



Universität Potsdam

Diplomarbeit

Spektral durchstimmbare Pump-Probe-Experimente an Nanoschichtsystemen

Autor:

Mathias Sander

Betreuer und Erstgutachter:

Prof. Dr. Matias Bargheer

Zweitgutachter:

Prof. Dr. Dieter Neher

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Institut für Physik und Astronomie

23. Dezember 2013

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Physikalische Grundlagen	4
2.1	Azo-Polymer als photo-akustischer Schallwandler	4
2.2	Erzeugung und Ausbreitung kohärenter akustischer Schallwellen .	6
2.2.1	Eindringtiefe und Absorption	6
2.2.2	Zwei-Temperatur-Modell	7
2.2.3	Erzeugung kohärenter Phononen	8
2.2.4	Spektrum der kohärenten Phononen	11
3	Experimentelle Methoden	14
3.1	Charakterisierung ultrakurzer Laserpulse	14
3.1.1	Aufbau und Funktionsweise der Autokorrelation	14
3.1.2	Messung einer Autokorrelationskurve	16
3.2	Erzeugung spektral durchstimmbarer Laserpulse	18
3.2.1	Nichtkollinear Optisch Parametrischer Verstärker	18
3.2.2	Justage des Weißlichtes	25
3.2.3	Justage des 2ω -NOPAs	25
3.2.4	Justage des 3ω -NOPAs	27
3.3	Pump-Probe-Spektroskopie	28
4	Reflektivitätsmessungen an Nanometerschichtsystemen	30
4.1	Reflektivitätsmessung mit Spektrometer	32
4.2	Reflektivitätsmessungen mit Lock-In Verstärker	41
4.3	Auswertung Phonon Spektrum	44

Inhaltsverzeichnis	II
5 Zusammenfassung und Ausblick	48
Literaturverzeichnis	III

Abbildungsverzeichnis

2.1	Isomerisation von Azobenzene	5
2.2	Modell der linearen Kette	8
2.3	Phononenspektrum verschiedener Schallprofile	12
2.4	diverse Schallprofile	13
3.1	Skizze Autokorrelator	16
3.2	Messkurve der Autokorrelation	17
3.3	Spektrum der Laserfundamentalen	18
3.4	Aufbau des 2ω - und 3ω -NOPAs	19
3.5	Messung des Weißlichtspektrums	21
3.6	spontane Superfluoreszenz	23
3.7	Phasenanpassungsbedingung des 3ω -NOPAs	23
3.8	Phasenanpassungsbedingung des 2ω -NOPAs	24
3.9	Spektrum des 2ω -NOPAs bei 779nm	26
3.10	Spektrum des 3ω -NOPAs bei 687nm	28
3.11	Pump-Probe-Spektroskopie	29
4.1	Aufbau Reflexionsmessungen an Nanometerschichten	30
4.2	Absorptionsspektrum 15DL AZO/PAH	31
4.3	Standardabweichung in Abhängigkeit von der Wellenlänge	33
4.4	Messdaten der Spektrometermessung	35
4.5	Probengeometrie Transducer	36
4.6	Darstellung der Brillouin-Oszillation	39
4.7	Spektrum der Phononen im k-Raum	40
4.8	Lock-In Messung von Azo-Polymer	42
4.9	Brillouin-Oszillation für das Lock-In Messverfahren	43

4.10	Fourier-Transformation der analysierten Brillouin-Oszillation . . .	44
4.11	Simulation des Phononen Spektrums für 110nm Azo-Polymer . . .	45
4.12	Simulation des Phonon Spektrums für 65nm Azo-Polymer	46
4.13	Dämpfung von Phononen mit einer Frequenz von 27Ghz	47
5.1	Phonon Spektrum für Azo-Polymer mit transparenter Polymer- Deckschicht	49

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen Personen bedanken, deren Mitwirken in jeglicher Hinsicht zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Dank geht an Prof. Dr. Riedle des Lehrstuhls für BioMolekulare Optik für die kooperative Zusammenarbeit und die Unterstützung beim experimentellen Aufbau. Besonderer Dank geht an Prof. Dr. Matias Bargheer, der mir die Möglichkeit gegeben hat, diese Arbeit in einer angenehmen und hilfsbereiten Arbeitsgruppe anzufertigen. Außergewöhnliche Dankbarkeit geht an das gesamte Team der Gruppe Ultraschnelle Dynamik Kondensierter Materie, mit denen das gemeinsame Arbeiten stets Spaß gemacht hat. Großer Dank gebührt Peter Gaal für die Betreuung dieser Arbeit, für seine konstruktive Kritik, für die zahlreichen Verbesserungsvorschläge und nicht zuletzt für die täglichen „Nachtschunden“, mit denen ich natürlich immer dran war. Ebenso möchte ich Andre Bojahr danken, für fruchtbare und inspirierende Diskussionen sowie hervorragende Matlab Unterstützung. Daniel Schick möchte ich für die Unterstützung beim Umgang mit Labview sowie gehaltvollen Diskussionen danken. Weiterhin geht mein Dank an Steffen Mitzscherling, der die Polymerproben für die umfangreichen Messungen hergestellt hat. Des Weiteren danke ich Mark Herzog für die Suche nach dem ominösen Superfluoreszenzring, Christian Homann für die Telefonunterstützung beim Aufbau der NOPAs, Lena Maerten für wichtige Tipps und Wolfram Leitenberger für die Betreuung an der Beamline. Fachübergreifender Dank geht an Oliver Bellstedt, ohne den diese Arbeit nicht diese schöne ansprechende Form erhalten hätte sowie für die zahlreichen unvergesslichen Erlebnisse außerhalb der Uni. Ich möchte meinen Mitstudenten für die unzähligen Doppelkopfstunden danken, vor allem Julius Zielinski und Raffael Vandre, die mich fast mein gesamtes Physikstudium begleitet haben. Zu guter Letzt danke ich meiner Familie, für die fortlaufende Unterstützung und nicht zuletzt für die langjährige Finanzierung meines Studiums. *Danke Julia*, für die enorme Ausdauer vor allem in den letzten Monaten: *Mein Herz gehört dir!*

1 Einleitung und Motivation

Beschichtungen mit einer Dicke von einigen millionstel Millimetern, also wenigen Atomlagen, sind nicht nur ökonomisch sinnvoll, sondern verändern durch die Verringerung der Schichtdicke ihre elektronischen, optischen oder auch magnetischen Eigenschaften. Die Charakterisierung dieser funktionellen Nanoschichten gestaltet sich dabei schwierig. Es wird ein hohes Auflösungsvermögen benötigt, um deren Eigenschaften von ihrer Umgebung zu unterscheiden. Hierbei sind nicht nur die räumlichen Eigenschaften der Schichten von Interesse sondern auch die Dynamischen, die durch Erwärmung, Verspannung oder äußere Felder beeinflusst werden. Die für solche zeitaufgelösten Experimente verwendeten Begriffe „kurz“ und „ultrakurz“ erhielten in den letzten zwei Jahrzehnten stetig neue Definitionen [1]. Die experimentell erreichbare Zeitskala wurde von Nanosekunden bis auf sub-Femtosekunden verbessert ($1ns = 10^{-9}s$, $1fs = 10^{-15}s$) und ermöglicht die Beobachtung von Vorgängen, die innerhalb eines Atoms stattfinden. Hierbei bieten ultrakurze Laserpulse die einmalige Möglichkeit, zugleich hohe Leistungsdichten und hohe Zeitaufösungen experimentell zu realisieren und dynamische Prozesse in Nanoschichtsystemen zu erfassen[2]. Die Funktionsweise ähnelt dabei der eines Blitzlicht-Stroboskops, das Momentaufnahmen schneller Bewegungen darstellt [3]. Die Anregung des zu untersuchenden Prozesses findet durch einen Teil des Laserlichtes selbst statt, während die Reaktion des angeregten Systems mit einem zweiten, zumeist schwächeren Laserpuls abgefragt wird. Diese sogenannte Pump-Probe-Spektroskopie ist eine interdisziplinär verbreitete Untersuchungsmethode. Das Interesse im Umfeld dieser Arbeit liegt dabei darin, wie schnell Energie zwischen den unterschiedlichen Teilsystemen eines Festkörpers bzw. Moleküls ausgetauscht werden kann. Der Energietransport zwischen den Elektronen, dem Gitter oder dem Spinsystem eines Festkörpers erfolgt typischerweise im Zeitbereich von Pikosekunden ($10^{-12}s$). Dabei sind die optischen Eigenschaften kondensierter Materie maßgeblich von der dielektrischen Funktion $\epsilon(\omega)$ bestimmt, deren Verhalten spezifisch für das untersuchte Material ist. Systematische Untersuchungen dieser erfordern eine Anpassung der Frequenz des Pumplichtes, um gezielt die verschiedenen Teilsysteme anzuregen und um bestimmte definierte Zustände zu besetzen. Auf diese Weise kann beispielsweise die Kopplung des elektronischen Systems an das phononische System sowie die Erzeugung und Ausbreitung kohärenter akustischer Phononen

untersucht werden. Mit kohärenten Schallpulsen können materialspezifische Parameter, wie Schallgeschwindigkeit, Wärmeleitfähigkeit und Ausdehnungskoeffizient untersucht werden.

In dieser Arbeit wird eine Femtosekunden-Faserlasersystem verwendet, das Laserpulse mit einer Zentralwellenlänge von 1030nm und einer Pulsenergie von $10\mu\text{J}$ bei einer Pulsdauer von 260fs liefert. Bei starker Fokussierung sind die erzeugbaren Leistungsdichten so hoch, dass die Materie auf das elektromagnetische Feld nicht mehr linear antwortet. Dies führt in das Gebiet der Nichtlinearen Optik. Die gewünschte Anpassung der Laserfrequenz an das zu untersuchende Material kann über die Erzeugung der zweiten Harmonischen, Summenfrequenz- bzw. Differenzfrequenzerzeugung [4] realisiert werden. Außerdem kann durch das Pumpen eines nichtlinearen Kristalls mit frequenzverdoppelten Laserpulsen und einem breitbandigen Seedpuls eine durchstimmbare Laserquelle in einem Wellenlängenbereich von 460nm bis 1600nm bereitgestellt werden [5]. In nichtkollinearer Geometrie gewährleistet ein solcher optisch parametrische Verstärker (OPA) ein besonders breitbandiges Verstärkungsspektrum. Die verstärkten Lichtpulse können mit einem Prismenkompressor weiter verkürzt werden [6]. In der Arbeitsgruppe „Ultraschnelle Dynamik Kondensierter Materie“ (UDKM) der Universität Potsdam werden bereits mehrere (semi-)kommerziell sowie selbstgebaute NOPAs (Nichtkollinearer Optisch Parametrischer Verstärker) an einem 5kHz Lasersystem betrieben [5]. Innerhalb dieser Arbeit wurden zwei NOPAs an einem Faserlasersystem mit hoher Laserwiederholrate für die gemeinsame Forschungsgruppe „Ultraschnelle Dynamik“ der Universität Potsdam und des Helmholtz-Zentrum-Berlin am Standort Bessy II aufgebaut. Die UDKM betreibt am Bessy II einen Aufbau, bestehend aus dem Faserlaser und einem Röntgendiffraktometer [7] [8]. Dabei wird das Lasersystem zur Anregung von Strukturdynamiken verwendet, deren Nachweis mit Hilfe von zeitaufgelöster Röntgenbeugung erfolgt, die nicht Gegenstand dieser Arbeit ist. Die NOPAs können zukünftig für die selektive Anregung des elektronischen-, phononischen- oder Spinsystems verwendet werden. Als erste Anwendung des erstellten Aufbaus wird mittels optischer Pump-Probe-Spektroskopie die Erzeugung und Dynamik kohärenter akustischer Phononen an einem Polymer-Nanometerschichtsystem indirekt nachgewiesen. Die eigentliche Herausforderung besteht dabei darin, dass das zum Pumpen des NOPAs verwendete Faserlasersystem, im Vergleich zum 5kHz Ti:Saphir Laser, eine 25-fach kleinere Pulsenergie sowie eine doppelt so große Pulsdauer aufweist. Infolgedessen muss einerseits die Phasenanpassung im Beta-Bariumborat-Kristall (BBO) ohne sichtbare Superfluoreszenz eingestellt werden, andererseits wird für die Erzeugung von Weißlicht eine höhere Pulsenergie benötigt. Zudem sind die relativen Änderungen im Experiment sehr klein, so dass deren Messbarkeit durch eine Verbesserung des Signal-zu-Rausch Verhältnisses sichergestellt werden muss.

Zunächst werden in Kapitel 2 die theoretischen Grundlagen vorgestellt, die dem Verständnis der durchgeführten Experimente dienen. Dabei liegen die Schwerpunkte auf den Beschreibungen der Absorption des Pumplichtes, der daraus folgenden Erzeugung kohärenter akustischer Phononen, sowie der Ermittlung der dazugehörigen Phonon Spektren. Im Abschnitt 3 wird das Faserlasersystem charakterisiert und der Aufbau und die Funktionsweise zweier NOPAs vorgestellt. In Kapitel 4 werden zwei Messmethoden der Ultrakurzzeitspektroskopie an Nanometerschichtsystem dargestellt und deren Messergebnisse ausgewertet. Im letzten Kapitel 5 werden die Ergebnisse dieser Arbeit zusammengefasst und die nächsten Schritte vorgestellt, die über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen.

2 Physikalische Grundlagen

Im folgenden Abschnitt sollen die wesentlichen Grundlagen für das Verständnis der durchgeführten Experimente erläutert werden. Es wird auf die Wechselwirkung von Femtosekunden-Laserpulsen mit absorbierender Materie eingegangen. Dabei absorbiert das elektronische System das Pumplicht und wird stark aufgeheizt. Mit einem Zwei-Temperaturmodell wird erklärt, wie über Elektron-Phonon-Kopplung ein Wärme zwischen elektronischem- und phononischem System ausgetauscht wird. Der Wärmetransport in das phononische System bewirkt eine displazive Auslenkung der Atome, die zur Propagation von kohärenten akustischen Phononen führt. Die Erzeugung und Ausbreitung der kohärenten Schallpulse kann mit einem eindimensionalen Modell der linearen Kette von Atomen simuliert werden [9].

2.1 Azo-Polymer als photo-akustischer Schallwandler

In dieser Arbeit werden Quarz Substrate mit darauf befindlichen Nanometerschicht aus Polymeren experimentell untersucht. Die verwendeten Proben wurden von Mitscherling in der Arbeitsgruppe von Prof. Bargheer hergestellt. Die Nanometerschichtsysteme werden durch das abwechselnde Aufbringen entgegengesetzt geladener Moleküle (Polyelektrolyte) aufgetragen. Durch die Methode der Schicht-für-Schicht Rotationsbeschichtung von Polyelektrolyten können Proben hergestellt werden, die eine hohe strukturelle Ordnung aufweisen. Die strukturelle Ordnung der Polyelektrolyt Doppelschichten PSS/PAH (poly(sodium 4-styrenesulfonate) und poly(allylamin hydrochlorid)) konnte durch Röntgenreflexionsmessungen, durch Rasterkraftmikroskopie (AFM) und durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) bestätigt werden [10]. Das Nanometer-Beschichtungsverfahren lässt sich auf das photoaktive Azobenzene-Polymer anwenden, dessen Molekülanordnung mittels

optischer Anregung isomerisiert [11]. Unter einer Isomerisierung versteht man dabei die Änderung der Molekülanordnung zwischen verschiedenen Molekülkonfigurationen, die in Abbildung 2.1 dargestellt sind. Photoisomerisation von Azobenzen ist ein komplexes Phänomen, das durch Anregung der Elektronen der Stickstoffdoppelbindung erfolgt und auf einer Zeitskala von einigen Pikosekunden stattfindet [12]. Dieser Prozess ist reversibel und kann durch Erwärmung oder Bestrahlung mit sichtbarem Licht umgekehrt werden [13]. Als Ergebnis der Isomerisation wird eine expansive Dehnung des Substrates erwartet. Untersuchungen von Mitzscherling und Reppert [14] der Arbeitsgruppe „Ultraschnelle Dynamik Kondensierter Materie“ (UDKM) mit einem 5kHz Ti:Sapphir Lasersystem zeigen, dass mit Doppelschichten aus PAzo und PAH kohärente akustische Phononen erzeugt werden können. Durch Reproduzierung dieser Messergebnisse mit einem Lasersystem mit hoher Wiederholrate soll dieser Sachverhalt erneut überprüft werden. Zudem liefert die dritte Harmonische des Lasersystems eine Wellenlänge von 345nm , die nahe am Absorptionsmaximum des Azo-Polymers liegt und damit hohe Schallamplituden bei kleineren Leistungsdichten erzeugt. Es wird erwartet, dass das Azo-Polymer einen sehr viel höheren linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten besitzt als metallische Materialien, wie zum Beispiel Aluminium.

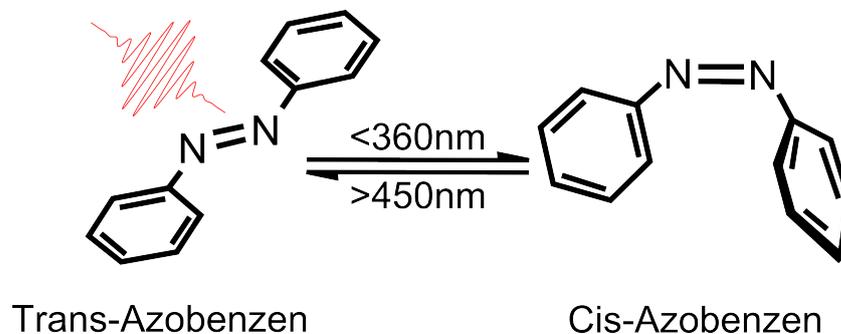


Abbildung 2.1: Chemische Strukturformel für das Azobenzenmolekül $C_{12}H_{10}N_2$. Das Molekül besteht aus zwei Phenylringen, die durch eine Azo-Gruppe (Stickstoffdoppelbindung) miteinander verbunden sind.

2.2 Erzeugung und Ausbreitung kohärenter akustischer Schallwellen

Die Verwendbarkeit eines Materiales zur Erzeugung kohärenter Schallpulse hängt zum einen von der Absorption des Pumplichtes ab und hängt zum anderen von der Wärmekapazität und der linearen Wärmeausdehnung des Gitters ab. Auf kurzen Zeitskalen ist es legitim Effekte wie Wärmediffusion zu vernachlässigen. Im Folgenden werden die für die Simulation wichtigen Bestandteile diskutiert. Die Darstellung folgt [9].

