UNIVERSITÄT POTSDAM

BACHELORARBEIT

Messung optischer Phononen in Bismut mittels zeitaufgelöster Röntgenbeugung

Autor:

Nils VOLKERS

Erstgutachter :

Prof. Dr. Matias BARGHEER

Zweitgutachter :

Prof. Dr. Markus GÜHR

Betreuer :

Steffen P. ZEUSCHNER

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät
Institut für Physik und Astronomie

15. Juli 2021

Kurzfassung

In dieser Arbeit untersuche ich optische Phononen in Bismut. Ich verwende das Prinzip der zeitaufgelösten Röntgenbeugung mit einer ultraschnellen Plasma-Röntgenquelle, um in einer durch Femtosekundenlaserpulse angeregten kristallinen (111)-orientierten 50nm dicken Bismutschicht die optische A_{1g}-Phononmode zu messen. Die Anregung moduliert den Strukturfaktor der Beugungsreflexe und führt somit zu einer messbaren Änderung der Beugungsintensität.

Zum einen zeige ich, dass die Frequenz der Phononenmode mit steigender Anregungsfluenz abnimmt, was mit dem bekannten Modell der Bindungsaufweichung (bond softening) übereinstimmt. Zum anderen zeige ich, dass die initiale Abnahme des Strukturfaktors des (111)-Reflex sowie die Oszillationsamplitude mit steigender Anregefluenz zunimmt, was gemeinhin durch die verstärkte Rückbildung der Peierls-Instabilität in Bismut erklärt werden kann.
Durch die Untersuchung des (222)-Beugungsreflex gelingt es mir, zu zeigen, dass der Debye-Waller-Effekt erst nach dem Abklingen der kohärenten Phononenoszillation signifikant wird. Das Gleiche gilt für die Ausdehnung des Gitters, was erst nach einigen Pikosekunden beginnt. Außerdem verbesserte ich die zeitliche Auflösung der Plasma-Röntgenquelle (PXS) der UDKM Arbeitsgruppe durch eine Verkleinerung des Nicht-Kollinearitätswinkels zwischen Anrege- und Abfragepuls. Der bisher standardmäßige Nicht-Kollinearitätswinkel von 20° führt zu einer systematischen Unsicherheit von ungefähr $600\,$fs. Ich zeige, dass durch diese Modifikation eine für das Messen von optischen Phononen in Bismut hinreichede Zeitauflösung möglich wird.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung

1.1 Struktur dieser Arbeit

Um die Struktur dieser Arbeit zu vermitteln, möchte ich zunächst einen kurzen stichpunktartigen Überblick über den Aufbau und die Gliederung dieser Arbeit geben:

- In der Einleitung thematisiere ich die Motivation für das durchgeführte Experiment, nenne die Ziele dieser Arbeit und gebe außerdem einen Überblick über die relevante Literatur und bereits bestehende Publikationen, die sich mit diesem Thema befasst hatten.
- In Kapitel 2 **Optische Phononen in Bismut** präsentiere und diskutiere ich meine Messungen der Beugungsintensität von Bismut-Braggreflexen, in denen optische Phononen zu erkennen sind, erläutere den verwendeten Versuchsaufbau und verweise auf den theoretischen Hintergrund sowie die in der Einleitung genannten Publikationen.
- In Kapitel 3 **Zeitliche Auflösung des experimentellen Aufbaus** beschreibe ich die für die Zeitauflösung relevanten Faktoren der Pulslänge und Strahlgeometrie und diskutiere eigene Modifikationen am Versuchsaufbau anhand meiner Messungen.
- Kapitel 4 **Zusammenfassung und Ausblick** fasst alle gesammelten Erkenntnisse zusammen und bewertet diese im Kontext der in der Einleitung präsentierten Ziele meiner Arbeit. Außerdem erläutere ich hier mögliche Ideen für noch ausstehende Untersuchungen, die den Rahmen dieser Arbeit überschreiten würden.

1.2 Motivation

Die zeitaufgelöste Röntgenbeugung ist ein mächtiges Werkzeug zur Untersuchung von Gitterdynamiken auf kleinsten Abständen und Zeitskalen. Erst recht die Röntgenlichterzeugung mittels Plasmaerzeugung durch Femtosekunden-Laserpulse ermöglicht Röntgenpulsdauern der Größenordnung von Femtosekunden[1][2]. Damit lassen sich ultraschnelle atomare Bewegungen in Gitterstrukturen vermessen, was verglichen mit anderen Röntgenquellen wie FEL's (Freie Elektronen Laser) oder Synchrotronen mit einem kostengünstigen Aufbau in Labor-Umgebung möglich ist. Dabei kann man Rückschlüsse auf interatomare Bindungen, Elektronen-Gitter-Kopplungen und mehr ziehen[2]. Mit unserem Versuchsaufbau wurden bisher Dynamiken und Verformungen in Kristallgittern wie zum Beispiel Übergitteroszillationen [3][4], negative wärmebedingte Expansion in einer Multischichtprobe [5] oder auch Magnetostriktion in ferromagnetischen Proben [6] gemessen und untersucht. Diese Dynamiken geschehen auf Zeitskalen von einigen Pikosekunden bis Nanosekunden. Optische Phononen in Bismut mit diesem Versuchsaufbau zu vermessen, benötigt eine zeitliche Auflösung im Sub-Pikosekunden-Bereich. Dynamiken auf dieser Zeitskala wurden bisher noch nicht an unserem Versuchsaufbau gemessen, jedoch aber an vergleichbaren Aufbauten [7][8][9].
Ich werde dazu optische Phononen in Bismut anregen und mittels Röntgenbeugung zeitaufgelöst messen. Desweiteren werde ich Messungen bei unterschiedlichen Anregungsfluenzen durchführen, um fluenzabhängige Eigenschaften wie die Schwingungs-Amplitude und -Frequenz zu untersuchen und mit den aus Literatur und Publikationen bestehenden Erkenntnissen zu vergleichen.
Außerdem soll anhand dieser Messungen die zeitliche Auflösung unseres Aufbaus diskutiert und möglicherweise verbessert werden.

Für diese Messungen und Charakterisierung meines Aufbaus verwende ich Bismut, da es sich aufgrund intensiver Untersuchungen und Beschreibung in bereits publizierten Arbeiten gut dafür eignet. Darüber hinaus weist Bismut bestimmte Charakteristika auf, die es ermöglichen, optische Phononen in einer Intensitätsmodulation eines Röntgenbeugungsreflex' an den Gitterebenen der Probe mit unserem Versuchsaufbau zuverlässig zu messen. Die verhältnismäßig große Masse der Bismutatome führt zum Einen zu einem großen Atomformfaktor, wodurch sich eine hohe Röntgenreflektivität ergibt [10], und zum Anderen zu einer für optische Phononen verhältnismäßig niedrigen und damit messbaren Frequenz[7].

1.3 Überblick über relevante Literatur

Der folgende Abschnitt fasst die für meine Arbeit relevanten Erkenntnisse aus den verwendeten wissenschaftlichen Publikationen kurz zusammen. Nähere Beschreibungen der physikalischen Prinzipien folgen jeweils in den dafür direkt relevanten Abschnitten dieser Arbeit.

Optische Phononen in Bismut

Die Messungen optischer Phononen in Bismut diskutiere ich anhand bereits durchgeführter Experimente. Dafür verwende ich bezüglich des direkten Vergleichs die folgenden Publikationen:

Sokolowski-Tinten et al. [7][11] führen ganz ähnlich wie ich mit einer Femtosekundenlaser getriebenen Plasma-Röntgenquelle zeitaufgelöste Röntgenbeugung durch. Untersucht wird hier die zeitliche Dynamik der Intensität bei Beugung an einem (111)- und (222)-Reflex einer 50nm dicken kristallinen Bismutschicht (siehe Abbildungen 1.1 und 1.2). Diskutiert wird, wie eine displazive Anregung zu einer Verschiebung der Ruhelage und folgend zu einer Oszillation der Bismutatome führt. Dies wird mit einer durch den Strukturfaktor des Beugungsreflex' bedingte Modulation der Beugungsintensität nachgewiesen. Außerdem demonstrieren sie mittels Beugung an einer 15nm-Schicht die Elektron-Phonon-Kopplung in Bismut und inwiefern dies zu einer verzögerten Ausdehnung des Gitters beiträgt.

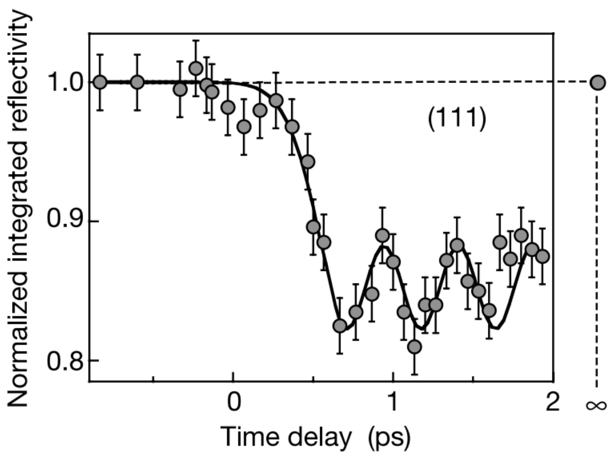

Abbildung 1.1: Dargestellt wird hier die normalisierte integrierte Reflektivität des Röntgenlichts an der (111)-Gitterebenenschar von Bismut in Abhängigkeit der zeitlichen Verzögerung zwischen Anrege- und Abfragepuls. Der Intensitätsverlust ist auf die Reduzierung des Strukturfaktors aufgrund der Rückbildung der Peierls-Instabilität durch die optische Anregung zurückzuführen. Diese Verschiebung ist eine displazive Verschiebung der Bismutatome und führt zu einer Oszillation. Diese Grafik entstammt den Messungen von *Sokolowski-Tinten et al.*[7].

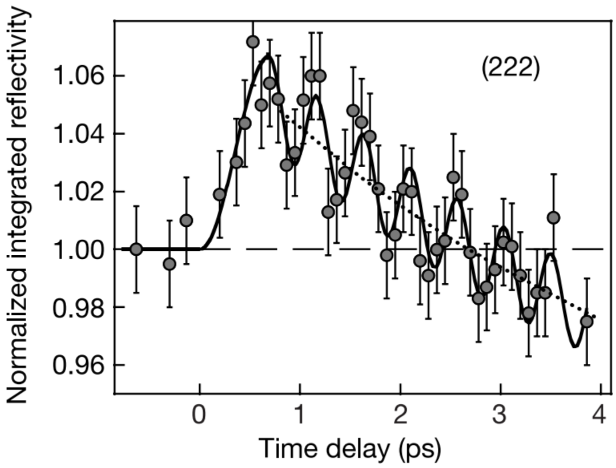

Abbildung 1.2: Dargestellt wird hier die normalisierte integrierte Reflektivität der Röntgenintensität an der (222)-Gitterebenenschar von Bismut in Abhängigkeit der zeitlichen Verzögerung zwischen Anrege- und Abfragepuls. Hier führt die Reduzierung der Peierls-Instabilität zu einer Zunahme des Strukturfaktors und folglich auch der Beugungsintensität. Die Abnahme der Röntgenintensität ist bedingt durch sowohl das erneute Ausbilden der Peierls-Instabilität als auch den Debye-Waller-Effekt. Diese Grafik entstammt den Messungen von *Sokolowski-Tinten et al.* [7].

Fritz et al. führen ebenfalls zeitaufgelöste Röntgenbeugung an einer 50nm dicken Bismutschicht durch und demonstrieren mit einer Messserie bei unterschiedlichen Anregungsfluenzen (Abbildung 1.3) eine Aufweichung der interatomaren Bindung, womit eine Frequenzabnahme des oszillierenden optischen Phonons einhergeht [9].

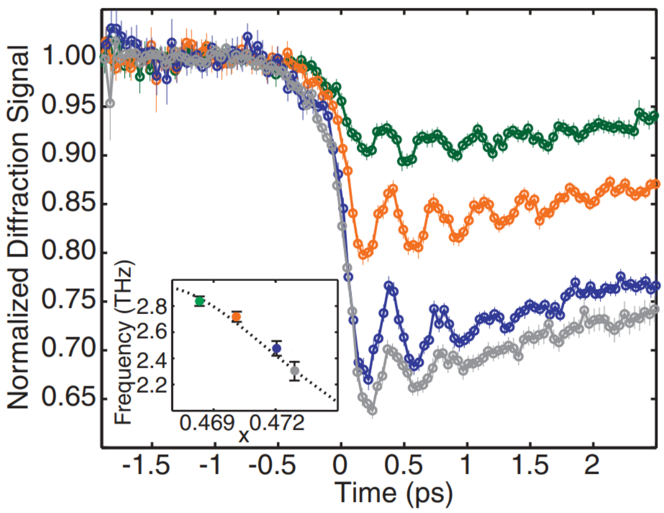

Abbildung 1.3: Aufgetragen ist hier die normalisierte Beugungsintensität in Abhängigkeit der Zeit in Pikosekunden bei vier unterschiedlichen Anregungsfluenzen. Mit steigender Fluenz und somit größerer Verschiebung der Ruhelage der Basisatome ist eine Zunahme des initialen Abfalls der Intensität sowie eine Abnahme der Frequenz zu verzeichnen (siehe Einschub). Diese Grafik entstammt den Untersuchungen von *Fritz et al. [9].*

Die Untersuchungen von *Johnson et al.* zeigen eine Tiefenabhängigkeit der Verschiebung der Atompositionen durch eine Anregung. Gemessen wurde dies mittels zeitaufgelöster Röntgenbeugung bei streifendem Einfall an einer Bismutschicht (siehe Abbildung 1.4). Wegen einer Abnahme der deponierten Energiedichte bei steigender Tiefe bedingt durch den Absorptionskoeffizienten von Bismut für das 800nm Laserlicht, was zu einer Eindringtiefe von 15nm führt, werden in unterschiedlichen Schichttiefen unterschiedliche Oszillationsfrequenzen angeregt und die atomare Auslenkung ist für tiefere Schichten geringer. [8].

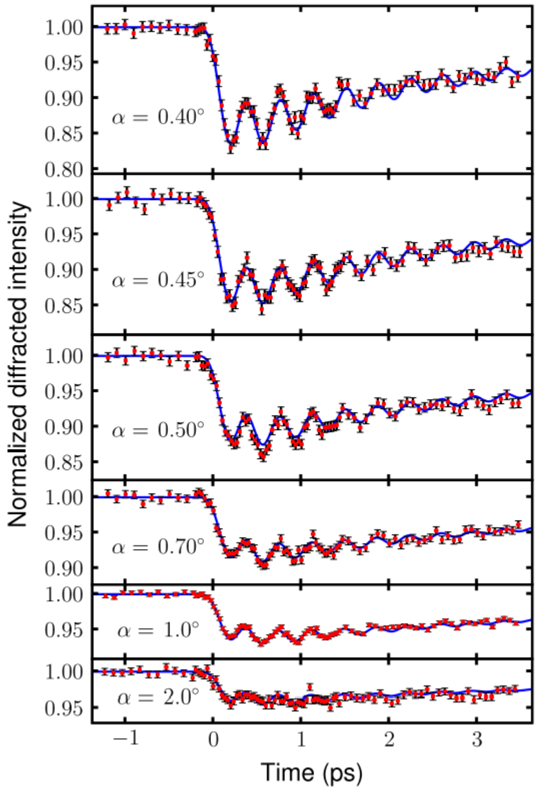

Abbildung 1.4: Hier aufgetragen ist die normalisierte Beugungsintensität in Abhängigkeit der Zeit in Pikosekunden bei unterschiedlichen Einstrahlwinkeln des Anregepuls'. Für steilere Winkel ist eine deutliche Abnahme der Beugungsintensität und der Phononoszillationsamplitude zu verzeichnen. Diese Grafik entstammt den Messungen von *Johnson et al.*[8].

Theoretischer Hintergrund

Als Referenzen für die physikalischen Prinzipien der Strukturdynamiken in Festkörpern und der Messung dieser mittels Röntgenbeugung verwende ich sowohl *Festkörperphysik – Gross, Marx* [12] als auch *Elements of modern X-ray physics – Als-Nielsen* [10].
Bei der Beschreibung der zeitlichen Auflösung und der damit verbundenen Anrege- und Abfragepulsdauer verweise ich auf *Ultrashortlaserpulsephenomena: Fundamentals, techniques, and applications on a femtosecond timescale – Diels, Rudolph*.
Die Erläuterungen zur Peierls-Instabilität und der Deformierung der Kristallstruktur geschehen auf Basis der Untersuchungen von *Shick et al.* [13].

PXS und Röntgenbeugung zur Strukturanalyse

Im Bezug auf den verwendeten Versuchsaufbau verwende ich Arbeiten und Publikationen der UDKM-Arbeitsgruppe, in denen Messungen an eben diesem Aufbau gemacht wurden.
Die Arbeiten von Bargheer und v.Reppert [4], die das Messen von Übergitteroszillationen beschreiben und die Arbeit von *Schick et al.* [14], der Aufnahmen von RSM's mit einem konvergenten Strahl untersucht, verwende ich zur Beschreibung der bisher am Aufbau gemessenen Dynamiken.

