

Anisotropie-Effekte bei der  
zeitaufgelösten Elektronenbeugung  
an Wismutfilmen

**Diplomarbeit**

vorgelegt der Fakultät für Physik  
der Universität Duisburg-Essen

von

**CARLA STREUBÜHR**

September 2010

angemeldeter Arbeitstitel:

“zeitaufgelöste Elektronenbeugung an dünnen Wismutfilmen“

1. Gutachter: PROF. EM. DR. DIETRICH VON DER LINDE

2. Gutachter: PROF. DR. MICHAEL HORN-VON HOEGEN

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig ohne unzulässige Hilfe Dritter und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Duisburg, 29 September 2010

Carla Streubühr



*Für meine Eltern.*



## Zusammenfassung

In dieser Diplomarbeit werden zeitaufgelöste Elektronenbeugungsexperimente in Transmissionsgeometrie an Wismut durchgeführt. Das Ziel ist, die durch Femtosekunden-Laserimpulse ausgelösten Gitterschwingungen in dünnen kristallinen Proben zu untersuchen.

Im Vorfeld wurde festgestellt, dass eine Anisotropie in der durch die Laseranregung ausgelösten Änderungen der Beugungsintensität besteht, wenn die zeitliche Entwicklung der Intensitäten einzelner Reflexe des Wismutbeugungsbildes miteinander verglichen werden. Diese äußert sich in einer unterschiedlich starken Intensitätsabnahme und kann durch die induzierte geordnete atomare Bewegung senkrecht zur beugenden Gitterebene verursacht werden. Experimente, bei denen die Polarisationsrichtung des anregenden Laserimpulses verändert wurde, zeigen, dass die Richtung der atomaren Bewegung von der anregenden Polarisation abhängt. Deshalb kommt die impulsiv stimulierte Ramanstreuung (ISRS) als Anregungsmechanismus der kohärenten atomaren Bewegung der  $E_g$ -Phononenmode in Frage. Diese Anisotropie bleibt überraschenderweise sehr lange Zeiten (grob 100 ps) erhalten. Da diese durch die geordnete Bewegung verursacht ist, muss ebenfalls die Polarisation der Phononen über diesen Zeitraum erhalten bleiben.

In der vorliegenden Arbeit liegt das Hauptaugenmerk auf der Bestimmung der Ursache der Anisotropie und der Messung der Lebensdauer der geordneten atomaren Bewegung. Hierfür musste der experimentelle Aufbau dahin gehend optimiert werden, dass die Position des Anregimpulses auf dem Wismutfilm beim Verändern der Verzögerungszeit und über die lange Durchführungszeit der Experimente zuverlässig konstant bleibt.

Voraussetzung dazu ist, sich zunächst mit dem experimentellen Verfahren der zeitaufgelösten Elektronenbeugung vertraut zu machen. Anschließend erfolgen die erforderliche Optimierung und die Messung der zeitlichen Entwicklung bis hin zu einer Verzögerungszeit von 300 ps.

Die experimentellen Daten zeigen eine anisotrope Änderung der Intensität der Beugungsmaxima. Diese anisotrope Änderung weist die erwartete Polarisationsabhängigkeit auf. Im Vergleich der Verteilung und Ausprägung der Intensitätsänderungen zeigen sich Abweichungen zwischen den der Ergebniss verschiedener Messungen. Diese können möglicherweise mit Unterschieden in der Domänenstruktur der verwendeten Wismutfilme erklärt werden.

Überraschenderweise zeigen ausgewählte Reflexe eine Zunahme in der Beugungsintensität, entgegen der erwarteten Intensitätsabnahme. Der Vergleich verschiedener Messungen offenbart, dass dieser Intensitätsanstieg von der Polarisation des anregenden Impulses unabhängig ist. Daher ist die anisotrope Intensitätsabnahme als von diesem Effekt unabhängig zu betrachten und eine Trennung der beiden Phänomene möglich. Der beobachtete Intensitätsanstieg könnte möglicherweise durch eine Gitterverformung, die durch das Intensitätsprofil des anregenden Impulses verursacht wird, zustande kommen.

Die Lebensdauer der Anisotropie ist aus den Messungen zu 40 - 90 ps bestimmt worden und ebenfalls von der anregenden Polarisation abhängig. In diesem Zusammenhang werden unterschiedliche Szenarien der Relaxation diskutiert. Zusammenfassend bestätigen die Experimente die Anregung einer geordneten atomaren Bewegung in Wismut, die auf die Anregung der  $E_g$ -Phononenmode durch die impulsiv stimulierte Ramanstreuung zurückgeführt werden kann..

## Summary

In this diploma thesis thin bismuth films are investigated by means of time resolved transmission electron diffraction. The objective is to study lattice vibrations in thin crystalline samples excited by femtosecond laser pulse.

It was found that the changes in diffraction efficiency exhibit an anisotropy, when different diffraction spots are compared. This can probably be explained by an induced coherent atomic motion polarized normal to the diffracting lattice planes. These experiments show that the change of the polarization of the excitation pulse results in a change of the direction of the atomic motion. Suggesting that the impulsive stimulated Raman scattering (ISRS) could be the excitation mechanism. This anisotropy persisted for rather long times (approximately 100 ps).

The challenge is to clarify the anisotropic behavior of the diffraction intensities by further experiments, which includes the determination of the origin of the anisotropy and its lifetime. After having familiarized with the experimental method of time-resolved electron diffraction, the experimental conditions are optimized. In the measurements the time evolution is traced up to a delay of 300 ps.

The decrease in intensity attributed to a coherent atomic motion reveals the proclaimed polarization dependence. By comparing the intensity change in different experiments it was found that the behavior varies apparently between different samples or conditions. These observations are explained by the differences in the domain structure of the bismuth films and the lattice deformation generated by the laser pulse.

Laser-induced lattice deformation may lead to an increase in the diffraction intensity, contrary to the expected decrease due to the excitation of lattice vibrations. Such an intensity increase was observed and found to be independent of polarization of the excitation pulse. Therefore, the decrease in intensity due to the anisotropy can be considered independent

of the deformation, and a separation of the two phenomena is possible. The effect of lattice deformation of the lattice should be studied in further experiments.

The lifetime of the anisotropy is determined from measurements to be 40 - 90 ps and dependent on the polarization of the excitation pulse. In summary the experiments confirm the suggestion of an ordered atomic motion associated with the excitation of the  $E_g$ -phonon, of bismuth by impulsive stimulated Raman scattering.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung</b>	<b>vii</b>
<b>Summary</b>	<b>ix</b>
<b>Inhalt</b>	<b>x</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Physikalische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.0.1 Beschreibung des kristallinen Festkörpers . . . . .	5
2.1 Elektronenbeugung . . . . .	6
2.1.1 Ewald-Konstruktion . . . . .	8
2.1.2 Debye-Waller-Effekt . . . . .	9
2.1.3 Anrege-Abfrage-Verfahren . . . . .	10
2.2 Effekte bei optischer Anregung . . . . .	12
2.2.1 Energietransfer der Elektronen zum Gitter . . . . .	12
2.2.2 Displazive Anregung . . . . .	13
2.2.3 Raman-Anregung . . . . .	14
2.3 Wismut . . . . .	21
<b>3 Experimenteller Aufbau</b>	<b>25</b>
3.1 Versuchsaufbau . . . . .	25
3.1.1 Erzeugung und Detektion der Elektronenpakete . . . . .	27
3.1.2 Optischer Aufbau . . . . .	28

---

3.2	Die Wismutfilme . . . . .	31
3.2.1	Probenmanipulation . . . . .	31
3.2.2	Präparation der Halbmetallfilme . . . . .	32
3.2.3	Interpretation des Beugungsbildes . . . . .	34
3.2.4	Anisotropes Verhalten des Beugungsbild nach der Laseranregung	36
3.3	Einstellung und Überwachung des Überlappens in Zeit und Raum . .	40
3.3.1	Räumliche Koinzidenz . . . . .	40
3.3.2	Zeitliche Koinzidenz . . . . .	41
3.3.3	Optimierung der Strahlage . . . . .	46
<b>4</b>	<b>Beugungsexperimente an Wismutfilmen</b>	<b>49</b>
4.1	Optimierung der Anregungsintensitäten . . . . .	51
4.2	Auswertung . . . . .	53
4.2.1	Anisotropie im Beugungsbild . . . . .	54
4.2.2	Einfluss der Domänenstruktur . . . . .	57
4.2.3	Signalanstieg - Einfluss der Gitterverformung . . . . .	60
4.2.3.1	Probendrehung . . . . .	62
4.2.4	ISRS in der Intensitätsänderung . . . . .	66
4.3	Dephasierung und Depopulation . . . . .	72
<b>5</b>	<b>Resümee</b>	<b>81</b>
5.1	Experimentelle Befunde . . . . .	82
5.2	Ausblick . . . . .	83
	<b>Danksagung</b>	<b>85</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>87</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Von den Dingen, die außerhalb des täglich direkt Erfahrbaren liegen, geht für uns eine Faszination aus. Von ihr getrieben, wollen wir das Wesen der uns umgebenden Dinge erfahren. So steht es auch mit der Zusammensetzung und Struktur von Festkörpern (z.B. Glas, Holz, Gold). Das alles, was uns umgibt, aus einer Vielzahl von Atomen besteht, ist bereits bekannt. Diese haben in Kristallen eine feste Anordnung, die mit einem Gitter beschrieben wird. Diese Struktur ist entscheidend für die Eigenschaften des Festkörpers (z.B. Härte, Leitfähigkeit). So sind die zwei Kohlenstoff Vorkommen als Diamant und Graphit sehr verschieden. Dass die Atome sich ständig bewegen, haben viele bereits erfahren. Aber wie ändert sich ihre Bewegung beim Eintragen von Energie, wohin werden sie verrückt, ändert sich die Struktur? Um Antworten auf diese Fragen zu erhalten müssen wir eine Möglichkeit haben diese mikroskopischen Dinge sichtbar zu machen.

Betrachten wir zunächst die mikroskopische Struktur des Festkörpers. In Kristallen sind die Atome auf einem Gitter angeordnet, in welchem ihr Abstand wenige  $10^{-10}$  m beträgt. Diese Strukturen lassen sich unter anderem mit der Transmissionselektronenbeugung (TED) betrachten. Unter Transmission versteht man den Durchtritt der Elektronen durch dünne kristalline Filme ( $\approx 20 \cdot 10^{-9}$  m). Im ent-

stehenden Beugungsbild, welches analog zur Beugung von Licht an einem Gitter aus Interferenzmaxima und -minima besteht, sind die Informationen über die atomaren Abstände und die Struktur ihrer Anordnung in der Verteilung der Intensitätsmaxima (Reflexe) enthalten. Notwendig für die Beugung ist, dass die Wellenlänge der gebeugten Elektronen von der gleichen Größenordnung ist wie die atomaren Abstände im Kristall. In der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) als mikroskopische Methode zur Analyse von Kristallstrukturen werden diese aus den Beugungsbildern ermittelt.

Bis hierhin betrachtet man das statische Bild des Kristalls. Die Atome sitzen zwar nicht fest auf ihren Plätzen bei Raumtemperatur ( $23\text{ }^{\circ}\text{C} \cong 300\text{ K}$ ), aber ihr Bewegungszustand ändert sich nicht. Da diese Bewegung der Atome auf einer Zeitskala von einigen Pikosekunden ( $10^{-12}\text{ s} = \text{ps}$ ) stattfindet, stellt sich die Frage was passiert, wenn der Kristall erwärmt wird, und ob man die Veränderung beobachten kann.

Die Methode der zeitaufgelösten Elektronenbeugung bietet diese Möglichkeit. Durch die Erzeugung von sehr kurzen Elektronenpaketen, die eine zeitliche Ausdehnung von einigen hundert Femtosekunden ( $10^{-15}\text{ s}$ ) haben, können Anrege-Abfrage Experimente durchgeführt werden. Hierbei wird die kristalline Probe mit Laserimpulsen angeregt und dann mit zeitlichem Versatz durch ein solches Elektronenpaket abgefragt. Als Ergebnis der zeitaufgelösten Experimente erhält man die Entwicklung der atomaren Bewegung im Kristall in den Unterschieden der Beugungsbilder zu den verschiedenen Verzögerungszeiten. Die Beugungsbilder der kristallinen Filme enthalten alle Informationen über die Struktur des selbigen. Jeder Reflex, der sich in den Beugungsbildern zeigt, kann einzeln auf seine zeitliche Entwicklung hin untersucht werden. Im Vergleich der Intensitätsänderungen aufgrund der eingetragenen Energie wird erkennbar, ob die angeregte Bewegung in irgendeiner Weise richtungsabhängig oder isotrop ist. Die Ausprägung einer Vorzugsbewegungsrichtung zeigt sich darin,

dass bestimmte Kristallrichtungen (Reflexe) größere Intensitätsabnahmen bedingt durch die atomare Bewegung zeigen als andere. Im Falle einer ungeordneten Bewegung sollten sich die zeitliche Entwicklung der einzelnen Reflexe nicht unterscheiden. Anhand einer solchen Analyse kann auf die Richtung der atomaren Bewegung zurück geschlossen werden.

In den letzten Jahren wurde an der Universität Duisburg-Essen ein zeitaufgelöstes Experiment für die Transmissionselektronenbeugung aufgebaut. Die ersten Experimente fanden an Metall- und Halbleitern statt. Aus diesen Messungen wurden Informationen über die Anregung der thermischen Bewegung in diesen Materialien gewonnen. Zur Auswertung der Beugungsbilder der polykristallinen Silber-, Gold- und Kupfer-Filme und des kristallinen Wismutfilmes wurde die Intensität als Mittelwert eines atomaren Abstandes bestimmt und ihr zeitlicher Verlauf analysiert [1, 2, 3, 4]. Dies wurde getan, da das Beugungsbild der polykristallinen Filme wegen der beliebigen Kristallit Orientierung durchgängige konzentrische Ringe zeigt. Da Wismut in dünnen kristallinen Schichten gewachsen werden kann, besteht dieses Beugungsbild aus auf Ringen angeordneten Reflexen. Daher ist es für Wismut möglich neben der Beobachtung der gemittelten Atombewegung auch eine bevorzugte Richtung der angeregten Bewegung zu bestimmen. In der Analyse der Daten für die einzelnen Reflexe wurde eine Anisotropie in der Änderung der Intensität festgestellt. Die Anisotropie wird durch eine durch den anregenden Laserimpuls induzierte geordnete Bewegung der Atome verursacht, die, wie die Messungen belegen, von der Polarisation der Anregung abhängt. Über die gesamte Zeit dieser Messungen ( $\sim 30 \cdot 10^{-12}$  s) nach der Anregung bleibt diese Vorzugsbewegungsrichtung erhalten.

Ziel dieser Arbeit ist, die Dauer dieser Anisotropie zu ermitteln, um den Anregungsmechanismus der geordneten Schwingung zu bestätigen und ihre möglichen

Relaxationskanäle zu ermitteln. Deshalb sind Messreihen mit unterschiedlichen Polarisationen der anregenden Laserimpulse durchzuführen, die die Prozesse in Wismut bis hin zu einigen hundert Pikosekunden verfolgen. Hierzu muss der experimentelle Aufbau dahingehend verbessert werden, dass die benötigten Impulse ihre relative Ausrichtung auch bei diesen langen Verzögerungszeiten beibehalten. Ebenso muss für eine gute Stabilität der Positionen der Impulse für die Dauer der gesamten Messung ( $\sim 2$  h) gesorgt werden.

Die Behandlung dieses Inhaltes ist in dieser Arbeit, wie folgt, gegliedert.

Das Kapitel 2 dieser Arbeit beschäftigt sich mit den notwendigen Grundlagen der Elektronenbeugung und dem Prinzip des Messverfahrens. In diesem werden ebenfalls die Anregungsmechanismen geordneter atomarer Bewegungen erläutert. In dem Abschnitt 2.3 werden einige für die durchzuführenden Messungen wichtige Eigenschaften des Wismuts vorgestellt.

Mit dem verwendeten Messaufbau in seinen Einzelheiten macht das Kapitel 3 vertraut. In diesem werden ebenfalls neben der grundlegenden Beschreibung der Probenpräparation und des Beugungsbildes des Wismuts die Ergebnisse der vorangegangenen Messungen erläutert. Eine Beschreibung der notwendigen experimentellen Voraussetzungen wird im Abschnitt 3.3 gegeben.

Das Kapitel 4 befasst sich mit den experimentell ermittelten Daten. Hier werden die Messdaten bezüglich der Anisotropie der Intensitätsänderungen ausgewertet und interpretiert. Dies erfolgt bezüglich der Intensitätsänderungen und den Zeitskalen, auf denen diese geschehen.

Eine Zusammenfassung mit Blick auf die Aufgabe wird in Kapitel 5 gegeben. Hier werden auch Fragestellungen für weitere Experimente vorgestellt.

# Kapitel 2

## Physikalische Grundlagen

In dieser Arbeit werden mit Hilfe der zeitaufgelösten Transmissionselektronenbeugung (eng. **t**ime **r**esolved **T**ransmission **E**lectron **D**iffraction, kurz trTED) das optisch angeregte Kristallgitter des Wismuts untersucht. Zur Einführung dieser Arbeit werden in diesem Kapitel die Grundlagen dargestellt. So wird zunächst die Struktur des Festkörpers allgemein beschrieben. Was in einem Beugungsexperiment beobachtet wird und wie das Beugungsbild entsteht, wird im Anschluss daran erläutert. Da zeitaufgelöste Messungen von angeregten Gittern gemacht werden, werden ebenfalls die Mechanismen und Effekte, in denen sich solche Änderungen äußern, behandelt. Zum Schluss dieses Kapitels wird das Halbmetall Wismut mit seinen für diese Experimente wichtigen Eigenschaften dargestellt.

### 2.0.1 Beschreibung des kristallinen Festkörpers

Die atomare Struktur eines kristallinen Festkörpers ergibt sich aus der Zusammensetzung einer atomaren Basis und eines Translationsgitters, das durch eine Einheitszelle bzw. Elementarzelle beschrieben wird. Letzteres gibt die Anordnung der atomaren Basen im Raum wieder. Es wird vollständig über die Basisvektoren ( $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$ ), bzw. deren Längen ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) und ihren Zwischenwinkeln ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) beschrieben. Jeder Punkt in diesem Gitter, an dem sich eine atomare Basis befindet, kann durch einen Gittervektor beschrieben werden, der aus einer Linearkombination der Basisvektoren

ren besteht.

Im reziproken oder Impuls-Raum, der mit der Beugung beobachtet wird, spiegelt jeder Punkt eine Ebenenschar des Realraumes mit einem definierten Netzebenenabstand  $d_{hkl}$  wieder. Das entstehende reziproke Gitter des Kristalls lässt sich über einen Satz von reziproken Basisvektoren ( $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$ ) beschreiben, die, wie folgt, aus den Basisvektoren des Realraumgitters gewonnen werden können.

$$\mathbf{a}^* = \frac{2\pi}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})} (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \quad (2.1)$$

$$\mathbf{b}^* = \frac{2\pi}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})} (\mathbf{c} \times \mathbf{a}) \quad (2.2)$$

$$\mathbf{c}^* = \frac{2\pi}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})} (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \quad (2.3)$$

$$\mathbf{G}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (2.4)$$

Der reziproke Gittervektor  $\mathbf{G}_{hkl}$  ist eine Linearkombination der entsprechenden Basis gemäß Gleichung 2.4. Seine Länge ( $|\mathbf{G}_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$ ) ist reziprok zu dem Netzebenenabstand der Ebenenschar (hkl), zu der er senkrecht ist.

## 2.1 Elektronenbeugung

Treffen Elektronen auf einen Festkörper, so wechselwirken diese mit den Atomen. Ein solcher Elektronenstrahl wird im reziproken Raum über einen Impuls  $\mathbf{k}_0$  der Länge  $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$  beschrieben. Die zugehörige Wellenlänge  $\lambda_{de\ Broglie}$  lässt sich nach de Broglie im nicht-relativistischen Fall aus der folgenden Gleichung, mit der Masse  $m_e$  und der Energie  $E$  der Elektronen und der Planck'schen Konstante  $h$ , ermitteln:

$$\lambda_{de\ Broglie} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E}} \approx \text{atomarer Abstand} \quad (2.5)$$

Das Beugungsexperiment ist vergleichbar mit einem optischen Experiment an einem Beugungsgitter. Wichtig ist hierbei, dass die Wellenlänge der zu beugenden Elektronen von der gleichen Größenordnung ist wie die typischen atomaren Abstände in einem Kristall ( $\approx 3 \text{ \AA}$ ). Nach dem Huygen'schen Prinzip entsteht an jedem Punkt

eines streuenden Objektes eine Kugelwelle, die er auch Elementarwelle nannte. Diese Beschreibung kann auf die Elektronenbeugung in dem Sinne übertragen werden, dass an jedem Atom eine Kugelwelle entsteht. Das beobachtete Beugungsbild ist dann die Interferenz dieser Wellen. Die Kriterien für konstruktive Interferenz werden in sogenannten Beugungsbedingungen zusammengefasst. Gleichung 2.6 gibt die Bedingung für konstruktive Interferenz nach der Formulierung von Laue (so genannte Laue-Bedingung) wieder:

$$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_S = \mathbf{G}_{hkl} , \quad (2.6)$$

wobei  $\mathbf{k}_0$  und  $\mathbf{k}_S$  die Impulsvektoren der einfallenden bzw. der gestreuten Elektronen sind und  $\Delta \mathbf{k}$  den Impulsübertrag beim Streuprozess angibt. Die Impulsänderungen der einfallenden Elektronen, die zu konstruktiver Interferenz und damit den Beugungsmaxima führen, entsprechen einem reziproken Gittervektoren  $\mathbf{G}_{hkl}$  der Struktur. Das entstehende Beugungsbild wird ebenfalls von zwei weiteren Größen beeinflusst. Zum einen dem Strukturfaktor, der den Beitrag der atomaren Basis zum Beugungsbild angibt. Er bestimmt die Intensität der nach den Beugungsbedingungen möglichen Reflexe. Mit Hilfe der Gleichung 2.8 kann er theoretisch als Quadrat der Streuamplitude SA berechnet werden. Die Streuamplitude entspricht der Summe der Elementarwellen aller Atome  $j$  der Einheitszelle, die sich an den Orten  $\mathbf{r}_j$  befinden und den atomaren Streufaktor  $f_j$  besitzen.

$$SA = \sum_j f_j e^{i \mathbf{G}_{hkl} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (2.7)$$

$$SG = | \mathbf{SA} |^2 \quad (2.8)$$

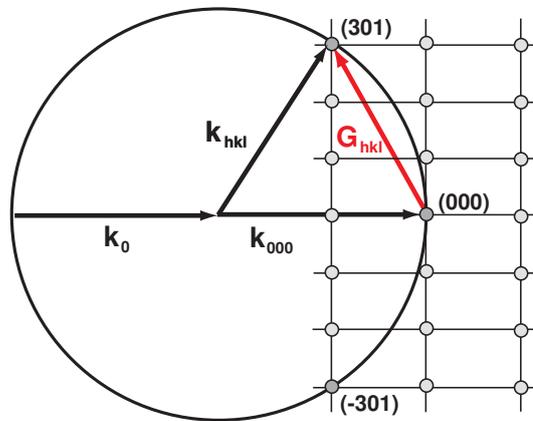
Bei relativen Auslenkungen der Basisatome aus ihrer Ruhelage kommt es zu Änderungen im Strukturfaktor, was eine Variation des Beugungsbildes zur Folge hat.

Des Weiteren trägt der Atomformfaktor  $f_j$ , der das Streuvermögen des einzelnen Atoms  $j$  beschreibt zum Beugungsbild bei. Dieser Beitrag skaliert nach dem Rutherford'schen Streuquerschnitt mit der Ordnungszahl  $Z$  (entspricht der Kernladung) ([5], S.41f).

### 2.1.1 Ewald-Konstruktion

Die Ewald-Konstruktion ist eine recht anschauliche Beschreibung der Beugungskriterien in einem Kristall. Um konstruktive Interferenz zu erhalten, muss die Änderung des Impulses einem reziproken Gittervektor entsprechen (gemäß Gleichung 2.6). Da wir für die Beugung zunächst nur elastische Prozesse in Betracht ziehen, darf sich

a)



b)

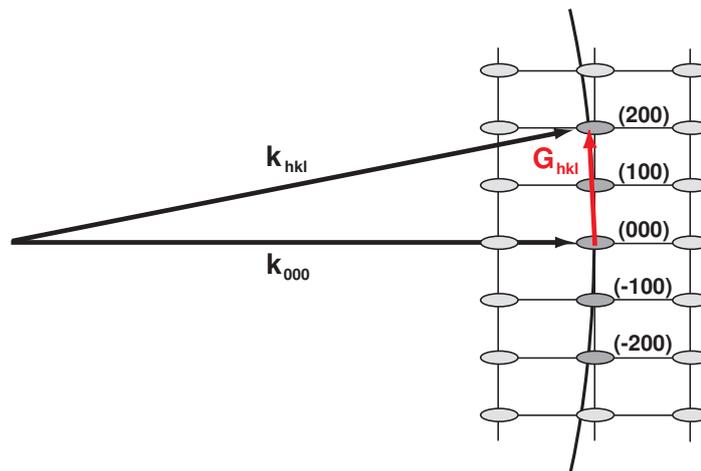


Abbildung 2.1: Darstellung der Beugungsbedingung: Teil a) zeigt die Ewald-Konstruktion für  $\lambda_{\text{de Broglie}} \approx \text{Gitterkonstante}$ , während b) den Fall für die Transmissionsbeugung mit  $\lambda_{\text{de Broglie}} \gg \text{Gitterkonstante}$  darstellt. ([3], S. 18)

der Betrag des Impulses der einfallenden Elektronen nicht ändern. Dieses entspricht der Energieerhaltung bei dem Streueignis. Zur Ewald-Konstruktion wird nun der einfallende  $\mathbf{k}$ -Vektor  $\mathbf{k}_0$  um den vorwärts gestreuten (gleiche Richtung)  $\mathbf{k}_{(000)}$  erweitert. Dieser endet auf einem Punkt des reziproken Gitters, der mit (000) bezeichnet wird. Um die Spitze des einfallenden  $\mathbf{k}$ -Vektors wird dann ein Kreis (in 3D eine Kugel) mit einem Radius, der der Länge des einfallenden  $\mathbf{k}$ -Vektors entspricht, gezogen. Jeder der auf diesem Kreis liegenden Gitterpunkte kann einen Beugungsreflex hervorrufen, da er die Lauebedingung erfüllt.

In Transmissionsbeugungsexperimenten ist der Impulsvektor der Elektronen wesentlich größer als die Abstände im reziproken Gitter des Kristalls. Daher schneidet die Ewaldkugel die Netzebenen nur sehr flach, wodurch es dazu kommt das mehrere Reflexe einer Ebene des reziproken Gitters beobachtet werden können, obwohl nur Elektronen mit gleicher kinetischer Energie verwendet werden. Dies bedeutet, dass Reflexe zu kleinen Beugungswinkeln beobachtet werden. Verstärkt wird diese Geometrie durch die Vergrößerung der reziproken Gitterpunkte aufgrund des "Thin-Film-Effekts", der den Einfluss der endlichen Probengröße auf die Entstehung des Beugungsbildes beschreibt.