2.2.1 Eindringtiefe und Absorption

Die optischen Eigenschaften eines Festkörpers oder Moleküls sind im sichtbaren Spektralbereich durch dessen Elektronensystem bestimmt. Eine Änderung der Eigenschaften, wie Reflexion oder Transmission, kann durch Anregung des Materials mit einem ultrakurzen Lichtpuls erfolgen. Die Absorption der Lichtimpulse entlang der Ausbreitungsrichtung z wird durch das Lambert-Beersche Gesetz 2.1 beschrieben.

$$I \propto e^{-\alpha z} \quad (2.1)$$

Der Absorptionskoeffizient α ist von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes und dem verwendeten Material abhängig. Die Eindringtiefe ζ berechnet sich aus dem inversen Absorptionskoeffizient und gibt an, nach welcher Propagationslänge des Lichtes die Intensität auf $\frac{1}{e}$ abgefallen ist [15].

$$\zeta = \frac{1}{\alpha} \quad (2.2)$$

Durch ballistische Ausbreitung nicht thermalisierter Elektronen verteilt sich die absorbierte Energie auf einen größeren Bereich ζ_{ball} , so dass sich die effektive Eindringtiefe auf $\zeta_{eff} = \zeta + \zeta_{ball}$ erhöht. Dieser Fall ist für die Anregung von Metallen relevant. Die Absorption $S(z, t)$ des Pumplichtes wird durch Gleichung 2.3 beschrieben und liefert einen Zusammenhang zwischen der zeitabhängigen Intensität des Laserlichtes, der Reflektivität R der Probe sowie der Eindringtiefe ζ_{eff} .

$$S(z, t) = (1 - R)I(t)\zeta_{eff}^{-1}e^{-\alpha z} \quad (2.3)$$

Für das Intensitätsprofil des Pumppulses wird eine gaußförmige Verteilung angenommen. Bei der Bestrahlung eines Festkörpers der Dicke d und der Fläche A mit einem

kurzen intensiven Laserpuls der Pulsenergie Q berechnet sich die im System deponierte Energie $W(z, t)$ mit Gleichung 2.4

$$W(z, t) = S(z, t) \frac{Q}{A} \quad (2.4)$$

Aus der absorbierten Energie lässt sich die Temperaturänderung mit Gleichung 2.5 berechnen.

$$W(s, t) = \int_{T_1}^{T_2} mc(T) dT \quad (2.5)$$

2.2.2 Zwei-Temperatur-Modell

Das zeitliche Temperaturverhalten durch optische Anregung im Festkörper lässt sich durch die Betrachtung zweier Teilsysteme, dem elektronischen- und phononischen System, verstehen. In Metallen wechselwirken sichtbare Lichtpulse größtenteils mit Elektronen. Die nach der Fermi-Dirac-Statistik verteilten Elektronen mit der Temperatur T_0 , werden durch Absorption der Lichtpulse in Zustände oberhalb der Fermi-Energie angeregt. Durch Streuung mit nicht angeregten Elektronen verteilt sich die Anregungsenergie innerhalb von 10fs bis 1ps im elektronischen System und thermalisiert zur elektronischen Temperatur $T_e > T_0$. Auf Grund ihrer kleinen Wärmekapazität können die Elektronen Temperaturen von einigen tausend Kelvin erreichen. Das Elektronengas besitzt nun eine höhere Temperatur als das phononische System $T_e > T_{Gitter}$. Durch Kopplung beider Systeme über Elektron-Phonon-Streuung wird die Energie von den Elektronen so lange an das Gitter abgegeben, bis beide Systeme die gleiche Temperatur erreicht haben, d.h. es gilt $T_e = T_{Gitter}$. Dieser Vorgang findet typischerweise auf einer Zeitskala von 100fs bis 10ps statt, abhängig von der Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung [16]. Die Verteilung der Phononen lässt sich in den meisten Fällen mit einer Bose-Einstein-Verteilung der Temperatur T_{ph} beschreiben. Können dem elektronischen und phononischen System Temperaturen zugeordnet werden, so lässt sich der Relaxationsprozess nach [17] als Temperatureaustausch zweier gekoppelter Wärmebäder verstehen.

$$c_e \frac{\delta T_e}{\delta t} = \frac{\delta}{\delta z} \left(\kappa \frac{\delta T_e}{\delta z} - \alpha (T_e - T_{ph} + Q(t)) \right) \quad (2.6)$$

$$c_{ph} \frac{\delta T_{ph}}{\delta t} = \alpha (T_e - T_{ph}) \quad (2.7)$$

Hierbei beschreiben α die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante, c_e und c_{ph} die spezifischen Wärmekapazitäten von Elektronen und Phononen und κ die Wärmeleitfähigkeit

des elektronischen Systems. Der Beitrag zur Wärmeleitung resultiert aus der thermischen Diffusion der angeregten Elektronen, hingegen kann der Beitrag des phononischen Systems auf Grund seiner Größe vernachlässigt werden. Im Zwei-Temperaturen-Modell nimmt man an, dass Phononen am Anregungsprozess nicht beteiligt sind. In einigen Fällen [17] konnte gezeigt werden, dass zwischen den angeregten Elektronen und Phononen eine starke Wechselwirkung vorherrscht, sodass eine Nichtgleichgewichtsverteilung der Phononen entsteht. Dies hat zur Folge, dass eine Temperatur für das phononische System nicht definiert werden kann und das Modell für diesen Fall seine Gültigkeit verliert.

2.2.3 Erzeugung kohärenter Phononen

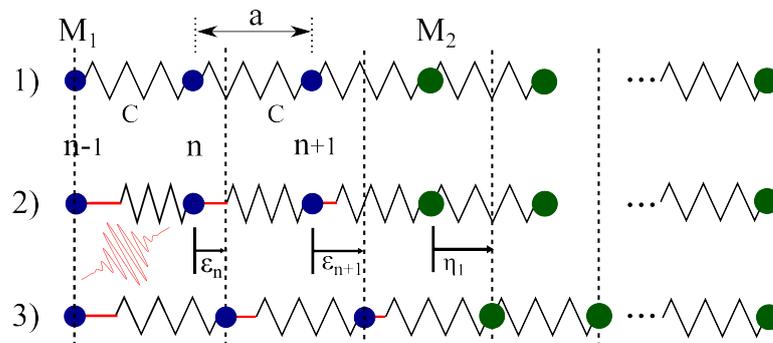


Abbildung 2.2: Modell der linearen Kette 1) Zum Zeitpunkt $t < 0$ befinden sich alle Massen in Ruhe. 2) Anregung der linearen Kette mit einem kurzen Laserpuls. Die Federn werden zwischen den Atomen gespannt, ohne dass die Massen aus ihrer Gleichgewichtslage ausgelenkt werden. In dem Modell wird die Spannung der Federn über einen Platzhalter, inkompressible Stäbchen (rote Sticks), simuliert. Dabei bleibt die Federkonstante unverändert. Für Zeiten $t > 0$ werden die Massen auf Grund der auftretenden Kräfte um ϵ_n und η_n ausgelenkt. 3) Unter der Vernachlässigung von Wärmediffusion befinden sich die Massen für $t \rightarrow \infty$ in einer neuen Gleichgewichtslage [9].

Die kohärenten Schallpulse werden durch eine Erwärmung des Gitters durch das absorbierte Pumplicht erzeugt. Mit der Simulation wird aus Gleichung 2.5 für jedes Atom die externe Kraft mit der die Feder gespannt wird berechnet. Die Spannung der Federn wird über das Einfügen von Stäben zwischen Atomen und Federn modelliert. Die Länge der Stäbe wird aus dem linearen Wärmeausdehnungskoeffizient berechnet:

$$\alpha(T) = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT} \quad (2.8)$$

der als Ergebnis einer Integration die Stablänge liefert. Zum Zeitpunkt der impulsiven Erwärmung des Transducers durch den Laserpuls $t = 0$ wird in dem Model zwischen Feder und Atom ein starrer Stab eingeführt, der zur Spannung der Feder führt, dargestellt in Abbildung 2.2. Die Anregung erfolgt dabei displazive. Für Zeiten $t > 0$ werden die Massen auf Grund der wirkenden Kräfte aus ihrer Ruhelage ausgelenkt, im Ergebnis dessen entsteht eine Dehnung des Gitters. Die durch die Lösung der Bewegungsgleichung 2.9 unter Einführung einer Dämpfungskraft F_n^D berechnet wird.

$$m_n \ddot{x}_n = F_n^{Feder} + F_n^D + F_n^{heat}(t) \quad (2.9)$$

Die Federkonstante beträgt $k_n = \frac{m_n v_n^2}{c_n^2}$ und die Masse der Atome m_n . Die Dämpfung wird in der Simulation über einen empirischen Term $F_i^D = \gamma_n(\ddot{x}_i)$ berücksichtigt. Die Kraft, die auf die Atome durch die Spannung der Federn wirkt, wird mit Gleichung 2.10 beschrieben.

$$F_n^{Feder} = -k_n(x_n - x_{n-1} - k_{n+1}(x_n - x_{n+1})) \quad (2.10)$$

Im Allgemeinen ist ein Gradient der (instantanen) thermischen Spannung Ausgangspunkt von kohärenten akustischen Phononen [18]. Die Gradienten an den Grenzflächen Transducer-Luft sowie Transducer-Substrat überwiegen und sind Auslöser kohärenter akustischer Phononen. Der Schallpuls propagiert in das Substrat und wird in Abhängigkeit des Reflexionskoeffizienten r anteilig an den Grenzflächen reflektiert.

$$Z = \rho \cdot v \quad (2.11)$$

$$r = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1} = -0.53 \quad (2.12)$$

Die akustische Impedanz Z entspricht dem Produkt aus Dichte ρ und Schallgeschwindigkeit v des jeweiligen Materials an der zu untersuchenden Grenzfläche. Die Reflexion der Schallwelle an der Grenzfläche Luft-Festkörper beträgt in guter Näherung $r = -1$, wo-

durch die gesamte Schallwelle reflektiert wird und einen Phasensprung von π erhält. Der Reflexionskoeffizient für die Grenzfläche Aluminium ($\rho_{Al} = 2.7 \frac{g}{cm^3}$; $v_{Al} = 6.3 \frac{nm}{ps}$) und Glassubstrat ($\rho_{Glas} = 2.2 \frac{g}{cm^3}$; $v_{Glas} = 5.9 \frac{nm}{ps}$) beträgt 0.13. Für PAzo auf Glassubstrat beträgt $r = 0.53$.

Dispersionsrelation

Unter der Annahme, dass die elastische Reaktion des Festkörpers eine lineare Funktion der Kraft ist und dass nur nächste Nachbarn wechselwirken, erhält man Gleichung 2.13, die einen Zusammenhang zwischen Frequenz und Wellenvektor herstellt, die Dispersionsrelation für Phononen [19].

$$w^2 = \frac{C(M_1 + M_2) \pm \sqrt{C(M_1 + M_2)^2 - 2M_1M_2C^2 + 2M_1M_2C^2 \cos(Ka)}}{M_1M_2} \quad (2.13)$$

M_1 und M_2 beschreiben die unterschiedlichen Massen der zweiatomigen Basis, K den Wellenvektor, a den Abstand der Netzebenen, dessen Wert von der Richtung von K abhängig ist und ω die Frequenz des Phonons. Die Gleichung 2.13 kann exakt gelöst werden, die Untersuchung der beiden Grenzfälle $Ka \ll 1$ und $Ka = \pm\pi$ führt zu den Lösungen 2.14.

$$\begin{aligned} w^2 &= 2C \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) && \text{(optischer Zweig)} \\ w^2 &= \frac{\frac{1}{2}C}{M_1 + M_2} K^2 a^2 && \text{(akustischer Zweig)} \end{aligned} \quad (2.14)$$

2.2.4 Spektrum der kohärenten Phononen

In diesem Abschnitt wird auf die verschiedenen Schallspektren eingegangen, die für das Verständnis der Messergebnisse in Kapitel 4 eine wichtige Rolle spielen. Die erzeugten kohärenten Schallpulse sind aus einer Vielzahl an Phonon Moden zusammengesetzt, deren Intensitätsverteilung durch eine Fourier-Transformation des Schallprofils vom Ortsraum in den k -Raum ermittelt wird. Berücksichtigt man, dass Substrat und Transducer in der Regel unterschiedliche Schallgeschwindigkeiten aufweisen, so lässt sich die Amplitudenverteilung der Schwingungsmoden ermitteln. Ein rechteckiges Dehnungsprofil (Gleichung 2.15) mit der Dicke d kann durch mehrere Heavisidefunktionen $\Theta(x)$ beschrieben werden.

$$\Theta(x - d) - 2\Theta(x) + \Theta(x + d) \quad (2.15)$$

Die Fourier-Transformation der Gleichung 2.15 liefert die analytische Lösung

$$I(k) = \frac{\sin^2\left(\frac{1}{2}d_t k_L \frac{v_s}{v_t}\right)}{k_L}. \quad (2.16)$$

Gleichung 2.16 beschreibt einen Zusammenhang zwischen der Schichtdicke des Transducer d_t und der Verteilung des Phononenspektrums im Substrat in Abhängigkeit der Probewellenlänge. k_L entspricht dem k -Vektor des Probelichtes, der die Brillouin-Rückstreubedingung 4.11 erfüllt. v_t , v_s entsprechen den Schallgeschwindigkeiten des Transducers und des Substrates. Der resultierende Schallpuls im Substrat ist abhängig von der Dicke des Transducers, der Eindringtiefe, den Schallgeschwindigkeiten v_s und v_t sowie vom Reflexionskoeffizienten. Für Transducer mit großen Eindringtiefen und geringer Schichtdicke kann ein rechteckiges Schallprofil angenommen werden. Dies gilt auch für metallische Transducer mit einer langsamen Elektronen-Phononen-Kopplung und kleinen Schichtdicken, z.B. Gold [20] und Aluminium [21]. Die homogene Verteilung der absorbierten Energie erfolgt durch Diffusion der angeregten Elektronen, die innerhalb der Streuzeit von Elektronen und Gitter mit anderen Elektronen wechselwirken. Die Kopplungszeit zwischen Elektronen und Phononen beträgt für Aluminium 2ps. Für Transducer mit $d > d_{abs}$ ergibt sich ein exponentiell abklingendes Anregungsprofil. Die Abbildung 2.4 veranschaulicht die unterschiedlichen Schallprofile, die aus den Änderungen der verschiedenen Parameter resultieren. Die korrespondierenden Phononenspektren sind in Abbildung 2.3 dargestellt.

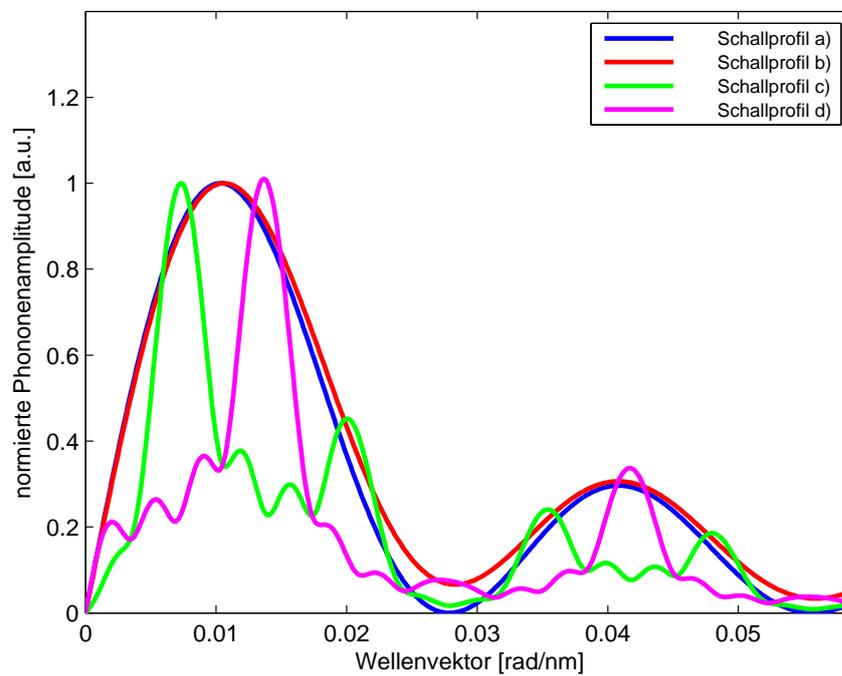


Abbildung 2.3: Phonon Besetzung für die verschiedenen Schallpulse der Abbildung 2.4. Die Fehlanpassung der Impedanz in Schallprofil c) und d) führt zur Interferenz der Phononen und damit zur Unterdrückung bestimmter Phonon-Moden.

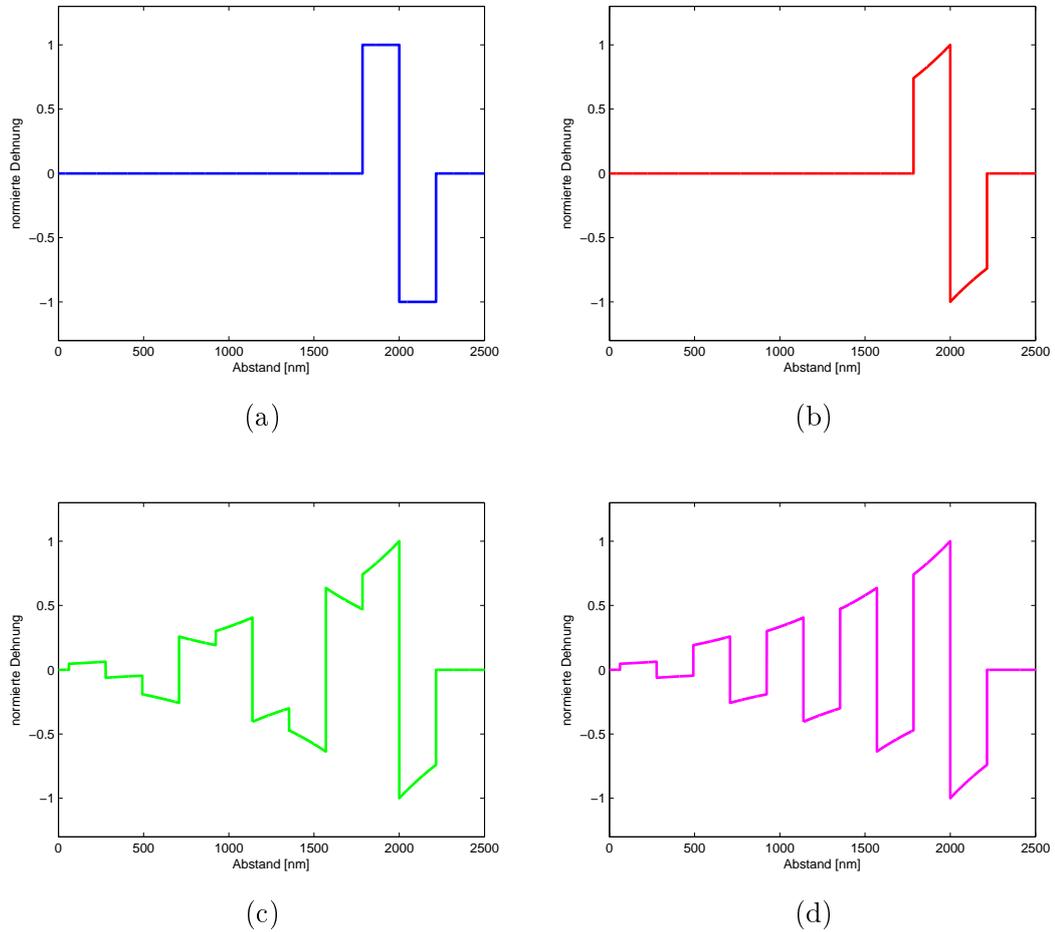


Abbildung 2.4: Dehnungsprofile im Glassubstrat für einen Azo-Transducer. Die Simulation des Schallprofils mit dem Lineare-Kette-Modell liefert ein rechteckiges Profil mit einem exponentiellen Abfall der Dehnung. Auf Grund der akustischen Impedanzen von Substrat und Transducer wird erwartet, dass 53% des Schallpulses reflektiert wird, so dass das resultierende Dehnungsprofil mehrere Wiederholungen zeigt. Der exponentielle Abfall ist abhängig von der Eindringtiefe ζ des Pumplichtes, diese beträgt 300nm. a) rechteckiges Schallprofil mit $r = 0$ und $\zeta \gg d$ b) Schallprofil mit $r = 0$ und $\zeta > d$ c) Schallprofil mit $r = 0.53$ und $\zeta > d$ d) Schallprofil mit $r = -0.53$ und $\zeta > d$

3 Experimentelle Methoden

Für die Untersuchung ultraschneller Dynamiken in einem Festkörper bedarf es einer zeitlichen Auflösung im Piko- bis Femtosekunden-Bereich, die auch mit den schnellsten elektronischen Messverfahren nicht mehr zu realisieren ist. Um trotzdem Einblicke in solch schnell ablaufende Prozesse zu erhalten, bedient man sich kurzer Lichtpulse, deren Erzeugung und Charakteristik in diesem Kapitel beschrieben wird.