2 Optische Phononen in Bismut

2.1 Theoretischer Hintergrund: Optische Phononen

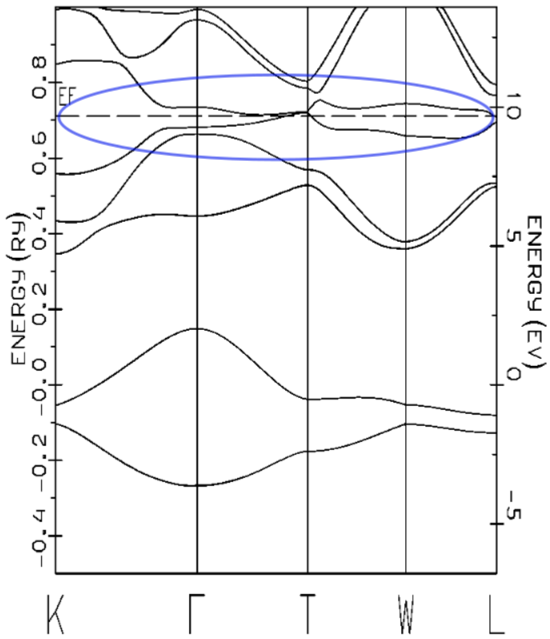

Abbildung 2.1: Die Abbildung zeigt die elektronische Disperionsrelation von Bismut, wo die Energie in Abhängigkeit des Impuls' aufgetragen ist. Die Bandlücke an der Fermi-Energie steht im Zusammenhang mit dem Peierls-Jones-Mechanismus, der eine Verzerrung der Gitterstruktur hervorruft. Die blaue Region kennzeichnet diese Bandlücke mit der Fermi-Energie als gestrichelte schwarze Linie. Diese Grafik entstammt der Publikation von *Shick et al.* [13].

Optische Phononen sind elementare Anregungen von Gitterschwingungen, bei denen die Atome der Basis gegeneinander schwingen [12]. Handelt es sich um eine zweiatomige Basis mit unterschiedlich geladenen Ionen, kommt es bei einer gegenphasigen Schwingungsbewegung zu einem oszillierenden elektrischen Dipolmoment, das wiederum an elektromagnetische (optische) Felder koppeln kann – daher die Namensgebung *optisches/r Phonon/Zweig*.

Bei Bismut gibt es die Besonderheit, dass der hochsymmetrische Fall äquidistanter Atome – also eine kubische Struktur mit einatomiger Basis – instabil ist und es zur Bildung von Atompaaren kommt. Die dadurch entstandene neue Einheitszelle ist doppelt so groß mit einer zweiatomigen Basis (veranschaulicht in Abbildung 2.2). Die Brillouinzone in der elektronischen Dispersionsrelation ist nun nur noch halb so groß und es entsteht am Rand eine neue Bandlücke im Bereich der Fermienenergie. Das vorher bis zur Fermienergie mit Elektronen besetzte Band teilt sich also auf. Dadurch wird die Energie der Elektronen abgesenkt (siehe Abbildung 2.3). Diese Energie geht in die Bindung der Atome über, so dass sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Energieabnahme durch das Bilden der Bandlücke und elastischen Energie der atomaren Bindungen ausbildet. Dieser Mechanismus wird als Peierls-Jones-Mechanismus oder Peierls-Instabilität bezeichnet und ermöglicht das Anregen optischer Phononen in Bismut [7][13].

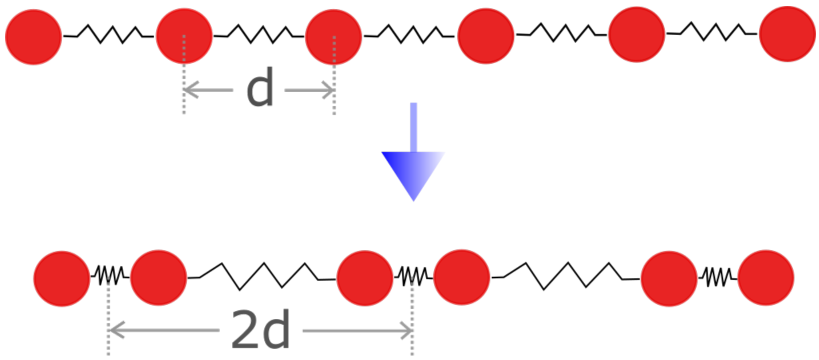

Abbildung 2.2: Zu sehen ist der Einfluss der Peierls-Instabilität auf die Periodizität des Gitters. Die Bismutatome (rot) sind nicht äquidistant mit der Gitterkonstante d angeordnet, sondern finden sich in Paaren zusammen, wodurch man eine neue Gitterkonstante $2d$ definiert. Der blaue Pfeil kennzeichnet den Übergang. Dieser neue Zustand ist zunächst mechanisch betrachtet energetisch ungünstiger. Dies wird jedoch durch den Energiegewinn der Elektronen durch das Ausbilden- einer neuen Bandlücke ausgeglichen.

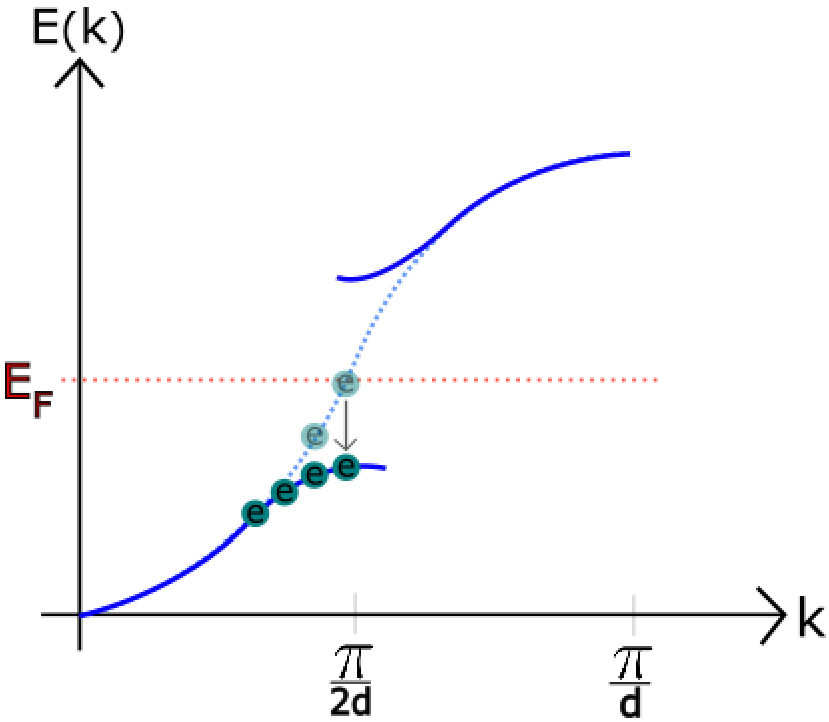

Abbildung 2.3: Gezeigt ist eine schematische Darstellung einer Elektronendispersionsrelation, bei der im Bereich der Fermienergie (rot) eine Bandlücke entsteht. Die Verdopplung der Gitterkonstante in Abb. 2.2 fordert einen neuen Brillouinzonenrand, an dem $\frac{dE}{dk} = 0$ sein muss [12]. So kommt die Aufspaltung des urspünglichen Bands (hellblaue, gestrichelte Linie
) zustande. Die Elektronen erfahren dadurch eine Absenkung der Energie.

2.1.1 Anregung optischer Phononen in Bismut

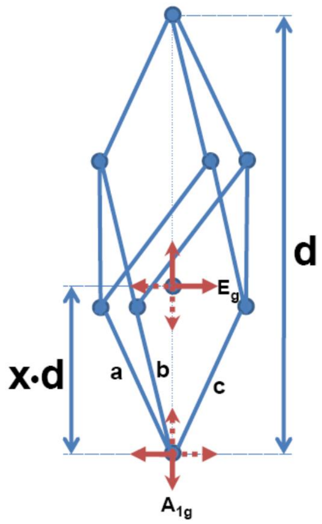

Abbildung 2.4: Die konventionelle Einheitszelle von Bismut. Für die Kantenlängen des Rhomboeder gilt $a = b = c = 4{,}55\,\text{Å}$. Die vollständige Diagonale beträgt $d = 11{,}86\,\text{Å}$. Die Größe x ist der Abstand der Basisatome voneinander in Einheiten von d. Diese Grafik entstammt der Publikation von *Wei et al.* [2]

Die Kristallstruktur von Bismut weist eine rhomboedrische A7-Struktur mit einer zweiatomigen Basis auf, die sich als Scherung einer simplen kubischen Kristallstruktur mit einem Zentralatom darstellen lässt. Die Peierls-Verzerrung führt dazu, dass die Atome in dieser Struktur entlang der Diagonale verschoben werden, also nicht äquidistanz zu einander sind (siehe Abbildung 2.4)[2] und stabilisiert die A7-Struktur der Einheitszelle [7]. Unangeregt verweilen die Basisatome der Einheitszelle von Bismut in dieser verzerrten Ausgangsruhelage. Bei Anregung durch Laserlicht im nahen Infrarotbereich [15] steigt durch Energiedeponierung in den Elektronen die Konzentration quasi-freier Ladungsträger. Der Energiegewinn durch sich im Valenzband befindende Elektronen wird durch eine Anregung einiger Elektronen in das Leitungsband verringert, wodurch das Gleichgewicht zwischen Energiegewinn der Elektronen und elastischer Energie der atomaren Bindungen gestört wird. Dies führt zu einer Verkleinerung der Peierls-Instabilität und somit zu einer Verschiebung der urspünglichen Ruhelage der Atome.
Diese Anregung ist eine displazive Schwingungsanregung, bei der nicht das zu schwingende Atom angestoßen wird (impulsive Anregung), sondern eine schnelle Verschiebung der Ruhelage erfolgt. Dieser Unterschied lässt sich mit Hilfe eines Pendels verstehen, bei dem man, anstatt es aktiv anzustoßen und somit zum Schwingen zu bringen, den Befestigungspunkt des Pendels räumlich verschiebt, dass das Pendel zu schwingen beginnt (siehe Abbildung 2.5). Diese Verschiebung muss so schnell passieren, dass der Oszillator nicht weit vor Ende der Anregung schon zu schwingen beginnt (praxisbezogene Beschreibung in Abschnitt 3.1).
Das so angeregte A_{1g}-Phonon, bei dem die Basisatome gegenphasig entlang der Diagonalen der Einheitszelle schwingen, ist für diese Arbeit von zentralem Interesse, da es sich an der Bismutprobe mit symmetrischer Bragg-Beugung an der (111)- und (222)-Ebenenschar messen lässt (Beschreibung dazu folgt in Abschnitt 2.1.2).

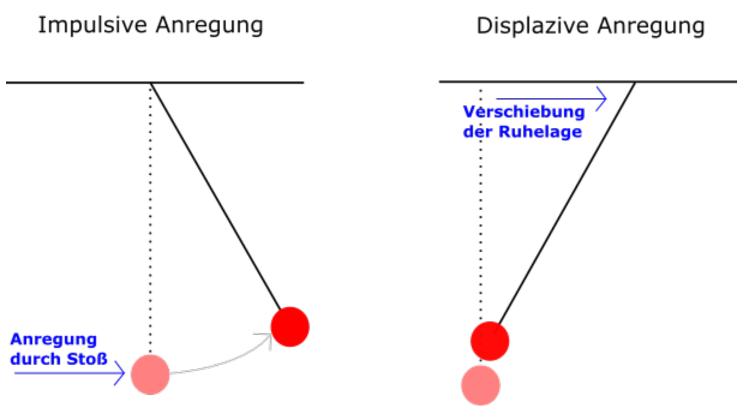

Abbildung 2.5: Unterschied zwischen impulsiver und displaziver Schwingungsanregung verdeutlicht anhand eines Fadenpendels. Eine impulsive Anregung geschieht durch Anstoßen des zu schwingenden Objekts (in diesem Fall die Masse des Fadenpendels), während eine displazive Anregung durch eine schnelle Verschiebung der Ruhelage erfolgt, was das Pendel zum Schwingen bringt.

2.1.2 Detektion optischer Phononen mittels zeitaufgelöster Röntgenbeugung

Physikalische Prinzipien der Röntgenbeugung:
Die Reflexion von Röntgenphotonen nach dem Prinzip der Bragg-Beugung kann genutzt werden, um Rückschlüsse auf die Ausmaße und Eigenschaften des untersuchten Kristallgitters zu erhalten. Man betrachte eine periodische Anordnung übereinander liegender Gitterebenen eines Kristallgitters. Das Kristallgitter kann als eine Faltung eines Bravaisgitters und einer Basis beschrieben werden [12], wobei das Bravaisgitter eine Anordnung von Punkten darstellt, welche von der dreidimensional ausgedehnten Basis belegt werden. Die Basisatome dienen hierbei als Streuzentrum für die einfallenden Photonen.
Bestrahlt man nun ein solches Gitter wie in Abbildung 2.6 gezeigt unter dem Winkel θ, werden die Strahlen mit der Wellenlänge λ an den Streuzentren der übereinander mit dem Gitterabstand d liegenden Gitterebenen reflektiert. Ist der Gangunterschied zwischen reflektierten Strahlen benachbarter Gitterebenen ein ganzzahliges Vielfaches n von λ, kommt es durch konstruktive Interferenz zu lokalen Intensitätsmaxima, also Beugungsreflexen. Dieser Zusammenhang wird durch die Bragg-Bedingung beschrieben [12]:

$$2dsin\theta = n\lambda \tag{2.1}$$

Äquivalent hierzu lässt sich mit dem reziproken Streuvektor $\vec{q}$, dem reziproken Gittervektor $\vec{G}$ einer Ebenenschar und dem reziproken Wellenvektor der einfallenden Welle $\vec{k}$ und der gestreuten Welle $\vec{k}'$ die von-Laue-Bedingung für konstruktive Interferenz durch Beugung an einem periodischen Gitter formulieren [12]:

$$\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k} = \vec{G} \tag{2.2}$$

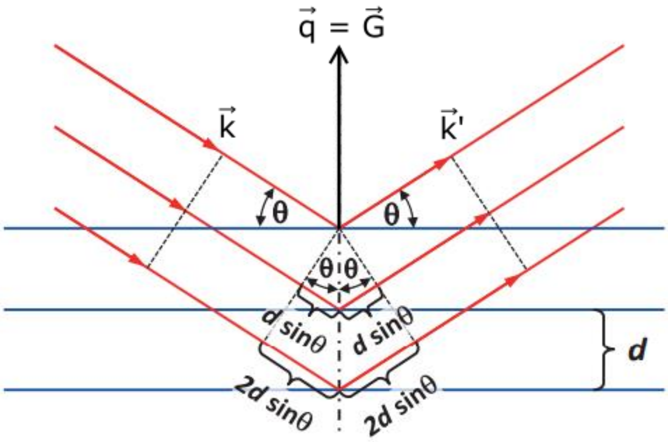

Abbildung 2.6: Bildliche Darstellung der Bragg-Beugung an einer periodisch angeordneten Gitterstruktur. Diese Grafik entstammt *Festkörperphysik – Gross, Marx* [12]. Ich habe sie um die Begriffe der reziproken Wellenvektoren des einfallenden Strahls $\vec{k}$ und des reflektieren Strahls $\vec{k}'$ sowie des reziproken Gittervektors $\vec{G}$ erweitert.