### 2.1.2 Debye-Waller-Effekt

In der Beschreibung der Beugung wurde bis hierhin die Bewegung der Atome im Festkörper vernachlässigt. Sie wirkt sich auf die Intensität der Reflexe aus, da Elektronen zusätzlich an Phononen gestreut werden. Da die Experimente bei Raumtemperatur durchgeführt werden, sind die Atome bereits vor der Anregung in Bewegung. Dies bedeutet, dass im unangeregten Beugungsbild bereits ein Untergrundsignal vorhanden ist, das durch zusätzlich an Phononen gestreuten Elektronen gebildet wird. In diesem Abschnitt wird erläutert, wie sich diese atomare Bewegung auf die Intensität der Reflexe auswirkt.

Als ungeordnete thermische Bewegung der Atome wird eine Art Brown'sche Bewegung um ihre Ruhelage verstanden, die keine Vorzugsbewegungsrichtung besitzt. Die Auslenkung der Atome, die im Mittel als klein gegen den atomaren Abstand angenommen wird, kann über einen zeitabhängigen Ortsvektor  $\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_0 + \mathbf{u}(t)$  beschrieben werden, der in die Streuamplitude eingesetzt wird. Als räumlicher Mittelwert dieser Streuamplitude  $SA$  ergibt sich aus der Näherung des Mittelwertes der Exponentialfunktion folgende Gleichung, wobei  $SA_0$  die ungestörte Streuamplitude,  $\mathbf{u}$  die Auslenkung der Atome und  $\mathbf{G}_{hkl}$  den reziproken Gittervektor beschreibt:

$$\langle SA \rangle = SA_0 \langle e^{-i\mathbf{u} \cdot \mathbf{G}_{hkl}} \rangle \approx SA_0 e^{-\frac{1}{6} \langle \mathbf{u}^2 \rangle \cdot \mathbf{G}_{hkl}^2} \quad (2.9)$$

Die mittlere quadratische Auslenkung der Basisatome  $\langle \mathbf{u}^2 \rangle$  ist unter der Debye-Approximation proportional zur Temperatur des Kristalls. Der Grund hierfür liegt darin, dass sich die in dieser Bewegung enthaltene Energie mit einer Temperatur beschreiben lässt. Zur Intensität des Beugungsbildes ergibt sich aus der ungeordneten Bewegung der Beitrag:

$$DWF = \left| \frac{\langle SA \rangle}{SA_0} \right|^2 = \frac{I(\langle \mathbf{u}^2 \rangle)}{I_0} = e^{-\frac{1}{3} \langle \mathbf{u}^2 \rangle \cdot \mathbf{G}_{hkl}^2}, \quad (2.10)$$

Hier bezeichnet  $I_0$  die Beugungsintensität des Gitters ohne thermische Bewegung. Dieser Faktor wird als Debye-Waller-Faktor (DWF) bezeichnet. Er wirkt auf alle Beugungsordnungen zu demselben Netzebenenabstand gleich, da  $\mathbf{G}_{hkl} \propto \frac{1}{d_{hkl}}$ . Die Abnahme der Intensitäten der Beugungsreflexe wird Debye-Waller-Effekt genannt und kann zur indirekten Messung von Gittertemperaturen verwendet werden.

### 2.1.3 Anrege-Abfrage-Verfahren

Nach dem nun die Prinzipien der Beugung und der Einfluss einer ungeordneten atomaren Bewegung auf die Intensität der Beugungsreflexe dargestellt wurden, wird nun das verwendete Prinzip zur Durchführung der zeitaufgelösten Messung beschrieben. Das Verfahren, nach welchem die zeitaufgelösten Messungen ablaufen, wird Anrege-

Abfrage-Verfahren (eng. Pump-Probe) genannt.

Zur Anwendung dieses Verfahrens werden zwei Impulse (z.B. Laserimpulse) benötigt, die zeitlich zueinander verzögert werden können. Für die Messungen ist es wichtig, dass diese an derselben Stelle der Probe auftreffen, was im Folgenden auch als räumlicher Überlapp bezeichnet wird. Dorthin werden sie über unterschiedliche Wege geführt, weshalb sie im Allgemeinen einen zeitlichen Versatz zueinander aufweisen. Um einen gezielten zeitlichen Abstand zwischen zwei Impulsen zu erhalten, müssen die Strahlungsquellen zueinander synchron arbeiten. Um dem Aufwand einer Synchronisation zweier Quellen zu entgehen, werden beide Impulse aus einem gewonnen. Einer der Impulse wird so gewählt, dass er zu einer Anregung der Probe führt, während der zweite bei seiner Ankunft die aktuelle Gitterstruktur abfragt. Durch eine Variation der Wegstrecke von einem der beiden Impulse lässt sich dann eine Reihe von "Probenzuständen" abfragen, die zu bestimmten Zeiten nach der Anregung eintreten. Daher ist es möglich das zeitliche Verhalten einer Probe auf optische Anregung zu messen.

In den vorliegenden Experimenten wird zum Abfragen des Probenzustandes ein Elektronenimpuls verwendet, welcher auf das Kristallgitter sensibel ist. Dieser wird an einer Photokathode aus einem Laserimpuls erzeugt. Die Anregung erfolgt mittels eines Laserimpulses, der im elektronischen System der Probe Energie deponiert. Als Messwert aus den Änderungen in den Beugungsbildern erhält man die Bewegung der Atome im Gitter.

Als anschauliches Beispiel kann die Aufnahme des zeitlichen Ablaufes eines Ballwurfes betrachtet werden. So kann der Weg des Balls mit einem Foto festgehalten werden, wenn der Ball in der Belichtungszeit des Bildes mit einem Blitzlicht während seiner Bewegung regelmäßig beleuchtet wird. Eine weitere Variante ist die Aufnahme mehrerer Fotos zu unterschiedlichen Zeiten nach dem Abwurf des Balls. Als Ergebnis einer solchen Messung erhält man die Orte an denen sich der Ball zu bestimmten

Zeiten aufgehalten hat.

In diesem Vergleich ist der “Ball“ der Kristall, dessen interne Bewegung mit den Elektronen als “Fotoapparat“ abgebildet wird.

Die Beugungsexperimente finden an Wismutfilmen statt, die mit intensiven Laserimpulsen bestrahlt werden. Wie die Anregung der Bewegung im Kristallgitter vor sich geht, wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

## 2.2 Effekte bei optischer Anregung

Nun ist bekannt, wie das Beugungsbild entsteht. Im Weiteren soll es nun darum gehen, welche Mechanismen bei der Bestrahlung mit kurzen Laserimpulsen zu einer Veränderung des Bewegungszustandes der Atome im Festkörper führen. Hierbei wird der Schwerpunkt auf die Erzeugung von geordneten Gitterschwingungen, die den optischen Phononenmoden zuzuordnen sind, gelegt.

### 2.2.1 Energietransfer der Elektronen zum Gitter

Der zu untersuchende Wismutfilm wird mit intensiven Laserimpulsen bestrahlt. Diese deponieren ihre Energie im elektronischen System des Halbmetalls mittels Elektron-Loch-Paaranregung. Die entstehenden hochenergetischen Elektronen befinden sich zunächst nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Es bedarf etwa 10-100 fs bis sich ein neues Gleichgewicht der Ladungsträger ausgebildet. Die Thermalisierung mit dem umgebenden Gitter erfolgt auf einer Zeitskala von einigen hundert Femtosekunden bis zu zehn Pikosekunden.

Um nach der Anregung wieder einen Gleichgewichtszustand zu erlangen, muss Energie vom elektronischen System an das Gitter übertragen werden. Die Kopplung der Elektronen an die vorhandenen Phononen, welche die Quanten der Gitterschwingung sind, kann auf unterschiedliche Weise, zum Beispiel durch Elektron-Phonon-Streuung, geschehen.

### 2.2.2 Displazive Anregung

Unter dem Effekt der displaziven Anregung (eng. **D**isplasive **E**xcitation, kurz DE) versteht man die Erzeugung einer völlig symmetrischen optischen Gitterschwingung in einem lichtundurchlässigen (opaken) Material nach optischer Anregung.

Mit der impulsiven Anregung des elektronischen Systems ist eine Veränderung des Potentials verknüpft, in welchem sich die Atome befinden. Diese Änderung beinhaltet eine Verlagerung des Potentialminimums relativ zum "Grundzustand-Minimum" ( $u_0$ , Abbildung 2.2) des Systems. Das Atom befindet sich nach der Anregung also auf einer neuen Potentialfläche und besitzt relativ zum Minimum dieser  $u_1$  eine Auslenkung, da das Atom zu träge ist um der Potentialänderung während der Anregung direkt zu folgen. Aufgrund der Steigung des Potentials fängt das Atom an um seine neue "Ruheposition" zu schwingen. Diese Schwingung ist wegen der ausgelenkten Startposition kosinusartig.

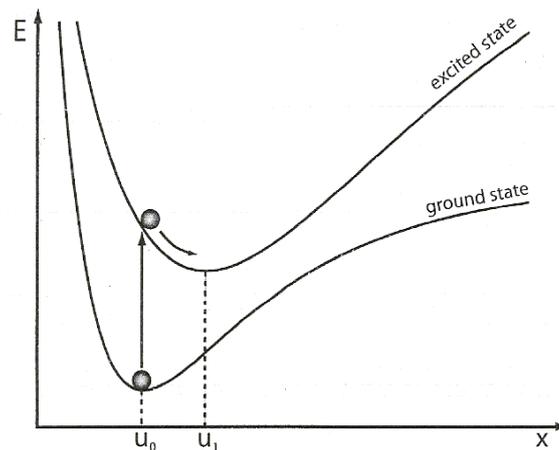


Abbildung 2.2: Potentialdarstellung zur Veranschaulichung der DE: Die Gleichgewichtsposition  $u_0$  des Grundzustandes (ground state) wird durch die optische Anregung auf  $u_1$  in angeregten Zustand (excited state) verschoben. ([6], S. 27)

In Wismut findet diese Art der Phononenanregung bei der  $A_{1g}$ -Mode (siehe Abschnitt 2.3) statt. Diese besitzt die notwendige völlige Symmetrie. Sie ist ebenso bei der Phononenanregung in Antimon und Tellur zu finden. Dieser Mechanismus kann auch als ein Spezialfall der Raman-Anregung, die im folgenden Abschnitt eingehend behandelt wird, beschrieben werden [7].

### 2.2.3 Raman-Anregung

Die Ramanstreuung ist ein Drei-Wellenprozess bei dem zwei Photonen und ein Phonon miteinander in Wechselwirkung treten. Bildlich lässt sich der Prozess in einem Energieniveauschema anschaulich darstellen (siehe Abbildung 2.3). Wenn der Festkörper zunächst ein Elektron in dem Energieniveau  $E_G$  besitzt, so wird dieses durch Absorption eines Photons der Frequenz  $\omega_0$  in einen angeregten Zustand übergehen. Das "Energieniveau"  $E_A$  ist allerdings in der Regel ein virtueller Zustand. Man spricht vom Resonanz-Raman-Effekt wenn  $E_A$  tatsächlich ein reeller Zustand ist. Bei der Relaxation gibt das Elektron seine Energie in Form eines Photons mit der Frequenz  $\omega_S$  ab, wobei ein Phonon der Frequenz  $\Omega$  erzeugt oder vernichtet wird. Man spricht von dem Entstehen einer Stokeslinie, wenn bei diesem Prozess eine Schwingung mit  $\Omega = \omega_0 - \omega_S$  erzeugt wird. Der inverse Vorgang, die Vernichtung eines Phonons der Frequenz  $\Omega$ , erzeugt die sogenannte Antistokeslinie. Das Energieniveau des Elektrons nach der Erzeugung des Photons  $E_V$  liegt dementsprechend um die Phononenenergie  $\hbar\Omega$  verschoben zu  $E_G$ .

Die Anregung von ausgewählten Gitterschwingungsmoden kann durch die Bestrahlung des Kristalls mit zwei Photonen, deren Frequenzdifferenz genau der Phononenfrequenz entspricht, geschehen. Nach Absorption der  $\omega_0$ -Photonen wird in diesem Falle durch die vorhandenen Photonen der Frequenz  $\omega_S$  die Emission von Photonen der Energie  $\hbar\omega_S$  stimuliert. Durch diese stimulierte Emission werden im Kristall kohärente Phononen erzeugt. Auf diese Weise kann der Prozess der stimulierten Ramanstreuung beschrieben werden, in dem nun vier Wellen miteinander in Wech-

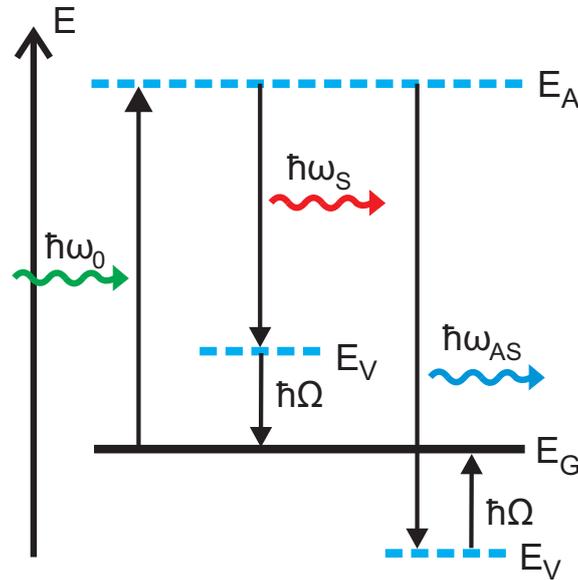


Abbildung 2.3: Energieniveauschemata zur Veranschaulichung der Ramanstreuung. (Energieniveaus  $E_G$  vor der Absorption eines Photons der Frequenz  $\omega_0$ , und  $E_A$  virtuelles Niveau nach der Absorption des Quants  $\hbar\omega_0$ ,  $E_V$  Übergangszustand bei der Erzeugung eines Photons der Frequenz  $\omega_S$  bzw.  $\omega_{AS}$  unter Vernichtung bzw. Erzeugung eines Phonons der Frequenz  $\Omega$ )

selwirkung treten. Diese sind ein Photon der Frequenz  $\omega_0$ , zwei Photonen der Frequenz  $\omega_S$ , von denen das erste die Emission des zweiten stimuliert, und ein Phonon der Frequenz  $\Omega$ .

Bei Anregung der optischen Gitterschwingung mit einem kurzen Laserimpuls, in dessen Spektrum beide Photonenfrequenzen enthalten sind, anstatt zweier ungepulster Lichtquellen wird der Prozess als *impulsiv stimulierte Ramanstreuung* (ISRS) bezeichnet. Denn auch hier handelt es sich um einen Vier-Wellenprozess, bei dem Phononen einer bestimmten Frequenz gezielt erzeugt werden. Dieser Anregungsmechanismus kohärenter Gitterschwingungen wird im Folgenden näher betrachtet.

Um die den Festkörper bildenden Atome in Bewegung zu versetzen, muss auf sie eine Kraft wirken. Diese folgt aus der Kopplung der elektromagnetischen Welle an die

Gitterschwingungen. Die Bewegung der Atome kann durch die Normalkoordinate  $\mathbf{q}$  beschrieben werden. Die Bewegung der Atome mit der Masse  $m$  in der Normalkoordinaten kann in erster Näherung als eine harmonische gedämpfte Schwingung mit der treibenden Kraft  $F(t)$  betrachtet werden. Diese wird über die folgende allgemeine Gleichung, in der  $\Omega$  die Frequenz und  $\gamma$  die durch Relaxationsprozesse vorhandene Dämpfung ist, dargestellt.

$$\ddot{q} + 2\gamma\dot{q} + \Omega^2 q = \frac{F(t)}{m} \quad (2.11)$$

Ausgangspunkt der weiteren Diskussion zur Herleitung der treibenden Kraft soll der einfallende Laserimpuls sein. Dieser breite sich in z-Richtung aus, sei linear polarisiert und habe in der Zeit ein Profil  $\mathbf{E}_0(t)$  mit der zentralen Frequenz  $\omega_l$ .

$$\mathbf{E}(z, t) = \mathbf{E}_0(t) \cdot e^{-i(\omega_l t - k_z z)} \quad (2.12)$$

Dieses Feld tritt mit dem Kristall in Wechselwirkung, indem es ein Dipolmoment induziert. Die für diesen Vorgang benötigte Energie ist durch Gleichung 2.13 gegeben.

$$W(z, t) = \frac{1}{2} \mathbf{p}(z, t) \cdot \mathbf{E}^*(z, t) \quad (2.13)$$

Hierin ist  $\mathbf{p}(z, t)$  das Dipolmoment des Kristalls, welches die Summe aller im Kristall vorhandenen Dipolmomente ist. Das einfallende elektrische Feld beeinflusst das Dipolmoment über die Suszeptibilität  $\underline{\underline{\chi}}$  des Kristalls. Formal besteht der in Gleichung 2.14 gezeigte Zusammenhang zwischen diese beiden Größen.

$$\mathbf{p}(t) = \underline{\underline{\chi}}(t) \cdot \mathbf{E}(z, t) \quad (2.14)$$

$$\chi_{ij}(t) = \chi_{ij0} + \left( \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial q} \right)_0 q(t) \quad (2.15)$$

Die Suszeptibilität selbst ist im allgemeinen eine Matrix mit den Komponenten  $\chi_{ij}$ . Die Werte  $\chi_{ij}$  ergeben sich aus der Kristallsymmetrie und bestimmen die angeregten Moden zu dem einfallenden elektrischen Feld. Der durch das Feld induzierte Anteil des Dipolmomentes wird über den zeitabhängigen Teil der Suszeptibilität  $\underline{\underline{\chi}}$  des Kristalls beschrieben. Die durch das Feld induzierte Zeitabhängigkeit der Suszeptibilität

nach der Normalkoordinate bis zur ersten Ordnung entwickelt, ist durch Gleichung 2.15 gegeben. Die Ableitung der elektrischen Suszeptibilität nach der Normalkoordinate  $q$  entspricht dem Ramantensor  $\underline{\underline{R}}_q$  der entsprechenden Schwingungsmode. Die verallgemeinerte Kraft, die auf die Atome durch das induzierte Dipolmoment wirkt, kann über den Hamilton-Formalismus aus der benötigten Energie bestimmt werden. Auf diese Weise ergibt sich für die Kraft als Ableitung der Energie nach der Normalkoordinate der folgende Zusammenhang.

$$F(t) = -\frac{dW}{dq} = -\frac{d}{dq} \left( \frac{1}{2} \underline{\underline{\chi}}(t) \cdot \mathbf{E}(z, t) \cdot \mathbf{E}^*(z, t) \right) = -\frac{1}{2} \underline{\underline{R}}_q \cdot \mathbf{E}(z, t) \cdot \mathbf{E}^*(z, t) \quad (2.16)$$

$F(t)$  ist die verallgemeinerte Kraft, die auf die Atome, aufgrund der durch das einfallende elektromagnetische Feld erzeugten Änderung der Suszeptibilität, in Richtung der ausgewählten Normalkoordinate wirkt. Die Auswahl der Richtung geschieht über den Ramantensor, da jeder Phononenmode ein spezifischer Tensor zuzuordnen ist. Da in den Experimenten kurze Laserimpulse verwendet werden, die beiden Frequenzen als Komponenten besitzen, wird die Verknüpfung nur mit einem Feld ( $\mathbf{E}_i$ ) durchgeführt.

Da die Atome der Kraft folgen, die auf sie wirkt, lässt sich nun die Bewegungsrichtung der Atome in der Einheitszelle für vorgegebene Polarisationsrichtungen der Laserimpulse bestimmen. Zur Beschreibung der Polarisierungen wird das Koordinatensystem, wie es in Abbildung 2.4 zu sehen ist verwendet. Die Amplituden der einfallenden Wellen können sich dann, wie folgt, dargestellt werden.

$$\mathbf{E}_i = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_0 \cdot \cos \varphi \cdot \sin \theta \\ E_0 \cdot \sin \varphi \cdot \sin \theta \\ E_0 \cdot \cos \theta \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

Hierbei bezeichnet  $\varphi$  den Winkel der Polarisationsrichtung relativ zur x-Achse in der xy-Ebene des gewählten Koordinatensystems und  $\theta$  den Winkel zwischen dem elektrischen Feld und der z-Achse (vgl. Abbildung 2.4).

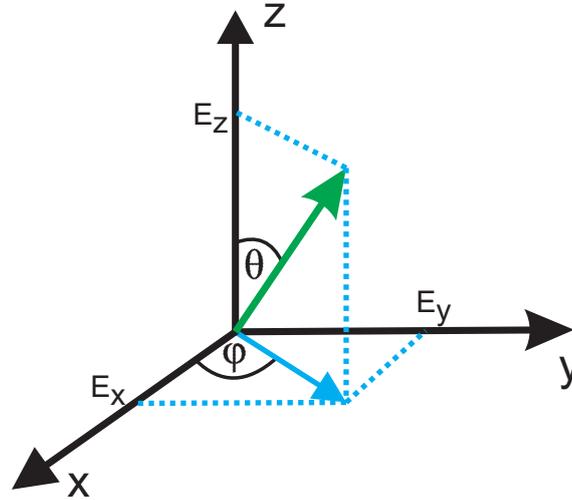


Abbildung 2.4: Skizze zur Nomenklatur der Polarisationsrichtung

In Wismut gibt es zwei Typen von optischen Moden, die über diesen Prozess angeregt werden können. Dies sind die totalsymmetrische  $A_{1g}$  und die zweifach entartete  $E_g$  Mode. Die Ramantensoren der  $E_g$ -Mode haben unter der Annahme, dass die x-Achse der bisectrix ( $C_1$ ) und die y-Achse der binären ( $C_2$ ) Symmetrieachse des Kristalls entspricht (vergleiche Beschreibung in Abschnitt 2.3), die folgende Gestalt.

$$R_{E_{g1}} = \begin{pmatrix} e & 0 & -d \\ 0 & -e & 0 \\ -d & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

$$R_{E_{g2}} = \begin{pmatrix} 0 & e & 0 \\ e & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

Um die resultierende Bewegungsrichtung der Atome zu ermitteln, müssen die wirkenden Kräfte für beide  $E_g$ -Moden bestimmt werden. Die zu diesen gehörigen verallgemeinerten Kräfte  $F$  sind nach 2.16 durch die Gleichungen 2.21 und 2.21 gegeben. Sie wirken in Richtung der durch sie ausgewählten Normalschwingung.

$$F_{E_{g1}} = \frac{1}{2} \underline{R}_{E_{g1}} \cdot \mathbf{E}_i \cdot \mathbf{E}_i^* = \frac{e}{2} E_0^2 \sin(2\varphi) \sin^2(\theta) + \frac{d}{2} \sin(2\theta) \sin(\varphi) \quad (2.20)$$

$$F_{E_{g2}} = \frac{1}{2} \underline{S}\underline{R}_{E_{g2}} \cdot \mathbf{E}_i \cdot \mathbf{E}_i^* = \frac{e}{2} E_0^2 \cos(2\varphi) \sin^2(\theta) - \frac{d}{2} \sin(2\theta) \cos(\varphi) \quad (2.21)$$

Zur Vereinfachung sei  $\theta$  zunächst gleich  $90^\circ$ . In dem verwendeten Aufbau ist dies der Spezialfall für s-polarisierte Anregeimpulse (E-Feldvektor normal zur Einfallsebene (xz-Ebene, Abbildung 2.4)). Die Symmetrieachsen des Wismut  $C_1$  und  $C_2$  entsprechen den Achsen x und y des gewählten Koordinatensystems (vergleiche Abbildung 2.7). Aufgrund der Symmetrien, die die Normalmoden zu der  $C_1$  und  $C_2$  erfüllen müssen, ist die Richtung der  $E_{g1}$ -Mode der x-Achse zugeordnet werden. Aus der gleichen Überlegung folgt, dass die Richtung der  $E_{g2}$ -Mode der y-Richtung entspricht. Die berechneten verallgemeinerten Kräfte sind die entsprechenden Komponenten der gesamten Kraft, die die Schwingung bewirkt. Die Schwingungsrichtung der Basisatome, die mit dem Winkel  $\vartheta$  zur x-Achse beschrieben werden kann, ist dann bestimmt durch den Quotienten der beiden Kraftkomponenten  $F_{E_{g1}}$  und  $F_{E_{g2}}$  zur vorgegebenen Polarisation.

$$\tan \vartheta = \frac{F_{E_{g2}}}{F_{E_{g1}}} = \tan\left(\frac{\pi}{2} \mp 2\varphi\right) \quad (2.22)$$

Die interessante Frage ist nun, wie sich eine solche geordnete kollektive Gitterbewegung in einem Transmissionsbeugungsbild des Wismuts manifestiert. Der Einfluss der geordneten Bewegung ist über den Strukturfaktor des Kristalls unter Berücksichtigung einer Verrückung der Basisatome  $\Delta \mathbf{r}_i$  von ihren Gitterplätzen  $\mathbf{r}_{i,0}$  bestimmbar. Diese Verrückung findet, wenn es sich um eine Mode mit Wellenvektor  $\mathbf{k} = 0$  handelt, in allen Einheitszellen des Kristalls gleichmäßig statt. Wenn angenommen wird, dass sich die Basisatome an den Orten  $z = u$  bzw.  $z = -u$  symmetrisch zur z-Achse um  $\Delta r$  ausgelenkt sind, hat die Streuamplitude die folgende Form.

$$SA \propto f_{Bi} \left( e^{i\Delta \mathbf{r} \cdot \mathbf{G}_{hkl}} + e^{-i\Delta \mathbf{r} \cdot \mathbf{G}_{hkl}} \right) = 2f_{Bi} \cos(\Delta \mathbf{r} \cdot \mathbf{G}_{hkl}) \quad (2.23)$$

Für die daraus folgende Intensität des Beugungsreflexes zum Gittervektor  $\mathbf{G}_{hkl}$ , der

den Winkel  $\xi$  mit der Bewegungsrichtung der Atome einschließt, gilt die Proportionalität

$$I = SA^2 \propto \cos^2(\Delta r G \cos(\xi)). \quad (2.24)$$

In Abbildung 2.5 ist die Verteilung Intensitätsänderung für eine Bewegungsrichtung der Atome in Richtung  $\mathbf{r}$  in einem Polardiagramm aufgetragen. Auf der radialen Achse ist die durch den Strukturfaktor hervorgerufene Intensitätsabnahme der Reflexe zu sehen. Diese liegen auf den eingetragenen Achsen. Als Gesamtbild dieser Gitterbewegung bildet sich also ein achtförmiges Muster der Intensitätsabnahmen aus, das im Weiteren als Anisotropie bezeichnet wird.