3.1 Charakterisierung ultrakurzer Laserpulse

Das in dieser Arbeit verwendete faserbasierte Lasersystem Impulse von Clark-MXR liefert ultrakurze Laserpulse mit einer maximalen Pulsenergie von $10\mu\text{J}$ bei Wiederholraten von 200kHz bis 2MHz. Die maximale Laserleistung ist auf 20W limitiert. Die Zentralwellenlänge des Lasers beträgt 1030nm bei einer Bandbreite von 6nm. Das entsprechende Spektrum der Laserpulse ist Abbildung 3.3 gezeigt. Die zeitliche Breite des Laserpulses limitiert die Zeitauflösung eines Pump-Probe-Experimentes. Die Bestimmung der Pulslänge mit Hilfe einer Autokorrelation wird in Abschnitt 3.1.1 erläutert.

3.1.1 Aufbau und Funktionsweise der Autokorrelation

Zur Charakterisierung der Pulslänge des verwendeten Lasersystems wurde ein Autokorrelator aufgebaut, der in Abbildung 3.1 gezeigt ist. Das Laserlicht wird mit Hilfe von dielektrischen Spiegeln auf einen Strahlteiler (BS) gelenkt. Mit der Verschiebephase werden die beiden Weglängen grob vorjustiert. Die Feineinstellung erfolgt über einen Spiegel, der an einem elektro-mechanischen Wandler (Shaker) angebracht ist. Der Shaker selbst besteht aus einer Membran, die über induktive Kopplung, ähnlich einem Lautsprecher, entlang der Strahlrichtung vor und zurück bewegt wird. Liegt die Weglängendifferenz der beiden Strahlwege innerhalb der Spiegelauslenkung, so kommt es zwei Mal in einer Schwingungsperiode zur zeitlichen Überlagerung beider Strahlen. Die beiden Laserpulse werden nichtkollinear unter einem Winkel ϕ in einen un-

ter $\Theta_{cut} = 23.4^\circ$ geschnittenen BBO-Kristall fokussiert. Bei räumlicher und zeitlicher Überlagerung kommt es zur Summenfrequenzmischung je eines Photons aus den beiden Strahlen. Der Strahl der zweiten Harmonischen wird Untergrundfrei entlang der Winkelhalbierenden abgestrahlt, siehe Abbildung 3.1. Um eine hohe Effizienz bei der SFG zu erreichen, muss durch Kippen des BBO-Kristalls der Phasenanpassungswinkel optimiert werden. Die nichtkollineare Geometrie bietet dabei den Vorteil, dass das SFG-Autokorrelationssignal vom einfallenden Laserlicht räumlich getrennt ist.

$$\Delta \vec{k} = \vec{k}_3 - \vec{k}_2 - \vec{k}_1 \stackrel{!}{=} 0 \quad (3.1)$$

Die Intensität der zweiten Harmonischen ist stark von der Phasenanpassung Δk abhängig und besitzt ihr Maximum bei $\Delta k = 0$. \vec{k}_1 und \vec{k}_2 bezeichnen die Wellenvektoren der einfallenden Strahlen und \vec{k}_3 den Wellenvektor des gemischten Strahls. Die Intensität des SFG-Signals hängt von der Intensität, der Frequenz der einfallenden Strahlen sowie vom verwendeten nichtlinearen Kristall ab [4]. Die Intensität des Autokorrelationssignals I_{ak} in Abhängigkeit von der Zeitverzögerung τ ist proportional zur Autokorrelationsfunktion zweiter Ordnung der Intensitäten I_1 und I_2 der beiden eingestrahnten Pulse [22].

$$I_{ak}(\tau) \propto \int I_1(t) \cdot I_2(t - \tau) dt \quad (3.2)$$

$$\frac{\sigma_t}{\sigma_{ak}} = \sqrt{2} \quad (3.3)$$

Bei Annahme einer gaußförmigen Intensitätsverteilung für I_1 und I_2 mit der gleichen Halbwertsbreite σ_t ergibt die Autokorrelation erneut eine Gaußverteilung, jedoch mit vergrößerter Halbwertsbreite σ_{ak} , Gleichung 3.3. Das Autokorrelationssignal ist dann für Gaußpulse um den Faktor $\sqrt{2}$ breiter als die ursprüngliche Pulslänge [23].

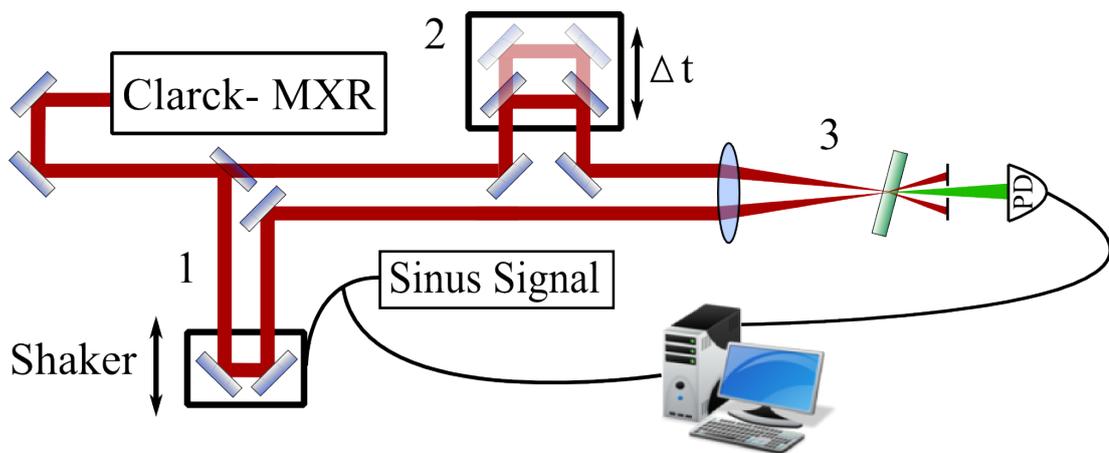


Abbildung 3.1: Der Laserpuls wird an einem 50/50 Strahlteiler aufgeteilt. Die Länge des Weges 1 wird mit der Auslenkung des Shaker-Spiegels zeitlich geändert. Der andere Strahlteil läuft über eine Verschiebestage 2, mit der die maximale Auslenkung des Shakers gemessen wird. 3 Beide Strahlen werden mit einer 200mm Linse in einen BBO mit 23.4° Phasen Anpassungswinkel fokussiert. Das nur bei zeitlicher und räumlicher Überlappung entstehende Autokorrelationssignal wird mit einer Photodiode (PD) detektiert und das elektrische Signal wird mit einem Oszilloskop (PCI-5105) gemessen.

3.1.2 Messung einer Autokorrelationskurve

Für die Messung der Autokorrelationskurve in Abhängigkeit der Pump-Probe Verzögerungszeit τ ist eine Kalibrierung der Spiegelpositionen notwendig. Dazu wird der Shaker durch ein sinusförmiges elektrisches Signal eines Pulsgenerators gesteuert, sodass ein am Shaker angebrachter Spiegel periodisch entlang der Strahlrichtung vor und zurück bewegt wird. Zur Bestimmung des maximalen Spiegelhubes dient eine Verschiebebühne. Sie wird so justiert, dass das Maximum des Autokorrelationssignals jeweils im Umkehrpunkt des Shakers liegt. Die Differenz der Wege entspricht dem Spiegelhub. Die Phasen der Spiegelauslenkung und des treibenden sinusförmigen Signals sind auf Grund von Selbstinduktion im Shaker verschoben. Dies macht eine Korrektur der Zeitachse notwendig, die aus der Messung des Sinussignal und des Autokorrelationssignals im Umkehrpunkt des Shakers ermittelt wird. Für die Messung wird die Verschiebebühne so justiert, dass sich das Autokorrelationssignal zeitlich in der Ruhelage des Shakers befindet, da die Auslenkung des Shakers in diesem Bereich linear verläuft. Durch Auftragen des, von einer schnellen Photodiode gemessenen, Autokorrelationssignals in Abhängigkeit der periodischen Wegverzögerung lässt sich die zeitliche Dauer der Laserpulse bestimmen. Abbildung 3.2 zeigt die gemessene Kurve, die Messwerte wurden auf ihr Ma-

ximum normiert und mit einer Gaußkurve angepasst. Aus dem Graph kann der FWHM-Wert (engl. Full Width Half Maximum) mit $(375.2 \pm 1.1)fs$ abgelesen werden. Mit einer für Gaußstrahlen notwendigen Korrektur von $\frac{1}{\sqrt{2}}$ entspricht dies einer tatsächlichen Pulslänge von $(265.3 \pm 0.9)fs$.

Durch die Messung des Laserspektrums lässt sich aus der Energie-Zeit-Unschärfe

$$\Delta\nu\Delta t \geq 2\ln 2/\pi \quad (3.4)$$

die kürzeste realisierbare Pulslänge abschätzen. Das mit einem Spektrometer der Firma Avantes aufgenommene Laserspektrum ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Die Werte der Messung wurden auf ihr Maximum normiert und mit einer Gaußkurve angepasst. Die spektrale Verteilung der Laserpulse weicht von der Gaußkurve ab. Aus dem Zeit-Bandbreite-Produkt ergibt sich eine minimale Pulsdauer von $(272 \pm 15)fs$.

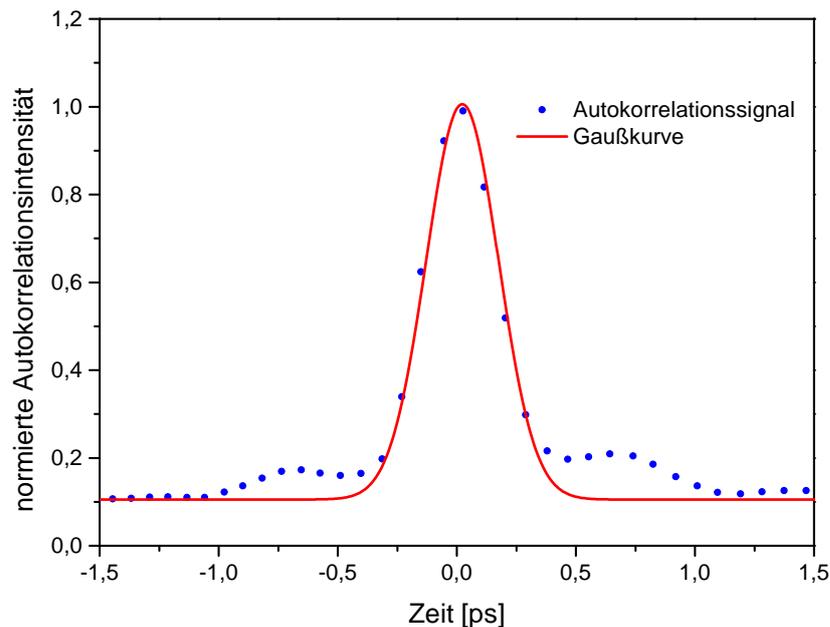


Abbildung 3.2: Messkurve der Autokorrelation

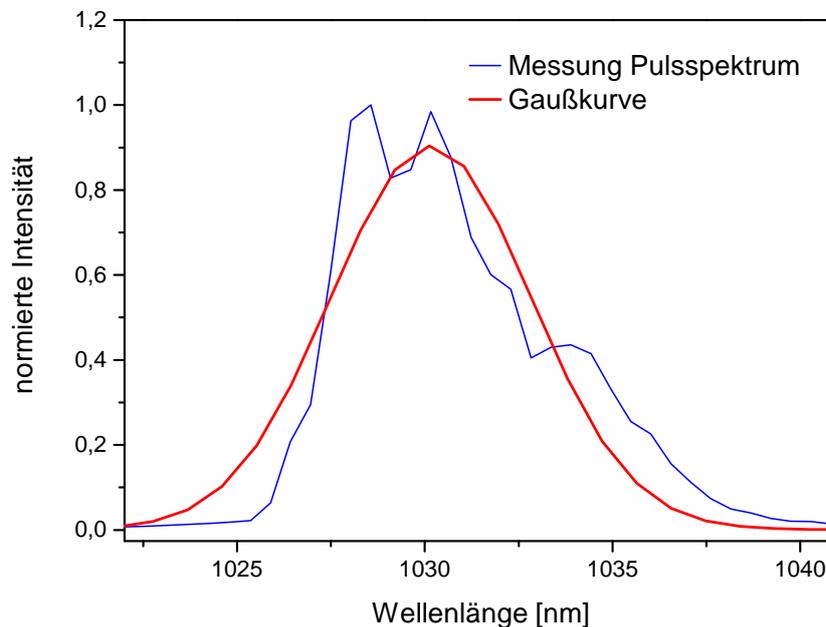


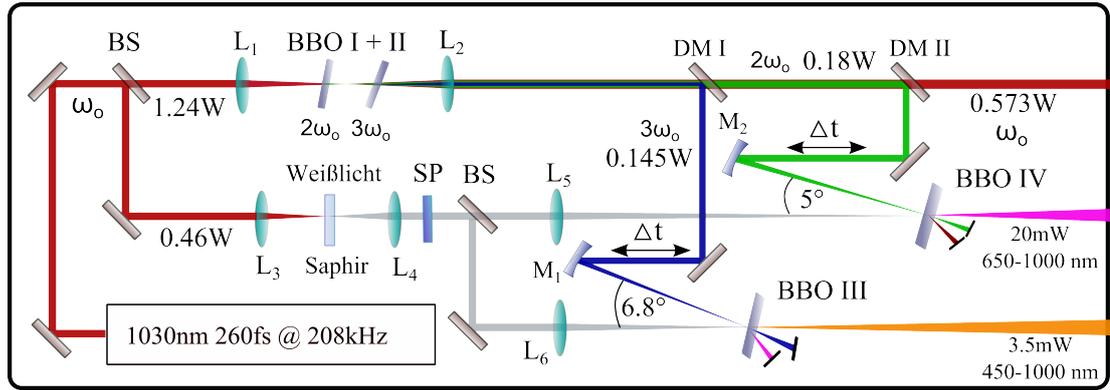
Abbildung 3.3: Bestimmung der spektralen Pulsbreite

3.2 Erzeugung spektral durchstimmbarer Laserpulse

Das erste Ziel dieser Arbeit ist es, mit dem Ytterbium dotierten Faserlaser einen Nicht-kollinearen Optisch Parametrischen Verstärker (engl. Noncollinear Optical Parametric Amplifier; NOPA) in Anlehnung an die Erfahrungen der Riedle-Gruppe aufzubauen [24][25]. Als Folge kann durch eine Verbreiterung des Spektrums die Pulslänge signifikant verkürzt werden (Gleichung 3.4), während man von der hohen Laserwiederholrate sowie niedrigen Puls-zu-Puls Schwankungen profitiert.

3.2.1 Nichtkollinear Optisch Parametrischer Verstärker

Der NOPA (Abbildung 3.4) wird von einem Yb-dotierten Faseroszillator und Verstärkersystem (Impulse; Clarck-MXR; Inc.) gepumpt. Der Laser emittiert NIR-Pulse mit einer Energie von $10 \mu\text{J}$ und einer Dauer von 260 Femtosekunden. Die Wiederholrate lässt sich im Bereich von 200kHz bis 2MHz durch einen Frequenzteiler zwischen den aufeinanderfolgenden Verstärkerstufen des Lasers einstellen.


 Abbildung 3.4: Aufbau eines 2ω und 3ω gepumpten NOPAs

Für die Erzeugung von Weißlicht [26] (WL) in einem Saphirkristall werden 30% der Laserenergie verwendet. Durch das Fokussieren des Laserlichtes mit einer kurzbrennweitigen Linse ($L_3 = 50\text{mm}$) findet im Saphir-Kristall Selbstphasenmodulation (SPM) statt. Hierbei hängt die Änderung des Brechungsindex n von der Intensität $I(t)$ ab.

$$n(t) = n_0 + \frac{1}{2}n_2I(t) \quad (3.5)$$

Dabei entspricht n_0 dem intensitätsunabhängigen Brechungsindex. Eine Modulation der Phase ϕ des Laserpulses durch eine intensitätsabhängige zeitliche Änderung des nichtlinearen Brechungsindex n_2 des Mediums resultiert in der Erzeugung neuer Frequenzkomponenten im Laserspektrum[22].

$$\omega(t) = \frac{d}{dt}\phi = \frac{d}{dt}\left(\omega_0 t - \frac{\omega_0}{c}n(t)\right) \quad (3.6)$$

Durch die gaußförmige Intensitätsverteilung des Laserpulses wird der Brechungsindex des Saphirkristalls räumlich moduliert. Da der intensitätsabhängige Beitrag n_2 zum Brechungsindex für ein Saphirkristall positiv ist, wird der Laserpuls durch den Kerr-effekt fokussiert, man spricht von einer Kerr Linse [22]. Die Selbstfokussierung bis an das Beugungslimit führt zu sehr hohen Intensitäten und damit zur Erzeugung eines spektral breitbandigen Lichtpulses. Setzt man in die Ableitung der Phase nach der Zeit die Gleichung 3.5 ein und stellt nach $\Delta\omega$ um, so ergeben sich neue Frequenzen in Abhängigkeit der Intensitätsänderung.

$$\Delta\omega = -\frac{\omega_0 n_2}{2c} x \frac{\delta I(t)}{\delta t} \quad (3.7)$$

Aus dem Zusammenhang 3.7 lässt sich schlussfolgern, dass für die Erzeugung von WL die Dauer des Laserpulses eine signifikante Rolle spielt.

Die minimale Pulsenergie des verwendeten Lasers zur Erzeugung von Weißlicht liegt bei optimaler Pulskompression bei $2.3\mu\text{J}$. Die Komprimierung der Pulsdauer erfolgt über den Gitterkompressor hinter dem Verstärker des Lasersystems. Die Pulsdauer wird mit der in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Methode ermittelt. Ein Spektrum eines solchen WLs ist in Abbildung 3.5 gezeigt, es erstreckt sich von 450-1000nm und wird bei 1000nm durch einen Kurzpassfilter (engl. SP) beschnitten, da im späteren Seedprozess des NOPAs die Verstärkung der Laserfundamentalen nicht erwünscht ist. Die im Prozess der SPM erzeugten Frequenzen lassen sich mit Gleichung 3.7 verstehen. Mit steigender Intensität weist das Pulsspektrum eine Rotverschiebung auf. Entsprechend kommt es zu einer Blauverschiebung mit fallender Pulsintensität. Die Frequenzen der spektral verbreiterten Pulse sind gemäß Gleichung 3.7 zeitlich verteilt [22]. Durch die optischen Komponenten im Aufbau wird die Dauer des Weißlichtpulses auf Grund von normaler Dispersion auf 2-3 Pikosekunden erhöht. Durch die Überlagerung mit einem zeitlich kurzen Pumpimpuls kann selektiv ein Teil des Weißlichtspektrums verstärkt werden. Der Zeitversatz der spektralen Komponenten des WLs kann mit einem FROG-Aufbau (engl. Frequency-resolved optical gating), wie er an der Universität Potsdam existiert, vermessen werden [27].