<u>**Röntgenbeugungsintensität**</u>:
Die messbare Intensität der Röntgenbeugung am Kristallgitter ist proportional zur Streuamplitude [12], welche über den Strukturfaktor des Kristalls gegeben ist:

$$S^{Kristall}(\vec{q}) = \overbrace{\sum_j f_j(\vec{q}) \cdot e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_j}}^{\text{Strukturfaktor der Einheitszelle}} \underbrace{\sum_n e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_n}}_{\text{Gittersumme}} \tag{2.3}$$

Der erste Term beschreibt die Streuamplitude einer einzelnen Einheitszelle, während die Gittersumme berücksichtigt, dass an der vollständigen Gitterstruktur gestreut wird. [10].
Ich beschreibe und messe hauptsächlich relative Intensitätsänderungen, weswegen eine qualitative Betrachtung der Röntgenbeugungsintensität und somit des Strukturfaktors für ein einzelnes Streuzentrum hinreichend ist. Die Gittersumme aus Formel 2.3 bleibt konstant.
Der in der von-Laue-Bedingung in Formel 2.2 eingeführte reziproke Gittervektor $\vec{G}$ kann mit den sogenannten Miller-Indizes (hkl) als Linearkombination der reziproken Basisvektoren der Einheitszelle dargestellt werden. Ist die von-Laue-Bedingung erfüllt, also ist der Streuvektor gleich dem Gittervektor und kommt es zu konstruktiver Interferenz durch Bragg-Beugung der Röntgenstrahlen, kann der Strukturfaktor S mittels dieser Miller-Indizes wie folgt durch $\vec{G}$ ausgedrückt werden:

$$S(\vec{q}) = S_{hkl} = \sum_{n=1}^{N} f \cdot e^{-i\vec{G}_{hkl}\cdot\vec{r}_n} \tag{2.4}$$

f ist der Formfaktor – im Allgemeinen die Fouriertransformation der Elektronendichte [12] – des Streuzentrums. $\vec{r}_n$ ist die Position des n'ten Streuzentrums also der Basisatome in der Einheitszelle. Für Bismut lassen sich die Positionen der beiden Basisatome in der rhomboedrischen Einheitszelle mit bcc-Struktur in Abhängigkeit des Abstands x der Basisatome zueinander (siehe Abbildung 2.4), ausgelöst durch eine Anregung, wie folgt darstellen:

$$\vec{r}_1 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \vec{r}_2 = x \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \tag{2.5}$$

Mit $\vec{r}_1$ bezeichne ich das eine Basisatom im Koordinatenursprung und mit $\vec{r}_2$ das Zentralatom entlang der Diagonalen der Einheitszelle.
Nun ergibt sich mit dem Formfaktor für Bismut f_{Bi} der Strukturfaktor

$$\begin{aligned} S_{hkl} &= \sum_{n=1}^{2} f_{Bi} \cdot e^{-i\vec{G}_{hkl}\cdot\vec{r}_n} && (2.6)\\ &= f_{Bi}\left[1+e^{-i\cdot 2\pi x(h+k+l)}\right] && (2.7)\\ &= f_{Bi}\left[e^{i\pi x(h+k+l)}+e^{-i\pi x(h+k+l)}\right]\cdot e^{i\pi x(h+k+l)} && (2.8)\end{aligned}$$

Der Faktor 2π im Exponenten kommt durch das Verhältnis aus reziproker und realer Basis zustande [12]. Da die Streuintensität I_{hkl} proportional zum Betragsquadrat des Strukturfaktors F_{hkl} ist, gilt

$$I_{hkl} \propto |S_{hkl}|^2 = |2f_{Bi}cos[\pi(h+k+l)x]|^2 \quad [2] \qquad (2.9)$$

Für die in dieser Arbeit vermessenen (111)- und (222)-Beugungsreflexe folgt daraus

$$|S_{111}|^2 = 4f_{Bi}^2 cos^2(3\pi x) \qquad |S_{222}|^2 = 4f_{Bi}^2 cos^2(6\pi x) \qquad (2.10)$$

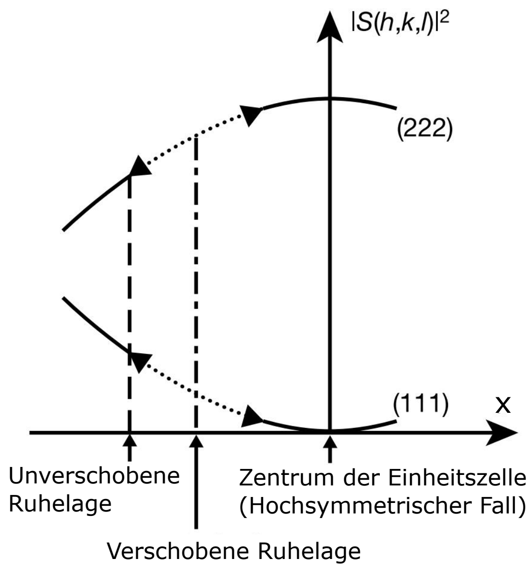

Abbildung 2.7: Aufgetragen ist hier das Betragsquadrat des Strukturfaktors in Abhängigkeit der Position des Zentralatoms in der Einheitszelle von Bismut. Die *unverschobene Ruhelage* bezeichnet den Fall einer unangeregten Probe, bei denen sich die Basisatome verhältnismäßig nah aneinander befinden. Bei einer Anregung verschiebt sich die Ruhelage (*verschobene Ruhelage*) hinzu einer größeren Distanz zwischen den Basisatomen. Der hochsymmetrische Fall ($x = 1/2$) beschreibt die Situation äquidistanter Basisatome. Für diesen Fall verschwindet die Intensität für Beugung an der (111)-Ebenenschar, während die (222)-Ebenenschar dort ihr Maximum aufweist (ergibt sich aus Formel 2.10). Diese Grafik entstammt der Publikation von *Sokolowski-Tinten et al.* [7].

Meine Messungen führe ich mit Röntgenbeugung an den Ebenenscharen mit den Miller-Indizes (111) und (222) durch. Für diese Indizes lässt sich das Betragsquadrat des Strukturfaktors wie in Abbildung 2.7 darstellen.
In beiden Richtungen messe ich das A_{1g}-Phonon, das entlang der Diagonalen der rhomboedrischen Einheitszelle (siehe Abbildung 2.4) schwingt. Diese Bewegung moduliert den Strukturfaktor der

(111)- und (222)-Ebenenschar deshalb, da der der reziproke Gittervektor dieser Ebenen parallel zur Schwingungsrichtung des A_{1g}-Phonons ist. Wäre die Schwingungsrichtung orthogonal zum Gittervektor, wie zum Beispiel beim E_g-Phonon, würde man bei der Auswertung des Skalarprodukts in Formel 2.4 keine Änderung des Strukturfaktors feststellen. Das E_g-Phonon lässt sich mit Beugung an der (111)- und (222)-Ebenenschar somit nicht messen. Man müsste dazu andere Beugungsreflexe verwenden.
Zusammenfassend kann man also die Messungen der Beugungsintensitätsänderung auf den zeitlichen Verlauf des Strukturfaktors und deshalb auch der Position der Basisatome zurückführen.

2.1.3 Experimenteller Aufbau

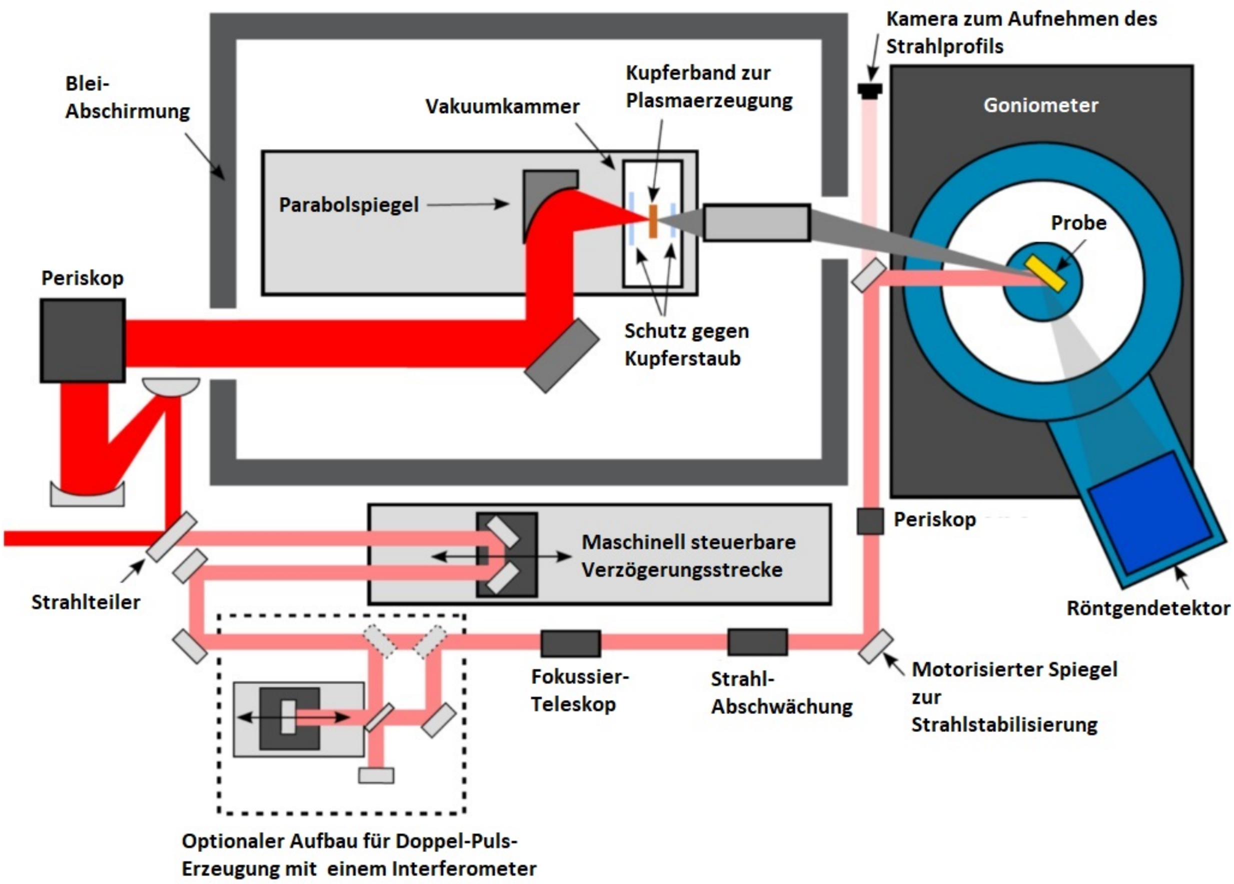

Abbildung 2.8: Versuchsaufbau für Anrege-Abfrage-Experimente mittels zeitaufgelöster Röntgenbeugung. Der schwache Anregepuls wird über eine fahrbare Verzögerungsstrecke, mit der die Differenz der Ankunftszeiten von Anrege- und Abfragepuls variiert werden kann, über ein Periskop auf die Probe geleitet. Die Fluenz lässt sich mittels eines drehbaren Polarisationsfilters (Strahlabschwächung) verändern. Da sich die Position des Anregepulses auf der Probe durch Luftbewegung, Vibration und lokalen Temperaturschwankungen ständig verändert, wird zur Stabilisierung ein motorisierter Spiegel eingesetzt. Der intensive Abfragepuls wird mittels eines Parabolspiegels auf ein in einer Vakuumkammer aufgespanntes Kupferband mit einer Dicke von $15\,\mu m$ fokussiert und erzeugt ein Plasma. Der dabei freigesetzte Röntgenpuls mit einer Photonenenergie von 8keV wird mittels einer Montell-Optik [16] auf die Probe fokussiert. Die dort nach dem Prinzip der Bragg-Beugung reflektierten Photonen werden mittels eines Detektors aufgenommen. Die Grafik entstammt der *Arbeitsgruppe von Matias Bargheer*. Ich habe die englischen Bezeichnungen aus dem Original in das Deutsche übersetzt.

Die in vorigem Abschnitt thematisierte Gitterdynamik möchte ich mittels eines optischen Laserpuls' in einer kristallinen 50nm-Bismutschicht anregen und mittels Röntgenbeugung zeitaufgelöst messen. Dafür verwende ich als Versuchsaufbau ein Anrege-Abfrage-System, was nach folgendem Prinzip funktioniert:
Ein hochfrequenzer Saat-Puls (*Seed*) wird mit einer Repititionsrate von 1 kHz in einen repetitiven Verstärker eingeführt, der mittels stimulierter Emission die Leistung des Seeds auf ungefähr 7 W steigert. Dieser aus dem Verstärker austretende Puls mit einer Repetitionsrate von 1 kHz, einer Zentralwellenlänge von 800 nm und einer Pulsdauer von ungefähr 50 fs wird mittels eines Strahlteilers aufgeteilt in einen schwachen Anrege-Puls zum Anregen der zu untersuchenden Dynamiken in der Probe und einen intensiven Abfrage-Puls, der durch Plasma- und folgend Röntgenlichterzeugung zur Abfrage der Probe genutzt wird. Zur Erzeugung der Röntgenphotonen wird der intensive Laserpuls auf ein Kupferband mit einer Dicke von $15\mu m$ fokussiert. Die freien Elektronen des so erzeugten Kupferplasmas werden von der orthogonal zur Oberfläche des Kupferbands stehenden Komponente des elektrischen Feldes des Laserpuls' zurück in das Kupfer beschleunigt und stoßen Elektronen aus der K-Schale der Kupferatome. Die so erzeugte Cu-K_α-Strahlung mit einer Photonenenergie von 8 keV nutze ich zur Beugung an der Probe.
Durch das Verfahren der Verzögerungsstrecke wird die Differenz der Ankunftszeiten von Anrege- und Abfragepuls variiert, um einen zeitlichen Verlauf der zu untersuchenden Gitterdynamiken zu erhalten. Um diese Dynamiken von einem Rauschen und möglichen Fluktuationen im Messsignal unterscheiden zu können, wird dieser Zyklus vielfach wiederholt.
Durch die Energiedeponierung mittels Anregung in der Probe kann man erfahrungsgemäß unmittelbar nach der Anregung eine Ausdehnung des Gitters feststellen [17][4]. Bei Bismut geschieht dies jedoch erst nach der Phononenoszillation [11] (siehe Abbildung 4.1), weswegen es hier hinreichend ist, bei einem festen Beugungswinkel zu bleiben. Mit einem festen Winkel zwischen Detektor und Abfrage-Strahl nehme ich einen sogenannten *Reciprocal Space Slice* auf [17].

Die in der Einleitung beschriebenen Vorteile unseres experimentellen Aufbaus und der Methode der Röntgenlichterzeugung durch ein Kupferplasma lassen sich um die Tatsache erweitern, dass Anrege- und Abfragepuls bei dieser Methode automatisch synchronisiert sind und sich die zeitliche Verzögerung zwischen ihnen leicht variieren lässt. Vor der Messung mussten folgende Kalibrierungen und Vorbereitungen vorgenommen werden:

- Mittels des *Single-Shot-Autocorrelators* wird die Pulsdauer des verstärkten Laserpuls' optimiert

- Anrege- und Abfragepuls müssen räumlich auf der Probenoberfläche überlappen

- Der zeitliche Nullpunkt, wo Anrege- und Abfragepuls gleichzeitig auftreffen, muss kalibriert werden. Dies geschieht mittels einer Referenzprobe [4][3].

- Die Probe muss im korrekten Winkel zur statischen Röntgenquelle ausgerichtet sein, um maximale Röntgenbeugungsintensität zu ermöglichen. Zum Finden dieses Winkels mache ich eine winkelaufgelöste Intensitätsmessung.

- Die Probe muss möglichst im Fokuspunkt der konvergierenden Anrege- und Abfragestrahlen liegen [14].

2.2 Beugung an der (111)-Gitterebenenschar

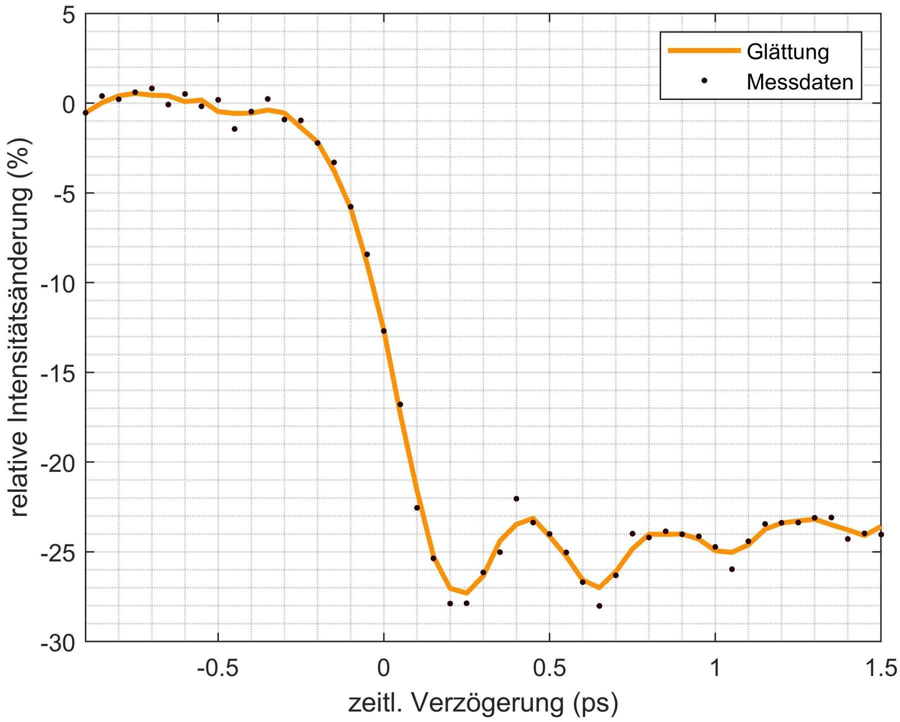

Abbildung 2.9: Messung des zeitlichen Intensitätsverlaufs des Röntgenbeugungsreflex' an der zur Oberfläche der Probe parallelen (111)-Gitterebenenschar. Aufgetragen ist hier die relative Intensität des Beugungsreflex' auf dem Röntgendetektor in Abhängigkeit der zeitlichen Verzögerung zwischen Anrege- und Abfragepuls. Die schwarzen Punkte zeigen die tatsächlichen Messdaten. Die durchgehende orange Kurve ist eine Glättung über drei Messpunkte zur besseren Visualisierung der gezeigten Dynamik. Diese Messung wurde mit einer Fluenz von $3{,}0 mJ/cm^2$ aufgenommen. Zum Zeitpunkt der Anregung bei einer zeitlichen Verzögerung von 0 ps zeigt sich zunächst ein steiles und großes Abfallen der Intensität, wonach das Signal im Bereich der ersten ungefähr zwei Pikosekunden oszilliert und wieder leicht zu steigen beginnt. Zur Auswertung der Intensitätsänderung verwende ich die Rohdaten und für die Frequenz der Oszillation die geglätteten Daten.

