

Freie Universität Berlin  
Fachbereich Physik

# THz-Spektroskopie von Graphit und Erzeugung geformter Laserpulse im mittleren Infrarot

Diplomarbeit



Florian Schapper

Februar 2005

Diese Arbeit entstand in der Arbeitsgruppe von  
Prof. Dr. M. Wolf an der Freien Universität Berlin.

Berlin, im Februar 2005

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen I: Nichtlineare Optik</b>	<b>5</b>
2.1	Nichtlineare Wellengleichung . . . . .	5
2.1.1	Lineare Antwort . . . . .	6
2.1.2	Nichtlineare Antwort 2. Ordnung . . . . .	6
2.1.3	THz-Erzeugung durch DFG . . . . .	8
2.1.4	THz-Detektion durch SFG und DFG: Elektro-optischer Effekt . . . . .	8
2.2	Quantitative Beschreibung der Differenzfrequenzerzeugung . . . . .	9
2.3	Phase-matching . . . . .	12
2.4	Eigenschaften von GaSe . . . . .	14
2.5	Detektion der THz-Strahlung . . . . .	15
2.5.1	Elektro-optischer Effekt . . . . .	16
2.5.2	Detektorantwortfunktion . . . . .	16
<b>3</b>	<b>Theoretische Grundlagen II: Dielektrische Funktion</b>	<b>21</b>
3.1	Makroskopische Interpretation . . . . .	21
3.2	Mikroskopische Interpretation . . . . .	22
3.2.1	Klassische phänomenologische Beschreibung . . . . .	22
3.2.2	Quantenmechanische Theorie . . . . .	24
3.3	Eigenschaften von Graphit . . . . .	26
3.3.1	Gitterstruktur . . . . .	27
3.3.2	Elektronische Struktur . . . . .	28
3.3.3	Slonczewski-Weiss-McClure-Modell . . . . .	29
<b>4</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>33</b>
4.1	Lasersysteme . . . . .	33
4.1.1	fs-Titan-Saphir-Oszillator . . . . .	33
4.1.2	kHz-Verstärkersystem . . . . .	35
4.2	Dazzler . . . . .	37
4.3	Kryostat . . . . .	38
4.4	Versuchsaufbau . . . . .	39

<b>5</b>	<b>Ergebnisse I: Messungen an HOPG</b>	<b>45</b>
5.1	Probenpräparation und -charakterisierung . . . . .	45
5.2	Phasensensitivität . . . . .	46
5.3	Vorbereitende Messungen . . . . .	47
5.4	Messung der statischen dielektrischen Funktion . . . . .	48
5.4.1	Prinzip . . . . .	49
5.4.2	Dünnschichtformel . . . . .	50
5.5	Messungen bei Raumtemperatur . . . . .	51
5.5.1	Messungen im Bereich von 1 bis 3 THz . . . . .	51
5.5.2	Messungen im Bereich von 8 bis 30 THz . . . . .	53
5.6	Messungen bei tiefen Temperaturen . . . . .	55
5.7	Zeitaufgelöste Pump-Probe-Spektroskopie an Graphit . . . . .	58
5.8	Ausblick . . . . .	62
<b>6</b>	<b>Ergebnisse II: Pulse-Shaping</b>	<b>63</b>
6.1	Voraussetzungen . . . . .	63
6.2	Simulation der THz-Erzeugung . . . . .	65
6.3	Erzeugung geformter THz-Pulse . . . . .	66
6.3.1	Optimierung der THz-Erzeugung . . . . .	66
6.3.2	Doppelpulse . . . . .	67
6.3.3	Schmalbandige THz-Pulse mit wählbarer Zentralfrequenz . . . . .	68
6.3.4	Ausblenden von Frequenzbereichen . . . . .	70
6.3.5	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	70
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>73</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Verfügbarkeit von Laserquellen, die im Pulsbetrieb Spitzenfeldstärken von mehreren  $10^7$  V/cm mit ultrakurzen Pulsdauern im Bereich einiger Femtosekunden ( $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$ ) erreichen, hat in den letzten Jahren zu vielfältigen neuen Anwendungsmöglichkeiten geführt. Darunter befindet sich auch die sogenannte THz-Spektroskopie ( $1 \text{ THz} = 10^{12} \text{ Hz}$ ), die spektroskopische Untersuchungen im mittleren (MIR) und fernen Infrarot (FIR) ermöglicht. Ausgenutzt wird dabei die Möglichkeit, in einem nichtlinearen Kristall mittels Differenzfrequenzmischung aus dem breiten Spektrum eines ultrakurzen nahinfraroten (NIR) Laserpulses kohärent niederfrequente elektromagnetische Strahlung zu erzeugen. Die Zentralfrequenz der so gewonnenen FIR- und MIR-Pulse bewegt sich zwischen 1 und 40 THz, was Wellenlängen von 7.5 bis 300  $\mu\text{m}$  und Photonenenergien von 4.1 bis 160 meV entspricht [1].

Vor der Verfügbarkeit ultrakurzer Laserpulse war dieser Frequenzbereich nur schwer zugänglich. So existierten insbesondere keine kohärenten THz-Strahlungsquellen und keine rauscharmen Detektoren, denn eine Umgebung mit Raumtemperatur strahlt breitbandige thermische Strahlung um 6 THz ab, was zu einem starken Hintergrundsignal führt. Dabei gibt es im genannten Spektralbereich viele interessante Elementaranregungen physikalischer Systeme, wie beispielsweise

- weiche Molekülschwingungen (die sogenannten „fingerprint“-Schwingungen in komplexen Molekülen), härtere Phononenmoden,
- innere Anregungen von gebundenen Elektron-Loch-Paaren (Exzitonen) in Festkörpern,
- oder optische Übergänge von Elektronen in der Nähe der Fermifläche. Diese Elektronen sind für viele Festkörpereigenschaften, wie z.B. die Leitfähigkeit von Metallen und Halbmetallen zuständig. Mit der THz-Spektroskopie können also Transporteigenschaften untersucht werden.

Ein weiterer Vorteil der eingesetzten THz-Spektroskopie-Technik ist die Möglichkeit, mit Hilfe des elektro-optischen Effekts das *elektrische Feld* der THz-Strahlung zu detektieren [2]. Im Gegensatz zu bisher durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen im MIR und FIR kann also sowohl der Real- als auch der Imaginärteil der dielektrischen

Funktion einer Probe experimentell bestimmt werden. Eine in der konventionellen IR-Spektroskopie übliche Kramers-Kronig-Transformation ist somit nicht nötig.

Zusätzliche Qualitäten gewinnt dieses Verfahren durch die Ausnutzung der kurzen Pulsdauern. Die mittels Differenzfrequenzmischung erzeugten THz-Pulse haben Pulsdauern bis hinunter zu 100 fs. Regt man eine Probe mittels eines ultrakurzen nahinfraroten oder sichtbaren Laserpulses an, so kann ihre Antwort im mittleren und fernen Infrarot mit Hilfe eines nachfolgenden THz-Pulses zeitaufgelöst abgefragt werden. Diese Pump-Probe-Technik wird auch als „time-resolved THz-spectroscopy“ (TRTS) bezeichnet. Mit ihr wurde bereits die Ladungsträgerdynamik in Halbleitern [3], Isolatoren [4] und Supraleitern [5] untersucht.

Bisher wurden jedoch noch keine zeitaufgelösten spektroskopischen Messungen an einem Halbmetall im mittleren und fernen Infrarot vorgenommen. Gegenstand dieser Arbeit ist daher das Halbmetall Graphit, welches schon seit Jahrzehnten intensiv erforscht wird [6]. Gerade durch seine Verwandtschaft mit Kohlenstoff-Nanoröhrchen und den Buckminster-Fullerenen ist es in den letzten Jahren erneut in den Fokus der Forschung gelangt. Erst kürzlich wurde an dünnen Graphitfilmen der elektrische Feld-Effekt demonstriert, was möglicherweise zu Anwendungen von Graphit in der Mikro- und Nanoelektrik führen kann [7]. Daher ist es von großem Interesse, die elektrischen Eigenschaften von Graphit detailliert zu untersuchen.

In dieser Arbeit wird die dielektrische Funktion von Graphit bei Temperaturen zwischen 80 und 300 K bestimmt und mit theoretischen Modellen verglichen. Alle dafür erforderlichen Messungen und Auswertungen wurden im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt. Ebenso wurde der für die Messungen bei tiefen Temperaturen benötigte Kryostat im Rahmen dieser Arbeit an die Bedürfnisse einer Transmissionsmessung im THz-Bereich angepasst und in ein bestehendes THz-Spektrometer integriert. Es wurden außerdem zeitaufgelöste VIS-Pump-THz-Probe-Messungen zur Untersuchung der Ladungsträgerdynamik von HOPG durchgeführt.

Eine weitere Fragestellung, mit der sich diese Arbeit beschäftigt, ist die Formbarkeit der THz-Pulse. Es ist für viele Anwendungen wünschenswert, Pulse mit gezielt wählbaren spektralen Eigenschaften zu erzeugen. Beispiele hierfür sind die Erzeugung besonders schmalbandiger Pulse, Pulse, mit wählbarer Zentralfrequenz oder auch Pulse, bei denen gezielt Frequenzbereiche ausgeblendet werden können. Als Fernziel dieser Bemühungen ist die kohärente Kontrolle quantenmechanischer Systeme [8] anzusehen, bei der das System durch Einwirkung geeignet geformter Pulse von einem quantenmechanischen Ausgangszustand in einen gewünschten Zielzustand gebracht wird. Paradebeispiel ist die Steuerung chemischer Reaktionen, um gezielt einen bestimmten Reaktionspfad zu beschreiten und damit das gewünschte Reaktionsprodukt zu erzeugen.

Zur Erzeugung der geformten THz-Pulse werden in dieser Arbeit die nahinfraroten Erzeugungspulse mittels eines akusto-optischen Modulators [9] geformt. Zu diesem Zweck wurde im Rahmen dieser Arbeit ein THz-Spektrometer für verstärkte fs-Pulse aufge-

baut, das die Erzeugung und Detektion geformter THz-Pulse ermöglicht. Dieses THz-Spektrometer ist so aufgebaut, dass es in Zukunft im Prinzip auch für Reflektionsmessungen eingesetzt werden kann. Ein Formalismus, der die Simulation des Erzeugungsprozesses ermöglicht, wird beschrieben.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt: Zunächst wird ausgehend von der nichtlinearen Wellengleichung ein Formalismus hergeleitet, der sowohl die Erzeugung als auch die Detektion der THz-Strahlung beschreibt. Es wird eine Einführung in die Theorie der optischen Eigenschaften von Materie gegeben. Zudem werden die wichtigsten Eigenschaften von Graphit vorgestellt, die unter anderem die Berechnung der Bandstruktur von Graphit erlauben. Im nachfolgenden Kapitel wird dann die Funktionsweise der Lasersysteme (Oszillator und Verstärkersystem) erläutert, die zur Erzeugung und Detektion der THz-Strahlung eingesetzt werden. Die Funktionsweise des Pulsformers wird ebenso erläutert wie die des Kryostaten. Das Kapitel schließt mit der Beschreibung des THz-Spektrometers. Im ersten Ergebnisteil werden die Messungen an HOPG vorgestellt. Ein einfaches Bild zum Verständnis der Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Funktion wird ebenso dargestellt wie erste Ergebnisse der zeitaufgelösten Messungen. Im zweiten Ergebnisteil werden die erzeugten geformten THz-Pulse dargestellt und ein Vergleich mit den berechneten Pulsen gegeben. Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung.



# Kapitel 2

## Theoretische Grundlagen I: Nichtlineare Optik

Die in dieser Diplomarbeit durchgeführten Experimente basieren auf nichtlinearen optischen Effekten, die gepulste Laserstrahlung aufgrund ihrer hohen Spitzenintensitäten in Materie hervorrufen kann. So beschäftigt sich diese Arbeit mit der Erzeugung und Anwendung von elektromagnetischer Strahlung im Frequenzbereich von ungefähr 1 bis 40 THz, was Wellenlängen von 8 bis 300  $\mu\text{m}$  entspricht. Erzeugt wird diese Strahlung durch Differenzfrequenzmischung nahinfraroter Laserpulse in einem nichtlinearen Kristall. Im folgenden sollen nun die zugrundeliegenden physikalischen Zusammenhänge erläutert werden. Im weiteren wird dann – ausgehend von den Maxwell-Gleichungen – ein Formalismus beschrieben, der die Simulation der Spektren der erzeugten THz-Strahlung ebenso ermöglicht wie die Beschreibung der Detektion der THz-Strahlung mit Hilfe des elektro-optischen Effekts.

### 2.1 Nichtlineare Wellengleichung

Aus den Maxwell-Gleichungen lässt sich eine Wellengleichung ableiten, die das makroskopische elektrische Feld  $\mathbf{E}(\mathbf{x}, t)$  in Materie beschreibt [10]. Sie besitzt im cgs-System, das – wenn nicht anders erwähnt – immer Anwendung finden soll, folgende Form:

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E} = -\frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2}. \quad (2.1)$$

Hierbei ist  $\mathbf{x}$  die Ortskoordinate des elektrischen Feldes,  $t$  die Zeit und  $\mathbf{P}(\mathbf{x}, t)$  die Polarisation der Materie, die vom elektrischen Feld  $\mathbf{E}(\mathbf{x}, t)$  induziert wird. Gleichung (2.1) hat die Form einer von  $\mathbf{P}$  getriebenen Wellengleichung.

Das Vakuum ist nicht polarisierbar, dort ist also  $\mathbf{P} = 0$ . In Materie hängt die Polarisation in der Regel kompliziert vom makroskopischen elektrischen Feld  $\mathbf{E}$  ab. Ist  $\mathbf{E}$  jedoch klein im Vergleich zu den mikroskopischen Feldern der ungestörten Materie, deren Größenordnung (MKSA-System)

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{(1\text{\AA})^2} \sim 10^9 \frac{\text{V}}{\text{cm}} \quad (2.2)$$

beträgt, so lässt sich  $\mathbf{P}$  in eine Potenzreihe bzgl.  $\mathbf{E}$  entwickeln:

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^{(0)} + \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(2)} + \dots \quad (2.3)$$

Dabei ist  $\mathbf{P}^{(j)}$  ein Ausdruck  $j$ -ter Ordnung in  $\mathbf{E}$ . Die Wellengleichung (2.1) wird damit zu einer komplizierten nichtlinearen partiellen Differentialgleichung.

Die weitere Beschreibung der Zusammenhänge soll nun im Frequenzraum stattfinden, wobei wir uns auf Effekte in höchstens quadratischer Ordnung in  $\mathbf{E}$  beschränken. Üblicherweise werden noch zwei Annahmen gemacht: 1.) Das Medium antwortet räumlich lokal, d.h. zur Polarisation am Ort  $\mathbf{x}$  trägt nur das Feld am selben Ort  $\mathbf{x}$  bei. 2.) Das Medium ist homogen in der Zeit, d.h. kein Zeitpunkt ist gegenüber einem anderen ausgezeichnet.

Ohne äußeres Feld gibt es keine induzierte Polarisation, daher ist  $\mathbf{P}^{(0)} = 0$ .

### 2.1.1 Lineare Antwort

Im Falle der linearen Antwort der Materie ist die erzeugte Polarisation  $\mathbf{P}^{(1)}$  proportional zum angelegten Feld,

$$\mathbf{P}^{(1)}(\omega) = \chi^{(1)}(\omega) \cdot \mathbf{E}(\omega), \quad (2.4)$$

wobei alle von der Kreisfrequenz  $\omega$  abhängigen Größen als Fouriertransformierte der entsprechenden Größen im  $t$ -Raum zu verstehen sind. Die Proportionalitätskonstante  $\chi^{(1)}$  ist ein Tensor zweiter Stufe und wird als lineare dielektrische Suszeptibilität bezeichnet. Die Wellengleichung (2.1) wird damit eine lineare, homogene Differentialgleichung. Sie beschreibt die gesamte lineare Optik. Es ist zu bemerken, dass keine neuen Frequenzen erzeugt werden: Die Polarisation bei einer Frequenz  $\omega$  wird nur vom elektrischen Feld der Frequenz  $\omega$  erzeugt. Gebräuchlicher als die lineare Suszeptibilität  $\chi^{(1)}$  ist die dielektrische Funktion

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\chi^{(1)} \quad (2.5)$$

oder der Brechungsindex

$$n = \sqrt{\varepsilon}. \quad (2.6)$$

### 2.1.2 Nichtlineare Antwort 2. Ordnung

Kommen gepulste Laserquellen zum Einsatz, deren Spitzenfeldstärken mehrere  $10^7$  V/cm erreichen können, kann im allgemeinen nicht mehr mit einer linearen Antwort der Materie gerechnet werden. Beschränkt man sich auf Effekte, die quadratisch in  $\mathbf{E}$  gehen, kann die Polarisation geschrieben werden als

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(2)}. \quad (2.7)$$

Eine Fouriertransformation der Wellengleichung (2.1) sowie Einsetzen von (2.7) und (2.4) liefern dann

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon \mathbf{E} = \frac{4\pi\omega^2}{c^2} \mathbf{P}^{(2)}. \quad (2.8)$$

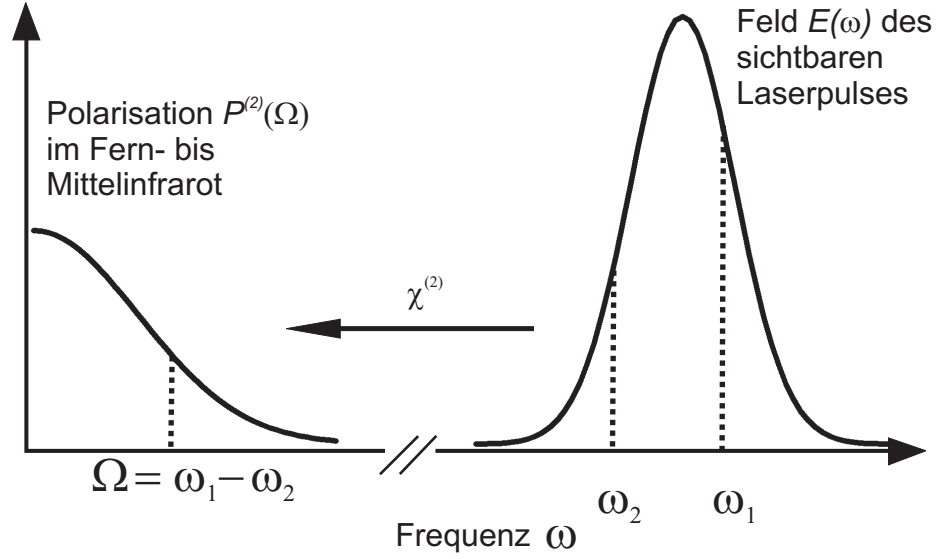


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Erzeugung der nichtlinearen Polarisation mit der Frequenz  $\Omega$  aus zwei beliebigen Fourierkomponenten  $\omega_1$  und  $\omega_2$  des Laserspektrums

Die nichtlineare Polarisation zweiter Ordnung  $\mathbf{P}^{(2)}$  kann als zusätzliche Quelle von  $\mathbf{E}$  aufgefasst werden. Im Fourierraum gilt für die  $i$ -te Komponente der Polarisation zweiter Ordnung

$$P_i^{(2)}(\omega) = \sum_{jk} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_1 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega_2 \chi_{ijk}^{(2)}(\omega, \omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) \quad (2.9)$$

mit der Abkürzung

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega, \omega_1, \omega_2) = \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_1, \omega_2) \delta(\omega - [\omega_1 + \omega_2]). \quad (2.10)$$

Hierbei ist  $\chi^{(2)}$  der materialabhängige Suszeptibilitätstensor dritter Stufe. Es ist anzumerken, dass  $\mathbf{P}^{(2)}$  in inversionssymmetrischen Medien verschwindet, da dort  $\chi^{(2)} = 0$  ist. Die  $\delta$ -Funktion in (2.10) sorgt für Energieerhaltung: Im Photonenbild werden bei der vorliegenden Drei-Wellen-Wechselwirkung formal zwei Photonen  $\hbar\omega_1$  und  $\hbar\omega_2$  in den Kristall eingestrahlt und ein Photon  $\hbar\omega$  wieder abgestrahlt. Dabei muss Energieerhaltung  $\hbar\omega = \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2$  gelten.

Die linke Seite der Wellengleichung (2.8) beschreibt nun die Ausbreitung von Strahlung der Frequenz  $\omega$ , die wegen der nichtlinearen Polarisation (2.9) auf der rechten Seite der Wellengleichung auch Quellen hat, die von anderen Frequenzkomponenten  $E(\omega_1)$  und  $E(\omega_2)$  mit  $\omega = \omega_1 + \omega_2$  stammen: Im Gegensatz zur linearen Optik werden also neue Frequenzen erzeugt.

Es ist praktisch, nur positive Frequenzen  $\omega, \omega_1, \omega_2 > 0$  zuzulassen. Aufteilen der Integrale in Gleichung (2.9) nach  $\int_{-\infty}^{\infty} = \int_{-\infty}^0 + \int_0^{\infty}$ , Umordnen sowie Ausnutzen von

Symmetrieoperationen [10] liefert dann

$$P_i^{(2)}(\omega) = 2 \sum_{jk} \iint_{\omega_1 > \omega_2 > 0} d\omega_1 d\omega_2 \left[ \underbrace{\chi_{ijk}^{(2)}(\omega, \omega_1, \omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2)}_{\text{SFG}} + \underbrace{\chi_{ijk}^{(2)}(\omega, \omega_1, -\omega_2) E_j(\omega_1) E_k^*(\omega_2)}_{\text{DFG}} \right]. \quad (2.11)$$

Bei dem Ausdruck SFG in Gleichung (2.11) handelt es sich um die Anteile der Polarisation, die die Summenfrequenzbildung (SFG: „sum-frequency generation“) beschreiben, denn für die erzeugte Frequenz gilt  $\omega = \omega_1 + \omega_2 > 0$ .

Der Ausdruck DFG beschreibt die Differenzfrequenzerzeugung (DFG: „difference-frequency generation“). Es ist  $\omega = \omega_1 - \omega_2 > 0$ .

Die verschiedenen Polarisationsanteile können nun ausgenutzt werden, um THz-Strahlung zu erzeugen und sie auch zu detektieren.

### 2.1.3 THz-Erzeugung durch DFG

Die DFG ist eine Möglichkeit zur Erzeugung kleiner Frequenzen (großer Wellenlängen). So erzeugen zwei aus dem sichtbaren Spektrum beliebig ausgewählte Frequenzen  $\omega_1$  und  $\omega_2$  im Kristall unter anderem eine nichtlineare Polarisation bei der Differenzfrequenz  $\Omega = \omega_1 - \omega_2$  (siehe Abb. 2.1).

Weiterhin tragen alle anderen Frequenzpaare mit Abstand  $\Omega$  kohärent zur nichtlinearen Polarisation bei  $\Omega$  bei. Voraussetzung für die Erzeugung breitbandiger THz-Pulse ist daher ein breites Frequenzspektrum des erzeugenden Lichtpulses, das mehrere 10 THz umfassen muss [11]. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Oszillatorpulsen beträgt die spektrale Breite der Pulse 100 nm bei einer Zentralwellenlänge von 780 nm. Somit ist unter idealen Bedingungen ein etwa 50 THz breites Differenzfrequenzspektrum erzeugbar.

Sind also  $\omega_1$  und  $\omega_2$  Frequenzen im Sichtbaren, dann ist  $\Omega := \omega = \omega_1 - \omega_2$  eine Frequenz im THz-Bereich. Für die  $i$ -te Komponente der Polarisation  $\mathbf{P}^{\text{DFG}}$  der Differenzfrequenz kann dann nach Gleichung (2.11)

$$P_i^{\text{DFG}}(\Omega) = 2 \sum_{jk} \int_{\text{LS}} d\omega_2 \chi_{ijk}^{(2)}(\Omega, \omega_2, \omega_2 - \Omega) E_j(\omega_2) E_k^*(\omega_2 - \Omega) \quad (2.12)$$

geschrieben werden. Die Integration erfolgt dabei über das gesamte Laserspektrum LS. Diese nichtlineare Polarisation wird später verwendet werden, um die Erzeugung von THz-Strahlung mittels DFG zu simulieren.

### 2.1.4 THz-Detektion durch SFG und DFG: Elektro-optischer Effekt

Mit Hilfe der nichtlinearen Polarisation kann auch die Detektion der THz-Strahlung in einem nichtlinearen Kristall als Zusammenspiel von DFG und SFG verstanden werden. Propagieren sichtbares Licht und THz-Strahlung kollinear durch ein Medium mit

nichtverschwindender Suszeptibilität zweiter Ordnung, so ändert die THz-Strahlung effektiv den dielektrischen Tensor  $\chi^{(1)}$  und damit den Brechungsindex  $n$  des Mediums. Dies wird auch als linearer elektro-optischer Effekt oder Pockels-Effekt bezeichnet. Das sichtbare Licht „spürt“ also die THz-Strahlung, die so detektiert werden kann.

Formal lässt sich der elektro-optische Effekt wie folgt begründen. Sei  $\omega_1$  eine Frequenz im Sichtbaren,  $\omega_2 := \Omega$  eine Frequenz im THz-Bereich, dann liegt die Summen- bzw. Differenzfrequenz  $\omega = \omega_1 \pm \Omega$  ebenfalls im Sichtbaren. Entsprechend ergibt sich für die Polarisation

$$P_i^{(2)}(\omega) = 2 \sum_{jk} \int_{\text{MIR \& FIR}} d\Omega \left[ \chi_{ijk}^{(2)}(\omega, \omega - \Omega, \Omega) E_j(\omega - \Omega) E_k(\Omega) + \chi_{ijk}^{(2)}(\omega, \omega + \Omega, -\Omega) E_j(\omega + \Omega) E_k^*(\Omega) \right]. \quad (2.13)$$

Falls alle beteiligten THz-Frequenzen  $\Omega$  klein sind verglichen mit der Bandbreite der sichtbaren Pulse, d.h. falls  $E_j(\omega \pm \Omega) \approx E_j(\omega)$  ist, wird

$$P_i^{(1)}(\omega) + P_i^{(2)}(\omega) = \sum_j \varepsilon_{ij}^{\text{eff}} E_j(\omega) \quad (2.14)$$

mit dem effektiven dielektrischen Tensor

$$\varepsilon_{ij}^{\text{eff}}(\omega) = \varepsilon_{ij}(\omega) + 4\pi \cdot 2 \sum_k \int d\Omega \chi_{ijk}^{(2)}(\omega, \omega - \Omega, \Omega) E_k(\Omega) + \chi_{ijk}^{(2)}(\omega, \omega + \Omega, -\Omega) E_k^*(\Omega). \quad (2.15)$$

Dies beschreibt aber gerade den geänderten Brechungsindex, den der sichtbare Laserpuls  $\mathbf{E}(\omega)$  in Anwesenheit der THz-Strahlung  $\mathbf{E}(\Omega)$  erfährt.

## 2.2 Quantitative Beschreibung der Differenzfrequenzerzeugung

Im folgenden soll nun ein Formalismus für die quantitative Beschreibung der DFG hergeleitet werden, der die Simulation der Erzeugung von THz-Strahlung in einem nichtlinearen Kristall ermöglicht. Ein Ansatzpunkt ist hierbei die Annahme, dass die rechte Seite der Gleichung (2.8) als klein betrachtet werden kann. Das Problem kann dann störungstheoretisch behandelt werden [12]. In erster Ordnung Störungstheorie stimmt dieser Ansatz mit folgendem anschaulichen Bild überein (siehe Abbildung 2.2): Der sichtbare Laserpuls läuft den Gesetzen der linearen Optik gehorchend durch den Kristall und erzeugt über den  $\chi^{(2)}$ -DFG-Prozess an jeder Stelle einen elektrischen Dipol, der auf der THz-Frequenz  $\Omega$  abstrahlt. Die Aufsummierung der Strahlung aller Dipole ergibt dann das gesamte erzeugte THz-Feld. Hierzu werden zwei Annahmen gemacht:

1. Es wird angenommen, dass alle beteiligten Wellen in  $z$ -Richtung laufen. Quer zur Ausbreitungsrichtung wird die Ortsabhängigkeit von  $\mathbf{E}$  vernachlässigt, es ist also  $\partial_x \mathbf{E} = \partial_y \mathbf{E} = 0$ .

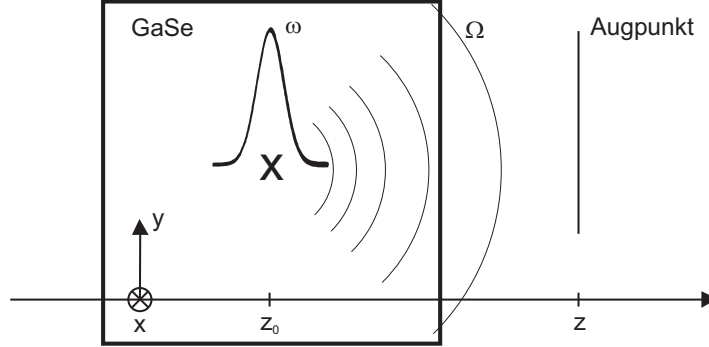


Abbildung 2.2: Anschauliches Bild der DFG: Ein NIR-Laserpuls der Frequenz  $\omega$  erzeugt einen Dipol an der Stelle  $z_0$ , der mit der Frequenz  $\Omega$  abstrahlt. Summation aller Dipole ergibt dann das makroskopische THz-Feld.

2. Der „Pump-“ oder Generationsstrahl wird durch die Erzeugung der THz-Strahlung nur unwesentlich geschwächt, d.h. die sogenannte „pump-depletion“ wird vernachlässigt.

Wir betrachten zunächst den Laserpuls, wie er in Abwesenheit nichtlinearer Effekte durch den Kristall propagiert. Da der verwendete Kristall, GaSe, doppelbrechend ist, hat man i.a. zwei fundamentale Wellen  $E_1$  und  $E_2$ , die in  $x$ - bzw.  $y$ -Richtung polarisiert sind und verschiedene Brechungsindizes  $n_1$  und  $n_2$  erfahren. Wir werden gleich sehen, dass diese zusätzliche Freiheit die effiziente Erzeugung von THz-Strahlung ermöglicht (vgl. mit Abschnitt 2.3). Ist  $E_{\text{inc}}$  das einfallende Laserfeld,  $t_{\text{v-GaSe}}$  der Transmissionskoeffizient der Grenzfläche Luft-GaSe, so gilt für die Felder  $E_1$  und  $E_2$  im Kristall

$$E_1 = E_{\text{inc},x}(\omega_1)t_{\text{v-GaSe}}(\omega_1)e^{ik_1z}, \quad (2.16)$$

$$E_2 = E_{\text{inc},y}(\omega_2)t_{\text{v-GaSe}}(\omega_2)e^{ik_2z} \quad (2.17)$$

mit den Wellenvektoren

$$k_1(\omega_1) = \frac{n_1(\omega_1)\omega_1}{c}, \quad k_2(\omega_2) = \frac{n_2(\omega_2)\omega_2}{c}. \quad (2.18)$$

Diese Laserstrahlen erzeugen dann durch den  $\chi^{(2)}$ -DFG-Prozess einen strahlenden Dipol am Ort  $z_0$ , der mit der Frequenz  $\Omega = |\omega_1 - \omega_2|$  und einer Stärke proportional zu  $\mathbf{P}^{(2)}(\Omega, z_0) \cdot \Omega^2/c^2$  abstrahlt. Ist  $z$  die Position des Beobachters außerhalb des Kristalls,  $t_{\text{GaSe-v}}$  der Transmissionskoeffizient von GaSe in Luft, so hat das Feld  $E_{\text{dip}}$  des Dipolstrahlers die Form einer eindimensionalen Kugelwelle,

$$E_{\text{dip}}(\Omega, z, z_0) \propto \frac{\Omega^2}{c^2} P^{\text{DFG}}(\Omega, z_0) \frac{e^{iK(\Omega)|z-z_0|}}{2iK(\Omega)} \cdot t_{\text{GaSe-v}}(\Omega) \quad (2.19)$$

mit dem Wellenvektor

$$K(\Omega) = \frac{N(\Omega)\Omega}{c}. \quad (2.20)$$

Dabei wurden Vielfachreflexionen vernachlässigt, da sie im detektierten Zeitfenster keine Rolle spielen.