Die verbleibenden 70% der Laserenergie werden zur Erzeugung der zweiten- und dritten Harmonischen verwendet. Hierzu wird der Laserstrahl mit einer langbrennweitigen Linse (L1, $f = 500$) in zwei aufeinanderfolgende BBO-Kristalle fokussiert. In BBO I (0.8mm, 24.5°) findet unter einem Phasenanpassungswinkel von 23.4° eine Typ I Frequenzverdopplung statt. Die dritte Harmonische wird über Typ II SFG aus der Laserfundamentalen und der zweiten Harmonischen im darauffolgenden BBO II (1.5mm, 62.8°) erzeugt [25]. Dabei führen die Laufzeiten durch den BBO I zu unterschiedlichen Ankunftszeiten der beiden Pulse im BBO II. Der Laufzeitunterschied durch Dispersion wird durch die Typ II Summenfrequenzmischung im BBO II Kristall kompensiert, da sich das Vorzeichen der Gruppengeschwindigkeitsdifferenz umkehrt. Der im BBO II-Kristall zurückliegende Puls der zweiten Harmonischen überholt den fundamentalen Laserpuls, wodurch die zeitliche Überlagerung innerhalb des BBO II gewährleistet wird [28][24]. Die beiden außerordentlich polarisierten (p-Polarisation) Pumpimpulse können ohne weitere Polarisationsdrehung zum Pumpen von zwei NOPAs verwendet werden. Die experimentell ermittelten Leistungen sind für die verschiedenen Harmonischen in der Tabelle 3.1 aufgelistet. Im Weiteren wird für den NOPA, der durch die zweite Harmonische gepumpt wird, die Bezeichnung 2ω -NOPA verwendet. Analog dazu erhält der NOPA, der durch die dritte Harmonische gepumpt wird, die Bezeichnung 3ω -NOPA.

Der dichroitische Spiegel (DM-I) ist so beschichtet, dass die dritte Harmonische mit 345nm reflektiert wird, während die zweite Harmonische mit 515nm und der Laserpuls mit 1030nm transmittiert werden. Am zweiten dichroitischen Spiegel (DM II) wird die zweite Harmonische reflektiert und der fundamentale Laserpuls transmittiert.

Die voneinander getrennten Pumpstrahlen laufen nun jeweils über eine opto-mechanische Verschiebebühne und werden jeweils in einen BBO-Kristall fokussiert. Das zugrundeliegende Konversionsprinzip ist in Abbildung 3.6 skizziert. Der Pumpuls wird so auf einen BBO- Kristall fokussiert, dass spontane Superfluoreszenz auftritt (engl. spontaneous parametric downconversion; kurz: SPDC) [23]. Hierbei zerfällt das Pumpphoton auf Grund von Vakuumfluktuationen spontan in zwei Photonen, in Signal- und Idlerphoton, die der Energie- und Impulserhaltung genügen.

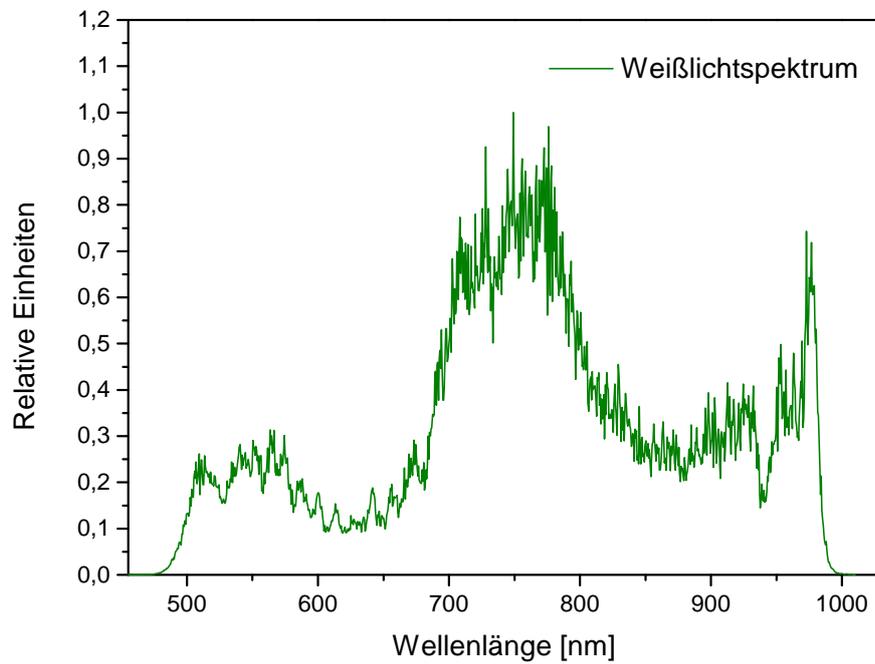


Abbildung 3.5: Spektrum des Weißlichts

Dies führt zur Frequenz- und Impulsbedingung.

$$w_s + w_i = w_p \quad (3.8)$$

$$\vec{k}_s + \vec{k}_i = \vec{k}_p \quad (3.9)$$

Das umgewandelte Licht wird als Kegel aus multichromatischem Licht emittiert und ist in Abbildung 3.6 skizziert. Wird nun zusätzlich zur einfallenden Pumpwelle eine schwache Weißlicht Signalwelle eingestrahlt, mit der die Gleichungen 3.8 und 3.9 erfüllt sind, so gibt das anwesende Signal die Impuls- und Frequenzbedingung vor.

Fundamentale	2. Harmonische	3. Harmonische
63 %	27%	10%

Tabelle 3.1: Leistungsverteilung

Dieser Vorgang wird im Weiteren als Seed bezeichnet [23]. Dies führt zu einer gerichteten Emission und zur kohärenten Verstärkung der Signalwelle. Eine effiziente Verstärkung um mehrere Größenordnungen kann nur bei korrekter Phasenanpassung im BBO-Kristall erreicht werden.

Durch geometrische Überlegungen kann aus dem Vektordiagramm in Abbildung 3.6 ein Ausdruck für den k-Vektor des Pumpphotons k_p gefunden werden.

$$k_p = k_s \cos(\phi) + \sqrt{k_i^2 - k_s^2 \sin^2 \phi} \quad (3.10)$$

Die Pumppulse sind außerordentlich polarisiert (e-polarisiert), so dass der Brechungsindex $n_e(\theta, w_p)$ vom Winkel θ zwischen der Richtung der Pumppulse und der optischen Achse des BBO-Kristalls abhängt, während der ordentliche Brechungsindex winkelnunabhängig ist [29].

$$\cos^2 \theta = \frac{n_0^2(w_p) n_e^2(w_p) - n_0^2(w_p)}{n_e^2(w_p) - n_0^2(w_p)} \quad (3.11)$$

Aus Energie- und Impulserhaltung folgt Gleichung 3.12 für den außerordentlichen Brechungsindex der Pumpwelle.

$$n_e(\theta, w_p) = \frac{k_p c}{w_p} \quad (3.12)$$

$$= \frac{c}{w_p} \cdot (k_s \cos(\phi) + \sqrt{k_i^2 - k_s^2 \sin^2 \phi}) \quad (3.13)$$

Setzt man den geometrischen Zusammenhang für k_p aus Gleichung 3.10 in Gleichung 3.12 ein, berechnet $n_0(w_p)$ und $n_e(w_p)$ über die Sellmeier-Gleichungen [23] und setzt $n_e(\theta, w_p)$ in Gleichung 3.11 ein, so erhält man den Phasenanpassungswinkel in Abhängigkeit von der Signalwellenlänge. Dieser Zusammenhang ist für den 3ω -NOPA und den 2ω -NOPA für verschiedene interne Winkel ϕ zwischen \vec{k}_p und \vec{k}_s in Abbildung 3.7 und Abbildung 3.8 dargestellt.

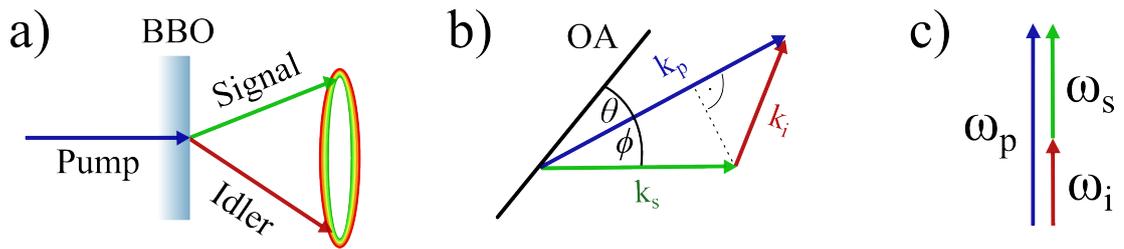


Abbildung 3.6: a) Fällt ein intensiver Pumpimpuls auf einen BBO-Kristall mit korrektem Phasenabstimmungswinkel, so kommt es auf Grund von Vakuumfluktuationen zur spontanen Superfluoreszenz. Der Pump zerfällt spontan in Signal und Idler. b) Bei Anwesenheit eines Seedpulses wird aus der spontanen Emission eine gerichtete. Dargestellt ist die Phasenabstimmungsbedingung für die Signalverstärkung in einem Vektordiagramm. θ gibt den Phasenabstimmungswinkel zwischen der optischen Achse des BBOs (OA) und der einfallenden Pumpwelle an, während ϕ den Winkel zwischen Pump und Signal angibt. c) Veranschaulichung der Frequenzbedingung von Pump, Signal und Idler.

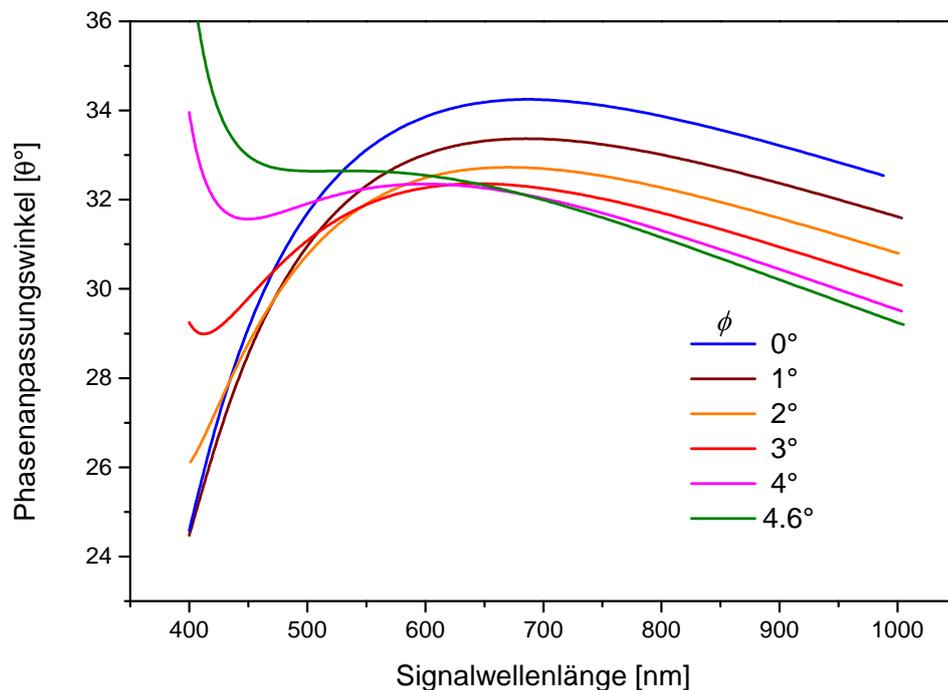


Abbildung 3.7: Phasenabstimmungsbedingung des 3ω -NOPA BBO III für verschiedene Winkel ϕ

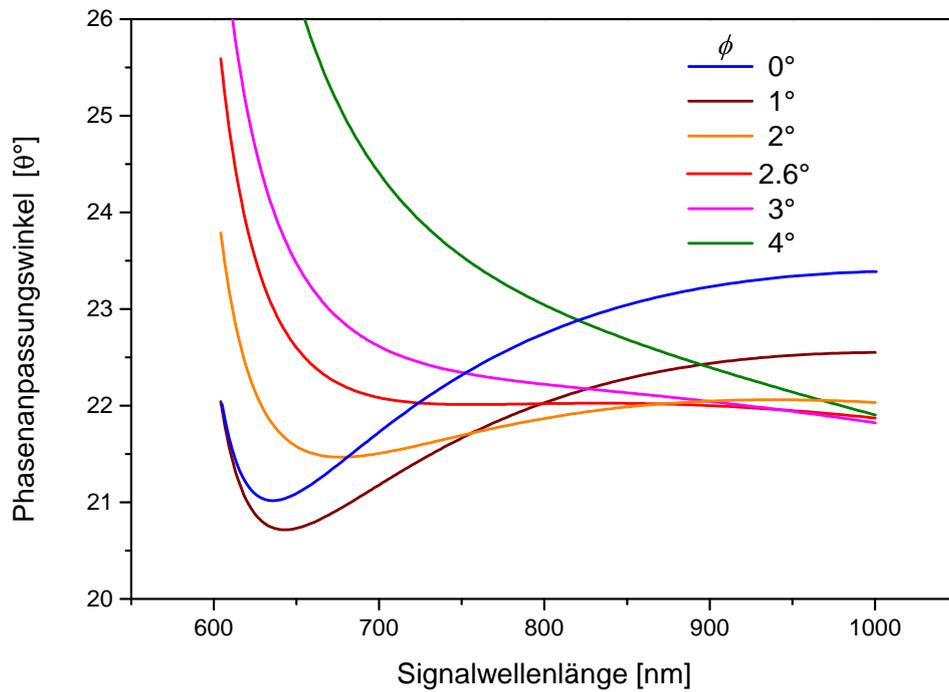


Abbildung 3.8: Phasenanpassungsbedingung des 2ω -NOPA BBO IV für verschiedene Winkel ϕ

Die blaue Kurve zeigt jeweils den kollinearen Konversionsfall (engl. OPA) für $\phi = 0$. Für den kollinearen Fall muss der Phasenanpassungswinkel θ am BBO verändert werden, um die Wellenlänge des Signals anzupassen. Das Ergebnis ist eine geringe Verstärkungsbandbreite und folglich zeitliche lange NOPA-Pulse. Für den 3ω -NOPA flacht die Phasenanpassung Kurve im Bereich zwischen 450nm - 700nm mit steigendem Winkel ϕ ab. Bei $\phi = 4.6^\circ$ und einem Phasenanpassungswinkel von $\phi = 32.5^\circ$ wird eine breitbandige Verstärkung des Signals im Wellenlängenbereich von 500nm bis 600nm erreicht. Die Verstärkungsbandbreite hängt in diesem Fall nicht mehr vom Phasenanpassungswinkel ab. Für den 2ω -NOPA wird das Verhalten bei $\phi = 2.6^\circ$ erreicht. Besonders breitbandig kann hier bei einem Phasenanpassungswinkel $\theta = 22.01^\circ$ verstärkt werden, da im Wellenlängenbereich zwischen 729nm und 913nm die Differenz im Phasenanpassungswinkel θ bei 0.02° beträgt. Da die spektralen Komponenten des Weißlichtes zeitlich versetzt sind, lässt sich die verstärkte Signalfrequenz über die Zeitverzögerung von Pumplicht zu WL einstellen. Die Bandbreite der Signalverstärkung kann direkt über Verkürzung oder Verlängerung des WL Chirps durch dispersive Elemente angepasst werden. Durch anschließende Kompensation des linearen Chirps durch einen Prismenkompressor lassen sich zeitlich ultrakurze NOPA-Pulse erzeugen [6].

3.2.2 Justage des Weißlichtes

Eine minimale Pulsleistung von $2.3\mu J$ wird zur Erzeugung von WL benötigt. Dazu werden die Pulse mit einer Linse ($L_3; f = 35mm$) in einem 4mm dicken Saphirkristall fokussiert. Für stabiles WL muss der Laserpuls auf die kürzeste Pulslänge von 260fs komprimiert werden. Außerdem ist sicherzustellen, dass der Laserpuls senkrecht auf das Saphir-Substrat trifft. Zur Überprüfung der Stabilität des WL wird dieses mit einem Spektrometer gemessen. Der erzeugte Weißlichtpuls wird mit einer Quarz Linse ($L_4; f = 35mm$) kollimiert. Der um einige Größenordnungen stärkere Laserpuls wird mit einem Kurzpassfilter (SP) bei 1000nm aus dem WL geblockt. Zum Seeden beider NOPAs wird der Weißlichtpuls mit einem 50/50 Strahlteiler aufgeteilt.

3.2.3 Justage des 2ω -NOPAs

Zum Pumpen der beiden NOPAs werden 70% der Gesamtlaserleistung benötigt, die mit einer Linse ($L_1; f = 500mm$) in den BBO I fokussiert werden. Dieser befindet sich 50mm vor dem Fokus und wird so positioniert, dass für die Erzeugung der zweiten Harmonischen eine Frequenzkonversionseffizienz von 27% erreicht wird, siehe Tabelle 3.1. Dazu muss der Phasenanpassungswinkel und die Intensität am BBO I optimiert werden. Wird der 2ω -NOPA ohne die Erzeugung der dritten Harmonischen betrieben, kann durch weitere Erhöhung der Intensität eine Konversionseffizienz von über 50% erreicht werden. Die zweite Harmonische wird mit der Linse ($L_1, f = 300mm$) kollimiert und mit Hilfe des DM II reflektiert. Der Pumpimpuls wird über eine opto-mechanische Verschiebebühne verzögert und mit einem sphärischen Spiegel ($M_1, f = 300m$) im BBO III unter einem externen Winkel von 5° zum WL Seed fokussiert. Zur groben Justage der zeitlichen Überlagerung von WL und Pump, werden die verbleibenden NIR-Laserpulse in beiden Strahlengängen verwendet. Die Verschiebebühne wird so eingestellt, dass zwischen beiden Pulsen SFG auftritt. Zur Justage des NOPA-Prozesses (DFG) wird der etwa 100 mal stärkere Laserpuls als Seed verwendet, dazu wird der Kurzpassfilter aus dem Strahlengang entfernt, und mit der zweiten Harmonischen räumlich überlagert. Der Winkel des BBO III wird so lange angepasst, bis mit dem Restlichtverstärker der infrarote Idlerpuls beobachtet werden kann. Im Normalbetrieb ist dieser Prozess unerwünscht, so dass der Kurzpassfilter wieder eingesetzt wird. Der Vorgang wird mit dem Weißlichtseed wiederholt, wozu Feineinstellungen an der zeitlichen und räumlichen Überlagerung, dem Phasenanpassungswinkel und dem externen Winkel zwischen WL und Pump erforderlich sind. Zusätzlich wird das Verhältnis der Intensitäten von Pump und WL für die zu verstärkenden Wellenlängen optimiert. Zur Bestimmung der Wellenlänge des verstärkten Signalpulses wird dieser in das Spektrometer eingekoppelt und der WL Hintergrund abgezogen. Eine Aufnahme des verstärkten Spektrums ist in Abbildung 3.9 gezeigt.

Die Abbildung zeigt das aufgenommene Differenzspektrum zwischen der Verstärkung des 2ω -NOPAs und des Weißlichthintergrundes bei einer Wellenlänge von 779nm. Die Messdaten wurden auf ihr Maximum normiert und mit einer Gaußglocke gefittet. Die spektrale Halbwertsbreite der Gaußkurve beträgt $(49.37 \pm 1.3)nm$. Mit dieser Bandbreite kann der Nopapuls mit einem Prismenkompressor auf minimal 17.6fs komprimiert werden.