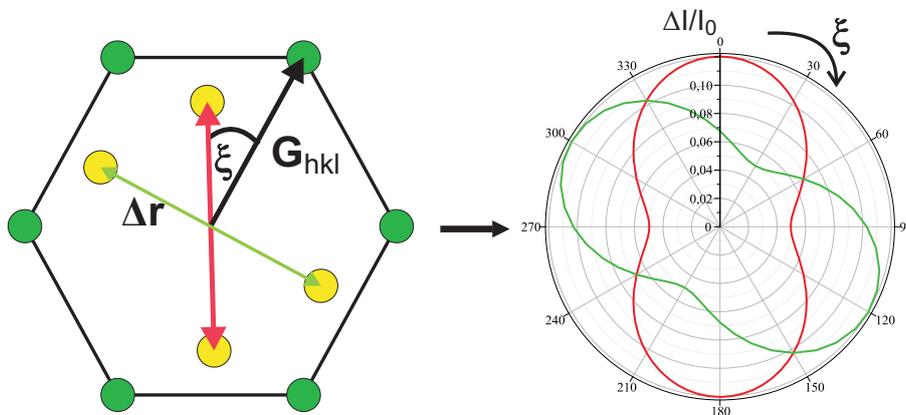


Abbildung 2.5: Bild der Anisotropie durch eine kohärente atomare Bewegung. Zusätzlich wurde in den Kurven rechts noch der durch die thermische Bewegung hervorgerufene isotrope Beitrag hinzugefügt. Wenn die Gitterschwingung der roten (grünen) Richtung folgt, so äußert sich dies analog zur roten (grünen) Kurve auf der rechten Seite in der Intensitätsabnahme im Beugungsbild. Im Polardiagramm entspricht je eine der Achsen einem reziproken Gittervektor.

## 2.3 Wismut

Das Element Wismut (eng. Bismuth, Symbol: Bi) ist ein Halbmetall der fünften Hauptgruppe und hat die Ordnungszahl 83. Sein kristalliner Aufbau entspricht der A7-Struktur, die für diese Hauptgruppe typisch ist. Die primitive Einheitszelle des Gitters ist von rhomboedrischer Struktur und besitzt eine zweiatomige Basis. Letztere ist parallel zur Raumdiagonalen der Einheitszelle ( $(111)_{rho}$ -Richtung, im Weiteren als z-Achse bezeichnet) ausgerichtet. Der Abstand der Basisatome beträgt  $2 \cdot u = 0,468 \cdot c$  und ist somit kürzer als die Hälfte der Raumdiagonalen ( $c$ ). Dies ist schematisch in Abbildung 2.6 gezeigt.

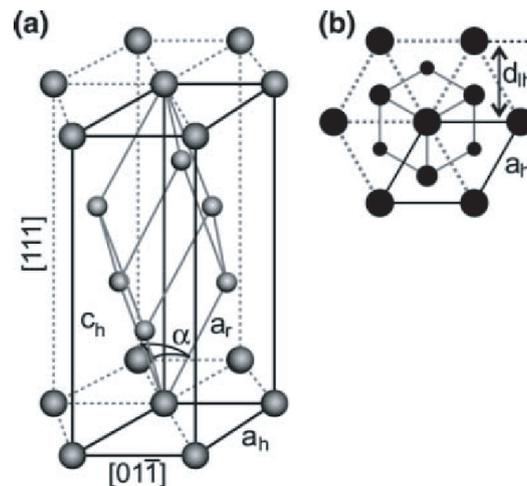


Abbildung 2.6: Darstellung der Einheitszelle des Wismutkristalls,[8]. An jedem der eingezeichneten Gitterpunkte befindet sich die zwei atomige Basis. Der mit b) gekennzeichnete Teil entspricht der Projektion der Elementarzelle auf die  $xy$ -Ebene und ist somit die Struktur, die in den Beugungsexperimenten gesehen wird. Die Unterschiedliche Größe der Punkte deutet die Tiefe der Zelle an, die in den Experimenten nicht dargestellt wird.

Eine weitere mögliche, nicht primitive Beschreibung der Einheitszelle der Kristallstruktur ist die Hexagonale, wobei hier die Raumdiagonale des Rhomboeders ( $z$ -Achse) der Körperhöhe entspricht. In dieser Beschreibung des Kristallgitters bettet

sich der Rhomboeder wie in Abbildung 2.6 zu sehen ein. Die Gitterkonstanten der Struktur zu den jeweiligen Beschreibungen sind die Folgenden: [6]

- Rhomboeder:  $a_r = b_r = c_r = 4,746 \text{ \AA}$ ,  $\alpha_r = \beta_r = \gamma_r = \alpha = 57,23^\circ$
- Hexagon:  $a_h = 4,55 \text{ \AA}$ ,  $c_h = 11,86 \text{ \AA}$

Der Kristall besitzt drei Symmetrieachsen, die sich durch Überführen der Struktur in sich selbst bei entsprechender Operation auszeichnen. Zum einen ist die z-Achse des gewählten Koordinatensystems eine 3-zählige Rotationsachse des Kristalls ( $C_3$ ). Als y-Achse ist hier die binäre Achse ( $C_2$ ) des Kristalls gewählt worden. An ihr geht der Kristall durch eine  $180^\circ$  Drehung in sich über. Die x-Achse bildet mit der z-Achse eine Spiegelebene für die vorliegende Kristallstruktur. Sie wird auch als Bisectrix-Achse ( $C_1$ ) bezeichnet. In Abbildung 2.7 sind die x- und y-Achse in Bezug auf die Projektion der Elementarzelle eingetragen. Die z-Achse zeigt aus der Zeichenebene heraus.

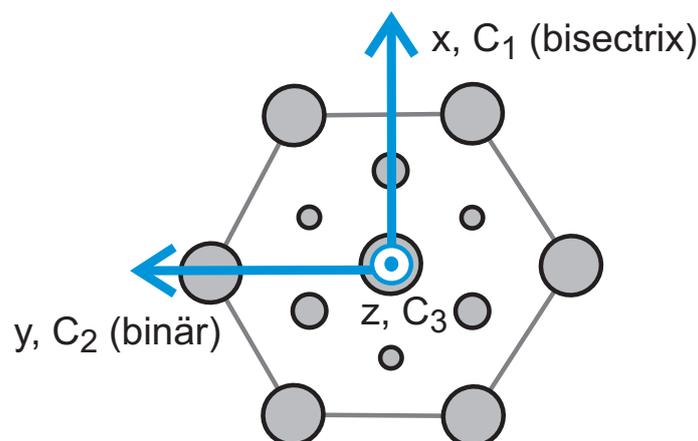


Abbildung 2.7: Zuordnung der Symmetrieachsen in die Basisebene der hexagonalen Elementarzelle. Die z-Achse ( $C_3$ ) kommt aus der Zeichenebene heraus.

Da die Basis des Kristalls aus zwei Atomen besteht, besitzt er in Summe sechs Phononenmoden. Neben den drei akustischen Schwingungsmoden gibt es entsprechend drei optische Phononenmoden. Diese sind ramanaktiv, da die atomare Bewegung die Polarisierbarkeit des Kristalls verändert.

- Als  $A_{1g}$ -Mode wird die Streckerschwingung der Basisatome zueinander (Streckung bzw. Stauchung ihres Abstandes) bezeichnet. Sie besitzt eine Periodendauer  $T = 342$  fs ( $f = 2,92$  THz [6]). Kohärente Phononen dieser Schwingung lassen sich über die displazive Anregung (siehe Abschnitt 2.2.2) bei Bestrahlung mit intensiven Laserimpulsen anregen. Der folgende Raman-Tensor beschreibt die Änderung der Polarisierbarkeit durch diese Gitterschwingung.

$$R_{A_{1g}} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \quad (2.25)$$

- Die Scherschwingungen der Basisatome gehört zur Symmetriegruppe der  $E_g$ -Schwingungsmoden. Es gibt zwei mögliche Bewegungsrichtungen für diese Schwingungsmoden  $E_{g1}$  und  $E_{g2}$ , weshalb sie zweifach entartet ist. Wenn man für die  $E_{g1}$ -Mode die Bewegung in der  $yz$ -Ebene und für die  $E_{g2}$ -Mode in der  $xz$ -Ebenen als Normalkoordinaten wählt, dann haben die Raman-Tensoren die in Gleichungen 2.18 und 2.19 angegebenen Gestalt. Diese haben eine Frequenz  $f = 2,15$  THz ( $T = 398$  fs [9]). Ihre Anregung erfolgt über impulsiv stimulierter Raman-Streuung (ISRS; siehe Abschnitt 2.2.3).

Die Bewegungsrichtungen der drei optischen Phononenmoden sind in Abbildung 2.8 schematisch relativ zur rhomboedrischen Elementarzelle dargestellt. Jede atomare

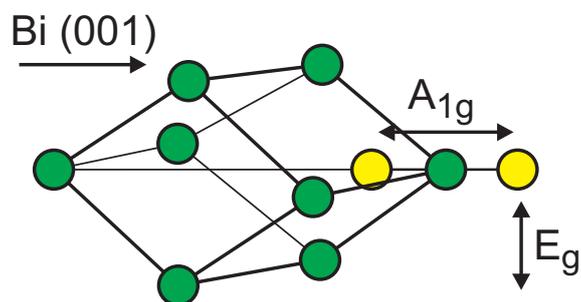


Abbildung 2.8: Anschauliche Darstellung der Schwingungsrichtungen der optischen Phononmoden ( $A_{1g}$  und  $E_g$ ) in der Wismut-Elementarzelle

Bewegung in diesem Kristall kann als eine Superposition dieser Moden beschrieben werden.

# Kapitel 3

## Experimenteller Aufbau

Nachdem nun die notwendigen Grundlagen zum Verständnis der Experimente erklärt wurden, folgt in diesem Kapitel die Vorstellung des experimentellen Aufbaus, wie er zur zeitaufgelösten Transmissionselektronenbeugung genutzt wird. Ebenfalls werden die Präparation des Wismutfilmes und seine Positionierungsmöglichkeiten in der Apparatur beschrieben. Eine grundlegende Analyse des Beugungsbildes des kristallinen Wismuts findet im Anschluss statt. Zum Ende dieses Kapitels folgt ein Abschnitt über das für die zeitaufgelösten Messungen wichtigen Verfahren des Findens des Überlappens und über die benötigte Stabilität des Versuchsaufbaus.

### 3.1 Versuchsaufbau

Der experimentelle Aufbau wurde im Rahmen zweier Doktorarbeiten [3, 4] entwickelt. Er umfasst zwei größere Einheiten: Zum einen den optischen Aufbau, der die Strahlführung der benötigten Laserimpulse beinhaltet und zum anderen eine Vakuumkammer, in welcher die Beugungsexperimente stattfinden. Hier werden die Elektronen erzeugt, beschleunigt, gebeugt und detektiert. Einen Überblick über den verwendeten Aufbau gibt Abbildung 3.1.

Die Messungen selbst werden mit Hilfe eines Labviewprogramms gesteuert. Dieses

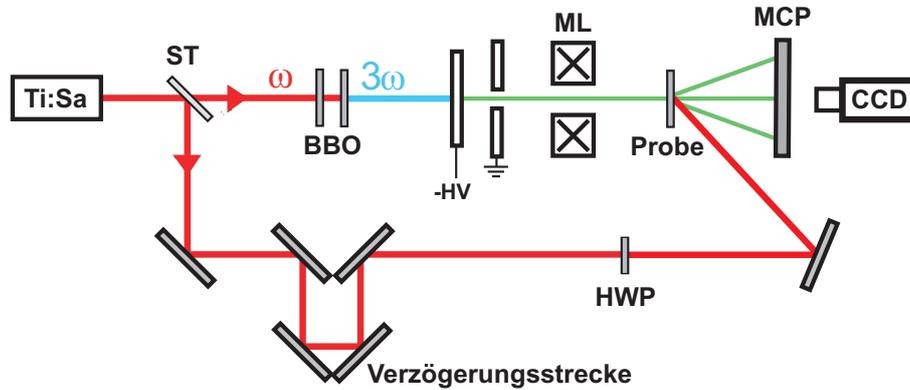


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des verwendeten Versuchsaufbaus. Die Laserimpulse des Titan-Saphir-Lasers werden an einem Strahlteiler (ST) in den Anregeteil, der über eine Verzögerungsstrecke zur Probe geführt wird, und den Abfrageanteil, der frequenzverdreifacht an zwei nichtlinearen optischen Kristallen (BBO) den Elektronenimpuls erzeugt, geteilt. (weitere Bezeichnungen: ML- Magnetlinse, MCP- Mehrkanalplattendetektor, CCD- (Charge Coupled devices) Kamera zur Aufnahme des Beugungsbildes; nach [3], S.50)

verarbeitet die Signale der Kameras (Strahlprofil (CCD1, Abb. 3.3), Beugungsbild (CCD, Abb. 3.1)) und steuert die drei motorisierte Verschiebertische (2-Achsen Probenposition, Verzögerungsstrecke). Zur Messsignalgewinnung wird das Prinzip des “rapid-scanning“ verwendet.

Zu jedem Zeitschritt wird entsprechend der gewählten Belichtungszeit ein Beugungsbild aufgenommen. Um die Qualität der Daten zu verbessern, wird der gesamte Verzögerungsbereich mehrfach abgefahren. Der endgültige Datensatz enthält die über die Integrationszeit und die Anzahl der Durchgänge der Verzögerungsstrecke gemittelten Beugungsbilder. Dieses Prinzip der Datenaufnahme durch mehrfaches wiederholen der Datenaufnahme wird unter dem Begriff des “rapid-scanning“ verstanden.

### 3.1.1 Erzeugung und Detektion der Elektronenpakete

Das Kernstück des für die Experimente verwendeten Versuchsaufbaus ist die Elektronenquelle. Sie besteht aus einer Photokathode, an welcher eine Hochspannung von  $-30$  kV anliegt, und einer Anode auf Erdpotential. Die Kathode bildet ein Rogowski-Profil (siehe Abbildung 3.2), welches auf der Stirnseite ein Saphirplättchen enthält. Letzteres ist unter anderem mit einer dünnen Silberschicht (40 nm) bedampft. An dieser Schicht werden mittels Photoemission freie Elektronen erzeugt.

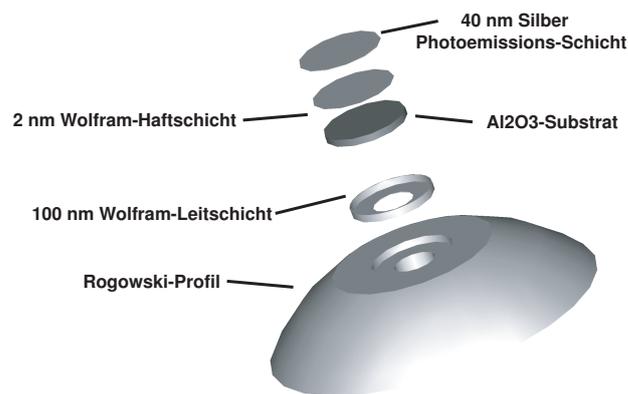


Abbildung 3.2: Aufbau der verwendeten Photokathode. Von unten wird sie mit dem Laser bestrahlt. ([3], S.54)

Die Länge der Beschleunigungsstrecke (Abstand zwischen Kathode und Anode) beträgt 3 mm. Die Feldstärke in diesem Kondensator, der von Photokathode und Anode gebildet wird, liegt an der Grenze für Hochspannungsdurchbrüche im Vakuum. In der Anode befindet sich eine Bohrung mit  $100 \mu\text{m}$  Durchmesser, durch welches das beschleunigte Elektronenpaket mit einer kinetischen Energie von 30 keV tritt. Da die Inhomogenität des Felds an dieser Bohrung auf die Elektronen wie eine Zerstreuungslinse wirkt, wird eine Linse benötigt, um selbiges auf den Detektor abzubilden. Hierzu wird eine Magnetlinse verwendet. Der sie durchfließende Strom ist so

gewählt, dass die laterale räumliche Ausdehnung des Elektronenpaketes am Detektor minimal ist. Der Durchmesser des Elektronenpaketes beträgt auf dem Detektor etwa  $500 \mu\text{m}$ . Ein Impuls umfasst bei den gewählten experimentellen Bedingungen etwa 2000 Elektronen. Seine zeitliche Ausdehnung beträgt nach Abschätzungen aus bisherigen Experimenten etwa 700 fs [3]. Diese Impulslänge kommt aufgrund der Coulomb-Abstoßung der einzelnen Elektronen untereinander und der Energiebreite des Elektronenimpulses zustande.

Als Detektor wird eine Kombination aus einem MCP (Multi-Channel-Plate, Mehrkanalplattendetektor) und einem Phosphorschirm verwendet. Mit dieser Kombination werden die ankommenden Elektronen erst vervielfacht und dann gegen den Phosphorschirm beschleunigt. Dort lösen sie eine Leuchtreaktion des Phosphors aus. Die so entstehenden Bilder werden mit Hilfe einer CCD-Kamera (CCD Abbildung 3.1) mit hohem dynamischem Bereich aufgenommen und mit Hilfe des Steuerungsprogramms am Computermonitor dargestellt.

Dieser Teil des experimentellen Aufbaus, mit Ausnahme der CCD-Kamera, befindet sich im Vakuum ( $8 \cdot 10^{-8}$  mbar), da es nur unter diesen Bedingungen möglich ist, so hohe Feldstärken, wie sie in der Beschleunigungsregion vorliegen, zu erzeugen.

### 3.1.2 Optischer Aufbau

Als Lichtquelle des gesamten experimentellen Aufbaus dient ein Titan-Saphir Lasersystem mit einer Repetitionsrate von 1 kHz. Dieser erzeugt 50 fs lange Impulse mit 800 nm als zentraler Wellenlänge. Die Impulse werden an einem Strahlteiler aufgeteilt, an welchem sich der Strahlengang in die zwei Hauptäste, zur Anregung und Abfrage der Probe (siehe Abschnitt 2.1.3) teilt. Die Strahlage des Lasers wird mit einer aktiven Strahlagestabilisierung fixiert. Im Strahlengang befinden sich hierzu zwei positionsempfindliche Detektoren ( $D_1$  und  $D_2$ ), die je einen Aktuator ( $A_1$  und  $A_2$ ) ansteuern. Wenn sich die Strahlposition auf dem Detektor  $D_1$  verschiebt, so

wird der Spiegel  $A_1$  so bewegt, dass der Strahl wieder in seine Ausgangslage zurück kommt.

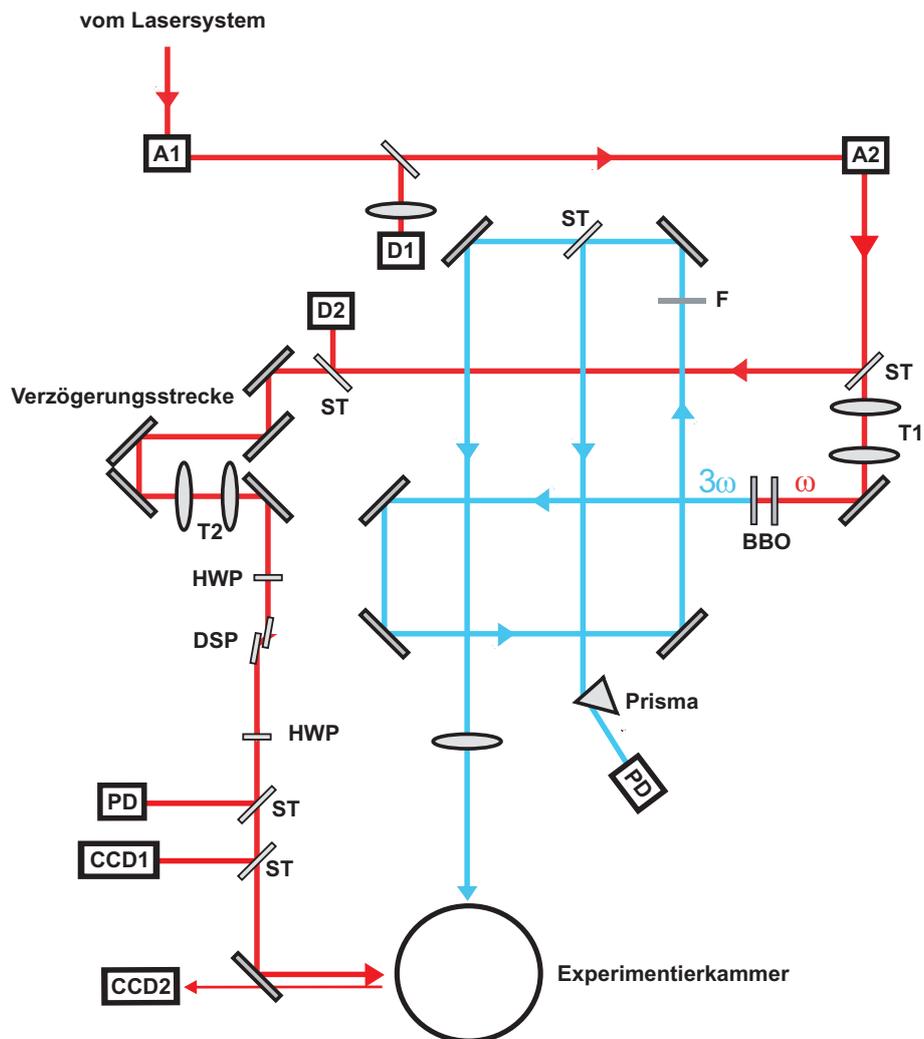


Abbildung 3.3: Detaillierte Darstellung des gesamten optischen Aufbaus. ( $T1$  und  $T2$ - Teleskope,  $ST$ - Strahlteiler,  $BBO$ - nichtlinearer optischer Kristall,  $HWP$ -  $\frac{\lambda}{2}$ -Platte,  $DSP$ - Dünnschichtpolarisator,  $PD$ - Photodiode,  $F$ - Filter,  $A1$  und  $A2$ - Aktuatoren,  $D1$  und  $D2$ - positionsempfindliche Detektoren,  $CCD1$  und  $CCD2$ - CCD-Kameras (Strahlprofil, Strahlposition auf der Probe); Abbildung nach [3] S.64)

Der Abfrageimpuls wird dann mittels zweier BBO-Kristalle (Barium-Borat, nicht

linearer optischer Kristall) frequenzverdreifacht ( $\lambda_{THG} = 266$  nm, THG- Third Harmonic Generation). Diese dritte Harmonische erzeugt nach Einkopplung in die Vakuumkammer an der Photokathode die Photoelektronen. Ihre Leistung wird mit einer Photodiode überwacht. Um nur den Anteil der Wellenlänge  $\lambda_{THG}$  zu messen, werden die Impulse vor der Photodiode mit einem Quarzprisma spektral zerlegt. Durch Einbringen von Filtern in den Strahlengang kann die Leistung variiert werden.

Der zweite optische Weg (Anregung) verläuft über eine motorisierte Verzögerungsstrecke (Delayline), die aus einem Retroreflektor auf einen Linearverschiebertisch besteht. Zur Variation der Impulsenergie befindet sich eine  $\frac{\lambda}{2}$ -Platte gefolgt von einem Dünnschichtpolarisator im Strahlengang. Nach diesem ist der Impuls s-polarisiert, das heißt, seine elektrische Feldkomponente steht senkrecht zur Oberfläche des optischen Tisches (senkrecht zur Einfallsebene auf die Probe). Zur Variation der Polarisation wird eine zusätzliche  $\frac{\lambda}{2}$ -Platte in den Strahlengang gebracht. Die Größe des Querschnitts des Profils kann mit dem im Strahlengang befindlichen Teleskop  $T_2$  optimiert werden. Die so manipulierten Impulse werden ebenfalls in die Vakuumkammer eingeleitet, allerdings über ein eigenes Fenster. Sie treffen unter einem Winkel von etwa  $40^\circ$  auf die Probenoberfläche (Rückseite der Probe) auf. Ein Teil dieses Impulses wird mittels einer Glasplatte als Strahlteiler zu einer weiteren CCD-Kamera (CCD1) geleitet. Diese dient als Strahlprofilmonitor. Da die zurückzulegenden Wege vom Strahlteiler ausgehend zur Probe bzw. zur Kamera gleichlang sind, stimmen die Impulsprofile überein. Die Lage und die Form des Strahlprofils auf der Probe werden auf diese Weise überwacht. Die Anzeige des Bildes dieser Kamera erfolgt im Steuerungsprogramm auf dem Computer.

Bei guter Justage sollte das Strahlprofil möglichst homogen und rund sein. Ein Teil dieser Impulse wird zu einer Photodiode (PD) geleitet. Er dient zur Überwachung der Leistung des anregenden Impulses. Mit Hilfe einer weiteren Kamera (CCD2), die hinter dem letzten Spiegel vor der Vakuumkammer positioniert ist, kann das Streulicht des Lasers von dem Probenhalter in der Kammer beobachtet werden. Das aufgenommene Bild wird auf einem zusätzlichen Monitor gezeigt. Anhand dieses

Bildes kann mit Hilfe des letzten Spiegels der Anregestrahl in der Kammer auf den Probenhalter justiert werden. Dies ist eine zusätzliche Hilfe um den räumlichen Überlapp zwischen den Anrege- und dem Abfrageimpuls zu erhalten.

## 3.2 Die Wismutfilme

Nachdem der experimentelle Aufbau nun eingehend besprochen wurde, folgt die Beschreibung der Lage und die Art der zu untersuchenden Wismutfilme. In diesem Unterkapitel werden die Präparation der dünnen Halbmetallfilme ebenso wie die Manipulationsmöglichkeiten an diesem in der Vakuumkammer vorgestellt. Desweiteren befasst sich der Abschnitt 3.2.3 mit der grundlegenden Interpretation eines Beugungsbildes, wie es in den Experimenten erzeugt wird. Darauf folgt eine Darstellung der zuvor durchgeführten zeitaufgelösten Beugungsexperimente an Wismut.

### 3.2.1 Probenmanipulation

Die Wismutfilme befinden sich, wie im folgenden Abschnitt beschrieben, zum Experiment auf einem Probenträger. Dieser besteht aus Aluminium und ist, wie in Abbildung 3.4 zu sehen, strukturiert. Die zwei Schlitze und die je drei Bohrungen in den Senkungen rechts und links zu Ersteren werden zum Bestimmen der Elektronenstrahlposition nach einem Probenwechsel benötigt. Ebenfalls sind die kleinsten Löcher ( $\varnothing=200 \mu m$ ) beim Ermitteln des räumlichen Überlappens wichtig. Die weiteren drei Bohrungen dienen als Halter für sogenannte TEM-grids. Diese sind feinmaschige Kupfernetze, die zum Beispiel mit Kohlenstoff beschichtet sind und einen Durchmesser von 3 mm haben. Sie werden in Transmissions-Elektronenmikroskopen als Träger der kristallinen Proben verwendet. Das Netz zum Tragen des Wismutfilmes wird mit Leitsilber auf den zwei Fenstern (Aussparungen) im unteren Bereich des Probenträgers befestigt.