Das gesamte Feld  $E_{\text{THz}}$  ergibt sich dann durch Summation aller Dipolwellen,

$$E_{\text{THz}}(\Omega, z) \propto \int dz_0 E_{\text{dip}}(\Omega, z, z_0). \quad (2.21)$$

Es ist klar, dass die Summation unter Umständen zum Verschwinden des gesamten THz-Feldes führen kann. Dann interferieren die Wellen aller Dipole destruktiv am Beobachtungspunkt. Der Erzeugungskristall soll eine Dicke  $d$  besitzen, und der Augpunkt soll gerade hinter der Austrittsfläche des Kristalls sein. Setzt man nun noch die nichtlineare Polarisation (2.12) ein, so erhält man

$$E_{\text{THz}}(\Omega, d) \propto \frac{\Omega^2}{iKc^2} \int_0^d dz_0 \int_{\text{LS}} d\omega_1 \chi_{\text{eff}}^{(2)} E_1(\omega_1) E_2^*(\omega_1 - \Omega) e^{iK(\Omega)(d-z_0)} \cdot t_{\text{GaSe-v}}(\Omega) \quad (2.22)$$

mit einer noch später genauer definierten effektiven nichtlinearen Suszeptibilität  $\chi_{\text{eff}}^{(2)}(\omega_1, \omega_1 - \Omega)$ . Die  $\omega_1$ -Integration erstreckt sich dabei über das gesamte Laserspektrum LS. Schreibt man die elektrischen Felder  $E_i$  auf Basis des einfallenden Feldes mittels (2.16) und (2.17), so erhält man

$$E_{\text{THz}}(\Omega, d) \propto t_{\text{GaSe-v}}(\Omega) e^{iKd} \frac{\Omega^2}{iKc^2} \cdot \int_0^d dz_0 \int_{\text{LS}} d\omega_1 \chi_{\text{eff}}^{(2)} E_{\text{inc},x}(\omega_1) E_{\text{inc},y}^*(\omega_1 - \Omega) e^{i\Delta k z_0} \cdot t_{\text{v-GaSe}}(\omega_1) \cdot t_{\text{v-GaSe}}(\omega_1 - \Omega) \quad (2.23)$$

mit der sogenannten Phasenfehlanpassung

$$\Delta k = k_1 - k_2 - K. \quad (2.24)$$

Durch Integration über  $z_0$  kann das elektrische Feld der THz-Strahlung an der Austrittsfläche des GaSe-Kristalls mit Dicke  $d$  ermittelt werden:

$$E_{\text{THz}}(\Omega, d) \propto t_{\text{GaSe-v}}(\Omega) \cdot \frac{\Omega^2}{Kc^2} \cdot e^{iKd} \cdot \int_{\text{LS}} d\omega_1 \chi_{\text{eff}}^{(2)} E_{\text{inc},x}(\omega_1) E_{\text{inc},y}^*(\omega_1 - \Omega) \frac{e^{i\Delta k d} - 1}{\Delta k} \cdot t_{\text{v-GaSe}}(\omega_1) \cdot t_{\text{v-GaSe}}(\omega_1 - \Omega) \quad (2.25)$$

Der Faktor

$$\frac{e^{i\Delta k d} - 1}{\Delta k} \quad (2.26)$$

stammt von der räumlichen Summierung aller THz-Dipole und beschreibt, wie effizient die THz-Strahlung erzeugt werden kann. Er wird maximal für verschwindende Phasenfehlanpassung  $\Delta k$ , also

$$\Delta k = 0. \quad (2.27)$$

Man spricht dann von perfektem phase-matching.

## 2.3 Phase-matching

Wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt, gilt für eine effiziente Erzeugung der THz-Strahlung nicht nur Energieerhaltung, sondern es müssen auch die Wellenvektoren der beteiligten Photonen erhalten bleiben (siehe Gleichung (2.26)). Optimal findet die DFG daher statt, wenn

$$k_1(\omega_1) = k_2(\omega_1 - \Omega) + K(\Omega) \quad (2.28)$$

gilt mit den beteiligten Wellenvektoren

$$k_1 = \frac{n_1(\omega_1) \cdot \omega_1}{c}, \quad k_2 = \frac{n_2(\omega_1 - \Omega) \cdot (\omega_1 - \Omega)}{c}, \quad K = \frac{n(\Omega) \cdot \Omega}{c}. \quad (2.29)$$

Gleichung (2.28) lässt sich auch so interpretieren: Ersetzt man  $k_2(\omega_1 - \Omega)$  durch  $k_2(\omega_1) - \Omega \cdot k_2'(\omega_1)$  und nimmt in nullter Näherung an, dass sich die Wellenvektoren für ordentliche und außerordentliche Richtung nur wenig unterscheiden,  $k_1(\omega) \approx k_2(\omega) =: k(\omega)$ , so folgt

$$k(\omega_1) - k(\omega_1 - \Omega) = K(\Omega) \Leftrightarrow k'(\omega_1) = \frac{K(\Omega)}{\Omega} \Leftrightarrow v_g(\omega_1) = v_{\text{ph}}(\Omega), \quad (2.30)$$

da  $k'(\omega_1)$  gleich der inversen Gruppengeschwindigkeit  $v_g$  des Laserpulses und  $K(\Omega)/\Omega$  gleich der inversen Phasengeschwindigkeit  $v_{\text{ph}}$  der THz-Strahlung ist.

Gleichung (2.28) besagt also, dass die Gruppengeschwindigkeit  $v_g(\omega)$  der erzeugenden Nahinfrarotstrahlung gleich der Phasengeschwindigkeit  $v_{\text{ph}}(\Omega)$  der Strahlung im mittleren und fernen Infrarot sein muss. In einem isotropen Medium mit normaler Dispersion gilt allerdings für die Phasengeschwindigkeits- bzw. Gruppengeschwindigkeitsbrechungsindizes  $n_{\text{ph}}(\Omega) < n_g(\omega_2) < n_g(\omega_1)$ , so dass die Ausbreitungsgeschwindigkeiten der Nah- und der Mittelinfrarotstrahlung im allgemeinen unterschiedlich sind. Dies führt dazu, dass Polarisation und erzeugte THz-Strahlung bei der Propagation durch den Kristall außer Phase geraten, was zu teilweiser oder vollständiger destruktiver Interferenz der im gesamten Kristall erzeugten elektromagnetischen Strahlung führt: Die Konversionseffizienz wird sehr gering oder verschwindet ganz.

Eine Lösung dieses Problems bieten optisch doppelbrechende Materialien. Sie weisen nämlich verschiedene Brechungsindizes für verschiedene Lichtpolarisationen auf. Im folgenden beschränken wir uns auf optisch einachsige Kristalle, wie bspw. GaSe. Sie besitzen eine räumlich ausgezeichnete Achse, die sogenannte optische Achse. Rotation des Kristalls um diese Achse lässt die linearen optischen Eigenschaften unverändert. Allgemein treten in optisch einachsigen Kristallen zwei Fundamentalmoden auf, nämlich ein

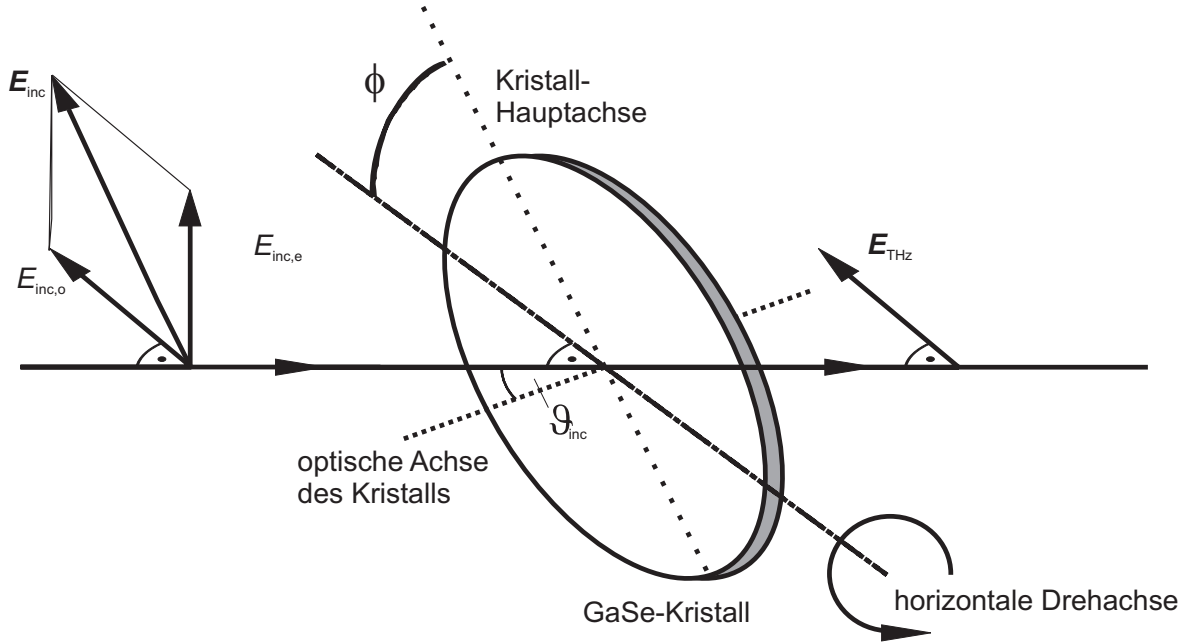


Abbildung 2.3: Experimentelle Geometrie zur Erzeugung von THz-Strahlung in einem GaSe-Kristall.

ordentlicher (o) und ein außerordentlicher (e) Strahl. Licht, das senkrecht zu der von optischer Achse und Ausbreitungsvektor aufgespannten Ebene polarisiert ist, „sieht“ dabei den ordentlichen Brechungsindex  $n_o$ . Licht, welches in der erwähnten Ebene polarisiert ist, „sieht“ einen Brechungsindex  $n_e(\vartheta)$ , der vom Winkel  $\vartheta$  zwischen optischer Achse und Ausbreitungsvektor abhängt. Es gilt [10]

$$\frac{1}{n_e^2} = \frac{\sin^2 \vartheta}{n_{e0}^2} + \frac{\cos^2 \vartheta}{n_o^2}, \quad (2.31)$$

wobei  $n_{e0}$  der außerordentliche Brechungsindex für  $\vartheta = 90^\circ$  ist, also für Licht, das sich senkrecht zur optischen Achse ausbreitet und parallel zu ihr polarisiert ist. Durch geeignete Wahl des Winkels  $\vartheta$  kann der außerordentliche Brechungsindex  $n_e$  so eingestellt werden, dass die phase-matching-Bedingung (Gleichung 2.28) für eine bestimmte Differenzfrequenz  $\Omega$  perfekt erfüllt ist. Somit lässt sich die Zentralfrequenz der erzeugten THz-Strahlung in einem gewissen Rahmen einstellen.

Die Polarisation des Photons mit der höchsten Frequenz  $\omega_1$  muss also so gewählt werden, dass es entlang der Achse mit dem kleineren Brechungsindex propagiert. In GaSe, der ein negativ einachsiger brechender Kristall ist, ist dies die e-Richtung. Je nachdem, wie die weiteren am Prozess beteiligten Photonen polarisiert sind, gibt es verschiedene Phasenanpassungsgeometrien:

1. Phasenanpassung 1. Art wird dann erreicht, wenn die beiden anderen Photonen ordentlich polarisiert sind. Abgekürzt wird dies mit „eoo“.

2. Phasenanpassung 2. Art findet statt, wenn sowohl das hochfrequente Laserphoton ( $\omega_1$ ) als auch das THz-Photon ( $\Omega$ ) außerordentlich, das niederfrequente Laserphoton ( $\omega_2$ ) jedoch ordentlich polarisiert sind. Die Kurzbezeichnung hierfür lautet „oe“.

In [13] wird die Summe über die Suszeptibilitäten zweiter Ordnung in Gleichung (2.12) für die beiden genannten phase-matching-Geometrien und für die spezielle Kristallsymmetrie von GaSe ausgewertet. Die Polarisation in ordentlicher Richtung lautet dann

$$P_o^{(2)}(\Omega) = \int_{\text{LS}} d\omega \chi_{\text{eff}}^{\text{eoo}} E_e(\omega) E_o^*(\omega - \Omega), \quad (2.32)$$

die in außerordentlicher Richtung

$$P_e^{(2)}(\Omega) = \int_{\text{LS}} d\omega \chi_{\text{eff}}^{\text{eoe}} E_e(\omega) E_o^*(\omega - \Omega). \quad (2.33)$$

Ein weiterer Freiheitsgrad ist der Azimut-Winkel  $\phi$ , um den der Kristall um die optische Achse gedreht ist. Die effektiven nichtlinearen Suszeptibilitäten  $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$  können dann mit Hilfe des einzig unabhängigen Elements  $d_{22}$  des Suszeptibilitätstensors geschrieben werden als

$$\chi_{\text{eff}}^{\text{eoo}} = d_{22} \cos \vartheta \sin(3\phi), \quad (2.34)$$

$$\chi_{\text{eff}}^{\text{eoe}} = d_{22} \cos^2 \vartheta \cos(3\phi). \quad (2.35)$$

Andere Polarisationskonfigurationen tragen nicht bei, da sie die phase-matching-Bedingungen nicht erfüllen. Im verwendeten Versuchsaufbau wird der Azimutwinkel  $\phi = 30^\circ$  gewählt, es liegt also Phasenanpassung 1. Art vor. Wegen  $\cos^2 \vartheta > \cos \vartheta$  ist hier die Nichtlinearität ein wenig größer als bei Phasenanpassung 2. Art. Abb. 2.3 stellt die gewählte Geometrie dar. Linear polarisiertes Laserlicht, dessen Polarisationsebene um  $45^\circ$  aus der Horizontalen gekippt wurde, fällt im Winkel  $\vartheta_{\text{inc}}$  auf einen GaSe-Kristall, der um seine horizontale Drehachse gekippt werden kann. Diese steht senkrecht auf der Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls im Kristall. Der Winkel  $\vartheta$  zwischen optischer Achse des Kristalls, die senkrecht auf der Kristalloberfläche steht, und der Ausbreitungsrichtung bestimmt hierbei die phase-matching-Bedingung. Die Drehachse selbst ist um einen Winkel  $\phi$  von der Kristallhauptachse gedreht. Dies führt aufgrund der Symmetrie von  $\chi^{(2)}$  dazu, dass nur horizontal polarisierte THz-Strahlung erzeugt wird. Es sei noch erwähnt, dass die am Beginn des Abschnitts gemachte Annahme, dass die Wellenvektoren von ordentlicher und außerordentlicher Richtung sich nur unwesentlich unterscheiden, i.a. nicht zutrifft. Die Gruppengeschwindigkeit von ordentlich und außerordentlich polarisiertem Laserpuls unterscheiden sich also. Dies führt dazu, dass der longitudinale Überlapp zwischen den beiden Erzeugungspulsen bei der Propagation durch den Kristall verloren geht. Die Differenzfrequenzerzeugung ist daher nur in dünnen Kristallen (Dicke kleiner als  $100 \mu\text{m}$ ) effizient.

## 2.4 Eigenschaften von GaSe

Um die Spektren der in GaSe durch DFG erzeugten THz-Strahlung zu simulieren, muss man Kenntnis von einigen optischen Eigenschaften des nichtlinearen Kristalls, GaSe,

Parameter	Einheit	$n_o$	$n_{e0}$	Referenz
$A$	$s^6$	$1.366 \cdot 10^{-94}$	$2.738 \cdot 10^{-93}$	[15, 16]
$B$	$s^4$	$1.477 \cdot 10^{-63}$	$-1.817 \cdot 10^{-62}$	[15, 16]
$C$	$s^2$	$1.141 \cdot 10^{-31}$	$1.093 \cdot 10^{-31}$	[15, 16]
$\varepsilon_\infty$		7.443	5.760	[15, 16]
$\gamma$	$s^{-1}$	$5.651 \cdot 10^{11}$	$5.274 \cdot 10^{11}$	[15]
$\omega_{TO}$	Hz	$4.02 \cdot 10^{13}$	$4.47 \cdot 10^{13}$	[15, 16]
$\omega_{LO}$	Hz	$4.80 \cdot 10^{13}$	$5.13 \cdot 10^{13}$	[15, 16]
$d_{22}$	$Vm^{-1}$	$(54 \pm 11) \cdot 10^{-12}$		[13]
$C_{GaSe}$		-0.1		[14]

Tabelle 2.1: Koeffizienten zur Berechnung der frequenzabhängigen Brechungsindizes und der effektiven Nichtlinearität von GaSe.

haben.

GaSe ist ein III-VI-Halbleiter, der in Schichtstruktur kristallisiert und deshalb nur parallel zu den Schichten kontrolliert gespalten werden kann. Er besitzt eine indirekte Bandlücke von mindestens 1.6 eV, so dass im Nahinfraroten keine Ein-Photonen-Absorption stattfinden kann. Wie schon erwähnt wurde, ist GaSe ein negativ einachsiger doppelbrechender Kristall, wobei die optische Achse mit der Normalen auf den Schichtebenen identisch ist. Wie weiterhin im Abschnitt (2.3) erläutert wurde, kann man nun zwischen einer ordentlichen und einer außerordentlichen Richtung unterscheiden. Der ordentliche Brechungsindex  $n_o$  und der Hauptwert des außerordentlichen  $n_{e0}$  können mit Hilfe der semi-empirischen Sellmeier-Formel berechnet werden. Es gilt

$$(n + i\kappa) = A\omega^6 + B\omega^4 + C\omega^2 + \varepsilon_\infty + \frac{(\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2)\varepsilon_\infty}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}. \quad (2.36)$$

Die Frequenzabhängigkeit der effektiven elektrischen Nichtlinearität kann beschrieben werden durch [14]

$$d_{22}(\omega, \omega - \Omega) = d_{22,0} \cdot \left( 1 + C_{GaSe} \frac{\omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \Omega^2} \right). \quad (2.37)$$

Der Faust-Henry-Koeffizient  $C_{GaSe}$  beschreibt hierbei das Verhältnis von elektronischem und ionischem Beitrag zur effektiven Nichtlinearität.

Die auftretenden Parameter, also die Sellmeier-Koeffizienten  $A$ ,  $B$  und  $C$ , die dielektrische Konstante  $\varepsilon_\infty$ , die TO- und LO-Phononen-Frequenzen  $\omega_{TO}$  und  $\omega_{LO}$ , die Dämpfungskonstante  $\gamma$ , die effektive elektronische Nichtlinearität  $\chi_{22}$  und der Faust-Henry-Koeffizient  $C_{GaSe}$  sind in Tabelle 2.1 aufgeführt.

## 2.5 Detektion der THz-Strahlung

Ein wichtiger Vorteil der THz-Spektroskopie liegt in der Möglichkeit, das *elektrische Feld* der THz-Strahlung über den elektro-optischen Effekt zu detektieren. Für spektroskopische Anwendungen bedeutet dies, dass sowohl der Real- als auch der Imaginärteil

der dielektrischen Funktion einer zu untersuchenden Probe bestimmt werden kann. In diesem Abschnitt sollen nun die wichtigsten Fakten der elektro-optischen Detektion erläutert werden. Besonderes Augenmerk wird hierbei der Antwortfunktion des Detektors gewidmet.

### 2.5.1 Elektro-optischer Effekt

Wie in Abschnitt 2.1.4 gesehen, führt das Zusammenspiel von DFG und SFG in einem Kristall mit  $\chi^{(2)} \neq 0$  zum sogenannten elektro-optischen Effekt: Anlegen eines statischen oder niederfrequenten elektrischen Feldes ändert den Brechungsindex in bestimmten Richtungen ab und macht den Kristall doppelbrechend. Zur elektro-optischen Abtastung der THz-Transienten schickt man die THz-Strahlung sowie einen sichtbaren Puls kollinear durch einen ZnTe-Detektionskristall. Das elektrische Feld der THz-Strahlung bewirkt dabei eine Änderung des linearen Brechungsindex des ZnTe, was wiederum die Polarisation der sichtbaren Lichtwelle ändert (vgl. Gleichung (2.15)). Diese Polarisationsänderung kann sehr genau bestimmt werden und bildet die Grundlage des Messprinzips.

Bei geeigneter Wahl von Polarisationsrichtung und Strahlgeometrie führt die nicht-lineare Polarisation zu einer Verzögerung  $\Delta\varphi_{\text{VIS}}$  einer der Polarisationskomponenten der Lichtwelle gegenüber der anderen [17], die proportional zum elektrischen Feld der THz-Strahlung ist.

### 2.5.2 Detektorantwortfunktion

Um nicht nur qualitative sondern auch quantitative Aussagen über die THz-Transienten treffen zu können, ist es notwendig, die Antwortfunktion des ZnTe-Detektors zu bestimmen. Die Detektion basiert auf dem elektro-optischen Effekt, also auf einer durch  $\chi^{(2)}$  induzierten Polarisation. Ein Lösen der Wellengleichung (2.8) analog zum Problem der THz-Erzeugung in GaSe – wie in Abschnitt 2.2 beschrieben – ergibt dann für die Phasenverschiebung des abtastenden sichtbaren Pulses [18]

$$\Delta\varphi_{\text{VIS}}(\Omega) \propto E_{\text{THz}}(\Omega)f(\Omega). \quad (2.38)$$

Hierbei bezeichnet  $E_{\text{THz}}$  das elektrische Feld der THz-Strahlung und  $f$  ist die frequenzabhängige Detektorantwortfunktion.  $f$  ist dabei Produkt aus Fresnelkoeffizient  $t_{\text{v-ZnTe}}$ , der den Eintritt der THz-Strahlung in den elektro-optischen-Kristall beschreibt, der Autokorrelation des optischen elektrischen Feldes  $C_{\text{opt}}$ , der effektiven elektrischen Nichtlinearität  $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$  sowie eines phase-matching-Faktors (vgl. Gleichung (2.26)). In der Nomenklatur aus Abschnitt 2.2 ist dann für einen Kristall der Dicke  $d$

$$f(\Omega) = t_{\text{v-ZnTe}}(\Omega)C_{\text{opt}}(\Omega)\chi_{\text{eff}}^{(2)}(\Omega)\frac{e^{i\Delta kd} - 1}{i\Delta k} \quad (2.39)$$

mit

$$C_{\text{opt}}(\Omega) = \int_{\text{LS}} d\omega E^*(\omega)E(\omega - \Omega), \quad (2.40)$$

$\hbar\omega_{\text{TO}}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\hbar\omega_{\text{LO}}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\gamma$ (cm <sup>-1</sup> )	$\varepsilon_{\infty}$	$C_{\text{ZnTe}}$	$n_{\text{g}}$	$r_{\text{e}}$ (cmV <sup>-1</sup> )
177	206	3.01	6.7	-0.07	3.224	$3.9 \cdot 10^{-10}$

Tabelle 2.2: Materialkonstanten zur Berechnung der Detektorfunktion

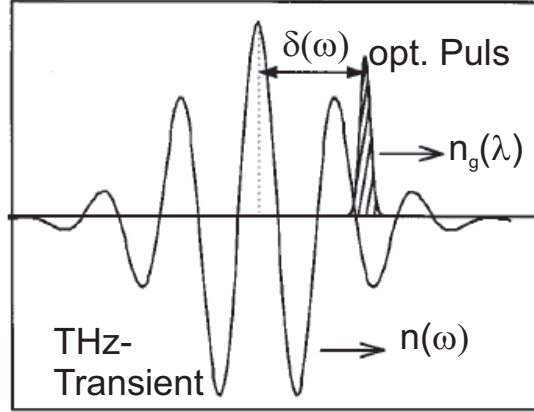


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Propagation von Abfragepuls und THz-Welle durch den Detektorkristall (nach [18])

$$\Delta k = -k_3(\Omega + \omega_1) + k_1(\omega_1) + K(\Omega). \quad (2.41)$$

Auch der phase-matching-Faktor

$$\frac{e^{i\Delta kd} - 1}{i\Delta k} \quad (2.42)$$

lässt sich anschaulich erklären. Ist  $\Delta k = 0$ , stimmen also Gruppengeschwindigkeit des Abtastpulses und Phasengeschwindigkeit der THz-Strahlung überein (siehe auch Abschnitt 2.3), so „sieht“ der Abtastpuls bei der Propagation durch den Detektorkristall immer denselben Teil der THz-Welle und somit immer dasselbe elektrische Feld.

Im allgemeinen liegt aber bei der Propagation durch den Kristall eine Gruppengeschwindigkeitsfehlانpassung (GVM: „group velocity mismatch“) vor: Die Gruppengeschwindigkeit  $v_{\text{g}}$  der sichtbaren Pulse und die Phasengeschwindigkeit  $v_{\text{p}}$  der THz-Welle stimmen nicht überein, die Phasen Anpassungsbedingung ist verletzt,  $\Delta k \neq 0$ . In diesem Fall kommt es zu einer Zeitverschiebung des abfragenden Laserpulses gegenüber der THz-Welle während der Propagation durch den Kristall (siehe Abbildung 2.4). Im schlimmsten Fall kann dann der Nettoeffekt sogar zu Null werden, wenn nämlich der sichtbare Puls einen Rückstand von genau einem THz-Zyklus nach Durchlauf durch den Kristall aufgebaut hat. Dies führt zu Nullstellen in der Detektorantwortfunktion  $f(\Omega)$ .

Daher bestimmt die Dicke des Detektionsmaterials auch die Detektionsbandbreite: Je dicker der Kristall ist, desto niedriger sind die Frequenzen, für die der GVM gerade zur Auslöschung der Detektorantwort führt. In dem beschriebenen Detektionsaufbau werden daher sehr dünne ZnTe-Kristalle verwendet, deren Dicke zwischen 8 und 10  $\mu\text{m}$

liegt.

Abbildung 2.5 zeigt die ermittelte Antwortfunktion für Detektorkristalle unterschiedlicher Dicke. Für den elektro-optische Koeffizient  $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$  wurde dabei ein in [19] hergeleiteter Ausdruck verwendet,

$$\chi_{\text{eff}}^{(2)}(\omega) = r_e \cdot \left[ 1 + C_{\text{ZnTe}} \left( 1 - \frac{(\hbar\omega)^2 - i\hbar\omega\gamma}{(\hbar\omega_{\text{TO}})^2} \right)^{-1} \right]. \quad (2.43)$$

Ebenso lässt sich ein Ausdruck für den komplexen Brechungsindex  $n(\omega)$  im Bereich der THz-Strahlung finden, indem man die optischen Phononen als gedämpfte harmonische Oszillatoren betrachtet,

$$n(\omega) = \sqrt{\left( 1 + \frac{(\hbar\omega_{\text{LO}})^2 - (\hbar\omega_{\text{TO}})^2}{(\hbar\omega_{\text{TO}})^2 - (\hbar\omega)^2 - i\hbar\gamma\omega} \right)} \cdot \varepsilon_{\infty}. \quad (2.44)$$

Die Werte für transversalen und longitudinalen Phononenenergien  $\hbar\omega_{\text{TO}}$  und  $\hbar\omega_{\text{LO}}$ , die Dämpfungskonstante  $\gamma$ , die nichtresonante Hintergrundpolarisierbarkeit des Ionengitters  $\varepsilon_{\infty}$ , den Faust-Henry-Koeffizienten  $C_{\text{ZnTe}}$ , die dispersionslose elektronische Nichtlinearität  $r_e$  und den Gruppenbrechungsindex  $n_g$  sind [20] entnommen und in Tabelle 2.2 für ZnTe als Detektormaterial aufgelistet.

In Abbildung 2.5 ist deutlich die kleinere Detektionsbandbreite des dickeren Kristalls zu erkennen.

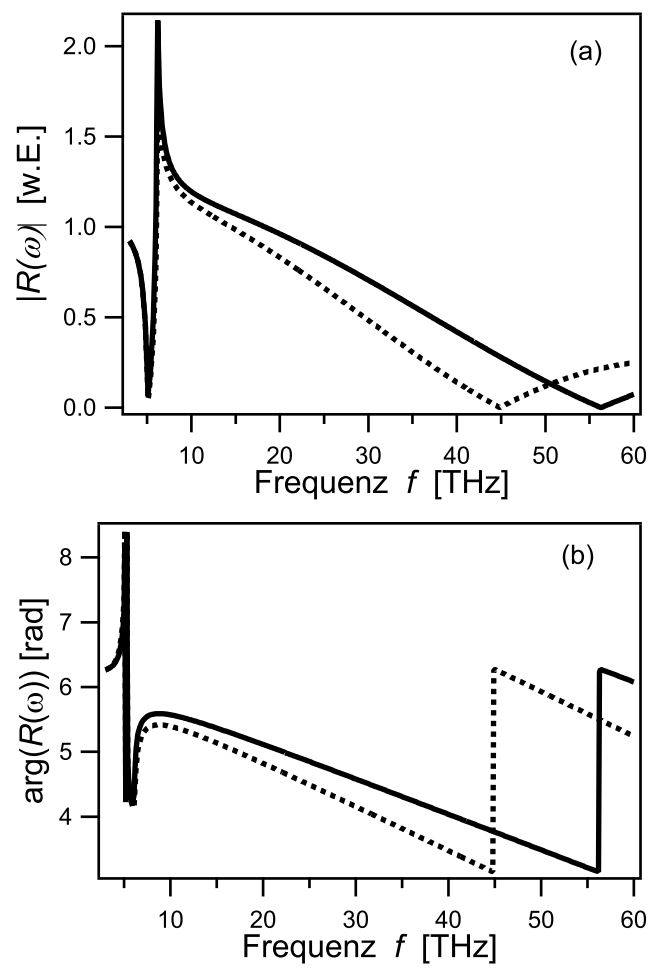


Abbildung 2.5: Absolutbetrag (a) und Phase (b) der Detektorfunktion für  $d = 10 \mu\text{m}$  (gestrichelte Linie) und  $d = 8 \mu\text{m}$  (durchgezogene Linie) nach Gleichung (2.39).



# Kapitel 3

## Theoretische Grundlagen II: Dielektrische Funktion

Die in dieser Arbeit vorgenommenen Messungen zielen darauf ab, die frequenzabhängige dielektrische Funktion  $\varepsilon(\omega)$  einer Probe zu bestimmen. Die dielektrische Funktion ist genau die Information, die mittels linearer Optik maximal zugänglich ist. Zunächst soll daher eine kurze Darstellung der wesentlichen Eigenschaften der dielektrischen Funktion erfolgen.