Mit einer Fluenz des Anregepuls' von $3{,}0 mJ/cm^2$ führe ich eine zeitaufgelöste Röntgenbeugungsmessung mit einer zeitlichen Verzögerung zwischen Anrege- und Abfragepuls von -1 bis $1{,}5$ Pikosekunden mit einer Schrittweite von 50 fs durch (Abbildung 2.9). Die Probe wurde so konstruiert, dass diese Gitterebenen, wie auch später die (222)-Ebenenschar, parallel zu der Probenoberfläche sind, so dass es sich um symmetrische Röntgenbeugung handelt.

Zum Zweck besserer Erkennbarkeit der Oszillationen glätte ich die Messdaten über drei nebeneinander liegende Datenpunkte und verbessere damit das Signal-zu-Rausch-Verhältnis.

Durch die Anregung wird die Peierls-Instabilität der Basisatome reduziert und die rhomboedrische Verzerrung der Einheitszelle kleiner. Durch zunehmende destruktive Interferenz bei der Beugung an den Gitterebenen kommt es zu einem Abfallen der Beugungsintensität von $27\,\%$. Nach der Verschiebung der Ruhelage der Basisatome beginnen die Atome durch die displazive Anregung gegenphasig zueinander zu oszillieren, modulieren die in den Strukturfaktor eingehende Position $\vec{r}_i$ und somit die Beugungsintensität. Zu sehen ist hier also das kohärent angeregte A_{1g}-Phonon in Bismut. Es ist zu erwähnen, dass neben der Intensitätsentwicklung aufgrund des Strukturfaktors sowohl der Debye-Waller-Effekt als auch eine Ausdehnung des Gitters einen Einfluss auf

Beugungsintensität haben. Letzteres ist aufgrund dessen, dass sich das Bismutgitter erst nach ungefähr 4 ps ausdehnt, für das Intervall von 0 bis 2 ps vernachlässigbar (siehe Abbildung 4.1). Der Debye-Waller-Effekt ist im zeitlichen Bereich der Phononenoszillationen zunächst ebenfalls vernachlässigbar klein aber dominiert auf längeren Zeitskalen. Eine nähere Diskussion dessen folgt in Abschnitt 2.4 anhand Abbildung 2.17 und 2.18.
Diese Oszillation klingt, wie in Abbildung 2.9 zu erkennen ist, nach einigen Perioden so weit ab, dass sie nicht mehr von den Fluktuationen, die mit der Messung vor der Anregung eine Standardabweichung der Intensitätsänderung von $0{,}48\,\%$ aufweisen, zu unterscheiden ist. Darüber hinaus regeneriert sich nach Dissipation der deponierten Energie die Position der Basisatome hin zur ursprünglichen maximalen Peierls-Instabilität. Dadurch beginnt die Intensität nach dem anfänglichen starken Abfallen wieder zu steigen. Wie in Abbildung 2.18 zu sehen ist, geschieht dieser Prozess mit dem Einfluss weiterer Faktoren über einen Zeitraum von mehreren hundert Pikosekunden bis zu einigen Nanosekunden, bis die Intensität beim urspünglichen Wert vor der Anregung angelangt ist.
Anhand der Daten lässt sich zunächst die Periodendauer der hier angeregten Oszillation auf ungefähr 400 fs und somit eine Frequenz von $2{,}5$ THz schätzen. Dies werde ich jedoch im Abschnitt 2.3 mittels manueller Anpassung durch eine analytische Funktion genauer charakterisieren. Die Amplitude der Schwingung, gemessen an der größten Auslenkung unmittelbar nach dem initialen Abfallen, beträgt für diese Messung $3\,\%$ relative Intensitätsänderung. Im nächsten Abschnitt untersuche ich die Fluenzabhängigkeit der Amplitude und Frequenz der A_{1g}-Phononmode sowie die Intensitätsänderung der initialen Abnahme nach der Anregung.
Über das für die optischen Phononen interessante Zeitintervall bis einer zeitlichen Verzögerung von 2 Pikosekunden hinaus nehme ich den Verlauf der Intensität bis 100 ps mit einer wesentlichen größeren Schrittweite auf (Abbildung 2.18). Anhand dessen diskutiere ich in Abschnitt 2.4 die auf den zeitlichen Intensitätsverlauf wirkenden Effekte.

2.3 Fluenzabhängigkeit der Oszillationsfrequenz- und Amplitude sowie initialer Intensitätsabnahme

Da, wie in Abschnitt 2.1.2 beschrieben wird, die Beugungsintensität über den Strukturfaktor von der Position der Basisatome abhängt, führt eine Verschiebung der Ruhelage zu einer Änderung der Beugungsintensität. Die Größe dieser Verschiebung steht in direktem Zusammenhang mit der Anzahl erzeugter Ladungsträger in der Probe und somit auch zur eingestrahlten Fluenz des Anregungspulses. Somit ist eine fluenzabhängige Beugungsintensität nach der Anregung zu erwarten [7][8].
Da außerdem die Ladungsträgerkonzentration im Leitungsband sowohl den Betrag als auch die Krümmung des interatomaren energetischen Potenzials beeinflusst [9], erwarte ich außerdem eine Änderung der Oszillationsfrequenz des optischen Phonons bei einer Fluenzänderung. Dieser Effekt wird als *bond softening*[9][18][19], also das Aufweichen der Bindung zwischen den Basisatomen, oder *electronic softening*, also elektronisches Aufweichen, beschrieben. Entsprechend der Messungen der dazu genannten Publikationen müsste eine Fluenzerhöherung zu einer niedrigeren Frequenz und umgekehrt eine Fluenzverminderung zu einer höheren Frequenz führen. Mit einer Serie von Messungen bei verschiedenen Fluenzen überprüfe ich das. Wie schon bei Abbildung 2.9 trage ich die relative Intensität zur zeitlichen Verzögerung auf (siehe Abbildung 2.10). Die Berechnung der verwendeten Fluenz erfolgt unter Kenntnis des Strahlprofils auf der Probenoberfläche.

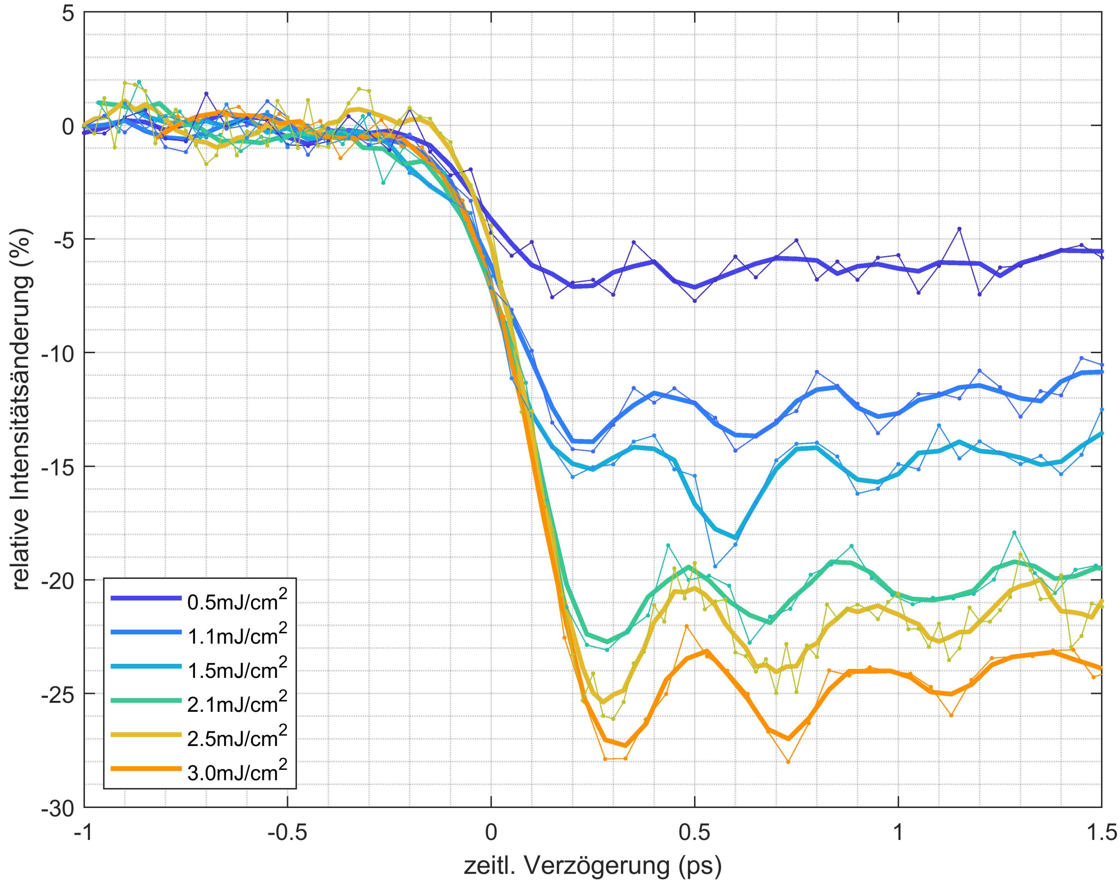

Abbildung 2.10: Zu sehen ist die relative Intensitätsänderung des (111)-Braggreflex' in Abhängigkeit der zeitlichen Verzögerung bei sechs verschiedenen Anregungsfluenzen. Die durchgehenden Linien sind die über drei Messpunkte geglätteten Messdaten, welche für jede Kurve durch Punkte der gleichen Farbe gezeigt sind. Da diese Messserie nicht vollständig am selben Tag durchgeführt wurde, kam es zu einer Abweichung des Zeitnullpunkts einiger Messungen. Dies korrigiere ich durch eine manuelle horizontale Verschiebung der Daten. Anhand dieser Fluenzserie untersuche ich die Fluenzabhängigkeit der Intensitätsänderung und der Oszillationsfrequenz.

Modellierung der Messdaten

Für die Auswertung der relativen Intensitätsänderung verwende ich, wie schon zuvor in Abschnitt 2.2 beschrieben, die gemessenen Rohdaten, während für das Bestimmen der Oszillationsfrequenz die geglätteten Daten nützlicher sind. Unmittelbar ist aus Abbildung 2.10 zu erkennen, dass sowohl die initiale Intensitätsabnahme nach der Anregung als auch die Oszillationsamtplitude offensichtlich mit größerer Fluenz des Anregepuls' steigen. Dementsprechend verbessert sich für größere Fluenzen das Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Auch sind dadurch die Oszillationen in den Messungen bei höheren Fluenzen aus Abbildung 2.10 besser zu erkennen als bei niedrigeren Fluenzen.

Weiterhin untersuche ich die Fluenzabhängigkeit der Oszillationsfrequenz. Zum Ermitteln der jeweiligen Frequenz in den Oszillationen der Messungen bei Fluenzen zwischen $1{,}1\,mJ/cm^2$ und $3{,}0\,mJ/cm^2$ aus Abbildung 2.10 verwende ich folgende Methode:

Die Oszillation direkt nach dem steilen Abfallen der Intensität unmittelbar nach der Anregung lässt sich durch eine um die Phase φ verschobene Sinusschwingung als Funktion der Zeit t mit der Amplitude A und der Frequenz f realisieren. Nach dem ersten Abfallen der Intensität nach der Anregung der Probe ist für kleine Zeiten der dann folgende Anstieg näherungsweise linear, so dass die Sinuskurve um einen linearen Faktor mit der Steigung m und der vertikalen Verschiebung b korrigiert werden muss. Die verwendete zeitabhängige Anpassungsfunktion $f(t)$ hat also die Form:

$$f(t) = A \cdot sin(2\pi ft + \varphi) + mt + b \tag{2.11}$$

Durch Änderung der Parameter passe ich die Funktion bestmöglich der gemessenen Oszillation an. Diese manuelle Anpassung führe ich für die fünf Messreihen durch, aus denen eindeutige Oszillationsperioden zu erkennen sind. Ich verwende hier die geglätteten Messdaten, da es mit deutlich kleineren Fluktuationen wesentlich einfacher ist, die Anpassung durchzuführen.
Aufgrund einer geringen Anzahl an gemessenen Oszillationsperioden konnte die Frequenz nicht mittels einer Fouriertransformation (*FFT*) der Messdaten extrahiert werden. Auch eine automatische Anpassung durch eine gedämpfte trigonometrische Funktion führte nicht zu einem eindeutigen Ergebnis. Deshalb erfolgte das Ermitteln der Frequenz durch einen manuellen Fit.

Bindungsaufweichung

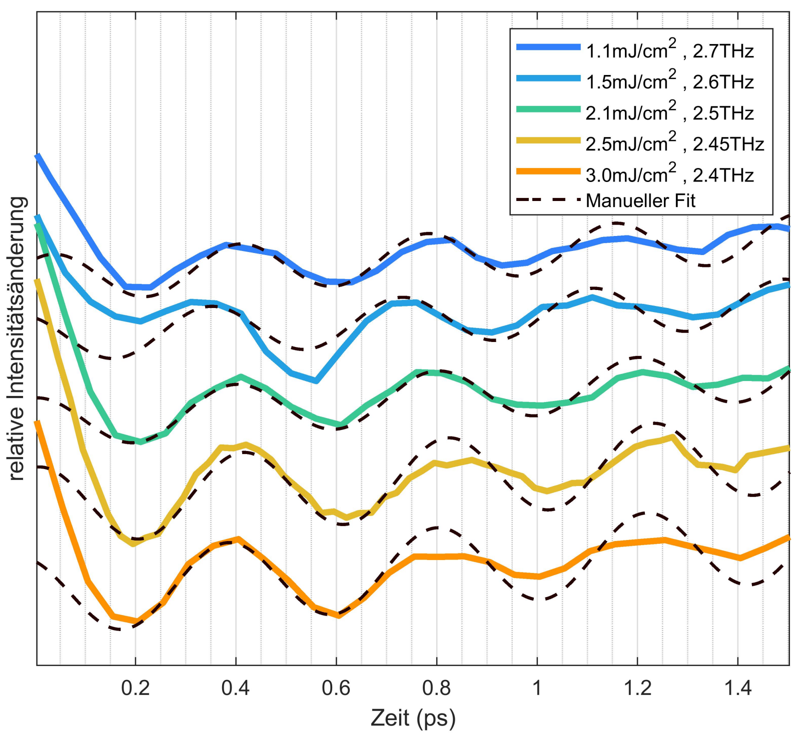

Abbildung 2.11: Manueller Fit der geglätteten Messdaten der in Abbildung 2.10 gezeigten Kurven abzüglich der Messung bei $0{,}5 mJ/cm^2$. Die gestrichelten **schwarzen** Linien sind eigens konstruierte analytische Funktionen (siehe Formel 2.11), aus denen nach Anpassung an die jeweilige Kurve die Frequenz (sichtbar in der Legende) abgelesen werden kann. Zwecks Erkennbarkeit und besserer Vergleichbarkeit zwischen den Messdaten ist hier sowohl eine vertikale als auch horizontale manuelle Verschiebung der Messdaten vorgenommen worden, nach der die ersten Oszillationsperioden übereinander liegen. Die Abzisse repräsentiert hier deshalb nicht mehr die zeitliche Verzögerung, sondern lediglich die Zeit in Pikosekunden.

Die in Abbildung 2.11 gezeigten Frequenzen werden mit den dazugehörigen Anregungsfluenzen in Abbildung 2.12 aufgetragen, um einen quantitativen Zusammenhang zu erhalten.
Die Größe der jeweiligen Messunsicherheit beruht auf subjektiver Einschätzung des möglichen

Frequenzbereichs, der für eine Messung mit dieser Methode der manuellen Anpassung nicht auszuschließen war. Wie zu erwarten, ist mit steigender Fluenz, passend zu den Messdaten der Literatur [9], ein zunehmendes *bond softening* zu verzeichnen; die erhöhte Ladungsträgerkonzentration verändert die Krümmung des Oszillatorpotenzials und führt somit zu einer Abnahme der Frequenz des angeregten optischen Phonons. Anders als *Fritz et al.* stelle ich Frequenz und Fluenz direkt zueinander dar, da ich die Fluenz und nicht die Ladungsträgerkonzentration messe. Zu sehen ist, dass zwischen Anregungsfluenz und Oszillationsfrequenz kein linearer Zusammenhang besteht und dass die Frequenz mit wachsender Fluenz monoton steigt. Dies stimmt mit den Erkenntnissen der Literatur überein [9].