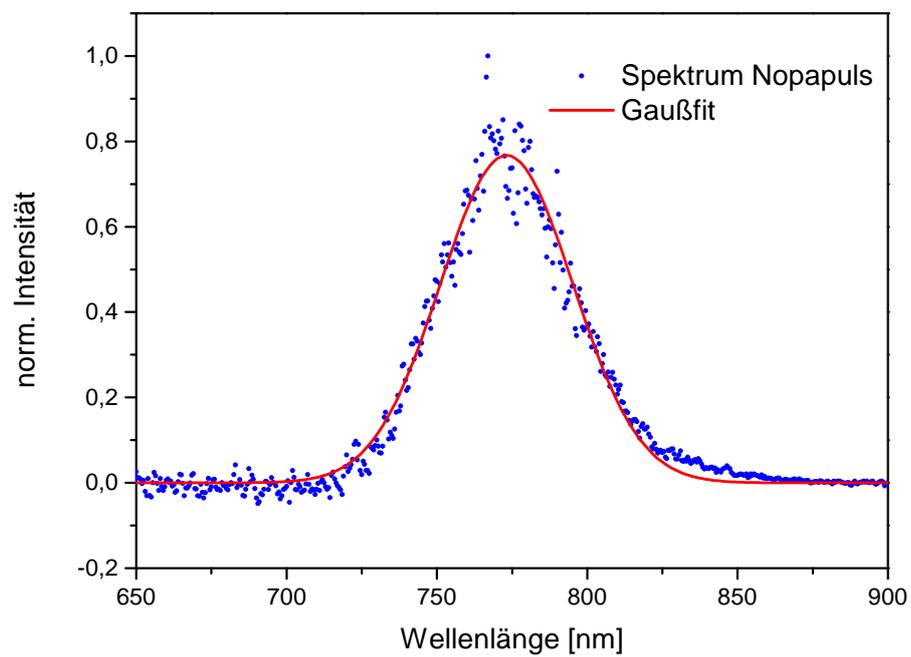
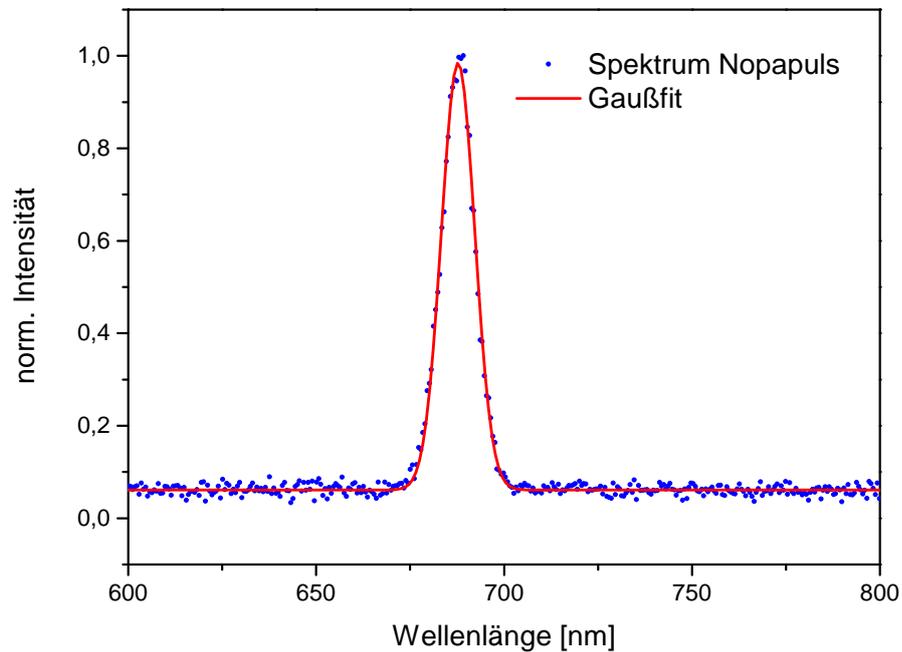


Abbildung 3.9: Spektrum des 2ω -NOPAs bei 779nm

3.2.4 Justage des 3ω -NOPAs

Wie in Abschnitt 3.2.3 beschrieben, werden 27% der Laserpulse in die zweite Harmonische konvertiert. Der BBO II befindet sich 10mm hinter dem Brennpunkt der Linse (L_1). Die maximale Konversionseffizienz der dritten Harmonischen beträgt 14%. Im Dualbetrieb wird der 3ω -NOPA mit etwa 10% gepumpt. Dazu muss der Phasenanpassungswinkel des BBO II optimiert werden und die Intensität im BBO gegebenenfalls erhöht werden. Am DM I wird die dritte Harmonische reflektiert und die zweite Harmonische und der NIR-Laserpuls transmittiert. Die im Reflexionsarm verbleibenden 2% der zweiten Harmonischen und der Fundamentalen werden mit jeder Reflexion an den speziell für 345nm beschichteten dielektrischen Spiegeln verringert. Der mit der Linse ($L_2, f = 300mm$) kollimierte Pumpimpuls wird über eine opto-mechanische Verschiebephase verzögert und mit einem sphärischen Spiegel ($M_2, f = 250mm$) unter einem externen Winkel von 7° zum WL Seed fokussiert. Für Voreinstellung der zeitlichen Überlagerung werden die NIR- Laserpulse in beiden Strahlarmen verwendet. Die Verschiebephase wird so eingestellt das zwischen beiden Pulsen SFG auftritt. Da die 345nm reflektierenden Spiegel den NIR-Puls transmittieren, werden diese dazu ausgetauscht. Zur Justage des NOPA-Prozesses (DFG) wird der etwa 100 mal stärkere NIR-Puls als Seed verwendet, dazu wird der Kurzpassfilter aus dem Strahlengang entfernt, und mit der dritten Harmonischen räumlich überlagert. Der Winkel des BBO IV wird so lange angepasst, bis der sehr intensive Idlerpuls der zweiten Harmonischen beobachtet werden kann. Im Normalbetrieb ist dieser Prozess unerwünscht, so dass der Kurzpassfilter wieder eingesetzt wird. Der Vorgang wird mit dem Weißlichtseed wiederholt, wozu Feineinstellungen an der zeitlichen und räumlichen Überlagerung sowie am Phasenanpassungswinkel und dem externen Winkel zwischen WL und Pump vorgenommen werden müssen. Zusätzlich wird das Verhältnis der Intensitäten von Pump zu WL für die zu verstärkenden Wellenlängen optimiert. Zur Bestimmung der Wellenlänge des verstärkten Signalpulses wird dieser in das Spektrometer eingekoppelt und der WL Hintergrund abgezogen. Eine Aufnahme des verstärkten Spektrums ist in Abbildung 3.10 gezeigt. Die Abbildung zeigt das aufgenommene Differenzspektrum zwischen der Verstärkung des 3ω -NOPAs und des Weißlichthintergrundes bei einer Wellenlänge von 687nm. Die Messdaten wurden auf ihr Maximum normiert und mit einer Gaußglocke gefittet. Die spektrale Halbwertsbreite der Gaußkurve beträgt $(10.48 \pm 0.05)nm$. Mit dem Zusammenhang aus Gleichung 3.4 lässt sich die minimale zeitliche Länge des NOPA-Pulses abschätzen. So lässt sich der Puls auf ein Minimum von 66.2 fs komprimieren. Entscheidend für die spektrale Breite des NOPA-Pulses ist der externe Winkel zwischen Pumplicht und WL, sowie die entsprechende Phasenanpassung des BBO-Kristalls.

Abbildung 3.10: Spektrum des 3ω -NOPAs bei 687nm

3.3 Pump-Probe-Spektroskopie

Um Einblicke in ultraschnelle Prozesse zu erhalten, verwendet man kurze Lichtpulse, mit Pulslängen im Bereich einiger 100 Femtosekunden. Die Grundidee der Pump-Probe-Spektroskopie ist es, mit einem kurzen, intensiven Laserpuls das zu untersuchende System anzuregen und mit einem zweiten gegenüber dem Pumpuls zeitlich verzögerten Probepuls die Antwort des Systems abzufragen. Durch Änderung der Ankunftszeit des Probepulses, z.B. durch Änderung der optischen Weglänge mit einer optomechanischen Verschiebebühne, kann die Systemantwort bei unterschiedlichen Pump-Probe-Verzögerungszeiten gemessen werden. Der Aufbau eines Pump-Probe-Experimentes ist in Abbildung 3.11 skizziert.

Mit Hilfe von nichtlinearen Frequenz-Konversions Prozessen, z.B. Summenfrequenzerzeugung (engl. SFG), Differenzfrequenzmischung (engl. DFM) und Weißlichterzeugung (engl. WLK) lassen sich Pump-Probe-Experimente in einem Wellenlängenbereich des Lichtes von infrarot bis ultraviolett durchführen. Der Aufbau eines Experimentes bestehend aus einem spektral durchstimmbaren Pumpuls und einem abfragenden Weißlichtpuls ist Gegenstand des Abschnittes 3.2.

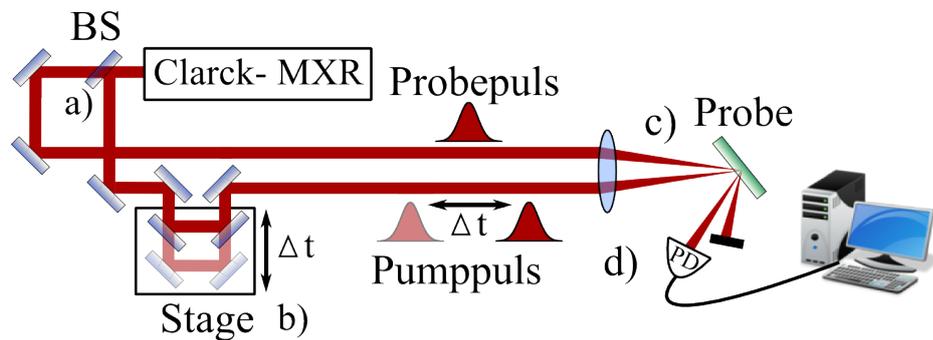


Abbildung 3.11: a) Der Laserpuls wird mit Hilfe eines Strahlteilers (BS) in einen starken Anregungspuls und einen schwachen Abfragepuls aufgeteilt. Die Verschiebestrecke (Stage) b) wird so eingestellt, dass der Pumppuls gegenüber dem Abfragepuls einen Zeitversatz Δt erhält. Mit Hilfe einer Linse c) werden beiden Strahlen auf die zu untersuchende Probe fokussiert. Die Reflexion des Probepulses wird mit Hilfe einer Photodiode detektiert, während die Reflexion des Pumppulses geblockt wird. Das Signal der Diode wird am Abschlusswiderstand einer schnellen Messkarte (PCI 5105) gemessen und mit Hilfe eines eigens erstellten Labviewprogrammes ausgewertet. Durch wiederholendes Messen der Änderung der Reflektivität in Abhängigkeit des Zeitversatzes Δt lassen sich Rückschlüsse auf die angeregte Dynamik ziehen.

4 Reflektivitätsmessungen an Nanometerschichtsystemen

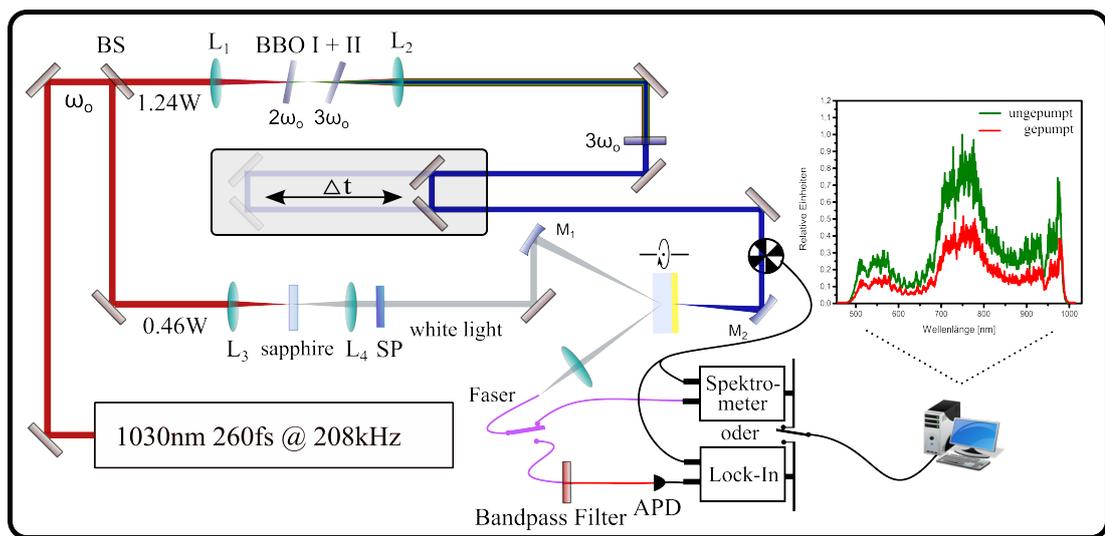


Abbildung 4.1: Dargestellt ist der optische Aufbau zur Messung der relativen Reflektivität.

Die in Kapitel 3.2 vorgestellte Versuchsanordnung ermöglicht Ultrakurzzeit Pump-Probe-Experimente im Wellenlängenbereich von 470 bis 1000nm. Untersuchungen von Mitscherling und Reppert [14] der Arbeitsgruppe „Ultraschnelle Dynamik Kondensierter Materie“ (UDKM) zeigen, dass Doppelschichten aus Azo-Polymeren und Poly-Allylamine Hydrochlorid Licht bei einer Wellenlänge von 365nm absorbieren. Als ersten Test des Systems werden Experimente an Azo-Polymeren reproduziert, die an einem $5kHz$ Lasersystem der Universität Potsdam durchgeführt wurden.

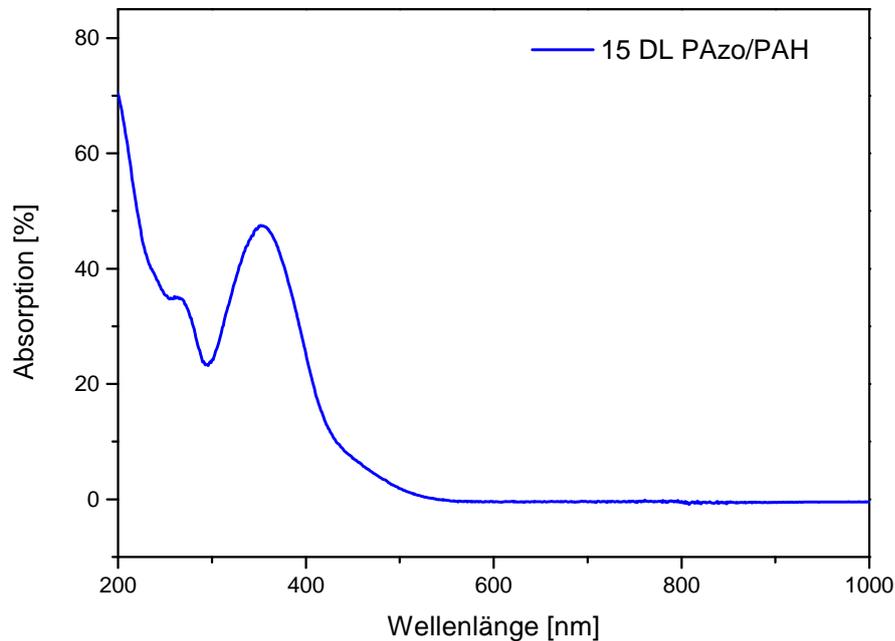


Abbildung 4.2: Absorptionsspektrum der Probe Q22. Die Probenstruktur setzt sich aus 15 DL PAZO/PAH auf Quarz Glassubstrat zusammen. Es ist ein Absorptionsmaximum bei 365nm zu sehen, dessen Anteil vom Azo-Polymer herrührt. Unterhalb von 250nm wird das eingestrahlte Licht vom Quarzsubstrat absorbiert. Das Lasersystem liefert unter Erzeugung der dritten Harmonischen Pumppulse mit einer Wellenlänge von 345nm, von denen 46.5 % durch den Azo-Transducer absorbiert werden.

Für die in dieser Arbeit verwendeten Transducer wurde ein Absorptionsspektrum aufgenommen. Die Abbildung 4.2 zeigt das Absorptionsspektrum einer 15-lagigen Doppelschicht bestehend aus PAzo Poly(1-4-(3-carboxy-4-hydroxyphenylazobenzenesulfonamido)-1,2-ethanediyl) und PAH Poly-Allylaminehydrochloride die mittels Rotationsbeschichtung auf einem Quarzglassubstrat abwechselnd aufgebracht werden. Das Absorptionsverhalten bei 365nm lässt sich nach Nägle[30][31], Lednev [32] und Tamai [13] dem $\pi\pi^*$ -Übergang eines Elektrons des Stickstoffatoms in ein antibindendes Orbital des Azobenzenmoleküls zuordnen. Der $\pi\pi^*$ -Übergang hat eine Isomerisation zu Folge, die in Kapitel 2 erläutert wird.

Für die Anregung der PAzo-Transducer muss der optische Aufbau modifiziert werden. Die Versuchsanordnung ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Hierzu wird die dritte Harmonische des 3ω -NOPA zum Anregen und das Weißlicht zum Abfragen der Probe verwendet.

In Folge des absorbierten UV-Pumplichtes wird eine Dynamik angeregt, die Auslöser eines kohärenten Schallpulses ist. Eine Auslenkung der Atome kann aber nur an den beiden Grenzflächen der PAzo-Schicht erfolgen, da sich die auf ein Atom wirkenden Kräfte innerhalb der Azo-Polymer Schicht kompensieren. Während eine komprimierende Schallwelle von der Grenzfläche Azo/Glas in das Glassubstrat propagiert, breitet sich ein expandierender Schallpuls von der Luft/Transducer Grenzfläche aus. Einfallendes Probelicht wird an der Schallwelle und dem Substrat reflektiert. Aus der Messung der Interferenz des reflektierten Probelichtes lassen sich Erkenntnisse über das Spektrum des Schallpulses gewinnen [33][34]. Es werden zwei Methoden zur Messung der Reflexionsänderung vorgestellt. Die gewonnenen Daten werden mit dem Model in Abschnitt 2.2 simuliert und dessen Anwendbarkeit auf viskoelastische Polymere überprüft.

4.1 Reflektivitätsmessung mit Spektrometer

Die bereits an einem 5kHz Ti:Sa Lasersystem etablierte Messmethode [35] arbeitet mit einem opto-mechanischen Modulator (Chopper) und einem Spektrometer. In dieser Arbeit soll gezeigt werden, dass die Versuchsanordnung ebenfalls für ein Lasersystem mit Wiederholraten 0.2 – 2 MHz ein gutes Signal-zu-Rausch Verhältnis zeigt. Der Chopper besteht aus einem rotierenden Metallblatt mit gleichmäßig verteilten Öffnungen, dessen Rotationsfrequenz zwischen 1 – 10⁴Hz angepasst werden kann. Die Auslesezeit des verwendeten Spektrometers der Firma Avantes limitiert die Chopperfrequenz auf einen maximalen Wert von 150Hz, zur Gewährleistung eines reproduzierbaren Experiments wurde eine Chopperfrequenz von 125Hz verwendet. Durch den Chopper werden 50% der Pumpulse phasenstabil zum Laser geblockt. Die an der zu untersuchenden Probe reflektierten Probepulse werden über eine Glasfaser in ein Spektrometer eingekoppelt. Aus der Messung zweier aufeinanderfolgender Spektren mit 125Hz bei gepumpten und ungepumpten Zuständen der Probe, lässt sich die angeregte Dynamik bestimmen. Die transiente Reflexionsänderung $\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R-R_0}{R_0}$ kann aus Abbildung 4.6 bestimmt werden. Die Messbarkeit dieser Änderung hängt vom Untergrundrauschen ab. Ein Maß für die Qualität eines Experiments ist das Signal-zu-Rausch Verhältnis (signal-to-noise ratio SNR).

$$SNR = \frac{\text{Nutzsinalamplitude}}{\text{Standardabweichung} \quad \text{Untergrund}} \quad (4.1)$$

$$= \frac{A_{\text{Signal}}}{\sigma_{UG}} \quad (4.2)$$

$$\sigma_{UG} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_n)^2}{n}} \quad (4.3)$$

Die Standardabweichung berechnet sich aus dem Mittelwert \bar{x} der Messgröße x_n . Zur Verbesserung des SNR wird die Änderung der Reflektivität bei einer Pump-Probe-Verzögerungszeit über bis zu 350 Spektren gemittelt. Durch n-faches Aufnehmen der Pump-Probe-Spektren verringert sich die Standardabweichung des Untergrundes um \sqrt{n} . Das SNR nimmt bei n-facher Messung mit $\frac{n}{\sqrt{n}} = \sqrt{n}$ zu.