### 3.1 Makroskopische Interpretation

Auf der makroskopischen Ebene betrachtet beschreibt die dielektrische Funktion die lineare Polarisierbarkeit einer Probe. Besonders anschaulich ist dabei der Imaginärteil  $\text{Im } \varepsilon$  der dielektrischen Funktion. Nimmt man etwa ein elektrisches Feld  $\mathbf{E}$  der Form

$$\mathbf{E} = \text{Re} [\mathbf{A}(t)e^{-i\omega_0 t}] \quad (3.1)$$

im Ort  $\mathbf{x}$  der Materie an, wobei  $\mathbf{A}(t)$  die Einhüllende,  $\omega_0$  die Zentralfrequenz des elektrischen Feldes ist, so ist die dort absorbierte Leistung pro Volumen [21]

$$\frac{dP}{dV} = \frac{1}{2}\omega_0 \text{Im } \varepsilon(\omega_0) \langle |\mathbf{A}|^2 \rangle. \quad (3.2)$$

Dabei wurde angenommen, dass  $\varepsilon(\omega_0)$  nur schwach veränderlich über dem Spektrum von  $\mathbf{E}$  ist.

Der Imaginärteil der dielektrischen Funktion  $\text{Im } \varepsilon(\omega)$  beschreibt also die Dissipation von elektromagnetischer Strahlung der Frequenz  $\omega$  in der Materie.  $\text{Re } \varepsilon$  führt im wesentlichen zu einer Phasenverschiebung zwischen dem treibenden elektrischen Feld  $\mathbf{E}$  und der induzierten Polarisation  $\mathbf{P}^{(1)}$ .

Es sei angemerkt, dass  $\text{Re } \varepsilon$  und  $\text{Im } \varepsilon$  nicht unabhängig voneinander sind, sondern über die sogenannte Kramers-Kronig-Relation miteinander verknüpft sind. Die Ursache dafür liegt letztlich im Kausalitätsprinzip:  $\mathbf{P} = 0$ , solange  $\mathbf{E} = 0$ .

## 3.2 Mikroskopische Interpretation

### 3.2.1 Klassische phänomenologische Beschreibung

In diesem Abschnitt sollen zwei klassische Modelle zur Beschreibung der dielektrischen Funktion eingeführt werden. Hierbei handelt es sich zum einen um das Lorentz-Modell, in dem ein Dielektrikum als Summe verschiedener harmonischer Oszillatoren beschrieben wird und zum anderen um das Drude-Modell, das insbesondere das Verhalten von freien Ladungsträgern beschreibt.

#### Lorentz-Modell

Im Lorentz-Modell wird die Auslenkung, die ein Elektron gegenüber dem Atomkern durch eine äußere Anregung erfährt, als harmonischer Oszillator betrachtet. Ein äußeres Feld  $\mathbf{E}(\mathbf{x}, t)$  lenkt ein Elektron um  $\Delta\mathbf{x}$  aus seiner Ruhelage  $\mathbf{x}_0$  aus. Für kleine Auslenkungen ist die rücktreibende Kraft  $-m\omega_0^2\Delta\mathbf{x}$ , gehorcht also dem Hookschen Gesetz. Die Bewegungsgleichung des Elektrons lautet somit

$$m\Delta\ddot{\mathbf{x}} = -m\omega_0^2\Delta\mathbf{x} - m\gamma\Delta\dot{\mathbf{x}} - e\mathbf{E}(\mathbf{x}_0 + \Delta\mathbf{x}, t). \quad (3.3)$$

Der zweite Summand auf der rechten Seite beschreibt Dissipationseffekte und der dritte Summand die Wirkung des antreibenden Lichtfeldes. Der Ortsbereich, in dem sich das Elektron aufhält, ist in der Regel klein verglichen mit der Wellenlänge des eingestrahlenen Lichts.<sup>1</sup> Also kann man die Ortsabhängigkeit des elektrischen Feldes vernachlässigen,  $\mathbf{E}(\mathbf{x}_0 + \Delta\mathbf{x}) = \mathbf{E}(\mathbf{x}_0)$ . In der sogenannten Dipolnäherung lautet die stationäre Lösung der Bewegungsgleichung für das Elektron

$$\mathbf{x}(\omega) = -\frac{e}{m} \frac{\mathbf{E}(\mathbf{x}_0, \omega)}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}. \quad (3.4)$$

Das durch die Auslenkung hervorgerufene Dipolmoment  $\mathbf{p}$  ist

$$\mathbf{p} = -e \cdot \mathbf{x}. \quad (3.5)$$

Die Polarisierung  $\mathbf{P}$  ist die Summe aller  $N$  Dipole in einem kleinen Volumen  $V$  um  $\mathbf{x}_0$ , also

$$\mathbf{P}(\mathbf{x}_0, \omega) = -\frac{N}{V} e\mathbf{x}(\omega). \quad (3.6)$$

Setzt man die Gleichung (3.4) in Gleichung (3.6) ein und beachtet den Zusammenhang  $\mathbf{P}(\mathbf{x}_0, \omega) = \varepsilon\mathbf{E}(\mathbf{x}_0, \omega)$ , so ergibt sich für die dielektrische Funktion

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{\omega_{\text{pl}}^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (3.7)$$

mit der quadrierten Plasmafrequenz

$$\omega_{\text{pl}}^2 = \frac{Ne^2}{Vm}. \quad (3.8)$$

<sup>1</sup>Sichtbares Laserlicht hat eine Wellenlänge von einigen 100 nm; die Ausdehnung eines Atoms beträgt aber nur einige 0.1 nm.

### Drude-Modell

Das Drude-Modell beschreibt das Verhalten eines freien Elektronengases. Es unterscheidet sich vom Lorentz-Modell nur durch das Fehlen der Rückstellkraft. Also ist  $\omega_0 = 0$  und damit

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_{\text{pl}}^2}{\omega \cdot (\omega + i\gamma)}. \quad (3.9)$$

Dieses Ergebnis lässt sich auch noch anders interpretieren: Man betrachte dazu ein Elektron, das von einem elektrischen Feld  $\mathbf{E}$  mit der Kraft  $\mathbf{F} = -e\mathbf{E}$  beschleunigt wird. Das Elektron habe zum Zeitpunkt  $t$  die Geschwindigkeit  $\mathbf{v}(t)$ . Von Interesse ist dann die Geschwindigkeit  $\mathbf{v}(t + dt)$  zu einem späteren Zeitpunkt  $t + dt$ . Dazu gibt es zwei Möglichkeiten:

1. Im Zeitraum  $dt$  findet keine Kollision statt. Dann ist die Geschwindigkeit

$$\mathbf{v}_1(t + dt) = \frac{\mathbf{F}(t)}{m} dt + \mathbf{v}(t). \quad (3.10)$$

Die Wahrscheinlichkeit für diesen Fall ist

$$p_1 = 1 - \frac{dt}{\tau}, \quad (3.11)$$

wenn  $\tau$  die mittlere Zeit zwischen zwei Kollisionen und  $dt \ll \tau$  ist.

2. Im Zeitraum  $dt$  findet eine Kollision statt, dann ist die Geschwindigkeit im Ensemblemittel

$$\langle \mathbf{v}_2(t + dt) \rangle = 0. \quad (3.12)$$

Die Wahrscheinlichkeit  $p_2$  für eine Kollision ist

$$p_2 = \frac{dt}{\tau} = 1 - p_1. \quad (3.13)$$

Insgesamt ergibt sich also für die mittlere Geschwindigkeit des Elektrons

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{v}(t + dt) \rangle &= p_1 \langle \mathbf{v}_1(t + dt) \rangle + p_2 \langle \mathbf{v}_2(t + dt) \rangle \\ &= \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right) \cdot \left[ \frac{\mathbf{F}(t)}{m} dt + \mathbf{v}(t) \right] \end{aligned} \quad (3.14)$$

und schließlich die Bewegungsgleichung

$$m \partial_t \langle \mathbf{v} \rangle = \mathbf{F} - \frac{m}{\tau} \langle \mathbf{v} \rangle. \quad (3.15)$$

Die Gleichung entspricht fast dem zweiten Newtonschen Gesetz, es tritt nur eine zusätzliche Reibungskraft  $-m\langle \mathbf{v} \rangle/\tau$  auf. Identifiziert man die Dämpfungskonstante  $\gamma$  des Lorentzoszillators mit der inversen Streuzeit des Elektrons,

$$\gamma = \frac{1}{\tau}, \quad (3.16)$$

so ergibt sich genau die oben beschriebene Bewegungsgleichung für das freie Elektron.

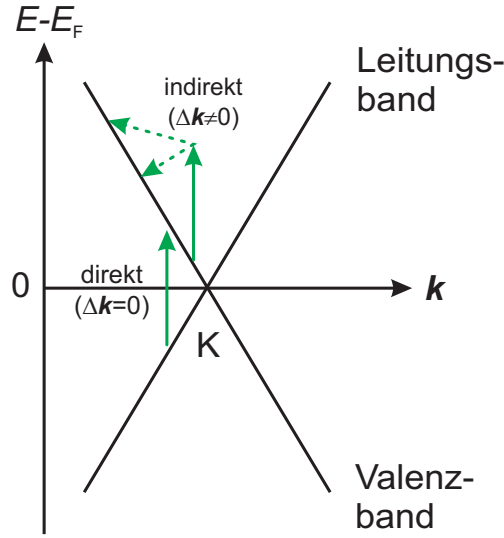


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der direkten und indirekten optischen Übergänge in der vereinfachten Bandstruktur einer Graphitschicht in der Nähe der Fermi-Energie  $E_F$  (siehe auch Abschnitt 3.3.2).

### 3.2.2 Quantenmechanische Theorie

In einer quantenmechanischen Betrachtungsweise lässt sich  $\varepsilon$  mit Hilfe zeitabhängiger Störungstheorie erster Ordnung im elektrischen Feld berechnen. Die so erhaltenen Ausdrücke kann man als Summe aller möglichen optischen Übergänge in der Probe auffassen. Bei den Beiträgen zur dielektrischen Funktion eines kristallinen Festkörpers ist es zweckmäßig, zwischen *direkten* und *indirekten* Übergängen zu unterscheiden. Ein Übergang heißt direkt, wenn keine Änderung des  $\mathbf{k}$ -Vektors des Bloch-Elektrons stattfindet,  $\Delta\mathbf{k} = 0$ . Diese Übergänge können durch vertikale Pfeile in der Bandstruktur kenntlich gemacht werden (vgl. Abbildung 3.1). Die indirekten optischen Übergänge umfassen dagegen Elementarprozesse höherer Ordnung. Bei ihnen ist der Wellenvektor nicht erhalten,  $\Delta\mathbf{k} \neq 0$ . Es müssen also weitere Wellenvektorquellen beteiligt sein. Dies sind alle Abweichungen von der perfekten Translationssymmetrie des Ein-Elektron-Potentials, also z.B. Phononen, Störstellen und andere wechselwirkende Elektronen.

#### Direkte optische Übergänge

Ausgangspunkt für die Behandlung der direkten optischen Übergänge ( $\Delta\mathbf{k} = 0$ ) ist der Hamilton-Operator  $\hat{H}$  des Systems Festkörper und Lichtfeld

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{e-Licht}}. \quad (3.17)$$

Dabei bezeichnet  $\hat{H}_0$  den Hamilton-Operator des ungestörten Systems der Bloch-Elektronen.  $\hat{H}_{\text{e-Licht}}$  beschreibt die Wechselwirkung von Licht und Elektronen und ist proportional zum anliegenden elektrischen Feld  $\mathbf{E}$ . In erster Ordnung Störungstheorie bzgl.  $\hat{H}_{\text{e-Licht}}$  ergibt sich für die dielektrische Funktion  $\varepsilon^{\text{DOT}}$  der direkten optischen Übergänge

ein Ausdruck, der in zwei Anteile zerlegt werden kann, einen Interband-Anteil und einen Intraband-Anteil [22],

$$\varepsilon^{\text{DOT}} = \varepsilon^{\text{DOT, inter}} + \varepsilon^{\text{DOT, intra}}. \quad (3.18)$$

„Interband“ bedeutet hierbei, dass Startzustand  $|b\mathbf{k}\rangle$  und Zielzustand  $|b'\mathbf{k}\rangle$  in verschiedenen Bändern liegen  $b, b'$ , „Intraband“ hingegen, dass Start- und Zielzustand im gleichen Band liegen,  $b = b'$ . Bei direkten Intraband-Übergängen sind Start- und Zielzustand also insbesondere identisch.

Für den direkten Intraband-Anteil gilt [23]

$$\varepsilon^{\text{DOT, intra}}(\omega) = 1 - \frac{\Omega_{\text{pl}}^2}{\omega^2}. \quad (3.19)$$

Hierbei sind

$$\Omega_{\text{pl}}^2 = -\frac{4\pi e^2}{V} \sum_{b\mathbf{k}} \left. \frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right|_{b\mathbf{k}} \cdot \mathbf{v}_{b\mathbf{k}} \cdot {}^t \mathbf{v}_{b\mathbf{k}} \quad (3.20)$$

das Quadrat der Plasmafrequenz,  $f_{b\mathbf{k}}$  die Besetzungszahl des Blochzustands  $|b\mathbf{k}\rangle$  und  $\mathbf{v}_{b\mathbf{k}}$  die Bandgeschwindigkeit

$$\mathbf{v}_{b\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_{b\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}}. \quad (3.21)$$

Da die Besetzungszahl  $f_{b\mathbf{k}}$  im thermischen Gleichgewicht durch die Fermi-Dirac-Funktion gegeben ist, tragen zur Ableitung  $\partial f / \partial \epsilon$  nur solche Zustände bei, deren Energien sich im Bereich  $k_B T$  um das Ferminiveau befinden, also nur solche Elektronen, die nah der Fermi-Fläche sind. Daher wird dieser Beitrag häufig auch als „Freie-Elektronen-Beitrag“ bezeichnet.

Für die direkten Interbandübergänge findet man [23]

$$\varepsilon_{ii}^{\text{DOT, inter}} = \frac{4\pi e^2 \hbar^2}{m^2 V} \sum_{bb'\mathbf{k}} \frac{|\langle b\mathbf{k} | p_i | b'\mathbf{k} \rangle|^2 (f_{b'\mathbf{k}} - f_{b\mathbf{k}})}{(E_{b'\mathbf{k}} - E_{b\mathbf{k}})^2 (E_{b'\mathbf{k}} - E_{b\mathbf{k}} - \hbar\omega - i\beta)}. \quad (3.22)$$

Nun soll der Imaginärteil  $\text{Im } \varepsilon^{\text{DOT, inter}}$  des Interband-Anteils betrachtet werden. Bei verschwindender Dämpfung  $\beta$  des Übergangs wird aus dem Resonanznenner

$$\lim_{\beta \rightarrow 0^+} \text{Im} \frac{1}{E_{b'\mathbf{k}} - E_{b\mathbf{k}} - \hbar\omega - i\beta} = \pi \delta(E_{b'\mathbf{k}} - E_{b\mathbf{k}} - \hbar\omega). \quad (3.23)$$

Es können also nur solche Photonen absorbiert werden, deren Energie  $\hbar\omega$  resonant mit einem optischen Übergang  $|b\mathbf{k}\rangle \rightarrow |b'\mathbf{k}\rangle$  ist. Daher tragen die direkten Intrabandübergänge nicht zur Absorption, sondern nur zur Dispersion bei.

Über die Fermifunktion werden die Beiträge der Interbandübergänge unter Umständen stark temperaturabhängig. Eine Veranschaulichung kann mit Hilfe von Abbildung 3.1 geliefert werden. Sie zeigt die vereinfachte Bandstruktur einer Graphitschicht (vgl. mit Abschnitt 3.3.2). Die Fermi-Energie läuft gerade durch den Schnittpunkt von Valenz- und Leitungsband. Bei 0 K können alle direkten optischen Übergänge vom Valenz- ins Leitungsband angeregt werden. Erhöht sich nun die Temperatur, so bilden sich Löcher im Valenzband und Elektronen im Leitungsband. Bestimmte Übergänge werden damit blockiert, und man erwartet einen Rückgang der Absorption und damit auch des Imaginärteils der dielektrischen Funktion. Dieses Verhalten soll später experimentell überprüft werden.

### Indirekte optische Übergänge

Die Hinzunahme von weiteren Wechselwirkungstermen  $\hat{H}_{e-X}$  führt zu einem Hamilton-Operator, der auch die indirekten optischen Übergänge ( $\Delta\mathbf{k} \neq 0$ ) umfasst,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{e\text{-Licht}} + \hat{H}_{e-X}. \quad (3.24)$$

Dabei ist X eine zusätzliche Wechselwirkungsquelle für die Bloch-Elektronen, wie etwa Defekte, Phononen oder andere Elektronen. Sie verursacht Störungen der Translations-symmetrie des Kristalls und führt zur Streuung der Blochelektronen in Zustände mit anderem Wellenvektor  $\mathbf{k}$ .

Behandelt man  $\hat{H}_{e\text{-Licht}} + \hat{H}_{e-X}$  in zweiter Ordnung Störungstheorie, erhält man einen komplizierten Ausdruck, dessen Imaginärteil den Streuterm  $\hat{H}_{e-X}$  in niedrigster nicht-verschwindender Ordnung enthält [24]. Man kann ihn in der Form

$$\varepsilon^{\text{IOT}}(\omega) = \frac{\Omega_{\text{pl}}^2}{\omega^3} \cdot i\gamma \quad (3.25)$$

schreiben. Addiert man zu diesem Ausdruck noch den oben hergeleiteten für die direkten Intradbandübergänge, so erhält man einen Ausdruck, der als klassischer Drude-Beitrag interpretiert werden kann. Für  $\gamma \ll \omega$  gilt nämlich

$$\varepsilon^{\text{DOT, intra}} + \varepsilon^{\text{IOT}} = 1 - \frac{\Omega_{\text{pl}}^2}{\omega^2} + \frac{\Omega_{\text{pl}}^2}{\omega^3} \cdot i\gamma \approx 1 - \frac{\Omega_{\text{pl}}^2}{\omega(\omega + i\gamma)} = \varepsilon^{\text{Drude}}(\omega). \quad (3.26)$$

### Einschränkung in der Anwendbarkeit

Es ist anzumerken, dass die bisherigen Ausführungen zur dielektrischen Funktion keine lokalen Feld-Effekte berücksichtigen. Genau genommen wirkt auf die Materie am Ort  $\mathbf{x}$  nicht das makroskopische Feld  $\mathbf{E}(\mathbf{x}, t)$ , sondern das lokale mikroskopische Feld  $\mathbf{E}_{\text{lok}}(\mathbf{x}, t)$ . In der Herleitung von (3.19), (3.22) und (3.25) wurde aber  $\mathbf{E}_{\text{lok}} = \mathbf{E}$  angenommen, was zu Abweichungen von der tatsächlichen dielektrischen Funktion führen kann [25].

## 3.3 Eigenschaften von Graphit

Graphit ist schon seit Jahrzehnten Gegenstand intensiver Forschung. In den letzten Jahren hat Graphit zusätzliches Interesse im Rahmen der Nanotechnologie auf sich gezogen. Aufgrund seiner Verwandtschaft zu Kohlenstoff-Nanoröhrchen und den Buckminster Fullerenen sind insbesondere noch viele elektrische Eigenschaften Gegenstand aktueller Forschung. Um die elektrischen Eigenschaften einer Probe ermitteln zu können, muss man die Elektronen nahe der Fermi-Energie untersuchen, die ja den elektrischen Strom tragen. Aufgrund der kleinen Photonenergien ( $\hbar\omega$  beträgt einige zehn meV) der THz-Strahlung eignet sich die THz-Spektroskopie also hervorragend, diese Elektronen nahe der Fermienergie zu untersuchen.

In diesem Abschnitt sollen nun die wichtigsten Eigenschaften von Graphit dargestellt

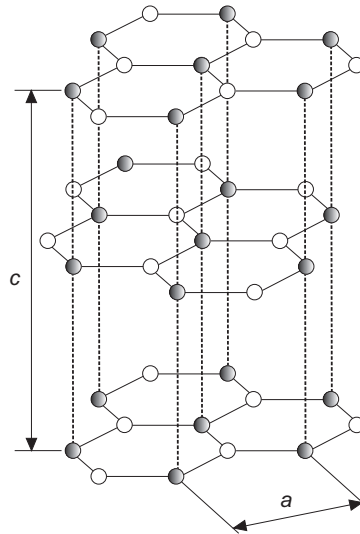


Abbildung 3.2: Hexagonale Gitterstruktur von Graphit

werden. Insbesondere wird das Slonczewski-Weiss-McClure-Modell für die Bandstruktur von Graphit vorgestellt, das eine Simulation der gewonnenen statischen Daten für die dielektrische Funktion von Graphit ermöglicht.

### 3.3.1 Gitterstruktur

Die Kristallstruktur von synthetischem Graphit („highly oriented pyrolytic graphite“–HOPG) ist hexagonal (siehe Abbildung 3.2), wobei Ebenen von hexagonal angeordneten Kohlenstoffatomen in einer  $ABAB\dots$ -Folge gestapelt sind. Hierbei entstehen zwei Gitterplätze mit unterschiedlicher Koordination, es gibt einen oder keinen direkten Nachbarn senkrecht zur Ebene. Die Bindung der Kohlenstoff-Atome innerhalb einer Lage ist kovalent, wobei die einzelnen Atome  $sp^2$ -hybridisiert sind. Bei Raumtemperatur beträgt die Gitterkonstante in der Ebene  $a = 0.2462$  nm, die Bindungslänge  $0.1421$  nm [26]. Die Schichten dagegen sind über Van-der-Waals-Kräfte gebunden, der Abstand von zwei  $A$ - oder zwei  $B$ -Lagen beträgt  $c = 0.6707$  nm [26].

Technisch wird HOPG durch Pyrolyse von gasförmigen Kohlenwasserstoffen erzeugt, wobei sich die Kohlenstoffatome schichtweise auf einem Substrat absondern. Diese Schichten werden dann hohen Temperaturen ( $T > 2500^\circ\text{C}$ ) und hohem Druck ausgesetzt, wodurch hochorientiertes, hochreines Graphit entsteht. HOPG selbst besteht dann aus Kristalliten, die – je nach Qualität – eine Ausdehnung von einigen Mikrometern in der Ebene haben. Zusätzlich bestimmt die Ausrichtung der Kristallite in der Ebene und bezüglich der Normalen der Ebene die Qualität. Das in dieser Arbeit verwendete HOPG besitzt die Qualitätsstufe ZYB, so dass die Kristallite eine relativ große laterale Ausdehnung haben (ca.  $3\ \mu\text{m}$ ). Allerdings ist die Ausrichtung der einzelnen Kristalle in der Ebene nicht perfekt (der so genannte „mosaic spread“ beträgt  $(0.8\pm 0,2)^\circ$ ) [27].

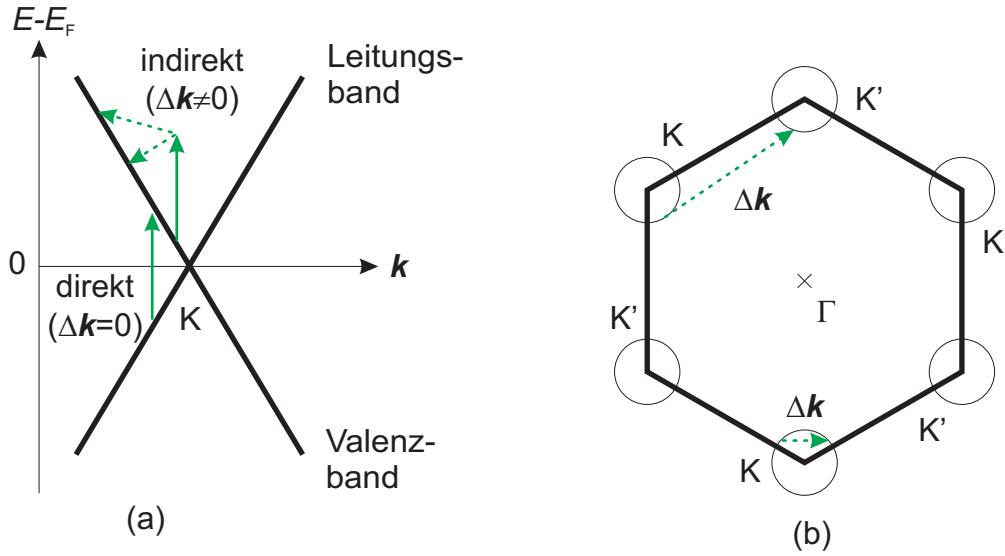


Abbildung 3.3: Vereinfachte Bandstruktur (a) und zweidimensionale Brillouin-Zone (b) einer Graphit-Schicht

### 3.3.2 Elektronische Struktur

Graphit in seiner dreidimensionalen Struktur ist ein Halbmetall, Valenz- und Leitungsband haben also einen kleinen energetischen Überlapp. In erster Näherung kann man ein Modell anwenden, das die Wechselwirkung der Graphit-Schichten vernachlässigt. Dieses Vorgehen ist äquivalent zu Betrachtung einer einzelnen Graphit-Schicht (Graphen). Graphen ist ein Halbleiter mit verschwindender Bandlücke („zero gap semiconductor“). In einer Lage Graphit bilden die Atomorbitale  $2s$ ,  $2p_x$  und  $2p_y$  drei bindende  $\sigma$ - und drei antibindende  $\sigma^*$ -Bänder. Die schwach gekoppelten  $p_z$ -Atomorbitale bilden ein bindendes  $\pi$ - und ein antibindendes  $\pi^*$ -Band, wobei das Fermi-Niveau genau zwischen diesen Bändern liegt. Da es im niederenergetischen Bereich keine Zustände der  $\sigma$ -Bänder gibt, sind die  $\pi$ -Bänder verantwortlich für die niederenergetischen optischen Anregungen und die Elektronen-Dynamik um das Fermi-Niveau.

Abbildung 3.3 zeigt die zweidimensionale Brillouin-Zone in der  $(k_x, k_y)$ -Ebene mit den Hochsymmetriepunkten K und  $\Gamma$  sowie die vereinfachte Bandstruktur mit möglichen Übergängen. Die Valenz- und die Leitungsbander sind an den Zonenecken zweifach entartet und zeigen eine sehr einfache Dispersionsrelation  $E(\mathbf{k})$ , wobei  $\mathbf{k}$  der Wellenvektor der Elektronen ist. Misst man Dispersion  $E(\mathbf{k})$  und  $|\mathbf{k}|$  von den Zonenecken K bzw.  $K'$  aus, so gilt in der Nähe des K-Punktes ([28], [29]) die lineare Beziehung

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm \frac{\sqrt{3}}{2} a \gamma_0 |\mathbf{k}|. \quad (3.27)$$

Das „+“ bzw. „-“ Zeichen bezeichnen hierbei Leitungs- und Valenzband,  $a$  ist die Gitterkonstante und  $\gamma_0$  das Überlappintegral zweier benachbarter Atome. Die Fermi-Energie  $E_F$  befindet sich also gerade im Kreuzungspunkt vom Valenz- und Leitungsband und die Fermiflächen sind auf die Umgebung der K- bzw.  $K'$ -Punkte beschränkt.

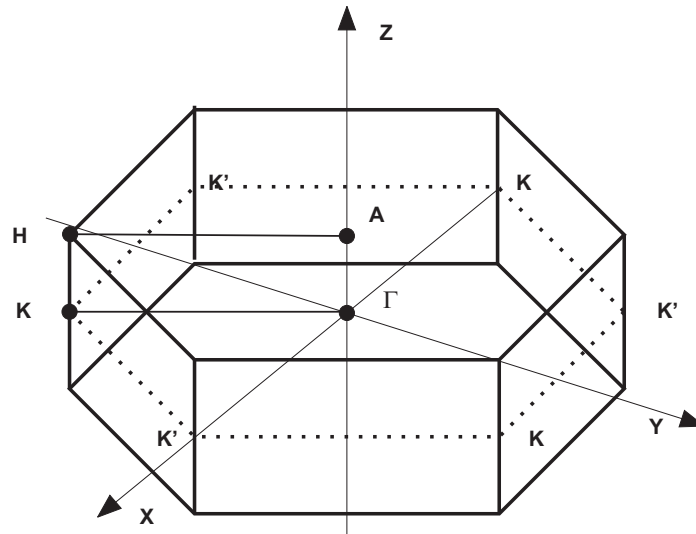


Abbildung 3.4: Dreidimensionale Brillouin-Zone des Graphit

### 3.3.3 Slonczewski-Weiss-McClure-Modell

Während die zweidimensionale Bandstruktur für die Erklärung vieler experimenteller Erkenntnisse ausreichend ist, so ist sie jedoch ungenügend, um die dielektrische Funktion von Graphit im THz-Bereich zu berechnen. So führt das Überlappen der  $\pi$ -Orbitale benachbarter Kohlenstofflagen zu einer Aufspaltung der Bandstruktur am K-Punkt, die gerade in der Größenordnung der hier verwendeten THz-Photonenenergien  $\hbar\omega \sim 0.1$  eV liegt. Zur Anwendung kommt daher ein von Slonczewski, Weiss und McClure (SWMcC) entwickeltes phänomenologisches Modell der Bandstruktur des dreidimensionalen Graphit ([30], [31] und [32]), das auch die schwache Wechselwirkung der Schichten berücksichtigt. Es beschreibt die Dispersionsrelation für die nunmehr vier  $\pi$ -Bänder der dreidimensionalen Einheitszelle von Graphit, die aus vier Kohlenstoffatomen besteht.

Abbildung 3.4 zeigt die dreidimensionale Brillouin-Zone von Graphit. SWMcC bestimmen nun den Hamilton-Operator für Wellenvektoren  $\mathbf{k}$  in der Nähe der Ränder der Brillouin-Zone, also in der Umgebung der Fermi-Fläche. Eine Fourier-Entwicklung wird in die  $k_z$ -Richtung vorgenommen. Diese konvergiert aufgrund der schwachen Wechselwirkung der Lagen (echtes „tight binding“) schnell. Da die Fermifläche in den basalen Ebenen klein ist verglichen mit der Brillouin-Zone, wird in der  $(x, y)$ -Ebene eine  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Entwicklung um die K- bzw. K'-Punkte herum vorgenommen. Details dieser Entwicklung sind in [33] dargestellt. Das  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Verfahren besitzt auch den Vorteil, die für die Simulation der dielektrischen Funktion von Graphit nötigen Impuls-Matrixelemente zur Verfügung zu stellen [34].

