomrümpfe des Kristallgitters hinzu. Die entsprechende dielektrische Funktion bei hohen Frequenzen ε_∞ wird für ein nicht-leitendes Dielektrikum beschrieben durch die Beziehung von Clausius und Mosotti [Nol01]

$$\varepsilon_\infty = \chi_\infty + 1 = \frac{\sum_j n_j \alpha_j}{\varepsilon_0 + \frac{1}{3} \sum_j n_j \alpha_j} + 1. \quad (1.48)$$

Die α_j geben die Polarisierbarkeit der Atomrümpfe, die n_j die Dichte der Atome vom Typ j im Kristall wieder. Da unterschiedliche Beiträge zur Polarisation einfach addierbar sind, ergibt sich:

$$\varepsilon^{Osz}(\omega) = \chi_\infty + \chi_{Osz} + 1, \quad (1.49)$$

bzw. explizit ausgeschrieben

$$\varepsilon^{Osz}(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{n e^2}{m \varepsilon_0} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2 - i \omega \gamma)}. \quad (1.50)$$

Diese Gleichung wird oft als *Kramers-Heisenberg* dielektrische Funktion bezeichnet. Der Nenner in Gleichung (1.50) beschreibt für $\text{Im } \varepsilon^{Osz}(\omega)$ und damit für die Absorption von Licht eine Resonanz bei $\omega = \omega_0$ (im Fall kleiner Dämpfung $\gamma \ll \omega$).

Diese Gleichung kann leicht auf eine beliebige Anzahl verschiedener Oszillatoren verallgemeinert werden. Wie aus Gleichung (1.50) zu erkennen ist, bestimmt die Größe $\omega_p = (n e^2)/(\varepsilon_0 m)$ die Stärke der Antwort des Systems auf das äußere elektrische Feld. Anstatt wie in Gleichung (1.45) eine Oszillatordichte n einzuführen, kann es sinnvoll sein, den dimensionslosen Parameter

$$S_j = \omega_{j,p}^2 / \omega_{j,0}^2 \quad (1.51)$$

zu definieren, der Oszillatorstärke genannt wird. Damit kann die verallgemeinerte Kramers-Heisenberg dielektrische Funktion geschrieben werden:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \sum_j \frac{S_j \omega_{j,0}^2}{(\omega_{j,0}^2 - \omega^2 - i \omega \gamma_j)} \quad (1.52)$$

Die Frequenzen optischer Phononen liegen meist im infraroten Spektralbereich. Nicht immer ist mit einer speziellen Mode auch ein elektrisches Dipolmoment verbunden. In einem solchen Fall ist die entsprechende Mode dann für die lineare optische Spektroskopie nicht sichtbar und liefert keinen Beitrag zur dielektrischen Funktion. Tragen die optischen Phononen allerdings ein Dipolmoment, sogenannte polare Moden, dann werden sie als „infrarot aktiv“ bezeichnet. Sie können dann mit Licht in Wechselwirkung treten und Photonen der passenden Frequenz absorbieren.

Freie Elektronen: Drude-Modell

Durch das Modell des harmonischen Oszillators lässt sich, wie im letzten Abschnitt gezeigt, z.B. der Beitrag optischer Phononen zu ε beschreiben. Sind die Ladungen allerdings frei beweglich, wie z.B. die freien Elektronen in einem Metall oder im Leitungsband eines Halbleiters, dann lässt sich, wie schon oben erwähnt, ihr Beitrag ebenfalls aus Gleichung 1.43 ableiten, indem man $\omega_0 = 0$ setzt. Praktischerweise führt man die Teilchengeschwindigkeit $v = \dot{x}$ ein und ersetzt die Dämpfungskonstante durch die Streurrate über $\gamma = 1/\tau$. Dann erhält man

$$m^* \dot{v} + m^* v / \tau = e E \exp(-i \omega t). \quad (1.53)$$

Mit der Lösung $v(t) = v_0 E \exp(-i\omega t)$ ergibt sich dann zusammen mit einer Ladungsträgerdichte n folgende induzierte Stromdichte

$$j = nev = \frac{ne^2}{m^*} \frac{\tau}{1 - i\omega\tau} E = \sigma E \quad (1.54)$$

Die Größe $\sigma = ne^2\tau/m^*$ definiert die Leitfähigkeit des Materials, und man erhält so unter Benutzung von Gl. (1.42) und (1.41)

$$\varepsilon^{\text{Drude}}(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_{\text{pl}}^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega}. \quad (1.55)$$

Hierbei wurde die Plasmafrequenz

$$\omega_{\text{pl}}^2 = \frac{n_e e^2}{m_e}, \quad (1.56)$$

eingeführt, wobei n_e die Ladungsträgerdichte und Γ die Streurrate beschreibt. Ist die Dämpfung der Bewegung der Ladungsträger durch Streuung an Störstellen gegeben, findet man für $1/\Gamma$ eine einfache Interpretation: Wenn nach einer Streuung die nachfolgende Ausbreitungsrichtung der Elektronen vollständig zufällig ist, dann beschreibt $1/\Gamma$ gerade die Zeit zwischen zwei aufeinander folgenden Stößen. In diesem Fall beschreibt $1/\Gamma$ also die charakteristische Zeit, in der der Strom auf Null abklingt, wenn das treibende äußere elektrische Feld abgeschaltet wird [Ash76].

Die Drude-Formel beschreibt ein stark vereinfachtes Modell, sie enthält z.B. keinerlei Wellenvektor-Abhängigkeit der Anregung des freien Elektronengases oder der Elektron-Elektron-Streuung. Trotzdem bietet sie oft eine gute *phänomenologische* Beschreibung der optischen Eigenschaften von Metallen oder dotierten Halbleitern.

1.3.2 Quantenmechanische Beschreibung: Kubo-Formel

Die quantenmechanische Behandlung der Wechselwirkung von Elektronen und einer einfallenden klassischen Lichtwelle erfolgt im Rahmen der Störungstheorie. Die Elektronen in der Probe werden durch den Hamiltonoperator \mathbf{H}_0 beschrieben (siehe Gleichung (1.18)). Das einfallende Licht wirkt als zusätzliche Störung des Systems, und kann durch das Vektorpotential $\mathbf{A}(\mathbf{x}, t)$ und das skalare Potential $\Phi(\mathbf{x}, t)$ definiert werden. Im Rahmen der sogenannten minimalen Kopplung des Vektorpotentials an ein System aus geladenen Teilchen erhält man [Czy04]

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{(\hat{\mathbf{p}}_i - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{x}_i, t))^2}{2m} + e \Phi(\mathbf{x}_i, t) \right) + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}) \quad (1.57)$$

wobei $\hat{\mathbf{p}}$ den Impulsoperator der Elektronen darstellt. Beschreibt man das einfallende Licht durch ebene Wellen, kann für das skalare Potential $\Phi \equiv 0$ gewählt werden. Berücksichtigt man zusätzlich nur lineare Terme in $\mathbf{A}(\mathbf{x}, t)$, lässt sich die letzte Gleichung schreiben als

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{e-Licht}} = \hat{H}_0 - \frac{1}{c} \int d^3x \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{x}) \mathbf{A}(\hat{\mathbf{x}}, t),$$

wobei $\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{x})$ den Operator der elektronischen Stromdichte darstellt, der gegeben ist durch

$$\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{x}) = -\frac{e}{2m_e} \sum_j [\hat{\mathbf{p}}_j \delta(\mathbf{x} - \hat{\mathbf{x}}_j) + \delta(\mathbf{x} - \hat{\mathbf{x}}_j) \hat{\mathbf{p}}_j].$$

Er enthält die Position $\hat{\mathbf{x}}_j$ und den kanonischen Impuls $\hat{\mathbf{p}}_j$ aller Elektronen j . Anwenden von Störungstheorie 1. Ordnung bzgl. $\hat{H}_{\text{e-Licht}}$ führt auf die Kubo-Formel für den Tensor der dielektrischen Funktion [Czy04, Kam05a]

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^{\text{Kubo}}(\omega) = -\frac{4\pi n_e^2}{m_e \omega^2} + \frac{4\pi}{V \omega^2} \sum_{mm'} \frac{\langle m' | \hat{j}_\alpha | m \rangle \langle m | \hat{j}_\beta | m' \rangle}{\epsilon_{m'} - \epsilon_m - \hbar\omega - i0^+} (\rho_{mm} - \rho_{m'm'}). \quad (1.58)$$

In diesem Ausdruck wird über alle Anfangs- und End-Eigenzustände $|m\rangle$ bzw. $|m'\rangle$ mit Energien $\epsilon_{m, m'}$ des ungestörten Systems summiert. Licht der Frequenz ω wird absorbiert, wenn seine Energie $\hbar\omega$ der Energiedifferenz zweier Eigenzustände $\epsilon_{m'} - \epsilon_m$ entspricht und die Besetzung ρ_{mm} des Anfangszustandes größer als die des Endzustandes $\rho_{m'm'}$ ist. Durch die infinitesimal kleine positive Zahl 0^+ wird sichergestellt, dass das elektrische Störfeld \mathbf{E} in der fernen Vergangenheit verschwindet.

Die Herleitung dieser Formel beinhaltet die Dipolnäherung und führt deshalb auf eine räumlich lokale Antwort. Zudem werden jegliche Nebendiagonalelemente $\rho_{mm'}$ der Dichtematrix und somit jegliche Kohärenz des Systems vernachlässigt. Außerdem beruht die Herleitung auf der Annahme, dass das System innerhalb einer Schwingungsperiode des elektrischen Feldes sich nur langsam ändert.

Vor allem dieser letzte Punkt kann unter Umständen die Anwendung der hier hergeleiteten Kubo-Formel stark beeinträchtigen. So treten in der zeitaufgelöster THz-Spektroskopie z.B. immer wieder Fälle auf, wo dieses quasi-statische Regime verlassen wird. Vor allem im niederfrequenten THz-Bereich trifft man leicht auf Fälle, wo Relaxationsprozesse freier Elektronen auf der gleichen Zeitskala oder sogar schneller als eine Oszillationsperiode des THz-Feldes stattfinden. In diesem Fall ist die Kubo-Formel nicht mehr anwendbar, so dass die Kenntnis der dielektrischen Funktion jenseits des quasi-statischen Regimes nur von sehr eingeschränktem Nutzen ist. Hier ist die Interpretation der Resultate deshalb nur sehr schwer möglich, es sei denn man kann sie mit anderweitigen theoretischen Berechnungen vergleichen. Ein Beispiel dazu ist in [Hub05b] gegeben, wo mit Hilfe einer quanten-kinetischen mikroskopischen Theorie die zeitabhängigen Änderungen der dielektrischen Funktion modelliert und so das Ausbilden von Vielteilchen-Quantenkorrelationen zwischen longitudinal optischen Phononen und Ladungsdichtewellen (Plasmonen) nach optischer Anregung in

dem polaren Halbleiter InP beobachtet werden können.

In der vorliegenden Arbeit wird die Kubo-Formel zur Interpretation der mit zeitaufgelöster THz-Spektroskopie gewonnenen Ergebnisse angewandt. Hierbei werden breitbandige THz-Pulse im Frequenzbereich von 10-30 THz eingesetzt. Für solche Messungen sind die eben erwähnten Einschränkungen nur für Prozesse relevant, die innerhalb der ersten 50-100 fs nach Anregung der Probe ablaufen. Dieser Zeitbereich wird in der Diskussion der Messdaten und Ergebnisse deshalb immer ausgelassen.

Bei der Behandlung elektronischer Übergänge wurde gezeigt, dass durch Absorption eines Photons der Übergang eines Elektrons aus dem Zustand $|m\rangle$ in den Zustand $|m'\rangle$ möglich ist. Die Energie des Photons entspricht dabei gerade der Differenz der Energien der beiden Zustände. Wendet man die Kubo-Formel (1.58) auf den Hamiltonoperator aus Gleichung (1.18) an, zeigt sich, dass zwei verschiedene Klassen optischer Übergänge $|\mathbf{k}b\rangle \rightarrow |\mathbf{k}'b'\rangle$ zwischen Bloch-Zuständen zur dielektrischen Funktion eines kristallinen Festkörpers beitragen:

1. *Direkte* optische Übergänge (DOT von *engl.* direct optical transitions) beruhen nur auf der Wechselwirkung zwischen Bloch-Elektronen und Photonen. Als Folge bleibt der Wellenvektor der Elektronen nahezu unverändert. Sie entsprechen demnach einem resonanten *senkrechten* Übergang innerhalb der Bandstruktur, wie in Abbildung 1.3 skizziert.
2. *Indirekte* optische Übergänge (IOT von *engl.* indirect optical transition) beinhalten neben der Wechselwirkung zwischen Bloch-Elektronen und Photonen zusätzlich noch einen Streuprozess des Elektrons an Gitterfehlern oder Phononen. Im Allgemeinen folgt daraus eine Änderung des Wellenvektors des Elektrons, d.h. $\Delta\mathbf{k} \neq 0$. Somit entsprechen die IOT *schrägen* resonanten Übergängen innerhalb der Bandstruktur, wie in Abbildung 1.3 schematisch abgebildet.

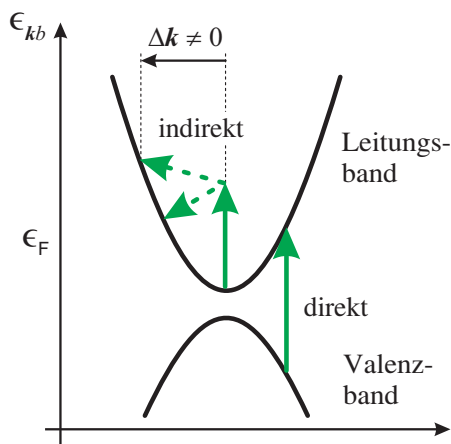


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung *resonanter* direkter und indirekter optischer Übergänge der Bloch-Elektronen durch Absorption eines Photons. Bei direkten Übergängen bleibt der Wellenvektor der Elektronen nahezu erhalten, sie erscheinen als senkrechte Pfeile in der Bandstruktur. Indirekte optische Übergänge dagegen beinhalten einen Streuprozess als Quelle eines zusätzlichen Impulses und entsprechen demnach schrägen Übergängen.

Die Beiträge dieser beiden unterschiedlichen Klassen elektronischer Übergänge zur dielektrischen Funktion sollen im Folgenden genauer untersucht werden.

1.3.3 Direkte optische Übergänge

Direkte optische Übergänge entsprechen senkrechten Übergängen innerhalb der Bandstruktur und lassen sich formal schreiben als

$$|n \mathbf{k}\rangle \xrightarrow{\text{Photon}} |n' \mathbf{k}\rangle.$$

In diesem Zusammenhang ist es sinnvoll, noch weiter zu differenzieren und zwischen Übergängen innerhalb eines Bandes ($n = n'$) und Übergängen zwischen verschiedenen Bändern ($n \neq n'$) zu unterscheiden [Kam05a]. Diese werden im Folgenden mit *intra-DOT* bei $n = n'$ bzw. *interDOT* bei $n \neq n'$ bezeichnet. Für die dielektrische Funktion bedeutet dies, dass gilt

$$\varepsilon^{\text{DOT}} = \varepsilon^{\text{interDOT}} + \varepsilon^{\text{intraDOT}}.$$

Interband-Übergänge

Für die Diagonal-Elemente des auf Interband-Übergängen beruhenden Anteils der dielektrischen Funktion gilt [Ped03, Kam05a]

$$\varepsilon_{\alpha\alpha}^{\text{interDOT}} = \frac{2 \cdot 4\pi e^2 \hbar^2}{m_e^2 V} \sum_{\substack{nn'\mathbf{k} \\ n \neq n'}} \frac{|\langle n'\mathbf{k} | \hat{\pi}_\alpha | n\mathbf{k} \rangle|^2 (f_{n'\mathbf{k}} - f_{n\mathbf{k}})}{(\varepsilon_{n'\mathbf{k}} - \varepsilon_{n\mathbf{k}})^2 (\varepsilon_{n'\mathbf{k}} - \varepsilon_{n\mathbf{k}} - \hbar\omega - i0^+)}. \quad (1.59)$$

Die Größe V beschreibt das Volumen des Systems, der Faktor 2 trägt dem elektronischen Spin Rechnung, der bei diesen Übergängen erhalten bleibt. Ähnlich wie bei der Kubo-Formel führt der Nenner zu Resonanzen, wenn die Photonenenergie $\hbar\omega$ gerade der Energiedifferenz $\varepsilon_{n'\mathbf{k}} - \varepsilon_{n\mathbf{k}}$ zweier Zustände entspricht.

Intraband-Übergänge

Hängt die Besetzungszahl in einem Band nur von der elektronischen Energie ab, d.h. $f_k = f(\varepsilon_k)$, dann kann man den auf Intraband-Übergängen beruhenden Anteil der dielektrischen Funktion schreiben als [Ped03, Kam05a]

$$\varepsilon^{\text{intraDOT}} = 1 + \frac{1}{\omega^2} \frac{2 \cdot 4\pi e^2}{V} \sum_k \left. \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right|_k \mathbf{v}_k^t \mathbf{v}_k, \quad \text{wobei} \quad \mathbf{v}_k = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_k}{\partial \mathbf{k}} \quad (1.60)$$

die Bandgeschwindigkeit beschreibt. Ein signifikanter Beitrag findet vor allem für große elektronische Zustandsdichten und für eine große Bandgeschwindigkeit in der Nähe der Fermi-Kante, wo $\partial f / \partial \varepsilon \neq 0$, statt. Diese Übergänge haben einen nicht-resonanten Charakter und führen zu einem negativen Realteil mit einer typischen $1/\omega^2$ -Abhängigkeit.

Die durch die direkten Intraband-Übergänge beschriebene Situation ähnelt stark der

des Drude-Modells ohne Stöße. Aufgrund der verschwindenden Übergangsenergie wird dieser Anteil auch oft mit „Antwort freier Ladungsträger“ bezeichnet.

1.3.4 Indirekte optische Übergänge

Indirekte optische Übergänge sind Prozesse höher Ordnung, da sie durch das Zusammenspiel zwischen Lichtwelle, Elektronen und einem Streueignis zustande kommen. Schematisch lassen sie sich darstellen als

$$|n \mathbf{k}\rangle \xrightarrow{\text{Photon}} |n' \mathbf{k}\rangle \xrightarrow{\text{Ph, St}} |n' \mathbf{k}'\rangle.$$

Sie tragen nur zum Imaginärteil der dielektrischen Funktion bei und lassen sich schreiben als [vB72, Kam05a]

$$\text{Im } \varepsilon_{\alpha\alpha}^{\text{IO}\Gamma} = \frac{2(2\pi\hbar e)^2}{(\hbar\omega)^4 V} \sum_{\mathbf{k} \mathbf{k}'} w_{\mathbf{k} \mathbf{k}'}(\omega) \cdot (v_{\mathbf{k}\alpha} - v_{\mathbf{k}'\alpha})^2 f_{\mathbf{k}} \cdot (1 - f_{\mathbf{k}'}). \quad (1.61)$$

Die Übergangsrate aufgrund der Elektron-Störstelle-Photon- bzw. Elektron-Phonon-Photon-Kopplung ist

$$\begin{aligned} w_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{\text{e-St}}(\omega) &= |V_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}^{\text{St}}|^2 \cdot [\delta(\epsilon_{\mathbf{k}'} - \epsilon_{\mathbf{k}} - \hbar\omega) - \delta(\epsilon_{\mathbf{k}'} - \epsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega)] \quad \text{bzw.} \\ w_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\omega}^{\text{e-Ph}}(\omega) &= \sum_{r,\pm} |M_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}^r|^2 \left(b_{Q\pm} + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2}\right) \cdot \\ &\quad \cdot [\delta(\epsilon_{\mathbf{k}'} - \epsilon_{\mathbf{k}} \pm \hbar\Omega_{Q\pm} - \hbar\omega) - \delta(\epsilon_{\mathbf{k}'} - \epsilon_{\mathbf{k}} \pm \hbar\Omega_{Q\pm} + \hbar\omega)]. \end{aligned}$$

In der zweiten Gleichung ist die Summe über r eine Summe der unterschiedlichen berücksichtigten Streuprozesse. Insgesamt gilt, dass Störstellen umso mehr Elektronen von $|\mathbf{k}\rangle$ nach $|\mathbf{k}'\rangle$ streuen je mehr Elektronen sich im Anfangs- und je weniger Elektronen sich im Endzustand befinden. Allerdings ist zu beachten, dass auch die Polarisation des Lichts eine Rolle spielt; ist das absorbierte Licht entlang der Richtung α mit $\alpha \in \{x, y, z\}$ polarisiert, dann muss die Änderung der Bandgeschwindigkeit $v_{\mathbf{k}\alpha}$ in derselben Richtung erfolgen.

Zum Abschluss noch eine Bemerkung zu Gleichung (1.61): Hier werden nur Streuprozesse berücksichtigt, die das Elektron im *gleichen* Bloch-Zustand lassen. Diese Annahme ist nur korrekt, wenn der energetische Abstand zu anderen Bändern deutlich größer als die Photonenenergie $\hbar\omega$ ist [Dum61]. In der vorliegenden Arbeit wird die dielektrische Funktion einer Probe mit THz-Spektroskopie untersucht. In diesem Fall liegt die Photonenenergie im Bereich von einigen meV bis ~ 0.1 eV und ist damit deutlich kleiner als die Übergangsenergie zu anderen Bändern.

1.4 Relaxationsprozesse nach optischer Anregung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Relaxationsdynamik von Phononen und Ladungsträgern in unterschiedlichen Materialien nach Anregung des System mit einem optischen Pumpimpuls. In diesem Abschnitt sollen deswegen typische Vorgänge dargestellt werden, die in einem Festkörper nach optischer Anregung ablaufen.

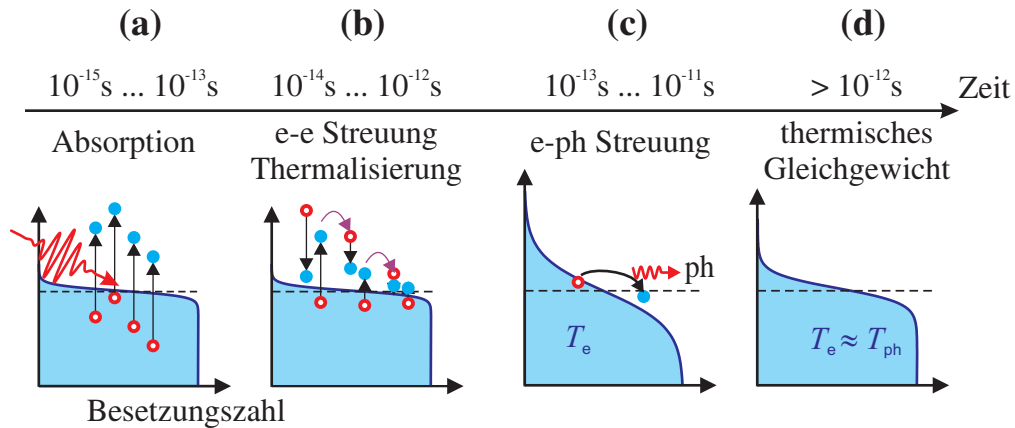


Abbildung 1.4: Ultraschnelle Relaxationsprozesse am Beispiel eines Metalls. Das Metall ist vor der Anregung durch einen fs-Laserpuls thermisch im Gleichgewicht. (a,b) Elektronen werden durch den Laserpuls angeregt. Über Elektron-Elektron-Streuung geben sie ihre Energie an andere Elektronen ab, was zur Thermalisierung der Elektronen und schließlich zu einer Fermi-Dirac-Verteilung mit der Temperatur T_e führt. (c) Die angeregten Elektronen geben von Anfang an über Elektron-Phonon-Wechselwirkung Energie auch an das Kristallgitter ab. Sobald sowohl den Elektronen wie auch den Phononen eine Temperatur T_e bzw. T_{ph} zugeordnet werden kann, lässt sich dieser Vorgang durch das 2-Temperatur-Modell beschreiben. (d) Elektronen und Phononen sind im thermischen Gleichgewicht. Teile der Abbildung sind Ref. [Kam05a] entnommen.

In Metallen und Halbleitern treten sichtbare Anregungspulse hauptsächlich mit den Elektronen in Wechselwirkung [Ani74]. Die darauf folgenden Prozesse sollen hier am Beispiel eines Metalls kurz skizziert werden.

Durch den sichtbaren Pumpimpuls werden Elektronen aus besetzten Zuständen in Zustände oberhalb der Fermi-Energie angeregt. Durch Streuung mit den nicht-angeregten Elektronen verteilt sich die Anregungsenergie innerhalb des Elektronensystems, und es bildet sich eine Fermi-Dirac Verteilung mit einer elektronischen Temperatur $T_e > T_{Gitter}$ auf einer Zeitskala von 10 bis 1000 fs heraus - die Elektronen sind thermalisiert.

Über Wechselwirkung mit dem Gitter in Form von Elektron-Phonon-Streuung wird Energie von den Elektronen an das Gitter abgegeben. Dieser Vorgang findet auf einer Zeitskala von 0.1 bis 10 ps statt. In den meisten Fällen lässt sich die daraus resultierende Phononen-Verteilung durch eine Bose-Einstein-Verteilung mit der phononischen

Temperatur T_{ph} beschreiben, wie z.B. im Rahmen des 2-Temperatur-Modells [Ani74]. Es beschreibt ein Wärmebad-Modell für die beiden Systeme Elektronen und Phononen. Der Prozess des Energieübertrags von den Elektronen an das Gitter hält so lange an, bis Elektronen und Gitter die gleiche Temperatur erreicht haben, d.h. $T_e = T_{\text{ph}}$. Im Allgemeinen ist die Annahme einer thermalisierten Phononen-Verteilung jedoch nicht richtig. So konnten für Halbleiter wie InAs [Els89] und das Halbmetall Graphit [Kam05b] gezeigt werden, dass durch starke Wechselwirkung zwischen angeregten Elektronen und einigen wenigen Phononenmoden eine Nichtgleichgewichtsverteilung „heißer Phononen“ entstehen kann.

Selbstverständlich laufen die Thermalisierungsprozesse der Elektronen und der Energieübertrag an das Kristallgitter nicht sequentiell nacheinander ab, sondern finden beide gleichzeitig statt. So werden z.B. durch Elektron-Phonon-Streuung, schon lange bevor die Elektronen thermalisiert sind, Phononen emittiert. Zudem setzen von Beginn an räumliche Transportprozesse ein, die nicht immer vernachlässigt werden können. Auf einer viel längeren Zeitskala kühlt die Probe dann über Wärmediffusion wieder auf Umgebungstemperatur ab.

Die Dynamik optisch angeregter Ladungsträger in Halbleitern ist ähnlich wie in Metallen [Sha99]. Der Hauptunterschied ist die Zeitskala auf der die Rekombination der Elektronen und Löcher stattfindet. In Metallen findet dieser Prozess durch Elektron-Phonon-Streuung und Phonon-Emission statt. Dies ist in Halbleitern nicht möglich, da hier die Bandlücke von $\sim 1\text{eV}$ deutlich größer als die Phononenenergie ist. Die Rekombination erfolgt deswegen auf einer Zeitskala von typischerweise 1ns. Lange vorher finden die Thermalisierungsprozesse für Elektronen und Löcher getrennt statt, ebenso wie die Einstellung des thermischen Gleichgewichts mit dem Kristallgitter.

Neben der Anregung von Elektronen kann Licht auch mit dem Kristallgitter in Wechselwirkung treten, wie z.B. über Absorption des Lichts durch optisch aktive Phononen im Infraroten. Ist die Bandlücke in einem Isolator größer als die Energie des Anregungslichts, kann keine direkte Anregung von Elektronen ins Leitungsband erfolgen. Bei Anregung des Systems mit ultrakurzen Laserpulsen können allerdings auch nicht-lineare Prozesse wie Anregung von Elektronen durch Mehr-Photonen-Absorption oder die Erzeugung kohärenter Phononen durch Wechselwirkungsprozesse höherer Ordnung (Ramanstreuung oder Elektron-Phonon-Kopplung) auftreten. In Abschnitt 4.2 werden die Anregungsprozesse kohärenter Phononen noch einmal ausführlich diskutiert. Sie führen zu einer kohärenten Überlagerung vibronischer Zustände, die, wie in Abschnitt 1.2 gezeigt, als kollektive kohärente Bewegungen des Gitters mit einer makroskopisch festen Phasenbeziehung angesehen werden können.

Der Zerfall der Kohärenz der angeregten Phononen kann durch verschiedene Streuprozesse geschehen: Streuung an Störstellen, die Wechselwirkung mit Elektronen über Elektron-Loch-Paar-Anregung oder die in Abschnitt 1.1.1 angesprochenen Drei-Phononen-Prozesse, hier besonders der Zerfall eines hochenergetischen Phonons in zwei Phononen niederer Energie.

Die Behandlung des Systems mit dem für Metalle erwähnten Zwei-Temperatur-Modell

ist im Fall kohärenter Phononen nicht relevant. Zum einen ist die Energie der Phononen viel kleiner. Selbst bei sehr hohen Besetzungszahlen gewisser Phononen-Moden bleibt die durch Anregung in den Phononen deponierte Energie gering. Zum anderen ist die Wärmekapazität der Phononen im Vergleich zu der der Elektronen groß, was dazu führt, dass die Temperaturdifferenz beider Systeme von Anfang an sehr klein ist. Darüber hinaus ist das Zuordnen einer phononischen Temperatur problematisch, da diese über eine Bose-Einstein-Verteilung definiert wird. Bei Anregung kohärenter Phononen sind diese *nicht* durch eine Bose-Einstein-Verteilung beschreibbar, es sind einzelne Moden stark besetzt. Erst nach der „Thermalisierung“ der Phononen durch Streuprozesse kann überhaupt von einer phononischen Temperatur gesprochen werden.

2 Nichtlineare Optik

In diesem Kapitel soll auf einige Aspekte der nichtlinearen Optik eingegangen werden, die im Rahmen dieser Arbeit von Interesse sind. Sie ist vor allem für einige Aspekte der angewandten Techniken der zeitaufgelösten Spektroskopie von großer Bedeutung. Die spektroskopische Untersuchung der Proben selber erfolgt allerdings durch lineare optische Methoden.

Die Spitzenfeldstärken gepulster fs-Laser erreichen leicht Größenordnungen, in denen nichtlineare Prozesse relevant werden. So können z.B. ganzzahlige Vielfache der ursprünglichen Frequenz des Lichtes, bezeichnet als höhere Harmonische, oder auch Mischungen der ursprünglich im Laserpuls enthaltenen Frequenzen nach Durchgang durch Materie auftreten. Dies wird z.B. zur Erzeugung der in unseren Experimenten verwendeten THz-Pulse mittels Differenzfrequenzerzeugung angewandt.

In ähnlicher Weise können durch einen intensiven Laserpuls transient die optischen Eigenschaften einer Probe modifiziert werden, die dann mit Hilfe eines zweiten, schwachen Laserpulses detektiert werden können. Diese Effekte können z.B. dazu benutzt werden, um das elektrische Feld eines THz-Pulses phasenaufgelöst zu detektieren.

2.1 Inhomogenen Wellengleichung in Materie

Die Maxwell-Gleichungen beschreiben die elektromagnetischen Felder und deren Verhalten in Materie. Für ein nicht-magnetisches Dielektrikum ($\mu_0 \mathbf{H} = \mathbf{B}$) mit einer Ladungsdichteverteilung ρ und verschwindenden äußeren Strömen ($\mathbf{j}_{frei} = 0$) lauten sie in SI-Einheiten [Nol01]

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 & \nabla \times \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} &= 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{D} &= \rho & \nabla \times \mathbf{B} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} &= \frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t}\end{aligned}$$

wobei c die Vakuum-Lichtgeschwindigkeit und ε_0 die Vakuum-Dielektrizitätskonstante ist. Ausgehend von diesen Gleichungen erhält man die nichtlineare Wellengleichung für das *gesamte* makroskopische elektrische Feld $\mathbf{E}_{ges}(\mathbf{r}, t)$ am Ort \mathbf{r} und zur Zeit t

$$\left(\nabla \times \nabla \times \cdot + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \mathbf{E} = -\frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2}, \quad (2.1)$$

Die durch das elektrische Feld \mathbf{E} induzierte elektrische Polarisation \mathbf{P} erscheint hier als Quellterm auf der rechten Seite der Gleichung, was dazu führt, dass die Propagation des Lichts in Materie anders als im Vakuum verläuft. Die induzierte elektrische Polarisation \mathbf{P} und die damit verbundene dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$ wurden schon in Abschnitt 1.3 eingeführt. Über eine Taylorreihe kann $\mathbf{P}(\mathbf{E})$ nach Potenzen von \mathbf{E} entwickelt werden (siehe auch Gl. (1.39)):

$$P_i = P_i^{(0)} + \chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \quad (2.2)$$

$E_{i,j,\dots}$ stellen die Komponenten des elektrischen Feldes \mathbf{E} , die Größen $\chi^{(i)}$ Tensoren vom Rang $(i+1)$ dar, sie werden Suszeptibilitäten der entsprechenden Ordnung genannt. Nach der Summenkonvention wird über gleiche Indizes von 1 bis 3 summiert. $\mathbf{P}^{(0)}$ beschreibt die makroskopische Polarisation des Mediums bei verschwindendem äußeren elektrischen Feld, ein Term, der bei den betrachteten Frequenzen im THz-Bereich identisch Null ist und deshalb im Folgenden vernachlässigt wird.

Die lineare Antwort des Systems (siehe Gl. (1.40))

$$\mathbf{P}^{(1)}(\omega) = \varepsilon_0 \boldsymbol{\chi}^{(1)}(\omega) \cdot \mathbf{E}(\omega),$$

die durch den Tensor 2. Stufe $\boldsymbol{\chi}^{(1)}(\omega)$ gegeben ist, beschreibt den Bereich der linearen Optik. Mit dem Zusammenhang $\boldsymbol{\varepsilon} = (1 + \boldsymbol{\chi})$ bekommt man für den linearen Anteil der Polarisation aus Gleichung (2.1) im Frequenzraum eine lineare, homogene Differentialgleichung

$$\left(\nabla \times \nabla \times \cdot + \frac{\omega^2}{c^2} \boldsymbol{\varepsilon}(\omega) \right) \mathbf{E} = 0. \quad (2.3)$$

Für ein homogenes, in einer Umgebung von \mathbf{r} isotropes, Medium kann die dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$ durch einen Skalar beschrieben werden. In diesem Fall sind ebene harmonische Wellen mit Frequenz $\omega/2\pi$ und komplexem Wellenvektor \mathbf{k} Eigenmoden des elektrischen Feldes

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \exp(i\mathbf{k}\mathbf{x} - i\omega t).$$

Ebenen konstanter Phase und Amplitude sind senkrecht sowohl zu $\text{Re } \mathbf{k}$ wie auch zu $\text{Im } \mathbf{k}$, die Wellenlänge ist durch $\lambda = 2\pi/|\text{Re } \mathbf{k}|$ gegeben und $1/|\text{Im } \mathbf{k}|$ beschreibt die Eindringtiefe.

Wellenvektor, Frequenz und Brechungsindex $n = \sqrt{\varepsilon}$ werden miteinander durch die sogenannte Dispersionsrelation verknüpft

$$\mathbf{k}^2 = n^2 \frac{\omega^2}{c^2} = \varepsilon(\omega) \frac{\omega^2}{c^2}, \quad (2.4)$$

wobei die komplexe Funktion $\varepsilon(\omega)$ die optischen Eigenschaften der Probe als Funktion der Frequenz beschreibt (siehe Abschnitt 1.3).

Definiert man den nichtlinearen Anteil der Polarisation als $\mathbf{P}_{\text{NL}} := \mathbf{P} - \mathbf{P}^{(1)}$, lässt sich

die Wellengleichung (2.1) schreiben als:

$$\hat{D}\mathbf{E} = -\frac{\omega^2}{\varepsilon_0 c^2} \mathbf{P}_{\text{NL}}, \quad (2.5)$$

wobei hier der Operator $\hat{D} = -\nabla \times \nabla \times - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\omega)$ eingeführt wurde. \mathbf{P}_{NL} kann als eine Störung aufgefasst werden, die die lineare Wellenausbreitung stört oder eine Quelle zusätzlicher Strahlung sein kann, man spricht dann von nichtlinearen Effekten.

Ist die Störung der Propagation elektromagnetischer Wellen durch den nichtlinearen Quellterm in Gl. (2.5) nicht zu groß, kann die inhomogene Wellengleichung durch einen störungstheoretischen Ansatz gelöst werden [Kam05a]. Dadurch erhält man ein System gekoppelter Differentialgleichungen

$$\hat{D}\mathbf{E}^{(0)} = 0 \quad (2.6)$$

$$\hat{D}\mathbf{E}^{(1)} = -\frac{\omega^2}{\varepsilon_0 c^2} \mathbf{P}_{\text{NL}}^{(0)} \quad (2.7)$$

⋮

$$\hat{D}\mathbf{E}^{(j+1)} = -\frac{\omega^2}{\varepsilon_0 c^2} \mathbf{P}_{\text{NL}}^{(j)}, \quad (2.8)$$

wobei die erste dieser Gleichungen, die schon bekannte Wellengleichung der linearen Antwort ist. Deren Lösung induziert die nichtlineare Polarisation $\mathbf{P}_{\text{NL}}^{(0)}$, welche als Quelle des elektrischen Feldes $\mathbf{E}^{(1)}$ zu betrachten ist und als Korrektur des elektrischen Feldes $\mathbf{E}^{(0)}$ angesehen werden kann. Das elektrische Feld $(j+1)$ -ter Ordnung $\mathbf{E}^{(j+1)}$ bestimmt sich also immer aus der nichtlinearen Polarisation j -ter Ordnung $\mathbf{P}_{\text{NL}}^{(j)}$, welche ihrerseits durch alle Felder $\mathbf{E}^{(0)}, \dots, \mathbf{E}^{(j)}$ induziert wurde.

In der klassischen Elektrodynamik werden zur Lösung von Differentialgleichungen häufig Greensche Funktionen $G_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}$ benutzt [Nol01]:

$$\hat{D}G_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}(\mathbf{r}, \omega) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (2.9)$$

Sie stellen die Lösung der Differentialgleichung für eine punktförmige Störung am Ort \mathbf{r}' dar und haben die Gestalt einer von \mathbf{r}' auslaufenden Welle. Die Lösung der inhomogenen Differentialgleichung 2.8 ist dann gegeben durch

$$\mathbf{E}^{(j+1)}(\mathbf{r}, \omega) = -\frac{\omega^2}{\varepsilon_0 c^2} \int_V d\mathbf{r}' G_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}(\mathbf{r}, \omega) \mathbf{P}_{\text{NL}}^{(j)}(\mathbf{r}', \omega). \quad (2.10)$$

Für den allgemeinen Fall von drei Dimensionen ist diese Integration mit der Green-schen Funktion sehr kompliziert. Allerdings vereinfacht sich das Problem aufgrund der speziellen Geometrie des Experiments oft. In dieser Arbeit wird die Gleichung im Bezug auf THz-Spektroskopie verwandt. In diesem konkreten Fall reduziert sich das Problem auf eine Dimension. Hier ist im Allgemeinen selbst für beugungsbegrenzte Fo-

ki der Feldgradient von \mathbf{E} senkrecht zur Ausbreitungsrichtung vernachlässigbar klein gegenüber der Änderung des Feldes entlang der Ausbreitungsrichtung. Da die THz-Strahlung senkrecht auf die Probe fällt, kann sie innerhalb der Probe deshalb als eine ebene Welle angenommen werden. Formal ausgedrückt gilt $\partial_z \mathbf{E} \gg \partial_x \mathbf{E} \approx \partial_y \mathbf{E} \approx 0$. Außerdem kann die Probe als homogen angenommen werden und damit ist auch innerhalb der Probe $\mathbf{P}_{\text{NL}}^{(j)}$ unabhängig von der lateralen Position x und y . Die Behandlung einer inhomogenen Probe wird in Abschnitt 5.7.1 noch einmal aufgegriffen. In diesem Fall betrifft die Inhomogenität der Probe allerdings die mikroskopische Struktur, auf der Größenordnung der Wellenlänge ist auch hier die Probe als homogen anzusehen. Mit diesen Vereinfachungen reduziert sich der Differentialoperator \hat{D} auf

$$\hat{D} = \partial_z^2 + \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(z, \omega) = \partial_z^2 + k^2(z). \quad (2.11)$$

In Abbildung 2.1 ist die typische Probengeometrie dargestellt. Eine ebene Welle fällt von links auf die Probe (Medium 2) der Dicke d , wird teilweise durch die Probe transmittiert und teilweise an den Grenzflächen reflektiert. Vielfachreflexionen, die dabei an den beiden Grenzflächen im Innern der Probe auftreten, werden berücksichtigt. Für das Medium 3, das im konkreten Fall ein Diamantsubstrat darstellt, auf dem die Probe aufgebracht ist, müssen Vielfachreflexionen nicht berücksichtigt werden, da es viel dicker als die Probe ist (Größenordnung 0.5 mm). Deshalb tauchen die „Echos“ des THz-Pulses aus dem Diamantsubstrat erst weit außerhalb des zeitlichen Detektionsfensters der THz-Abtastpulse auf.

Die Transmission und Reflexion an den Grenzflächen zwischen den Medien i und j ist durch die Fresnelkoeffizienten für normalen Einfall geben durch [Nol01]

$$t_{ij} = \frac{2n_i}{n_i + n_j} \quad \text{und} \quad r_{ij} = \frac{n_i - n_j}{n_i + n_j}.$$

Damit lassen sich die fundamentalen Wellen schreiben als [Yeh88, Kam05a]:

$$\frac{E^{(0)}}{E_{\text{ein}}} = \begin{cases} \exp(ik_1 z) + A_1^- \exp(-ik_1 z) & \text{(einfallend + reflektiert)} \\ A_2^+ \exp(ik_2 z) + A_2^- \exp(-ik_2 z) & \text{(vorwärts + rückwärts)} \\ A_3^+ \exp(ik_3 z - ik_3 d) & \text{(transmittiert),} \end{cases} \quad (2.12)$$

wobei E_{ein} das elektrische Feld der einfallenden Welle bei $z = 0^-$ genau vor der linken Grenzfläche darstellt. Die Koeffizienten $A_j^\pm(z')$ werden in Tabelle 2.1 definiert. Der hierin benutzte Faktor

$$M = \sum_{j=0}^{\infty} [\exp(ik_2 d) r_{23} \exp(ik_2 d) r_{21}]^j = \frac{1}{1 - r_{21} r_{23} \exp(2ik_2 d)} \quad (2.13)$$

beschreibt die (unendlich vielen) Reflexionen innerhalb der Probe. Der j -te Summand entspricht dem j -ten „Echo“ des Pulses, der j mal zwischen den Grenzflächen hin und

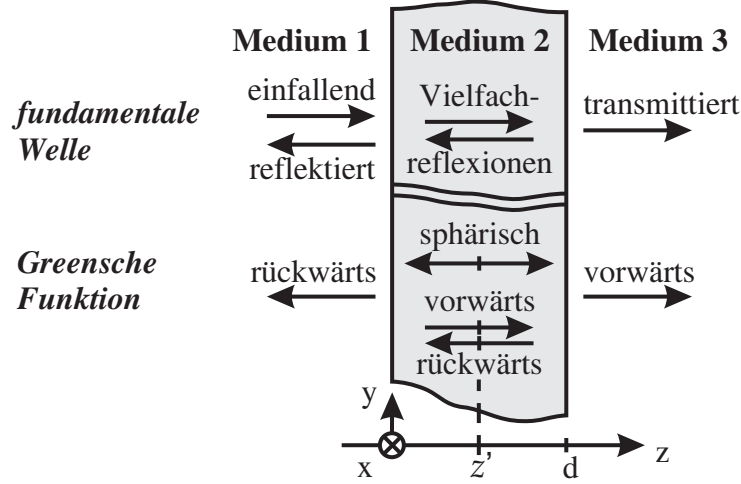


Abbildung 2.1: Probengeometrie: Eine Probe der Dicke d (Medium 2) ist im Kontakt mit zwei Medien, die sich über den gesamten rechten bzw. linken Halbraum erstrecken. Die von links einfallende Welle wird an den Grenzschichten partiell reflektiert, partiell transmittiert.

her reflektiert wurde.

Beschränkt sich die nichtlineare Antwort $\mathbf{P}_{\text{NL}}(z', \omega)$ auf Medium 2, d.h. $z' \in [0, d]$, dann gilt für die Greenschen Funktionen in Medium 1, 2 und 3 [Kam05a]

$$2ik_2 G_{z'}(z, \omega) = \begin{cases} B_1^- \exp(-ik_1 z) & \text{(nur rückwärts)} \\ \exp(ik_2 |z - z'|) + & \text{(sphärisch)} \\ B_2^+ \exp(ik_2 z) + B_2^- \exp(-ik_2 z) & \text{(vor- und rückwärts)} \\ B_3^+ \exp(ik_3 z - ik_3 d) & \text{(nur vorwärts)} \end{cases} \quad (2.14)$$

Die Funktionen in Gleichung (2.14) erfüllen $\hat{D}G_{z'} = \delta_{z'}$, beschreiben ausgehende Wellen und sind wie ihre zugehörigen Magnetfelder stetig an den Grenzflächen. Die Koeffizienten $B_j^\pm(z')$ hängen von der Zentralposition z' ab und sind in Tabelle 2.1 dargestellt.

Medium	fundamentale Welle	Greensche Funktion
1	$A_1^- = [r_{12} + r_{23} \exp(2ik_2 d)] M$	$B_1^- = [\exp(ik_2 z') + r_{23} \exp(2ik_2 d - ik_2 z')] t_{21} M$
2	$A_2^- = t_{12} r_{23} \exp(2ik_2 d) M$ $A_2^+ = t_{12} M$	$B_2^- = B_3^+ \exp(ik_2 d) r_{23} / t_{23}$ $B_2^+ = B_1^- r_{21} / t_{21}$
3	$A_3^+ = t_{12} t_{23} \exp(ik_2 d) M$	$B_3^+ = [\exp(-ik_2 z') + r_{21} \exp(ik_2 z')] \exp(ik_2 d) t_{23} M$

Tabelle 2.1: Koeffizienten der vor- und rückwärts propagierenden Teile der fundamentalen Welle $E^{(0)}$ und der Greenschen Funktion $G_{z'}$ für die Probengeometrie aus Abbildung 2.1.

2.2 Nichtlineare Effekte 2. Ordnung

In der linearen Optik wird nur die lineare Antwort des Systems in Betracht gezogen, so dass man die homogene, lineare Wellengleichung (2.3) mit ebenen Wellen als Lösung erhält. In modernen fs-Lasersystemen erreichen die Spitzenfelder der Laserpulse Feldstärken, bei denen Terme höhere Ordnung in \mathbf{E} der Polarisation $\mathbf{P}(\mathbf{E})$ nicht mehr vernachlässigt werden können.

Der Term der nichtlinearen Polarisation \mathbf{P}_{NL} niedrigster Ordnung, $\mathbf{P}^{(2)}$, beschreibt eine ganze Reihe nichtlinearer Effekte wie Summenfrequenzerzeugung (**SFG** von *engl.*: sum-frequency generation) und Differenzfrequenzerzeugung (**DFG** von *engl.*: difference-frequency generation), oder auch Ramanstreuung und den Pockelseffekt.

Die meisten dieser nichtlinearen Effekte spielen im Rahmen der Arbeit eine wichtige Rolle und sollen als beispielhafte Behandlung nichtlinearer Effekte in diesem Abschnitt etwas detaillierter besprochen werden.

2.2.1 Summen- und Differenzfrequenzerzeugung

Nach Gleichung (2.2) gilt für die i -te Komponente von $P_i^{(2)} = \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k$. Der Anteil bei einer bestimmten Frequenz ω ergibt sich dann durch Integration über alle Frequenzen von [Boy92]

$$P_i^{(2)}(\omega) = \sum_{jk} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_2 \chi_{ijk}^{(2)}(\omega, \omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2)$$

wobei folgende Abkürzung verwendet wurde

$$\chi^{(2)}(\omega, \omega_1, \omega_2) = \chi^{(2)}(\omega_1, \omega_2) \delta(\omega - (\omega_1 + \omega_2)).$$

Die Delta-Funktion in der letzten Gleichung besagt, dass im Fall von DFG bzw. SFG nur die Summe oder Differenz zweier Lichtfrequenzen erzeugt werden kann.

Praktischerweise beschränkt man sich auf positive Frequenzen mit $\omega, \omega_1, \omega_2 > 0$. Nutzt man zusätzlich die allgemeinen Symmetrieeigenschaften des Suszeptibilitätstensors aus (u.a. $\chi_{ijk}(\omega_1, \omega_2) = \chi_{ikj}(\omega_2, \omega_1)$), erhält man nach Umformung [Boy92, Bon95]

$$P_i^{(2)}(\omega) = 2 \sum_{jk} \iint_{\omega_1 > \omega_2 > 0} d\omega_1 d\omega_2 \left[\underbrace{\chi_{ijk}^{(2)}(\omega, \omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2)}_{\text{Summenfrequenz Term}} + \underbrace{\chi_{ijk}^{(2)}(\omega, \omega_1, -\omega_2) E_j(\omega_1) E_k^*(\omega_2)}_{\text{Differenzfrequenz Term}} \right] \quad (2.15)$$

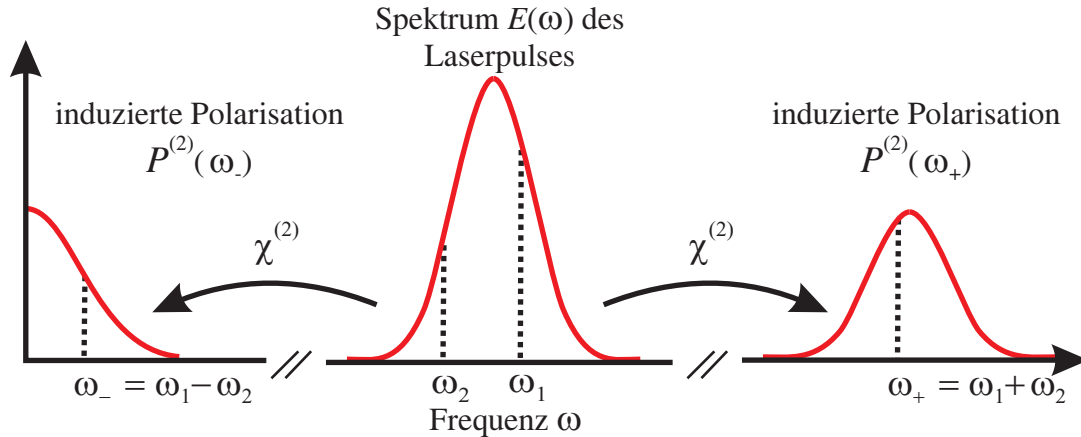


Abbildung 2.2: Prinzip der Summen- und Differenzfrequenzzeugung. Jeder möglichen Kombination der Frequenzen ω_1 und ω_2 innerhalb des Frequenzspektrums wird eine Polarisation $P^{(2)}$ bei der Summenfrequenz $\omega_+ = \omega_1 + \omega_2$ und der Differenzfrequenz $\omega_- = \omega_2 - \omega_1$ zugeordnet.

Zum ersten Term werden Beiträge mit $\omega = \omega_1 + \omega_2$ gezählt, der damit die Summenfrequenzzeugung (SFG) darstellt, während der zweite Term Beiträge mit $\omega = \omega_1 - \omega_2$ beinhaltet, also die Differenzfrequenzzeugung (DFG) beschreibt.

THz Erzeugung und Phasenanpassung

Wie in Abbildung 2.2 gezeigt wird, können nichtlineare Effekte zweiter Ordnung unter anderem dazu benutzt werden, um aus einem breitbandigen sichtbaren fs-Laserpuls THz-Strahlung mit Frequenz $\omega = \omega_1 - \omega_2$ zu erzeugen. Einer der in dieser Arbeit benutzten fs-Laser besitzt z.B. eine Bandbreite von 100 nm mit einer Zentralwellenlänge 780 nm. Damit lässt sich theoretisch durch DFG THz-Strahlung im Spektralbereich von 0 bis ca. 50 THz erzeugen. Die theoretische, maximal mögliche Bandbreite der durch DFG erzeugten THz-Strahlung wird allerdings durch Propagationseffekte begrenzt. Damit aus den durch die nichtlineare Polarisation an jeder Stelle im Kristall erzeugten, Teilbeiträgen der Strahlung eine Welle makroskopischer Intensität entsteht, ist es nötig, dass sich die Teilwellen in kohärenter Weise aufaddieren. Das bedeutet, dass die Phasengeschwindigkeit der beteiligten elektromagnetischen Wellen im Medium übereinstimmen muss. Ist dies nicht der Fall, geraten die Teilbeiträge außer Phase und löschen sich gegenseitig durch destruktive Interferenz aus. Somit sind nur Frequenzen, die diese sogenannten Phasenanpassungsbedingungen erfüllen, im THz-Spektrum zu finden.

Die Phasenanpassungsbedingungen lassen sich durch die Impulserhaltung der am nichtlinearen Prozess beteiligten Photonen beschreiben. Dies ergibt sich aus der Dispersionsrelation $v_{ph} = \omega/k = c/n(\omega)$, die die Phasengeschwindigkeit elektromagnetischer Wellen in einem Medium mit dem Wellenvektor verknüpft (siehe auch Gl. (2.4)).

Damit lassen sie sich schreiben als

$$\sum_i \hbar\omega_i^{(\text{ein})} = \sum_j \hbar\omega_j^{(\text{aus})} \quad \sum_i \hbar\mathbf{k}^{(\text{ein})}(\omega_i) = \sum_j \hbar\mathbf{k}^{(\text{ein})}(\omega_j). \quad (2.16)$$

Dabei ist in isotroper Materie die zwingende Voraussetzung, um beide Bedingungen zu erfüllen, eine verschwindende Dispersion, d.h. für den Brechungsindex muss $n(\omega) \equiv \textit{konstant}$ gelten; eine Bedingung, die jedoch in Festkörpern nie erfüllt werden kann.

Eine Möglichkeit, die Phasenanpassung wenigstens für ausgewählte Frequenzen zu erfüllen, stellen doppelbrechende Kristalle dar, die neben dem ordentlichen Brechungsindex n_o noch den sogenannten außerordentlichen Brechungsindex n_e aufweisen, dessen Größe vom Winkel zwischen der optischen Achse des Kristalls und dem Wellenvektor \mathbf{k} abhängt. Wählt man als erzeugende Welle den ordentlichen Strahl und für die erzeugte Welle den außerordentlichen (oder umgekehrt), so lässt sich durch passende Wahl der Orientierung des Kristalls und der Polarisierung der Strahlung für einen gewissen Frequenzbereich durch den Unterschied zwischen n_o und n_e gerade die Differenz der Ausbreitungsgeschwindigkeiten kompensieren.

Innerhalb eines gewissen Frequenzbereichs wird dann die konstruktive Interferenz der durch nichtlineare Prozesse erzeugten „neuen“ Frequenzen wenigstens teilweise erfolgen, aufgrund der großen Bandbreite ultrakurzer Pulse wird es aber häufig nicht möglich sein, die Phasenanpassung für den gesamten theoretisch möglichen Frequenzbereich zu garantieren. Die Größe des Frequenzbereichs, in dem noch teilweise Phasenanpassung herrscht, wird hierbei u.a. durch die Dicke des Erzeugungskristalls bestimmt.

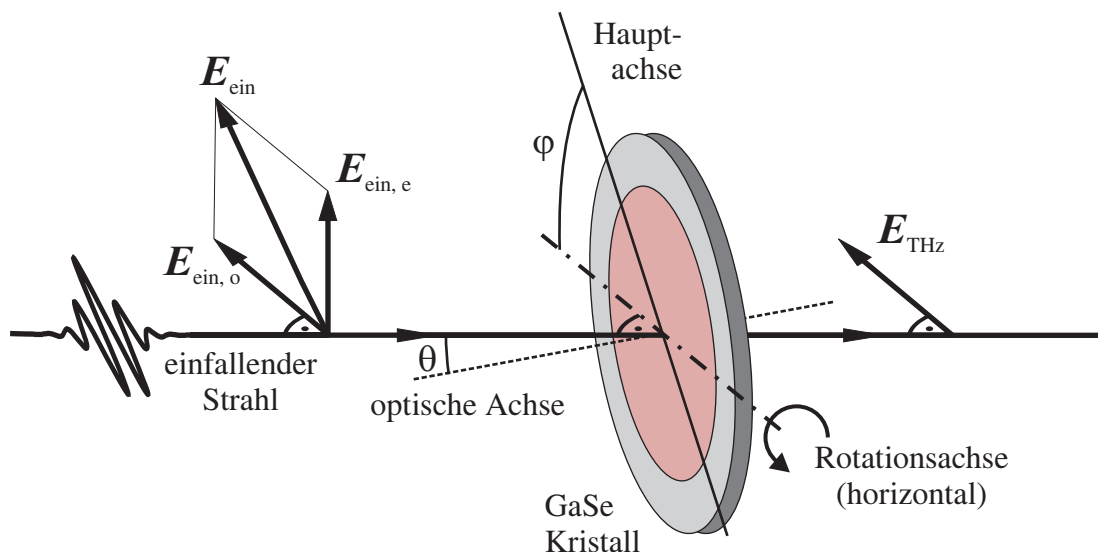


Abbildung 2.3: Experimentelle Geometrie zur Erzeugung von THz-Strahlung in einem GaSe-Kristall.

In unseren Experimenten werden als Erzeugungskristalle GaSe, GaP und ZnTe verwendet. GaSe ist in weiten Bereichen im fernen Infrarot transparent. Aufgrund seiner außergewöhnlich hohen Nichtlinearität $\chi^{(2)}$ [Ehr98] ist GaSe ein sehr häufig verwendeter nichtlinearer Kristall. Zwischen 3 und 10 THz weist GaSe allerdings eine starke Absorption aufgrund von Phononenresonanzen auf [Sch05a]. Innerhalb dieses Spektralbereichs wird stattdessen GaP als Erzeugungskristall eingesetzt, und für den Bereich von 1 bis 3 THz wird ZnTe benutzt.

Alle diese Kristalle sind sogenannte optisch negativ einachsige Kristalle, was bedeutet, dass $n_o < n_e$. Ihr Brechungsindex-Tensor bzw. die lineare dielektrische Funktion kann bzgl. der Kristallhauptachsen $\hat{e}_i, i \in [1, 2, 3]$ geschrieben werden als:

$$\overleftrightarrow{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & & \\ & \epsilon_2 & \\ & & \epsilon_3 \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad \epsilon_1 = \epsilon_2 < \epsilon_3. \quad (2.17)$$

Optisch negativ einachsige Kristalle besitzen eine räumlich ausgezeichnete Achse, die sogenannte optische Achse (Zur Definition der Achsen und Winkel siehe Abbildung 2.3). Diese spannt zusammen mit der Propagationsrichtung die Einfallsebene auf. Licht, das senkrecht zur Einfallsebene polarisiert ist, ist ordentlich polarisiert (E_o). Es erfährt den ordentlichen Brechungsindex $n_o = \sqrt{\epsilon_1}$ unabhängig vom eingeschlossenen Winkel θ zwischen optischer Achse und Propagationsrichtung.

Für Licht, das in der Einfallsebene polarisiert ist (E_e), ist der Brechungsindex $n_e(\theta)$. Er hängt vom Winkel θ zwischen optischer Achse und Ausbreitungsvektor ab. Es gilt [Boy92]

$$\frac{1}{n_e^2(\theta)} = \frac{\sin^2(\theta)}{n_{e0}^2} + \frac{\cos^2(\theta)}{n_o^2} \quad (2.18)$$

wobei $n_{e0} = \sqrt{\epsilon_3}$ der Hauptwert des außerordentlichen Brechungsindex für $\theta = 90^\circ$ ist, also für Licht, das sich senkrecht zur optischen Achse ausbreitet und parallel zu ihr polarisiert ist.

Für die Wahl der Polarisation der drei am DFG-Prozess beteiligten Photonen gibt es zwei unterschiedliche Möglichkeiten. Im Fall negativ einachsiger Kristalle wird die Polarisation des Laserphotons mit der höchsten Frequenz ω_1 immer so gewählt, dass es außerordentlich polarisiert ist (n_e). Für die Polarisation der beiden anderen Photonen gilt dann:

1. Phasenanpassung 1. Art: die beiden anderen Photonen sind ordentlich polarisiert. Abgekürzt wird dies mit „eoo“.
2. Phasenanpassung 2. Art: neben dem hochfrequenten Photon ω_1 ist auch das über DFG erzeugte THz-Photon (Ω) außerordentlich polarisiert, das niederfrequenteres Laserphoton ω_2 ist ordentlich polarisiert. Abgekürzt wird dies mit „eoe“.

Im unserem Versuchsaufbau (siehe Abbildung 2.3) wurde die Phasenanpassungsbedingung 1. Art („eoo“) gewählt. Dies führt aufgrund der oben diskutierten Symmetrie

von $\chi^{(2)}$ dazu, dass nur horizontal polarisierte THz-Strahlung erzeugt wird.

Linear polarisiertes Licht, dessen Polarisations Ebene um 45° aus der Horizontalen gekippt wurde, fällt auf den nichtlinearen Kristall, dessen optische Achse senkrecht auf der Kristalloberfläche steht. Der Kristall kann um seine horizontale Drehachse gekippt werden, um den Einfallswinkel θ und somit die Phasenanpassungsbedingung einzustellen. Die Drehachse selbst ist um einen Winkel ϕ von der Kristallhauptachse gedreht. Durch die Drehung der Polarisation des einfallenden Lichts um 45° ist je die Hälfte ordentlich bzw. außerordentlich polarisiert.

Zu betonen ist noch, dass die durch DFG induzierte nichtlineare Polarisation *nicht* von der absoluten Phase der verschiedenen spektralen Komponenten $E_f(\omega)$ abhängt, da in Gl. (2.15) nur Phasendifferenzen eingehen. Damit sind auch die erzeugten THz-Pulse intrinsisch phasenstabil.

2.2.2 Feld aufgelöste Detektion der THz-Pulse

Neben der Erzeugung von THz-Strahlung werden nichtlineare Effekte zweiter Ordnung auch dazu benutzt, die THz-Pulse feld aufgelöst zu detektieren. Hierbei wird das sogenannte „elektro-optische Abtasten“ [Wu96] verwendet, ein Verfahren, das auf dem Pockels-Effekt beruht.

Der Pockels-Effekt beschreibt die induzierte Doppelbrechung in einem Kristall mit $\chi_{ijk}^{(2)} \neq 0$ durch die Anwesenheit eines externen elektrischen Feldes. Beim elektro-optischen Abtasten ist es das elektrische Feld eines THz-Pulses, der durch den Detektionskristall läuft und diesen temporär doppelbrechend werden lässt. Die in Abhängigkeit der Feldamplitude und -richtung induzierte Doppelbrechung kann dann durch einen zweiten, schwachen, kollinear propagierenden ultrakurzen Laserpuls im Sichtbaren \mathbf{E}_{VIS} über die nichtlineare Polarisation zweiter Ordnung (2.15) detektiert werden. Man misst dazu die proportional zur Doppelbrechung akkumulierte Elliptizität und kann so direkt auf das elektrische Feld des THz-Pulses schließen.

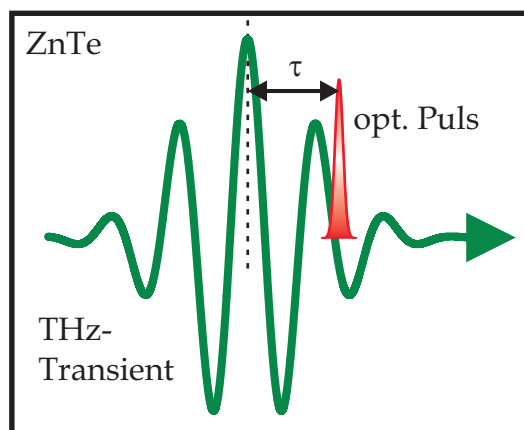


Abbildung 2.4: Elektrooptische Detektion eines THz-Transients. Der sichtbare Abtastpuls und der THz-Puls propagieren kollinear durch einen nichtlinearen Kristall mit $\chi^{(2)} \neq 0$. Der elektro-optische Effekt bewirkt eine Doppelbrechung des Mediums, die proportional zum THz-Feld ist und über die Elliptizität des Abtastpulses gemessen werden kann. Die resultierende Elliptizität des Abtastpulses hängt wie bei der DFG von der Phasenanpassung beider Pulse ab.

Formal kann der elektrooptische Effekt wie folgt hergeleitet werden:

Das gesamte Feld im Kristall ist durch $\mathbf{E} = \mathbf{E}_{\text{THz}} + \mathbf{E}_{\text{VIS}}$ gegeben und induziert nach Gleichung (2.15) eine nichtlineare Polarisation. Im Vergleich zu sichtbaren Frequenzen ω gilt für die Frequenzen im THz-Bereich $\Omega \ll \omega$. Damit liegen sowohl Summen- wie auch Differenzfrequenz $\omega' = \omega \pm \Omega$ im sichtbaren Bereich.

Für die Detektion des THz-Pulses ist man nur an Änderungen des elektrischen Feldes im sichtbaren Bereich interessiert. Behält man also nur die relevanten Kreuzterme, so gilt für die nichtlineare Polarisation [Pla01, Nöt07]

$$P_{\text{NL } i}^{(0)}(\omega) = P_i^{(2)}(\omega) = 2 \sum_{jk} \int_{-\infty}^{\infty} d\Omega \chi_{ijk}^{(2)}(\omega - \Omega, \Omega) E_j^{\text{THz}}(\Omega) E_k^{\text{VIS}}(\omega - \Omega). \quad (2.19)$$

Diese Gleichung hat die Form $P_i^{(2)} \propto \varepsilon_{ijk}^{(2)} \cdot E_{\text{VIS } k}$, wobei $\varepsilon_{ijk}^{(2)} = \sum_j \chi_{ijk}^{(2)} E_{\text{THz } j}$ die Änderung der linearen optischen Eigenschaften des Kristalls aufgrund des THz-Feldes beschreibt, was der induzierten Doppelbrechung entspricht.

Unter Berücksichtigung der Gitterstruktur des ZnTe-Detektionskristalls erhält man die maximale Detektionseffizienz für folgende Bedingungen [Pla01]:

- Propagation des THz- und Abtastpulses entlang der [110]-Richtung.
- Die Polarisation des THz- und Abtastpulses wird entweder senkrecht oder parallel zu einander gewählt.
- Die Polarisationsrichtung des THz-Feldes liegt entweder parallel zu [001] oder zu $\bar{1}10$

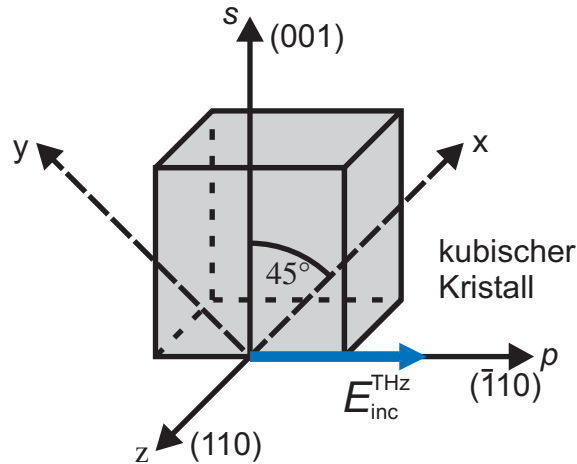


Abbildung 2.5: Kristallorientierung und Polarisierung. Die Abbildung ist aus [Nöt07] entnommen.

Wählt man das s -polarisierte Abtastfeld in [001]-Richtung und das p -polarisierte THz-Feld in $(\bar{1}10)$ -Richtung, sind für die in Abbildung 2.5 dargestellte Orientierung des

Detektionskristalls diese Bedingungen erfüllt. Für den Summenterm der nichtlinearen Polarisation ergibt sich dann im x - y - z -System [Pla01, Nöt07]

$$\sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} E_j^{\text{THz}} E_k^{\text{VIS}} = \chi^{(2)} \cdot \begin{pmatrix} E^{\text{THz}} & 0 & 0 \\ 0 & E^{\text{THz}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \mathbf{E}^{\text{vis}}. \quad (2.20)$$

Da der einfallende Abtastpuls s - und der einfallende THz-Puls p -polarisiert ist, gilt für die x - und y -Komponenten der elektrischen Felder

$$E_x^{(0)} = E_y^{(0)} \quad \text{und} \quad E_x^{(1)} = -E_y^{(1)}. \quad (2.21)$$

Durch die induzierte Doppelbrechung ändert sich die Amplitude des elektrischen Feldes nicht, der Korrekturterm $\mathbf{E}^{(1)}$ führt hauptsächlich zu einer Phasenverschiebung von $\mathbf{E}^{(0)} + \mathbf{E}^{(1)}$ gegenüber $\mathbf{E}^{(0)}$, welche über die Elliptizität des Feldes detektierbar ist. Aufgrund der Beziehung (2.21) gilt im s - p -System von Abbildung 2.5 [Nöt07]

$$(\mathbf{E}^{(0)} + \mathbf{E}^{(1)})_{sp} \propto \frac{1}{2} \left[e^{i\phi} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} + e^{-i\phi} \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix} \right] \approx \begin{pmatrix} i\phi \\ 1 \end{pmatrix}_{sp}. \quad (2.22)$$

Im letzten Schritt wurde wegen $|\varphi| \ll 1$ die Exponentialfunktion linearisiert und die Änderung der p -Komponente vernachlässigt. Das aus dem Kristall austretende Licht ist also elliptisch mit der Elliptizität ϕ polarisiert.

Der experimentelle Aufbau zur Detektion der Elliptizität, bestehend aus einer Kombination einer $\lambda/4$ -Platte, einem Wollaston-Prisma und einem Paar abgeglicher Photodioden, wird in Abschnitt 3.7 beschrieben.

Die Empfindlichkeit des Detektionsprozesses hängt von zwei Faktoren ab, zum einen von der Dauer der optischen Abtastpulse und zum anderen, wie viele nichtlineare Prozesse, von den Phasenanpassungsbedingungen. Die Elliptizität des Abtastpulses ist maximal, wenn THz- und Detektions-Puls mit gleicher Geschwindigkeit durch den Kristall laufen. Sie verschwindet, wenn der Abtastpuls eine vollen Schwingung des THz-Feldes überstreicht. Aus diesem Grund werden sehr dünne Detektionskristalle verwendet, z.B. ZnTe mit nur $10 \mu\text{m}$ Dicke [Lei99].

Das gleiche Argument gilt für die zeitliche Dauer der Pulse. Je kürzer die Pulse sind, desto höhere Frequenzen sind noch detektierbar. Für die von uns verwendeten Abtastpulse mit 10 fs Dauer liegt die detektierbare Bandbreite bei ~ 100 THz.

Die Verwendung extrem dünner Detektionskristalle ist jedoch nicht unbedingt erforderlich; erstaunlicherweise lässt sich zeigen, dass auch mit dicken ZnTe-Detektionskristallen THz-Strahlung sehr breitbandig detektiert werden kann [Kam07a]. Dies wird auf sogenanntes „random phase-matching“ zurückgeführt, ein Effekt, bei dem sich die Oszillationen der Phasenanpassung aufgrund der großen Bandbreite der sichtbaren Abtastpulse und der Dispersion innerhalb des Detektionskristalls gegenseitig aufheben.

Zusammenfassend machen die ultrabreitbandige Detektorantwort und die Fähigkeit, THz-Strahlung phasenaufgelöst bis an die Grenze des nahen Infrarot zu messen, das elektro-optische Abtasten zu einem idealen Detektionswerkzeug für zeitaufgelöste THz-Spektroskopie.

3 Experimentelle Details

Die in der vorliegenden Arbeit präsentierten experimentellen Ergebnisse wurden mit unterschiedlichen spektroskopischen Methoden gewonnen. Dazu wurde unter anderem im Rahmen dieser Arbeit ein optisches Transmissions- und Reflexions-Spektrometer aufgebaut, sowie zahlreiche Weiterentwicklungen für die mit dem verstärkten kHz-Lasersystem betriebenen Experimente durchgeführt. Die Weiterentwicklungen finden also sowohl für transiente Transmissions- und Reflexions-Messungen, wie auch für zeitaufgelöste THz-Spektroskopie Anwendung. Die Weiterentwicklungen umfassen die Integration einer schnellen optischen Verzögerungseinheit in den experimentellen Aufbau, die interferometrisch genaue Bestimmung der Zeitachse, Erweiterung eines Fourier-Interpolations-Algorithmus auf zeitlich nicht-äquidistant abgetastete Signale, sowie die Anpassung der vorhandenen Mess-Software. Außerdem wurden unterschiedliche Zusatzprogramme zur quasi Echtzeit-Auswertung der Messdaten entwickelt und in die Mess-Software eingearbeitet.

In diesem Kapitel werden die verschiedenen Komponenten des experimentellen Aufbaus beschrieben und die verwendeten Spektrometer sowie die zum Betrieb der Spektrometer nötigen Lasersysteme vorgestellt. Der Schwerpunkt liegt hierbei jedoch auf den Neu- und Weiterentwicklungen für die mit dem 1 kHz Verstärkersystem betriebenen Experimente.

Teile dieses Kapitels, speziell die Neuentwicklungen im Zusammenhang mit der schnellen optischen Verzögerungseinheit für das 1 kHz-Verstärkersystem, die interferometrische Bestimmung der Zeitachse sowie die Erweiterung des Fourier-Interpolations-Algorithmus, sollen zur Veröffentlichung bei Review of Scientific Instruments eingereicht werden.

3.1 Einführung

Das Grundprinzip einer zeitaufgelösten Messung ist schematisch dargestellt in Abbildung 3.1: Eine Probe wird durch einen kurzen Laserpuls optisch angeregt. Die nachfolgende Dynamik der Relaxations- und Wechselwirkungsprozesse wird durch einen zweiten, zeitversetzten, kurzen optischen oder THz-Puls abgefragt, um dann aus der zeitlichen Entwicklung der optischen Eigenschaften der Probe Rückschlüsse auf die Dynamik fundamentaler Anregungen und deren Wechselwirkung ziehen zu können. Diese Messmethode wird Pump-Probe-Spektroskopie genannt, wobei der Pump-Puls

den Anregungspuls bezeichnet und der Probe-Puls den abfragenden zeitversetzten, zweiten optischen oder THz-Puls.

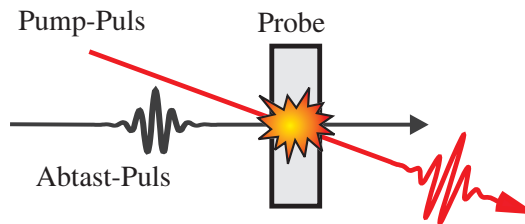


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung eines Pump-Probe-Experiments. Die Probe wird durch einen kurzen Laserpuls angeregt und anschließend zeitversetzt durch einen zweiten Puls abgetastet. Als Abtast-Pulse werden in dieser Arbeit sowohl optische wie auch THz-Pulse eingesetzt.

Die Empfindlichkeit des experimentellen Aufbaus entscheidet hierbei über Größe noch messbarer Effekte, die für Pump-Probe-Experimente häufig sehr kleine Signale auf einem großen Hintergrund darstellen. Damit stellen sie sehr hohe Anforderungen an den experimentellen Aufbau. Die Empfindlichkeit des Systems wird meistens durch die Größe Signal-zu-Rauschverhältnis ausgedrückt. Um auch kleine, eventuell verrauschte Signale noch messen zu können, kann man (i) durch längeres Mitteln des Messsignals oder auch durch (ii) periodische Modulation des Messsignals und Einsatz der Lockin-Technik die Empfindlichkeit und das Signal-zu-Rauschverhältnis verbessern. Für die Lockin-Technik wird die Modulationsfrequenz in einem Bereich mit möglichst kleinem Rauschen im Fall verschwindender Messsignale gewählt. Die detektierte spektrale Bandbreite eines Lockin-Verstärkers ist invers-proportional zur Mittelungszeit, d.h. auch hier bedingt die Mittelungszeit die Höhe des Signal-zu-Rauschverhältnisses.

Beide Techniken, längeres Mitteln bzw. Lockin-Technik, wurden in unseren Experimenten eingesetzt, doch haben sie einen entscheidenden Nachteil: Nur bei *unkorreliertem* Rauschen führen sie zu einer Verbesserung des Signal-zu-Rauschverhältnisses. Besteht das Rauschen zum Teil aus langsamen Signalschwankungen, die aus dem Signalerzeugungsmechanismus selbst herrühren, führen sie nicht zum Erfolg. Beispiele hierfür sind Schwankungen der Laserleistung, schleichende Schädigung der Probe durch die Anregungspulse oder auch ungewollte Schwankungen der relativen zeitlichen Verzögerung zwischen Anregungs- und Abtastpuls, die z.B. aus thermischen Drifts oder Luftturbulenzen herrühren können. Insbesondere wenn aufgrund besonders kleiner Signale sehr lang gemittelt bzw. die Mittelungszeit des Lockin-Verstärkers stark erhöht werden muss, treten diese Signalschwankungen stark in den Vordergrund.