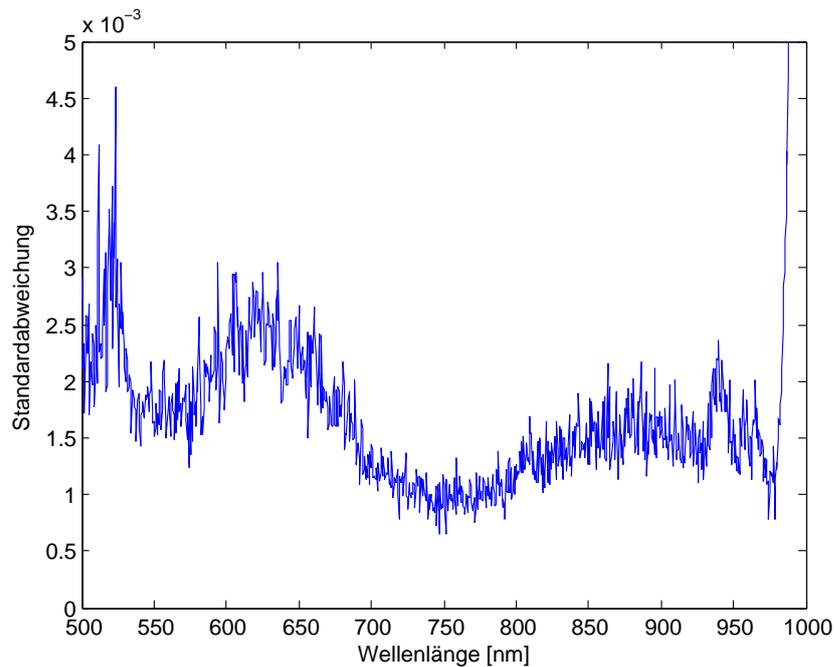


Abbildung 4.3: Darstellung der Standardabweichung von $\frac{\Delta R}{R_0}$ in Abhängigkeit der Probewellenlänge. Ermittelt wurde diese aus den Rohdaten 4.4 für Zeiten $t < 0$. Der Verlauf lässt sich mit Abbildung 3.5 verstehen. Mit steigender Anzahl an detektierten Photonen nimmt das SNR mit $\frac{1}{\sqrt{n}}$ ab.

Abbildung 4.3 zeigt die Standardabweichung des Signals $\frac{\Delta R}{R_0}$ in Abhängigkeit von der Probewellenlänge, die aus Messung 4.4 für $t < 0$ bestimmt wurde. Auf Grund der Intensitätsunterschiede des WL-Spektrums ist das SNR von der Probewellenlänge abhängig.

Die vom Transducer absorbierte mittlere Leistung bewirkt eine Degradation der Probe, so dass bei längeren Messzeiten eine Verringerung der Reflexionsänderung zu beobachten ist. Die Beschädigung des Transducer wird durch Rotation der Probe verringert, da die mittlere Laserleistung zeitlich verteilt wird.

Das Messsignal ist dann periodisch abhängig von der Homogenität der Probe und von der Änderung des Probewinkels. Um solche Einflüsse zu berücksichtigen, wird die Anzahl der Spektren so gewählt, dass über mehrere Umläufe gemittelt wird. Im Experiment wird eine Rotationsfrequenz von 7Hz und eine Integrationszeit von zwei Sekunde (250 gepumpte/ungepumpte Spektren) verwendet. Bei der Verwendung eines anderen Lasersystems muss die Rotationsgeschwindigkeit der Probe an die Laserwiederholrate angepasst werden. Der Abstand zweier Pumppulse Δx auf der Probe berechnet sich aus der Rotationsfrequenz f_{rot} , der Laserwiederholrate f_{rep} und dem Abstand r des Pumpfleckes zur Rotationsachse.

$$\Delta x = r \cdot \sin\left(\frac{2\pi f_{rot}}{f_{rep}}\right) \quad (4.4)$$

$$\Delta x = 2.4\mu m$$

Die Abbildung 4.4 zeigt die gemessene Reflexionsänderung in Abhängigkeit von der Pump-Probe-Verzögerungszeit τ des rotierenden Quarz Substrates. Das Substrat wurde mit einem 105nm dicken PAzo-Transducer beschichtet. Zum Zeitpunkt $t = 0$ ist die Änderung der relativen Reflektivität am stärksten. Für $t > 0$ ist eine Oszillation der Reflexionsänderung zu erkennen, deren Periodendauer mit der Wellenlänge zunimmt. Dieser Zusammenhang kann mit Hilfe von Brillouin-Rückstreuung erklärt werden [36][37].

Stimulierte Brillouin-Rückstreuung

Durch die Anregung unserer Probe mit einem Femtosekunden Laserpuls wird ein bipolarer Schallpuls erzeugt, der in das Quarzsubstrat propagiert. Der Nachweis erfolgt mit Hilfe von stimulierter Brillouin-Rückstreuung [38][33]. Abbildung 4.5 zeigt die verwendete Strahlgeometrie für das Quarz Substrat mit Azo-Polymer. Der Probepuls fällt unter einem externen Winkel α auf die Rückseite des Quarzsubstrates ein. Unter dem gleichen Winkel wird ein Teil des Probepulses reflektiert. Für alle nachfolgenden Experimente wird die Reflexion des Probepulses an der Substratoberfläche geblockt. Auf Grund des Brechungsindexverhältnisses von Luft zu Quarz wird der Probestrahl zum Lot hin gebrochen und trifft unter dem internen Winkel β auf den Transducer. Die Intensität des reflektierten Probelichtes am Ort des Detektors für ungepumpte Zustände der Probe ist durch die Reflexion r_0 am Substrat und Transducer gegeben.

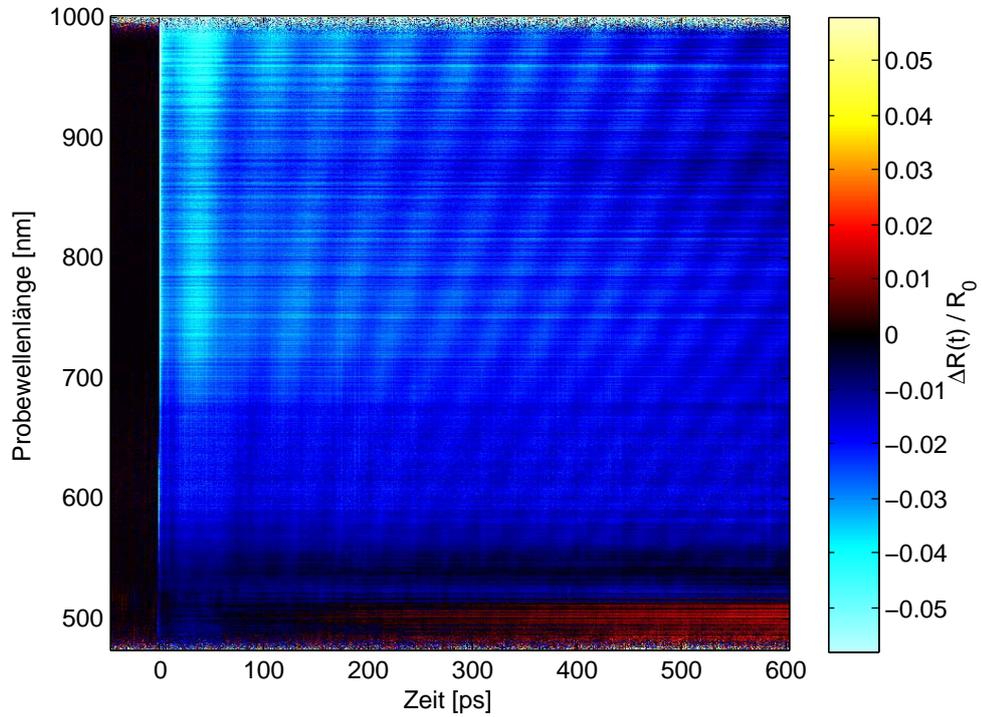


Abbildung 4.4: Messdaten der relativen Reflektivitätsänderung von 20 DL (PAzo/PAH) auf Quarz Substrat bei einer Pumpwellenlänge $\lambda_{pump} = 345\text{nm}$ und einer absorbierten Pumpfluenz von $1 \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$.

Im Folgenden wird dieser Beitrag als statische Reflexion bezeichnet. Für gepumpte Zustände tritt eine Änderung der statischen Reflexion $|r_0 + r_e|$ auf, die aus der Anregung des elektronischen Systems r_e herrührt. Die Reflexion des Probelichtes an der Schallwelle wird mit dem Reflexionskoeffizienten r_p berücksichtigt und als transiente Reflexion bezeichnet. Im Experiment wird abwechselnd die gepumpte und ungepumpte Intensität des reflektierten Probelichtes ermittelt. Die Änderung der relativen Intensität ΔI wird mit der Gleichung 4.6 berechnet.

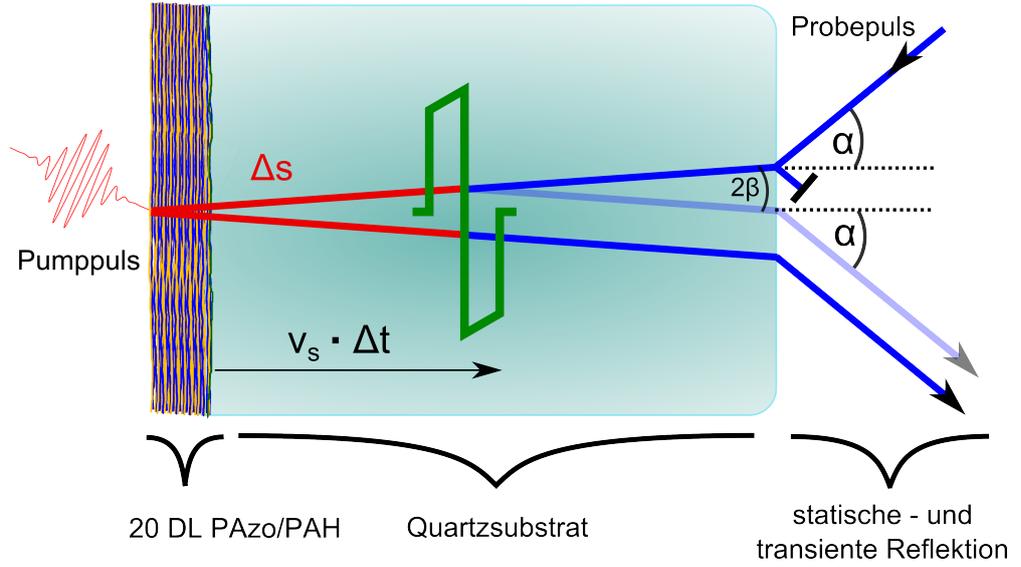


Abbildung 4.5: Brillouin-Rückstreuung an propagierender Schallwelle. Der optische Wegunterschied zwischen statischer und transienter Reflexion ist rot markiert. Durch die Propagation des Schallpulses vergrößert sich der optische Wegunterschied für größere Anrege-Abfrage-Verzögerungszeiten t . Die relative Phase der interferierenden Reflexionen ist von der Anrege-Abfrage-Verzögerung abhängig.

$$I_u = |r_0|^2 E^2 \quad (4.5)$$

$$I_p = |r_0 + r_e + r_p|^2 E^2 \quad (4.6)$$

$$\Delta I = \frac{I_p - I_u}{I_u} \quad (4.7)$$

$$= \frac{|r_0 + r_e + r_p|^2 E^2 - |r_0|^2 E^2}{|r_0|^2 E^2} \quad (4.8)$$

$$\approx \frac{|r_0 + r_e|^2 + 2|r_p||r_0 + r_e| \cos(\omega_p \tau) - |r_0|^2}{|r_0|^2} \quad (4.9)$$

Für die Reflexionsänderung an der Schallwelle gilt $r_p \ll 1$, so dass der Term r_p^2 vernachlässigt werden kann. Die Änderung der Intensität hängt vom Interferenzterm ab. Durch die Propagation der Schallwelle im Substrat mit der Schallgeschwindigkeit v_s verringert sich für größere Pump-Probe-Verzögerungszeiten τ die optische Weglänge Δs der transienten Reflexion des Probelichtes. Dies hat eine Änderung der Phasendifferenz zur Folge, deren Zeitabhängigkeit durch Gleichung 4.10 gegeben ist [39].

$$\Delta\phi = w_p \cdot \tau = \frac{4\pi n v_s \cos\beta}{\lambda_{pr}} \cdot \tau \quad (4.10)$$

In Gleichung 4.10 ist β der interne Einfallswinkel relativ zur Oberflächennormalen, λ_{pr} die verwendete Probewellenlänge, n der Realteil des Brechungsindex des Mediums und v_s die longitudinale Schallgeschwindigkeit des Schallpulses im Substrat. Als Ergebnis oszilliert die gemessene Intensität in Abhängigkeit der Pump-Probe-Verzögerungszeit τ . Dieser Zusammenhang wird mit der stimulierten Brillouin-Rückstreuung verständlich. Als Folge der Streuung von Licht an einem Phonon mit dem Wellenvektor k_p ändert sich der Wellenvektor des Lichtes von $+k_L$ zu $-k_L$.

$$k_p = 2k_L = \frac{4\pi n}{\lambda_{pr}} \cos\beta \quad (4.11)$$

Auf Grund des verwendeten Transducers erwartet man Phononen nahe dem Zentrum der Brillouin-Zone, die gemäß Gleichung 2.14 die Dispersionsrelation von akustischen Phononen aufweisen. Mit Gleichung 4.12 lässt sich aus den gewonnenen Daten die Schallgeschwindigkeit des Substrates berechnen [40].

$$v_s = \frac{w_p}{k_p} = \frac{w_p \lambda_{pr}}{4\pi n \cos\beta} \quad (4.12)$$

Die Frequenz der Oszillation lässt sich aus Gleichung 4.12 durch Umstellen nach w_p und der Beziehung $\nu = 2\pi\omega$ berechnen.

$$\nu = \frac{2v_s n \cos(\beta)}{\lambda_{pr}} \quad (4.13)$$

Auswertung der Amplitude der Brillouin-Oszillation

Die Intensitätsänderung in Gleichung 4.9 resultiert aus der Anregung des elektronischen Systems sowie aus der Propagation der Schallwelle. Beide Prozesse laufen auf unterschiedlichen Zeitskalen ab. Durch die Filterung der Messdaten 4.4 mit einem Hochpassfilter $H(\Delta I)$ und Tiefpass $T(\Delta I)$ können beide Prozesse getrennt voneinander untersucht werden. Als Ergebnis der Filterung mit einem Hochpass erhält man den oszillierenden Ausdruck H , und somit die Dynamik der angeregten Schallwelle. Durch die Filterung mit einem Tiefpass verschwindet der oszillierende Anteil und man erhält den Beitrag der Elektronen aus Gleichung 4.15. Unter der Annahme, dass die Phononamplitude proportional zum Reflexionskoeffizienten des Schallpulses r_p ist, kann mit Hilfe von Gleichung 4.17 die Amplitude des streuenden Phonons ermittelt werden.

$$H = \frac{|r_0 + r_e||r_p| \cos(\omega_p \tau)}{|r_0| |r_0|} \quad (4.14)$$

$$T + 1 = \frac{|r_0 + r_e|^2 - |r_0|^2}{|r_0|^2} + \frac{|r_0|^2}{|r_0|^2} \quad (4.15)$$

$$A(\tau) = \frac{H}{\sqrt{T + 1}} \quad (4.16)$$

$$= \frac{|r_p| \cos(\omega_p \tau)}{|r_0|} \quad (4.17)$$

Das Ergebnis unter Verwendung des Zusammenhanges 4.16 ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Die Isolierung der Brillouin-Oszillation aus den Messdaten wird benötigt, um die Frequenzabhängigkeit der Oszillationsamplitude zu ermitteln. Durch die Anwendung einer Fourier-Transformation auf 4.16 zu jeder Wellenlänge erhält man schließlich das Phonon Spektrum. Abbildung 4.7 zeigt das ermittelte Phonon Spektrum. Die Kurve zeigt einen Verlauf von 15GHz bei 980nm bis 27GHz bei 550nm. Die Amplitude der besetzten Phonon-Moden nimmt mit steigender Frequenz stark ab. Dies lässt sich mit dem besetzten Phonon Spektrum und einer Wellenvektor abhängigen Dämpfung erklären. Für Phononen mit Frequenzen im Bereich von 20 – 100GHz kann bei einer Temperatur von 300K eine quadratische Abhängigkeit der Dämpfung Γ vom Wellenvektor k angenommen werden, es gilt $\Gamma \propto k^2$ [41]. Die Abschwächung der kohärenten Phononen resultiert aus der Streuung an strukturellen Defekten (engl. TAR) sowie aus der anharmonischen Wechselwirkung mit thermischen Phononen, beschrieben durch Akhiezer [42]. Die Reproduktion der Phononenspektren mit Hilfe von Simulationen ist Gegenstand des Kapitels 4.3.

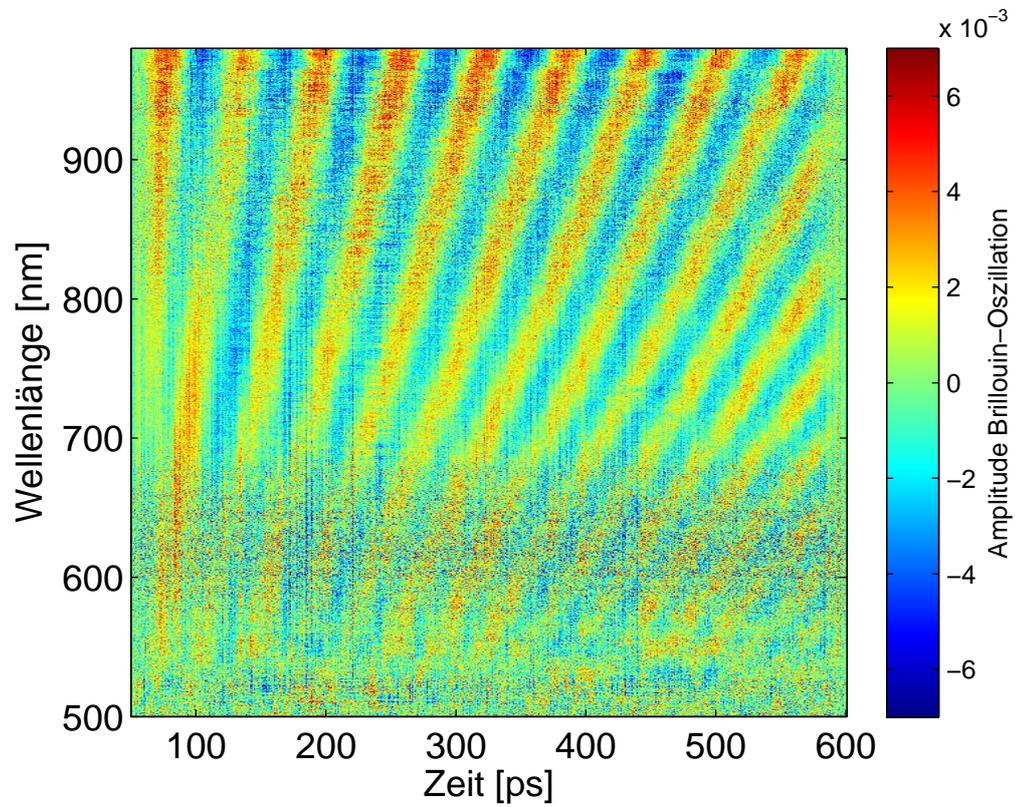


Abbildung 4.6: Die Daten der Messung 4.4 wurden mit Zusammenhang 4.16 analysiert. Dabei wurden die Daten über 200 nächste Nachbarn geglättet und dargestellt. Die Oszillationsamplitude ist nun unabhängig von der Probeintensität und lässt damit eine Analyse des besetzten Phononenspektrums zu.