Band- Paramter	Wert [eV]	Physikalischer Ursprung	Referenz
$\gamma_0$	$3.16 \pm 0.05$	Überlapp der benachbarten Atome in einer einzelnen Schicht. Bestimmt die 2D-Eigenschaften	[35]
$\gamma_1$	$0.39 \pm 0.01$	Überlapp von Orbitalen der Kohlenstoffatome, die senkrecht übereinander liegen.	[36]
$\gamma_2$	$-0.020 \pm 0.002$	Wechselwirkung zwischen Atomen in benachbarten Schichten und durch das Koppeln von $\pi$ - und $\sigma$ -Bändern. Bestimmt die Fermi-Fläche.	[37]
$\gamma_3$	$0.315 \pm 0.015$	Matrixelement der Kopplung der beiden $E_3$ -Bänder. Das „trigonal warping“ der Fermi-Energie wird hierdurch bestimmt.	[38]
$\gamma_4$	$0.044 \pm 0.024$	Matrixelement der Kopplung der beiden $E_3$ -Bänder. Bestimmt unterschiedliche effektive Massen in Valenz- und Leitungsband am $K$ -Punkt.	[39]
$\gamma_5$	$0.038 \pm 0.005$	Wechselwirkung zwischen benachbarten $A$ - oder $B$ -Schichten.	[36]
$\Delta$	$-0.008 \pm 0.002$	Unterschiede der Kristallfelder die nichtäquivalente Kohlenstoff-Plätze in der Schichtebene erfahren.	[35]
$E_f$	$-0.024 \pm 0.002$	Fermi-Energie in Bezug auf das Extremum am $H$ -Punkt.	[39]

Tabelle 3.1: Parameter des SWMcC-Modells für Graphit

### 4×4-Hamilton-Operator

Die unter Beachtung der Kristallsymmetrie durchgeführte  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Entwicklung führt zu einem 4×4-Hamilton-Operator für die  $\pi$ -Bänder. Es ist

$$H = \begin{pmatrix} E_1 & 0 & H_{13} & H_{13}^* \\ 0 & E_2 & H_{23} & -H_{23}^* \\ H_{13}^* & H_{23}^* & E_3 & H_{33} \\ H_{13} & -H_{23} & H_{33}^* & E_3 \end{pmatrix}, \quad (3.28)$$

wobei die Energien der Bandkanten gegeben sind durch

$$\begin{aligned} E_1 &= \Delta + \gamma_1 \Gamma + \frac{1}{2} \Gamma^2, \\ E_2 &= \Delta - \gamma_1 \Gamma + \frac{1}{2} \Gamma^2, \\ E_3 &= \frac{1}{2} \gamma_2 \Gamma^2. \end{aligned} \quad (3.29)$$

Die Wechselwirkungsterme lauten

$$\begin{aligned} H_{13} &= (-\gamma_0 + \gamma_4 \Gamma) \sigma \frac{\exp(i\alpha)}{\sqrt{2}}, \\ H_{23} &= (\gamma_0 + \gamma_4 \Gamma) \sigma \frac{\exp(i\alpha)}{\sqrt{2}}, \\ H_{33} &= \gamma_3 \Gamma \sigma \exp(i\alpha). \end{aligned} \quad (3.30)$$

Hierbei ist  $\boldsymbol{\kappa}$  der Wellenvektor in der Ebene mit Ursprung in der  $HKH$ -Kante der Brillouin-Zone,  $\alpha$  ist der Winkel zwischen  $\boldsymbol{\kappa}$  und der  $K\Gamma$ -Richtung und

$$\Gamma = 2 \cos(\pi\xi). \quad (3.31)$$

Die dimensionslosen Wellenvektoren  $\xi$  (entlang der  $k_z$ -Richtung) und  $\sigma$  (in der basalen Ebene) sind gegeben durch

$$\xi = \frac{k_z c}{2\pi} \quad (3.32)$$

und

$$\sigma = \frac{\sqrt{3}}{2} a \kappa. \quad (3.33)$$

Die sieben Parameter ( $\gamma_0, \dots, \gamma_5, \Delta$ ) sind Überlapp- und Transferintegrale, die im Rahmen einer tight-binding-Näherung berechnet werden können. Im allgemeinen werden sie jedoch experimentell bestimmt. Sie sind aus [6] entnommen und – zusammen mit ihrer physikalischen Bedeutung – in Tabelle 3.3.3 dargestellt.

Mit Hilfe eines Matlab-Programms kann dann durch Diagonalisierung des Hamilton-Operators (3.28) für jedes  $\mathbf{k}$  die Bandstruktur  $E_{b\mathbf{k}}$  für alle vier  $\pi$ -Bänder  $b \in \{1, \dots, 4\}$  und damit der Beitrag der direkten optischen Übergänge zur dielektrischen Funktion von Graphit berechnet werden [12].



# Kapitel 4

## Experimenteller Aufbau

*In dieser Diplomarbeit werden ultrakurze Nahinfrarot-Impulse verwendet, um in einem nichtlinearen Kristall mittels Differenzfrequenzerzeugung (DFG) elektromagnetische Strahlung im THz-Bereich zu erzeugen. Ausgangspunkt der sichtbaren Pulse ist zum einen ein fs-Titan:Saphir-Oszillator mit Pulsdauern von 10 fs bei einer Ausgangsleistung von 800 mW und 74 MHz Repetitionsrate, zum anderen ein nachverstärktes fs-Lasersystem mit Pulsdauern von minimal 17 fs bei einer Ausgangsleistung von 1 W und einer Repetitionsrate von 1 kHz, 2 kHz oder 3 kHz, dessen Pulsformen mittels eines akusto-optischen Modulators beeinflusst werden können. Die THz-Strahlung kann mit Hilfe des elektro-optischen Effekts phasen- und amplitudenaufgelöst detektiert werden. Dieses Kapitel gliedert sich wie folgt: Nach einer kurzen Beschreibung der verwendeten Lasersysteme sowie des Pulsformers wird das Prinzip der elektro-optischen Detektion dargestellt. Des Weiteren wird die Funktionsweise des Mikroskop-Kryostaten beschrieben, der zur Messung der Graphit-Proben zum Einsatz kam. Das Kapitel schließt mit der Darstellung des Versuchsaufbaus.*

### 4.1 Lasersysteme

#### 4.1.1 fs-Titan-Saphir-Oszillator

Der zur Erzeugung der Nahinfrarot-Pulse verwendete kommerzielle Oszillator (FEMTOSOURCE COMPACT M1, Femtolasers GmbH, Wien, Österreich [40]) ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Grundlage des verwendeten Lasersystems bildet ein mit  $\text{Ti}^{3+}$ -Ionen dotierter Saphir-Kristall, der als Lasermedium dient. Als Pumplaser findet ein intern frequenzverdoppelter ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ), Dioden-gepumpter Nd:YVO<sub>4</sub>-Festkörperlaser Verwendung, der ideal auf die Absorptionsbande des Kristalls im Bereich von 400 nm bis 600 nm [41] abgestimmt ist. Dieser Pumplaser, ein Verdi V-10 der Firma Coherent Inc., Santa Clara, USA, liefert eine maximale Dauerstrichleistung von 10 W, wird aber im Normalfall bei 6,75 W betrieben.

Die Funktionsweise dieses Femtosekunden-Oszillators beruht auf zwei entscheidenden Komponenten, der Kerr-Linsen-Modenkopplung und der Kompensation der Dispersion der Gruppengeschwindigkeit (GVD: „group velocity dispersion“) durch beschichtete dielektrische Spiegel.

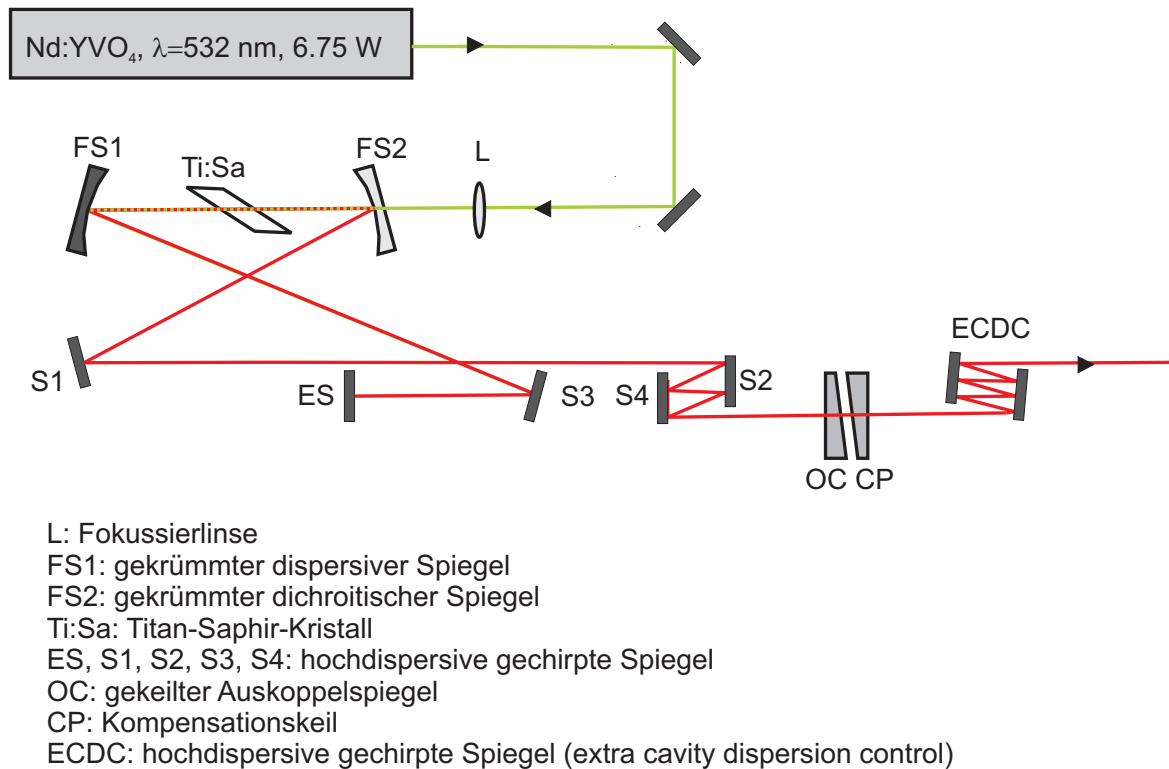


Abbildung 4.1: Schematischer Aufbau des Oszillators

Ein Femtosekunden-Lichtpuls besitzt ein breites Spektrum von Fourierkomponenten, die phasenstarr überlagert sind. Daher müssen im Resonator viele Longitudinal-Moden gleichzeitig und mit fester Phasenbeziehung anschwingen (Moden-Kopplung oder „mode-locking“). Um dies zu erreichen, bedient man sich der passiven Modenkopplung durch die sogenannte Kerr-Linse. Der effektive Brechungsindex  $n_{\text{eff}}$  wird bei hohen Intensitäten aufgrund der entstehenden  $\chi^{(3)}$ -Polarisation intensitätsabhängig,  $n_{\text{eff}} = n + aI$ . Dieser sogenannte Kerr-Effekt bewirkt, dass ein transversales Intensitätsprofil zu einem transversalen Brechungsindexprofil führt, das wie eine fokussierende Linse wirkt. Ein kurzer Laserpuls mit hohen Spitzenintensitäten wird also stärker gebündelt als eine Dauerstrichmode mit niedriger Intensität. Die Dauerstrichmoden unterliegen höheren Verlusten im Resonator, so dass sie bei der Verstärkung immer weniger zum Tragen kommen. Die Kerr-Linse ändert also den Laserresonator derart ab, dass seine Güte für den gepulsten Betrieb höher ist als für den Dauerstrichbetrieb. Somit ist der Resonator derart konstruiert, dass er mit Kerr-Linse stabil und ohne sie instabil ist. Zum Starten des mode-lockings genügt daher eine kleine Störung im Resonator, die bspw. durch mechanische Erschütterung oder das kurzzeitige Verschieben eines der Spiegel erreicht werden kann.

Es ist hierbei jedoch zu beachten, dass verschiedene Fourierkomponenten des Laserpulses aufgrund der Dispersion der Gruppengeschwindigkeit (GVD: group velocity dispersion) unterschiedliche Umlaufzeiten im Resonator besitzen, der Puls also zeitlich auseinanderläuft. Damit aber würde der Kerr-Effekt verschwinden. Dieser Effekt wird

im verwendeten Lasersystem mit Hilfe beschichteter dielektrischer Spiegel kompensiert, die eine negative GVD aufweisen (gechirpte Spiegel). Diese Spiegel sind so beschichtet, dass sie kurze Wellenlängen oberflächennah reflektieren, längere hingegen können tiefer eindringen. Zusätzlich wird den Pulsen nach dem Auskoppelspiegel (OC) eine negative GVD über den ECDC aufgeprägt, um eine positive GVD, die die Pulse auf dem Weg zum Experiment erfahren, vorzukompensieren.

Die so erzeugten Laserpulse besitzen eine Pulsenergie von ungefähr 10 nJ und eine Pulsdauer von 10 fs (FWHM), die mittels interferometrischer Autokorrelation bestimmt wurde. Das Spektrum der Pulse besitzt eine Bandbreite von 105 nm, was 50 THz entspricht.

### 4.1.2 kHz-Verstärkersystem

Während der Oszillator-Aufbau den Vorteil einer hohen Repetitionsrate hat, verlangen verschiedene Experimente deutlich höhere Pulsenergien. Diese werden in dem nun beschriebenen kommerziellen Femtosekunden-Verstärker Aufbau FEMTOPOWER COMPACT PRO [42] der Firma Femtolasers GmbH, Wien, Österreich, (Abbildung 4.2) erreicht. Die Repetitionsrate liegt allerdings nur im kHz-Bereich. Bei dem System handelt es sich um einen Multipass-Verstärker, der in ähnlicher Form in [43] beschrieben ist und nach dem „chirped pulse amplification“-Verfahren arbeitet: Die Nahinfrarot-Pulse eines Titan-Saphir-Oszillators (Repetitions-Rate: 74 MHz, Pulsdauer: ca. 12 fs, Pulsenergie: 5 nJ) werden zunächst mit Hilfe eines Puls-Stretchers mit einem linearen Chirp versehen, so dass die Pulsdauer nach Durchlaufen des Stretchers ca. 11 ps beträgt. Dieses Strecken der Pulse ist notwendig, um einerseits Spitzenintensitäten im Verstärker zu vermeiden, die über der Zerstörschwelle der beteiligten Komponenten liegen, andererseits, um den Verstärkungsprozess effizient zu gestalten und möglichst viel der Pump-Leistung an die zu verstärkenden Pulse zu übergeben. Danach durchlaufen die Seed-Pulse einen Pulsformer (Dazzler der Firma Fastlite, Palaiseau, Frankreich), der ihnen eine beliebige spektrale Amplitude und Phase aufprägen kann (Details siehe Abschnitt 4.2), und werden in den Multipass-Verstärker eingespeist. Dieser wird durch einen gepulsten Laser (Corona, Coherent Inc., Santa Clara, USA, Repetitionsrate 1, 2 oder 3 kHz, Pulsenergie 8 mJ) gepumpt. Nach vier Pässen durch den Verstärker-Kristall wird ein Puls aus dem Pulszug durch eine Pockelszelle mit einer dem Pump-Laser entsprechenden Repetitionsrate ausgewählt. Der ausgewählte Puls durchläuft weitere fünf Verstärkerpässe, bevor er ausgekoppelt und mit Hilfe einer Prismenstrecke zeitlich rekomprimiert wird. Die so erzeugten verstärkten Nahinfrarot-Pulse besitzen eine Pulsdauer von 17 fs (mit Dazzler) sowie eine spektrale Bandbreite von ungefähr 70 nm. Die Pulsenergie beträgt ungefähr 1 mJ bei Betrieb mit einer Repetitionsrate von 1 kHz.

25 % der Oszillatorleistung werden vor dem Stretchen ausgekoppelt und dienen später als Abtast-Pulse für die elektro-optische Detektion der THz-Pulse.

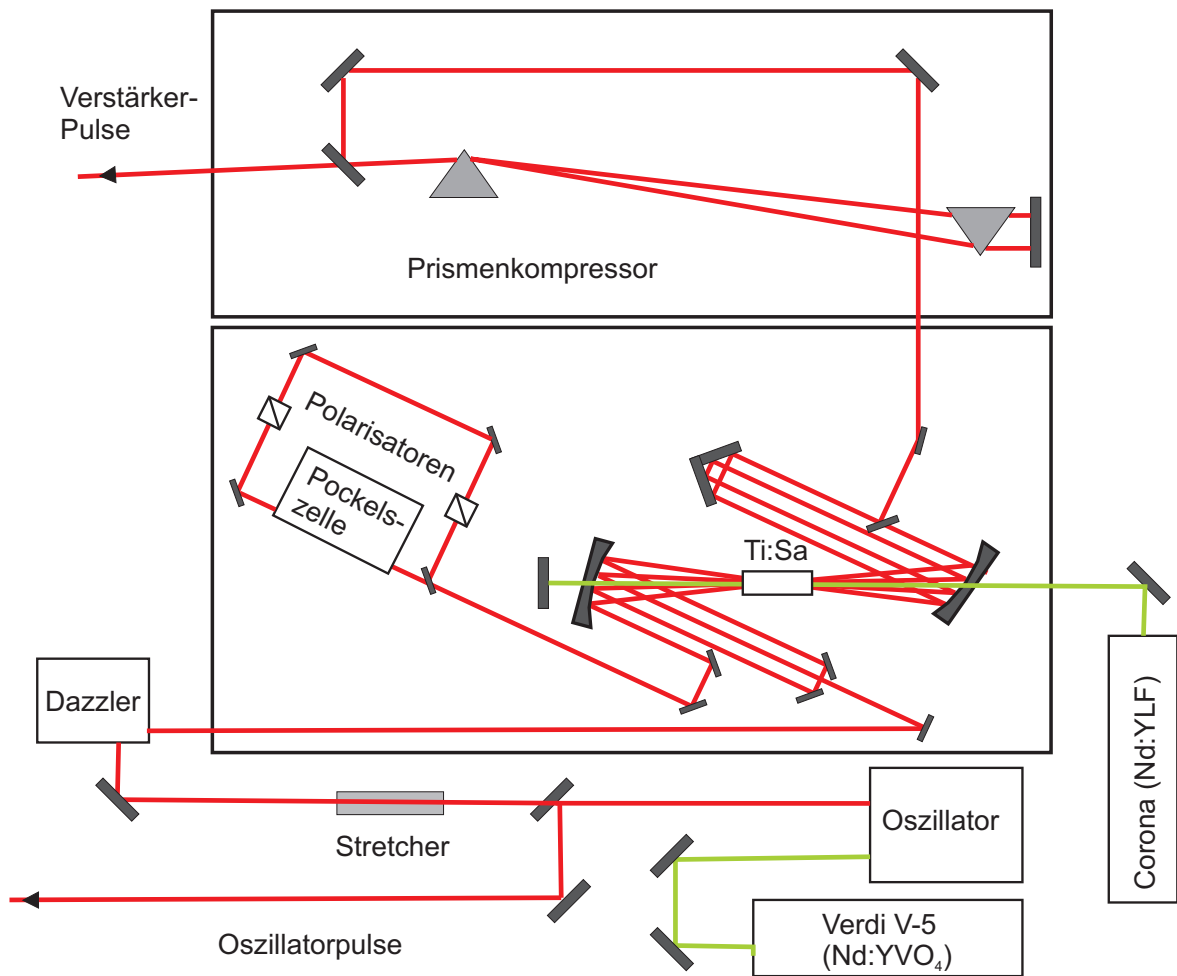


Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau des Verstärkersystems

## 4.2 Dazzler

Ein Teil dieser Diplomarbeit beschäftigt sich mit der Möglichkeit, THz-Pulse in ihrer spektralen Amplitude und Phase zu formen, indem die sichtbaren Erzeugungspulse geformt werden. Das oben beschriebene Verstärkersystem verfügt hierzu über einen „acousto-optic programmable dispersive filter“ (AOPDF), einen Dazzler der Firma Fastlite. Die Funktionsweise des Dazzlers basiert auf der Beugung des eingehenden elektromagnetischen Feldes aufgrund einer Gitterverzerrung durch eine stehende akustische Welle in einem doppelbrechenden Kristall [9]. Die Funktionsweise ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

Eine akustische Welle wird über einen piezoelektrischen Transducer in einen doppelbrechenden Kristall ( $\text{TeO}_2$ ) eingespeist. Die Welle läuft dann mit einer Geschwindigkeit  $V$  entlang der  $z$ -Achse. Kollinear hierzu fällt eine optische Welle ein. Da die akustischen Wellen wesentlich langsamer sind als die gestreckten ps-Pulse des Oszillators, sehen diese quasi ein statisches dielektrisches Gitter innerhalb des Kristalls. Jede Frequenz  $\omega$  der einfallenden, ordentlich polarisierten Lichtpulse läuft dann einen bestimmten Weg entlang der ordentlichen Richtung des Kristalls, bevor sie lokal an einer bestimmten Position  $z(\omega)$  in die außerordentliche Richtung gebeugt wird. Diese Position wird dabei durch phase-matching-Bedingungen festgelegt: Die Beugung ist dort besonders effektiv, wo lokale optische und akustische Wellenlänge übereinstimmen. Da die Amplitude des gebeugten Strahls außerdem proportional zur Amplitude der angelegten Radiowelle ist, kann die spektrale Amplitude der geformten Pulse bestimmt werden. Da sich die Ausbreitungsgeschwindigkeiten von ordentlicher und außerordentlicher Richtung unterscheiden, kann dem Puls weiterhin durch die Wahl der Position der Beugung einer bestimmten Frequenz im Kristall  $z(\omega)$  eine bestimmte spektrale Phase aufgeprägt werden.

Das geformte elektrische Feld  $E_{\text{out}}(t)$  lässt sich genauer als proportional zur Faltung des einfallenden elektrischen Feldes  $E_{\text{in}}(t)$  mit einem skalierten Radiosignal  $S(t/\alpha)$  beschreiben [9]

$$E_{\text{out}}(t) \propto E_{\text{in}}(t) * S\left(\frac{t}{\alpha}\right). \quad (4.1)$$

Der Skalierungsfaktor  $\alpha$  wird hierbei durch die Schallgeschwindigkeit  $V$ , die Lichtgeschwindigkeit  $c$  und das Verhältnis der Brechungsindizes  $\Delta n$  von ordentlichem und außerordentlichem Strahl gegeben,

$$\alpha = \Delta n \frac{V}{c}. \quad (4.2)$$

Im Frequenzraum erhält man

$$E_{\text{out}}(\omega) = E_{\text{in}}(\omega) S(\alpha\omega). \quad (4.3)$$

Eine interessante Anwendung des Dazzlers liegt in der Erzeugung von Doppelpulsen mit variablem Zeitabstand. Der maximale Abstand  $\Delta t_{\text{max}}$  wird hierbei durch die Länge  $L=2.5$  cm des Kristalls vorgegeben [45]. Er beträgt:

$$\Delta t_{\text{max}} = \frac{\Delta n L}{c} = 3.3 \text{ps} \quad (4.4)$$

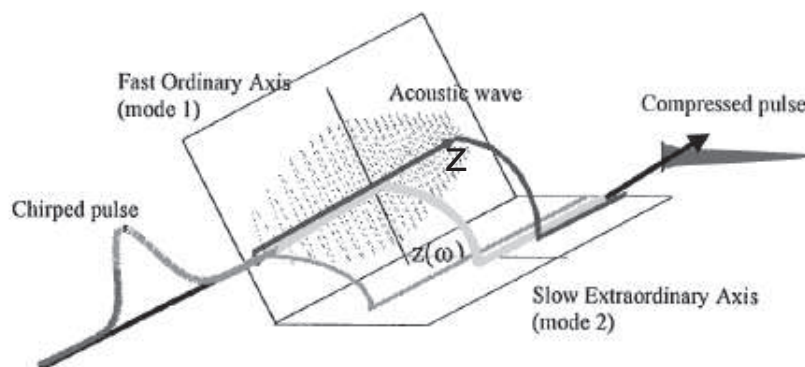


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des AOPDF aus [44]

Die Vorteile des Dazzlers gegenüber anderen, z.B. Flüssigkristall-basierten Pulsformern, liegen in der kompakten Bauweise sowie der praktisch instantanen Ansprechzeit des Kristalls. So lassen sich hardwareseitig bis zu 14 Radio-Wellenformen speichern, die dann 14 aufeinander folgende optische Pulse formen. Typische LCD-Shaper besitzen dagegen Ansprechzeiten im Bereich mehrerer Millisekunden. Da die Konversionseffizienz des Dazzlers außerdem bei ungefähr 30 % liegt [44], er jedoch vor der Verstärkerstufe positioniert ist, die in Sättigung läuft, verlieren die verstärkten Pulse kaum an Intensität.

Genau in dieser Positionierung liegt aber auch ein Manko dieses Systems. Der Vorgang des Pulsformens sollte ja gerade so erfolgen, dass die verstärkten Pulse die aufgeprägte Signatur der Radiowelle tragen. Da die Pulse nach dem Dazzler allerdings noch den Verstärker durchlaufen und somit hochgradig nichtlinearen Prozessen unterliegen, ist dies nicht unbedingt der Fall. So resultieren Doppelpulse häufig in einem Zug von vier oder mehr verstärkten Pulsen. Näheres hierzu kann einer kürzlich an dem System erstellten Diplomarbeit entnommen werden [46].

### 4.3 Kryostat

Zur Messung der statischen dielektrischen Funktion von HOPG im THz-Bereich bei tiefen Temperaturen wurde im Rahmen dieser Diplomarbeit ein KONTI-Kryostat für Mikroskop der Firma CryoVac [47], Troisdorf in Betrieb genommen. Für diesen wurden spezielle Probenhalter und Deckel für Transmissionsmessungen in der Feinmechanik-Werkstatt angefertigt. Als Eintritts- und Austrittsfenster wurden jeweils CVD-Diamant-Scheiben (Fraunhofer-Institut für angewandte Festkörperphysik, Freiburg) verwendet. Dies ist erforderlich, da Diamant eines der wenigen Materialien ist, das sowohl im Sichtbaren als auch im mittleren und fernen Infrarot transparent ist.

Der Kryostat wird mit Hilfe einer Turbopumpe mit mechanischer Vorpumpe auf unter  $10^{-5}$  mbar evakuiert, um die gewünschte Wärme-Isolation der Probe vom Außenraum zu erreichen und um unerwünschte Feuchtigkeit zu entfernen, und dann mit flüssigem Stickstoff eingekühlt. Die Temperaturmessung erfolgt mit einer Si-Diode, die am

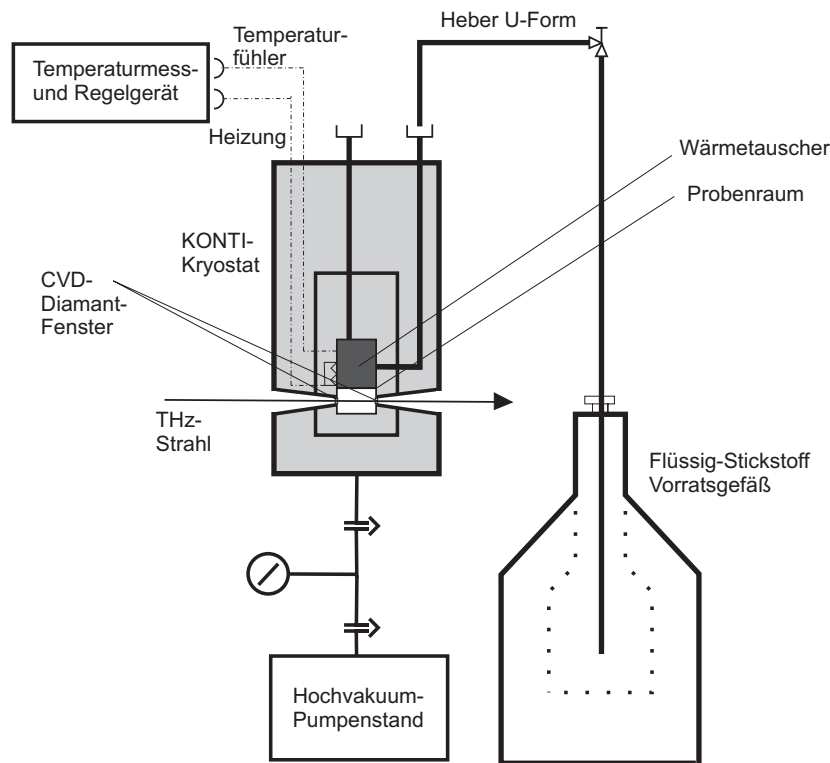


Abbildung 4.4: Aufbauschema des KONTI-Kryostaten

Kühlkörper kontaktiert ist. Mittels einer PID-geregelten Heizung kann dann die Temperatur zwischen 79 K und 300 K geregelt werden. Beide Komponenten sind in dem Temperaturmess- und Regelgerät TIC 304-M untergebracht.

Für die Messung wird der Kryostat zwischen die beiden Parabolspiegel (siehe Abbildung 4.5) gebracht, so dass die sich im Kryostat befindliche Probe im Fokus der THz-Strahlung liegt. Außerdem wurden Vorder- und Rückseite des Kryostaten so gestaltet, dass ein Großteil der THz-Strahlung trotz des großen Divergenzwinkels der THz-Strahlung und der kleinen Fenster in den Kryostaten ein- und wieder austreten kann.

## 4.4 Versuchsaufbau

Im folgenden Abschnitt soll nun die Funktionsweise der verwendeten THz-Spektrometer vorgestellt werden. Hierbei handelt es sich zum einen um das Spektrometer, an dem die Messungen der statischen dielektrischen Funktion von HOPG bei verschiedenen Temperaturen erfolgte. Als Lasersystem kam hier der oben erwähnte Oszillator zum Einsatz. Zum anderen wurde im Rahmen dieser Diplomarbeit ein Spektrometer aufgebaut, das den Nachweis gefomter THz-Pulse ermöglicht. Hier kam der Verstärkeraufbau zum Einsatz.

Der Übersichtlichkeit halber wird nur das Spektrometer des Oszillators im Detail dargestellt. Anschließend werden kurz die Unterschiede des selbst erstellten Spektrometers

erläutert.

### Spektrometer für den Titan-Saphir-Oszillator

Das Licht eines fs-Oszillators wird mit einem Strahlteiler im Verhältnis 1:2 aufgeteilt. Die Polarisationssebene des linear polarisierten Laserlichts im intensiveren Zweig wird dann mittels einer  $\lambda/2$ -Platte um  $45^\circ$  gedreht. Dies ist notwendig, um die gewünschte Phasenanpassung 1. Art im GaSe-Kristall zu erreichen (siehe Abschnitt 2.3). Nachfolgend werden die Laserpulse über einen Fokussierspiegel auf einen  $90\ \mu\text{m}$  dicken GaSe-Kristall fokussiert, der um eine horizontale Drehachse verkippt werden kann [1],[14]. Der Phasenanpassungswinkel  $\vartheta$  ermöglicht hierbei die Wahl einer Zentralfrequenz des THz-Spektrums. Die Größe des Fokus (ungefähr  $30\ \mu\text{m}$ ) des sichtbaren Lichts ist hier so gewählt, dass die Feldstärken groß genug werden, um eine große optische Nichtlinearität 2. Ordnung des GaSe und damit tatsächlich DFG zu erreichen. Die THz-Strahlung wird dann über vier goldbeschichtete off-axis-Parabolspiegel geführt. Ein dünner ( $d = 0,5\text{mm}$ ) Siliziumwafer dient als Filter für das restliche Erzeugungslicht. Silizium ist hierfür besonders geeignet, da es im MIR und FIR – abgesehen von einer Absorptionslinie bei 18 THz, die von einem Differenzphononenprozess herrührt – nahezu keine Dispersion und Absorption zeigt, gleichzeitig aber die sichtbare Strahlung reflektiert bzw. absorbiert. An den Ort des ersten Zwischenfokus wird dann die Probe gestellt. Wahlweise kann hier auch der Kryostat platziert werden.

Die Detektion der THz-Pulse erfolgt mit Hilfe des elektro-optischen Effekts in einem dünnen ZnTe-Kristall (siehe Abschnitt 2.5.1). Hierzu wird der schwächere Teil des Laserlichts über einen Polarisator s-polarisiert und mittels eines Fokussierspiegels über den zweiten Siliziumwafer kollinear zur THz-Strahlung auf den Detektor fokussiert. Der Fokus der THz-Strahlung wird dabei größer gewählt als der Fokus der sichtbaren Strahlung, so dass diese ein möglichst homogenes THz-Feld erfährt. Wie oben gezeigt wurde, müssen die verwendeten Detektionskristalle sehr dünn sein. Damit die Kristalle handhabbar bleiben und vor allem um Fabry-Pérot-Interferenzen aufgrund von Vielfachreflektionen im Detektormaterial zu vermeiden, wird eine 8 oder  $10\ \mu\text{m}$  dünne Schicht optisch aktives,  $\langle 110 \rangle$ -orientiertes ZnTe optisch mit einer  $200\ \mu\text{m}$  dicken Schicht optisch inaktiven,  $\langle 100 \rangle$ -orientierten ZnTe kontaktiert.