Die nächstliegende Lösung, dem Problem langsamer Schwankungen zu begegnen, wäre, den gesamten abzubildenden zeitlichen Messbereich auf einmal zu messen. Dies ist mit sogenannten „single-shot-Verfahren“ möglich. Hierbei wird der relative zeitliche Abstand zwischen Anregungs- und Abfragepuls auf einem geeigneten anderen Freiheitsgrad abgebildet. Das können z.B. die Frequenz des Anregungs- oder Abfragepulses wie bei [Iac98, Nau03, DeC06] oder die räumliche Koordinate des Laserstrahls [Bru91, Dha93, Kan93] sein. Es gibt dabei allerdings zwei wichtige Einschränkungen: Mit der spektralen Kodierung gibt man vollständig jegliche weitergehende spektrale Information auf. Für Systeme, deren pump-induzierte Antwort stark innerhalb des Spektrums des Abfragepulses variiert, lässt sie sich demnach nicht anwenden.

Die räumliche Kodierung bedingt relativ große, homogen angeregte Proben. Die zur Verfügung stehenden Fluenz des Anregungspulses schränkt allerdings die maximale Größe einer Probe unter Umständen stark ein. Nicht immer ist großflächige Anregung im erforderlichen Maßstab möglich. Aufgrund dieser Einschränkungen verbieten sich single-shot Anwendungen für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Systeme.

Ein anderer Ansatz ist das schnelle kontinuierliche Scannen des zeitlichen Abstands beider Pulse. Das Messsignal S wird an jeder Stützstelle t_j nur für einen Laserpuls gemessen und anschließend wird über mehrere Scans gemittelt. Dadurch erreicht man, dass der Einfluss jeglicher Fluktuationen, die langsamer als eine Scanperiode sind, stark reduziert wird. Das schnelle kontinuierliche Scannen der relativen zeitlichen Verzögerung lässt sich wie folgt realisieren: (i) durch eine schnelle mechanische Verzögerungsstrecke, über die einer der beiden Strahlen läuft oder (ii) durch Einsatz zweier Laser mit leicht gegen einander verstimmt Repetitionsraten. Für kHz-Systeme und die Untersuchung ultraschneller Dynamik ist das zweite Verfahren nicht geeignet, da völlig unangemessen große zeitliche Verzögerungen von ~ 1 ms damit einhergehen. Version (i) ist dagegen die natürliche Lösung für kHz-Systeme: typische Pump-Probe-Scans benötigen ca. 1000 Messpunkte t_j . Damit ergibt sich bei einer Repetitionsrate von $1/T_{rep} \sim 1$ kHz eine Scan-Periode der zeitlichen Verzögerung von ~ 1 s bzw. eine Messfrequenz der gesamten Zeitachse von ~ 1 Hz, was sich mit einer schnellen mechanischen Verzögerungseinheit, die im Folgenden auch mit *Shaker* bezeichnet wird, gut realisieren lässt.

Bei MHz-Systemen wurde dieses Verfahren schon realisiert, z.B. wird ein Aufbau mit einer schnellen mechanischen Verzögerungseinheit (ODL-150 von Clark-MXR Inc.) in [Dif97, Ede91, Jin07] beschrieben. Für kHz-Systeme gibt es allerdings, soweit uns bekannt, noch keine veröffentlichte Implementierung. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die mit dem kHz-Verstärkersystem betriebenen Experimente, um eine solche schnelle mechanische Verzögerungseinheit erweitert. Dies betrifft eines der beiden THz-Spektrometer sowie das Transmissions- und Reflexions-Spektrometer.

Im Folgenden sollen alle Komponenten des experimentellen Aufbaus vorgestellt werden. Dies umfasst die verwendeten Lasersysteme wie auch die verschiedenen Spektrometer. Ein besonderer Augenmerk wird hier auf die Neuentwicklungen und Erweiterungen gerichtet: Die Integration des schnellen Shakers in den vorhandenen Aufbau, die exakte Bestimmung und Kalibrierung der Zeitachse und schließlich die teilweise Neuentwicklung und Erweiterung der Mess-Software inklusive einer Echtzeit-Analyse der THz-Pulse, sowie ein Interface, um den akusto-optischen Pulsformer im 1 kHz-Verstärkersystem (siehe Abschnitt 3.2.2) direkt aus dem Messprogramm ansteuern zu können. Dies ist vor allem bei der Optimierung und Formung von THz-Pulsen hilfreich (siehe dazu Kapitel 6).

Des Weiteren bedingt das nicht-äquidistante zeitliche Abtasten des Messsignals aufgrund der sinus-förmigen Shakerbewegung eine Erweiterung der diskreten Fouriertransformation auf nicht-äquidistante Stützstellen (siehe Abschnitt 3.5).

3.2 Gepulste Laser

3.2.1 MHz-Oszillator

Der Terminus „Laser“ stammt aus dem Englischen von „Light amplification by stimulated emission of radiation“. Ganz allgemein bestehen Laser aus einem optischen Resonator und einem verstärkenden Medium, das von einer Energiequelle gespeist wird. In dem verstärkenden Medium wird einfallendes Licht kohärent verstärkt, wodurch eventuelle Verluste des Resonators kompensiert werden, wie z.B. das bewusste Auskoppeln eines kleinen Anteils des Lichts durch den Nutzer. Das Emissionsspektrum eines optischen Resonators der Länge L wird durch die longitudinalen Moden $j \in \mathbb{N}$ charakterisiert, die bei Frequenzen $f_j = j c/2L = j \Delta f$ liegen; Δf wird als Modenfrequenzabstand bezeichnet. Die Modenstruktur und das Verstärkungsprofil des Lasermediums zusammen ergeben das Emissionsspektrum des Lasers.

Man bezeichnet das Emissionsspektrum des Lasers als *breitbandig*, wenn es mehrere longitudinale Moden umfasst. Für spektral breitbandige Laser gibt es zwei grundsätzlich unterschiedliche Betriebsarten. Zum einen der kontinuierliche Betrieb, auch *cw*-Modus (von *engl.* continuous wave) genannt, und zum anderen der gepulste Betrieb. Beide Betriebsarten sollen im Folgenden dargestellt werden, wobei ein besonderes Augenmerk auf die für die Experimente benötigten ultrakurzen Laserpulse gerichtet wird.

Zur Erzeugung von ultrakurzen Laserpulsen ist nun zweierlei nötig: zum einen eine Vielzahl an longitudinalen Lasermoden und zum anderen die phasenstarre passende Kopplung der Moden untereinander, die erst den Laserpuls erzeugt. Titan-dotierter Saphir $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$, oder auch abgekürzt *Ti:Sa*, ist ein ideales Material zur Erzeugung ultrakurzer Laserpulse. Wird ein *Ti:Sa*-Kristall mit Licht der Wellenlänge 523 nm angeregt, emittiert dieser Licht in einem extrem breiten Wellenlängenbereich zwischen 650 bis 850 nm [Hir98]. Typischerweise besitzen *Ti:Sa*-Laseroszillatoren, im Folgenden auch einfach mit Oszillator bezeichnet, eine Resonatorlänge im Bereich von Metern, was zu einem Modenfrequenzabstand von $\Delta f \approx 10^{-4}$ THz führt. Innerhalb des Verstärkungsprofils des *Ti:Sa*-Kristalls liegen somit einige 10^5 Moden. Die Kopplung der Moden in *Ti:Sa* wird auf passive Art und Weise durch den optischen Kerr-Effekt erreicht, das sogenannte „Kerr lens mode locking“. Dieser $\chi^{(3)}$ -Effekt erzeugt einen intensitätsabhängigen Brechungsindex, so dass für einen intensiven Laserpuls mit gaußförmigem Strahlprofil eine transiente Linse entsteht, die eine Selbstmodulation der Resonatorgüte gerade mit der Frequenz Δf bewirkt.

Im gepulsten Laserbetrieb ist der Resonator so justiert, dass die Kerr-Linse die Resonatorgüte erhöht. Da Laserpulse kurzzeitig eine deutlich größere Intensität besitzen als kontinuierliche Strahlung (*cw*, *engl.* für „continuous wave“), werden sie deshalb bevorzugt verstärkt, so dass nach kurzer Zeit nur noch die Laserpulse übrig bleiben und die kontinuierliche Emission verschwindet. Zu Beginn wird der Laseroszillator auf einer beliebigen Mode f_{j_0} im *cw*-Modus starten. Eine zufällige Intensitätsfluktuation

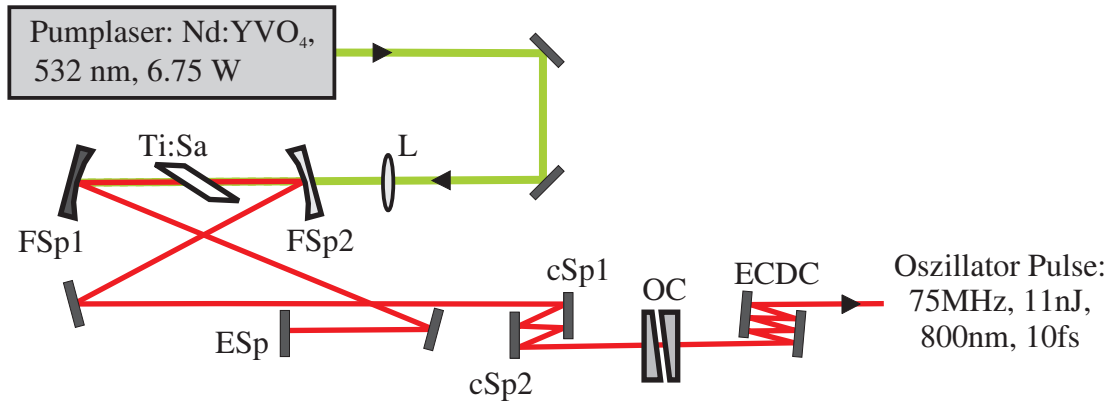


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des MHz-Laseroszillators (Femtosource M1, Femtolasers GmbH). Der Pumplaser ist ein cw-Nd:YVO₄-Laser (Verdi V10, Coherent Inc.), der zur Erhöhung der Leistungsdichte über die Linse L in den Ti:Sa-Kristall fokussiert wird. Der Endspiegel ESp und der leicht durchlässige Auskoppelspiegel OC (engl. output coupler) bilden zusammen den linearen Resonator. Die beiden Fokussierspiegel FSp1 und FSp2 konzentrieren das zu verstärkende Licht auf den gepumpten Bereich. Gleichzeitig erhöhen sie die Intensität des Lichtes und damit auch den Kerr-Effekt. Über die beiden gechirpten Spiegel cSp1 und cSp2 wird die während eines Rundgangs im Resonator aufgesammelte Gruppengeschwindigkeitsdispersion kompensiert. Außerhalb des Resonators wird nochmals durch ein Paar gechirpter Spiegel die Gruppengeschwindigkeitsdispersion aufgrund der Transmission durch den Auskoppelspiegel korrigiert (sogenannte „external cavity dispersion control“ (ECDC)).

setzt den gepulsten Betrieb dann in Gang. Dies wird häufig durch eine abrupte, aktiv herbeigeführte Störung des Resonators induziert, wie z.B. durch Anstoßen eines Endspiegels.

Die leichte Modulation der Resonatorgüte durch die Kerr-Linse aufgrund der Intensitätsfluktuation führt zu Seitenbänderzeugung bei Frequenzen $f_{j_0} \pm \Delta f$, die dann wiederum verstärkt werden und selber zur Seitenbänderzeugung beitragen, ein sich selbst verstärkender Prozess, der schließlich zu einer großen Anzahl phasen-gekoppelter Lasermoden führt. Im Fall sogenannter transformlimitierter Pulse ist die Pulsdauer dann einzig durch die spektrale Breite der verstärkten, gekoppelten Moden beschränkt. Sie ergibt sich über eine Fouriertransformation direkt aus dem Laserspektrum.

Um diese spektrale Breite zu gewährleisten, sind deshalb extrem breitbandige, hoch reflektierende Spiegel nötig, im Allgemeinen dielektrische Spiegel. Neben der maximalen spektralen Breite gibt es allerdings noch einen weiteren wichtigen Parameter, die Gruppengeschwindigkeitsdispersion. Während eines Rundgangs im Resonator sammelt der Laserpuls beim Durchgang durch den Ti:Sa-Kristall eine gewisse Dispersion auf, die dazu führt, dass der Puls zeitlich in die Länge gezogen wird, so dass nach einigen Runden schnell die Pulsintensität sinkt und damit die Kerr-Linse wieder verschwindet. Aus diesem Grund ist es nötig, mit sogenannten „gechirpten“ Spiegeln die Gruppengeschwindigkeitsdispersion innerhalb des Resonators zu kompensieren. Gechirpte

Spiegel bestehen aus einer Vielzahl dielektrischer Schichten mit unterschiedlichen Reflexionseigenschaften für die verschiedenen spektralen Komponenten des Laserpulses. Im einfachsten Fall besitzen sie einen linearen Verlauf der reflektierten Wellenlänge von außen zum Spiegelsubstrat hin. Dadurch können großen Wellenlängen tiefer in den Spiegel eindringen als kurze und es entsteht dadurch eine negative Dispersion. Sämtliche Strahlen treffen im Brewster-Winkel auf den Ti:Sa-Kristall, um Reflexionsverluste zu vermeiden. Die Ausrichtung der beiden Fokussierspiegel FSp1 und FSp2 wird entsprechend der schematischen Darstellung (Abbildung 3.2) gewählt, um den, durch den Ti:Sa-Kristall induzierten, Astigmatismus zu kompensieren. Der Auskoppelspiegel besitzt die Form eines Doppelkeils, um Vielfachreflexionen inner- und außerhalb des Resonators zu vermeiden. Außerhalb des Resonators wird durch ein weiteres Paar gekrümmter Spiegel die Gruppengeschwindigkeitsdispersion aufgrund der Transmission durch den Auskoppelspiegel korrigiert. Die beiden gekrümmten Spiegel der sogenannten „external cavity dispersion control“ (ECDC) kompensieren pro Doppelreflexion gerade die erwartete Dispersion von 1 mm Glas vom Typ BK7. Damit lässt sich die Dispersion des Auskoppelspiegel korrigieren und die Pulse gegebenenfalls vorkompensieren, so dass sie nach Durchgang durch eventuell nachfolgende optische Elemente die minimale Pulsdauer im Experiment besitzen.

Zusammengefasst heißt das: Erst durch den Einsatz breitbandiger, hoch reflektierender und gekrümmter Spiegel ist die Erzeugung von Laserpulsen mit einer Dauer von 10 fs oder weniger möglich.

Der für die Experimente verwendete Laseroszillator besitzt eine Repetitionsrate von 75 MHz und eine Pulsenergie von $11 \mu\text{J}/\text{Puls}$. Eine schematische Darstellung des Oszillators ist in Abbildung 3.2 gegeben, Details des Aufbaus des Oszillators, der einzelnen Komponenten und des geometrischen Designs des Resonators sind in der zugehörigen Bildunterschrift beschrieben. Die spektrale Bandbreite der bandbreiten-begrenzten 10 fs-Pulse beträgt ca. 100 nm, die Zentralwellenlänge des Oszillatorspektrums liegt bei ca. 780 nm.

3.2.2 kHz-Verstärkersystem

Für viele optische Experimente ist die von einem Laseroszillator zur Verfügung gestellte Pulsenergie nicht mehr ausreichend (siehe letzter Abschnitt). In diesem Fall ist es nötig, die Laserpulse eines sogenannten „Seed“-Oszillators in einem zweiten Ti:Sa-Kristall noch einmal zu verstärken. Generell liegt die maximale Leistung eines Ti:Sa-Kristalls bei wenigen ($\sim 1 - 3$) Watt. Um also wesentlich höhere Pulsenergien als bei einem Laseroszillator zu erreichen, muss die Repetitionsrate reduziert werden.

Das von uns verwendete Verstärkersystem ist ein Multipass-Verstärker, der nach dem „chirped-pulse amplification (CPA)“-Verfahren bei einer Repetitionsrate von 1 kHz arbeitet. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 3.3 gegeben.

Zuerst werden die Oszillatorpulse kontrolliert in einem Strecker gekrümmt und besitzen

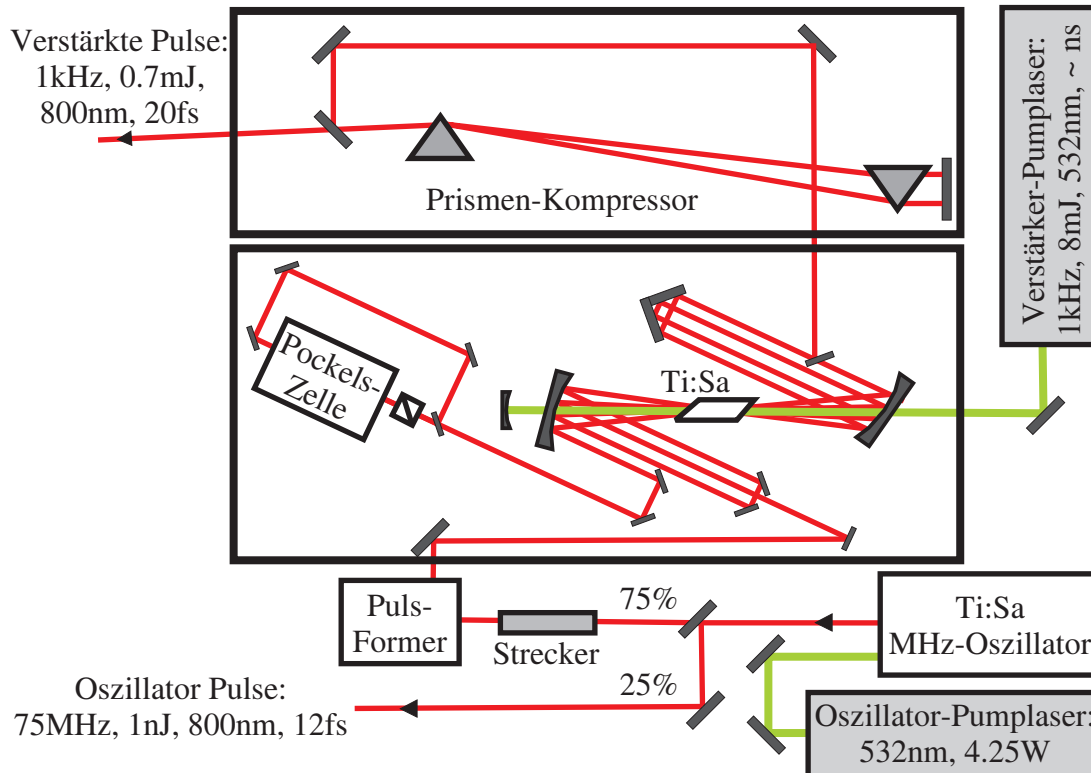


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau des kHz-Verstärkersystems (Femtopower Compact Pro, Femtolasers GmbH). Die sogenannten „Seed“-Laserpulse stammen von einem Laseroszillator ähnlicher Bauart wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben (siehe Abbildung 3.2). Etwa 25 % der Oszillatorleistung wird durch einen Strahlteiler für beliebige andere Zwecke vor Eingang in den Verstärker abgezweigt, die verbleibenden 75 % werden in einem 2. Ti:Sa-Kristall verstärkt. Der Verstärkungsprozess erfolgt nach dem „chirped-pulse amplification (CPA)“-Verfahren (siehe Text).

im Anschluss eine Pulsdauer von ≈ 5 ps. Dies ist nötig, da die Pulse im Verstärker schnell sehr hohe Pulsenergien erreichen, was zu unerwünschten nichtlinearen Effekten im Ti:Sa-Kristall oder in den diversen optischen Komponenten im Verstärker führen kann bzw. sogar zur Zerstörung derselben. Anschließend werden die gestreckten Pulse in 9 Durchgängen in einem zweiten Ti:Sa-Kristall verstärkt, der von einem gepulsten Nd:YLF-Laser (Corona, Coherent Inc.) mit ca. 10 ns langen Pulsen gepumpt wird. Die ersten vier Durchgänge geschehen bei der vollen Repetitionsrate des Seed-Oszillators. Nach diesen Durchgängen wird mit einer Pockelszelle und einem Polarisator die Repetitionsrate der Pulse auf 1 kHz reduziert, bevor sie weitere fünfmal durch den Verstärkungskristall geschickt werden. Nachdem die Pulse nach 9-facher Verstärkung die gewünschte Pulsenergie von ≈ 0.8 mJ erreicht haben, werden sie in einem Prismenkompressor wieder komprimiert. Hierbei wird der Chirp des Streckers wieder kompensiert, so dass die Pulse im Anschluss ca. 20 fs Dauer erreichen. Aufgrund von Bandbreitenverlust des Spektrums im Verstärker und sogenanntem „gain-narrowing“ werden

die ursprünglichen 12 fs des Seed-Oszillators nicht mehr erreicht. „Gain-narrowing“ beschreibt die Tatsache, dass durch das Verstärkungsprofil eines Ti:Sa-Kristall nicht alle Frequenzkomponenten gleichmäßig verstärkt werden. Da die Verstärkung um die Zentralwellenlänge der Seed-Pulse stärker ist als am Rand, nimmt die Halbwertsbreite des Spektrums ab, d.h. die Pulse werden länger.

Eine Besonderheit dieses Verstärkersystems ist ein akusto-optischer Pulsformer (Dazzler, Fastlight) am Eingang des Verstärkers. Hiermit lassen sich die zu verstärkenden Pulse hinsichtlich Amplitude und Phase formen. Dadurch ist es möglich, sowohl das gain-narrowing, wie auch den durch den Verstärkungsprozess auftretenden Chirp höherer Ordnung vorzukompensieren, was erst die besonders kurze Dauer der verstärkten Pulse ermöglicht. Eine weitere Einsatzmöglichkeit des Dazzlers besteht darin, die Pulse für die spätere Verwendung im Experiment zu optimieren. Damit ist es z.B. möglich, die Erzeugungspulse für die THz-Erzeugung zu formen und damit spezielle THz-Pulse zu generieren. Dieser Aspekt der Pulsformung wird später in Kapitel 6 noch einmal ausführlich vorgestellt.

Für eine gute Schuss-zu-Schuss Stabilität der Energie der verstärkten Pulse müssen die verschiedenen Komponenten des Verstärkersystems sehr gut miteinander synchronisiert werden. Wir benutzen den 75 MHz Pulszug des Seed-Oszillators selbst als Taktgeber für das ganze Lasersystem. Über Frequenzteiler und einfache Zähler können so hochpräzise Trigger-Signale für das Lasersystem und die Datenerfassung erzeugt werden. Mit dieser Methode ist es möglich, zeitliche Verzögerungen von bis zu 1 ms mit einem zeitlichen Jitter von einigen 10 ps zu erzeugen.

Auf die genaue Implementierung dieser Triggerkaskade wird in Abschnitt 3.4.1 noch ausführlich eingegangen.

3.2.3 Übersicht technischer Parameter der verwendeten Laser

Parameter	Unabhängiger	Verstärkersystem	
	MHz-Oszillator	Seed-Oszillator (25%)	Verstärkte Pulse
Rep. Rate	75 MHz	75 MHz	1 kHz
Pulsenergie	10 nJ	1.5 nJ	0.8 mJ
Pulsdauer	10 fs	12 fs	20 fs
Bandbreite	105 nm	100 nm	65 nm

Tabelle 3.1: Vergleich der verschiedenen Lasersysteme

3.3 Schnelle optische Verzögerungseinheit

Üblicherweise wird für zeitaufgelöste Messungen die relative zeitliche Verzögerung τ zwischen Anregungs- und Abfragepuls dadurch erreicht, dass einer der beiden Pulse eine optische Verzögerungsstrecke durchläuft, die auf einem rechnergesteuerten Mikrometertisch mit Schrittmotor montiert ist. Die relative zeitliche Verzögerung ergibt sich dann einfach aus der Lichtgeschwindigkeit c und der Beziehung $\Delta t = \Delta x/c$. Im Fall kleiner Signale bzw. bei ungenügendem Signal-zu-Rauschverhältnis wird für jeden Messpunkt τ eine gewisse Zeit gemittelt, bis das gewünschte Signal-zu-Rauschverhältnis erreicht ist.

Diese Methode hat zwei Nachteile: Einerseits gehen langsame Schwankungen z.B. der Laserintensität innerhalb des Messzeitraums als Rauschquelle mit in die Messung ein. Zum Teil können sie durch ständiges Mitschreiben der Laserleistung wieder aus den Daten herausgerechnet werden. Bei stark nichtlinearen Prozessen, wie z.B. der Erzeugung und Detektion von THz-Pulsen mittels DFG und elektro-optischem Abtasten, ist dies aber nicht möglich. Andererseits bedeutet die durch das Verfahren des Mikrometertisches bedingte Totzeit von ≈ 50 ms für intensive Signale, bei denen eine Mittelungszeit von z.B. 25 ms völlig ausreichend ist, eine signifikante zeitliche Beeinträchtigung.

Ein weiterer Nachteil für die THz-Spektrometer ist, dass selbst für möglichst schnelles Aufnehmen einer Wellenform im „Justiermodus“ das Spektrum eines THz-Pulses erst nach einigen 10 Sekunden sinnvoll beurteilt werden kann. Im Hinblick auf die Optimierung des THz-Spektrum durch Pulsformung der verstärkten Erzeugungspulse mit dem Dazzler, bedeutet dies für jede Testeinstellung eine eigene Messung von ca. 30-60 s, was bei den ca. 5-10 möglichen Parametern ein Optimieren von Hand schwer möglich macht. Es müssen rechnergestützte Optimierungsalgorithmen, wie z.B. ein genetischer Algorithmus implementiert werden, die aber höchst langwierig und nicht immer leicht variabel sind.

Nach diesen Vorbetrachtungen liegt der Vorteil und Nutzen einer schnellen optischen Verzögerungseinheit (Shaker) klar auf der Hand. Die relative zeitliche Verzögerung zwischen Anregungs- und Abfragepuls wird kontinuierlich von Puls zu Puls verfahren, das Mitteln der Daten geschieht dann durch Akkumulation mehrerer Perioden des Shakers. Langsame Schwankungen in der Leistung des Lasers werden als Rauschquelle des Messsignals stark unterdrückt, und es tritt keinerlei Totzeit mehr auf, jeder Laserpuls des Verstärkers ist ein Messpunkt.

Wenn es keiner weiteren Mittelung bedarf, ist eine ganze Wellenform innerhalb von 0.5-2 Sekunden aufgenommen. Damit ist eine quasi Echtzeit-Analyse der Messsignale z.B. hinsichtlich Spektrum oder Bandbreite möglich. Abgesehen vom Komfort für die tägliche Arbeit beim Justieren des Systems eröffnet die Echtzeit-Analyse der Messsignale ganz neue Möglichkeiten: So können beim Justieren die Messsignale nicht nur bzgl. maximaler Intensität, sondern auch z.B. hinsichtlich des detektierten Spektrums optimiert werden. Dabei spielen dann auch justagebedingte zeitliche Drifts von einigen

10 oder sogar 100 fs keine Rolle, da das zeitliche Fenster des Shaker leicht groß genug gewählt werden kann.

3.3.1 Vergleich optischer Verzögerungseinheiten

Zeitaufgelöste THz-Spektroskopie stellt sehr hohe Ansprüche an die Qualität des Shakers und die Genauigkeit der Zeitachse. Einige Auswirkungen möglicher Fehlerquellen werden im Abschnitt 3.4 näher diskutiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden aus diesem Grund drei verschiedene Geräte unterschiedlicher Bauart getestet:

- eine älteres Modell eines ScanDelay 15 von APE GmbH
- die neueste Version des ScanDelay 15 von APE GmbH (2008), Leihgerät
- Optical Delay Line ODL-150 von Clark-MXR Inc., Leihgerät

Alle Geräte verfügen über einen externen Modus, bei dem die Position des Shakers von einer externen Steuerspannung vorgegeben werden kann. Dadurch ist es möglich, die Shakerbewegung exakt mit dem Laser zu synchronisieren, was für das Mitteln der Daten essentiell ist. Zwar ist es in diesem Betriebsmodus nicht möglich, über die interne elektronische Positionsbestimmung aktiv die Shakerbewegung zu korrigieren und z.B. eine über einen weiten Bereich lineare Rampe zu fahren (Dreiecksbewegung mit abgerundeten Umkehrpunkten), aber die Vorteile eines mit dem Laser synchronisierten Verfahrens der relativen zeitlichen Verzögerung überwiegen bei weitem. Die verschiedenen Geräte wurden in den in Abbildung 3.4 dargestellten Aufbau integriert und dann für verschiedene Frequenzen (1/2 Hz, 2/3 Hz, 1 Hz und 2 Hz) und Amplituden des externen, sinus-förmigen Positionssignals getestet (Shakeramplituden von ± 0.5 ps bis ± 5 ps), die typischen, von uns benötigten Betriebsmodi des Shakers entsprechen. Neben dem ständigen Auslesen des vom Gerät gegebenen Positionssignals, wurde die tatsächliche Shakerposition interferometrisch mit dem in Abschnitt 3.4.2 beschriebenen Aufbau bestimmt.

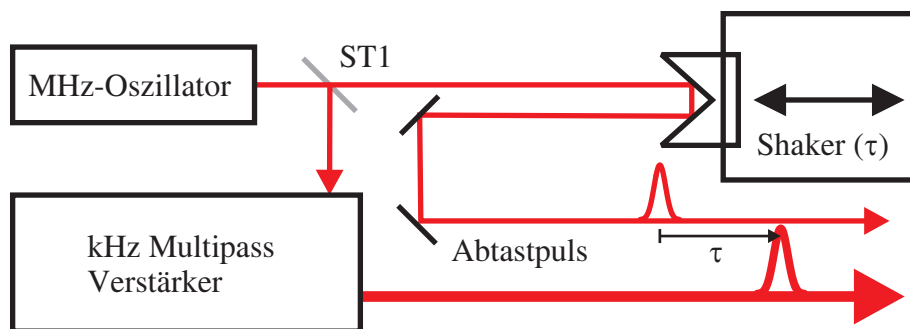


Abbildung 3.4: Schematischer Aufbau der zeitlichen Verzögerungsstrecke zwischen den Anregungspulsen aus dem Verstärker und Oszillator-Abtastpuls. ST1 75 % Strahlteiler

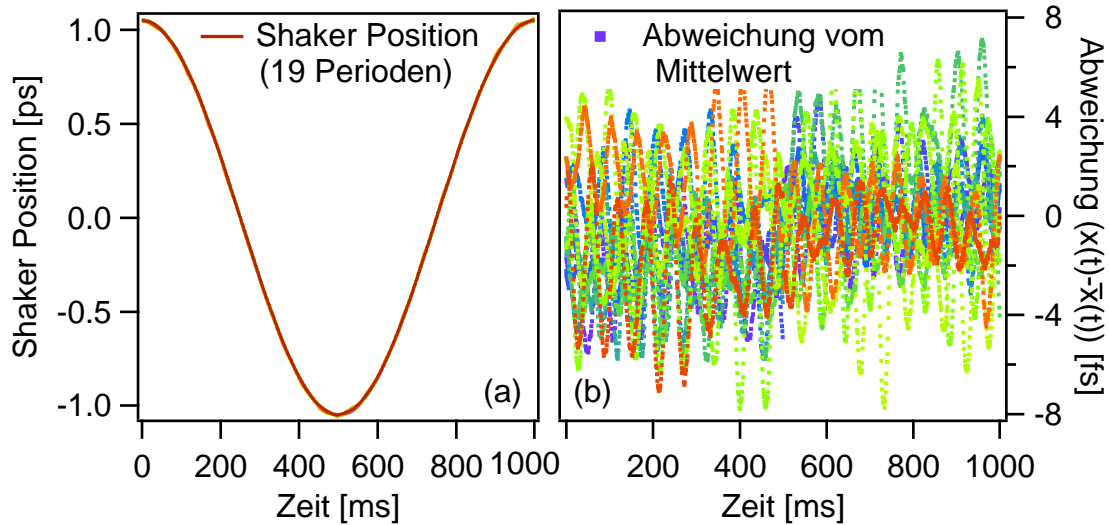


Abbildung 3.5: (a) Position des Shakers über 19 Perioden und (b) Abweichung der einzelnen Shakerscans vom Mittelwert.

Exemplarisch für den Shaker APE ScanDelay 15 (neueste Version) sind die Messwerte für die mechanische und elektronische Stabilität in den Abbildungen 3.5 und 3.6 dargestellt.

Abbildung 3.5 zeigt die Scan-zu-Scan-Stabilität, hier wird über mehrere Perioden die Abweichung der einzelnen Scans zum Mittelwert dargestellt. Die recht großen Abweichungen stammen von einer Modulation der Zeitachse mit der Eigenresonanz des Shakers von ~ 21 Hz. Vernachlässigt man die tatsächliche Position des Shakers und nimmt statt der aktuellen Position eine über mehrere Scans gemittelte Zeitachse für die gesamte Messung an, tritt diese Abweichung als zusätzliches Rauschen auf. Die ausführliche Diskussion einer solchen Rauschquelle und deren Auswirkung auf das Messsignal folgt in Abschnitt 3.4.

Alle moderne Versionen einer schnellen optischen Verzögerungseinheit verfügen über eine interne elektronische Positionsbestimmung. Ist sie ausreichend genau, so ist es möglich, auf eine interferometrische Positionsbestimmung zu verzichten und einfach das interne Positionssignal auszulesen. Der relative zeitliche Jitter zwischen diesen beiden Positionssignalen ist in Abbildung 3.6 dargestellt.

Ein Vergleich der Ergebnisse aller getesteten schnellen optischen Verzögerungseinheiten ist als Übersicht in Tabelle 3.2 gegeben. Innerhalb des Bereichs der für unsere Anwendungen typischen Betriebsparameter sind die charakteristischen Parameter in Tabelle 3.2 nahezu konstant.

Das Positionssignal des „alten“ APE Scandelay 15 ist aufgrund sehr starken Rauschens und großer Fehler nicht verwertbar. Für unseren Messaufbau mit der vorhandenen interferometrischen Positionsbestimmung ist dies jedoch nicht weiter relevant, so dass es keinen Grund gibt, diesen Shaker durch ein moderneres Modell auszutauschen, zumal

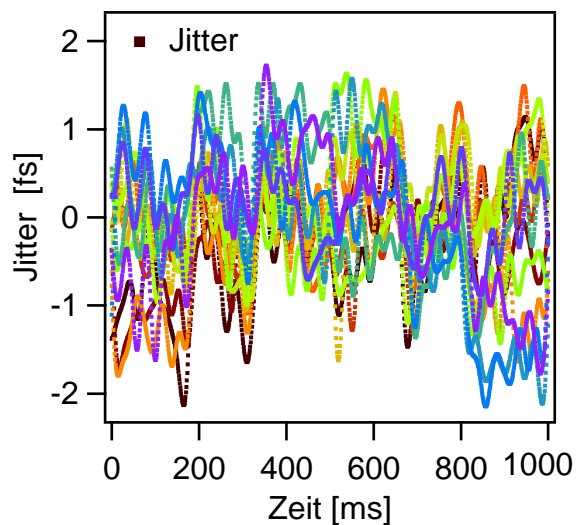


Abbildung 3.6: Jitter zwischen Positionssignal des Shakers und tatsächlicher Position, bestimmt über eine interferometrische Messung (siehe Abschnitt 3.4.2)

Modell	Scan-Scan Stabilität	Modulationsfrequenz Scan-Scan-Abweich.	Jitter Positionssignal
APE ScanDelay 15 (altes Modell)	± 4 fs	16 Hz	nicht benutzbar
APE ScanDelay 15 (neuestes Modell)	± 8 fs	21 Hz	$< \pm 2$ fs
Clark ODL-150	± 12 fs	50 Hz (und 100, 150 ... Hz)	$< \pm 4$ fs

Tabelle 3.2: Stabilitätsvergleich der verschiedenen Shaker. Zur Definition und Bestimmung der unterschiedlichen Vergleichsgrößen siehe Text.

er im einfachen Betriebsmodus mit einer über mehrere Scans gemittelten Zeitachse eine höhere Scan-Scan-Stabilität aufweist. Für den Rest der Arbeit ist somit immer dieses ältere, hier charakterisierte Modell des APE ScanDelay 15 gemeint, wenn von einem Shaker die Rede ist.

3.4 Rauschquellen und -unterdrückung

Bei zeitaufgelösten Messungen gilt es immer, ein Signal $S(t)$ an gewissen Zeitpunkten $t = t_j$ möglichst exakt zu messen. Im Falle von Pump-Probe-Messungen werden die Zeitpunkte t_j durch die relative zeitliche Verzögerung zwischen Anregungs- und Abfragepuls definiert, beim feldaufgelösten Vermessen der THz-Signale über elektrooptisches Abtasten sind sie durch die interne Zeitachse des THz-Pulses und die zeitliche Position des Gate-Pulses gegeben (siehe Abschnitt 2.2.2).

Ein essentieller Punkt aller dieser Messungen ist die Genauigkeit, mit der der Zeitpunkt t_j bestimmt und über den Messzeitraum gehalten werden kann. Ansonsten ergeben sich zusätzliche Rauschquellen, die zu systematischen Fehlern im Messsignal führen können.

Eine ungenaue Zeitachse kann als Summe der exakten Zeitachse und einem Fehler $\xi(t)$ angesehen werden. Dieser kann durch einen zeitlichen Jitter bzw. Drift entstehen und ebenfalls zeitabhängig sein. Die Konsequenzen eines solchen Zeitfehlers führen dazu, dass sich das gemessene Signal aus $S(t) + \Delta S(t)$ zusammensetzt, wobei für das zusätzliche, durch den Zeitfehler induzierte Rauschen gilt:

$$\Delta S(t) = S(t + \xi(t)) - S(t) \approx \dot{S}(t) \xi(t). \quad (3.1)$$

Das Rauschspektrum erhält man über eine Fouriertransformation von Gleichung (3.1):

$$\Delta \tilde{S}(\omega) = F\{\Delta S\}(\omega) = -(i\omega \tilde{S}) * \tilde{\xi}, \quad (3.2)$$

was bedeutet, dass das Jitter-induzierte Rauschen durch die Faltung $*$ des fouriertransformierten Messsignals $\mathcal{F}\{S\}$ mit dem Fourierpektrum von $\tilde{\xi} = \mathcal{F}\{\xi\}$ gegeben ist. Der Faktor ω in Gleichung (3.2) beschreibt die Tatsache, dass hochfrequenter Messsignale zu ausgeprägterem Jitter-induzierten Rauschen führen.

Unser experimenteller Aufbau beinhaltet mehrere mögliche Quellen eines zeitlichen Jitters $\xi(t)$ auf ganz unterschiedlichen Zeitskalen.

- Zeitliches Puls-zu-Puls-Rauschen des Verstärkers, was hauptsächlich auf ungenaue Trigger-Signale (zeitlicher Jitter) oder Fluktuationen der Strahlwege innerhalb des Verstärkers zurückzuführen ist. Exaktes zeitliches Ansteuern der einzelnen Komponenten des Verstärkersystems reduziert, wie in Abschnitt 3.4.1 beschrieben, die Amplitude dieses zeitlichen Rauschens auf unter 1 fs. Außerdem ist dieses Rauschen vollständig zufällig und führt so nur zu einem für unsere Experimente fast vernachlässigbar kleinen, weißen Grundrauschen und nicht zu systematischen Signalverzerrungen.
- Langsame zeitliche Drifts auf der Sekunden- oder Minuten-Zeitskala, die von thermisch induzierten Weglängenänderungen oder Luftturbulenzen herrühren. Auch hier sind keine systematischen Signalverzerrungen zu erwarten, allerdings

hat dieses Rauschen den Effekt eines Tiefpassfilters und kann zu einem signifikantem Signalverlust beim Mitteln über mehrere Shakerperioden führen.

- Ungenauigkeiten oder systematische Fehler bei der Bestimmung der Zeitachse.

Besonders der letzte Punkt kann zu recht großen störenden Artefakten führen. Vor allem im Bereich kleiner Amplituden, was eher kleine antreibende Kräfte des Shakers bedeutet, können Modulationen der Zeitachse mit der Eigenfrequenz des mechanischen Systems im Bereich von einigen 10 Hz auftreten. Eine kleine Beispielrechnung soll dies illustrieren: Angenommen, es existiert ein periodischer zeitlicher Jitter der Form $\xi(t) = \varepsilon_0 \cos(\omega_\xi t)$ und das Messsignal ist schmalbandig um $\omega_S \gg \omega_\xi$. Dann führt der periodische zeitliche Jitter zu unerwünschten Seitenbanden bei $\omega_S \pm \omega_\xi$, deren Intensität bezogen auf das echte Messsignal durch $\Delta S(\omega_S \pm \omega_\xi)/S(\omega_S) = \varepsilon_0 \omega_S$ gegeben ist. Für die durchaus realistische Annahme einer Modulationsamplitude von $\xi_0 = 3$ fs erreicht $\xi_0 \omega_S$ leicht Werte von 0.1 für Frequenzen von $\omega_S/2\pi = 30$ THz. Aus diesem Grund ist eine exakte Bestimmung der Zeitachse unerlässlich.

In den folgenden Abschnitten 3.4.1-3.4.3 sollen nun die oben erwähnten Punkte nacheinander noch einmal aufgegriffen werden. Im Licht der eben gegebenen Vorbetrachtung über die Rauschquellen sollen hier die Besonderheiten des Systems herausgearbeitet werden, die erst das sehr gute Signal-zu-Rauschverhältnis ermöglichen.

3.4.1 Zeitliche Synchronisation

Ein wichtiger Parameter zeitaufgelöster Messungen ist die Exaktheit und relative zeitliche Stabilität der verschiedenen Laserpulse zueinander. Aus diesem Grund ist ein genauer und stabiler Taktgeber essentiell für den gesamten experimentellen Aufbau. Letztendlich hängt auch das Signal-zu-Rauschverhältnis und damit die Größe noch messbarer Effekte von der Genauigkeit der zeitlichen Synchronisation der verschiedenen Komponenten des Aufbaus ab. Für unseren experimentellen Aufbau haben wir den Seed-Oszillator selber als Taktgeber des gesamten Systems gewählt. Durch Frequenzteiler mit integrierter zeitlicher Verzögerung werden so sämtliche Trigger-Signale des Systems erzeugt:

- 20-MHz-Trigger als Takt-Rate für den akusto-optischen Pulsformer (Dazzler),
- 4-MHz-Trigger als Takt für die DAQ-Karten der beiden Messrechner; dadurch werden die Sampling-Rate und die Update-Rate festgelegt.
- 1-kHz-Trigger für
 - Pockelszelle
 - Pumplaser
 - akusto-optischen Modulator
 - Boxcar-Integrator

- 2/3 Hz, 1 Hz oder 2 Hz-Trigger synchronisiert mit der Shaker-Bewegung zur Definition der Umkehrpunkte des Shakers. Sie stellen den Startpunkt einer neuen Messung dar.

Zu bemerken ist, dass sämtliche hier angegebenen Zahlenwerte nur ungefähre Näherungen der tatsächlichen Frequenzen sind. Alle Frequenzen sind durch entsprechende ganzzahlige Teiler der Repetitionsrate des Oszillators gegeben und stehen in einem festen Verhältnis zueinander. Die Repetitionsrate des Oszillators ist hier mit 75 MHz angegeben, sie liegt allerdings eher bei 73.96 MHz, wobei sich der genaue Wert nach jeder Justage des Laserresonators ändert.

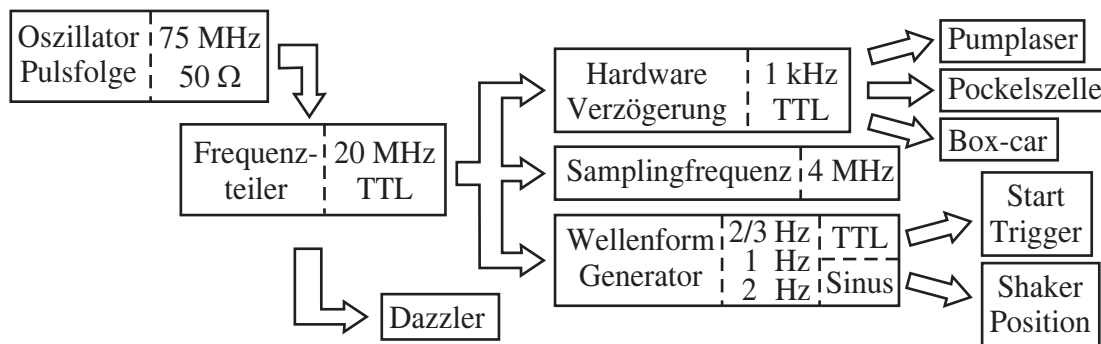


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Triggerkaskade. Der 75-MHz-Trigger des Oszillatortriggerpulszugs wird über einen Frequenzteiler auf ca. 20 MHz TTL reduziert, womit die Samplingfrequenz für die AD-Karten der beiden Messrechner gesetzt wird. Ein weiterer Frequenzteiler mit integrierter Verzögerungseinheit erzeugt aus den 20 MHz die verschiedenen 1 kHz Trigger für die unterschiedlichen Komponenten des Lasersystems. Des Weiteren wird mit einem Wellenform-Generator ein Sinus variabler Frequenz (2/3 Hz, 1 und 2 Hz) und Amplitude als Positionssteuersignal für den Shaker erzeugt, sowie ein mit der Shakerbewegung synchronisierter Trigger als Startsignal für eine Messung.

Die Vorteile für die Wahl des Seed-Oszillator als Taktgeber liegen auf der Hand: Zum einen werden leichte Schwankungen in der Repetitionsrate für alle weiteren Komponenten automatisch angepasst und zum anderen ist es durch einfaches Abzählen der Oszillatortpulse möglich, auch große zeitliche Verzögerungen mit derselben relativen Genauigkeit zu erzeugen. Dadurch ist der zeitliche Jitter der Verstärkerpulse relativ zu den Oszillatortpulsen sehr klein (≈ 1 fs). Erst durch diese zeitliche Stabilität der beiden Strahlen des Verstärkersystems ist das elektro-optische Abtasten der THz-Pulse im kHz-Aufbau mit den Oszillatortpulsen möglich.

Die relative zeitliche Genauigkeit der verschiedenen Trigger-Signale bzgl. der Oszillatortpulse ist durch den zeitlichen Jitter des Frequenzteilers und den der integrierten zeitlichen Verzögerungen gegeben. Dieser Jitter liegt bei einigen Pikosekunden.

Eine schematische Darstellung der Triggerkaskade und die Definition der unterschiedlichen Triggerformen sind in Abbildung 3.7 gegeben.

3.4.2 Bestimmung der Zeitachse

Zur Realisierung einer schnellen optischen Verzögerungsstrecke stehen mehrere Geräte zur Wahl, die für ein solches schnelles periodisches Verfahren ausgelegt sind. Die experimentellen Anforderungen, denen die optische Verzögerungseinheit genügen muss, sind allerdings recht hoch: Idealerweise sollte das Gerät ein präzises Signal der aktuellen Position mit einer Genauigkeit von ≈ 1 fs oder besser liefern und eine möglichst geringe Variationen von Periode zu Periode haben - im Idealfall mit einem Scan-zu-Scan-Positionsfehler von unter 1-2 fs. Die Amplitude des Shaker sollte im Bereich von einigen 100 fs bis ~ 20 ps einstellbar sein, die Scanfrequenz, die sich aus der benötigten Amplitude, der Repetitionsrate des Lasers von 1 kHz und der maximalen Schrittweite von $\approx 4 - 7$ fs ergibt, sollte variabel im Bereich von $\approx 0,5 - 2$ Hz (5-20 Hz) sein. Die in Klammern gesetzten Werte sind mit aufgeführt, da in naher Zukunft die Taktfrequenz des Verstärkersystems auf bis zu 10 kHz erhöht werden soll und der Shaker auch mit der höheren Wiederholrate kompatibel sein sollte.

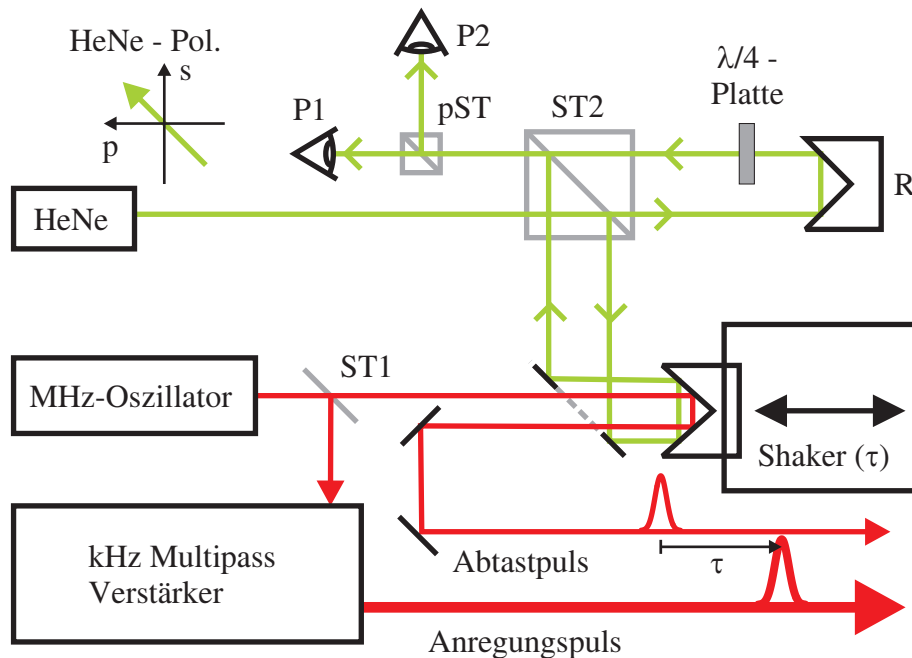


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des interferometrischen Aufbaus zur Bestimmung der Shaker-Position. Strahlteiler ST1 $R=75\%$ und ST2 $R=50\%$, pST: polarisierender Strahlteiler, P1 und P2: Photodioden, R: Retroreflektor

Um das Positionssignal zu testen, wurde die aktuelle Position des Shakers in einem interferometrischen Messaufbau bestimmt, der in Abbildung 3.8 schematisch dargestellt ist. Der Messaufbau besteht aus einer erweiterten Version eines Michelson-Interferometers, das mit einem Helium-Neon-Laser (HeNe) betrieben wird. In dem einen Arm des Interferometers steht der Shaker, der zweite Arm ist fest. Wie in Abbil-

dung 3.8 dargestellt, ist die interferometrische Positionsbestimmung unabhängig von den 800 nm-Oszillator-Strahlengang und kann damit parallel von anderen Messungen geschehen.

Die erweiterte 2-Kanal-Version des Michelson-Interferometers nutzt die Polarisation des HeNe-Lasers aus, um zwei getrennte Datensätze aufzunehmen. Dadurch wird die Auswertung der Interferogramme besonders einfach und robust. Der zugrunde liegende Ansatz soll im Folgenden zusammen mit dem Auswertungsverfahren erläutert werden.

Der HeNe-Laser ist linear polarisiert. Wie in Abbildung 3.8 dargestellt wird die Polarisation so gewählt, dass sie einen Winkel von 45° bzgl. des durch den optischen Tisch definierten s - und p -Koordinatensystems besitzt. Im festen Arm ist eine $\lambda/4$ -Platte eingefügt, deren schnelle Achse gerade parallel zu s orientiert ist. Dadurch erfährt die p -Komponente einen zusätzlichen relativen Phasenversatz von $\pi/2$ bzgl. der s -Komponente. Durch den polarisierenden Strahlteiler am Ausgang des Interferometers werden die miteinander interferierenden s - und p -Komponenten der beiden Arme getrennt und auf zwei Photodioden abgebildet. Mit der Definition von $k = 2\pi/\lambda$ hat das Signal der s - und p -Komponente folgende Form:

$$\begin{aligned} S_1 &\propto \cos(2k \Delta x) + 1 \\ S_2 &\propto \cos(2k \Delta x + \pi/2) + 1 = \sin(2k \Delta x) + 1. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Ein typisches Interferogramm ist in Abbildung 3.9 dargestellt.

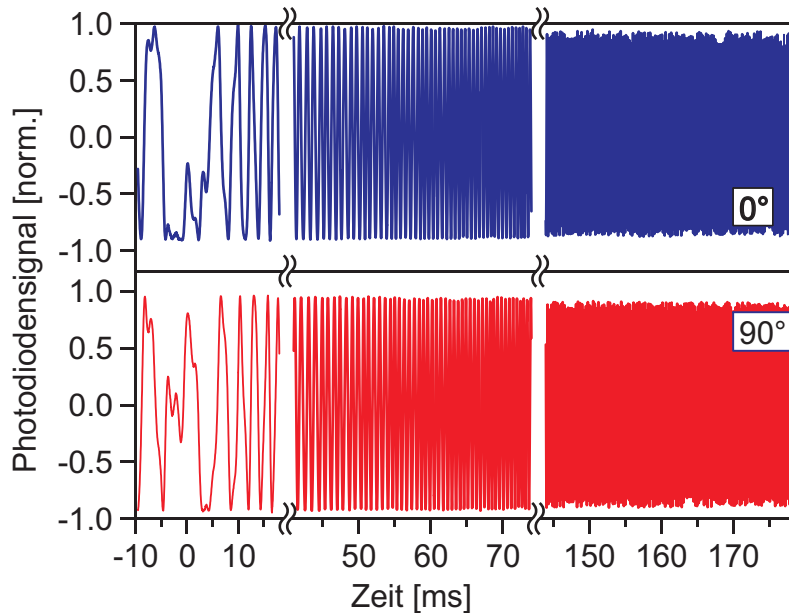


Abbildung 3.9: Typische Ausschnitte aus den Rohdaten eines Interferogramms für die beiden Kanäle des erweiterten Michelson-Interferometers. Am Umkehrpunkt des Shakers bei $t = 0$ ist der relative Phasenversatz von 90° zu erkennen. Hier ist die Bewegung des Shakers sehr langsam, so dass die einzelnen Interferenzmaxima gut zu erkennen sind.

Setzt man ein ausreichendes Signal-zu-Rauschverhältnis voraus, ergibt sich aus den beiden Messsignalen mit Gleichung (3.3)

$$\frac{S_1(t) - \langle S_1 \rangle}{\max(S_1)} + i \frac{S_2(t) - \langle S_2 \rangle}{\max(S_2)} = \exp[i 2 k \Delta x(t)], \quad (3.4)$$

woraus leicht numerisch $2 k \Delta x(t)$ modulo 2π bestimmt werden kann. Des Weiteren gilt bei ausreichend schneller Abtastfrequenz, dass $\Delta x(t)$ und damit auch $2 k \Delta x(t)$ eine kontinuierliche Funktion ist. Phasensprünge von 2π lassen sich in diesem Fall gut herausrechnen, womit man $\Delta x(t)$ erhält. Mit heutigen Rechnern lässt sich die Auswertung gut innerhalb einer Shakerperiode bewerkstelligen, selbst wenn das Interferogramm mit maximal möglicher Samplingrate abgetastet wird und so aus ca. 45000 Messpunkten pro Shakerperiode besteht. Die rechnergestützte Datenaquisition ist mit dem Laseroszillator synchronisiert (siehe Abschnitt 3.4.1), dadurch kann die aktuelle Shakerposition mit diesem Verfahren mit höchster Präzision bestimmt werden.

3.4.3 Korrektur langsamer zeitlicher Drifts

Für alle mit dem kHz-Verstärkersystem betriebenen Experimente, die als Abfrage-Pulse die Pulse des Seed-Oszillators verwenden, sind langsame zeitliche Drifts von großer Bedeutung. Dies hat seinen Grund darin, dass Anregungs- und Abfragepuls ungefähr 10 m lange und stark unterschiedliche Wege zurücklegen, bevor sie das jeweilige Spektrometer erreichen. Zum einen ist dies auf Strahlwege innerhalb des Verstärkersystems zurückzuführen, zum anderen werden noch andere, unabhängige Experimente mit dem kHz-Verstärkersystem betrieben, was zu räumlichen Einschränkungen auf dem Lasertisch führt.

Bevor beide Pulse auf die Probe auftreffen kann dies zu erheblichen zeitlichen Drifts der beiden Pulse innerhalb der Messzeit führen. Ein repräsentatives Beispiel ist in Abbildung 3.10 gegeben. Es zeigt durch elektro-optisches Abtasten mit dem Seed-Oszillator und dem Shaker vermessene THz-Pulse des kHz-Systems (zum Aufbau des THz-Spektrometers siehe Abschnitt 3.7). Hierbei ist deutlich zu erkennen, dass innerhalb einer Shakerperiode die zeitliche Drift vernachlässigbar klein ist. Über einen längeren Zeitraum von z.B. 2 Minuten Messzeit, was 120 Shakerperioden bei einer Shakerfrequenz von 1 Hz entspricht, akkumuliert sich jedoch eine nicht untypische Drift von einigen 10 fs. Ganz ähnliche Werte treten auch für Messungen am optischen Transmissions- und Reflexions-Spektrometer auf.

Direktes Mitteln der Messdaten hätte einen deutlichen Signalverlust zur Folge, da, wie man für diesen speziellen Fall in Abbildung 3.10(a) sieht, sich die einzelnen Scans sogar teilweise destruktiv auslöschen. Bevor die Messdaten gemittelt werden können, ist also die Korrektur der langsamen zeitlichen Drift nötig. Das Signal S_{j+1} der $j+1$ -ten

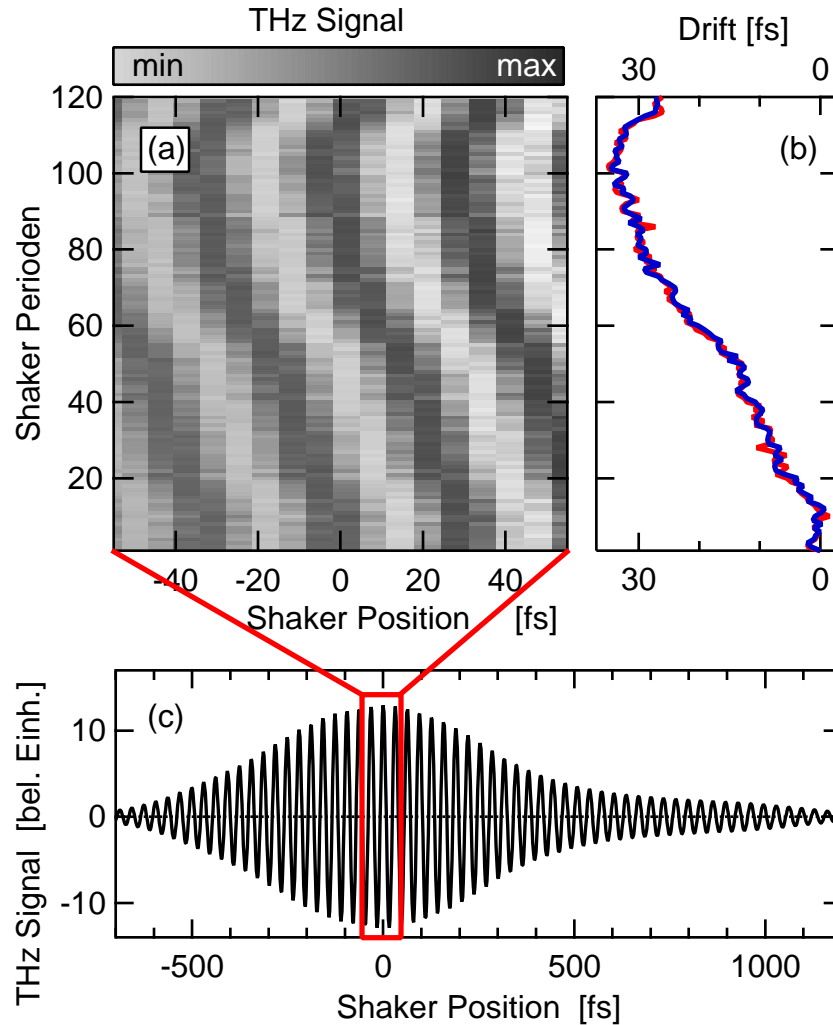


Abbildung 3.10: (a) Rohdaten $S_i(t_j)$ eines ca. 1 ps langen THz-Pulses mit einer Zentralfrequenz von 31.2 THz. Sie wurden durch elektro-optisches Abtasten des THz-Pulses mit dem Seed-Oszillator des kHz-Verstärkers aufgenommen. Die zeitliche Drift zwischen Anregungs- und Abfragepuls ist als Verschiebung der Maxima und Minima der THz-Wellenform deutlich erkennbar. (b) Drift zwischen Anregungs- und Abfragepuls, berechnet aus den Daten von (a) über die im Text beschriebene Methode (siehe Gl. (3.6)), in guter Übereinstimmung mit den Rohdaten. (c) Drift-korrigierte und gemittelte Rohdaten

Messperiode hängt mit dem Signal S_j der vorhergehenden Periode über

$$S_{j+1}(t) = S_j(t + \Delta t_{j,j+1}) \quad (3.5)$$

zusammen, wobei $\Delta t_{j,j+1}$ die zeitliche Drift der beiden Wellenformen darstellt. Über den Zusammenhang

$$\mathcal{F}\{S\}_{j+1}(\omega) = \mathcal{F}\{S\}_j(\omega) \exp(-i\omega \Delta t_{j,j+1}) \quad (3.6)$$

der Fouriertransformation bzgl. Verschiebung der Zeitachse lässt sich $\Delta t_{j,j+1}$ leicht bestimmen. In der Praxis wird die letzte Gleichung nach der Phase $\omega \Delta t_{j,j+1}$ aufgelöst und dann $\Delta t_{j,j+1}$ in den spektralen Bereichen mit ausreichender Signalintensität über eine lineare Regression bestimmt.

Das Ergebnis einer solchen Bestimmung der zeitlichen Drift wird in Abbildung 3.10(b) gegeben. Die Drift wird unabhängig voneinander für die beide Bewegungsrichtungen des Shakers bestimmt. Wie in Abbildung 3.10(b) zu sehen ist, stimmen beide hervorragend überein. Diese Eigenschaft der Auswertung dient als interner Konsistenztest der Driftbestimmung. Ist die zeitliche Drift zweier aufeinander folgende Shakerperioden $\Delta t_{j,j+1}$ ermittelt, ergibt sich die Drift bzgl. der ersten Periode $\Delta t_{1,k}$ durch

$$\Delta t_{1,k} = \sum_{j=1}^{k-1} \Delta t_{j,j+1}.$$

Die Korrektur der relativen zeitlichen Verzögerung der k -ten Periode erfolgt dann durch eine Multiplikation von $\mathcal{F}\{S\}_k(\omega)$ mit $\exp(i\omega \Delta t_{1,k})$. Ist diese Korrektur vollzogen, kann das Messsignal entweder im Frequenz- oder im Zeitraum über die Shakerperioden gemittelt werden. Falls das Zeitraum-Signal benötigt wird, erhält man dieses durch eine inverse Fouriertransformation; da das Frequenzgitter in Gleichung (3.9) äquidistant gewählt wurde, stellt dies nun kein Problem mehr dar.

Die doch beachtliche relative Drift der beiden Pulse zueinander von einigen 10 fs im Zeitraum von Minuten lässt sich vor allem durch kürzere Strahlwege stabilisieren. Auch eine bessere Temperaturstabilisierung des experimentellen Aufbaus und Schutz vor Luftturbulenzen sollten weiterhin zur Stabilisierung beitragen. Es sei jedoch hierzu erwähnt, dass Temperaturschwankungen im Labor während des Betriebs ± 1 Grad Celsius kaum übersteigen und für empfindliche Messungen fast der komplette Strahlweg zum Schutz vor Luftturbulenzen überdacht werden kann.

3.5 Nicht-äquidistante Fouriertransformation

Ein generelles, inhärentes Problem bei Benutzung einer schnellen optischen Verzögerungseinheit ist, dass die Messpunkte t_j , an denen das Messsignal $S(t_j)$ aufgenommen wird, nicht mehr äquidistant und gleichverteilt sind. Außerdem fallen sie für Hin- und Rückweg nicht notwendigerweise aufeinander. Da im hier behandelten Fall die Shakerbewegung mit dem Laser synchronisiert ist, sollte allerdings idealerweise für aufeinander folgende Shakerperioden gelten, dass $S_N(t_j) = S_{N+1}(t_j)$. Aufgrund langsamer thermischer Drifts ist aber auch das nicht immer gegeben.

Um mehrere Scans zu mitteln, ist es deshalb unabdingbar, die Messdaten auf gleiche Stützstellen zu interpolieren. Des Weiteren setzen manche Algorithmen, wie z.B. die Implementierung der diskreten Fouriertransformation als FFT (*engl.* fast fourier transformation) zwingenderweise ein äquidistantes Gitter t_j voraus. Um diese Algorithmen anwenden zu können, müssen die Messdaten somit auf ein äquidistantes Gitter interpoliert werden.

Verallgemeinert lässt sich das vorliegende Problem wie folgt formulieren: Es wird ein Verfahren gesucht, mit dem das kontinuierliche Signal $S : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C}$ aus den Messpunkten an beliebigen Stützstellen t_j rekonstruiert werden kann. Eine häufig angewandte Herangehensweise sind Interpolationsverfahren wie Spline- oder Polynom-Interpolation, allerdings ist die Anwendbarkeit solcher Verfahren für stark oszillierende Messsignale, wie sie hauptsächlich in der vorliegenden Arbeit auftreten, nicht immer offensichtlich. Auf der anderen Seite ist die Bandbreite der vorkommenden Frequenzen in Pump-Probe-Experimenten üblicherweise beschränkt. Allein schon aufgrund der endlichen Pulsdauer von Anregungs- und Abfragepuls ergibt sich eine obere Schranke ω_{max} der detektierbaren Frequenzen. Oft wird ω_{max} auch durch den Erzeugungs- oder Detektionsprozess der Messsignale bestimmt. In einem solchen Fall ist die Fourier-Interpolation [Mar01] das Mittel der Wahl, die im Folgenden kurz vorgestellt werden soll.

Sei $S(t)$ ein komplex-wertiges Signal, das nur im Zeitintervall $[T_1, T_2[$ von Null verschieden und für N Stützstellen $S(t_j), j \in [1, \dots, N]$ bekannt ist. Die Funktionen $\exp(-i m \Delta \omega t)$ mit $m \in \mathbb{Z}$ und $\Delta \omega = 2\pi/(T_2 - T_1)$ stellen eine vollständige orthogonale Basis für Funktionen $[T_1, T_2[\rightarrow \mathbb{C}$ dar, was bedeutet, dass das Signal S dargestellt werden kann als

$$S(t) = \sum_m a_m \exp(-i m \Delta \omega t), \quad (3.7)$$

wobei $t \in [T_1, T_2[$. Die Koeffizienten a_m hängen mit dem fourier-transformierten Signal $\tilde{S} = \mathcal{F}\{S\}$ über folgende Gleichung zusammen:

$$a_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \Delta \omega \mathcal{F}\{S\}(m \Delta \omega). \quad (3.8)$$

Als nächstes wird angenommen, dass das Signal S bandbreitenlimitiert ist, d.h. $\mathcal{F}\{S\}$

ist nur innerhalb des Frequenzintervalls $[\Omega_1, \Omega_2[$ von Null verschieden. Dies bedeutet, dass $a_m = 0$ für alle m mit $m < M_1 := \lceil \Omega_1 / \Delta\omega \rceil$ und $m > M_2 := \lfloor \Omega_2 / \Delta\omega \rfloor$ ist.

Damit erhält man, dass sowohl im Zeit- wie auch im Frequenzraum beschränkte Signale formal als Element eines $(M_2 - M_1 + 1)$ -dimensionalen Vektorraums (auch „approximation space“ genannt) aufgefasst werden können. Man kann also Gleichung (3.7) schreiben als

$$S(t) = \sum_{m=M_1}^{M_2} a_m \exp(-im\Delta\omega t). \quad (3.9)$$

Für die N bekannten Signalwerte $S(t_j)$ wird aus Gleichung (3.9) eine Matrixgleichung

$$\begin{pmatrix} S(t_1) \\ \vdots \\ S(t_N) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} z_1^{M_1} & \cdots & z_1^{M_2} \\ \vdots & & \vdots \\ z_N^{M_1} & \cdots & z_N^{M_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{M_1} \\ \vdots \\ a_{M_2} \end{pmatrix}, \quad (3.10)$$

wobei die z_j durch $z_j = \exp(-i\Delta\omega t_j)$ gegeben sind.

Im Falle reeller Signale gilt $\mathcal{F}\{S\}(-\omega) = \mathcal{F}\{S\}(\omega)^*$ und demnach auch $\Omega_1 = -\Omega_2$ und $M_1 = -M_2$. Hat man genau $N = M_2 - M_1 + 1$ Werte $S(t_j)$, so gibt es genau eine eindeutige Lösung für die a_m aus Gleichung (3.10).

Wie sich in der Praxis zeigte, ist die hier beschriebene Herleitung allerdings sehr anfällig für Rauschen. Dies lässt sich damit erklären, dass für stellenweise sehr dicht gepackte Stützstellen der Informationsgehalt abnimmt, was sich darin äußert, dass die Matrix in Gleichung (3.10) nahezu singular wird und die Koeffizienten a_m für die größten Werte von $|m|$ sehr empfindlich auf Rauschen reagieren. Eine Ausnahme ist der Fall äquidistanter Stützstellen, für den die Matrix aus Gl. 3.10 gut invertierbar bleibt und die Herleitung letztlich auf die bekannte diskrete Fouriertransformation hinausläuft, die mit dem FFT-Algorithmus berechnet werden kann.

Um die Rauschanfälligkeit im Falle nicht äquidistanter Stützstellen zu reduzieren, sollten erheblich mehr als die mindestens geforderten $N = M_2 - M_1 + 1$ Werte benutzt werden. Genauer gesagt, alle Zeitintervalle $\Delta t_j = |t_{j+1} - t_j|$ sollten die Nyquist-Bedingung erfüllen. Sie besagt, dass die Abtastrate eines Signals mindestens doppelt so groß wie die maximale, im Signal enthaltenen Frequenzkomponente sein muss. Damit erhält man ein stark überbestimmtes Gleichungssystem in Gl. 3.10, das mit sogenannten „least-square“-Verfahren gelöst werden kann (z.B. der Befehl `mldivide()` in MATLAB[®]).

In unseren Messungen wählten wir N meist so groß, dass die Koeffizienten a_m bei der Auswertung nicht mehr von N abhängig waren, d.h. bei weiterem Erhöhen von N sich nicht mehr änderten.

3.6 Optisches Transmissions- und Reflexions-Spektrometer

Optische Transmissions- oder Reflexionsmessungen gehören mit zu den ältesten spektroskopischen Verfahren. Im Wesentlichen ist eine stabile Lichtquelle erforderlich, mit der die zu untersuchende Probe beleuchtet wird, und ein geeigneter Detektor, um das transmittierte bzw. reflektierte Licht zu messen. Meist wird diese Messung dann mit einer bekannten Referenzprobe bzw. mit einer „leeren“ Messung ohne Probe verglichen, um die Effekte, die auf die Probe zurückzuführen sind, aus den Messdaten zu gewinnen.

Zeitaufgelöste Messungen transienter Transmissions- oder Reflexionsänderungen beruhen auf der gleichen Grundidee. Die Probe wird durch einen kurzen Lichtpuls optisch angeregt oder durch einen anderen geeigneten Prozess aus dem Gleichgewicht gebracht. Nachfolgend werden dann die pump-induzierten, transienten Änderungen in der Transmission bzw. Reflexion des Abtastpulses detektiert, die die Reaktion der Probe auf die Störung und die anschließend ablaufenden mikroskopischen Vorgänge zur Wiederherstellung des Gleichgewichtszustandes widerspiegeln. Als Referenz in solchen Messungen dient immer das Signal der nicht angeregten Probe S_0 .

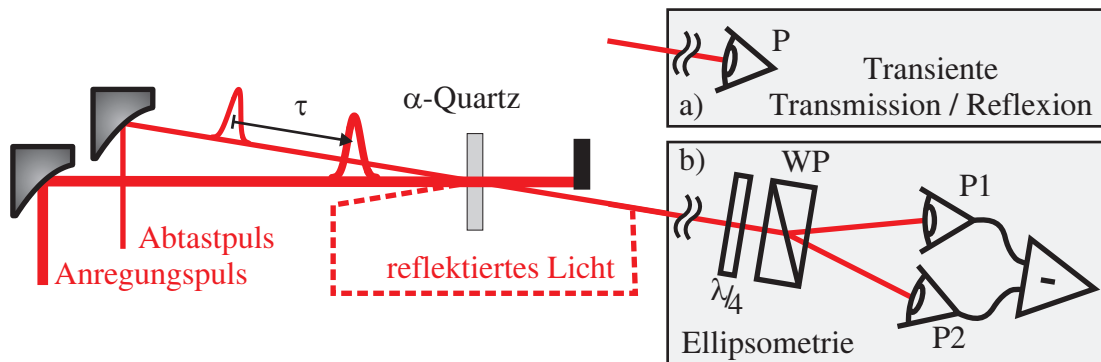


Abbildung 3.11: Schematischer Aufbau des optischen Transmissions- und Reflexionsspektrometers zur Detektion kohärenter Phononen in α -Quarz. Die Quarzprobe wird mit einem intensiven Laserpuls des 1 kHz-Verstärkersystems angeregt. Anschließend wird a) die transiente Transmission bzw. Reflexion des schwachen Abtastpulses aus dem Seed-Oszillator direkt mit einer Photodiode (P) detektiert oder b) die induzierte Elliptizität des transmittierten bzw. reflektierten Abtastpulses über eine Kombination aus $\lambda/4$ -Platte, Wollaston-Prisma (WP) und ein Paar abgeglichener Photodioden (P1 und P2) vermessen.

Abbildung 3.11 zeigt den schematischen Aufbau des optischen Transmissions- und Reflexionsspektrometers. Die Probe wird mit einem intensiven Laserpuls aus dem 1 kHz-Verstärkersystem angeregt. Zum Detektieren der transienten, pump-induzierten Änderungen der Probe werden die linear polarisierten fs-Pulse des Seed-Oszillators verwendet. Sie eignen sich hervorragend als Abtastpulse, da sie deutlich schwächer

sind als die intensiven Pulse des Verstärkersystems und damit keine weitere Störung des zu untersuchenden Systems bewirken. Des Weiteren haben sie eine Dauer von nur 12fs und sind extrem stabil bzgl. Schuss-zu-Schuss-Fluktuationen der Pulsenergie.

Das durch die Probe transmittierte bzw. von der Probe reflektierte Licht wird auf zwei unterschiedliche Weisen untersucht: Zum einen werden die Abtastpulse direkt auf eine Photodiode fokussiert. Damit kann die transiente Transmissions- bzw. Reflexionsänderung nach Anregung mit dem Pumpimpuls aufgezeichnet werden. Aus dem Messsignal $S(t)$ und dem Signal der nicht angeregten Probe S_0 ergibt sich dann die transiente Transmission (bzw. Reflexion) über

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{T - T_0}{T_0} = \frac{S - S_0}{S_0}. \quad (3.11)$$

Zum anderen kann mittels einer Kombination aus einer $\lambda/4$ -Platte, einem Wollaston-Prisma und einem Paar abgeglicher Photodioden die induzierte Elliptizität bestimmt werden. Dieses Verfahren wird später noch in Abschnitt 3.7 in Zusammenhang mit dem elektro-optischen Abtasten von THz-Pulsen ausführlich beschrieben, da das Vermessen der induzierten Elliptizität eines Abtastpulses integraler Bestandteil der feldaufgelösten Detektion von THz-Pulsen ist. Wie dort hergeleitet wird (Gl. (2.22)), erhält man die transiente, induzierte Elliptizität ϕ des Abtastpulses aus den Signalen der beiden Photodioden S_1 und S_2 über

$$\phi = \frac{S_1 - S_2}{S_1 + S_2}. \quad (3.12)$$

Aufgrund der viel höheren Repetitionsrate des Laseroszillators trifft nur einer von ≈ 75000 Abtastpulsen zusammen mit einem Anregungspuls aus dem Verstärkersystem auf die Probe. Um exakt nur diesen Puls zu detektieren, bedarf es einer schnellen Photodiode, die den 75 MHz Pulszug des Oszillators auflösen kann, und eines elektronischen Messfensters, das durch einen Boxcar-Integrator (Stanford SR250) zur Verfügung gestellt wird [Rei03]. Das Messsignal des Boxcar-Integrators wird dann mit einer Analog-Digital-Wandlerkarte mit dem Mess-Rechner aufgezeichnet. Das verwendete Messprogramm wird weiter unten in Abschnitt 3.7 beschrieben, es ist kompatibel mit beiden mit dem kHz-Verstärkersystem betriebenen Spektrometern für zeitaufgelöste optische Spektroskopie und für THz-Spektroskopie.

3.7 Aufbau der THz-Spektrometer

Die beiden im Rahmen dieser Arbeit verwendeten THz-Spektrometer folgen dem gleichen Grundprinzip und werden jeweils von einem der beiden in Abschnitt 3.2 dargestellten Lasersysteme betrieben. Entsprechend werden sie im Folgenden nach dem jeweiligen Laser benannt. Ein schematischer Aufbau ist in Abbildung 3.12 gegeben. Ein fs-Laserpuls wird in einen nichtlinearen Kristall fokussiert, der über Differenzfrequenzerzeugung THz-Strahlung emittiert. Diese wird durch zwei Parabolspiegel auf die Probe fokussiert, die durch einen weiteren, zeitversetzten fs-Anregungspuls optisch angeregt werden kann.

