

UNIVERSITÄT POTSDAM

BACHELORARBEIT

Der photoinduzierte Isolator-Metall-Übergang bei NbO₂

Eine Untersuchung mittels Pump-Probe-Spektroskopie

Betreuer:

Marc HERZOG

Erster Gutachter:

Prof. Dr. Matias BARGHEER

Zweiter Gutachter:

Prof. Dr. Markus GÜHR

Autor:

Konstantin FORSTER

Eine Abschlussarbeit zur Erlangung des „Bachelor of Science“

Ultraschnelle Dynamik in kondensierter Materie

Institut für Physik und Astronomie

10. April 2022

Zusammenfassung

Metall-Isolator-Übergänge (IMT) von Oxidmaterialien ausgelöst durch Temperatur-, Druckänderung oder Änderungen des elektrischen Feldes sind sowohl bezüglich ihrer physikalischen Grundlagen als auch der möglichen Anwendungsfelder interessant. Ein photoinduzierte IMT ist dabei besonders spannend. Für die Verbindung Niobdioxid NbO_2 ist der IMT in der bisherigen Forschung wenig betrachtet worden, da sich vor allem auf das verwandte Material Vanadiumdioxid VO_2 fokussiert wurde. Im Zentrum der vorliegenden Arbeit steht daher die Frage, ob ein photoinduzierter IMT mit sichtbarem Licht beobachtbar ist. Zur Beantwortung der Frage wurde an einem 97 nm NbO_2 -Film gewachsen auf einem 310 μm TiO_2 -Substrat eine Anrege-Abtast-Methode (Pump-Probe-Spektroskopie) mit einem Weißlichtkontinuum-Probe-Puls durchgeführt und mittels einer Fluenzserie die transiente Reflexions- und Transmissionänderung gemessen. Zwar ist im Rahmen dieser Arbeit kein eindeutiger Beweis für die Metallisierung der Probe gelungen, dennoch weisen die Indizien sowohl in der Kurzzeit- als auch in der Langzeitdynamik darauf hin, dass ein photoinduzierter IMT von NbO_2 potentiell bei einer Fluenz kleiner als $\sim 17 \text{ mJ/cm}^2$ mit sichtbarem Licht detektiert wird, welcher konsistent mit anderen Forschungen ist. Die Messergebnisse liefern viele Anknüpfungspunkte für weitere Forschung an NbO_2 , unter anderem, dass die Schichtdicke der Probe für den Versuch von großer Relevanz ist.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	iii
Abbildungsverzeichnis	vii
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Der Isolator-Metall-Übergang	3
2.2 Der Isolator-Metall-Phasenübergang in NbO ₂	5
3 Experiment	11
3.1 Probe	11
3.2 Anrege-Abtast-Verfahren	12
3.3 Experimenteller Aufbau	12
3.4 Weißlichterzeugung	14
3.5 Fluenzbestimmung	16
3.6 FROG	18
4 Ergebnisse und Diskussion	21
4.1 Temperaturänderung durch inzidente Fluenz	21
4.2 Experimentelle Ergebnisse	23
4.2.1 Dispersionskorrektur	24
4.2.2 Kurzzeitdynamik	31
4.2.3 Langzeitdynamik	39
5 Zusammenfassung und Ausblick	43
Literatur	47
Selbstständigkeitserklärung	51

Abbildungsverzeichnis

2.1	Lagen der Fermi-Energie E_F im Bändermodell für einen a) Isolator bzw. Halbleiter, b) ein Metall und c) ein Halbmetall [17].	4
2.2	Kristallstruktur eines in a) BCT und in b) Rutile NbO ₂ [23].	5
2.3	Zustandsdichte (engl. Density of States) der Valenz- und Leitungszustände für a) isolierendes (BCT) und b) metallisches (Rutile) NbO ₂ [5].	6
2.4	Grafik aus [5]. Aufspaltung des Nb 4d-Orbitals. Die Aufspaltung in e_g und t_{2g} Energieniveaus erfolgt aufgrund des Ligandenfelds der oktaedrischen Sauerstoffumgebung. In der BCT-Phase führt die tetragonale Umgebung zu einer weiteren Aufspaltung des t_{2g} Zustandes.	6
3.1	Schematische Darstellung der Probe. In Grafik a) ist die grobe Probenstruktur mit den jeweiligen Schichtdicken dargestellt. In Grafik b) wird die Kristallstruktur beider Materialien gezeigt [38]	11
3.2	Schematische Skizze des experimentellen Aufbaus. Ein 795 nm Laserpuls wird mittels eines Beamsplitters in einen Pump- und einen Probestrahl geteilt. Der Pump-Puls wird über eine Delaystage geführt und anschließen auf die Vorderseite der Probe fokussiert. Der Probe-Puls wird in ein Weißlichtkontinuum konvertiert und ebenfalls auf die Vorderseite der Probe fokussiert. Die optischen zeitabhängigen Eigenschaften werden gleichzeitig in Transmissions- und Reflexionsgeometrie gemessen.	13
3.3	Schematische Skizze fokussiert auf die Strahlengeometrie an der Probe. Der Pump-Puls (rot) trifft auf die Probe in einem Einfallsinkel zum Lot von $\alpha \approx 15^\circ$ auf. Der WLC-Puls (grau) erreicht die Probe in einem Einfallsinkel zum Lot von $\alpha \approx 5^\circ$. Die Reflexion des WLC von der Substratrückseite wird geblockt.	14
3.4	Vergleich zwischen Weißlichtspektrum (blau) und ursprünglichen Laserpulsspektrum (rot). Der Bereich um 800 nm ist im Weißlichtspektrum mittels eines 800 nm Filters raus gefiltert worden. Zusätzlich sind zur besseren Visualisierung die WLC-Counts hochskaliert worden.	15
3.5	Schematische Skizze der Top-Hat-Approximation. Es wird angenommen, dass die gesamte Energie des Gaußpulses (blau) sich im Volumen mit Radius x_0 (rot) befindet	17
3.6	Schematischer Aufbau eines Polarisation Gate FROG	18
3.7	FROG-Messung bei verschiedenen Pump-Leistungen. In rot ist eine Fitfunktion $f(x) = a \cdot (x - b)^2$ dargestellt.	19

4.1	Theoretische Abschätzung eines räumlichen Temperaturverlaufs im NbO ₂ -Film für verschiedene inzidente Fluenzen. Bei der kritischen Temperatur von 1080 K erfährt NbO ₂ einen thermisch induzierten Isolator-Metall-Phasenübergang.	22
4.2	Falschfarbendarstellung der simultan gemessenen transienten Reflektions- (oben) und Transmissionsspektren (unten). Auf der x-Achse ist oben die Fahrstrecke der Delaystage (mm) und unten der korrespondierende Pump-Probe Delay(ps) aufgetragen.	23
4.3	FROG-Spur bei verschiedenen Leistungen des Pump-Strahls.	25
4.4	Dispersionskorrigierte Falschfarbendarstellung der simultan gemessenen transienten Reflektions- (b) und Transmissionsspektren (c). In den Grafiken a) und d) sind Transienten gemittelt über drei verschiedene Wellenlängenbereich abgebildet. Abbildungen e) und f) zeigen transiente Spektren gemittelt über verschiedene Zeitbereiche.	26
4.5	Skizze zur Visualisierung der Dispersion und Überlagerung von Weißlicht- und Pump-Puls im TiO ₂ -Substrat. Bei Propagation durch TiO ₂ dispergiert das WLC (blau). Der Pump-Puls (rot) behält zur Vereinfachung seine Form bei. Der Pump holt Komponenten des WLC ein, die somit bei negativen Delay ein angeregtes Medium detektieren. Von a) nach c) wird der negative Delay größer.	27
4.6	Plot der modellierten zeitlichen Ausdehnung der Signatur $\Delta t(n_e, \lambda)$ (bzw. $\Delta t(n_o, \lambda)$) für den außerordentlichen (bzw. ordentlichen) Brechungsindex n_o (bzw. n_e) über der keilförmigen Signatur in der Transmissionsmessung.	28
4.7	Rückseitige Anregung der Probe mit einer Fluenz von 24.3 mJ/cm ² . In a) bzw. b) ist die relative Reflexions- bzw. Transmissionsänderung um den Zeitnullpunkt herum dargestellt. Darüber ist die modellierten zeitlichen Ausdehnung der Signatur Δt aufgetragen.	29
4.8	Verschiebung der spektralzeitlichen Position der $\frac{\Delta R}{R}$ -Minima in Abhängigkeit der Fluenz. Das spektrale $\frac{\Delta R}{R}$ -Minimum der jeweiligen Fluenz wird durch einen polinomialem Fit modelliert. In Grafik a) ist zum Vergleich ein PG FROG, mit welchem die Dispersionskorrektur stattfand, aufgetragen. In Grafik b) und c) wird die Differenz der Polynomfits zum Fit der 30mJ/cm ² Messung betrachtet, in b) über den gesamten gemessenen Spektralbereich, in c) gemittelt über den Bereich von 500 - 700 nm.	31
4.9	Falschfarbdarstellung der transienten Reflektivität für 30 mJ/cm ² (oben) und 3.1 mJ/cm ² (unten)	32
4.10	Transienten der relativen Reflexionsänderung. In den Grafiken a) bzw. b) sind die Transienten gemittelt zwischen 680 - 730 nm (roter Bereich) bzw. 470 - 520 nm (blauer Bereich) dargestellt. Die Abbildungen c) bzw. d) zeigen die jeweiligen normierten Transienten.	33
4.11	Fits der Transienten gemittelt über 680 - 730 nm. Links werden die Fits als Linien und die jeweiligen die Transienten als Kreise dargestellt. Rechts werden die zugehörigen Fitparameter in Abhängigkeit der Fluenz abgebildet.	34

4.12 Fits der Transienten gemittelt über 470 - 520 nm. Links werden die Fits als Linien und die jeweiligen die Transienten als Kreise dargestellt. Rechts werden die zugehörigen Fitparameter in Abhängigkeit der Fluenz abgebildet.	34
4.13 Vergleich der Fitamplituden und Offsets der Fits der roten und blauen Region. Zur Visualisierung der unterschiedlichen Größenordnung der Amplituden werden diese normiert dargestellt. Die Normierung erfolgt durch Division jeden Wertes durch den minimalen Wert von A_s	36
4.14 Zeitabhängige relative Reflexion und Transmission für späte Zeiten bei einer Fluenz von 18.7 mJ/cm ² . Oben ist das Messsignal dargestellt, unten Transienten für verschiedene Wellenlängenbereiche.	39
4.15 Repräsentative Darstellung zur Bestimmung des Minimums der relativen Reflexionsänderung bei späten Zeiten im ausgewählten Zeitraum.	40
4.16 In der Grafik a) ist die zeitliche Position des Minimums der relativen Reflexionsänderung zwischen 25 - 600 ps für verschiedene Wellenlängenbereiche und Fluenzen abgebildet. In b) werden für jede Fluenz der Durchschnitt der Minima zwischen 550 - 650 nm berechnet.	40
4.17 Simulation der Diffusion metallischer VO ₂ -Schichten von Madaras et al. [54]. Die metallischen bzw. isolierenden Schichten sind in rot bzw. blau dargestellt. Die Farben dazwischen kennzeichnen gemischte Isolator-Metall-Zustände mit unterschiedlichen optischen Konstanten. In den Grafiken (a) und (b) ist die Diffusion des Systems zu einem frühen und einem späteren Zeitpunkt veranschaulicht.	41

Kapitel 1

Einleitung

Ein photoinduzierter Metall-Isolator-Übergang ist aus verschiedenen Gründen interessant, da mit ihm Materialien kontrolliert zwischen isolierenden und metallischen Eigenschaften wechseln können. Neben potentiellen Anwendungsfeldern ist es vor allem auch relevant, die physikalische Ursachen, die den Phänomenen zu Grunde liegen, zu verstehen.

Viele Oxidmaterialien durchlaufen einen Metall-Isolator-Übergang in Abhängigkeit von dem Druck, der Temperatur und dem elektrischem Feld [1]. Eines dieser Materialien, das reversible Isolator-Metall-Phasenübergänge (engl. insulator metal transition, im Folgenden als IMT bezeichnet) durchläuft, ist Niobdioxid. Die Anwendungen von NbO₂ in der Technik sind dementsprechend divers. So wurde NbO₂ in den letzten Jahren im Hinblick auf dessen resistive Schalteigenschaften als Schwellenwertschalter (engl. threshold switch) untersucht [2–4]. Ein Schwellenwertschalter ist ein Gerät, das unterhalb einer bestimmten Schaltspannung isolierend und oberhalb leitend ist. Aufgrund des IMT kann NbO₂ als Schwellenwertschalter verwendet werden. Außerdem macht der große Arbeitstemperaturbereich NbO₂ zu einem Kandidaten für die Entwicklung von memristiven Geräten [5, 6], was es wiederum zu einem vielversprechenden Material für neuromorphe Computersysteme macht [7]. Auch wird NbO₂ in Betracht gezogen für ultraschnelle optoelektronische Anwendungen [8, 9] oder als nanostrukturierter Katalysator [10].

Obwohl die Anwendungen in der Technik vielfältig sind, konzentrierte sich die bisherige Forschung vor allem auf das verwandte Material Vanadiumdioxid (VO₂), weshalb in der Forschung um NbO₂, insbesondere des IMT, bislang viele Unbekannte existieren. Da NbO₂ und VO₂ viele Ähnlichkeiten aufweisen und bereits viel Forschung an VO₂ stattgefunden hat, wird im Folgenden ein kurzer Vergleich zwischen den beiden isoelektrischen Systemen [11] gezogen.

VO₂ vollzieht einen reversiblen Übergang von einem Isolator in einen metallischen Zustand bei einer kritischen Temperatur T_C von 340 K [12]. Der Phasenübergang (engl. phase transition, im Folgenden PT) von NbO₂ hingegen erfolgt bei einer deutlich höheren Temperatur von 1080 K [13], was NbO₂ als Bauteil für elektrische Anwendungen attraktiver macht.

Zusätzlich zu einem thermisch induzierten IMT ist bei VO₂ auch der photoinduzierte Phasenübergang (PIPT) intensiv erforscht. Die Studien von Cavalleri et al. [14], bei der optische transiente Reflexion und Transmission des PIPT bei VO₂ gemessen wurde, hat viele Forschende motiviert, den PIPT bei VO₂ mit weiteren Methoden näher zu untersuchen.

Obwohl die bisher durchgeführte Forschung an VO₂ durchaus relevant für NbO₂ ist, besteht ein großer Bedarf, NbO₂ als eigenständiges Material zu untersuchen. Eine Vorstellung des Forschungsstandes zu NbO₂ erfolgt in Kapitel 2.1.

Für das in der vorliegenden Arbeit untersuchte Material NbO₂ waren Beebe et al. [15] 2017 die Ersten, die einen PIPT bei NbO₂ gemessen haben. Aus dem Paper geht jedoch nicht eindeutig hervor, ob dieser Übergang nicht thermisch induziert ist. Erst Rana et al. [16] wiesen mittels optischen Pump-Teraherz-Probe Experimenten fundiert nach, dass die optische Anregung von Nb-Nb Phononenmoden eine stabile metallische NbO₂ Phase induziert, die unabhängig von der thermischen Anregung stattfindet. In Kapitel 2.2 wird auf den IMT näher eingegangen. Insgesamt wurde somit die Möglichkeit eines photoinduzierten Phasenübergangs bei NbO₂ etabliert, wobei die dahinterstehenden physikalischen Prozesse noch Teil des Forschungsdiskurses sind. Das vorliegende Experiment soll in diesem Kontext zeigen, ob der Metall-Isolator-Übergang mit einem Weißlichtkontinuum beobachtbar ist. Es bestehen keine vorherigen Untersuchungen an NbO₂ mit Weißlicht als Probe-Puls.

Zusammenfassend soll die vorliegenden Arbeit mit einem Fokus auf den photoinduzierten Isolator-Metall-Übergang von NbO₂ einen Beitrag dazu leisten, die genannten Forschungslücken weiter zu füllen. Daher werden im Anschluss zunächst die theoretischen Grundlagen zu Isolator-Metall-Übergängen im Allgemeinen und NbO₂ sowie dessen Phasenübergang vorgestellt. Im experimentellen Teil werden die Eigenschaften der Probe und der experimentelle Aufbau beschrieben. Schwerpunkte liegen in diesem Kapitel auch auf der Weißlichterzeugung, der Fluenzbestimmung und FROG (frequency resolved optical gating) als wesentliche Durchführungsmerkmale des Versuchs. Die Diskussion der Ergebnisse stellt als Vorbereitung zur Analyse der Daten zunächst die Temperaturänderung durch die inzidente Fluenz fest. Darauf aufbauend werden die experimentellen Ergebnisse präsentiert und eine Dispersionskorrektur vorgenommen. Fokus der Diskussion sind die Kurzzeit- und Langzeitedynamiken der transienten Reflexions- (und Transmissions-)änderung, die bei dem Pump-Probe-Experiment von NbO₂ erfolgen.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

Bevor der in der vorliegenden Forschungsarbeit untersuchte Phasenübergang von NbO₂ theoretisch umrissen wird, finden sich im Folgenden die theoretischen Grundlagen des Isolator-Metall-Übergangs im Allgemeinen sowie von NbO₂ im Speziellen.

2.1 Der Isolator-Metall-Übergang

Materialien können im Hinblick auf ihre Leitungseigenschaften im allgemeinen in vier Kategorien unterteilt werden: Metalle, Halbmetalle, Halbleiter und Isolatoren. Diese Unterscheidung beruht auf dem Ansatz, dass die Elektronen eines Kristalls sich in einem periodischen Feld bewegen, wodurch Energiebänder mit Bandlücken dazwischen entstehen. Unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips können Elektronen diese Bänder befüllen. Das höchste Energieniveau, das dabei erreicht werden kann, bezeichnet man als Fermi-Energie E_F . Liegt das chemische Potential innerhalb einer Bandlücke, liegt ein Isolator bzw. Halbleiter vor. Dabei wird das oberste besetzte Band Valenzband und das unterste unbesetzte Band Leitungsband genannt. Befindet sich die Fermi-Energie hingegen innerhalb eines Bandes, erhält man ein Metall. Bei Halbmetallen führt eine Überlappung der Energiebänder dazu, dass das Fermi-Niveau ebenfalls in einem nicht vollständig gefüllten Band liegt [17]. Dieser Zusammenhang wird in Abb. 2.1 verdeutlicht.

Ein Isolator-Metall-Übergang in einem kristallinen Material bedeutet somit, dass ein Übergang stattfindet von einem Zustand, in dem sich die Bänder gegenseitig überlappen, zu einem Zustand, in dem sie es nicht tun [18]. Für diesen Übergang gibt es allgemein zwei Theorien:

Ein Ansatz ist der Mott-Übergang [18]. Dieser beschreibt einen abrupten elektronischen Übergang zwischen einem metallischen und einem nichtmetallischen Zustand, der durch das Mott-Kriterium bestimmt wird:

$$n^{1/3}a_0 = 0.2 \quad (2.1)$$

Hierbei bezeichnet n die Anzahl Elektronen pro Einheitsvolumen und a_0 den Bohrradius. Folglich ist ein Kristall für $n^{1/3}a_0 < 0.2$ isolierend, hingegen für $n^{1/3}a_0 > 0.2$ metallisch. Die Ursache hierfür ist eine starke Lokalisierung von Ladungsträgern, die bei ausreichend großen Atomabständen zur Ausprägung einer Bandlücke führt. Der Mott-Übergang markiert einen Kippunkt zwischen der kinetischen Energie, die man durch Delokalisierung

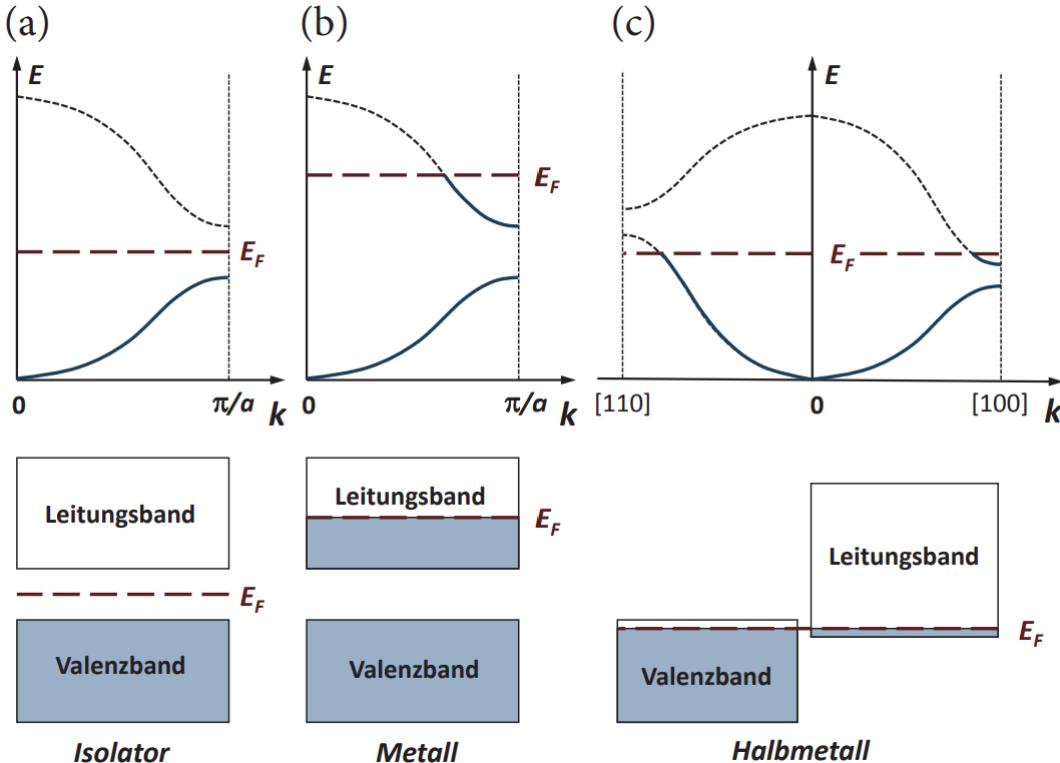


Abbildung 2.1: Lages der Fermi-Energie E_F im Bändermodell für einen a) Isolator bzw. Halbleiter, b) ein Metall und c) ein Halbmetall [17].

eines Elektrons über ein Band erhält, und der potentiellen Energie, die durch die Coulomb-sche Abstoßung zwischen Elektronen verloren wird [4].

Dazu lässt sich der Peierls-Übergang, welcher einen Strukturübergang darstellt, abgrenzen. Demzufolge muss die Wechselwirkung zwischen Elektronen berücksichtigt werden, da beispielsweise eine 1D-Kette aus gleichmäßig verteilten Ionen mit je einem freien Valenzelektron instabil ist [18]. Folglich bilden die Ionen Dimere, um die Gesamtenergie des Systems zu senken, was in die Bildung einer Bandlücke resultieren kann.