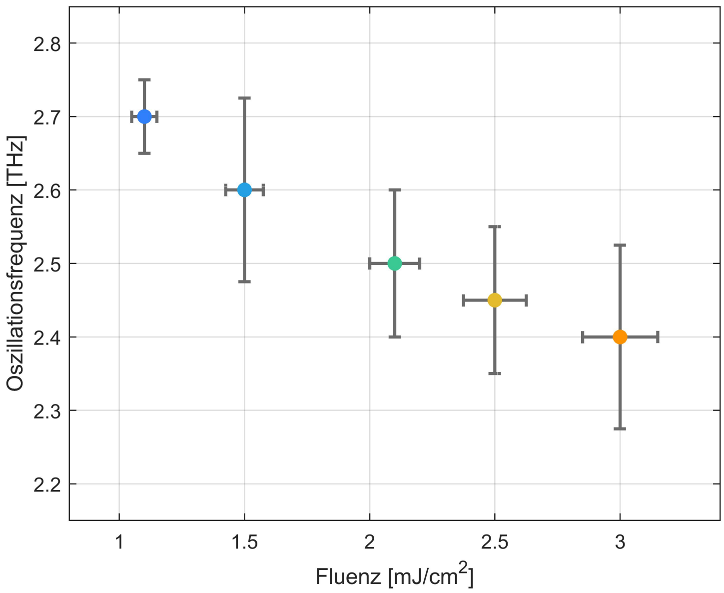

Abbildung 2.12: Die aus der manuellen Anpassung erhaltenen Oszillationsfrequenzen werden hier zur jeweiligen Anregungsfluenz aufgetragen. Mit größerer Fluenz nimmt die Frequenz der Schwingung ab. Die vertikale Unsicherheit, welche eine Abschätzung der oberen und unteren Grenze für das Ablesen der Frequenz darstellt, wird für steigende Fluenzen und somit kleinere Frequenzen zunehmenden größer, da man weniger Perioden zum Anpassen der analytischen Funktion zur Verfügung hat. Die Unsicherheit der Fluenz beträgt 10% und rührt aus einer Abschätzung bisheriger Experimente an dem Versuchsaufbau her [20]. Hier wurde die Unsicherheit der Fluenz mittels Fluktuationen der Anregepulsleistung abgeschätzt. Dieser Zusammenhang aus Fluenz und Oszillationsfrequenz soll mit den Daten der Literatur verglichen werden.

Reduktion der Peierls-Instabilität

Zur Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Anregungsfluenz und Betrag des initialen Abfallens der Intensität verwende ich den linearen Teil aus Formel 2.11. Dies ist in Abbildung 2.13 dargestellt. Zum Zeitpunkt des ersten Minimums nach der Anregung berechne ich den Funktionswert des linearen Teils für jede Messung und trage diese gegen die Fluenz auf (Abbildung 2.14). Diese Methode verwende ich, da die Messung bei einer Fluenz $1{,}5 mJ/cm^2$ ein im Vergleich zu allen anderen Messungen untypisches Verhalten aufzeigt: das erste Minimum nach der Anregung ist nicht das globale Intensitätsminimum dieser Kurve. Ich habe keinen Grund zur Annahme, dass dies einen physikalischen Grund hat, sondern stattdessen vermutlich auf einen statistischen Aureißer zurückzuführen ist. Zur besseren qualitativen Vergleichbarkeit zwischen den Messungen verwende ich deswegen eine lineare Anpassung über mehrere Datenpunkte jeder Messung.

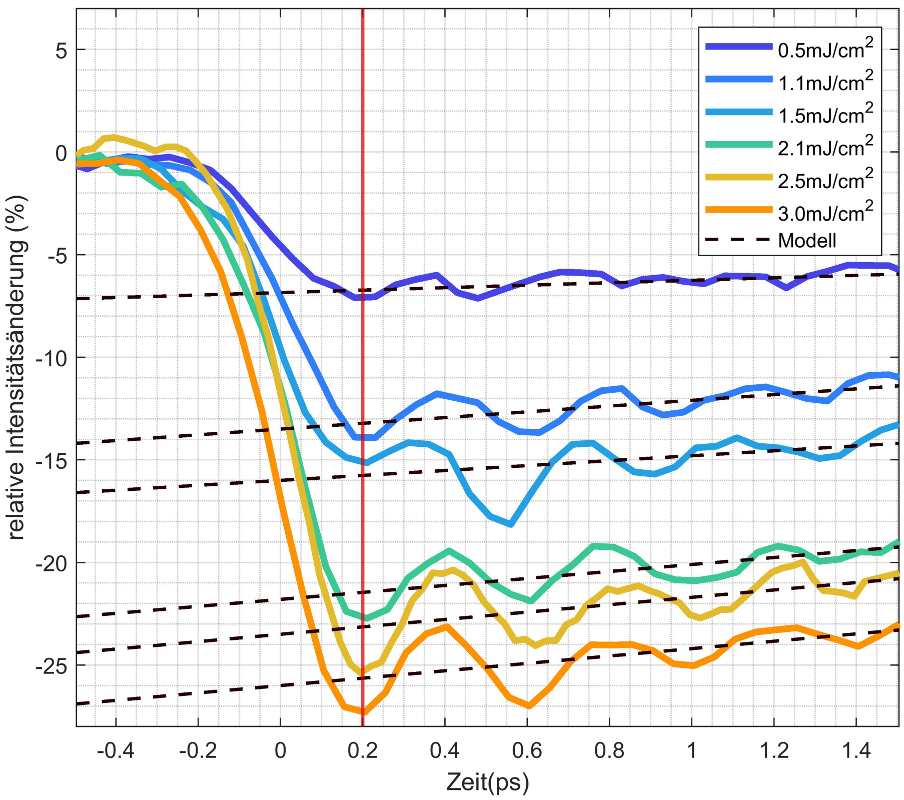

Abbildung 2.13: Diese Abbildung zeigt den linearen Teil der Anpassung aus Formel 2.11 (**schwarze** gestrichelte Linien) im Vergleich zum zeitlichen Verlauf der Intensitätsänderung bei unterschiedlichen Anregungsfluenzen. Aufgetragen ist hier die relative Intensitätsänderung in % gegen die zeitliche Verzögerung in Pikosekunden. Ich verwende den linearen Teil für jede Messung und berechne zum Zeitpunkt des ersten Minimums (rote vertikale Linie) nach der Anregung den Funktionswert des linearen Teils der jeweiligen Anpassung. Diese trage ich in Abbildung 2.14 gegen die Anregungsfluenz auf.

Die einleitende Vermutung, eine steigende Fluenz und somit größere Verschiebung x der Ruhelage würde den Betrag des globalen Intensitätsminimums der gebeugten Röntgenpulse erhöhen, lässt sich hiermit bestätigen und stimmt mit den Erkenntnissen der Literatur überein [9]. Zu erkennen ist außerdem, dass zwischen der initialen Intensitätsabnahme und der Fluenz kein linearer Zusammenhang besteht. Dies ist aber auch nicht zu erwarten, da die Beugungsintensität – ursprünglich abgeleitet von der Berechnung des Strukturfaktors (siehe Formel 2.4) – proportional zu $cos^2(x)$ ist. Ein potenzielles Extremum gäbe es hier bei einem $x = 0{,}5$, was dem hochsymmetrischen Fall äquidistanter Basisatome entspräche (siehe Interpretation im Rahmen der Peierls-Instabilität in Abschnitt 2.1.2).

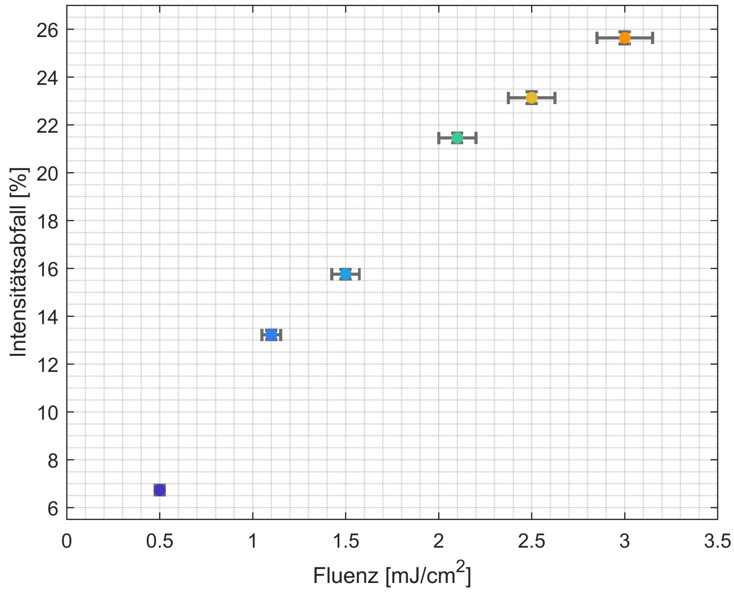

Abbildung 2.14: Gezeigt ist der Betrag des initialen relativen Intensitätsabfalls (in Prozent) nach der optischen Anregung in Abhängigkeit der Anregungsfluenz (in mJ/cm^2). Zu erkennen ist, dass dieser Abfall größer mit steigender Fluenz wird. Die Unsicherheit für den Intensitätsabfall entsteht aus dem Abschätzen der Konstante b in der manuellen linearen Anpassung der Messdaten (siehe Abbildung 2.13). Die Unsicherheit der Fluenz beträgt 10% [20].

Effizienz der displaziven Anregung

Um den Zusammenhang zwischen Amplitude der Oszillation nach dem initialen Abfall und der Anregungsfluenz näher zu untersuchen, verwende ich die zuvor schon in Formel genutzte Methode der manuellen Anpassung (siehe Abbildung 2.15). Ich lege eine Fitfunktion der Form $f(t) = A \cdot sin(2\pi ft + \varphi) + mt + b$ (siehe Formel 2.11 in jede der Messungen aus Abbildung 2.10 abzüglich der bei einer Fluenz von $0{,}5\,mJ/cm^2$, da dort keine eindeutige Oszillation zu erkennen ist. Durch Variation des Parameters A ermittle ich so die Oszillationsamplitude jeder Messung. Diese stelle ich in Abhängigkeit der jeweiligen Fluenz in Abbildung 2.16 dar. Es zeigt sich, dass die Oszillationsamplitude nach der Anregung mit steigender Fluenz wächst. Dies stimmt überein mit den Erkenntnissen der Literatur [9] und lässt sich anhand des Modells der schnellen displaziven Anregung der Basisatome erklären (siehe Abschnitt 2.1.1). Ist hierbei der Betrag der Anregung größer, kommt es, sofern die Auslenkung wesentlich schneller als die Oszillationsdynamik passiert, zu einer größeren Amplitude der Schwingung. Eine Analogie erfolgt hier erneut über das Modell des Fadenpendels (Abbildung 2.5). Dauert die Auslenkung des Pendels länger als $1/4$ der Periodendauer, schwingt aufgrund der Eigenfrequenz des Oszillators das Pendel während der Anregung schon mit, was zu einer Verkleinerung der Schwingungsamplitude führt.

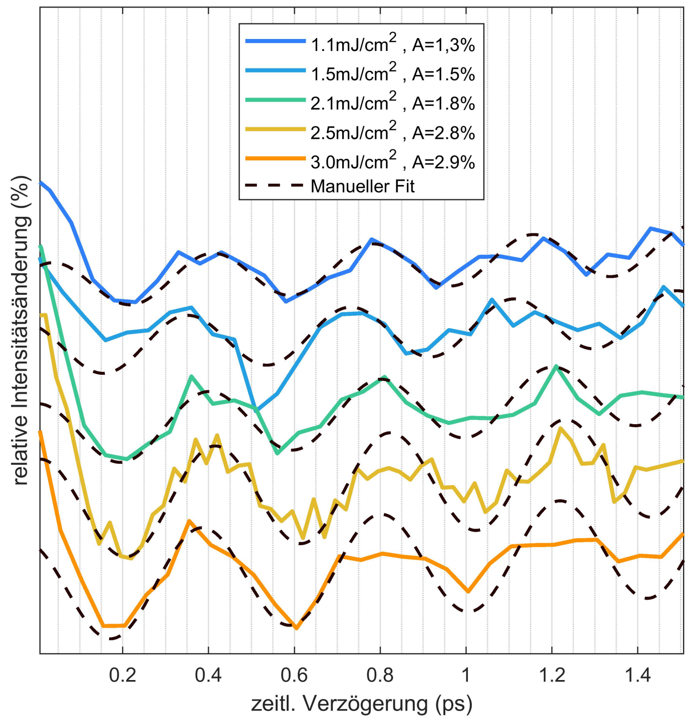

Abbildung 2.15: Hier aufgetragen ist die relative Intensitätsänderung in Prozent gegen die zeitliche Verzögerung zwischen Anrege-Abfragepuls in Pikosekunden für fünf unterschiedliche Fluenzen. Mittels einer manuellen Anpassung (**schwarze** gestrichelte Linie) bestimme ich die Amplitude A der Intensitätsoszillation jeder Messung und trage sie in Abhängigkeit der jeweiligen Anregungsfluenz in Abbildung 2.16 auf.

Sowohl bei der Beschreibung der Oszillationsfrequenz als auch der Amplitude ist zu beachten, dass die Eindringtiefe des optischen Anregepuls' nach dem Lambert-Beerschen Gesetz mit 15 nm (Angabe des Probenherstellers *AG Horn von Högen*) deutlich kleiner ist als die Schichtdicke der Bismutprobe (50 nm) und somit jeder kleine Teil der Probe von der Oberfläche aus gesehen eine andere Fluenz erfährt. Aus den Erkenntnissen der Abbildung 2.12, welche eine sinkende Frequenz mit steigender Anregungsfluenz zeigen, bedeutet dies, dass somit ein ganzes Frequenzspektrum an optischen Phononen in der Bismutschicht angeregt wird. Da der Röntgenpuls an allen Schichten der Probe gebeugt wird, wird über alle Schichten gemittelt. Es ist aufgrund dieser Mittlung eine Abnahme der Amplitude zu erwarten.. Mit den Messungen von Johnson et al. [8], die eine Messung unter streifendem Einfall des Abfragepuls' auf der Probe durchführten und somit einen deutlich kleineren Teil der Bismutschicht abfragen, lässt sich diese Annahme bestätigen. Dort zeigt sich, dass für steilere Einfallswinkel des Abfragepuls' und somit das Abfragen tieferer Schichten die Amplitude der Oszillation sinkt.

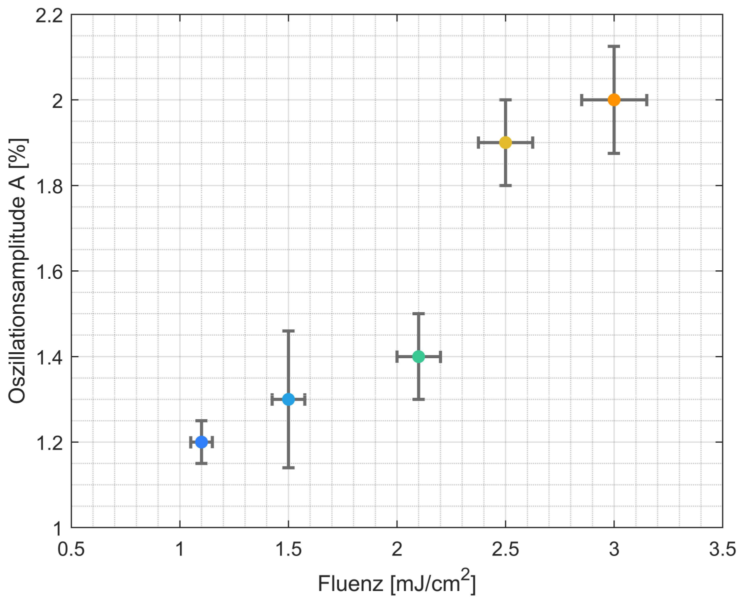

Abbildung 2.16: Aufgetragen ist hier die aus der manuellen Anpassung in Abbildung 2.15 ermittelte Oszillationsamplitude A zur jeweiligen Anregungsfluenz. Die Amplitude wächst hier mit steigender Fluenz. Die Unsicherheit der Amplitude ergibt sich aus der oberen und unteren Grenze der manuellen Anpassung. Die Unsicherheit der Fluenz beträgt 10% [20].