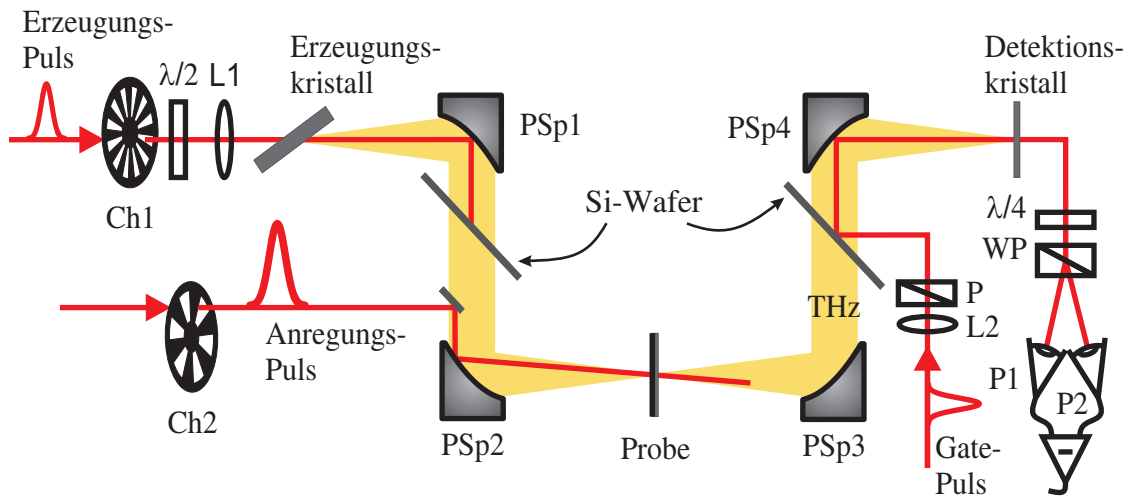


Abbildung 3.12: Schematischer Aufbau eines THz-Spektrometers. Emission des THz-Abtastpuls im Erzeugungskristall (über DFG des Erzeugungspulses). Die THz-Strahlung wird durch den Si-Filter (hochohmiger Si-Wafer) vom restlichen Erzeugungslight getrennt und durch die ersten beiden 90° Parabolspiegel PSp1 und PSp2 kollimiert und auf die Probe fokussiert. Die Detektion des THz-Pulses erfolgt im Detektionskristall über elektro-optisches Abtasten (siehe Text und Abschnitt 2.2.2). Die über den elektro-optischen Effekt (Pockels-Effekt) induzierte Elliptizität des Gate-Pulses wird anschließend über eine Kombination von $\lambda/4$ -Platte, Wollaston-Prisma (WP) und ein Paar abgeglichener Photodioden (P1 und P2) nachgewiesen. Die beiden Linsen L1 und L2 werden im MHz-Aufbau durch sphärischen Fokussierspiegel ersetzt, um unnötigen Chirp der 10 fs Laserpulse zu vermeiden.

Der durch die Probe transmittierte THz-Abtastpuls wird anschließend über zwei weitere Parabolspiegel kollinear mit einem dritten fs-Puls, dem sogenannten *Gate-Puls*¹, in einen Detektionskristall fokussiert. Durch das starke elektrische Feld des THz-Pulses wird über den Pockels-Effekt der Detektionskristall transient doppelbrechend, was dazu führt, dass der kollinear propagierende Gate-Puls elliptisch polarisiert wird. Die

¹Der Gate-Puls stellt ebenfalls einen Abtastpuls dar. Um bei den verschiedenen Abtastpuls keine Verwirrung aufkommen zu lassen, wird hier deshalb der englische Fachausdruck verwendet.

Variation der relativen zeitlichen Verzögerung zwischen Gate- und THz-Puls erlaubt es, so über die Detektion der Elliptizität des Gate-Pulses den THz-Puls feldaufgelöst zu vermessen. Dieses sogenannte elektro-optische Abtasten wird weiter unten noch ausführlich dargestellt.

Für das „MHz-Spektrometer“ oder „MHz-System“ stammen alle drei Teilstrahlen, der Erzeugungs-, Anregungs- und Gate-Strahl, von dem oben beschriebenen 75 MHz-Laseroszillator. Sie werden über Strahlteiler getrennt, 5% für den Gate-Puls, 85% für den Erzeugungspuls, die restlichen 10% zum Anregen der Probe.

Das „kHz-Spektrometer“ wird mit dem Verstärkersystem betrieben. Erzeugungs- und Anregungsstrahl sind Teile des verstärkten Strahls mit einer Repetitionsrate von 1 kHz. Als Gate-Pulse für das elektro-optische Abtasten werden die 25% des Seed-Oszillators verwendet, die vor dem Eingang in den Multipass-Verstärker abgezweigt werden.

Im Vergleich zum kHz-Aufbau zeichnet sich das MHz-Spektrometer besonders durch eine wesentlich höhere zeitliche Stabilität aus. Vor allem für Messungen der statischen dielektrischen Funktion ist dies wichtig. Hierbei müssen die Probe und eine Referenz ohne Probe gemessen werden, was nicht beliebig schnell hintereinander durchführbar ist. Innerhalb eines Zeitraums von wenigen Minuten ist das System jedoch ausreichend stabil. Aufgrund dieser höheren Stabilität wird das MHz-Spektrometer immer dann verwendet, wenn die Anregungsfluenz ausreicht. Werden allerdings intensive Anregungs- oder THz-Pulse benötigt, die eventuell sogar zum Anregen der Probe benutzt werden können, so ist der Einsatz des kHz-Spektrometers gefragt. Außerdem gibt es immer wieder Proben, die nicht bei den hohen Repetitionsraten des Laseroszillators gemessen werden können, entweder weil die Relaxationsprozesse in der Probe länger als die ~ 10 ns von einem Anregungspuls bis zum nächsten andauern oder weil z.B. aufgrund schlechter thermischer Leitfähigkeit die Probe die hohe mittlere Anregungsleistung des Oszillators nicht ableiten kann und verbrennt. In diesem Fall sind die ~ 10 ns nicht ausreichend, um die Probe wieder abzukühlen, was bedeutet, dass die Repetitionsrate der Anregungspulse reduziert werden muss.

Trotz des identischen Grundprinzips unterscheiden sich beide Spektrometer in vielen Details. Die technischen Unterschiede liegen vor allem in der Signal-Detektion und bei der rechnergestützten Datenaufnahme. Im Folgenden werden die einzelnen Komponenten der beiden THz-Spektrometer genauer beschrieben, wobei besonderer Augenmerk auf die Detailunterschiede der beiden Systeme gelegt werden soll.

Erzeugung breitbandiger THz-Pulse

Zur Erzeugung breitbandiger THz-Strahlung mittels DFG werden verschiedene nicht-lineare Kristalle eingesetzt. Für den Spektralbereich von 10 bis 40 THz ist es GaSe. Unterhalb von 10 THz weist GaSe allerdings starke Absorption aufgrund von Phononenresonanzen auf [Sch05a]. Für den Spektralbereich von 2 bis 8 THz wird als Erzeugungskristall stattdessen GaP verwendet und für den Bereich von 1 bis 3 THz

ZnTe. Bis auf eine kleine Lücke zwischen 8 und 10 THz lässt sich auf diese Weise der Frequenzbereich von 1 THz bis 40 THz vollständig abdecken.

Frequenzbereich	Erzeugungskristall		Detektionskristall	
1 bis 3 THz	ZnTe	300 μm	ZnTe	300 μm
2 bis 8 THz	GaP	250 μm	GaP	250 μm
10 bis 40 THz	GaSe	30 μm	ZnTe	10 μm

Tabelle 3.3: Übersicht der verschiedenen Kombinationen von Erzeugungs- und Detektionskristallen. (Detektion der THz-Pulse siehe nächster Abschnitt.)

Mit der $\lambda/2$ -Platte vor dem Erzeugungskristall kann die Polarisation der Laserpulse angepasst werden, für GaSe beträgt sie 45° relativ zum s, p -Koordinatensystem, welches durch den optischen Tisch definiert ist. Für ZnTe und GaP beträgt dieser Winkel 0° . Die erzeugte THz-Strahlung ist p -polarisiert. Der GaSe-Kristall kann um eine Achse parallel zum Lasertisch gedreht werden, um den Phasenanpassungswinkel θ zu optimieren, wie in Abbildung 2.3 (40) dargestellt.

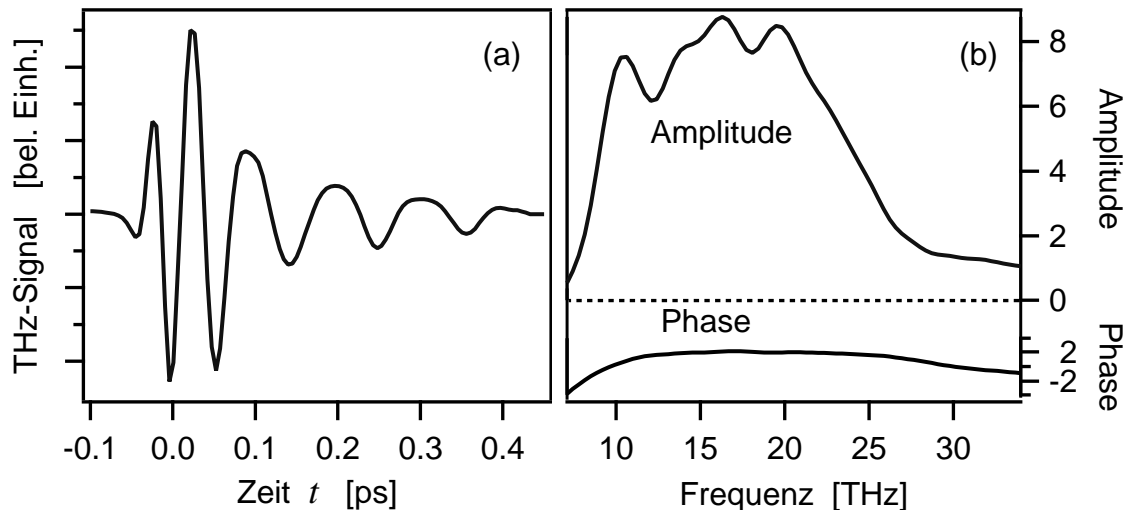


Abbildung 3.13: (a) Typischer breitbandiger in GaSe erzeugter THz-Puls, aufgenommen mit dem MHz-Spektrometer. Die Dauer der THz-Pulse liegt bei ~ 100 fs. (b) Spektrale Amplitude und Phase des THz-Pulses aus (a). Die spektrale Bandbreite beträgt ~ 15 THz, die spektrale Phase ist im wesentlichen flach, abgesehen von Verzerrungen unterhalb von 10 THz, hier nicht dargestellt. Diese Phasenverzerrungen sind auf Phononenresonanzen in GaSe zurückzuführen, die zu starken Brechungsindex-Variationen führen [Sch05a] und der Grund für die Oszillationen des elektrischen Feldes für $t > 0.1$ ps.

Im MHz-Spektrometer wird der Erzeugungsstrahl scharf in den nichtlinearen Kristall fokussiert, um möglichst viel THz-Strahlung zu emittieren. Im Erzeugungskristall besitzt der Fokus nur einen Durchmesser von $\approx 15 \mu\text{m}$. Im kHz-Spektrometer muss der Erzeugungskristall vor dem Fokus des Erzeugungsstrahls platziert werden, da hier die verstärkten Pulse zu viel Intensität besitzen und den Kristall sonst zerstören könnten.

Abbildung 3.13 zeigt einen typischen breitbandigen in GaSe erzeugten THz-Puls, sowie seine spektrale Amplitude und Phase. Der THz-Puls hat eine Pulsdauer von ungefähr 100 fs. Die für Zeiten $t > 0.1 \text{ ps}$ folgenden Oszillationen stammen von Verzerrungen der spektralen Phase unterhalb von 10 THz. Diese Phasenverzerrungen werden durch die starken Brechungsindexänderungen in GaSe im sogenannten Reststrahlenband hervorgerufen.

THz-Detektion

Wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, induziert das elektrische Feld des THz-Pulses über den elektro-optischen Effekt im Detektionskristall eine feldabhängige Doppelbrechung, die durch den kollinear propagierenden Gate-Puls detektiert werden kann. Das aus dem Detektionskristall austretende Licht ist nach Gleichung (2.22) elliptisch mit der Elliptizität φ polarisiert. Zur Messung der Elliptizität wird nach dem Detektionskristall mit einer $\lambda/4$ -Platte das elliptisch polarisierte Licht in linear polarisiertes umgewandelt, das um den Winkel ϕ ($\phi \ll 1$) gedreht ist (siehe Abbildung 3.14). Die Differenz der beiden fast gleichen Amplituden in x- und y-Richtung beträgt gerade $E_x^{(1)} + E_y^{(1)}$. Im Anschluss an die $\lambda/4$ -Platte werden die beiden Komponenten E'_x und E'_y durch ein Wollaston-Prisma räumlich getrennt und über zwei baugleiche Photodioden vermessen. Die $\lambda/4$ -Platte und das Wollaston-Prisma werden so justiert, dass ohne anliegendes elektrisches Feld des THz-Pulses das Signal beider Photodioden gleich groß ist und damit die Differenz Null ergibt. Dann gilt [Nöt07]

$$\frac{|E'_x|^2 - |E'_y|^2}{|E'_x|^2 + |E'_y|^2} = \phi \quad (3.13)$$

Man erhält also ein Messsignal, das direkt proportional zur Elliptizität des Gate-Pulses nach dem Detektionskristall ist. Die Elliptizität ist nach Gleichung (2.20) proportional zum THz-Feld. Durch schrittweises Verfahren der relativen zeitlichen Verzögerung zwischen THz- und Gate-Puls kann so schließlich der gesamte THz-Puls feldaufgelöst vermessen werden.

Für zeitaufgelöste Messungen ist nach Anregung der Probe sowohl im MHz- wie auch im kHz-Aufbau der Photostrom der Photodioden proportional zu

$$S \propto S_0 + \Delta S + O. \quad (3.14)$$

Der Term S_0 ist das Signal des elektrischen Feldes des THz-Pulses in Abwesenheit

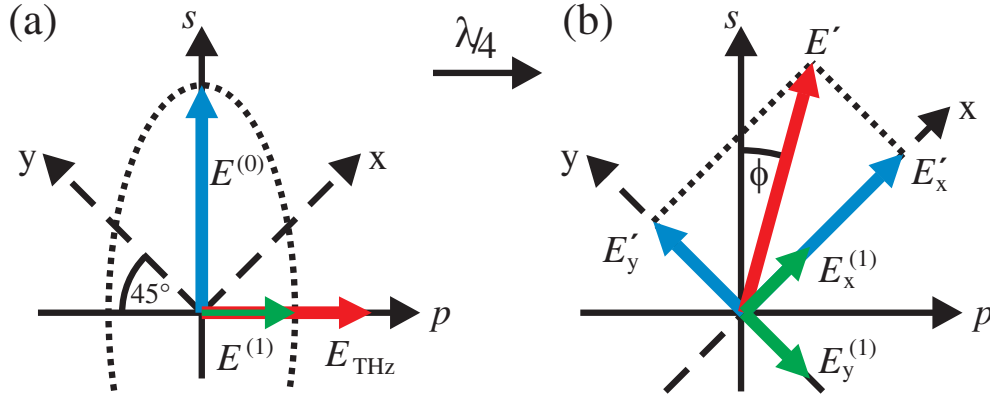


Abbildung 3.14: Schematische Darstellung der elektrischen Felder (a) vor und (b) nach der $\lambda/4$ -Platte. Der Detektionskristall ist so ausgerichtet, dass seine Hauptachsen x und y gegenüber dem s - p -System um 45° gedreht sind. Teil (a) zeigt die Amplitude $E^{(0)}$ des s -polarisierten einfallenden Gate-Pulses sowie die Amplitude E^{THz} des zu messenden p -polarisierten THz-Feldes. Der aufgrund des elektro-optischen Effektes gegenüber dem einfallenden Feld um $\pi/2$ phasenverschobene nichtlineare Korrekturterm $E^{(1)}$ prägt dem Feld eine Elliptizität auf (siehe dazu Gl. (2.20) und Abschnitt 2.2.2). Die Phasenverschiebung wird anschließend durch die $\lambda/4$ -Platte aufgehoben. Das resultierende elektrische Feld ist linear polarisiert mit einer leichten Neigung aus der s -Richtung. Man erhält zwei fast gleiche Amplituden in x - und y -Richtung, deren Differenz gerade $E_x^{(1)} + E_y^{(1)}$ beträgt. Teile der Abbildung aus [Nöt07]

des Anregungspulses; ΔS beschreibt die pump-induzierte Änderung des THz-Feldes in der Probe. Der langsam variierende Untergrund O wird von Drifts des gesamten Aufbaus hervorgerufen, was dazu führen kann, dass auch ohne das Vorhandensein eines THz-Feldes ein Photodiodensignal gemessen wird. Ziel ist es, beide Signale S_0 und ΔS gleichzeitig zu messen.

Im MHz-Aufbau wird der THz-Strahl durch einen Chopper mit der Frequenz $f_1 \approx 9$ kHz moduliert, ein zweiter Chopper moduliert den Anregungsstrahl mit der Frequenz $f_2 \approx 70$ Hz. Formal lassen sich die Chopper durch Modulationsfunktionen M_1 und M_2 beschreiben, mit denen das entsprechende Signal multipliziert wird. Das elektrische Signal aus Gleichung (3.14) der Photodioden (Standard Si-Photodioden reichen hier aus, um die 9 kHz Modulation aufzulösen) wird dann zu

$$S \propto M_1 (S_0 + M_2 \Delta S) + O. \quad (3.15)$$

Dieses Signal wird nun zur Detektion in einen Lockin-Verstärker (Stanford Research SR830) eingespeist, der als spektraler Bandpass-Filter arbeitet und jegliches Rauschen außerhalb seines Bereichs um f_1 unterdrückt. Das Filterband ist wesentlich breiter als f_2 gewählt, so dass das Ausgangssignal nach wie vor mit M_2 moduliert ist. Selbiges wird an einen zweiten Lockin-Verstärker weitergereicht, dessen Bandpass-Filter auf einen Bereich um f_2 eingestellt ist. Beide Lockin-Verstärker werden von einem Messrechner

über das IEEE-488 Interface (GPIB) bei einer Samplingrate von 512 Hz ausgelesen. Anschließend können beide Signale $S_0 + \Delta S/2$ und $\Delta S/2$ noch numerisch im Rechner gemittelt werden.

Im kHz-Aufbau wird, wie schon beim Reflexions- und Transmissions-Spektrometer beschrieben, der *Seed*-Oszillator des Verstärkersystems als Gate-Strahl verwendet und nicht der verstärkte Laserstrahl selbst. Auch hier sind die Gründe dafür folgende:

Die Oszillatorpulse haben eine Dauer von 12 fs und eine sehr gute Schuss-zu-Schuss-Stabilität, die Energiefluktuation beträgt nur $\approx 10^{-3}$. Damit sind sie deutlich kürzer und stabiler als die verstärkten Laserpulse, was zu einer Verbesserung des Signal-zu-Rauschverhältnisses führt. Außerdem können so die Verstärkerpulse mit dem Dazzler geformt und optimiert werden, ohne dass es einen Effekt auf die Gate-Pulse hat. Wie schon in Abschnitt 3.6 erwähnt, ist aufgrund der stark unterschiedlichen Repe-titionsraten von Gate- und THz-Pulsen der Einsatz schneller Photodioden und ein elektronisches Messfenster nötig, um den relevanten Gate-Puls zu detektieren. Dies geschieht mittels eines Boxcar-Integrator (Stanford SR250) [Rei03].

Anders als im MHz-Aufbau wird ein mögliches Untergrundsignal O im kHz-Aufbau durch eine passive elektronische Schaltung, bestehend aus einer elektronischen Verzögerungsstrecke und einem Strominverter, stark unterdrückt. Hier wird das Photodioden-Signal eines Oszillatorpulses von dem des nachfolgenden Pulses abgezogen und damit das sich langsam verändernde Untergrundsignal automatisch korrigiert.

Für Pump-Probe-Messungen wird mit einem Chopper jeder zweite Pumpimpuls des Verstärkers blockiert, so dass der Boxcar-Integrator dann alternierend die Signale S_0 und $S_0 + \Delta S$ misst.

Da auch der Signalausgang des Boxcar-Integrators selbst ein Rauschen aufweist, wird mit einer schnellen Analog-Digital-Wandlerkarte (National Instruments PCI-MIO-16E4) der Signalausgang des Boxcars mit maximal möglicher Samplingrate ausgelesen, die Messwerte eines Laserschusses werden anschließend gemittelt. Dadurch kann das Signalrauschen des Boxcar-Integrators auf einen vernachlässigbaren Wert gedrückt werden.

Details der rechnergestützten Datenerfassung

Die gesamte Mess-Software ist in LabVIEW (National Instruments) geschrieben. Unterprogramme, die die Ansteuerung der verschiedenen Geräte bewerkstelligen, werden in dieser Programmiersprache vom Hersteller meist mitgeliefert und können direkt integriert werden. Dies beinhaltet Analog-Digital (AD)/Digital-Analog (DA)-Wandler, diverse mechanische Verschiebetische und die Kommunikation über IEEE-488.

Für das MHz-Spektrometer muss die Mess-Software „nur“ das Zusammenspiel der einzelnen Komponenten richtig koordinieren und die eingelesenen Daten mitteln und abspeichern. Dazu stehen verschiedene Messmodi zu Verfügung, ein schneller Justierbetrieb, das einfache Verfahren einer optischen Verzögerungsstrecke sowie ein voller

Pump-Probe-Scan, der zu einem zweidimensionalen Datensatz führt, da für jede relative zeitliche Verzögerung zwischen Anregungs- und THz-Abtastpuls der THz-Puls über elektro-optisches Abtasten vermessen wird.

Die Datenerfassung im kHz-Aufbau ist etwas aufwändiger, sie wird im wesentlichen von zwei AD-Karten bewerkstelligt. Beide sind mit dem gesamten Lasersystem synchronisiert, der Laseroszillator dient hier, wie in Abschnitt 3.4.1 beschrieben, als Uhr für die Sampling- bzw. Updaterate der AD-Karten. Ein Start-Trigger definiert den Umkehrpunkt des Shakers und damit den Start einer Messung. Die eine der AD-Karten dient zum Ansteuern des Shakers und zum ständigen Aufnehmen und Auswerten des Interferogramms zur Positionsbestimmung des Shakers.

Die zweite AD-Karte dient zum Aufnehmen der THz-Signale. Sie liefert die Daten für das Hauptmessprogramm, das auch die weiteren Komponenten des Spektrometers, die beiden optischen Verzögerungsstrecken für Anregungs- und Gate-Strahl, steuert. Beide Messprogramme laufen unabhängig voneinander auf zwei unterschiedlichen Rechnern, die aktuelle Shakerposition wird über eine Netzwerkverbindung zwischen ihnen ausgetauscht.

Neben der Datenerfassung und Organisation der Spektrometerkomponenten bietet das Hauptmessprogramm eine Reihe von Echtzeit-Analyse-Möglichkeiten, wie z.B. die in Abschnitt 3.5 beschriebene nicht-äquidistante Fouriertransformation. Da der Shaker vor allem für Justagezwecke meist mit 1 – 2 Hz betrieben wird, steht damit das Spektrum der THz-Pulse mit einer Updaterate entsprechend der Shakerfrequenz zur Verfügung. Dies bietet für die Justage und Optimierung des THz-Aufbaus ganz neue Möglichkeiten und einen ungeheuren Komfort. Der Nutzer ist damit in der Lage, die THz-Pulse nicht nur wie üblich hinsichtlich der Spitzenfeldstärke zu optimieren, sondern auch in Bezug auf die spektrale Form ist das Ergebnis neuer Spektrometeinstellung sofort sichtbar; sogar die Erzeugung speziell geformter THz-Pulse durch Pulsformung der Erzeugungspulse mit dem akusto-optischen Modulator im Verstärkersystem, der über ein Interface direkt aus dem Hauptmessprogramm angesteuert werden kann, ist innerhalb vertretbarer Zeit machbar. Siehe hierzu Kapitel 6.

Der Aufwand, die ganze Datenerfassung auf zwei Rechnern laufen zu lassen und zwei AD-Karten miteinander zu synchronisieren, ist notwendig, da sowohl für das Aufnehmen des Interferogramms zur Bestimmung der Shakerposition und dessen Auswertung als auch für das schussaufgelöste Auslesen des Boxcar-Integrators und die Berechnung der nicht-äquidistanten Fouriertransformation die maximal mögliche Samplingrate der jeweiligen AD-Karte nötig ist und beide Vorgänge viel Rechenkapazität erfordern. Erst mit den heute verfügbaren 4-Kern Prozessoren wäre es für einen einzelnen Rechner möglich, diese Aufgabe in Echtzeit und auch für große Shakeramplituden stabil auszuführen, ohne die kontinuierliche Datenerfassung bei einer Messung zu gefährden.

Parameter	MHz-Spektrometer	kHz-Spektrometer
Wiederhol-Rate	75 MHz	1 kHz
elektrische Spitzenfeldstärke des THz-Pulses im Fokus	$\sim 100 \text{ V cm}^{-1}$	bis zu 500 kV cm^{-1}
THz Pulsdauer	$\approx 100 \text{ fs}$	$\approx 100 \text{ fs}$
THz Spektrum	10 bis 30 THz	10 bis 25 THz
THz-Fokus Durchmesser auf der Probe	$50 \mu\text{m}$ (Intensität FWHM)	$50 \mu\text{m}$ (Intensität FWHM)
Signal-zu-Rauschverhältnis	bis zu $10^4 \text{ Hz}^{-1/2}$	bis zu $10^3 \text{ Hz}^{-1/2}$

Tabelle 3.4: Technische Daten der beiden THz-Spektrometer im Überblick (siehe dazu auch Ref. [Kam05a]).

3.7.1 Von den Messdaten zur dielektrischen Funktion

Das Ziel eines jeden THz Transmissionsexperiments ist die Bestimmung der komplexen dielektrischen Funktion $\varepsilon(\omega)$. Wie generell für Transmissionsspektroskopie üblich, wird hierzu die Antwort der zu untersuchenden Probe $S(t)$ mit der einer bekannten Referenzprobe $S_{ref}(t)$ verglichen.

In Gleichung (2.12) wurde gezeigt, dass sich das elektrische Feld des THz-Abtastpulses nach Transmission durch die Probe (Dicke d , Brechungsindex $n(\omega)$) und durch das Substrat (D , n_2) schreiben lässt als

$$E_{\text{Probe}}(z = d + D + 0^+, \omega) = E_{\text{ein}}(t_{01} e^{ikd} t_{12} M e^{iksD} t_{20}), \quad (3.16)$$

wobei der Faktor M die Vielfachreflexionen innerhalb der Probe beschreibt (siehe Gleichung (2.13)). Für die Referenzmessung E_{Ref} wird neben der zu untersuchenden Probe gemessen, es gilt also die gleiche Formel, aber anstatt der Probe wird einfach nur eine Schicht Luft mit $n_{\text{Luft}} = 1$ der gleichen Dicke gemessen.

Statische Messdaten

Streng genommen wird durch das elektro-optische Abtasten eines THz-Pulses *nicht* das elektrische Feld direkt hinter der Probe gemessen. Stattdessen wird die Elliptizität des Gate-Pulses ϕ bestimmt, die von der durch das elektrische Feld des THz-Pulses induzierten Doppelbrechung im Detektionskristall herrührt. Beschreibt man die Antwort der Probe mit $R(\omega)$, die Propagation des THz-Pulses von der Probe bis zum

Detektionskristall mit R_P und den Detektionsprozess selbst mit R_D , so gilt

$$S_{\text{Probe}}(\omega) = E_{\text{ein}}(\omega) R(\omega) R_P(\omega) R_D(\omega) = E_{\text{ein}}(\omega) R(\omega) R_{\text{PD}}(\omega) \quad (3.17)$$

und analog für die Referenzmessung. Dividiert man die beiden fouriertransformierten Signale $S(t)$ und $S_{\text{Ref}}(t)$ durcheinander, fallen sämtliche Spektrometer-bezogene Größen wie R_P und R_D weg und übrig bleibt nur

$$\begin{aligned} Q &= \frac{S_{\text{Probe}}}{S_{\text{Ref}}} = \frac{E_{\text{ein}}(\omega) R(\omega) R_{\text{PD}}(\omega)}{E_{\text{ein}}(\omega) R_{\text{Ref}}(\omega) R_{\text{PD}}(\omega)} \\ &= \frac{t_{01} e^{i k d} t_{12} M e^{i k_S D} t_{20}}{e^{i k_0 d} t_{02} e^{i k_S D} t_{20}} = \frac{t_{01} e^{i k d} t_{12} M}{e^{i k_0 d} t_{02}}. \end{aligned} \quad (3.18)$$

Die letzte Gleichung enthält die gesuchte Größe $\varepsilon = n^2$ der Probe in den Exponential-Termen und in den entsprechenden Fresnelkoeffizienten. Im Allgemeinen lässt sich deswegen ε aus der Gleichung nur numerisch bestimmen. Für einen dünnen Probenfilm gilt jedoch $|\delta| = |k d| = |\omega n d / c| \ll 1$, so dass man den Exponentialterm mit $\exp(i\delta) \approx 1 + i\delta - \delta^2/2$ nähern kann. Damit lässt sich die Gleichung analytisch lösen. Einsetzen der expliziten Ausdrücke für die Fresnelkoeffizienten und Auflösen nach ε liefert einen Ausdruck für die dielektrische Funktion der Probe [Sch05a, Kam05a]

$$\varepsilon(\omega) = -\frac{c}{\omega d} \frac{2 n_0 / Q^* + i \frac{\omega d}{c} n_0 n_2 - (n_0 + n_2)}{i + (n_0 + n_2) \frac{\omega d}{c}}. \quad (3.19)$$

In den genannten Referenzen wird statt $Q^* = \frac{n_0 + n_2}{n_0} e^{i k_0 d} Q$ direkt Q ohne den zusätzlichen Faktor verwendet wurde. Dieser Faktor stammt aus einer genaueren Betrachtung der Referenzmessung und berücksichtigt die veränderten Transmissionskoeffizienten durch die Referenzprobe.

Die letzte Gleichung wird in der vorliegenden Arbeit auch als „Dünnschicht-Formel“ bezeichnet. Sie ist exakt bis zur zweiten Ordnung in δ und stellt damit eine Verbesserung zu der sonst in der Literatur üblichen Dünnschicht-Formel erster Ordnung dar [Ave02].

Durch den Wegfall der Spektrometer-abhängigen Größen R_P und R_D ergeben sich weitere Vorteile: die Messdaten hängen nicht mehr von äußeren Parametern ab, wie z.B. der aktuellen Luftfeuchtigkeit im Labor, die in R_P mit eingeht, sie sind unabhängig vom verwendeten Detektionskristall und langsame Intensitätsschwankungen des Erzeugungs- und Gate-Pulses heben sich auf, ebenso wie langsame zeitliche Drifts zwischen THz- und Gate-Puls. Im letzteren Fall kürzen sich die im Frequenzraum resultierenden Phasenfaktoren bei der Division S/S_{Ref} gegenseitig weg.

Die Phasenfaktoren $\exp(i k_S D)$ aufgrund der Transmission durch das Substrat in Gleichung (3.16) sind für Probe und Referenzmessung nur dann identisch, wenn die Dicke des Substrats genau gleich für beide Messungen ist. Wir benutzen speziell polierte Diamantsubstrate, die sich durch eine besonders homogene Dicke auszeichnen. Test-

messungen für verschiedene Stellen auf leeren Diamantsubstraten ergaben, dass tatsächlich der Einfluss der Dicke auf die Phasenfaktoren nur einen vernachlässigbaren Einfluss zeigen. Trotz allem werden für statische Messungen immer mehrere Referenzmessungen an verschiedenen Stellen aufgenommen und anschließend der Mittelwert gebildet.

Pump-induzierte Messdaten

Regt man die Probe zum Zeitpunkt t mit einem kurzen Anregungspuls an, führt dies im Allgemeinen zu Änderungen der dielektrischen Funktion, die durch einen THz-Abtastpuls zu einem späteren Zeitpunkt $t+\tau$ detektiert werden können. Für eine dünne Probe (verglichen zur Wellenlänge des THz-Abtastpulses) und homogene Anregung kann die pump-induzierte Antwort der Probe zum Zeitpunkt τ nach der Anregung im Rahmen der sogenannten „general linear response theory“ [Czy04] wie folgt dargestellt werden [Kam05a]

$$\Delta R_{\Omega}(\omega - \Omega) = \frac{\Delta E_{\Omega}(d + D + 0^+, \omega)}{E_{\text{ein}}(\omega - \Omega)} = \frac{i\omega}{2cn_0} R_{\infty}(\omega) R_{\infty}(\omega - \Omega) d \Delta \varepsilon_{\tau}(\omega - \Omega). \quad (3.20)$$

$R_{\infty}(\omega)$ ist die Antwort der ungestörten Probe vor der Anregung, gegeben durch Gleichung (3.18) mit $e^{ikd} = 1$ (aufgrund der dünnen Probe). Wie im statischen Fall erhält man den Zusammenhang zwischen Messsignal $\Delta S_{\Omega}(\omega)$ und dem elektrischen Feld $\Delta E_{\Omega}(\omega)$ direkt hinter der Probe, gegeben durch Gleichung (3.20), über

$$\Delta S_{\Omega}(\omega) = \Delta E_{\Omega}(\omega) R_{\text{PD}}(\omega) = E_{\text{inc}}(\omega - \Omega) \Delta R_{\Omega}(\omega - \Omega) R_{\text{PD}}(\omega).$$

Als Referenzsignal dient das Signal der nicht angeregten Probe aus Gleichung (3.17), was auf

$$\Delta R_{\Omega}(\omega - \Omega) = R_{\infty}(\omega) \Delta Q_{\Omega}(\omega) \frac{E_{\text{ein}}(\omega)}{E_{\text{ein}}(\omega - \Omega)} \quad (3.21)$$

führt. Das heißt, die pump-induzierten Effekte in der Probe modulieren das einfallende elektrische Feld bei Frequenzen Ω , so dass in der letzten Gleichung E_{ein} nicht mehr automatisch wegfällt. Unter Beachtung der Propagation von der Probe zum Detektor und der Detektorantwortfunktion ist es im Prinzip möglich, aus dem THz-Signal S das elektrische Feld hinter der Probe zu rekonstruieren [Nëm02, Nöt07], allerdings ist dies für die in der vorliegenden Arbeit dargestellten Messungen nicht nötig: Aufgrund der großen Bandbreite von einigen 10 THz hat das einfallende elektrische Feld E_{ein} ein sehr flaches Spektrum und der letzte Faktor in Gleichung (3.21) ist nahezu 1, so dass er weggelassen werden kann [Kam05a].

Mit dieser Vereinfachung erhält man $\Delta R_{\Omega}(\omega - \Omega) \approx R_{\infty}(\omega) \Delta Q_{\Omega}(\omega)$ und damit wird schließlich aus Gleichung (3.20) folgender Ausdruck für die pump-induzierte dielektri-

sche Funktion

$$\Delta\varepsilon_{\Omega}(\omega) = \frac{2cn_0(\omega + \Omega)}{i(\omega + \Omega)dR_{\infty}(\omega)}\Delta Q_{\Omega}(\omega + \Omega) \quad (3.22)$$

mit der aus den Messdaten gewonnenen Funktion

$$\Delta Q_{\Omega}(\omega) = \frac{\Delta S_{\Omega}(\omega)}{S_{\infty}(\omega)}. \quad (3.23)$$

Die Messdaten wurden hierfür bzgl. beider Zeitachsen t und τ fouriertransformiert, was einen Wechsel der Variablen $t \rightarrow \omega$ und $\tau \rightarrow \Omega$ zur Folge hat.

Entsprechend der Bezeichnung für Gleichung (3.19) spricht man auch hier von der Dünnschicht-Formel für die pump-induzierte dielektrische Funktion.

3.8 Kryostat für Tieftemperatur-Messungen

Ein wichtiger experimenteller Parameter zur Bestimmung der Wechselwirkung fundamentaler Anregungen in Festkörpern ist die Temperatur. Vor allem Streuprozesse mit Phononen sind stark temperaturabhängig und lassen sich so durch Variation der Proben temperatur identifizieren.

Für temperaturabhängige Messungen vom Tieftemperaturbereich bis zu Raumtemperatur [4, ..., 310] K steht ein Durchfluss-Kryostat (KONTI-Kryostat für Mikroskope der Firma CryoVac, Troisdorf) zur Verfügung [Cry]. Für Untersuchungen der Probe mit THz-Spektroskopie müssen die Fenster des Kryostaten sowohl für THz- wie auch für sichtbare Strahlung transparent und möglichst dünn sein, damit durch sie weder die Anregungspulse noch die THz-Messung gestört werden. Aufgrund der begrenzten Dicke ist auch der mögliche Durchmesser der Fenster eingeschränkt. Deshalb müssen sie so nahe wie möglich an der Probe platziert werden, da sie sonst den stark divergenten THz-Abtaststrahl abschneiden (siehe auch Abbildung 3.15).

Aus diesem Grund wurden die beiden Deckel auf der Vorder- und Rückseite des Kryostaten neu angefertigt und mit herausnehmbaren, angepassten Fenstereinsätzen versehen (siehe schematische Abbildung 3.15). Dies hat den Vorteil, dass der Kryostat ohne Fenster in das THz-Spektrometer eingebaut werden kann. Durch die zusätzlichen Kryostat-Fenster im Strahlengang verändert sich der zeitliche und räumliche Überlapp der Pulse auf der Probe und im Detektionskristall. Werden die Fenster einzeln hinzugefügt, vereinfacht sich das Justieren des Aufbaus beträchtlich, da nicht auf einmal die gesamten Änderungen korrigiert werden müssen. Der gesamte Kryostat lässt sich zur Positionierung der Probe durch Mikrometerschrauben in allen drei Raumrichtungen justieren.

Der Probenhalter, bestehend aus einem Kupferblock, wurde ebenfalls neu angefertigt und an die Fenstereinsätze und die Diamant-Probensubstrate angepasst; er ist in direktem thermischen Kontakt mit dem Kühlkörper des Kryostaten. Als Kühlmittel kann wahlweise flüssiger Stickstoff oder flüssiges Helium verwendet werden. Die Temperaturmessung erfolgt am Kühlkörper über eine Si-Diode. Durch einen regelbaren Volumendurchfluss im Abgasstrom kann der Kühlmitteldurchsatz reguliert werden, die Steuerung der Temperatur erfolgt mit einer PID-geregelten Heizung. Die Messungenauigkeit der Temperaturmessungen wurde experimentell [Sch08] auf $\approx \pm 1$ K zwischen gemessenem Wert und Proben temperatur bestimmt. Die auf thermische Ausdehnung zurückzuführende Verschiebung der Probe bewegt sich laut Herstellerangaben im Bereich von etwa $2 \mu\text{m}$, sie kann für die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente vernachlässigt werden.

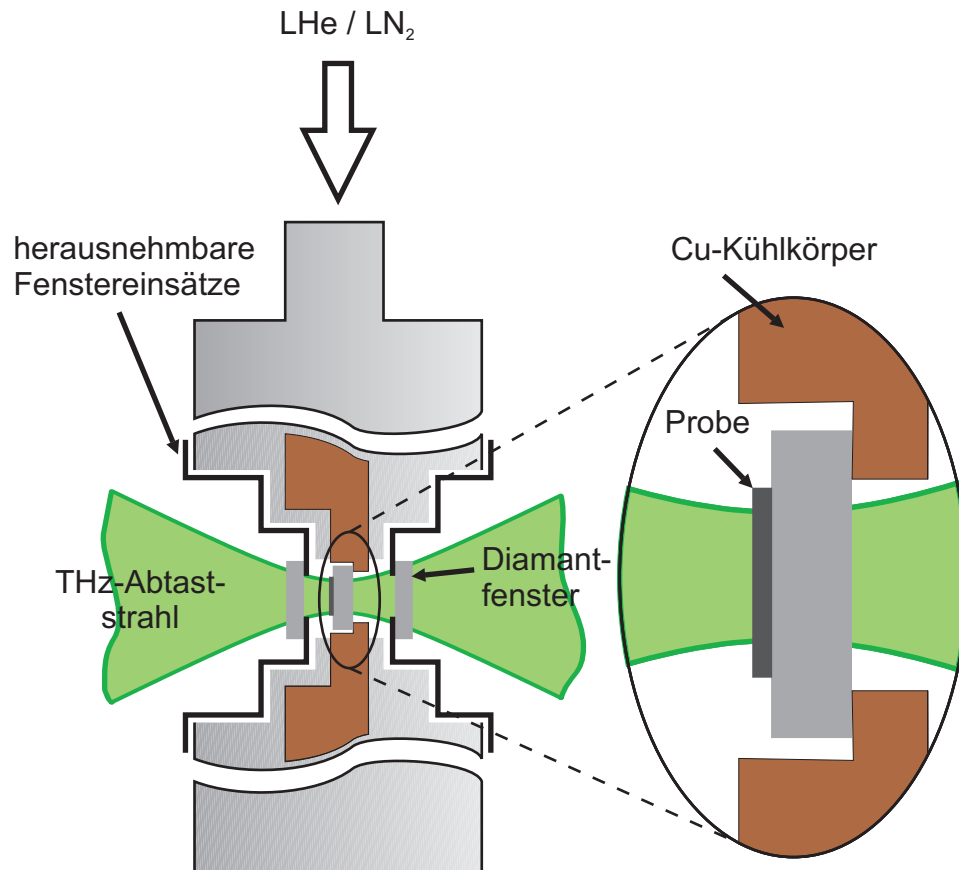


Abbildung 3.15: Schematische Darstellung des Durchfluss-Kryostaten, sowie der herausnehmbaren Fenstereinsätze.

4 Phonon-Phonon-Streuung in α -Quarz

Phononen treten im Infraroten mit Licht über sogenannte IR-aktive Phononen in Wechselwirkung. Dabei bestimmen sie im entsprechenden Frequenzbereich entscheidend die optischen Eigenschaften eines Festkörpers. Außerdem spielen Phononen für ultraschnelle Prozesse in Festkörpern aufgrund ihrer Wechselwirkung mit Elektronen und anderen Phononen bei der Energierelaxation eine wichtige Rolle.

Daneben kann die nichtlineare Wechselwirkung ultrakurzer Laserpulse mit Materie zur Erzeugung kohärenter Phononen führen. Sie stellen quantenmechanische Zustände dar, die unserer klassischen Anschauung von dreidimensionalen Wellen sehr nahe kommen und bieten eine gute Möglichkeit, die Kopplung der angeregten Phononen an andere fundamentale Anregungen im Einzelnen zu studieren.

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zu kohärenten Phononen in α -Quarz vorgestellt. Im ersten Teil werden die elektronischen und phononischen Eigenschaften von α -Quarz beschrieben, außerdem wird auf den Anregungsmechanismus der kohärenten Phononen näher eingegangen. Der zweite Teil behandelt dann die ultraschnelle Dynamik der angeregten kohärenten Phononen. Durch Variation verschiedener experimenteller Parameter, wie z.B. der Anregungsfluenz oder der Proben temperatur, konnte die Wechselwirkung der kohärenten Phononen mit ihrer Umgebung näher untersucht werden.

Erste Arbeiten zu kohärenten Phononen in α -Quarz wurden an der Freien Universität von Alexander Grujic durchgeführt, allerdings stand zu diesem Zeitpunkt das neue Transmissions- und Reflexions-Spektrometer noch nicht zur Verfügung. Alle in dieser Arbeit gezeigten Daten wurden durch Messungen mit dem neuen experimentellen Aufbau gewonnen.

Eine Veröffentlichung der Ergebnisse dieses Kapitels bei Physical Review B ist in Vorbereitung.

4.1 Motivation

Für die ultraschnelle Dynamik in Festkörpern nach einer optischen Anregung spielen Wechselwirkungsprozesse der Phononen mit anderen fundamentalen Anregungen eine wichtige Rolle: sowohl die Elektron-Phonon-Wechselwirkung als möglicher Kanal zur Energierelaxation, als auch die anharmonische Phonon-Phonon-Wechselwirkung. Sie bestimmen die Dynamik der Thermalisierung des Systems und die Rückkehr in den Grundzustand nach Anregung. Die theoretische Behandlung der verschiedenen Anregungs-Freiheitsgrade eines Festkörpers beginnt meistens in der Vereinfachung des komplexen Vielteilchenproblems mit der Born-Oppenheimer-Näherung zur Trennung der elektronischen und der Kernfreiheitsgrade sowie mit der harmonischen Näherung des bindenden Gitterpotentials zur Beschreibung der möglichen Schwingungszustände des Kristallgitters, den Phononen.

Innerhalb dieser beiden Näherungen treten keine Wechselwirkungsprozesse zwischen Elektronen und Phononen und unter den Phononen auf. Um sie zu beschreiben, ist es nötig, über die genannten Näherungen hinaus zu gehen. Eine Deformation des Kristallgitters modifiziert nicht nur die elektronische Struktur des Festkörpers sondern auch durch die Anharmonizität des Gitterpotentials die Bindungskräfte zwischen den Atomen. Somit haben phononische Anregungen Einfluss auf die Elektronen und die übrigen phononischen Gitterfreiheitsgrade. Umgekehrt kann eine Anregung der Elektronen zu einer Änderung der Abschirmung der Gitter-Ionenrümpfe führen, wodurch das Gitterpotential beeinflusst und eine Anregung von Gitterschwingungen induziert werden kann.

Zur Untersuchung der Wechselwirkung von Phononen mit ihrer Umgebung sind kohärente Phononen sehr geeignet. Mit ultrakurzen Laserpulsen ist es möglich, nach optischer Anregung zeitaufgelöste „Schwingungs“-Spektroskopie zu betreiben und einzelne Oszillationsperioden der kohärenten Phononen aufzulösen. Dadurch kann die Dynamik der angeregten kohärenten Schwingungen detailliert im Zeitbereich studiert werden. Wie in Abschnitt 1.2 gezeigt wurde, können kohärente Phononen als kohärente Überlagerung vieler quantenmechanischer Schwingungszustände eines Festkörpers dargestellt werden. Man spricht in diesem Zusammenhang dann häufig von sogenannten Wellenpaketen. Aufgrund ihrer spektral großen Bandbreite erlauben es ultrakurze Laserpulse kohärente Phononen anzuregen, sie sind sozusagen ein weitverbreiteter „Nebeneffekt“ der Wechselwirkung eines Festkörpers mit ultrakurzen Laserpulsen.

Kohärente Schwingungen konnten in Festkörpern, Flüssigkeiten und auch Gasen beobachtet werden, sowohl im elektronischen Grundzustand, wie auch in angeregten Zuständen. Sie bilden inzwischen ein wichtiges Phänomen, mit dessen Hilfe neue Einsichten zur chemischen Zusammensetzung und der Struktur in allen Aggregatzuständen gewonnen werden konnten und die Untersuchung des dynamischen Verhalten von Flüssigkeiten, Kristallgittern, isolierten Molekülen oder ganzen biologischen Systemen ermöglicht werden.

Phononenmoden in α -Quarz sind schon seit den 1970er-Jahren Gegenstand der For-

schung. Sie wurden durch Raman-Messungen [Etc74, Kle62, Mas70, Sco67] und inelastische Neutronen-Streuung [Dor80, Str93] sehr gut charakterisiert und auch kohärente Phononen wurden in α -Quarz schon untersucht [Wef98]. Allerdings wurden bisher keine Messungen zur Relaxationsdynamik der Phononen und zu den involvierten Streuprozessen außer durch Linienbreiten-Bestimmung mittels Ramanstreuung durchgeführt.

Das Ziel der Untersuchungen zu kohärenten Phononen in α -Quarz ist es, möglichst lückenlos die Vorgänge von der Anregung bis zum Abklingen der Phononen zu beschreiben. Durch systematische Variation einzelner Parameter wie Probendicke, Polarisation, Anregungsfluenz und Temperatur ist es möglich, die verschiedenen denkbaren Wechselwirkungsmechanismen von Phononen in einem Festkörper (anharmische Phonon-Phonon-Streuung, Elektron-Phonon-Streuung mittels Elektron-Loch-Paar Anregung und Streuung an Störstellen) zu unterscheiden und dabei den Anregungsmechanismus wie auch die Zerfall der angeregten kohärenten Phononen zu identifizieren.

4.2 Anregung kohärenter Phononen

Phänomenologisch können Gitterschwingungen durch das Modell eines gedämpften harmonischen Oszillators beschrieben werden, der von einer Kraft $\mathcal{F}(t)$ angetrieben wird

$$m[\ddot{Q}(t) + \Gamma \dot{Q}(t) + \Omega_0^2 Q(t)] = \mathcal{F}(t), \quad (4.1)$$

wobei Q die Phononen-Koordinate beschreibt. Die im Folgenden diskutierte Anregung kohärenter Phononen liegt im „impulsiven“ Limit. Das bedeutet, dass die anregenden Laserpulse und damit die anregende Kraft $\mathcal{F}(t)$ kürzer sind als eine einzelne Schwingungsperiode. Ein Ansatz ebener Wellen führt auf die Lösung

$$Q(t) = A \exp(-\Gamma t) \cos(\Omega_0 t + \phi), \quad (4.2)$$

die sich im Frequenzraum schreiben lässt als

$$\tilde{Q}(\Omega) = \frac{1}{m} \frac{1}{\Omega_0^2 - \Omega^2 - i\Gamma\Omega}. \quad (4.3)$$

Für den Fall einer impulsiven anregenden Kraft werden im wesentlichen zwei unterschiedliche Mechanismen zur Anregung kohärenter Schwingungen diskutiert, und zwar „Impulsive stimulated Raman scattering“ (ISRS) und „Displacive excitation of coherent phonons“ (DECP). Die antreibende Kraft wird bei ISRS durch die inelastische Streuung von Photonen am Kristallgitter, der Raman-Streuung, beschrieben, was zu einer impulsförmigen Kraft führt. DECP beruht dagegen auf einer optischen Anregung in ein höher liegendes elektronisches Niveau, was eine stufenförmige antreibende Kraft zur Folge hat.

Beide Anregungsmechanismen sollen im Folgenden ausführlicher vorgestellt werden.

Impulsive Stimulated Raman Scattering (ISRS)

Der Raman-Effekt beschreibt die inelastische Streuung von Photonen in einem Kristall. Ein Photon mit Energie $\hbar\omega_{\text{ein}}$ und Wellenvektor \mathbf{k}_{ein} trifft auf einen Kristall und wird inelastisch gestreut. Dieser Prozess geht einher mit Erzeugung (Stokes-Prozess) bzw. Vernichtung (Anti-Stokes-Prozess) eines Phonons der Energie $\hbar\Omega_{\text{Ph}}$ und des Wellenvektors \mathbf{k}_{Ph} . Das inelastisch gestreute Photon hat anschließend eine Energie $\hbar\omega_{\text{St}}$ und einen Wellenvektor \mathbf{k}_{St} . Aufgrund von Energie- und Impulserhaltung gilt

$$\omega_{\text{ein}} = \omega_{\text{St}} + \Omega_{\text{Ph}} \quad (4.4)$$

$$\mathbf{k}_{\text{ein}} = \mathbf{k}_{\text{St}} + \mathbf{k}_{\text{Ph}}. \quad (4.5)$$

Die inelastische Streuung eines Photons an Phononen bedingt eine Kopplung zwischen elektromagnetischem Feld und den Gitterschwingungen eines Kristalls. Der Wechselwirkungsanteil des Hamilton-Operators H_{Raman} kann als $N(\mathbf{P} \cdot \mathbf{E}_{\text{St}})$ beschrieben

werden, wobei N die Anzahl an Streuzentren pro Volumeneinheit und $\mathbf{P} = \boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{E}_{\text{ein}}$ die Polarisation des Kristalls durch die einfallende elektromagnetische Welle darstellt. Der Tensor $\boldsymbol{\alpha}$ beschreibt die Polarisierbarkeit des Kristalls, er kann durch eine lineare Funktion der Schwingungsnormalkoordinaten ausgedrückt werden

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij}^{(0)} + \sum_k q_k \left[\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right]_0, \quad (4.6)$$

$i, j = x, y$, oder z und $k = 1, 2, \dots, m$ Normalschwingungen.

Die Übergangswahrscheinlichkeit durch den Raman-Effekt aus dem Zustand A in den Zustand B einer ortho-normal Basis lautet dann

$$\langle A | H_{\text{Raman}} | B \rangle = N \sum_{i,j,k} E_{\text{ein},i} E_{\text{St},j} \langle A | q_k \left[\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right]_0 | B \rangle. \quad (4.7)$$

Der Term $\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} =: \mathcal{R}_{ij}$ wird als *Raman-Tensor* bezeichnet, er hängt nur von der Kristallsymmetrie und der Symmetrie der entsprechenden Phononenmode ab.

Die anregende Kraft aus Gleichung (4.1) lässt sich mit dem Raman-Tensor schreiben als

$$\mathcal{F}(t) = N \sum_{ij} \mathcal{R}_{ij} E_i(t) E_j(t) \quad (4.8)$$

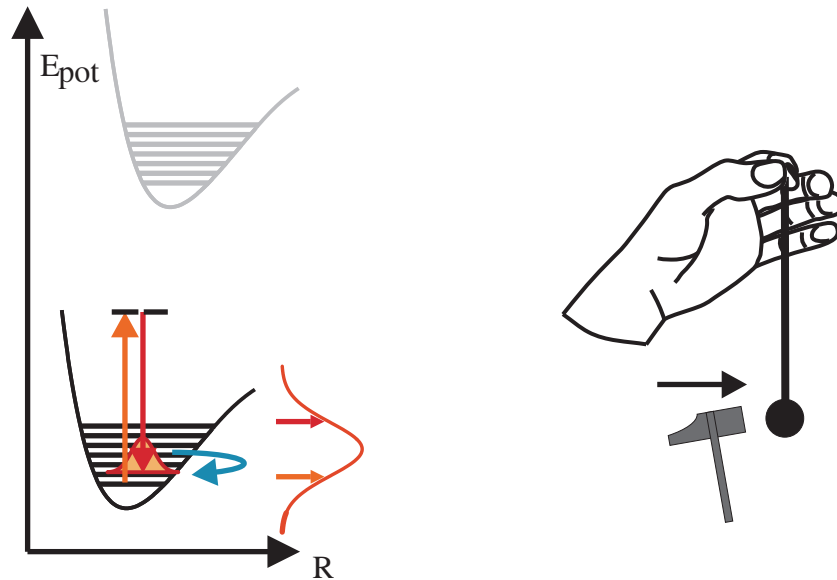


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Anregungsmechanismus „Impulsive stimulated Raman scattering“ (ISRS). Die inelastische Streuung von Licht an Phononen wirkt hierbei als antreibende Kraft bzw. als Quelle der kohärenten Überlagerung vieler vibronischer Zustände. Der impulsive Charakter wird rechts dargestellt.

Im Bild der klassischen Mechanik koppelt also das elektrische Feld beider Wellenlängen an die Schwingungsmode und wirkt als oszillierende Kraft. Durch die oszillierende Kraft wird die eine Schwingung erzwungen, die auch nach Ende der Anregung weiterlebt.

Im Fall einer sehr kurzen Anregung wie bei ISRS durch einen ultrakurzen Laserpuls wirkt die antreibende Kraft nur einen kleinen Bruchteil einer Oszillationsperiode, so dass hier nicht von einer oszillierenden Kraft gesprochen werden kann. Stattdessen wird eine impulsive Kraft vermittelt, die die kohärente Schwingung anregt, was zu einem sinus-förmigen Schwingungsverlauf führt. Die diskreten Frequenzen im Fall von Raman-Streuung werden bei ISRS durch die Fourierkomponenten des gesamten Spektrums des anregenden Laserpulses ersetzt. Da der Puls nach Voraussetzung kürzer als eine Schwingungsperiode ist, überdeckt sein Spektrum zwingenderweise einen spektralen Bereich größer als die Frequenz der Schwingungsmode, so dass viele Frequenzkomponenten zur Verfügung stehen, um die Rolle der beiden diskreten Frequenzen ω_1 und ω_2 zu übernehmen. Für ISRS bedeutet dies, dass spektrale Intensität von der blauen zur roten Seite des Pulsspektrums gestreut wird, um die zur Anregung der Schwingung notwendige Energie zur Verfügung zu stellen.

Displacive Excitation of Coherent Phonons (DECP)

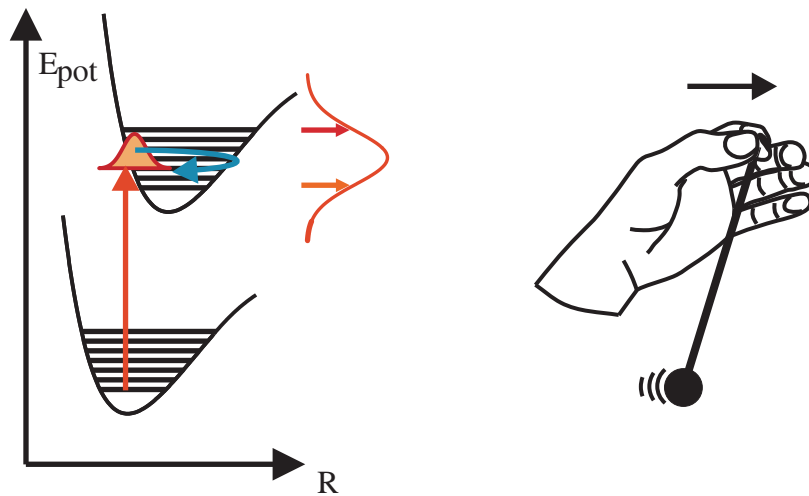


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des Anregungsmechanismus „Displacive excitation of coherent phonons“ (DECP). Durch den Übergang in ein elektronisch angeregtes Niveau, dessen Potentialminimum nicht mit dem des Grundzustandes zusammenfällt, wird eine antreibende Kraft erzeugt. Die kohärente Überlagerung vieler vibronischer Zustände durch den anregenden Laserpuls findet hier im angeregten Zustand statt. Der stufenförmige Charakter der antreibenden Kraft wird rechts im Bild illustriert.

Liegt die Anregungswellenlänge in der Nähe eines elektronischen Übergangs, so kann der Fall eintreten, dass Absorption stattfindet und dadurch im angeregten Zustand ei-

ne kohärente Schwingungsbewegung in Gang gesetzt wird. Voraussetzungen dafür ist, dass die Dauer des Anregungspulses kürzer als eine Schwingungsperiode im angeregten Zustand ist und eine Kopplung zwischen elektronischen und Schwingungsfreiheitsgraden existiert. Im klassischen Bild wird durch die Absorption des Anregungspulses ein elektronisch angeregter Zustand erzeugt, dessen Geometrie direkt nach Anregung noch derjenigen des Grundzustands entspricht. Wie in Abbildung 4.2 dargestellt, fallen im Allgemeinen das Minimum der angeregten Potentialfläche und das Minimum des Grundzustands nicht unbedingt zusammen, so dass eine Bewegung hin zum neuen Potentialminimum induziert wird, die dann in eine cosinus-förmige Schwingungsbewegung um das neue Potentialminimum mündet.

Aus quantenmechanischer Sicht ähneln sich beide Anregungsprozesse stark. Im Fall von ISRS wird durch den Anregungspuls eine kohärente Überlagerung von Schwingungszuständen im Grundzustand erzeugt, während bei Absorption dies im angeregten Zustand passiert.

Vergleich beider Anregungsmechanismen

Die Beschreibung des tatsächlichen Anregungsmechanismus in transparenten Materialien ist eindeutig ISRS zuzuordnen. Dagegen wird der Anregungsmechanismus in Festkörpern mit Photonenenergien größer als die Bandlücke immer wieder heftig diskutiert. Meist stellt sich dann die Frage, ob resonante ISRS [Gar96] oder DECP die korrekte Beschreibung der tatsächlichen Vorgänge liefert. Steven *et al.* konnten zeigen [Ste02], dass sich beide Beschreibungen in einer erweiterten Theorie der ISRS mit komplexen Raman-Tensoren zusammenfassen lassen und durch eine einzelne Formel beschreibbar sind. Der Realteil der komplexen Suszeptibilität ist hierbei für die übliche Ramanstreuung zuständig, der Imaginärteil beschreibt einen stufenförmigen Verlauf der anregenden Kraft wie im Bild von DECP.

Trotzdem werden beide Beschreibungen nach wie vor verwendet und bleiben Teil der wissenschaftlichen Diskussion. Es gibt Beispiele, in denen der Term DECP den Anregungsmechanismus anschaulich sehr gut beschreibt, und zwar speziell dann, wenn es sich um Gitterschwingungen um einen „neue“ Ruhelage handelt. Mit zeitaufgelöster Röntgen-Beugung konnten z.B. Bargheer *et al.* zeigen [Bar04, Buc04, Bar06], dass im Fall von „coherent zone-folded longitudinal acoustic phonons“ (ZFLAPs) in einem GaAs/AlGaAs Überkristall nach Anregung mit einem fs-Puls mit 1.5 eV kohärente ZFLAPs mit einer Periode von 3.5 ps angeregt werden, deren Oszillation perfekt durch eine cosinus-förmige Funktion bzgl. einer neuen Ruhelage beschrieben werden kann, ganz wie es nach dem Modell der DECP zu erwarten wäre.

Die Beantwortung der Frage, ob ISRS oder DECP die bessere Beschreibung der Vorgänge bei Anregung kohärenter Phononen liefert, bleibt wahrscheinlich von Fall zu Fall unterschiedlich und muss individuell beantwortet werden.

Diese kleine Einführung und Übersicht zeigt, dass kohärente Phononen nach wie vor ein relevantes Thema in der Forschung sind.

4.3 Optische Eigenschaften von Quarz

Quarz ist die mit Abstand häufigste Erscheinungsform von SiO_2 in der Natur. Quarz ist der Hauptbestandteil von Granit und Sandstein, in reiner Form kommt er als Bergkristall vor. Das Phasendiagramm von Quarz weist eine Fülle verschiedener Modifikationen auf. Die bei Normaldruck und Normaltemperatur thermodynamisch stabilste kristalline Modifikation von SiO_2 ist α -Quarz, bei 573°C findet ein Phasenübergang zum sogenannten β -Quarz statt. Andere Modifikationen von kristallinem SiO_2 sind Tridymit und Cristobalit, die auch wieder unterschiedliche Hoch- und Tieftemperaturphasen besitzen.

Quarz gehört mit einer Mohsschen Härte von 7 mit zu den härtesten Naturmaterialien, er ist chemisch inert und wird in vielen Bereichen eingesetzt; eine weit verbreitete und technisch wichtige Anwendung ist Quarzglas.

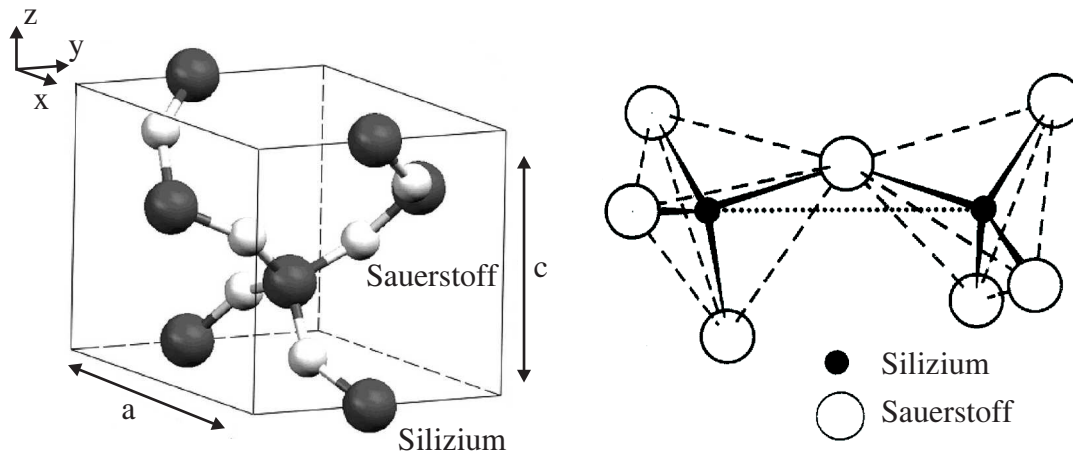


Abbildung 4.3: Einheitszelle von α -Quarz. Links: a und c Gitterkonstanten, weiße und schwarze Kugeln stellen die Sauerstoff- bzw. Silizium-Atome dar. Si-Atome auf Flächenmitten des äußeren Würfels und O-Atome an den Ecken des inneren Würfels. Abbildung aus [Shi05]. Rechts: Schematische Darstellung der Bindungen in zwei SiO_4 Tetraedern. Abbildung aus [Bar76].

α -Quarz ist ein optisch einachsiger, doppelbrechender Kristall mit der optischen Achse parallel zur c -Achse. Die Kristallstruktur ist trigonal und besitzt D_3 Symmetrie. Sie besteht aus über Ecken verknüpften SiO_4 -Tetraedern mit 9 Atomen in der primitiven Einheitszelle. Die Silizium-Atome sitzen auf Plätzen mit C_2 Symmetrie und sind tetragonal mit den Sauerstoffionen koordiniert, die Sauerstoffatome sitzen auf Plätzen mit C_1 Symmetrie und sind linear mit den Siliziumatomen koordiniert. Die schematische Darstellung der Elementarzelle von α -Quarz ist in Abbildung 4.3 gegeben.

Quarz ist ein typischer Isolator und ein bei optischen Frequenzen transparentes Medium, eine Tatsache, die wir aus unserer alltäglichen Erfahrung mit Fensterglas bestätigen können. Die Bandlücke von α -Quarz beträgt 8.9 eV [DiS71, Che77] und der Brechungsindex bei einer Wellenlänge von 800 nm ist $n_o = 1.54$ [Pal85].

4.3.1 Kristallsymmetrie und Phononen in α -Quarz

Wie in Abschnitt 4.2 gezeigt, hängt der Raman-Tensor nur von der Kristallsymmetrie und der Symmetrie der entsprechenden Phononenmode ab. Für α -Quarz mit $n = 9$ Atomen pro elementarer Einheitszelle ergeben sich $3n = 27$ Schwingungsfreiheitsgrade. Aus der Kristallsymmetrie lässt sich für diese 27 Normalmoden mit Gruppentheorie-Rechnungen die Symmetrie der entsprechenden Raman-Tensoren ableiten [Dec77]. Man erhält zwei akustische Moden mit Symmetrie $A_2 + E$, sowie 16 optische Moden mit Symmetrie $4 A_1 + 4 A_2 + 8 E$ [Sco67, Pou76]. Die A_1 Moden sind Raman-aktiv, die A_2 Moden IR-aktiv und die zweifach entarteten E Moden sind sowohl Raman- wie auch IR-aktiv.

Symmetrie	akustische Moden	optische Moden	Raman aktiv	Infrarot aktiv
A_1	0	4	+	-
A_2	1	4	-	+
E	1	8	+	+

Tabelle 4.1: Symmetrie, Raman- und Infrarot-Aktivität der Phononenmoden in α -Quarz [Sco67]

Die irreduziblen Darstellungen der jeweiligen Raman-Tensoren in Normalkoordinaten lauten

$$\begin{pmatrix} & A_1 \\ a & \\ & a \\ & & b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} & E_T \\ c & \\ & -c & d \\ & & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} & E_L \\ & -c & -d \\ -c & \\ -d & \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

Für alle unsere Messungen werden α -Quarz-Proben verwendet, die in [001]-Richtung orientiert sind. Anregungs- und Abtastpulse fallen nahezu senkrecht auf die Probe und propagieren demnach entlang der c -Achse. Projiziert man die Einheitszelle von Quarz in diese Richtung, dann erhält man ein System mit C_3 -Symmetrie [Kle62]. Ein drei-atomiges Molekül, dessen Atome an den Spitzen eines gleichseitigen Dreiecks sitzen, stellt ein vereinfachtes System mit C_3 -Symmetrie dar. Die drei Normalmoden für ein solches System sind schematisch in Abbildung 4.4 gezeigt. Sie bestehen aus einer total-symmetrischen A_1 -Mode und zwei entarteten E -Symmetrie-Moden. Zwar ist die explizite Darstellung der Phononen für α -Quarz deutlich komplizierter, da die Einheitszelle 9 Atome beinhaltet, aber sie vermittelt ein etwas besseres Gefühl für die Art der Symmetrie der Phononenmoden.

Für den oben diskutierten Anregungsmechanismus ISRS ist die Polarisation der beiden im Raman-Streuprozess involvierten elektrischen Felder \mathbf{E}_{ein} und \mathbf{E}_{aus} dieselbe, da ein spektral breiter fs-Puls sowohl die Polarisation der einfallenden, wie auch die der

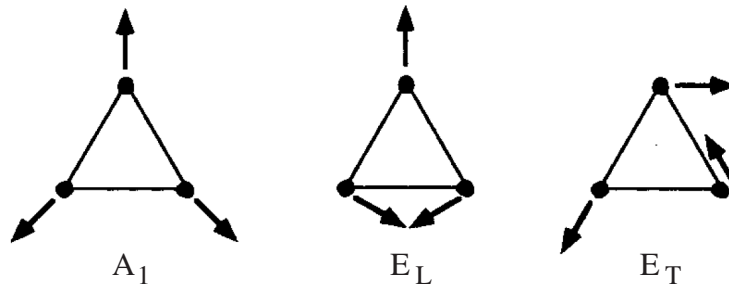


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Atombewegung für die drei Normalmoden eines vereinfachten Systems mit C_3 -Symmetrie.

gestreuten Photonen vorgibt. Mit diesem Wissen und den oben dargestellten Raman-Tensoren lässt sich die Polarisationsabhängigkeit der Anregung der kohärenten Phononen beschreiben. Für die in $[001]$ -Richtung orientierten Proben und Propagation des Anregungs- und Abtastpulses parallel zur c -Achse gilt dann [Lee03]:

$$S(E_T) \propto c \cdot \cos(2\theta) \quad \text{und} \quad S(E_L) \propto -c \cdot \sin(2\theta), \quad (4.10)$$

während das Signal der total symmetrischen A'_1 -Moden unabhängig von der Polarisationsrichtung des Pumpstrahls aufgrund von $\cos^2(2\theta) + \sin^2(2\theta) = 1$ ist.

Die Phononen-Dispersionsrelation wurde von Dorner *et al.* mit Neutronenstreuung gemessen [Dor80] und ist am Ende des Kapitels in Abbildung 4.12 auf Seite 109 dargestellt. Sie wird an dieser Stelle zur Diskussion der Daten benötigt.

In den 1960er und 70er Jahren wurden die Phononenmoden von α -Quarz intensiv durch Raman-Messung und mit theoretischen Modell-Rechnungen untersucht. Deshalb stehen für α -Quarz sehr hoch-qualitative Daten bei Raumtemperatur zur Verfügung, inkl. der Linienbreiten zu den einzelnen Raman-Peaks und die entsprechende Zuordnung zu den verschiedenen Phononenmoden [Etc74, Kle62, Mas70, Sco67]; ein Überblick ist in Tabelle 4.3 gegeben.

Soweit uns bekannt, wurden diese Messungen allerdings nie temperaturabhängig durchgeführt. Ebenso gibt es keine weiteren Untersuchungen zu Phonon-Phonon-Wechselwirkung und zum Zerfall kohärenter Phononen in Quarz.

4.3.2 Kohärente Kontrolle optischer Phononen in α -Quarz

Kohärente Kontrolle fundamentaler Anregungen in Festkörpern oder Molekülen mittels geformter optischer Anregungspulse ist seit der Erfindung spektral breitbandiger, ultrakurzer Laserpulse ein Wunschtraum der Wissenschaft. Gezielte Population bestimmter Anregungszustände bis hin zu Reaktionskontrolle chemischer Prozesse wurden dazu schon vorgeschlagen. Das Problem bei der Realisierung solcher Kontrollme-

chanismen für elektronischen Zustände mittels geformter optischer Anregungspulse ist ihre schnelle Dephasierung und der Verlust der Kohärenz aufgrund von Wechselwirkung mit anderen Elektronen, dem Gitter oder durch Streuung an Störstellen.

Verglichen dazu sind die Wechselwirkungsprozesse kohärenter Phononen in α -Quarz schwächer, was sich in einer längeren Lebensdauer niederschlägt. Deshalb gibt es hier die Möglichkeit, kohärente Kontrollmechanismen erfolgreich zu implementieren. Erste Messungen und Demonstration optischer Kontrolle der Gitterbewegungen in α -Quarz wurden von Wefers *et al.* durchgeführt [Wef98]. Die Anregung erfolgte mit einem Pulspar definiert Polarisation, das Abtasten über die Messung der zeitabhängigen Doppelbrechung (optischer Kerr-Effekt). Durchgeführt wurden die Experimente an einem Paar entarteter E -Symmetrie Moden. Durch passende Wahl der Polarisation der Anregungspulse und Wahl des richtigen zeitlichen Abstandes war es so möglich, die Überlagerung beider Moden und somit die Bewegung der Atome im Kristallgitter gezielt zu steuern.

Wie sich später zeigen wird, ist die Lebensdauer der Phononenmoden in Quarz stark temperaturabhängig, und zwar in unterschiedlicher Art und Weise für die verschiedenen Moden. Damit bietet α -Quarz die Möglichkeit, Einfluss auf die Wechselwirkungsprozesse zu nehmen, die zum Verlust der Kohärenz führen. Das System erlaubt es damit, über die Temperaturabhängigkeit die Stärke der Streuprozesse zu steuern und somit deren Einfluss auf kohärente Kontroll-Schemata zu studieren. Voraussetzung für solche Untersuchungen ist allerdings ein genaues Wissen über die Wechselwirkungsprozesse der jeweiligen Phononenmoden. Diese sollen im Folgenden näher untersucht werden.

4.4 Experimentelle Details

Quarzproben

Für alle unsere Messungen werden orientierte α -Quarz Proben verwendet (Crystec GmbH). Sie sind poliert mit [0001]-Orientierung und haben eine Dicke von [0.1, 0.2, 0.5, 1.0] mm. Anregungs- und Abtaststrahl propagieren entlang der c -Achse, die die Hauptachse des Kristalls mit ordentlichem Brechungsindex darstellt. In dieser Orientierung weist die Probe keine Doppelbrechung auf.

Chemische Verunreinigungen der Probe können als Streuzentren fungieren und einen zusätzlichen Relaxationskanal der kohärenten Phononen darstellen. Es ist also wichtig, möglichst hochqualitative Quarzproben zu untersuchen, da die Wechselwirkungsprozesse der kohärenten Phononen mit anderen fundamentalen Anregungen das Ziel der Messungen sind. Die Konzentration der vorkommenden Fremdatome wurden vom Hersteller angegeben, die Werte sind in Tabelle 4.2 zu finden.

Fremdatome	Konzentration
Wasser	< 100 ppm
Aluminium	< 20 ppm
Natrium	< 10 ppm
Eisenverbindungen	< 5 ppm
andere metallische Elemente	< 5 ppm
Schwefel	< 1 ppm

Tabelle 4.2: Konzentration der Verunreinigungen in den Quarzproben durch Fremdatome. Angaben laut Hersteller (Crystec GmbH).

Messaufbau

Die spektroskopischen Untersuchungen der kohärenten Phononen in α -Quarz wurden mit dem in Abschnitt 3.6 vorgestellten Transmissions- und Reflexions-Spektrometer durchgeführt (siehe Abbildung 3.11). Ein intensiver 20 fs Anregungspuls aus dem 1 kHz Ti:Sa-Verstärker regt in der Quarzprobe die kohärenten Phononen an. Anschließend werden die transienten optischen Eigenschaften der Probe mit einem zeitverzögerten Abtastpuls aus dem Seed-Oszillator des Verstärkersystems abgefragt. Dazu stehen verschiedene Detektionsmechanismen zur Wahl: Entweder können die transienten Intensitätsänderungen des transmittierten bzw. reflektierten Strahls direkt aufgezeichnet, oder mit einem Standard-Ellipsometrie-Aufbau die transiente, durch die Phononen induzierte Doppelbrechung der Probe detektiert werden, die sich in einer elliptischen Polarisation des Abtastlichts niederschlägt. Der experimentelle Aufbau dazu, bestehend aus einer Kombination einer $\lambda/4$ -Platte, einem Wollaston-Prisma und einem

Paar abgeglicher Photodioden wurde in Abschnitt 3.7 schon ausführlich dargestellt. Aus dem Signal der beiden Photodioden erhält man direkt einen Ausdruck für die Elliptizität ϕ des detektierten Lichtes:

$$\phi = \frac{S_1 - S_2}{S_1 + S_2}. \quad (4.11)$$

Die Messung von transienter Transmissions- bzw. Reflexionsänderungen $\Delta T/T_0$ und $\Delta R/R_0$ werden im Folgenden mit „TTS“ bzw. „TRS“ abgekürzt.