Der IMT kann durch unterschiedliche Mechanismen ausgelöst werden, z.B. in Bismut durch hohen Druck [19], in VO₂ durch Temperatur oder photoinduziert [12]. Bei VO₂ ist der PIPT gut untersucht und wird durch einen kombinierten Peierls-Mott-Übergang folgendermaßen erklärt:

Direkt nach der Laserpulsanregung ist die Bandlücke aufgrund der photoinduzierten Ladungsträger geschlossen und das Material ist einem elektronisch angeregten Ungleichgewicht. Während der Lebensdauer dieses transienten Zustands koppeln die elektronischen und Kern-Freiheitsgrade, das Kristallpotential wird direkt nach der Anregung rutil. Schließlich kollabiert die Kristallstruktur zur stabilen isolierenden BCT-Struktur [5]. Die makroskopische Umwandlung von VO₂ erfolgt durch Nukleation und Wachstum von metallischen Volumenanteilen [20]. Untersuchungen von Qazilbash et al. [21] belegen, dass bei VO₂ im isolierenden Zustand bereits metallische Domänen existieren und diese im Verlauf des Phasenübergangs wachsen und neue metallische Domänen entstehen. D.h. der Volumenanteil

der metallischen Domänen erhöht sich nichtlinear. Aus der Koexistenz zwischen isolierenden und metallischen Volumenanteilen folgt, dass die optische Antwort des Systems immer eine überlagerte Response von metallischen und isolierenden Bereichen beinhaltet.

Es ist erwartbar, dass sich das Schwesternmaterial NbO₂ gleich verhält. Die physikalischen Eigenschaften von NbO₂, insbesondere die optischen und elektrischen Eigenschaften, sind noch nicht umfassend erforscht worden. Der Forschungsstand zum IMT von NbO₂ wird im Folgenden präsentiert.

2.2 Der Isolator-Metall-Phasenübergang in NbO₂

In der isolierenden Phase besitzt NbO₂ eine raumzentrierte tetragonale Kristallstruktur (engl. body-centred-tetragonal phase, im Folgenden BCT-Phase), siehe Abb. 2.2. In dieser sind die Niob Atome entlang der c-Achse dimerisiert, wobei die Nb-Nb-Distanzen alternierende Werte von 2.8 und 3.2 Å [22] besitzen. Ferner sind die Dimere aufgrund einer antiferroelektrischen Verschiebung relativ zur c-Achse geneigt, was zu einer Zickzacklinie und variierenden Nb-O Bindungslängen zwischen 1.91 und 2.25 Å führt[5]. Die BCT Struktur kann auch mittels NbO₆-Oktaeder charakterisiert werden.

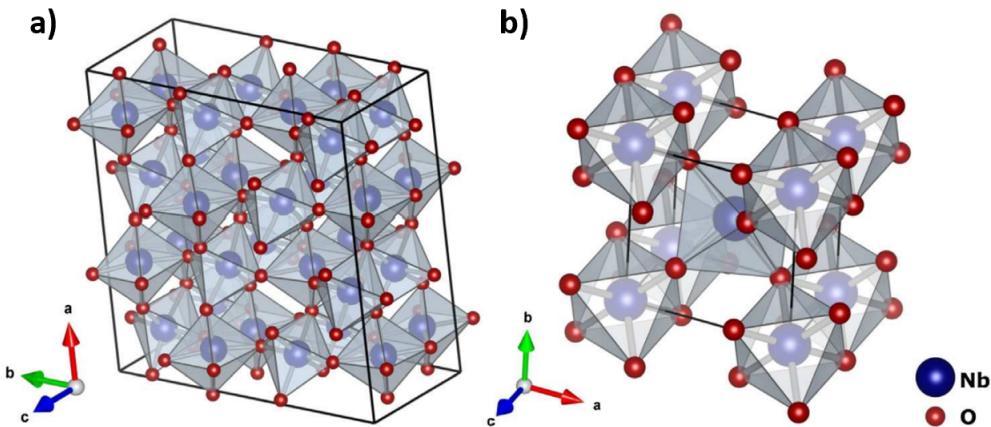


Abbildung 2.2: Kristallstruktur eines in a) BCT und in b) Rutile NbO₂ [23].

Die Valenzzustände bestehen aus hybridisierten O-2p und Nb-4d t_{2g} Orbitalen [5, 24]. Die oktaedrale Sauerstoffumgebung hat ein Ligandenfeld zu Folge, welches die 4d-Zustände des Nb Atoms aufspaltet in t_{2g} und e_g Subbänder [5, 25], siehe Abb. 2.4. Zudem ist das t_{2g} Energieniveau weiter aufgespalten in zwei höher liegende degenerierte π-Orbitale (bzw. t_{2g}^{*}) und einem tiefer liegenden d_{xy} Niveau. Die Spaltung des d_{xy}-Bands sowie die Neigung der Dimeren, wodurch die Nb-O-Bindungslänge reduziert und der p-d-Überlapp erhöht wird und, dass die π Orbitale zu einem höheren Energielevel verschoben werden, resultieren in der Öffnung einer Bandlücke, siehe Abb. 2.3,a).

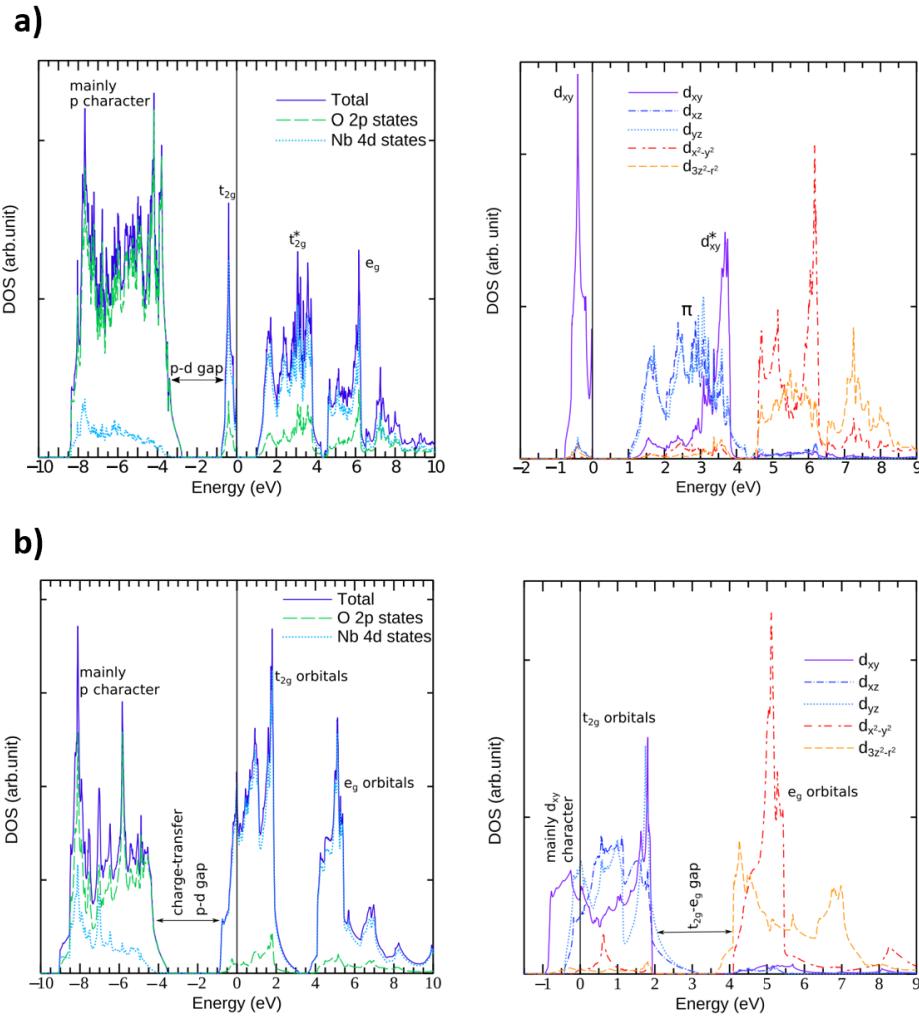


Abbildung 2.3: Zustandsdichte (engl. Density of States) der Valenz- und Leitungszustände für a) isolierendes (BCT) und b) metallisches (Rutile) NbO_2 [5].

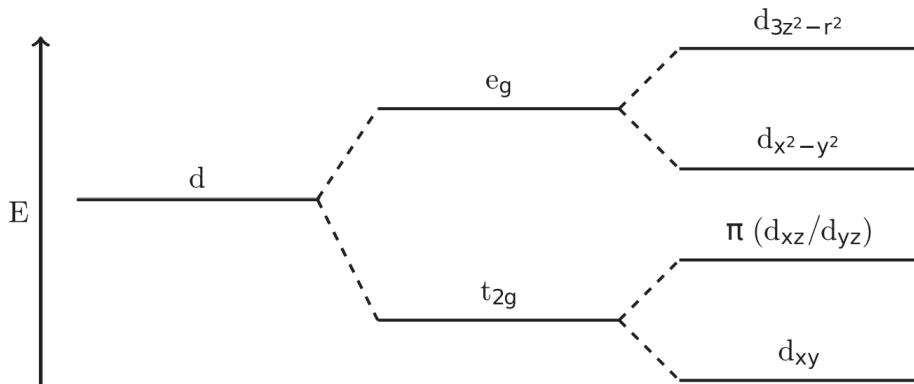


Abbildung 2.4: Grafik aus [5]. Aufspaltung des Nb 4d-Orbitals. Die Aufspaltung in e_g und t_{2g} Energieniveaus erfolgt aufgrund des Ligandenfelds der oktaedrischen Sauerstoffumgebung. In der BCT-Phase führt die tetragonale Umgebung zu einer weiteren Aufspaltung des t_{2g} Zustandes.

Die genauen Werte der Bandlücke sind noch Teil des wissenschaftlichen Diskurses. Die berichteten Werte bewegen sich im Bereich zwischen 0.3~1.35 eV [5, 26–28]. Zudem haben kombinierte Röntgen- und inverse-Photoelektronen-Spektroskopie-Messungen ergeben, dass die direkte Bandlücke mindestens einen Wert von 1 eV besitzt [29]. Kulmus et al. [5] berichten, dass elektronische Korrelationen eine geringe Rolle in der BCT-Phase von NbO₂ spielen. Dies wird auch von DFT Untersuchungen des IMT unterstützt [30].

Als ein anisotropes Metall mit einer symmetrischeren Rutil-Struktur [26, 30] betragen die Gitterparameter von NbO₂ $a = 4.8463\text{\AA}$ und $c = 3.0315\text{\AA}$ [11]. In der Rutil-Phase liegt die Fermi-Energie innerhalb der von Nb 4d abgeleiteten t_{2g} Bänder, siehe Abb. 2.3,b). Laut Brito et al. [31] können im Gegensatz zur BCT-Phase die elektronischen Korrelationen in der Rutil-Phase nicht vernachlässigt werden. In der metallischen Phase kann NbO₂ als eindimensionaler Leiter angesehen werden [32].

Niobdioxid weist einen reversiblen thermisch getriebenen Isolator-Metall-Übergang bei etwa 1080 K auf [5, 13, 33]. Der thermische Phasenübergang wird begleitet von einer Änderung der Kristallstruktur von einem niedersymmetrischen BCT zu einem hochsymmetrischen Rutil [5] einhergehend mit einem elektronischen Übergang. Wahila et al. weisen in ihrer Arbeit [30] nach, dass dieser Phasenwechsel nicht sprunghaft sondern graduell über einen großen Temperaturbereich in Konsistenz mit anderen temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen bei NbO₂ Kristallen [27] geschieht. Darüber hinaus berichten [15, 16], dass durch Photoanregung ein transienter metallischer Zustand weit unter der kritischen Temperatur T_C angeregt werden kann. So kann der elektronische Phasenübergang separiert werden vom strukturellen.

Der für den Isolator-Metall-Übergang verantwortliche Mechanismus ist noch nicht gänzlich geklärt. Frühere Untersuchungen, wie z.B. der thermodynamischen Eigenschaften von NbO₂ wiesen auf einen Übergang zweiter Ordnung, andere auf erster Ordnung hin [34, 35]. Neuere Studien vertreten vermehrt die These, dass es sich beim IMT potentiell um einen Peierls-Mechanismus zweiter Ordnung handelt [1, 5, 25, 30, 33].

Der Peierls-Mechanismus hängt mit der Dimerisation von Atomen - hier der Nb-Atome - zusammen. So argumentieren Kulmus et al. [5], dass die 1D Kette von Nb Atomen als Peierlsartiges Metall agiert. Die Dimerisation, d.h. die Kürzung der Nb-Nb-Bindungslängen, allein genügt, um die Bandlücke zu öffnen bzw. die isolierende Phase von NbO₂ zu erreichen, wenn alle Nb-Paare dimerisiert sind [1]. In diesem Kontext haben Fajardo et al. (2021) den Dimerabstand in Abhängigkeit der Temperatur untersucht und folgendes gemessen:

Beim Erhitzen von NbO₂ von 323 auf 1023 K kommt es zu einer allmählichen Zunahme des kurzen Dimerabstands, bis die Übergangstemperatur von 1080 K erreicht wird. Die allmähliche Schwächung der Nb-Dimere in den tiefen Probenenschichten (engl. bulk) erfolgt über einen großen Temperaturbereich. Die allmähliche Symmetrisierung der Nb-Nb-Dimerlänge zur Rutil-Struktur erfolgt in völliger Übereinstimmung mit dem Beginn der metallischen

Phase. Daher modulieren kleine Änderungen der Niob-Dimerlänge die überlappenden Nb-Orbitale (d.h. der Peierls-Mechanismus), was zu allmählichen Variationen in der elektrischen Leitfähigkeit von mehreren Größenordnungen führt, noch bevor die Rutil-Phase erreicht wird. Zusätzlich wurde der Phasenübergang von BCT zu Rutil durch eine abrupte Abnahme des Debye-Waller-Faktors (Phononenmoden) in Verbindung mit der für die Rutilphase charakteristischen Symmetrisierung der c-Achse gemessen. Diese Messungen und die sukzessive Schwächung der Nb-Dimere deuten darauf hin, dass der IMT von NbO_2 im Bulk durch einen strukturellen Phasenübergang (engl. Structural Phase Transition, im Folgenden SPT) über einen Peierls-Mechanismus zweiter Ordnung angetrieben wird. Dabei zeigt sich, dass dieser Mechanismus sich jedoch nicht auf die Oberfläche erstreckt. [33]

Auch Wahila et al. (2019) zeigten die Relevanz der Nb-Dimere experimentell auf:

Für die ganzheitliche Untersuchung von Bulk und Oberfläche des NbO_2 nutzten sie kristalline NbO_2 -Filme. In ihrem Bericht schreiben sie von einem Peierls Übergang zweiter Ordnung, getrieben durch das Abschwächen von Nb-Dimerisation, welcher keine signifikante elektronische Korrelationen aufzeigt. Die Dimerisation wird begleitet von einer graduierlichen Erhöhung der Lokalisation von Elektronen, die in der Öffnung einer Bandlücke und damit in isolierenden Phase resultiert. Da die Anzahl besetzter Zustände am Fermilevel sehr empfindlich gegenüber Gitterverformungen ist und nur schwach von elektronischen Korrelationen abhängig ist spricht dies erneut für den Peierls-Mechanismus. Auch die Relevanz der Bindungslänge der Nb-Dimere für die elektrische Leitfähigkeit wird von den Autor:innen unterstützt. [30]

Ohara et al. [1, 26] und Eyert [25] stützen den Peierls-Mechanismus bei NbO_2 theoretisch: So stellen sie fest, dass der Übergang rein vom Peierls-Typ sein könnte, bei dem die Dimerisierung zwischen Atomen aufgrund der Instabilität, die mit einer quasi-eindimensionalen Kette von Atomen verbunden ist. Die Dimerisierung findet statt, indem zwei Gruppen von Untergittern einzeln dimerisieren. Beim Phasenübergang gibt es die eindeutige Entwicklung von zwei getrennten d_{xy} -Orbitalen an den Niobatomen zu einem Bindungszustand, bei dem die Ladungsdichte zwischen den Atomen geteilt wird. Dies kann auf die Aufspaltung des pseudo-eindimensionalen d_{xy} -Bands in Rutil von den anderen t_{2g} -Bändern zurückgeführt werden, um unterschiedliche besetzte Bindungs- und unbesetzte Antibindungszustände zu bilden. Da die Dimerisierung an zwei verschiedenen Gruppen von Untergittern getrennt erfolgt, öffnet sich die Lücke für das gesamte System erst dann, wenn alle Atome dimerisiert sind. [1, 26]

Auch Shimabukuro et al. (2019) betonen, dass die wechselnden Bindungslängen der Dimeren zu einer Instabilität vom Peierls-Typ entlang der c-Achse führen, indem sie die Domänen des periodischen Potentials im Gitter verändern und einen Übergang vom Isolator zum Metall bewirken. Die Instabilität öffnet eine Bandlücke durch Aufspaltung der Nb-4d-Bänder. Die Umwandlung vom Isolator hin zum Metall beruht auf der thermischen Auflösung langer Nb-Nb-Dimere. [36]

Zusammenfassend unterstützen mehrere Autor:innen den Peierls-Mechanismus und die damit einhergehende Dimerisierung von NbO_2 als verantwortliche Ursache des IMT. Als

Auslöser der Nb-Nb-Dimerisierung sind die weichen Phononenmoden am tetragonalen P-Punkt der Rutil-Brillouin-Zone experimentell und rechnerisch nachgewiesen worden [1, 33]. Andere Gruppen widersprechen der These, dass es sich um einen reinen Peierls Mechanismus handelt. So argumentieren Brito et al. [31] und ebenso Liu et al. [37], dass es sich vielmehr um einen kombinierten Mott-Peierls-Mechanismus, wie bei VO₂ handelt. Zudem zeigen Untersuchungen von Rana et al. [16], dass elektronische Korrelationen einen nicht-zuvernachlässigbaren Beitrag zum IMT liefern.

Aus Abb. 2.3 wird ersichtlich, dass für Photonen im sichtbaren Spektralbereich ($1.5 \sim 3\text{eV}$) in der isolierenden Phase Interband- und in der metallischen Phase Intraband-Übergänge möglich sind. Diese haben eine Änderung der Transmission, Reflektion oder Absorption zur Folge und damit eine Änderung der optischen Antwort des Systems. In beiden Phasen sind Übergänge vorhanden, wodurch sich die Frage stellt, inwiefern das sichtbare Licht geeignet ist, um den Phasenübergang zu identifizieren. Daher soll im Rahmen dieser Arbeit überprüft werden, ob sich diese Übergänge nutzen lassen zur Untersuchung des IMT bei NbO₂. Da jedoch solche Übergänge, die die optische Response beinflussen, in beiden Phasen möglich sind, wird sich eine direkte Interpretation der Daten womöglich als schwierig erweisen.

Kapitel 3

Experiment

Im Fokus des dritten Kapitels stehen der Versuchsaufbau und die relevanten Methoden des Experiments. Zunächst wird ein Überblick über die verwendete Probe gegeben. Anschließend wird die übergeordnete Methode der Anrege-Abtast-Messung erläutert und der experimentelle Aufbau vorgestellt. Abschließend werden die für das Experiment wesentlichen Stationen des Versuchsaufbaus Weißlichterzeugung, Fluenzbestimmung und FROG erläutert und deren experimentelle Umsetzung päsentiert.

3.1 Probe

In der vorliegenden Arbeit wird eine Probe mit einem 97 nm NbO_2 (100) epitaxialen Film gewachsen auf einem 310 μm dicken TiO_2 (110) Substrat untersucht. Die Probe wurde am Leibniz-Institut für Kristallzüchtung in der Forschungsgruppe von JS gewachsen. Die Dicke des Niobdioxid-Films wurde mittels Röntgenbeugung bestimmt. Um Transmissionsmessungen zu ermöglichen, musste nach dem Abscheiden die Probenrückseite optisch poliert werden. Durch den damit einhergehenden Materialabtrag hat sich die Dicke des Substrats verringert und wurde mit einer Mikrometerschraube neu gemessen.

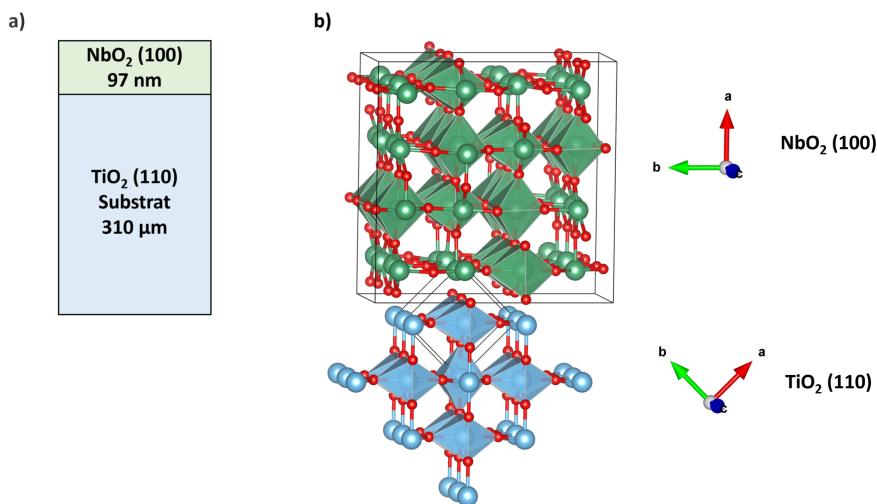


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Probe. In Grafik a) ist die grobe Probenstruktur mit den jeweiligen Schichtdicken dargestellt. In Grafik b) wird die Kristallstruktur beider Materialien gezeigt [38]

TiO_2 besitzt eine tetragonale rutile Kristallstruktur (siehe Abb. 3.1) ferner ist es ein uniaxial doppelbrechendes Material, beim dem die optische Achse entlang der c-Achse ausgerichtet ist [39–41]. Hierbei ist zu erwähnen, dass die Probe derart gewachsen wurde, dass die c-Achsen beider Materialien zusammenfallen und parallel zur Probenoberfläche und horizontal zur Probenausrichtung in Abb. 3.1,a) zeigen. Schließlich weist TiO_2 eine Bandlücke bei etwa 3.2 eV [42] auf, welche deutlich über dem Energiebereich des WLC-Probeimpulses von 1.65 - 2.88 eV liegt. Daher ist das Substrat bei allen Probe-Wellenlängen transparent.

3.2 Anrege-Abtast-Verfahren

Die übergeordnete Methode des Experiments ist die Anrege-Abtast-Messung (engl. pump-probe-experiment). Bei dieser Art von Experiment kann die Dynamik ultraschneller Prozesse aufgelöst werden. Kurz gesagt, perturbiert ein kurzer Pump-Puls die zu untersuchende Probe und triggert damit bestimmte (für das jeweilige Material spezifische) physikalische Prozesse. darin. Die resultierenden zeitabhängigen Eigenschaften des angeregten System, beispielsweise Änderungen der optischen Eigenschaften, werden anschließend mit einem verzögerten Probe-Puls detektiert. Durch Variation der Zeitverzögerung (eng. delay) zwischen Pump und Probe kann auf diese Weise die Dynamik des Systems aufgezeichnet/beobachtet werden, wobei die totale zeitliche Auflösung durch die Pulsbreite von Pump und Probe limitiert ist. Eine wichtige Voraussetzung für diese Art von Spektroskopie ist, dass der angeregte Prozess umkehrbar und vor allem reproduzierbar ist. Der Anfangszustand muss bei jeder Anregung der Gleiche sein und auch der angestoßene Ablauf muss stets unverändert bleiben [43].