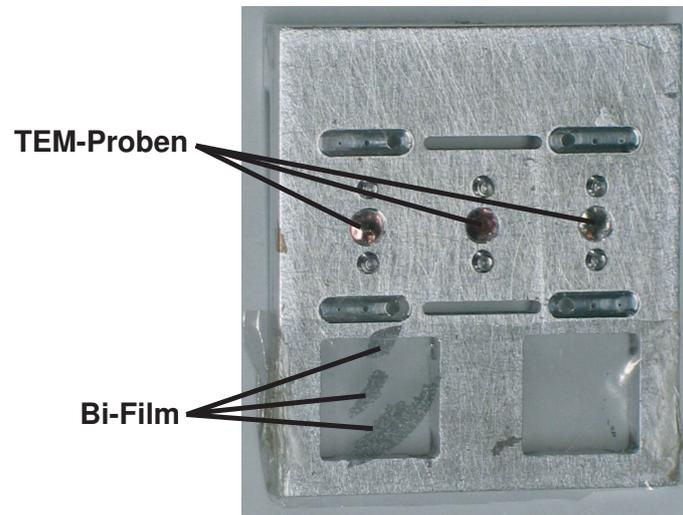


Abbildung 3.4: Der verwendete Probenhalter. Im unteren Bereich ist das Netz und der Wismutfilm zu erkennen. Abbildung 3.5 zeigt einen Ausschnitt aus diesem Bereich des Probenträgers.

Der Probenträger befindet sich in diesem Aufbau zwischen der Magnetlinse (ML) und dem MCP (siehe Abbildung 3.1). Zur Ausrichtung der Proben relativ zum Elektronenstrahl stehen zwei motorisierte Linearverschieber (Verschiebung in x- bzw. y-Richtung senkrecht zum Elektronenstrahl) und eine manuelle Rotationsachse (parallel zur y-Richtung) zur Verfügung. Mittels der Linearverschieber wird die Position variiert, an der die Elektronen auf den Probenhalter treffen. Durch Betätigung der dritten Achse wird der Einfallswinkel des Elektronenstrahls verändert. Es ist wichtig, die Probe möglichst senkrecht zu dem Elektronenstrahl auszurichten, um ein gutes, d.h. möglichst gleichmäßiges, Beugungsbild zu erhalten.

### 3.2.2 Präparation der Halbmetallfilme

Die benötigten dünnen Filme ( $\approx 15 \text{ nm}$ ) des Halbmetalls werden auf atomar flachen Salzkristallen epitaktisch gewachsen. Eine detaillierte Beschreibung ist in [10] zu finden. Der entstehende Wismutfilm ist in  $(111)_{rho}/(001)_{hex}$  orientiert und besteht aus

Kristalliten, die eine mittlere laterale Ausdehnung von 100 - 200 nm besitzen. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Beugungsexperimente fanden in Transmissionsgeometrie statt, weshalb dünne freistehende Filme benötigt wurden. Die Dicke der zu den meisten Messungen verwendeten Filme betrug 15 nm. Unter freistehend ist in diesem Fall zu verstehen, dass der Wismutfilm zwar durch ein Netz gestützt wird, sich aber nicht mehr auf dem Substrat (Salzkristall) befindet.

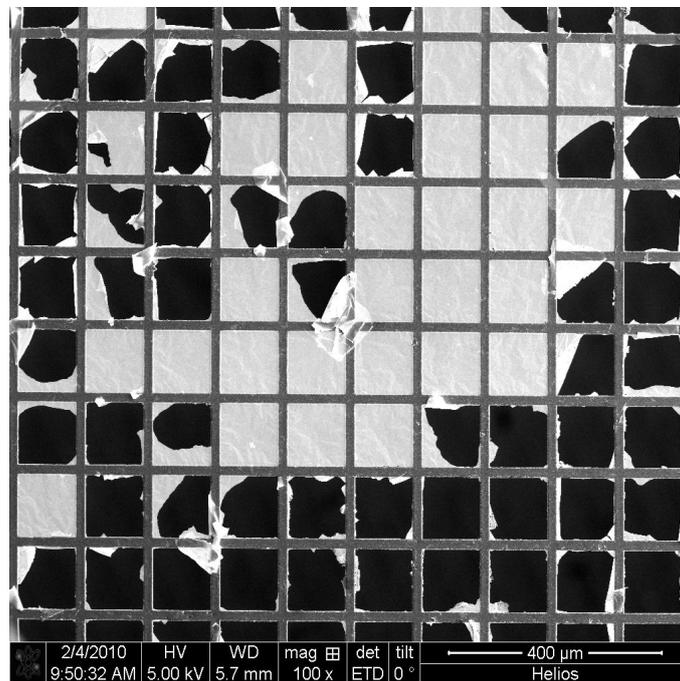


Abbildung 3.5: SEM- (“Scanning-Electron-Microscope“) Bild eines 20 nm Wismutfilmes auf dem Nickelnetz. Es wurde aufgenommen von Herrn S. Sindermann an der FIB (Focused Ion Beam) der Fakultät für Physik der Universität Duisburg-Essen.

Das Ablösen des Wismutfilmes geschieht in einem Bad aus destilliertem Wasser, in welchem der Salzkristall langsam aufgelöst wird. Wenn diese Prozedur erfolgreich ist, schwimmt der gesamte dünne Wismutfilm auf der Oberfläche des Wassers auf und kann mit dem am Probenträger befestigten Netz aus Nickeldraht (500 Linien/Zoll) aufgefangen werden. Dieser Prozess wird dadurch erschwert, dass der dünne Halbme-

tallfilm leicht reißt und von der Bewegung der Wasseroberfläche schnell weggetragen wird.

### 3.2.3 Interpretation des Beugungsbildes

Mit dem gewonnenen Wissen über die Art und die Geometrie der Beugungsexperimente wird nun das Beugungsbild des Wismutfilmes untersucht. In Abbildung 3.6 ist ein solches in Falschfarbdarstellung zu sehen.

In dem beschriebenen experimentellen Aufbau fällt die Einfallrichtung der Elektronen mit der  $z$ -Achse  $((111)_{rho}/(001)_{hex})$  des Wismuts zusammen. Im Beugungsbild zeigt sich die Projektion des Translationsgitters auf die  $xy$ -Ebene, weshalb die “Tiefen“-Information des Kristalls verloren geht. Hiermit ist gemeint, dass nur kleine Beugungswinkel beobachtet werden können, die zu Gitternetzebenen mit  $l=0$  gehören. Das Beugungsbild des Filmes zeigt eine ringförmige Anordnung von Beugungsreflexen um den transmittierten Strahl, wobei 12 dieser Reflexe auf dem ersten Ring liegen. Da der Abstand zum zentralen Maximum (transmittierter Strahl) dem Gitternetzebenenabstand entspricht, haben alle reziproken Gittervektoren, die zu diesen Reflexen gehören, die gleiche Länge.

Bei einem einkristallinen Wismutfilm würde man sechs Reflexe pro Netzebenenabstand erwarten, weil die Projektion der Elementarzelle auf die  $xy$ -Ebene eine sechszählige Symmetrie besitzt (vergleiche Abbildung 2.6). Die 12-zählige Symmetrie im Beugungsbild lässt sich mit dem Vorhandensein von wenigstens zwei unterschiedlichen Kristalldomänen erklären. Diese sind zueinander um  $90^\circ$  verdreht, wobei die entsprechende Drehachse der eingeführten  $z$ -Achse entspricht. Es sind noch zwei weitere Domänen möglich, die bei einer Spiegelung der ersten an der  $xy$ -Ebene entstehen, da die Kristallstruktur durch diese Transformation nicht in sich selbst überführt wird. Der Wismutfilm kann somit aus insgesamt 4 Domänen bestehen. Das Beugungsbild des Kristalls bietet, in der hier vorliegenden Symmetrie, keine

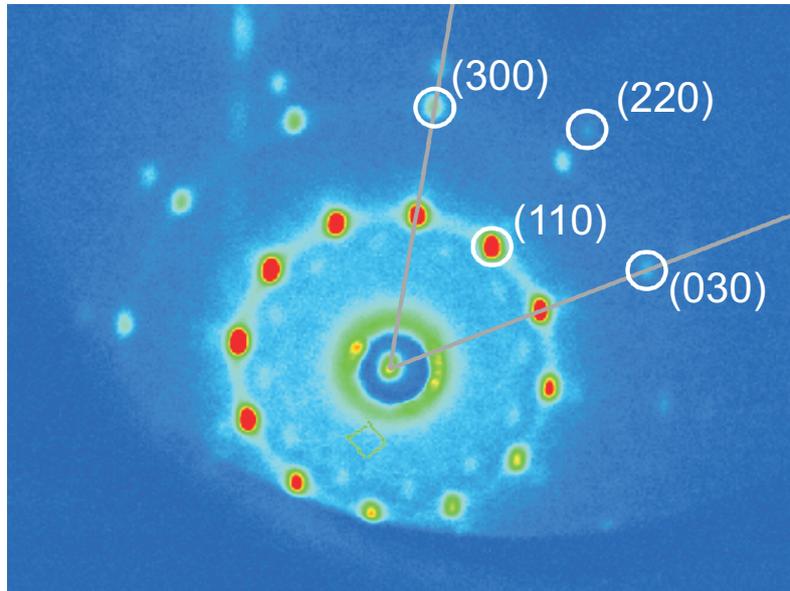


Abbildung 3.6: Das Beugungsbild eines 15 nm dicken Wismutfilmes weist die beschriebene 12-zählige Symmetrie auf. Die Indizierung folgt der hexagonalen Notation. ([3], S.103)

Möglichkeit alle Domänen von den anderen zu separieren.

Die Zuordnung der einzelnen Reflexe zu den entsprechenden beugenden reziproken Gitterebenen kann sowohl für die hexagonale als auch für die rhomboedrische Beschreibung geschehen. Hierzu wird der Gitternetzebenenabstand der entsprechenden (hkl)-Ebenen benötigt. Dieser entspricht der Länge des reziproken Gittervektors  $\mathbf{G}_{hkl}$ . Aus dem Beugungsbild wird nur der Abstand zum zentralen Intensitätsmaximum benötigt. Einem der Reflexe muss nun noch ein bestimmter reziproker Gittervektor zugeordnet werden. Die Bezeichnungen für alle weiteren Reflexe sind damit festgelegt. In Tabelle 3.1 sind die entsprechenden Daten zu den in Abbildung 3.6 benannten Beugungsordnungen zusammengestellt.

(hkl)	r [cm]	$\Theta$ [°]	$d_{gem}$ [Å]	$d_{lit}$ [Å]
(110)	0.60	1.80	2.28	2.28
(300)	0.69	2.07	1.32	1.31
(220)	1.03	3.07	1.15	1.14

*Tabelle 3.1: Auflistung der in Abbildung 3.6 indizierten Beugungsordnungen (hkl) in hexagonaler Notation mit zugehörigem Beugungswinkel und Netzebenenabständen ([3], S.102).*

### 3.2.4 Anisotropes Verhalten des Beugungsbild nach der Laseranregung

Interessanter als die statische kristalline Struktur des Wismutfilmes selbst ist, wie sie sich unter äußerem Einfluss verändert. Speziell geht es um die Reaktionen der Atome des Kristalls auf optische Anregung durch Laserimpulse. Dies wird in den zeitaufgelösten Experimenten, die mit dem beschriebenen Aufbau durchgeführt werden, untersucht. Aus den Beugungsbildern wird reflexspezifisch die Intensität bestimmt und dadurch die zeitliche Entwicklung der Intensität der Reflexe ermittelt.

Die Erwartung an eine thermische Bewegung der Atome ist derart, dass die Intensität aller Reflexe isotrop gemäß des Debye-Waller-Faktors abnimmt. Diese Erwartung hat sich im Falle von Wismut nicht erfüllt. Vergleicht man die Intensitätsabnahmen, die sich bei zeitaufgelösten Messungen ergeben haben (siehe Abbildung 3.7), so fällt eine eindeutige Anisotropie ins Auge.

Diese Anisotropie ist derart, dass Reflexe, die sich auf einer Achse befinden, die durch den transmittierten Strahl verläuft, ähnliches zeitliches Verhalten zeigen. Die Beugungsordnungen auf der um 90°gedrehten Achse verhalten sich dazu verschieden. Die einen haben eine große Intensitätsabnahme, während die anderen eine geringere aufweisen. Das Gesamtbild dieser Änderungen in einem Polardiagramm aufgetragen, stellt sich als eine Verteilung in Form einer Acht dar. Die Ausrichtung dieser Acht

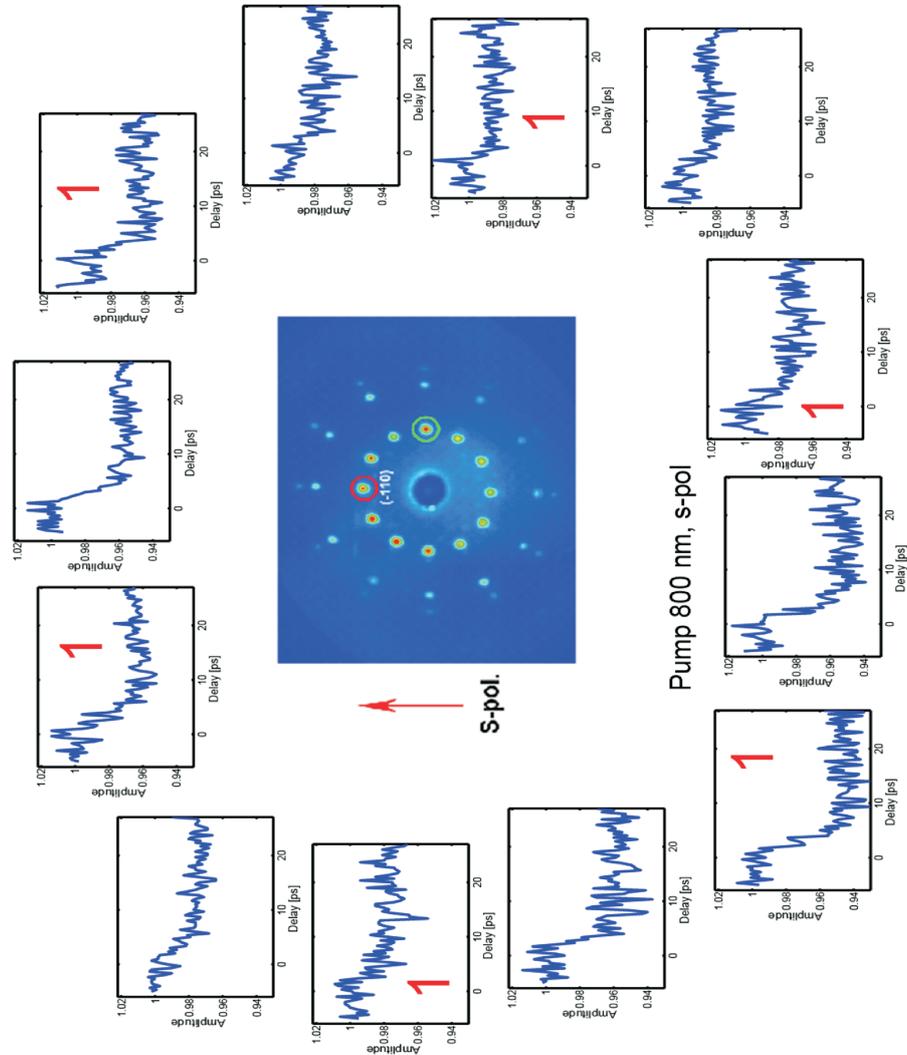


Abbildung 3.7: Überblick über alle 12 zeitlichen Profile einer zeitaufgelösten Messung mit *s*-polarisierten Anregeimpulsen. Alle Graphen sind je einem Reflex zuzuordnen und gleich skaliert aufgetragen. Im Vergleich der Graphen ist die Anisotropie der Intensitätsänderungen zu erkennen.

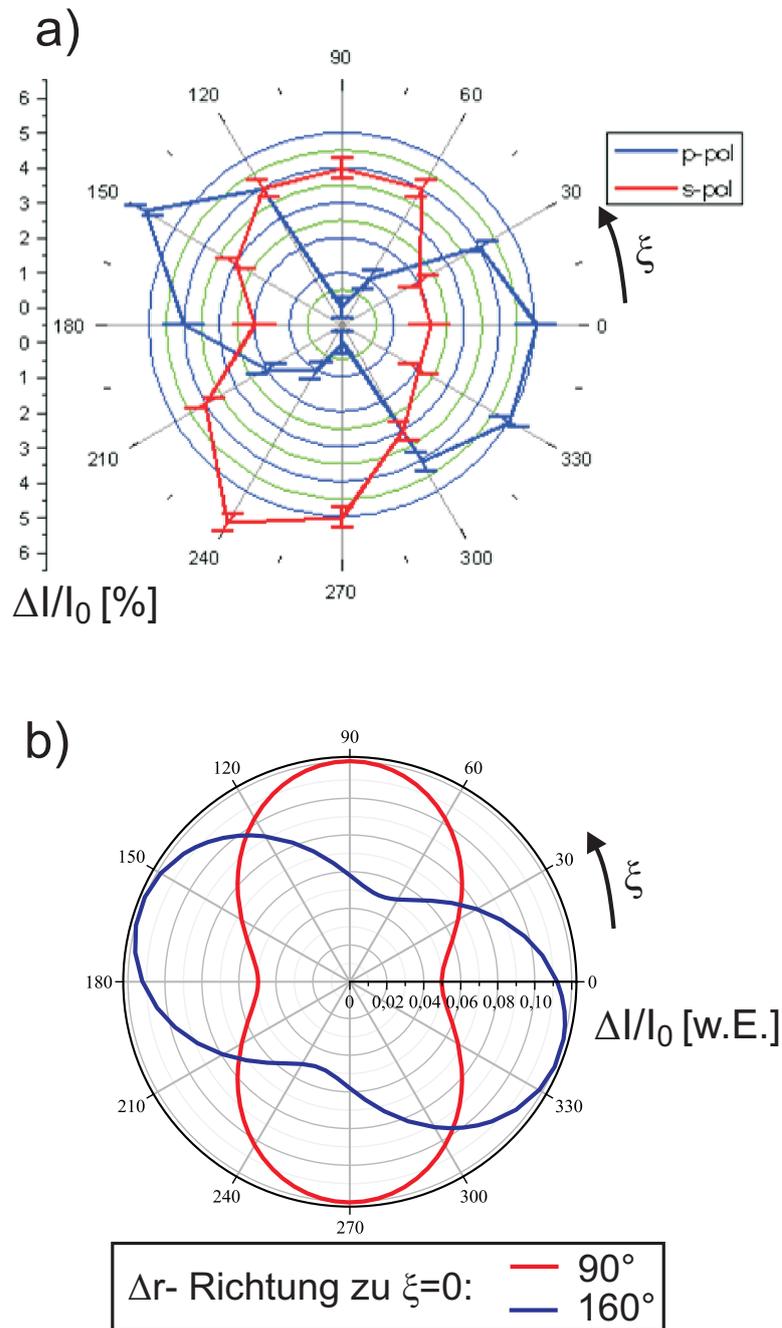


Abbildung 3.8: Darstellung der Anisotropie in der Intensitätsabnahme aufgetragen in einem Polardiagramm, in dem jeder Achse ein Reflex im Beugungsbild zu zuordnen ist (a). Teil b) zeigt die Intensitätsabnahmeverteilung, die sich bei zu dem Experiment passend gewählter Bewegungsrichtung der Atome, aus dem Strukturfaktor (Gleichung 2.24) ergibt (mit zusätzlichem isotropen Anteil nach dem Debye-Waller-Effekt, ohne Berücksichtigung der Domänen).

ist von der Polarisation der anregenden Impulse abhängig. Dies ist in der Abbildung 3.8a) zu sehen. Hier entspricht die rote Kurve der Messung mit s-polarisierten Anregungsimpulsen und die blaue einer mit p-polarisierten.

Im Kapitel 2 dieser Arbeit wurden Effekte beschrieben, die zu einer Vorzugsbewegungsrichtung der Atome im Festkörper führen. Im Abschnitt 2.2.3 über die Ramanstreuung ist auch der Einfluss einer induzierten Vorzugsbewegungsrichtung aufgrund der  $E_g$ -Phononenmode gezeigt worden. Vergleicht man die Graphen in Abbildungen 3.8 miteinander, so sieht man eine Ähnlichkeit. Scheint es wahrscheinlich, dass in Wismut kohärente Phononen angeregt werden, die den Atomen eine Vorzugsbewegungsrichtung auferlegen. Die achtförmige Verteilung der Intensitätsabnahmen spiegelt wider, dass sich die Atome bevorzugt in die Richtung mit den größeren Intensitätsabnahmen bewegen. Dazu kommt die Polarisationsabhängigkeit dieser Bewegungsrichtung. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass es möglich ist, das entstehende Bild der Intensitätsabnahmen mit der Anregung optischer Phononen durch ISRS zu erklären.

Eine andere Beobachtung in diesen Daten lässt allerdings aufmerken. Die Anisotropie verändert sich über den gesamten Messbereich von 30 ps kaum. Die Lebensdauern optischer Phononen sind aus Reflektivitätsmessungen bekannt und liegen im Bereich von Pikosekunden. Es sollte also eine Relaxation der Anisotropie auf einer Zeitskala, die der Phononenlebensdauer entspricht, zu beobachten sein.

An diesem Punkt setzt die weitere Arbeit an. Es gilt zu klären, wie lange die Anisotropie besteht, um den Charakter der Anregung besser zu verstehen. Hierzu sind Messungen über längere Verzögerungszeiten erforderlich. Diese bedürfen einer besonderen Genauigkeit in der experimentellen Apparatur, wie sie im Folgenden vorgestellt wird.

### 3.3 Einstellung und Überwachung des Überlappens in Zeit und Raum

In den vorangehenden Abschnitten dieses Kapitels wurde der experimentelle Aufbau vorgestellt. Zur Anwendung des Anrege-Abfrage-Verfahrens (Abschnitt 2.1.3) ist es wichtig, den räumlichen und zeitlichen Überlapp der beiden benötigten Impulse zu kennen. Um diesen in den Experimenten zu gewährleisten, ist eine Methode entwickelt worden, mit der dies zuverlässig erreicht werden kann. Die Herausforderung ist hierbei, den Zustand für lange Verzögerungszeiten und während der Zeitdauer der Datenaufnahme zuverlässig stabil zu halten. In dem auf die Beschreibung des Verfahrens folgenden Unterkapitel wird die Herstellung der benötigten Strahlagestabilität beschrieben. Nur durch die Verbesserung dieser wird die Möglichkeit erreicht, zeitaufgelöste Messungen über diese langen Zeiträume (300 ps) durchzuführen.

Desweiteren wird in diesem Abschnitt das Verfahren zur Herstellung der räumlichen und zeitlichen Koinzidenz erläutert. Dies erfolgt in zwei Schritten. Zunächst wird der Ort der beiden Impulse auf der Probe in Einklang gebracht. Anschließend erfolgen die genaue Bestimmung des räumlichen Überlappens und das Auffinden des gleichzeitigen Eintreffens.

#### 3.3.1 Räumliche Koinzidenz

Zur Bestimmung der räumlichen Koinzidenz wird die Bohrung im Probenhalter mit einem Durchmesser von 200  $\mu\text{m}$  verwendet, die im Weiteren als "Pinhole" bezeichnet wird. Der Probenhalter wird mit den Schrittmotoren so positioniert, dass der Elektronenimpuls dieses Pinhole mit maximaler Ausgangsintensität passiert. Zur Justage des Anregungsimpulses wird der Schwerpunkt der Intensitätsverteilung des Elektro-

nenflecks auf dem Detektor beobachtet. Hierzu wird, wie in Abbildung 3.9 gezeigt, der Bereich des Interesses (ROI- **r**egion **o**f **i**nterest) gewählt. Das beobachtete Signal gibt den Schwerpunkt der integrierten Verteilung abzüglich eines Untergrundes an. Als Untergrund wird ein ebenso großes ROI gewählt, welches einen Bereich ohne das Elektronenbild umfasst. Das ROI, das den Elektronenstahl beinhaltet, ist bewusst als "Streifen" über diesen gelegt, da so ein möglichst gutes Signal zu Rausch Verhältnis erhalten wird. Da die erwartete Änderung durch die Laseranregung sehr klein ist, muss der RMS-Wert des Schwerpunktes kleiner als 0,001 sein. Das entspricht einer Änderung von 0,1 Pixeln auf der CCD-Kamera (CCD1 in Abbildung 3.3).

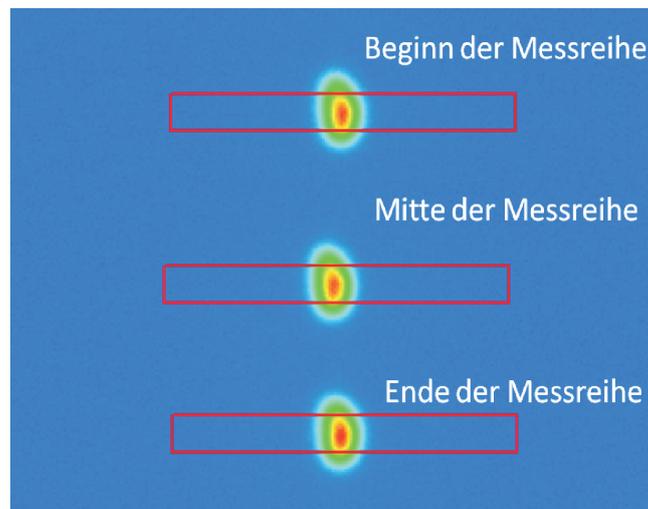
Der letzte Spiegel der Pumpstrahlseite dient zur Einkopplung des Laserimpulses in die Vakuumkammer. Mit diesem wird der Laserimpuls nun auf das Pinhole des Probenträgers justiert. Die Kontrolle des Überlappens erfolgt zu erst grob mit der CCD-Kamera (CCD2 in Abbildung 3.3).

#### **3.3.2 Zeitliche Koinzidenz**

Die Einstellung des zeitlichen Überlappens geschieht durch Verfahren des Retroreflektors. Seine Position bzw. die Länge der Verzögerungsstrecke ist zu erst so zu wählen, dass die Anregung vor der Abfrage erfolgt. Durch Abmessen der Wegstrecken von Laser- und Elektronenstrahlen wird der zeitliche Versatz dieser zu nächst grob abgeschätzt. Hierbei ist zu beachten, dass die Geschwindigkeit des Elektronenpaketes nur ein Drittel der Lichtgeschwindigkeit beträgt. Dementsprechend ist der Weg des Anregungsimpulses, wenn beide Impulse zeitgleich am Pinhole sind, länger.