Für temperaturabhängige Messungen können die Quarz-Proben in einen Durchfluss-Kryostaten montiert werden, mit dem Messungen im Bereich von 4K bis zu Raumtemperatur möglich sind. Auf den beiden Fenstern des Kryostaten sind Anregungs- und Abtaststrahl räumlich getrennt. Sie stellen die einzige Änderung des Strahlverlaufs gegenüber den Raumtemperatur-Messungen dar. Der Durchfluss-Kryostat wurde in Abschnitt 3.8 beschrieben (siehe auch Abbildung 3.15), allerdings sind für optische Messungen keine Diamant-Fenster nötig. Deshalb konnte auf die Originalfenster und -deckel zurückgegriffen werden, die einen relativ großen Abstand zur Probe haben. Dies hat den Vorteil, dass der Anregungspuls noch nicht so stark fokussiert ist und somit keine nichtlinearen Effekte in den Fenstern auftreten.

4.4.1 Auswertung der Daten

Am relativen zeitlichen Nullpunkt erhält man aufgrund nichtlineare Prozesse unter Beteiligung des Anregungs- und Abtastpulses ein scharfes, deutlich größeres Signal (siehe Abbildung 4.5 und Diskussion im nächsten Abschnitt). Nach diesem auch als kohärenter Artefakt bezeichneten Peak ist das abklingende, pump-induzierte, oszillierende Signal nur noch auf die kohärenten Phononen zurückzuführen. Wird im Folgenden vom Phononensignal gesprochen, dann ist immer das Signal *nach* dem ersten Peak gemeint, die Fouriertransformation davon wird als Phononenspektrum bezeichnet.

Wie in Abschnitt 4.2 gezeigt, lassen sich die kohärenten Phononen als exponentiell gedämpfte harmonische Schwingung beschreiben, deren Spektrum einer Lorentz-Linie entspricht. Das Phononensignal besteht aus einer Überlagerung mehrerer Phononenmoden. Jede dieser Moden lässt sich entweder direkt im Zeitraum mit einer exponentiell gedämpften Sinus-Funktion $y = A \exp(-\Gamma t) \cdot \sin(\omega t + \phi)$ oder nach Fouriertransformation in den Frequenzraum durch eine komplexe Lorentz-Funktion (Gl. (4.3)) fitten, was als Resultat die Fitparameter A Amplitude, Γ Streurrate, ω Frequenz und ϕ Phase der Phononenmoden liefert.

Wie im Spektrum des Phononensignals in Abbildung 4.5 zu sehen ist, sind die Moden spektral gut getrennt. Deshalb ist es möglich, durch Fourierfilterung mit einem Rechteckfilter einzelne Phononenmoden auszuwählen und diese dann entweder im Frequenz- oder im Zeitraum nach einer inversen Fouriertransformation durch die entsprechende Funktion anzufitten. Meist wurde die letztgenannte Methode angewandt.

4.5 Ergebnisse bei Raumtemperatur

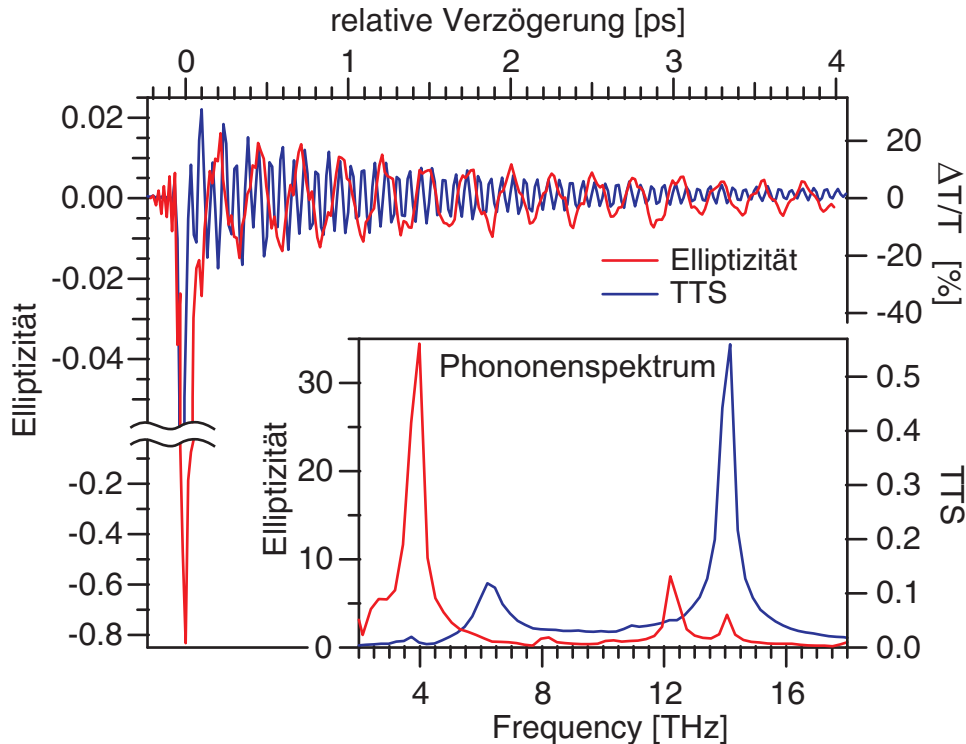


Abbildung 4.5: Oszillationen der transmittierten Intensität (TTS) und Elliptizität des Abtaststrahls nach Anregung der Quarzprobe mit einem intensiven fs-Laserpuls. In der ersten, deutlich größeren Oszillationsperiode am relativen zeitlichen Nullpunkt ist dem Phononensignal im Fall von TTS ein kohärenter nichtlinearer Effekt dritter Ordnung überlagert („Stimulated Rayleigh-wing Scattering“ [Dog97]). Für die Elliptizitätsmessungen ist der erste intensive Peak auf nichtlineare Wechselwirkung zwischen Anregungs- und Abtastpuls zurückzuführen, letztlich wird hier die vom Anregungspuls über den Kerr-Effekt induzierte Doppelbrechung abgetastet. Das Inset zeigt das Phononenspektrum, gewonnen aus einer Fouriertransformation der Zeitraum-Daten (siehe Text).

Abbildung 4.5 zeigt einen typischen Satz Rohdaten für den transmittierten Abtaststrahl. Es ist sowohl $\Delta T/T_0$ wie auch die detektierte transiente Elliptizität dargestellt sowie das jeweilige Phononenspektrum, gewonnen durch eine Fouriertransformation des reinen Phononensignals.

Ohne weitere Auswertung lassen sich mehrere Eigenschaften direkt aus den Rohdaten ablesen. Zum einen besteht das Signal in beiden Fällen aus einer Überlagerung mehrerer Phononenmoden, wobei es recht große Unterschiede zwischen transienter Transmission und Ellipsometrie gibt, die sich, wie sich später zeigt, hauptsächlich aus der Symmetrie der jeweils detektierten Phononen erklären lässt.

Beide Detektionsmethoden weisen am relativen zeitlichen Nullpunkt bei $\Delta t = 0$, einen intensiven, deutlich größeren Peak auf. Dieses Signal tritt auf, wenn beide Laserpulse

gleichzeitig auf die Probe treffen und lässt sich aus nichtlinearen Wechselwirkungseffekten dritter Ordnung der beiden Strahlen erklären. Im Fall der transienten Transmission wird durch sogenanntes „Stimulated Rayleigh-wing Scattering“ [Dog97] Intensität vom Anregungs- in den Abtastpuls gestreut. Da die Anregungspulse eine um viele Größenordnungen höhere Intensität besitzen, führt dies dann zu dem intensiven Signal bei $\Delta t = 0$. Für die Elliptizitätsmessung ist der starke erste Peak auf nichtlineare Wechselwirkung beider Strahlen zurückzuführen. Im Prinzip wird hier die vom Anregungspuls über den Kerr-Effekt induzierte Doppelbrechung abgetastet, die für intensive Anregungspulse deutlich größer als das Phononensignal ist.

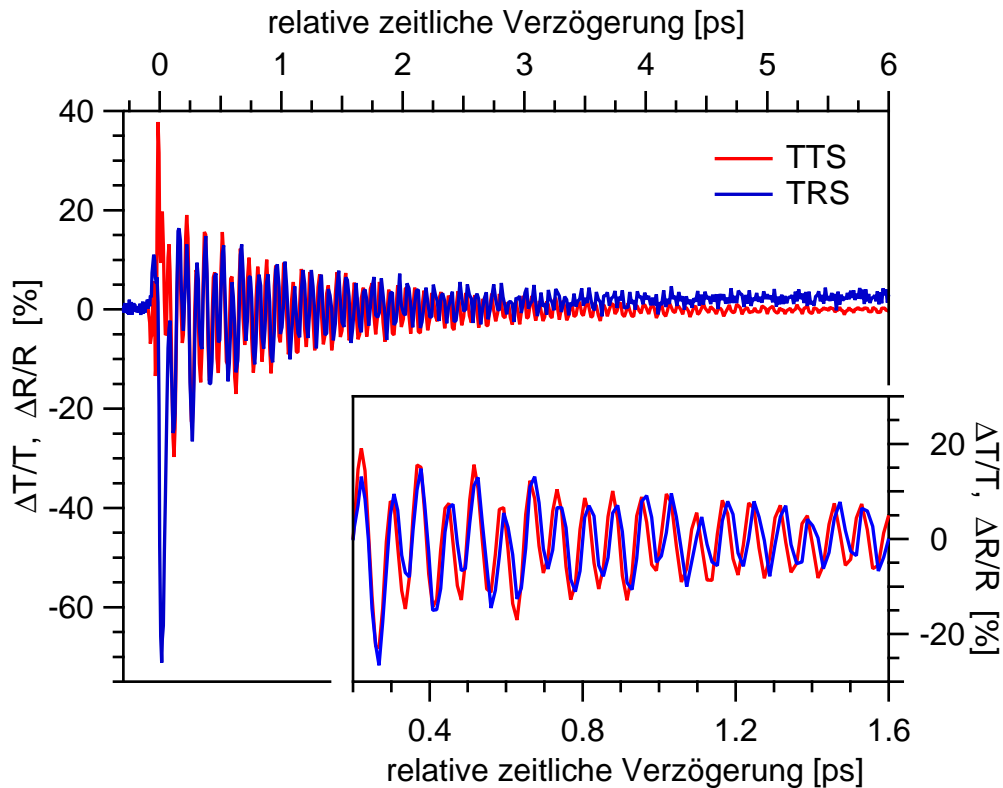


Abbildung 4.6: Oszillationen der transmittierten (TTS) und reflektierten (TRS) Intensität des Abtaststrahls nach Anregung der Quarzprobe mit einem intensiven fs-Laserpuls. Beide Messsignale zeigen eine nahezu identische Amplitude. Das Inset zeigt einen vergrößerten Ausschnitt.

Hinsichtlich der detektierten Phononenmoden und deren relativer Intensität sind beide Signale identisch, wie in Abbildung 4.6 zu sehen. Die Detektion der transienten Intensitätsänderungen führt sowohl für den transmittierten wie auch für den reflektierten Strahl zu Signalen symmetrisch um Null. Für TTS bedeutet das u.a. verstärkte Transmission. Außerdem überrascht bei TTS vor allem die Größe des Signals. Es ergeben sich Änderungen $\Delta T/T_0$ von bis zu 20%. Zusammen mit der um Null symmetrischen Oszillation und der Tatsache, dass Quarz ein im Sichtbaren vollständig transparenter

Kristall ist, ist das ein außergewöhnlich großer Wert.

Die Fouriertransformation des reinen Phononensignals zeigt die Frequenzen der beteiligten Phononenmoden. Wie in Abschnitt 4.4.1 dargestellt, erfolgt die Auswertung der Daten z.B. nach Fouriertransformation im Frequenzraum durch einen Fit mit einer Lorentz-Resonanz. Damit erhält man u.a. Frequenz und Linienbreite der Phononen. Tabelle 4.3 zeigt eine Übersicht der Ergebnisse und einen Vergleich mit den durch Raman-Streuung bestimmten Schwingungsmoden. Die gemessenen Phononen-Linien stimmen sehr gut mit den Literaturwerten überein, allerdings wird die Genauigkeit der Ramanmessungen nicht erreicht.

Experiment (kohärente Phononen)			Literatur (Raman-Spektroskopie)		
Frequenz [THz]	Linienbreite [THz]	Detektions- verfahren	Frequenz [THz]	Linienbreite [THz]	Symmetrie
6.2 ± 0.1	0.56 ± 0.01	TTS	6.21 ± 0.015	0.65 ± 0.02	A_1
14.01 ± 0.01	0.26 ± 0.005	TTS	13.92 ± 0.03	0.19 ± 0.003	A_1
3.88 ± 0.01	0.21 ± 0.09	Ellips., TTS	3.837 ± 0.006	0.099 ± 0.006	$E_t + E_l$
8.05 ± 0.05	—	Ellips., TTS	7.95 ± 0.03	0.09 ± 0.02	$E_t + E_l$
21.26 ± 0.02	0.17 ± 0.01	Ellips., TTS	20.91 ± 0.06	0.17 ± 0.04	$E_t + E_l$
12.1 ± 0.1	0.17 ± 0.05	Ellips.	11.82 ± 0.03	0.06 ± 0.03	E_l
$(13.99 \pm 0.02$	0.15 ± 0.04	Ellips.)	12.03 ± 0.03	0.06 ± 0.03	E_l
			13.5 ± 0.03	0.06 ± 0.01	E_l

Tabelle 4.3: Frequenzen der mit transienter Transmissionsspektroskopie (TTS) und Ellipsometrie (Ellips.) gemessenen Phonon-Moden sowie die mit Ramanstreuung bestimmten Werte und Symmetrien aus [Sco67] und [Mas70]

Dicken-, polarisations- und fluenzabhängige Messungen

Um den Anregungs- und Abtastmechanismus näher zu untersuchen, wurde der Einfluss folgender Parameter auf das Phononensignal bestimmt: Probendicke, Polarisation des Anregungspulses und Anregungsfluenz.

Abbildung 4.7 zeigt die Dickenabhängigkeit des Phononensignals für die transiente Transmissionsspektroskopie, wobei die Probendicke über eine Größenordnung von 0.1 mm bis auf 1.0 mm variiert wurde. Für die Auswertung wurde die maximale Signalamplitude des Phononensignals bestimmt, also *ohne* den kohärenten Artefakt zu berücksichtigen. Um sicher zu gehen, dass keine nichtlinearen Einflüsse der Wechselwirkung von Anregungs- und Abtaststrahl die Auswertung verfälschen, wurde das Phononensignal erst eine ganze Oszillationsperiode nach dem ersten intensiven Peak berücksichtigt und dann davon das Signalmaximum bestimmt. Wie deutlich in Abbildung 4.7 zu sehen, wachsen alle Phononenmoden linear mit der Dicke der Proben an und lassen sich gut über eine Ursprungsgerade beschreiben.

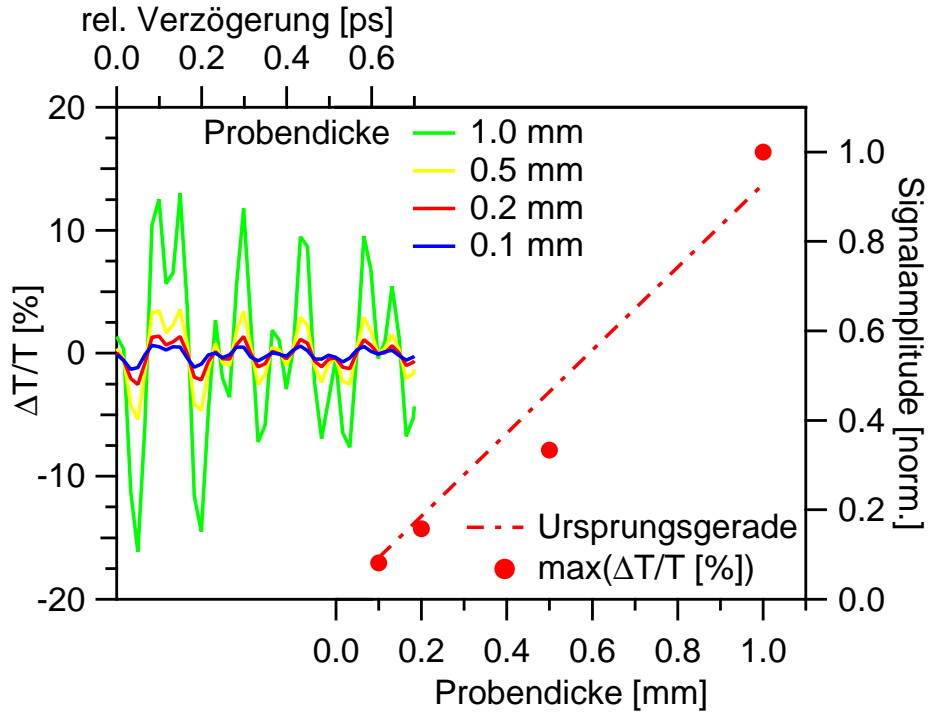


Abbildung 4.7: Dickenabhängigkeit der Oszillationsamplitude des Signals für transiente Transmissionsspektroskopie. Die Messpunkte auf der rechten Seite entsprechen der maximalen Amplitude des Phononensignals (Details der Auswertung siehe Text).

Mögliche weitere Informationen bzgl. des Anregungsmechanismus erhält man durch Messung der Winkelabhängigkeit des Phononensignals bzgl. Polarisation des Anregungslichts und durch die Bestimmung der Abhängigkeit des Phononensignals bzgl. der Anregungsfluenz I . Für beide Messungen erfolgt die Auswertung der Daten über Bestimmung der Amplitude des entsprechenden Phononenpeaks der fouriertransformierten Daten.

Während die total symmetrischen A_1 -Moden keine Abhängigkeit vom Winkel der Polarisierung des Pumpstrahls aufweisen, lässt sich die Phononenamplitude für die E -Symmetrie Phononenmoden mit einer zweizähligen Symmetrie beschreiben. Abbildung 4.8 zeigt exemplarisch die Polarisationsabhängigkeit des Phononensignals für TTS und die E -Symmetrie Phononenmode bei 3.8 THz und einen Fit mit $A(\theta) \propto \cos(n\theta)$ (gestrichelte Linie in Abbildung 4.8).

Die mit Ellipsometrie detektierten Phononenmoden folgen, soweit eine Aussage aufgrund des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses möglich ist, genau der gleichen Winkelabhängigkeit.

Die Abhängigkeit des Phononensignals bzgl. der Anregungsfluenz I ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Für die Auswertung wurden die Amplituden der entsprechenden Peaks im Phononenspektrum für jede Phononenmode auf den Wert der maximalen Fluenz normiert. Wie klar erkennbar ist, wächst die Amplitude aller Phononenmoden

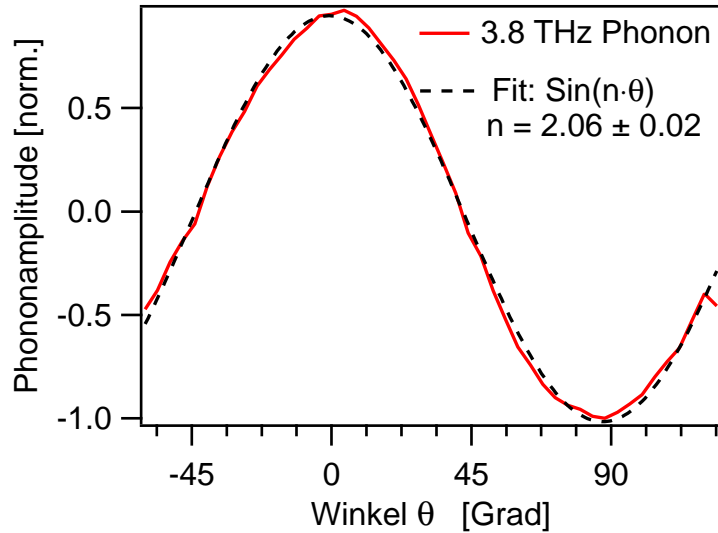


Abbildung 4.8: Winkelabhängigkeit des Phononensignals, wobei θ dem Winkel zwischen Anregungs- und Abtastpuls entspricht; der Abtastpuls ist p -polarisiert. Für den Fit der Daten (gestrichelte schwarze Linie) siehe Gleichung (4.10) und Text.

identisch linear mit der Fluenz an. Die anderen Fitparameter wie Frequenz ω , die Phase ϕ und die Streurrate Γ der Phononen bleiben innerhalb des Messfehlers konstant.

4.5.1 Diskussion der Daten

Anregungsmechanismus

Quarz ist ein bei optischen Frequenzen vollkommen transparentes Material. Die Energie der Anregungspulse ist mit 1.5 eV weit entfernt von jeder elektronischen Resonanz, die Bandlücke von α -Quarz beträgt $\sim 9 \text{ eV}$. Wie eingangs zu diesem Kapitel in Abschnitt 4.2 erwähnt, erwartet man aufgrund dieser Voraussetzungen als Anregungsmechanismus ISRS.

Diese Vermutung wird durch die Messdaten in jeder Hinsicht unterstützt. Als erstes führt die in Gleichung (4.10) mit Hilfe der Raman-Tensoren für ISRS hergeleitete Formel zur richtigen Beschreibung der Winkelabhängigkeit der Phononensignale bzgl. der Polarisation des Pumplichts. Der Fit (gestrichelte Linie) in Abbildung 4.8 entspricht der Funktion $S(\theta) \propto \cos(n\theta)$ mit dem Fitparameter $n = 2.06 \pm 0.02$, ganz wie es nach Gleichung (4.10) zu erwarten ist. Ebenso zeigen die total symmetrischen A_1 -Moden keinerlei Abhängigkeit von der Polarisation des Pumplichts, was sich ebenfalls durch den Anregungsmechanismus ISRS erklären lässt. (Siehe die in Anschluss an Gl. (4.10) folgende Diskussion.)

Ein weiterer Punkt ist das lineare Anwachsen des Signals aller Phononenmoden mit

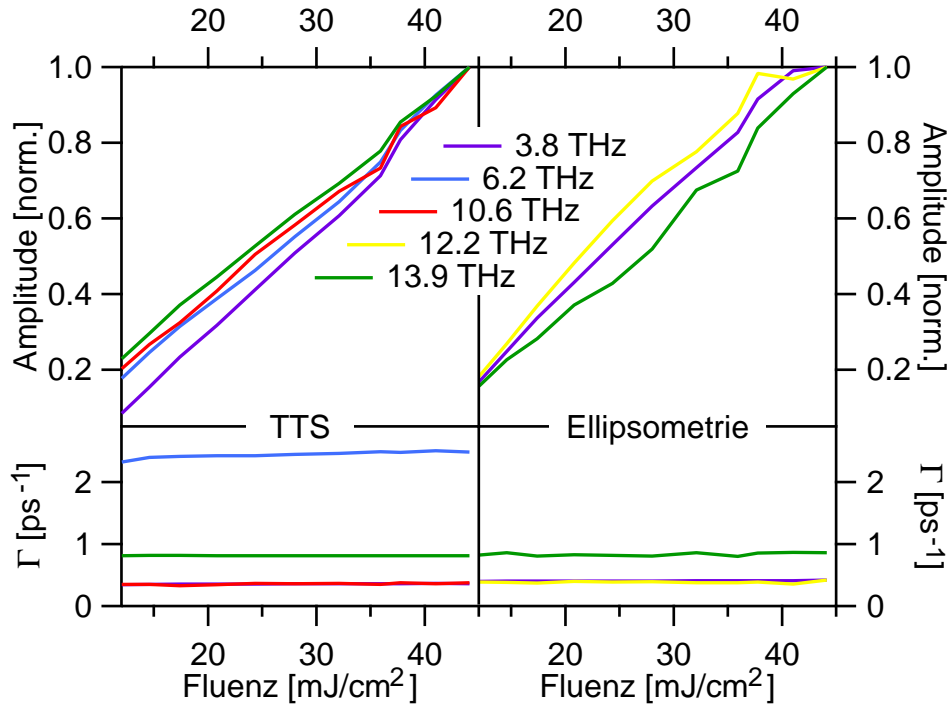


Abbildung 4.9: Fluenzabhängigkeit der Amplitude A (obere Hälfte) und der Streurrate Γ des Phononsignals (untere Hälfte) für das transmittierte Licht und beide Detektionsmechanismen (TTS und Ellipsometrie).

der Fluenz. Raman-Streuung, die im Fall von ISRS zugrunde liegende antreibende Kraft der kohärenten Phononen, ist proportional zu I . Somit sollte auch die Amplitude der durch ISRS angeregten kohärenten Phononen linear mit I anwachsen, eine Tatsache, die durch die Messergebnisse bestätigt wird.

Das alternative Anregungsszenario DECP basiert auf einem elektronischen Übergang vom Grundzustand in ein angeregtes Niveau. Im vorliegenden Fall bedeutet dies bei einer Anregungswellenlänge von 800 nm und einer indirekten Bandlücke in α -Quarz von 8.9 eV eine Multiphononen-Anregung. Die gleichzeitige Absorption von ca. 6 Photonen wäre nötig um ein Elektron über die Bandlücke anzuregen - ein extrem nichtlinearer Prozess, der sich deutlich in der Fluenzabhängigkeit widerspiegeln sollte. Deshalb kann DECP als Anregungsmechanismus ausgeschlossen werden.

Detektionsmechanismus

Die Schwingungsbewegung der Phononen führt zu einer transienten Verzerrung der Probe und damit zu einer Doppelbrechung [Wef98], die ganz analog zu dem in Abschnitt 3.7 beschriebenen elektro-optischen Abtasten der THz-Pulse über die transiente Elliptizität des Abtaststrahls detektiert werden kann.

Hierbei werden nur asymmetrische Moden beobachtet, da die symmetrischen A_1 -Moden keine Doppelbrechung induzieren und der Abtaststrahl deshalb linear polarisiert bleibt.

Der Detektionsmechanismus für die transienten Transmissionsmessungen ist nicht ganz so eindeutig. Eine mögliche Erklärung für das um Null symmetrische Signal wäre z.B. eine Modulation der Fresnelkoeffizienten durch die Phononenmoden, was dann zu transienten Änderungen der Transmission und der Reflexion an den beiden Grenzflächen der Probe führt.

Berechnet man die Abhängigkeit der Signale in Transmission und Reflexion bzgl. der Fresnelkoeffizienten t bzw. r für eine Luft-Quarz-Grenzfläche, die aufgrund einer Modulation des Brechungsindex Δn durch die kohärenten Phononen modifiziert werden, erhält man

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{|t_0 + \Delta t|^2 - |t_0|^2}{|t_0|^2} \stackrel{\Delta t \ll t_0}{\cong} 2\text{Re} \left(\frac{\Delta t}{t} \right), \quad (4.12)$$

und einen analogen Ausdruck für $\Delta R/R$. Behandelt man t als eine Funktion von n , dann gilt:

$$\Delta t = \frac{\partial t}{\partial n} \Delta n \quad \Rightarrow \quad \frac{\Delta T}{T} = 2 \text{Re} \left(\frac{1}{t} \frac{\partial t}{\partial n} \Delta n \right) \quad (4.13)$$

Mit der Annahme, dass in α -Quarz bei 800 nm keine Absorption herrscht und folglich alle Größen reell sind, erhält man [Mer97]

$$\begin{aligned} \frac{\Delta R}{R} &= - \frac{4}{(1-n)(1+n)} \Delta n = 2.92 \cdot \Delta n \\ \frac{\Delta T}{T} &= 2 \frac{1-n}{n(1+n)} \Delta n = -0.28 \cdot \Delta n. \end{aligned} \quad (4.14)$$

Im letzten Schritt wurde jeweils der Zahlenwert für einen Brechungsindex von $n_{\text{Quarz}} = 1.54$ [Pal85] eingesetzt. In Abbildung 4.6 sind die Rohdaten für beide Signale dargestellt, sie weisen nahezu dieselbe Amplitude auf und widersprechen damit den in Gleichung (4.14) hergeleiteten Verhältnis der Messsignale. Das bedeutet, dass die Modulation der Messsignale nicht auf einen Grenzflächeneffekt zurückgeführt werden kann. Ein weiterer Punkt, der der Annahme, dass das Signal in TTS und TRS von einem Grenzflächeneffekt herrührt, widerspricht, ist das lineare Anwachsen der Signalamplitude mit Probendicke. Diese Tatsache ist ein starkes Indiz dafür, dass das in TTS und TRS detektierte Signal auf einen Volumeneffekt zurückzuführen ist. Bisher ist allerdings nicht klar, welcher Effekt dafür in Frage kommen könnte. Die Probe ist im Sichtbaren transparent, und das Signal $\Delta T/T$ symmetrisch um Null. Nimmt man z.B. eine Modulation der Absorption durch die Phononen an, bedeutet das verstärkte und verringerte Absorption. Die sehr großen Signalamplituden für TTS mit $\Delta T/T$ bis zu 20% sind mit einer Modulation der Absorption nicht mehr zu erklären.

Auch ein inverser ISRS-Prozess scheidet als signalerzeugender Mechanismus aus. Als Detektor für die transmittierte Intensität werden normale Si-Photodioden verwendet.

Innerhalb des in Frage kommenden Spektralbereichs ist die Empfindlichkeit der Photodioden konstant, so dass die Größe des Photostroms nur von der Anzahl, nicht aber von der Frequenz der einfallenden Photonen abhängt. Erst durch eine spektral auflösende Methode, wie z.B. durch Verwendung schmalbandiger spektraler Filter vor der Photodiode [Mer97], ist dieser Effekt detektierbar.

Leider konnte bisher keine schlüssige Erklärung für den signalerzeugenden Mechanismus im Fall von TRS bzw. TTS gefunden werden, es ist bisher nur gelungen, sämtliche in Frage kommenden Möglichkeiten auszuschließen. So unbefriedigend diese Situation auch sein mag, die Messmethode lässt sich trotz allem hervorragend anwenden, um den Zerfall und die Wechselwirkung der kohärenten Phononen mit ihrer Umgebung zu untersuchen.

Fluenzabhängigkeit

Im vorangegangenen Abschnitt wurde nur ein kleiner Teil der Ergebnisse aus der Fluenzabhängigkeit des Phononensignals diskutiert. Neben dem linearen Ansteigen der Signalamplitude war ein weiteres Ergebnis, dass die übrigen drei Parameter konstante Werte unabhängig von der Anregungsfluenz aufweisen.

Dies impliziert zweierlei: (i) Die Frequenz Ω der Phononen-Moden weist keinerlei Abweichung für hohe Fluenzen auf, was bedeutet, dass keinerlei anharmonische Effekte zu sehen sind und die Phononenanregung noch im vollständig linearen Regime stattfindet. Anharmonische Effekte müssten sich z.B. durch eine leichte Änderung der Phononenfrequenz während des Abklingens für große relative Verzögerungen zwischen Anregungs- und Abfragepuls bemerkbar machen.

(ii) Aus der Tatsache, dass Γ innerhalb des untersuchten Fluenzbereichs ebenfalls konstant bleibt, siehe Abbildung 4.9 untere Hälfte, lassen sich erste Schlüsse auf den Streumechanismus ziehen, der zum Abklingen der kohärenten Phononen führt. Der Zerfall der Phononen durch Elektron-Phonon-Streuung mittels Elektron-Loch-Paar-Anregung sollte eng mit der Dichte angeregter Elektronen im Leitungsband zusammenhängen, die für den Fall von α -Quarz stark nichtlinear mit der Fluenz I variieren sollte. Aufgrund der fehlenden Fluenzabhängigkeit der Lebensdauer der Phononen kann dieser Streukanal somit ausgeschlossen werden.

Im Folgenden sollen nun mögliche andere Zerfallskanäle der kohärenten Phononen genauer untersucht werden.

4.6 Temperaturabhängige Messungen und Phononenzerfall

Neben Elektron-Phonon-Streuung durch Elektron-Loch-Paar-Anregung sind weitere mögliche Streumechanismen, die zum Zerfall der kohärenten Phononen führen, Phonon-Phonon-Streuung und Streuung an Defekten. Durch Variation der Temperatur und Messung der Phononenlebensdauer als Funktion der Temperatur ist es möglich, diese beiden Streumechanismen voneinander zu unterscheiden. Während Streuung an Defekten nahezu unabhängig von der Temperatur sein sollte, wird für Phonon-Phonon-Streuung ein Anstieg der Lebensdauer mit fallender Temperatur erwartet, da die thermische Besetzung der Streupartner sinkt. Diese temperaturabhängigen Messungen sollen im folgenden Abschnitt diskutiert werden.

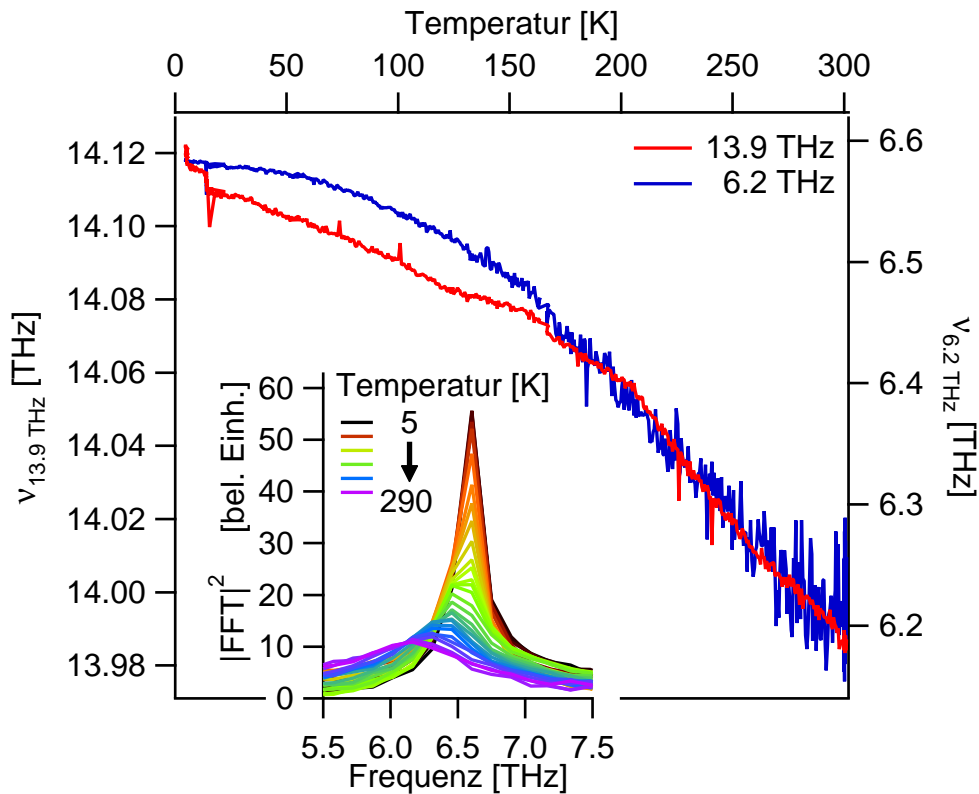


Abbildung 4.10: Temperaturabhängigkeit der Frequenz der Phononenmoden bei $\nu = 13.9$ bzw. 6.2 THz für Messungen der transienten Transmission.

Die beiden Abbildungen 4.10 und 4.11 zeigen die Ergebnisse der temperaturabhängigen Messungen der kohärenten Phononen. Die Auswertung erfolgte wieder wie für die vorangegangenen Messungen durch Fourierfilterung einzelner Phononenmoden und einem Fit der Daten mit einer exponentiell gedämpften Sinusfunktion für die einzelnen Moden im Zeitbereich.

Schon direkt anhand der Phononenspektren, exemplarisch für die 6.2 THz Phononenmode im Inset in Abbildung 4.10 gezeigt, lassen sich zwei charakteristische Merkmale ausmachen: es findet (i) eine deutliche Verschiebung der Phononenfrequenz zu kleineren Werten mit steigender Temperatur statt, die (ii) mit einer starken Verbreiterung der Phononenlinie einhergeht.

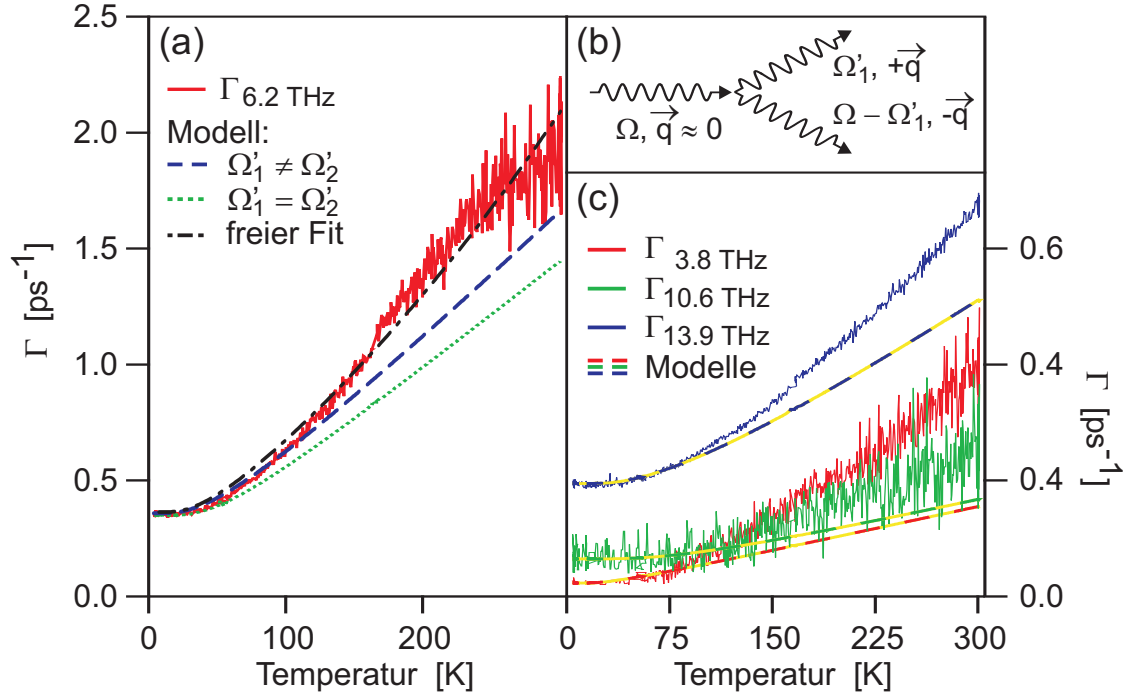


Abbildung 4.11: Temperaturabhängigkeit der Phonon-Streureate sowie die berechneten Werte basierend auf einem Modell anharmonischer Phonon-Phonon-Wechselwirkung. Für eine detaillierte Beschreibung siehe Text.

Die Temperaturabhängigkeit der Phononenfrequenz $\nu = \nu(T)$, Abbildung 4.10, lässt sich durch das steifer werdende Kristallgitter bei fallenden Temperaturen erklären, was auf die Anharmonizität des Gitterpotentials zurückzuführen ist. Der interessantere Effekt hinsichtlich des Phononenzerfalls ist dagegen die Verbreiterung der Phononenlinien. Eine Verbreiterung einer Resonanzlinie bedeutet immer eine Zunahme der Streureate, entweder hervorgerufen durch einen effizienter werdenden Streumechanismus oder durch eine steigende Zahl an Streupartnern. Dass die Streureate der Phononen $\Gamma(T)$ offensichtlich durch eine temperaturabhängige Funktion zu beschreiben ist, ist ein erster Hinweis darauf, dass Phonon-Phonon-Streuung als der Hauptstreumechanismus angesehen werden kann.

Die Temperaturabhängigkeit der Streureate der Phononen soll nun im Folgenden dazu benutzt werden, den Streumechanismus der kohärenten Phononen zu modellieren. Phononen sind Bosonen und zerfallen umso effizienter durch anharmonische Phonon-

Phonon-Wechselwirkung in andere Phononen, je größer die Besetzungszahl der „Ziel-Phononen“ ist. Wie Laubereau *et al.* zeigen [Lau71] lässt sich der Zerfall eines optischen Phonons mit Frequenz Ω und Besetzungszahl n durch Phonon-Phonon-Streuung in zwei weitere Phononen mit $\Omega'_{1,2}$ beschreiben durch

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n_0}{\tau} (1 + n_{\Omega'_1} + n_{\Omega'_2}). \quad (4.15)$$

Ein möglicher Rückkanal, in dem aus zwei Phononen durch Streuung ein höherenergetisches Phonon entsteht, wird hier vernachlässigt. $n_{\Omega'_{1,2}}$ beschreibt die Besetzung der jeweiligen Phononenmode, die durch eine Bose-Verteilung gegeben ist (siehe Gleichung (1.12)).

Damit erhält man für die Temperaturabhängigkeit der Streurrate

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 (1 + n_{\Omega'}(T) + n_{(\Omega-\Omega')}(T)). \quad (4.16)$$

Der einfachste Fall, Energie- und Impulserhaltung zu gewährleisten, ist der Zerfall eines optischen Phonons ($\mathbf{q} \approx 0$) in zwei symmetrisch zum Γ -Punkt angeordnete Phononen mit $\Omega'_1 = \Omega'_2 = 1/2 \Omega$ und $\mathbf{q}'_2 = -\mathbf{q}'_1$. Dieser Zerfall stellt die untere Grenze bzw. die schwächste mögliche Temperaturabhängigkeit dar, da für Temperaturen mit $k_B T \gg \hbar \Omega$ die Beziehung gilt:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\Omega'_1 \neq \Omega'_2}(T) &\approx 1 + \frac{k_B T}{\hbar \Omega'_1} + \frac{k_B T}{\hbar \Omega'_2} = 1 + \frac{\Omega k_B T}{\hbar (\frac{\Omega}{2} - \Delta \Omega) (\frac{\Omega}{2} + \Delta \Omega)} \\ &= 1 + \frac{\Omega k_B T}{\hbar (\frac{\Omega^2}{4} - \Delta \Omega^2)} \geq 1 + \frac{k_B T}{\hbar \Omega / 4} = \Gamma_{\Omega'_1 = \Omega'_2}(T). \end{aligned} \quad (4.17)$$

Im zweiten Schritt wurde benutzt, dass Ω'_1 als $(\frac{\Omega}{2} - \Delta \Omega)$ geschrieben werden kann, womit man dann $\Omega'_2 = \Omega - \Omega'_1 = (\frac{\Omega}{2} + \Delta \Omega)$ erhält. Für hohe Temperaturen erhält man immer einen linearen Anstieg der Streurrate und die kleinste Steigung für den symmetrischen Zerfall.

Für den allgemeineren Fall ist es notwendig, die Phononendispersionsrelation zu kennen, um mögliche Phononenzerfallskanäle, die Energie- und Impulserhaltung gewährleisten, zu identifizieren. Hierzu stehen Daten von Dorner *et al.* zur Verfügung [Dor80], die mit inelastischer Neutronenstreuung gewonnenen wurden und in Abbildung 4.12 gezeigt sind. Anhand der vorhandenen Dispersionsrelation für ausgewählte Hochsymmetrie-Richtungen lassen sich mögliche Kombinationen identifizieren, die in Gleichung (4.16) eingehen. Allerdings ist es wahrscheinlich, dass weitere Zerfallskanäle existieren, die aufgrund der fehlenden Daten für andere Richtungen nicht in Betracht gezogen werden konnten.

Die modellierten Kurven in Abbildung 4.11(a) für die Phononenlinie bei 6.2 THz zeigen drei verschiedene Szenarien. Erstens den symmetrischen Zerfall, der nach Gleichung (4.17) die untere Grenze der Temperaturabhängigkeit von $\Gamma(T)$ darstellt, zwei-

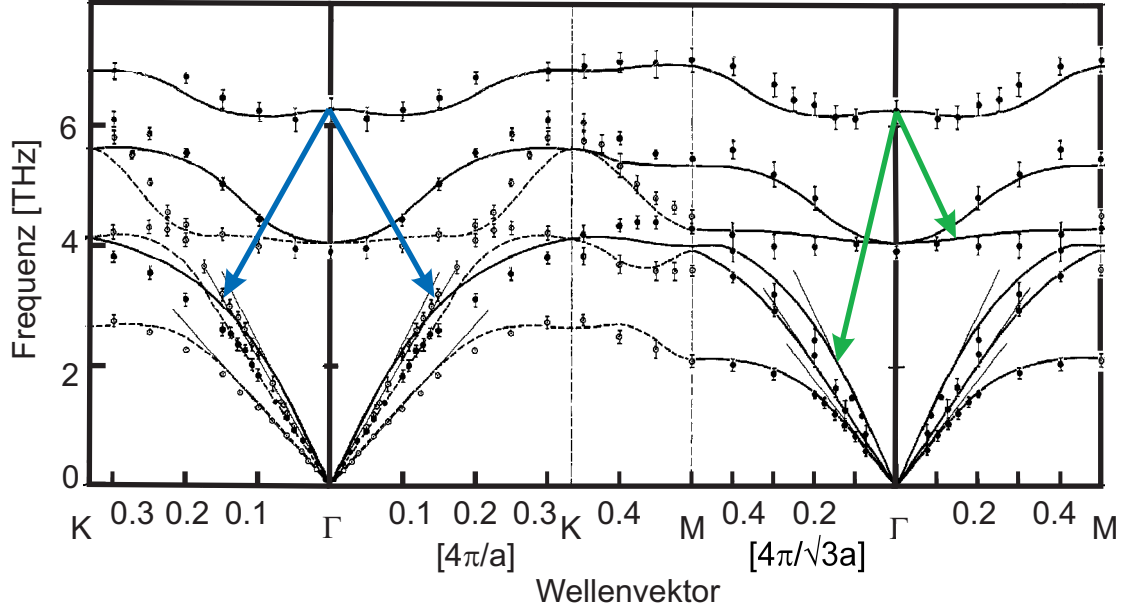


Abbildung 4.12: Phononendispersionsrelation von α -Quarz bei Raumtemperatur (25°C). Messungen und Abbildung von Dorner *et al.* aus [Dor80]. Die Datenpunkte sind experimentelle Messungen mit Neutronenstreuung, die durchgezogenen Linien sind theoretische Kurven von Barron *et al.*, berechnet mit einem dynamischen Gittermodell [Bar76]. Die beiden dargestellten Zerfallskanäle für ein angeregtes optisches Phonon bei 6.2 THz entsprechen denjenigen, welche für die Modellierung beiden in Abbildung 4.11(a) verwendet wurden.

tens die beste Modellierung unter Verwendung der Phononendispersionsdaten aus Abbildung 4.12, mit $\Gamma_0 = 0.36$ THz, $\Omega'_1 = 4.1$ THz und $\Omega'_2 = \Omega - \Omega'_1 = 2.1$. Hierbei wurde die Frequenzabhängigkeit der Phononenmoden *nicht* berücksichtigt, sondern der Wert von 6.2 THz bei Raumtemperatur genommen, da auch die Dispersionsrelation bei Raumtemperatur gemessen wurde. Die Fehler der Phononenfrequenzen Ω'_1 und Ω'_2 liegen sicher bei ± 0.1 THz, da die Qualität der unterschiedlichen Modellkurven und Zerfallskanäle teilweise per Auge abgeschätzt werden musste. Diese beiden Zerfallskanäle sind exemplarisch in Abbildung 4.12 dargestellt.

Die dritte dargestellte Modellkurve ist ein freier Fit der Daten, der nur die in Gleichung (4.16) verwendete Energieerhaltung berücksichtigt, aber keiner Beschränkung hinsichtlich der Impulserhaltung unterliegt. Für diesen freien Fit wurde auch die Temperaturabhängigkeit der Frequenz der 6.2 THz Phononenmode in den Fit aus Abbildung 4.10 mit eingerechnet, die Werte der Fitparameter lauten $\Gamma_0 = 0.358 \pm 0.006$ THz, $\Omega'_1 = 4.81 \pm 0.04$ THz und $\Omega'_2 = \Omega - \Omega'_1$.

Die modellierten Kurven in Abbildung 4.11(c) für die restlichen Phononenlinien zeigen jeweils nur das beste Ergebnis hinsichtlich Energie- und Wellenvektorerhaltung für die entsprechenden Phononenmoden.

Das einfache Modell eines einzelnen Zerfallskanals für den Zerfallsprozess der kohärenten Phononen liefert einerseits eine gute Beschreibung, die ganz offensichtlich für

den allgemeineren Fall mit $\Omega'_1 \neq \Omega'_2$ die Daten besser wiedergibt. Auf der anderen Seite führt das Modell in allen Fällen auf eine zu schwache Temperaturabhängigkeit der Streurrate Γ . Ein möglicher Ansatz, diese durch Hinzunahme einer weiteren, temperatur-unabhängigen Komponente wie z.B. Streuung an Störstellen zu verbessern, führte zu keinem Ergebnis. Generell wurde dadurch die Übereinstimmung mit den Messdaten nur schlechter.

Obwohl hier immer nur die Modellierung für einen einzelnen Zerfallskanal gezeigt wurde, liefert eine einfache Kombination von zwei möglichen Zerfällen keine Verbesserung der Situation, in diesem Fall dominierte immer der Beitrag des Zerfalls mit dem niederenergetischsten Streupartner. Mögliche weitere temperaturabhängige Beiträge wie z.B. eine temperaturabhängige Wichtung verschiedener Zerfallskanäle fehlen, eventuell könnten dadurch die Abweichungen erklärt werden.

Der freie Fit beschreibt insgesamt die Daten sehr gut, allerdings ist die Abweichung für tiefe Temperaturen, wo der Fehler der Messdaten am kleinsten ist, etwas größer. Da die Impulserhaltung für diesen Fit nicht explizit gewährleistet wird, muss dieses Ergebnis mit großer Vorsicht behandelt werden. Es gibt jedoch Argumente, das Resultat des freien Fits nicht völlig zu verwerfen: Die durch den Fit bestimmten Frequenzen der Phononen liegen ganz in der Nähe der besten mit den vorhandenen Phononendispersionsdaten bestimmten Modellkurve. Es ist somit nicht ausgeschlossen, dass in der Nähe, in Bereichen der Brillouin-Zone, für die die Phononendispersion nicht gemessen und veröffentlicht ist, Zerfallskanäle zu finden sind, die dem Fitergebnis sehr nahe kommen.

4.7 Zusammenfassung

Das Ziel der in diesem Kapitel vorgestellten Messungen an kohärenten Phononen in α -Quarz war die detaillierte Analyse der Anregungs- und Streumechanismen der Phononen.

Durch systematische Variation der experimentellen Parameter wie Probendicke, Polarisationsrichtung des Anregungspulses oder Anregungsfluenz konnte gezeigt werden, dass die Anregung der Phononen auf ISRS zurückzuführen ist. Vor allem die Polarisations- und Fluenzabhängigkeit des Messsignals lieferten hier wertvolle Hinweise.

Um die Wechselwirkung der Phononen mit ihrer Umgebung näher zu untersuchen und den für den Zerfall verantwortlichen Streumechanismus zu identifizieren, wurden die Ergebnisse fluenz- und temperaturabhängiger Messungen im Detail studiert. Anhand der fehlenden Fluenzabhängigkeit der Streurrate konnte Elektron-Phonon-Streuung mittels Elektron-Loch-Paar-Anregung als Zerfallskanal ausgeschlossen werden. Für die Temperaturabhängigkeit der Streurrate wurde eine Modellierung der Daten unter der Annahme eines anharmonischen Drei-Phonon-Streuprozesses und des Zerfalls eines Phonons in zwei niederenergetischere Phononen durchgeführt. Zumindest für einige der Phononenmoden führt dieses einfache Modell zu guten Ergebnissen. Die Abweichung der Modellierung für die höher-energetischen Phononen ist möglicherweise schlicht darauf zurückzuführen, dass die zur Verfügung stehenden Daten für die Dispersion der Phononen nur bis Phononenfrequenzen von ungefähr 7 THz reichen. Stark asymmetrische Zerfallskanäle konnten so zumindest für das 13.9 THz Phonon nicht in Betracht gezogen werden.

Zusammenfassend lässt sich anhand der durchgeführten Messungen sagen, dass der dominante Zerfallskanal kohärenter Phononen in α -Quarz Phonon-Phonon-Streuung unter Beteiligung niederenergetischer akustischer Phononen ist.

5 Phononen-Wechselwirkung in Kohlenstoffsystemen

Ein Ziel dieser Arbeit war, in den beiden Kohlenstoffsystemen Graphit und Kohlenstoff-Nanoröhren die Relaxationsdynamik und Energiedissipation nach optischer Anregung zu untersuchen. Graphit besteht aus übereinander geschichteten Lagen von Kohlenstoffatomen. Im im Vergleich zu den Bindungskräften innerhalb der Schicht ist die Interlagen-Wechselwirkung sehr schwach. Damit kommt es dem echten zweidimensionalen System einer einzelnen Schicht - Graphen - recht nahe. Dagegen besitzen Kohlenstoff-Nanoröhren eine fast eindimensionale Struktur. Ihr Durchmesser von wenigen Nanometer ist im Vergleich zu ihrer Länge um Größenordnungen geringer.

Mit Messungen der ultraschnellen Ladungsträgerdynamik konnte gezeigt werden, dass nach optische Anregung der Elektronen sowohl in Graphit [Kam05b] wie auch in Kohlenstoff-Nanoröhren [Per06] durch Elektron-Phonon-Kopplung eine kleine Teilmenge der Phononen, sogenannte stark gekoppelte optische Phononen, stark aufgeheizt wird. Die nachfolgende Dynamik dieser heißen Phononen und ihre Wechselwirkung mit dem Kristallgitter soll durch temperaturabhängige Messungen untersucht werden. Dabei soll ein Vergleich zwischen den beiden Kohlenstoff-System gezogen werden, um den Einfluss der Geometrie der Systeme zu studieren.

Da diese Messungen stark auf den Arbeiten von T. Kampfrath und L. Perfetti aufbauen [Kam05a, Kam05b, Per06] werden deren Ergebnisse zu Graphit und Kohlenstoff-Nanoröhren in den Abschnitten 5.3 und 5.5 ausführlich dargestellt.

Neben den zeitaufgelösten Messungen wurde THz-Spektroskopie auch zur Untersuchung der statischen optischen Eigenschaften von Kohlenstoff-Nanoröhren angewandt. Hier tritt im fernen Infrarot eine breite Absorptionsresonanz bei ~ 4 THz auf, deren Ursprung über längere Zeit nicht eindeutig geklärt werden konnte. Um diese Kontroverse aufzulösen, soll mit Hilfe eines einfachen Modells, das auf Interbandübergängen in Kohlenstoff-Nanoröhren mit kleiner Bandlücke [Uga99] und einer Variation des chemischen Potentials in einem Ensemble von Kohlenstoff-Nanoröhren beruht, die erstaunlich schwachen Temperaturabhängigkeit der Resonanz erklärt werden.

Teile dieses Kapitels wurden in

Physica Status Solidi B **244**, 3954 (2007) und in

Physical Review Letters **101**, 267403 (2008)

veröffentlicht, eine vergleichende Veröffentlichung der temperaturabhängigen Phononen-Streuratzen von Graphit und Kohlenstoff-Nanoröhren ist in Vorbereitung.

5.1 Motivation

Graphit ist ein typisches Beispiel eines Halbmetalls. Seit mehr als sechs Jahrzehnten wird es untersucht, es gehörte z.B. zu den ersten Systemen, für die eine elektronische Bandstruktur berechnet wurde [Wal47], und trotzdem steht es nach wie vor im Fokus der aktuellen Forschung. Ein Grund dafür ist seine engen Verwandtschaft zu Graphen. Graphen, eine einzige zweidimensionale Schicht von Kohlenstoffatomen, galt lange als ein theoretisches Modell, da zweidimensionale Festkörper als thermodynamisch instabil angesehen wurden [Pei35, Lan37]. Der erste experimentelle Beweis für die Existenz von Graphen erfolgte 2004 von Novoselov *et al.*. Sie zeigten, dass Graphen durch mechanische Exfoliation aus Graphit gewonnen werden kann [Nov04]. Inzwischen konnten sogar freistehende Graphen-Flocken präpariert und untersucht werden [Mey07]. Kohlenstoff-Nanoröhren sind ähnlich wie Graphen ein relativ junges Thema der Forschung in der Festkörperphysik. Seit ihrer Entdeckung 1991 [Iij91] haben einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren die Grundlagenforschung wie auch die angewandte Forschung aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften fasziniert [Avo04]:

- Kohlenstoff-Nanoröhren, im Folgenden abgekürzt durch CNT (von *engl.* carbon nanotubes), sind hohle Zylinder bestehend aus Kohlenstoffatomen, die über starke kovalente Bindungen in einem hexagonalen Gitter wie in Graphen miteinander verbunden sind. Sie weisen nur wenige Defekte auf und ihre Zugfestigkeit übertrifft die von Kohlenstoff-Stahl um ein Vielfaches. Sie sind in Luft bei Temperaturen über 1000 °C thermisch stabil und ihre thermische Leitfähigkeit ist vergleichbar mit der von Diamant.
- Kohlenstoff-Nanoröhren besitzen typischerweise einen Durchmesser von nur 1 bis 3 nm, können aber eine Länge von einigen Millimetern erreichen. Damit sind sie sehr nahe an einem eindimensionalen System und stellen eine Spielwiese zur Untersuchung der Eigenschaften eindimensionaler Festkörper dar.
- In Abhängigkeit von der Anordnung der Kohlenstoffatome relativ zur Röhrenachse können die CNT halbleitend mit einer direkter Bandlücke von einigen 0.1 eV bis hin zu metallisch mit nahezu ballistischen Transporteigenschaften [Whi98] sein. Sie halten sehr hohen Stromdichten von bis zu 10⁹ A/cm² stand [Yao00] und weisen wie Graphen einen elektrischen Feldeffekt auf [Tan98, Nov04].

Vor allem die Entdeckung des elektrischen Feldeffekts in Graphen und CNT eröffnete spannende Anwendungen im Gebiete der Mikroelektronik. Inzwischen wurden CNT-basierte p- und n-leitende Feldeffekt-Transistoren (FET) sowie erste logische Schaltungen [Jav02, Jav05] demonstriert (siehe Abb. 5.1). Die Leistungscharakteristik CNT-basierter FET übertrifft inzwischen die der besten Silizium basierten FET [Avo02].

In diesem Zusammenhang bieten CNT einige Vorteile: Zum einen besitzen sie eine sehr hohe Schwelle für elektrischen Durchschlag, zum anderen sind sie sehr klein. Aufgrund der fortschreitenden Miniaturisierung wird erwartet, dass sich die kleinsten Strukturen

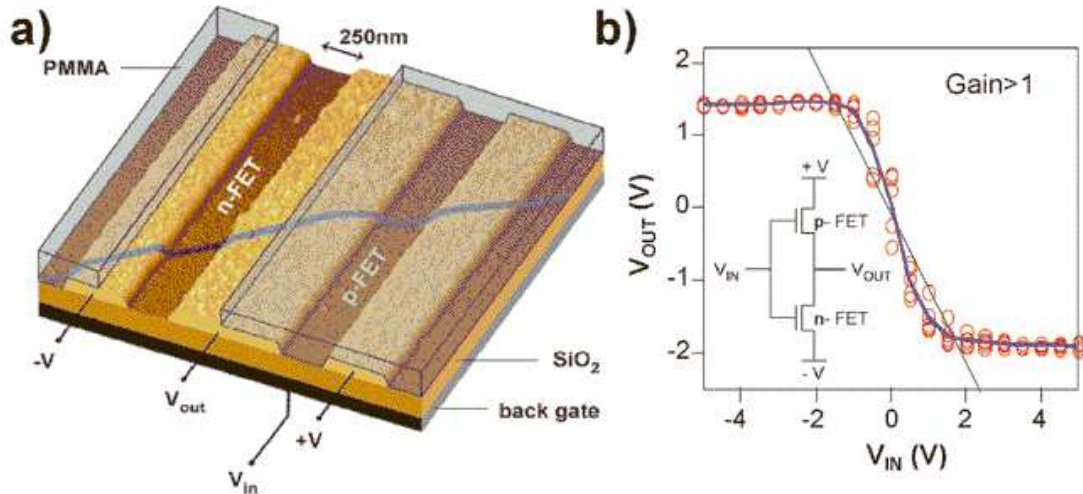


Abbildung 5.1: (a) AFM-Bild einer logischen Schaltung, bestehend aus zwei in Serie geschalteten CNT-basierten Feld-Effekt-Transistoren (FET), wobei der eine n- der andere p-dotiert wurde. Die breiten Streifen stellen Goldelektroden auf einem SiO₂ Substrat dar, über die ein einzelnes CNT-Bündel gelegt wurde. Durch eine rückseitig angebrachte Gate-Elektrode können die beiden so entstandenen FET geschaltet werden. (b) Prinzipschaltbild und Leistungscharakteristik des intramolekularen Spannungsinverters bestehend aus zwei hintereinander geschalteten CNT-FET: Rohdaten fünf verschiedener Messungen der gleichen Schaltung (rote o) und Mittelwert (blaue Linie) für $V = \pm 2V$. Die dünne gerade Linie beschreibt eine Output/Input-Verstärkung von eins. Abbildung und Beschreibung aus [Der01].

Silizium-basierter FET den Dimensionen eines CNT-FET annähern [Lio03].

Um das große Potential von Graphen, Graphit oder CNT für zukünftige Nanoelektronik nutzen zu können, ist ein umfassendes Wissen über die Ladungsträgerdynamik und ihrer optischen wie elektronischen Eigenschaften die Voraussetzung. Speziell die Wechselwirkung zwischen Elektronen und stark gekoppelten optischen Phononen ist hier wichtig. Diese starke Elektron-Phonon-Kopplung tritt in allen drei Systemen für gewisse optische Phononenmoden auf [Pis04, Mau04], z.B. beeinflusst sie die ultraschnelle Dynamik der Energie-Relaxation optisch angeregter Elektronen in Graphit und CNT [Kam05b, Kam05a]. Ein anderes Beispiel sind Messungen zu elektronischen Transporteigenschaften in CNT, die zeigen, dass für hohe Felder der ballistische Ladungsträgertransport aufgrund von Elektron-Phonon-Wechselwirkung mit optischen Phononen am Γ - und K -Punkt zusammenbricht [Yao00, Jav04].

In beiden hier angeführte Beispielen werden durch Elektron-Phonon-Wechselwirkung wenige Phononenmoden stark angeregt, was zu einer Nicht-Gleichgewichtsverteilung der Phononen [Kam05b, Kru03] und zu anschließenden Streuprozessen der Phononen führt. Damit wird deutlich, dass auch Wechselwirkungsprozesse der Phononen mit ihrer Umgebung in Kohlenstoffsystemen eine bedeutende Rolle für die Energie-Relaxation und den Ladungsträgertransport spielen. Sie sollen im Folgenden für beide Systeme näher untersucht und miteinander verglichen werden.

5.2 Elektronische Struktur von Graphit und Kohlenstoff-Nanoröhren

Graphit gehört wie Diamant zu den unterschiedlichen, natürlich vorkommenden Modifikationen von Kohlenstoff (C). In Graphit befinden sich die Atome in den Ecken eines bienenwabenförmigen hexagonalen Gitters und formen zusammen quasi zweidimensionale Schichten, die Graphen genannt werden. Über van-der-Waals-Bindungen sind die Graphen-Lagen miteinander verbunden, was zu der typischen geschichteten Struktur von Graphit führt. Die in Abbildung 5.2 dargestellte ABAB ... Schichtung ergibt ein hexagonal dicht gepacktes (hcp) Gitter mit vier Atomen in der Einheitszelle. Vernachlässigt man zunächst die relativ schwache Wechselwirkung zwischen den ein-

Schichtungsabfolge

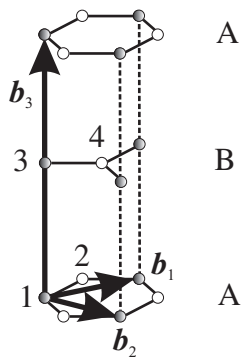


Abbildung 5.2: Elementarzelle von Graphit. Die Stapelreihenfolge der Graphen-Schichten ist ABAB... und man erhält so vier Atome (durchnummeriert) in jeder Einheitszelle. Die eingezeichneten Gittervektoren \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 und \mathbf{b}_3 spannen diese auf, wobei üblicherweise die c -Achse parallel zu \mathbf{b}_3 liegt. Für die Gitterkonstanten gilt $|\mathbf{b}_1| = |\mathbf{b}_2| = a_0 = 2.46 \text{ \AA}$ und $|\mathbf{b}_3| = c_0 = 6.71 \text{ \AA}$. Teile der Zeichnung wurden aus [Hag05a] entnommen.

zelnen Schichten und behandelt Graphit näherungsweise wie Graphen, erhält man eine gute qualitative Beschreibung der elektronischen Struktur. Die vollständige Beschreibung inklusive der Interlagen-Wechselwirkung ist durch das deutlich aufwändigere Modell von Slonczewski, Weiss und McClure (SWM) möglich.

5.2.1 Tight-Binding-Modell für Graphen

Ein einfacher Ansatz zur Beschreibung von Graphit ist, zunächst die schwache van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den Schichten zu vernachlässigen, man betrachtet also nur eine einzelne Schicht: Graphen. Jedes Kohlenstoffatom besitzt vier Valenzelektronen. Innerhalb der Schicht geht jedes Kohlenstoffatom drei σ -Bindungen zu benachbarten Atomen ein, die bindenden gut überlappenden Orbitale sind sp^2 -Hybridorbitale, gebildet aus dem $2s$ -Orbital und den $2p_x$ -, $2p_y$ -Orbitalen. Das vierte verbleibende $2p_z$ -Orbital jedes Kohlenstoffatoms steht senkrecht zur Schicht. Zusammen bilden sie ein System delocalisierter π -Bindungen. Die $2p_z$ -Wellenfunktionen überlappen nur wenig und weisen vergleichsweise geringe Änderungen zum freien Kohlenstoffatom auf. Aus ihnen werden mit der Methode der starken Kopplung (*engl.* tight-binding) durch Linearkombination die Blochzustände gebildet. Graphen besitzt

zwei Kohlenstoffatome pro Elementarzelle und man erhält demnach zwei elektronische Bänder. Sie beschreiben den bindenden π und den antibindenden π^* -Zustand [Dre88], wobei die Bandstruktur nur vom Wellenvektor $\mathbf{k}_\perp = (k_x, k_y, 0)$ senkrecht zur c -Achse abhängt.

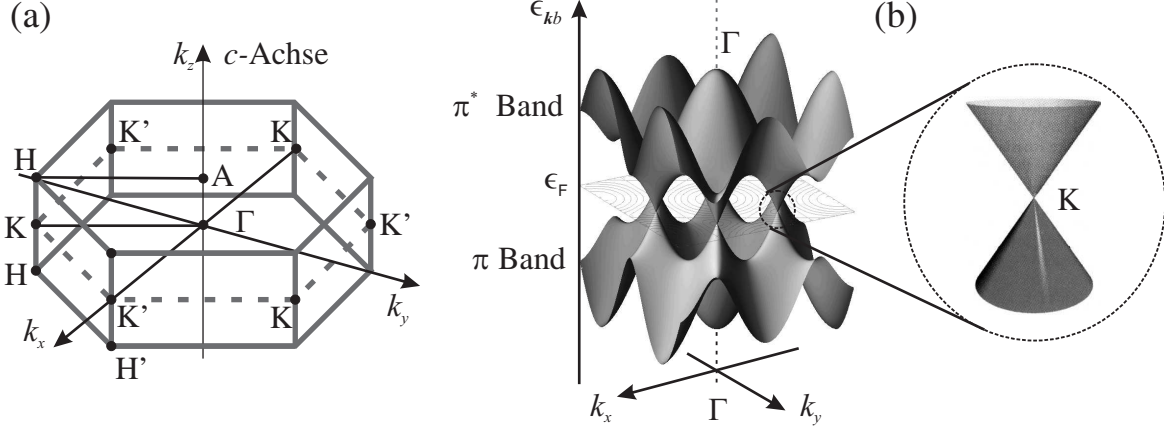


Abbildung 5.3: (a) Konventionelle Brillouin-Zone von Graphit. Die Brillouin-Zone von Graphen entspricht einem horizontalen Schnitt durch die Punkte K , K' und Γ , angedeutet durch die gestrichelte Linie. (b) Bandstruktur von Graphen, die aufgrund der Zweidimensionalität von Graphen nur von k_x und k_y abhängt. Teile der Abbildung sind [Hag05a] entnommen.

Die Bandstruktur ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Valenz- und Leitungsband haben in der Nähe der Fermi-Energie eine typische konische Form und berühren sich nur in den Punkten K and K' , die gegeben sind durch

$$\left. \begin{array}{l} \epsilon_{\mathbf{k}\pi^*} \\ \epsilon_{\mathbf{k}\pi} \end{array} \right\} \approx \pm \frac{\sqrt{3}}{2} a_0 \gamma_0 |\mathbf{k}_\perp - \overline{\Gamma X}| \quad \text{wobei } X \in \{K, K'\}. \quad (5.1)$$

Der Wert des Wechselwirkungsintegrals ist $\gamma_0 = 3.03 \text{ eV}$ [Sai98]. Daraus ergibt sich, dass im Grundzustand das π -Band vollständig gefüllt, das π^* -Band dagegen leer ist. Die Fermi-Energie ist somit $\epsilon_F = 0$ und die Fermi-Fläche besteht nur aus den Kanten HKH und $H'K'H'$ der Brillouin-Zone von Graphen, siehe Abbildung 5.3 (a). Aufgrund der verschwindenden elektronischen Zustandsdichte bei ϵ_F ist Graphen demnach ein Halbleiter ohne Bandlücke.

5.2.2 Graphit: Slonczewski-Weiss-McClure-Modell

Durch das einfache Modellsystem Graphen gewinnt man ein qualitatives Verständnis verschiedener Eigenschaften von Graphit, wie z.B. die ungefähre Position der Fermi-Oberfläche und die optischen Eigenschaften im sichtbaren Spektralbereich [Ped03]. Um jedoch quantitative Aussagen speziell zur elektromagnetischen Antwort im THz-

Bereich machen zu können, ist eine differenziertere Betrachtung der nieder-energetischen elektronischen Zustände vonnöten, wie sie im Modell von Slonczewski, Weiss und McClure (SWM) gemacht wird.

Graphit besitzt im Gegensatz zu Graphen vier Atome pro Elementarzelle. Vernachlässigt man die Interlagen-Wechselwirkung bei Graphit, sind die beiden π -Bänder zweifach entartet, da in diesem Fall die beiden Graphenschichten A und B äquivalent sind. Durch Berücksichtigung der Schicht-Schicht-Wechselwirkung wird diese Entartung aufgehoben und die Energiebänder spalten um bis zu 1 eV auf.

Das Modell von Slonczewski, Weiss und McClure (SWC) ist ein semi-phänomenologisches Modell für Graphit. Die Gittersymmetrie von Graphit wird in Form eines 4×4 -Hamilton-Operators berücksichtigt, dessen 7 freie Parameter durch Fits von experimentellen Daten und ab-initio-Rechnungen angepasst werden [Dre88]. Die Grundidee des Modells sind Erkenntnisse des tight-binding-Ansatzes von Graphen:

In der Nähe der K - bzw. K' -Punkte liegt die Fermi-Fläche dicht an den Kanten HKH und H'K'H' der Brillouin-Zone (BZ). Da der p_z -Überlapp zwischen benachbarten Schichten klein ist, liefert ein „tight-binding“-Ansatz wie für Graphen die Bloch-Zustände $|n, \mathbf{k}\rangle$ der Elektronen für die Punkte auf den Hoch-Symmetrie-Linien HKH und H'K'H'.

Für Punkte, die außerhalb der Hoch-Symmetrie-Linien, aber in der Nähe der K - und K' -Punkte liegen, erhält man dann durch die $\mathbf{k} \cdot \hat{\boldsymbol{\pi}}$ Entwicklung [Pri91] die Bandstruktur $\epsilon(\mathbf{k})$.

Ein wichtiges Ergebnis dieser genaueren Behandlung von Graphit ist eine Fermi-Energie von $\epsilon_F = -24$ meV. Für weitere Details der Rechnung, die Interpretation der phänomenologischen Parameter sowie deren Werte sei auf die Literatur verwiesen [Dre88, Kam05a, Wal47, McC57, Slo58, Sch05a]

5.2.3 Kohlenstoff-Nanoröhren: Modell der Zonenfaltung

Kohlenstoff-Nanoröhren können als aufgerollte Graphenschichten verstanden werden, deren Charakter je nach Anordnung der hexagonalen Kohlenstoff-Wabenstruktur relativ zur Röhrenachse von halbleitend bis zu metallisch variiert. Der einfachste Ansatz beschreibt die elektronische Struktur der CNT durch die Graphen-Bandstruktur, wobei eine zusätzliche Quantisierungsbedingung bzgl. des Umfangs die Quasi-Eindimensionalität der Röhren in Betracht zieht.

Die Art und Weise, in der sich durch das theoretische Aufrollen aus einer Graphenschicht eine CNT ergibt, kann, wie in Abbildung 5.4(a) illustriert, durch die beiden ganzen Zahlen n_1 und n_2 sowie die beiden Gittervektoren \mathbf{b}_1 und \mathbf{b}_2 beschrieben werden. Sie definieren die Anordnung der Atome bzgl. der Röhrenachse und damit die resultierende Röhre und ihre Chiralität, Bandlücke etc. vollständig; so ist z.B. der Durchmesser durch $d_{\text{CNT}} = |n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2| / \pi$ gegeben [Sai98]. Entlang der Röhrenachse herrscht nach wie vor Translationssymmetrie, die allerdings von (n_1, n_2) abhängt, so

dass die eindimensionale Einheitszelle deutlich größer werden kann, als die hexagonale Einheitszelle von Graphen.

Der einfachste Ansatz im Ein-Elektronen-Bild bezieht sich auf den „tight-binding“-Ansatz zur Bestimmung der elektronischen Bandstruktur, siehe den vorangegangenen Abschnitt über Graphen. Innerhalb der Graphenbänder ist nun aufgrund der zusätzlichen Quantisierung entlang des Umfangs nur ein Teil der Wellenvektoren \mathbf{k} erlaubt [Sai98]:

- Die Wellenvektoren k *parallel* zur Röhrenachse werden durch die eindimensionale Brioullinzone der jeweiligen CNT gegeben.
- Das Aufrollen der Graphenschicht wird durch periodische Randbedingungen für die Elektronen-Wellenfunktion in Rollrichtung $n_1\mathbf{b}_1 + n_2\mathbf{b}_2$ in Betracht gezogen, so dass nur gewisse Wellenvektoren *senkrecht* zur Röhrenachse erlaubt sind.

Abbildung 5.4 illustriert diese sogenannte Zonenfaltung und zeigt, wie aus der geometrischen Struktur der CNT deren metallisches bzw. halbleitendes Verhalten ableitbar ist. Im Rahmen dieses Ansatzes kann gezeigt werden, dass

CNT mit $n_1 - n_2 \notin 3\mathbb{Z}$ eine *große Bandlücke* besitzen.

Demnach sind 2/3 aller CNT halbleitend, ihre Bandlücke liegt bei ungefähr 1 eV für einem CNT-Durchmesser von ≈ 1 nm. Die übrigen CNT sind metallisch. Die elektronische Zustandsdichte in Abbildung 5.4(d) zeigt sogenannte van-Hove-Singularitäten, die von der verschwindenden Steigung der eindimensionalen Energiebänder herrühren [Sai98].

Dieses auf der Graphen-Bandstruktur basierende Modell berücksichtigt die Krümmung der Graphenschicht nach dem Aufrollen zu einer Nanoröhre *nicht*. Durch diese Krümmung wird der Überlapp benachbarter p_z -Orbitale modifiziert. Aufwändigere „tight-binding“-Rechnungen, die diesen Effekt mit in Betracht ziehen [Din02], zeigen, dass durch die Krümmung eine zusätzliche kleine Bandlücke in allen metallischen CNT entsteht, außer in den sogenannten „armchair“ CNT mit $(n_1, n_2) = (n, n)$. Für die CNT mit

kleiner Bandlücke gilt: $n_1 - n_2 \in 3\mathbb{Z}$ und $n_1 \neq n_2$.

Die Größe der kleinen Bandlücke konnte für einen Röhrendurchmesser von ≈ 1 nm mit Rastertunnel-Spektroskopie auf ~ 20 meV bestimmt werden [Ouy01].

Weiter ergibt sich im Fall sehr starker Krümmung eine signifikante Hybridisierung zwischen den σ - und π -Bindungen der Kohlenstoffatome. Wird auch dieser Effekt berücksichtigt, ergibt sich z.B. für die ursprünglich halbleitende $(5, 0)$ CNT ein metallischer Charakter [Spa04].