Liegt nun ein THz-Feld im Detektor-Kristall an, so werden die zunächst linear polarisierten Abtast-Pulse beim Durchgang durch den ZnTe-Kristall leicht elliptisch polarisiert, da eine der Polarisationskomponenten gegenüber der anderen um  $\Delta\varphi_{\text{vis}}$  verzögert wird (siehe Gleichung (2.39)). Die  $\lambda/4$ -Platte überführt dann die elliptische Polarisation wieder in eine lineare, deren Polarisationssebene gegenüber der ursprünglichen allerdings um einen Winkel  $\Delta\alpha$  verkippt ist. Das Wollaston-Prisma ist so justiert, dass es die vertikalen und horizontalen Polarisationskomponenten räumlich trennt. Ein Paar baugleicher Photodioden misst dann die Intensitätsdifferenz zwischen den beiden Komponenten, die proportional zur Differenz  $\Delta I$  der Photoströme ist. Liegt kein THz-Feld im Detektor an, so ist  $\Delta I = 0$ . Im Falle eines anliegenden THz-Felds im Kristall wird die Polarisationssebene um den Winkel  $\Delta\alpha$  gedreht, so dass sich die Intensität der horizontalen und vertikalen Polarisationskomponenten unterscheidet. Der dann gemessene Diodenstrom  $\Delta I$  ist proportional zu  $\Delta\alpha$  und somit zum anliegenden elektrischen

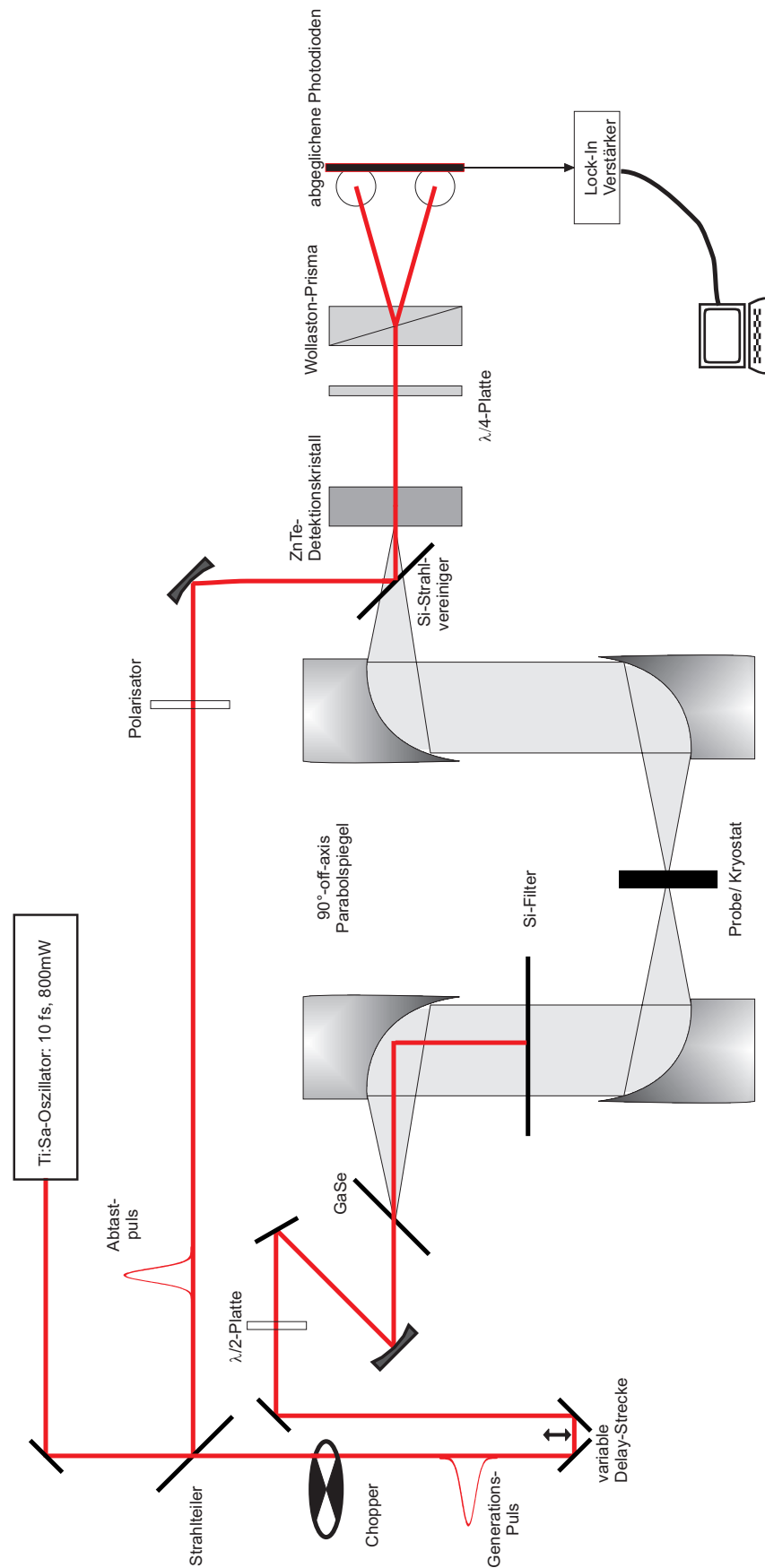


Abbildung 4.5: Experimenteller Aufbau zur feldaufgelösten THz-Spektroskopie

Feld der THz-Strahlung. Da diese Photoströme im allgemeinen sehr klein sind, wird ein Lock-In-Verstärker verwendet, der mit einem Chopper bei 8 kHz synchronisiert ist. Dieser unterbricht den Generationsstrahl. Damit ist eine Detektion von sehr kleinen relativen Stromunterschieden

$$\frac{\Delta I}{I} \approx 1.5 \cdot 10^{-8} \frac{1}{\sqrt{\text{Hz}}} \quad (4.5)$$

bei einem Gesamtdiodenstrom  $I = 4 \text{ mA}$  möglich.

Um ein Abtasten der THz-Pulse zu ermöglichen, wird der Generationsstrahl über eine Delay-Stage geführt, die eine zeitliche Verzögerung des Generationsstrahls gegenüber dem Gate-Strahl in 0,4 fs-Schritten ermöglicht. Zu bemerken ist hier, dass schon Luftfluktuationen, Temperaturfluktuationen innerhalb des Spektrometers zu effektiven Weglängenänderungen eines der beiden Strahlen führen können. Dies führt zu einem Zeitversatz (Jitter) zwischen Erzeugungspuls und Abtast-Puls. Finden diese Fluktuationen auf einer Zeitskala statt, die vergleichbar ist mit der Dauer der Erfassung einer gesamten THz-Wellenform, so bewirkt der Jitter einen vermeintlichen Phasenschub der THz-Pulse von Messung zu Messung und führt damit zu systematischen Phasenfehlern bei spektralen Messungen. Finden die Fluktuationen auf einer Zeitskala statt, die klein ist gegen die Erfassungsdauer, so führen sie zu einem starken Anstieg des Rauschens gerade in den Knoten, also in den Punkten der größten Steigung der THz-Wellenform. Um den Jitter aufgrund von Luftfluktuationen möglichst klein zu halten, sind daher die Spektrometer in Boxen untergebracht.

In diesem Aufbau wird ein Signal-zu-Rausch-Verhältnis von bis zu  $10^4$  bei einer Mittelungszeit von 1 s erreicht. Als unteres Limit des Rauschens ist hierbei das Schrotrauschlimit zu sehen, das durch das Quantenrauschen  $\sqrt{2eI}$  des Photodiodenstroms gegeben ist. Dieses wird im vorliegenden Aufbau durch sorgfältige Abschirmung vor mechanischer Erschütterung erreicht.

### Spektrometer für das kHz-Verstärker-System

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden geformte THz-Pulse erzeugt und detektiert. Hierzu wurde ein Spektrometer aufgebaut, das dem oben dargestellten stark ähnelt. Es sollen nun nur die Unterschiede dargestellt werden.

Als Erzeugungspulse kommen verstärkte, geformte Laserpulse einer Verstärkerstufe mit Dazzler zum Einsatz. Diese besitzen eine Bandbreite von 70 nm bei 800 nm Zentralwellenlänge. Die Spitzenfeldstärken dieser Pulse sind groß genug, dass die Pulse nicht in den GaSe-Kristall fokussiert werden müssen. Das Spektrometer für den Verstärkeraufbau besitzt daher nur drei off-axis-Parabolspiegel, der erste Parabolspiegel zum Kollimieren der THz-Strahlung entfällt. Als Abtast-Pulse kommen die ausgekoppelten Seed-Pulse des Oszillators zum Einsatz. Diese werden, im Gegensatz zum obigen Aufbau, nicht über einen zusätzlichen Fokussierspiegel fokussiert, sondern vor dem letzten Parabolspiegel eingekoppelt und über den letzten Parabolspiegel geführt. Ein Linsensystem, das mittels Matrizenoptik berechnet wurde, sorgt dafür, dass die Photodioden einerseits in der Bildebene des Si-Wafers liegen, so dass eine Änderung der Stellung des Wafers keinen Einfluss auf die Position der Lichtstrahlen auf den Photodioden hat.

Andererseits sind die Strahltaillen in der Bildebene aber so klein gewählt, dass sie auf die Fläche der Photodioden passen.

Da die Repetitionsrate des Verstärker bei 1 kHz liegt, wird kein Lock-in-Verstärker, sondern ein Boxcar-Integrator verwendet.

Da in dem Verstärker-Spektrometer – anders als im Oszillator-Spektrometer – der aus dem Seed-Oszillator ausgekoppelte Abtast-Puls sehr früh vom verstärkten Erzeugungspuls getrennt wird und darüber hinaus der verstärkte fs-Puls noch verschiedene aktive Elemente durchläuft, muss zusätzlich sichergestellt werden, dass der zeitliche Jitter zwischen Oszillator- und Verstärkerpuls unter einer Femtosekunde liegt. Ein Jitter auf der Zeitskala der Erzeugungspulse führt nämlich zu einem starken Anstieg des Rauschens gerade in den Flanken der THz-Wellenform, was eine rauschfreie Messung unmöglich macht.

So musste die Elektronik des Dazzlers durch den Hersteller verändert werden, damit der Dazzler keinen zusätzlichen optischen Jitter erzeugt. Auch zeigte sich, dass der gesamte Aufbau sehr sensibel auf Luftbewegungen reagiert, so dass eine sorgfältige Abschirmung gegen Luftbewegungen sinnvoll ist.

Durch eine passive Untergrundsubtraktion des Photodiodensignals mit nachfolgender Verstärkung konnte dann ein Signal-zu-Rausch-Verhältnis von bis zu  $10^3$  bei nur 30 ms Mittelungszeit erreicht werden.



# Kapitel 5

## Ergebnisse I: Messungen an HOPG

*Im ersten Teil der Diplomarbeit wurde die statische dielektrische Funktion von HOPG („highly oriented pyrolytic graphite“) im THz-Bereich bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Hierbei ermöglicht die feldaufgelöste Detektion der THz-Strahlung, sowohl den Real- als auch den Imaginärteil der statischen dielektrischen Funktion zu ermitteln. Konventionelle IR-Spektrometer hingegen können nur die Intensität der IR-Strahlung messen und sind zur Ermittlung der dielektrischen Funktion auf die Kramers-Kronig-Transformation angewiesen. Die genaue Kenntnis der statischen dielektrischen Funktion ist besonders wichtig, um später zeitaufgelöste Messungen interpretieren zu können. So kann in einem VIS-Pump-THz-Probe-Experiment die pump-induzierte Änderung der transienten dielektrischen Funktion nur dann bestimmt werden, wenn die statische dielektrische Funktion des Materials im THz-Bereich bekannt ist.*

### 5.1 Probenpräparation und -charakterisierung

Als Graphit-Probe dient ein Röntgen-Monochromator-Kristall aus hochreinem, hochorientierten pyrolytischen Graphit (HOPG), Güte ZYB, der Firma GE Advanced Ceramics [27]. Direkt vor der Messung wird das HOPG entlang der Basalfläche mit Hilfe von Tesafilm gespalten, dessen Trägermaterial Polypropylen ist [48]. Hierzu wird der Tesafilm auf dem  $12 \times 12 \text{ mm}^2$  großen HOPG-Stück befestigt und dann vorsichtig abgezogen, ohne dabei den Film zu biegen, drehen oder ziehen, damit keine Gitterdefekte eingeführt werden. Anschließend werden möglichst großflächig homogene, im Sichtbaren transparente HOPG-Flocken ausgesucht. Die Dicke dieser Proben wird über Transmissionsmessungen im Sichtbaren bestimmt. Dabei werden sämtliche Vielfachreflexionen berücksichtigt. Es kommen bei den spektroskopischen Messungen nur solche Bereiche innerhalb des HOPG-Films zum Zuge, die im Sichtbaren Transmissionsschwankungen von weniger als 10 % auf einer Fläche von mindestens  $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$  zeigen. Um sicherzustellen, dass die THz-Strahlung die Probe auch dort trifft, wo die Dicke vermessen wurde, wurde noch der durch den Si-Wafer eingeführte Strahlversatz berechnet. Dieser ist wesentlich kleiner als der Durchmesser des THz-Fokus, so dass er vernachlässigt werden kann.

## 5.2 Phasensensitivität

Für die Bestimmung der dielektrischen Funktion bei Raumtemperatur wird zunächst die Transmission des Schichtsystems Tesafilm-Graphit im THz-Bereich gemessen, dann die Transmission durch den Tesafilm allein. Letztere Messung stellt die Referenz dar. Im Falle der Messungen bei tiefen Temperaturen ist zusätzlich immer noch eine Diamantscheibe als Substrat vorhanden, die den thermischen Kontakt zum Kühlfinger des Kryostaten herstellt. Außerdem müssen die Graphitfilme dünn sein (einige 10 nm), damit sie im THz-Bereich transparent sind und damit die dielektrische Funktion mittels der Dünnschichtformel (siehe Abschnitt 5.4) ermittelt werden kann.

Dies bringt jedoch einige Probleme bezüglich der Phasensensitivität mit sich.

- Der durch eine dünne Graphit-Probe induzierte Phasenschub  $\Delta\phi$  kann abgeschätzt werden zu

$$\Delta\phi = \frac{n\omega}{c}d. \quad (5.1)$$

Setzt man nun für den Brechungsindex  $n \approx 8$  [49] bei  $\omega = 2\pi \cdot 15$  THz an und verwendet eine Dicke  $d = 50$  nm, so ergibt sich

$$\Delta\phi \approx 0.12. \quad (5.2)$$

Der gleiche Phasenschub wird aber auch induziert, wenn sich die Weglänge des Abtaststrahls gegenüber dem Erzeugungsstrahl um

$$\Delta\phi \frac{c}{\omega} \approx 400\text{nm} \quad (5.3)$$

ändert. Der Spektrometeraufbau muss also eine Stabilität besitzen, die solche Weglängenänderungen unterbindet. Mittels einiger Probemessungen konnte gezeigt werden, dass der Phasenschub zwischen zwei aufeinanderfolgenden Messungen aufgrund eines Drifts des Aufbaus unter einem Wert von 0.01 liegt. Es zeigt sich jedoch, dass die Messungen mit Probe und die Referenzmessung zeitlich sehr dicht beieinander liegen müssen, damit in der Zwischenzeit kein Drift im Aufbau stattfindet.

- Ein weiteres Problem – besonders bei den Messungen bei tiefen Temperaturen – stellen Dickenvariationen des Tesafilms und des verwendeten Diamantsubstrats dar. Da die Messung der Probe und die Messung der Referenz an zwei verschiedenen Orten auf dem Substrat stattfindet, führt auch ein Dickenunterschied zwischen beiden Orten zu einem effektiven Phasenschub. Es zeigt sich, dass die Dickenvariationen des Tesafilms gering sind (vgl. Abbildung 5.1), sie führen allerdings zu einem nicht zu vernachlässigenden systematischen Fehler. Noch stärker tritt dieser Effekt bei den Diamantscheiben in Erscheinung. Bei der Auswertung wird daher ein Korrekturverfahren zum Einsatz kommen. Ein weiterer Faktor, dessen Beitrag ausgeschlossen werden musste, sind Vielfachreflektionen in der Klebstoffschicht des Tesafilms. Um diesen Effekt auszuschließen, wurde die Transmission mehrerer auf Silizium aufgeklebter Schichten Tesafilm bestimmt. Sollten Vielfachreflektionen in der Klebstoffschicht auftreten, so sollten diese nun noch

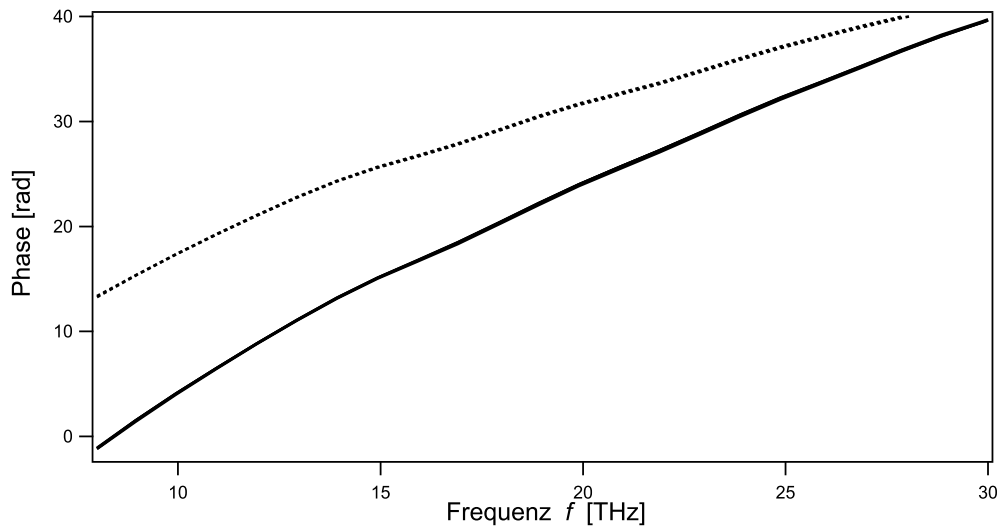


Abbildung 5.1: Phase der THz-Wellenformen an vier verschiedenen Positionen des Tesafilms (vier durchgezogene Linien) sowie ohne Tesafilm (gestrichelte Linien). Es ist nur ein geringer Phasenunterschied zu ermitteln,  $\Delta\phi \leq 0.05$ .

deutlicher wirksam werden, da viele Durchläufe durch die Klebstoffschicht auftreten. Dies ist allerdings nicht zu beobachten.

- Überprüfenswert ist außerdem die Zuverlässigkeit der Delay-Stage. Durch interferometrische Messungen wurde nachgewiesen, dass die Delay-Stage reproduzierbar fährt: Fährt sie zweimal dieselbe Strecke ab, so sind die jeweils durchgeführten Schritte gleich. Allerdings sind die Schritte (reproduzierbar) nicht äquidistant. Dies führt zu einer Beeinträchtigung der Frequenzauflösung. Der mittlere Fehler pro Schritt ist allerdings so klein, dass die Frequenzauflösung besser als 1 THz ist.

### 5.3 Vorbereitende Messungen

Die ersten Messungen, die durchgeführt wurden, zielten darauf ab, den Einfluss von Tesafilm auf die Ergebnisse abzuschätzen. In Abbildung 5.2 werden die THz-Wellenformen mit und ohne Tesafilm gezeigt. Der Phasenschub erklärt sich dabei durch die größere Laufzeit der THz-Strahlung durch den Tesafilm. Eine Fouriertransformation der Wellenformen nach der lokalen THz-Zeit  $t$ , die das Abtasten der THz-Transienten beschreibt, und Teilen des Spektrums des Tesafilms durch das Referenzspektrum ergibt dann die spektrale Transmission, die im Inset der Abbildung 5.2 dargestellt ist. Im Frequenzbereich von 8 bis 30 THz ist Tesafilm hinreichend transparent. Es zeigen sich keine Phasenanomalien. Ebenso ist der durch die Propagation der THz-Strahlung durch den Tesafilm erzeugte Phasenschub nahezu identisch für verschiedene Positionen auf dem Tesafilm. Die Dickenvariation des Tesafilm ist also gering. Insgesamt konnte mit den Probemessungen gezeigt werden, dass sich Tesafilm gut als Trägermaterial für die

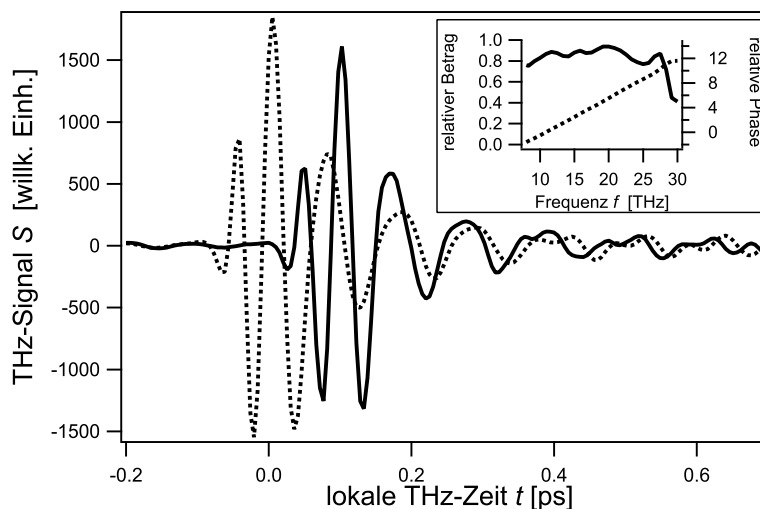


Abbildung 5.2: THz-Wellenformen bei Transmission durch Tesafilm (durchgezogene Linie) bzw. ohne Tesafilm (gestrichelte Linie). Inset: Betrag (durchgezogene Linie) und Phase (gestrichelte Linie) der relativen spektralen Transmission

THz-Spektroskopie eignet.

Da im Kryostaten Diamantscheiben als Fenstermaterial und als Substrat verwendet werden, wurde im nächsten Schritt auch die Dickenvariation der Diamantscheiben untersucht. Es zeigte sich, dass diese wesentlich größer sind als im Tesafilm und im Bereich einiger  $\mu\text{m}$  liegen. Solange dieser Effekt jedoch temperaturunabhängig ist, lässt sich der Phasenschub durch die Dickenänderung des Diamantfensters berechnen, wenn bei jeder Temperatur die Messung des HOPG und der Referenz an den selben Positionen erfolgt. Dann kann nämlich die Messung bei Raumtemperatur im Kryostaten der Messung bei Raumtemperatur ohne Diamantfenster angepasst werden. Somit erhält man den Wert für den durch Dickenvariationen bedingten Phasenschub. Die Temperaturunabhängigkeit des Phasenschubs ergibt sich dabei aus dem geringen thermischen Expansionskoeffizienten von Diamant und der vernachlässigbaren Änderung des Brechungsindex mit der Temperatur [50].

## 5.4 Messung der statischen dielektrischen Funktion

Ziel der durchgeführten Experimente ist es, die statische dielektrische Funktion von HOPG bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen. Dazu muss allerdings der Zusammenhang zwischen transmittiertem THz-Feld, THz-Feld ohne Probe (Referenz) und der dielektrischen Funktion bekannt sein. Dieser Zusammenhang soll im folgenden hergeleitet werden. Er nimmt für sehr dünne Probenfilme eine relativ einfache Form an.

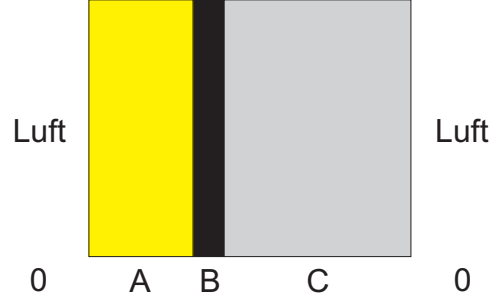


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung eines Systems aus drei Schichten

### 5.4.1 Prinzip

Um die statische dielektrische Funktion  $\varepsilon$  einer Probe im THz-Bereich bestimmen zu können, bedient man sich der Fresnel-Koeffizienten, die die Transmission und Reflektion von elektromagnetischer Strahlung an Grenzflächen beschreiben. In den vorliegenden Fällen hat man es dabei mit Systemen aus zwei ( $A, B$ ) oder aus drei Schichten ( $A, B, C$ ) zu tun, wobei die Schicht  $B$  als dünn anzunehmen ist. Das Schichtsystem ist schematisch in Abbildung 5.3 dargestellt. In unseren Messungen lag speziell  $(A, B) = (\text{Tesa}, \text{Graphit})$  oder  $(A, B, C) = (\text{Tesa}, \text{Graphit}, \text{Diamant})$  vor.

Zur Ermittlung der dielektrischen Funktion einer Probe wird wie folgt vorgegangen.

1. Zunächst wird die Transmission  $t_{\text{ges}}$  durch das Schichtsystem  $(A, B, C) = (\text{Deckschicht}, \text{Probe}, \text{Substrat})$  gemessen.

Ist  $a$  die Dicke der Schicht  $A$  mit Wellenvektor  $k_A$  und Brechungsindex  $n_A$  sowie  $c$  die Dicke der Schicht  $C$  mit Wellenvektor  $k_C$  und Brechungsindex  $n_C$ , so ergibt sich

$$t_{\text{ges}} = t_{0A} e^{ik_A a} \cdot t'_{ABC} \cdot e^{ik_C c} t_{C0}. \quad (5.4)$$

Dabei beschreibt

$$t_{0A} = \frac{2n_0}{n_0 + n_A} \quad (5.5)$$

die Propagation durch die Grenzfläche  $0A$  und  $e^{ik_A a}$  die Propagation durch die Schicht  $A$  bis genau vor die nächste Grenzfläche  $AB$  [51]. Vielfachreflexionen in der dicken Schicht  $A$  werden ignoriert, da sie in Zeitabständen auftreten, die groß im Vergleich zum detektierten Zeitfenster sind. Schicht  $B$  ist in unserem Fall sehr dünn, dort treten unendlich viele Vielfachreflexionen auf, die im Transmissionsfaktor

$$t'_{ABC} = \frac{t_{AB} t_{BC} e^{i\delta}}{1 + r_{AB} r_{BC} e^{2i\delta}} \quad (5.6)$$

berücksichtigt sind [52]. Dabei sind die  $t_{XY}$  wie in (5.5) definiert, und die  $r_{XY}$  sind

$$r_{XY} = \frac{n_X - n_Y}{n_X + n_Y}. \quad (5.7)$$

Der Phasenfaktor

$$\delta = \frac{\omega d_B}{c} n_B \quad (5.8)$$

ist der Phasenschub bei einmaligem Durchgang durch die Schicht  $B$ ,  $d_B$  bezeichnet dabei die Dicke der Probe.

Die letzten beiden Faktoren in (5.4) entsprechen der Transmission durch das Substrat und sind analog zu den ersten beiden Faktoren.

2. Im zweiten Schritt wird die Transmission  $t_{\text{ref}}$  durch ein Schichtsystem gemessen, dessen Eigenschaften bekannt sind. Für das Referenzsystem wird daher die Probenschicht effektiv durch Vakuum ersetzt. Für die Transmission  $t_{\text{ref}}$  dieses Systems gilt:

$$t_{\text{ref}} = e^{ik_0 b} t_{0A} \cdot e^{ik_A a} \cdot t_{AC} \cdot e^{ik_C c} t_{C0}. \quad (5.9)$$

3. Tatsächlich gemessen werden nicht die elektrischen Felder  $E$ , sondern ein Signal

$$S(\omega) = A(\omega) \cdot E(\omega). \quad (5.10)$$

Dabei enthält  $A$  sämtliche Effekte, wie z.B. die Propagation des THz-Pulses von der Probe zum Detektor und die Antwortfunktion des Detektors. Ist  $E_{\text{ges}}(\omega)$  das Spektrum des durch das Drei-Schicht-System transmittierte THz-Feldes,  $E_{\text{ref}}(\omega)$  das Spektrum des durch das Zwei-Schicht-System transmittierte THz-Feldes, so gilt

$$\frac{S_{\text{ges}}}{S_{\text{ref}}} = \frac{A \cdot E_{\text{ges}}}{A \cdot E_{\text{ref}}} = \frac{E_{\text{ges}}}{E_{\text{ref}}} = \frac{t_{\text{ges}} \cdot E_{\text{inc}}}{t_{\text{ref}} \cdot E_{\text{inc}}} = \frac{t_{\text{ges}}}{t_{\text{ref}}}. \quad (5.11)$$

Es bleiben also nur Spektrometer-unabhängige Größen übrig. Für die zu bestimmende Transmission durch die Schicht  $B$  gilt somit

$$t'_{ABC} = t_{AC} \cdot \frac{S_{\text{ges}}}{S_{\text{ref}}}. \quad (5.12)$$

### 5.4.2 Dünnfilmformel

Gleichung (5.12) lässt sich nur numerisch nach  $\varepsilon_B$  auflösen, da (5.6)  $\varepsilon_B$  in einer Exponentialfunktion enthält. Für dünne Probenschichten  $d_B$  ist jedoch auch  $\delta$  klein, und man kann die Exponentialfunktion annähern durch

$$e^{i\delta} = 1 + i\delta - \frac{1}{2}\delta^2 + \mathcal{O}(\delta^3). \quad (5.13)$$

Einsetzen dieses Ausdrucks in (5.6) und umformen liefert:

$$t'_{ABC} = \frac{2n_A}{(1 - \frac{1}{2}\delta^2)(n_A + n_C) - i\frac{\delta}{n_B}(n_B^2 + n_A n_C)} \quad (5.14)$$

Auflösen nach  $\varepsilon_B = n_B^2$  liefert dann den gesuchten Zusammenhang

$$\varepsilon_B(\omega) = -\frac{2n_A/t'_{ABC} + iDn_A n_C - n_A - n_C}{D \cdot [i + \frac{1}{2}D \cdot (n_A + n_C)]} \quad (5.15)$$

mit

$$D = \frac{\omega d_B}{c}. \quad (5.16)$$

Diese Formel ist korrekt bis zur zweiten Ordnung in  $\delta$  und stellt eine Verbesserung der aus der Literatur bekannten Dünnschichtformel [53] dar, welche exakt bis zur ersten Ordnung in  $\delta$  ist. Sie ist für die vorliegenden Graphitproben mit einer Dicke von bis zu 60 nm bei allen verwendeten THz-Frequenzen sicher anwendbar.