In der vorliegenden Arbeit wurde ein zeitaufgelöstes optisches Pump-Probe-Experiment durchgeführt. Ein Pump-Puls mit einer Pulsdauer von ca. 150 fs und einer Zentralwellenlänge von 795 nm perturbiert eine $\text{NbO}_2(100)$ Probe auf einem $\text{TiO}_2(110)$ Substrat. Die dadurch induzierten Änderungen in den optischen Eigenschaften werden mit einem Weißlichtkontinuum Probe-Puls vermessen, der es erlaubt die Modifikationen in Transmission und Reflektion über (nahezu) den gesamten sichtbaren Spektralbereich zu registrieren

3.3 Experimenteller Aufbau

Die zeitaufgelösten optischen Anrege-Abfrage-Experimente werden mittels eines regenerativ verstärkten Ti:Saphir Lasersystems von Spectra-Physics unternommen. Dabei werden mit einer Repetitionsrate von 5 kHz 150 fs lange horizontal polarisierte Laserpulse mit einer Zentralwellenlänge von 795 nm generiert. Dieser Laserstrahl wird mit Hilfe eines Strahlteilers in einen intensiven Pump-Strahl und einen schwachen Probestrahl aufgeteilt.

Der Pump-Puls wird zunächst über eine motorisierte Verzögerungsstrecke (engl. delay stage) geführt. Durch Regulierung der Pfadlänge des Pump verglichen zu der des Probe, kann die zeitliche Verzögerung zwischen Pump und Probe beim Auftreffen auf die Probe über das Messprogramm variiert werden. Anschließend durchläuft der Pump eine Einheit aus $\lambda/2$ -Platte und Polarisator, womit die Leistung des Pump-Pulses reguliert werden kann und

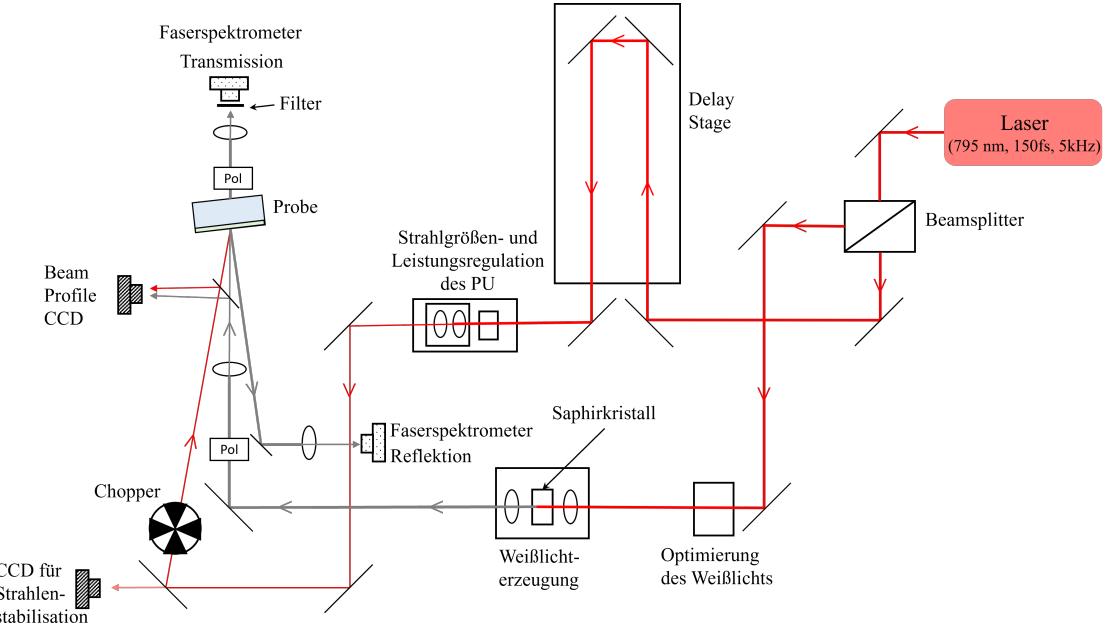


Abbildung 3.2: Schematische Skizze des experimentellen Aufbaus. Ein 795 nm Laserpuls wird mittels eines Beamsplitters in einen Pump- und einen Probestrahl geteilt. Der Pump-Puls wird über eine Delaystage geführt und anschließen auf die Vorderseite der Probe fokussiert. Der Probe-Puls wird in ein Weißlichtkontinuum konvertiert und ebenfalls auf die Vorderseite der Probe fokussiert. Die optischen zeitabhängigen Eigenschaften werden gleichzeitig in Transmissions- und Reflexionsgeometrie gemessen.

wird schließlich mittels eines Teleskops, bestehend aus Sammel- und Zerstreuungslinse auf die Vorderseite der Probe unter einem Einfallswinkel zum Lot von $\alpha \approx 15^\circ$, siehe Abb. 3.3, fokussiert.

Der aus dem Strahlteiler auslaufende Probe-Puls wird genutzt, um innerhalb eines Saphir Plättchens ein Weißlichtkontinuum (engl. white-light continuum, im Folgenden WLC) zu generieren. Durch Fokussierung des Probe-Strahls wird im Saphirkristall die Intensität des Pulses erhöht, sodass nichtlineare Effekte eintreten, wodurch der 795 nm Probe eine spektrale Verbreiterung erfährt. Eine detailliertere Beschreibung der WLC Generierung erfolgt in Kapitel 3.4. Der WLC-Puls wird ebenfalls auf die Probenvorderseite gelenkt, dies unter einem Winkel zum Lot $\alpha \approx 5^\circ$, und die Änderungen der optischen Eigenschaften der Probe aufgrund der Anregung durch den Pump-Puls werden gleichzeitig in Transmissions- und Reflexionsgeometrie gemessen, was durch ein Zwei-Kanal-Faserspektrometer von Avantes geschieht. Das WLC ermöglicht hierbei eine spektral breitbandige Untersuchung der Probe. Ein Chopper im optischen Pfad des Pump-Strahls ermöglicht dabei eine rapide Bestimmung der relativen Änderungen der Reflexion $\Delta R(\omega, t) = \frac{R(\omega, t) - R_0(\omega)}{R_0(\omega)}$ und der Transmission $\Delta T(\omega, t) = \frac{T(\omega, t) - T_0(\omega)}{T_0(\omega)}$, wobei $R_0(\omega)$ und $T_0(\omega)$ die statische Reflexion und Transmission der Probe beschreibt.

Um möglichst homogene Anregungsbedingungen zu gewährleisten, wird der WLC-Puls stark fokussiert, sodass dessen Strahlquerschnitt auf der Probenoberfläche minimal ist. Im vorliegenden Experiment betrug der Strahlquerschnitt des Probes ca. $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ und der

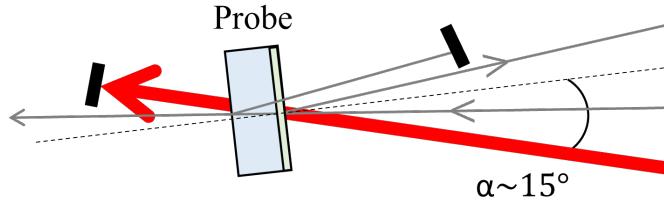


Abbildung 3.3: Schematische Skizze fokussiert auf die Strahlengeometrie an der Probe. Der Pump-Puls (rot) trifft auf die Probe in einem Einfallsinkel zum Lot von $\alpha \approx 15^\circ$ auf. Der WLC-Puls (grau) erreicht die Probe in einem Einfallsinkel zum Lot von $\alpha \approx 5^\circ$. Die Reflexion des WLC von der Substrat-rückseite wird geblockt.

des Pumps ca. $700 \times 500 \mu\text{m}^2$

Die Messung der Strahlquerschnitte wird ermöglicht mittels einer CCD-Kamera, welche über einen Klappspiegel, der vor der Probe installiert ist, in den optischen Pfad integriert werden kann. Die Positionierung der CCD-Kamera erfolgt derart, dass das aufgenommene Bild einer genauen Abbildung der Laserlichtverteilung auf der Probe entspricht. Auf diese Weise lassen sich mit Hilfe der CCD-Kamera zusätzlich sowohl die Fluenz des Pump-Pulses bestimmen als auch der räumliche Überlapp der Strahlen auf der Probe überprüfen. Aufgrund der Bewegung der Spiegel auf der Verzögerungsstrecke sind, trotz sorgfältiger Justierung des räumlichen Überlapps, Drifts des Pump-Pulses möglich. Dem vorbeugend ist vor dem Chopper ein rückseitig polierter Spiegel installiert, dessen schwache Transmission des Pump-Anteils auf eine weitere CCD-Kamera geleitet wird. Mit Hilfe eines Referenzpunkts auf der CCD und eines motorisierten Piezospiegels im Strahlengang des Pump wird eine Translation des Pump-Strahls auf der Probe kompensiert.

3.4 Weißlichterzeugung

Um Rückschlüsse auf potentielle Ladungsträgerdynamik in NbO_2 nach Laserpulsanregung zu erhalten, wird das transiente Transmissions- und Reflexionsvermögen von NbO_2 mittels eines breitbandigen WLC ermittelt. Das folgende Kapitel erläutert daher die Generierung von Weißlicht aus Laserlicht und die zusammenhängenden Prozesse.

Mit (dem Begriff) Weißlichtkontinuum (WLC) wird ein brandbandiges Spektrum definiert, welches spezifische Eigenschaften eines Laserpulses, wie eine große Kohärenzlänge, mit sich bringt. Dieses breitbandige Spektrum, d.h. Superkontinuum, wird im Folgenden vereinfacht auch als Weißlicht bezeichnet.

Propagiert ein Laserpuls durch ein nichtlineares Medium, wie zum Beispiel einen Saphirkristall [44], treten diverse nichtlineare Effekte auf. Die Ursache hierfür liegt im optischen Kerr-Effekt, einem $\chi^{(3)}$ -Prozess, der die Intensitätsabhängigkeit des Brechungsindexes beschreibt:

$$n(I) = n_0 + n_2 I \quad (3.1)$$

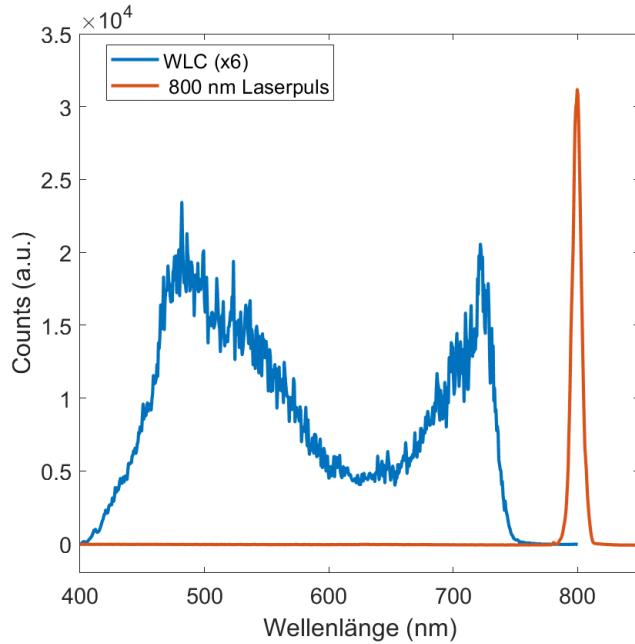


Abbildung 3.4: Vergleich zwischen Weißlichtspektrum (blau) und ursprünglichen Laserpulsspektrum (rot). Der Bereich um 800 nm ist im Weißlichtspektrum mittels eines 800 nm Filters raus gefiltert worden. Zusätzlich sind zur besseren Visualisierung die WLC-Counts hochskaliert worden.

Hierbei beschreibt der nichtlineare Indexkoeffizient n_2 die Kopplungsstärke zwischen E-Feld des Laserpulses und Brechungsindex n des Mediums und n_0 den linearen Brechungsindex. Die Abhängigkeit des Brechungsindexes n von der Intensität I bewirkt eine räumliche und zeitliche Variation dessen. Während die räumliche Modifikation zum Kerr-Linsen-Effekt und zur Selbstfokussierung führt, hat die zeitliche Veränderung eine nichtlineare Phasenverschiebung $\Delta\phi_{NL}$, die sog. Selbstphasenmodulation (SPM) [45] zur Folge, d.h. während der Propagation eines Laserpulses durch ein nichtlineares Medium ändert dieser die eigene Phase. Die Änderung der Phase induziert eine Modulation der Momentanfrequenz $\omega(t)$ des Laserpulses [45, 46]:

$$\omega(t) = \omega_0 + \Delta\omega(t) \quad (3.2)$$

$$= \omega_0 - \frac{\partial}{\partial t}(\Delta\phi_{NL}) \quad (3.3)$$

$$= \omega_0 - \frac{2k_0 z}{\epsilon_0 c n_0} n_2 \frac{\partial}{\partial t} I(t) \quad (3.4)$$

Es kommt also zu einer selbstinduzierten spektralen Verbreiterung des Pulses. Das Phänomen des Kerr-Linsen-Effekts lässt sich vereinfacht wie folgt illustrieren. Die Intensität eines gaußförmigen Laserstrahls ist im Zentrum größer als am Rand. Propagiert ein solcher Laserpuls durch ein nichtlineares Medium, so führt der Kerr-Effekt dazu, dass der Brechungsindex in der Strahlenmitte größer ist als außen lateral entlang des Strahlquerschnittes. Dies hat eine Selbstfokussierung des Strahls zur Folge, ähnlich einer Linse. Im Allgemeinen wechselwirken bei der Generierung eines WLC diverse stark nichtlineare Effekte miteinander, was die Entstehungsursache von WLC komplex macht.

Bei dem vorliegenden Versuch wird als nichtlineares Medium ein Saphirkristall verwendet, da dieser eine vergleichsweise hohe Intensität im sichtbaren Spektralbereich (bis in den blauen Spektralbereich) aufweist. Das Weißlichtspektrum ist aufgrund der extrem nichtlinearen Ursachen sehr sensibel auf marginale Veränderungen, so sind sowohl Pulsintensität als auch -breite bei dessen Erzeugung relevant. Zu hohe Intensitäten führen bspw. zur Bildung von Multifilamenten, die das WLC instabil machen. Aus diesem Grund ist zur Regulierung des Weißlichts eine Einheit aus Blende und Absorption- bzw. Reflexionsfilter installiert, womit die Pulsenergie des Probestrahls auf ein optimales Level abgeschwächt wird. Zusätzlich kann mittels eines Gitterkompressors im Lasersystem die Pulsdauer variiert werden, um die nichtlinearen Effekte im Saphirkristall zu optimieren. Trotz spektraler Verbreiterung besitzt aufgrund der sehr kleinen Konversionseffizienz die fundamentale Wellenlänge von 795 nm bei weitem den größten Leistungsanteil. Daher wird ein Calflex-X Spektralfilter benutzt, um diesen Wellenlängenbereich zu unterdrücken und die Detektoren zu schützen. Schließlich sei noch erwähnt, dass der Weißlichtpuls im allgemeinen gechirpt ist. Dies liegt zum einen an der Zeitabhängigkeit der nichlinearen Prozesse und zum anderen an der Propagation des Strahls durch dispersive optische Elemente im Versuchsaufbau, wie etwa der Saphirkristall und die Kollimationsoptik. Dies hat zur Folge, dass die spektralen Komponenten zu unterschiedlichen Zeiten auf die Probe auftreffen, wodurch es keinen einheitlichen spektral-globalen Zeitnullpunkt beim Überlapp zwischen Pump und Probe gibt.

3.5 Fluenzbestimmung

Im vorliegenden Experiment wurde eine Fluenzserie erstellt, um einen möglichen Isolator-Metall-Phasenübergang zu identifizieren. Da für die Fluenzbestimmung verschiedene Vorgehensweise existieren, stellt die Angabe der Fluenz eine potentielle Fehlerquelle dar und erschwert zudem die Vergleichbarkeit über diese Arbeit hinaus. Insbesondere wenn quantitative Aussagen bzgl. der Fluenz getroffen werden sollen, ist es relevant, auf welche Weise die Fluenz bestimmt wurde. Daher soll in diesem Unterkapitel kurz dargestellt werden, nach welcher Methode die Bestimmung der Fluenz vollzogen wurde.

Die Fluenz eines Laserpulses ist allgemein definiert als die inzidente Pulsenergie E pro Fläche A

$$F = \frac{E_{pulse}}{A} = \frac{P}{R \cdot A} = \frac{I}{R} \quad (3.5)$$

Hierbei bezeichnen P , R und I die Leistung, Repitionsrate und Intensität des Pulses. Nimmt man für den Laserpuls ein gaußförmiges Strahlprofil an, vereinfacht sich die Berechnung der Fluenz, da dann die Intensität eine 2D-Gaußverteilung hat, siehe Abb. 3.5):

$$I(x, t) = I_0 \cdot e^{-\frac{x^2}{x_0^2}} \cdot e^{-\frac{t^2}{t_0^2}} \quad (3.6)$$

Diese Annahme wird dadurch ermöglicht, dass der Pump-Strahl sehr rund ist. Unter der Nutzung der Top-Hat-Approximation wird zudem angenommen, dass die Gesamtenergie des Pulses sich in einem zylindrischen Volumen mit Radius x_0 befindet, sodass $I(x_0) = 1/e$ und die Energie homogen verteilt ist, siehe Abb. 3.5.

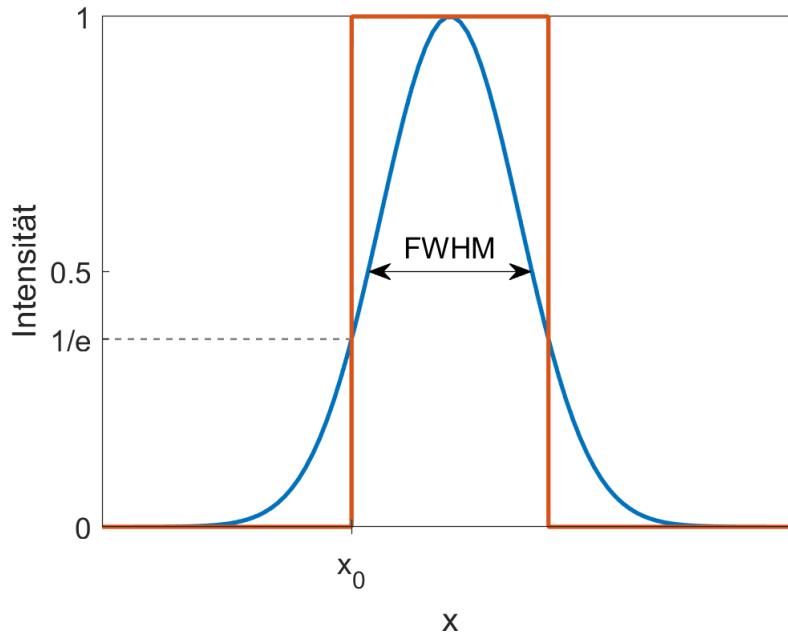


Abbildung 3.5: Schematische Skizze der Top-Hat-Approximation. Es wird angenommen, dass die gesamte Energie des Gaußpulses (blau) sich im Volumen mit Radius x_0 (rot) befindet

Berücksichtigt man schließlich die Vergrößerung der bestrahlten Probenoberfläche durch einen endlichen Winkel α , ergibt sich für die Fluenz pro Puls F :

$$F = \frac{P}{R \cdot A} \cdot \cos(\alpha) \quad (3.7)$$

$$= \frac{P}{R \cdot \pi \cdot x_0 \cdot y_0} \cdot \cos(\alpha) \quad (3.8)$$

$$= \frac{P \cdot \ln 2}{R \cdot \pi \cdot x_{FWHM} \cdot y_{FWHM}} \cdot \cos(\alpha) \quad (3.9)$$

Zur Bestimmung der Pump-Fluenz sind folglich die obigen Parameter notwendig. Mit einer CCD-Kamera wird der senkrechte Strahlquerschnitt des Pump-Pulses ermittelt. Dafür ermittelt ein Programm die FWHM Koordinate des Strahlquerschnitts in x- und y- Richtung x_{FWHM} und y_{FWHM} , welche, wie oben beschrieben, auf x_0 und y_0 umgerechnet werden. Dies ist notwendig, da sonst die Fluenz wesentlich überschätzt werden würde. Die Leistung des Pump-Strahls wird mit einem Leistungsmessgerät von Newport gemessen. Der Winkel α wird durch die Geometrie des experimentellen Aufbaus bestimmt. Die eingeschränkte Genauigkeit der Bestimmung des Einfallswinkels α ist eine der zahlreichen Fehlerquellen der Fluenzbestimmung. Die Repitionsrate $R = 5\text{kHz}$. Auf diese Weise wird im vorliegenden Versuch die Fluenz vor und nach jeder Messreihe bzw. Messung berechnet.

3.6 FROG

Beim vorliegenden Versuch wird eine FROG-Serie mit verschiedenen Pump-Leistungen im Leistungsbereich der Fluenzserie gemessen. Dies wird zur Bestimmung des spektralen Chirp des Weißlichts und damit der Wellenlängenabhängigkeit des Zeitnullpunktes verwendet. Frequency-Resolved Optial Gating (FROG) ist in der einfachsten Form eine Autokorrelationsmessung, bei welcher ein Spektrogramm eines Pulses detektiert wird [47]. Es existieren diverse Varianten der FROG Methode. Weil FROG prinzipiell eine spektral aufgelöste Autokorrelation ist, kann jeder nichtlinear-optische Prozess, der zur Herstellung eines Autokorrelators verwendet werden kann, auch zur Herstellung eines FROG verwendet werden [47]. In diesem experimentellen Aufbau wird ein Polarisation Gate FROG (PG FROG) benutzt, siehe Abb. 3.6.

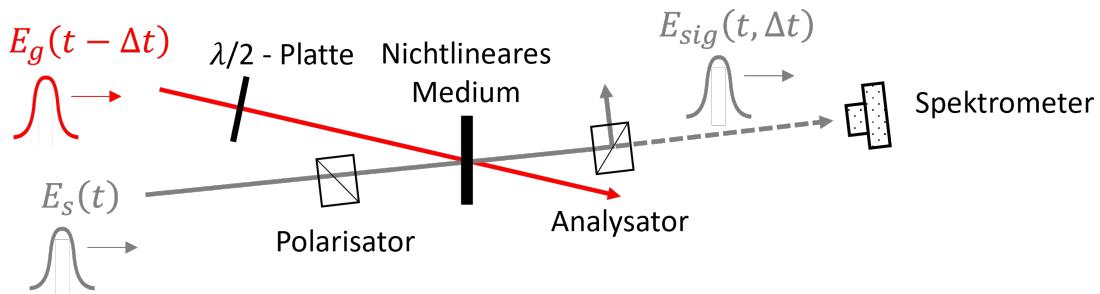


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau eines Polarisation Gate FROG

In der PG FROG Geometrie wird ein Laserpuls mit Hilfe eines Strahlteilers in zwei geteilt. Der Probe- oder Signalstrahl, wird durch zwei gekreuzt stehende Polarisatoren geschickt, sodass der Analysator in Sperrichtung steht. Der andere Puls, der sog. Gatepuls, durchläuft eine $\lambda/2$ -Platte, sodass dessen Polarisation um $\pm 45^\circ$ bzgl. der des Probe gedreht wird. Die beiden Pulse werden anschließend in einem Quarzglas Plättchen, das als nichtlineares Medium fungiert, überlagert. In dem Quarzglas induziert der Gate-Puls durch den Kerr-Effekt eine Doppelbrechung. In Folge dessen verhält sich das Quarzglas wie eine $\lambda/2$ -Platte, die Polarisation des Probe-Pulses wird gedreht, wodurch ein Teil des Lichts durch den Analysator hindurch auf ein Spektrometer fällt [47]. Da die Doppelbrechung nur dann auftritt, wenn der Gate-Puls vorhanden ist, ergibt diese Geometrie eine Autokorrelationsmessung des Pulses, wenn man die Energie des durch den Analysator übertragenen Lichts gegen die relativen Verzögerung zwischen den beiden Impulsen misst. Durch die spektrale Auflösung des vom Analysator durchgelassenen Lichts gegen die Verzögerung wird eine PG-FROG-Spur gemessen [47], wobei die Frequenz und Propagationsrichtung des Signalstrahls erhalten bleiben.