Neben den hier diskutierten zusätzlichen Effekten spielen auch äußere Einflüsse und die Umgebung der CNT eine wichtige Rolle. So können z.B. andere CNT in sogenann-

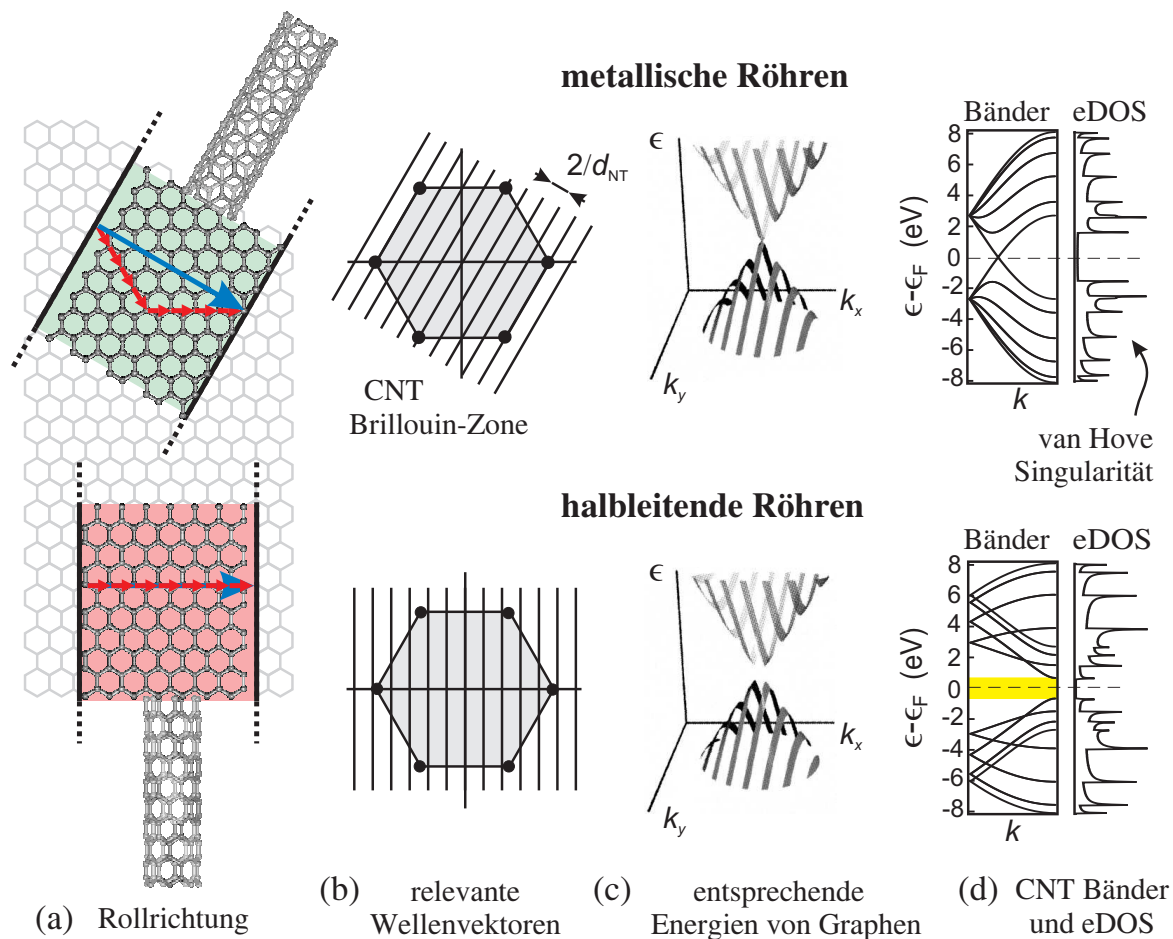


Abbildung 5.4: (a): Kohlenstoff-Nanoröhren können als aufgerollte Graphenschicht angesehen werden, wobei der chirale Vektor $n_1\mathbf{b}_1 + n_2\mathbf{b}_2$, n_1 und $n_2 \in \mathbb{Z}$ vollständig den theoretischen Rollvorgang definiert. (b,c,d): Die elektronische Bandstruktur von CNT wird oft von der einer Graphenschicht abgeleitet. Die Röhrengometrie beschränkt die erlaubten Werte des Wellenvektors auf eine Reihe von Linien in der (k_x, k_y) -Fläche von Graphen (b). Jede dieser Linien führt zu einem eindimensionalen Subband im k -Raum der CNT (c), wobei k der Wellenvektor entlang der Röhrenachse ist. Schneidet mindestens eine der Linien den K- oder K' -Punkt, so ergibt sich innerhalb dieses Modells eine metallische CNT ohne Bandlücke. Andernfalls ist die CNT halbleitend. Die resultierende elektronische Zustandsdichte (eDOS von *engl.* electronic density of states) zeigt sogenannte van-Hove-Singularitäten bei den Energien, an denen die Bänder eine verschwindende Steigung aufweisen (d). Teile der Abbildung stammen aus [Hag05a].

ten CNT-Seilen, die umgebende Lösung oder das Substrat die elektronische Struktur beeinflussen und sogar das Öffnen einer Bandlücke hervorrufen [Del98].

Vielteilchen-Effekte

Verglichen mit einem dreidimensionalen Festkörper oder einem quasi zweidimensionalen System wie Graphit wird erwartet, dass die Elektron-Elektron-Wechselwirkung in den quasi eindimensionalen CNT viel stärker ist. Naiv ausgedrückt können sich die Elektronen in einer Dimension nicht „ausweichen“, so dass sie viel stärker miteinander in Wechselwirkung treten.

Zumindest in den CNT mit großer Bandlücke bricht das Bild der unabhängigen Elektronen zusammen, da die Coulomb-Wechselwirkung nur schwach im Vergleich zu metallischen CNT oder solchen mit kleiner Bandlücke abgeschirmt wird. Diese Vielteilchen-Effekte führen zu den hauptsächlichen Unterschieden zwischen Graphit und CNT, die sowohl in der elektronischen Struktur wie auch in den optischen Eigenschaften auftreten.

Eine Konsequenz der Vielteilchen-Effekte ist, dass Elektronen und Löcher stark gebundene Exzitonen mit Bindungsenergien von bis zu 1 eV bilden [Spa04]. Diese Exzitonen sind um ca. zwei Größenordnungen stärker gebunden als in einem gewöhnlichen dreidimensionalen Halbleiter wie z.B. GaAs.

5.3 Optische Eigenschaften

5.3.1 Graphit: Fernes und mittleres Infrarot

Die optischen Eigenschaften im infraroten und sichtbaren Teil des Spektrums werden von elektronischen Übergängen dominiert. Wie später in Abschnitt 5.4 diskutiert wird, weisen Phononenmoden in Graphit kein statisches Dipolmoment auf, d.h. sie sind nur über das im Allgemeinen deutlich kleinere, dynamische Dipolmoment in IR-Messungen detektierbar. Für Graphit ist die Symmetrie der beiden Phononenmoden am Γ -Punkt A_{1u} für die „out-of-plane“ und E_{1u} für die „in-plane“ Mode mit 868 cm^{-1} bzw. 1588 cm^{-1} [Nem77, Man74].

Die niederenergetischen elektronischen Anregungen in Graphit wurden detailliert in [Kam05a, Kam05b] untersucht. Die Ergebnisse aus diesen beiden Referenzen werden in diesem Kapitel viel benutzt und sollen deshalb hier kurz zusammengefasst werden. Wie in [Kam05a, Kam05b] gezeigt, kann die Absorption von Licht im Infraroten durch die Elektronen in Graphit entweder durch *direkte* oder durch *indirekte* optische Übergänge erfolgen (Abbildung 5.5(a)). Indirekte optische Übergänge gehen aufgrund der Impulserhaltung mit einem Streuprozess mit Phononen, an Gitterdefekten oder anderen Elektronen einher (siehe auch Abschnitt 1.3).

Die dielektrische Funktion im Frequenzbereich von 1-3 THz und 8-27 THz ist in Abbildung 5.5(b) und (c) für Raumtemperatur gezeigt. Sie lässt sich hervorragend mit der in Abschnitt 1.3.3 und 1.3.4 vorgestellten dielektrischen Funktion von direkten (DOT) und indirekten optischen Übergängen (IOT) wiedergeben [Kam05a, Kam05b]. Bei tiefen Frequenzen ist der Realteil der dielektrischen Funktion groß und negativ und zeigt die typische Signatur für freie Ladungsträger, die sich aus der Drude-Formel (Gl. (1.55)) ergibt und die IOT darstellt. Außerdem ist der Anteil direkter Übergänge sehr gering, was man aus dem SWM-Modell (Abschnitt 5.2.2) zusammen mit Gleichung (1.59) erhält [Kam05a]. Also kann man die Daten in Abbildung 5.5(b) ausschließlich mit der Drude-Formel beschreiben und erhält aus dem Fit [Kam05a] (durchgezogene Linie) die beiden Parameter Plasmafrequenz ω_{pl} und die Drude-Streurate Γ mit:

$$\hbar\omega_{\text{pl}} = 0.92\text{ eV} \text{ und } \Gamma = 10\text{ THz.} \quad (5.2)$$

Im Frequenzbereich von 8 bis 27 THz müssen die Beiträge der DOT zur dielektrischen Funktion in die Modellierung mit einbezogen werden. Die in [Kam05a] verwendete Fitfunktion für die dielektrische Funktion lautet dann

$$\varepsilon^{\text{fit}} = \varepsilon^{\text{Drude}} + C\varepsilon^{\text{interDOT}} + \text{reeller Untergrund,} \quad (5.3)$$

wobei für den Drude-Beitrag $\varepsilon^{\text{Drude}}$ die bei tieferen Frequenzen bestimmten Parameter verwendet werden. Der Beitrag der DOT $\varepsilon^{\text{interDOT}}$ wird mit Gleichung (1.59), dem SWM-Bändermodell und einer elektronischen Temperatur von $T_e = 300\text{ K}$ berechnet. Die einzigen freien Parameter sind der reelle Faktor C , der die Beiträge direkter opti-

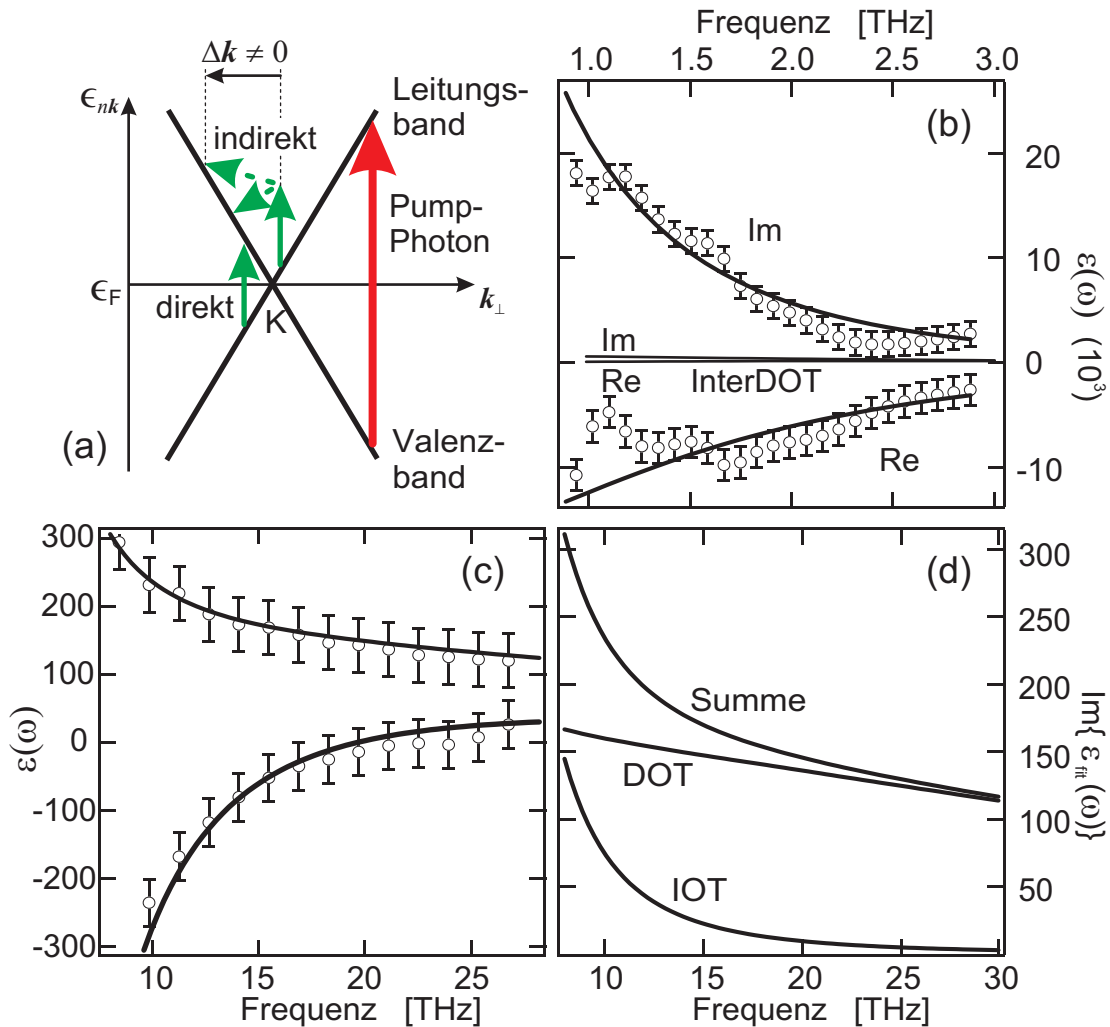


Abbildung 5.5: (a) Bandstruktur von Graphen in der Nähe des K -Punktes; sie wird häufig als vereinfachte Bandstruktur von Graphit zur qualitativen Beschreibung herangezogen (siehe auch Abschnitt 5.2.1). Die Pfeile stellen schematisch die möglichen direkten und indirekten optischen Übergänge aufgrund des THz-Abtastpulses (grün) bzw. des sichtbaren Anregungspulses (rot) dar. Indirekte Übergänge beinhalten eine Änderung des elektronischen Wellenvektors $\Delta \mathbf{k}$, sie können demnach aufgrund der Impulserhaltung nur in Zusammenhang mit einem Streuprozess stattfinden. (b) Die gemessene dielektrische Funktion (\circ) von Graphit im Frequenzbereich zwischen 1 und 3 THz zusammen mit einem Fit mit dem Drude-Modell (dicke durchgezogene Linie). In diesem Frequenzbereich wird erwartet, dass die Drude-Beiträge gegenüber den Beiträgen der DOT dominieren (siehe Text). (c) Die gemessene dielektrische Funktion von Graphit (\circ) zwischen 8 und 27 THz zusammen mit einem Fit (dicke durchgezogene Linie) nach Gleichung (5.3). (d) Beiträge der DOT und IOT zu $\text{Im}\{\epsilon\}$, die sich aus dem Fit ergeben. Abbildungen und Daten aus [Kam05a, Kam05b].

scher Übergänge skaliert, und ein reeller Untergrund, der von optischen Übergängen stammt, deren Resonanzen außerhalb des betrachteten Frequenzfensters liegen. Das beste Resultat erhält man für $C = 0.65$ und mit einem reellen Untergrund von 38, dargestellt in Abbildung 5.5(c). Abbildung 5.5(d) zeigt die entsprechenden Beträge der IOT und DOT für $\text{Im } \epsilon$.

5.3.2 Optische Eigenschaften von Kohlenstoff-Nanoröhren

Die optischen Eigenschaften von CNT im sichtbaren Bereich sind inzwischen sehr gut erforscht. Es treten mehrere Resonanzen auf, die erst fälschlicherweise optischen Übergängen zwischen symmetrisch um die Fermi-Energie verteilten van-Hove-Singularitäten in metallischen und halbleitenden CNT bzw. solchen mit kleiner Bandlücke zugeordnet wurden [Hag03]. Später konnte jedoch mit 2-Photonen-Lumineszenzspektroskopie gezeigt werden, dass sie von Exzitonenresonanzen stammen [Wan05].

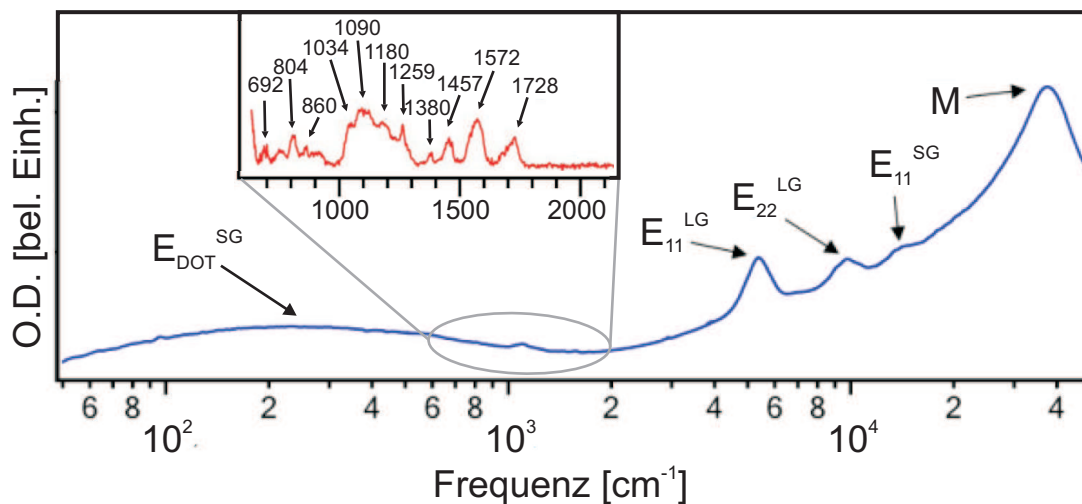


Abbildung 5.6: Optisches Transmissionsspektrum eines Films von CNT-Bündeln aus Ref. [Kim05]. Der Durchmesser der CNT liegt zwischen 1.2 und 1.6 nm. Für die Bezeichnung und Beschreibung der verschiedenen Resonanzen siehe Text. Man beachte, dass $1 \text{ THz} \cong 33 \text{ cm}^{-1} \cong 4.1 \text{ meV}$ ist. Inset: Vergrößerung des Bereichs zwischen 600 und 2000 cm^{-1} . Nach Abzug des elektronischen Anteils (Hintergrund) aufgrund optischer Übergänge kommen die IR-aktiven Phononen der CNT zum Vorschein.

In Abbildung 5.6 ist das optische Transmissionsspektrum eines Films von CNT-Bündeln aus [Kim05] dargestellt. Die hierin mit E_{11}^{LG} , E_{22}^{LG} und E_{11}^{SG} bezeichneten Absorptionsresonanzen sind Übergänge zwischen den exzitonenischen Niveaus (siehe Abbildung 1.2, Seite 15) in CNT mit kleiner (SG von *engl.* small gap) bzw. großer (LG von *engl.* large gap) Bandlücke [Wan05].

Die IR-aktiven Phononen der CNT sind in dem in Abbildung 5.6 dargestellten Trans-

missionsspektrum kaum sichtbar, kommen aber zum Vorschein, wenn man den Bereich zwischen 600 und 2000 cm^{-1} vergrößert [Kim05] (siehe Inset).

Interessanterweise gibt es im Gegensatz zum sichtbaren Spektralbereich im fernen und mittleren Infrarot trotz der Relevanz dieses Bereichs für die Ladungsträgerdynamik nicht so viele Ergebnisse. Vor allem der Ursprung der breiten, in Abbildung 5.6 mit $E_{\text{DOT}}^{\text{SG}}$ bezeichneten Absorptionsresonanz bei $\approx 200\text{ cm}^{-1}$ oder ca. 5 THz wurde bisher stark kontrovers diskutiert. Ein Erklärungsansatz bezog sich auf optische Übergänge über die krümmungsinduzierte Bandlücke in CNT mit kleiner Bandlücke [Uga99], die eine Größe von etwa $\sim 20\text{ meV}$ besitzt [Ouy01]. Allerdings zeigt diese Absorptionsresonanz nur eine sehr schwache Temperaturabhängigkeit, was für eine elektronische Anregung so niedriger Energie erstaunlich ist. Deshalb wurde als Alternative eine Phononenresonanz vorgeschlagen [Jeo04] bzw. sogenannte „Teilchenplasmonen“ (particle plasmons) [Aki06].

Die Natur dieser Resonanz zu kennen ist wichtig, weil FIR-Absorptionsmessungen häufig dazu benutzt werden, um kovalent an die CNT gebundene Seitengruppen sensitiv zu detektieren [Kam03] oder das Dopinglevel der Röhren zu bestimmen [Ruz00, Bor06, Itk02].

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war, den mikroskopischen Mechanismus, der hinter dieser Resonanz steht, zu erklären.

5.4 Phononen und deren Kopplung an Elektronen in Graphit und CNT

Die starken sp^2 -Bindungen und die geringe Masse der Kohlenstoffatome führt zu sehr hochfrequenten Phononen in Graphit und CNT. Abbildung 5.8 zeigt die Phononendispersion in Graphit, hier findet man Phononen mit Energien $\hbar\Omega_Q$ bis zu 0.2 eV. Da aber nur homonukleare, kovalente Bindungen auftreten, tragen die Phononenmoden kein Dipolmoment. IR-aktive Phononenmoden wurden für Graphit weder im fernen noch im mittleren IR beobachtet [Pal91]. Damit sind sie nur durch das dynamische, induzierte Dipolmoment beobachtbar, allerdings ist dieses im Allgemeinen deutlich kleiner als ein statisches Dipolmoment.

Die Ion-Ion-Wechselwirkung in einem Kristallgitter wird durch die Elektronen abgeschirmt. Dies kann man durch eine elektronische dielektrische Konstante im Coulomb-Anteil des effektiven Wechselwirkungspotentials der Ionen beschreiben [Ash76]. Damit haben die Elektronen und ihre Eigenschaften eine Auswirkung auf bestimmte Normalmoden mit Wellenvektor \mathbf{q} . Liegen zwei elektronische Zustände mit $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{q}$ auf der Fermi-Oberfläche oder es gilt $\mathbf{q} = 2k_F$, dann wird die elektronische dielektrische Konstante singulär [Ash76], was bedeutet, dass sich die Abschirmung stark ändert. Kohn beschrieb 1959 [Koh59], wie sich die Singularität der dielektrischen Funktion ε über die abgeschirmte Ion-Ion-Wechselwirkung im Phononenspektrum bemerkbar macht. Aufgrund von $\partial\omega/\partial\mathbf{q} = \infty$ weist die Dispersionsrelation der Phononen bei $\mathbf{q} = 2k_F$ einen Knick auf, was als Kohn-Anomalien bezeichnet wird. Im Bereich dieser Punkte in der Brillouin-Zone kommt es zu einer starken Kopplung zwischen Elektronen und Phononen.

Graphit hat einen semi-metallischen Charakter. Beschreibt man in erster Näherung die elektronischen Bänder von Graphit durch die „tight-binding“-Bandstruktur von Graphen (siehe Abschnitt 5.2.1), erhält man eine verschwindende elektronische Bandlücke, die Fermi-Oberfläche besteht dann aus sechs Punkten bei K bzw. K' . Diese beiden äquivalenten Punkte der Brillouin-Zone, K und K' , werden durch einen Vektor $\mathbf{K} = \overline{\Gamma K}$ verbunden. Damit erhält man die oben beschriebenen Voraussetzungen für Kohn-Anomalien für $\mathbf{q} = \Gamma$ und $\mathbf{q} = \mathbf{K}$ [Pis04]. Dies ist schematisch in Abbildung 5.7(a) dargestellt.

Abbildung 5.8 zeigt die Phononendispersion für Graphit aus [Mau04]. Der jeweils höchst-energetische Phononenzweig weist einen deutlichen Knick am Γ -Punkt für die E_{2g} -Phononen bzw. am K -Punkt für die A'_1 -Phononen auf, die Signatur der Kohn-Anomalien. Alle tiefer liegenden Phononenzweige dagegen verlaufen ohne die Anzeichen von Kohn-Anomalien. Für Graphen konnte mit Dichte-Funktional-Theorie-Rechnungen gezeigt werden, dass hier die Matrixelemente der Elektronen-Phononen-Kopplung verschwinden [Pis04]. In Graphit jedoch sollte aufgrund der Dispersion entlang \mathbf{k}_c trotzdem eine gewisse Kopplung auftreten [Ash76].

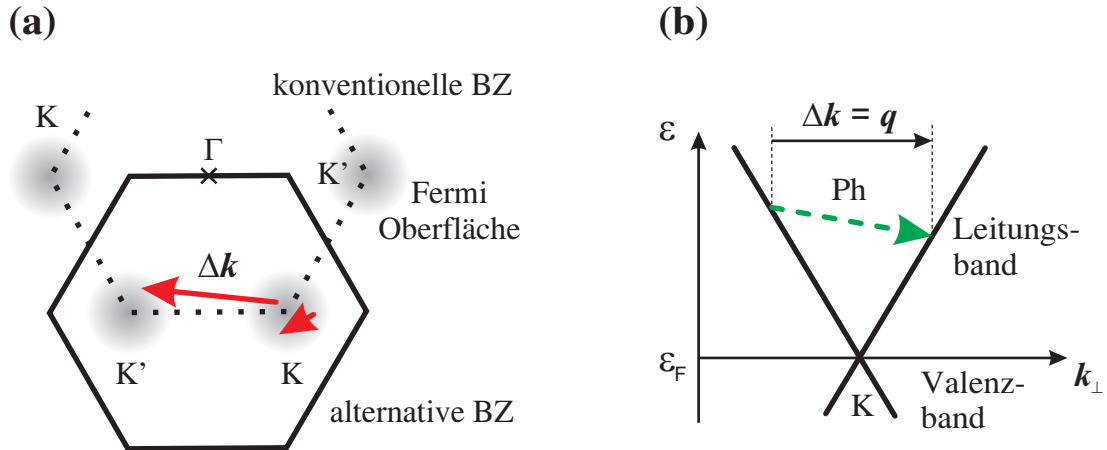


Abbildung 5.7: (a) Schnitt durch die Brillouin-Zone von Graphen bei $k_z = 0$ zusammen mit einer schematischen Darstellung der Fermi-Oberfläche (grau schraffierte Flächen). Um die K - bzw. K' -Punkte sind elektronische Übergänge durch Streuung mit Phononen (Ph) möglich, die den elektronischen Wellenvektor senkrecht zur c -Achse k_{\perp} nahezu unverändert lassen. Streuung der Elektronen zwischen den K - und K' -Punkten geht mit einer Änderung des elektronischen Wellenvektors Δk_{\perp} und mit Emission von A'_1 -Phononen am K - bzw. K' -Punkt einher. (b) Graphen-Bandstruktur um den K - und K' -Punkt zusammen mit einer schematischen Darstellung eines elektronischen Streuvorgangs von einer Ecke der Brillouin-Zone zur nächsten.

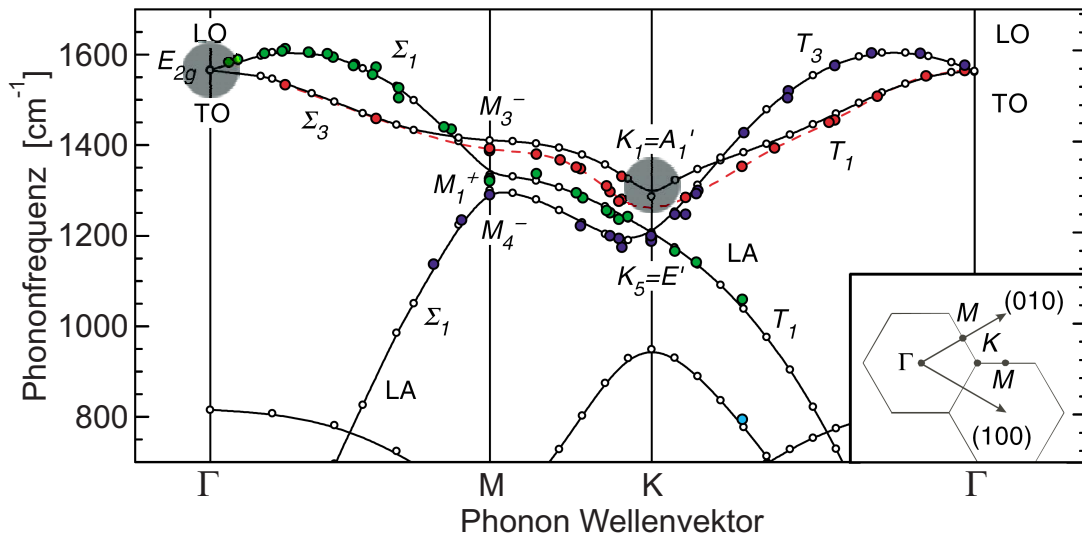


Abbildung 5.8: Phononendispersion für Graphit aus [Mau04]. Die mit \circ und \bullet bezeichneten Datenpunkte stammen aus Messungen von inelastischer Röntgen-Streuung, die durchgezogenen Linie sind Fits zu einer Kraft-Konstanten-Rechnung. Die grau hinterlegten Bereiche am Γ - und K -Punkt kennzeichnen die Kohn-Anomalien aufgrund der starken Elektron-Phonon-Kopplung dieser Phononenmoden.

5.5 Ultraschnelle Ladungsträgerdynamik

Neben den statischen optischen Eigenschaften von Graphit und CNT wurde auch die ultraschnelle Ladungsträgerdynamik nach optischer Anregung in [Kam05a, Kam05b, Per06] dargestellt. Diese dort präsentierten Ergebnisse stellen den Ausgangspunkt für die Untersuchung der Phonon-Phonon-Wechselwirkung in Graphit und CNT im Rahmen dieser Arbeit dar und sollen im Folgenden zusammengefasst werden.

5.5.1 Stark gekoppelte optische Phononen in Graphit

Im vorangegangenen Abschnitt 5.3.1 wurde gezeigt, dass sich die dielektrische Funktion von Graphit sehr gut durch das Modell direkter und indirekter optischer Übergänge beschreiben lässt (siehe Abbildung 5.5). Mit Hilfe dieses Modells (siehe Gl. 5.3) erhält man so Zugang zur elektronischen Temperatur, wobei die direkten optischen Übergänge (DOT) quasi als Thermometer für die elektronische Temperatur fungieren. Der Anteil indirekter optischer Übergänge (IOT) liefert einen Einblick in die Streurrate der Ladungsträger bzw. deren Geschwindigkeitsrelaxation.

Durch einem sichtbaren Laserpuls wird das elektronische System der Probe angeregt, zeitverzögertes Abfragen mit einem THz-Puls ergibt die pump-induzierten Änderungen der dielektrischen Funktion. So kann man mit zeitaufgelöster THz-Spektroskopie die Dynamik der Ladungsträger im mittleren und fernen Infrarot untersuchen, ein besonders für elektronische Transportprozesse relevanter Bereich.

Abbildung 5.9 zeigt die pump-induzierten Änderungen der dielektrischen Funktion $\Delta\varepsilon$ für eine relative zeitlich Verzögerung zwischen Anregungs- und THz-Abfragepuls von $\tau = 0.5$ ps. Der Imaginärteil von $\Delta\varepsilon(\omega)$, ein Maß für die Absorption der Probe, steigt für niedrige Frequenzen an, während er für Frequenzen oberhalb von 15 THz eine verringerte Absorption, sprich ein „Ausbleichen“ der Probe zeigt.

Im vorangegangenen Abschnitt wurde mit der vereinfachten Bandstruktur für Graphit (Abbildung 5.5(a)) gezeigt, dass die Absorption eines THz-Photons aus dem Abtastpuls durch die Elektronen auf zwei Arten möglich ist: zum einen durch DOT, die den Wellenvektor der Elektronen erhalten, zum anderen durch IOT, die einen zusätzlichen Streuvorgang zur Impulserhaltung an z.B. Phononen, Gitterdefekten oder anderen Elektronen beinhalten. Damit lassen sich die Vorgänge, die innerhalb der Graphitprobe nach optischer Anregung ablaufen, wie folgt skizzieren [Kam05a, Kam05b]:

Durch die Anregung der Probe mit einem optischen Laserpuls werden Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband mittels DOT angeregt [Sei90]. Innerhalb von ≈ 0.5 ps thermalisieren sie und können dann durch eine Fermi-Dirac Verteilung von heißen Elektronen mit der Temperatur $T_e(\tau)$ beschrieben werden, wie mit zeitaufgelöster Photoelektronen-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte [Moo01]. Diese neu erzeugten Elektron-Loch-Paare blockieren einige der ursprünglich möglichen DOT in einem Bereich von $k_B T_e$ um die Fermi Energie. Dadurch sinkt die Absorption von Photonen mit einer Energie im Bereich von $\hbar\omega \sim k_B T_e$. Auf der anderen Seite befinden sich

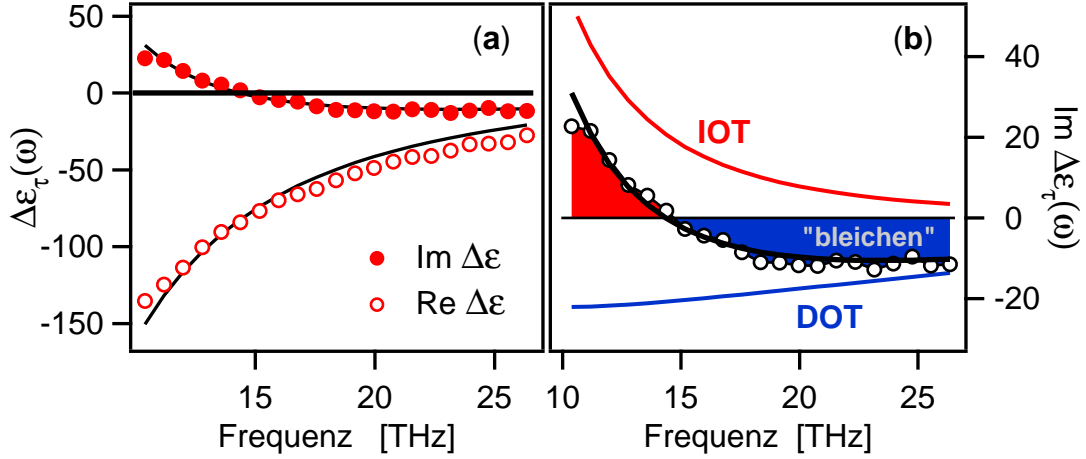


Abbildung 5.9: ((a) Pump-induzierte Änderungen $\Delta\varepsilon_\tau$ der dielektrischen Funktion von Graphit für eine zeitliche Verzögerung von $\tau = 0.5$ ps zwischen Anregungs- und THz-Puls. Durchgezogene Linie Fit nach dem Modell der DOT und IOT (siehe Text). (b) Vergrößerter Ausschnitt des Imaginärteils von $\Delta\varepsilon_{0.5\text{ps}}$ zusammen mit der Darstellung der einzelnen Beiträge von DOT und IOT. Teile der Abbildung aus [Kam05b].

durch die höhere elektronische Temperatur mehr thermisch angeregte Elektronen im Leitungsband, so dass aufgrund der höheren Dichte an Streupartnern mehr IOT möglich sind. Die Frequenzabhängigkeit von $\text{Im } \Delta\varepsilon_\tau$ spiegelt dieses Wechselspiel zwischen DOT und IOT in Graphit wider. Im Sichtbaren dagegen werden die pump-induzierten Änderungen der dielektrischen Funktion von den DOT dominiert [Sei90].

Eine feinere quantitative Analyse der pump-induzierten Änderungen zu $\Delta\varepsilon_\tau$ ist mit dem gleichen Modell wie für die statische dielektrische Funktion möglich: Die pump-induzierte Änderung der dielektrischen Funktion wird durch einen Beitrag der DOT und der IOT beschrieben, d.h.:

$$\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon^{\text{IOT}}(\omega_{\text{pl}}, \gamma) + \Delta\varepsilon^{\text{DOT}}(T_e) \quad (5.4)$$

mit den Fitparametern Plasmafrequenz ω_{pl} und Streurrate γ aus dem Drude-Modell und Temperatur der Elektronen T_e aus dem SWM-Bänder-Modell für die ε^{DOT} . Die Ergebnisse dieser Modellierung sind referenziert zur dielektrischen Funktion der nicht angeregten Probe in Abbildung 5.10 dargestellt.

Für $\tau > 0.5$ ps steigt $\Delta\omega_{\text{pl}}$ ungefähr linear mit der elektronischen Temperatur (Abbildung 5.10(b)) an. Dieser Zusammenhang ergibt sich aus der verallgemeinerten Plasmafrequenz [Kam05a]:

$$\omega_{\text{pl}}^2 \propto \int d\varepsilon \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} v^2 D(\varepsilon). \quad (5.5)$$

Hier ist f die Fermi-Verteilung, v^2 die Bandgeschwindigkeit und $D(\varepsilon)$ die Zustandsdichte der Elektronen. Der lineare Verlauf von $\Delta\omega_{\text{pl}}$ ist wegen der sich in der Nähe

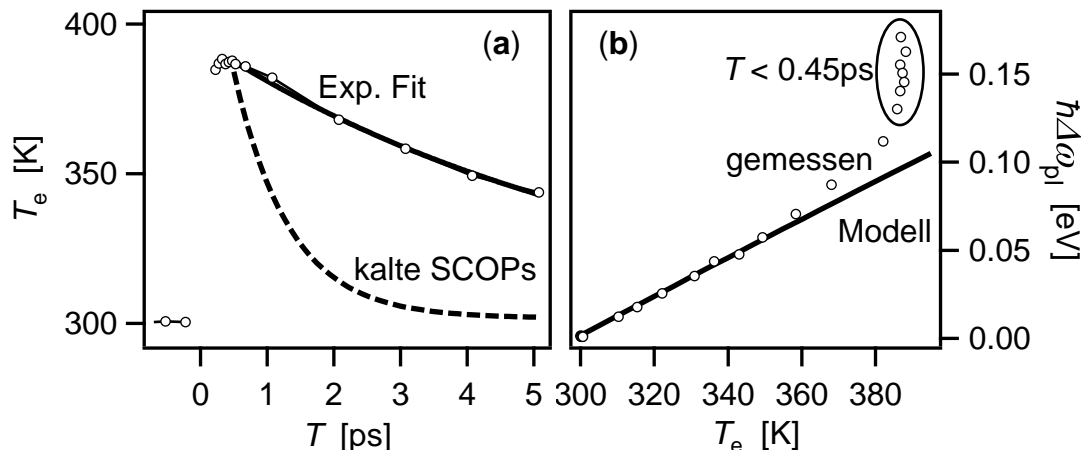


Abbildung 5.10: (a) Zeitliche Entwicklung der elektronischen Temperatur T_e . Die gestrichelte Linie zeigt den hypothetischen Verlauf von T_e für den Fall, dass die involvierten, stark gekoppelten Phononen-Moden (SCOPs) E_{2g} am Γ - bzw. A'_1 am K -Punkt noch kalt, d.h. auf der Temperatur des restlichen Gitters sind. Die dicke Linie ist ein exponentieller Fit mit einer Abklingzeit von 5 ps. (b) Pump-induzierte Änderung $\hbar\Delta\omega_{pl}$ der nicht abgeschirmten Plasmafrequenz aufgetragen gegen die elektronische Temperatur T_e zusammen mit dem theoretisch erwarteten Verlauf (durchgezogene Linie). Abbildung aus Ref. [Kam05b, Kam05a]

der Fermi-Kante stark ändernden elektronischen Zustandsdichte typisch für ein Halbmetall. Für kleine relative zeitliche Verzögerungen τ zwischen Anregungs- und THz-Abfragepuls unterhalb von $\tau < 0.5$ ps weicht die Kurve $\Delta\omega_{pl}$ in Abhängigkeit von T_e deutlich von diesem linearen Trend ab. Dies ist ein Indiz für noch nicht ausreichend thermalisierte Elektronen, was auch von Messungen mit zeitaufgelöster Photoemission bestätigt wird [Moo01].

Die elektronische Temperatur ist in Abbildung 5.10(a) wiedergegeben: bereits innerhalb der ersten 500 fs geht über 90% der absorbierten Energie von den Elektronen an das Kristallgitter über [Kam05a]. Aufgrund der kleinen Fermi-Oberfläche von Graphit und wegen der Erhaltung des Wellenvektors können Elektronen nur mit Phononen streuen, deren Wellenvektor in der Nähe des Γ - oder K -Punktes der Brillouin-Zone liegt (siehe Diskussion Abschnitt 5.4). Dies sind gerade die beiden stark an die Elektronen gekoppelten Phononen-Moden E_{2g} am Γ - bzw. A'_1 am K -Punkt, die auch mit SCOPs (von engl. „Strongly coupled optical Phonons“) bezeichnet werden. Das bedeutet, dass nur ein kleiner Bruchteil der Phononen direkt die elektronische Energie aufnehmen kann und sich dadurch stark aufheizt.

Das Abkühlen dieser heißen Phononen durch anharmonische Phonon-Phonon-Wechselwirkung geschieht auf einer viel längeren Zeitskala von ~ 5 ps [Kam05a] und bestimmt dadurch das langsame Anklingen von T_e . Eine einfache Abschätzung führt darauf, dass die heißen Phononen nur einen Bruchteil von $\sim 10^{-2}$ der Brillouin-Zone belegen und entsprechend die spezifische Wärme von Graphit zur direkten Aufnahme der Energie der Elektronen ungefähr um denselben Faktor reduziert ist [Kam05a]. Da-

mit lässt sich abschätzen, dass der maximale transiente Temperaturanstieg der heißen Phononen $\sim 100\text{ K}$ beträgt, was in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten in Abbildung 5.10(a) ist. Hier von tatsächlichen phononischen Temperaturen zu sprechen, ist ein wenig fragwürdig, da die Populationsverteilung der Phononen extrem athermisch ist und in keiner Weise durch das thermische Gleichgewicht mit einer definierten phononischen Temperatur beschrieben werden kann. Trotzdem ist die letzte Aussage in gewisser Weise gerechtfertigt, da die stark gekoppelten optischen Phononen mit den Elektronen im Gleichgewicht stehen und den Elektronen tatsächlich ein Temperaturanstieg von $\sim 100\text{ K}$ zugeordnet werden kann.

Berechnet man unter der Annahme, dass die stark gekoppelten optischen Phononen nach den ersten 0.5 ps noch kalt, d.h. im thermischen Gleichgewicht mit dem restlichen Gitter sind, das zeitliche Abklingen von T_e mit dem Zwei-Temperatur-Modell [All87, Kam05a], erhält man die gestrichelte Kurve in Abbildung 5.10(a). Dieser hypothetische Abfall ist viel schneller als der gemessene und die Annahme eines thermischen Gleichgewichts aller Phononen bei $\tau = 0.5\text{ ps}$ wohl falsch - ein weiteres Indiz für das ultraschnelle Aufheizen der stark gekoppelten optischen Phononen. Für eine detaillierte Diskussion der weiteren Fitparameter siehe [Kam05a, Kam05b].

Zusammenfassend lässt sich die Ladungsträgerdynamik in Graphit somit wie folgt beschreiben: die angeregten Elektronen thermalisieren innerhalb weniger hundert Femtosekunden und geben ihre Energie an die stark gekoppelten optischen Phononen ab, die sich dadurch ultraschnell aufheizen. Das darauf folgende Abkühlen der Phononen durch anharmonische Phonon-Phonon-Wechselwirkung bestimmt anschließend die Energierelaxation der Elektronen.

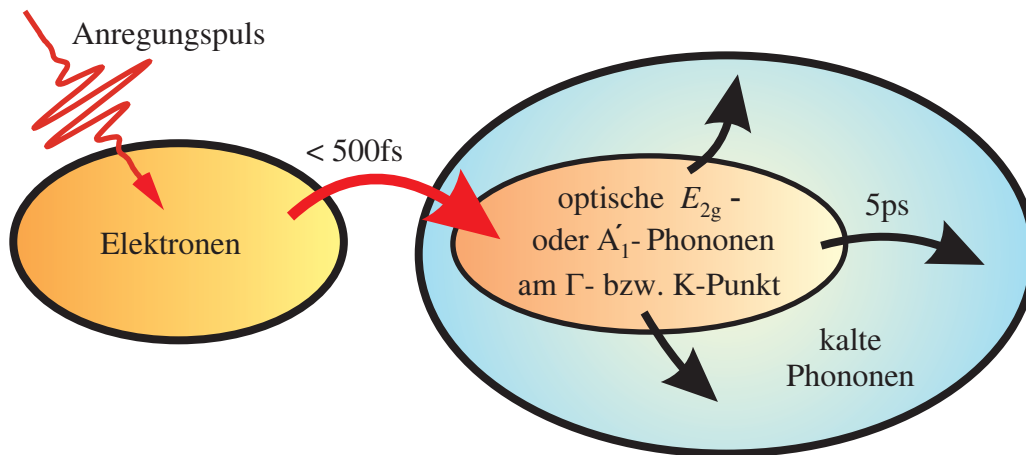


Abbildung 5.11: Übersicht der Relaxationsprozesse nach einer optischen Anregung in Graphit: Durch einen Laserpuls werden die Elektronen durch DOT angeregt und geben anschließend die auf einer Zeitskala von $\sim 500\text{ fs}$ ihre Energie an die stark gekoppelten Phononen-Moden E_{2g} am Γ - bzw. A'_1 am K -Punkt ab, die sich dadurch ultraschnell aufheizen. Das anschließende Abkühlen dieser Phononen erfolgt über anharmonische Phonon-Phonon-Wechselwirkung auf einer längeren Zeitskala von $\sim 5\text{ ps}$.

Für CNT werden teilweise ähnliche ultraschnelle Relaxationsprozesse erwartet, allerdings spielen hier auch die in Abschnitt 5.3.2 erwähnten Exzitonen eine wichtige Rolle. Im Folgenden sollen deshalb zunächst die bekannten ultraschnellen Relaxationsprozesse in CNT vorgestellt werden.

Die anharmonische Phonon-Phonon-Wechselwirkung, die vor allem im letzten Schritt innerhalb der ultraschnellen Ladungsträgerdynamik eine wichtige Rolle spielt, soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit für beide Systeme genauer untersucht werden (Abschnitt 5.8). Dabei geht es vor allem um die anharmonische Phonon-Phonon-Wechselwirkung der für Transportprozesse so wichtigen stark gekoppelten optischen Phononen E_{2g} am Γ - bzw. A'_1 am K -Punkt der Brillouin-Zone.

5.5.2 Ultraschnelle Dynamik in optisch angeregten CNT

Die Ladungsträgerdynamik in optisch angeregten CNT wurde im sichtbaren Bereich mit unterschiedlichen Techniken wie zeitaufgelöster Photoelektronen-Spektroskopie [Her00], Messungen der transienten Absorption [Man05, She05, Ma05] oder zeitaufgelöster Fluoreszenz-Spektroskopie [Hag05b, Wan04] untersucht.

Da alle diese Experimente sichtbare Abtastpulse verwendeten, beziehen sich die Ergebnisse hier hauptsächlich auf die Exzitonendynamik in CNT mit großer Bandlücke. Anregen mit Licht passender Energie führt, wie in Abbildung 5.12(a) dargestellt, zur resonanten Bevölkung des exzitonischen Bandes E_{22}^{LG} in CNT mit großer Bandlücke. Von dort findet ein Intersubband-Übergang in das E_{11}^{LG} -Band mit einer Zeitkonstante von 40 fs statt, von wo aus die Energie sehr effizient an stark gekoppelte optische Phononen weitergegeben wird [Man05] - eine Situation vergleichbar mit der in Graphit [Kam05a, Kam05b, Per06].

Im E_{11}^{LG} -Band kann es durch Wechselwirkung zwischen zwei Exzitonen kommen, die zur Vernichtung des einen und zur Anregung des anderen in einen höher angeregten Zustand führt [Ma05]. Die Rate einer solchen Exziton-Exziton-Wechselwirkung hängt stark von der Exzitonendichte ab und sollte deswegen bei niedrigen Dichten eine untergeordnete Rolle spielen. In CNT-Bündeln wird aufgrund des Fehlens von Fluoreszenz angenommen, dass hier ein weiterer effektiver Zerfallskanal existiert [O'C02, She05]: E_{11}^{LG} -Exzitonen können in eine benachbarte CNT mit kleiner Bandlücke tunneln, wo das Exziton dann schnell durch Phonon-Emission zerfallen kann.

Die Dynamik in metallischen CNT und solchen mit kleiner Bandlücke ist zum Teil ähnlich der in Graphit. Mit zeitaufgelöster Photoelektronen-Spektroskopie konnte eine Dynamik auf der Subpiko- und Pikosekunden-Zeitskala gezeigt werden [Hag04]. Bemerkenswert, obwohl nicht ausdrücklich in [Hag04] erwähnt, ist die Tatsache, dass auch hier, genau wie in Graphit innerhalb der ersten 0.5 ps die Elektronen $\approx 90\%$ der Anregungsenergie verlieren. In Graphit konnte dies auf stark gekoppelte optische Phononen-Moden E_{2g} am Γ - bzw. A'_1 am K -Punkt zurückgeführt werden (siehe vorangegangenen Abschnitt), die ähnlich auch in den CNT zu finden sind [Kam05a] (die wabenförmige Gitterstruktur ist für Graphit und CNT vergleichbar).

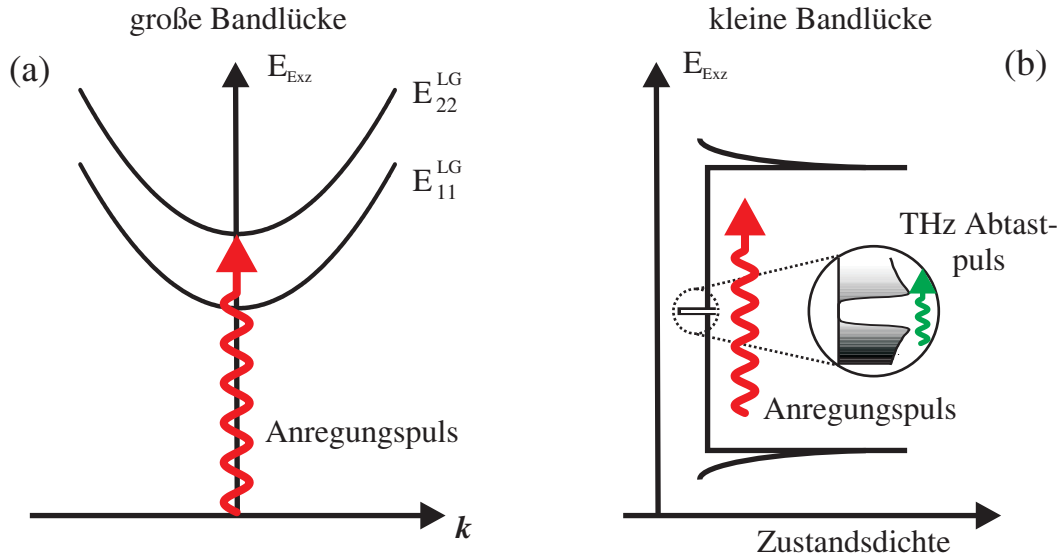


Abbildung 5.12: (a) Anregungsschema für CNT mit großer Bandlücke. Der Anregungspuls bevölkert resonant das zweite exzitonische Band E_{22}^{LG} . (b) Anregungs- und Abfrageschema für CNT mit kleiner Bandlücke zusammen mit einer Vergrößerung der Gegend um die Fermi-Kante. Der Anregungspuls erzeugt Elektronen und Löcher, die anschließend in die Nähe der Bandkanten relaxieren. Die Besetzung der elektronischen Niveaus ist durch die verschiedenen Grautöne angedeutet. Teile der Abbildung aus Ref. [Per06] entnommen.

Für ein Gemisch von CNT, wie es in unserer Probe zu finden ist, und für eine Anregungsenergie um 1.6 eV zeigen transiente Absorptionsmessungen, dass ca. die Hälfte der absorbierten Leistung des Anregungspulses in CNT mit großer Bandlücke zur Population des E_{22}^{LG} -Niveaus führt [Ell05]. Mit dem verbleibenden Anteil werden metallische CNT und solche mit kleiner Bandlücke angeregt.

Messungen mit zeitaufgelöster THz-Spektroskopie im Bereich von 10 bis 30 THz zeigen, dass nach optischer Anregung kaum ein Beitrag freier Ladungsträger zu finden ist [Per06]. Außerdem erhält man Beiträge verstärkter und verminderter Transmission, bezeichnet in Abbildung 5.13 mit „A“ (Absorption) bzw. mit „B“ (Bleichen). Der fehlende Beitrag freier Ladungsträger ist ein deutlicher Gegensatz zu Graphit, das eng mit den CNT verwandt ist. Er unterstreicht das Ergebnis anderer Messungen [Man05, She05], dass nach Photoanregung in CNT mit großer Bandlücke hauptsächlich stark gebundene Exzitonen erzeugt werden, deren Bindungsenergien von ~ 50 meV weit außerhalb des spektralen Bereiches der THz-Messungen liegen und damit unsichtbar sind.

Die spektralen Merkmale verstärkter und verminderter Transmission weisen ein stark unterschiedliches Abklingverhalten und eine völlig unterschiedliche Antwort bzgl. relativer Polarisation von Anregungs- und THz-Abfragepuls auf und werden deshalb unterschiedlichen Mechanismen zugeordnet. Um die Daten zu beschreiben, wurde von Perfetti *et al.* ein phänomenologisches Modell herangezogen, das den Anteil B , der

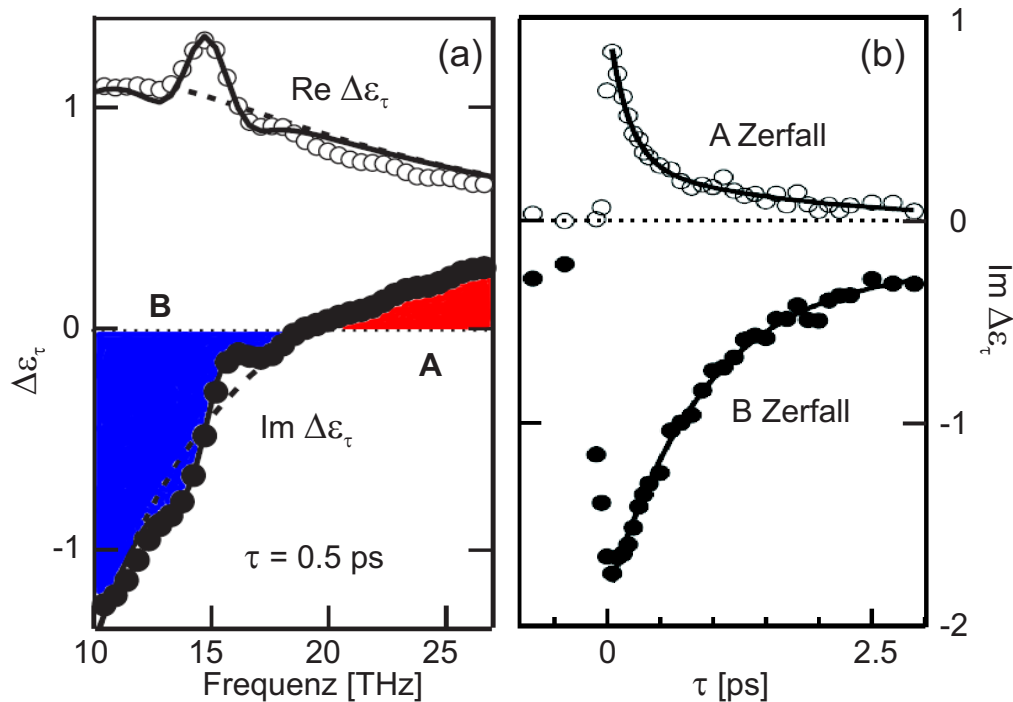


Abbildung 5.13: Abbildung aus [Per06]. (a) $\Delta\varepsilon_\tau(\omega)$ für $\tau = 0.5$ ps. Die gestrichelte Linie ist ein Fit mit einem phänomenologischen Modell, das für den Anteil *B* eine Lorentz-förmige Resonanz mit zeitabhängiger Oszillatorstärke und für den Anteil *A* einen spektral gleichförmigen Untergrund $R(\tau)$ annimmt (siehe Gleichung (5.6)). Für den erweiterten Fit, der das spektrale Feature bei 15 THz berücksichtigt (durchgezogene Linie) sei auf [Per06] verwiesen. (b) Zeitlicher Abfall von $\text{Im } \Delta\varepsilon_\tau$ bei 10 THz (Bleichen) und bei 26 THz (Absorption).

auf eine Blockade optischer Übergänge in CNT mit kleiner Bandlücke durch angeregte Elektronen hindeutet, durch eine Lorentz-förmige Resonanz mit zeitabhängiger Oszillatorstärke $\Delta f(\tau)$ beschreibt. Für den Anteil *A* wird ein spektral gleichförmiger Untergrund $R(\tau)$ angenommen

$$\Delta\varepsilon_\tau(\omega) = \frac{\Delta f(\tau)}{\omega^2 - \bar{\omega}^2 + i\gamma\omega} + R(\tau) \quad (5.6)$$

Der Fitparameter $\hbar\bar{\omega} = 20 \pm 10$ meV beschreibt die Größe der gemittelten Bandlücke, ein Wert der gut zu den schon oben erwähnten Ergebnissen der Messungen mit Raster-Tunnel-Spektroskopie passt [Ouy01]. Der strukturlose Untergrund, der die verstärkte Absorption beschreibt, zeigt eine starke Abhängigkeit bzgl. der relativen Polarisation von Anregungs- und THz-Abfragepuls. Dies wird als ein direkter Hinweis auf die Lokalisierung der Ladungsträger auf einer Längenskala von ~ 100 nm interpretiert. Der schnelle erste Abfall dieses Merkmals deutet auf die verstärkte Absorption vor der Thermalisierung der lokalisierten Ladungsträger hin [Per06].

5.6 Experimentelle und technische Details

Für THz-Spektroskopie in Transmission muss eine Probe verschiedene Anforderungen erfüllen:

1. Die Probe muss für THz-Strahlung wenigstens teilweise transparent sein. Im Allgemeinen bedeutet dies, dass ein dünner Probenfilm benötigt wird.
2. Wird die Probe auf einem Substrat aufgebracht, so muss dieses für THz-Strahlung und im Fall von zeitaufgelösten Messungen auch für die sichtbaren Anregungspulse transparent sein.
3. Für zeitaufgelöste Messungen wird die Probe mit einem optischen Laserpuls angeregt. In diesem Fall dient das Substrat außerdem als Wärmesenke, es muss die eingestrahlte Energie des Anregungspulses von der Probe aufnehmen und die thermische Zerstörung der Probe verhindern. Aus diesem Grund muss das Substrat eine gute thermische Leitfähigkeit besitzen.

Als Substrat bietet sich deshalb Diamant an (Diamond Materials, Fraunhofer-Institut für angewandte Festkörperphysik, Freiburg im Breisgau), der alle geforderten Eigenschaften besitzt: er ist transparent für THz- und für sichtbare Strahlung und hat eine sehr gute Wärmeleitfähigkeit.

5.6.1 Präparation und Halterung der Graphitproben

Für die Probenherstellung werden zwei unterschiedliche Sorten von Graphit-Kristallen verwendet: synthetisch hergestellter, hochorientierter Graphit, sogenanntes HOPG (von *engl.* highly oriented pyrolytic Graphite) sowie natürlich gewachsener Graphit. HOPG wird durch Pyrolyse gasförmiger Kohlenwasserstoffe bei einer Temperatur von über 2500°C und unter hohem Druck hergestellt. Er besteht aus Nanokristalliten, deren *c*-Achsen alle gleich orientiert sind, die aber um die *c*-Achse beliebig gedreht sind. Ihre Größe beträgt einige 10 μm senkrecht und einige 10 nm parallel zur *c*-Achse [Ohl97].

Natürlich gewachsener Graphit besteht ebenfalls aus Nanokristalliten, die aber kleiner sind und keinerlei Orientierung zueinander besitzen. Es gleicht eher einem groben Pulver und wurde uns von Cinzia Casiraghi (FU Berlin, Arbeitsgruppe von S. Reich) zur Verfügung gestellt.

Die Graphit-Proben wurden durch Abziehen mit Tesafilm (TESA Kristallklar) von einem 12 \times 12 mm² großen HOPG-Kristall (Güte ZYB, von GE Advanced Ceramics) bzw. von einem der Stücke des natürlich gewachsenen Graphits hergestellt. Dadurch erhält man Graphit-Flocken, die in einem zweiten Schritt mit einem zweiten TESA-Streifen immer weiter ausgedünnt wurden, bis die erforderliche Dicke erreicht war. Dieser Vorgang des schichtweisen Abtragens wird auch mechanische Exfoliation genannt.

Die Proben müssen mindestens eine Fläche von $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ besitzen und über diese Fläche möglichst gleichmäßig dick sein. Die Breitband-THz-Pulse im hohen Frequenzbereich haben auf der Probe einen Durchmesser von $\sim 70 \mu\text{m}$ (FWHM der Feldamplitude), bei tieferen Frequenzen ist der Strahldurchmesser allerdings deutlich größer (für 1 THz liegt der beugungsbegrenzte Fokussdurchmesser bei $150 \mu\text{m}$).

Die Dicke der Probe wird durch eine optische Transmissionsmessung mit einem HeNe-Laser bestimmt, wobei Vielfachreflexionen in die Berechnung mit einbezogen werden. Eine typische Dicke der verwendeten Graphitproben liegt bei 32 nm (siehe Foto in Abbildung 5.14(c)).

Die Diamantsubstrate sind von Haus aus sehr eben. Zusätzlich wurden sie von Herrn J. Sölle (HU Berlin) poliert und sind danach nahezu perfekt planparallel. Dadurch wird ein optimaler thermischer Kontakt der Probe gewährleistet und außerdem kann die Dicke der polierten Proben damit für die Auswertung statischer Daten als vollständig homogen angesehen werden. Dies ist hinsichtlich der Bestimmung der dielektrischen Funktion sehr wichtig (siehe Diskussion in Abschnitt 3.7.1).

Die ursprünglichen Messungen von T. Kampfrath an Graphit bei Raumtemperatur, auf denen dieses Kapitel aufbaut, wurden an einem Dreilagensystem durchgeführt. Es bestand aus dem Diamantsubstrat, der Probe und dem Tesafilm, der zum Herstellen der Probe benötigt wurde (siehe Abbildung 5.14(a)). Für temperaturabhängige Messungen müssen die Proben allerdings vom Tesafilm gelöst werden, da dieser sich bei tiefen Temperaturen zusammenzieht und dadurch die Probe bricht. Durch Anlösen des Klebers vom Tesafilm mit Aceton ist der Transfer der Graphitprobe vom Tesafilm auf das Diamantfenster möglich [Sch08]. Der Kleber ist im nötigen Bereich bis 4 K temperaturbeständig.

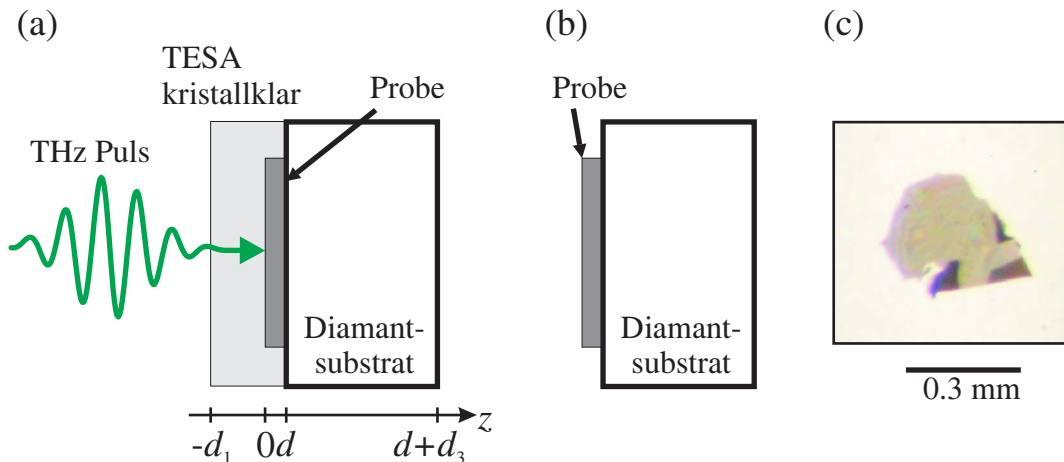


Abbildung 5.14: (a),(b) Schematische Darstellung der Probe zusammen mit Substrat. (a) Dreilagensystem inkl. TESA Kristallklar. (b) Zweilagensystem, Tesafilm abgelöst. (c) Foto der Probe. Dicke $d = 32 \text{ nm}$.

Da der Tesafilm und sein Kleber im gesamten untersuchten THz-Frequenzbereich voll-

ständig transparent sind und eine absolut flache Dispersion aufweisen [Sch05a], tritt für die Auswertung der Daten im Vergleich zum Dreilageng-System nur eine andere dielektrische Konstante an der ersten Grenzfläche der Probe auf, im einen Fall ist es Tesa-Graphit, das andere Mal Luft-Graphit. Dadurch fällt bzgl. der von T. Kampfrath benutzten Formeln eine zu berücksichtigende Grenzfläche weg, was den Umfang der Formelausdrücke etwas reduziert.

5.6.2 Kohlenstoff-Nanoröhren-Probe

Die Herstellung von CNT erfolgt auf unterschiedliche Art und Weise, u.a. durch Laserablation von Kohlenstoff-Targets oder durch sogenannte „chemical-vapor deposition“ in Kombination mit Metall-Katalysatoren.

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchte CNT-Probe wurde von Carla Aguirre (École Polytechnique de Montréal) nach der sogenannten „high-pressure carbon monoxide (HiPCO)-Methode“ [O’C02] hergestellt und schon an mehreren Stellen ausführlich vorgestellt [Kam05a, Per06, Kam08].

Das optische Transmissionsspektrum entspricht dem in Abbildung 5.6 dargestellten Spektrum, wobei eine leichte Verbreiterung der Resonanzen auftritt, die sich aus der stärkeren Bündelung der CNT erklären lässt. Unterhalb von 0.6 eV werden die CNT mit großer Bandlücke transparent, während metallische CNT und solche mit kleiner Bandlücke nach wie vor Licht absorbieren können [Ell05].

Die CNT-Probe hat eine Dicke von $d \approx 800$ nm. Sie enthält sämtliche verschiedenen Typen von Kohlenstoff-Nanoröhren, alle Chiralitäten, halbleitende wie metallische. Ungefähr 2/3 der Röhren besitzen eine große Bandlücke in Bereich von 1 eV, das übrige Drittel eine Bandlücke zwischen 0 und 20 meV, die Röhrendurchmesser sind über den Bereich von ca. 0.8 bis 1.3 nm verteilt [Hag03].

Ein großer Anteil der CNT ist gebogen mit einem mittleren Krümmungsradius von ungefähr 100 nm [Kam07b]. Zudem sind die kleinen CNT-Bündel preferentiell parallel zur Probenoberfläche angeordnet und teilweise voneinander isoliert.

Die transmittierte Leistung der CNT-Probe für Licht der Wellenlänge von 800 nm liegt bei $T = 0.25$. Mit diesem Wert lässt sich der Raumfüllungsfaktor der CNT abschätzen, da dieser mit der Dichte der Kohlenstoffatome n_C über die Beziehung

$$T = \exp(-\alpha n_C d)$$

zusammenhängt. α hat den Wert von $\alpha = 0.5 \times 10^6 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ [Isl04]. Der sich daraus ergebende Wert von $n_C = 0.035 \text{ mol cm}^{-3}$ hat den Bruchteil $F = 0.27$ der theoretischen Dichte von 0.13 mol cm^{-3} für die höchste Packungsdichte von CNT mit einem Durchmesser von 1 nm [Sai98].

5.6.3 Anregen und Abtasten der Probe

Im Allgemeinen sollte eine Probe für Transmissions-Spektroskopie „optisch dick“ sein, damit man ein gutes Signal von der Probe erhält. Für THz-Spektroskopie im Speziellen heißt dies, dass der Phasenversatz des THz-Pulses durch die Probe groß gegen eventuelle Phasendrifts des Spektrometers sein sollte (siehe Abschnitt 3.4 und 3.7). Auf der anderen Seite ist aufgrund der starken Absorption sichtbaren Lichts in Graphit die Probendicke stark beschränkt, denn für Filmdicken größer als die Eindringtiefe des Anregungslichts erzeugt man ein inhomogenes Anregungsprofil

$$P_\tau(z) = \frac{\Delta\varepsilon_\tau(z)}{\Delta\varepsilon_\tau(0)}, \quad (5.7)$$

das durch Transportprozesse schnell seine Form ändern wird, bis eine homogene Anregung $P_\tau = konst$ erreicht ist. Dieser Prozess ist den gesuchten pump-induzierten Effekten überlagert und verkompliziert dadurch die Bestimmung der dielektrischen Funktion aus den Rohdaten.

Die verwendete Probe mit einer Dicke von 32 nm ist ein Kompromiss. Zwar ergibt sich ein leicht inhomogenes Anregungsprofil (siehe Abbildung 5.15), aber im Vergleich zu Messungen mit wesentlich dünneren Proben (17 nm) [Kam05a] zeigt sich die gleiche zeitabhängige Dynamik des Signals für Raumtemperatur. Auf diese Weise ist es möglich, ein und dieselbe Probe sowohl zur Bestimmung der statischen dielektrischen Funktion wie auch für zeitaufgelöste Messungen zu benutzen. Wir haben dies als wichtig angesehen, da die Herstellung der Probe etwas von der üblichen Abziehmethode abweicht und wir sicher gehen wollten, dass keine systematischen Fehler entstehen. Außerdem ist es so möglich, temperaturabhängige Messungen statisch und zeitaufgelöst ohne Wechseln der Probe im Kryostaten durchzuführen.

Abbildung 5.15 zeigt das Anregungsprofil der Probe, das über die Beziehung

$$\Delta\varepsilon_{\tau=0^+}(z) \propto |E(\omega_{\text{pump}}, z)|^2$$

berechnet wurde. Sie gilt für 1-Photonen-Anregungsprozesse und kleine pump-induzierte Änderungen $\Delta\varepsilon_\tau(z)$ [Jas02]. Das elektrische Feld des Anregungspulses innerhalb der Probe $E(\omega_{\text{pump}}, z)$ ist durch die Gleichung (2.12) mit $\hbar\omega_{\text{pump}} = 1.55 \text{ eV}$ gegeben.

Verglichen mit den Graphit-Proben ist die CNT-Probe deutlich dicker als die Eindringtiefe des Anregungslichts, die transmittierte Leistung beträgt nur $T = 25\%$. Obwohl dies zu einem deutlich inhomogenen Anregungsprofil führt, stellt dies im Gegensatz zu Graphit hier keine Problem dar. Die CNT sind preferentiell parallel zur Probenoberfläche ausgerichtet, so dass keine ultraschnellen Transportprozesse zu erwarten sind und das Anregungsprofil sich auf einer Pikosekunden-Zeitskala nicht ändern wird.

Der experimentelle Aufbau, die verwendeten THz-Spektrometer und die Erzeugung von THz-Strahlung über einen Frequenzbereich von 1 bis 40 THz wurde bereits in

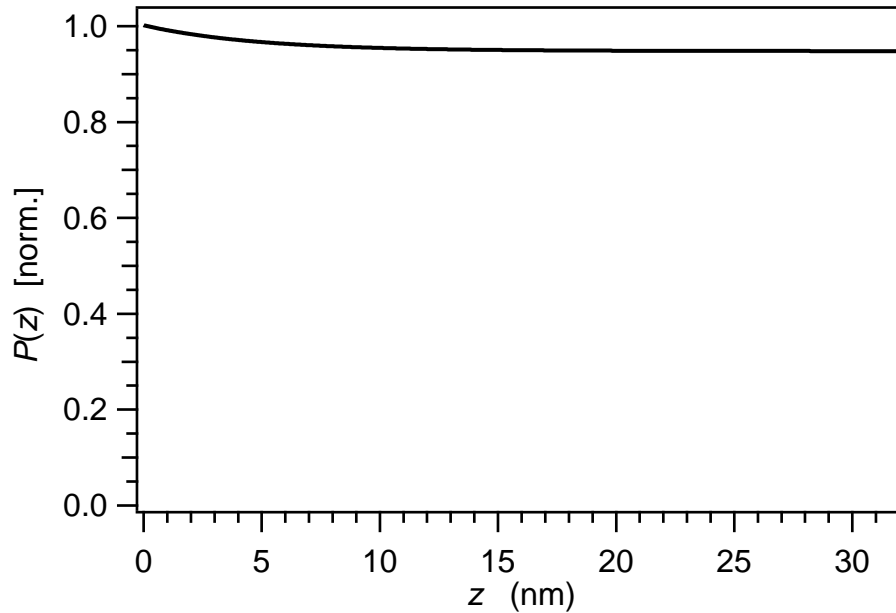


Abbildung 5.15: Berechnetes Anregungsprofil für einen 32 nm dicken Graphit-Film (siehe Text).

Abschnitt 3.7 beschriebenen. Für die statischen und die temperaturabhängigen Messungen kam der mit dem Oszillator betriebene MHz-Aufbau zum Einsatz, die fluenzabhängigen Messungen wurden zum Teil mit dem kHz-Verstärker-System durchgeführt, was dann entsprechend im Text erwähnt wird.

Temperaturabhängige Messungen wurden im Durchfluss-Kryostaten durchgeführt, wobei als Kühlmittel meist flüssiges Helium verwendet wurde. Der Kryostat ist in beiden Spektrometer-Aufbauten einsetzbar, temperaturabhängige Messungen wurden aber für Graphit und CNT immer mit dem MHz-Aufbau durchgeführt.

5.7 Auswertung der Daten

Die THz-Pulse fallen senkrecht auf die Probe, was bedeutet, dass die Polarisation der THz-Pulse senkrecht zur c-Achse von Graphit, also parallel zur Oberfläche und den Graphitschichten ist. Diese Strahlgeometrie erlaubt damit die Messung der dielektrischen Funktion parallel zur Orientierung der Schichten. Innerhalb der Graphitschichten ist die dielektrische Funktion isotrop und kann durch einen einzelnen Skalar $\varepsilon(\omega)$ ausgedrückt werden.

Beide THz-Spektrometer erlauben das gleichzeitige Messen von $E_0(t)$ und $E_0(t) + \Delta E_\tau(t)$, wobei t die lokale Zeit des THz-Pulses und τ die relative zeitliche Verzögerung zwischen Anregungs- und THz-Abtastpuls darstellt.

Wie in Abschnitt 3.7.1 allgemein für einen dünnen Film gezeigt, kann die dielektri-

sche Funktion der ungestörten und der angeregten Probe aus den experimentellen Messdaten über

$$Q(\omega) = \frac{S(\omega)}{S_{\text{ref}}(\omega)} \quad \text{und} \quad \Delta Q_\tau(\omega) = \frac{\Delta S_\tau(\omega)}{S_\infty(\omega)}$$

bestimmt werden. S entspricht dem THz-Signal der ungestörten Probe, S_{ref} dem Referenzsignal ohne Graphitprobe, allerdings mit Diamantsubstrat. ΔS_τ ist das pump-induzierte Signal bei einer zeitlichen Verzögerung τ zwischen Anregungs- und Abtastpuls und S_∞ das Signal der Probe lange vor Ankunft des Anregungspulses bzw. lange nach Abklingen jeglicher pump-induzierten Signale.

Anhand der Dünnschicht-Formeln aus Gleichung (3.19) und (3.22) erhält man dann die statische dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$ und die pump-induzierten Änderungen der dielektrischen Funktion $\Delta\varepsilon(\omega)$, für den Brechungsindex der Diamantsubstrate wird der Wert aus der Literatur [Pal91] von $n_3 = 2.38$ herangezogen.

5.7.1 Dielektrische Funktion einer inhomogenen Probe

Der untersuchte CNT-Film besteht aus einem Gemisch verschiedener Sorten von Kohlenstoff-Nanoröhren, gebogen und in unterschiedlichen Orientierungen sowie Zwischenräumen. Somit setzt sich die gemessene $\varepsilon^{\text{eff}}(\omega)$ aus unterschiedlichen Beiträgen zusammen. Die makroskopische optische Polarisation \mathbf{P} ergibt sich durch Mittelung der mikroskopischen Polarisation über eine charakteristische Länge l_{avg} , die in diesem Fall der Wellenlänge der THz-Strahlung entspricht. Im Volumen $V_{\text{avg}} = l_{\text{avg}}^3$ sind viele CNT enthalten, was bedeutet, dass tatsächlich die sogenannte *effektive* Suszeptibilität χ^{eff} gemessen wird.

Der Zusammenhang zwischen gemessener dielektrischer Funktion $\varepsilon^{\text{eff}}(\omega)$ und der dielektrischen Funktion der einzelnen CNT, die die optischen Eigenschaften der entsprechenden CNT bestimmt, ergibt sich aus der Effective-medium theory [Noh91, Bru35]:

Sie beruht auf folgenden Annahmen: Das Medium lässt sich durch N unterschiedliche Sorten ellipsoidaler Partikel beschreiben, deren Suszeptibilitätstensor und Depolarisationstensor durch $\overleftarrow{\chi}^{(i)}$ bzw. $\overleftarrow{L}^{(i)}$, $i = 1, 2, \dots, N$ gegeben sind; beide können gleichzeitig für alle Sorten diagonalisiert werden, die Eigenwerte sind $(\sigma_1^{(i)}, \sigma_2^{(i)}, \sigma_3^{(i)})$ und $(L_1^{(i)}, L_2^{(i)}, L_3^{(i)})$ mit $(L_1^{(i)} + L_2^{(i)} + L_3^{(i)} = 1)$.