## 5.5 Messungen bei Raumtemperatur

Die Transmissionsmessungen bei Raumtemperatur erfolgen nach folgendem Prozedere:

1. Zunächst wird die Transmission der Probe im Sichtbaren bestimmt. Darüber kann dann – unter Berücksichtigung aller Vielfachreflexionen – die zur Berechnung der statischen dielektrischen Funktion  $\varepsilon(\omega)$  nach Gleichung (5.15) benötigte Dicke der Probe bestimmt werden. Zur Messung wird der Siliziumwafer entfernt, der das restliche Generationslicht blockiert (siehe Abbildung 4.5). Als Referenz wird auch die Transmission im Sichtbaren durch das Substrat allein bestimmt. Bei Raumtemperatur finden keine Diamantscheiben Anwendung. Es wird lediglich das auf Tesafilm befestigte HOPG eingesetzt.
2. An der Stelle der Dickenbestimmung wird die Transmissionsmessung im THz-Bereich vorgenommen. Dazu wird der Siliziumwafer wieder eingesetzt. Der dadurch verursachte Strahlversatz ist nach Berechnungen klein gegen den fokalen Durchmesser der THz-Strahlung.
3. Sofort nach der Messung der Transmission durch die Probe wird die Referenzmessung durchgeführt. Dies verhindert eine Verfälschung der Ergebnisse durch einen zwischenzeitlichen Drift des Aufbaus.
4. Zur Datenanalyse wird eine Fouriertransformation nach der lokalen THz-Zeit  $t$  der Messung mit Probe und der Referenzmessung durchgeführt. Daraus lässt sich dann die statische dielektrische Funktion nach Gleichung (5.15) berechnen.

### 5.5.1 Messungen im Bereich von 1 bis 3 THz

Neben GaSe kann auch noch ZnTe als Erzeugungskristall für die THz-Strahlung eingesetzt werden. Da hier andere phase-matching-Bedingungen als in GaSe gelten, wird vornehmlich THz-Strahlung im Bereich von 1 bis 3 THz erzeugt. Auch ein Anteil hochfrequenter THz-Strahlung (8 bis 30 THz) mit niedriger Intensität kann so erzeugt werden. Die so gewonnene dielektrische Funktion für den höheren THz-Bereich stimmt mit der überein, die durch Spektroskopie mit in GaSe erzeugten THz-Pulsen gewonnen wurden. Abbildung 5.4 (a) zeigt zwei charakteristische Wellenformen im niederen THz-Bereich. Dabei ist eine mit und die andere ohne Probe gemessen worden.

In Abbildung 5.4 (b) sind Real- und Imaginärteil von  $\varepsilon$  zu sehen, die nach Gleichung (5.15) ermittelt wurden. Die Fehlerbalken beziehen sich dabei auf den dominierenden systematischen Fehler, der durch die Dickenvariation des Tesafilms zustande kommt. Da nach [54] die optischen Übergänge im Bereich der niederen THz-Strahlung von den

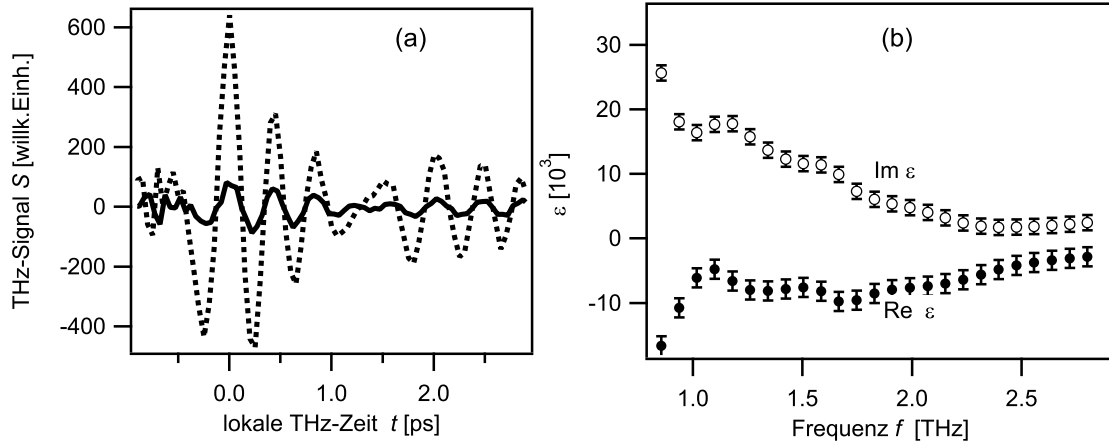


Abbildung 5.4: (a) Wellenformen im niederen THz-Bereich mit Probe (durchgezogene Linie) und Referenz (gestrichelte Linie). (b) Realteil und Imaginärteil der statischen dielektrischen Funktion  $\varepsilon$  im niederen THz-Bereich

indirekten Übergängen dominiert sind, wurde im nächsten Schritt ein Fit der dielektrischen Funktion nach dem Drude-Modell (vgl. Abschnitt 3.2.1) durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Die nach Gleichung (3.9) ermittelten Werte für die Plasmafrequenz  $\omega_{\text{pl}}$  und die Streurrate  $\gamma$  lauten

$$\hbar\omega_{\text{pl}} = (0.92 \pm 0.09) \text{ eV}, \quad (5.17)$$

$$\gamma = (10.0 \pm 1.0) \text{ THz}. \quad (5.18)$$

Dies liegt in der Größenordnung der von Philipp [54] mittels Reflexions-IR-Spektroskopie gefundenen Werte  $\hbar\omega_{\text{pl}} = 0.44 \text{ eV}$  und  $\gamma = 5 \text{ THz}$ . Leider ist aus der genannten Veröffentlichung nicht ersichtlich, bei welcher Temperatur die Messungen vorgenommen wurden. Da Streurrate und Plasmafrequenz stark temperaturabhängig sind, ist ein weiterer Vergleich mit unseren Messdaten nicht möglich. Es sei angemerkt, dass in [54] die Kramers-Kronig-Relationen zur Ermittlung der dielektrischen Funktion benutzt werden. Dieses Verfahren ist fehleranfällig, da es dafür genau genommen der Messung über den gesamten Frequenzbereich von  $\omega = 0$  bis  $\infty$  bedarf, der meist nur durch Extrapolation der Daten abgedeckt werden kann.

Wie wir in Abschnitt 3.2.1 gesehen haben, ist das Quadrat der Plasmafrequenz  $\omega_{\text{pl}}^2$  proportional zur Zahl der freien Ladungsträger an der Fermifläche. In Metallen mit einer hohen Ladungsträgerdichte liegt die Plasmafrequenz typischerweise im Bereich von 10 eV. Für Aluminium gilt bspw.  $\hbar\omega_{\text{pl}} = 9.2 \text{ eV}$ , und für die Ladungsträgerdichte  $n = 5.9 \cdot 10^{28} / \text{m}^3$  [25]. Graphit dagegen weist eine um eine Größenordnung kleinere Plasmafrequenz und damit auch eine um eine Größenordnung kleinere Ladungsträgerdichte auf, vorausgesetzt, die effektiven Elektronenmassen sind gleich. Grund für das unterschiedliche Verhalten ist die Tatsache, dass Graphit ein Halbmetall, Aluminium jedoch ein Metall ist: Die Fermifläche von Graphit ist deutlich kleiner als die von Aluminium.

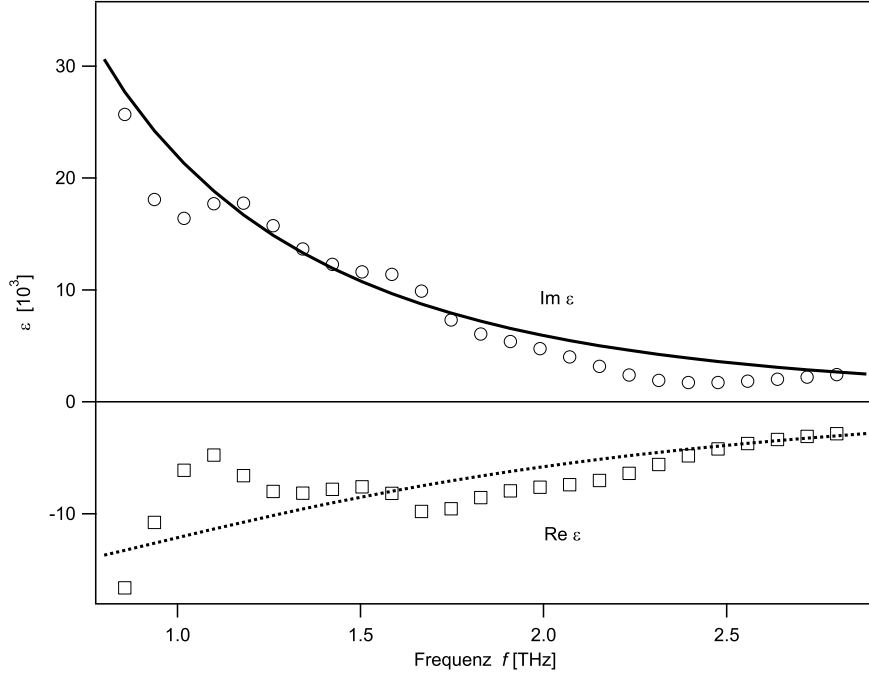


Abbildung 5.5: Realteil (□) und Imaginärteil (○) der statischen dielektrischen Funktion  $\varepsilon$  sowie der Fit mit der Drude-Funktion (gestrichelte bzw. durchgezogene Linie)

Aus der Streurrate  $\gamma$  kann die mittlere freie Weglänge eines Elektrons berechnet werden. Sie ist gerade der Quotient von mittlerer Bandgeschwindigkeit auf der Fermi-Fläche und Streurrate. Aus der Bandstruktur (3.27) einer Graphitschicht erhält man eine Bandgeschwindigkeit

$$|v| = \frac{1}{\hbar} \left| \frac{\partial \epsilon}{\partial \mathbf{k}} \right| = \frac{\sqrt{3}}{2} a \gamma_0 \approx 1 \cdot 10^6 \frac{\text{m}}{\text{s}} = 1 \frac{\text{nm}}{\text{fs}}. \quad (5.19)$$

Mit der oben ermittelten Streurrate  $\gamma = 10$  THz ergibt sich eine mittlere freie Weglänge von ungefähr 100 nm parallel zu den Graphitschichten. Ein Leitungselektron in Graphit durchquert also mehr als 1000 Einheitszellen, bis es an einem „Hindernis“ gestreut wird.

Eine weitere Rechtfertigung der Anwendbarkeit der Drude-Formel liefert die mit Hilfe des SWMcC-Modells für die Bandstruktur von Graphit durchgeführte Simulation der statischen dielektrischen Funktion, die nur direkte optische Interband-Übergänge erfasst. Letztere liefert für den Imaginärteil der dielektrischen Funktion im hier diskutierten Frequenzbereich Werte von maximal 1000, was klein ist im Vergleich zu den gemessenen Werten. Die indirekten optischen Übergänge dominieren also die statische dielektrische Funktion im Bereich von 1 bis 3 THz.

### 5.5.2 Messungen im Bereich von 8 bis 30 THz

Als nächstes wurden die Messungen mit GaSe als THz-Erzeugungskristall bei Raumtemperatur durchgeführt. Der Frequenzbereich erstreckt sich dabei von 8 bis 30 THz.

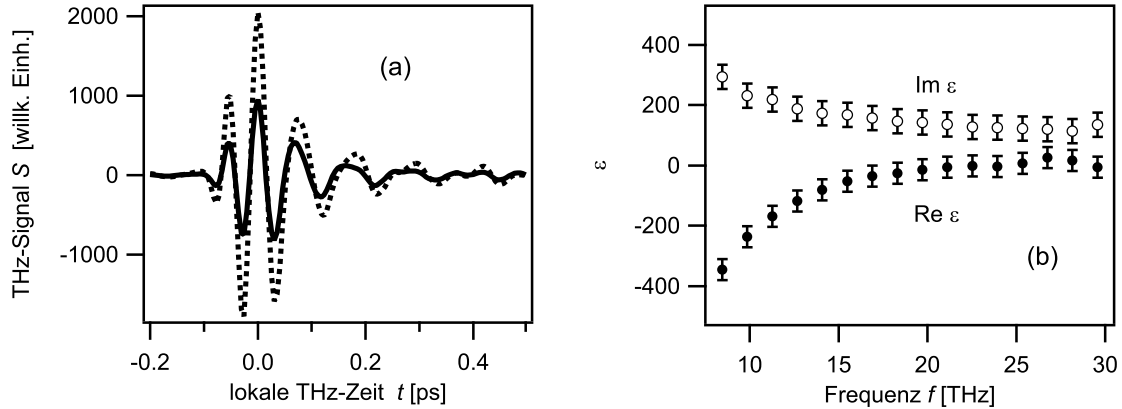


Abbildung 5.6: (a): Wellenformen der Transmission durch HOPG (durchgezogene Linie) im THz-Bereich und Referenz-Wellenform (gestrichelte Linie); (b): Realteil und Imaginärteil der statischen dielektrischen Funktion  $\varepsilon$  von HOPG bei Raumtemperatur

Die Wellenformen und die nach Gleichung (5.15) berechnete statische dielektrische Funktion sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Auch hier sind die Fehlerbalken über die dominierenden Fehler durch die Dickenvariation von Tesa bestimmt worden.

Ein reiner Drude-Fit der dielektrischen Funktion schlägt fehl, da in diesem Frequenzbereich auch direkte optische Übergänge einen wesentlichen Beitrag zur dielektrischen Funktion liefern. Daher soll nun ein anderer Weg beschritten werden. Das in Abschnitt 3.3.2 erläuterte Bandmodell von Graphit nach Slonczewski-Weiss-McClure (SWMcC) ermöglicht die Berechnung des Beitrags der direkten optischen Interband-Übergänge zur statischen dielektrischen Funktion (vgl. auch Abschnitt 3.3.3). Die gewählte Fit-Funktion setzt sich daher aus einem Drude-Beitrag für die indirekten optischen Übergänge und die direkten optischen Intrabandübergänge sowie einem theoretisch berechneten Beitrag der direkten optischen Übergänge zusammen (siehe Abschnitt 3.2.2), der mittels eines existierenden Matlab-Programms [12] bestimmt werden kann

$$\varepsilon^{\text{fit}} = \varepsilon^{\text{Drude}}(\omega_{\text{pl}}, \gamma) + C \cdot \varepsilon_{\text{theor}}^{\text{DOT, inter}}. \quad (5.20)$$

Die Parameter des Drude-Beitrags  $\omega_{\text{pl}}$  und  $\gamma$  sind durch die Messungen im Bereich von 1 bis 3 THz festgelegt. Dabei wird eine mögliche Frequenzabhängigkeit von  $\gamma$  vernachlässigt. Ein Fit der Messdaten mit (5.20) ergibt  $C = 0.65$ . Für  $C = 1$  ergibt sich eine dielektrische Funktion, deren Imaginärteil für Frequenzen oberhalb 20 THz deutlich größer als der gemessene ist, selbst wenn der Drude-Beitrag auf Null gesetzt wird. Als mögliche physikalische Ursache dafür ist zu nennen, dass die theoretischen Ausdrücke für  $\varepsilon^{\text{DOT}}$  keine Effekte aufgrund der lokalen Felder berücksichtigen. Wie bereits erwähnt wurde, wirkt auf die Materie am Ort  $\mathbf{x}$  nicht das makroskopische Feld  $\mathbf{E}(\mathbf{x}, t)$ , sondern das lokale mikroskopische Feld  $\mathbf{E}_{\text{lok}}(\mathbf{x}, t)$ . In der Herleitung der theoretischen Ausdrücke für die dielektrische Funktion wurde aber  $\mathbf{E}_{\text{lok}} = \mathbf{E}$  angenommen, was zu Abweichungen von der tatsächlichen dielektrischen Funktion führen kann [25].

In Abbildung 5.7 (a) wird der Fit nach (5.20) gezeigt. In Teil (b) der Abbildung ist der

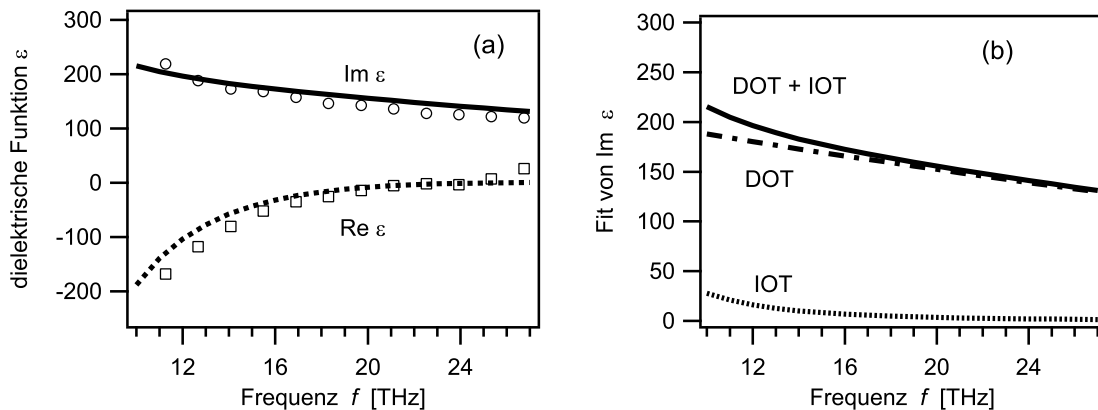


Abbildung 5.7: (a): Fit der dielektrischen Funktion von 10 bis 27 THz mit Hilfe des Drude- und des SWMcC-Modells. (b): Beiträge der direkten optischen Interband-Übergänge (DOT) sowie der indirekten optischen Übergänge und direkten optischen Intrabandübergänge (IOT) zum Imaginärteil der Fit-Funktion (DOT+IOT).

Beitrag der direkten optischen Interbandübergänge sowie der Beitrag der indirekten optischen Übergänge und der direkten Intrabandübergänge dargestellt.

## 5.6 Messungen bei tiefen Temperaturen

Zur Messung der dielektrischen Funktion von HOPG bei tiefen Temperaturen kam der Kryostat zum Einsatz. Damit die Probe effizient durch den Kühlfinger des Kryostaten gekühlt werden kann, muss sie auf einem thermisch gut leitfähigen Substrat kontaktiert sein. Als Material der Wahl erwies sich hier Diamant. Da das Diamantsubstrat allerdings Dickenvariationen im Bereich einiger Mikrometer aufweist, Messung der Probe und Referenzmessung aber an verschiedenen Orten stattfinden, musste eine Methode entwickelt werden, die den Phasenschub aufgrund der Dickenvariation handhabbar macht. Außerdem führen die kleinen Ein- und Austrittsfenster des Kryostaten dazu, dass Teile des THz-Strahls transversal abgeschnitten werden. Dies führt vor allem zu einer Reduktion der niederfrequenten Teile des THz-Spektrums, die räumlich stärker divergent sind.

Es wurden daher drei Positionen mit HOPG sowie eine Referenzposition ohne HOPG auf dem Substrat ausgesucht, die als Messorte zählten. Dann wurden in kurzer zeitlicher Folge Probemessung und Referenzmessung bei den Temperaturen  $T = 80$  K, 120 K, 160 K, 240 K, 280 K und 295 K durchgeführt. Da die statische dielektrische Funktion bei 295 K aus den Messungen ohne Diamantsubstrat bekannt ist, wurde dann die dielektrische Funktion bei 295 K mit Substrat durch Multiplikation mit einer Anpassungsfunktion an die dielektrische Funktion ohne Substrat angepasst. Diese Anpassungsfunktion enthält im wesentlichen die Phasenvariationen, die von der Dickenvariation des Diamantsubstrats stammen sowie die Amplitudenvariationen, die durch das

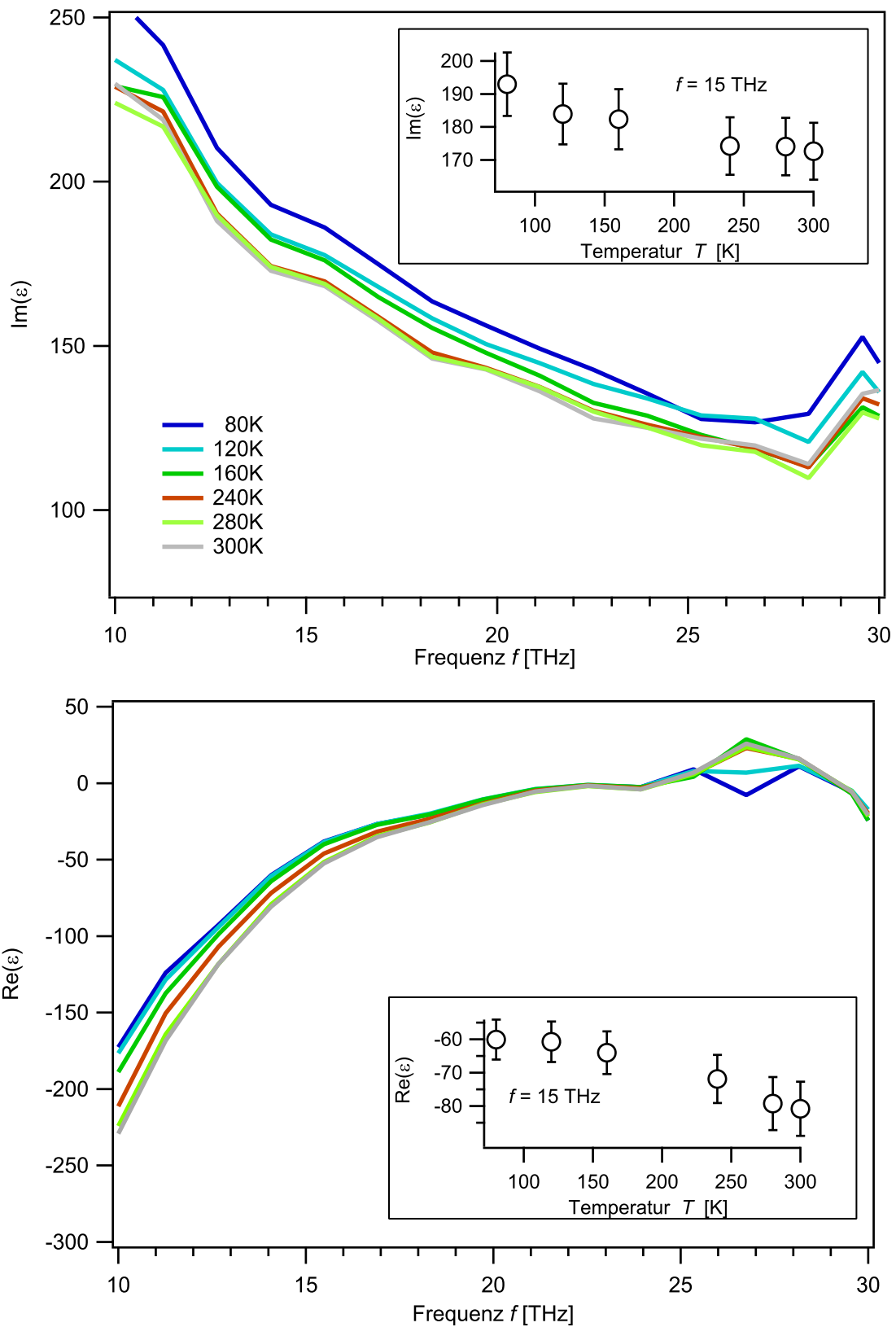


Abbildung 5.8: Realteil und Imaginärteil der statischen dielektrischen Funktion  $\epsilon$  bei verschiedenen Temperaturen; Inset: Werte für  $\text{Im}(\epsilon)$  und  $\text{Re}(\epsilon)$  bei der Frequenz  $f = 15$  THz.

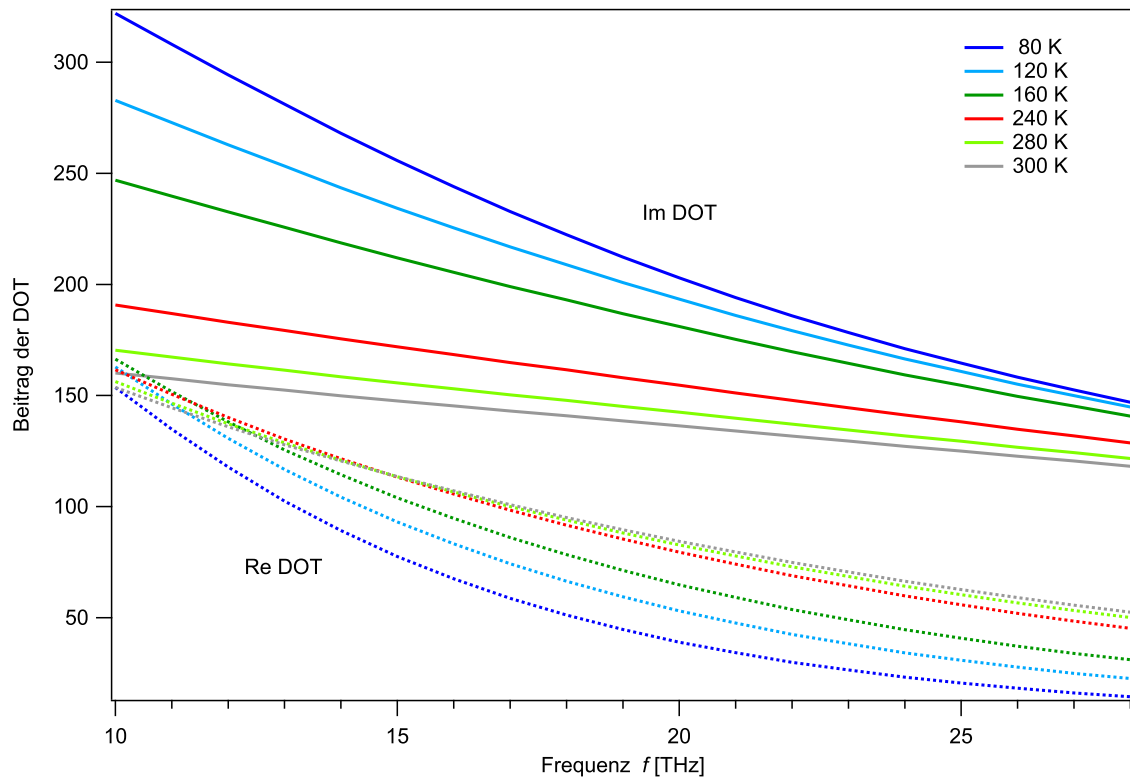


Abbildung 5.9: Temperaturabhängigkeit des Real- und Imaginärteils des Beitrags der DOT nach dem SWMcC-Modell.

teilweise Blockieren des THz-Strahls im Kryostat verursacht wird. Mit dieser Anpassungsfunktion wurden auch die Messkurven bei niedrigeren Temperaturen multipliziert.

Die so gewonnenen dielektrischen Funktionen  $\varepsilon(\omega, T)$  sind in Abbildung 5.8 dargestellt. Deutlich ist ein Trend sowohl im Imaginär- als auch im Realteil zu erkennen: Mit steigender Temperatur sinkt sowohl der Real- als auch der Imaginärteil.

- Für den Imaginärteil der dielektrischen Funktion erwartet man theoretisch, dass der Beitrag der indirekten optischen Übergänge (IOT) mit steigender Temperatur zunimmt, da mehr Übergänge möglich sind. Es stehen bei höherer Temperatur mehr Elektronen und Löcher zur Verfügung. Außerdem existieren bei höheren Temperaturen mehr Streuquellen in Form von Phononen.
- Der Beitrag der direkten optischen Übergänge (DOT) sollte dagegen mit steigender Temperatur abnehmen, da direkte Übergänge durch schon besetzte Zustände blockiert werden. Dieser Effekt ist auch in den simulierten Daten für den Imaginärteil des DOT-Beitrags zu erkennen (siehe Abbildung 5.9).

Es bestehen also zwei gegenläufige Effekte. Die Messdaten zeigen, dass die DOT-Beiträge dominieren.

Für den Realteil der dielektrischen Funktion erwartet man, dass der Beitrag der DOT mit steigender Temperatur zunimmt (siehe Abbildung 5.9). Für die IOT gilt wiederum das gegenläufige Verhalten, ihr Beitrag sollte mit steigender Temperatur negativer werden, da die Plasmafrequenz steigt. Die Daten zeigen hier, dass die IOT dominieren, der Realteil wird für steigende Temperaturen negativer. Es besteht also ein zunehmendes metallisches Verhalten, das sich durch einen größer werdenden negativen Realteil der dielektrischen Funktion ausdrückt.

Ein Fit der dielektrischen Funktion nach (5.20) und ein damit verbundenes Ermitteln der Temperaturabhängigkeit von Streurate und Plasmafrequenz schlägt fehl. Als Grund hierfür ist vor allem die große Messungenauigkeit bei der Bestimmung der statischen dielektrischen Funktionen zu nennen. Bildet man die Differenzen zwischen zwei dielektrischen Funktion verschiedener Temperatur, so liegt der Wert im Bereich der Messungenauigkeit selbst. Ein Vergleich der Fitparameter zwischen zwei Messkurven ist daher wenig aussagekräftig.

Zudem sei noch erwähnt, dass sich mit der Gittertemperatur auch die Bandstruktur ändern kann, was ein Anpassen der Daten ebenfalls verkompliziert. Bei Pump-Probe-Messungen hingegen ändert ein Pumpimpuls die Gittertemperatur um weniger als 3 K.

## 5.7 Zeitaufgelöste Pump-Probe-Spektroskopie an Graphit

Nachdem die statischen Eigenschaften von HOPG im THz-Bereich ermittelt wurden, soll nun das Konzept der VIS-Pump-THz-Probe-Spektroskopie vorgestellt werden. Ziel dieses Verfahrens ist es, die Änderung der dielektrischen Funktion des HOPG im THz-Bereich festzustellen, nachdem es von einem Nahinfrarotpuls angeregt wurde. Zu diesem Zweck wurde der Oszillatoraufbau wie in Abbildung 5.10 dargestellt erweitert.

Vor der Aufteilung in Gate- und Erzeugungsstrahl wird mittels eines Strahlteilers 40 % der Leistung in einen dritten Strahl ausgekoppelt, der durch einen weiteren Chopper mit 60 Hz moduliert und über den zweiten Parabolspiegel auf die Probe fokussiert wird. Der Fokus ist hierbei groß genug gewählt, so dass der THz-Probe-Puls eine transversal homogen angeregte Probe abfragt. Die verwendete Graphit-Probe war nur 17 nm dick, also wesentlich weniger als die 33 nm Eindringtiefe des Pumpstrahls: Dies garantiert auch eine longitudinal homogen angeregte Probe.

Zusätzlich kann der Zeitversatz  $\tau$  zwischen den THz-Pulsen und den Pump-Pulsen über eine zweite Delay-Stage verändert werden. Der Chopper 2 wird mit einem zweiten Lock-In-Verstärker synchronisiert, der wiederum das Signal des ersten Lock-In-Verstärkers ausliest. Ist  $\Delta S$  das pump-induzierte Signal der Probe,  $S_0$  das THz-Referenz-Signal der nicht angeregten Probe, so misst der zweite Lock-In  $\Delta S/2$ , der erste Lock-In misst dagegen (zeitlich gemittelt)  $(\Delta S + S_0)/2$ . Somit ist die gleichzeitige Messung von  $\Delta S$  und  $S_0$  für verschiedene Pump-Probe-Delays  $\tau$  möglich. Bestimmt wird also die pump-induzierte Änderung der THz-Transienten  $\Delta S(t, \tau)$  in HOPG.