Aufgrund der hohen Bandbreite des PG FROG, eignet sich diese Methode bei der Benutzung von breitbandigen Pulsen, wie dem benutzten Weißlichtkontinuum. Bei Benutzung des gechirpten Weißlichtkontinuums als Signalpuls überlappt zeitlich nur ein schmaler Teil mit dem Gate-Pump-Puls. Für das Signalfeld E_{FROG} gilt:

$$E_{FROG} \approx \chi^{(3)} E_s(t) |E_g(t - \Delta t)|^2. \quad (3.10)$$

Beim PG handelt es sich also um einen $\chi^{(3)}$ -Prozess. Für den PG FROG ist die Spur gegeben durch:

$$I_{FROG}^{PG}(\omega, \Delta t) \approx \int E_s(t) |E_G(t - \Delta t)|^2 e^{i\omega t} dt \quad (3.11)$$

$$I_{FROG} = |E_{sig}(\omega t)|^2 s \stackrel{PG}{=} E_s(t) |E_G(t - \Delta t)|^2 e^{i\omega t} \approx P^2 \quad (3.12)$$

Hierbei bezeichnet $E_s(t)$ den Signal Strahl, bzw. beim vorliegenden Versuch das WLC und $E_G(t - \Delta t)$ den Gate Strahl, bzw. hier den 795 nm Pump-Puls. Die Proportionalität $I \approx P^2$ wird in Abbildung 3.7 verifiziert.

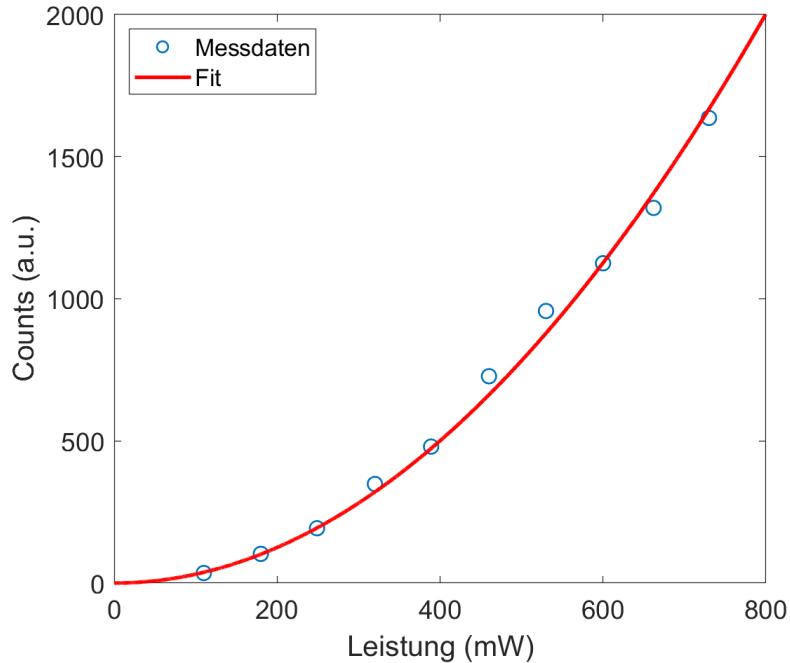


Abbildung 3.7: FROG-Messung bei verschiedenen Pump-Leistungen. In rot ist eine Fitfunktion $f(x) = a \cdot (x - b)^2$ dargestellt.

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

4.1 Temperaturänderung durch inzidente Fluenz

In Kapitel 2.2 wurde bereits gezeigt, dass NbO_2 einen thermisch induzierten IMT durchlaufen kann. Durch Absorption des Pump-Strahls wird Energie in die Probe eingebracht. Unter der Annahme, dass sich anschließend ein thermisches Gleichgewicht in der Probe quasi-instantan einstellt, kann die resultierende Temperatur des NbO_2 -Films abgeschätzt werden. An Hand dieser Abschätzung soll im folgenden Kapitel der Frage nachgegangen werden, ab welcher inzidenten Fluenz F_{ind} ein thermisch induzierter Phasenübergang erwartbar ist. Durch Messung der einfallenden, reflektierten und transmittierten Pump-Leistung wird die Reflexion R und Transmission T bestimmt und mittels des Zusammenhangs

$$1 = A + R + T \quad (4.1)$$

auch die Absorption A ermittelt. Hierbei wird davon ausgegangen, dass Streuung und Beugung vernachlässigt werden können. Auf diese Weise ergeben sich für den 800 nm Pump folgende Werte: $R \approx 23\%$, $T \approx 7\%$, $A \approx 70\%$. Die Temperaturänderung ΔT durch die absorbierte Fluenz $F_{abs} = A \cdot F_{ind}$ lässt sich in einfacher Näherung abschätzen, indem man die mittlere Temperatur einer homogen angeregten Schicht bis zu einer Tiefe d kalkuliert:

$$\Delta T = \frac{\Delta E}{C} = \frac{F_{abs} \cdot M}{\rho \cdot C_p(T) \cdot d} \quad (4.2)$$

Hierbei bezeichnen M , ρ und $C_p(T)$ [34] die Molare Masse, Dichte und Wärmekapazität von NbO_2 . Aus den obigen Messungen der Pump-Leistung kann mittels Lamber-Beer-Gesetz eine Absorptionslänge $\zeta \approx 40$ nm bei einer Wellenlänge von 800 nm abgeleitet werden. Da die Absorptionslänge deutlich geringer als die 97 nm Schichtdicke des NbO_2 -Films ist, wird die Probe nicht homogen über die gesamte Schichtdicke angeregt. Um den räumlichen Temperaturverlaufs $T(z)$ in Abhängigkeit der Schichtdicke z zu berechnen, wird eine zur Gl. 4.2 mathematisch äquivalente Betrachtung einer maximalen Temperatur an der Oberfläche eines exponentiell abfallenden Anregung verwendet:

$$T(z) = \Delta T \cdot e^{-z/\zeta} + T_0 \quad (4.3)$$

wobei $T_0 \approx 300\text{K}$ die intiale Temperatur ist. $T(z)$ ist für verschiedene inzidente Fluenzen in Abb. 4.1 dargestellt. In dieser ist die inhomogene Energieverteilung über die Schichtdicke des NbO_2 -Films sehr gut erkennbar. Die Abbildung 4.1 zeigt weiterhin, dass ab einer inzidenten Fluenz von etwa 17 mJ/cm^2 an der Oberfläche $T(z = 0) > T_c$ gilt, d.h. unter der Annahme eines rein thermisch induzierten Phasenübergangs ab dieser Fluenz metallische Bereiche in dem NbO_2 Film erwartbar wären. Nach Rana et al. [16] und Forschungen an VO_2 könnte eine Metallisierung bereits für $F_{ind} < 17 \text{ mJ/cm}^2$ auftreten. Schließlich ist noch zu erwähnen, dass unter Annahme einer stärkeren Änderung der optischen Konstanten, wie z.B. bei VO_2 , vom Isolator zum Metall nichtlineare Signaturen in den Reflexions- und Transmissionspektren zu erwarten sind.

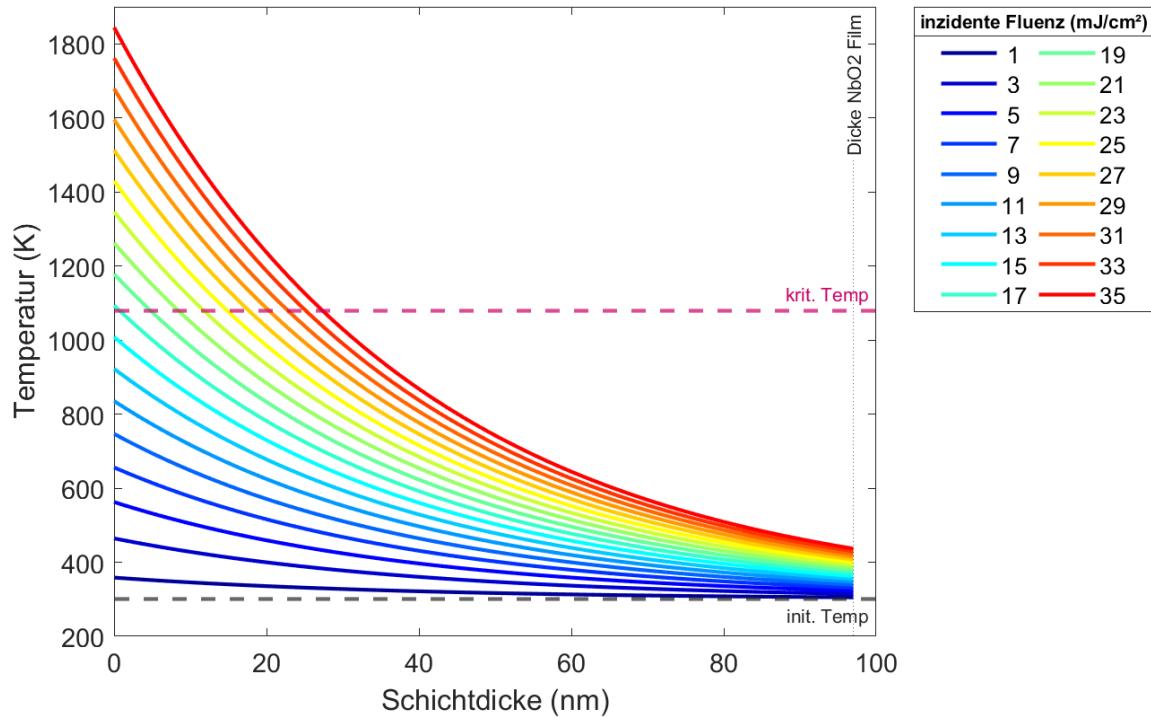


Abbildung 4.1: Theoretische Abschätzung eines räumlichen Temperaturverlaufs im NbO_2 -Film für verschiedene inzidente Fluenzen. Bei der kritischen Temperatur von 1080 K erfährt NbO_2 einen thermisch induzierten Isolator-Metall-Phasenübergang.

4.2 Experimentelle Ergebnisse

Im folgenden Kapitel sollen zunächst die Messergebnisse der Fluenzserie der transienten Reflektions- und Transmissionssänderung präsentiert werden. Darauf aufbauend wird eine Methode zur Dispersionskorrektur der Daten erörtert und abschließend relevante Signaturen um den Zeitnullpunkt herum beleuchtet.

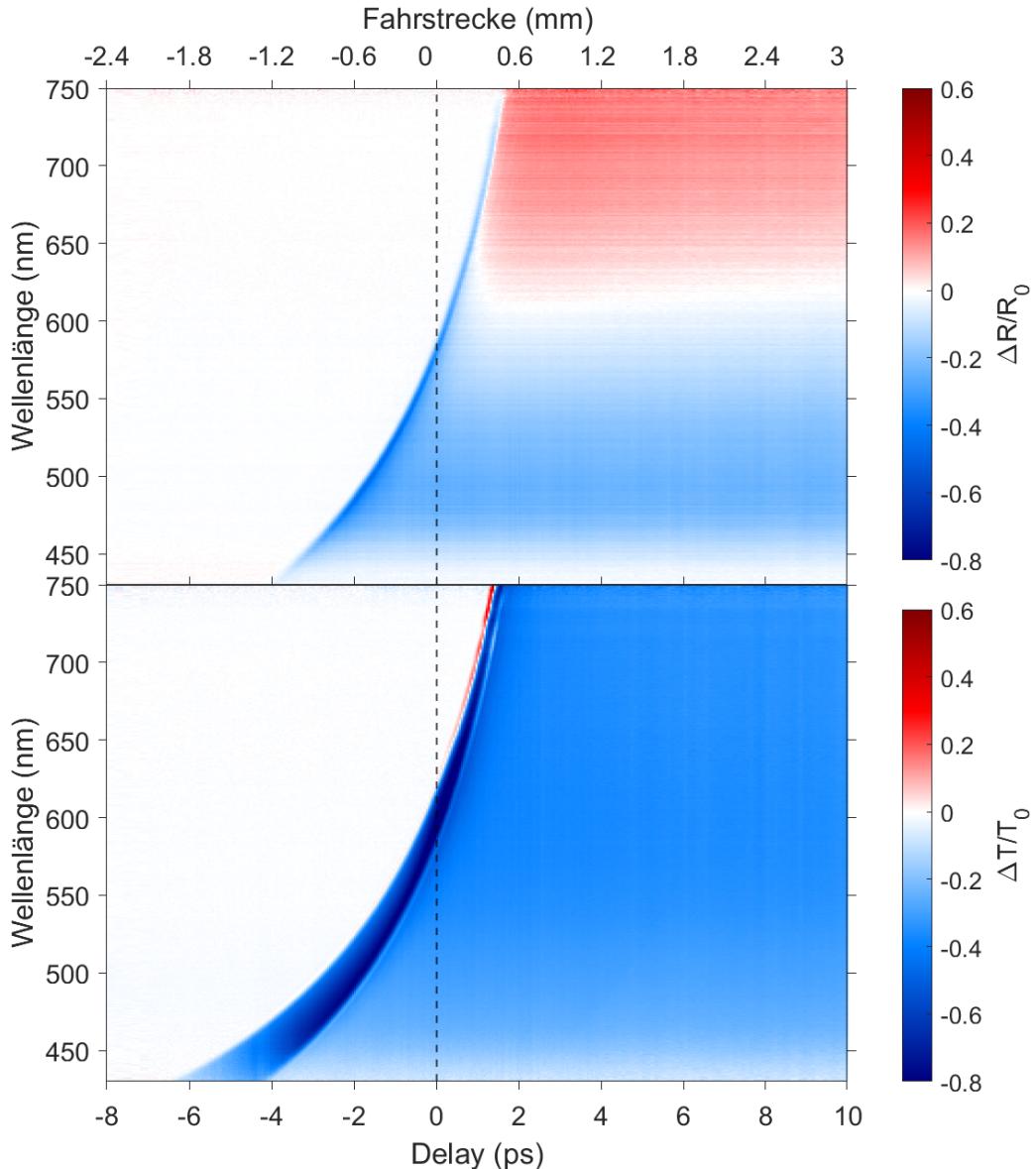


Abbildung 4.2: Falschfarbendarstellung der simultan gemessenen transienten Reflektions- (oben) und Transmissionsspektren (unten). Auf der x-Achse ist oben die Fahrstrecke der Delaystage (mm) und unten der korrespondierende Pump-Probe Delay(ps) aufgetragen.

Abbildung 4.2 zeigt repräsentativ für alle Daten der Fluenzmessserie das Messergebnis für eine Messung mit 30 mJ/cm^2 . Erkennbar ist eine Krümmung der Signatur des Zeitnullpunkts in Reflexion und Transmission, welche typisch bei Anwendung eines Superkontinuums als Probe-Puls ist [48, 49]. Der Grund dafür liegt im spektralen Chirp des Weißlichts.

Bei einem positiven Delay ($\Delta t > 0$), d.h. bei einer zeitlichen Ankunft des breitbandigen WLC vor einem schmalbandigen Pump, überlagert sich für einen positiven Chirp des Weißlichtpulses nur dessen rotes Ende. Bei einem negativen Delay ($\Delta t < 0$) hingegen, d.h. WLC nach Pump, überlagert sich das blaue Ende mit dem Pump. Dies führt zu einem wellenlängenabhängigen Zeitnullpunkt. Die Details der Zeitnullpunktssignatur hängen von verschiedenen Faktoren ab, beispielsweise tragen Kreuzphasenmodulation zwischen Pump und Probe, die Pump-Pulsdauer oder der Probe-Chirp zur Signalform bei [49]. Ferner unterscheidet sich das kohärente Artefakt in Reflexion und Transmission. Während die Signatur in Reflexion über den gesamten betrachteten Spektralbereich ein schmales Minimum ist, wird es in Transmission von einem sich zum blauen Spektralende verbreitenden $\frac{\Delta T}{T}$ -Abfall überlagert. Auf die Verbreiterung wird in Kapitel 4.2.1 näher eingegangen. Zusätzlich differieren die beobachteten zeitabhängigen Signale der transienten Reflexions- und Transmissionsänderung auch nach dem Zeitnullpunkt qualitativ. Während $\frac{\Delta T}{T}$ über den kompletten betrachteten Spektralbereich negativ ist, weist $\frac{\Delta R}{R}$ zwei Spektrale Bereiche mit unterschiedlichen Vorzeichen auf.

4.2.1 Dispersionskorrektur

Der Chirp des WLC-Probe bedingt einen spektral unterschiedlichen Zeitnullpunkt, wodurch man bei einer bestimmten Position der Delaystage bei spektral variierenden Pump-Probe-Delays misst. Um dies zu vermeiden wird eine Dispersionskorrektur vorgenommen. Die Diskussion der Messergebnisse in Kapitel 4.2.2 erfolgt an den dispersionskorrigierten Daten. Obwohl oben angenommen wurde, dass die spektralzeitliche Position des Minimums in der transienten Reflexions- und Transmissionsänderung dem spektralen Chirp des Weißlichts entspricht, ist dies jedoch nicht per se klar. Das ist beispielsweise dann der Fall, wenn die Response der Probe nicht sehr schnell, d.h. δ -förmig ist oder, wenn zwar die optische Antwort zwar ein schneller Anstieg ist, dem aber ein langsamer Zerfall folgt. In solchen Fällen ist das Maximum bzw. Minimum des Signals verschoben und eine Dispersionskorrektur notwendig.

Die Dispersionskorrektur der Daten wird vorgenommen, indem man den spektralen Chirp des Weißlichts und damit die Wellenlängenabhängigkeit des Zeitnullpunktes bestimmt. Dafür wird eine zweidimensionale FROG-Spur eines dünnen Glasplättchens gemessen. Dies erfolgt durch die Erfassung der transmittierten Spektralkomponenten in Abhängigkeit von der Verzögerung zwischen dem Signal (Probe) und den Gate-Pulsen (Pump), s. Kapitel 3.6. Zum einen ermöglicht diese Methode die Implementierung einer Korrektur in der Auswerteroutine, die den zeitlichen Nullpunkt für jede Wellenlänge bestimmt. Zum anderen erlaubt sie eine Berichtigung unabhängig von den Details der verwendeten Probe und deren Dynamik. Zu guter Letzt ist die FROG-Spur, wie in Abb. 4.3 erkennbar, unabhängig von der Pump-Puls-Leistung, in anderen Worten unabhängig von der Fluenz, woraus folgt, dass man eine einzige Dispersionskorrektur der Daten für alle Fluenzen machen kann.

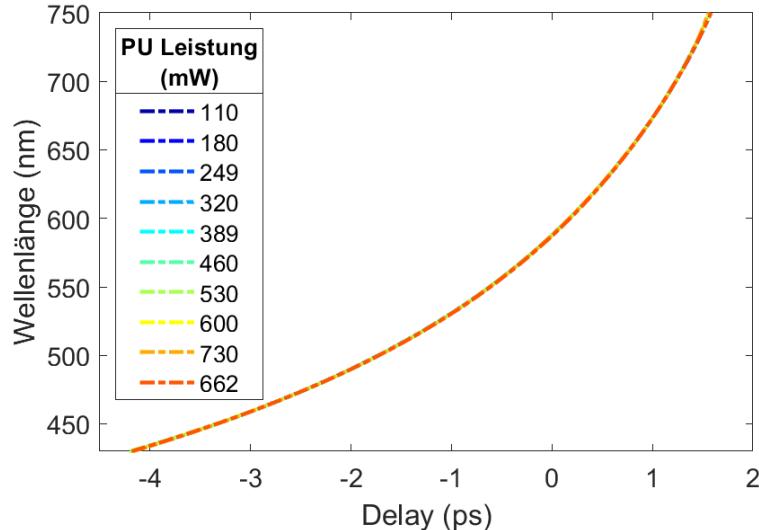


Abbildung 4.3: FROG-Spur bei verschiedenen Leistungen des Pump-Strahls.

Das Ergebnis der Dispersionskorrektur ist in Abb. 4.4 repräsentativ für alle Fluenzen dargestellt. In der Grafik ist in Reflexion zum kurzweligen Ende des Spektralbereichs eine leichte Verschiebung der Signatur zu positiven Delays hin zu erkennen. Einerseits zeugt dies von ungeklärten Abweichungen der Dispersionskorrektur, andererseits entspricht ein Signalminimum im Allgemeinen nicht immer dem Zeitnullpunkt, da die Lage des $\frac{\Delta R}{R}$ -Minimum abhängig von den Relaxationszeiten der zugrunde liegenden Prozesse ist.

Zusammenfassend lässt sich an dieser Stelle sagen, dass die gemessene transiente Reflexion und Transmission konsistent mit den Experimenten von Clarc et al. [50] sind. Zusätzlich kalkulieren Clarc et al. eine negative relative Reflektivität in einem Bereich von etwa 650 nm bis 1000 nm, was sich auch mit Beebe et al. [15] deckt.