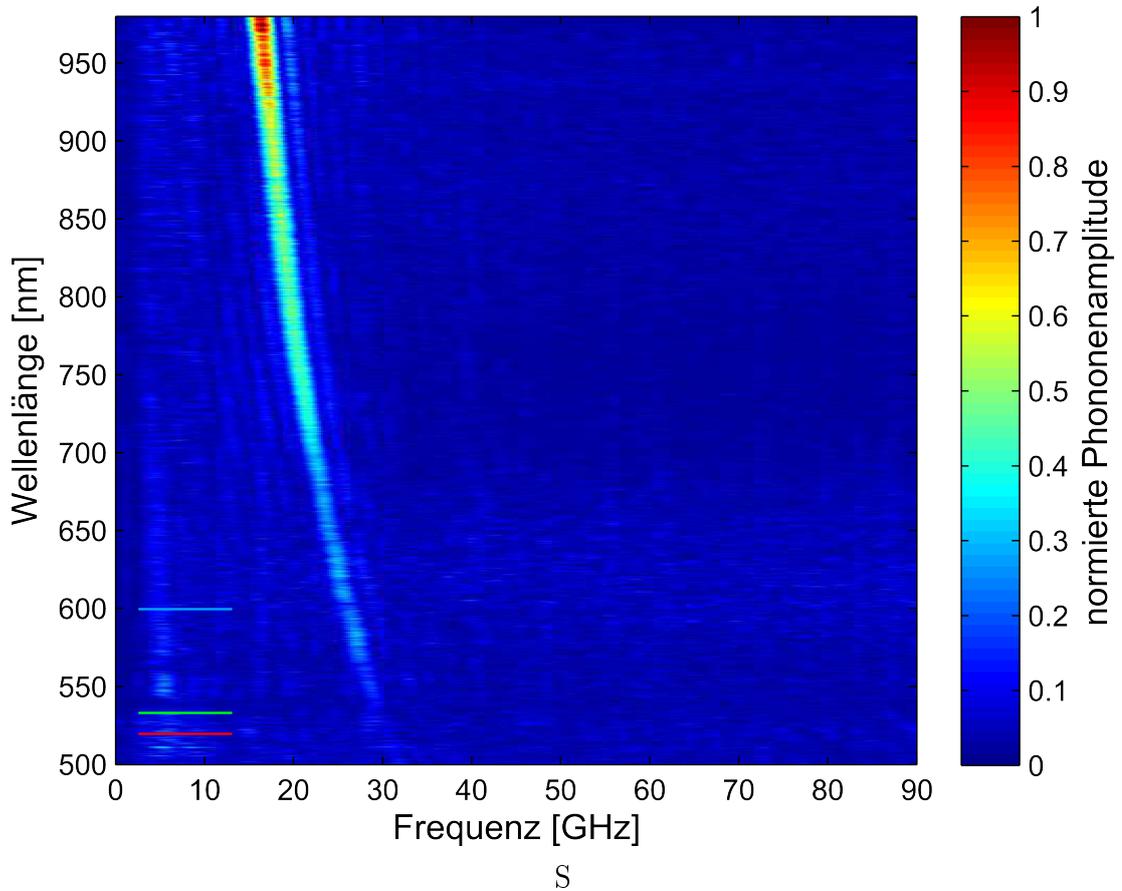


Abbildung 4.7: Phonon Spektrum erzeugt durch einen PAzo-Transducer, 20 DL (PAzo/PAH). Der Transducer wurde mit einer Pumpwellenlänge von $\lambda_{pump} = 345\text{nm}$ und einer Fluenz von $1\frac{\text{mJ}}{\text{cm}^2}$ angeregt. Das angeregte Schallspektrum ist von der Schichtdicke des Transducers sowie dessen akustischer Impedanzanpassung abhängig. Die blaue, grüne und rote Linien zeigt die Probewellenlängen, die ebenfalls mit dem Lock-In Verfahren gemessen wurden.

4.2 Reflektivitätsmessungen mit Lock-In Verstärker

In diesem Abschnitt wird zur Messung der relativen Änderung der Reflektivität ein Aufbau aus Lawinenphotodiode (APD), Chopper und Lock-In Verstärker beschrieben. Abbildung 4.1 skizziert den optischen Aufbau. Die Verwendung einer APD in Kombination mit einem Lock-In Verstärker limitiert die spektrale Bandbreite des Probepulses im Experiment. Der Aufbau kann so modifiziert werden, dass als Probepuls die Erste bis Dritte Harmonische des Femtosekundenlasers zur Verfügung stehen. Des Weiteren kann mittels geeigneter optischer Filter (Bandpassfilter) mit einer Bandbreite von 10nm der gefilterte Anteil des Weißlichtspektrums als Probepuls verwendet werden. Um eine Verschlechterung der Zeitauflösung im Pump-Probe-Experiment zu vermeiden, wird der Bandpassfilter im reflektierten Strahl der zu untersuchenden Probe positioniert. Der Probepuls wird mit einer Linse auf eine APD fokussiert und erzeugt dabei freie Ladungsträger innerhalb der Raumladungszone. Der Multiplikationsfaktor beträgt unterhalb der Durchbruchspannung $M = 100 - 500$ [43]. Durch den hohen Verstärkungsgrad des Probesignals wird nur eine geringe Probeintensität benötigt, was den Einsatz von sehr schmalbandigen Filtern zur Auswahl des Probepulses erlaubt. Das durch den Probepuls erzeugte elektrische Signal fällt innerhalb von 100ns auf seinen Ausgangswert zurück, so dass bei einer Wiederholrate von 200kHz jeder Probepuls aufgelöst werden kann. Das gepulste elektronische Signal wird dem Lock-In-Verstärker übergeben. Das zu messende Eingangssignal wird durch einen Chopper mit einer phasenstabilen Referenzfrequenz moduliert. Das Referenzsignal des Choppers wird ebenfalls an den Lock-In-Verstärker übergeben und intern mit dem APD-Signal multipliziert. Der Lock-In-Verstärker gibt eine Spannung aus, die proportional zur Frequenz und Phase der beiden übergebenen Signale ist. Liegt das zu messende Signal innerhalb des Bandpassfilters des Lock-In Verstärkers und weist eine konstante Phase zum Referenzsignal auf, so wird es verstärkt und vom Lock-In ausgegeben. Signale, die außerhalb des Bandpasses liegen, tragen nicht zum Messsignal bei. Störsignale, die jedoch innerhalb des Frequenzbandes des Lock-In Verstärkers liegen, führen zu einer Schwebung des Ausgangssignals. Die Bandbreite des Bandpasses kann dabei über die Integrationszeit eines variablen RC-Gliedes am Verstärker angepasst werden, sie verhält sich umgekehrt proportional zur Integrationszeit und filtert Störsignale. Als Kompromiss aus Bandbreite und Messzeit wurde eine Integrationszeit von 0.3s bzw. 1s gewählt, deren Wahl unter anderem von der verwendeten Chopperfrequenz abhängt. Als Probepuls wird Weißlicht verwendet, das mit einem Bandpassfilter (BP) spektral beschnitten wird. Für Messungen standen zwei BP mit einer Bandbreite von 10nm bei den Zentralwellenlängen 600nm und 530nm zur Verfügung. Durch Drehung des Filters in Bezug auf den einfallenden Weißlichtstrahl kann die Zentralwellenlänge angepasst werden.

Die gewählten Probewellenlängen liegen in dem Bereich der Spektrometermessung 4.6, für die das $SNR \approx 1$ entspricht. Die Abbildung 4.8 zeigt die ermittelten Messergebnisse für Probepulse mit den Wellenlängen 600nm, 530nm und 515nm. Die Kurven weisen Oszillationen in der Reflexionsänderung auf, deren Amplitude jedoch unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Der Amplitudenunterschied der Oszillationen und die Reflexionsänderung bei $t = 0$ lässt sich mit dem angeregten Phonon Spektrum verstehen. Mit der im vorhergehenden Abschnitt eingeführten Gleichung 4.17 wird die Amplitude der Brillouin-Oszillation analysiert. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.9 dargestellt.

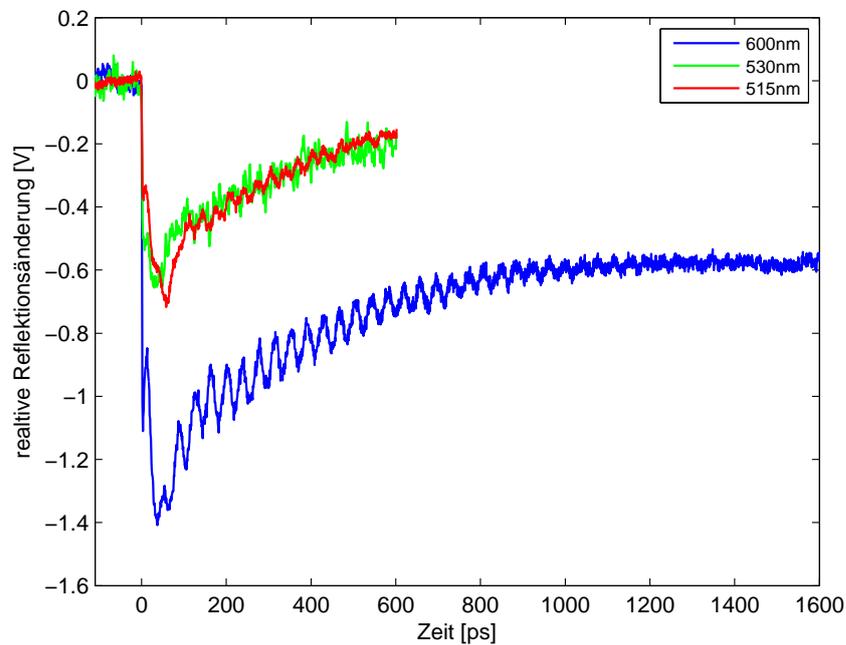


Abbildung 4.8: Lock-In Messung der Probe PAzo6 bei verschiedene Probewellenlängen.

Die normierten Phononamplituden der Abbildung 4.10 sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Wird berücksichtigt, dass die Dämpfung der kohärenten Phononen mit k^2 zunimmt, erhält man die korrigierten Phononamplituden.

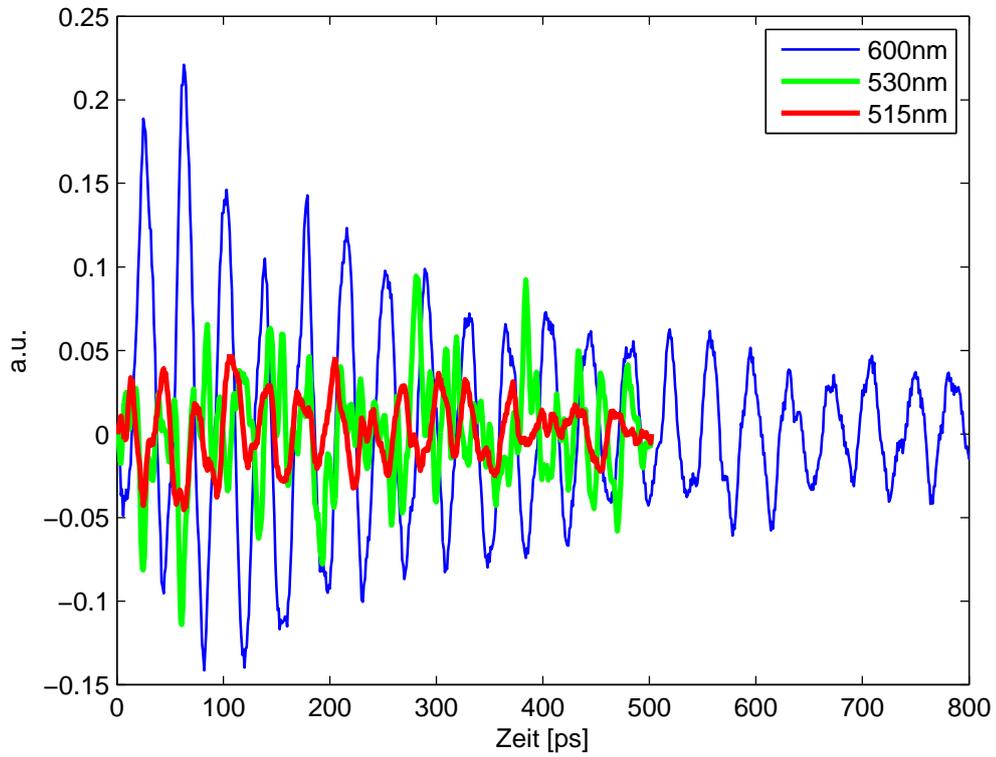


Abbildung 4.9: Amplitude der Brillouin-Oszillation für verschiedene Probewellenlängen. Die Messung bei 600nm zeigt eine Dämpfung der Amplitude mit der Zeit.

Wellenlänge	600nm	530nm	515nm
norm. Phononamplitude	1.0	0.1778	0.2205
k^2 · norm. Phononamplitude	1.0	0.2284	0.2977

Tabelle 4.1: Phononamplitude der Lock-In Messung

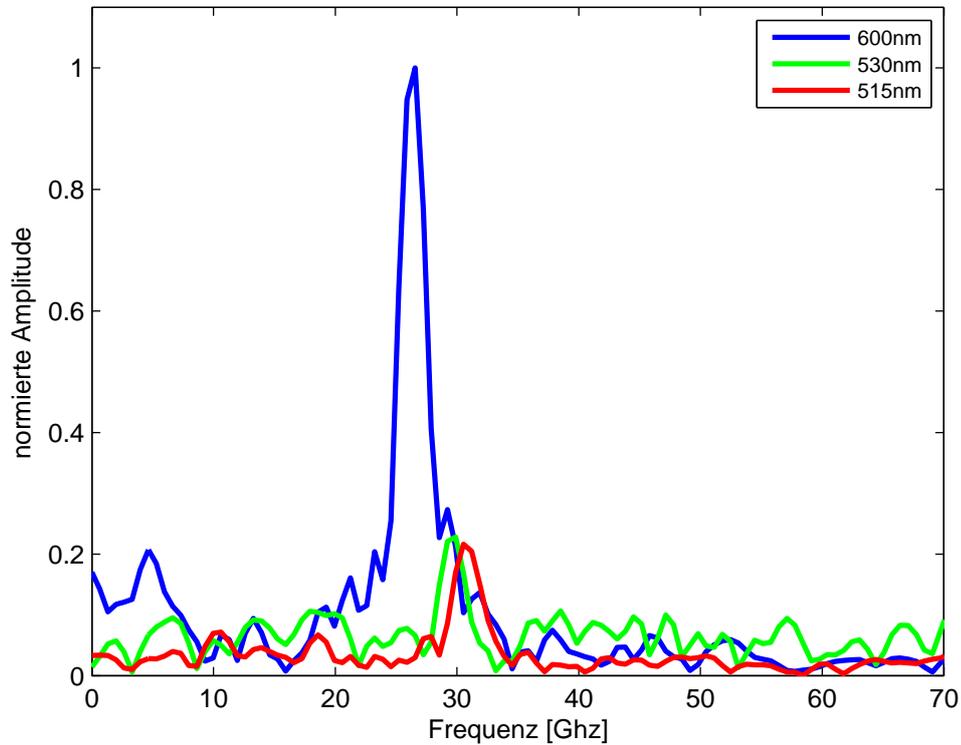


Abbildung 4.10: Durch die Fourier-Transformation der Daten in Abbildung 4.9 lässt sich die Amplitude der detektierten Phononen bestimmen. Durch die Anpassung der einzelnen Maxima mit einer Gaußkurve und anschließender Integration dieser erhält man die Phononamplitude für die jeweilige Probewellenlänge.

4.3 Auswertung Phonon Spektrum

In diesem Abschnitt soll die Anwendbarkeit des Modells der linearen Kette auf viskoelastische Polymere überprüft werden. Dazu werden Schallprofile simuliert, die mit den Spektrometer Daten verglichen werden. Auf den Vergleich der Lock-In Daten mit der Simulation wird verzichtet, da die Datendichte zu gering ist. Die Spektrometer-Daten werden mit Gleichung 4.16 analysiert. Die Amplituden der experimentellen Phonon Spektren erhält man durch die Fourier-Transformation der analysierten Daten. Für den theoretischen Hintergrund der Simulationen und die Ermittlung der Phonon Spektren sei auf Kapitel 2 verwiesen. Die für die Simulationen relevanten Parameter sind in Tabelle 4.2 wiederzufinden.

Parameter	Werte
<i>Probewinkel</i>	47°
d_{azo}	110nm bzw. 65nm
v_s	6.143 $\frac{nm}{ps}$
v_t	3.0 $\frac{nm}{ps}$
ρ_{PAzo}	1 $\frac{g}{cm^3}$
ρ_{SiO_2}	2.2 $\frac{g}{cm^3}$
ζ	370nm

Tabelle 4.2: Parameter der Simulationen

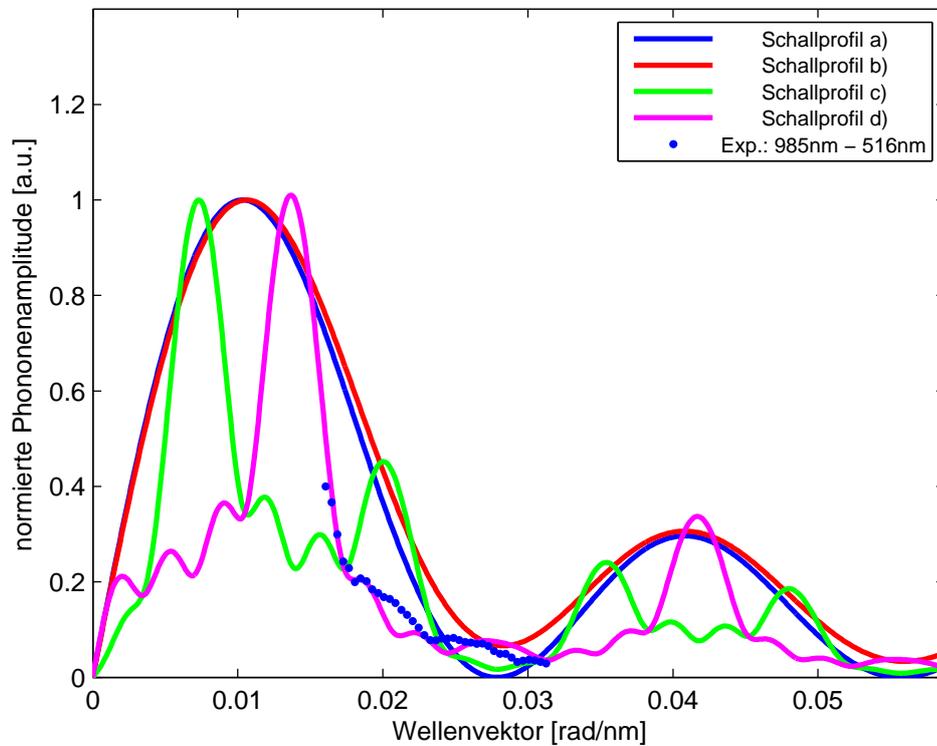


Abbildung 4.11: Vergleich der experimentellen Spektromer-Daten mit der Simulation einer 110nm dicken Azo-Polymer Schicht auf Quarz Substrat. Der Vergleich erfolgt mit den verschiedenen Schallprofilen aus Abbildung 2.4

Auf Grund der Anzahl der Polymerdoppellagen und aus Messungen mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM) ist bekannt, dass die Schichtdicke der untersuchten Probe 110nm beträgt. Abbildung 4.11 zeigt die dazugehörige Simulation. Eine Übereinstimmung zeigt nur Schallprofil d) aus Abbildung 2.4. Die physikalischen Voraussetzungen für ein solches Schallprofil erfordern, dass die reflektierte Schallwelle an beiden Grenzflächen des Transducers einen Phasensprung von π erhält. Das Azo-Polymer müsste also eine höhere akustische Impedanz aufweisen als das verwendete Glassubstrat, die Literaturwerte für Schallgeschwindigkeiten und Dichten lassen einen anderen Schluss zu. Als mögliche Ursache für dieses Verhalten kommt die monomolekulare Verbindungsschicht zwischen Azo-Polymer und Quarz Substrat aus PEI (Polyethylenimin) in Frage. Das PEI könnte auf Grund seiner netzartigen Struktur und der geringen akustischen Impedanz einen Teil des Schallpulses mit einem Phasensprung von π reflektieren. Und damit das Schallprofil erzeugen, dass die unter d) Abbildung 2.4 gezeigte Form aufweist.