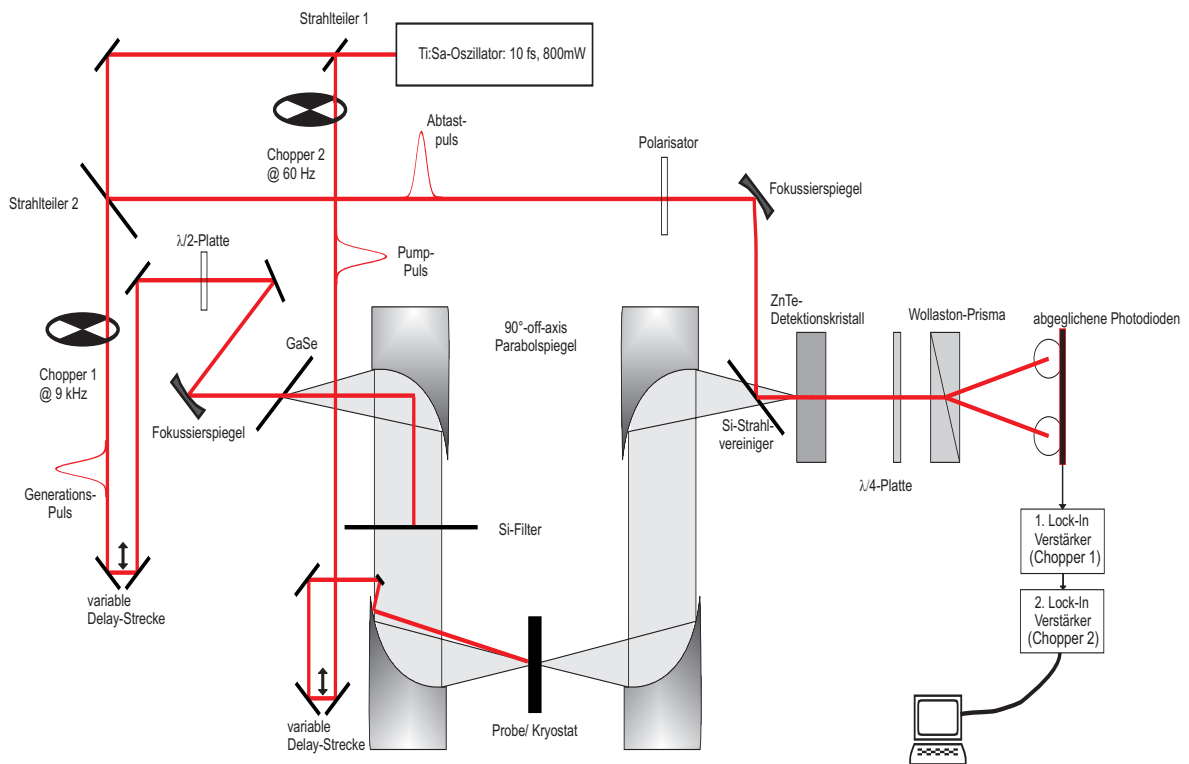


Abbildung 5.10: Experimenteller Aufbau zur zeitaufgelösten THz-Spektroskopie

Es ist zu bemerken, dass die in Abschnitt 5.2 beschriebene Problematik der Messungsgenauigkeit sich nur auf die Bestimmung der statischen dielektrischen Funktion bezieht. Im beschriebenen Pump-Probe-Verfahren wird die „kalte“ Probe 60 Mal pro Sekunde mit der angeregten Probe verglichen, was zu einem wesentlich besseren Signal-Rausch-Verhältnis führt. Ebenso spielt ein langsamer Drift des Aufbaus keine Rolle, da auch die Referenzwellenform  $S_0$  für jedes Pump-Probe-Delay  $\tau$  neu aufgenommen wird. Weiterhin tritt kein Phasenschub zwischen den Messungen auf, da die Probe ja nicht bewegt wird.

Um die thermische Last der Probe zu verringern, wird der HOPG-Film auf ein Diamantsubstrat kontaktiert.

Eine typische Pump-Probe-Messung an Graphit ist in Abbildung 5.11 dargestellt. Auf der Abszisse ist die lokale THz-Zeit  $t$  aufgetragen, die das Abtasten der THz-Transienten beschreibt, auf der Ordinate ist das Pump-Probe-Delay aufgetragen. Die Graustufen bilden die Änderung  $\Delta S(t, \tau)$  der THz-Transienten ab. Die Zeitauflösung beträgt ungefähr 75 fs. Führt man nun eine Fourier-Transformation bezüglich der lokalen THz-Zeit  $t$  durch, so kann die pump-induzierte Änderung der dielektrischen Funktion  $\Delta \epsilon$  mit Hilfe der Fresnel-Formeln bestimmt werden. In der in Abschnitt 5.4.2

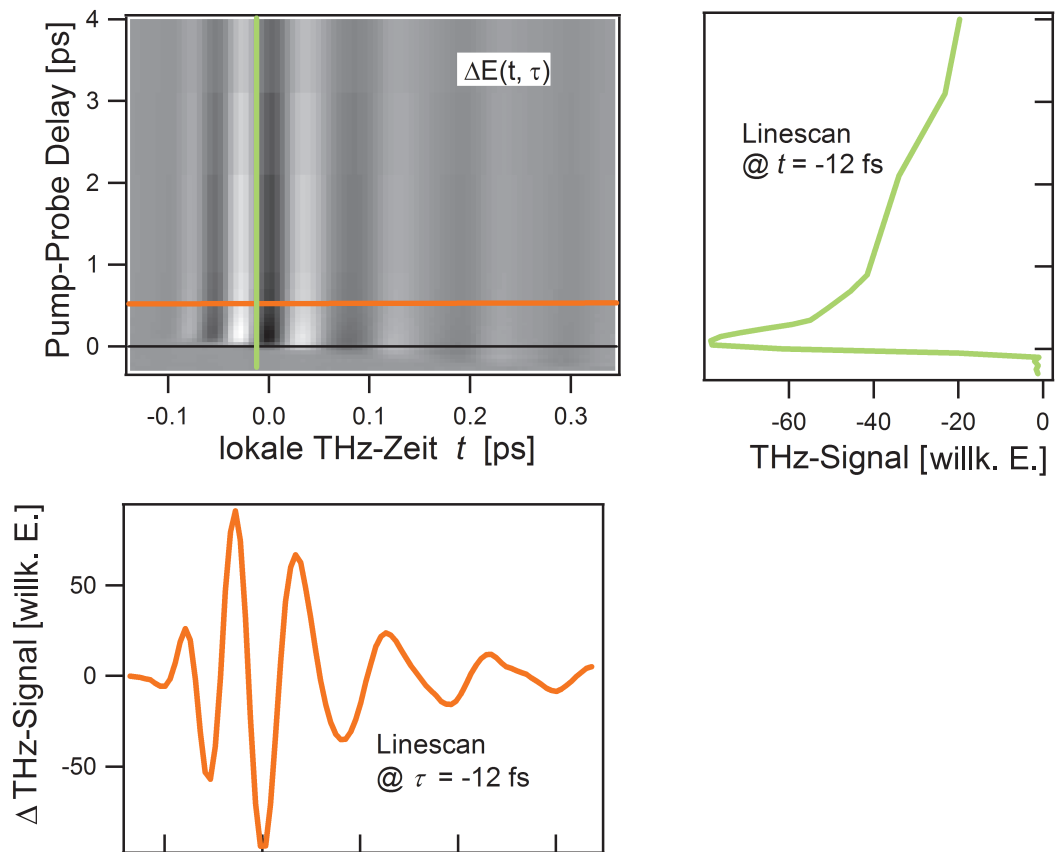


Abbildung 5.11: 2D-Plot der pump-induzierten Änderung  $\Delta S(t, \tau)$  der THz-Wellenform in HOPG (a) sowie Schnitt entlang der Pump-Probe-Zeitachse  $\tau$  (b) und entlang der lokalen Zeitachse  $t$  des THz-Pulses (c).

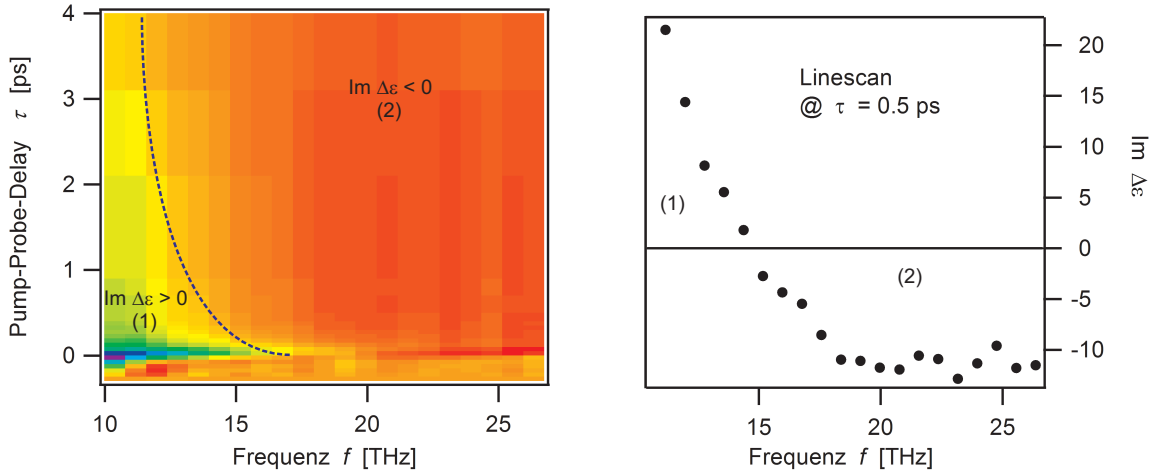


Abbildung 5.12: 2D-Plot des Imaginärteils der pump-induzierten Änderung der dielektrischen Funktion  $\Delta\varepsilon$  von HOPG sowie Schnitt entlang der Frequenz-Achse für ein Pump-Probe-Delay  $\tau = 0.5$  ps.

eingeführten Notation ist dann [12]

$$\Delta\varepsilon(\omega, \tau) = \frac{2n_A}{D \cdot (i + \frac{1}{2}D \cdot (n_A + n_C)) t'_0} \left( 1 - \frac{1}{\Delta Q(\omega, \tau) + 1} \right) \quad (5.21)$$

mit

$$t'_0 = \frac{2n_A}{n_A + n_C - ik_0 d_B \cdot (\varepsilon_B + n_A n_C)}. \quad (5.22)$$

Für die statische dielektrische Funktion  $\varepsilon_B$  von HOPG werden dabei die in Abschnitt 5.5.2 ermittelten Werte eingesetzt.  $\Delta Q$  beschreibt das Verhältnis von pump-induzierter Änderung des THz-Signals  $\Delta S$  und der Referenz  $S_0$

$$\Delta Q(\omega, \tau) = \frac{\Delta S(\omega, \tau)}{S_0(\omega)}. \quad (5.23)$$

Der Vorteil dieses Verfahrens ist, dass ein möglicher Drift des  $t$ -Nullpunkts, also ein möglicher Drift zwischen Abtast- und THz-Strahl, durch die Division in (5.23) automatisch entfernt wird. Ebenso spielen Leistungsschwankungen der THz-Pulse keine Rolle.

Der Imaginärteil von  $\Delta\varepsilon$  ist in Abbildung 5.12 dargestellt. Er zeigt ein interessantes spektrales Verhalten. Für Frequenzen  $f < 15$  THz und kleine Pump-Probe-Delays  $\tau$  ist  $\text{Im } \Delta\varepsilon > 0$ , hier nimmt also die Absorption der Probe nach der Anregung zu. Dies lässt sich durch eine Zunahme der indirekten optischen Übergänge erklären. Für Frequenzen größer 15 THz und große Pump-Probe-Delays ist hingegen  $\text{Im } \Delta\varepsilon < 0$ , hier nimmt also die Absorption der Probe nach der Anregung ab. Dies lässt sich durch ein Blockieren der direkten optischen Übergänge erklären („bleaching“).

Eine weitere Datenanalyse ermöglicht die Extraktion der elektronischen Temperatur  $T_e$  aus den Beiträgen der direkten optischen Übergänge sowie die Extraktion der Plasmafrequenz  $\omega_{\text{pl}}$  und der Streurrate  $\gamma$  aus den Beiträgen indirekten optischen Übergänge zur dielektrischen Funktion.

In aller Kürze lauten die Ergebnisse [12], [55]: Der fs-Puls regt zunächst hauptsächlich das elektronische System an. Wie in Abbildung 5.12 (b) zu erkennen ist, spielt sich dessen Relaxationsdynamik nach der Anregung auf zwei Zeitskalen ab, und zwar auf einer sub-ps-Zeitskala und einer Zeitskala von mehreren Pikosekunden.

- Innerhalb der ersten 500 fs thermalisieren die Elektronen und verlieren mehr als 90 % ihrer ursprünglichen Anregungsenergie. Diese kann nur vom Kristallgitter aufgenommen werden. Die kleine Fermifläche von Graphit und Wellenvektorerhaltung in einem Elektron-Phonon-Streuprozess bewirken, dass die Energie nur auf wenige Phononenmoden übertragen werden kann. Dies sind Gitterschwingungen, deren Wellenvektoren in der Ebene in der Nähe des K- oder  $\Gamma$ -Punkts in der Brillouin-Zone liegen. Simulationen nach dem Zwei-Temperatur-Modell unter Benutzung neuester Berechnungen zur Elektron-Phonon-Kopplung in Graphit zeigen, dass dieser ultraschnelle Energietransfer durch die stark gekoppelten hoch-energetischen optischen Phononen-Zweige dominiert ist. Diese optischen Phononen heizen sich innerhalb weniger 100 fs und erreichen effektive Temperaturen, die mit denen der Elektronen vergleichbar ist. Dies verlangsamt natürlich den weiteren Energietransfer.
- Die langsame Zeitskala beschreibt das weitere Abkühlen der heißen Phononenmoden und damit auch der Elektronen.

Das Halbmetall Graphit mit seiner kleinen Fermifläche zeigt, wie sich durch Anregung mit fs-Laserpulsen gezielt wenige Gitterschwingungsmoden ultraschnell aufheizen lassen.

## 5.8 Ausblick

Es zeigt sich, dass das verwendete THz-Spektrometer eine zuverlässige Methode zur Bestimmung der Ladungsträgerdynamik in Festkörpern zur Verfügung stellt. Die Messungen der statischen dielektrischen Funktion unterliegt jedoch größeren systematischen Fehlern aufgrund der Dickenvariationen der Substrate. Hier sollte in Zukunft noch stärker auf eine Homogenität der Substrate geachtet werden. Weiterführende Messungen von Graphit bei tiefen Temperaturen, beispielsweise im Bereich von 1 bis 3 THz oder auch eine Pump-Probe-Messung wären wünschenswert, um größere Aufschlüsse über die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerdynamik zu erhalten.

# Kapitel 6

## Ergebnisse II: Pulse-Shaping

*Die Möglichkeit, gezielt Eigenschaften von Laserpulsen beeinflussen zu können, hat in den letzten Jahren stark an Bedeutung gewonnen.*

*So ist es zum Beispiel für die Erzeugung kurzer Laserpulse in einem Verstärkersystem wichtig, Kontrolle über die Phaseneigenschaften der Pulse zu erlangen, um gezielt einen material-induzierten Chirp höherer Ordnung ausgleichen zu können [44]. Auch ist es sinnvoll – wie bei dem hier verwendeten Verstärkeraufbau – das Amplitudenspektrum der Seed-Pulse so zu modifizieren, dass ein „gain-narrowing“ verhindert und somit eine möglichst effiziente Verstärkung erreicht wird [44].*

*Doch auch über die technische Fragestellung der Erzeugung ultrakurzer Laserpulse hinaus hat das Formen von Pulsen eine große Bedeutung. So ist es für die spektroskopische Untersuchung bestimmter Systeme wünschenswert, Pulse mit gezielt wählbaren Eigenschaften zu erzeugen. Beispiele für solche potentiell interessanten Systeme sind Moleküle mit weichen Schwingungsmoden im THz-Bereich. Ein Ziel hier könnte es etwa sein, räumlich lokalisierte Schwingungsmoden mit THz-Pulsen anzuregen, die dann zur gezielten Dissoziation des Moleküls an einer ausgewählten Stelle führen.*

*Im Rahmen dieser Arbeit soll die prinzipielle Machbarkeit des Formens der THz-Pulse gezeigt werden. Beispiele für die zu wählenden Eigenschaften der Laserpulse im THz-Bereich sind die Erzeugung besonders schmalbandiger Pulse, Pulse mit wählbarer Zentralfrequenz oder auch Pulse, bei denen gezielt Frequenzbereiche ausgeblendet werden können.*

*Als letztes soll noch die Möglichkeit erwähnt werden, mit einem Pulsformer Doppelpulse mit variablem zeitlichem Abstand zu erzeugen. Dies kann direkte Anwendung in THz-Pump-THz-Probe-Experimenten finden.*

### 6.1 Voraussetzungen

Wie werden nun die geformten THz-Pulse erzeugt? Ansatzpunkt ist das Formen der sichtbaren Erzeugungspulse mit Hilfe des in Abschnitt 4.2 beschriebenen „acousto-optic-programmable dispersive filter“ (AOPDF), dem Dazzler. Betrachtet man das elektrische Feld  $E(\omega)$  des Laserpulses im Frequenzraum, so kann es mit Hilfe der

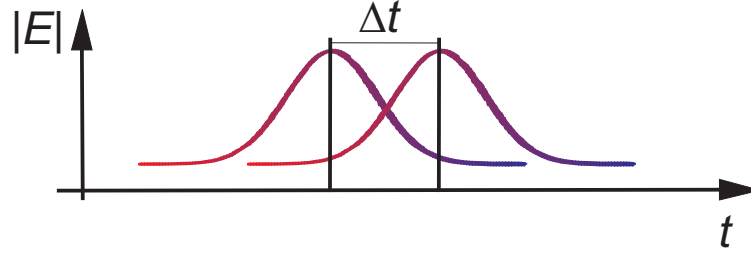


Abbildung 6.1: Zur Erzeugung geformter THz-Pulse werden zwei sichtbare, gechirpte Pulse mit einem variablen Zeitabstand  $\Delta t$  überlagert. Der Chirp zweiter Ordnung und  $\Delta t$  bestimmen dann Zentralfrequenz und Bandbreite der THz-Pulse.

Einhüllenden  $|E(\omega)|$  und einer spektralen Phase  $\varphi(\omega)$  geschrieben werden,

$$E(\omega) = |E(\omega)|e^{i\varphi(\omega)}. \quad (6.1)$$

Häufig hat es Sinn, die spektrale Phase in eine Taylorreihe zu entwickeln

$$\varphi(\omega) = \varphi_0 + \left. \frac{d\varphi}{d\omega} \right|_{\omega_0} (\omega - \omega_0) + \left. \frac{d^2\varphi}{d\omega^2} \right|_{\omega_0} (\omega - \omega_0)^2 + \left. \frac{d^3\varphi}{d\omega^3} \right|_{\omega_0} (\omega - \omega_0)^3 + \dots, \quad (6.2)$$

wobei dann die Taylorkoeffizienten  $d^i\varphi/d\omega^i$  als „Chirp“  $i$ -ter Ordnung bezeichnet werden. Sie geben Auskunft über die spektralen Eigenschaften der Phase. Während bspw. ein Chirp erster Ordnung nur eine Laufzeitverzögerung bewirkt, führt ein Chirp zweiter Ordnung schon zur Dispersion: Unterschiedliche Frequenzkomponenten haben eine unterschiedliche Laufzeit im Medium, was zu einem Auseinanderlaufen des Pulses führt. Der Dazzler ermöglicht nun, sowohl die Einhüllende als auch den Chirp erster bis vierter Ordnung zu kontrollieren. Auch können zwei Pulse mit variablem Zeitabstand erzeugt werden. Dies soll nun zur Erzeugung geformter THz-Pulse ausgenutzt werden.

So wurden zwei identische Pulse mit veränderlichen Chirps zweiter Ordnung erzeugt und dann mit variablem Delay überlagert (vgl. Abbildung 6.1). Durch geeignete Wahl von Delay und Chirp können dann sowohl Bandbreite als auch Zentralfrequenz der THz-Pulse gewählt werden. Ebenso können gezielt Frequenzbereiche ausgeblendet werden.

Ein limitierender Faktor ist jedoch die Platzierung des Dazzlers vor der Verstärkerstufe. Da der Verstärkungsprozess ein nichtlinearer Vorgang ist, werden dabei auch die spektralen Eigenschaften der verstärkten Pulse auf eine nichtlineare Art und Weise beeinflusst, so dass die im Dazzler vorgegebene Pulsform nicht der Form der verstärkten Pulse entspricht. Somit ist es nicht möglich, die experimentellen Parameter eine gewünschte THz-Pulsform zunächst durch eine Simulation zu bestimmen um dann anhand der Simulationsparameter für den sichtbaren Erzeugungspuls den Dazzler zu programmieren. Weiterhin werden typischerweise keine Doppelpulse erzeugt, sondern vielmehr ein Zug mehrerer Pulse [56], was ebenso die freie Wahl der spektralen Eigenschaften der THz-Pulse einschränkt.

Bevor nun die geformten THz-Wellenformen vorgestellt werden, soll zunächst die Qualität der Simulation der THz-Erzeugung überprüft werden.

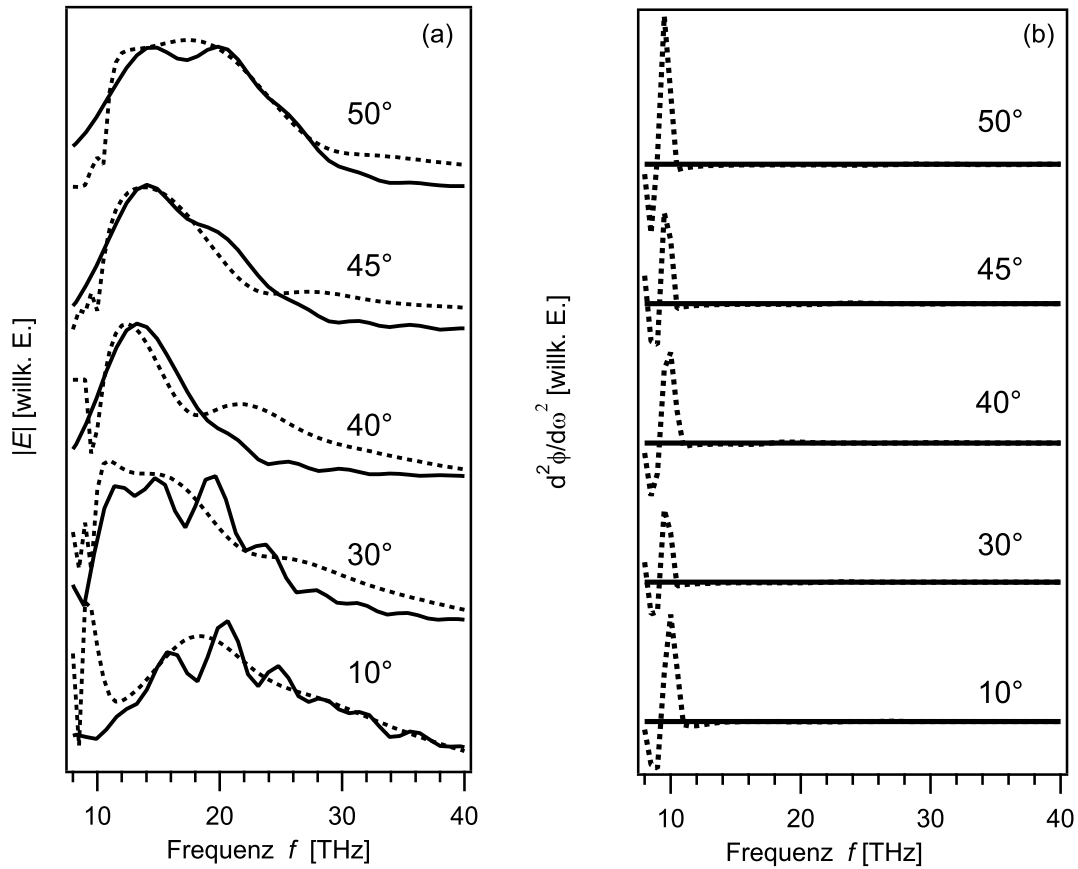


Abbildung 6.2: Absolutbetrag (a) und 2. Ableitung der Phase  $\partial^2\phi/\partial\omega^2$  (b) der erzeugten THz-Wellenformen bei unterschiedlichen Phase-matching-Winkeln  $\vartheta$ , experimentelle Daten sind durchgezogen, die Simulation gestrichelt dargestellt.

## 6.2 Simulation der THz-Erzeugung

In Abschnitt 2.2 wurde ein Formalismus hergeleitet, der die Simulation der Erzeugung der THz-Strahlung bei Kenntnis des erzeugenden Laserfeldes ermöglicht. Ansatzpunkt hierbei war die durch das Laserlicht erzeugte nichtlineare Polarisation in einem nichtlinearen Kristall, hier dem GaSe. Im Rahmen dieser Theorie wurde auch der Begriff des „phase-matching“ eingeführt, und es wurde erläutert, dass die Phasenanpassungsbedingungen in GaSe stark vom Einfallswinkel der erzeugenden Strahlung abhängt. In einem ersten Versuch wurden daher die im Oszillatorkaufbau erzeugte THz-Strahlung in Abhängigkeit vom phase-matching-Winkel  $\vartheta$  untersucht. In Abbildung 6.2 sind die Spektren der THz-Wellenformen bei verschiedenen Einfallswinkeln auf das GaSe dargestellt. Ebenso dargestellt werden die Simulationen der Spektren nach Gleichung (2.25). Ausgangspunkt für die Simulation war hierbei ein gaußförmiger Oszillatorkpuls mit einer Bandbreite von 105 nm (Zentralwellenlänge: 775 nm) entspricht. Da nur das Amplitudenspektrum, nicht aber die Phase der sichtbaren Pulse ermittelt werden konnte,

wurden die Pulse weiterhin als bandbreitenbegrenzt angenommen. Es wurde also vorausgesetzt, dass sie eine höchstens lineare Phase über dem Amplitudenspektrum besitzen. Dies scheint – insbesondere durch die Verwendung des ECDC zur Vorkompensation eines Chirps – auch bei der kurzen Zeitdauer der Pulse gerechtfertigt.

Zur Erzeugung der THz-Strahlung kam ein GaSe-Kristall mit Dicke  $d = 90 \mu\text{m}$  zum Einsatz (für die in der Simulation verwendeten Eigenschaften dieses Kristalls sei auf Abschnitt 2.4 verwiesen). Die Detektion erfolgte mit einem  $10 \mu\text{m}$ -dicken ZnTe-Kristall. Die Spektren wurden dann durch eine Fouriertransformation der THz-Wellenformen gewonnen und mittels Gleichung (2.39) um die Detektorantwort korrigiert. Es zeigt sich, dass sich die Zentralfrequenz der THz-Strahlung – wie theoretisch vorhergesagt – mit einer Änderung des phase-matching-Winkels  $\vartheta$  ändert. Je größer der Winkel, desto größer ist auch die Zentralfrequenz.

Die Übereinstimmung der Amplitudenspektren der experimentellen Daten (durchgezogene Linien in Abbildung 6.2 (a)) mit der Simulation (gestrichelte Linien in Abbildung 6.2 (a)) ist dabei erkennbar gut, die Spektren können für Frequenzen über 11 THz sehr gut wiedergegeben werden. Für kleinere Frequenzen dagegen ist die Qualität der Simulation deutlich schlechter. Grund hierfür sind zum einen die spektral stark variierenden optischen Eigenschaften von GaSe in dem sogenannten Reststrahlenbereich. Zum anderen ist ein transversaler Chirp auf den NIR-Pulsen zu erwähnen.

Dieses Verhalten wird auch beim Vergleich der experimentell ermittelten Phase der THz-Wellenformen mit den simulierten Daten deutlich. In Abbildung 6.2 (b) ist die zweite Ableitung der Phase  $\phi$  nach der Frequenz dargestellt. Man bedient sich hier der zweiten Ableitung, da konstante und lineare Beiträge zur Phase durch reine Zeitverschiebungen zwischen Generationspuls und Detektionspuls zustande kommen und somit nicht mit dem eigentlichen Erzeugungsprozess verbunden sind. Auch hier ist die Übereinstimmung von Experiment und Simulation für  $f > 11$  THz hervorragend. Da die zweite Ableitung der Phase der THz-Pulse verschwindet, ist die Dauer der Pulse also minimal. Sie sind bandbreitebegrenzt.

## 6.3 Erzeugung geformter THz-Pulse

Im folgenden Abschnitt sollen nun die Ergebnisse zum Formen der THz-Pulse vorgestellt werden.

### 6.3.1 Optimierung der THz-Erzeugung

Als Ausgangspunkt wurde zunächst mit Hilfe des Dazzlers das Amplitudenspektrum (Abbildung 6.3) des sichtbaren Pulses so geformt, dass die Ausgangsleistung maximal wird. Dieses Amplitudenspektrum wurde dann für aller weiteren Pulse beibehalten. Dann wurden die Chirps erster bis vierter Ordnung so eingestellt, dass die in dieser Konfiguration kürzesten THz-Pulse erzeugt werden. Das Ergebnis ist in Abbildung 6.4

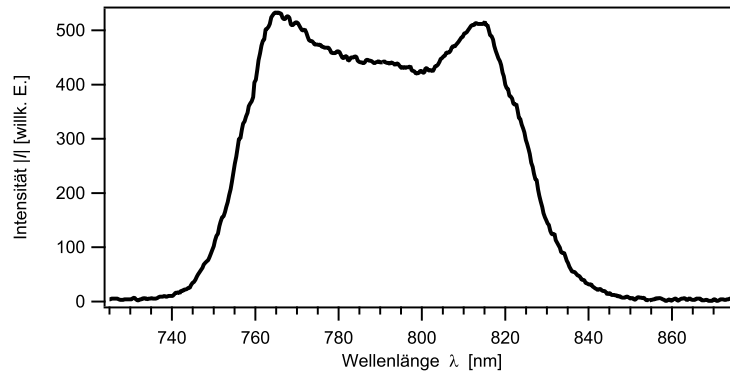


Abbildung 6.3: Amplitudenspektrum eines sichtbaren verstärkten Laserpulses

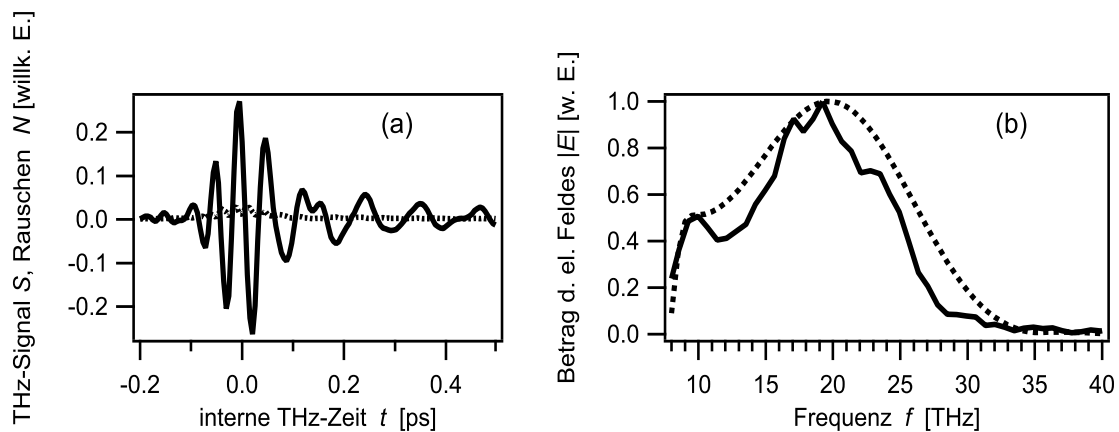


Abbildung 6.4: Geformte THz-Wellenform (a) und zugehöriges Amplitudenspektrum (b). In (a) ist weiterhin das Rauschen (gestrichelte Linie) aufgetragen, (b) zeigt die experimentellen Daten (durchgezogene Linie) und Simulation (gestrichelte Linie). Diese Darstellung wird für die nächsten Graphen beibehalten.

dargestellt. Die so erzeugten Pulse haben eine Pulsdauer von 150 fs und eine Bandbreite (FWHM: „full width at half maximum“) von 15 THz.