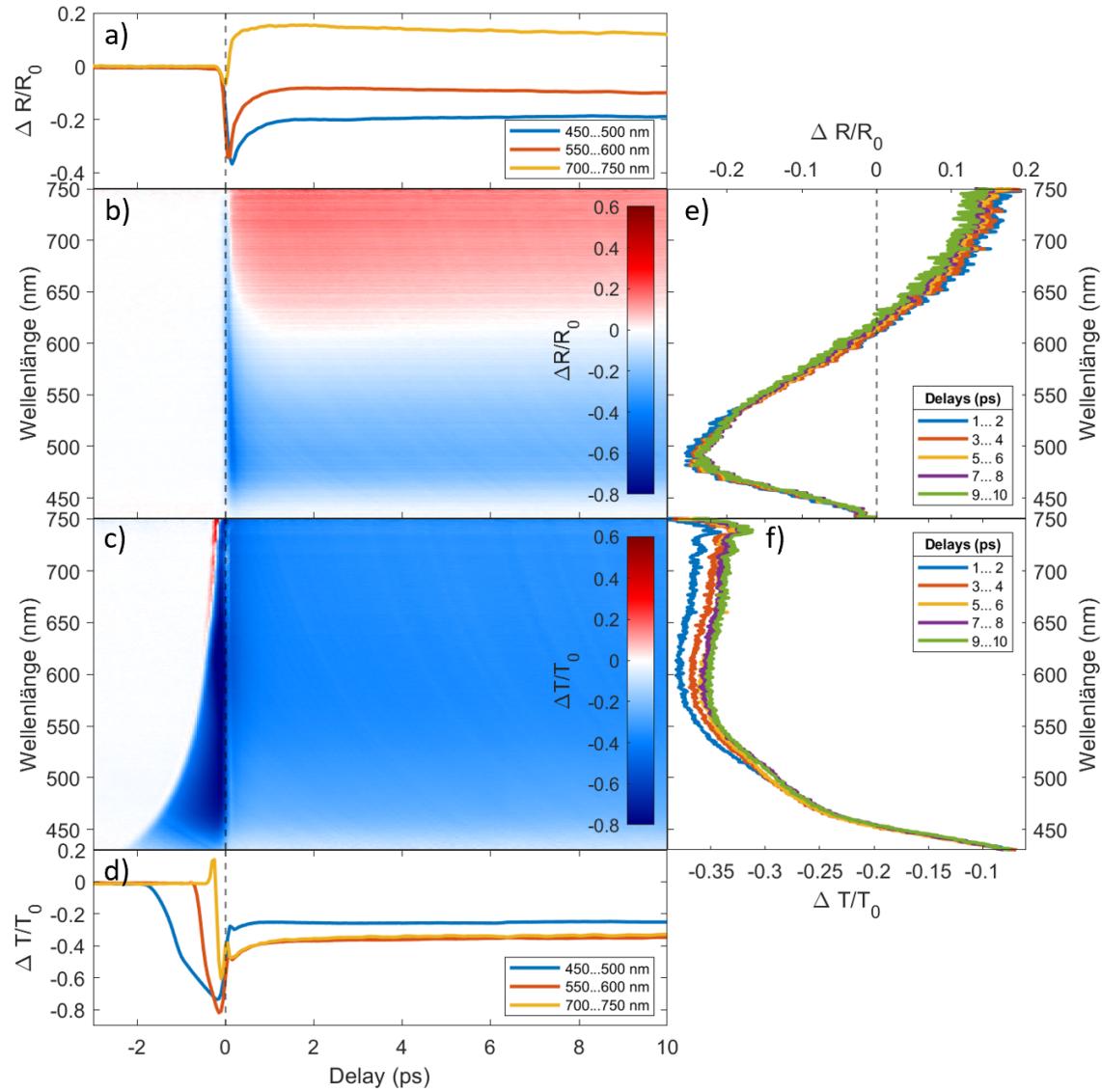


Abbildung 4.4: Dispersionskorrigierte Falschfarbendarstellung der simultan gemessenen transienten Reflektions- (b) und Transmissionsspektren (c). In den Grafiken a) und d) sind Transienten gemittelt über drei verschiedene Wellenlängenbereich abgebildet. Abbildungen e) und f) zeigen transiente Spektren gemittelt über verschiedene Zeitbereiche.

Dispersion im TiO_2 -Substrat

Im folgenden Abschnitt soll die keilförmige Signatur, die in den Transmissionsmessungen (Abb. 4.4,c) beobachtet wird, diskutiert und ein Modell zur dessen Erklärung entworfen werden. Es wird die These aufgestellt, dass diese Signatur nicht von NbO_2 stammt, sondern von Pump-Probe-Wechselwirkung im TiO_2 -Substrat. Die in Kapitel 4.2.1 vorgenommene Dispersionkorrektur korrigiert zwar den spektralen Chirp des WLC bevor dieses auf die Probe einfällt, jedoch erfährt das WLC beim Durchlaufen der Probe - insbesondere im 310 μm dicken TiO_2 -Substrat - zusätzliche Gruppengeschwindigkeitsdispersion. Da in TiO_2 normale Dispersion herrscht [51], besitzen die langwelligen Komponenten des WLC eine größere Gruppengeschwindigkeit v_g als die kurzweligen, folglich dispergiert der Weißlichtpuls bei Propagation durch das Substrat. Dies hat zur Folge, dass bei negativen Delay der 800nm

Pump-Puls innerhalb des Substrats spektrale Komponenten des WLC einholt oder diese sogar überholt (siehe Abb. 4.5), wodurch diese Wellenlängen ein angeregtes Medium oder eine nichtresonante Wechselwirkung von Pump und Probe detektieren. Für eine eindeutige Klärung wäre eine Untersuchung am reinen TiO₂-Substrat hilfreich.

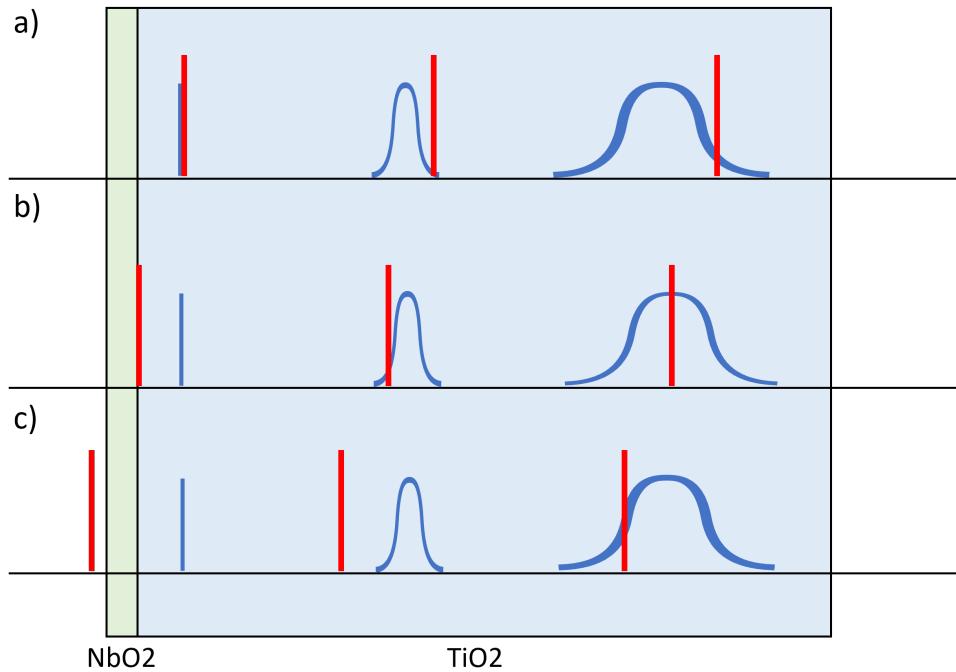


Abbildung 4.5: Skizze zur Visualisierung der Dispersion und Überlagerung von Weißlicht- und Pump-Puls im TiO₂-Substrat. Bei Propagation durch TiO₂ dispergiert das WLC (blau). Der Pump-Puls (rot) behält zur Vereinfachung seine Form bei. Der Pump holt Komponenten des WLC ein, die somit bei negativen Delay ein angeregtes Medium detektieren. Von a) nach c) wird der negative Delay größer.

Die zeitliche Ausdehnung der Signatur der Wechselwirkung zw. Pump und Probe des Keils Δt kann modelliert werden mittels der Schichtdicke des Substrats d_{TiO_2} und der Differenz der spektralen Gruppengeschwindigkeit v_g^λ zu der des 800 nm Pump-Puls v_g^{800} :

$$\Delta t = t^\lambda - t^{800} \quad (4.4)$$

$$= \frac{d_{TiO_2}}{v_g^\lambda} - \frac{d_{TiO_2}}{v_g^{800}} \quad (4.5)$$

$$= \frac{d_{TiO_2}}{c} \cdot (n_g^\lambda - n_g^{800}) \quad (4.6)$$

Der Gruppenindex n_g ist aus [51] entnommen.

Nach diesem Modell wird in der Abb. 4.6 Δt über der Signatur in der Transmissionsmessung aufgetragen. In der Grafik wird Δt für den ordentlichen und außerordentlichen Brechungsindex n_o und n_e geplottet. Die Abbildung veranschaulicht, dass insbesondere $\Delta t(n_e, \lambda)$ den Verlauf der linken Keilseite sehr gut wiedergibt. Das ist konsistent damit, dass TiO₂ ein optisch positives Material ist, d.h. dass n_e parallel zur optischen Achse ausgerichtet ist und

aufgrund der zusätzlichen uniaxialen Kristallstruktur (siehe Kapitel 3.1) der außerordentliche Strahl parallel zur c-Achse verläuft.

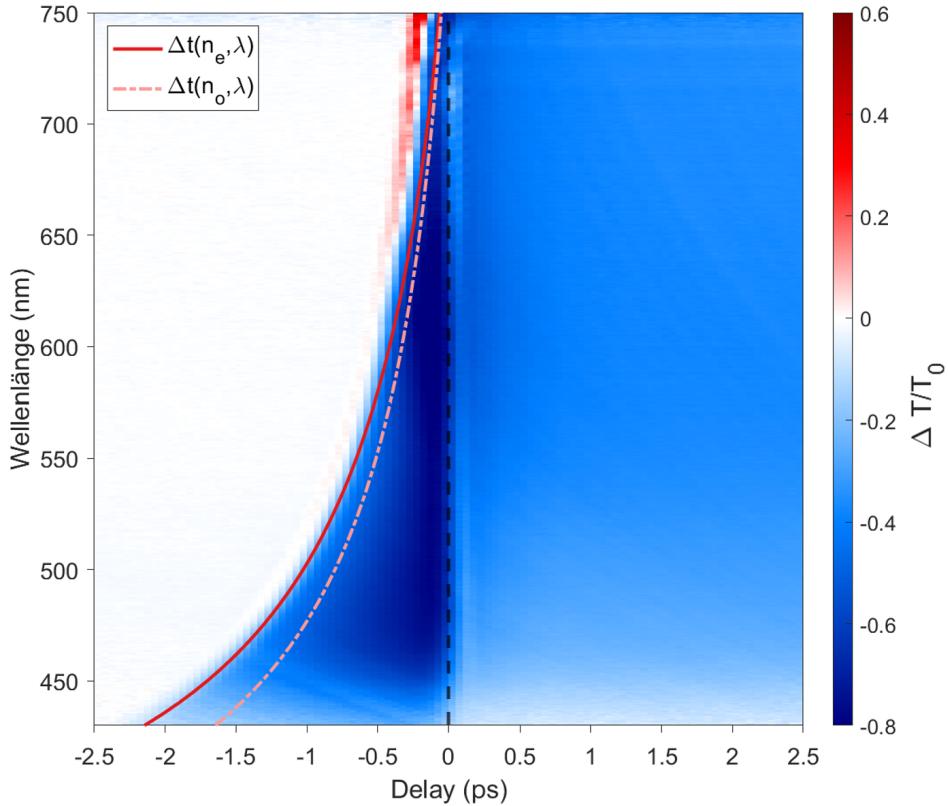


Abbildung 4.6: Plot der modellierten zeitlichen Ausdehnung der Signatur $\Delta t(n_e, \lambda)$ (bzw. $\Delta t(n_o, \lambda)$) für den außerordentlichen (bzw. ordentlichen) Brechungsindex n_o (bzw. n_e) über der keilförmigen Signatur in der Transmissionsmessung.

Um die Dispersionsthese zu verfestigen, wurde die Probe gedreht und die Rückseite mit dem gleichen Verfahren wie die Vorderseite zuvor angeregt. Bei rückseitiger Anregung durchläuft der Weißlichtpuls das Substrat sowohl in Transmission als auch Reflexion, womit es in beiden Fällen Dispersion erfährt. Dadurch zeigt sich eine zeitliche Verbreiterung der Zeitnullpunktssignatur in beiden Geometrien. In Abb. 4.7 ist das Messergebnis der rückseitig angeregten Probe dargestellt. Man erkennt, dass $\Delta t(n_e, \lambda)$ den Verlauf der linken Keilflanke für Reflexion und Transmission weiterhin sehr gut beschreibt. Darüber hinaus lässt sich in Abb. 4.7,a) ein Vorzeichenwechsel bei positiven Delays beobachten. $\frac{\Delta R}{R}$ weist eine positive Änderung zum kurzweligen Spektrumende hin, vgl. Abb. 4.4,b). Die Ursache dafür liegt vermutlich in einem zusätzlichen Phasenbeitrag bei der Reflexion an der $\text{TiO}_2\text{-NbO}_2$ -Grenzschicht verglichen zur Reflexion an einer Luft-NbO₂-Grenzschicht bei vorderseitiger Perturbation. Auf die weiteren Unterschiede in der vorderseitigen und rückseitigen Signatur wird im Rahmen dieser Arbeit nicht näher eingegangen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die keilförmige Signatur zweifellos durch Dispersion des WLC im TiO_2 -Substrat verursacht wird. Deren Verlauf kann durch eine einfache Modellierung sehr gut wiedergegeben werden.

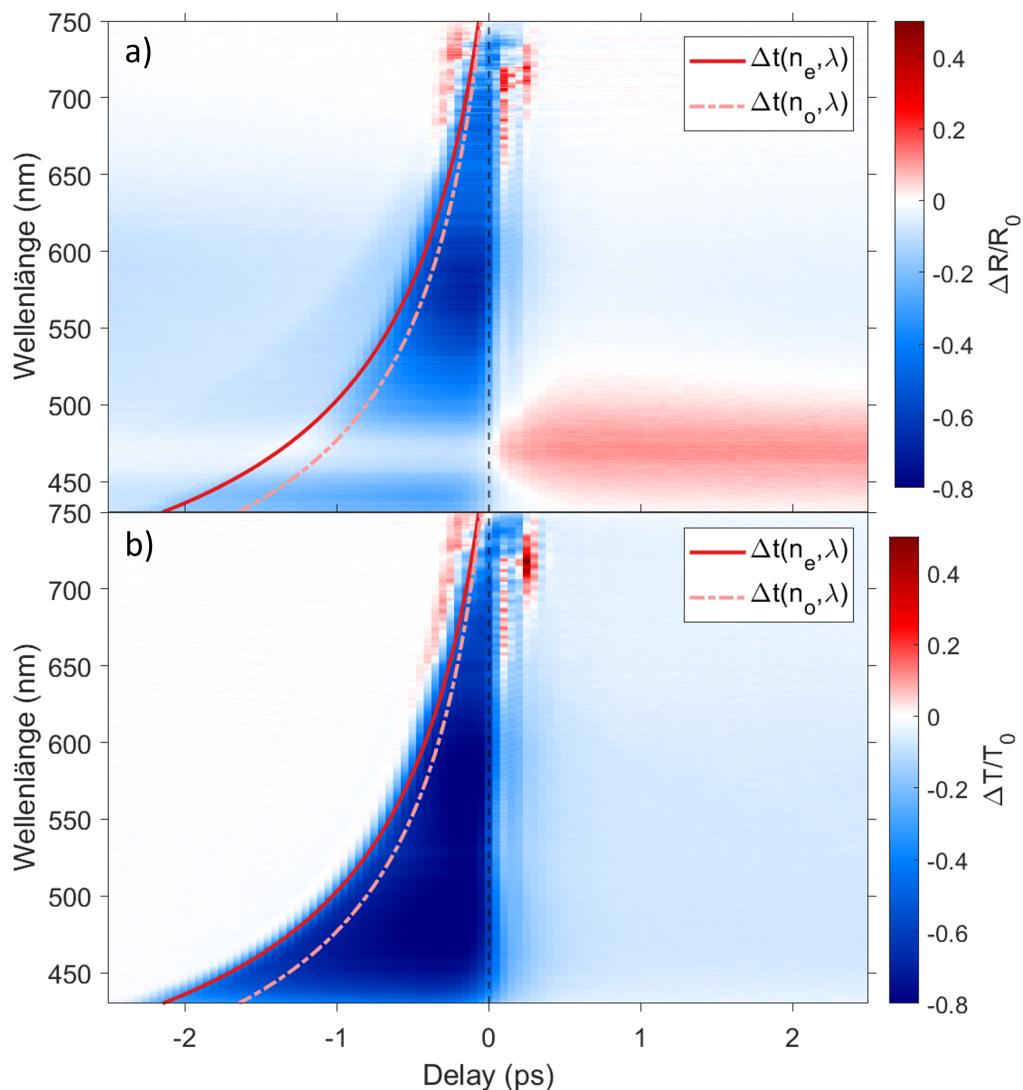


Abbildung 4.7: Rückseitige Anregung der Probe mit einer Fluenz von 24.3 mJ/cm². In a) bzw. b) ist die relative Reflexions- bzw. Transmissionsänderung um den Zeitnullpunkt herum dargestellt. Darüber ist die modellierten zeitlichen Ausdehnung der Signatur Δt aufgetragen.

Fluenzabhängige Verschiebung der spektralen Minima

In der Diskussion der dispersionskorrigierten Daten in Kapitel 4.2.2 zeigt sich eine Verschiebung der spektralen Minima in Abhängigkeit der Fluenz auf. Der Ursache diese Verschiebung soll im folgenden Abschnitt nachgegangen werden.

Betrachtet man die gesamte Fluenzmessserie, so zeigt sich mit abfallender Fluenz eine zeitliche Verschiebung des kohärenten Artefakts hin zu positiven Delays. Mit anderen Worten, je schwächer die Pump-Leistung, umso mehr verschiebt sich das spektrale $\frac{\Delta R}{R}$ - bzw. $\frac{\Delta T}{T}$ -Minimum zu positiven Delays hin. Folglich scheint die Dispersionskorrektur eine Fluenz-abhängigkeit aufzuweisen. Die Verschiebung der Minima ist insbesondere bei den schmalen $\frac{\Delta R}{R}$ -Minima gut identifizierbar, weswegen sich in der folgenden Analyse auf die Reflexionsdaten fokussiert wird. Dieselbe Verschiebung kann aber auch in Transmission beobachtet werden. Um den spektralzeitlichen Verlauf der $\frac{\Delta R}{R}$ -Minima für verschiedene Fluenze zu vergleichen, wird das spektrale Minimum für jede Fluenz mit einem Polynomfit vierten Grades modelliert. Die resultierenden polynomiauen Fits sind in Abb. 4.8,a) dargestellt. Aus dem Vergleich mit dem PG FROG, welcher für die Dispersionskorrektur diente, lässt sich schließen, dass die spektralzeitlichen Minima der hohen Fluenze eher dem realen Zeitnullpunkt entsprechen. Der Fit der 30mJ/cm^2 Messung zeigt die beste Übereinstimmung mit dem Verlauf des FROGs. Daher wird dieser Fit als Referenz genommen um die Differenz der spektralzeitlichen Position der Fits der weiteren Fluenze zu bilden. Abb. 4.8b) zeigt, dass die Verschiebung über den betrachteten Spektralbereich näherungsweise homogen verläuft und linear mit der Fluenz zunimmt. Die marginalen Abweichungen in der Darstellung der Polynomfits der $\frac{\Delta R}{R}$ -Minima lassen sich vermutlich mit einem ungenügend passenden Fitmodell begründen. Bei den Polynomfits der niedrigen Fluenze kommt außerdem das kleinere Signal-zu-Rausch-Verhältnis dieser Messungen hinzu. Im Falle der 1.5mJ/cm^2 Messung verhinderte das Rauschen sogar eine erfolgreiche Fitmodellierung, weswegen diese Messung aus der hiesigen Diskussion exkludiert wird. Die Linearität der Verschiebung mit der Fluenz wird in Abb.4.8,c) verdeutlicht. Hierfür werden für jeden Fit die Delays zwischen 500 - 700 nm gemittelt und das Resultat als Punkt aufgetragen. Der Grund für die Verschiebung ist nicht geklärt. Dass die Verschiebung über den gesamten Spektralbereich im Wesentlichen konstant verläuft, deutet darauf hin, dass die Ursache nicht in den Dynamiken in NbO_2 liegt. Eine mögliche Ursache könnte daher im experimentellen Aufbau liegen. So verändert sich zwischen den Messungen vor allem die Pump-Leistung, welche durch das Drehen einer $\lambda/2$ -Platte eingestellt wird. Das Drehen der optischen Achse der $\lambda/2$ -Platte könnte somit ein Grund für die zeitliche Translation sein. Allerdings weist eine Fluenzmessserie von FROGs am ansonsten unveränderten Aufbau keinerlei Verschiebung auf (s. Kapitel 4.2.1), was bedeutet, dass die Rotation der $\lambda/2$ -Platte zur Regulierung der Fluenz keinen Einfluss auf die Lage des Zeitnullpunkts hat, wie es experimentell auch gewünscht ist. Damit kann mit großer Sicherheit der experimentellen Aufbau vor der Probe als Ursache ausgeschlossen werden.

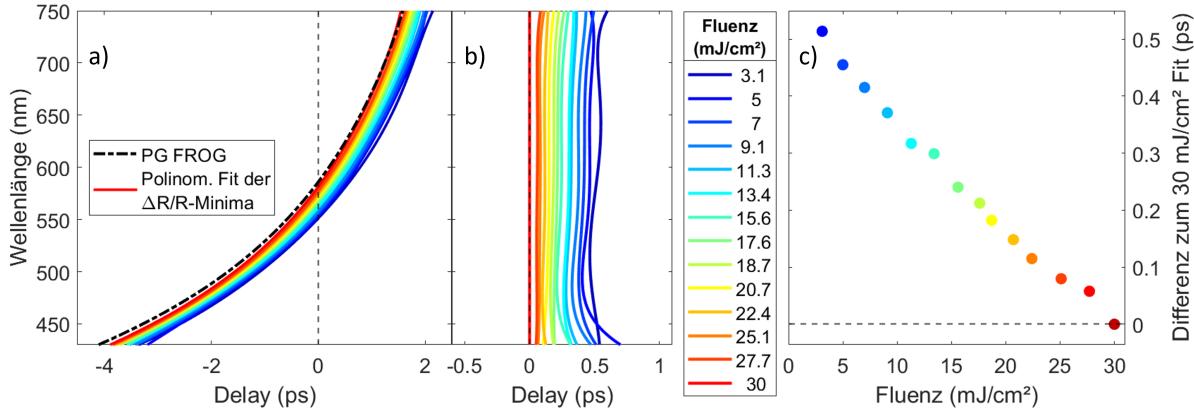


Abbildung 4.8: Verschiebung der spektralzeitlichen Position der $\frac{\Delta R}{R}$ -Minima in Abhängigkeit der Fluenz. Das spektrale $\frac{\Delta R}{R}$ -Minimum der jeweiligen Fluenz wird durch einen polinomialem Fit modelliert. In Grafik a) ist zum Vergleich ein PG FROG, mit welchem die Dispersionskorrektur stattfand, aufgetragen. In Grafik b) und c) wird die Differenz der Polynomfits zum Fit der 30 mJ/cm^2 Messung betrachtet, in b) über den gesamten gemessenen Spektralbereich, in c) gemittelt über den Bereich von 500 - 700 nm.

4.2.2 Kurzzeitzodynamik

Vergleicht man die Falschfarbdarstellung der transienten Reflexionsänderung einer Fluenz von 30 mJ/cm^2 mit der von 3.1 mJ/cm^2 (s. Abb. 4.9), lässt sich ein offensichtlicher Unterschied in deren zeitlichem Verhalten feststellen. Während bei der niedrigen Fluenz $\frac{\Delta R}{R}$ über den gesamten Spektralbereich hinweg negativ ist, bilden sich bei der hohen Fluenz zwei Bereiche verschiedenen Vorzeichens aus. Diese zwei Regionen sind, wie sich später bei der Analyse der Langzeitzodynamik (s. Abb. 4.14) zeigt, sogar bis zu einigen Nanosekunden stabil. Die Langlebigkeit der koexistenten $\frac{\Delta R}{R}$ -Regionen und deren fluenzabhängige Ausbildung macht die Bereiche für die Frage nach einer möglichen Metalliesirung der Probe interessant. Aus diesem Grund liegen die Regionen um $\sim 700 \text{ nm}$ und $\sim 500 \text{ nm}$, die vereinfacht als roter und blauer Bereich bezeichnet werden, im Zentrum der folgenden Diskussion.