2.4 Beugung an der (222)-Gitterebenenschar

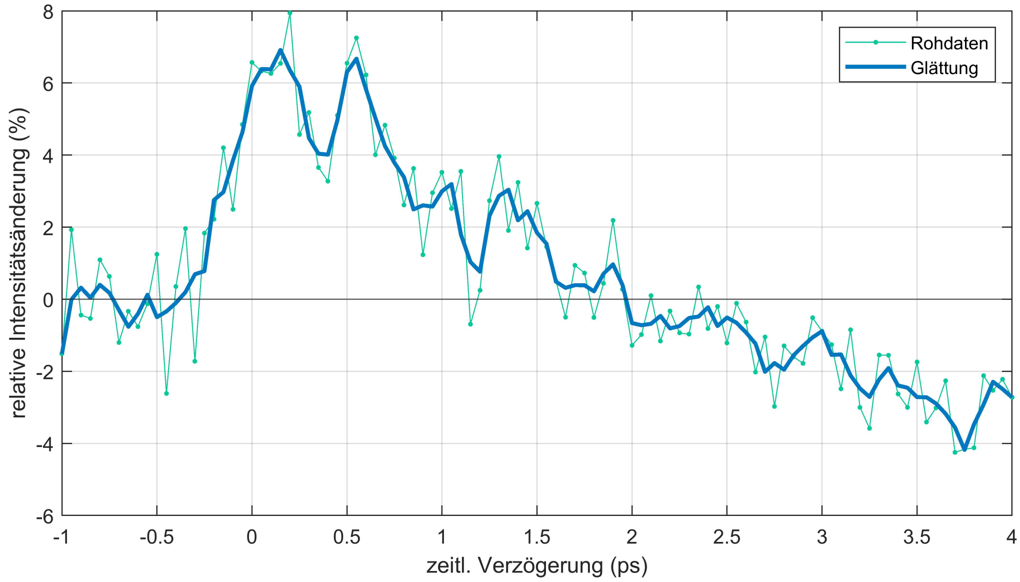

Abbildung 2.17: Messung des zeitlichen Intensitätsverlaufs des (222)-Braggreflex'. Aufgetragen ist hier die relative Intensität der Röntgenbeugungsmessung an der (222)-Gitterebenenschar mit einer Anregungsfluenz von $2{,}0 mJ/cm^2$. Die grünen Punkte sind die gemessenen Werte der Intensität. Die blaue Kurve ist eine Glättung der Messdaten über jeweils drei Punkte. Anders als der (111)-Reflex steigt nach der Anregung zunächst die Intensität, oszilliert dann und fällt währenddessen ab. Nach ungefähr 2 Pikosekunden fällt die Intensität sogar unter den Wert vor der Anregung. Die maximale globale Intensitätsänderung beträgt 8%, die größte Oszillationsamplitude 3%. Eine eindeutige Oszillationsfrequenz des optischen Phonons ließ sich aufgrund der zu kleinen Anzahl an identifizierbaren Perioden und zu schlechtem Signal-zu-Rausch-Verhältnis aus dieser Messung nicht ablesen.

Der Strukturfaktor für Röntgenbeugung an der (222)-Ebenenschar von Bismut verhält sich nach Formel 2.9 anders als für Beugung an den (111)-Ebenen; mit einer Reduzierung der Peierls-Instabilität steigt der Strukturfaktor. Somit zeigt sich eine Zunahme der Röntgenbeugungsintensität nach der Anregung.
Da der Braggwinkel (siehe Formel 2.1) für konstruktive Röntgenbeugungsinterferenz ungefähr doppelt so groß für den (222)- wie für den (111)-Reflex ist, muss der Winkel zwischen Probe, Röntgenquelle und Detektor angepasst werden, um einen Braggreflex auf dem Detektor zu sehen. Abbildung 2.4 zeigt den zeitlichen Verlauf der relativen Intensitätsänderung des (222)-Reflex'.

Dass die Beugungsintensität nach einer Anregung aufgrund der Reduzierung der Peierls-Instabilität steigt, lässt sich mit diesen Messergebnissen bestätigen. Auffällig ist, dass die initiale Änderung der Beugungsintensität für einen vergleichbaren Wert der Fluenz einen kleineren Betrag aufweist als der (111)-Reflex (Vergleich: Abbildung 2.10). Konträr zur Messung beim (111)-Reflex sieht man außerdem in Abbildung 2.17, dass sich die Intensität nach der Anregung nicht einfach dem Ausgangswert vor der Anregung annähert, sondern über ihn hinaus weiter abfällt. Dies lässt sich mit dem Debye-Waller-Effekt begründen: durch die Elektron-Phonon- und Phonon-Phonon-Kopplung nimmt das Gitter mit der Zeit die in den Elektronen und den optischen Phononen deponierte Energie des Lasers auf, wodurch es zur Anregung eines thermischen Phononenspektrums und somit zum Abfallen der Röntgenbeugungsintensität kommt. Erholt sich nach der Anregung wieder die Peierls-Instabilität, überwiegt der Debye-Waller-Effekt und die Intensität fällt deutlich unter den Ausgangswert. Bei Beugung an der (111)-Ebenenschar ist dieser Effekt aus mehreren Gründen

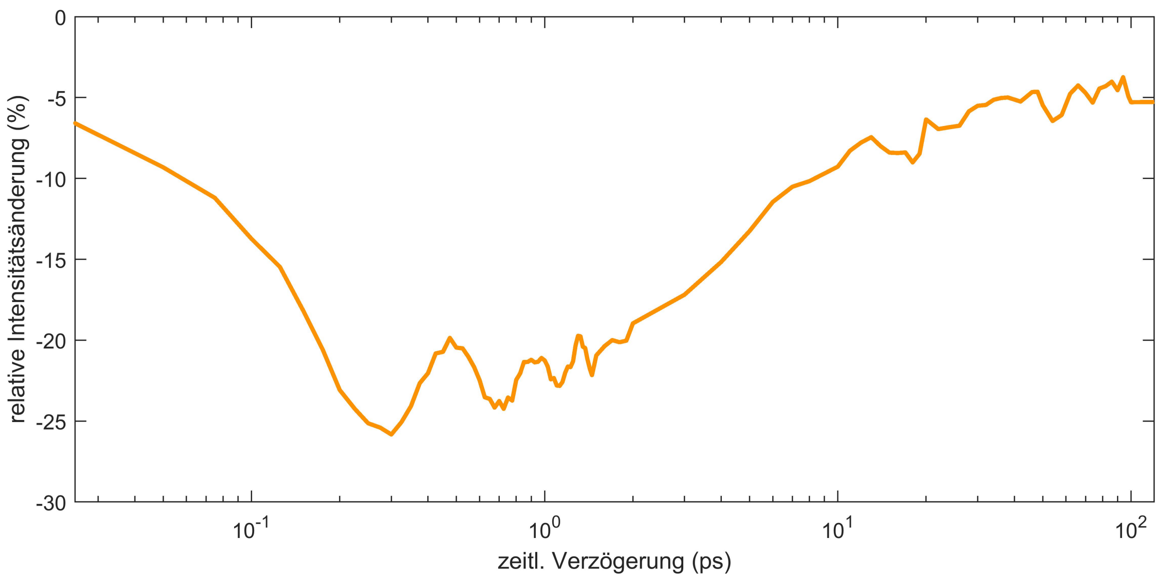

Abbildung 2.18: Darstellung des zeitlichen Verlaufs der relativen Intensität des (111)-Reflex' bei einer Fluenz von $2{,}5 mJ/cm^2$ von 0 bis 100 Pikosekunden. Die zeitliche Darstellung ist hier logarithmisch, um sowohl die anfängliche Oszillations des optischen Phonons als auch die Langzeitdynamik der Intensität zu erkennen. Für diesen Verlauf der Intensität sind neben dem Strukturfaktor auch der Debye-Waller-Effekt und eine Ausdehnung des Gitters verantwortlich.

nicht so gut sichtbar:

- Der Debye-Waller-Effekt führt immer zu einem Absenken des Röntgenbeugungssignals. Da das Signal beim (111)-Reflex bedingt durch die Reduktion der Peierls-Instabilität ohnehin fällt, sind diese Effekte zunächst schwierig zu unterscheiden. Man erkennt ihn bei Messungen auf noch längeren Zeitskalen (siehe Abbildung 2.18), wo er dazu führt, dass die Intensität nach mehr als 100 Pikosekunden noch nicht zum Ausgangswert zurückkehrt.

- Im Exponten des Debye-Waller-Faktors $\exp\left(-\frac{1}{3}G^2\left\langle u^2(t)\right\rangle\right)$, der eine Verringerung der Beugungsintensität bedingt, geht der Betrag des reziproken Gittervektors quadratisch ein. Da sich dieser mit den Miller-Indizes darstellen lässt, ist der Debye-Waller-Effekt für große (hkl) wesentlich stärker. [12][10]

In Hinblick auf den (111)-Effekt kann der Debye-Waller-Effekt innerhalb der für die Messung des optischen Phonons relevanten Zeitskala von 0-2 Pikosekunden also vernachlässigt werden, da die Energie der Anregung in dieser Zeit vollständig in den elektronischen Freiheitsgraden und der optischen A_{1g}-Phononmode deponiert wird, was mit den Erkenntnissen von Sokolowski-Tinten et al. [7] und Fritz et al. [9] übereinstimmt.
Der Oszillation im (222)-Reflex war hier aufgrund der im Verhältnis zur Beugung an der (111)-Schar geringen initialen Intensitätsänderung und Amplitude mit einem geringeren Signal-zu-Rausch-Verhältnisses keine eindeutige Periodendauer zu entnehmen.

3 Zeitliche Auflösung des experimentellen Aufbaus

Die angeregten optischen Phononen haben eine Frequenz im Bereich einiger Terahertz (siehe Abbildung 2.11) und somit eine Oszillationsperiodendauer von ungefähr 400 fs. Dies ist eine verhältnismäßig schnelle Dynamik für einen Versuchsaufbau, der typischerweise zur Messung von Übergitteroszillationen oder akustischen Phononenwellenpaketen (Schallwellen) auf deutlich größeren Zeitskalen im Pikosekunden-Bereich verwendet wird. Somit muss die zeitliche Auflösung des Versuchsaufbaus bestmöglich kalibriert sein, um überhaupt eine erfolgreiche Messung optischer Phononen ermöglichen zu können.
Die Pulsdauer der Anrege- und Abfragepulse sowie die Strahlgeometrie der Anrege- und Abfragestrahlen bestimmen maßgeblich die zeitliche Auflösung unseres Aufbaus:

3.1 Pulsdauer von Anrege- und Abfragepuls

Pulsdauer des optischen Anregepuls'
In Abschnitt 2.1.1 und Abbildung 2.5 habe ich die physikalischen Prinzipien einer displaziven Schwingungsanregung thematisiert, bei der ein Oszillator durch das schnelle Verschieben seiner Ruhelage zu schwingen beginnt. Das Anregen des A_{1g}-Phonons in Bismut ist eine solche Art der Anregung. Wie bei einem Pendel ist es hier wichtig, eine schnelle Anregung zu ermöglichen, so dass die Dauer des zur Anregung genutzten Puls' möglichst klein im Verhältnis zur Oszillationsperiode ist. Aus Abbildung 2.11 lassen sich Oszillationsperioden mit einer Periodendauer von ungefähr 400 fs ableiten.
Der *Seed* (siehe Abschnitt 2.1.3) mit anfänglich 40 fs Pulslänge wird innerhalb des repetitiven Verstärkers zeitlich und räumlich gestreckt, um Schäden an Spiegeln durch zu hohe Fluenzen nach der Verstärkung zu vermeiden. Hat der Seed-Puls den Verstärker durchlaufen, wird sein Querschnitt vergrößert und die Pulsdauer durch Komprimierung mittels eines Kompressors in Form eines beweglichen Reflexionsgitters wieder verkürzt. Die Einstellung und Position dieses Kompressors bestimmt maßgeblich die zeitliche Länge des aus dem Verstärker austretenden Puls'. Diese Methode des Streckens und Stauchens eines Laserpuls' wird oft auch als *chirping* bezeichnet [21].
Die Pulsdauer wird mittels eines *Single-Shot-Autocorrelators* (SSA) gemessen. Der SSA übersetzt mit dem Prinzip der Erzeugung einer zweiten Harmonischen (*Second Harmonic Generation SHG*) [22] eine zeitliche Autokorrelation zu einer räumlichen Intensitätsverteilung, dessen Profil mit einem Detektor aufgenommen wird. Hieraus kann rückschließend unter Kenntnis der Strahlengeometrie im SSA die Pulsdauer ermittelt werden [23]. Unmittelbar nach dem Austreten aus dem Verstärker hat der Laserpuls eine mit dieser Methode gemesse zeitliche FWHM (*Full Width at Half Maximum*) von 50 fs. Sie ist also $1/8$ so groß wie die Periodendauer des optischen Phonons und somit um den Faktor 2 kleiner als das Mindestmaß von $1/4$ der Periodendauer. Ist der Puls länger als $1/4$ der Periodendauer der Schwingung, verringert sich die Oszillationsamplitude nach der Anregung drastisch, da über das Maximum der ersten Periode hinaus angeregt wird.

Röntgenpulsdauer
Der aus dem Verstärker austretende Puls hat also zunächst eine FWHM von ungefähr 50 fs. Mittels Fokussierung auf ein dünnes Kupferband wird Röntgenstrahlung erzeugt, die zur Abfrage der Probe

genutzt wird. Die Dauer dieses Röntgenpuls' bestimmt die zeitliche Auflösung unseres Aufbaus. Ist sie von der Größenordnung oder sogar größer als die zu untersuchende Dynamik, kann diese nicht aufgelöst werden. Ähnlich wie bei einem zu lang belichteten Bild auf einer Fotokamera kommt es dann zu einer zeitlichen Glättung, bei der über die Intensitätsoszillationen gemittelt wird.
Die Pulsdauer des Abfragepuls' kann nicht mittels des für den optischen Laserpuls ansonsten verwendeten *Single-Shot-Autocorrelators* (SSA) untersucht werden. In früheren Untersuchungen wurde diskutiert, dass mit größerer Dicke des zur Plasmaerzeugung (siehe Kapitel 2.1.3) genutzten Kupferfilms die Dauer des Röntgenpuls' zunimmt [1] und die Trajektorie der vom Laser in das Kupferband hinein beschleunigten Elektronen der ausschlaggebende Faktor für die Röntgenpulsdauer ist [24]. Auf Basis dessen, dass bei der Abschätzung von *Weisshaupt et al.* und *Zamponi et al.* vergleichbare Parameter zur Röntgenlichterzeugung verwendet wurden, schätze ich mit einer von mir verwendeten Dicke des Kupferbands von $15\,\mu m$ eine vergleichbare Obergrenze der Pulsdauer mit einer FWHM von $300\,\mathrm{fs}$ ab.
Das Optimieren der Röntgenpulsdauer erfolgt zunächst mit einer Optimierung der Laserpulsdauer mittels des SSA's. Eine Feinjustage geschieht mittels eines Luftplasmas. Fokussiert man den verstärkten Puls mit einem Parabolspiegel auf einen Punkt in der Luft, erzeugt der Puls aufgrund der hohen Energiedichte ein Luftplasma. Je kürzer der Puls ist, desto intensiver ist die Erzeugung dieses Plasmas, was sich darin manifestiert, dass die Plasmakugel heller wird. Dieser Vorgang lässt sich als schnelle Kontrollinstanz nutzen, um mittels des Kompressors einen möglichst kurzen Puls zu erzeugen.