Sind die unterschiedlichen Partikel zufällig orientiert, dann lässt sich für den effektiven Suszeptibilitätstensor schreiben (Selbst-Konsistenzbedingung für verschwindende Gesamtpolarisation) [Noh91]:

$$\sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^3 F^{(i)} \frac{\chi_{\text{eff}} - \chi_\alpha^{(i)}}{(1 - L_\alpha^{(i)}) \chi_{\text{eff}} + L_\alpha^{(i)} \chi_\alpha^{(i)}} = 0, \quad (5.8)$$

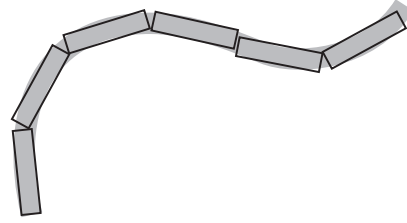
wobei die $F^{(i)}$ den Volumenanteil der verschiedene Partikel beschreiben.

Für die CNT-Proben sind diese Voraussetzungen erfüllt und auch die Beschreibung langer, gebogene CNT ist damit möglich [Kam05a]: Man nimmt an, dass sie aus unabhängigen, geraden Nanozylindern (NZ) zusammengesetzt sind (siehe Abbildung 5.16), für die gelten soll

Biegungsradius der CNT \gg Länge der NZ \gg CNT Durchmesser.

Dies ist sicher für eine Länge der NZ von z.B. 20 nm erfüllt. Dann kann jeder NZ als eine CNT mit entsprechenden Eigenschaften angesehen werden, die Orientierung der NZ ist entsprechend den Voraussetzungen zufällig.

Abbildung 5.16: Ein gebogenes Stück einer CNT kann als eine Reihe grader Nanozylinder (NZ) aufgefasst werden, die die gleichen Eigenschaften wie die der ursprünglichen CNT haben.



Für den Suszeptibilitätstensor und den Depolarisationstensor jedes einzelnen NZ gilt dann [Kit96]

$$\overleftrightarrow{\chi} = \text{diag}(\chi_{\parallel}, \chi_{\perp}, \chi_{\perp}) \quad (5.9)$$

$$\overleftrightarrow{L} = \text{diag}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right) \quad (5.10)$$

Nimmt man für den Zwischenraum ein isotropes Medium mit skalarem χ^{Zw} an, so wird aus Gleichung (5.8) nach Einsetzen der Werte für $\overleftrightarrow{\chi}^{(i)}$ und $\overleftrightarrow{L}^{(i)}$:

$$6(F-1)\frac{\chi^{\text{eff}} - \chi^{\text{Zw}}}{2\chi^{\text{eff}} + \chi^{\text{Zw}}} = \sum_i F^{(i)} \left(4\frac{\chi^{\text{eff}} - \chi_{\perp}^{(i)}}{\chi^{\text{eff}} + \chi_{\perp}^{(i)}} - \frac{\chi_{\parallel}^{(i)}}{\chi^{\text{eff}}} + 1 \right). \quad (5.11)$$

Auflösen nach χ^{eff} liefert dann einen Ausdruck für die effektive dielektrische Funktion der Probe [Kam08]

$$\varepsilon = \varepsilon^{\text{Zw}} + \frac{1}{3} \sum_i \mathcal{F}^{(i)} \left[\varepsilon_{\parallel}^{(i)} - \varepsilon^{\text{Zw}} + 4\varepsilon^{\text{Zw}} \frac{\varepsilon_{\perp}^{(i)} - \varepsilon^{\text{Zw}}}{\varepsilon_{\perp}^{(i)} + \varepsilon^{\text{Zw}}} \right], \quad (5.12)$$

wobei für den Zwischenraum $\varepsilon^{\text{Zw}} \approx 1$ (Luft) gilt.

5.8 Experimentelle Ergebnisse: Phonon-Phonon-Wechselwirkung in Graphit

In Abschnitt 5.5.1 wurde gezeigt, wie aus der pump-induzierten Änderung von $\varepsilon(\omega)$ die elektronische Temperatur für Graphit gewonnen werden kann. Die durch den Anregungspuls aufgeheizten Elektronen geben die Energie nur an eine kleine Untermenge von Phononen ab und heizen diese auf. Da diese Phononen stark mit den Elektronen gekoppelt sind, kann man durch Messen des Abfalls von $\Delta T_e(\tau)$ indirekt erfahren, wie diese heißen Phononen die Energie weiter an den Rest des Gitters abgeben.

Verschiedene Zerfallskanäle eines optischen Phonons weisen im Allgemeinen eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit auf, da für die Wahrscheinlichkeit jeglicher Drei-Phononen-Prozesse immer die Besetzung der jeweiligen Moden eine Rolle spielt, ein Parameter, der für Phononen durch die Bose-Einstein-Verteilung gegeben ist (siehe Gleichung (1.12)). Somit kann man durch temperaturabhängige Messungen der Zerfallskonstante heißer optischer Phonon herausfinden, wie diese zerfallen und erfährt dadurch Näheres über die Wechselwirkung der stark gekoppelten optischen Phononen mit dem Kristallgitter. Diese Messungen sollen im Folgenden vorgestellt werden.

5.8.1 Äquivalentes, vereinfachtes Messverfahren

Die vollständige Messung der pump-induzierten dielektrischen Funktion ist recht aufwändig. Man benötigt ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis und muss einen zweidimensionalen Datensatz aufnehmen, da die Messdaten durch zwei Zeitachsen gegeben sind. Die erste beschreibt die interne Zeitachse des THz-Pulses für das elektro-optische Abtasten, die zweite die relative zeitliche Verzögerung zwischen Anregungs- und THz-Abfragepuls. Hierbei muss darauf geachtet werden, dass die THz-Transienten genügend fein abgetastet werden und wenn auch die relative zeitliche Verzögerung zwischen Anregungs- und THz-Abfragepuls bis hin zu großen Verzögerungen gut auflösen soll, werden es langwierige Messungen. Möchte man zudem diese Messungen für mehrere Temperaturen wiederholen, stößt man schnell an die Grenzen der Langzeitstabilität des Messaufbaus.

Demgegenüber interessiert zum Schluss eigentlich nur ein sehr kleiner Bruchteil der vorhandenen Information, einzig die Abklingkonstante der pump-induzierten elektrischen Temperaturänderung $\Delta T_e(\tau)$ ist letztlich wichtig, um die Phonon-Phonon-Wechselwirkung zu studieren. Sie ist ein Maß für die Energie-Relaxation der heißen, stark gekoppelten optischen Phononen.

Findet man eine andere Messgröße, die den gleichen Informationsgehalt liefert, vereinfachen sich unter Umständen die Messung und Datenauswertung signifikant. Im Folgenden soll gezeigt werden, dass die Abklingkonstante des pump-induzierten Signalmaximums $\Delta S_{max}(\tau)$ identisch mit der von $\Delta T_e(\tau)$ ist.

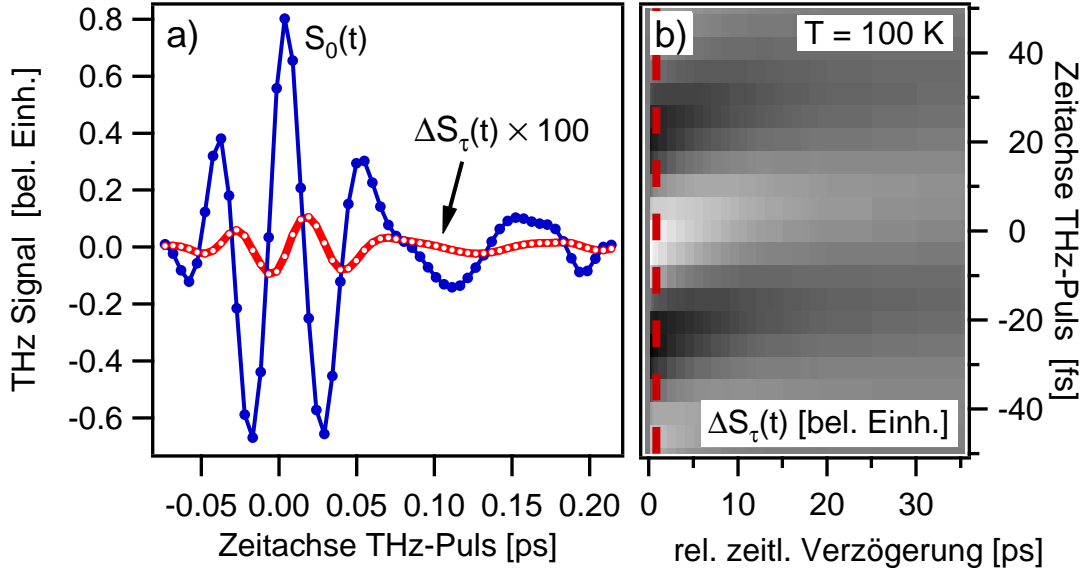


Abbildung 5.17: (a) Typische Messsignale für Graphit kurz nach Anregung der Probe ($\tau = 0.5$ ps. Diese Daten entsprechen dem durch die rote gestrichelte Linie angedeuteten Schnitt des rechts dargestellten zweidimensionalen Datensatzes. (b) Vergrößerte Darstellung des vollständigen Datensatzes für das pump-induzierte Signal um $t = 0$, die Grautöne entsprechen der Feldintensität. Der Drift des Signalmaximums in Abhängigkeit von der relativen zeitlichen Verzögerung τ zwischen Anregungs- und THz-Puls ist deutlich zu erkennen.

Die Argumentation stützt sich im Wesentlichen auf drei Punkte:

1. Der pump-induzierte Effekt auf das Messsignal besteht für Graphit hauptsächlich aus einem Phasen-Shift, der besonders groß am Nulldurchgang des ungestörten Signals $S_0(t)$ ist (siehe Abbildung 5.17). D.h. der Phasen-Shift beträgt $\Delta\phi = \pi/2$ und daraus folgt, dass ΔS_{max} als ein Maß für den Phasen-Shift angesehen werden kann.
2. Ein Phasen-Shift im pump-induzierten Signal macht sich hauptsächlich im Realteil der pump-induzierten dielektrischen Funktion bemerkbar, der durch den Beitrag freier Ladungsträger dominiert wird. Für diesen gilt in Graphit nach Gleichung (1.55): $\text{Re } \Delta\varepsilon \propto \omega_{p1}^2$. In Abbildung 5.10 und der darauf folgenden Diskussion wurde der lineare Zusammenhang von ω_{p1}^2 und T_e dargestellt, der durch die verallgemeinerte Plasmafrequenz (Gleichung (5.5)) und die spezielle Bandstruktur von Graphit erklärbar ist. Auch oberhalb der in Abbildung 5.10 dargestellten Temperaturen bleibt das Verhalten von $\omega_{p1}^2(T_e)$ linear und sättigt erst für deutlich höhere Temperaturen
3. Die Linearität des Systems wird durch fluenzabhängige Messungen bestätigt (siehe Abbildung 5.18): die Abklingzeit von ΔT_e bleibt konstant innerhalb des gemessenen Bereiches der Pumpfluenz von $F_{\text{Pump}} = [6, \dots, 12] \mu\text{J}/\text{cm}^2$. Eine Variation der Pumpfluenz entspricht einer Variation der Start-Temperatur $T_e(\tau_0)$,

wobei τ_0 hier den Zeitpunkt der Thermalisierung der Elektronen darstellt. Das bedeutet, dass sich das System noch im linearen Bereich von $\omega_{\text{p1}}^2(T_e)$ befindet, auch für Anregungsfluens größer als die in den folgenden Experimenten verwendete von $F_{\text{Pump}} \sim 7 \mu\text{J}/\text{cm}^2$.

Als Ergebnis dieser Argumentationskette erhält man die Äquivalenz der Abklingzeiten von $\Delta S_{\text{max}}(\tau)$ und $T_e(\tau)$. Der Messaufwand sinkt dadurch deutlich: Statt eines zweidimensionalen Datensatzes reichen einfache Scans der relativen Verzögerung zwischen Anregungs- und THz-Abfragepuls τ , wobei das pump-induzierte Signal zum festen Zeitpunkt t_{max} der internen Zeitachse des THz-Pulses am maximalen Wert gemessen wird. Das wiederum erlaubt eine höhere Mittelungszeit und damit ein besseres Signal-zu-Rauschverhältnis, ein genaueres Abtasten der zeitlichen Verzögerung und vor allem eine deutlich feinere Abstufung der Temperaturen.

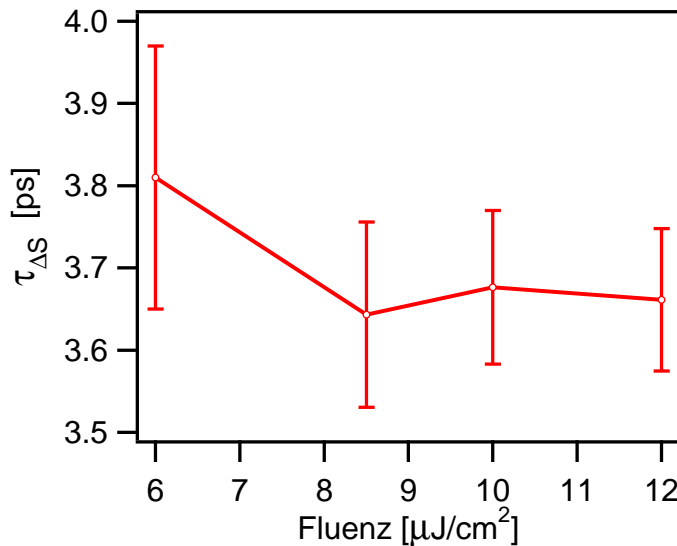


Abbildung 5.18: Fluenzabhängigkeit der Abklingkonstante des maximalen pump-induzierten Signals $\tau_{\Delta S}$

Eine Gefahr lauert allerdings in diesem vereinfachten Messverfahren: durch kleine, möglicherweise systematische Drifts des Zeitnullpunkts kann leicht die Abklingzeit von $\max(\Delta S)$ verfälscht werden. Wie in Abbildung 5.17(b) zu sehen, treten solche systematischen zeitlichen Drifts des pump-induzierten Signalmaximums tatsächlich bei tiefen Temperaturen auf. Es ist also höchste Vorsicht geboten, auf jeden Fall darf man sich nicht ohne weiteres auf die so gewonnenen Ergebnisse verlassen. Ein Kompromiss, der dem schnellen Messen eines eindimensionalen Datensatzes recht nahe kommt, ist ein schmales Rechteck um das Maximum des pump-induzierten Signals zu vermessen und davon dann das Maximum zu bestimmen. Dadurch können Drifts wie in Abbildung 5.17(b) leicht ausgeglichen werden. Für ausgewählte Datensätze wird der Vergleich beider Auswertverfahren und die Äquivalenz der Ergebnisse nochmal diskutiert.

5.8.2 Temperaturabhängige dielektrische Funktion

Um die vollständige Auswertung der Daten vornehmen zu können, wird die statische dielektrische Funktion temperaturabhängig gebraucht. Abbildung 5.19 stellt $\varepsilon(\omega)$ für verschiedene Temperaturen zwischen 10 und 300 K dar. Wie in Abschnitt 5.3 erfolgt die Auswertung der dielektrischen Funktion mit dem dort vorgestellten Modell, das $\varepsilon(\omega)$ durch Beiträge direkter (DOT) und indirekter Übergänge (IOT) beschreibt (siehe

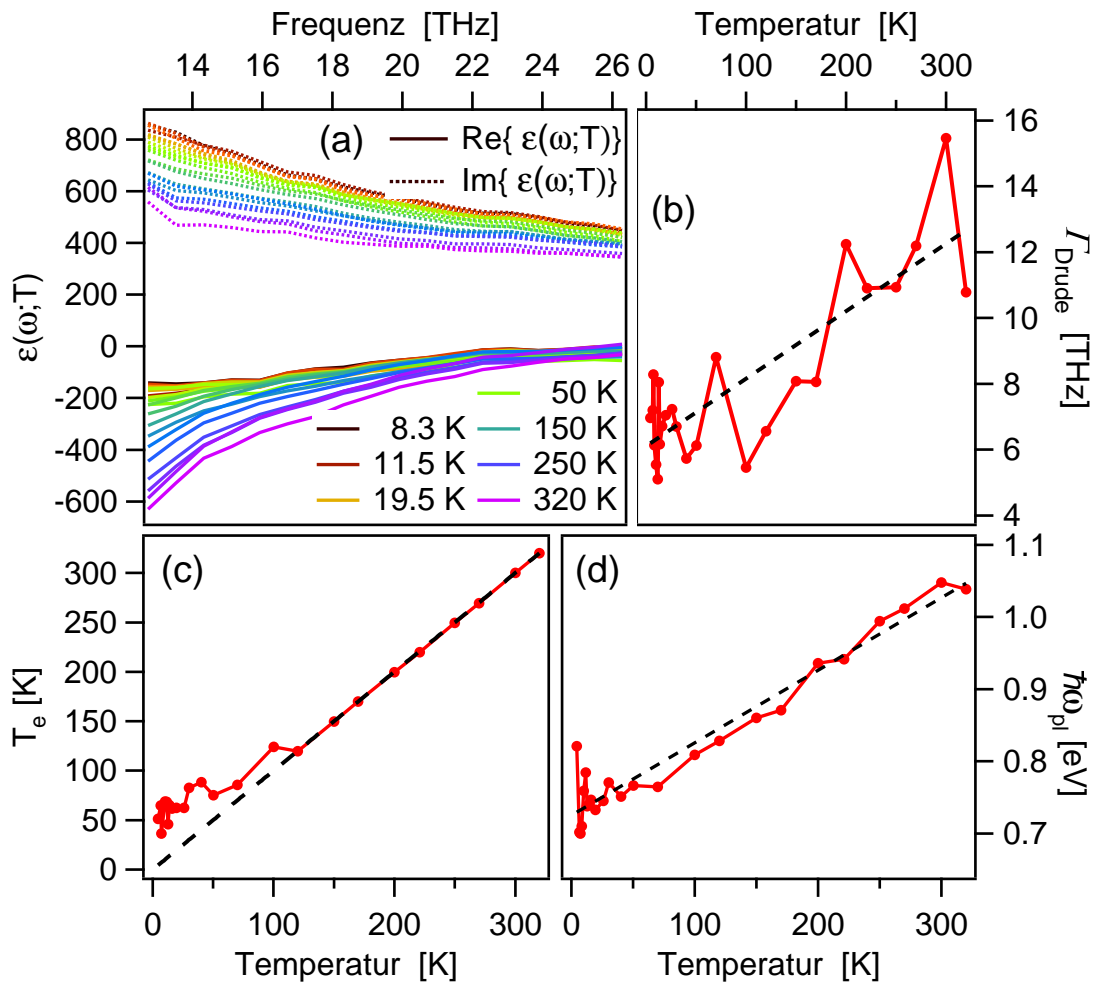


Abbildung 5.19: (a) Temperaturabhängigkeit $\varepsilon(\omega, T)$ im Bereich zwischen 4 und 320 K. (b),(d) Parameter aus dem Drude-Modell: (b) Streurrate der Elektronen Γ , (d) Plasmafrequenz ω_{pl} (gestrichelte Linien entsprechen linearen Fits). Beide Parameter zeigen einen linearen Anstieg mit der Temperatur, ein Verhalten, das aufgrund des in Abschnitt 5.5.1 diskutierten linearen Zusammenhangs der verallgemeinerten Plasmafrequenz und $v^2 \cdot eDOS$ mit T_e zu erwarten ist. (c) Die elektronische Temperatur $T_e(T)$ weist einen über weite Strecken proportionalen Zusammenhang zur Gittertemperatur auf, was einem Gleichgewicht zwischen T_e und der Gittertemperatur entspricht (gestrichelte Linie entspricht einer Ursprungsgeraden mit Steigung = 1), im Bereich tiefer Temperature sättigt die Kurve allerdings ab ca. 75 K.

Gleichung (5.3)). Man erhält wieder für den Beitrag der IOT aus der Drude-Formel die Parameter ω_{pl} und Γ und aus der Modellierung der DOT mit der SWM-Bandstruktur die elektronische Temperatur T_e . Diese sind in Abbildung 5.19(b)-(d) für den gesamten Temperaturbereich zwischen 4 und 320 K dargestellt.

Da diese Messungen statischer Natur sind, die Probe also im Gleichgewicht ist und keine optischen Anregungen vorher durch einen zweiten Laserpuls stattfanden, ist zu erwarten, dass die elektronische Temperatur T_e der Proben temperatur entspricht. Dies ist für einen großen Bereich auch der Fall (Abbildung 5.19(c)), für tiefe Temperaturen allerdings, ab ca. 75 K, sättigt die Kurve und T_e geht gegen den festen Wert von $T_e \approx 50$ K für $T \rightarrow 0$.

Die beiden Parameter aus dem Drude-Modell zeigen einen linearen Anstieg mit der Temperatur. Für ω_{pl} entspricht dies zusammen mit dem Ergebnis für T_e dem Verhalten, das für $\varepsilon(T_e \approx T)$ aufgrund der speziellen Bandstruktur von Graphit in Abschnitt 5.5.1 im Rahmen der verallgemeinerten Plasmafrequenz diskutiert wurde. Das Gleiche gilt für Γ : der Term $v^2 D(\epsilon)$ in Gleichung (5.5) wächst ebenfalls linear mit der ϵ [Kam05a], so dass auch für die Streurrate der Elektronen bei linear steigender elektronischer Temperatur ein linearer Zusammenhang zu erwarten ist.

Das Verhältnis C zwischen direkten und indirekten optischen Übergängen ändert sich bzgl. des in Abschnitt 5.3.1 angegebenen Wertes nicht, der konstante Untergrund, der den Beitrag off-resonanter Übergänge beschreibt, hat einen etwas kleineren Wert von 23, ansonsten sind beide Parameter über den gesamten Bereich von 4 bis 300 K konstant.

5.8.3 Temperaturabhängigkeit der Phononenlebensdauer - Vergleich von HOPG mit natürlich gewachsenem Graphit

Der nächste Schritt auf dem Weg zur Phonon-Phonon-Wechselwirkung ist die Bestimmung der Abklingzeiten der pump-induzierten Änderung der elektronischen Temperatur ΔT_e in Abhängigkeit von der relativen zeitlichen Verzögerung τ zwischen Anregungs- und THz-Puls. Hierbei ist zu beachten, dass $\tau > 0.5$ ps sein muss, um zu gewährleisten, dass die Elektronen thermalisiert und im Gleichgewicht mit den stark gekoppelten optischen Phononen sind. Über die Elektronen ist aufgrund der starken Kopplung zwischen Elektronen und den beiden optischen Phononenmoden E_{1g} am Γ - und A'_1 am K -Punkt der Energieübertrag an das restliche Gitter messbar; dieser Energieübertrag entspricht dem Abkühlen der angeregten Elektronen.

Im Abschnitt 5.8.1 wurde gezeigt, dass der Abfall des Maximums des pump-induzierten THz-Signals der zeitlichen Entwicklung von T_e nach dem Thermalisieren der Elektronen entspricht, sprich deren Abkühlen. Diese Messgröße ist in Abbildung 5.20(a) für verschiedene Temperaturen im Bereich zwischen 10 und 300 K dargestellt.

Aus einem exponentiellen Fit an $\Delta S_{\text{max}}(\tau)$ ergibt sich dann die Abkühlrate der Elek-

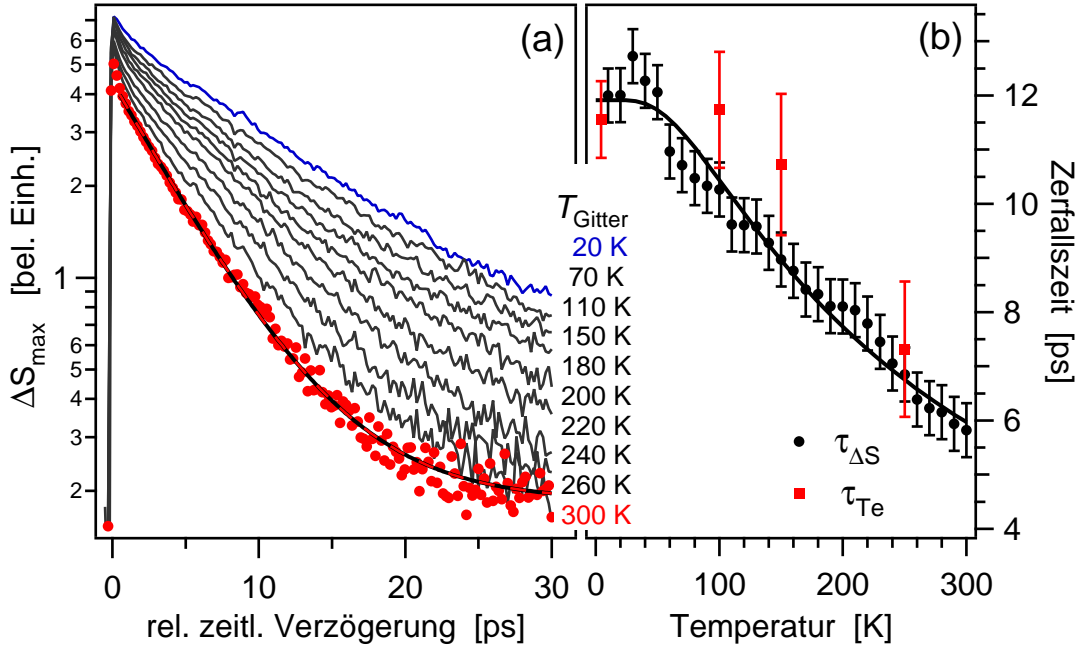


Abbildung 5.20: (a) Abklingen des maximalen pump-induzierten Signals $\Delta S_{\max}(\tau)$ für ausgewählte Temperaturen T_{Gitter} . (b) Temperaturabhängigkeit der Abklingkonstante des maximalen pump-induzierten Signals $\tau_{\Delta S}$ und Abklingkonstante der pump-induzierten Änderung der elektronischen Temperatur τ_{T_e} für ausgewählte Werte der Proben­temperatur.

tronen, dargestellt in Abbildung 5.20(b), bzw. die Zerfallsrate der heißen optischen Phononen über anharmonische Wechselwirkung mit dem Kristallgitter und Drei-Phononen-Zerfall. Diese beiden Größen entsprechen einander, da Elektronen und die stark gekoppelten optischen Phononen über die Elektron-Phonon-Kopplung miteinander im thermischen Gleichgewicht stehen.

Ebenfalls zeigt Abbildung 5.20(b) für ausgewählte Temperaturen die Abklingzeiten τ_{T_e} aus der pump-induzierten elektronischen Temperaturänderung $\Delta T_e(\tau)$. Für einige Temperaturen wurden die vollständigen zweidimensionalen Datensätze aufgenommen, aus denen dann die pump-induzierte Änderung der dielektrischen Funktion $\Delta \varepsilon(\omega, \tau; T)$ sowie mit einer Modellierung nach Gleichung (5.4) die zeitliche Entwicklung der elektronischen Temperatur $T_e(\tau)$ berechnet werden konnte. Im Rahmen der Fehler stimmen die Abklingzeiten beider Messgrößen sehr gut überein.

Die Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer zeigt ein typisches Verhalten: bei sehr tiefen Temperaturen ist τ zunächst konstant und fällt dann mit steigender Temperatur. Dieses Verhalten ist mit Hilfe der temperaturabhängigen Besetzungswahrscheinlichkeit der am Streuprozess beteiligten Phononen leicht zu verstehen. Phononen sind Bosonen, das bedeutet, je höher die Besetzung einer Phononenmode ist, desto wahrscheinlicher wird der Zerfall in diese Moden. Die Besetzungswahrscheinlichkeit einer Phononenmode ist durch die Bose-Einstein-Verteilung gegeben und nimmt mit stei-

gender Temperatur zu.

Die bis hierher diskutierten Messungen an HOPG wurden identisch ebenfalls an natürlich gewachsenem Graphit durchgeführt. Sie sind in Abbildung 5.21(b) dargestellt. Vergleicht man die Resultate beider Messreihen, erhält man eine Aussage über den Einfluss von Störstellen und Korngrenzen auf den Phononenzerfall bei Drei-Phononen-Prozessen in Graphit, da die Mikrokristallite in natürlich gewachsenem Graphit kleiner und vollkommen zufällig orientiert sind. Die Temperaturabhängigkeit der Abklingkonstante des pump-induzierten Signals $\tau_{\text{nat. Graphit}}(T)$ zeigt deutlich, dass bzgl. der hier gemessenen Relaxationsdynamik der angeregten Elektronen kein Unterschied zwischen HOPG und natürlich gewachsenem Graphit besteht. Daraus kann man schließen, dass der Zerfall der stark gekoppelten optischen Phononen-Moden E_{2g} am Γ - bzw. A'_1 am K -Punkt tatsächlich durch anharmonische Wechselwirkung mit dem Kristallgitter dominiert wird und defekt-induzierte Phonon-Phonon-Wechselwirkung keine Rolle spielt.

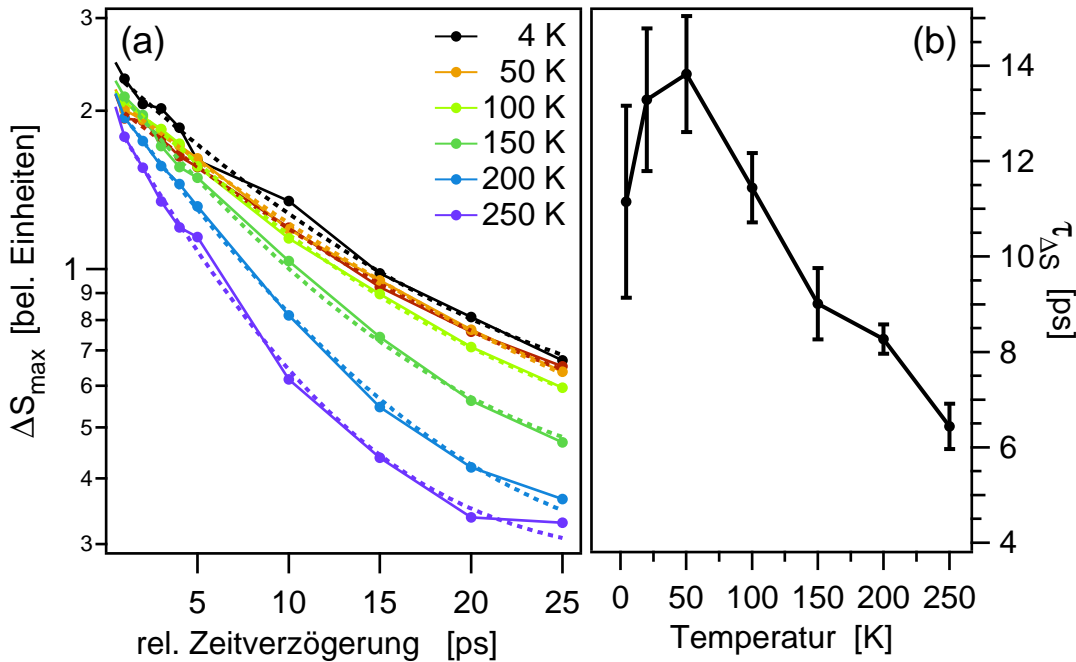


Abbildung 5.21: Temperaturabhängigkeit des Signalabfalls $\Delta S_T(\tau)$ für natürlich gewachsenes Graphit. (a) Abklingen des maximalen pump-induzierten Signals $\Delta S_{\text{max}}(\tau)$ für ausgewählte Temperaturen T_{Gitter} . (b) Temperaturabhängigkeit der Abklingkonstante des maximalen pump-induzierten Signals $\tau_{\Delta S}$.

5.8.4 Modellierung anharmonischer Phonon-Phonon-Wechselwirkung

Für eine quantitative Auswertung der Messdaten wird als Modell für die Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer der Zerfall eines optischen Phonons der Frequenz ω über einen Drei-Phononen-Prozess in zwei Phononen niedriger Frequenz ω' und ω'' angenommen. Wie schon im Kapitel über Phonon-Phonon-Wechselwirkung in α -Quarz beschrieben, erhält man mit Gleichung 4.15 folgenden Zusammenhang für die temperaturabhängige Lebensdauer eines optischen Phonons [Kle66, Lau71]:

$$\tau_{\omega}(T) = \frac{\tau_{\omega}^0}{1 + n(\omega', T) + n(\omega'', T)} = \frac{\tau_{\omega}^0}{1 + n(\omega', T) + n(\omega - \omega', T)}. \quad (5.13)$$

Aufgrund der Energieerhaltung gilt für die Frequenz der zweiten Phononenmode $\omega'' = \omega - \omega'$ (vergleiche Abschnitt 1.1.1). Gleichung (5.13) beschreibt die oben erwähnte Abhängigkeit der Phononenlebensdauer von der Besetzungswahrscheinlichkeit der am Streuprozess beteiligten „Ziel-Phononen“. Die Lebensdauer der optischen Phononen für $T \rightarrow 0$ ist durch τ_{ω}^0 gegeben, und $n(\omega', T)$ beschreibt die Besetzung der entsprechenden Phononenmoden mit Frequenz ω' durch die Bose-Einstein-Verteilung.

Nimmt man die in Abbildung 5.20(b) dargestellten Messdaten und die beiden Größen τ_{ω}^0 und ω' aus Gleichung (5.13) als Fit-Parameter, so erhält man die Energie der Phononen, in die die E_{2g} - und A'_1 -Phononen am Γ - bzw. K -Punkt zerfallen. Die in Abbildung 5.20 eingezeichnete durchgezogene Linie entspricht dem besten Fitergebnis mit

$$\tau_{\omega}^0 = (11.91 \pm 0.15) \text{ ps} \quad \omega' = (4.38 \pm 0.14) \text{ THz} \quad (5.14)$$

Im letzten Kapitel wurde schon ausführlich diskutiert, dass durch einen Fit mit Gleichung (5.13) die Wellenvektorerhaltung nicht berücksichtigt wird. Anhand der zur Verfügung stehenden Dispersionskurven der Phononen in Graphit für einige ausgezeichnete Hochsymmetrierichtungen [Nic72, Mau04] lassen sich allerdings mögliche Zerfallskanäle identifizieren. Zwar ist nicht die vollständige Dispersionsrelation für die ganze Brillouin-Zone bekannt, aber es findet sich tatsächlich am K -Punkt ein möglicher Zerfallskanal eines optischen A'_1 -Phonons in ein niederenergetisches akustisches Phonon und ein anderes optisches Phonon, der innerhalb der Fehler genau dem Werte des Fits entspricht. Für die optischen E_{2g} -Phononen am Γ -Punkt dagegen gibt es keine Kombination von Phononen-Moden entsprechender Energie, die die Wellenvektorerhaltung auch nur annähernd erfüllt.

Mit wesentlich elaborierteren theoretischen Dichte-Funktionalrechnungen [Bon07] konnten Bonini *et al.* 2007 Vorhersagen über mögliche Zerfallskanäle der E_{2g} - und A'_1 -Phononen am Γ - bzw. K -Punkt in *Graphen* machen (Abbildung 5.22(c)). Sie finden zwei mögliche Zerfallskanäle des A'_1 -Phonons am K -Punkt in ein niederenergetisches

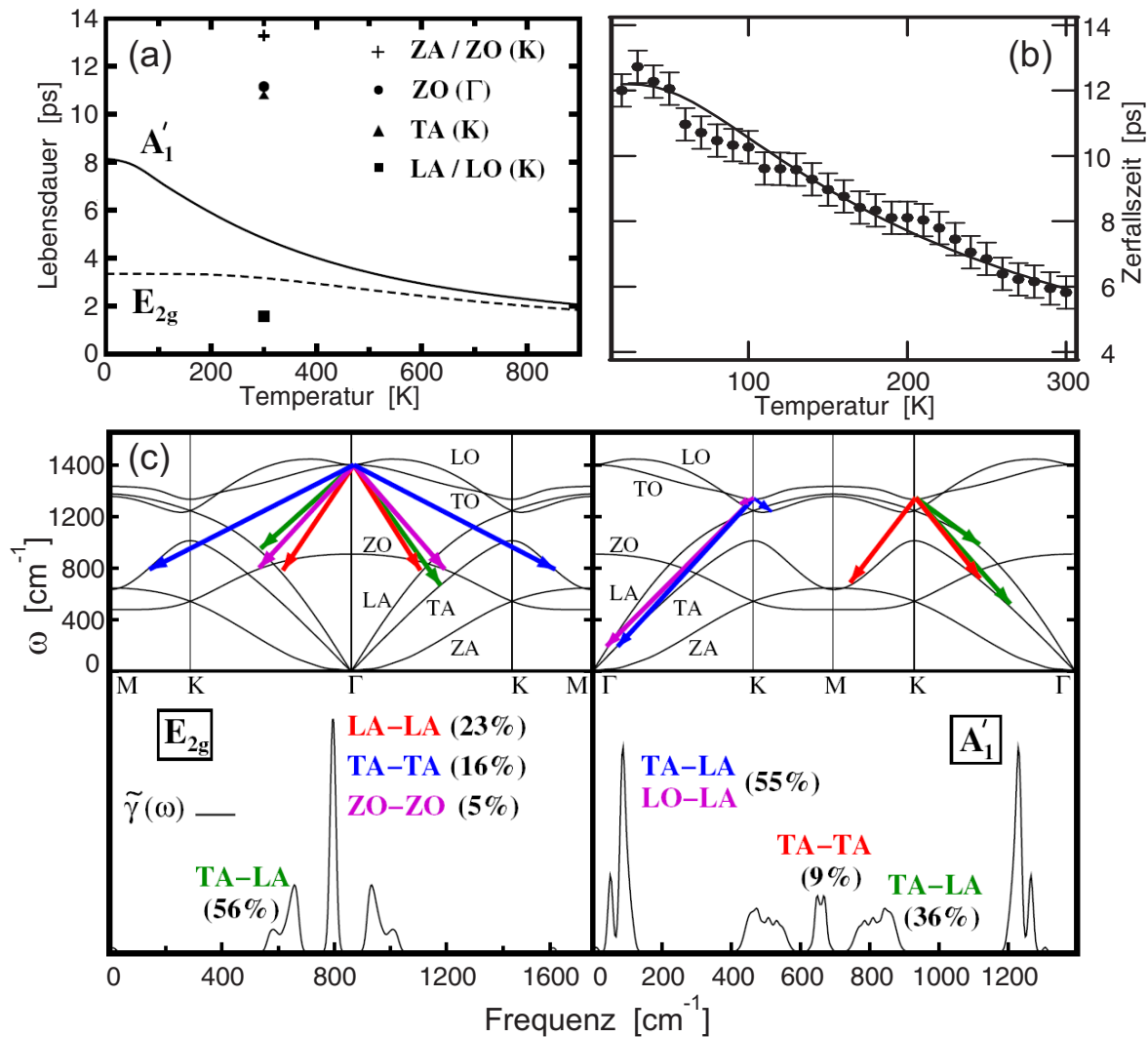


Abbildung 5.22: Abbildungen (a) und (c) aus Ref [Bon07]. (a) Berechnete Lebensdauer der E_{2g} - und A'_1 -Phononen von *Graphen*. (b) Gemessene Lebensdauer der stark gekoppelten optischen Phononen in *Graphit* (identisch mit Abbildung 5.20(b)), nochmals aufgeführt zum besseren Vergleich. (c) Obere Hälfte: schematische Darstellung der möglichen Phonon-Phonon-Zerfallskanäle der E_{2g} -Mode am Γ -Punkt (links) und der A'_1 -Mode am K -Punkt (rechts). (c) Untere Hälfte: Zerfallswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit $\tilde{\gamma}$ für die E_{2g} - bzw. die A'_1 -Phononen. Dargestellt ist das relative Gewicht eines Zerfallskanal, wobei eine Phonon mit Frequenz ω in zwei Phononenmoden der Frequenz ω' und $\omega'' = \omega - \omega'$ zerfällt.

akustisches und ein zweites höherenergetisches Phonon mit:

$$\begin{aligned}\omega' &= 40 \text{ cm}^{-1} = 1.2 \text{ THz} & \omega'' &= 1271 \text{ cm}^{-1} = 38.1 \text{ THz} \\ \omega' &= 80 \text{ cm}^{-1} = 2.4 \text{ THz} & \omega'' &= 1231 \text{ cm}^{-1} = 36.9 \text{ THz}\end{aligned}\tag{5.15}$$

Diese Zerfallskanäle unterstützen das von uns gemessene Ergebnis und das angewandte einfache Modell aus Gleichung (5.13) zur Erklärung der Temperaturabhängigkeit. Neben den Zerfallskanälen geben Bonini *et al.* auch die berechnete temperaturabhängige Lebensdauer der E_{2g} - und A'_1 -Phononen am Γ - bzw. K -Punkt für Graphen an (Abbildung 5.22(a)). Vergleicht man diese theoretischen Ergebnisse mit den experimentellen Ergebnissen für Graphit (zur besseren Übersicht noch einmal in Abbildung 5.22(b) dargestellt), findet man einen ähnlichen Kurvenverlauf von $\tau^{A'_1}(T)$, allerdings ist $\tau^{A'_1}_0$ etwas kleiner: $\tau^{A'_1}_0 \approx 8 \text{ ps}$ (Bonini *et al.*, Graphen) im Vergleich zu $\tau^{A'_1}_0 = 11.9 \pm 0.15 \text{ ps}$ (Messungen an Graphit).

Eine Tatsache ist allerdings befremdlich: Laut Bonini *et al.* müsste der Zerfall der E_{1g} -Phononen am Γ -Punkt deutlich schneller sein, sogar mehr als zweimal so schnell wie der, der A'_1 -Phononen am K -Punkt [Bon07]. Zwar sind die A'_1 -Phononen ungefähr 2 mal stärker gekoppelt [Bon07], so dass sich bei entsprechender Wichtung der beiden möglichen Zerfallskanäle eine Zeitkonstante von

$$\tau = \frac{1}{3}(\tau^{E_{2g}} + 2 \cdot \tau^{A'_1}) = \frac{3.5 + 2 \cdot 8}{3} = 6.5 \text{ ps}$$

ergibt. Dieser Wert beträgt aber nur noch die Hälfte des von uns gemessenen Wertes für Graphit und ist mit den experimentellen Messdaten nicht mehr vereinbar.

Die Temperaturabhängigkeit der Zerfallskonstante legt einen Drei-Phononen-Zerfall der stark gekoppelten optischen Phononen nahe, bei dem eins der emittierten Phononen ein niederenergetisches akustisches ist; einzig am K -Punkt für die A'_1 -Phononen ist ein solcher Zerfall möglich. Verglichen mit den Rechnungen für Graphen kommt man somit für Graphit zu dem Schluss, dass der Zerfall von *einem* der möglichen Zerfallskanäle dominiert wird, erstaunlicherweise durch den mit der größten Zeitkonstante τ_0 .

An dieser Stelle ist die Theorie gefragt, eine gemeinsame Veröffentlichung mit F. Mauri und L. Perfetti ist in Vorbereitung. Siehe dazu auch den Vergleich zwischen Graphit und Kohlenstoff-Nanoröhren am Ende des Kapitels auf Seite 164.

5.9 Ursprung der Absorptionsresonanz im fernen Infrarot und Phonon-Phonon-Wechselwirkung in Kohlenstoff-Nanoröhren

In Abschnitt 5.3 wurden die optischen Eigenschaften von CNT vorgestellt. In dem Frequenzbereich um 5 THz tritt eine breite Absorptionsresonanz auf, die schon mehrfach in anderen Veröffentlichungen erwähnt wurde [Uga99, Ruz00, Itk02, Jeo04, Kam03, Kim05, Aki06, Bor06]. Sie wurde zunächst auf direkte optische Übergänge über die krümmungsinduzierte kleine Bandlücke zurückgeführt, die eine Größe von etwa ~ 20 meV besitzt. Da aber diese Resonanz nur eine sehr schwache Temperaturabhängigkeit zeigt, was für eine elektronische Anregung so niederer Energie erstaunlich ist, wurden alternative mikroskopische Erklärungen für diese Resonanz vorgeschlagen, wie z.B. eine Phononenresonanz oder ein sogenanntes „Teilchenplasmon“. Diese Kontroverse aufzulösen ist Anliegen des folgenden Abschnitts.

5.9.1 Experimentelle Messergebnisse: Statische dielektrische Funktion von CNT

Vermessen der Probe mit THz-Spektroskopie und feldaufgelöste Detektion der THz-Pulse führt auf die gleiche Weise wie bei Graphit in Abschnitt 5.3.1 auf die dielektrische Funktion der CNT. Der einzige Unterschied gegenüber Graphit besteht darin, dass die gemessene dielektrische Funktion nicht die einer einzelnen Nanoröhre ist, sondern stattdessen eine effektive dielektrische Funktion $\varepsilon^{\text{eff}} = 1 + 4\pi\chi^{\text{eff}}$ des CNT-Films darstellt. Abbildung 5.23(a) stellt die gemessene dielektrische Funktion für den Frequenzbereich von 1 THz bis 40 THz dar. Über die Beziehung $\text{Re}\sigma(\omega) = \varepsilon_0\omega\text{Im}\varepsilon(\omega)$ erhält man den Realteil der komplexen Leitfähigkeit, der ein Maß dafür ist, wie stark die Probe Licht bei der Frequenz ω absorbiert.

Der Realteil der komplexen Leitfähigkeit zeigt, wie in 5.23(b) abgebildet und schon mehrfach erwähnt, eine deutliche und sehr breite Absorptionsresonanz, deren Maximum zwischen 3 und 4 THz liegt.

Zwei Beobachtungen deuten darauf hin, dass es sich bei dieser Absorptionsresonanz um optische Übergänge in CNT mit kleiner Bandlücke handelt (siehe Abbildung 5.24(a)): Zum einen stimmt die Photonenenergie von $\hbar\omega \approx 16$ meV des Absorptionsmaximums mit der Größe der Bandlücke einer einzelnen CNT mit kleiner Bandlücke überein, die mit Rastertunnel-Spektroskopie gemessen wurde [Ouy01]. Zum anderen ist für ein Ensemble von CNT eine starke Verbreiterung einer solchen Resonanz zu erwarten. Dies liegt daran, dass die Resonanzfrequenz $\hbar\omega$ bzw. die Größe der Bandlücke G stark vom Röhrendurchmesser abhängt [Ouy01, Itk02, Aki06]. Außerdem reagieren CNT bezüglich ihrer elektronischen Struktur sehr empfindlich auf äußere Einflüsse, die lokale Umgebung und Wechselwirkung mit anderen CNT in Röhrenbündeln, dies stellt

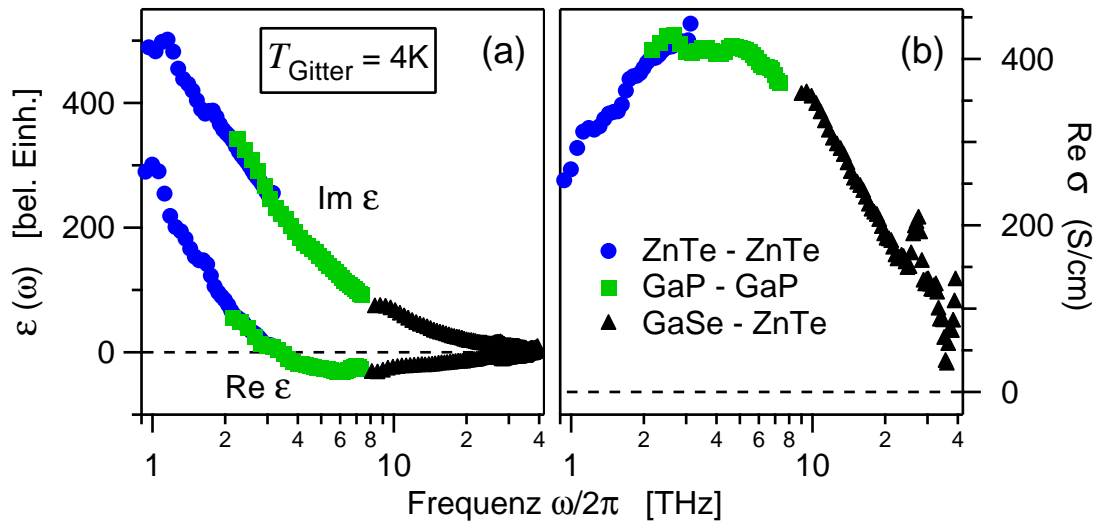


Abbildung 5.23: (a) Die mittels THz-Spektroskopie gewonnene dielektrische Funktion. (b) Realteil der komplexen Leitfähigkeit, ein Maß für die Absorption der Probe. Die blauen, grünen und schwarzen Datenpunkte stellen die Ergebnisse für die verschiedenen Frequenzbereiche dar, die durch Wechsel der Erzeugungs- und Detektionskristalle erreichbar sind. Verwendet wurden ZnTe-ZnTe (blau), GaP-GaP (rot) und GaSe-ZnTe (schwarz). Siehe auch Tabelle 3.3.

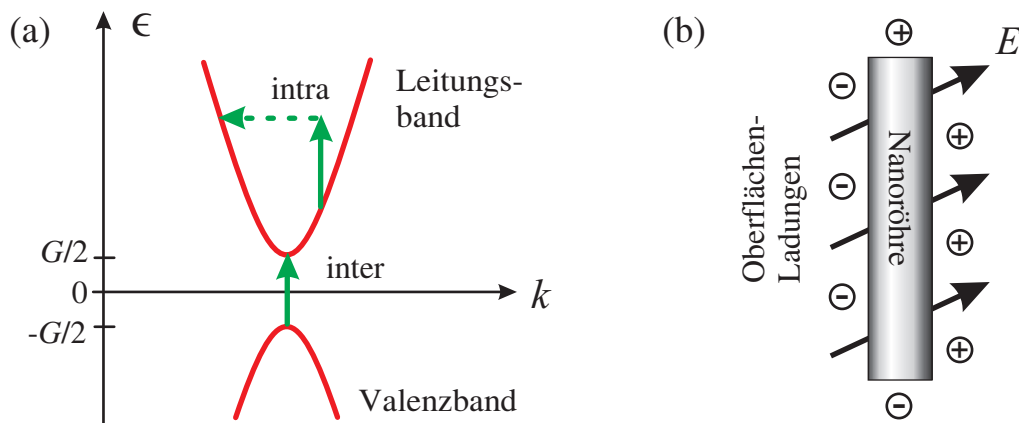


Abbildung 5.24: Schematische Darstellung vorgeschlagener Mechanismen um die FIR-Absorptionsresonanz in CNT. (a) Interband-Übergang über die Bandlücke G in CNT mit kleiner Bandlücke. Ein Intraband-Übergang, der eine Streuung an Störstellen, Phononen oder Elektronen mit einschließt, ist ebenfalls in die Bandstruktur $\epsilon(k)$ eingezeichnet. (b) Teilchen-Plasmon: Durch das elektrische Feld des Abtastpulses wird auf der Oberfläche der CNT Ladung induziert, die zu einer zusätzlichen repulsiven Kraft auf die Elektronen innerhalb der CNT führt.

eine weitere Quelle der Verbreiterung einer solche Resonanz in CNT dar.

Wie schon in Abschnitt 5.5.2 erwähnt, findet man kaum einen Beitrag freier Ladungsträger, der sich in einem großen, negativen Realteil der dielektrischen Funktion bemerkbar machen würde. Dieses Ergebnis fügt sich nahtlos in die Erkenntnisse aus [Kam05a] ein. Ebenso ist es konsistent mit der kleinen Plasmafrequenz von $\hbar\Omega_{\text{pl}} \approx 20$ meV unterhalb von 5 THz, gewonnen aus Leitfähigkeitsmessungen von metallischen CNT und solchen mit kleiner Bandlücke [Hil00, Kro05].

Die Position der Absorptionsresonanz von $\sim \omega_{\text{Res}}/2\pi = 4$ THz ≈ 16 meV passt gut zu anderen veröffentlichten Werten [Uga99, Ruz00] und die Breite der Resonanz ist mit den oben schon genannte Argumenten eines Ensembles unterschiedlicher Sorten von CNT und deren Wechselwirkung mit der Umgebung gut erklärbar.

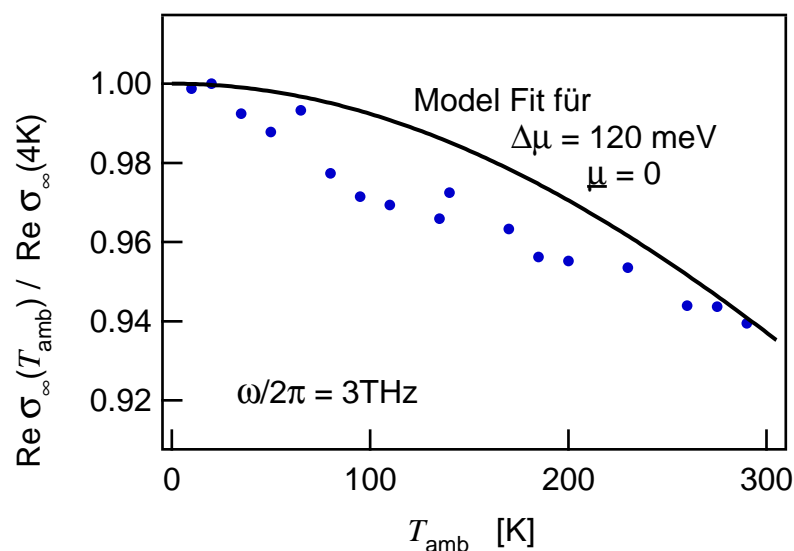


Abbildung 5.25: $\Re[\sigma_{\infty}]$ als Funktion der Proben temperatur. Die durchgezogene Linie stellt die Temperaturabhängigkeit nach dem Modell aus Gleichung (5.21) und einer Standardabweichung des chemischen Potentials von $\Delta\mu = 120$ meV (siehe Abschnitt 5.9.2) dar.

Ein Ergebnis, das der Erklärung der FIR-Absorptionsresonanz durch direkte optische Übergänge in CNT mit kleiner Bandlücke allerdings widerspricht, ist ihre sehr kleine Temperaturabhängigkeit (siehe Abbildung 5.25), was für einen direkten optischen Übergang so kleiner Energie allerdings zu erwarten wäre. Die Absorption sinkt um weniger als 10%, wenn die Proben temperatur von 4 auf 300 K ansteigt. Aufgrund thermisch angeregter Ladungsträger müsste sich, wie in Abschnitt 5.5.1 für Graphit, durch Blockade eines Teils der direkten optischen Übergänge eine deutlich stärkere Temperaturabhängigkeit zeigen.

Aus diesem Grund wurden von einigen Autoren andere Absorptionsmechanismen vorgeschlagen, wie z.B. IR-aktive Phononen [Jeo04] oder ein sogenanntes „Teilchen-Plasmon“ [Aki06].

Der Vorschlag IR-aktive Phononen ist sehr unwahrscheinlich, da Gitterschwingungen in CNT kein starkes Dipolmoment besitzen, das nötig wäre, um effektiv THz-Strahlung zu absorbieren. Dies wurde schon anhand des IR-Phononenspektrums in Abbildung 5.6 diskutiert. Außerdem gibt es auch von theoretischer Seite keine Vorhersagen zu einem breiten Phononenband.

Der Mechanismus hinter den Teilchen-Plasmonen ist schematisch in Abbildung 5.24(b) dargestellt: Das elektrische Feld \mathbf{E} des THz-Pulses polarisiert die CNT und induziert dabei an der Oberfläche Ladung, die das externe elektrische Feld teilweise innerhalb der CNT kompensieren. Dieses Plasmonenszenario kann ebenfalls ausgeschlossen werden, denn Erhöhen der elektronischen Temperatur der Probe führt zu einem Anstieg der Plasmafrequenz [Kam05a, Kam05b], was eine Blauverschiebung der Plasmonen-Resonanz zur Folge hätte – ein Effekt, der nicht beobachtet werden kann.

Zusätzlich müsste sich dies auch in den pump-induzierten Messdaten bemerkbar machen. Aufgrund der optischen Anregung der Probe müsste eine transiente Änderung der Ladungsträgerdichte und -temperatur und damit eine transiente Verschiebung der Resonanz zu beobachten sein. Das führt zu einer Struktur nach Art einer Ableitung in $\text{Re } \Delta \sigma_\tau$. Eine solche Blauverschiebung konnte an der Oberflächenplasmonenresonanz in GaAs-Nanodrähten beobachtet werden. [Par07].

Im folgenden Abschnitt (Abbildung 5.27) sind die pump-induzierten Änderungen der dielektrischen Funktion nach optischer Anregung mit einem fs-Pumpimpuls für mehrere relative zeitliche Verzögerungen dargestellt; sie zeigen keinerlei Vorzeichenwechsel unterhalb von 15 THz, so dass sich das Plasmonenszenario eindeutig ausschließen lässt. Ein weiteres Argument, Teilchen-Plasmonen auszuschließen, ergibt sich aus Messungen an ausgerichteten CNT [Aki06, Ren09]: THz Strahlung parallel polarisiert zur Röhrenachse zeigte die üblichen Absorptionsresonanz im fernen Infrarot, während diese für senkrecht zur Ausrichtung polarisierte Strahlung verschwand. Dieser Effekt müsste gerade umgekehrt auftreten, wenn die Absorptionsresonanz auf ein Teilchen-Plasmon zurückzuführen wäre. Die effektive dielektrische Funktion des CNT Films lautet nach der in Gleichung (5.12) hergeleiteten Beziehung

$$\varepsilon = \varepsilon^{Zw} + \frac{1}{3} \sum_i \mathcal{F}^{(i)} \left[\varepsilon_{\parallel}^{(i)} - \varepsilon^{Zw} + 4 \varepsilon^{Zw} \frac{\varepsilon_{\perp}^{(i)} - \varepsilon^{Zw}}{\varepsilon_{\perp}^{(i)} + \varepsilon^{Zw}} \right].$$

Die Messungen an ausgerichteten CNT bedeuten demnach, dass die dielektrische Funktion vollständig durch die \parallel -Komponente dominiert wird, d.h. von

$$\varepsilon \approx \left(1 - \frac{\mathcal{F}}{3} \right) \varepsilon^{Zw} + \sum \mathcal{F}^{(i)} \frac{1}{3} \varepsilon_{\parallel}^{(i)}, \quad \text{wobei } \mathcal{F} = \sum \mathcal{F}^{(i)}. \quad (5.16)$$

5.9.2 Mikroskopisches Modell der Absorptionsresonanz

Elektronische Übergänge in CNT mit großer Bandlücke besitzen typische Anregungsenergien, die die Photonenenergie der THz-Abfragepulse von $\hbar\omega < 0.2 \text{ eV}$ weit überschreiten. Deshalb werden im Folgenden nur elektronische Übergänge in metallischen CNT und solchen mit kleiner Bandlücke betrachtet.

Das zur Erklärung der Absorptionsresonanz entwickelte Modell fußt auf der Annahme, dass Elektronen auch in CNT als unabhängig beschrieben werden können, oder besser gesagt, dass die Besetzungswahrscheinlichkeit eines Ein-Elektronen-Blochzustandes der Energie ϵ durch die Fermi-Funktion

$$f_{\mu T_e}(\epsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{k_B T_e}\right) - 1} \quad (5.17)$$

gegeben ist. Das chemische Potential μ ergibt sich aus der Bandstruktur, der elektronischen Temperatur T_e und der Anzahl an Elektronen innerhalb der CNT. Es ist anzumerken, dass μ leicht von Röhre zu Röhre variieren kann, da die Mitte der Bandlücke als die Energiereferenz jeder CNT festgelegt wurde.

Ein Elektron kann ein THz-Photon aus dem Abtastpuls durch einen *intra-* oder einen *interband-*Übergang absorbieren (siehe Abbildung 5.24(a)). Diese verschiedenen optischen Übergänge wurden schon ausführlich für Graphit in Abschnitt 5.3.1 diskutiert. Alle Übergänge können durch Streuung an Gitterfehlern, Phononen oder anderen Elektronen unterstützt werden [vB72, Ehr59].

Intraband-Übergänge erlauben beliebig kleine Anregungsenergien und führen zu einem Drude-Beitrag mit charakteristischen großen negativen Werten für $\text{Re } \epsilon$. Da ein solches Verhalten kaum in den Messdaten zu finden ist, werden für die weitere Diskussion nur Interband-Übergänge herangezogen. Diese verbinden hauptsächlich Zustände an der Spitze des Valenzbandes mit solchen am Boden des Leitungsbandes, da hier die größte Zustandsdichte herrscht.

Die Stärke des Übergangs in dem resultierenden Zwei-Niveau-System einer einzelnen CNT mit chemischem Potential μ und Bandlücke G ist proportional zur Differenz der Anfangszustand- und Endzustand-Besetzungszahlen, gegeben durch die beiden Fermi-Verteilungsfunktionen

$$f_{\mu T_e}(-G/2) - f_{\mu T_e}(G/2) := F_{\mu T_e G}. \quad (5.18)$$

Diese vereinfachte Sicht auf die niederenergetischen elektronischen Anregungen in CNT wird von tight-binding-Rechnungen unterstützt [Shy02]. Sie zeigen, dass die Matrixelemente genau dieser hier diskutierten Übergänge dominieren.

Für den Realteil der Leitfähigkeit einer *einzelnen CNT* erhält man dann nach [vB72,

Ehr59]

$$\operatorname{Re} \sigma(\omega) = C \delta(\hbar\omega - G) \frac{F_{\mu T_e G}}{\omega}. \quad (5.19)$$

Hierbei umfasst C sämtliche involvierten Übergangsmatrixelemente, die für jeden CNT-Typ als unabhängig von μ und G angenommen werden. In dieser Beschreibung wird homogene Linienverbreiterung aufgrund optischer Dephasierung vernachlässigt, sie kann aber durch Konvolution mit einer entsprechenden Funktion, die die Linienform beschreibt, mit in Betracht gezogen werden (siehe zum Beispiel Ref [Boy92]).

Wie oben in Gleichung (5.16) motiviert, erhält man die *effektive* Leitfähigkeit durch Mittelung der \parallel -Leitfähigkeit σ_{\parallel} aller verschiedenen CNT-Typen. Ein äquivalentes Vorgehen ist die Integration über alle Werte μ , T_e und G , gewichtet mit einer entsprechenden Verteilungsfunktion $p_{\mu T_e G}$. Für diese Verteilungsfunktion wird angenommen, dass die Größen μ , T_e , und G unabhängig voneinander sind, mögliche Korrelationen zwischen diesen Größen werden also vernachlässigt. Dann gilt:

$$p_{\mu T_e G} = p_{\mu} p_{T_e} p_G \quad (5.20)$$

Des Weiteren wird die gleiche elektronische Temperatur T_e für alle CNT angenommen, d.h. $p_T = \delta(T - T_e)$. Unter diesen Voraussetzungen reduziert sich die Integration auf

$$\operatorname{Re} \sigma(\omega) \propto \frac{p_{G=\hbar\omega}}{3\omega} \int d\mu p_{\mu} F_{\mu T_e G=\hbar\omega} =: \frac{p_G}{3\omega} \langle F_{\mu T_e G} \rangle \quad (5.21)$$

mit $G = \hbar\omega$. Den Realteil der dielektrischen Funktion $\operatorname{Re} \varepsilon$ erhält man anschließend mit einer Hilbert-Transformation von $\operatorname{Re} \sigma$.

Um nun das spektrale Verhalten der Beziehung aus Gleichung (5.21) mit den Messdaten aus Abbildung 5.23(a) vergleichen zu können, müssen Annahmen über die Wahrscheinlichkeitsverteilungen der Bandlücke p_G und des chemischen Potentials p_{μ} gemacht werden. Da diese *a priori* für das untersuchte Ensemble unbekannt sind, ist es vorzuziehen, die Temperaturabhängigkeit von $\operatorname{Re} \sigma(T)$ bei einer festgelegten Frequenz zu untersuchen, z.B. am Maximum der Absorptionsresonanz bei 3 THz, und dies mit den Daten aus Abbildung 5.26 zu vergleichen. Hierzu muss nur eine Annahme über p_{μ} gemacht werden. Nimmt man eine gaußförmige Verteilung für p_{μ} an, d.h.

$$p_{\mu} \propto \exp\left(-\frac{(\mu - \underline{\mu})^2}{2 \Delta\mu^2}\right), \quad (5.22)$$

erhält man für einen Mittelwert des chemischen Potentials $\underline{\mu} = 0$ für verschiedene Werte der Standardabweichung $\Delta\mu$ die in Abbildung 5.26(a) gezeigten Kurven, die das Verhalten von $\operatorname{Re} \sigma_{3 \text{ THz}}(T)$ nach Gleichung (5.21) beschreiben.

Im Falle eines scharf definierten chemischen Potentials ($\Delta\mu = 0$) zeigt das Modell einen starken Abfall der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur. Wie schon anhand der experimentellen Messdaten diskutiert, ist ein solcher Abfall jedoch nicht zu beob-

achten. Wird für das chemische Potential dagegen ein Wert ungleich Null angenommen, schwindet mit zunehmenden Werten von $\Delta\mu$ jedoch die Temperaturabhängigkeit von $\text{Re } \sigma$ deutlich. Für eine Standardabweichung von $\Delta\mu = 120 \text{ meV}$ passt die modellierte Kurve schließlich sehr gut zu den Messdaten, wie in Abbildung 5.25 anhand der durchgezogenen Kurve zu sehen ist.

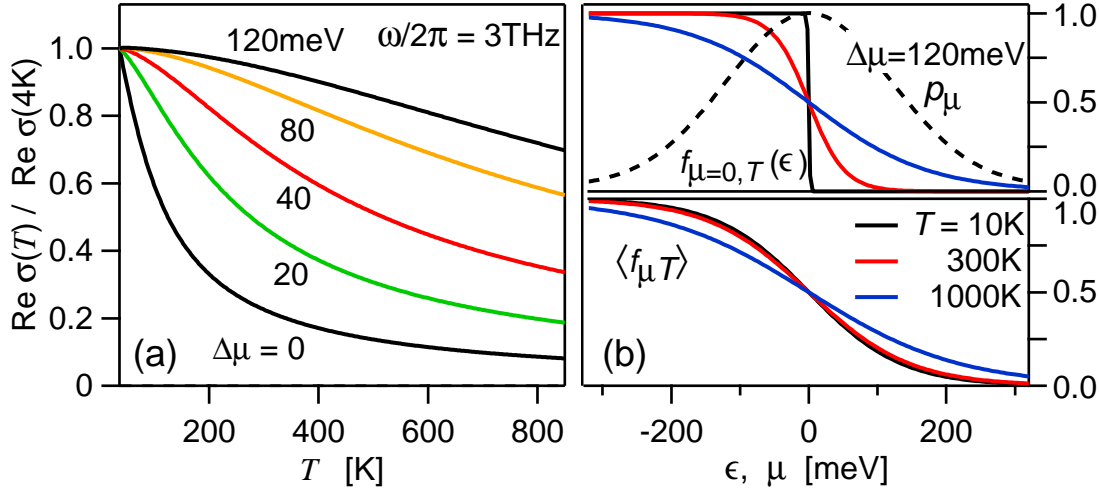


Abbildung 5.26: Theoretische Ergebnisse für die FIR Leitfähigkeit eines Ensembles von CNT bei 3 THz. (a) Modellierte Temperaturabhängigkeit von $\text{Re } \sigma$ aufgetragen gegen die elektronische Temperatur T für verschiedene Standardabweichungen $\Delta\mu$ des chemischen Potentials (nach Gl. 5.21). (b) Oben: Fermi-Funktion $f_{\mu T}$ und gaußförmige Verteilung p_μ des chemischen Potentials für $\Delta\mu = 120 \text{ meV}$. Unten: Die aus der Kovolution resultierende Funktion $\langle f_{\mu T} \rangle = f_{\mu T} * p_\mu$ ist deutlich weniger temperaturabhängig.

Der Grund für dieses Verhalten wird in Abbildung 5.26(b) illustriert: Faltet man die Fermi-Funktion aus Gleichung (5.21) mit einer gaußförmigen Verteilungsfunktion für μ mit $\Delta\mu \gg k_B T$, so wird die Steigung der Fermi-Funktion bei $\epsilon = 0$ so stark reduziert, dass die gemittelte Besetzungszahldifferenz $\langle F_{\mu T, G} \rangle$ nahezu unabhängig von der elektronischen Temperatur wird.

Es sei hierzu noch einmal betont, dass $\Delta\mu \neq 0$ und nicht $\bar{\mu} \neq 0$ die entscheidende Rolle für die verminderte Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit im fernen Infraroten spielt. Dies lässt sich zeigen, wenn man Gleichung (5.21) für $G \lesssim k_B T$ um $G = 0$ linearisiert:

$$\text{Re } \sigma \propto \frac{1}{\sqrt{2} (k_B T)^2 + \Delta\mu^2} \exp\left(-\frac{2\bar{\mu}^2}{\sqrt{2} (k_B T)^2 + \Delta\mu^2}\right). \quad (5.23)$$

Es zeigt sich also, dass Temperaturänderungen kaum eine Rolle spielen, solange $k_B T \ll \Delta\mu$. In diesem Bereich führt ein nicht-verschwindendes chemisches Potential $\bar{\mu}$ nur insgesamt zu einer Verringerung der Leitfähigkeit im fernen Infraroten.

Mit diesem Modell kann somit schlüssig die schwache Temperaturabhängigkeit der FIR-Absorptionsresonanz erklärt werden. Der mikroskopische Ursprung der Absorptionsresonanz sind direkte optische Übergänge über die krümmungsinduzierte Bandlücke in CNT mit kleiner Bandlücke. Die angenommene Variation des chemischen Potentials von Röhre zu Röhre liegt ca. 0.1 eV und ist in guter Übereinstimmung mit Werten der Variation des chemischen Potentials, das durch Leitfähigkeitsmessungen an einzelnen CNT mit kleiner Bandlücke bestimmt wurde [Zho00] oder auch durch Raman-Spektroskopie-Messungen an Bündeln von CNT mit großer Bandlücke [Das07]. Als Ursachen einer solche Variation des chemischen Potentials kommen unter anderem zufällige Dotierung oder auch Ladungstransfer zwischen CNT mit unterschiedlicher Austrittsarbeit [Suz04] in Betracht.

5.9.3 Pump-induzierte Messungen: Experimentelle Ergebnisse und Modellierung

Nachdem dieses Modell erfolgreich zur Klärung des mikroskopischen Ursprungs der Absorptionsresonanz bei 4 THz verwendet wurde, soll es nun auch für die Diskussion pump-induzierter Messungen herangezogen werden. Hierzu wird die Probe durch einen kurzen optischen Laserpuls angeregt. Anschließend werden nach einer gewissen zeitlichen Verzögerung die pump-induzierten Änderungen der dielektrischen Funktion mit einem THz-Abtastpuls gemessen. Abbildung 5.27(a) und (b) zeigen die pump-induzierten Änderungen für den Realteil der komplexen Leitfähigkeit $\text{Re } \Delta\sigma_\tau$ und den Realteil der dielektrische Funktion $\text{Re } \Delta\varepsilon_\tau$ für verschiedene zeitliche Verzögerungen τ nach Anregung der Probe.

In Abschnitt 5.5.2 wurde die ultraschnelle Dynamik optisch angeregter Elektronen in CNT beschrieben: ca. die Hälfte der absorbierten 1.6 eV Phononen regt Elektronen in metallischen CNT und solche mit kleiner Bandlücke durch direkte optische Übergänge an [Ell05], die dann innerhalb von ca. 0.2 ps relaxieren und eine Fermi-Dirac-Verteilung $f_{\mu T}$ mit elektronischer Temperatur T_e bilden [Hag04].

In der schematischen Darstellung von Abbildung 5.24(a) führt dies zu einer erhöhten Anzahl an Elektronen und Löchern um die Fermi-Energie herum. Sie blockieren teilweise Interband-Übergänge und verringern damit die Absorption im fernen Infrarot. Diese Beschreibung passt gut zum gemessenen negativen Realteil der Leitfähigkeit $\text{Re } \Delta\sigma_\tau$ aus Abbildung 5.27. Die pump-induzierte Änderung des Realteils der Leitfähigkeit $\text{Re } \Delta\sigma_\tau$ zeigt einen deutlichen Einbruch der Absorptionsresonanz, der auf einer Zeitskala von Pikosekunden wieder auf den ursprünglichen ungestörten Wert zurückkehrt.

Bleibt man bei diesem einfachen Modell der elektronischen Anregungen im fernen Infrarot in CNT, ergibt sich das pump-induzierte Signal aus einer Änderung der elektronischen Temperatur T_e und der daraus folgenden Änderung der Besetzungszahldifferenz $F_{\mu T_e G} - F_{\mu T_e^{(0)} G}$. Anhand von Gleichung (5.21) kann dann die pump-induzierte

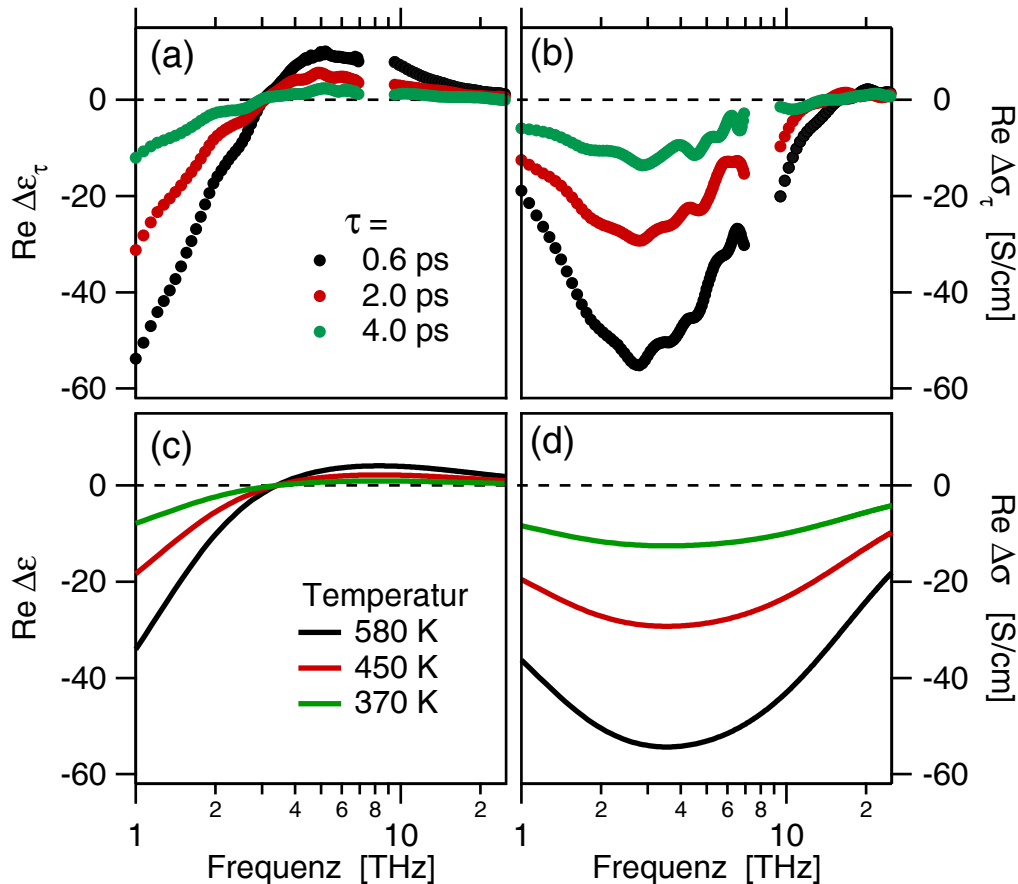


Abbildung 5.27: (a),(b) Pump-induzierte Änderungen des Realteils der Leitfähigkeit sowie des Realteils der dielektrischen Funktion zu verschiedenen Zeiten τ nach Anregung der Probe. (c),(d) Wärme-induzierte Änderung der Leitfähigkeit und der dielektrischen Funktion bedingt durch das Aufheizen der Elektronen. Modellierung siehe Text.

Änderung der Leitfähigkeit über

$$\frac{\text{Re } \Delta\sigma}{\text{Re } \sigma_\infty} = \frac{\langle F_{\mu T_e} G \rangle}{\langle F_{\mu T_e^{(0)}} G \rangle} - 1 \quad (5.24)$$

modelliert werden, wobei $G = \hbar\omega$ ist. Mit der gemessenen statischen Leitfähigkeit (Leitfähigkeit der Probe ohne Anregung) aus Abbildung 5.23(b) erhält man dann für verschiedene elektronische Temperaturen T_e und eine Ausgangstemperatur $T_e^{(0)} = 300$ K die in Abbildung 5.27(c) und (d) dargestellten Kurven. Vergleicht man das Ergebnis dieses einfachen Modells mit den gemessenen pump-induzierten Daten, so findet man für sinnvolle Werte der transienten elektronischen Temperatur $T_e(\tau)$ eine sehr gute qualitative Übereinstimmung.

Das Abklingen der elektronischen Temperatur als Funktion des zeitlichen Abstands zwischen Anregungs- und Abfragepuls τ spiegelt das Abkühlen der Elektronen auf

einer Pikosekunden-Zeitskala wieder [Kam05b]. Dieser Sachverhalt wird im nachfolgenden Abschnitt noch einmal aufgegriffen.