Zunächst sollen die Transienten der Reflektivität in Abhängigkeit der Fluenz näher betrachtet werden. Um ein besseres Signal-zu-Rauschverhältnis der Transienten zu erhalten, werden die dargestellten Transienten über einen Wellenlängenbereich von 50 nm gemittelt. Im kurzweligen Bereich geschieht dies von 470 bis 520 nm, im langweligen Bereich wird von 680 bis 730 nm gemittelt. Die Mittlung erfolgt an dieser Stelle, da der wesentliche Verlauf der Transienten durchs Mitteln nicht geändert, hingegen das Rauschen der jeweiligen Plots verringert wird. Die auf diese Weise erhaltenen Transienten sind in der Abb. 4.10,a) und c) dargestellt. Zusätzlich ist in der Abb. 4.10,b) und d) eine normierte Darstellung dieser abgebildet. Die normierten Transienten sollen hierbei die Unterschiede im zeitlichen Verlauf für die verschiedenen Fluenze sichtbarer aufzeigen. Die folgende Analyse erfolgt jedoch anhand der nicht normierten Transienten. Beispielsweise ist anhand der normierten Transienten die fluenzabhängige Verschiebung des $\frac{\Delta R}{R}$ -Minimums gut erkennbar. Ebenso ist der Zerfallsprozess, d.h. die Amplituden und Zeitskalen der Dynamik, sowie die Auslenkung

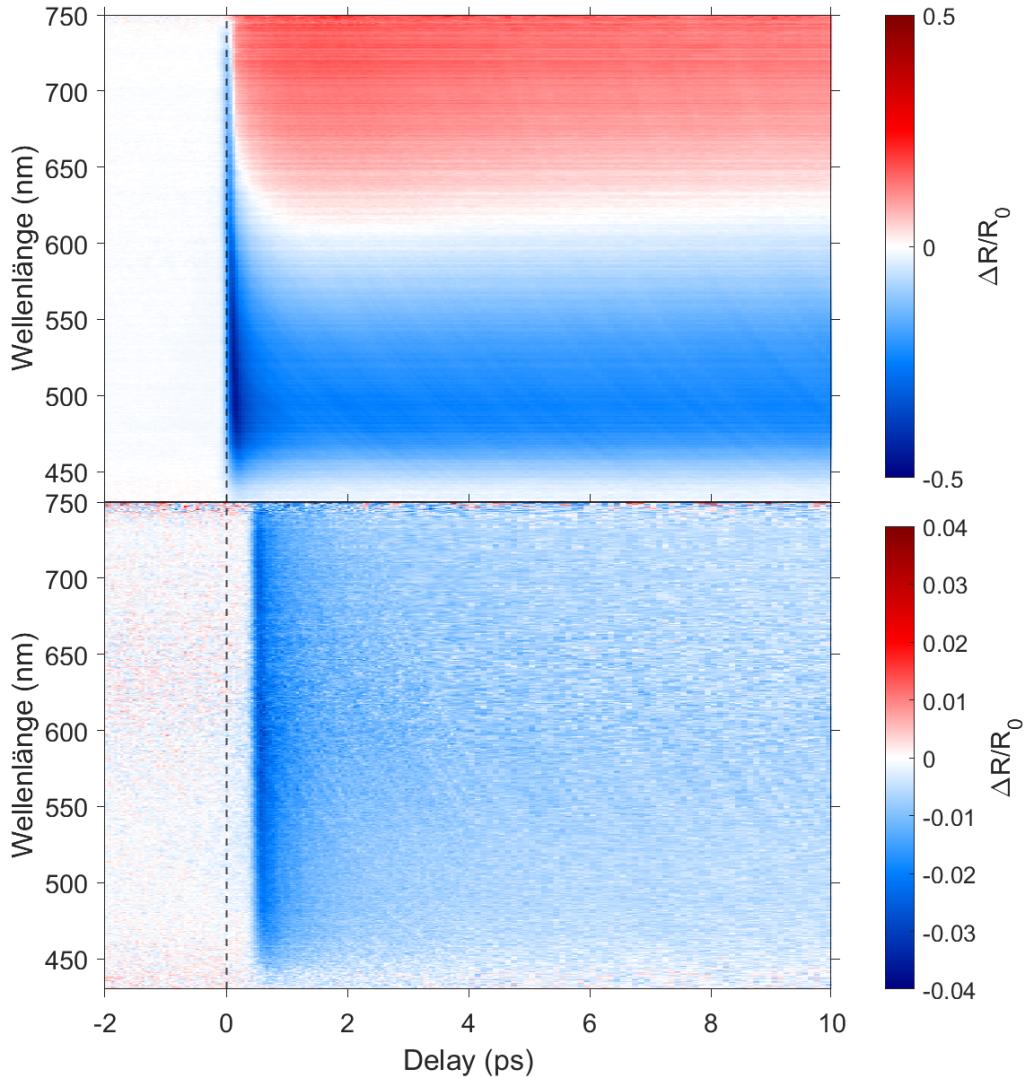


Abbildung 4.9: Falschfarbdarstellung der transienten Reflektivität für 30 mJ/cm² (oben) und 3.1 mJ/cm² (unten)

aus dem Grundzustand nach der Anregung fluenzabhängig. bedingt die Fluenz den Zerfallsprozess und die Auslenkung aus dem Grundzustand nach der Anregung. Schließlich zeigt sich, dass für die kleinsten Fluenzen das Signal-zu-Rausch-Verhältnis schlechter ist, d.h. dass ein verhältnismäßig größeres Rauschen vorhanden ist.

Um quantitative Aussagen bezüglich der Änderungen in Abhängigkeit der Fluenz zu treffen, werden die Transienten nach Gleichung 4.7 gefittet.

$$\frac{\Delta R}{R} = \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{t - t_0}{\tau_p}\right) \right] \left(A_s e^{\frac{t-t_0}{\tau_s}} + A_L e^{\frac{t-t_0}{\tau_L}} + B \right) + C \quad (4.7)$$

Die oben stehende empirische Fitfunktion stellt eine Faltung der angenommenen biexponentiellen Relaxationsdynamik mit einer der endlichen experimentellen Zeitauflösung entsprechenden Gaußfunktion dar. Hierbei bezeichnet t die Zeitverzögerung zwischen Pump- und Probepuls, t_0 den Zeitnullpunkt und τ_p repräsentiert die Kreuzkorrelation des Pump- und Probe-Pulses.

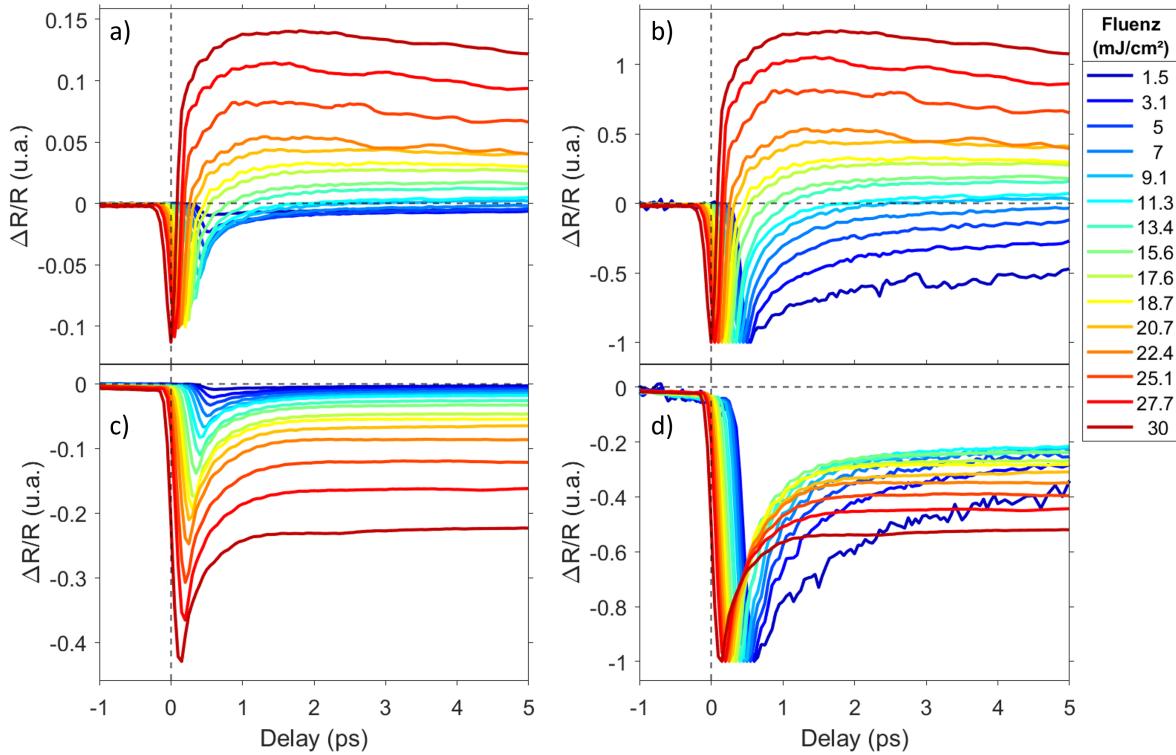


Abbildung 4.10: Transienten der relativen Reflexionsänderung. In den Gräfiken a) bzw. b) sind die Transienten gemittelt zwischen 680 - 730 nm (roter Bereich) bzw. 470 - 520 nm (blauer Bereich) dargestellt. Die Abbildungen c) bzw. d) zeigen die jeweiligen normierten Transienten.

Diese ist verknüpft mit der Laserpulsbreite und der Reaktionszeit des Materials und wird für alle Fluenzen als konstant angenommen. τ_s und τ_L mit den jeweiligen Amplituden A_s und A_L stellen die Zerfallszeiten und Amplituden von verschiedenen Zerfallsfunktionen dar. Da hier zunächst nur kurzzeitige Dynamiken betrachtet werden sollen, werden längere Dynamiken vereinfacht durch einen Versatz B (engl. Offset) des Messsignals nach der Anregung ausgedrückt. Schließlich wird noch ein totaler Versatz des Messwerts C berücksichtigt. Ähnliche Fitmodelle finden sich auch in Untersuchungen bei [15, 16, 50]. Diese können Modulationen von $\frac{\Delta R}{R}$ bzw. $\frac{\Delta T}{T}$ in NbO_2 mit Modellen bestehend aus drei Zerfallszeiten beschreiben: Einer ultraschnellen (sub ps), deren Ursprung in der Relaxation der photoangeregten Ladungsträger von ihrer anfänglichen nichtthermischen Verteilung zu einer quasithermischen Verteilung durch Elektron-Elektron- und Elektron-Phonon-Streuung zugewiesen wird, einer schnellen (ps), die induzierten Änderungen des Brechungsindex von NbO_2 durch photoangeregte Ladungsträger zugeordnet wird und einer langsamen langlebigen (ns) Response, die einem elektronischen IMT als auch eine strukturelle Phasenübergang beigemessen wird [16]. Andererseits ist eine solche eindeutige Zuordnung der Zeitskalen kritisch einzuordnen, denn Elektron-Elektron-Streuung ist zwar typischerweise schneller als Elektron-Phonon-Streuung, jedoch können beide Prozesse auf ähnlichen Zeitskalen stattfinden und somit überlappen. Darüber hinaus ist der Zusammenhang zum IMT nach jetzigem Forschungsstand nicht vollständig geklärt.

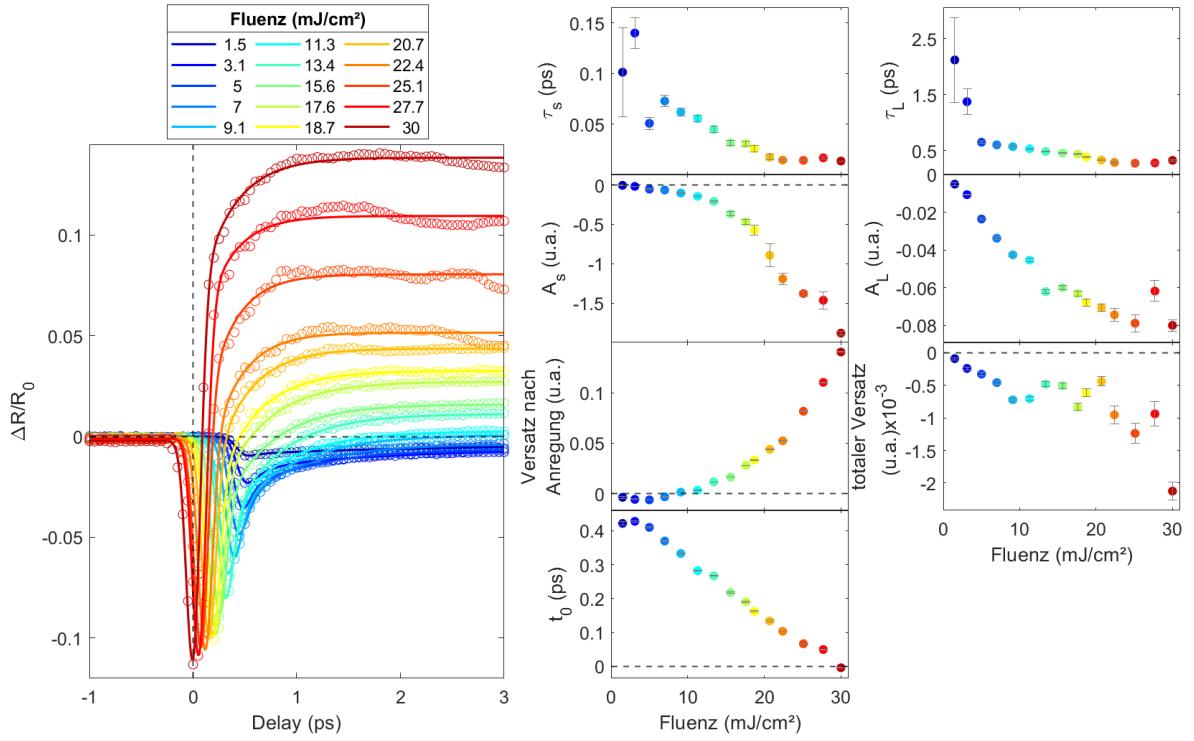


Abbildung 4.11: Fits der Transienten gemittelt über 680 - 730 nm. Links werden die Fits als Linien und die jeweiligen die Transienten als Kreise dargestellt. Rechts werden die zugehörigen Fitparameter in Abhängigkeit der Fluenz abgebildet.

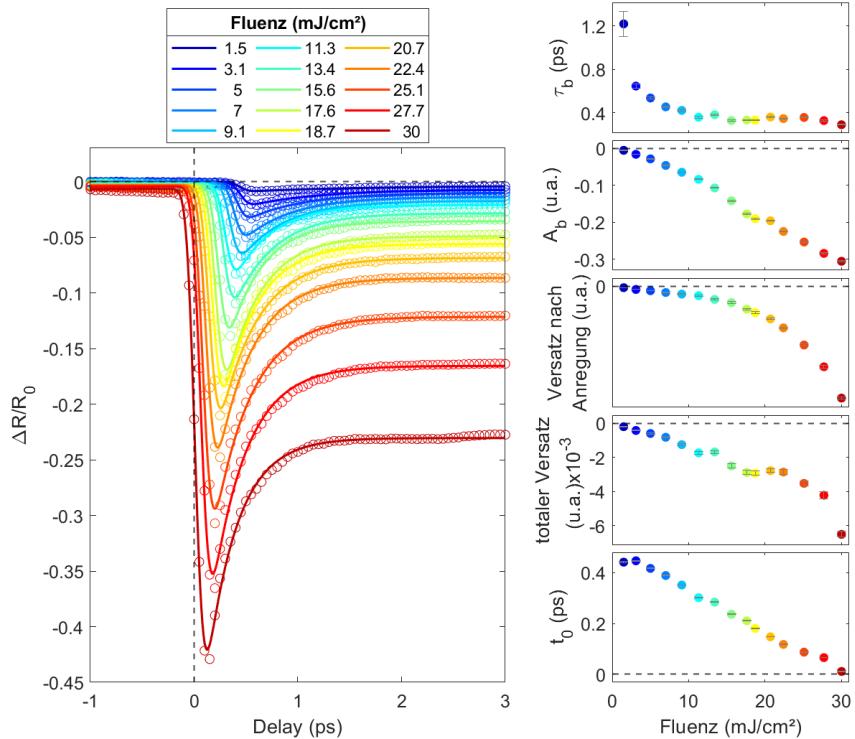


Abbildung 4.12: Fits der Transienten gemittelt über 470 - 520 nm. Links werden die Fits als Linien und die jeweiligen die Transienten als Kreise dargestellt. Rechts werden die zugehörigen Fitparameter in Abhängigkeit der Fluenz abgebildet.

Es zeigt sich, dass die Response im blauen Bereich mit nur einem exponentiellen Zerfallsprozess, d.h. $A_L = 0$ in Gleichung 4.7 beschrieben werden kann. Hingegen benötigt die Dynamik im roten Bereich für einen guten Fit mindestens zwei exponentielle Zerfallsfunktionen. Zur Unterscheidung der Fitparameter der zwei Bereiche, werden im folgenden Fitparameter des blauen Bereichs mit b indiziert. Die Fits und Fitparameter in Abhängigkeit der Fluenz sind für den roten Bereich in Abb. 4.11 und für den blauen Bereich in Abb. 4.12 dargestellt.

Zunächst lässt sich feststellen, dass die Fitparameter τ_b und A_b des blauen Bereichs, τ_L und A_L aus dem roten Bereich in Bezug auf Verlauf und Größenordnung ähneln: Die Zerfallszeiten τ_b und τ_L haben bei 1.5 mJ/cm^2 einen Maximalwert von etwa $1\text{-}2 \text{ ps}$, weisen bis zu etwa 8 mJ/cm^2 einen sehr schnellen Abfall auf und erreichen anschließend ein Plateau von etwa $0.3\text{-}0.5 \text{ ps}$. Die Amplituden A_b und A_L zeigen eher eine lineare Abhängigkeit der Fluenz auf. Hingegen unterscheidet sich τ_s von τ_b und τ_L , da es eine Größenordnung kleiner ist. So ist die zu τ_s zugrundeliegende Dynamik für höhere Fluenzen im Rahmen der experimentellen zeitlichen Auflösung sogar instantan. A_s zeigt in Gegensatz zu A_b und A_L einen nichtlinearen Verlauf und ist eine Größenordnung größer. Auch die Offsets zwischen den beiden Bereichen sind verschieden. So zeigen zwar beide eine nichtlineare Fluenzabhängigkeit, aber während der Offset des blauen Bereichs immer negativ ist, hat der des roten Bereichs einen Vorzeichenwechsel bei etwa 10 mJ/cm^2 , wie schon in Abb. 4.7 diskutiert. Beides wird in Abb. 4.13 veranschaulicht.

Der totale Offset und scheinbare Zeitnullpunkt sind hingegen bei beiden Bereichen gleich und verlaufen linear zu der Fluenz. Der starke Einbruch des totalen Offsets bei 30 mJ/cm^2 beruht vermutlich auf einer Messunsicherheit. Die Ursache für diesen totalen Versatz muss in einer sehr langsamen Relaxationsdynamik liegen, weil bei Betrachtung des Zeitnullpunkts in den Abb. 4.11 und 4.12 ersichtlich wird, dass die Probe nicht vollständig innerhalb der $200 \mu\text{s}$ entsprechend der Repetitionsrate von 5 kHz relaxiert. Dies spricht für einen relativ langsamen Wärmefluss aus der gesamten Probe heraus.

Um die obigen Beobachtungen zu erklären, werden folgende Hypothesen aufgestellt:

- Es wird in der Tat ein photoinduzierter Phasenübergang von NbO_2 detektiert
- Der blaue Wellenlängenbereich ist im Wesentlichen sensibel für isolierende Volumenanteile im NbO_2 .
- Der rote Wellenlängenbereich ist sensibel für isolierende und metallische Domänen.

Ein erstes Indiz für diese Annahmen ist, dass die kurzzeitige Dynamik des blauen Bereichs mit einer exponentiellen Zerfallsfunktion gefittet werden kann, der rote Bereich dagegen mindestens zwei Zerfallsfunktionen benötigt. Das kann so interpretiert werden, dass im blauen Bereich eine dominierende Response - die der isolierenden Segmente - und im roten Bereich eine Überlagerung der Response von isolierenden und metallischen Domänen vorherrscht. Dazu passt auch, dass die Fitamplituden und -zerfallszeiten A_L und τ_L von der Größenordnung und Verhalten zu A_b und τ_b passen, A_s und τ_s hingegen sich verschieden verhalten. Der Vergleich der Amplitude zeigt außerdem, dass A_L und A_b eine lineare Fluenzabhängigkeit besitzen, A_s dagegen eine nichtlineare. Wie bereits im Theorieteil dieser

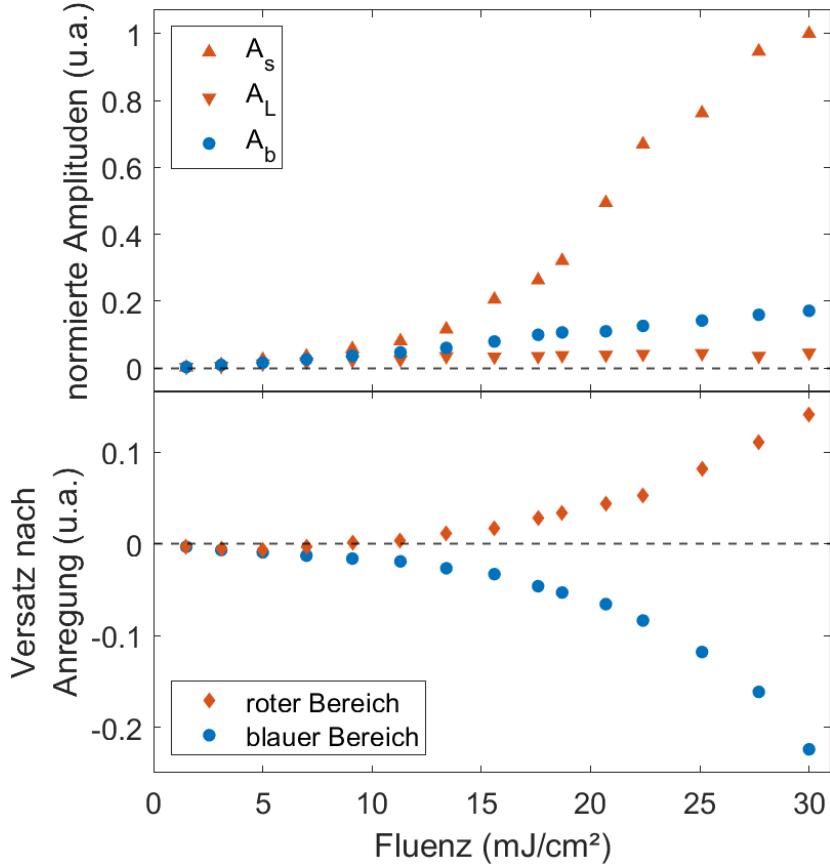


Abbildung 4.13: Vergleich der Fitamplituden und Offsets der Fits der roten und blauen Region. Zur Visualisierung der unterschiedlichen Größenordnung der Amplituden werden diese normiert dargestellt. Die Normierung erfolgt durch Division jeden Wertes durch den minimalen Wert von A_s .