Die auf den Probenhalter auftreffenden Laserimpulse erzeugen durch Mehrphotonenphotoionisation freie Ladungsträger. Da die Impulse zunächst an der einen Seite des Pinhole auftreffen (Ursache ist der Einfallswinkel), bildet sich hier zunächst eine Wolke aus freien Ladungsträgern. Die so entstehende Elektronenwolke wechsel-

wirkt mit dem ankommenden Elektronenimpuls, indem sie einen Teil davon ablenkt. Das so entstehende Schattenbild wird in einer Verschiebung des Schwerpunkts des detektierten Signals erkennbar. Beim Vergleich der Bilder des Elektronenflecks in Abbildung 3.9 ist diese Verschiebung nicht zu erkennen. In den integralen Profilen der eingetragenen ROI wird aber die geringe Schwerpunktverschiebung deutlich (Abbildung 3.10). Da die Elektronen lange in der Nähe des Pinholes bleiben, hält die Störung der Elektronenimpulse einige 10 ps nach Eintreffen der Laserimpulse an. Daher ist es möglich, bei grob eingestellter Verzögerung, die Verschiebung des Schwerpunktes zu verfolgen. Anhand dieser Verschiebung kann der räumliche Überlapp durch Justage des letzten Spiegels vor der Experimentierkammer optimiert werden.



*Abbildung 3.9: Zusehen ist ein Zusammenschnitt der Elektronenflecken zu drei Zeitpunkten. Die roten Kästen sind die ausgewerteten Bereiche des Interesses (ROI).*

Des Weiteren wird der Schwerpunkt des Elektronenflecks als Funktion der Verzögerungszeit aufgenommen.

Die Abbildung 3.11 zeigt das Ergebnis einer solchen zeitaufgelösten Messung des

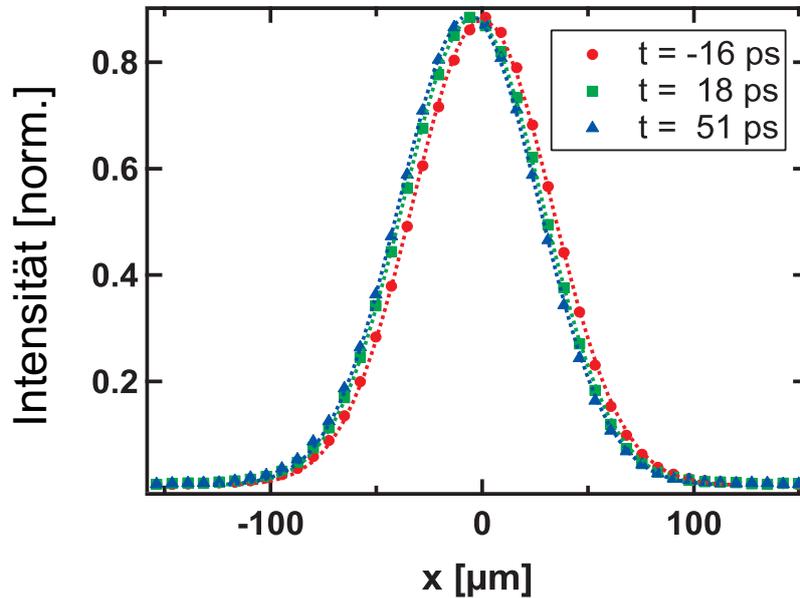


Abbildung 3.10: Im Graph sind die normierten integralen Intensitätsprofile der Elektronenbilder aus Abbildung 3.9 zu sehen. Die rote Kurve zeigt das ungestörte Profil. Im zeitlichen Verlauf folgen dann grün und blau. Die Peak-Positionen ( $0 \mu\text{m}$ ;  $(-4,38 \pm 0,06) \mu\text{m}$ ;  $(-6,21 \pm 0,07) \mu\text{m}$ ) der an die Profile gefitteten Gauss-Fits zeigen die erwartete Verschiebung.

Schwerpunktes der Elektronen, die das Pinhole passieren. Die Anregung erfolgt mit der Fundamentalen des Lasersystems ( $\lambda = 800 \text{ nm}$ , Fluenz  $7,8 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ , Profildurchmesser  $d \approx 1 \text{ mm}$ ). Bei der Funktion handelt es sich um eine Art Kreuzkorrelation. Sie ergibt sich aus der Faltung des zeitlichen Elektronenimpulsprofils, welches als gaussförmig angenommen wird, und einer Stufenfunktionen, die die Elektronenwolke als eine instantan entstehende langlebige Ladungsträgerdichte nähert. Von daher wurde als Fitfunktion eine Fehlerfunktion verwendet. Die Zeitkonstante der Fitfunktion liefert eine obere Abschätzung der Elektronenimpulsdauer (hier  $(11,7 \pm 0,5) \text{ ps}$ ). Der zeitliche Überlapp kann mit einer Genauigkeit von  $0,5 \text{ ps}$  bestimmt werden. Nach Beendigung dieser Prozedur ist der zeitliche Überlapp eingestellt.

Der Unterschied des hier entwickelten Verfahrens gegenüber dem früheren liegt dar-

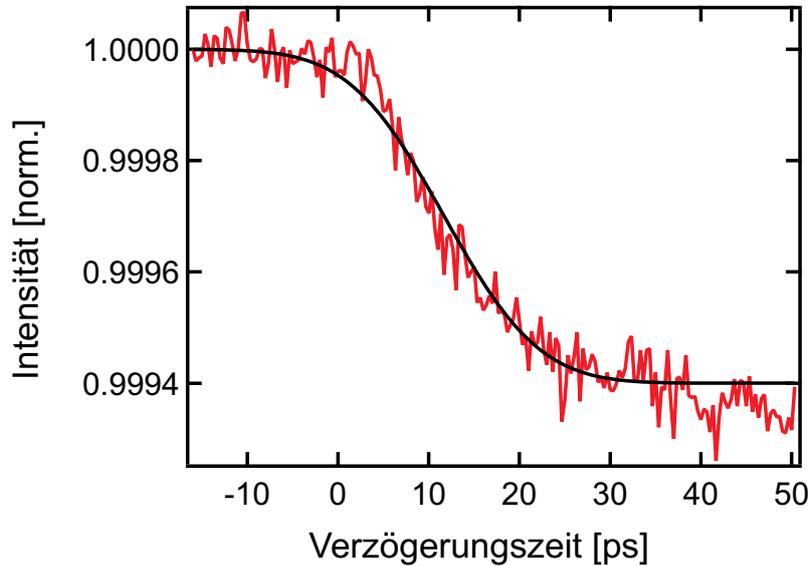


Abbildung 3.11: Der Graph zeigt den zeitlichen Verlauf des Schwerpunktes bei Anregung mit der Fundamentalen des Lasersystems ( $7,8 \text{ mJ/cm}^2$ ). Als Fitfunktion wurde eine Fehlerfunktion verwendet, die eine Abfallzeit von  $(11,7 \pm 0,5) \text{ ps}$  aufweist.

in, dass die Messungen an der Probe direkt ohne weitere Veränderung am Messsystem durchgeführt werden können. In den vorangegangenen Experimenten [1, 2, 3, 4] wurde der räumliche und zeitliche Überlapp mittels eines anderen Verfahren ermittelt. Hierzu wurde der Elektronenimpuls defokussiert und sein Bild wahlweise durch ein Gitter oder Pinhole beobachtet. Anhand der Veränderung des Bildes, die durch eine Wechselwirkung der freien Ladungsträgerwolke mit dem Elektronenimpuls zustande kommt, kann auf die zeitliche und räumliche Verschiebung der Impulse zueinander geschlossen werden. Allerdings muss anschließend der Elektronenimpuls wieder fokussiert werden. Da sich hierbei der Elektronenstrahl räumlich ändert, muss der räumliche Überlapp mit Hilfe des Pinholes neu eingestellt werden. Eine weitere Optimierung des räumlichen Überlappens ist mit diesem Verfahren nicht möglich. Solche Nachteile treten bei der jetzt verwendeten Methode nicht auf.

In den zeitaufgelösten Messungen, die an Wismut stattgefunden haben, können

schnellere Intensitätsänderungen aufgenommen werden. Um eine schnelle transiente gut abzutasten muss eine ausreichend kleine Zeitschrittgröße gewählt gewählt werden.

In der Messung, die mit Zeitschritten der Größe  $\sim 170$  fs ausschließlich über den Bereich des zeitlichen Überlappens durchgeführt wurde, sind schnelle Änderungen in der Intensität einzelner Reflexe vorhanden. Die Abbildung 3.12 zeigt das zeitliche Profil eines der Beugungsmaxima. Die Zeitkonstante der Abnahme der Intensität, an die eine exponentielle Abnahme mit dieser Zeitkonstante angepasst wurde, beträgt  $(400 \pm 300)$  fs.

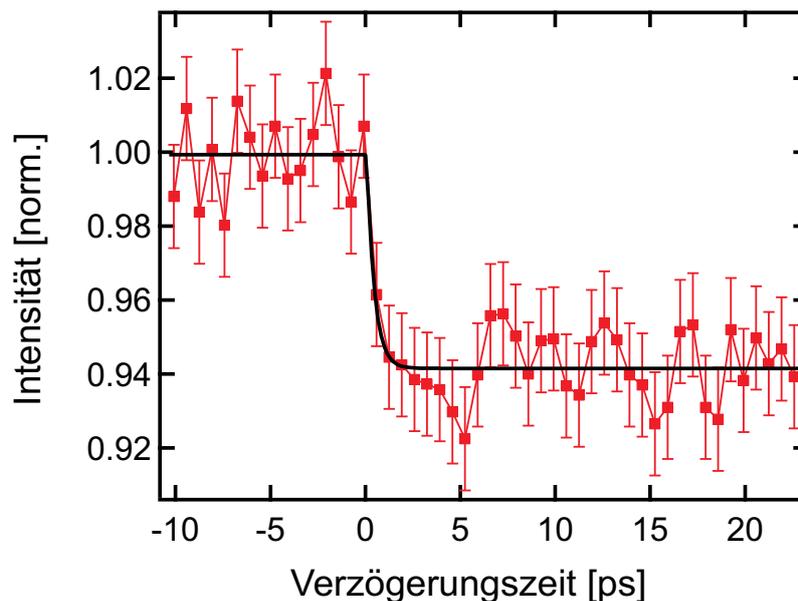


Abbildung 3.12: Die Intensitätsabnahme findet mit einer Zeitkonstante von  $(400 \pm 300)$  fs statt. Die Messung erfolgte an einem 15 nm dicken Wismutfilm mit einer Anregungsfluenz von  $3,6 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ .

### 3.3.3 Optimierung der Strahlage

Das Ziel der hier vorgestellten Experimente ist es, das zeitliche Verhalten über einen längeren Zeitraum bis hin zu 300 ps zu beobachten. Neben der Bestimmung des Überlappens beider Impulse werden zur Durchführung der Messungen, die eine lange Beobachtungszeit abdecken ( $\sim 300$  ps), besondere Anforderungen an die Stabilität des Messaufbaus gestellt. Zum einen darf das Lasersystem keine großen Schwankungen in der Impulsenergie aufweisen. Zum anderen soll die Position des Strahls konstant bleiben.

Die Leistung des Lasers wird stark durch die Umgebung beeinflusst. Daher wird der experimentelle Aufbau abgedeckt, um störende Luftströmungen zu vermeiden. Bei den hier durchgeführten Messungen betrug die "Peak to Peak"-Schwankung der Energie der Laserimpulse  $< 1\%$ .

Ein möglicher Langzeitdrift der Strahlposition wird mittels einer kommerziellen Strahlagestabilisierung kompensiert. Diese verfügt über zwei Aktuatoren, die über das Signal des zugeordneten positionsempfindlichen Detektors derartig angesteuert werden, dass die Strahlposition auf diesem Detektor konstant bleibt.

Zusätzlich darf keine räumliche Verschiebung des Anregeimpulses durch Variation der Länge der Verzögerungsstrecke auftreten. Um dies für lange Fahrwege bis zu 5 cm, was einer relativen Verzögerung der Impulse von 300 ps entspricht, zu gewährleisten, müssen die optischen Wege in der Verzögerungsstrecke parallel zueinander und zur Bewegungsrichtung des Verschiebertisches ausgerichtet sein. Hierzu ist es wichtig die Strahlposition auf der Probe zu kennen und zu überwachen. Dies geschieht mittels des Strahlprofilmonitors (CCD2 in Abbildung 3.3). Das sich an ihm zeigende Strahlprofil wird mit einem gauss'schen Profil angepasst. Der Schwerpunkt dieser Funktion wird als Ort des Impulses festgehalten. Sowohl die horizontalen als auch die vertikalen Strahlpositionen zu zwei unterschiedlichen Verzögerungsstreckenlängen werden miteinander verglichen. Die Ausrichtung der Verzögerungsstrecke ist dann nicht in

Ordnung, wenn sich die Position des Laserimpulses während der Fahrt verändert. Bei großen Veränderungen der horizontalen Position (etwa  $740 \mu\text{m}$  auf  $4 \text{ cm}$  ( $266 \text{ ps}$ ) Fahrweg) ist es sinnvoll, die Ausrichtung des Verschiebertisches zu optimieren. Dies geschieht indem das Strahlprofil durch Bewegung des Tisches aus dem dargestellten Bereich der Strahlprofilkamera herausläuft und anschließend durch Verstellen des ersten Spiegels nach der Verzögerungsstrecke wieder zur vorhergehenden Position zurück gebracht wird. Der Erfolg wird durch erneuten Vergleich der Positionen zu den beiden Verzögerungszeiten kontrolliert. Wenn die Positionsänderung des Strahlprofils im Bereich von etwa  $74 \mu\text{m}$  liegt, ist keine Verbesserung durch Bewegen des Verschiebertisches mehr möglich. Die weitere Optimierung wird durch gezielte Variation der Strahlrichtung bei Verstellung des letzten Spiegels vor der Verzögerungsstrecke mit selbiger Prozedur vorgenommen.

Bei Änderung der Strahlposition in vertikaler Richtung muss bei großen Abweichungen der Retroreflektor angehoben oder abgesenkt werden. Kleinere Änderungen können durch gezieltes Verstellen der beiden Spiegel analog zur horizontalen Ausrichtung ausgeglichen werden. Auf diese Weise ist bei optimaler Einstellung eine Bewegung von  $14 - 30 \mu\text{m}$  bei einem Strahldurchmesser von  $1 \text{ mm}$  auf einen Fahrweg von  $8 \text{ cm}$  erreichbar. Diese Stabilität ist für die durchgeführten Langzeitmessungen erforderlich.



# Kapitel 4

## Beugungsexperimente an Wismutfilmen

In diesem Kapitel werden die Resultate der durchgeführten zeitaufgelösten Beugungsexperimente dargestellt. Für die Experimente in Transmissionsgeometrie wurde der im vorhergehenden Kapitel vorgestellte Messaufbau verwendet.

Die Beugungsbilder zu jedem Messpunkt einer Messreihe sind zunächst mit Hilfe eines Labviewprogramms ausgewertet worden. Dieses ermittelt unter anderem die gesamte Intensität und den Schwerpunkt der Reflexe in den ausgewählten Bereichen. Von diesen Werten wird zusätzlich ein Untergrund abgezogen, der über ein weiteres ROI bestimmt ist. Um die Einflüsse des Rauschens klein zu halten, wird diese Auswertung durch einen zusätzlichen Gauss'schen Fit an der Intensitätsverteilung des ausgewählten Reflexes unterstützt.

Die Aufnahme der zeitlichen Entwicklung der Reflexintensitäten des Wismuts nach optischer Anregung erfolgte in den Messreihen bis hin zu 300 ps. Dieser Messbereich wurde mit zwei unterschiedlich großen Zeitschritten abgedeckt. Im Bereich des zeitlichen Überlapps sind kleinere Zeitschritte  $\sim 600$  fs notwendig, um die schnelle Änderung gut abtasten zu können. Ab etwa 50 ps ist keine schnelle Änderung zu erwarten gewesen, weshalb, um die Messzeit kurz zu halten, Daten mit größerem

zeitlich Abstand ( $\sim 6$  ps) aufgenommen wurden.

Um in der folgenden Diskussion die Verweise auf einzelne Reflexe übersichtlicher zu gestalten, seien sie gemäß Abbildung 4.1 durchnummeriert. In dieser Nomenklatur gehören nun die Reflexe 1, 3, 5, 7, 9, 11 und b, d, f zu “einer“ Domäne. Der in Abbildung 3.6 mit (110) indizierte Reflex entspricht dem mit 1 benannten Reflex. Die Reflexe zum nächsten Beugungsring ( $d_{hkl} = 1,3 \text{ \AA}$ ) sind mit Buchstaben bezeichnet.

Im Weiteren folgt zunächst eine Beschreibung der Experimentellen Bedingung.

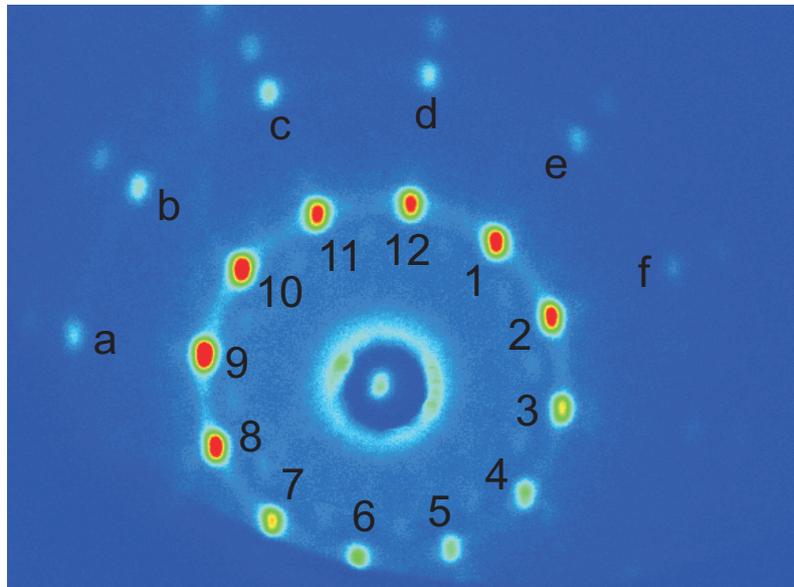


Abbildung 4.1: Dargestellt ist ein Beugungsbild des 15 nm Wismutfilmes. Die Nummerierung dient zur Vereinfachung der Verweise und Reflexbezeichnungen.

Hieran schließt sich das Unterkapitel 4.2 an, in welchem die Vorstellung einer Messreihe und die Interpretation der Intensitätsänderungen erfolgen. Eine Betrachtung der Zeitskalen auf denen die Entwicklung vor sich geht, wird im Anschluss durchgeführt. Das letzte Unterkapitel dieses Kapitels beschäftigt sich mit einer Anwendung der ISRS.

## 4.1 Optimierung der Anregungsintensitäten

Die zeitaufgelösten Experimente werden nach dem Anrege-Abrege-Verfahren durchgeführt. Die Aufnahme der Daten erfolgt nach dem Prinzip des “rapid-scanning“. Soweit ist der Verlauf der Messungen bereits bekannt. Da die Durchführung repetitiv erfolgt und das abgefragte Volumen nicht verändert wird, darf es durch die Anregung zu keinen Veränderungen am Wismutfilm, zum Beispiel in der Struktur (Schmelzen) oder Dicke (Ablation), kommen.

In den Messungen werden durch die Anregung Intensitätsabnahmen bedingt durch die untersuchten Effekte im Bereich weniger Prozent erwartet. Diese fordern eine besondere Stabilität des experimentellen Aufbaus, auf welche in Abschnitt 3.3 näher eingegangen wird. Da diese Änderung derart von der Stärke der Anregung, gemeint ist die Leistung des Lasers auf der Probe, abhängig ist, dass die Auswirkungen im Beugungsbild mit wachsender Fluenz, die die Leistung des Laserimpulses pro Fläche angibt, ansteigen, sollte bei möglichst großen Anregungsstärken gearbeitet werden. In jedem Material besteht aber eine Schwelle, an welcher der Kristall so stark angeregt wird, dass er seine Eigenschaften ändert. Um einen möglichst großen Effekt zu messen, ohne die Beschaffenheit des Wismutfilmes zu ändern, wurden zeitaufgelöste Experimente mit unterschiedlichen Laserleistungen auf der Probe durchgeführt.

Da die erwarteten Effekte durch die Anregung in dem Sinne abhängig von der Beugungsordnung sind, dass sie auf Reflexe zu größeren reziproken Gittervektoren mehr Einfluss nehmen, ist es einfacher die Änderungen bei den Reflexen zu größeren Beugungsordnungen zu identifizieren. Daher sind hier die Intensitätsänderungen der Reflexe zu  $d_{hkl} = 1,3 \text{ \AA}$ , die in Abbildung 4.1 mit a bis f benannt sind, analysiert.

In Tabelle 4.1 sind die Mittelwerte der Intensitätsänderungen, nach der eingetragenen Leistung sortiert, zusammen gefasst. Aus ihr wird ersichtlich, dass die Intensitätsabnahmen mit steigender Fluenz größer werden. Eine Aussage darüber, welche

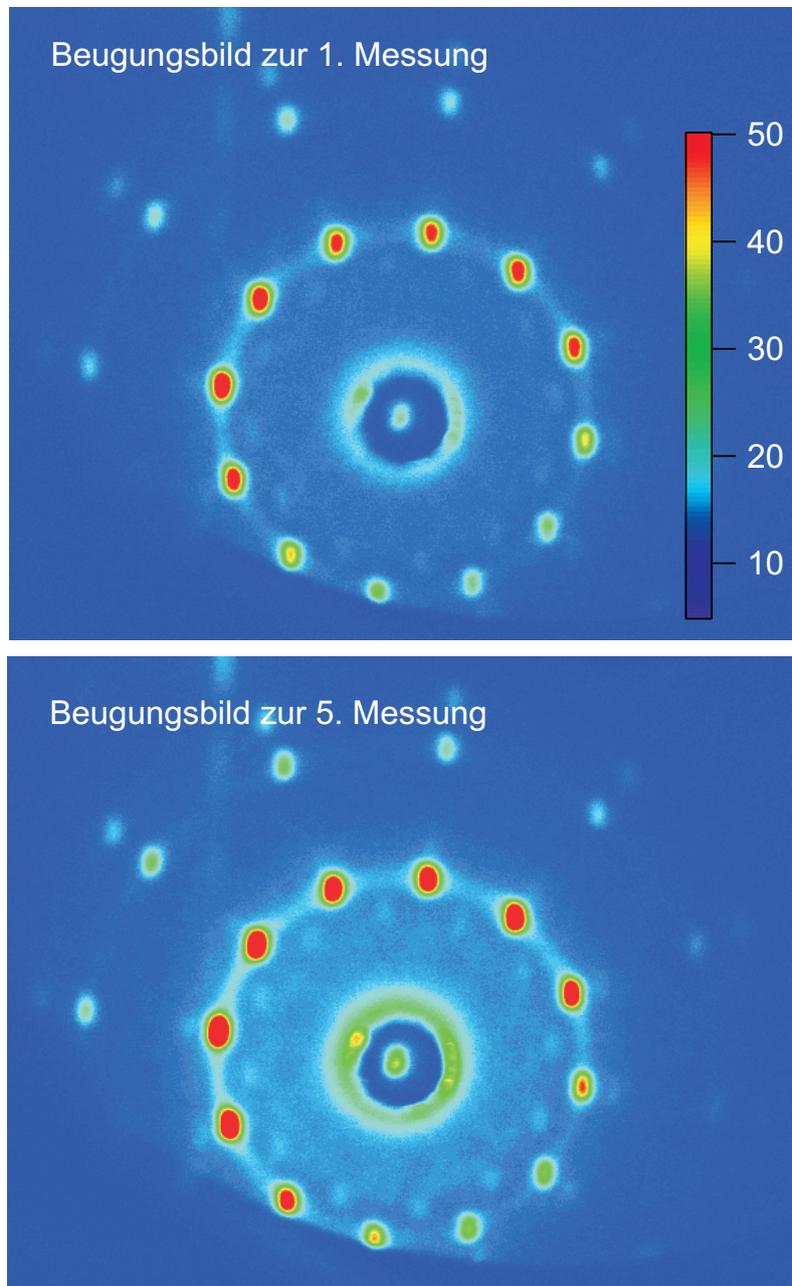


Abbildung 4.2: Im Vergleich der Beugungsbilder zu den Anregungsintensitäten 12 mW (1. Messung) und 20 mW (5. Messung) ist die Zunahme der Intensität des Untergrundes und des transmittierten Strahles zu erkennen. Beide Bilder sind mit der gleichen Farbskala aufgetragen, die im oberen Bild eingetragen ist.

Messung	Leistung [mW]	Fluenz [ $\frac{mJ}{cm^2}$ ]	$\Delta I_{min}$ [%]	$\Delta I_{300 ps}$ [%]
4.	9	1,5	6	3,5
1.	12	2	5	3
2.	14	2,3	8	3
3.	17	4,7	9	4
5.	20	5,7	9	-

Tabelle 4.1: Darstellung der Messungen zur Anregungsfluenz (1-5 zeitliche Abfolge der Messungen)

Prozesse für die Abnahmen der einzelnen Reflexe verantwortlich sind, kann an dieser Stelle nicht getroffen werden. Für eine Analyse dieser Prozesse, werden mehr Datenpunkte benötigt. Hinzu kommt die Schwierigkeit, dass verschiedene Effekte sich zu der Gesamtabnahme beitragen können.

Bei der fünften Messung ist während der Durchführung beobachtet worden, dass der Untergrund und der transmittierte Strahl heller werden (siehe Abbildung 4.2). Dies bedeutet, dass eine Schädigung des Kristalls stattfindet. Zum Beispiel kann Wismut durch die eingebrachte Energie abgetragen worden sein. Ein solcher Vorgang wird Ablation genannt. Diese fand allmählich in Laufe der Messung statt.

Es wurde also eine Schwelle gefunden, an der der Wismutfilm langfristig beschädigt wird. Um während der folgenden Messungen die Filme nicht allmählich abzutragen, wurde mit einer maximalen Fluenz von etwa  $3 \frac{mJ}{cm^2}$  gearbeitet, die ausreichend weit unterhalb des Schädigungsbereiches liegt.

## 4.2 Auswertung

In diesem Kapitel wird nach der Vorstellung einer gesamten Messreihe gezeigt, dass aufgrund der Anregung mit kurzen Laserimpulsen eine Anisotropie in der Intensi-

tätsänderung zustande kommt, die auf einer Vorzugsbewegungsrichtung im Kristall beruht. Hierzu werden einzelne Reflexe miteinander verglichen, und die unterschiedlichen Aspekte der Anisotropie dargestellt. Dies geschieht in Abschnitt 4.2.4.

Zunächst werden weitere Effekte erläutert, die zu einer Asymmetrie in der Beugungsintensitätsänderung führen, und ihr Einfluss auf die durchgeführten Messungen verdeutlicht.

Zum einen ist bei Betrachtung der Abbildung 4.3 ein deutlicher Signalanstieg auf den Reflexen zwischen 10 und 11 zu sehen. Dieser ist in den gewonnenen Daten kein Einzelfall. Einzelne Reflexe in fast allen durchgeführten Messungen zeigen einen solchen. Eine mögliche Erklärung dieses Verhaltens wird in Abschnitt 4.2.3 gegeben.