3.2 Nicht-Kollinearitätswinkel zwischen Anrege- und Abfragestrahl

Im Bereich des Überlapps von Anrege- und Abfragestrahl auf der Probe führt der Nicht-Kollinearitätswinkel $\Theta_{\mathrm{koll}} = \Theta_{\mathrm{anrege}} - \Theta_{\mathrm{abfrage}}$ (Definition der Größen siehe Abb. 3.1) innerhalb der Beugungsebene zwischen den Strahlen zu einer kleineren zeitlichen Auflösung. Abbildung 3.1 verdeutlicht den beschriebenen Sachverhalt.
Treffen Anrege- und Abfragestrahl zunächst einseitig gleichzeitig an **Punkt 1** auf die Probe, führt ein Winkel zwischen diesen Strahlen zu einem größeren Strahlweg für den Abfragestrahl im Verhältnis zum Anregestrahl und trifft somit an **Punkt 2** später auf. Das führt dazu, dass, selbst wenn auf der einen Seite des Überlapps die Anregung und Abfrage gleichzeitig passiert, auf der anderen Seite des Überlapps die Probe früher angeregt als abgefragt wird. Diese maximale Differenz der Ankunftszeiten von Anrege- und Abfragepuls wird weiterhin als Δt_{max} bezeichnet. Läuft nun die in der Probe zu messende Dynamik in einem Zeitraum ab, der kleiner ist als Δt_{max}, lässt sich diese Dynamik potenziell nicht messen.
Da der Querschnitt des Abfragestrahls ($FWHM_{\mathrm{abfrage}}$) wesentlich kleiner ist als der des Anregestrahls, ist die Größe des Überlapps maßgeblich von diesem abhängig und Δt_{max} wird nun in Abhängigkeit von $FWHM_{\mathrm{abfrage}}$ und Θ_{anrege} sowie $\Theta_{\mathrm{abfrage}}$ berechnet.
Betrachtet man zwei rechtwinklige Dreiecke wie in Abb. 3.1, berechnet sich Δt_{max} aus dem Strahlweg von Anrege- ($\Delta x_{\mathrm{anrege}}$) und Abfragepuls ($\Delta x_{\mathrm{abfrage}}$) (somit indirekt in Abhängigkeit von Θ_{koll}) und der Lichtgeschwindigkeit c_0 mittels trigonometrischer Zusammenhänge wie folgt:

$$
\begin{aligned}
\Delta t_{\mathrm{max}} &= \Delta t_{abfrage} - \Delta t_{anrege} && (3.1)\\
&= \frac{\Delta x_{abfrage}}{c_0} - \frac{\Delta x_{anrege}}{c_0} && (3.2)\\
&= \frac{\Delta x_{\mathrm{abfrage}} - \Delta x_{\mathrm{anrege}}}{c_0} && (3.3)\\
&= \frac{FWHM_{\mathrm{abfrage}}}{c_0} \cdot \frac{cos\left(\Theta_{\mathrm{abfrage}}\right) - cos\left(\Theta_{\mathrm{anrege}}\right)}{sin\left(\Theta_{\mathrm{abfrage}}\right)} && (3.4)
\end{aligned}
$$

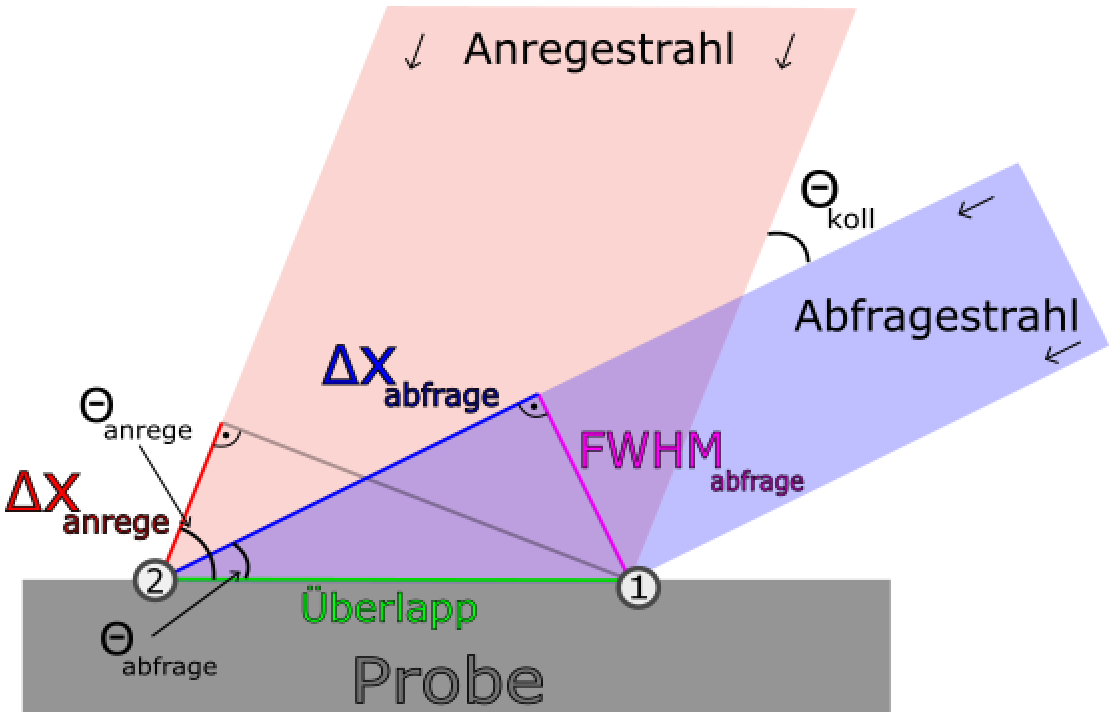

Abbildung 3.1: Zu sehen ist die Geometrie der Strahlwege von Anrege- und Abfragestrahl beim Auftreffen auf die Probe. Ausschlaggebend für die Verzögerung zwischen Auftreffen des Anrege- und dann des Abfragestrahls' sind zum Einen der Querschnitt des Anregepulses$FWHM_{abfrage}$ und zum Anderen der Nicht-Kollinearitätswinkel Θ_{koll}. Der Strahlweg von Anrege- und Abfragestrahl ist Δx_{anrege} und $\Delta x_{\text{abfrage}}$.

Bisher wurde standardmäßig im Versuchsaufbau ein $\Theta_{koll} = 20°$ verwendet, da so der Strahlweg aufgrund einer geringeren Anzahl von Spiegel einfacher zu konstruieren und zu kalibrieren war. Außerdem waren die zu messenden Dynamiken bisher nicht so schnell, dass eine Beeinträchtigung der zeitlichen Auflösung durch Δt_{max} relevant wäre. Für $\Theta_{koll} = 20°$ ergibt dies ein Δt_{max} von

$$\Delta t_{\text{max}} \approx 600\,\text{fs} \tag{3.5}$$

Hierbei ist zu beachten, dass ich bei dieser Berechnung und der Abbildung 3.1 annehme, das Strahlprofil sei rechteckig, wohingegen ein Gaußprofil (daher die Angabe der Pulsdauer als FWHM) der Wirklichkeit entspräche [25]. Somit ist dies lediglich eine Näherung.

Modifikation des Strahlwegs

Mit einer $\Delta t_{\text{max}} \approx 600\,\text{fs}$ ist das Messen von Dynamiken wie optischen Phononen mit einer Schwingungsperiode von unter $400\,\text{fs}$ nicht möglich, da die beobachtete Intensitätsoszillation völlig verschwindet. Da Δt_{max} abhängig von der Differenz der Strahlwege von Anrege- und Abfragestrahl ist, welche wiederum durch einen Winkel zwischen den beiden Pulsen herrührt, ist eine Verkleinerung von Θ_{koll} durch eine Änderung der Strahlwege vonnöten.
Das Umlenken der für den Abfragestrahls erzeugten Röntgenphotonen ist nur mit speziellen Optiken möglich. Damit ginge jedoch ein Intensitätsverlust der Röntgenstrahlung und ein erheblicher zeitlicher, materieller und finanzieller Aufwand einher, weswegen ich mich darauf beschränke, durch zusätzliche Spiegel den optischen Anregestrahl so umzuleiten, dass die Projektionen des Anrege- und Abfragestrahls innerhalb der Beugungsebene parallel sind (siehe Bilder des Versuchsaufbaus in den Abbildungen 3.2 und 3.3). Weil die Fluenz des optischen Anregepuls' anhand des Intensitätsprofil des Lasers auf der Probe unter Berücksichtigung des Einstrahlwinkels berechnet wird,

muss, wenn ich mit dieser Modifikation des Strahlwegs den Einstrahlwinkel des Lasers verändere, auch die Berechnung der Fluenz entsprechend angepasst werden.

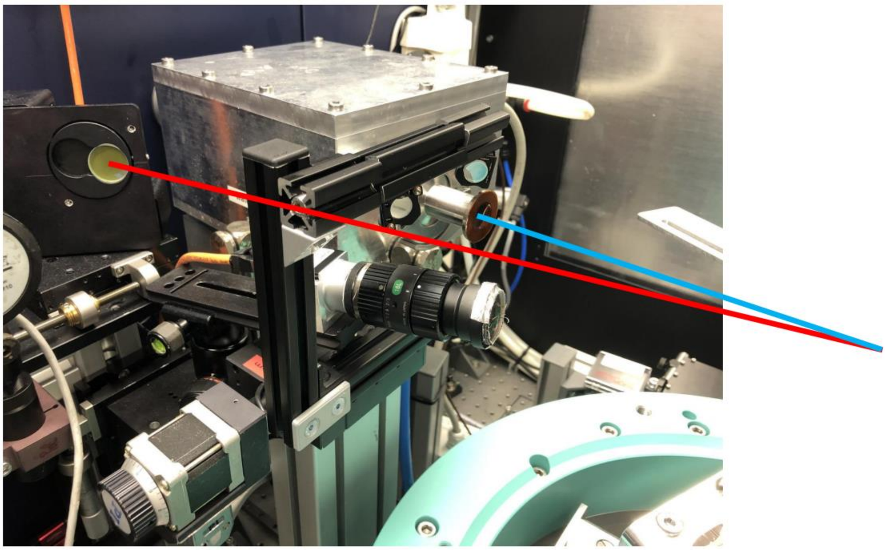

Abbildung 3.2: Zu sehen ist der Strahlweg von Anrege- (rot) und Abfragestrahl (blau) ohne die Veränderung des Strahlwegs durch zusätzliche Spiegel. Der Winkel zwischen den beiden Strahlen ist $\Theta_{\text{koll}} = 20{,}8^\circ$

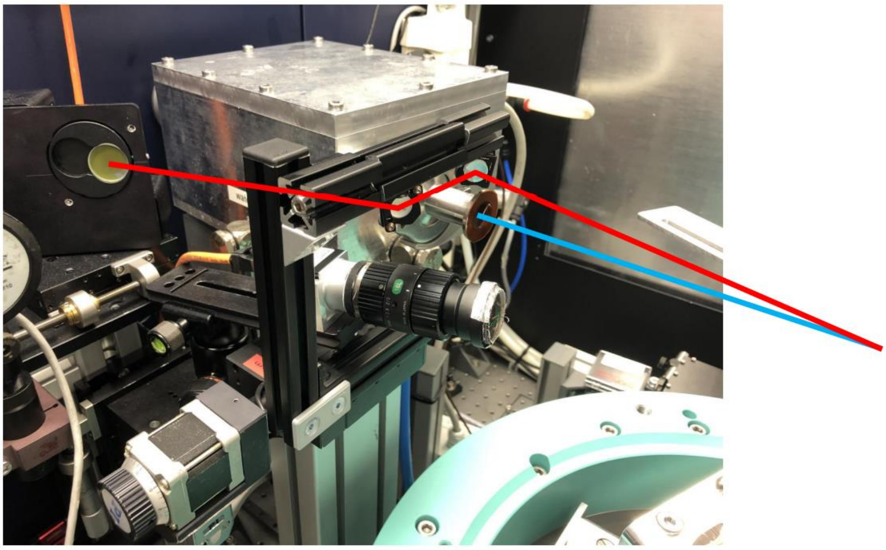

Abbildung 3.3: Gezeigt ist hier der modifizierte Strahlweg. Mittels zweier Spiegel mit einem Durchmesser von 10mm ändere ich die Strahlgeometrie so, dass Anrege- und Abfragestrahl innerhalb der Beugungsebene parallel sind ($\Theta_{koll} = 0^\circ$).

Messergebnisse bei $\Theta_{koll} = 20^\circ$ und $\Theta_{koll} = 0^\circ$

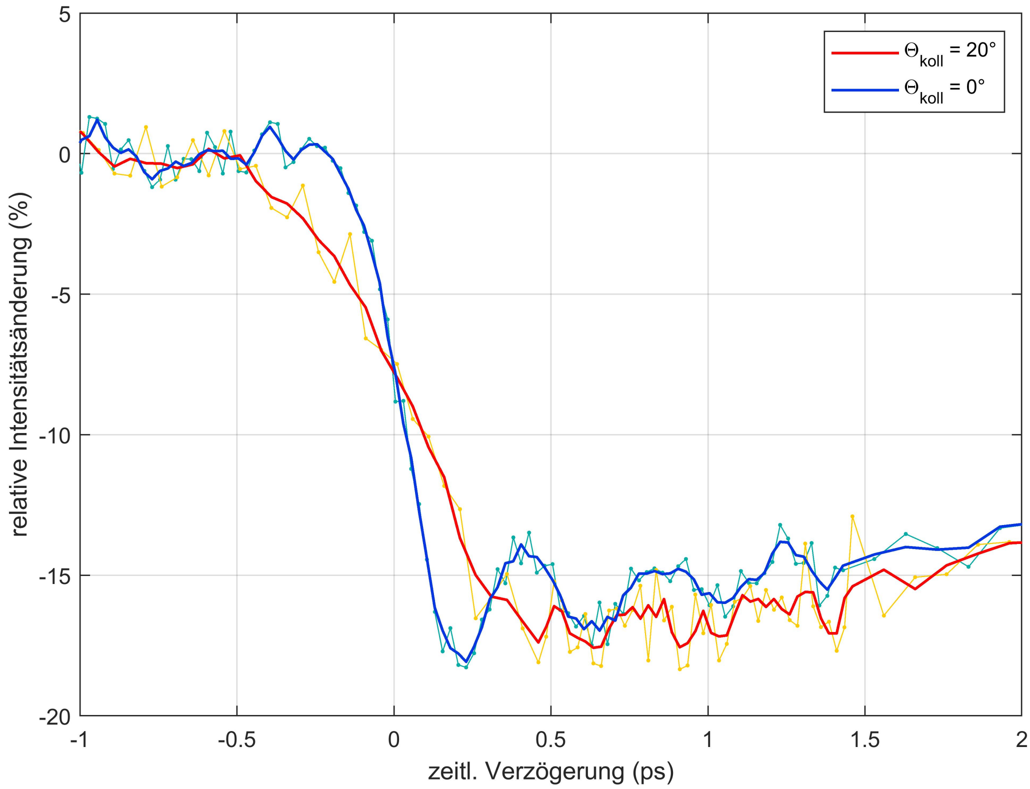

Abbildung 3.4: Vergleich der Messergebnisse mit (blaue Kurve) und ohne (rote Kurve) Optimierung des Strahlwegs. Aufgetragen ist die relative Intensitätsänderung in Abhängigkeit der zeitlichen Verzögerung zwischen Anrege- und Abfragepuls. Die tatsächlich gemessenen Rohdaten (cyan und orange Punkte) wurden für beide Kurven über drei Messpunkte geglättet und durch die stetige blaue und rote Linie dargestellt. Die maximale Intensitätsänderung zum Zeitpunkt der Anregung ist für beide Kurven zunächst vergleichbar groß. Jedoch zeigt die initiale Intensitätsabnahme bei $\Theta_{koll} = 20^\circ$ eine deutliche geringere Steigung als bei $\Theta_{koll} = 0^\circ$. Außerdem ist die Oszillation in der Intensität bei $\Theta_{koll} = 0^\circ$ klar von Fluktuationen zu unterscheiden, was bei $\Theta_{koll} = 20^\circ$ nicht der Fall ist. Anhand dieses Vergleichs diskutiere ich die Auswirkung einer zu geringen zeitlichen Auflösung auf das zu messende Signal und die Bedeutung der vorgenommenen Modifikationen am Versuchsaufbau.

Um den Effekt von Δt_{max} auf die zeitliche Auflösung zu untersuchen, führe ich eine Messung bei $\Theta_{koll} = 0^\circ$ und anschließend eine bei $\Theta_{koll} = 20^\circ$ durch (siehe Abbildung 3.4). Ich stelle fest, dass mit der Veränderung der Strahlgeometrie die Oszillation nach der Anregung deutlich in den Messdaten zu erkennen ist. Ohne diese Optimierung hingegen lässt sich keine eindeutige Schwingung ausmachen. Dieser Unterschied lässt sich damit erklären, dass eine Zeitauflösung des Aufbaus, die länger ist als die zu messende Dynamik, die gemessenen Daten über einen so großen Zeitraum integriert, dass die schnelle Dynamik nicht mehr messbar ist. Mit $\Delta t_{max} \approx 600$fs und einer Periodendauer der zu messenden Oszillation von 400fs tritt genau dieser Fall ein. Auch ist in Abbildung 3.4 festzustellen, dass die Steigung der initialen Intensitätsabnahme unmittelbar nach der Anregung unterschiedlich groß mit und ohne Modifikation des Strahlwegs ist; bei $\Theta_{koll} = 0^\circ$ ist die initiale Intensitätsabnahme wesentlich steiler und streckt sich über einen Zeitraum von ungefähr $400\,$ps, wohingegen sie sich bei $\Theta_{koll} = 20^\circ$ über einen doppelt so langen Zeitraum streckt.
Die Verbreiterung des Messignals resultiert aus der Faltung der zu messenden Dynamik und

der zeitlichen Auflösung des Versuchsaufbaus. Je kleiner die zeitliche Auflösung, desto breiter ist das zeitliche Profil, mit dem die zu messende Dynamik gefaltet wird, was in einer Glättung über umso mehr Messpunkte resultiert. Damit würde sich sowohl die geringere Steigung des initialen Intensitätsabfalls als auch das Verschwinden der Oszillationen bei $\Theta_{koll} = 20^{\circ}$ erklären. Ich schließe daraus, dass die Minimierung des Nicht-Kollinearitätswinkels und somit Δt_{max} für diesen Versuchsaufbau zur Messung von Dynamiken im Bereich einiger hundert Femtosekunden oder kürzer vonnöten ist. Die zeitliche Auflösung lässt sich damit also verbessern.

4 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel fasse ich zunächst die gesammelten Erkenntnisse dieser Arbeit zusammen und ziehe daraus ein Fazit. Anhand einiger Messergebnisse, dessen nähere Betrachtung über den Rahmen dieser Arbeit hinausgingen, gebe ich einen abschließenden Ausblick auf mögliche zukünftige Untersuchungen.