Arbeit erklärt, erfolgt die zunehmende Metallisierung beim Phasenübergang nichtlinear. Eine nichtlineare Fluenzabhängigkeit von A_s könnte damit ein Indiz für die zunehmende Metallisierung und damit den Phasenübergang bei NbO_2 darstellen. Die linear von der Fluenz abhängigen Fitparameter A_L und A_b gehören somit zu einer Response der isolierenden Domänen. Hierbei stellt sich sofort die Frage woher diese Fluenzabhängigkeit stammt. Eine mögliche Erklärung dafür ist: Für alle Fluenzen werden intraband Übergänge gepumpt und die Anzahl gepumpter intraband Übergänge wird durch A_L bzw. A_b widergespiegelt. Je höher die Fluenz, desto mehr Übergänge werden gepumpt und desto größer ist der Betrag der Amplituden.

Ein weiteres Indiz für die Hypothese ist, dass A_s für kleine Fluenzen die gleiche Größenordnung und den gleichen linearen Verlauf wie A_L und A_b hat, aber bei etwa $10 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ beginnt, von den zwei Amplituden abzuweichen und für höhere Fluenzen nichtlineares Verhalten aufzeigt. Das Abweichen geschieht zudem in dem Bereich, in welchem auch der Offset des roten Bereichs vom Offset des blauen Bereichs beginnt vom linearen Verlauf zu divergieren. Dies kann folgendermaßen interpretiert werden:

Bei niedrigen Fluenzen dominieren die isolierenden Domänen und alle Amplituden A_b , A_L und A_s sowie die Offsets sind in etwa gleich verlaufend. Mit zunehmender Fluenz steigt

der Volumenanteil der metallischen Domänen, bis dieser sogar dominiert und damit auch die Response dominiert. Der Verlauf von A_s und der Offset des roten Bereichs weichen ab von den anderen und werden nichtlinear größer. Abschließend ist der rote Bereich näher an der Bandlücke von NbO_2 und damit eventuell sensibler auf etwaige Metallisierungsprozesse und einen damit verbundenen Kollaps der Bandlücke [52].

Die getätigten Annahmen sind hiermit mit in sich schlüssigen Indizien gestützt. Für eine Überprüfung der Hypothese müssten Pump-Probe-Experimente an metallischen NbO_2 erfolgen. Eine mögliche Methode hierfür wären Pump-Probe-Experimente an auf 1080 K erhitzten NbO_2 durchzuführen, wobei sich jedoch die technische Umsetzung schwierig gestaltet. Eine Alternative dazu wären Pump-Pump-Probe-Experimente [53] wobei die Probe mit einem ersten Pump-Puls metallisiert wird und die anschließenden Pump-Probe-Pulse dann die Response eines metallischen NbO_2 untersuchen.

Nimmt man nichtsdestotrotz die oben stehenden Hypothesen an, suggerieren die Amplituden, dass die $\frac{\Delta R}{R}$ der metallischen Bereiche deutlich größer ist als die der isolierenden Anteile. Möglich ist, dass bereits relativ geringe metallische Anteile zu einer großen Änderung der Response führen. Eine quantitative Aussage ist an dieser Stelle nicht möglich, da nicht eindeutig ist, welche Probenanteile metallisch sind. Hier könnten in Zukunft Pump-Probe-Mikroskopie-Experimente weitere Einsichten liefern.

Liegt nun wie vermutet eine metallische Domäne vor, ist für die Beobachtung, dass die Relaxationszeit τ_s schneller wird für höhere Fluenzen, eine mögliche Erklärung, dass die angeregten Ladungsträger für härtere Anregung schneller relaxieren, wie man es von Metallen kennt. In anderen Worten wird der Phasenraum im Rahmen der Fermi Liquid Theorie größer.

Andererseits werden auch die Relaxationszeiten τ_L und τ_b , d.h. die der isolierenden Domänen, schneller. Der Grund hierfür ist nicht eindeutig. Möglicherweise besteht ein Zusammenhang zu der Kreation freier Ladungsträger und deren Rekombinationsprozessen. Aufschlüsse darüber könnten Photoelektronenspektroskopie-Experimente an NbO_2 ergeben.

Weiterhin lassen sich transiente Reflexions- und Transmissionsänderung vereinen zur Kalkulation einer transienten Änderung des Brechungsindekses $n(t, \lambda)$ bzw. einer transienten dialektrischen Funktion $\epsilon(t, \lambda)$. Hierfür wäre eine Matrix-Modell-Analyse nötig, bei der durch Abgleichen des Modells mit den Reflexions- und Transmissionsdaten eine Rückrechnung auf die Real- und Imaginärteile der dielektrischen Funktion möglich wird [8]. Da ϵ durch die Bandstruktur und die Ladungsträgerverteilungen darin definiert wird, spiegeln sich diese in den Änderungen der dielektrischen Funktion. Je breitbandiger ϵ angegeben werden kann, desto mehr Informationen lassen sich für die Bandstruktur ableiten. Zusammenfassend sind die Ausführungen zur Kurzzeitdynamik der Transmission jedoch nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit, sondern bieten einen Ausblick auf zukünftige Forschung.

Abschließend korrelieren die Messergebnisse dieser Arbeit bezüglich der Reflexion mit den

Ergebnissen von Rana et al. [16] und Liu et al. [37]. Rana et al. berichten von einem Bereich zwischen 10 und 17.5 mJ/cm², in welchem sie einen nichtthermisch induzierten IMT bestimmen. Deren oberer Schwellenwert ist sehr gut passend zur Temperaturkalkulation in Kapitel 4.1, welche einen IMT an der Oberfläche bei einer Fluenz von etwa 17mJ/cm² impliziert. Unterschiede in der berechneten Temperaturänderung durch die absorbierte Fluenz ergeben sich aufgrund unterschiedlicher Methoden, die Fluenz zu bestimmen. Zum einen bestätigte Rana et al. zusätzlich auf Nachfrage, dass sie in ihren Kalkulationen der absorbierten Fluenz den Anteil der Reflektion vernachlässigt haben. Zum anderen ist deren unterer Grenzwert konsistent zu den hier präsentierten Beobachtungen bei den Fitparametern. Im Bereich von ca. 10 mJ/cm² deuten Offset und Amplituden ebenfalls auf den möglichen Beginn einer Metallisierung. Darüber hinaus geht 10 mJ/cm² als Bereich eines beginnenden Phasenübergangs einher mit den Untersuchungen von Liu et al. [37]. Diese widmeten sich der Frage welche Auswirkung zusätzliche Ladungsträger in der Einheitszelle auf den IMT besitzen. In ihren Modellen beginnt ein Phasenübergang bei 8 zusätzlichen Löchern in der kubisch raumzentrierten NbO₂ Einheitszelle, welche 32 Formeleinheiten beeinhaltet. Dies deckt sich qualitativ zu den 10 mJ/cm². Geht man von einer linearen Absorption, bei welcher das gesamte absorbierte Pump-Licht zur Anregung von photoangeregten Ladungsträger beiträgt, lässt sich die Anzahl angeregter Elektronen pro Einheitszelle N kalkulieren:

$$N = \frac{F_{abs} \cdot V_{EZ}}{d \cdot E_{ph}} \approx 8 \quad (4.8)$$

Hierbei bezeichnet V_{EZ} das Volumen einer konventionellen BCT NbO₂ Einheitszelle, d die NbO₂ Eindringtiefe und E_{ph} die Energie eines 800 nm Photons. Natürlich sind die Korrelationen mit den Papern kein Beweis, aber sie untermauern die Möglichkeit mit sichtbaren Licht ebenfalls sensitiv auf den IMT bei NbO₂ zu sein.

4.2.3 Langzeitdynamik

Nachdem im vorherigen Kapitel die Dynamik wenige Pikosekunden nach dem Zeitnullpunkt betrachtet wurden, wird im folgenden die Dynamik für spätere Zeiten untersucht. Zunächst ist in der Abb. 4.14 repräsentativ für die Fluenzserie das Messergebnis der Messung mit 18.7 mJ/cm^2 dargestellt. Die Abbildung zeigt, dass die transiente relative Reflexion und Transmission nach der schnellen, anfänglichen Änderung nur eine sehr langsame Relaxation aufweist, wobei die $\frac{\Delta T}{T}$ -Response nach 2 ns Delay über den gesamten gemessenen Spektralbereich noch einen Wert von $20\sim30\%$ besitzt, was auf eine relativ geringe Wärmeleitfähigkeit in der untersuchten Probe schließen lässt. Die vollständige Äquilibrierung des Systems findet demnach auf noch längeren Zeitskalen statt. Dies spiegelt sich auch darin wieder, dass selbst vor dem Zeitnullpunkt noch ein totaler Offset stattfindet (s. Abb. 4.12 und 4.11). In Reflexion ist ein nicht-monotoner Verhalten in bestimmten Wellenlängenbereichen beobachtbar. So ist dort zusätzlich zur Relaxation ein wellenlängenabhängiges Minimum zwischen etwa 25~600 ps ausgeprägt.

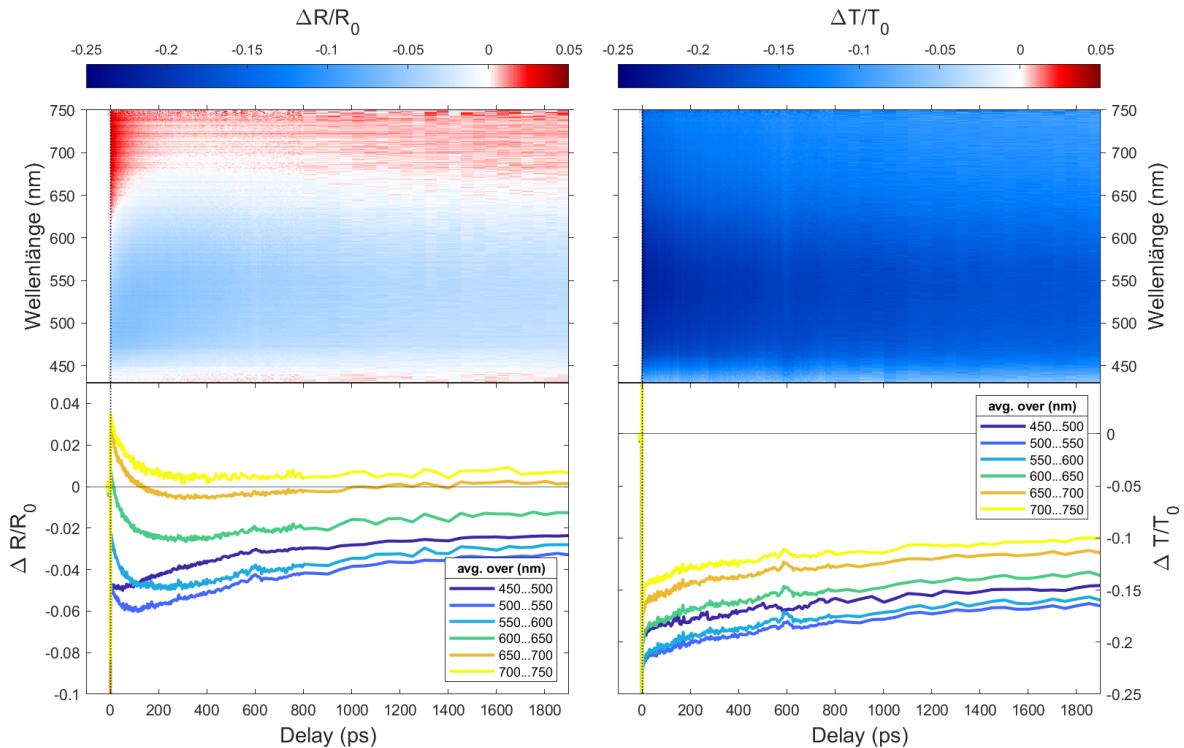


Abbildung 4.14: Zeitabhängige relative Reflexion und Transmission für späte Zeiten bei einer Fluenz von 18.7 mJ/cm^2 . Oben ist das Messsignal dargestellt, unten Transienten für verschiedene Wellenlängenbereiche.

Um die zeitliche Position des Minimums zu bestimmen, werden die Transienten der relativen Reflektionsänderung für bestimmte Wellenlängenintervalle geglättet und von diesen Glättungen das jeweilige Minimum in einem Zeitfenster zw. 25 - 600 ps ermittelt. In Abb. 4.15 sind beispielhaft die Minima für den Wellenlängenbereich 570 - 590 nm für alle Fluenzen dargestellt. Eine Abhängigkeit der zeitlichen Position des Minimums von Fluenz und

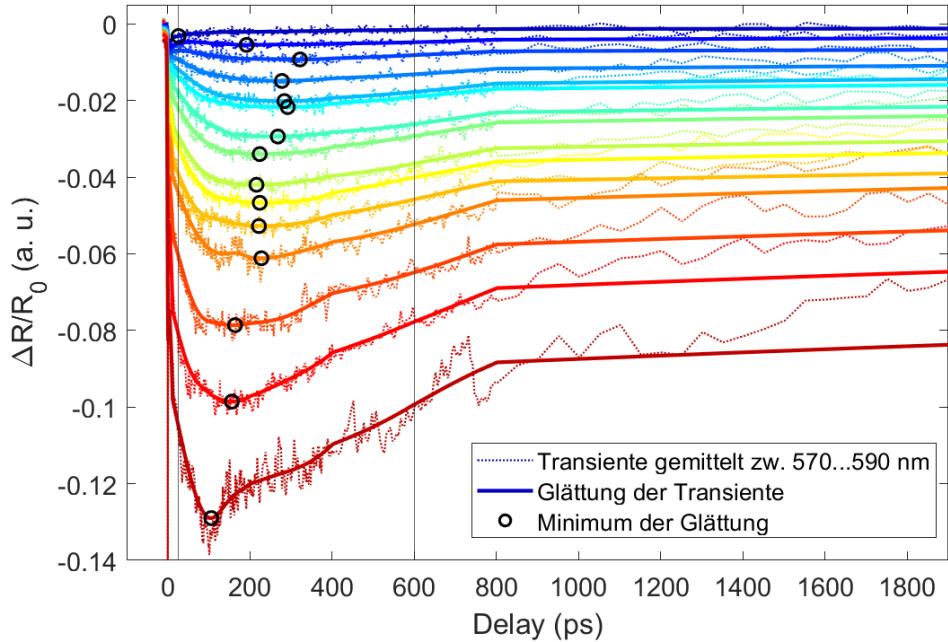


Abbildung 4.15: Repräsentative Darstellung zur Bestimmung des Minimums der relativen Reflexionsänderung bei späten Zeiten im ausgewählten Zeitraum.

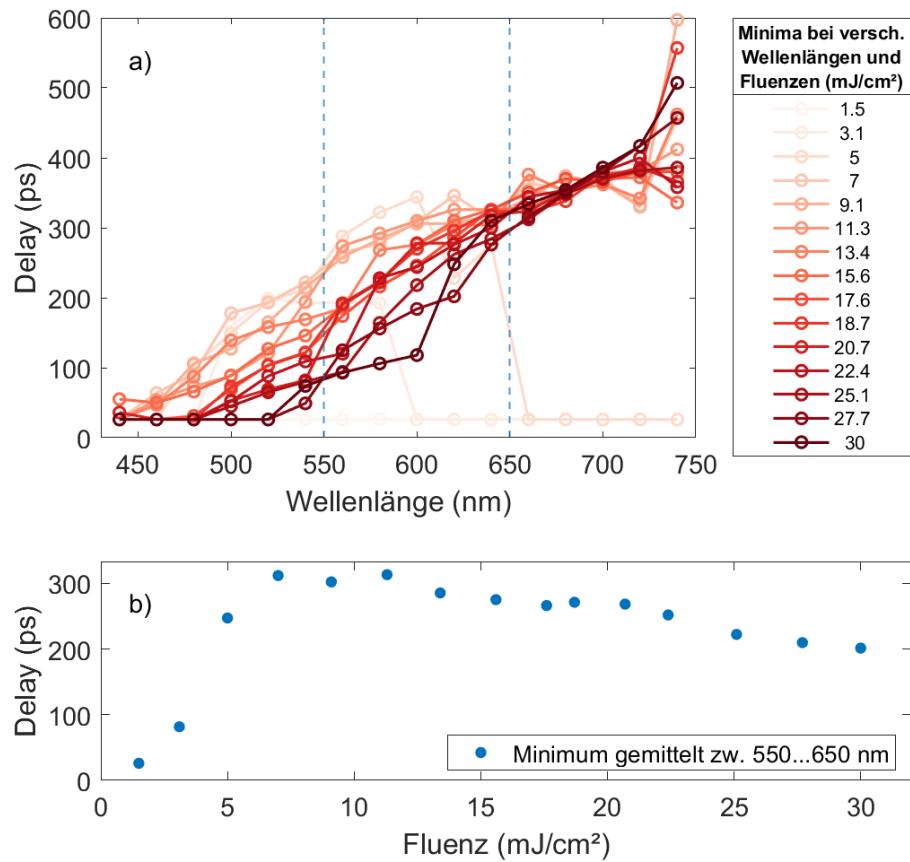


Abbildung 4.16: In der Grafik a) ist die zeitliche Position des Minimums der relativen Reflektionsänderung zwischen 25 - 600 ps für verschiedene Wellenlängenbereiche und Fluenzen abgebildet. In b) werden für jede Fluenz der Durchschnitt der Minima zwischen 550 - 650 nm berechnet.

Wellenlänge wird in Abb. 4.16 verdeutlicht, wobei zur besseren Darstellung die Delays in y-Richtung aufgetragen sind: Das Minimum taucht jeweils für kleinere Wellenlängen und für höhere Fluenzen bei früheren Zeiten auf. Darüber hinaus scheint aus Abb. 4.16,b) hervorzugehen, dass dieses Phänomen erst ab einer Fluenz von $\sim 5 \text{ mJ/cm}^2$ auftritt.

In Anlehnung an Madaras et al. [54, 55], die ähnliche Beobachtungen bei VO_2 beschreiben, lässt sich auf der Basis eines induzierten IMT zur Erklärung des Minmums folgende Hypothese aufstellen:

Zunächst befindet sich die gesamte Probe in der isolierenden Phase. Die Pump-Anregung, die wie in Kapitel 4.1 erörtert den NbO_2 -Film nicht homogen über die gesamte Schichtdicke anregt, versetzt oberflächennahe Bereiche über die kritische Temperatur (siehe Abb. 4.1) und erzeugt somit eine metallische Teilschicht (und darunter vermutlich eine Teilschicht im gemischten Metall-Isolator-Zustand). Unter der Annahme, dass die optischen Konstanten der metallischen und isolierenden Phase deutlich unterschiedlich sind, wie dies bei VO_2 der Fall ist [54], kommt es zu einer Reflexion des Probe-Lichts an dieser Grenzschicht. Dies führt zu Interferenzphänomenen zw. der Reflexion an der Oberfläche und an der Isolator-Metall-Grenzschicht. Mit fortschreitender Zeit bewegt sich die Isolator-Metall-Grenzschicht langsam durch Wärmediffusion in die Tiefe des Films, siehe Abb. 4.17. Der damit verbundene zeitabhängige Gangunterschied der interferierenden Wellenanteile führt dann zu einer Oszillation auf längeren Zeitskalen wie bei zeitaufgelöster Brilloin-Streuung an Schallwellen [43, 56].

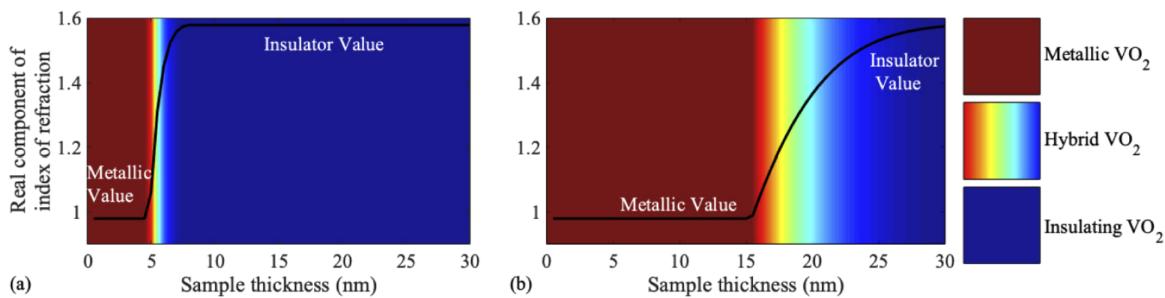


Abbildung 4.17: Simulation der Diffusion metallischer VO_2 -Schichten von Madaras et al. [54]. Die metallischen bzw. isolierenden Schichten sind in rot bzw. blau dargestellt. Die Farben dazwischen kennzeichnen gemischte Isolator-Metall-Zustände mit unterschiedlichen optischen Konstanten. In den Grafiken (a) und (b) ist die Diffusion des Systems zu einem frühen und einem späteren Zeitpunkt veranschaulicht.

In der Abb. 4.14 ist diese Oszillation an den $\frac{\Delta R}{R}$ -Transienten sehr gedämpft mit nur einem Minimum und einem eventuellen vorherigen Maximum erkennbar, da die Grenzschicht durch die Wärmediffusion vermutlich mit zunehmender Zeit aufgeweicht wird.

Ausgehend von dieser Hypothese lässt sich die zeitliche Lage des Interferenzminimums abhängig von Fluenz und Wellenlänge erklären. So ist zum Beispiel zu erwarten, dass zu einem festen Zeitpunkt für eine höhere Fluenz die metallische Schicht ausgedehnter ist, womit die Interferenzbedingung für das Minimum für höhere Fluenzen für größere Wellenlängen

erfüllt wird. Dies ist genau so in den Daten beobachtbar. Alternativ wird das Interferenzminimum für eine feste Wellenlänge bei höherer Fluenz zu früheren Zeitpunkten beobachtet, wohingegen bei einer geringeren Fluenz die Dicke der metallischen Schicht erst Zeit zum Zunehmen benötigt und somit das Minimum erst später beobachtbar wird.

Eine Interferenzerscheinung in der Langzeitdynamik in Transmission wird nicht detektiert, weil es für eine Modulation in Transmission noch mindestens einer weiteren Reflexion des Probe-Pulses bedarf. Da diese zusätzliche Reflexion aber eine schwächere Intensität besitzt, ist die Modulation zu schwach und geht im Rauschen unter. Dies stimmt auch mit wissenschaftlichen Erkenntnissen bezüglich der Brilloin-Streuung überein, welche typischerweise in Reflexion gemessen wird.

Die Beobachtung der Interferenz in Reflexion festigt die Hypothese eines tatsächlichen photoinduzierten Isolator-Metall-Übergangs. Weitere Studien dieses Phänomens inklusive der Bestimmung der optischen Konstanten beider Phasen und einer numerischen Modellierung könnten einen detaillierteren Aufschluss sowohl über die optischen Eigenschaften der beiden Phasen, als auch über die Wärmeleitung innerhalb des NbO₂-Films geben. Zugleich brächten auch Untersuchungen an dünnen (< 40nm) Schichten weitere Vorteile. So führt eine Pump-Anregung von Proben dünner als die Absorptionslänge möglicherweise zu einem relativ homogenen Phasenübergang, wodurch eine Modellierung deutlich vereinfacht werden könnte.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassend wurde in der vorliegenden Arbeit untersucht, ob ein photoinduzierter Isolator-Metall-Übergang in NbO₂ mit sichtbaren Licht detektiert werden kann. Dafür wurde die Probe durch einen 800 nm Pump-Puls perturbiert und anschließend wurde mittels eines Weißlichtkontinuum-Probe-Puls die Dynamik der transienten Reflexion und Transmission gleichzeitig gemessen. Der Versuch wurde von der Frage begleitet, ob überhaupt ein Phasenübergang in der Probe stattfindet.