Zum anderen fällt beim Vergleich der in dieser Arbeit vorgestellten Daten mit denen, die in Abschnitt 3.2.4 gezeigt wurden, auf, dass sich die bevorzugte Richtung der Bewegung verschoben hat. Dies zeigt sich in der Lage des Reflexes mit der größten Intensitätsabnahme. Als Ursache hierfür kommt die kristalline Struktur der beugenden Wismutfilme in Frage. Der Einfluss der Domänen auf die Richtung der atomaren Bewegung wird in Abschnitt 4.2.2 besprochen.

### 4.2.1 Anisotropie im Beugungsbild

Um die Anisotropie in der zeitlichen Entwicklung der Beugungsintensität zu sehen, ist es notwendig, sich einen Überblick zu verschaffen. Abbildung 4.3 zeigt den zeitlichen Intensitätsverlauf aller Reflexe zu einem Netzebenenabstand  $d_{hkl} = 2,88 \text{ \AA}$ . Die Messung wurde an einem 15 nm dicken Wismutfilm bei einer Anregungsfluenz von  $3,2 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$  durchgeführt. Die anregenden Laserimpulse sind s-polarisiert. Dies bedeutet, dass die Richtung des elektrischen Feldvektors normal zur Einfallsebene ist. Dieser Polarisation wird der Polarisationswinkel von  $0^\circ$  zugeordnet. Der elektrische Feldvektor ist in diesem Falle parallel zur Probenoberfläche, was gleich bedeutend dazu ist, dass er in der xy-Ebene liegt. Dadurch besitzt das anregende Feld keine

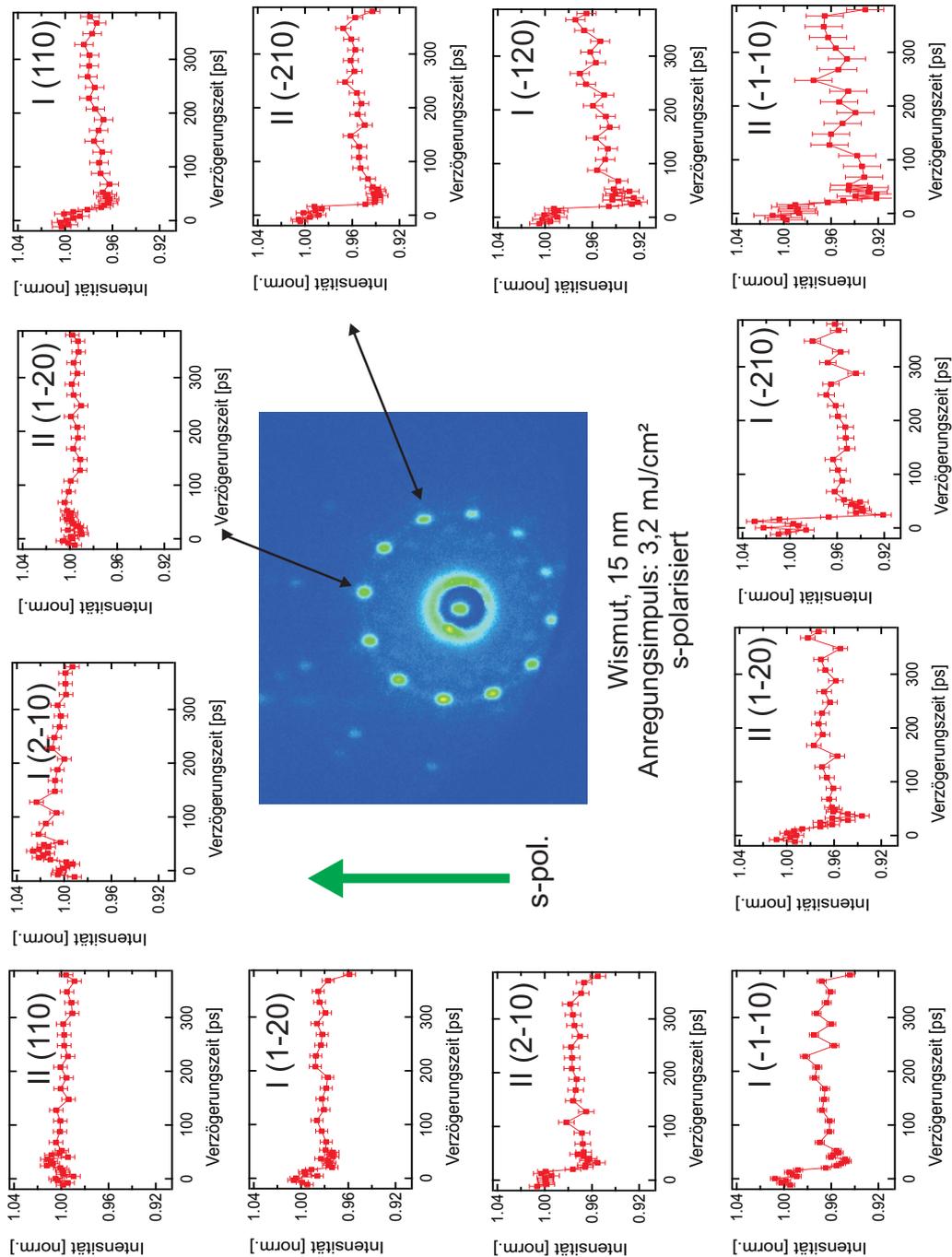


Abbildung 4.3: Zeitlichen Verläufe der Intensität aller 12 Reflexe zu  $d_{hkl} = 2,88 \text{ \AA}$ . Die Messung erfolgte mit einer Fluenz von  $3,6 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ . Der Anregeimpuls ist s-polarisiert. Alle Daten sind auf den jeweiligen Anfangswert skaliert und sind in gleichen Koordinatensystemen aufgetragen. Beim Vergleich einzelner Reflexe fällt auf das sich die zeitliche Entwicklung und Größe der Intensitätsänderungen unterscheidet.

z-Komponente. In der gewählten Darstellung sind alle Graphen zum besseren Vergleich gleich skaliert. Die sich ausbildende Struktur der Intensitätsänderungen, wie sie in Abbildung 4.4 eindeutiger zu erkennen ist, ist anisotrop. Ebenso zeigt sich, dass die Form der Anisotropie polarisationsabhängig ist, im Vergleich der beiden dargestellten Kurven.

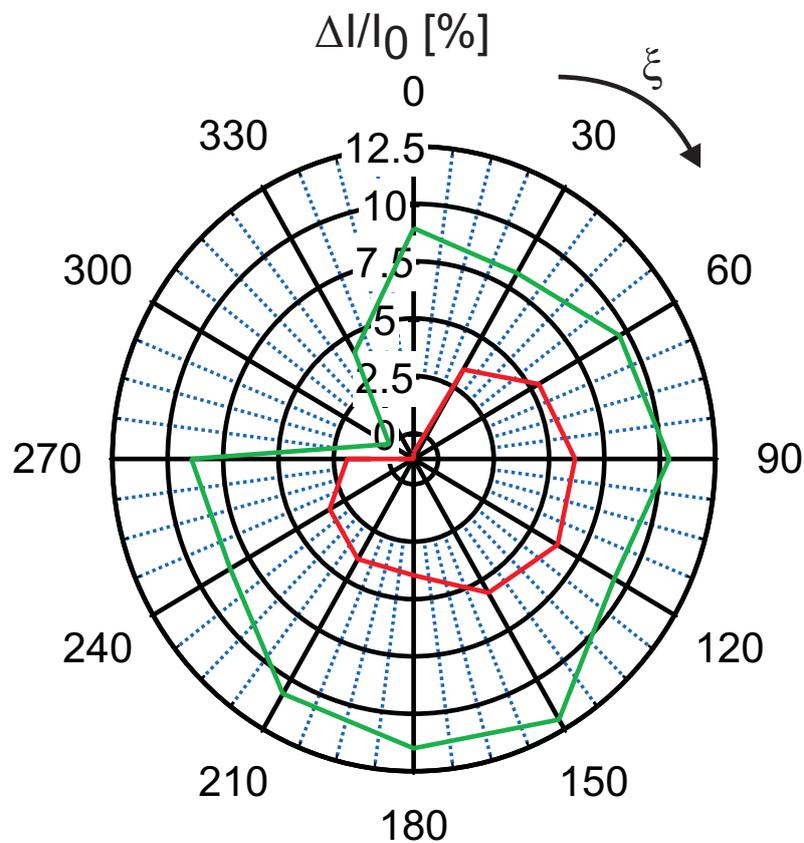


Abbildung 4.4: Relative Intensitätsabnahme der einzelnen Reflexe zu zwei Messungen (s- (rot) und 45°-polarisiert (grün)) in Prozent. Jede Achse entspricht einem Reflex (0°- 12, 30°- 1, und dementsprechend weiter). Die Differenzen sind aus den Mittelwerten von 6 Zeitpunkten um  $\sim 10$  ps entstanden. Es zeigt sich, dass die sich ausbildende Verteilung von der Polarisationsrichtung abhängig ist.

Wider Erwarten ist in diesem Polardiagramm keine Vorzugsrichtung eindeutig aus-

gebildet. Zusätzlich zeigt sich ein Anstieg der Beugungsintensität, welcher mit den Argumenten der vorherigen Diskussion nicht erklärt werden kann. Dieser führt zu einer Diskussion über andere Effekte, die einen Einfluss auf die Intensitätsänderung haben.

Im Weiteren werden die experimentellen Befunde in Detail diskutiert.

### 4.2.2 Einfluss der Domänenstruktur

Im Vergleich der hier aufgenommenen Daten mit frühen Messungen, stellt es sich heraus, dass sich die Vorzugsrichtung anders verhält. So bildet sich in Messungen, die vor Beginn dieser Arbeit durchgeführt wurden, eine symmetrischere Verteilung der Intensitätsabnahmen heraus (siehe Abschnitt 3.2.4). Diese ist sehr gut mit der im Grundlagenteil dieser Arbeit gezeigten Darstellung des Strukturfaktors zu einer festen Bewegungsrichtung der Basisatome vergleichbar 2.2.3. Es stellt sich also die Frage, worin der Unterschied zwischen den beiden Messungen besteht. Eine Möglichkeit könnten Unterschiede in den verwendeten Wismutfilmen sein. Da beide die gleiche Dicke von 15 nm besitzen, bleibt ein möglicher Freiheitsgrad in der Verteilung der Domänen, die Wismut beim Wachstum auf Salzkristallen ausbildet. Des Weiteren kann die Ausrichtung des Wismuts derart sein, dass der Reflex 12 nicht die 12 Uhr Position im Gesamtbild bekleidet. Dieser Reflex kann in der Gesamtheit des Bildes um  $30^\circ$  gedreht werden, bis wieder einen Reflex in der 12 Uhr-Position zu sehen ist.

Die für die Experimente verwendeten Wismutfilme bestehen aus Kristalliten, die 100 - 200 nm Durchmesser haben und eine Orientierung besitzen. Das abgefragte Probenvolumen hat einen Durchmesser von  $\sim 400 \mu m$ , weshalb der Elektronenstrahl mehrere Kristallite beleuchtet. Alle Bausteine des Films, die die gleiche Orientierung der Elementarzelle aufweisen, gehören zu einer Domäne. Sie erzeugen die gleichen Beugungsmaxima und zeigen das gleiche Verhalten auf optische Anregung. In Sum-

me kann das abgefragte Probenvolumen bis zu vier verschiedene Domänen enthalten. Diese sind durch die Symmetrie der Einheitszelle bestimmt.

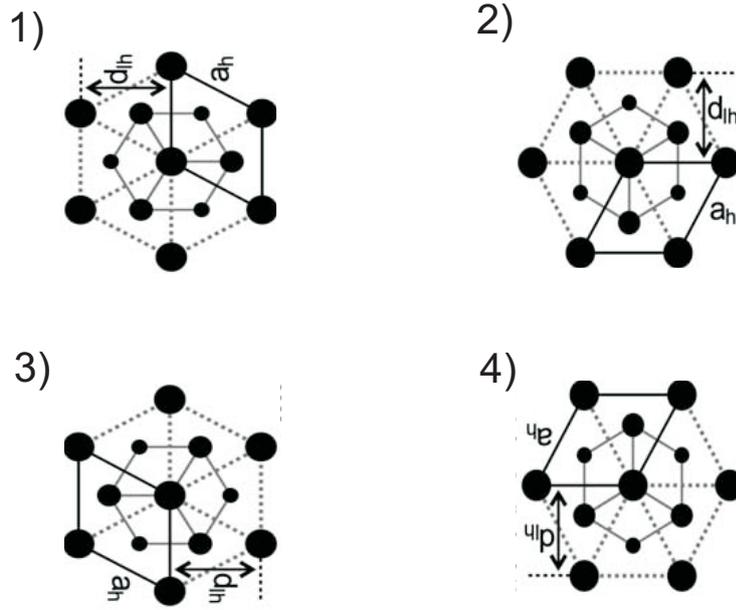


Abbildung 4.5: Überblick über vier der möglichen Domänen. Je 2 dieser lassen sich durch Rotation um  $90^\circ$  in einander überführen. Die Operation zur Erzeugung von 3) und 4) ist das Vertauschen von oben und unten der Zelle. Grundstruktur der Domäne aus [8]

In Abbildung 4.5 ist ein Überblick über vier der Orientierungen der Einheitszellen gegeben. Für die Bestimmung der Bewegungsrichtung der Atome der Basis in diesen Zellen werden entsprechende Koordinatensysteme benötigt, die alle durch die Symmetrieachsen der Einheitszelle (siehe Beschreibung in den Abschnitten 2.2.3 und 2.3) festgelegt sind. Die Richtung des anregenden elektrischen Feldes muss daher in das jeweilige Koordinatensystem übertragen werden, um die Krafrichtung zu bestimmen. Für die Anregung mit einem elektrischen Feld, dessen Polarisationsrichtung in der  $xy$ -Ebene liegt ( $\mathbf{E} = (E_x, E_y, 0)$ ), kann gezeigt werden, dass alle vier Domänen auf die Anregung gleich antworten. Bei einer Drehung der Polarisierung bekommt das elektrische Feld, aufgrund des Winkels unter dem es auf den Wismutfilm einfällt,

eine z-Komponente  $E_z \neq 0$ . Dieses  $E_z$  bewirkt eine Änderung in der Reaktion der Domänen. In diesem Falle unterscheiden sich die Richtungen der Kraft in den einzelnen Domänen.

Das resultierende Bild der atomaren Bewegung in den Beugungsbildern ist ein Zusammenspiel aus allen Beiträgen der einzelnen Domänen, die im beugenden Volumen befindlich sind.

Eine Rotation der Domänen um die Filmnormale hat eine Verschiebung der Beugungsordnungen auf dem durch sie gebildeten Ring zur Folge. Da die Richtung der x- und der y-Achse mit den Symmetrieachsen der Wismuteinheit zelle verbunden ist, dreht sich das Koordinatensystem mit. Dadurch wird die Richtung des elektrischen Feldes in der xy-Ebene der Probe verändert, nicht aber seine z-Komponente. Daher kann diese Variation in den Wismutfilmen eine Drehung der Vorzugsbewegungsrichtung kleiner  $30^\circ$  hervorrufen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Domänen im beugenden Kristallvolumen einen entscheidenden Beitrag zur Form der sich durch die Vorzugsbewegungsrichtung ausbildenden Anisotropie leisten, wenn das anregende elektrische Feld eine z-Komponente besitzt. Je nachdem welche der Orientierungen der Einheitszelle vorhanden sind, unterscheiden sich die resultierenden Bewegungsrichtungen zu einer anregenden Polarisation. Die Messdaten, die in diesem Kapitel vorgestellt werden, stammen alle von dem selben Kristallvolumen des verwendeten Wismutfilmes. Daher lassen sich diese Daten, ohne dass zusätzlich eine Veränderung der Domänen mit einbezogen werden, vergleichen.

Die Unterschiede zwischen den Vorzugsrichtungen (etwa  $90^\circ$ ), der in Abschnitt 3.2.4 und den im Weiteren dieser Arbeit vorgestellten Messungen, lassen sich durch eine Drehung des Filmes erklären. Denn wenn die Filmnormale nicht parallel zur Einfallrichtung der Elektronen bzw. normal zur Polarisationsrichtung des anregenden Impulses ist, hat das anregende  $\mathbf{E}$ -Feld eine z-Komponente. Diese bewirkt, dass die

Reaktionen der Domänen auf die Anregung differieren.

### 4.2.3 Signalanstieg - Einfluss der Gitterverformung

Bei Betrachtung der zeitlichen Intensitätsentwicklungen in Abbildung 4.3 sind sowohl Anstiege als auch Abnahmen der Reflexintensitäten zu sehen. Da sowohl durch den Debye-Waller-Effekt als auch durch die ISRS nur eine Abnahme des Signals hervorgerufen werden kann, muss die Beobachtung einer Zunahme der Beugungsintensität einen anderen Grund haben.

Dieser Effekt ist auch in Elektronenbeugungsexperimenten Anderer gesehen worden. So berichtet M. Harb [11] von Experimenten an Silizium (001), in denen sich ebenfalls Anstiege in der Intensität bestimmter Reflexe zeigen. Auch hier handelt es sich um zeitaufgelöste Elektronenbeugungsexperimente in Transmissionsgeometrie. Als Ursache des Intensitätsgewinnes wird in diesem Artikel die Fehlanpassung an die Beugungsbedingung aufgrund einer Verformung des Siliziumfilmes behandelt. Durch das Intensitätsprofil des anregenden Impulses kommt es zu einer räumlich inhomogenen Ausdehnung des Filmes. Dieses Profil kann zum Beispiel an einer Flanke abgefragt werden, wodurch es zu einer Veränderung der Fehlanpassung an die Beugungsbedingung (auch Anregungsfehler  $\mathbf{s}$  genannt) kommt. Der übertragende Impuls ist dann  $\Delta k = \mathbf{G} + \mathbf{s}$ , wobei  $\mathbf{G}$  der reziproke Gittervektor ist. Ein einfaches anschauliches Beispiel ist die Fehlanpassung durch Verdrehung der Gitternetzebenen.

In Abbildung 4.6 ist die zeitliche Entwicklung des Reflexe 11 der Messung mit s-polarisierter Anregung gezeigt. Die Intensitätszunahme liegt bei  $\sim 2\%$ , wobei der Film mit  $3 \frac{mJ}{cm^2}$  angeregt wurde. Sie klingt, wie die Messung zeigt, in 300 ps langsam ab.

Im Vergleich der Daten, die aus Messungen mit s- und p-polarisierten Anregungs-

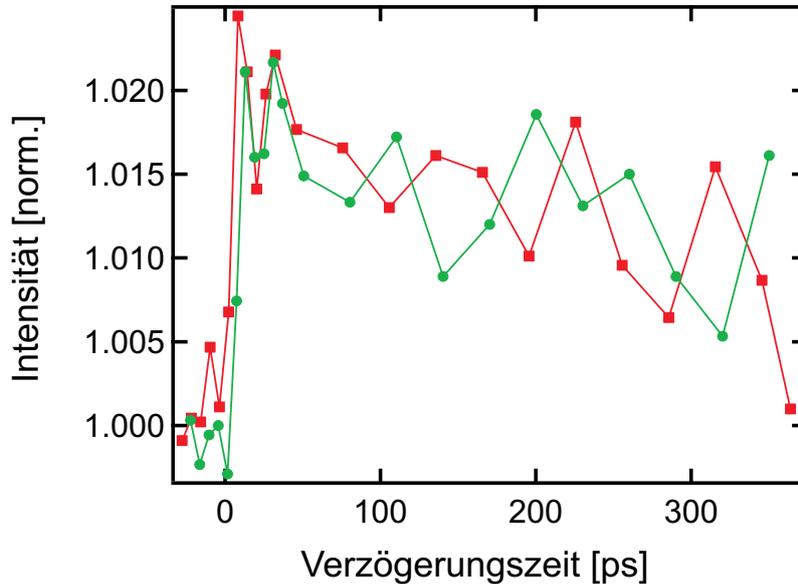


Abbildung 4.6: Die Abbildung zeigt die zeitliche Entwicklungen der Intensität des selben Reflexes (11) zweier Messungen mit unterschiedlichen Polarisationsrichtungen (rot p-polarisiert, grün s-polarisiert). Die Anregungsfluenz entsprach in beiden Messungen  $3 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ .

pulsen stammen (rote und grüne Kurve Abbildung 4.6), zeigt sich keine Änderung im Verhalten dieses Reflexes. Daher ist dieser Effekt unabhängig von der Polarisationsrichtung des anregenden Impulses und kann nicht aufgrund einer zum Beispiel durch die ISRS induzierten Vorzugsbewegungsrichtung erzeugt werden. Da ein solches Verhalten auch nicht in allen zeitaufgelösten Messungen zu beobachten war, kann der Intensitätsanstieg nur aufgrund eines Zusammenspiels von verschiedenen Faktoren, z.B. ein induzierte Gitterverzerrung, welches die Erfüllung der Beugungsbedingung ändert, und der Probenausrichtung, zustande kommen. Die Gitterausdehnung durch eine Verzerrung des Gitters kann in erster Näherung mit einer Drehung der Gitternetzebenen beschrieben werden.

Das Verhalten der Intensität der einzelnen Reflexe bei einer Verkippung der Gitternetzebenen kann auf einfache Weise vermessen werden. Dies geschieht durch Drehung des Filmes um eine Achse, da so Schritt für Schritt der Anregungsfehler variiert

werden kann. Eine solche Messung wird im nächsten Abschnitt (4.2.3.1) vorgestellt.

#### 4.2.3.1 Probendrehung

Um Abschätzen zu können, ob die beobachteten Intensitätsanstiege mit einer Gitterverformung erreicht werden können, wurde eine statische Messung durchgeführt, bei der die Intensitätsänderung aufgrund einer Fehlstellung der Oberflächennormalen zum Elektronenstrahl vermessen wurde. Der Winkel zwischen den einfallenden Elektronen und der Probenoberfläche wurde Schrittweise um  $0,3^\circ$  verändert. Insgesamt ist ein Winkelbereich von  $60^\circ$  symmetrisch um die Position des senkrechten Einfalls abgefragt worden. Der senkrechte Einfall ist als  $0^\circ$  eingesetzt worden. Der für diese Messungen verwendete Wismutfilm hat eine Dicke von etwa 27 nm. Die Auswertung der Daten ist mit denselben Programmen durchgeführt worden, wie die Auswertung der Messdaten der zeitaufgelösten Messungen.

Abbildung 4.7 zeigt das Ergebnis der Messung. Aufgetragen ist die Reflexintensität über den Winkel der Probendrehung. Das Diagramm zeigt das Verhältnis der Beugungsintensität für den Reflex 3 von dem Drehwinkel. Dieser Reflex liegt in der Ebene der Probenoberfläche senkrecht zur Drehachse. Aufgrund dieser Position ist die starke Abhängigkeit vom Winkel der Drehung erwartungsgemäß, da der Anrengungsfehler für diese Beugungsordnung stark von dem Rotationswinkelabhängig ist. Reflexe, deren reziproker Gittervektor parallel zur Drehachse verläuft, sollten eine konstante Intensität zeigen, da sich bei diesen aufgrund der Drehung die Güte der Erfüllung der Beugungsbedingung nicht ändert.

Das Profil sollte die Form nach [5] Kapitel 13

$$I_g = \left(\frac{\pi L}{\xi_g}\right)^2 \frac{\sin^2(\pi L s_{eff})}{(\pi L s_{eff})^2} \quad (4.1)$$

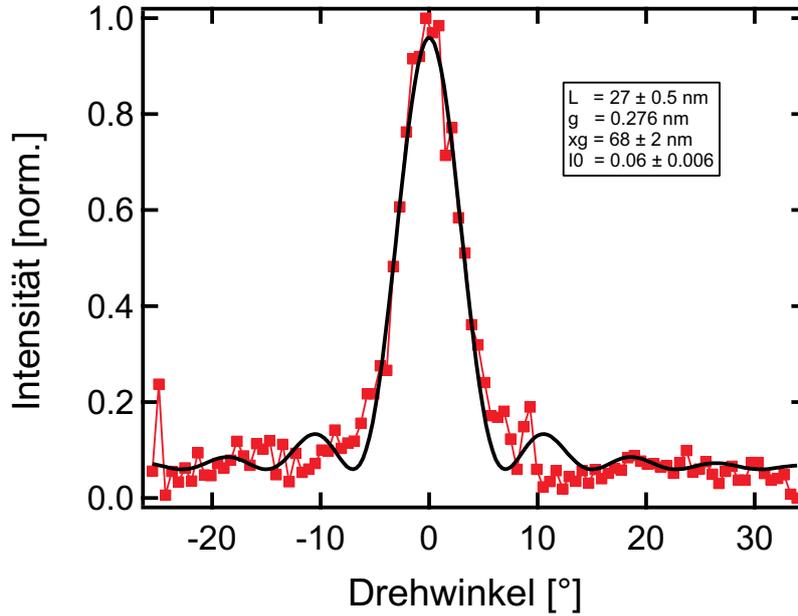


Abbildung 4.7: Winkelabhängigkeit der Reflexintensität: In dieser Abbildung ist Abhängigkeit der Beugungsintensität des Reflexes 3 und sein Fit mit Gleichung 4.4 aufgetragen. Die gewonnenen Parameter sind im Graph verzeichnet. ( $L$ - Dicke des Kristalls,  $g$ - reziproker Gittervektor,  $xg$ - Extinktionstiefe,  $I_0$ - die Intensität des Untergrundes)

mit

$$s_{eff} = \sqrt{s^2 + 1/\xi_g^2}, \quad (4.2)$$

wobei  $L$  die Dicke des Wismutfilmes ist, haben. Um diese in die dargestellte Winkelabhängigkeit zu bringen, muss die Größe des Anregungsfehlers in Abhängigkeit von dem Drehwinkel ermittelt werden. Anhand Abbildung 4.8 lässt sich nachvollziehen, dass zwischen der Variation des Einfallswinkels  $\Delta\theta_i$  und der Größe des Anregungsfehlers  $s$  der folgende Zusammenhang besteht.

$$s = g \cdot \tan(\Delta\theta_i) \approx g \cdot \Delta\theta_i \quad (4.3)$$

Hierin ist  $g$  der reziproke Gittervektor. Die Näherung ist gültig für kleine Winkeländerungen. Dieser Zusammenhang muss nun unter der Berücksichtigung des Winkelmaßes des verwendeten Programms in Gleichung 4.1 eingesetzt werden, wobei der effektive Anregungsfehler zurück substituiert wird. Die Winkelabhängigkeit der

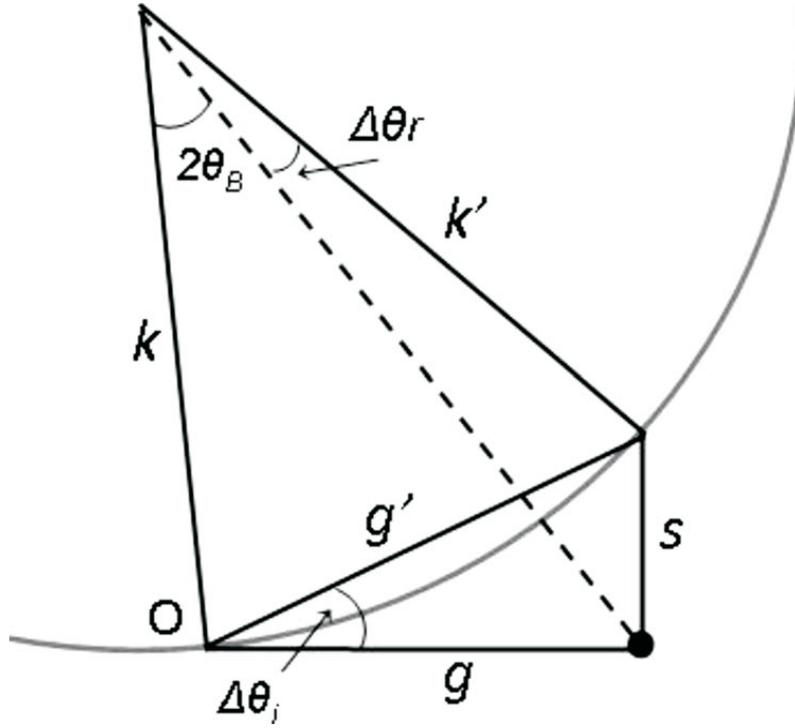


Abbildung 4.8: Darstellung der Geometrie zur Bestimmung der Abhängigkeit zwischen Anregungsfehler und Einfallswinkel [11]. In der Darstellung ist  $k$  der Impuls der einfallenden Elektronen,  $g$  der reziproke Gittervektor,  $\theta_B$  der Braggwinkel,  $\Delta\theta_i$  die Änderung des Einfallswinkels,  $k'$  der gedrehte Elektronenimpuls,  $g'$  die Änderung des reziproken Gittervektors und  $s$  der Anregungsfehler.