### 6.3.2 Doppelpulse

Von diesem optimierten Puls ausgehend wurden dann Doppelpulse erzeugt, die mit einem veränderten Chirp zweiter Ordnung versehen und zeitlich gegeneinander versetzt wurden. Ein Beispiel hierfür wird in Abbildung 6.5 gegeben.

Um zusätzlich noch die Simulation der DFG durchführen zu können, wurde jeweils das Amplitudenspektrum der erzeugenden Doppelpulse aufgenommen. Da keine Methode zur Phasenbestimmung der sichtbaren Generationspulse zur Verfügung stand, wurden die programmierten Phaseninformationen des Dazzlers eingesetzt. Zur Simulation wurde weiterhin die Dicke  $d = 64 \mu\text{m}$  für den GaSe-Kristall angenommen, ebenso wie ein Phase-Matching-Winkel  $\vartheta = 49^\circ$ . Die Simulation der erzeugten THz-Pulse verläuft

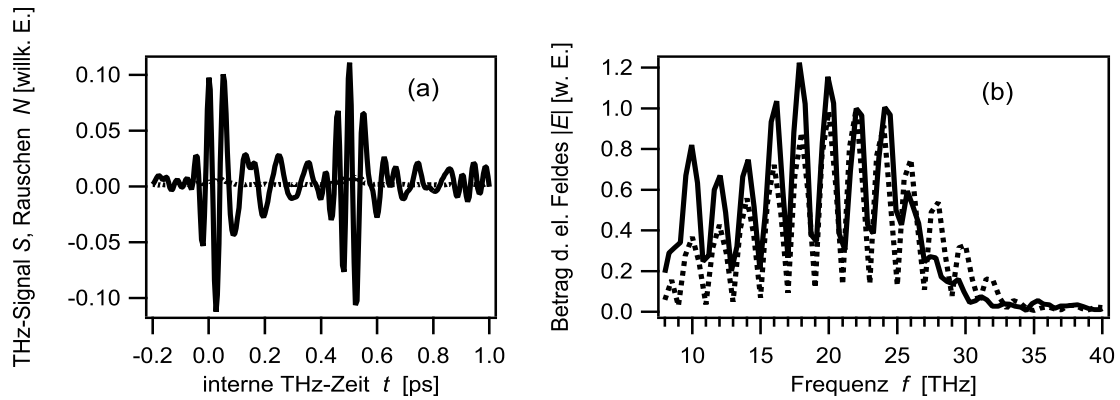


Abbildung 6.5: (a) Doppelpuls ohne Chirp 2. Ordnung mit einem Abstand  $\Delta t = 500$  fs. Dies entspricht dem Abstand der Minima im Spektrum (b)  $\Delta f = 1/\Delta t = 2$  THz.

Puls	Delay [fs]	Chirp zweiter Ordnung [fs <sup>2</sup> ]	Bandbreite [THz]	Zentralfrequenz [THz]
(a)	50	-50	10	21
(c)	50	-500	6.2	21
(d)	100	-1000	3.7	17.7

Tabelle 6.1: Zur Erzeugung der schmalbandigen THz-Pulse (Abbildung 6.6 verwendete Dazzler-Parameter

dabei sehr erfolgreich, die Pulse können sowohl qualitativ als auch quantitativ reproduziert werden. Zu beachten ist hierbei jedoch die Frequenzauflösung von ungefähr 1 THz der Fouriertransformation der erzeugten THz-Pulse. Diese führt möglicherweise zu weniger scharfen Minima in der Messung.

### 6.3.3 Schmalbandige THz-Pulse mit wählbarer Zentralfrequenz

In Abbildung 6.6 sind geformte THz-Pulse dargestellt, deren Bandbreite verringert wurde. Dies wurde durch ein Erzeugen von Doppelpulsen mit einem Chirp zweiter Ordnung und einem Zeitversatz erreicht. Die spektrale Phase aller gezeigten Pulse und der zugehörigen Simulation ist linear und wird daher nicht dargestellt.

Es ist anschaulich klar, dass durch die Wahl von Chirp und Delay das THz-Spektrum beschränkt werden kann, da im Erzeugungsprozess nur noch eine eingeschränkte Anzahl von Frequenzen zur Differenzfrequenzerzeugung zur Verfügung steht. So konnte beispielsweise die Bandbreite auf weniger als 10 THz verringert werden. Auch konnte die Zentralfrequenz von 21 THz auf 17.7 THz geändert werden.

Die verwendeten Chirps zweiter Ordnung und Delays und die damit erzeugten Pulseigenschaften sind in Tabelle 6.3.3 aufgelistet.

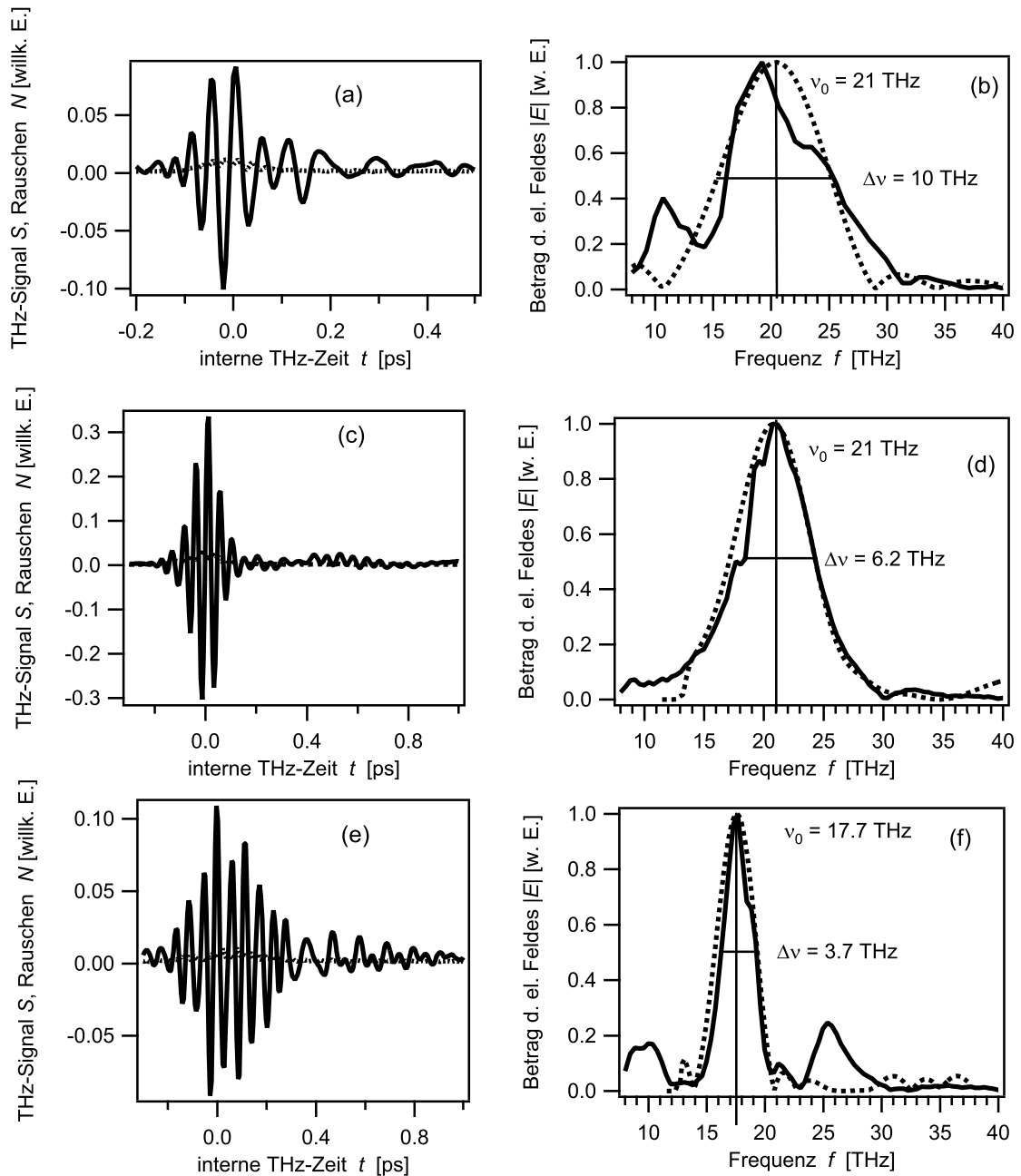


Abbildung 6.6: Geformte THz-Wellenformen (a), (c), (e) mit verringerter Bandbreite  $\Delta\nu = 10$  THz (b),  $\Delta\nu = 6.2$  THz (d) und  $\Delta\nu = 3.7$  THz (f). Bei (f) wurde zusätzlich die Zentralfrequenz geändert.

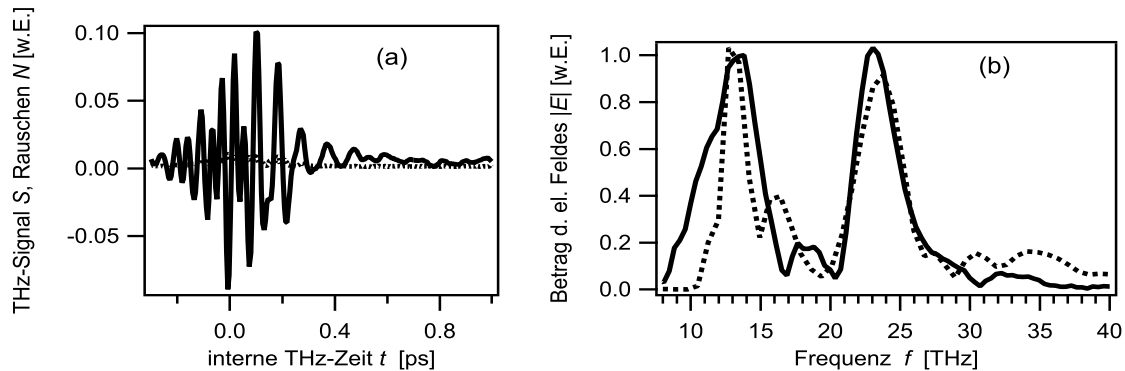


Abbildung 6.7: THz-Wellenform (a) mit einem Spektrum, das eine Doppel-Peak-Struktur aufzeigt (b).

### 6.3.4 Ausblenden von Frequenzbereichen

Zusätzlich zur Wählbarkeit von Bandbreite und Zentralfrequenz ist es auch gelungen, THz-Pulse zu erzeugen, denen ein Teil des Spektrums fehlt. Dies ist in Abbildung 6.7 dargestellt. Hierzu wurde  $\Delta t = 100$  fs und ein Chirp zweiter Ordnung von  $1500 \text{ fs}^2$  gewählt.

### 6.3.5 Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die prinzipielle Formbarkeit der THz-Pulse durch Formen der sichtbaren Erzeugungspulse gezeigt wurde. Die Simulation der spektralen Eigenschaften der erzeugten THz-Wellenformen verläuft erfolgreich. Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass mit dem Dazzler ein Puls-Former zum Einsatz kam, der nur bedingt die Vorhersage der THz-Wellenformen aus der Form der Seed-Pulse ermöglicht. Obwohl also die zur Erzeugung einer bestimmten THz-Wellenform benötigten nahinfraroten Laserpulse berechnet werden können, reicht dies nicht aus, um den Puls-Shaper zu programmieren. Die Form der verstärkten Laserpulse hängt – wie gesagt – nichtlinear von der Form der Seed-Pulse ab, so dass zunächst der Effekt der Verstärkerstufe auf die geformten Pulse untersucht werden müsste.

Weiterhin ist zu sagen, dass auch das Formen der THz-Pulse selbst verbesserungswürdig erscheint. So wurde der GaSe-Kristall einfach mit den geformten sichtbaren Pulsen beleuchtet. Somit verläuft die Erzeugung immer noch mittels Differenzfrequenzmischung zweier identischer Pulse. Ein weiterer Freiheitsgrad der Erzeugung wurde dementsprechend nicht genutzt: Wie wir in Abschnitt 2.3 gesehen haben, überlagern im GaSe-Kristall ein ordentlich und ein außerordentlich polarisiertes Laserphoton und erzeugen durch Differenzfrequenzmischung ein THz-Photon. Idealerweise müsste man also das Feld in der außerordentlichen Richtung getrennt von dem Feld in der ordentlichen Richtung formen können, um beliebige THz-Pulse zu erzeugen. Dies ist wie folgt möglich

[57]: Man erzeugt einen sichtbaren Doppelpuls, der aus zwei unabhängig wählbaren Einzelpulsen besteht. In einem doppelbrechenden Material kann dann z.B. die ordentliche Richtung der Pulse so verzögert werden, dass der erste Puls in ordentlicher Richtung mit dem zweiten Puls der außerordentlichen Richtung überlagert. Für weitergehende Möglichkeiten der Pulsformung müsste also ein doppelbrechendes Material in ausreichender Dicke verfügbar sein.<sup>1</sup>

Abschließend ist zu bemerken, dass das Spektrometer für verstärkte fs-Pulse einfach für Pump-Probe-Messungen erweitert werden kann. Die Anregungspulse können dabei im Nahinfraroten (800 nm), im Ultravioletten (400 nm durch Frequenzverdopplung) oder aber auch im THz-Bereich liegen. Der im ZnTe erzeugte elektro-optische Effekt führt nämlich zu Polarisationsdrehungen nach der  $\lambda/4$ -Platte von 3 bis 4°. Das entspricht THz-Feldern von bis zu 1.2 MV/cm [58], die somit auch zur Anregung der Probe in einem THz-Pump-THz-Probe-Experiment verwendet werden können.

---

<sup>1</sup>Verwendet man bspw. Kalkspat mit einem relativ großen Unterschied im Brechungsindex von ordentlicher und außerordentlicher Richtung  $\Delta n \approx 0.17$ , so beträgt die Dicke 3 mm für eine Verzögerung von 1.5 ps.



# Kapitel 7

## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zum einen spektroskopische Messungen an dem Halbleiter Graphit im mittleren und fernen Infrarot bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt und die dabei gewonnenen statischen dielektrischen Funktionen mit theoretischen Modellen verglichen. Der für die Messung bei tiefen Temperaturen erforderliche Kryostat wurde für die Messungen in Transmission modifiziert und in ein bestehendes THz-Spektrometer integriert. Zum anderen wurden geformte THz-Pulse erzeugt und deren Erzeugungsprozess theoretisch simuliert. Hierzu wurde ein THz-Spektrometer für verstärkte fs-Pulse aufgebaut, das später auch für Pump-Probe-Reflektionsmessungen verwendet werden kann.

Die an HOPG durchgeführten Transmissionsmessungen im Bereich von 1 bis 3 THz führen zu einer statischen dielektrischen Funktion, die sich durch das Drude-Modell anpassen lässt. Die gewonnene Plasmafrequenz von  $\hbar\omega_{\text{pl}} = (0.92 \pm 0.09)$  eV ist um eine Größenordnung kleiner als in typischen Metallen. Aus der Streurate  $\gamma = (10 \pm 1)$  THz folgt eine mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen von ungefähr 100 nm. Im nächsten Schritt wurde die statische dielektrische Funktion im Bereich von 8 bis 30 THz bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Sie lässt sich als ein Zusammenspiel von direkten und indirekten optischen Übergängen verstehen, wobei die direkten Interbandübergänge mit Hilfe des Slownczewski-Weiß-McClure-Modells für die Bandstruktur von Graphit berechnet werden können, während die restlichen Übergänge einem Drude-Gesetz gehorchen.

Es zeigt sich, dass sowohl der Imaginär- als auch der Realteil der dielektrischen Funktion mit steigender Temperatur abnehmen. Da der Imaginärteil ein Maß für die Absorption der Probe ist, wird also die Absorption mit steigender Temperatur vermindert. Der negativer werdende Realteil zeigt, dass die Probe mit zunehmender Temperatur „metallischer“ wird.

Die amplituden- und phasensensitive Detektionsmethode ermöglicht, den Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion zu bestimmen. Hierbei kommt es jedoch zu nicht vernachlässigbaren systematischen Fehlern beispielsweise aufgrund von Dickenvariationen in Probe und Substrat oder durch einen Drift des gesamten Aufbaus. Es

zeigt sich, dass hohe Anforderungen an die Qualität des untersuchten Systems, gerade in Bezug auf Homogenität und Dickenvariationen, gestellt werden müssen.

Zur Untersuchung der Ladungsträgerdynamik in HOPG wurde die pump-induzierte Änderung der dielektrischen Funktion bestimmt. Hierzu wird das HOPG zunächst mit einem ultrakurzen nahinfraroten Laserpuls angeregt und dann mit einem THz-Puls mit variabler zeitlicher Verzögerung abgefragt. Die pump-induzierte Änderung der dielektrischen Funktion zeigt zwei interessante Eigenschaften: Für Frequenzen kleiner 15 THz steigt der Imaginärteil und damit die Absorption der Probe. Die Anregung führt zu einer Zunahme der indirekten optischen Übergänge. Für Frequenzen größer 15 THz sinkt jedoch der Imaginärteil und damit die Absorption der Probe, direkte optische Übergänge werden blockiert. Man spricht von „bleaching“. Eine weitergehende Analyse der Daten zeigt, dass die Elektronen 90 % ihrer Anregungsenergie innerhalb von 500 fs nach der Anregung an wenige Gitterschwingungsmoden übertragen. Es bilden sich heiße Phononen.

Zukünftig könnten noch weitere Messungen an HOPG vorgenommen werden. So wäre eine Pump-Probe-Messung bei tiefen Temperaturen wünschenswert, um die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerdynamik zu untersuchen. Ebenso könnten Pump-Probe-Experimente mit verstärkten Pump-Pulsen, also bei hohen Fluenzen, durchgeführt werden, oder auch THz-Pump-THz-Probe-Experimente.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden THz-Pulse durch das Formen der sichtbaren Generationpulse geformt. Der Erzeugungsvorgang selbst kann dabei durch einen in der Arbeit beschriebenen theoretischen Formalismus simuliert werden. Es wurden Pulse erzeugt, deren Bandbreite verringert wurde und auch solche, bei denen die Zentralfrequenz wählbar ist. Ebenso konnten Pulse erzeugt werden, deren Spektrum eine Doppelpeak-Struktur zeigt. Aufgrund systematischer Schwächen des verwendeten Pulsformers ist es jedoch nur begrenzt möglich, aus der Form der Seed-Pulse auf die Form der verstärkten nahinfraroten Pulse und damit auf die Form der THz-Pulse zu schließen. Ein Ausweg könnte sein, das Formen der THz-Pulse mittels einer Feedback-Schleife oder eines genetischen Algorithmus durchzuführen. Zukünftig könnte außerdem die Formbarkeit der THz-Pulse erhöht werden, indem man die beiden Polarisationskomponenten der erzeugenden Pulse unabhängig voneinander formt.

# Literaturverzeichnis

- [1] R. Huber, A. Brodschelm, F. Tauser, A. Leitenstorfer. Generation and field-resolved detection of femtosecond electromagnetic pulses tunable up to 41 THz. *Appl. Phys. Lett.* **76**(22): 3191, 2000
- [2] Q. Wu, X.-C. Zhang. 7 terahertz broadband GaP electro-optic sensor. *Appl. Phys. Lett.* **70**(14): 1784, 1997
- [3] R. Huber, F. Tauser, A. Brodschelm, M. Bichler, G. Abstreiter, A. Leitenstorfer. How many-particle interactions develop after ultrafast excitation of an electron-hole plasma. *Nature* **414**:286, 2001
- [4] J. Shan, F. Wang, E. Knoesel, M. Bonn, T. F. Heinz. Measurement of the Frequency-Dependent Conductivity in Sapphire. *Phys. Rev. Lett.* **90**(24):247401, 2003
- [5] R. A. Kaindl, M. Woerner, T. Elsaesser, D. C. Smith, J. F. Ryan, G. A. Farnan, M. P. McCurry, D. G. Walmsley. Ultrafast Mid-Infrared Response of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . *Science* **287**:470, 2000
- [6] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I. L. Spain, H. A. Goldberg. *Graphite Fibers and Filaments in Springer Series in Materials Science* **5**, Springer-Verlag, Berlin, 1988
- [7] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* **306** :666, 2004
- [8] W. S. Warren. Coherent control of quantum dynamics: the dream is alive. *Science* **295**:1581, 1993
- [9] P. Tournois. Acousto-optic programmable dispersive filter for adaptive compensation of group delay time dispersion in laser systems. *Opt. Comm.* **140**: 245, 1997
- [10] R. W. Boyd. *Nonlinear Optics*. Academic Press, San Diego, USA, 1992
- [11] A. Bonvalet, M. Joffre, J. L. Martin, 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**(20): 2907, 1995

- [12] T. Kampfrath. Dissertation, FU Berlin, 2005
- [13] V. G. Dmitriev, G. G. Gurzadyan, D. N. Nikogosyan. *Handbook of Nonlinear Optical Crystals* in *Springer Series in Optical Sciences* **64**, A. E. Siegmann (Ed.), Springer, Berlin, 1996
- [14] R. Huber. *Femtosekunden-Impulse im Mittelinfrarot: Abstimmbare Erzeugung, feldaufgelöste Detektion und erste Anwendungen*. Diplomarbeit, TU München, 2000
- [15] R. Le Toullec, N. Piccioli, M. Mejatty, M. Balkanski. Optical constants of  $\epsilon$ -GaSe. *Nuovo Cimento B* **38B**(2):159, 1977
- [16] K.L. Vodopyanov, L.A. Kulevskii. New dispersion relationships for GaSe in the 0.65-18  $\mu\text{m}$  spectral region. *Opt. Comm.* **118**(3-4):375, 1995
- [17] A. Yariv, *Quantum Electronics (3rd ed.)*, Wiley, New York, USA, 1988
- [18] G. Gallot, D. Grischkowsky. Electro-optic detection of terahertz radiation. *J. Opt. Soc. Am. B* **16**(8): 1204, 1999
- [19] W. L. Faust, C. H. Henry. Mixing of visible and near-resonance infrared light in GaP. *Phys. Rev. Lett.* **17**(25): 1265, 1966
- [20] A. Leitenstorfer, S. Hunsche, J. Shah, M. C. Nuss, W. H. Knox. Detectors and sources for electro-optic sampling: Experiment and theory. *Appl. Phys. Lett.* **74**(11): 1516, 1999
- [21] H. Römer. *Theoretische Optik*. VCH, Weinheim, 1994
- [22] K. Nakao. Near Infrared Reflectivity of graphite under hydrostatic pressure. II. Theoretical foundation of lineshape analysis. *J. Phys. Soc. Jpn.* **47**(1):208, 1979
- [23] T. G. Pedersen. Analytic calculation of the optical properties of graphite. *Phys. Rev. B* **67**:113106, 2003
- [24] M. Dressel, G. Grüner. *Electrodynamics of solids. Optical Properties of electrons in matter*. Cambridge University Press, Cambridge, 2002
- [25] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin. *Solid state physics*. Saunders College Publishing, Orlando, 1976
- [26] B. T. Kelly. *Physics of Graphite*. Applied Science, London, 1981
- [27] GE Advanced Ceramics Corporation. *Graphite Monochromators, product information*. [http://www.advceramics.com/geac/products/graphite\\_monochromators](http://www.advceramics.com/geac/products/graphite_monochromators), 2004
- [28] W. M. Lomer. The valence bands in 2-dimensional graphite. *Proc. R. Soc. London A* **227**:330, 1955

- [29] D. F. Johnston. The structure of the  $\pi$ -band of graphite. *Proc. R. Soc. London A* **227**:349, 1955
- [30] J. C. Slonczewski, P. R. Weiss. Band structure of graphite. *Phys. Rev.* **109**(2):272, 1958
- [31] J. W. McClure. Band structure of graphite and de Haas-van Alphen effect. *Phys. Rev.* **108**(3):612, 1957
- [32] J. W. McClure. Theory of diamagnetism of graphite. *Phys. Rev.* **119**(2):606, 1960
- [33] T. E. Ostromek. Evaluation of matrix elements of the  $8 \times 8 \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$  Hamiltonian with  $\mathbf{k}$ -dependent spin-orbit contributions for the zinc-blende structure of GaAs. *Phys. Rev. B* **54**(20): 14467, 1996
- [34] P. Y. Yu, M. Cardona. *Fundamentals of semiconductors*. Springer, Berlin, 1999
- [35] W. W. Toy, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus. Minority-carriers in graphite and h-point magnetoreflexion spectra. *Phys. Rev. B* **15**(8):4077, 1977
- [36] A. Misu, E. Mendez, M. S. Dresselhaus. Near-infrared reflectivity of graphite under hydrostatic-pressure. 1. experiment. *J. Phys. Soc. Jpn.*(1) **47**:199, 1979
- [37] D. E. Soule, J. W. McClure, L. B. Smith. Study of shubnikov-de haas effect. Determination of fermi surfaces in graphite. *Phys. Rev. A* **134**(2):453, 1964
- [38] R. E. Doezema, W. R. Datars, H. Schaber, A. Van Schyndel. Far-infrared magnetospectroscopy of the landau-level structure in graphite. *Phys. Rev. B* **19**(8):4224, 1979
- [39] E. Mendez, A. Misu, M. S. Dresselhaus. Magnetoreflexion study of graphite under pressure. *Phys. Rev. B*(2) **21**:827, 1980
- [40] Femtolasers, Floragasse 7, A-1070 Wien. *Users manual for Mirros-dispersion-controlled Ti:Sapphire Oscillator FEMTOSOURCE COMPACT M1*
- [41] R. L. Aggarwal et al.. Residual infrared absorption in as-grown and annealed crystals of  $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ . *IEEE J. of Quantum Electronics* **24**(6):1003, 1988
- [42] Femtolasers, Floragasse 7, A-1070 Wien. *Users manual for Femtosecond Multipass Amplifier FEMTOPOWER COMPACT PRO*
- [43] M. Hentschel, Z. Cheng, F. Krausz, Ch. Spielmann. Generation of 0.1-TW optical pulses with a single stage Ti:sapphire amplifier at 1-kHZ repetition rate. *Appl. Phys. B* **70**: S161, 2000
- [44] F. Verluise, V. Laude, Z. Cheng, Ch. Spielmann, P. Tournois. Amplitude and phase control of ultrashort pulses by use of an acousto-optic programmable dispersive filter: pulse compression and shaping. *Opt. Lett.* **25**(8): 575, 2000

- 
- [45] Fastlite, Campus de l'Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau, Frankreich. *Dazzler system operating manual*, November 2004
- [46] K. von Volkmann. *Charakterisierung komplex geformter, verstärkter Laserpulse mit einem Differenzfrequenz-XFROG-Aufbau*. Diplomarbeit, FU Berlin, 2004
- [47] CryoVac GmbH & Co. KG, 53842 Troisdorf. *Bedienungsanleitung KONTI-Kryostat für Mikroskop*
- [48] Tesa AG. *Product information 4102: tesafilm kristall klar*, Hamburg, 2004
- [49] E. D. Palik. *Handbook of optical constants of solids II*. Academic Press, 1991
- [50] T. Ruf, M. Cardona, C. S. J. Pickles, R. Sussmann. Temperature dependence of the refractive index of diamond up to 925 K. *Phys. Rev. B* **62**(24): 16578, 2000
- [51] P. Yeh. *Optical Waves in layered media*. Wiley, New York, 1988
- [52] G. Grüner. *Millimeter and submillimeter wave spectroscopy of solids*. Ed.: G. Grüner. Springer, 1998
- [53] R. D. Averitt, A. J. Taylor. Ultrafast optical and far-infrared quasiparticle dynamics in correlated electron materials. *J. Phys.: Condens. Matter* **14**(50):R1357, 2002
- [54] H. R. Philipp. Infrared optical properties of graphite. *Phys. Rev. B* **16**(6):2896, 1977
- [55] T. Kampfrath, L. Perfetti, F. Schapper, C. Frischkorn, M. Wolf. Strong coupling of optical phonons in ultrafast electronic energy and current relaxation dynamics in graphite. *Phys. Rev. Lett.*, eingereicht
- [56] X. Liu, R. Wagner, A. Maksimchuk, E. Goodman, J. Workman, D. Umstadter, A. Migus. Nonlinear temporal diffraction and frequency shifts resulting from pulse shaping in chirped-pulse amplification systems. *Opt. Lett* **20**(10):1163, 1995
- [57] F. Eickemeyer, R. A. Kaindl, M. Wörner, T. Elsaesser, A. M. Weiner. Controlled shaping of ultrafast electric field transients in the mid-infrared spectral range. *Opt. Lett.* **25**(19):1472, 2000
- [58] K. Reimann, R. P. Smith, A. M. Weiner, T. Elsaesser, M. Woerner. Direct field-resolved detection of terahertz transients with amplitudes of megavolts per centimeter. *Opt. Lett.* **28**(6):1, 2003

# Liste der Veröffentlichungen

## Originalarbeiten

F. Schapper, J. T. Goncalves, M. Oheim. Fluorescence imaging with two-photon evanescent wave excitation. *Eur. Biophys. J.* **32**(7):635, 2003

T. Kampfrath, L. Perfetti, F. Schapper, C. Frischkorn, M. Wolf. Strong coupling of optical phonons in ultrafast electronic energy and current relaxation dynamics in graphite. *Phys. Rev. Lett.*, eingereicht

## Übersichtsartikel

M. Oheim, F. Schapper. Non-linear evanescent-field imaging. (invited review), *J. Phys. D: Appl. Phys.*, eingereicht



# Danksagung

Mein Dank gilt allen Personen, die zum Gelingen dieser Diplomarbeit beigetragen haben.

Ich danke Herrn Prof. Martin Wolf für die Gelegenheit, diese Arbeit in seiner AG unter hervorragenden Rahmenbedingungen anfertigen zu können.

Mein großer Dank geht an die THz-Crew: Tobias danke ich für die perfekte Unterstützung beim Experimentieren, Theoretisieren und beim Anfertigen der Arbeit, Luca für seine Bereitschaft, mir jederzeit zur Seite zu stehen und Christian für anregende Diskussionen.

Auch danke ich allen Mitgliedern der Gruppe Wolf, die zu einer angenehmen Arbeitsatmosphäre beigetragen haben.

Herrn Prof. Markus Münzenberg von der Universität Göttingen danke ich dafür, dass er uns den Kryostaten zur Verfügung gestellt hat. Herrn Müller danke ich stellvertretend für die Feinwerktechnik, Herrn Luft für die Elektronikwerkstatt.

Kalle und Gabi haben mich aufmerksam durch mein Studium begleitet, dafür danke ich ihnen von Herzen. Fabi danke ich für so manche Veröffentlichung, die an der FU nicht zu erhalten war.

Schließlich danke ich Andrea, die immer für mich da war.



# **Erklärung gemäß Paragraph 17 Abs. 7 DPO**

Ich versichere hiermit, diese Arbeit selbstständig verfasst zu haben und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben.

Berlin, den 17. Mai 2005