Im theoretischen Teil wurde der aktuelle wissenschaftliche Stand zum IMT bei NbO₂ umrissen. Da die Forschung an NbO₂ noch nicht weit fortgeschritten ist, wurde auch Theorie zu VO₂ berücksichtigt, da die Forschung große Parallelen aufzeigt.

Es ist bekannt, dass in VO₂ erst ab einem gewissen Fluenz-Schwellenwert ein photoinduzierter Phasenübergang getrieben werden kann. Daher wurde zur Untersuchung der Frage, ob und wenn, ab welcher Fluenz ein IMT stattfindet, in dieser Arbeit eine Fluenzserie über einen Bereich von 1 - 30 mJ/cm² unternommen. Als Probe diente ein 97nm dünner NbO₂ Film auf einem 310 µm TiO₂ Substrat. Im Rahmen des Versuchs wurde ein Pump- bzw. Probe-Strahl p-polarisiert auf die Probe in einem Winkel von ~ 15 bzw. ~ 5° fokussiert.

Die in der Arbeit gemessene transiente Reflexion und Transmission sind konsistent mit den anderen Pump-Probe-Experimenten von [15, 16, 50]. Insbesondere konnte verifiziert werden, dass die relative Reflektionsänderung im Bereich zwischen 650 - 1000 nm in der Tat negativ ist, wie von [50] kalkuliert.

Die Frage, ob sichtbares Licht sensitiv auf den IMT bei NbO₂ ist, konnte bedingt beantwortet werden. Zwar ist im experimentellen Aufbau der Arbeit mit sichtbaren Licht kein direkter eindeutiger Beweis eines IMT gelungen, allerdings sind die Daten konsistent mit der Hypothese, dass ein potenziell photoinduzierter IMT beobachtet werden kann, zumindest aber ein thermischer. Ein wesentliches Problem bei der Bearbeitung der Frage war die Unsicherheit, ob überhaupt eine Metallisierung induziert wurde bzw. ob diese eindeutig detektiert werden kann. Denn bei Anwendung von sichtbarem Licht sind sowohl in isolierender als auch metallischer Phase Übergänge möglich [5], welche in einer Änderung der transienten Reflektivität bzw. Transmission resultieren. Insgesamt macht dies eine eindeutige Interpretation der Messungen schwierig.

Um der Frage nachzugehen, ab welcher Fluenz mit einem thermisch induzierten Phasenübergang zu rechnen ist, wurde die Temperaturänderung durch inzidente Fluenz in einfacher Näherung modelliert. Daraus wurde der räumliche Temperaturverlauf im NbO₂-Film

abgeschätzt. Die Schätzung ergab einerseits, dass an der Oberfläche ab einer inzidenten Fluenz von $\sim 17 \text{ mJ/cm}^2$ ein thermischer Phasenübergang induziert wird, andererseits erfolgt die Metallisierung nicht über die gesamte Probendicke. Tiefere Schichten bleiben auch bei einer inzidenten Fluenz von 30 mJ/cm^2 isolierend im Rahmen der Annahme, dass es zu keiner ultraschnellen Umverteilung der Energie in tiefere Schichten kommt, wie z.B. durch elektronischen Wärmetransport.

Zur Analyse der Messdaten wurde der spektrale Chirp der WLC-Probe dispersionskorrigiert. Dies geschah in einer Auswerteroutine mit Hilfe der Spur eines PG FROGs. Anhand einer Betrachtung der spektralzeitlichen Lage der Zeitnullpunktsignatur zeigte sich in der Fluenzserie eine überraschende zeitliche Verschiebung der spektralen Minima in Abhängigkeit der Fluenz. Als Ursprung dieses Phänomens konnte zwar der experimentelle Aufbau vor der Probe ausgeschlossen werden, so zeigte eine PG FROG Fluenzserie erwartungsgemäß keine Fluenzabhängigkeit auf, jedoch steht eine Begründung des Phänomens aus. Des Weiteren zeigte sich in Transmissionsgeometrie eine zusätzliche spektralzeitliche Ausdehnung der Signatur in der Response auf. Diese konnte eindeutig auf eine Wechselwirkung von Pump- und Probe-Puls und auf die Dispersion des letzteren im TiO_2 -Substrat zurückgeführt werden.

Die Daten aus der Transmission waren nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Dennoch kann deren Analyse Anknüpfungspunkte für weitere Forschung bieten, bspw. zur Bestimmung einer transienten dielektrischen Funktion ϵ , aus der sich Informationen zur Bandstruktur und Ladungsträgerverteilung ableiten lassen.

Die $\frac{\Delta R}{R}$ -Daten wiesen in zwei Bereiche unterschiedlichen Vorzeichens auf. Im roten Wellenlängenbereich war die Response negativ, im blauen positiv. Deren Ausbildung und Koexistenz zeigten eine Fluenzabhängigkeit auf, wodurch sie daraufhin ausgewählt wurden, um die Frage nach einer Metallisierung weiter zu untersuchen.

Um einen Einblick in die Kurzzeidynamik zu erhalten, wurden die Transienten mit einem multiexponentiellen Modell gefittet und die resultierenden Fitparameter auf ihre Fluenzabhängigkeit untersucht. Zur Interpretation der Beobachtungen wurde die Hypothese aufgestellt, dass der blaue Wellenlängenbereich im Wesentlichen sensibel für isolierendere Domänen, der rote Wellenlängenbereich hingegen sensibel für metallische und isolierende Volumenanteile ist. Die Hypothese konnte gestützt werden durch diverse in sich konsistente Indizien.

Des Weiteren ergaben die Fits, dass der Beginn einer möglichen Metallisierung bei etwa 10 mJ/cm^2 liegt. Dieser untere Grenzwert und insbesondere der aus der Temperaturkalkulation stammende obere Grenzwert korrelieren mit den Ergebnissen von Rana et al. [16] und Liu et al. [37].

Abschließend wurde die Langzeidynamik analysiert. In der Langzeidynamik zeigte sich ein ausgeprägtes Minimum im zeitlichen Verlauf der relativen Reflexionsänderung $\frac{\Delta R}{R}$, dessen zeitliche Position von Wellenlänge und Fluenz abhing. In Anlehnung an Madaras et al. [54] konnte geschlossen werden, dass der Grund des Minimums ein Interferenzphänomen zwischen der Reflexion an der Oberfläche und an einer Isolator-Metall-Grenzschicht ist. Die Detektion des $\frac{\Delta R}{R}$ -Minimums unterstreicht erneut, dass ein IMT angeregt wurde.

Ungeachtet dessen, dass kein Beweis für eine eindeutige Metallisierung erbracht wurde, untermauern Indizien in der Kurz- und Langzeitdynamik die Entstehung einer metallischen Phase. Zur Überprüfung der Hypothese wäre es sehr hilfreich, Pump-Probe-Experimente an metallischen NbO₂ durchzuführen. Eine Möglichkeit dafür bieten Pump-Pump-Probe-Experimente [53]. Aus der Temperaturkalkulation lässt sich ableiten, dass die absorbierte Energie hoher Fluenzen ausreicht, um einen thermischen Phasenübergang anzuregen. Auf diese Weise könnte ein erster Pump-Puls die Probe metallisieren und die Dynamik in metallischen NbO₂ untersucht werden.

Allerdings erweist sich für Photonen im sichtbaren Spektralbereich eine eindeutige Interpretation und Identifikation eines IMT in der Tat als schwierig, weswegen Untersuchungen im Infrarotbereich geeigneter sein könnten. Denn aus den Daten der elektronischen Zustandsdichte von bspw. Kulmus et al. [5] sieht man, dass für Photonen < 1 eV in der isolierenden Phase keine Übergänge möglich sind, d.h. die BCT-Phase transparent ist. Dagegen sind in der metallischen Phase intraband Übergänge möglich. Das bedeutet, dass bei Erreichen einer metallischen Phase sich die Response deutlich ändern sollte, womit eine genauere Identifikation eines IMT möglich wäre.

Ausblickend wären zudem Experimente mit einer hohen Punktedichte bei Fluenezen kleiner als 10 mJ/cm² interessant. 10 mJ/cm² als Bereich des unteren Schwellenwertes einer Metallisierung ist sowohl in dieser Arbeit als auch bei [16] nicht eindeutig. So impliziert die Analyse der Langzeitdaten Metallisierungsprozesse schon im Bereich von 5 mJ/cm². Zum besseren Verständnis der Natur der Dynamiken wären daher Experimente mit einer hohen Punktdichte unter 10 mJ/cm² wichtig.

Eine weitere Erkenntnis dieser Arbeit ist, dass Untersuchungen an dünnen Proben (kleiner ~40 nm) vorteilhaft wären. Denn die Pump-Anregung an dünnen Proben würde vermutlich zu einem homogenen Phasenübergang führen, was Modellierungen merklich erleichtern würde. Mit Experimenten an dicken Proben lässt sich wiederum das Interferenzphänomen ergründen, woraus sich umfangreiche Aufschlüsse sowohl über die optischen Eigenschaften der beiden Phasen, als auch über die Wärmeleitung innerhalb des NbO₂-Films ergäben. Abschließend könnten darüber hinaus weitere ultraschnelle Strukturuntersuchungen mit Hilfe von Röntgen- oder Elektronenbeugung wichtige Erkenntnisse über Gitter- und Symmetrieentwicklungen des strukturellen Phasenübergangs und dessen Zusammenhang mit dem IMT liefern. Auch könnten Studien mittels Photoelektronenspektroskopie Auskunft über die Relaxationszeiten in beiden Phasen geben. Fundierte Einsichten in das Zusammenspiel zwischen elektronischen und strukturellen Freiheitsgraden können Erkenntnisse über die Natur des Phasenübergangs liefern, insbesondere weil wohl Strain auch einen Einfluss auf den IMT haben kann [57]. Essentiell für Modellierungen wäre auch die Bestimmung der optischen Konstanten der metallischen Phase. Die optischen und elektrischen Eigenschaften von NbO₂ sind im Allgemeinen noch nicht umfassend erforscht worden. Die vorliegende Arbeit trägt einen Teil dazu bei, die genannten Forschungen zu motivieren, indem sie wichtige Erkenntnisse darüber liefert, auf welche Weise zukünftige Versuche den IMT von NbO₂ weiter erforschen können.

Literatur

- [1] A. O'Hara und A. A. Demkov, „Nature of the metal-insulator transition in Nb O 2“, Physical Review B **91**, 094305 (2015).
- [2] J. Park, T. Hadamek, A. B. Posadas, E. Cha, A. A. Demkov und H. Hwang, „Multi-layered NiOy/NbOx/NiOy fast drift-free threshold switch with high Ion/Ioff ratio for selector application“, Scientific reports **7**, 1–8 (2017).
- [3] C. Funck, S. Menzel, N. Aslam, H. Zhang, A. Hardtdegen, R. Waser und S. Hoffmann-Eifert, „Multidimensional simulation of threshold switching in NbO₂ based on an electric field triggered thermal runaway model“, Advanced electronic materials **2**, 1600169 (2016).
- [4] J. L. Andrews, D. A. Santos, M. Meyyappan, R. S. Williams und S. Banerjee, „Building brain-inspired logic circuits from dynamically switchable transition-metal oxides“, Trends in Chemistry **1**, 711–726 (2019).
- [5] K. Kulmus, S. Gemming, M. Schreiber, D. Pashov und S. Acharya, „Theoretical evidence for the Peierls transition in NbO 2“, Physical Review B **104**, 035128 (2021).
- [6] S. K. Nandi, X. Liu, D. K. Venkatachalam und R. G. Elliman, „Threshold current reduction for the metal–insulator transition in NbO₂- x-selector devices: the effect of ReRAM integration“, Journal of Physics D: Applied Physics **48**, 195105 (2015).
- [7] S. Kumar, J. P. Strachan und R. S. Williams, „Chaotic dynamics in nanoscale NbO₂ Mott memristors for analogue computing“, Nature **548**, 318–321 (2017).
- [8] M. Kiel, „Static and ultrafast optical properties of nanolayered composites. Gold nanoparticles embedded in polyelectrolytes“, (2012).
- [9] Z. Chai, X. Hu, F. Wang, X. Niu, J. Xie und Q. Gong, „Ultrafast all-optical switching“, Advanced Optical Materials **5**, 1600665 (2017).
- [10] D. Music, P. Schmidt und A. Saksena, „Experimental and theoretical exploration of mechanical stability of Pt/NbO₂ interfaces for thermoelectric applications“, Journal of Physics D: Applied Physics **50**, 455502 (2017).
- [11] A. A. Bolzan, C. Fong, B. J. Kennedy und C. J. Howard, „A powder neutron diffraction study of semiconducting and metallic niobium dioxide“, Journal of Solid State Chemistry **113**, 9–14 (1994).
- [12] D. Wegkamp und J. Stähler, „Ultrafast dynamics during the photoinduced phase transition in VO₂“, Progress in Surface Science **90**, 464–502 (2015).
- [13] R. Jannink und D. Whitmore, „Electrical conductivity and thermoelectric power of niobium dioxide“, Journal of Physics and Chemistry of Solids **27**, 1183–1187 (1966).

- [14] A. Cavalleri, T. Dekorsy, H. H. Chong, J.-C. Kieffer und R. W. Schoenlein, „Evidence for a structurally-driven insulator-to-metal transition in VO₂: A view from the ultrafast timescale“, *Physical Review B* **70**, 161102 (2004).
- [15] M. R. Beebe, J. M. Klopff, Y. Wang, S. Kittiwatanakul, J. Lu, S. A. Wolf und R. A. Lukaszew, „Time-resolved light-induced insulator-metal transition in niobium dioxide and vanadium dioxide thin films“, *Optical Materials Express* **7**, 213–223 (2017).
- [16] R. Rana, J. M. Klopff, J. Grenzer, H. Schneider, M. Helm und A. Pashkin, „Nonthermal nature of photoinduced insulator-to-metal transition in NbO₂“, *Physical Review B* **99**, 041102 (2019).
- [17] R. Gross, A. Marx, D. Einzel und S. Geprägs, *Festkörperphysik* (de Gruyter, 2018).
- [18] N. Mott, *Metal-insulator transitions* (CRC Press, 1990).
- [19] P. Souers und G. Jura, „Negative Temperature Coefficient of Resistance in Bismuth I“, *Science* **143**, 467–469 (1964).
- [20] S. Lysenko, V. Vikhnin, A. Rúa, F. Fernández und H. Liu, „Critical behavior and size effects in light-induced transition of nanostructured VO₂ films“, *Physical Review B* **82**, 205425 (2010).
- [21] M. M. Qazilbash, M. Brehm, B.-G. Chae, P.-C. Ho, G. O. Andreev, B.-J. Kim, S. J. Yun, A. Balatsky, M. Maple, F. Keilmann u. a., „Mott transition in VO₂ revealed by infrared spectroscopy and nano-imaging“, *Science* **318**, 1750–1753 (2007).
- [22] A. Cheetham und C. Rao, „A neutron diffraction study of niobium dioxide“, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **32**, 1579–1580 (1976).
- [23] C. Nico, T. Monteiro und M. P. Graça, „Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects“, *Progress in Materials Science* **80**, 1–37 (2016).
- [24] N. Jiang und J. C. Spence, „Electron energy-loss spectroscopy of the O K edge of NbO₂, MoO₂, and WO₂“, *Physical Review B* **70**, 245117 (2004).
- [25] V. Eyert, „The metal-insulator transition of NbO₂: An embedded Peierls instability“, *EPL (Europhysics Letters)* **58**, 851 (2002).
- [26] A. O’Hara, T. N. Nunley, A. B. Posadas, S. Zollner und A. A. Demkov, „Electronic and optical properties of NbO₂“, *Journal of Applied Physics* **116**, 213705 (2014).
- [27] Y. Sakai, N. Tsuda und T. Sakata, „Electrical properties of semiconducting NbO₂“, *Journal of the Physical Society of Japan* **54**, 1514–1518 (1985).
- [28] F. J. Wong, N. Hong und S. Ramanathan, „Orbital splitting and optical conductivity of the insulating state of NbO₂“, *Physical Review B* **90**, 115135 (2014).
- [29] A. B. Posadas, A. O’Hara, S. Rangan, R. A. Bartynski und A. A. Demkov, „Band gap of epitaxial in-plane-dimerized single-phase NbO₂ films“, *Applied Physics Letters* **104**, 092901 (2014).

- [30] M. J. Wahila, G. Paez, C. N. Singh, A. Regoutz, S. Sallis, M. J. Zuba, J. Rana, M. B. Tellekamp, J. E. Boschker, T. Markurt u. a., „Evidence of a second-order Peierls-driven metal-insulator transition in crystalline NbO₂“, *Physical Review Materials* **3**, 074602 (2019).
- [31] W. Brito, M. Aguiar, K. Haule und G. Kotliar, „Dynamic electronic correlation effects in NbO₂ as compared to VO₂“, *Physical Review B* **96**, 195102 (2017).
- [32] G. Belanger, J. Destry, G. Perluzzo und P. Raccah, „Electron transport in single crystals of niobium dioxide“, *Canadian Journal of Physics* **52**, 2272–2280 (1974).
- [33] G. J. Páez Fajardo, S. A. Howard, E. Evlyukhin, M. J. Wahila, W. R. Mondal, M. Zuba, J. E. Boschker, H. Paik, D. G. Schlom, J. T. Sadowski u. a., „Structural Phase Transitions of NbO₂: Bulk versus Surface“, *Chemistry of Materials* **33**, 1416–1425 (2021).
- [34] K. Jacob, C. Shekhar, M. Vinay und Y. Waseda, „Thermodynamic properties of niobium oxides“, *Journal of Chemical & Engineering Data* **55**, 4854–4863 (2010).
- [35] C. Rao, G. R. Rao und G. S. Rao, „Semiconductor-metal transitions in NbO₂ and Nb_{1-x}V_xO₂“, *Journal of Solid State Chemistry* **6**, 340–343 (1973).
- [36] A. E. Shimabukuro, A. Ishii, I. Oikawa, Y. Yamazaki, M. Imura, T. Kanai, F. S. Ohuchi und H. Takamura, „Large and constant absorption coefficient in Nb_xTi_{1-x}O₂ thin films throughout the visible range“, *Applied Surface Science* **464**, 61–67 (2019).
- [37] Y. Liu, H. Zhang und X. Cheng, „Sequential insulating-metal-insulating phase transition of NbO₂ by doping photoexcited carrier“, *Computational Materials Science* **173**, 109434 (2020).
- [38] K. Momma und F. Izumi, „VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data“, *Journal of applied crystallography* **44**, 1272–1276 (2011).
- [39] Y. Wang, S. Lee, P. Vilmercati, H. N. Lee, H. H. Weitering und P. C. Snijders, „Atomically flat reconstructed rutile TiO₂ (001) surfaces for oxide film growth“, *Applied Physics Letters* **108**, 091604 (2016).
- [40] K. M. Glassford und J. R. Chelikowsky, „Structural and electronic properties of titanium dioxide“, *Physical Review B* **46**, 1284 (1992).
- [41] T. Radhakrishnan, „The optical properties of titanium dioxide“, in *Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Section A*, Bd. 35, 3 (Springer, 1952), S. 117–125.
- [42] D. Reyes-Coronado, G. Rodríguez-Gattorno, M. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. De Coss und G. Oskam, „Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile“, *Nanotechnology* **19**, 145605 (2008).
- [43] J. Jarecki, „Breitbandige zeitaufgelöste Brillouin-Streuung an transversalen Phononen“, (2020).
- [44] G. Yi, H. Lee, J. Jiannan, B. J. Chun, S. Han, H. Kim, Y. W. Kim, D. Kim, S.-W. Kim und Y.-J. Kim, „Nonlinear third harmonic generation at crystalline sapphires“, *Optics express* **25**, 26002–26010 (2017).

- [45] J.-C. Diels und W. Rudolph, *Ultrashort laser pulse phenomena* (Elsevier, 2006).
- [46] R. R. Alfano, *The supercontinuum laser source: the ultimate white light* (Springer, 2016).
- [47] R. Trebino, *Frequency-Resolved Optical Gating: The Measurement of Ultrashort Laser Pulses: The Measurement of Ultrashort Laser Pulses* (Springer Science & Business Media, 2000).
- [48] S. A. Kovalenko, A. L. Dobryakov, J. Ruthmann und N. P. Ernsting, „Femtosecond spectroscopy of condensed phases with chirped supercontinuum probing“, *Physical review A* **59**, 2369 (1999).
- [49] B. Baudisch, „Time resolved broadband spectroscopy from UV to NIR“, Diss. (lmu, 2018).
- [50] J. K. Clark, Y.-L. Ho, H. Matsui, H. Tabata und J.-J. Delaunay, „Thresholdless behavior and linearity of the optically induced metallization of Nb O 2“, *Physical Review Research* **1**, 033168 (2019).
- [51] J. R. DeVore, „Refractive indices of rutile and sphalerite“, *JOSA* **41**, 416–419 (1951).
- [52] D. Wegkamp, M. Herzog, L. Xian, M. Gatti, P. Cudazzo, C. L. McGahan, R. E. Marvel, R. F. Haglund Jr, A. Rubio, M. Wolf u. a., „Instantaneous band gap collapse in photoexcited monoclinic VO 2 due to photocarrier doping“, *Physical review letters* **113**, 216401 (2014).
- [53] S. Wall, L. Foglia, D. Wegkamp, K. Appavoo, J. Nag, R. Haglund Jr, J. Stähler und M. Wolf, „Tracking the evolution of electronic and structural properties of VO 2 during the ultrafast photoinduced insulator-metal transition“, *Physical Review B* **87**, 115126 (2013).
- [54] S. E. Madaras, J. A. Creeden, D. J. Lahneman, A. Harbick, D. B. Beringer, M. M. Qazilbash, I. Novikova und R. A. Lukaszew, „Dynamics of the blue pump-induced ultrafast insulator-to-metal transition and relaxation in VO 2/TiO 2 and VO 2/TiO 2: Nb thin films“, *Optical Materials Express* **10**, 1393–1404 (2020).
- [55] S. Lysenko, A. Rua, V. Vikhrin, J. Jimenez, F. Fernandez und H. Liu, „Light-induced ultrafast phase transitions in VO2 thin film“, *Applied Surface Science* **252**, 5512–5515 (2006).
- [56] A. Bojahr, M. Herzog, S. Mitzscherling, L. Maerten, D. Schick, J. Goldshteyn, W. Leitenberger, R. Shayduk, P. Gaal und M. Bargheer, „Brillouin scattering of visible and hard X-ray photons from optically synthesized phonon wavepackets“, *Optics express* **21**, 21188–21197 (2013).
- [57] T. Joshi, E. Cirino, S. A. Morley und D. Lederman, „Thermally induced metal-to-insulator transition in Nb O 2 thin films: Modulation of the transition temperature by epitaxial strain“, *Physical Review Materials* **3**, 124602 (2019).

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass 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.

Unterschrift:

Datum: 10.04.2022