Intensität bei Probendrehung ist dann durch folgende Gleichung gegeben

$$I(\Delta\theta_i) = I_0 + \left(\frac{\pi L}{\xi_g}\right)^2 \frac{\sin^2(\pi L \sqrt{(g \cdot \Delta\theta_i)^2 + 1/\xi_g^2})}{(\pi L \sqrt{(g \cdot \Delta\theta_i)^2 + 1/\xi_g^2})^2} \quad (4.4)$$

$$= I_0 + \frac{\sin^2(\pi L \sqrt{(g \cdot \Delta\theta_i)^2 + 1/\xi_g^2})}{(g \cdot \Delta\theta_i \cdot \xi_g)^2 + 1}, \quad (4.5)$$

wobei  $I_0$  die Untergrundintensität angibt.

Die schwarze Kurve in Abbildung 4.7 a) ist ein Fit an den Datensatz nach Gleichung

4.4. Für diesen Fit wurde der reziproke Gittervektor, der aus dem Beugungsbild zu diesem Reflex ermittelt wurde, verwendet, und deshalb konstant gehalten. Aus diesem Fit folgt eine Extinktionstiefe für den dünnen Wismutfilm von  $(68 \pm 2)$  nm. Die angepasste Kurve folgt dem Verlauf des Maximums gut, weist an den Flügeln aber Nebenmaxima auf die in den experimentellen Daten nicht derartig ausgeprägt sind. Bei diesem Fit wurde die Divergenz des Elektronenstrahls vernachlässigt, die noch einen zusätzlichen Veränderung des Anregungsfehler führt.

Zur Erklärung der Intensitätszunahme ist folgendes Szenario denkbar. Wenn die Intensität des beobachteten Reflexes einem Wert auf der Flanke dieser Intensitätskurve entspricht, dann besteht die Möglichkeit durch die Veränderung, die die Anregung bewirkt, die Beugungsbedingung besser zu erfüllen und somit an Intensität zu gewinnen. Wenn man sich die Intensität des Reflexes vor der Anregung als Punkt auf der Kurve vorstellt, würde dieser zunächst auf der Flanke sitzen. Durch eine Verkipfung und Ausdehnung des Filmes kann dieser dann nach oben wandern, wenn der Anregungsfehler kleiner wird. Der Reflex der ersterem im Beugungsbild gegenüber liegt, befindet vor der Anregung auf der anderen Flanke der kurve. Seine Intensität wird bei gleicher Veränderung durch die Anregung abnehmen, da für ihn die Beugungsbedingung weniger gut erfüllt wird und er daher die Kurve hinab wandert.

Damit dies Eintritt müssen die Verzerrungen durch die eingebrachte Energie ausreichen, um die Gitterebenen weit genug zu drehen. Dazu muss abgeschätzt werden, welche Winkel bei einer Ausdehnung des Gitters zu erwarten sind. Für eine Ausdehnung der Dicke des Wismuts entlang der z-Achse um  $\frac{\Delta L}{L} = 1\%$  kann die Neigung des Filmes relativ zum tragenden Netz in einer Masche bestimmt werden. Hierzu werden die die Filmdicke  $L = 15 \text{ nm}$  und die Größe der Masche  $l = 100 \text{ }\mu\text{m}$  benötigt. Der Neigungswinkel  $\alpha$  ist aus der trigonometrischen Beziehung zwischen den Beiden Längen ermittelbar. Diese Abschätzung des Einflusses der Filmausdehnung ergibt,

dass eine Ausdehnung, die mit 1% schon eine obere Grenze angibt, eine Neigung der Ebenen von  $0,09^\circ$  bewirkt. Aus der Messung folgt, dass, wenn eine Fehlneigung von etwa  $5^\circ$  besteht, eine Verkippung des Filmes von  $0,09^\circ$  eine Intensitätszunahme von  $\sim 0,1\%$  erforderlich ist.

Der in Abbildung 4.6 zu sehende Intensitätsanstieg beträgt 2%. Um diese Intensitätszunahme aus einer Drehung des Kristallgitters zu erhalten, muss der Drehwinkel etwa  $2^\circ$  betragen. Durch die optische Anregung treten zusätzlich noch weitere Effekte, wie die Veränderung der Gitterkonstanten, in Kraft, die eine Intensitätsänderung bewirken. Daher sind die  $2^\circ$  als Drehwinkel des Kristalls eine Abschätzung unter Berücksichtigung nur eines Effektes. Für eine vollständige Behandlung muss die komplette Deformation des Wismutfilmes in die Betrachtung eingehen. Die hier angebrachte Beschreibung liefert nur eine qualitative Erklärung des Anstiegs der Beugungsintensität. Voraussetzung für das Eintreten dieses Effektes ist eine Fehlstellung der Probennormalen zur Einfallrichtung der Elektronen bereits vor Beginn der zeitaufgelösten Messung.

Da die benötigte Drehung der Gitterebenen, um den gesehenen Effekt zu bewirken, etwa  $2^\circ$  beträgt, während eine Abschätzung dieser Drehung aufgrund einer Ausdehnung des Filmes etwa  $0,1^\circ$  liefert, kann der Signalanstieg nicht vollständig mit diesem Bild beschrieben werden.

#### 4.2.4 ISRS in der Intensitätsänderung

In Hinblick auf die Domänenstruktur und die Gitterverformung kann versucht werden, die Aspekte heraus zu greifen, die zu einer Identifikation einer Vorzugsbewegungsrichtung und ihrer Ursache führen. Im Besonderen geht es um die Bestimmung der Vorzugsbewegungsrichtung, die durch die impulsiv stimulierte Ramanstreuung verursacht werden kann. Hierzu wird zunächst versucht die Einflüsse der verschiedenen möglichen Faktoren zu trennen.

Bei jeder der durchgeführten zeitaufgelösten Messungen hat jeder der Reflexe eine bestimmte Intensität. Diese ist durch die Ausrichtung der Probe relativ zum Elektronenstrahl festgelegt. Je nachdem wie sich der Anregungsfehler durch die eingetragene Energie für die spezifische Beugungsordnung nun verändert, wird die Intensität des Reflexes durch die neue Position auf der Kurve festgelegt. Verringert sich der Anregungsfehler, so wird die Laue-Bedingung besser erfüllt und die Intensität des Reflexes wächst. Wenn nun die Effekte, die zu einer Intensitätsabnahme führen kleiner sind als der Intensitätsgewinn, wird die Intensität des entsprechenden Reflexes zunehmen.

Die anfängliche Verkippung oder Inhomogenität des Filmes führt zu einer nicht optimalen Anpassung an die Beugungsbedingung. Die Netzebenen werden durch die Anregung derartig verdreht, dass die Laue-Bedingung für Reflexe auf einer Seite der Fehlanpassungsachse besser erfüllt wird, während sich die Erfüllung für die Reflexe auf der anderen Seite der Achse verschlechtert. So mit gewinnt die eine Beugungsordnung an Intensität, während die andere zusätzliche Intensität verliert.

Anhand der Position der größten Intensitätszunahme kann die Achse der Fehlneigung des Filmes bestimmt werden. Diese ist senkrecht zur Verbindung des entsprechenden Reflexes und dem zentralen Maximum und verläuft durch Letzteres. Unter diesen Voraussetzungen kann durch Bilden des Mittelwertes der Intensitäten zweier Reflexe rechts und links dieser Achse der Effekt durch die vorgegebene Fehlneigung teilweise ausgeglichen werden. Die Reflexe, über die der Mittelwert zu bilden ist, liegen einander in Bezug auf die Achse der Fehlneigung gegenüber. Nach dieser Mittelung sind die Intensitätsabnahmen der Reflexe gleich groß. Daher werden sich mit dieser Methode immer zur Fehlneigungsachse symmetrische Muster ausbilden.

Ein Versuch wurde für die Intensitätsänderungen der Reflexe der Messung mit 45°-polarisierten Anregungsimpulsen durchgeführt. Die Achse der Fehlneigung verläuft durch die Reflexe 1 und 7. In Abbildung 4.9 ist das Ergebnis dieser Korrektur zu

sehen. Man erkennt sehr schön die eindeutige achtförmige Verteilung der Intensitätsabnahmen, wie sie bei Vorliegen einer Vorzugsrichtung der atomaren Bewegung erwartet werden würde.

Diese Erklärung ist stark vereinfacht. Die Auswirkung hängt sehr stark von einer Reihe von Faktoren ab, wie dem Profil und der Lage des Pumpstrahls und mit Schwankungen der Elektronenanzahl pro Impuls durch den Laser. Eine genauere Untersuchung kann auf der Basis einer Analyse des Strainprofiles, das durch den anregenden Laser im Wismut erzeugt wird, durchgeführt werden. In dieser Arbeit soll lediglich eine phänomenologische Erklärung gegeben werden.

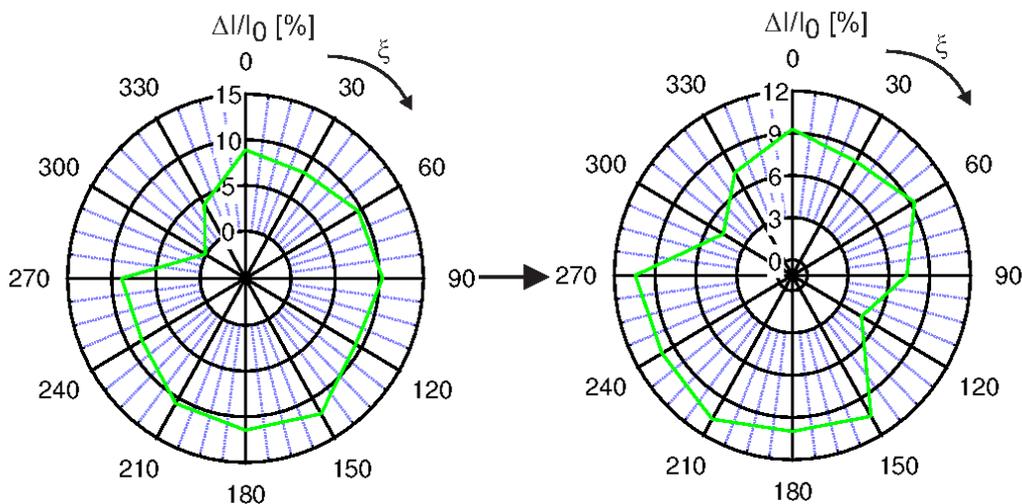


Abbildung 4.9: Der Linke Graph zeigt die Intensitätsänderung, wie sie sich aus dem Experiment mit  $45^\circ$  Polarisierten Anregungsimpulsen ergibt. In dem rechten Diagram sind die zur Achse 1-7 gemittelten Intensitätsänderungen aufgetragen.

Mit diesem Wissen können nun die Messdaten der vorgestellten Messreihe in Abbildung 4.3 betrachtet werden. Die Bestimmung der Vorzugsbewegungsrichtung erfolgt

hierbei durch den Vergleich der Intensitätsänderungen der unterschiedlichen Reflexe.

Hierzu werden die Reflexe 3 und 1 der zu Beginn dieses Kapitels vorgestellten Messreihe näher betrachtet. Der maximale Unterschied in den Intensitätsminima sollte, nach der in Abschnitt 2.2.3 vorgestellten theoretischen Überlegung des Einflusses einer Vorzugsbewegungsrichtung, bei Reflexen zu normalen reziproken Gittervektoren zu sehen sein. Wie in Abbildung 4.10 zu sehen ist, besteht zwischen den Reflexen 3 und 1 bereits ein deutlicher Unterschied in der minimalen Intensität. Aufgrund dieser Differenz kann geschlossen werden, dass in Richtung des zu 3 gehörigen Gittervektors ein bevorzugte Bewegung im Gitter stattfindet.

Aus der beschriebenen Kraftgleichung folgt, dass die Richtung der atomaren Bewegung entlang eben dieser Achse stattfindet, wenn zur Anregung des Wismuts s-polarisierte Impulse verwendet werden. Hierfür muss allerdings berücksichtigt werden, dass in den Experimenten auch das elektrische Feld zur s-Polarisation eine z-Komponente besitzt, die die Richtung der Kraft beeinflusst. Das sich in der gezeigten Darstellung der Intensitätsänderungen aller Reflexe nicht das erwartete achtförmige Muster ausbildet, kann zum Teil mit der Domänenstruktur und der Verformung des Filmes erklärt werden. Die Auswirkung der Gitterdeformation erzeugt eine zusätzliche Anisotropie in fast die gleiche Richtung. Deswegen ist es nicht möglich die beiden Effekte voneinander zu trennen. Mit dem zuvor beschriebenen Verfahren zur Kompensation der Intensitätsanstiege ist es nur möglich die Auswirkungen der Effekte zutrennen, wenn entweder die Achsen der Fehlneigung und der Vorzugsbewegung übereinstimmen oder aber um  $90^\circ$  versetzt sind. Bei einem anderen Winkel zwischen den Achsen verliert sich bei der Mittelwertbildung zu der Fehlneigungsachse die Information über die Richtung der atomaren Bewegung, da dem Bild der Intensitätsabnahmen durch die Korrektur eine Symmetrieachse auferlegt wird. Diese dominiert die sich ergebende korrigierte Verteilung der Intensitätsabnahmen.

Aus diesem Grund ist es nicht sinnvoll die erhaltenen Verteilungen der Intensitätsabnahmen mit diesem Verfahren zu korrigieren, um die Vorzugsbewegungsrichtung

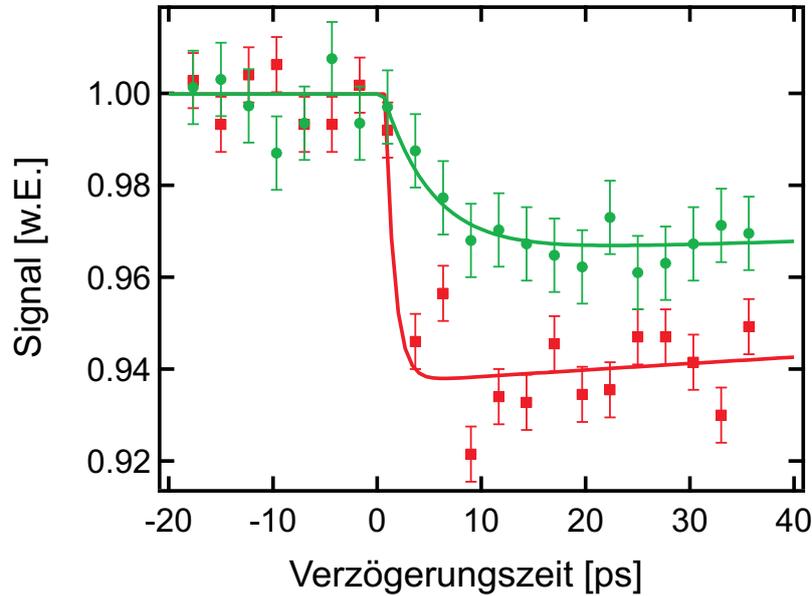


Abbildung 4.10: Vergleich der zeitlichen Entwicklung von den Reflexen 3 (rot) und 1 (grün) der bereits vorgestellten Messreihe mit  $s$ -polarisiertem Anregungsimpuls.

zu ermitteln.

Wenn die Ursache für diese Intensitätsabnahme des Reflexes 3 in Abbildung 4.10 die Anregung einer polarisierten  $E_g$ -Mode ist, so sollte sich die Schwingungsrichtung der Atome bei einer Änderung der Polarisationsrichtung des anregenden Laserimpulses drehen. Die Größe des Drehwinkels bzw. die neue Bewegungsrichtung der Atome wird dabei über die in Abschnitt 2.2.3 eingeführte Kraft bestimmt. Es ist bei der Ermittlung dieser zu beachten, dass der Laserimpuls unter einem Winkel von  $40^\circ$  auf dem Film auftreffen und daher auch eine Feldkomponente in  $z$ -Richtung besitzen, wenn der Polarisationswinkel nicht  $0^\circ$  ist.

Um die Abhängigkeit der Bewegungsrichtung von der Polarisation des Laserimpulses zu testen, wurde eben diese gedreht.

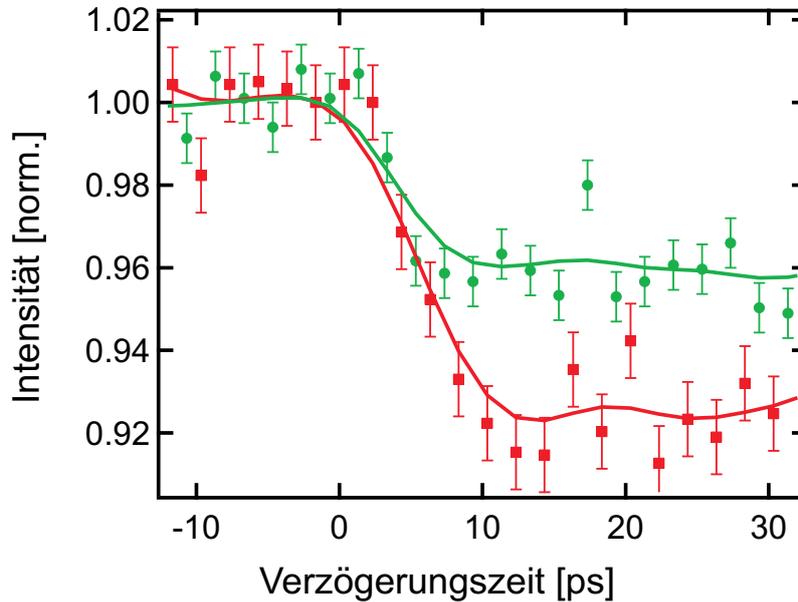


Abbildung 4.11: Zeitliche Entwicklung der Intensität der Reflexe 2 (rot) und 11 (grün) bei einer Anregungsfluenz von  $2,8 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$  der  $45^\circ$  polarisierten Laserimpulse. Reflex 2 zeigt eine größere Intensitätsänderung als Reflex 11. Der Reflex 2 zeigt eine größere Intensitätsabnahme als der Reflex 11, daher wird die Richtung des Reflexes 2 als Bewegungsrichtung der Atome in Betracht gezogen.

In Abbildung 4.11 sind die Profile der Reflexe 2 und 11 der durchgeführten Messung bei einer Polarisationsrichtung von  $45^\circ$  und einer Anregungsfluenz von  $2,8 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$  dargestellt. Bei dieser Anregungspolarisation zeigt der Reflex 2 eindeutig die größere Intensitätsabnahme im Vergleich mit dem Reflex 11.

Zum Vergleich der Messungen mit s- und  $45^\circ$ -Polarisation kann das Polardiagramm in Abbildung 4.4 angesehen werden. Die Ausrichtung der Struktur, die die Intensitätsabnahmen in diesem zeigen, verändert sich beim Wechsel der Polarisation des anregenden Impulses. Diese Drehung der Vorzugsbewegungsrichtung beträgt  $\sim 30^\circ$ , was dem Winkel zwischen Reflexen 2 und 3 entspricht, die als Richtungen der Bewegung diskutiert wurden. Es hat sich also eine Verlagerung der Schwingungsrichtung durch Veränderung der Polarisationsrichtung ergeben. Dies ist ein Zeichen dafür,

dass es bei dem Mechanismus der Anregung der geordneten atomaren Schwingung um stimulierte Ramanstreuung handeln könnte.

Durch die Tatsache, dass die Vorzugsrichtung von der Polarisationsrichtung des Anregungsimpulses abhängig ist, kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass es sich hier um ISRS als Anregungsmechanismus handelt.

Ein weiterer Aspekt der Anregung von optischen Phononen über die impulsive Ramanstreuung ist die Relaxationszeit. Die meisten optischen Messungen haben eine Relaxationszeit der optischen Phononen nur von einigen Pikosekunden berichtet.

### 4.3 Dephasierung und Depopulation

Bei der Relaxationszeit muss man zwischen Depopulation und Dephasierung unterscheiden. Für den Zerfallsprozess des optischen Phonons stehen vor allen zwei mögliche Wege zur Verfügung. Beide führen zu einem Verlust der Vorzugsbewegungsrichtung und bewirken dadurch ein Abklingen der anisotropen Intensitätsänderung. Zum einen können sie unter Impuls- und Energieerhaltung in akustische Phononen zerfallen. Dieser Prozess entspricht einer Depopulation des optischen Zweiges. Zum anderen können zwei optische Phononen in zwei andere optische Phononen zerfallen. Dabei ändert sich die Population des optischen Zweiges nicht, aber die Phasen der verschiedenen optischen Phononmoden ist nicht definiert, sondern statistisch verteilt. Dieser Vorgang ist die Dephasierung.

Mit Reflektivitätsmessungen sind die Lebensdauer der optischen Phononen in dem Bereich von wenigen Pikosekunden gemessen worden (Dephasierungsrate bei 8 K:  $\sim 0,06/\text{ps}$  [9]). Diese direkt gemessenen Lebensdauern stimmen überein mit der aus der Ramanlinienbreite abgeschätzten Lebensdauern.

Die Gitter-Deformation dagegen zeigt ein sehr langsames zeitliches Relaxationsver-

halten mit Zeitkonstanten bis hin zu ns-Bereich. Die Erholung der Temperatur des Gitters nach der Aufheizung, wie sie mit dem Debye-Waller-Effekt beschrieben wird benötigt einige hundert Pikosekunden.

Neben der Analyse der Größe der vorhandenen Intensitätsänderungen kann auch die Zeitskala, auf der diese Änderungen eintreten, untersucht werden. Da die Zeit, die die Entwicklungen benötigen, von den verursachenden Effekten abhängen, können ihr zusätzliche Informationen über die Ursache der Intensitätsänderung entnommen werden.

In den vorangegangenen Messungen, die in Kapitel 3.2.4 vorgestellt werden, bleibt die Anisotropie über 30 ps bestehen. Um dies mit der Lebensdauer der optischen Phononen in Einklang zu bringen, muss der Relaxationsprozess bestimmte Bedingungen erfüllen. Denn nur wenn die Bewegungsrichtung bei der Relaxation erhalten bleibt, kann die Beobachtung erklärt werden.

Wenn die angeregten optischen Phononen in akustische zerfallen, wobei die Bewegungsrichtung beibehalten wird, so wäre die Anisotropie weiterhin vorhanden und polarisationsabhängig. Dieser Prozess entspricht einer Depopulation der angeregten Phononenmode. Damit dies Eintritt, müssen allerdings Phononenmoden im Wismut vorhanden sein, die die notwendigen Eigenschaften besitzen.

Die zweite Möglichkeit des Fortbestehens der Anisotropie, wäre ein Vier-Wellenprozess, bei dem zwei optische Phononen in zwei andere zerfallen. Letztere müssen die gleiche Schwingungsrichtung besitzen, haben aber unterschiedliche Impulse. Auf diese Weise würden sich die Phasenbeziehungen zwischen den einzelnen Basen des Kristalls ändern. Daher ist dies das Szenario der Dephasierung. Die Erholung der Beugungsintensität käme dann durch den Zerfall dieser in akustische Phononen zustande. Damit dies Eintritt muss die Wahrscheinlichkeit für den Vier-Phononen-Prozess größer sein als für den direkten Übergang in akustische Phononen.

In den Experimenten ist es Symmetrie bedingt nicht möglich, eine Änderung der atomaren Bewegung in normaler Richtung zur Beobachtungsebene, die der xy-Ebene

entspricht, zu verfolgen. Dementsprechend kann die Wiederkehr der Intensität auch durch die Anregung einer transversalen Bewegung erfolgen.

Zur Bestimmung der Zeitkonstanten wurden die Messdaten mit einer Funktion der folgenden Form gefittet

$$I(t) = I_0 + \Theta(t) \cdot (I_1 - I_0) \cdot (1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}}) \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}}, \quad (4.6)$$

wobei  $I_0$  die Intensität vor den Zeitnullpunkt,  $I_1$  den Extremwert der Intensität nach  $t = 0$ ,  $\tau_1$  die Zeitkonstante der Intensitätsabnahme und  $\tau_2$  die Zeitkonstante der anschließenden Intensitätszunahme auf die Intensität  $I_0$ . Diese Form ist eine erste Näherung, da sie den zeitlichen Verlauf der Relaxation mit nur einer Zeitkonstante nähert. Eine universellere Form müsste die Relaxation aller vorhandenen Effekte mit einer eigenen Zeitkonstante berücksichtigen. Daher wurde zur Bestimmung der Zeitkonstanten der im Folgenden gezeigten Intensitätsänderungen der Anpassungsbereich so gewählt, dass die dominierende Änderung auf nur einem Effekt beruht.

Ziel der experimentellen Arbeit ist die Bestimmung der Lebensdauer der Vorzugsbewegungsrichtung nach optischer Anregung. Dazu wird nun die Entwicklung der Reflexe 2 und 11, die in Abbildung 4.11 ebenfalls zusehen sind, bei längeren Zeiten betrachtet. Die beiden Reflexe, deren zeitlichen Verläufe in Abbildung 4.12 zusehen sind, verlieren ihre Intensität auf etwa derselben Zeitskala. Der Reflex 2 relaxiert mit einer Zeitkonstante von  $\tau_2 = (90 \pm 30)$  ps auf die Intensität die auch der Reflex 11 aufweist. In diesem Fit an die zeitliche Entwicklung der Intensität des Reflexes 2 ergab sich  $\tau_1 = (6 \pm 2)$  ps für die Intensitätsabnahme.