5.9.4 Fluenzabhängige Messungen

Eine weitere Bestätigung erhält das Modell zur Beschreibung niederenergetischer elektronischer Anregungen in metallischen CNT und solchen mit kleiner Bandlücke aus fluenzabhängigen Messungen. Erhöhen der Anregungsfluenz müsste zu höheren elektronischen Temperaturen und als Konsequenz zu einem stärkeren Einbruch der Absorptionsresonanz im fernen Infrarot führen. In der Tat wird dieser Effekt von den Messdaten bestätigt.

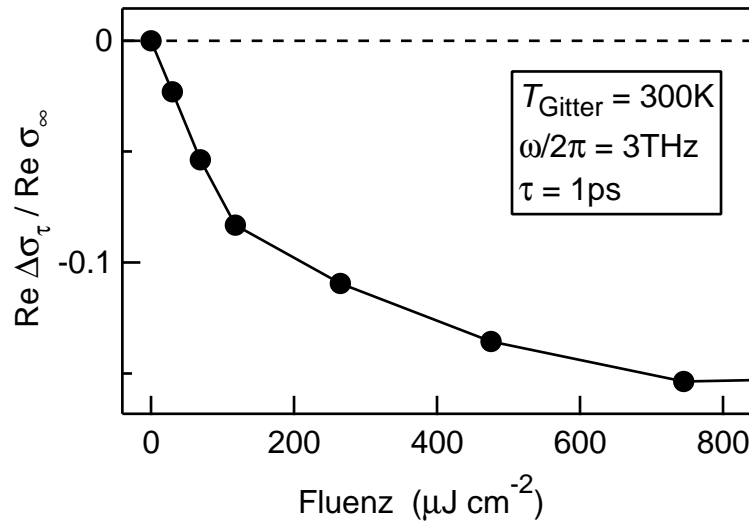


Abbildung 5.28: Relative pump-induzierte Änderung des Realteils der komplexen Leitfähigkeit $\text{Re } \Delta\sigma_\tau$ als Funktion der Anregungsfluenz.

Abbildung 5.28 zeigt die pump-induzierte Änderung des Realteils der Leitfähigkeit als Funktion der Anregungsfluenz. Der verstärkte Einbruch der Absorptionsresonanz verläuft zunächst linear, sättigt dann allerdings ab einer Fluenz von $\approx 200 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. Auch diese Sättigung kann innerhalb des vorgestellten Modells mit Gleichung (5.18) erklärt werden: Je größer die elektronische Temperatur bzw. je größer $k_B T$ verglichen zur Größe der Bandlücke G wird, umso weniger macht sich ein weiterer Anstieg der Temperatur in der Differenz der Besetzungszahlen $F_{\mu T G}$ bemerkbar. Diese Differenz der Besetzungszahlen ist aber nach Gleichung (5.19) direkt mit dem Einbruch der Absorptionsresonanz verbunden, so dass dieser im gleichen Maße sättigt.

5.9.5 Phonon-Phonon-Streuung in CNT

In Abschnitt 5.8 wurde die Phonon-Phonon-Wechselwirkung für Graphit gemessen. Hierbei diente das Abklingen des pump-induzierten THz-Signals $\tau_{\Delta S}$ als Maß für die Energie-Relaxation über anharmonische Phonon-Phonon-Wechselwirkung der stark gekoppelten optischen Phononen-Moden E_{2g} am Γ - bzw. A'_1 am K -Punkt. Es konnte gezeigt werden, dass es zur vollständigen Messung der pump-induzierten Änderung der dielektrischen Funktion $\Delta\varepsilon_\tau$ und dem Modellieren der Messdaten mit DOT und IOT zur Bestimmung der pump-induzierten Änderung der elektronischen Temperatur ΔT_e eine alternative, einfachere Messmethode gibt: Das Abklingen des maximalen pump-induzierten THz-Signals ΔS_{\max} ist äquivalent zur Relaxation von ΔT_e .

Durch Modellierung der temperaturabhängigen Lebensdauer des THz-Signals $\tau_{\Delta S}$ unter Berücksichtigung anharmonischer Drei-Phononen-Zerfallsprozesse war es dann möglich, die an den Wechselwirkungsprozessen beteiligten Phononen zu identifizieren.

Wie für Graphit spielen die stark gekoppelten optischen Phononen-Moden E_{2g} am Γ - bzw. A'_1 am K -Punkt auch in CNT eine wichtige Rolle. Auch in CNT liefern die SCOPs einen ähnlichen Beitrag zu den ultraschnellen Relaxationsprozessen nach optischer Anregung [Kam05a]. Außerdem treten die stark gekoppelten optischen Phononen auch beim Stromtransport in CNT in hohen elektrischen Feldern in Erscheinung. Aufgrund von Elektron-Phonon-Streuung bricht der ballistische Ladungsträgertransport bei hohen angelegten elektrischen Feldern in CNT zusammen [Yao00, Jav04] und führt zu einer heißen Nicht-Gleichgewichtsverteilung [OC08] der durch Elektron-Phonon-Streuung angeregten stark gekoppelten optischen Phononen-Moden E_{2g} am Γ - bzw. A'_1 am K -Punkt. Analog zu den Messungen für Graphit sollen die Streuprozesse der stark gekoppelten optischen Phononen nun auch für CNT untersucht werden.

Abbildung 5.29(a) zeigt das Abklingen des maximalen pump-induzierten THz-Signals. Aus diesen Daten erhält man die temperaturabhängige Abklingkonstante, dargestellt in Abbildung 5.29(b), die ein Maß für den Zerfall der heißen athermischen Phononen-Verteilung durch anharmonische Wechselwirkung mit dem restlichen Gitter ist.

Die Auswertung der Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer erfolgt wieder mit dem Modell aus Gleichung (5.13), das die anharmonische Phonon-Phonon-Wechselwirkung durch Drei-Phononen-Zerfallsprozesse beschreibt. Dabei zerfällt ein hochenergetisches Phonon in zwei niederenergetische Phononen, deren Energie in die Modellierung mit eingeht. Ergebnisse des freien Fits liefern für CNT die Modellparameter

$$\tau_\omega^0 = (2.29 \pm 0.02) \text{ ps} \quad \omega' = (5.9 \pm 0.2) \text{ THz} \quad (5.25)$$

Als Ergebnis erhält man also einen stark asymmetrischen Zerfall der stark gekoppelten optischen Phononen in ein akustisches Phonon ganz in der Nähe des Γ -Punktes und ein höher-energetischeres optisches Phonon. Für die CNT ist keine Dispersionsrelation veröffentlicht, aber man kann einen vergleichbaren Verlauf der Phonondispersion wie für Graphit annehmen. Damit wird der Zerfall vollständig durch einen

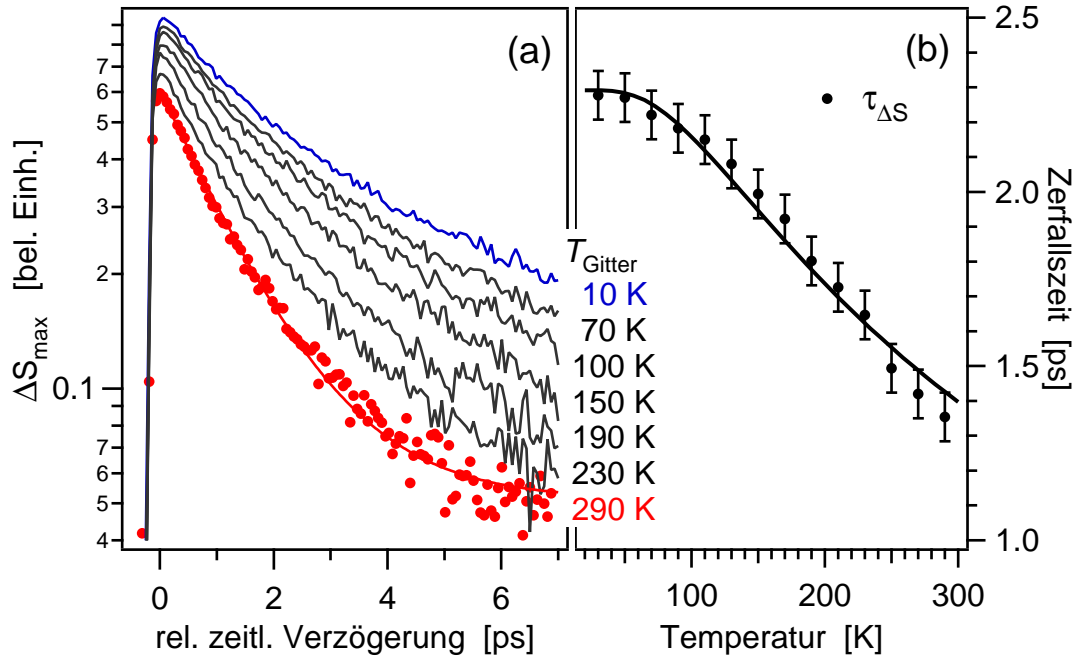


Abbildung 5.29: (a) Abklingen des maximalen pump-induzierten Signals $\Delta S_{\max}(\tau)$ für ausgewählte Temperaturen T_{Gitter} in CNT. (b) Temperaturabhängigkeit der Abklingkonstante des maximalen pump-induzierten Signals $\tau_{\Delta S}$.

der beiden möglichen Zerfallskanäle dominiert, den der A'_1 -Phononen-Mode am K -Punkt. Die Temperaturabhängigkeit der Phononen-Lebensdauer legt nahe, dass die E_{2g} -Phononenmoden am Γ -Punkt nur wenig zur Energie-Relaxation nach optischer Anregung beitragen.

5.10 Zusammenfassender Vergleich von Graphit und Kohlenstoff-Nanoröhren

Schwerpunkte dieses Kapitels sind die ultraschnelle Ladungsträgerdynamik und die Wechselwirkungsprozesse nach optischer Anregung in den beiden Kohlenstoff-Festkörpersystemen Graphit und CNT.

Zur Beschreibung der dielektrischen Funktion der nicht angeregten Proben im Spektralbereich von 1 bis 30 THz wurde für beide Systeme ein Modell basierend auf direkten und indirekten optischen Übergängen angenommen. Während in Graphit indirekte optische Übergänge eine wichtige Rolle zur Beschreibung der dielektrischen Funktion spielten [Kam05a, Kam05b], traten sie in CNT aufgrund der stärkeren Elektron-Elektron-Wechselwirkung kaum auf. Stattdessen bilden die freien Elektronen sehr schnell stark gebundene Exzitonen, deren Bindungsenergien bei bis zu 1 eV liegen und deshalb mit THz-Spektroskopie nicht zu beobachten sind. Die dielektrische Funktion in CNT weist im untersuchten Spektralbereich bei ~ 4 THz eine starke, breite Absorptionsresonanz auf [Uga99, Ruz00, Itk02, Jeo04, Kam03, Kim05, Aki06, Bor06], deren mikroskopischer Ursprung wegen der äußerst schwachen Temperaturabhängigkeit lange nicht eindeutig erklärt werden konnte.

Durch die Annahme einer Variation des chemischen Potentials von Nanoröhre zu Nanoröhre von ca. 0.1 eV konnte die schwache Temperaturabhängigkeit der Absorptionsresonanz für einen niederenergetischen direkten Übergang über die krümmungsinduzierte Bandlücke in CNT mit kleiner Bandlücke konsistent erklärt werden. Die Annahme einer Variation des chemischen Potentials μ und auch die Größe der Streuung $\Delta\mu$ wird durch andere Messungen unterstützt [Zho00, Das07], die Position der Absorptionsresonanz passt gut zu Messungen der Bandlücke an einzelnen CNT mit Rastertunnel-Spektroskopie [Ouy01].

Demnach liegt es nahe, die Absorptionsresonanz bei ~ 4 THz endgültig direkten optischen Übergängen über die krümmungsinduzierte Bandlücke in CNT mit kleiner Bandlücke zuzuschreiben.

Die ultraschnelle Dynamik der Ladungsträger wurde in beiden Systemen über optische Anregung der Proben mit kurzen fs-Laserpulsen untersucht. Durch direkte optische Übergänge entstehen angeregte freie Ladungsträger. Beide Systeme weisen stark gekoppelte optische Phononen-Moden E_{2g} am Γ - bzw. A'_1 am K -Punkt auf, die mit den angeregten Elektronen in Wechselwirkung treten. Dadurch heizen sich diese stark auf, und es entsteht eine athermische Nicht-Gleichgewichtsverteilung heißer Phononen [Kam05a, Kam05b, Per06], die anschließend durch anharmonische Drei-Phononen-Zerfallsprozesse ihre Energie an das restliche Kristallgitter abgeben.

Da die heißen, stark gekoppelten Phononen-Moden mit den angeregten Elektronen im thermischen Gleichgewicht stehen, ist das Relaxieren der elektronischen Temperatur ein Maß für den Zerfall und für die anharmonische Wechselwirkung der heißen, optischen Phononen-Moden. Damit lässt sich die temperaturabhängige Lebensdauer

der optischen Phononen-Moden E_{2g} am Γ - bzw. A'_1 am K -Punkt feststellen und man erhält so unter Berücksichtigung der Drei-Phononen-Zerfallsprozesse die Möglichkeit, die anharmonische Phonon-Phonon-Wechselwirkung genauer zu studieren. Für beide Systeme kommt man zu dem Ergebnis, dass die temperaturabhängige Lebensdauer durch einen dominanten Zerfallskanal des A'_1 -Phonons unter Beteiligung eines niedereenergetischen, akustischen Phonons nahe am Γ -Punkt zu beschreiben ist.

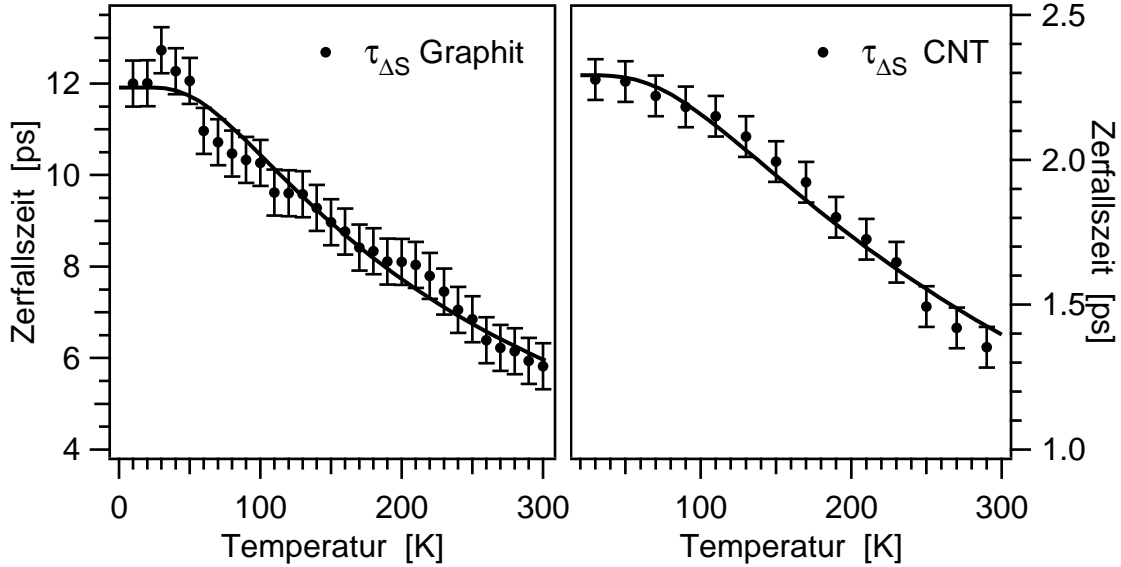


Abbildung 5.30: Vergleich der temperaturabhängigen Abklingzeiten $\tau_{\Delta S}$ für Graphit und CNT. Die jeweilige Kurve entspricht den Abbildungen 5.20(b) für Graphit und 5.29(b) für die CNT. Sie sind zur besseren Übersicht hier noch einmal dargestellt.

Für Graphit passen die Energien der beteiligten Phononen gut zu theoretischen Dichtefunktionalrechnungen von Bonini *et al.* [Bon07]. Allerdings postulieren diese Rechnungen weitere Zerfallskanäle, die bei den temperaturabhängigen Lebensdauer-Messungen nicht beobachtet werden konnten.

Der Zerfall der angeregten optischen Phononen ist in CNT etwa fünfmal schneller als in Graphit (siehe Abbildung 5.30). Die starken Unterschiede in den Zerfallszeiten zwischen Graphit und CNT weisen auf eine stärkere anharmonische Kopplung der Phononen-Moden in CNT hin, die möglicherweise auf die Verzerrung der sp^2 -Bindungen in den CNT zurückzuführen ist, die eine Kopplung zwischen den optischen Phononen-Moden E_{2g} am Γ - bzw. A'_1 am K -Punkt und den akustischen Moden begünstigt.

6 Kohärente Kontrolle dunkler Exzitonen in Cu_2O mittels THz-Pulsformung

Dieses Kapitel stellt Messungen und Ergebnisse zur nichtlinearen Exzitonendynamik in Kupfer(I)-oxid (Cu_2O) vor. Exzitonen besitzen in Cu_2O eine Bindungsenergie von einigen 10 THz. Damit lassen sie sich hervorragend mit THz-Spektroskopie untersuchen. Neben der Detektion der Exzitonen mit THz-Strahlung ist es aber auch möglich, intraexzitonische Übergänge der Exzitonen anzuregen. Das Ziel der hier beschriebenen Messungen war die kohärente Populationskontrolle intraexzitonischer Zustände. Dazu werden formbare, intensive THz-Anregungspulse benötigt, was den Einsatz eines verstärkten Lasersystems und eines Pulsformers erforderlich macht.

Die Messungen entstanden unter der Leitung von R. Huber (Universität Konstanz) in Kooperation mit seiner Arbeitsgruppe. Zur quantitativen Analyse und fundierten Diskussion der Ergebnisse der kohärenten Populationskontrolle wurden theoretische Modell-Rechnungen in der Arbeitsgruppe von S. Koch (Universität Marburg) durchgeführt.

Der erste Teil des Kapitels stellt den Halbleiter Cu_2O vor und beschreibt die von S. Leinß im Rahmen seiner Diplomarbeit in Konstanz durchgeführten Messungen zur Charakterisierung der Exzitonendynamik nach optischer Anregung der Elektronen in Cu_2O . Anschließend werden die Ansätze zur THz-Pulsformung durch Optimieren der Erzeugungspulse aufgezeigt. Die geformten THz-Anregungspulse wurden dann zur kohärenten Populationskontrolle der dunklen $1s_{\text{para}}$ -Exzitonen eingesetzt. Diese Messungen wurden an der FU Berlin durchgeführt. Die Resultate der Messungen werden zusammen mit den theoretischen Modell-Rechnungen im letzten Teil vorgestellt und diskutiert.

Die im Rahmen dieser Kooperation gewonnenen Ergebnisse wurden in zwei Veröffentlichung präsentiert:

Physica Status Solidi c **6**, 156-161 (2008)

Physical Review Letters **101**, 246401 (2008).

6.1 Motivation

Exzitonen, die als gebundene Elektron-Loch Zustände beschrieben werden können, zählen zu den fundamentalen elektronischen Anregungen der Festkörperphysik. Streng genommen sind Exzitonen komplexe Vielteilchen-Zustände, die sich aber als gebundene Elektron-Loch-Paare beschreiben lassen. Eine Behandlung dieses Zwei-Körper-Systems analog zum quantenmechanischen Wasserstoffproblem führt auf gebundene Quantenzustände mit atomähnlicher Feinstruktur als Lösungen der Schrödinger-Gleichung [Zim87, Hau04, Lei08a].

Allerdings gilt die Analogie nur bedingt: Aufgrund der geringen effektiven Elektronen- und Lochmassen und der dielektrischen Abschirmung ist die Bindungsenergie von Exzitonen gegenüber dem Wasserstoffatom ($Ry = 13.6 \text{ eV}$) um mehrere Größenordnungen reduziert und liegt typischerweise im Bereich von wenigen meV bis 100 meV. Außerdem sind Exzitonen gegen Rekombination instabil, der Grundzustand des gesamten Systems ist nicht das Exziton, sondern der Zustand, in dem sich alle Elektronen im Valenzband befinden.

Der hier erwähnte Bereich der Bindungsenergien von wenigen meV bis 100 meV entspricht gerade Frequenzen bis zu einigen zehn THz. Damit ist es möglich, Exzitonen mit THz-Spektroskopie direkt zu untersuchen.

Da Exzitonen aus zwei Fermionen zusammengesetzt sind, tragen sie ganzzahligen Spin und sollten mit der bosonischen Quantenstatistik beschreibbar sein. Als Konsequenz folgt [Kel68, Lei08a], dass hinreichend kalte und dichte Exzitonengase einen makroskopischen quantenmechanischen Grundzustand erreichen, der in Analogie zu atomaren Gasen als Bose-Einstein-Kondensat bezeichnet wird. In einem Gas ultrakalter Rubidiumatome wurde Bose-Einstein-Kondensation erstmal 1995 von Cornell, Ketterle und Wiemann (Nobelpreis für Physik 2001) bei Temperaturen von wenigen hundert Nanokelvin nachgewiesen [Dav95, And95]. Für Exzitonen steht ein unstrittiger Beweis für Bose-Einstein-Kondensation bis heute aus, unter anderem, weil eines der zentralen Probleme darin besteht, dass es an direkten Untersuchungs- und Kontrollmöglichkeiten von Exzitonen mangelt. Für die Bose-Einstein-Kondensation an Atomen stehen ausgereifte Techniken wie optische Laserkühlung zur Verfügung. Für Exzitonensysteme konnte eine ähnliche quantenoptische Kontrolle bis heute nicht demonstriert werden. Selbst der bloße Nachweis von Exzitonen basierte meist nur auf sehr indirekten Methoden, z.B. indem Interbandresonanzen im sichtbaren und nah-infraroten Spektralbereich studiert wurden. Dabei werden elektronische Übergänge von den Valenzbändern in exzitonische Zustände spektroskopisch beobachtet, was allerdings der Erzeugung und Vernichtung von Exzitonen und nicht der Untersuchung der Eigenschaften einer existierenden Exziton-Population entspricht [Joh01, Kir01, Lei08a]. Außerdem gelten für solche Übergänge optische Auswahlregeln. Das bedeutet, dass meist nur ein Teil der Exzitonen erfasst wird. Ein weiterer Nachteil liegt darin, dass einige der vielversprechendsten Systeme für eine mögliche Bose-Einstein-Kondensation von Exzitonen nur vernachlässigbar schwach an Interband-Übergänge koppeln.

Die $1s$ -Para-Exzitonen im Halbleiter Kupfer(I)-oxid (Cu_2O) sind eines der prominentesten Beispiele hierfür [Mos05]. Diese Quasiteilchen verdanken ihre außergewöhnlich lange Lebensdauer auf der Mikrosekunden-Zeitskala gerade dem Umstand, dass es keinen optisch erlaubten Interband-Übergang gibt, der eine schnelle Rekombination der angeregten Elektronen und Löcher zulässt. Damit gehört Cu_2O zu möglichen Kandidaten für Bose-Einstein-Kondensation von Exzitonen.

THz-Spektroskopie dagegen bietet einen direkten Zugang zur Exzitonen-Population. Strahlung der richtigen Wellenlänge (sie liegt im THz-Bereich) koppelt resonant an interne Exzitonen-Übergänge, unabhängig von den Interband-Matrixelementen [Kub05, Hub01, Koc06, Gal05, Kir06]. Das heißt, dass mit elektro-optischer Detektion von THz-Pulsen die feldaufgelöste Antwortfunktion dieser Übergänge abgetastet werden kann [Kir01, Joh01, Cer96, Kai03, Hub05a, Hub06] und man somit Zugang zur Population der einzelnen Exzitonenzustände erhält. Anhand dieser spektroskopisch gewonnenen Information sind dann Untersuchungen zur Entstehungsdynamik, Feinstruktur, Dichte und Temperatur der Exzitonen möglich [Yos07, Kub05, Kai03, Hub05a]. Sogar stimulierte THz-Emission des internen $3p - 2s$ -Übergangs konnte nachgewiesen werden [Hub06], was Hoffnung weckt, mittels kohärenter nichtlinearer Kontrolle mit geformten THz-Pulsen die Population dunkler Exzitonen in Cu_2O zu manipulieren und so den Weg für quantenoptische Kontrolle des Exzitonensystems zu ebnen.

6.2 Kristallstruktur und elektronische Struktur von Cu_2O

Kupfer(I)-oxid (Cu_2O) – auch Cuprit oder Kupferoxydul genannt – war das erste technisch eingesetzte Halbleitermaterial, allerdings weisen Germanium und Silizium eine deutlich bessere Leitfähigkeit als Cu_2O auf, so dass es seit deren Entdeckung technisch keine große Rolle mehr spielt. In Cu_2O bilden freie Ladungsträger Exzitonen, die nach außen hin neutral sind und nicht mehr zur Leitfähigkeit beitragen.

Cu_2O kristallisiert in einer kubischen Kristallstruktur mit Inversionssymmetrie (O_h -Symmetrie) und einer Gitterkonstante $a_L = 4.2763(2)$ Å bei 5 K [Sch02]. Abbildung 6.1 zeigt die Kristallstruktur.

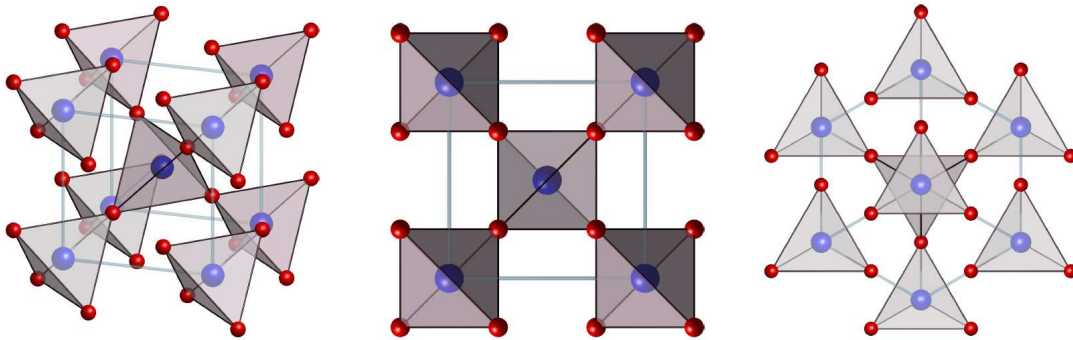


Abbildung 6.1: Kristallstruktur von Cu_2O aus $[10\ 3\ 2]$, $[001]$ und $[111]$ -Perspektive. Die Sauerstoffatome sind blau, die Kupferatome rot dargestellt. Abbildung aus [Lei08a].

Cu_2O ist ein Halbleiter mit direkter Bandlücke, das Maximum des Valenzbandes und das Minimum des Leitungsbandes liegen beide im Zentrum der Brillouin-Zone (Γ -Punkt), die Größe der direkten Bandlücke beträgt $E_g = 2.17$ eV bei $T = 10$ K.

Die effektive Masse eines Elektrons wird durch die Krümmung der Bandstruktur für einen bestimmten Impuls $\hbar k$ bestimmt [Kit96]. Für Cu_2O beträgt die effektive Elektronenmasse im Zentrum der Brillouin-Zone im untersten Leitungsband $m_e = 0.69 \pm 0.04 m_0$ und die effektive Lochmasse im obersten Valenzband $m_h = 0.99 \pm 0.03 m_0$ [Hod76].

Abbildung 6.2(b) zeigt den Real und Imaginärteil des Brechungsindex n von Cu_2O , wobei die die Absorption von Cu_2O durch den Imaginärteil von n bestimmt wird. Photonen, die eine geringere Energie als die Bandlücke aufweisen, werden, abgesehen von Absorption durch Phononen, in linearer Näherung nicht absorbiert. Man erkennt, dass etwas oberhalb einer Photonenenergie von 2 eV Interbandabsorption einsetzt, welche ab 2.5 eV stark zunimmt.

Für die Untersuchung von Exzitonen sind vor allem die Energiebänder nahe der Bandlücke, dargestellt in Abbildung 6.2(a), interessant. Im „tight-binding-Modell“ werden

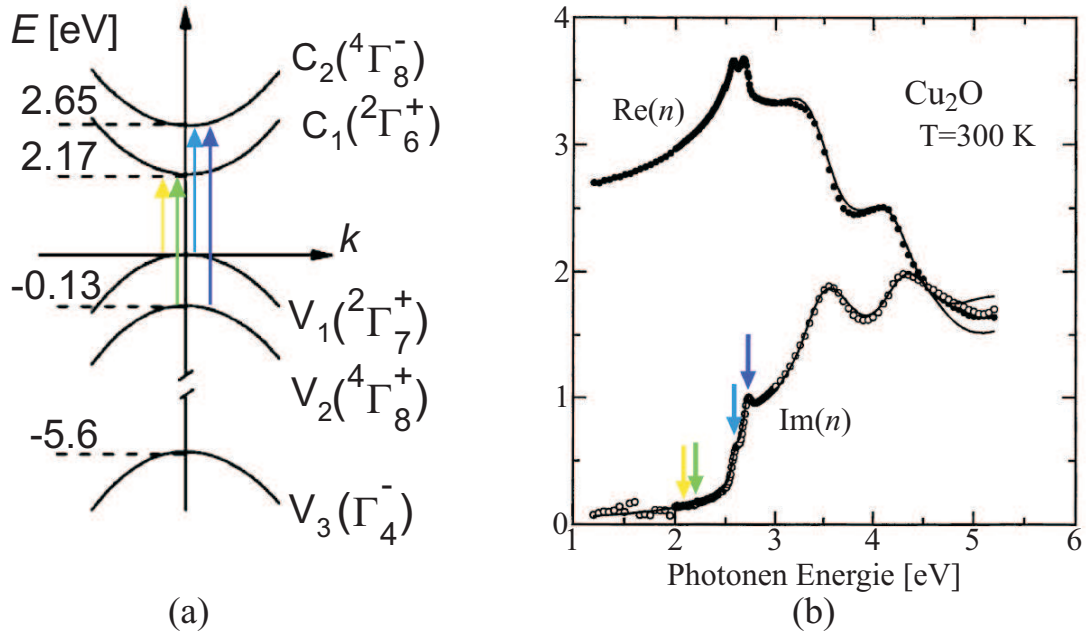


Abbildung 6.2: (a) zeigt die Bandstruktur von Cu_2O im Zentrum der Brillouin-Zone in der Nähe der Bandlücke [Kar05] unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkungen. Die Bezeichnung der Symmetrien ist in der Doppel-Gruppen-Notation nach Koster [Che89] gegeben. Z.B. trägt das oberste Valenzband eine $2\Gamma_7^+$ -Symmetrie: Die hochgestellte „2“ bezeichnet den Entartungsgrad, Γ_7 die Symmetriegruppe und das hochgestellte „+“ eine positive Parität der Elektronenwellenfunktionen. (b) zeigt das optische Absorptionsspektrum und den Brechungsindex von Cu_2O im sichtbaren Spektrum [Ito98]. Abbildung aus [Lei08a]

die Energiebänder eines Festkörpers aus den Atomorbitalen der Valenzelektronen der Atome in einer Elementarzelle berechnet. Das Valenzband von Cu_2O entsteht dabei aus den $3d$ -Orbitalen von Kupfer, während das unterste Leitungsband (C_1) auf die $4s$ -Orbitale von Kupfer zurückgeführt wird [Rui97]. Ungefähr ein halbes Elektronenvolt (eV) höher liegt ein weiteres Leitungsband (C_2), das aus den $4d$ -Orbitalen von Kupfer gebildet wird [Fil05]. In der in Abbildung 6.2(a) dargestellten Bandstruktur wurde die Spin-Bahn-Wechselwirkung berücksichtigt. Dadurch spaltet sich das 6-fach entartete Valenzband in die beiden Valenzbänder V_1 und V_2 auf.

Für elektronische Übergänge zwischen Valenz- und Leitungsband durch Absorption oder Emission eines Photons gelten verschiedene Auswahlregeln. Für Dipolstrahlung ist die Voraussetzung eine Änderung des Bahndrehimpulses um $\Delta l = \pm 1$, ansonsten spricht man von einem dipolverbotenen Übergang. Eine weitere Auswahlregel besagt, dass ein Paritätswechsel der Wellenfunktion $\pm \rightarrow \mp$ stattfinden muss.

Aufgrund dieser Auswahlregeln sind Übergänge eines angeregten Elektrons vom untersten Leitungsband (C_1) in die beiden Valenzbänder dipol- und paritätsverboten. Betrachtet man Abbildung 6.2(b), so erkennt man, dass tatsächlich an der Bandkante von $E_g = 2.17\text{ eV}$ keine große Absorption stattfindet (gelber und grüner Pfeil). Dieser

Übergang wird daher als „optisch dunkel“ bezeichnet, es können keine Photonen an diesem Übergang absorbiert oder emittiert werden.

Die Übergänge von den Valenzbändern ins obere Leitungsband werden als „optisch hell“ bezeichnet, da diese nicht paritätsverboten sind, was sich auch in einem starken Anstieg der Absorption bei einer Photonenenergie von ungefähr 2.65 eV und 2.75 eV durch Stufen im Absorptionsspektrum widerspiegelt (blauer und indigofarbener Pfeil in Abbildung 6.2(b)).

6.2.1 Exzitonen in Cu_2O

Angeregte Elektronen und Löcher in Cu_2O können je nachdem, in welchem Leitungs- oder Valenzband sich das angeregte Elektron bzw. Loch befindet, verschiedene Exzitonen bilden. Rekombination dieser Exzitonen führt zur Emission von Licht mit einer für die Übergangsenergie spezifischen Wellenlänge λ . Anhand der Farbe des emittierten Lichtes werden die Exzitonen als gelbe, grüne, blaue bzw. indigofarbene Exzitonen bezeichnet.

In Abschnitt 1.1.3 wurde erwähnt, dass Exzitonen durch ein atomistisches Bild analog zum Wasserstoffatom beschrieben werden können. Die angeregten Zustände höherer Hauptquantenzahl $n > 1$ führen dann für jedes Exziton zu typischen Rydbergserien, wie sie vom Wasserstoffatom bekannt sind, den Exzitonenserien. Exzitonen im ionisierten Zustand (E_∞) entsprechen ungebundenen Elektron-Loch-Paaren mit der Energie der Bandlücke $E_V - E_C$, für die verschiedenen Exzitonenserien ist dies [Kar05]:

- gelbe Serie: $E_{V_1} - E_{C_1} = 2.17 \text{ eV}$, $\lambda = 572 \text{ nm}$,
- grüne Serie: $E_{V_1} - E_{C_1} = 2.3 \text{ eV}$, $\lambda = 539 \text{ nm}$,
- blaue Serie: $E_{V_1} - E_{C_1} = 2.65 \text{ eV}$, $\lambda = 468 \text{ nm}$,
- indigofarbene Serie: $E_{V_1} - E_{C_1} = 2.78 \text{ eV}$, $\lambda = 446 \text{ nm}$.

Oben wurden die Auswahlregeln für elektronische Übergänge zwischen den Valenz- und Leitungsbandern in Cu_2O diskutiert. Der Übergang vom oberen Leitungsband (C_2) in das Valenzband V_1 oder V_2 ist erlaubt, demnach können Exzitonen der blauen und indigofarbenen Serie im Grundzustand strahlend rekombinieren, was zu einer sehr kurzen Lebensdauer dieser Exzitonen führt. Übergänge vom C_1 -Band in das V_1 - oder V_2 -Band sind sowohl dipol- wie auch paritätsverboten und demnach optisch dunkel. Deshalb ist auch für Exzitonen der gelben und grünen Serie im Grundzustand keine strahlende Rekombination möglich, die Exzitonen sind ebenfalls optisch dunkel. Aus diesem Grund sind die gelben oder grünen $1s$ -Exzitonen mit konventioneller Spektroskopie im sichtbaren Spektrum nicht beobachtbar, nur für p-artige Exzitonenzustände mit Bahndrehimpuls $l = 1$ sind optische Übergänge schwach erlaubt. Auch die direkte Anregung sprich Erzeugung der gelben und grünen Exzitonen ist aus den gleichen Gründen nicht möglich. Erst durch Zwei-Photonen-Absorption, die anderen Auswahlregeln unterliegt ($\Delta l = 0, \pm 2$), können gelbe und grüne Exzitonen angeregt werden.

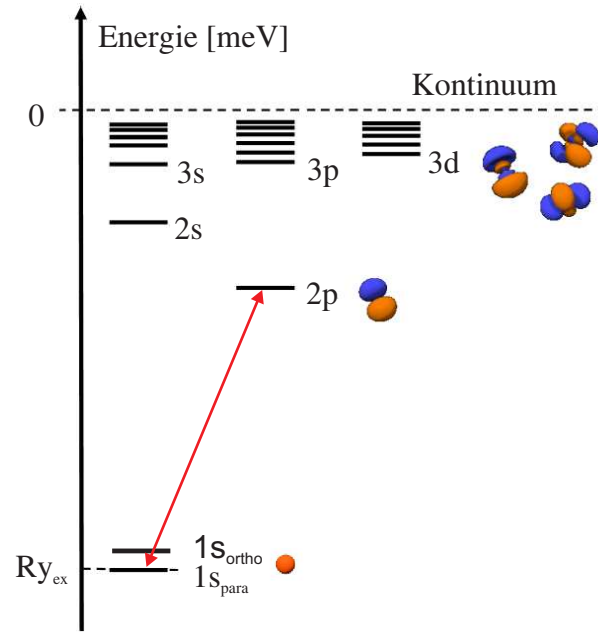


Abbildung 6.3: Termschema und Feinstruktur der gelben Exzitonen in Kupfer(I)-oxid [Uih81]. Roter Pfeil intra-exzitonischer Übergang zwischen $1s$ und $2p$. Teile der Abbildung aus [Lei08a, Lei09]

Die grünen Exzitonen liegen energetisch etwas höher als die gelben Exzitonen. Sie können daher durch Phononemission in gelbe Exzitonen zerfallen. Da im Grundzustand der gelben Exzitonen die strahlende Rekombination mehrfach verboten ist, besitzen diese Exzitonen eine sehr lange Lebensdauer, die hauptsächlich durch Rekombination an Störstellen und Oberflächendefekten begrenzt ist.

Zur vollständigen quantenmechanischen Beschreibung ist ein wesentlich umfangreicheres Modell als das Wasserstoff-Modell für Wannier-Mott-Exzitonen notwendig [Uih81]. Zum einen muss die Spin-Bahn-Wechselwirkung berücksichtigt werden, was zur Aufspaltung der obersten beiden Valenzbänder führt und so die grüne von der gelben Exzitonenserie trennt. Zum anderen müssen ebenfalls Spin-Spin-Austauschwechselwirkungen in Betracht gezogen werden, da die Exzitonen aufgrund ihrer hohen Bindungsenergie sehr klein sind und sich Elektronen und Löcher sehr nahe kommen. Durch diese Elektron-Loch-Austauschwechselwirkungen werden die vier möglichen gelben Exzitonenzustände des Γ_6^+ -Leitungsbandes und des Γ_7^+ -Valenzbandes in ein energetisch höher gelegenes Γ_5^+ -Triplet und ein tiefer liegendes Γ_2^+ -Singulett aufgespalten. Die Exzitonen im Triplet-Niveau werden Ortho-Exzitonen, die im Singulett-Niveau werden Para-Exzitonen genannt.

Der $1s$ -Grundzustand des Paraexzitons liegt nullter Ordnung 12 meV tiefer als der des Orthoexzitons [Uih81, Rei89, Kav01], höhere Ordnungen der Austauschspaltung wurden von Fröhlich *et al.* berechnet und experimentell nachgewiesen [Das03].

6.3 Exzitonendynamik in Cu_2O - Erzeugung und Abkühlen

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnisse wurden von Silvan Leinß an der Universität Konstanz im Rahmen seiner Diplomarbeit erarbeitet. Da seine Ergebnisse für die spätere Diskussion sehr wichtig sind, sollen sie hier kurz zusammengefasst werden. Eine ausführliche Darstellung sowie eine detaillierte Präsentation des von ihm verwendeten Messaufbaus ist in seiner Diplomarbeit [Lei08a] zu finden.

Experimentelle Details

Die Messungen wurden mit einem Ti:Sa-Verstärker-System durchgeführt, das intensive 12 fs-Anregungspulse mit einer Zentralwellenlänge von 800 nm (1.55 eV) und einer Repetitionsrate von 0.8 MHz liefert. Mit einem Teil der verstärkten Laserpulse wurde die Probe mittels 2-Phononen-Absorption angeregt und dadurch ein homogenes Gas ungebundener Elektron-Loch-Paare mit einer Dichte von $n_{e-h} = 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ erzeugt [Lei08a]. Der verbleibende Teil wurde zur Erzeugung von Breitband-THz-Pulsen benutzt, deren Spektrum von 20-40 THz reicht. Diese wurden durch elektrooptisches Abtasten (siehe Kapitel 3.7) feldaufgelöst vermessen und daraus die dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$ im Spektralbereich von 20-40 THz gewonnen.

Die verwendeten Cu_2O -Proben waren zwei hochqualitative, natürlich gewachsene Kupfer(I)-oxid-Kristalle verschiedener Dicke, die in einem Helium-Durchfluss-Kryostaten auf eine Temperatur von $T = 5 \text{ K}$ gekühlt wurden.

Ergebnisse

Der intraexzitonische $1s - 2p$ -Übergang liegt für Ortho- und Para-Exzitonen bei einer Energie von 116 meV bzw. 129 meV [Uih81]. Aus der mit zeitaufgelöster THz-Spektroskopie gemessenen pump-induzierten dielektrischen Funktion lässt sich die pump-induzierte Änderung der Absorption $\Delta\alpha$ sowie die pump-induzierte Änderung des Brechungsindex Δn im mittleren Infrarot für verschiedene relative zeitliche Verzögerungen Δt im Frequenzbereich um die intraexzitonischen $1s - 2p$ -Übergänge berechnen; dies ist in Abbildung 6.4 dargestellt.

Direkt nach Anregung bei $\Delta t = 100 \text{ fs}$ ist die Drude-ähnliche Antwort ungebundener Elektron-Loch-Paare zu erkennen, die sich innerhalb weniger Pikosekunden stark verändert, bis bei $\Delta t = 11 \text{ ps}$ die Resonanzlinien der beiden Übergänge sichtbar werden. Diese werden innerhalb von 100 ps schmaler und verschieben sich leicht in Richtung niedriger Frequenzen, begleitet von einem kontinuierlichen Anstieg des Absorptionsverhältnisses von Para- zu Ortho-Exzitonen. Die anschließende Dynamik der Population folgt einem komplexen, nicht-exponentiellen Zerfall.

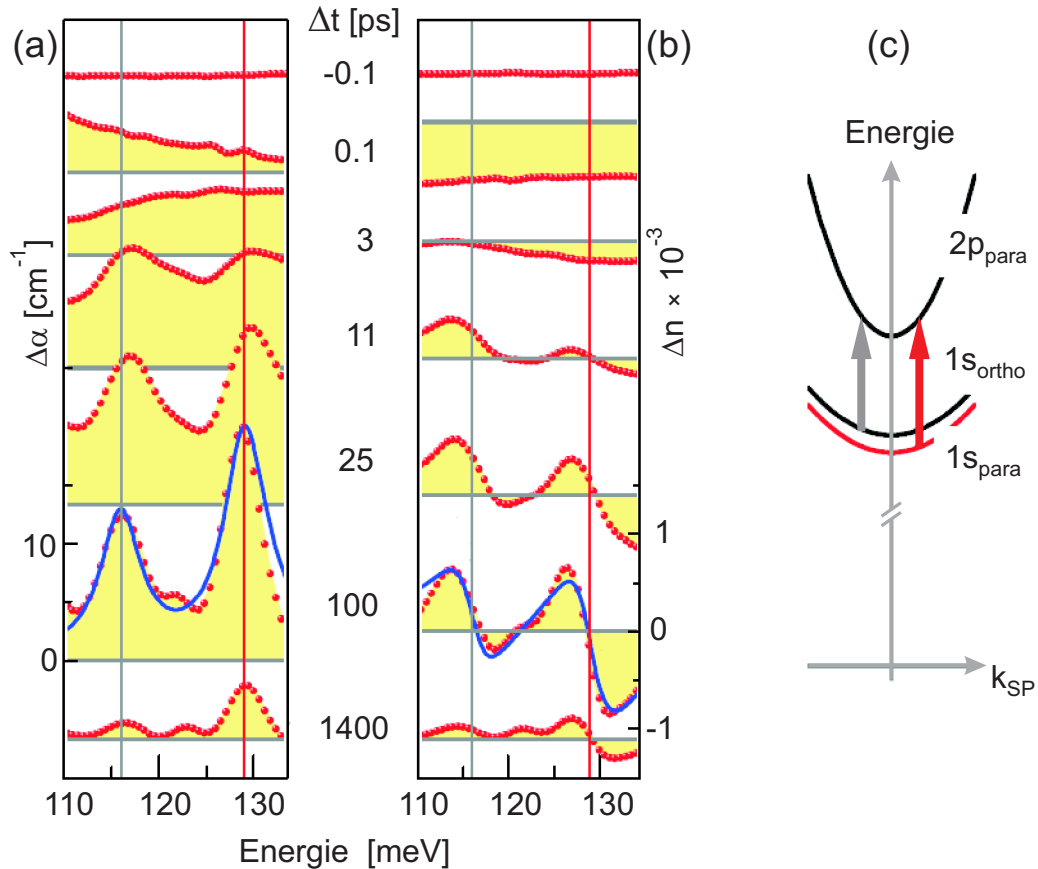


Abbildung 6.4: (a) Pump-induzierte Änderung $\Delta\alpha$ der Absorption im mittleren Infrarot für verschiedene relative zeitliche Verzögerungen Δt nach Anregung der Probe mit einem 12 fs-Puls bei einer Zentralwellenlänge von $h\nu = 1.55$ eV und Erzeugung ungebundener Elektron-Loch-Paare durch 2-Photonen-Absorption. Senkrechte Linien zeigen die Position der $1s - 2p$ -Resonanzen der Ortho- und Para-Exzitonen am Γ -Punkt. Die durchgezogene blaue Linie zeigt einen Fit der Daten bei $\Delta t = 100$ ps (siehe Text). (b) Schematische Darstellung der Dispersion der $1s$ - und $2p$ -Exzitonen mit effektiver Masse $m_{1s} = 2.61 m_e$ bzw. $m_{2p} = 1.68 m_e$. Aus dieser schematischen Darstellung wird deutlich, dass die Energie des internen Übergangs vom Wellenvektor des Schwerpunktsystems abhängig ist. Abbildung aus [Lei09]

Die Größe der THz-Absorption ist ein direktes Maß der Exzitonen-Dichten $N_{1s, \text{para}}$ und $N_{1s, \text{ortho}}$ [Kub05]. Aufgrund der stark unterschiedlichen effektiven Masse der $1s$ - und $2p$ -Exzitonen liefert eine detaillierte Analyse der Linienform der THz-Absorptionsresonanz die Temperatur T_{1s} des Ensembles [Kub05, Yos07, Bra07, Joh01]. Für die Messdaten bei $\Delta t = 100$ ps erhält man die beste Übereinstimmung zum unten beschriebenen mikroskopischen Modell (siehe Abschnitt 6.4.3) für eine Ortho-Exzitonendichte $N_{1s, \text{ortho}} = (0.5 \pm 0.1) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, eine $1s$ -Para-Exzitonendichte $N_{1s, \text{para}} = (1 \pm 0.2) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und eine Temperatur von $T_{1s} = 10 \pm 4$ K (blaue, durchgezogene Linie in Abbildung 6.4(a)). Dieser Wert für die Exzitonendichte liegt nur mehr ca. eine Größenordnung unterhalb des kritischen Wertes für Bose-Einstein-Kondensation. Die Temperatur der Exzitonen ist sehr dicht an der Gittertemperatur und bestätigt damit das effiziente Kühlen der angeregten Exzitonen durch Exziton-Phonon-Streuung [Kar05].

6.4 Nichtlineare THz-Kontrolle des internen Quantenzustandes dunkler Exzitonen

In diesem Abschnitt soll die resonante Anregung des $1s_{\text{para}} - 2p$ -Übergangs durch einen intensiven THz-Puls betrachtet werden. Ziel ist es, einen THz-Anregungspuls zu erzeugen, der nur den $1s_{\text{para}} - 2p$ -Übergang anregt, aber nicht-resonant zum $1s_{\text{ortho}} - 2p$ -Übergang ist. Dann kann der $1s_{\text{para}} - 2p$ -Übergang als ein Zwei-Niveau-System angesehen werden. In diesem Zwei-Niveau-System lässt sich die Wechselwirkung der Exzitonen mit dem anregenden elektrischen Feld in Dipolnäherung und mit der „Rotating-Wave-Approximation“ [Czy04] durch die zeitliche Entwicklung des Zustandsvektors $|\psi(t)\rangle = c_1(t) \cdot |1\rangle + c_2(t) \cdot |2\rangle$ beschreiben. Die Besetzung im Grund- und im angeregten Zustand $p_1(t)$ bzw. $p_2(t)$ ist dann gegeben durch [Czy04]

$$\begin{aligned} p_1(t) &= |c_1(t)|^2 = \cos^2(\Omega_0 t/2) = \frac{1}{2} \{1 + \cos(\Omega_0 t)\} \\ p_2(t) &= |c_2(t)|^2 = \sin^2(\Omega_0 t/2) = \frac{1}{2} \{1 - \cos(\Omega_0 t)\} \end{aligned} \quad (6.1)$$

Das System oszilliert also zwischen dem Grund- und dem angeregten Zustand mit der Frequenz $\Omega_0 = d_{12} E_0/\hbar$, wobei d_{12} das Übergangsmatrixelement für Dipolstrahlung darstellt. Diese Oszillationen werden Rabi-Oszillationen genannt, die Frequenz Ω_0 heißt resonante Rabi-Frequenz.

Die Oszillationen stellen eine stark nichtlineare Dynamik dar, da durch Erhöhung der Intensität eines Lichtfeldes die Besetzung des angeregten Zustandes nicht linear ansteigt, sondern das System starke Oszillationen ausführt.

Außerdem ist es durch passende Wahl der Pulsdauer des anregenden elektrischen Feldes theoretisch möglich, das System, das sich zu Beginn im Grundzustand $|1\rangle$ befand, einer vollständigen Besetzungsinversion zu unterwerfen, was bedeutet, dass ein kompletter Populationstransfer von $|1\rangle$ nach $|2\rangle$ stattfindet.

Rabi-Oszillationen bzw. Populationskontrolle der Zustände eines Systems sind die Grundlage für quanten-optische Protokolle wie z.B. „Raman-cooling“ [Dav94, Kas92], die zur Erzeugung von Bose-Einstein-Kondensaten Verwendung finden.

Populationskontrolle soll im Folgenden auch für das Exzitonen-System der $1s_{\text{para}} - 2p$ -Exzitonen in Cu_2O demonstriert werden. Zunächst wird die Erzeugung der möglichst intensiven THz-Pulse diskutiert, die exakt resonant den intraexzitonischen Übergang von $1s_{\text{para}} \leftrightarrow 2p$ anregen *und* nicht-resonant zum Übergang $1s_{\text{ortho}} \leftrightarrow 2p$ sind.

6.4.1 Formen und Optimieren von THz-Pulsen

Die Erzeugung der THz-Pulse erfolgt, wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben, über Differenzfrequenzerzeugung in einem nichtlinearen Kristall. Durch Formen der Erzeugungspulse mit dem im Verstärkersystem vorhandenen akusto-optischen Pulsformer lassen sich demnach auch die THz-Pulse spektral beeinflussen. Der akusto-optische

Pulsformer ermöglicht sowohl Phasen- wie auch Amplitudenformung, er ist über ein externes Interface ansteuerbar und lässt sich somit direkt in das Messprogramm integrieren.

Für die hier angestrebten intensiven und schmalbandigen THz-Pulse ist es sinnvoll wesentlich dickere Erzeugungskristalle (1 mm GaSe) als für die Erzeugung breitbandiger THz-Strahlung zu verwenden. Die Verringerung der Bandbreite durch Phasenfehlanpassung stellt hier kein Problem dar, sondern unterstützt eher im Gegenteil den gewünschten Effekt.

Um das Ergebnis einer Einstellung des Pulsformers zu beurteilen, wurden die erzeugten THz-Pulse, wie in Abschnitt 3.7 beschrieben, feldaufgelöst vermessen. An dieser Stelle kamen alle Vorteile des schnellen Scannens der relativen zeitlichen Verzögerung für die elektro-optische Detektion im THz-Verstärkeraufbau und der erweiterten Software zum Tragen: die quasi Live-Auswertung der THz-Pulse (nicht-äquidistante Fouriertransformation) im 1 Hz-Takt ermöglichte eine effiziente Pulsformung von Hand direkt innerhalb des Messprogramms.

Ziel der Optimierung war es, THz-Pulse zu erzeugen, die resonant den intraexzitonischen Übergang von $1s_{\text{para}} \leftrightarrow 2p$ anregen *und* nicht-resonant zum Übergang $1s_{\text{ortho}} \leftrightarrow 2p$ sind, also THz-Pulse maximaler Intensität mit einer Zentralwellenlänge bei 31.2 THz und einer maximalen Bandbreite von 1.5 THz, so dass für den 12 meV ≈ 3 THz entfernt liegenden $1s_{\text{ortho}} - 2p$ -Übergang die Intensität praktisch Null ist.

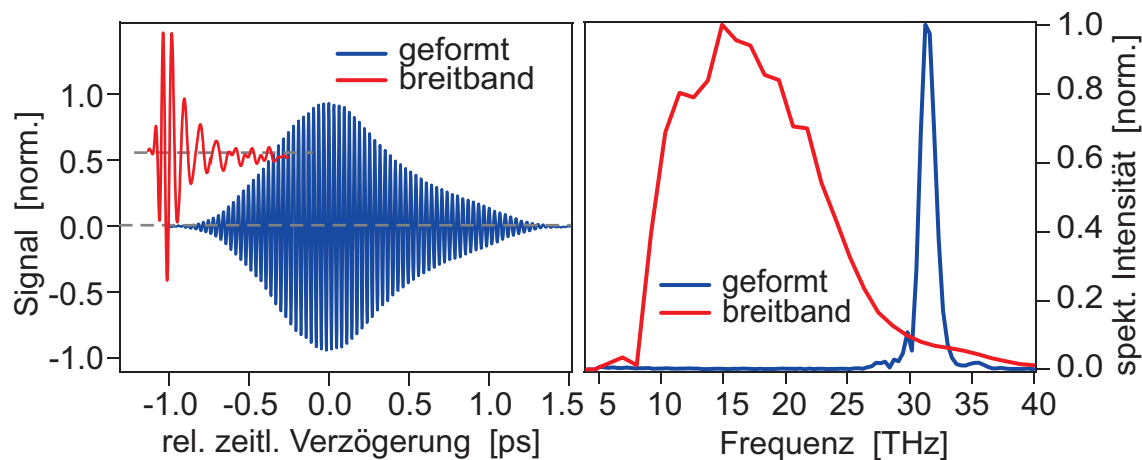


Abbildung 6.5: Vergleich eines Breitband-THz-Pulses mit einem schmalbandigen THz-Pumpimpuls

Um einen solchen THz-Puls über DFG zu erzeugen, dürfen im nichtlinearen Kristall für einen gegebenen Zeitpunkt immer nur Frequenzkomponenten mit passendem Frequenzabstand vorhanden sein. Dies lässt sich durch verschiedene mögliche Herangehensweisen realisieren: durch ein Doppelpuls-Spektrum, durch zwei geschirpte, zeitlich gegeneinander versetzte Pulse oder eine Kombination beider Ansätze.

Diese verschiedenen Ansätze werden im Folgenden diskutiert und durch theoretisch

modellierte Spektrogramme illustriert. Diese Spektrogramme stellen jeweils den geformten 800 nm-Puls im zweidimensionalen Frequenz-Zeit-Raum dar. Sie sind zur Verdeutlichung der zugrunde liegenden Idee gedacht, sie stellen keine Messdaten dar. Die Güte der jeweiligen Pulsform wurde nur durch das Spektrum und die Feldamplitude des entsprechenden feldaufgelöst vermessenen THz-Pulses beurteilt. Grundlage für die Modellierung war ein gauß-förmiger, transform-limitierter Puls mit spektraler Bandbreite von 100 nm und einer Zentralwellenlänge von 800 nm. Für die spektrale Filterung wurde eine Filterfunktion \mathfrak{F} eingesetzt, mit der das Spektrum des Pulses entsprechend multipliziert wurde. Dieses Verfahren entspricht der Arbeitsweise des Pulsformers.

Doppel-Puls-Spektrum

Die einfachste Herangehensweise, immer nur Frequenzkomponenten mit passendem Frequenzabstand im nichtlinearen Kristall zuzulassen, ist das Beschneiden des Spektrums, dargestellt in Abbildung 6.6. Die spektrale Breite der Doppelpulse wird durch

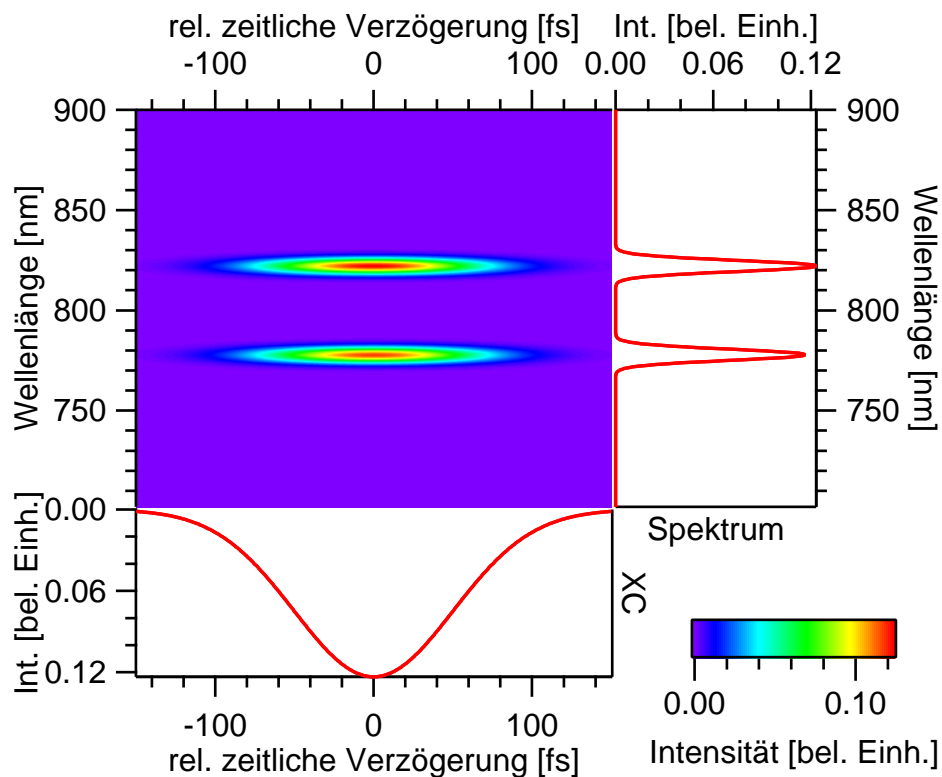


Abbildung 6.6: Modelliertes Spektrogramm des Doppel-Puls-Spektrums. Beschreibung der verwendeten Filterfunktion \mathfrak{F} siehe Text.

die maximal zulässige Bandbreite des THz-Pulses von 1.5 THz bestimmt. Im Experiment waren dies 5.4 nm FWHM des Filters. Die Form der spektralen Filterfunktion

\mathfrak{F} ist beliebig und wurde als einer der Parameter in die Optimierung der Pulse mit aufgenommen. Es wurden allerdings nur zwei Filterfunktionen getestet, ein rechteckiger und ein gauß-förmiger Filter, wobei die rechteckige Filterfunktion durchweg das bessere Ergebnisse lieferte.

Der Pulsformer befindet sich in unserem Lasersystem vor dem Verstärker, was gleichzeitig Vor- und Nachteile bietet. Zum einen werden durch das Formen der Seed-Pulse nur die für den THz-Erzeugungsprozess relevanten Frequenzen verstärkt, d.h. die ganze Verstärkungsleistung geht in die „richtigen“ spektralen Komponenten. Zum anderen besteht der Nachteil darin, dass dadurch ein beliebiges Formen nicht möglich ist. Der Verstärker benötigt für den Betrieb eine minimale Bandbreite der Seed-Pulse. Der Grund dafür liegt in der Arbeitsweise des Verstärkers, der die Pulse nach dem „chirped pulse amplification“-Verfahren verstärkt. Dazu werden die Pulse, wie in Abschnitt 3.2.2 beschrieben, durch den Strecker zeitlich in die Länge gezogen, verstärkt und wieder rekomprimiert. Das ist u.a. deshalb nötig, weil sonst die Leistungsdichte der in den Verstärkerkristall fokussierten Pulse schnell die Zerstörschwelle überschreitet. Der Strecker ist nichts anderes als ein dispersives Element, ein Glasblock von ca. 5 cm Kantenlänge, der die Seed-Pulse kontrolliert chirpt. Ist die Bandbreite der Seed-Pulse zu klein, werden sie trotz Strecker nicht genügend zeitlich verbreitert und man läuft Gefahr, Löcher in den Kristall zu brennen. Eine Möglichkeit, dem zu begegnen, ist die Reduktion der Pumpleistung, was aber ab einem gewissen Punkt kontraproduktiv wird, da dann auch die THz-Pulse schnell an Leistung verlieren.

Wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben, wird zur Erzeugung der THz-Strahlung in GaSe die Phasenanpassungsbedingung 1. Art („eoo“) gewählt, das linear polarisierte Licht ist um 45° zur Kristallhauptachse gekippt, so dass je ein Anteil von $1/\sqrt{2} E_0$ ordentlich bzw. außerordentlich polarisiert ist. Mit einem sogenannten „Babinet-Soleil-Kompensator“ ist es möglich, eine der beiden Komponenten des spektralen Doppelpulses relativ zur anderen um 90° zu drehen. Damit erreicht man dass die spektrale Komponente ordentlich, die andere außerordentlich polarisiert ist und man gewinnt bei Phasenanpassungsbedingung 1. Art („eoo“) theoretisch einen weiteren Faktor 2 in der Feldamplitude der erzeugten THz-Pulse.

Ein Babinet-Soleil-Kompensator ist eine Verzögerungsplatte mit variabler Dicke, die vor dem Erzeugungskristall platziert wird. Nutzt man die Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex aus, wirkt der Babinet-Soleil-Kompensator bei passender Einstellung für die eine Frequenzkomponente als $\lambda/2$ -Platte und dreht diese um 90° , während er auf die andere Frequenzkomponente keinen Einfluss hat. Dieses Verfahren ist aber nur für relativ schmalbandige und spektral deutlich getrennte Frequenzkomponenten möglich, da zum einen die relative Polarisationsausrichtung von 90° der Frequenzkomponenten nur für einen gewissen Frequenzbereich gewährleistet ist und zum anderen der Brechungsindexunterschied für sehr dicht beieinander liegende Frequenzen zu klein wird.

Stark gechirpte Doppelpulse

Eine alternative Möglichkeit, immer nur Frequenzkomponenten mit passendem Frequenzabstand für einen gegebenen Zeitpunkt im nichtlinearen Kristall zuzulassen, besteht darin, ein Paar stark linear gechirpter, identischer Pulse zu verwenden.

Sie besitzen eine linear mit der Zeit sich ändernde Momentanfrequenz und aufgrund

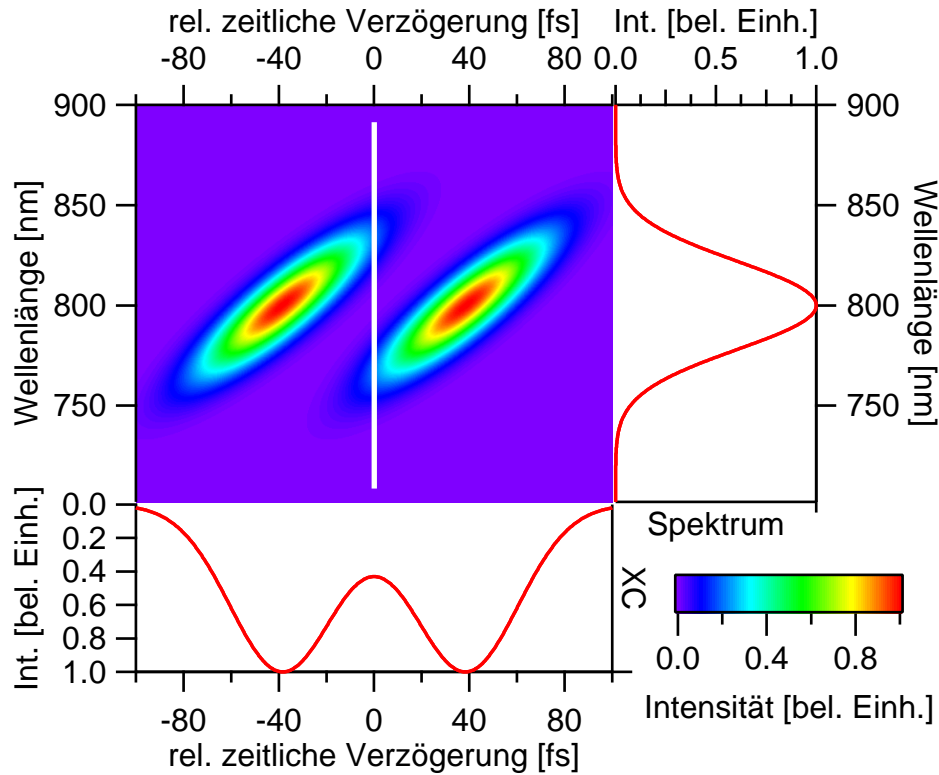


Abbildung 6.7: Spektrogramm des linear gechirpten Pulspaars. Die senkrechte Linie zeigt beispielhaft die für $t = 0$ überlappenden Frequenzkomponenten.

des starken Chirps zu einem festen Zeitpunkt nur eine geringe momentane Bandbreite. Durch Variation des zeitlichen Abstands der beiden Pulse ist der Überlapp verschiedener Frequenzkomponenten im DFG-Kristall einstellbar, so dass es bei passender Wahl gerade zur Erzeugung der richtigen THz-Frequenzen mittels DFG kommt. Beide Pulse sind identisch gechirpt, deshalb bleibt der Frequenzabstand der jeweils zeitlich überlappenden Pulsanteile über die gesamte Dauer der Pulse konstant.

Der Vorteil dieser Herangehensweise ist, dass problemlos die volle Verstärkungsleistung der Pulse möglich ist. Allerdings tragen bei beiden Pulsen nur gewisse Anteile tatsächlich zur THz-Erzeugung bei, nämlich jene Teile, die zeitlich im nichtlinearen Kristall überlappen. Der Beginn des ersten und das Ende des zweiten tragen nicht nennenswerte zum gewünschten Signal bei. Somit geht ein signifikanter Teil der Verstärkungsleistung verloren.

Stark gechirpte Doppel-Puls-Spektren

Kombiniert man beide Ansätze, lassen sich die jeweiligen Nachteile beider Verfahren umgehen, ohne dass neue auftauchen.

Beschneidet man spektral die beiden stark gechirpten Doppelpulse, führt das dazu,

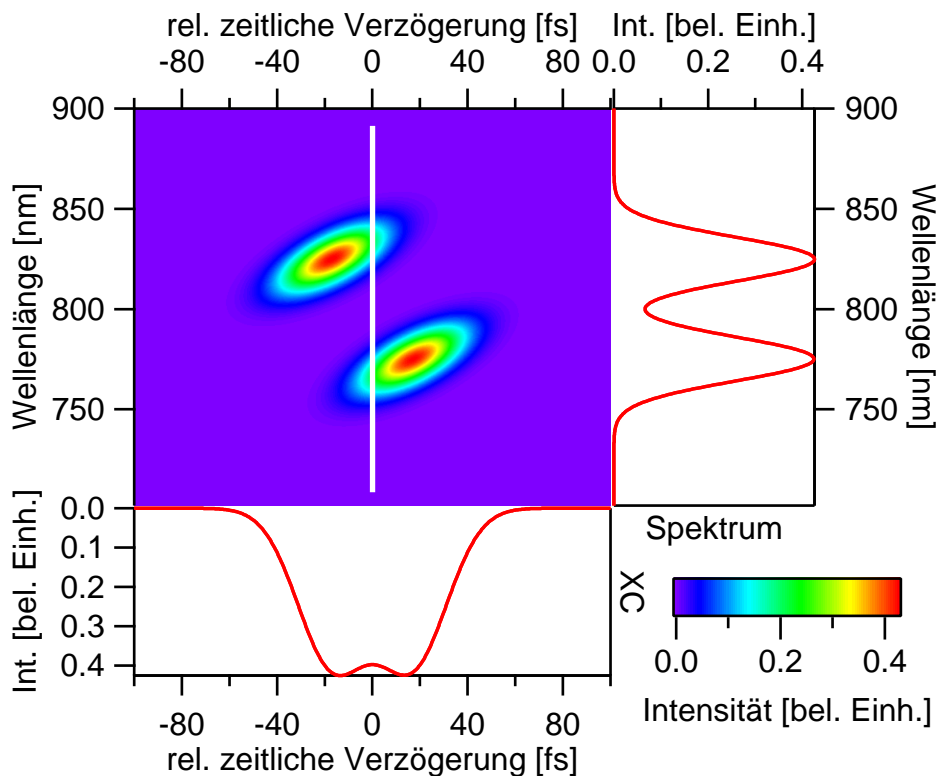


Abbildung 6.8: Beschreibung Spektrogramm

dass praktisch nur die Teile der Pulse, die auch zeitlich überlappen und zur THz-Erzeugung via DFG beitragen, verstärkt werden. Der „erste“ der gechirpten Pulse behält nur den hochfrequenten Anteil, der „zweite“ Puls nur den niederfrequenten.

Die spektralen Filter können viel breiter als im ersten Ansatz gewählt werden, da die Selektion der erzeugten THz-Frequenzen letztlich über den Chirp und den zeitlichen Abstand der beiden Pulse gewährleistet ist. Dadurch wird das Risiko der Zerstörung des Verstärkerkristalls auch bei voller Verstärkerleistung vermieden und trotzdem werden nur jene spektralen Komponenten der jeweiligen Pulse verstärkt, die auch zum gewünschten THz-Signal beitragen. Eine Polarisation der beiden Pulse relativ senkrecht zueinander, wie im ersten Fall durch Einsatz eines Babinet-Soleil-Kompensators, ist hier jedoch nicht möglich. Die einzelnen spektralen Anteile sind sehr breit, und wie in Abbildung 6.8 am Spektrum des Gesamt-Pulses zu sehen, überlappen sie spektral sogar ein wenig. Damit ist die Voraussetzung getrennter und relativ schmalbandiger Spektralanteile nicht gegeben.

Vergleich und Diskussion

Mit allen drei Ansätzen waren die vorausgesetzten 31.2 THz und maximal 1.5 THz Bandbreite gut erreichbar und die spektrale Form innerhalb der experimentellen Fehler identisch, auch noch schmalbandigere Pulse mit nur 1 THz spektraler Halbwertsbreite waren in allen drei Fällen möglich. Damit war das einzige verbleibende Unterscheidungskriterium die Feldstärke der Pulse, da neben der spektralen Form möglichst hohe Feldamplituden erwünscht waren. Das beste Ergebnis konnte mit dem kombinierten Ansatz stark gechirpter spektraler Doppelpulse erzielt werden. Die Intensität der THz-Pulse im ersten Ansatz mit schmalbandigen spektralen Filtern konnte durch den Einsatz des Babinet-Soleil-Kompensators tatsächlich deutlich verbessert werden, allerdings wurde die theoretisch mögliche Verdoppelung nicht erreicht. Trotzdem waren die damit erreichbaren Feldintensitäten schwächer. Da für den Einsatz schmalbandiger Seed-Pulse keine Erfahrungen vorlagen, konnte die gerade noch erlaubte maximale Pumpleistung bei gegebener Bandbreite der Seed-Pulse nur dadurch „getestet“ werden, dass der Verstärkerkristall irreversibel beschädigt wurde. Ein Verfahren, das während der Messungen selbstverständlich nicht angewendet werden konnte, da anschließend eine Neujustage des Verstärkersystems nötig gewesen wäre. Außerdem ist es sehr schwierig, für wichtige lange Messungen das Verstärkersystem im Grenzbereich zu betreiben, da der Kristall auch durch leichte Leistungsfluktuationen, die dann der Zerstörschwelle gefährlich nahe kommen, schleichend beschädigt wird. Ein Ausfall des Systems mitten in der Messung konnte nicht riskiert werden und so wurde der Ansatz schmalbandiger spektraler Doppelpulse verworfen. Zudem lieferte der kombinierte Ansatz sogar etwas bessere Ergebnisse.

In Abbildung 6.5 sind die optimierten geformten THz-Pulse gezeigt. Fokussiert auf die Probe mit einem nahe beugungsbegrenzten Strahldurchmesser von $35 \mu\text{m}$ (FWHM der Feldamplitude) führt dies auf Spitzenfeldstärken von bis zu $(0.5 \pm 0.15) \text{ MV/cm}$.

6.4.2 Experimentelle Messergebnisse

In Abschnitt 6.3 wurden die durch Zwei-Photonen-Absorption erzeugten Exzitonen mittels breitbandiger THz-Pulses von S. Leinß in Konstanz genau charakterisiert. Die gleiche Probe wurde nun wieder unter vergleichbaren Bedingungen angeregt, aber statt breitbandiger THz-Pulse kamen die optimierten THz-Pump-Pulse aus dem vorangegangenen Abschnitt zum Einsatz.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 6.9 dargestellt. Oben ist der geformte optimierte THz-Pump-Puls dargestellt, unten die pump-induzierte Antwort der $1s$ -Para-Exzitonen auf das einfallende elektrische Feld des THz-Pulses E_{THz} für verschiedene Spitzenfeld-Amplituden des THz-Pump-Pulses $E_{\text{THz}}^{\text{peak}}$, die direkt durch elektro-optisches Abtasten gemessen wurde. Die pump-induzierte Antwort entspricht dem reemittierten THz-Feld der induzierten THz-Polarisation („free-induction decay“).

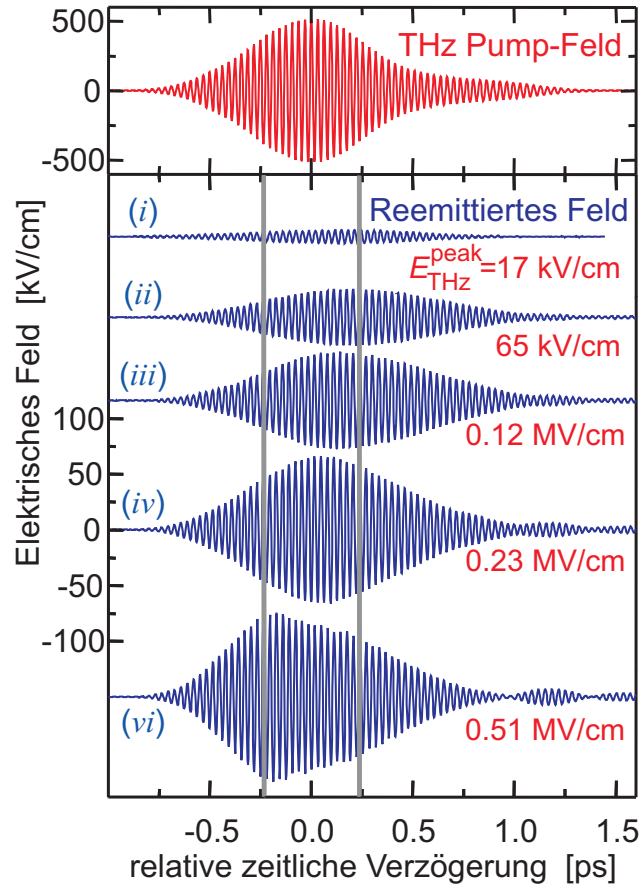


Abbildung 6.9: Oberer Teil: Realzeit-Darstellung des anregenden THz-Pulses. Unterer Teil: Reemittiertes THz-Feld ΔE der Probe (versehen mit vertikalem Offset) für fünf verschiedene Werte der maximalen Feldintensität. Beschreibung der Messdaten siehe Text.

In diesem speziellen Fall, da Anregungspuls und THz-Antwort die gleiche Frequenz besitzen, treten keine Phasen Anpassungsprobleme bzw. Propagationseffekte auf, so dass das reemittierte Feld der Probe ΔE bis auf einen Faktor identisch mit der Antwort eines einzelnen Exzitons ist.

Für schwache Anregung (Kurven (i) und (ii)) erreicht das reemittierte Feld sein Maximum gegen Ende des Anregungspulses, gefolgt von einem Zerfall der induzierten THz-Polarisation mit einer Dekohärenzzeit von 0.7 ps [Lei08b]. Für mittlere und hohe Feldamplituden (Kurven (iii)-(vi)) des anregenden THz-Feldes entspricht die Antwort des System *nicht* der linear vergrößerten Antwort für schwache Anregung. Zwei Dinge fallen deutlich auf:

(a) Die maximale Amplitude des reemittierten THz-Feldes steigt zunächst weiter an, sättigt dann aber ab einem Wert von 0.2 MV/cm der THz-Pump-Feldamplituden. Dieser Effekt ist in Abbildung 6.10 dargestellt.