In Rahmen dieser Arbeit habe ich mittels zeitaufgelöster Röntgenbeugung die optische A_{1g}-Phononenmode in einer 50nm dicken kristallinen Bismutschicht unter verschiedenen Anregungsfluenzen vermessen. Die Schicht wurde mittels eines ultrakurzen 50fs-Laserpuls ($\lambda = 800\,\mathrm{nm}$) angeregt und eines ultrakurzen 200fs-Röntgenpuls ($\lambda = 154\,\mathrm{pm}$) abgefragt. Mittels Variation der zeitlichen Verzögerung zwischen Anrege- und Abfragepuls erhalte ich einen zeitlichen Intensitätsverlauf der (111)-Braggreflexe. Ich messe die aufgrund der Modulation des Strukturfaktors, hervorgerufen durch eine Peierls-Instabilität und die A_{1g}-Phononenmode, die zu erwartende Intensitätsabnahme und anschließende -Oszillation auf einer Femtosekunden-Pikosekunden-Zeitskala.
Ich stellte fest, dass mit steigender Anregungsfluenz die Oszillationsamplitude der A_{1g}-Mode ab- und dessen Amplitude und der intiale Intensitätsabfall nach der Anregung zunimmt. Die Abnahme der Frequenz bestätigt das Modell des Aufweichens der atomaren Bindungen in der Enheitszelle, wobei es bei einer Anregung zu einer Änderung der Krümmung des energetischen interatomaren Potenzials kommt. Die Zunahme des initialen Intensitätsverlusts lässt sich mit dem Modell der Peierls-Instabilität und der Modulation des Strukturfaktors der Beugungsreflexe erklären.

Anhand des zeitlichen Intensitätsverlaufs des (222) Bragg-Reflex' stelle ich fest, dass der Debye-Waller-Faktor erst nach mehreren Pikosekunden einen signifikanten Einfluss auf die Beugungsintensität hat. Im Gegensatz zum (111)-Reflex sorgt die Kompensation der Peierls-Instabilität beim (222)-Reflex zu einer Intensitätszunahme, während der Debye-Waller-Faktor in beiden Fällen die Intensität veringert.

Darüber hinaus verbesserte ich die zeitliche Auflösung des Versuchsaufbaus durch eine Modifikation des Strahlwegs in Form einer Verkleinerung des Nicht-Kollinearitätswinkels zwischen Anrege- und Abfragestrahl. Hiermit charakterisierte ich den Versuchsaufbau im Sub-Pikosekunden-Bereich und konnte zeigen, dass das Messen von Dynamiken mit schätzungsweise 300fs und langsamer möglich ist. Ich zeigte außerdem, dass der bisher standardmäßig verwendete Winkel von $20{,}6^\circ$ keine hinreichend kleine Zeitauflösung bietet, um 400fs-Dynamiken wie die Oszillation der A_{1g}-Mode in Bismut messen zu können.
Daraus schließe ich, dass die Grenzen der zeitlichen Auflösung dieses Versuchsaufbaus mit der gemessenen Phononenoszillation in Bismut erreicht ist.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte ich also zeigen, dass das Messen von optischen Phononen in Bismut mit unserem Versuchsaufbau möglich ist, sofern der Nicht-Kollinearitätswinkel und die Röntgenpulslänge minimiert werden. Ich konnte die bestehenden Modelle des Peierls-Jones-Mechanismus, des Bindungsaufweichens und eine Fluenzabhängigkeit der Oszillationsfrequenz- und Amplitude sowie der initialen Intensitätsabnahme bestätigen.
Wegen der langen Messzeiten und des trotzdessen manchmal schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses kann ich jedoch zukünftig nicht zum Messen von optischen Phononen an diesem Aufbau raten.

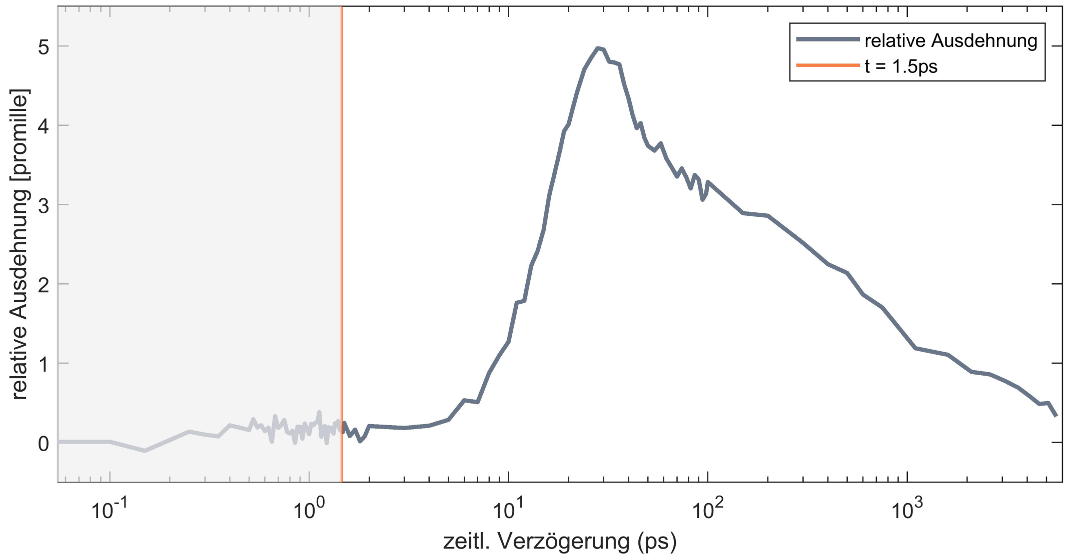

Abbildung 4.1: Aufgetragen ist hier die relative Gitterausdehnung senkrecht zur Probenoberfläche in Promille (‰) in Abhängigkeit der zeitlichen Verzögerung zwischen Anrege-und-Abfragepuls. In dem mit der roten Linie abgegrenzten Bereich bis 1,5 Pikosekunden geschieht die für diese Arbeit zentrale Dynamik der Intensitätsmodulation durch das Anregen des optischen A_{1g}-Phonons. Innerhalb dieses Bereichs lässt sich keine Ausdehnung des Gitters verzeichnen. Die Ausdehnung geschieht ab einer Verzögerung von etwa 4 ps und erreicht ein Maximum von etwa 5 ‰ nach 20 ps. Nach über 2 Nanosekunden nach der Anregung erreicht die Ausdehnung wieder ihren Ausgangswert. Dass sich innerhalb des Zeitbereichs, in dem die Oszillation des optischen Phonons stattfindet, das Gitter nicht ausdehnt, ist für meine Messung von Vorteil, da so keine Verfälschung der Intensitätsmodulation geschieht.

Neben der Intensität habe ich noch den zeitlichen Verlauf des Beugungswinkels gemessen. Über das Bragg'sche Gesetz (Formel 2.1) lässt sich daraus auf den zeitlichen Verlauf der mittleren relativen Gitterausdehnung senkrecht zur Probenoberfläche schließen (siehe Abbildung 4.1). Hieran kann ich zeigen, dass im Bereich der Dynamik der optischen Phonon zwischen 0 und 1,5 ps keine Ausdehnung und Verschiebung des Bragg-Peaks stattfindet.

Bei der Messung eines zeitlichen Intensitätsverlaufs mit Röntgenbeugung an einem durch optische Laserpulse angeregten Kristallgitters ist zu beachten, dass eine Ausdehnung des Gitters potenziell zu einem Intensitätsabfall führt. Bei einer quantitativen Betrachtung der Intensität muss dieser Faktor berücksichtigt werden. Hierfür müssen winkel- und zeitaufgelöste Röntgenbeugungsmessungen (vollständige Aufnahmen des reziproken Raums, *RSM's*) durchgeführt werden. Da die nähere Betrachtung dessen den Rahmen dieser Arbeit überschreiten würde, verweise ich auf die Möglichkeit zukünftiger Forschung dazu.

Literaturverzeichnis

[1] F. Zamponi, Z. Ansari, C. Korff Schmising, P. Rothhardt, N. Zhavoronkov, M. Woerner, T. Elsaesser, M. Bargheer, T. Trobitzsch-Ryll, and M. Haschke. Femtosecond hard x-ray plasma sources with a kilohertz repetition rate. Applied Physics A, 96(1):51–58, 2009.

[2] Lu Wei. Ultrafast time-resolved X-ray diffraction by using an optimized laser-plasma based X-ray source. Phd thesis, Universität Duisburg-Essen, Duisburg, 2013.

[3] M. Bargheer, N. Zhavoronkov, Y. Gritsai, J. C. Woo, D. S. Kim, M. Woerner, and T. Elsaesser. Coherent atomic motions in a nanostructure studied by femtosecond x-ray diffraction. Science (New York, N.Y.), 306(5702):1771–1773, 2004.

[4] Alexander von Reppert. Magnetic strain contributions in laser-excited metals studied by time-resolved X-ray diffraction. Phd thesis, Universität Potsdam, Potsdam, 2021.

[5] J. Pudell, A. von Reppert, D. Schick, F. Zamponi, M. Rössle, M. Herzog, H. Zabel, and M. Bargheer. Ultrafast negative thermal expansion driven by spin disorder. Physical Review B, 99(9):094304, 2019.

[6] Steffen Peer Zeuschner. Magnetostriction and tineresolved X-ray diffraction on TbFe2. Msc thesis, Universität Potsdam, Potsdam, 2017.

[7] Klaus Sokolowski-Tinten, Christian Blome, Juris Blums, Andrea Cavalleri, Clemens Dietrich, Alexander Tarasevitch, Ingo Uschmann, Eckhard Förster, Martin Kammler, Michael Horn-von Hoegen, and Dietrich von der Linde. Femtosecond x-ray measurement of coherent lattice vibrations near the lindemann stability limit. Nature, 422(6929):287–289, 2003.

[8] S. L. Johnson, P. Beaud, C. J. Milne, F. S. Krasniqi, E. S. Zijlstra, M. E. Garcia, M. Kaiser, D. Grolimund, R. Abela, and G. Ingold. Nanoscale depth-resolved coherent femtosecond motion in laser-excited bismuth. Physical review letters, 100(15):155501, 2008.

[9] D. M. Fritz, D. A. Reis, B. Adams, R. A. Akre, J. Arthur, C. Blome, P. H. Bucksbaum, A. L. Cavalieri, S. Engemann, S. Fahy, R. W. Falcone, P. H. Fuoss, K. J. Gaffney, M. J. George, J. Hajdu, M. P. Hertlein, P. B. Hillyard, M. Horn-Von Hoegen, M. Kammler, J. Kaspar, R. Kienberger, P. Krejcik, S. H. Lee, A. M. Lindenberg, B. McFarland, D. Meyer, T. Montagne, E. D. Murray, A. J. Nelson, M. Nicoul, R. Pahl, J. Rudati, H. Schlarb, D. P. Siddons, K. Sokolowski-Tinten, Th Tschentscher, D. von der Linde, and J. B. Hastings. Ultrafast bond softening in bismuth: mapping a solid's interatomic potential with x-rays. Science, 315(5812):633–636, 2007.

[10] Jens Als-Nielsen and Des McMorrow. Elements of modern X-ray physics. Wiley, Chichester, second edition edition, 2011.

[11] K. Sokolowski-Tinten, R. K. Li, A. H. Reid, S. P. Weathersby, F. Quirin, T. Chase, R. Coffee, J. Corbett, A. Fry, N. Hartmann, C. Hast, R. Hettel, M. Horn von Hoegen, D. Janoschka, J. R. Lewandowski, M. Ligges, F. Meyer zu Heringdorf, X. Shen, T. Vecchione, C. Witt, J. Wu, H. A. Dürr, and X. J. Wang. Thickness-dependent electron–lattice equilibration in laser-excited thin bismuth films. New Journal of Physics, 17(11):113047, 2015.

[12] Rudolf Gross and Achim Marx. Festkörperphysik. De Gruyter Studium. De Gruyter, Berlin and Boston, 3. auflage edition, 2018.

[13] A. B. Shick, J. B. Ketterson, D. L. Novikov, and A. J. Freeman. Electronic structure, phase stability, and semimetal-semiconductor transitions in bi. Phys. Rev. B, 60:15484–15487, Dec 1999.

[14] Daniel Schick, Roman Shayduk, André Bojahr, Marc Herzog, Clemens von Korff Schmising, Peter Gaal, and Matias Bargheer. Ultrafast reciprocal-space mapping with a convergent beam. Journal of Applied Crystallography, 46(5):1372–1377, 2013.

[15] Thomsen, Grahn, Maris, and Tauc. Surface generation and detection of phonons by picosecond light pulses. Physical review. B, Condensed matter, 34(6):4129–4138, 1986.

[16] M. Bargheer, N. Zhavoronkov, R. Bruch, H. Legall, H. Stiel, M. Woerner, and T. Elsaesser. Comparison of focusing optics for femtosecond x-ray diffraction. Applied Physics B, 80(6):715–719, 2005.

[17] S. P. Zeuschner, M. Mattern, J-E Pudell, A. von Reppert, M. Rössle, W. Leitenberger, J. Schwarzkopf, J. E. Boschker, M. Herzog, and M. Bargheer. Reciprocal space slicing: A time-efficient approach to femtosecond x-ray diffraction. Structural dynamics (Melville, N.Y.), 8(1):014302, 2021.

[18] M. F. DeCamp, D. A. Reis, P. H. Bucksbaum, and R. Merlin. Dynamics and coherent control of high-amplitude optical phonons in bismuth. Physical review. B, Condensed matter, 64(9):092301, 2001.

[19] Muneaki Hase, Masahiro Kitajima, Shin-ichi Nakashima, and Kohji Mizoguchi. Dynamics of coherent anharmonic phonons in bismuth using high density photoexcitation. Physical Review Letters, 88(6):067401, 2002.

[20] S. P. Zeuschner, J.-E. Pudell, A. von Reppert, M. Deb, E. Popova, N. Keller, M. Rössle, M. Herzog, and M. Bargheer. Measurement of transient strain induced by two-photon excitation. Physical Review Research, 2(2):022013, 2020.

[21] Donna Strickland and Gerard Mourou. Compression of amplified chirped optical pulses. Optics Communications, 55(6):447–449, 1985.

[22] A. Bojahr, M. Gohlke, W. Leitenberger, J. Pudell, M. Reinhardt, A. von Reppert, M. Roessle, M. Sander, P. Gaal, and M. Bargheer. Second harmonic generation of nanoscale phonon wave packets. Physical review letters, 115(19):195502, 2015.

[23] Claude Rullière, editor. Femtosecond laser pulses: Principles and experiments. Advanced texts in physics. Springer, New York, NY, 2. ed. edition, 2005.

[24] Jannick Weisshaupt, Vincent Juvé, Marcel Holtz, Michael Woerner, and Thomas Elsaesser. Theoretical analysis of hard x-ray generation by nonperturbative interaction of ultrashort light pulses with a metal. Structural dynamics (Melville, N.Y.), 2(2):024102, 2015.

[25] Jean-Claude Diels and Wolfgang Rudolph. Ultrashort laser pulse phenomena: Fundamentals, techniques, and applications on a femtosecond time scale. Optics and photonics. Acad. Press/Elsevier, Amsterdam, 2. ed. edition, 2006.

Danksagung

Ich möchte hier zum Schluss meinen Dank aussprechen für jeden, der diese Arbeit und die Umsetzung des ganzen Projekts ermöglicht hat.

Prof. Dr. Matias Bargheer hat die Durchführung des Experiments mit nützlichem Fachwissen und spannender Intuition unterstützt und mit großem Interesse verfolgt. Er hat mir ermöglicht, meine Messdaten vor der Arbeitsgruppe zu präsentieren, wo ich viele zielführende Kommentare, konstruktive Kritik und gute Inspirationen für die Auswertung meiner Messdaten erhielt. Vielen Dank dafür.

Auch Marc, Jan sowie der ganzen UDKM-Gruppe, die mit großem Engagement stehts meine Fragen beantwortet und hilfreiche Anregungen durch ihre Vertrautheit mit dem Versuchsaufbau gegeben haben, möchte ich danken.

Der *AG Horn von Högen* erweise ich mich dankbar für die Bereitstellung der zur Messung verwendeten Bismutproben.

Ich danke vor allem Steffen, der mit mir sämtliche Messungen durchgeführt hat, keine Frage rund um den Aufbau, die Theorie oder die Auswertung unbeantwortet ließ, mit mir jede Schwierigkeit im Labor bewältigt und ein gewaltiges Maß an Zeit und Aufwand in dieses Projekt gesteckt hat. Nicht zuletzt beim Auswerten meiner Messdaten und Verfassen dieser Arbeit standst du mir jederzeit hilfsbereit zur Seite. Aus deiner geduldigen und stets bedachten Herangehensweise an dieses Projekt habe ich mir hoffentlich einiges mitnehmen können.
Thanks a lot, Steffen!

Und zu guter Letzt danke ich Anique. Du hast immer an mich geglaubt und unterstützt mich damit wirklich sehr. So lotti.

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Bachelorarbeit selbstständig und ohne Hilfe Dritter verfasst habe. Andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel wurden nicht verwendet. Die den benutzten Quellen wörtlich oder inhaltlich entnommenen Abschnitte sind als solche kenntlich gemacht. Diese Bachelorarbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen und wurde auch nicht veröffentlicht.

Potsdam, 20.7.2021 (Nils Volkers)