Im vorangehenden Kapitel wurde bereits aus dem Vergleich der Intensitätsänderungen geschlossen, dass eine bevorzugte Bewegung der Atome in Richtung des Reflexes 2 stattfindet. Die Relaxation seiner Intensität innerhalb des dargestellten Bereiches kann als Abklingen der atomare Bewegung in diese Richtung verstanden werden.

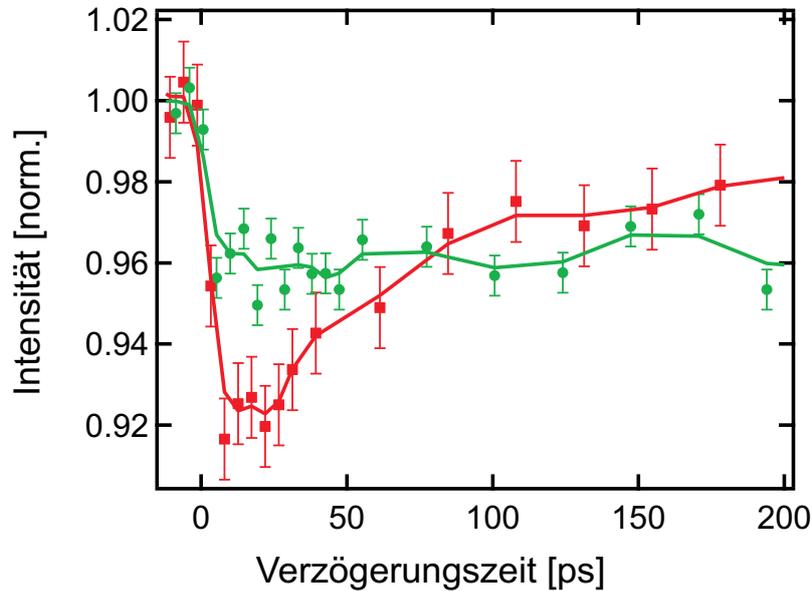


Abbildung 4.12: Zeitliche Entwicklung der Intensität der Reflexe 2 (rot) und 11 (grün) bei einer Anregungsfluenz von  $2,8 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$  der  $45^\circ$  polarisierten Laserimpulse. Der Reflex 2 erreicht mit einer Relaxationszeit von  $(90 \pm 30) \text{ ps}$  die Intensität des Reflexes 11. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass diese Abnahme durch induzierte Phononen bedingt ist.

Wenn diese Relaxation der Intensität mit dem Zerfall der angeregten bevorzugten Gitterbewegung zusammenhängt, so muss sich dieses Verhalten, ebenso wie die maximale Intensitätsabnahme, eine Polarisationsabhängigkeit aufweisen.

Die Kurven in Abbildung 4.13 zeigt den Verlauf der Beugungsintensität für p-polarisierte Anregung (rot) und für s-Polarisation (grün). In Abbildung 4.13 ist sehr gut zu erkennen, dass der Reflex 1 bei der Anregung mit p-polarisierten Laserimpulsen einen zusätzlichen Intensitätsverlust erfährt. Dieser kehrt auf einer Zeitskala von  $(40 \pm 14) \text{ ps}$  wieder. Anschließend verlaufen die beiden Signale näherungsweise auf dem gleichen Niveau.

Beide zeitlichen Intensitätsentwicklungen wurden mit der Gleichung 4.6 gefittet. In der Tabelle 4.2 sind die gefitteten Zeitkonstanten zu dieser Datenanpassung zusam-

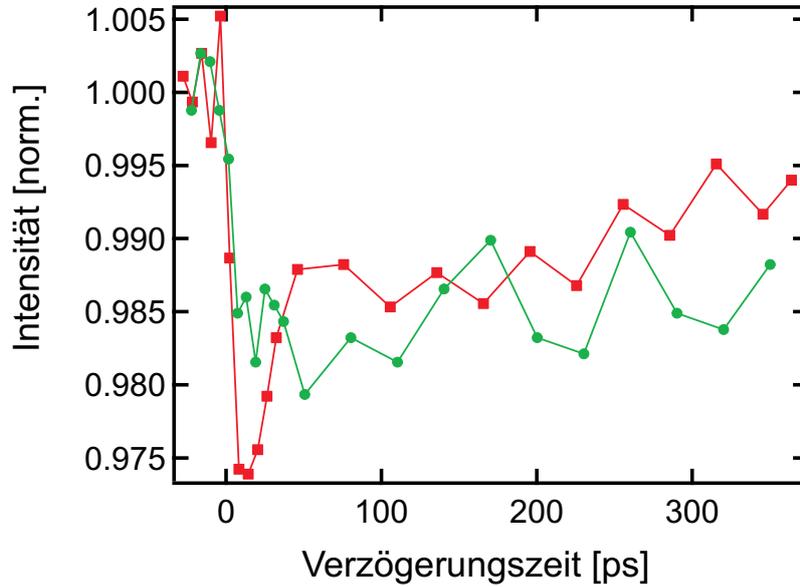


Abbildung 4.13: Zeitlichen Profile des Reflexes 1 bei einer Anregung von  $3 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$  mit s- (grün) und p- (rot) polarisiertem Laserimpulsen. Die Zeitkonstante der Relaxation bei p-Polarisation auf diesem Reflex beträgt  $(40 \pm 14)$  ps.

mengestellt.

Bei der Kurvenanpassung der p-polarisierten Daten wurde ein eingeschränktes Zei-

Polarisation	Farbe	$\tau_1$ [ps]	$\tau_2$ in [ps]
s	grün	$4 \pm 3$	$900 \pm 420$
p	rot	$6 \pm 4$	$40 \pm 14$

Tabelle 4.2: Zeitkonstanten aus dem Fit der zeitlichen Intensitätentwicklungen die in Abbildung 4.13 dargestellt sind.

tintervall gewählt, da die in Abbildung 4.13 zusehende Relaxation zur Beschreibung zweier Zeitkonstanten bedarf.

Aus dem Vergleich der zeitlichen Intensitäten kann unter Berücksichtigung der verschiedenen Polarisationsrichtungen die Richtung der Bewegung bei einer Anregung mit p-polarisierten Laserimpulsen bestimmt werden. Diese erfolgt in Richtung des Reflex 1.

Da sich die Intensität des Reflexes bei Anregung mit p-polarisierten Laserimpulsen nach einigen Pikosekunden angleicht, kann behauptet werden, dass in dieser Zeit die Vorzugsrichtung der Bewegung verloren geht. Die Relaxation der Intensität ist also polarisationsabhängig. Dies kann daran gesehen werden, dass eine solche nur für eine der beiden Polarisationsrichtungen an diesem spezielle Reflex zu sehen ist.

Wie die Messdaten zeigen, existiert auch eine Art Anisotropie in den Zeitskalen, auf denen die Intensitätsänderungen geschehen. Diese sind in dem Sinne mit der ISRS verbunden, dass eine Rückkehr der Intensität innerhalb von 100 ps bei Reflexen gefunden wurde, deren Intensitätsabnahme durch diesen Mechanismus mitbestimmt ist. Diese ist besonders deutlich im Vergleich eines Reflexes bei s- und p-Polarisation (Abbildung 4.13). Allerdings sind die Zeiten, in denen die Relaxation der Intensität geschieht, sehr lang im Vergleich zur erwarteten Lebensdauer der optischen Phononen.

Um die Frage nach den möglichen Übergängen der optischen Phononen zu betrachten, muss unter anderem die Phononendispersion des Wismuts angesehen werden. Diese ist in Abbildung 4.14 gezeigt. Die optischen Phononen, die durch die ISRS erzeugt werden, befinden sich am  $\Gamma$ -Punkt. Dies ist gleichbedeutend dazu, dass sie keinen Kristallimpuls ( $\mathbf{K}=0$ ) besitzen. Die eingezeichneten Arme der Phononendispersion zwischen dem  $\Gamma$ - und dem X-Punkt verlaufen in der xy-Ebene entlang der Binären-Achse (y-Richtung). In dieser Darstellung ist zu erkennen, dass sich zwar durch die Promotion von Elektronen ins Leitungsband die Dispersion der optischen Phononen ändert, aber sie am  $\Gamma$ -Punkt in einem Minimum bleiben. Ein möglicher Zerfall der optischen Mode ist in akustische Phononenmoden am Brillouin-Zonenrand. Als Brillouin-Zone wird die primitive Einheitszelle des reziproken Gitters bezeichnet. Moden am Zonenrand sind zum Beispiel die am X- und L-Punkt. Diese Prozess sind durch die schwarzen Pfeile in 4.14 angedeutet. Bei diesem Zerfall müs-

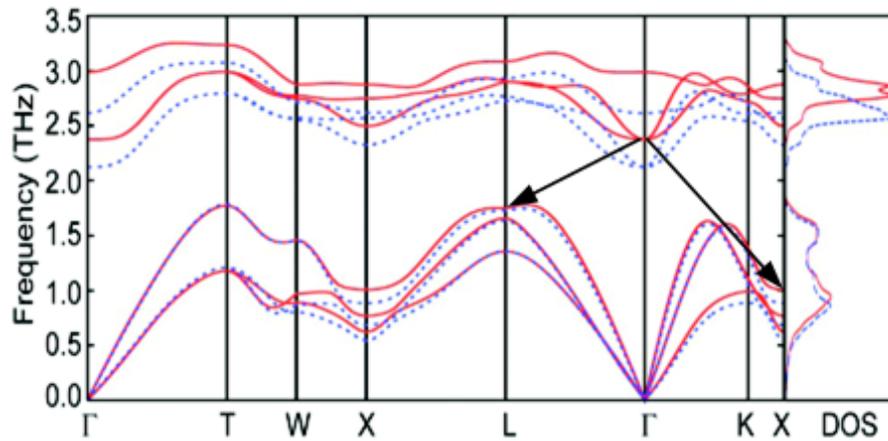


Abbildung 4.14: Gezeigt ist die Phononendispersion für Wismut [12]. Die rote (blaue) Kurven stellen die Phononendispersionen und die Zustandsdichte des Wismuts im Grundzustand (angeregter Zustand: 1% der Valenzelektronen im Leitungsband) dar. Die schwarzen Pfeile zeigen mögliche Zerfallsprozesse der optischen Moden am  $\Gamma$ -Punkt in akustische Moden am Zonenrand (L- und X-Punkt).

sen die Energie und der Impuls erhalten bleiben. Dies bedeutet das zwei akustische Phononen entstehen, die einen entgegengesetzten Impuls besitzen.

Um die Bewegungsrichtung beizubehalten, müssten die am  $\Gamma$ -Punkt angeregten optischen Phononen beim Zerfall in akustische Phononen ihre Bewegungsrichtung übertragen. Anhand der Phononendispersion kann aber keine Aussage über die Bewegungsrichtung, die mit der entsprechenden Mode verbunden ist, gemacht werden.

Die bisherige Diskussion zusammengefasst, zeigen die experimentellen Daten eine Anisotropie in der Intensitätsabnahme nach optischer Anregung. Diese ist von der Polarisation des anregenden elektrischen Feldes abhängig. Auf einer Zeitskala von weniger als 100 ps klingt diese Anisotropie der Intensitätsabnahme ab.

Die Ausprägung der Vorzugsbewegungsrichtung ist mit dem Konzept der impulsiv stimulierten Ramanstreuung in Bezug auf die Polarisationsabhängigkeit in Einklang

zubringen. Auch die Relaxation der Intensität spricht für die Anregung einer Bewegung, die einem Phonon zugeordnet werden kann. Allerdings bleibt die Frage, wie die angeregten Phononen unter Erhalt ihrer Richtung zerfallen.



# Kapitel 5

## Resümee

In der vorliegenden Diplomarbeit wurden zeitaufgelöste Transmissionselektronenbeugungsexperimente durchgeführt. Als Probe wurden Wismutfilme von 15 nm Dicke untersucht. Im Folgenden werden die Ergebnisse der durchgeführten Messungen zusammengefasst. Ebenfalls erfolgt ein Ausblick auf weitere interessante Forschungsziele.

Im Rahmen der experimentellen Arbeit wurde der Versuchsaufbau an der neuen Stelle aufgebaut und in Betrieb genommen. Für Messungen mit langen Verzögerungszeiten ( $\sim 300$  ps) ist die Stabilität der Strahllage des Lasers besonders wichtig, denn wenn sich die Strahllage während des Experimentes ändert, so ändert sich die tatsächliche Anregung der Probe, obwohl sich nominell die Energie der Laserpulse nicht verändert hat. Diese bedingt eine andere Anregung der Probe und beeinflusst dadurch das Messergebnis. So kann es zum Beispiel eine stetige Abnahme der Anregungsleistung zu einem dazu proportionalen Anstieg der Beugungsintensität führen, die nichts mit den Relaxationsprozessen im Wismut zu tun hat und diese sogar dominant überlagert. Um diese Artefakte auszuschließen wurde die Verzögerungsstrecke mit großer Sorgfalt ausgerichtet. Hierzu wurde die in 3.3.3 beschriebene Strategie verwendet und die erforderliche Stabilität der Strahllage von 14 - 30  $\mu\text{m}$  Verschiebung des Profils von  $\sim 1$  mm Durchmesser bei einer zeitlichen Verzögerung

von  $\sim 300$  ps erzielt.

Um diese Stabilität von den Schwankungen der Strahlage des Lasersystems zu entkoppeln, befindet eine aktive Strahlagestabilisierung zu Beginn des optischen Aufbaus. Diese stabilisiert sowohl den Anregeimpuls als auch die Position der dritten Harmonischen, sodass die Überlappung der beiden Impulse auf dem Wismutfilm während der gesamten Messzeit gewährleistet ist.

Nur mit diesen Vorkehrungen ist es möglich, die Daten mit einer Qualität zu erhalten, welche es ermöglichen, die zu untersuchenden schwachen Phänomene zu analysieren.

## 5.1 Experimentelle Befunde

In den Messungen sind Daten gewonnenen worden, die die These der Anregung kohärenter optischer Phononen der  $E_g$ -Mode in Wismut bekräftigen. So zeigen die Intensitätsänderungen in den Datensätzen die erwartete Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung der anregenden Laserimpulse. Die gemessenen Zeitintervalle bis hinzu 300 ps zeigen, dass die anisotrope Intensitätsabnahme weniger als 100 ps lebt.

Zu dem Effekt der angeregten Gitterschwingung mit Vorzugsrichtung ist noch eine weitere Asymmetrie in den Messungen aufgetaucht, die durch die Polarisation der Anregung nicht beeinflusst wird. Durch eine Veränderung der Erfüllung der Beugungsbedingung kann die mit dieser Form der Asymmetrie einhergehende Intensitätszunahme erklärt nicht vollständig werden. Um die Größenordnung der Winkeländerung zu bestimmen, die einen entscheidenden Beitrag zur Intensitätsänderung liefert, wurde eine Messung durchgeführt, bei der der Winkel zwischen Filmnormalen und Einfallrichtung der Elektronen variiert wurde. Diese Messung zeigt, dass Verkippungen im einstelligen  $^\circ$ -Bereich großen Einfluss auf die Beugungsintensität

---

haben. Die aus einer Ausdehnung des Wismutfilmes zuerwartende Netzebenenendrehung aber ist wesentlich kleiner.

## 5.2 Ausblick

Die Messungen dienten dem Zweck zu Klären, ob die in der Intensitätsabnahme beobachtete Anisotropie durch die Anregung einer atomaren Bewegung mit Vorzugsrichtung durch die ISRS zustande kommt. Bei der Analyse der Daten gab es zunächst einige Schwierigkeiten, die die Ermittlung der zur Bestätigung benötigten Parameter hemmten. Die Ursache dieser liegt in der Mannigfaltigkeit des Probenmaterials.

So verhält es sich ebenfalls mit der Lebensdauer der gefundenen Anisotropie in den Intensitätsänderungen. Dass die Anisotropie durch eine polarisationsabhängige Vorzugsbewegungsrichtung verursacht wird, konnte gezeigt werden. Eine Frage, die bleibt, ist, was passiert in der Relaxation der Intensitäten eigentlich. Weiter Experimente können durchgeführt werden, die zum Ziel haben zu erklären, um welche Art von Phononenzerfall es sich handelt. Herauszufinden, ob diese dephasieren oder die angeregten Moden depopulieren ist eine Weiterverfolgung wert. Auch ist unklar, ob die ermittelten Zeitkonstanten möglicher Weise ausschließlich Auskunft über die Polarisation der Phononen geben und was den Zerfall dieser hemmt.

Ein weiterer Aspekt, der die Verifikation erschwert, ist die Domänenstruktur des Wismuts. Dass diese einen Einfluss auf die Richtung der angeregten Phononen hat, wurde angesprochen. Aber wie koppeln die Beiträge der einzelnen Domänen aneinander? Es bleibt die Aufgabe bestehen, die Richtung der atomaren Bewegung aus dem Formalismus des vermuteten Anregungsmechanismus zu entwickeln. Dies müsste unter Berücksichtigung der Domänen geschehen.

In den Experimenten wurde noch eine weitere interessante Entdeckung gemacht. Es zeigte sich eine Intensitätszunahme, die versucht wurde in erster Näherung mit einer Verkipfung der Kristallebenen zu erklären. Da in dieser Arbeit nur eine Abschätzung des zu erwartenden Effektes gemacht wurde, ist der Einfluss eines Verzerungsfeld ("Strainfield") auf die Intensitätsänderung ein möglicher weiterer Schritt. Die Analyse eines solchen, um den Einfluss dieses auf die Experimente zu lernen, ist eine weitere lohnende Aufgabe, die möglicherweise die Ursache für die großen Intensitätszunahmen in den Experimenten aufdecken könnte.

Wismut zeigt in den verwendeten Filmen eine Vielfalt von Effekten, die nicht unmittelbar zu trennen sind. So wird die Bestimmung der Schwingungsrichtung der Phononenmode durch die Struktur des Filmes bestimmt. Daher ist die Reproduktion bestimmter Ergebnisse mit einer neuen Probe mit zahlreichen Freiheitsgraden verbunden, die nicht bewusst verändert werden können. Um die Möglichkeit der Analyse von Gitterschwingungen mit Hilfe der Elektronenbeugung zu demonstrieren und auszunutzen, sind andere Materialien besser geeignet. So könnten die Messungen an Siliziumfilmen vorgenommen werden. Dieses hat ebenfalls ramanaktive optische Phononenmoden. Bei der Anregung durch Laserimpulse mit einer zentralen Wellenlänge von 800 nm könnte man sehr selektiv nur diese Schwingung erzeugen und ihren Zerfall studieren, da Silizium diese nicht direkt von Elektronen werden absorbiert.

Mit einer zusätzlichen Verbesserung der Zeitauflösung in den Beugungsexperimenten kann die Möglichkeit geschaffen werden, auch die Frequenz der angeregten Schwingung zu ermitteln.

## Danke!

Für die zielstrebige, gute und intensive wissenschaftliche Betreuung möchte ich Dr. Ping Zhou und Prof. em. Dr. Dietrich von der Linde danken. Mein Danke gilt ebenfalls Dr. Manuel Ligges, der mich gewissenhaft in das Experiment und die wissenschaftliche Welt einführte.

An Thomas Payer und Dr. Frank J. Meyer-zu Heringdorf geht mein Dank für die Herstellung der verwendeten Wismutfilme. Ebenfalls möchte ich Simon Sindermann für die SEM-Aufnahmen des Wismutfilmes danken.

Des Weiteren danke ich für die Diskussionen, Ideen und technische Unterstützung allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Bovensiepen der Universität Duisburg-Essen, in deren Mitte ich lernen und arbeiten durfte.

An dieser Stelle will ich mich besonders bei meinen Eltern, Ursula Streubühr und Michael Bodden-Streubühr, und meiner Schwester, Nora Streubühr, so wie meinen Freunden für ihr Mitwirken und ihre Unterstützung in allen Lagen bis zur letzten Sekunde bedanken.



# Literaturverzeichnis

- [1] I. Rajkovic. Electron-Phonon energy transfer in Bi observed by time resolved electron diffraction. In P. Corkum, K. Nelson, E. Riedle, R. Schoenlein, and S. De Silvestri, editors, *Ultrafast Phenomena XVI*, volume 92 of *Springer Series in Chemical Physics*, page 110. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009.
- [2] M. Ligges. Observation of ultrafast lattice heating using time resolved electron diffraction. *Appl. Phys. Letters*, 94:101910, 2009.
- [3] M. Ligges. *Untersuchung der schnellen Gitteraufheizung in dünnen (Halb-Metallfilmen mit Hilfe zeitaufgelöster Elektronenbeugung*. PhD thesis, Universität Duisburg-Essen, 2009.
- [4] I. Rajkovic. *Ultrafast Elektron Diffraction Studies of Optically Excited Thin Bismuth Films*. PhD thesis, Universität Duisburg-Essen, 2008.
- [5] D.B. Williams. *Transmission Electron Microscopy : A Textbook for Materials Science*. Plenum Press, New York and London, 1996.
- [6] T. Garl. *Ultrafast Dynamics of Coherent Optical Phonons*. PhD thesis, -, -.
- [7] G.A. Garrett. Coherent THz Phonons Driven by Light Pulses and the Sb Problem: What is the Mechanism? *Phys. Rev. Lett.*, 77(17):3661–3664, 1996.
- [8] M. Kammler. Low electron diffraction of epitaxially growth of bismuth on Si(111) membranes. *Surf. Science.*, 576:56–60, 2005.

- [9] K. Ishioka. Temperature dependence of coherent  $A_{1g}$  and  $E_g$  phonons bismuth. *J. Appl. Phys.*, 100:093501, 2006.
- [10] Th. Payer. Ultrathin epitaxially grown bismuth (111) membranes. *Appl. Phys. Letters*, 93(093102), 2008.
- [11] M. Harb. Excitation of longitudinal and transverse coherent acoustic phonons in nanometer free-standing films of (001) Si. *Phys. Rev. B*, 79(094301), 2009.
- [12] É. D. Murray. Phonon dispersion relation and softening in photoexcited bismuth from first principles. *Phys. Rev. B*, 75:184301, 2007.
- [13] B.J. Siwick. *Femtosecond elektron Diffraction studies of strongly-driven structural phase Transition*. PhD thesis, University of Toronto, 2004.
- [14] W. Demtröder. *Experimentalphysik 3 : Atome, Moleküle und Festkörper, 4. Aufl.* Springer, Heidelberg, 2010.
- [15] G.R. Anstis. Investigation of amorphous materials by electron diffraction - The effects of multiple scattering. *Ultramicrosc.*, 26:65–70, 1988.
- [16] H. Kuzmany. *Festkörperspektroskopie : eine Einführung*. Springer, Heidelberg, 1989.
- [17] R. Merlin. Generating coherent THz phonons with light pulses. *Solid State Communications*, 102(2-3):207–220, 1997.
- [18] Y.R. Shen. *The Principles of Nonlinear Optics*. Jonh Wiley & Sons, Inc., 1984.
- [19] Ch. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Jonh Wiley & Sons, Inc., 4 edition, 1971.
- [20] H. Park. Optical Control of Coherent Lattice Motions probed by Femtosecond Electron Diffraction. *J. Phys. Chem. B Letters*, 109:13854–13856, 2005.

- 
- [21] H. Park. Direct an real-time probing of both coherent and thermal lattice motions. *Solid State Communications*, 136:559–563, 2005.
- [22] H. Park. Mechanism of coherent acoustic phonon generation under nonequilibrium conditions. *Phys. Rev. B*, 72:100301(R), 2005.
- [23] H. Hashimoto. Study of Thin Crystalline Films by Universal Elektron Diffraction Mircroscope. *Journal of the Physical Society of Japan*, 9(2):150–161, 1954.
- [24] T. Garl. Birth and decay of coherent optical phonons in femtosecond-laser-excited bismuth. *Phys. Rev. B*, 78.
- [25] D. von der Linde. Raman Scattering from Nonequilibrium LO Phonons with Picosecond Resolution. *Phys. Rev. Let.*, 44(23):1505–1508, 1980.
- [26] S.L. Johnson. Nanoscale Depth-Resolved Coherent Femtosecond Motion in Laser-Excited Bismuth. *Phys. Rev. Let.*, 100:155501, 2008.
- [27] H. Park. Direct measurement of transient electric fields induced by ultrafast pulsed laser irradiation of silicon. *Appl. Phys. Letters*, 94:251103, 2009.
- [28] J.Ch. Williamson. Ultrafast electron diffraction. Velocity mismatch and temporal resolution in crossed-beam experiments. *Chem. Phys. Letters*, 209(1,2):10–16, 1993.
- [29] R. Srinivasan. Ultrafast Electron Diffraction (UED) A new development for the 4D determination of transient molecular structures. Review, *Helvetica Chemica Acta*, 2003.
- [30] P. Baum. Breaking resolution limits in ultrafast electron diffraction and microscopy. *PNAS*, 103(44):16105–16110, 2006.
- [31] D. Yang. 4D Electron Diffraction Reveals Correlated Unidirectional Behavior in Zinc Oxide Nanowires. *Science*, 321:1660, 2008.

- [32] A. Yurtsever. 4D Nanoscale Diffraction Observed by Convergent-Beam Ultrafast Electron Microscopy. *Science*, 326, 2009.
- [33] P. Baum. 4D Visualization of Transitional Structures in Phase Transformations by Electron Diffraction. *Science*, 318:788, 2007.
- [34] A. Zewail. Four-Dimensional Electron Microscopy. *Science*, 328:187–193, 2010.
- [35] B.J. Siwick. Ultrafast electron optics: Propagation dynamics of femtosecond electron packets. *J. Appl. Phys.*, 92(3):1643–1648, 2002.
- [36] B.J. Siwick. An Atomic-Level View of Melting Using Femtosecond Electron Diffraction. *Science*, 302, 2003.
- [37] J.R. Dwyer. Femtosecond electron diffraction: 'making a molecular movie'. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 324:741–778, 2006.
- [38] M. Harb. Carrier Relaxation and Lattice Heating Dynamics in Silicon Revealed by Femtosecond Electron Diffraction. *J. Phys. Chem. B*, 110(50):25308–25313, 2006.
- [39] M. Harb. Electronical Driven Structure Changes in Silicon Captured by Femtosecond Electron Diffraction. *Phys. Rev. Letters*, 100:155504, 2008.
- [40] R. Ernstofer. The Formation of Warm Dense Matter: Experimental Evidence for Electronic Bond Hardening in Gold. *Science*, 323:1033, 2009.
- [41] H. Boersch. Temperaturabhängigkeit der Transparenz dünner Schichten für schnelle Elektronen. *Zeitschrift für Physik*, 180:407–414, 1964.
- [42] W. Glaeser. Temperature Dependence of Dynamical Electron Diffraction Intensities of Polycrystalline Foils. *J. Appl. Phys.*, 37(12):4303–4308, 1966.
- [43] S. Williamson. Time-Resolved Laser-Induced Phase Transformation in Aluminium. *Phys. Rev. Letters*, 52(26):2364–2367, 1984.

- [44] D. Fausti. Ultrafast photoinduced structure phase transition in antimony single crystals. *Phys. Rev. B*, 80:161207(R), 2009.