(b) Mit steigenden Feldamplituden der THz-Pump-Pulse wird der erste Anstieg immer schneller, was mit der Verlagerung des Maximums des reemittierten THz-Feldes

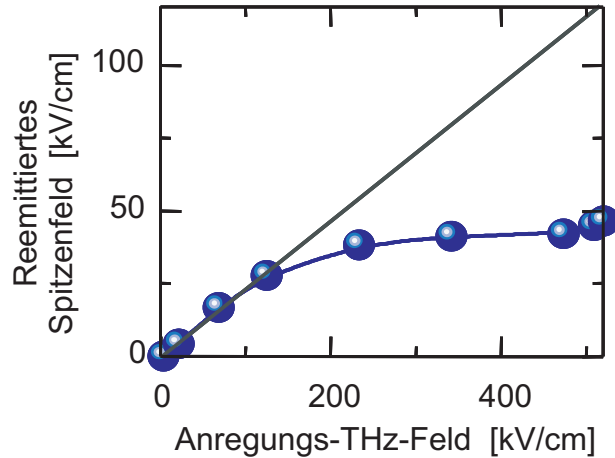


Abbildung 6.10: Maximale Feldamplitude des reemittierten THz-Feldes in Abhängigkeit von der Intensität der THz-Pump-Pulse. Nach anfänglich linearem Anstieg sättigt die Kurve und bleibt nahezu konstant.

zu früheren Zeiten einhergeht. Der zeitliche Versatz der maximalen Amplitude des reemittierten THz-Feldes von $\tau = 0.25$ ps (Kurve (i)) zu $\tau = -0.25$ ps (Kurve (νi)) zeigt deutlich, dass das einfallende THz-Feld den $1s - 2p$ -Übergang sättigt und der Prozess stark nichtlinear wird.

Für die maximalen Amplituden der THz-Pump-Felder ist der Verlauf der Einhüllenden des reemittierten THz-Feldes deutlich unterschiedlich zu ersten Messungen. Sie weist ein zweites, etwas schwächeres Maximum bei $\tau = 0.25$ ps (Kurve (ν)) bzw. $\tau = 0.24$ ps (Kurve (νi)) auf.

Dieses beginnende oszillatorische Verhalten deutet darauf hin, dass das intensive THz-Feld zu einer nichtlinearen Dynamik der Population der dunklen Exzitonen führt, die weit über den Ansatz einer Störung hinausgeht.

6.4.3 Quantitative Analyse und Modellierung

Um diese Messergebnisse quantitativ zu analysieren, sind umfangreiche theoretische Modelle und Rechnungen nötig. Diese Rechnungen wurden von der Theorie-Gruppe von S. Koch an der Universität Marburg durchgeführt. Eine ausführliche Darstellung der theoretischen Modelle ist in [Kir06, Kir03, Ste08] zu finden. Sie liefern eine mikroskopische Beschreibung der intraexzitonischen Licht-Materie-Wechselwirkung und Dynamik. Hier soll nur sehr knapp der verwendete theoretische Ansatz dargestellt und anschließend die theoretischen Resultate mit den experimentellen Ergebnissen verglichen werden.

Das THz-Feld ist durch ein Vektorpotential A_{THz} beschreibbar:

$$E_{\text{THz}} = -\frac{\partial}{\partial t} A_{\text{THz}}. \quad (6.2)$$

Damit und mit der Beziehung $\partial \mathbf{P} / \partial t = -\mathbf{J}$ zwischen Strom und Polarisation lässt sich die Antwort der Probe über die Maxwell-Gleichungen (2.1) ausdrücken:

$$\left[\nabla^2 - \frac{n_0^2}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] A_{\text{THz}} = -\mu_0 (J_{\text{THz}} + J_A). \quad (6.3)$$

Hierbei beschreibt c die Lichtgeschwindigkeit, n_0 den Brechungsindex der Probe und μ_0 die Vakuum-Permittivität. Für eine dünne Probe, wie im vorliegenden Fall, ist das reemittierte THz-Feld direkt proportional zum gesamten induzierten Strom $J = J_{\text{THz}} + J_A$.

Der THz-Strom J_{THz} hängt ab vom Quantisierungsvolumen V und der Besetzungswahrscheinlichkeit $f_{\mathbf{k}}^\lambda$ eines Elektrons mit Wellenvektor \mathbf{k} im Band λ der Bandstruktur $\epsilon_{\mathbf{k}}^\lambda$ und ist gegeben durch [Lei08b]

$$J_{\text{THz}} = \frac{1}{V} \sum_{\lambda, \mathbf{k}} J_\lambda(\mathbf{k}) f_{\mathbf{k}}^\lambda, \quad (6.4)$$

wobei $J_\lambda(\mathbf{k})$ das Matrixelement des Stroms zur Polarisationsrichtung des THz-Feldes \mathbf{e}_A darstellt:

$$J_\lambda(\mathbf{k}) = -\frac{|e|}{\hbar} \frac{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}^\lambda}{\partial \mathbf{k}} \cdot \mathbf{e}_A. \quad (6.5)$$

Im Fall der hier behandelten Ausgangssituation einer thermalisierten Verteilung beschreibt J_{THz} dann die Vielteilchen-Dynamik der Exzitonenpopulation [Kir06, Ste08]. Der ponderomotive Anteil des Stroms, der nicht direkt an die Vielteilchen-Dynamik gekoppelt ist, lässt sich beschreiben durch [Lei08b]

$$J_A = -\frac{e^2}{\hbar^2 V} \sum_{\lambda, \mathbf{k}} \frac{\partial^2 \epsilon_{\mathbf{k}}^\lambda}{\partial |\mathbf{k}|^2} f_{\mathbf{k}}^\lambda \mathbf{A}_{\text{THz}}. \quad (6.6)$$

Für die Modellierung der experimentellen Messdaten wurde unter Berücksichtigung des exakten räumlichen und zeitlichen Profils des experimentellen THz-Pulses die Stromdynamik berechnet, die, wie oben bemerkt, für eine dünne Probe proportional zum reemittierten THz-Feld ist. Die Rechnungen basieren auf einer realistischen Bandstruktur für Cu₂O [Fre09] und beinhalten alle exzitonenischen Niveaus mit s -, p - und d -Symmetrie sowie Kontinuum-Zustände.

Ferner wurde angenommen, dass zu Beginn alle Elektron-Loch-Paare als $1s$ Para-Exzitonen auftreten. Ortho-Exzitonen konnten vernachlässigt werden, da ihre Dichte für große Zeiten nach Anregung (1 ns) sehr gering und der $1s_{\text{orth}} - 2p$ -Übergang nicht resonant zum THz-Feld ist.

Damit erhält man nur zwei freie Parameter in diesen Rechnungen: die Spitzenfeldstärke E_0 und die intra-exzitonenische Dephasierungszeit.

6.4.4 Diskussion und Vergleich Messdaten - Theorie

Abbildung 6.11 zeigt die experimentellen Messdaten aus Abbildung 4.5 in Teil (a) sowie die berechneten reemittierten THz-Felder ΔE in Teil (b). Sämtliche charakteristische Merkmale der experimentellen Daten werden von den theoretischen Daten hervorragend wiedergegeben. Dazu gehört sowohl das Sättigen und die zeitliche Verschiebung der maximalen Amplitude von ΔE zu früheren Zeiten wie auch die Struktur der Einhüllenden für die beiden höchsten Anregungsfeldstärken. Damit stellt das oben beschriebene Modell eine hervorragende Beschreibung der Messdaten bei nur zwei freien Fitparametern dar. Außerdem stimmt auch der theoretische Wert der maximalen Spitzenfeldstärke von 0.3 MV/cm gut mit dem experimentell bestimmten Wert von 0.5 MV/cm überein.

Eine detaillierter Blick auf die Form der Einhüllenden in Abhängigkeit von der Feldamplitude der anregenden THz-Pulse ist in Abbildung 6.12 dargestellt. Sie zeigt die Feldamplituden für vier Zeitpunkte, die den vertikalen Linien in Abbildung 6.11(a) und (b) entsprechen, als Funktion der Intensität der THz-Anregungspulse. Auch hier stimmen experimentelle Daten (blaue Punkte) mit den mittels des oben beschriebenen theoretischen Modells berechneten Feldern gut überein. Während zu Beginn des THz-Pulses die Amplitude des reemittierten THz-Feldes zunächst linear mit dem externen Feld wächst und dann nur sehr schwach sättigt, zeigen die anderen Kurven deutlich ein nicht-monotones Verhalten, das den Beginn des nichtlinearen Regimes bedeutet.

Neben Detektion der Amplitude bietet elektro-optisches Abtasten der reemittierten THz-Felder auch den Zugang zur Phase des Feldes bzw. zum Phasenversatz zwischen anregendem und reemittiertem Feld. Der Phasenversatz ist in Abbildung 6.12(b) in Abhängigkeit von der Anregungsintensität dargestellt. Der resonante Term ΔE_{THz} und der ponderomotive Term ΔE_A haben einen unterschiedlichen Beitrag zur Phase (180° bzw. 90° Phasenversatz zum anregenden Feld). Damit zeigen diese Daten deutlich, dass zur vollständigen Beschreibung des Systems *beide* Beiträge nötig sind (durchgezogene Linie), die gestrichelte Kurve zeigt den berechneten Phasenversatz ohne ponderomotiven Anteil.

Aufgrund der hervorragenden Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment kann man davon ausgehen, dass das theoretische Modell eine korrekte Beschreibung der Exzitonendynamik liefert. Innerhalb der theoretischen Modellrechnungen ist es nun möglich, die Beiträge von J_A und J_{THz} getrennt voneinander zu bestimmen. Ebenfalls können die pump-induzierten Effekte ortsaufgelöst untersucht werden, z.B. im Zentrum des THz-Anregungspulses für die maximale Anregungsintensität. Aufgrund der gauß-förmigen TEM₀₀-Mode des THz-Strahls wird bei den gemessenen experimentellen Daten immer räumlich über verschiedene THz-Intensitäten gemittelt, so dass mögliche stark nichtlineare Effekte verwaschen.

In Abbildung 6.13(a) werden die berechneten Beiträge zur Einhüllenden für die maximale Anregungsintensität im Zentrum des THz-Anregungspulses genauer dargestellt.

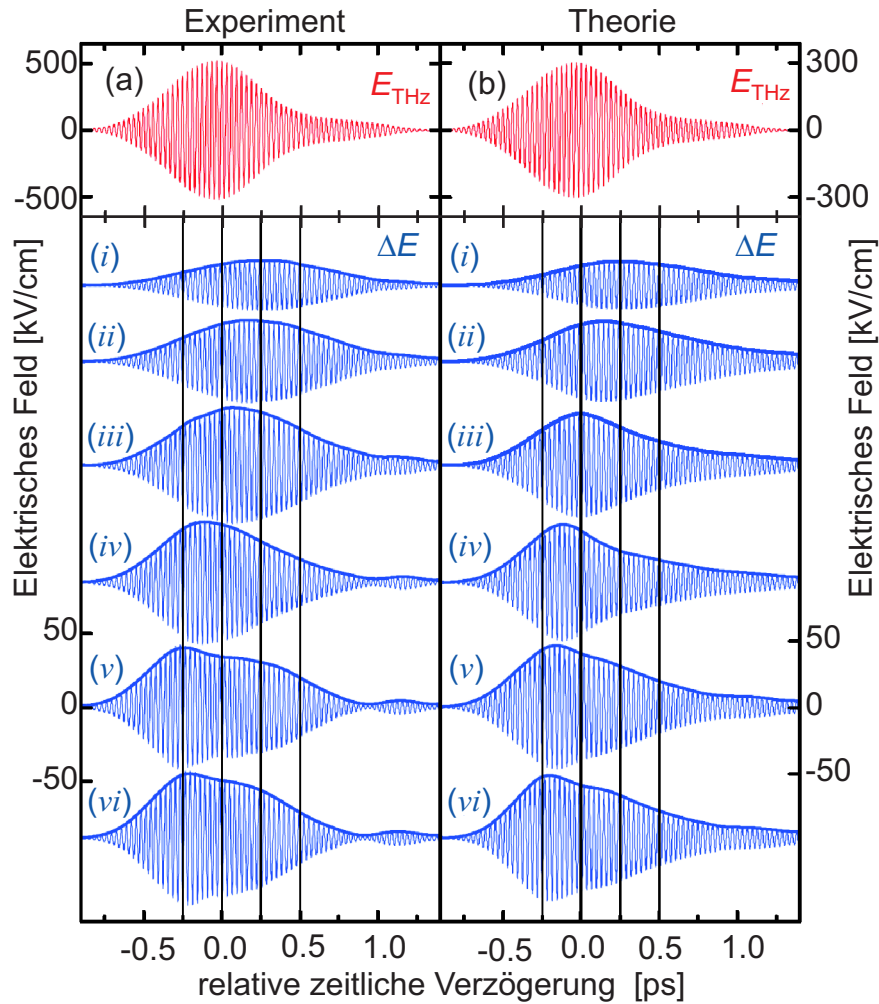


Abbildung 6.11: Quantativer Vergleich der Messdaten aus Abbildung 6.10 mit den Ergebnissen der theoretischen Modellierung (siehe Text). Oberer Teil: Realzeit-Darstellung des anregenden THz-Pulses. Unterer Teil: Reemittiertes THz-Feld ΔE der Probe (versehen mit vertikalem Offset) für sechs verschiedene Werte der maximalen Feldintensität des THz-Anregungspulses $E_{\text{THz}}^{\text{peak}} = 0.13, 0.24, 0.45, 0.67, 0.92$ und $1.0 \times E_0$ (Kurven (i)-(vi)) mit $E_0 = 0.5 \text{ MV/cm}$ (Experiment) bzw. $E_0 = 0.3 \text{ MV/cm}$ (Theorie).

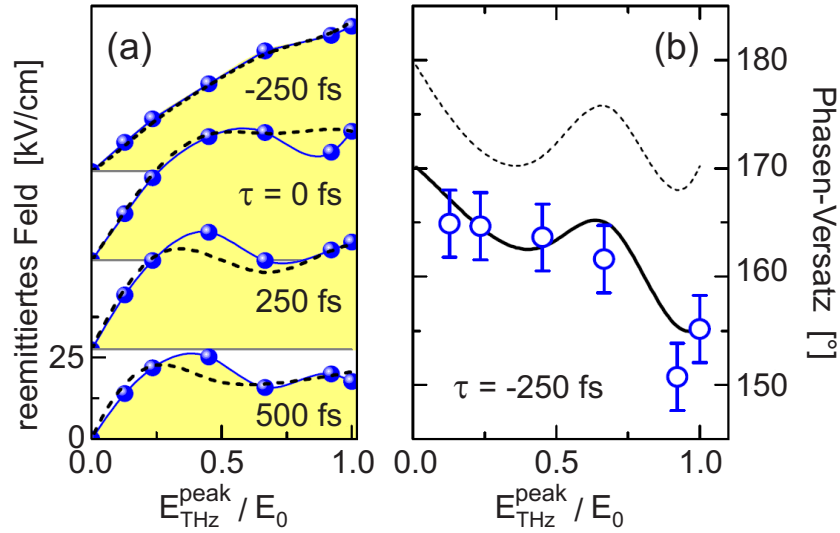


Abbildung 6.12: (a) Reemittierte Feldamplitude in Abhängigkeit von der Intensität des anregenden THz-Pulses für vier Zeitpunkte entsprechend den vertikalen Linien in Abbildung 6.11. Dünne durchgezogene Linie zwischen den experimentellen Datenpunkten: „guide to the eye“, gestrichelte Linie: Ergebnis der theoretischen Modellrechnung. (b) Phasenversatz zwischen Anregungs- und reemittiertem Feld zum Zeitpunkt $t = -0.25$ ps aus den experimentellen Daten aus Abbildung 6.11 (o) und aus der theoretischen Modellrechnung mit ponderomotivem Anteil (durchgezogene Linie) und ohne (gestrichelte Linie). Die maximale Feldamplitude des THz-Anregungspulses beträgt $E_0 = 0.5$ MV/cm für die experimentellen Daten und $E_0 = 0.3$ MV/cm für die theoretischen.

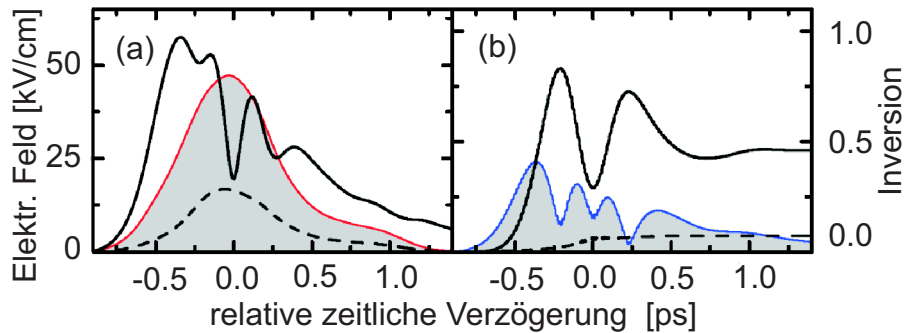


Abbildung 6.13: (a) Theoretische Feldtransienten, berechnet für die maximale Feldamplitude im Zentrum des THz-Anregungspulses. Dargestellt sind die Einhüllende des Beitrags von J_A zum reemittierten THz-Feld, d.h. der ponderomotive Beitrag ΔE_A (gestrichelte Kurve), und die Einhüllende des gesamten Feldes ΔE (durchgezogene Kurve), zusammen mit dem reskalierten THz-Anregungspuls (schraffierte Fläche). (b) Populationsinversion (durchgezogene Kurve) und Polarisation (schraffierte Fläche) des Zwei-Niveau-Systems bestehend aus $1s$ - und $2p$ -Para-Exziton-Zuständen sowie der Anteil ionisierter Exzitonen (gestrichelte Kurve), berechnet im Zentrum des THz-Anregungspulses.

Die Einhüllende (durchgezogene Linie) des reemittierten THz-Feldes selber weist starke Oszillationen auf, während der ponderomotive Beitrag ΔE_A (gestrichelte Linie) der Form des externen THz-Pulses (schraffierte Fläche) folgt. Das bedeutet, dass das oszillatorische Verhalten des Gesamtfeldes $\Delta E = \Delta E_{\text{THz}} + \Delta E_A$ demnach auf die Beiträge von exzitonischen Übergängen in ΔE_{THz} zurückzuführen ist.

Der Ursprung dieser Oszillationen wird deutlich, wenn man die Dynamik der Exzitonpopulation im Zentrum des THz-Spots für die maximale Anregungsintensität berechnet. Sowohl die Populationsinversion (durchgezogene Linie in Abbildung 6.13(b)) wie auch der Betrag der Polarisation des Zwei-Niveau-Systems $1s - 2p$ (schraffierte Fläche) zeigt zwei Rabi-Oszillationen (siehe Gleichung (6.1)). Im Zentrum des THz-Spots erreicht die $1s - 2p$ -Populationsinversion einen maximalen Wert von $(80 \pm 5)\%$, der Anteil ionisierter Exzitonen bleibt dabei deutlich unter 10%.

6.5 Zusammenfassung

Die in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse behandeln die nichtlineare Populationsdynamik in einem dichten, kalten Exzitonengas. Intensive Anregung mit einem optimierten, resonanten THz-Pumpimpuls zeigt ein nicht-monotones Verhalten der Feldamplitude des reemittierten THz-Feldes, das den Beginn eines stark nichtlinearen Regimes andeutet. Im Rahmen eines Zwei-Niveau-Systems lässt sich dieses nichtlineare Verhalten durch intra-exzitonische Rabi-Oszillationen in dem $1s$ - $2p$ -Zwei-Niveau-System erklären. In den gemessenen experimentellen Daten sind nur Ansätze eines oszillatorischen Verhaltens zu finden, da aufgrund des gauß-förmigen Strahlprofils immer über verschiedene Anregungsintensitäten gemittelt wird. Um Experimente mit homogener Anregung durchzuführen, werden noch deutlich höhere Puls-Feldstärken benötigt, die erst möglich sind, wenn neue THz-Quellen zur Verfügung stehen.

Anhand theoretischer Modellrechnungen basierend auf einem mikroskopischen Modell zur Beschreibung der intraexzitonischen Licht-Materie-Wechselwirkung konnte gezeigt werden, dass im Zentrum des THz-Spots die Einhüllende des reemittierten THz-Feldes starke Oszillationen in Abhängigkeit von der Feldamplitude des anregenden THz-Pulses aufweist. Der ponderomotive Anteil des induzierten Stroms zeigt kein oszillatorisches Verhalten. Damit sind diese Oszillationen auf den induzierten THz-Strom zurückzuführen, der die Vielteilchen-Dynamik der Exzitonpopulation beschreibt. Auch die Populationsinversion und die induzierte Polarisation des Zwei-Niveau-Systems zeigen ein oszillatorisches Verhalten, hier lassen sich zwei volle Rabi-Oszillationen identifizieren.

Damit konnten erste Anzeichen für eine erfolgreiche quanten-optische Manipulation der Exziton-Population demonstriert werden. Die erforderliche theoretische Beschreibung unter Einbeziehung des ponderomotiven Strom-Beitrags geht über eine einfache Beschreibung im Rahmen eines Zwei-Niveau-System hinaus.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt Wechselwirkungsprozesse zwischen Elektronen und Phononen nach optischer Anregung in Festkörpersystemen. Die Relaxation von angeregten Phononen wurde dabei in drei unterschiedlichen Systemen studiert.

In α -Quarz konnten mit optischer transientscher Transmissions- und Reflexions-Spektroskopie kohärente Phononen schwingungsaufgelöst im Zeit-Raum detektiert werden. Die Anregung der kohärenten Phononen in α -Quarz durch einen intensiven, kurzen Laserpuls konnte eindeutig auf sogenanntes „Impulsive stimulated Raman scattering“ zurückgeführt werden. Anhand von fluenz- und temperaturabhängigen Messungen war es möglich, die anharmonische Phonon-Phonon-Wechselwirkung als den dominanten Zerfallskanal der kohärenten Phononen zu identifizieren. Streuung an Störstellen oder mit Elektronen durch Elektron-Loch-Paar-Anregung konnte dagegen eindeutig ausgeschlossen werden. Modellieren der temperaturabhängigen Lebensdauer zeigte, dass die angeregten kohärenten Phononen hauptsächlich durch einen stark asymmetrischen Drei-Phononen-Streuprozess unter Emission eines niederenergetischen akustischen Phonons zerfallen.

Zur Untersuchung der beiden Kohlenstoff-basierten Festkörper-Systeme Graphit und Kohlenstoff-Nanoröhren (CNT) wurde zeitaufgelöste THz-Spektroskopie eingesetzt. In Graphit sind die ersten Schritte der ultraschnellen Ladungsträgerdynamik nach optischer Anregung [Kam05a, Kam05b, Per06] eine schnelle Thermalisierung der angeregten Elektronen und Ausbildung einer Verteilung heißer Elektronen, die mit den stark gekoppelten optischen Phononen-Moden E_{2g} am Γ - bzw. A'_1 am K -Punkt in Wechselwirkung treten und diese aufheizen. Diese Wechselwirkung führt zu einer Nicht-Gleichgewichtsverteilung der Phononen, wobei sich Elektronen und stark gekoppelte optische Phononen-Moden im thermischen Gleichgewicht befinden. Anharmonische Wechselwirkung der angeregten Phononen-Moden durch Drei-Phononen-Zerfall führt schließlich zur Relaxation der Anregungsenergie und zur Thermalisierung des Systems. Die elektronische Temperatur, die mit zeitaufgelöster THz-Spektroskopie gemessen werden kann, ist dabei ein Maß für Energie-Relaxation und damit für die Lebensdauer der heißen Phononen.

Bestimmen der temperaturabhängigen Lebensdauer der stark gekoppelten optischen Phononen-Moden und Modellieren der Daten mit einer theoretischen Beschreibung für einen Drei-Phononen-Zerfall führt zu dem Resultat, dass auch hier ein stark asymmetrischer Zerfall der optischen Phononen unter Emission eines niederenergetischen akustischen Phonons stattfindet. Dieser Zerfallskanal ist *nur* für die A'_1 -Phononen am

K -Punkt möglich, was den Schluss nahelegt, dass diese hauptsächlich zur Energie-Relaxation des Systems beitragen.

Dichte-Funktionalrechnungen von Bonini *et al.* [Bon07] postulieren für Graphen noch weitere Zerfallskanäle der stark gekoppelten optischen Phononen-Moden, insbesondere einen deutlich schnelleren und weniger temperaturabhängigen Zerfallskanal der E_{2g} -Phononen am Γ -Punkt. Dieser Zerfallskanal ist in Graphit durch Messungen der temperaturabhängigen Lebensdauer der stark gekoppelten optischen Phononen-Moden nicht zu beobachten. An dieser Stelle ist die Theorie gefordert, eine gemeinsame Veröffentlichung mit F. Mauri und L. Perfetti ist in Vorbereitung.

In den mit Graphit verwandten metallischen CNT und solchen mit kleiner Bandlücke findet eine ganz ähnliche ultraschnelle Ladungsträgerdynamik statt; auch die anschließenden, anharmonischen Phonon-Phonon-Zerfallsprozesse sind vergleichbar. Wie in Graphit werden durch die optisch angeregten heißen Elektronen die stark gekoppelten optischen Phononen-Moden E_{2g} am Γ - bzw. A'_1 am K -Punkt hoch angeregt, was zu einer Nicht-Gleichgewichtsverteilung der Phononen führt. Auch in den CNT verlaufen die Drei-Phononen-Streuprozesse dominant über einen stark asymmetrischen Zerfall unter Emission niederenergetischer akustischer Phononen mit vergleichbarer Energie wie in Graphit.

Vergleicht man die Lebensdauer der stark gekoppelten optischen Phononen-Moden von Graphit und CNT, so findet man einen fast fünfmal schnelleren Zerfall für die CNT. Dies weist auf eine stärkere anharmonische Kopplung zwischen den Phononen-Moden in CNT im Vergleich zu Graphit hin.

Neben den zeitaufgelösten Messungen wurde THz-Spektroskopie ebenfalls zur Klärung des mikroskopischen niederenergetischen Anregungsmechanismus eingesetzt, der der Absorptionsresonanz im fernen Infrarot bei ~ 4 THz zu Grunde liegt. Die Energie dieser Absorptionsresonanz passt gut zu direkten optischen Übergängen über die krümmungsinduzierte Bandlücke in CNT mit kleiner Bandlücke. Die Größe der Bandlücke einer einzelnen CNT liegt bei ~ 20 meV [Ouy01], allerdings weist die Absorptionsresonanz eine, für elektronische Übergänge so geringer Energie, erstaunlich schwache Temperaturabhängigkeit auf.

Mit einem neuen Ansatz, der auf der Annahme einer Variation des chemischen Potentials μ in der Größenordnung von ca. 0.1 eV von Röhre zu Röhre beruht, konnte diese schwache Temperaturabhängigkeit konsistent erklärt werden. Durch die Variation des chemischen Potentials wird die Steigung der über das Ensemble gemittelten Fermi-Verteilung bei $\epsilon = 0$, was der Mitte der Bandlücke entspricht, so stark reduziert, dass die gemittelte Besetzungszahldifferenz, die ein Maß für die Stärke der Absorption ist, nahezu unabhängig von der elektronischen Temperatur wird. Als Ursachen einer solche Variation des chemischen Potentials kommt z.B. ein Ladungstransfer zwischen CNT mit unterschiedlicher Austrittsarbeit [Suz04] oder auch zufällige Dotierung in Betracht. Die angenommene Variation des chemischen Potentials $\Delta\mu$ von Nanoröhre zu Nanoröhre liegt bei ca. 0.1 eV und ist in guter Übereinstimmung mit bekannten Werten der Variation des chemischen Potentials aus der Literatur [Zho00, Das07].

Insgesamt konnte so nachgewiesen werden, dass die optische Absorption bei ~ 4 THz in CNT mit kleiner Bandlücke vollständig durch Interbandübergänge über die Bandlücke dominiert wird.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde außerdem ein optisches Transmissions- und Reflexions-Spektrometer aufgebaut, sowie wesentliche Weiterentwicklungen in Form einer schnellen optischen Verzögerungseinheit für die mit dem kHz-Verstärkersystem betriebenen Spektrometer (THz-Spektrometer und Transmissions- und Reflexions-Spektrometer) durchgeführt. Die Vorteile einer schnellen optischen Verzögerungseinheit für die kHz-Spektrometer sind schnelleres Messen, geringere Totzeit, ein besseres Signal-zu-Rauschverhältnis und die Möglichkeit der quasi Echtzeit-Analyse der Messsignale, die ebenfalls in das Messprogramm integriert wurde. Die sinus-förmige Bewegung der schnellen optischen Verzögerungseinheit führte dazu, dass die Messsignale nicht mehr äquidistant abgetastet werden konnten. Deshalb wurde ein Fourier-Interpolations-Algorithmus zur exakten Auswertung solcher nicht äquidistant abgetasteten Signale weiterentwickelt und in das Messprogramm implementiert. Außerdem wurde auch die Ansteuerung des vorhandenen akusto-optischen Pulsformers direkt in das Messprogramm integriert. Diese Kombination von schnellem Messen, Echtzeit-Analyse und direkter Ansteuerung der Geräte erlaubte z.B. eine effiziente Optimierung der Erzeugungspulse für die THz-Strahlung und damit auch THz-Pulsformung.

Die neuen Möglichkeiten des experimentellen Aufbaus konnten in einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe von R. Huber (Universität Konstanz) demonstriert werden. Mit geformten Hochfeld-THz-Anregungspulsen mit Spitzenfeldstärken von bis zu 0.5 MV/cm konnte eine nichtlineare kohärente Manipulation der Population optisch dunkler Exzitonen demonstriert werden. Es handelt sich hierbei um den intraexzitonischen, resonant getriebenen $1s_{\text{para}}-2p$ -Übergang bei 31.2 THz. Theoretische Berechnungen der Arbeitsgruppe von S. Koch (Universität Marburg) konnten zeigen, dass im Zentrum des THz-Pulses für die maximalen Anregungs-Feldstärken im Bild des exzitonischen Zwei-Niveau-Systems bis zu zwei volle Rabi-Oszillationen vollzogen werden. Mit diesen Messungen konnten erste Hinweise für eine erfolgreiche quanten-optische Manipulation der Exzitonen-Population demonstriert werden. Die erforderliche theoretische Beschreibung unter Einbeziehung des ponderomotiven Strom-Beitrags geht hierbei über eine einfache Beschreibung im Rahmen eines Zwei-Niveau-Systems hinaus.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der zeitaufgelösten Untersuchung von Phonon-Phonon-Streuprozessen. Neben den hier behandelten Relaxationsprozessen der Energie nach optischer Anregung spielen Phonon-Phonon-Streuprozesse insbesondere für den thermischen Widerstand eine wichtige Rolle und treten so bei jeglicher Form von „Wärme-Management“ auf. Unser tägliches Leben weist eine Fülle unterschiedlicher thermischer Transportprozesse auf, von einer möglichst effizienten Dissipation von

Wärme wie z.B. in Mikroprozessoren bis hin zur thermischen Isolierung auf großem Maßstab wie z.B. in Gebäuden.

In den letzten Jahren wurden dabei auf dem Feld der aktiven Steuerung von Phononen-Streuprozessen bedeutende Fortschritte erreicht. Sie reichen von der Beeinflussung der thermischen Leitfähigkeit auf mikroskopischer Ebene [Cha07] und mikroskopischen Bauelementen mit bevorzugter Wärmetransportrichtung [Cha06] bis hin zu einem thermischen Transistor [Li06, Seg08] oder einer thermischen logischen Schaltung [Wan07]. Sogar Informationsspeicher [Wan08] basierend auf Phononen bzw. Wärme wurden zumindest theoretisch demonstriert. All diese Arbeiten beruhen auf einem detaillierten Verständnis der Wechselwirkungsprozesse der beteiligten Phononen. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass mit spektroskopischen Methoden Phononen und ihre Wechselwirkungsprozesse studiert werden können, sowohl in einem Isolator (α -Quarz) als auch in einem Halbleiter (CNT) bzw. Halbmetall (Graphit). Somit können auch zeitaufgelöste spektroskopische Methoden dazu beitragen, Wechselwirkungsprozesse von Phononen mit Elektronen oder anderen Phononen besser zu verstehen.

Literaturverzeichnis

- [Aki06] N. Akima, Y. Iwasa, S. Brown, A. M. Barbour, J. Cao, J. L. Musfeldt, H. Matsui, N. Toyota, M. Shiraishi, H. Shimoda, und O. Zhou. *Strong Anisotropy in the Far-Infrared Absorption Spectra of Stretch-Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes*. Adv. Mater. **18**, (2006) 1166.
- [All87] P. B. Allen. *Theory of Thermal Relaxation of Electrons in Metals*. Phys. Rev. Lett. **59**, (1987) 1460.
- [And95] M. H. Anderson, J. R. Ensher, M. R. Matthews, C. E. Wieman, und E. A. Cornell. *Observation of Bose-Einstein Condensation in a Dilute Atomic Vapor*. Science **269**, (1995) 198.
- [Ani74] S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich, und T. L. Perel'man. *Electron Emission from Metal Surfaces Exposed to Ultrashort Laser Pulses*. JETP **39**, (1974) 375.
- [Ash76] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders, 1976.
- [Ave02] R. D. Averitt und A. J. Taylor. *Ultrafast Optical and Far-Infrared Quasiparticle Dynamics in Correlated Electron Materials*. J. Phys.: Condens. Matter **14**, (2002) R1357.
- [Avo02] P. Avouris. *Molecular Electronics with Carbon Nanotubes*. Acc. Chem. Res. **35**, (2002) 1026.
- [Avo04] P. Avouris und J. Appenzeller. *Electronic and Optoelectronic with Carbon Nanotubes*. Industr. Phys. **06/07**, (2004) 18.
- [Bar57] J. Bardeen, L. N. Cooper, und J. R. Schrieffer. *Theory of Superconductivity*. Phys. Rev. **108**, (1957) 1175.
- [Bar76] T. H. K. Barron, C. C. Huang, und A. Pasternak. *Interatomic forces and lattice dynamics of α -quartz*. J. Phys. C: Solid St. Phys. **9**, (1976) 3925.
- [Bar04] M. Bargheer, N. Zhavoronkov, Y. Gritsai, J. C. Woo, D. S. Kim, M. Woerner, und T. Elsässer. *Coherent Atomic Motions in a Nanostructure Studied by Femtosecond X-ray Diffraction*. Science **306**, (2004) 1771.
- [Bar06] M. Bargheer, N. Zhavoronkov, J. C. Woo, D. S. Kim, M. Woerner, und T. Elsässer. *Excitation mechanisms of coherent phonons unravelled by femtosecond X-ray diffraction*. Phys. Stat. Sol. B **243**, (2006) 2389.

- [Bon95] A. Bonvalet, M. Joffre, J. L. Martin, und A. Migus. *Generation of ultrabroadband femtosecond pulses in the mid-infrared by optical rectification of 15 fs light pulses at 100 MHz repetition rate*. Appl. Phys. Lett. **67**, (1995) 2907.
- [Bon07] N. Bonini, M. Lazzeri, N. Marzari, und F. Mauri. *Phonon Anharmonicities in Graphite and Graphene*. Phys. Rev. Lett. **99**, (2007) 176892.
- [Bor06] F. Borondics, K. Kamarás, M. Nikolou, D. B. Tanner, Z. H. Chen, und A. G. Rinzler. *Charge dynamics in transparent single-walled carbon nanotube films from optical transmission measurements*. Phys. Rev. B **74**, (2006) 045431.
- [Boy92] R. W. Boyd. *Nonlinear Optics*. Academic Press, San Diego, 1992.
- [Bra07] J. Brandt, D. Fröhlich, C. Sandfort, M. Bayer, H. Stolz, und N. Naka. *Ultrannarrow Optical Absorption and Two-Phonon Excitation Spectroscopy of Cu₂O Paraexcitons in a High Magnetic Field*. Phys. Rev. Lett. **99**, (2007) 217403.
- [Bru35] D. A. G. Bruggeman. *Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen*. Ann. Phys. **416**, (1935) 636.
- [Bru91] A. Brun, P. Georges, G. Le Saux, und F. Salin. *Single-shot characterization of ultrashort light pulses*. J. Phys. D: Appl. Phys. **24**, (1991) 1225.
- [Buc04] P. H. Bucksbaum. *X-ray Movies of Wiggling Crystals*. Science **306**, (2004) 1691.
- [Cer96] J. Cerne, J. Kono, M. S. Sherwin, M. Sundaram, A. C. Gossard, und G. E. W. Bauer. *Terahertz Dynamics of Excitons in GaAs/AlGaAs Quantum Wells*. Phys. Rev. Lett. **77**, (1996) 1131.
- [Cha06] C. W. Chang, D. Okawa, A. Majumdar, und A. Zettl. *Solid-state thermal rectifier*. Science **314**, (2006) 1121.
- [Cha07] C. W. Chang, D. Okawa, H. Garcia, T. D. Yuzvinsky, A. Majumdar, und A. Zettl. *Tunable thermal links*. Appl. Phys. Lett. **90**, (2007) 193114.
- [Che77] J. R. Chelikowsky und M. Schlüter. *Electron states in α -quartz: A self-consistent pseudopotential calculation*. Phys. Rev. B **15**, (1977) 4020.
- [Che89] J. R. Chelikowsky und M. L. Cohen. *Electronic structure and optical properties of semiconductors*. Nr. 75 in Springer series in solid state sciences. Springer, Berlin, Heidelberg, 1989, 2. Aufl.
- [Che01] D. S. Chemla und J. Shah. *Many-body and correlation effects in semiconductors*. Nature **411**, (2001) 549.

- [Cry] CryoVac GmbH und Co. KG, 53842 Troisdorf, Deutschland. *Bedienungsanleitung KONTI-Mikroskop-Kryostat*.
- [CT99] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, und F. Laloë. *Quantenmechanik*. Walter de Gruyter, 1999.
- [Czy04] G. Czycholl. *Theoretische Festkörperphysik*. Springer, 2004.
- [Das03] G. Dasbach, D. Fröhlich, H. Stolz, R. Klieber, D. Suter, und M. Bayer. *Wave-Vector-Dependent Exciton Exchange Interaction*. Phys. Rev. Lett. **91**, (2003) 107401.
- [Das07] A. Das, A. K. Sood, A. Govindaraj, A. M. Saitta, M. Lazzeri, F. Mauri, und C. N. R. Rao. *Doping in Carbon Nanotubes Probed by Raman and Transport Measurements*. Phys. Rev. Lett. **99**, (2007) 136803.
- [Dav94] N. Davidson, H. J. Lee, M. Kasevich, und S. Chu. *Raman cooling of atoms in two and three dimensions*. Phys. Rev. Lett. **72**, (1994) 3158.
- [Dav95] K. B. Davis, M. O. Mewes, M. R. Andrews, N. J. v. Druten, D. S. Durfee, D. M. Kurn, und W. Ketterle. *Bose-Einstein Condensation in a Gas of Sodium Atoms*. Phys. Rev. Lett. **75**, (1995) 3969.
- [Dec77] J. C. Decius und R. M. Hexter. *Molecular Vibrations: in Crystals*. McGraw-Hill, New York, 1977.
- [DeC06] M. F. DeCamp und A. Tokmakoff. *Single-shot two-dimensional spectrometer*. Opt. Lett. **31**, (2006) 113.
- [Del98] P. Delaney, H. J. Choi, J. Ihm, S. G. Louie, und M. L. Cohen. *Broken Symmetry and Pseudogaps in Ropes of Carbon Nanotubes*. Nature **391**, (1998) 466.
- [Der01] V. Derycke, R. Martel, J. Appenzeller, und Ph. Avouris. *Carbon Nanotube Inter- and Intramolecular Logic Gates*. Nano Lett. **1**, (2001) 453.
- [Dha93] L. Dhar, J. T. Fourkas, und K. A. Nelson. *Pulse-length-limited ultrafast pump-probe spectroscopy in a single laser shot*. Opt. Lett. **19**, (1993) 643.
- [Dif97] W. M. Diffey und W. F. Beck. *Rapid-scanning interferometer for ultrafast pump-probe spectroscopy with phase-sensitive detection*. Rev. Sci. Instrum. **68**, (1997) 3296.
- [Din02] J. W. Ding, X. H. Yan, und J. X. Cao. *Analytical Relation of Band Gaps to Both Chirality and Diameter of Single-Wall Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. B **66**, (2002) 073401.
- [DiS71] T. H. DiStefano und D. E. Eastman. *The band edge of amorphous SiO₂ by photoinjection and photoconductivity measurements*. Sol. Stat. Commun. **9**, (1971) 2259.

- [Dog97] A. Dogariu, T. Xia, D. J. Hagan, A. A. Said, und E. W. Van Stryland. *Purely refractive transient energy transfer by stimulated Rayleigh-wing scattering*. J. Opt. Soc. Am. B **14**, (1997) 796.
- [Dor80] B. Dorner, H. Grimm, und H. Rzany. *Phonon dispersion branches in α quartz*. Journal of Physics C: Solid State Physics **13**, (1980) 6607.
- [Dre88] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, J. L. Spain, und H. A. Goldberg. *Graphite Fibers and Filaments*. Springer, 1988.
- [Dum61] W. P. Dumke. *Quantum Theory of Free Carrier Absorption*. Phys. Rev. **124**, (1961) 1813.
- [Ede91] D. C. Edelstein, R. B. Romney, und M. Scheuermann. *Rapid programmable 300 ps optical delay scanner and signal-averaging system for ultrafast measurements*. Rev. Sci. Instrum. **62**, (1991) 579.
- [Ehr59] H. Ehrenreich und M. H. Cohen. *Self-Consistent Field Approach to the Many-Electron Problem*. Phys Rev **115**, (1959) 786.
- [Ehr98] S. Ehret und H. Schneider. *Generation of subpicosecond infrared pulses tunable between 5.2 μm and 18 μm at a repetition rate of 76 MHz*. Appl. Phys. B **66**, (1998) 27.
- [Ell05] R. J. Ellingson, C. Engtrakul, M. Jones, M. Samec, G. Rumbles, A. J. Nozik, und M. J. Heben. *Ultrafast Response of Metallic and Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. B **71**, (2005) 115444.
- [Els89] T. Elsaesser, R. J. Bäuerle, und W. Kaiser. *Hot Phonons In InAs Observed via Picosecond Free-Carrier Absorption*. Phys. Rev. B **40**, (1989) 2976.
- [Etc74] J. Etchepare, M. Merian, und L. Smetankine. *Vibrational normal modes of SiO_2 in α and β quartz*. J. Chem. Phys. **60**, (1974) 1873.
- [Fil05] A. Filippetti und V. Fiorentini. *Coexistence of ionic and metallic bonding in noble-metal oxides*. Phys. Rev. B **72**, (2005) 035128.
- [Fre31] J. Frenkel. *On the Transformation of Light into Heat in Solids. II*. Phys. Rev. **31**, (1931) 1276.
- [Fre09] M. French, R. Schwartz, H. Stolz, und R. Redmer. *Electronic band structure of Cu_2O by spin density functional theory*. J. Phys. Condens. Matter **21**, (2009) 015502.
- [Gal05] I. Galbraith, R. Chari, S. Pellegrini, P. J. Phillips, C. J. Dent, A. F. G. van der Meer, D. G. Clarke, A. K. Kar, G. S. Buller, C. R. Pidgeon, B. N. Murdin, J. Allam, und G. Strasser. *Excitonic signatures in the photoluminescence and terahertz absorption of a $\text{GaAs}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ multiple quantum well*. Phys. Rev. B **71**, (2005) 073302.

- [Gar96] G. A. Garrett, T. F. Albrecht, J. F. Whitaker, und R. Merlin. *Coherent THz Phonons Driven by Light Pulses and the Sb Problem: What is the Mechanism?* Phys. Rev. Lett. **77**, (1996) 3661.
- [Gla63] R. J. Glauber. *Coherent and Incoherent States of the Radiation Field*. Phys. Rev. **131**, (1963) 2766.
- [Gla05] R. J. Glauber. *One hundred years of light quanta*. Nobelleecture (2005).
- [Hag03] A. Hagen und T. Hertel. *Quantitative Analysis of Optical Spectra from Individual Single-Wall Carbon Nanotubes*. Nano Lett. **3**, (2003) 383.
- [Hag04] A. Hagen, G. Moos, V. Talalaev, und T. Hertel. *Electronic Structure and Dynamics of Optically Excited Single-Wall Carbon Nanotubes*. Appl. Phys. A **78**, (2004) 1137.
- [Hag05a] A. Hagen. *Ladungsträgerdynamik in Kohlenstoff-Nanoröhren - Optische Experimente zur Charakterisierung und Untersuchung der Lebensdauern elektronisch angeregter Zustände in Kohlenstoff-Nanoröhren*. Dissertation, Freie Universität Berlin (2005).
- [Hag05b] A. Hagen, M. Steiner, M. B. Raschke, C. Lienau, T. Hertel, H. Qian, A. J. Meixner, und A. Hartschuh. *Exponential Decay Lifetimes of Excitons in Individual Single-Walled Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. Lett. **95**, (2005) 197401.
- [Hau04] H. Haug und S. W. Koch. *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors*. World Scientific, Singapore, 2004.
- [Her00] T. Hertel und G. Moos. *Electron-Phonon Interaction in Single-Wall Carbon Nanotubes: A Time-Domain Study*. Phys. Rev. Lett. **84**, (2000) 5002.
- [Hil00] O. Hilt, H. B. Brom, und M. Ahlskog. *Localized and Delocalized Charge Transport in Single-Wall Carbon Nanotubes mats*. Phys. Rev. B **61**, (2000) R5129.
- [Hir98] C. Hirlimann. *Femtosecond Laser Pulses: Principles and Experiments*. Springer, 1998.
- [Hod76] J. W. Hodby, T. E. Jenkins, C. Schwab, H. Tamura, und D. Trivich. *Cyclotron resonance of electrons and of holes in cuprous oxide, Cu₂O*. J. Phys. C: Solid St. Phys. **9**, (1976) 1429.
- [Hu96] X. Hu und F. Nori. *Quantum Phonon Optics: Coherent and Squeezed Atomic Displacements*. Phys. Rev. B **53**, (1996) 2419.
- [Hu99] X. Hu und F. Nori. *Phonon squeezed states: quantum noise reduction in solids*. Physica B **236**, (1999) 16.
- [Hub01] R. Huber, F. Tausser, A. Brodschelm, M. Bichler, G. Abstreiter, und A. Leitenstorfer. *How Many-Particle Interactions Develop after Ultrafast Excitation of an Electron-Hole Plasma*. Nature **414**, (2001) 286.

- [Hub05a] R. Huber, R. A. Kaindl, B. A. Schmid, und D. S. Chemla. *Broadband Terahertz Study of Excitonic Resonances in the High-Density Regime in GaAs/Al_xGa_{1-x}As Quantum Wells*. Phys. Rev. B **72**, (2005) 161314.
- [Hub05b] R. Huber, C. Kübler, S. Tübel, A. Leitenstorfer, Q. T. Vu, H. Haug, F. Köhler, und M.-C. Amann. *Femtosecond Formation of Coupled Phonon-Plasmon Modes in InP: Ultrabroadband THz Experiment and Quantum Kinetic Theory*. Phys. Rev. Lett. **94**, (2005) 027401.
- [Hub06] R. Huber, B. A. Schmid, Y. R. Shen, D. S. Chemla, und R. A. Kaindl. *Stimulated Terahertz Emission from Intraexcitonic Transitions in Cu₂O*. Phys. Rev. Lett. **96**, (2006) 017402.
- [Iac98] C. Iaconis und I. A. Walmsley. *Spectral phase interferometry for direct electric-field reconstruction of ultrashort optical pulses*. Opt. Lett. **23**, (1998) 792.
- [Iij91] S. Iijima. *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature **354**, (1991) 56.
- [Isl04] M. F. Islam, D. E. Milkie, C. L. Kane, A. G. Yodh, und J. M. Kikkawa. *Direct Measurement of the Polarized Optical Absorption Cross Section of Single-Wall Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. Lett. **93**, (2004) 037404.
- [Itk02] M. E. Itkis, S. Niyogi, M. E. Meng, M. A. Hamon, H. Hu, und R. C. Haddon. *Spectroscopic Study of the Fermi Level Electronic Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes*. Nano Lett. **2**, (2002) 155.
- [Ito98] T. Ito, T. Kawashima, H. Yamaguchi, T. Masumi, und S. Adachi. *Optical Properties of Cu₂O Studied by Spectroscopic Ellipsometry*. J. Phys. Soc. Jpn. **67**, (1998) 2125.
- [Jas02] J. Jasapara, M. Mero, und W. Rudolph. *Retrieval of the Dielectric Function of Thin Films from Femtosecond Pump-Probe Experiments*. Appl. Phys. Lett. **80**, (2002) 2637.
- [Jav02] A. Javey, Q. Wang, A. Ural, Y. Li, und H. Dai. *Carbon Nanotube Transistor Arrays for Multistage Complementary Logic and Ring Oscillators*. Nano Lett. **2**, (2002) 929.
- [Jav04] A. Javey, J. Guo, M. Paulsson, Q. Wang, D. Mann, M. Lundstrom, und H. Dai. *High-Field Quasiballistic Transport in Short Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. Lett. **92**, (2004) 106804.
- [Jav05] A. Javey, R. Tu, D. B. Farmer, J. Guo, R. G. Gordon, und H. Dai. *High Performance n-Type Carbon Nanotube Field-Effect Transistors with Chemically Doped Contacts*. Nano Lett. **5**, (2005) 345.
- [Jel07] T. Jelte, J. M. McNamara, W. Hogervorst, W. Vassen, V. Krachmalnicoff, M. Schellekens, A. Perrin, H. Chang, D. Boiron, A. Aspect, und C. I. Westbrook. *Comparison of the Hanbury Brown-Twiss effect for bosons and fermions*. Nature **445**, (2007) 402.

- [Jeo04] T.-I. Jeon, K.-J. Kim, C. Kang, I. H. Maeng, J.-H. Son, K. H. An, J. Y. Lee, und Y. H. Lee. *Optical and electrical properties of preferentially anisotropic single-walled carbon-nanotube films in terahertz region*. J. Appl. Phys. **95**, (2004) 5736.
- [Jin07] Y. S. Jin, S. G. Jeon, G. J. Kim, und C. H. Shon. *Rotary Optical Delay Line for Terahertz Pulse Detection*. In *Conference on Lasers and Electro-Optics - Pacific Rim, 2007. CLEO/Pacific Rim 2007*. 2007 1–2.
- [Joh01] K. Johnsen und G. M. Kavoulakis. *Probing Bose-Einstein Condensation of Excitons with Electromagnetic Radiation*. Phys. Rev. Lett. **86**, (2001) 858.
- [Kai03] R. A. Kaindl, M. A. Carnahan, D. Hägele, R. Lövenich, und D. S. Chemla. *Ultrafast terahertz probes of transient conducting and insulating phases in an electron-hole gas*. Nature **423**, (2003) 734.
- [Kam03] K. Kamarás, M. E. Itkis, H. Hu, B. Zhao, und R. C. Haddon. *Covalent Bond Formation to a Carbon Nanotube Metal*. Science **301**, (2003) 1501.
- [Kam05a] T. Kampfrath. *Charge-Carrier Dynamics in Solids and Gases Observed by Time-Resolved Terahertz Spectroscopy*. Dissertation, Freie Universität Berlin (2005).
- [Kam05b] T. Kampfrath, L. Perfetti, F. Schapper, C. Frischkorn, und M. Wolf. *Strongly Coupled Optical Phonons in the Ultrafast Dynamics of the Electronic Energy and Current Relaxation in Graphite*. Phys. Rev. Lett. **95**, (2005) 187403.
- [Kam07a] T. Kampfrath, J. Nötzold, und M. Wolf. *Sampling of broadband terahertz pulses with thick electro-optic crystals*. Appl. Phys. Lett. **90**, (2007) 231113.
- [Kam07b] T. Kampfrath, L. Perfetti, K. v. Volkman, C. M. Aguirre, P. Desjardins, R. Martel, C. Frischkorn, und M. Wolf. *Optical response of single-wall carbon nanotube sheets in the far-infrared spectral range from 1 THz to 40 THz*. Phys. Stat. Sol. B **244**, (2007) 3950.
- [Kam08] T. Kampfrath, K. v. Volkman, C. M. Aguirre, P. Desjardins, R. Martel, M. Krenz, C. Frischkorn, M. Wolf, und L. Perfetti. *Mechanism of the Far-Infrared Absorption of Carbon-Nanotube Films*. Phys. Rev. Lett. **101**, (2008) 267403.
- [Kan93] D. J. Kane und R. Trebino. *Single-shot measurement of the intensity and phase of an arbitrary ultrashort pulse by using frequency-resolved optical gating*. Opt. Lett. **18**, (1993) 823.
- [Kar05] K. Karpinska, M. Mostovoy, M. A. van der Vegte, A. Revcolevschi, und P. H. M. van Loosdrecht. *Decay and coherence of two-photon excited yellow orthoexcitons in Cu_2O* . Phys. Rev. B **72**, (2005) 155201.
- [Kas92] M. Kasevich und S. Chu. *Laser cooling below a photon recoil with three-level atoms*. Phys. Rev. Lett. **69**, (1992) 1741.

- [Kav01] G. M. Kavoulakis. *Bose-Einstein condensation of excitons in Cu_2O* . Phys. Rev. B **65**, (2001) 035204.
- [Kel68] L. V. Keldysh und A. N. Kozlov. Sov. Phys. JETP **27**, (1968) 521.
- [Kim05] U. J. Kim, X. M. Liu, C. A. Furtado, G. Chen, R. Saito, J. Jiang, M. S. Dresselhaus, und P. C. Eklund. *Infrared-Active Vibrational Modes of Single-Walled Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. Lett. **95**, (2005) 157402.
- [Kir01] M. Kira, W. Hoyer, T. Stroucken, und S. W. Koch. *Exciton Formation in Semiconductors and the Influence of a Photonic Environment*. Phys. Rev. Lett. **87**, (2001) 176401.
- [Kir03] M. Kira, W. Hoyer, und S. W. Koch. *Terahertz signatures of the exciton formation dynamics in non-resonantly excited semiconductors*. Sol. Stat. Commun. **129**, (2003) 733.
- [Kir06] M. Kira und S. W. Koch. *Many-body correlations and excitonic effects in semiconductor spectroscopy*. Prog. Quantum Electron. **30**, (2006) 155.
- [Kit96] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, 1996, 7. Aufl.
- [Kle62] D. A. Kleinman und W. G. Spitzer. *Theory of the Optical Properties of Quartz in the Infrared*. Phys. Rev. **125**, (1962) 16.
- [Kle66] P. G. Klemens. *Anharmonic Decay of Optical Phonons*. Phys. Rev. **148**, (1966) 845.
- [Koc06] S. W. Koch, M. Kira, G. Khitrova, und H. M. Gibbs. *Semiconductor excitons in new light*. Nature Mat. **5**, (2006) 523.
- [Koh59] W. Kohn. *Image of the Fermi Surface in the Vibration Spectrum of a Metal*. Phys. Rev. Lett. **2**, (1959) 393.
- [Kro05] J. Kroell, J. Darmo, und K. Unterrainer. *Time and Frequency Resolved THz Spectroscopy of Micro- and Nano-Systems*. Acta Phys. Pol. A **107**, (2005) 92.
- [Kru03] R. Krupke, F. Hennrich, H. v. Löhneysen, und M. M. Kappes. *Separation of Metallic from Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes*. Science **301**, (2003) 344.
- [Kub05] M. Kubouchi, K. Yoshioka, R. Shimano, A. Mysyrowicz, und M. Kuwata-Gonokami. *Study of Orthoexciton-to-Paraexciton Conversion in Cu_2O by Excitonic Lyman Spectroscopy*. Phys. Rev. Lett. **94**, (2005) 016403.
- [Kuz98] H. Kuzmany. *Solid-State Spectroscopy*. Springer-Verlag, 1998.
- [Lan37] L. D. Landau. *Zur Theorie der Phasenumwandlungen II*. Phys. Z. Sowjetunion. **11**, (1937) 26.
- [Lau71] A. Laubereau, D. von der Linde, und W. Kaiser. *Decay Time of Hot TO Phonons in Diamond*. Phys. Rev. Lett. **27**, (1971) 802.

- [Lee03] I. H. Lee, K. J. Yee, K. G. Lee, E. Oh, D. S. Kim, und Y. S. Lim. *Coherent optical phonon mode oscillations in wurtzite ZnO excited by femtosecond pulses*. J. Appl. Phys. **93**, (2003) 4939.
- [Lei99] A. Leitenstorfer, S. Hunsche, J. Shah, M. C. Nuss, und W. H. Knox. *Detectors and Sources for Ultrabroadband Electro-Optic Sampling: Experiment and Theory*. Appl. Phys. Lett. **74**, (1999) 1516.
- [Lei08a] S. Leinß. *Femtosekunden-THz-Spektroskopie und nichtlineare THz-Kontrolle optisch dunkler Exzitonen in Cu₂O*. Diplomarbeit, Universität Konstanz (2008).
- [Lei08b] S. Leinß, T. Kampfrath, K. v. Volkman, M. Wolf, J. T. Steiner, M. Kira, S. W. Koch, A. Leitenstorfer, und R. Huber. *Terahertz Coherent Control of Optically Dark Paraexcitons in Cu₂O*. Phys. Rev. Lett. **101**, (2008) 246401.
- [Lei09] S. Leinß, T. Kampfrath, K. v. Volkman, B. A. Schmid, D. Fröhlich, M. Wolf, R. A. Kaindl, A. Leitenstorfer, und R. Huber. *THz quantum optics with dark excitons in Cu₂O: from stimulated emission to nonlinear population control*. Phys. Status Solidi C **6**, (2009) 156.
- [Li06] B. Li, L. Wang, und G. Casati. *Negative differential thermal resistance and thermal transistor*. Appl. Phys. Lett. **88**, (2006) 143501.
- [Lio03] J. J. Liou und F. Schwier. *RF MOSFET: recent advances, current status and future trends*. Solid-State Electronics **47**, (2003) 1881.
- [Ma05] Y.-Z. Ma, L. Valkunas, S. L. Dexheimer, S. M. Bachilo, und G. R. Fleming. *Femtosecond Spectroscopy of Optical Excitations in Single-Walled Carbon Nanotubes: Evidence for Exciton-Exciton Annihilation*. Phys. Rev. Lett. **94**, (2005) 157402.
- [Mad72] O. Madelung. *Festkörpertheorie II*. Springer-Verlag, 1972.
- [Man74] K. K. Mani und R. Ramani. *Lattice Dynamics of Graphite*. Phys. Stat. Sol. B **61**, (1974) 659.
- [Man05] C. Manzoni, A. Gambetta, E. Menna, M. Meneghetti, G. Lanzani, und G. Cerullo. *Intersubband Exciton Relaxation Dynamics in Single-Walled Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. Lett. **94**, (2005) 207401.
- [Mar01] Farokh A. Marvasti. *Nonuniform Sampling: Theory and Practice*. Springer, 2001.
- [Mas70] J. D. Masso, C. Y. She, und D. F. Edwards. *Effects of inherent electric and anisotropic forces on Raman spectra in α -Quartz*. Phys. Rev. B **1**, (1970) 4179.
- [Mau04] J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen, H. Requardt, und P. Ordejón. *Phonon Dispersion in Graphite*. Phys. Rev. Lett. **92**, (2004) 075501.

- [McC57] J. W. McClure. *Band Structure of Graphite and de Haas-van Alphen Effect*. Phys Rev **108**, (1957) 612.
- [Mer97] R. Merlin. *Generating coherent THz phonons with light pulses*. Solid State Communications **102**, (1997) 207.
- [Mey07] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, und S. Roth. *The structure of suspended graphene sheets*. Nature **446**, (2007) 60.
- [Moo01] G. Moos, C. Gahl, R. Fasel, M. Wolf, und T. Hertel. *Anisotropy of Quasiparticle Lifetimes and the Role of Disorder in Graphite from Ultrafast Time-Resolved Photoemission Spectroscopy*. Phys. Rev. Lett. **87**, (2001) 267402.
- [Mos05] S. A. Moskalenko und D. W. Snoke. *Bose-Einstein Condensation of Excitations and Biexcitons*. Cambridge University Press, 2005.
- [Mot38] N. F. Mott. *Conduction in polar crystals. II. The conduction band and ultra-violet absorption of alkali-halide crystals*. Trans. Faraday Soc. **34**, (1938) 500.
- [Nau03] A. N. Naumov und A. M. Zheltikov. *Frequency-time and time-space mappings with broadband and supercontinuum chirped pulses in coherent wave mixing and pump-probe techniques*. Appl. Phys. B **77**, (2003) 369.
- [Nem77] R. J. Nemanich, G. Lucovsky, und S. A. Solin. *Infrared active optical vibrations of graphite*. Sol. Stat. Commun. **23**, (1977) 117.
- [Něm02] H. Němec, F. Kadlec, und P. Kužel. *Methodology of an Optical Pump-Terahertz Probe Experiment: An Analytical Frequency-Domain Approach*. J. Chem. Phys. **117**, (2002) 8454.
- [Nic72] R. Nicklow, N. Wakabayashi, und H. G. Smith. *Lattice Dynamics of Pyrolytic Graphite*. Phys. Rev. B **5**, (1972) 4951.
- [Noh91] T. W. Noh, P. H. Song, und A. J. Sievers. *Self-consistency conditions for the effective-medium approximation in composite materials*. Phys. Rev. B **44**, (1991) 5459.
- [Nol01] W. Nolting. *Theoretische Elektrodynamik*. Springer, 2001.
- [Nöt07] J. Nötzold. *Ultraschnelle Entmagnetisierung Laserangeregter Ferromagneten untersucht mit zeitaufgelöster Terahertz-Emissions-Spektroskopie*. Diplomarbeit, Universität Konstanz (2007).
- [Nov04] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, und A. A. Firsov. *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*. Science **306**, (2004) 666.

- [O’C02] M. J. O’Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman, und R. E. Smalley. *Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes*. Science **297**, (2002) 593.
- [OC08] M. Oron-Carl und R. Krupke. *Raman Spectroscopic Evidence for Hot-Phonon Generation in Electrically Biased Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. Lett. **100**, (2008) 127401.
- [Ohl97] M. Ohler, J. Baruchel, A. W. Moore, Ph. Galez, und A. Freund. *Direct Observation of Mosaic Blocks in Highly Oriented Pyrolytic Graphite*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **129**, (1997) 257.
- [Ouy01] M. Ouyang, J.-L. Huang, C. L. Cheung, und C. M. Lieber. *Energy gaps in “Metallic” Single-Walled Carbon Nanotubes*. Science **292**, (2001) 702.
- [Pal85] E. D. Palik (Hg.). *Handbook of Optical Constants of Solids I*. Academic Press, 1985.
- [Pal91] E. D. Palik (Hg.). *Handbook of Optical Constants of Solids II*. Academic Press, 1991.
- [Par07] P. Parkinson, J. Lloyd-Hughes, Q. Gao, H. H. Tan, C. Jagadish, M. B. Johnston, und L. M. Herz. *Transient Terahertz Conductivity of GaAs Nanowires*. Nano Lett. **7**, (2007) 2162.
- [Ped03] T. G. Pedersen. *Analytic Calculation of the Optical Properties of Graphite*. Phys. Rev. B **67**, (2003) 113106.
- [Pei35] R. E. Peierls. *Quelques propriétés typiques des corps solides*. Ann. I. H. Poincaré **5**, (1935) 177.
- [Per06] L. Perfetti, T. Kampfrath, F. Schapper, A. Hagen, T. Hertel, C. M. Aguirre, P. Desjardins, R. Martel, C. Frischkorn, und M. Wolf. *Ultrafast Dynamics of Delocalized and Localized Electrons in Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. Lett. **96**, (2006) 027401.
- [Pis04] S. Piscanec, M. Lazzeri, F. Mauri, A. C. Ferrari, und J. Robertson. *Kohn Anomalies and Electron-Phonon Interactions in Graphite*. Phys. Rev. Lett. **93**, (2004) 185503.
- [Pla01] P. C. M. Planken, H.-K. Nienhuys, H. J. Bakker, und T. Wenckebach. *Measurement and calculation of the orientation dependence of Terahertz pulse detection in ZnTe*. J. Opt. Soc. Am. B **18**, (2001) 313.
- [Pou76] Poulet und J. P. Mathieu. *Vibration Spectra and Symmetry of Crystals*, Gordon and Breach, New York - London - Paris, 1976.
- [Pri91] C. Priester und M. Lannoo. *Analog of the $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ Theory for a Localized-Orbital Description of the Band Structure of Zinc-Blende-Structure Semiconductors*. Phys. Rev. B **44**, (1991) 10559.

- [Rei89] K. Reimann und K. Syassen. *Raman scattering and photoluminescence in Cu_2O under hydrostatic pressure*. Phys. Rev. B **39**, (1989) 11113.
- [Rei03] K. Reimann, R. P. Smith, A. M. Weiner, T. Elsaesser T, und M. Woerner. *Direct Field-Resolved Detection of Terahertz Transients with Amplitudes of Megavolts per Centimeter*. Opt. Lett. **28**, (2003) 471.
- [Ren09] L. Ren, C. L. Pint, L. G. Booshehri, W. D. Rice, X. Wang, D. J. Hilton, K. Takeya, I. Kawayama, M. Tonouchi, R. H. Hauge, und J. Kono. *Carbon Nanotube Terahertz Polarizer*. Nano Lett. **9**, (2009) 2610.
- [Rub05] H.-G. Rubahn und F. Balzer. *Laseranwendungen an harten und weichen Oberflächen*. Vieweg und Teubner Verlag, 2005.
- [Rui97] E. Ruiza, S. Alvarez, P. Alemany, und R. A Evarestov. *Electronic structure and properties of Cu_2O* . Phys. Rev. B **56**, (1997) 7189.
- [Ruz00] B. Ruzicka, L. Degiorgi, R. Gaal, L. Thien-Nga, R. Bacsa, J.-P. Salvetat, und L. Forró. *Optical and dc conductivity study of potassium-doped single-walled carbon nanotube films*. Phys. Rev. B **61**, (2000) R2468.
- [Sai98] R. Saito, G. Dresselhaus, und M. S. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, London, 1998.
- [Sch26] E. Schrödinger. *Der stetige Übergang von der Mikro- zur Makromechanik*. Die Naturwissenschaften **14**, (1926) 664.
- [Sch02] W. Schäfer und A. Kirfel. *Neutron powder diffraction study of the thermal expansion of cuprite*. Appl. Phys. A **74**, (2002) 1010.
- [Sch05a] F. Schapper. *THz-Spektroskopie von Graphit und Erzeugung geformter Laserpulse im mittleren Infrarot*. Diplomarbeit, Freie Universität Berlin (2005).
- [Sch05b] M. Schellekens, R. Hoppeler, A. Perrin, J. V. Gomes, D. Boiron, A. Aspect, und C. I. Westbrook. *Hanbury Brown Twiss effect for ultracold quantum gases*. Science **310**, (2005) 5748.
- [Sch08] M. Scheuch. *Ladungsträgerdynamik in hochkorrelierten Elektronensysteme untersucht mit zeitaufgelöster THz-Spektroskopie*. Diplomarbeit, Freie Universität Berlin (2008).
- [Sco67] J. F. Scott und S. P. S. Porto. *Longitudinal and Transverse Optical Lattice Vibrations in Quartz*. Phys. Rev. **161**, (1967) 903.
- [Seg08] D. Segal. *Nonlinear thermal control in an N-terminal junction*. Phys. Rev. E **77**, (2008) 021103.
- [Sei90] K. Seibert, G. C. Cho, W. Kütt, H. Kurz, D. H. Reitze, J. I. Dadap, H. Ahn, M. C. Downer, und A. M. Malvezzi. *Femtosecond Carrier Dynamics in Graphite*. Phys. Rev. B **42**, (1990) 2842.

- [Sha99] J. Shah. *Ultrafast Spectroscopy of Semiconductors and Semiconductor Nanostructures*. Springer, 1999.
- [She05] C.-X. Sheng, Z. V. Vardeny, A. B. Dalton, and R. H. Baughman. *Exciton Dynamics in Single-Walled Carbon Nanotubes: Transient Photoinduced Dichroism and Polarized Emission*. Phys. Rev. B **71**, (2005) 125427.
- [Shi05] N. Shi und R. Ramprasad. *Dielectric properties of ultrathin SiO₂ slabs*. Appl. Phys. Lett. **87**, (2005) 262102.
- [Shy02] F. L. Shyu und M. F. Lin. *Electronic and Optical Properties of Narrow-Gap Carbon Nanotubes*. J. Phys. Soc. Jpn. **71**, (2002) 1820.
- [Slo58] J. C. Slonczewski und P. R. Weiss. *Band Structure of Graphite*. Phys. Rev. **109**, (1958) 272.
- [Spa04] C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi, L. X. Benedict, und S. G. Louie. *Quasiparticle Energies, Excitonic Effects and Optical Absorption Spectra of Small-Diameter Single-Walled Carbon Nanotubes*. Appl. Phys. A **78**, (2004) 1129.
- [Ste02] T. E. Stevens, J. Kuhl, und R. Merlin. *Coherent phonon generation and the two stimulated Raman tensors*. Phys. Rev. B **65**, (2002) 144304.
- [Ste08] J. T. Steiner, M. Kira, und S. W. Koch. *Optical nonlinearities and Rabi flopping of an exciton population in a semiconductor interacting with strong terahertz fields*. Phys. Rev. B **77**, (2008) 165308.
- [Str93] D. Strauch und B. Dorner. *Lattice dynamics of α -quartz: I. Experiment*. J. Phys.: Condens. Matter **5**, (1993) 6149.
- [Suz04] S. Suzuki, Y. Watanabe, Y. Homma, S.-Y. Fukuba, S. Heun, und A. Locatelli. *Work functions of individual single-walled carbon nanotubes*. Appl. Phys. Lett. **85**, (2004) 124.
- [Tan98] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, und C. Dekker. *Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube*. Nature **393**, (1998) 49.
- [Ött05] A. Öttl, S. Ritter, M. Köhl, und T. Esslinger. *Correlations and Counting Statistics of an Atom Laser*. Phys Rev Lett **95**, (2005) 090404.
- [Uga99] A. Ugawa, A. G. Rinzler, und D. B. Tanner. *Far-Infrared Gaps in Single-Wall Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. B **60**, (1999) R11305.
- [Uih81] C. Uihlein, D. Fröhlich, und R. Kenklies. *Investigation of exciton ifne structure in Cu₂O*. Phys. Rev. B **23**, (1981) 2731.
- [Val77] L. Valenta und E. Jäger. *Vorlesungen über Festkörpertheorie*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1977.
- [vB72] R. von Baltz und W. Escher. *Quantum Theory of Free Carrier Absorption*. Phys. Status Solidi B **51**, (1972) 499.

- [Wal47] P. R. Wallace. *The Band Theory of Graphite*. Phys. Rev. **71**, (1947) 622.
- [Wan37] G. H. Wannier. *The Structure of Electronic Excitation Levels in Insulating Crystals*. Physical Review **52**, (1937) 191.
- [Wan04] F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, and T. F. Heinz. *Time-Resolved Fluorescence of Carbon Nanotubes and Its Implication for Radiative Lifetimes*. Phys. Rev. Lett. **92**, (2004) 177401.
- [Wan05] F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, and T. F. Heinz. *The Optical Resonances in Carbon Nanotubes Arise from Excitons*. Science **308**, (2005) 838.
- [Wan07] L. Wang und B. Li. *Thermal Logic Gates: Computation with Phonons*. Phys. Rev. Lett. **99**, (2007) 177208.
- [Wan08] L. Wang und B. Li. *Thermal Memory: A Storage of Phononic Information*. Phys. Rev. Lett. **101**, (2008) 267203.
- [Wef98] M. M. Wefers, H. Kawashima, und K. A. Nelson. *Optical control over two-dimensional lattice vibrational trajectories in crystalline quartz*. Journal of Chemical Physics **108**, (1998) 10248.
- [Whi98] C. T. White und T. N. Todorov. *Carbon nanotubes as long ballistic conductors*. Nature **393**, (1998) 240.
- [Wu96] Q. Wu und X.-C.-Zhang. *Ultrafast electro-optic field sensor*. Appl. Phys. Lett. **68**, (1996) 1604.
- [Yao00] Z. Yao, C. L. Kane, und C. Dekker. *High-Field Electrical Transport in Single-Wall Carbon Nanotubes*. Phys. Rev. Lett. **84**, (2000) 2941.
- [Yeh88] P. Yeh. *Optical Waves in Layered Media*. Wiley, 1988.
- [Yos07] K. Yoshioka, T. Ideguchi, und M. Kuwata-Gonokami. *Laser-based continuous-wave excitonic Lyman spectroscopy in Cu₂O*. Phys. Rev. B **76**, (2007) 033204.
- [Zho00] C. Zhou, J. Kong, und H. Dai. *Intrinsic Electrical Properties of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes with Small Band Gaps*. Phys. Rev. Lett. **84**, (2000) 5607.
- [Zim72] J. M. Ziman. *Electron and Phonons*. Oxford Univerity Press, London, 1972.
- [Zim87] R. Zimmermann. *Many-Particle Theory of Highly Excited Semiconductors, Band 18 der Reihe Teubner-Texte zur Physik*. BSB Teubner, Berlin, 1987.

Veröffentlichung

T. Kampfrath, L. Perfetti, K. v. Volkmann, C. M. Aguirre, P. Desjardins, R. Matel, C. Frischkorn, and M. Wolf. *Optical response of single-wall carbon nanotube sheets in the far-infrared spectral range from 1 to 40 THz*. Physica Status Solidi (B), **244**, 3950 (2007).

T. Kampfrath, K. v. Volkmann, C. M. Aguirre, P. Desjardins, R. Matel, M. Krenz, C. Frischkorn, M. Wolf und L. Perfetti. *Mechanism of the Far-Infrared Absorption of Carbon-Nanotube Films* Physical Review Letters, **101**, 267403 (2008)

S. Leinß, T. Kampfrath, K. v. Volkmann, B. A. Schmid, D. Fröhlich, M. Wolf, R. A. Kaindl, A. Leitenstorfer und R. Huber. *THz quantum optics with dark excitons in Cu₂O: from stimulated emission to nonlinear population control*, Physica Status Solidi (C), **6**, 156, (2009)

S. Leinß, T. Kampfrath, K. v. Volkmann, M. Wolf, J. T. Steiner, M. Kira, S. Koch, A. Leitenstorfer und R. Huber. *Terahertz Coherent Control of Optically Dark Paraexcitons in Cu₂O* Physical Review Letters **101**, 246401, (2008)

In Vorbereitung

K. v. Volkmann, A. Grujic, M. Krenz, T. Kampfrath, C. Frischkorn und M. Wolf. *Ultrafast dynamics of coherent optical phonons in α -Quartz*. Physical Review B.

K. v. Volkmann, C. Frischkorn, M. Wolf und T. Kampfrath. *Fast low-noise waveform scanning in pump-probe experiments driven by kilohertz amplified laser systems: Application to terahertz spectroscopy*. Review of Scientific Instruments.

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Bei Martin Wolf für die Gelegenheit zur Mitarbeit in seiner Arbeitsgruppe, für die hervorragende Ausstattung, die schöne Stimmung in der Arbeitsgruppe, sein anspornendes Interesse und seine zuverlässige Unterstützung. Ich habe mich hier stets wohl gefühlt.

Bei Herrn Schwentner für die Bereitschaft Zweitgutachter dieser Arbeit zu sein.

Bei Tobias Kampfrath für die exzellente Betreuung, für viele neue Ideen und die hervorragende konstruktive Kritik der wissenschaftlichen Arbeit.

Bei Christian Frischkorn für den Freiraum bei der Arbeit, für die Ruhe und den Gleichmut bei Problemen und für das gründliche korrigieren dieser Arbeit.

Bei Martin Scheuch für die schöne Zusammenarbeit im Labor und den unglaublichen Einsatz als Erstkorrektor.

Bei Rupert Huber und Silvan Leinß für ihre erstklassige Kooperation und die spannenden gemeinsamen Messungen.

Bei Marcel Krenz für seine Hilfe bei Laserproblemen oder sonstigen technischen Widrigkeiten des Laboralltags.

Bei Dietgard Mallwitz für ihre große Hilfe bei sämtlichen bürokratischen Belangen.

Bei Peter West für ungezählte und prompte Hilfen bei technischen und organisatorischen Fragen aller Art.

Bei Herrn Sölle (HU Berlin) für hervorragend polierte Substrate und Detektionskristalle.

Bei den Mitarbeitern der Mechanik-Werkstatt, stellvertretend Detlef Müller, für die Erstellung zahlreicher mechanischer Bauteile sowie

bei Herrn Prüfer für die hervorragend ausgestattete und gepflegte Studentenwerkstatt.

Bei meinen Eltern Beate und Tassilo v.Volkmann für ihre stete und vorbehaltlose Unterstützung und für unzählige, richtig gesetzte Kommas.

Bei Mirjam für die Unterstützung zu Hause und dafür, dass ich nicht zur Labormaus mutiert bin.