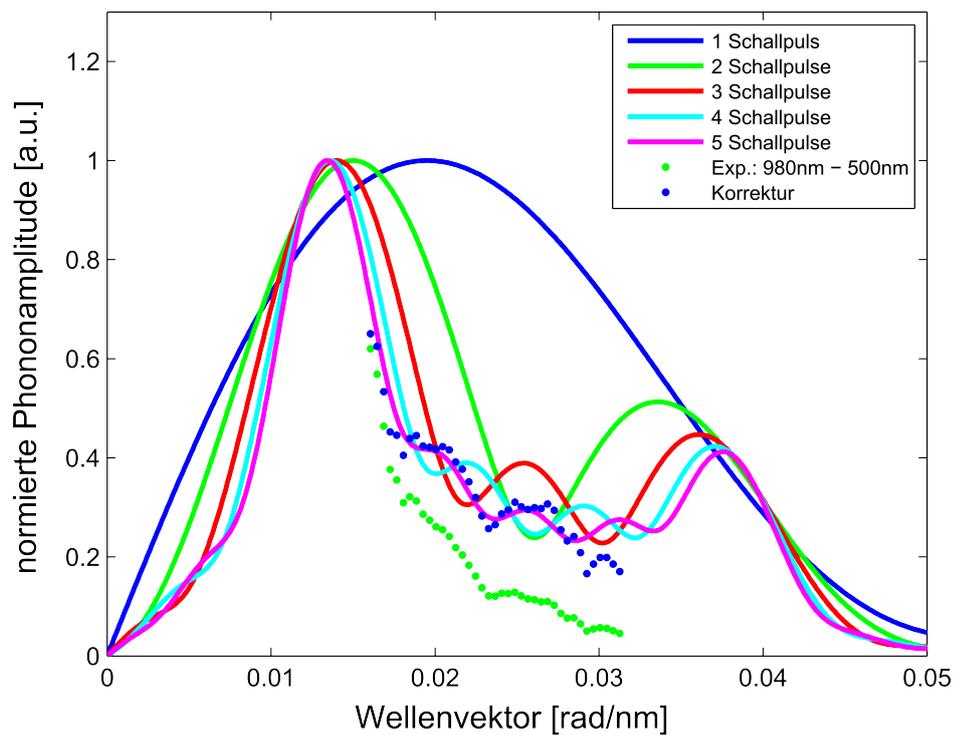


Abbildung 4.12: Vergleich der experimentellen Spektrometer-Daten mit der Simulation des Schallprofils. Es wird gezeigt wie sich das Phonon Spektrum mit zunehmender Anzahl an Schallpulsen verändert. Die Wiederholung von 5 Schallpulsen entspricht dem Schallprofil c) aus 2.4. Mit der Korrektur der Messdaten wird die k^2 -Abhängigkeit der Dämpfung berücksichtigt.

Dem entgegen steht die Degradation des Azo-Polymers. Auf Grund der tiefen Schmelztemperatur von 69°C reicht die eingestrahlte mittlere Pumpleistung aus, um das Polymer aufzuschmelzen bzw. zu sublimieren. Dies ist besonders bei statischen Messungen der Fall, tritt aber auch dann auf, wenn die Probe während der Messung rotiert. Solche Effekte bewirken eine Abnahme der Transducer-Schichtdicke mit steigender Messzeit. Eine nachträgliche Messung der Schichtdicke mit dem AFM ergibt, dass die Schichtdicke auf 65nm degradiert ist. Abbildung 4.12 zeigt das Phonon Spektrum für eine 65nm dicke Azo-Polymer Schicht. Dargestellt ist die Veränderung des Schallprofils $c)$ von Abbildung 2.4 durch mehrfache Reflexion des Schallpulses am Quarz Substrat. Durch Interferenz der Phononen bilden sich zwei Maxima aus. Während das simulierte Phonon Spektrum für kleine k -Vektoren mit dem Experiment übereinstimmt, zeigen sich für größere Wellenvektoren immer größere Abweichung.

Die zeitabhängige Analyse der Lock-In Daten zeigt, dass die Dämpfung der Phononen nicht vernachlässigt werden kann. Es muss berücksichtigt werden, dass mit steigendem k -Vektor auch die Dämpfung zunimmt. Dazu wird ein Zeitintervall innerhalb des Messfensters festgelegt und dessen Frequenzanteile ermittelt. Das Fenster wird nun so lange verschoben, bis das gesamte Messintervall durchlaufen ist. Mit der gefensterter Fourier-Transformation wird die Dämpfung der Phononen analysiert. Abbildung 4.13 zeigt die zeitabhängige Dämpfung von Phononen mit einer Frequenz von 27GHz . Durch einen exponentielle Fit erhält man die Lebensdauer, diese beträgt $416\text{ps} \pm 20\text{ps}$. Dabei muss berücksichtigt werden, dass durch die Frequenz- und Winkelaufösung des Probepulses die gemessene Phononamplitude einer Schwebung unterliegt. Daraus folgt eine zu klein bestimmte Lebensdauer. Für die Bestimmung der Lebensdauern von Phononen wird daher ein paralleler Probestrahl sowie eine hohe spektrale Auflösung benötigt.

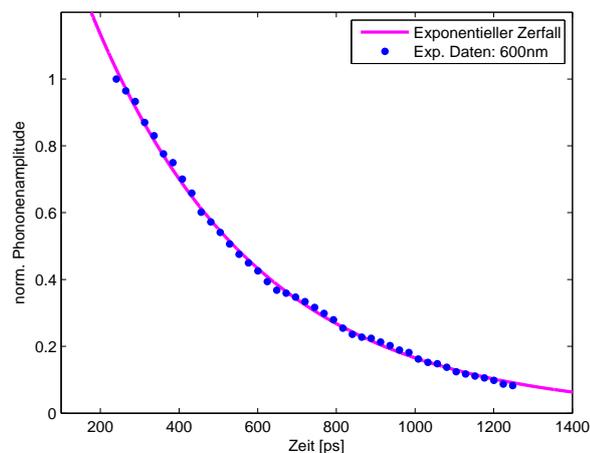


Abbildung 4.13: Zerfall eines akustischen Phonons mit einer Frequenz von 27GHz

5 Zusammenfassung und Ausblick

Mit der vorliegenden Diplomarbeit wurde ein flexibles optisches Pump-Probe-Experiment an einem Faserlasersystem bei einer Wiederholrate von 200kHz aufgebaut. Zudem wurde das Lasersystem bezüglich wichtiger Eigenschaften wie Spektrum, Pulsleistung und Pulsdauer charakterisiert. Anschließend wurden zwei optisch parametrische Verstärker in nichtkollinear Geometrie aufgebaut. Diese liefern Laserpulse in einem Wellenlängenbereich zwischen 470nm und 1000nm bei Pulsenergien von bis zu 100nJ. Die beiden NOPAs sind dabei unabhängig voneinander in der Wellenlänge durchstimmbar.

Für optische Pump-Probe-Experimente an Nanometerschichtsystemen wurden zwei experimentelle Aufbauten realisiert. Das Messverfahren mit dem Lock-In Verstärker zeichnet sich durch schnelle Datenerfassung und ein hervorragendes Signal-zu-Rausch Verhältnis aus. Für Messungen mit einem spektral breiten Probepuls wird hingegen ein Spektrometernaufbau verwendet. Die Pump-Probe-Experimente mit dem molekularen Schalter-Polymer Azobenzen zeigen, dass durch Anregung, mit der dritten Harmonischen des Lasers, kohärente Schallpulse erzeugt werden. Für den sichtbaren Bereich des Probelichtes konnten die experimentell ermittelten Phononenspektren, unter der Berücksichtigung einer k^2 -Abhängigkeit der Dämpfung, reproduziert werden. Die Übereinstimmung zeigt, dass durch die akustische Fehlanpassung zwischen Azo-Polymer und Quarz Substrat die erzeugten Schallpulse mehrfach am Substrat reflektiert werden und anschließend in das Substrat propagieren. Der Abstand der einzelnen Pulssequenzen kann durch eine transparente Polymer-Deckschicht mit der gleichen Schallgeschwindigkeit aus PSS/PAH Doppellagen angepasst werden. Die Simulationen in Abbildung 5.1 zeigen, dass das angeregte Phononenspektrum von der Dicke der Polymer-Deckschicht abhängt. Dies ermöglicht die Anpassung der besetzten Phonon-Moden bei fester Transducer-Schichtdicke.

In der Arbeitsgruppe UDKM konnte in $SrTiO_3$ Substrat gezeigt werden, dass ab einer Dehnung von 0.2% die erzeugten akustischen Phononen nichtlineares Verhalten aufweisen [44]. Die vorgestellte Probe in Spektrum 5.1 d) ermöglicht dabei ein Experiment, in dem die Erzeugung der geraden höheren Harmonischen der maximalen Phononamplitude, auf Grund von nichtlinearer Wechselwirkung der Phononen, nahezu Untergrundfrei

ermittelt werden kann.

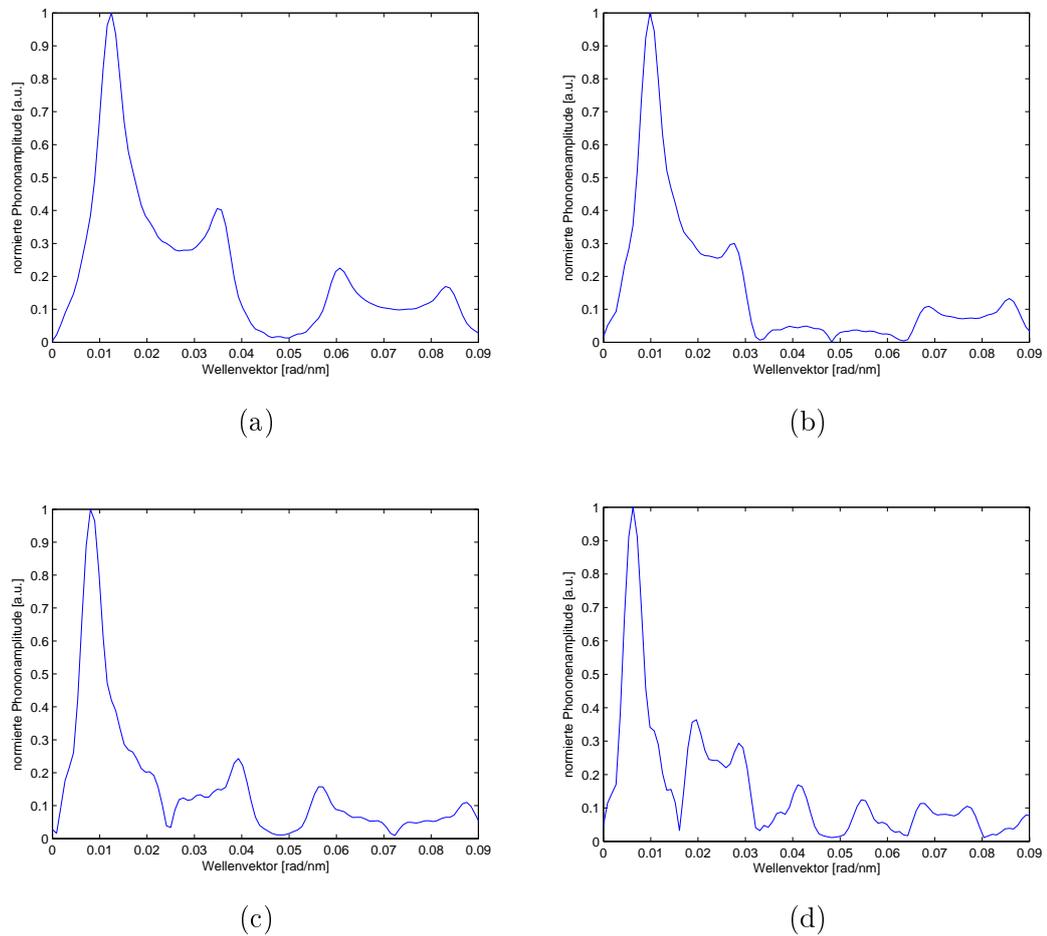


Abbildung 5.1: Simulation der Phonon Spektren für einen 70nm dicken Azo-Transducer mit unterschiedlich Dicken Polymer-Deckschichten d_{poly} auf Glassubstrat. a) $d_{poly} = 0$ b) $d_{poly} = 17.5nm$ c) $d_{poly} = 35nm$ d) $d_{poly} = 70nm$

Für zukünftige Experimente kann der Nopa-Aufbau durch einen Shaker und Prismenkompressor erweitert werden. Durch die Kompression der breitbandigen Nopapulse kann eine wesentlich bessere Zeitauflösung erreicht werden, als dies mit der Laserfundamentalen möglich ist. Mit dem 2ω -Nopa können dabei auf Grund seiner großen spektralen Pulsbreite zeitlich besonders kurze Lichtpulse mit sub-20fs Auflösung erzeugt werden [25]. Allerdings wird auf Grund der niedrigen Pulsenergie der NOPAs eine sensitive Messmethode benötigt. Zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch Verhältnisses im Pump-Probe-Experiment kann der Shaker aus dem Autokorrelationsaufbau eingesetzt werden. Durch schnelles periodisches Durchfahren der Pump-Probe-Verzögerungszeit werden dabei die Schwankungsfrequenzen unterhalb der Shakerfrequenz herausgemittelt werden.

Das Lock-In Messverfahren zeichnet sich durch ein gutes Signal-zu-Rausch Verhältnis bei zugleich schneller Datenerfassung aus. Durch den verwendeten Lock-In Verstärker wird jedoch die spektrale Auflösung auf einen schmalbandigen Probepuls limitiert. Durch die Verwendung eines Mehr-Kanal (bis zu 32 Kanäle) Lock-In Verstärkers können mehrere Probewellenlängen gleichzeitig gemessen werden, so dass das Verhalten der Dynamik in Abhängigkeit der Probewellenlänge wesentlich einfacher studiert werden könnte.

Literaturverzeichnis

- [1] T. Metzger, J. Rauschenberger, A. Apolonski, K. Schmid, A. Baltuska and F. Krausz. “Ultrakurze Laserpulse - Erzeugung und Anwendung”. *Wiley-VCH Verlag* (2005).
- [2] B. Braunschweig. “Erzeugung und Charakterisierung ultrakurzer Laserpulse”. *url=http://www.iept.tu-clausthal.de/fileadmin/files/praktika/KurzePulse.pdf* (2008).
- [3] A. Bojahr. “Hochsensitive Pump-Probe-Spektroskopie an Übergittern”. Master’s thesis, Universität Potsdam (2010).
- [4] R. Boyd. *Nonlinear Optics*. Nonlinear Optics Series (Elsevier Science, 2008).
- [5] E. Riedle, M. Beutter, S. Lochbrunner, J. Piel, S. Schenkl, S. Sprlein and W. Zinth. “Generation of 10 to 50 fs pulses tunable through all of the visible and the NIR”. *Applied Physics B: Lasers and Optics* **71**, 457 (2000).
- [6] J. D. Kafka and T. Baer. “Prism-pair dispersive delay lines in optical pulse compression”. *Optics Letters* **12**, 401 (1987).
- [7] H. A. Navirian, D. Schick, P. Gaal, W. Leitenberger, R. Shayduk and M. Bargheer. “Thermoelastic study of nanolayered structures using time-resolved x-ray diffraction at high repetition rate”. Unpublished, *url=http://arxiv.org/abs/1306.4165* (2013).
- [8] R. Shayduk, M. Herzog, A. Bojahr, D. Schick, P. Gaal, W. Leitenberger, H. Navirian, M. Sander, J. Goldshteyn, I. Vrejoiu and M. Bargheer. “Direct time-domain sampling of subterahertz coherent acoustic phonon spectra in SrTiO₃ using ultrafast x-ray diffraction”. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **87**, 184301 (2013).
- [9] M. Herzog, D. Schick, P. Gaal, R. Shayduk, C. von Korff Schmising and M. Bargheer. “Analysis of ultrafast X-ray diffraction data in a linear-chain model of the lattice dynamics”. *Applied Physics A* **106**, 489 (2012).

-
- [10] M. Kiel, S. Mitzscherling, W. Leitenberger, S. Santer, B. Tiersch, T. K. Sievers, H. Möhwald and M. Bargheer. “Structural Characterization of a Spin-Assisted Colloid-Polyelectrolyte Assembly: Stratified Multilayer Thin Films”. *Langmuir* **26**, nr. **23**, 18499 (2010).
- [11] T. Toutianoush and B. Tieke. “Photoinduced switching in self-assembled multilayers of azobenzene-containing ionene polycations and anionic polyelectrolytes”. *Macromolecular Rapid Communications* vol. **19**, 591 (1998).
- [12] M. I. Jaroslav, D. Neher and M. Saphiannikova. “Opposite photo-induced deformations in azobenzene-containing polymers with different molecular architecture: Molecular dynamics study”. *The Journal of Chemical Physics* **135**, 044901 (2011).
- [13] N. Tamai and H. Miyasaka. “Ultrafast Dynamics of Photochromic Systems”. *Chemical Reviews* **100**, 1875 (2000).
- [14] A. von Reppert. “Ultrafast dynamics of azobenzene in polyelectrolyte thin films”. Master’s thesis, Universität Potsdam (2012).
- [15] L. Bergmann, H. J. Eichler, H. Niedrig and C. Schaefer. *Optik: Wellen- und Teilchenoptik*. Bergmann (de Gruyter, 2004).
- [16] K. Volkman. “Ultraschnelle Relaxationsdynamik über Phononen-Wechselwirkungen in Festkörpersystemen”. Ph.D. thesis, Freie Universität Berlin (2008).
- [17] I. Anisimov and B. L. Kapeliovich. “Electron Emission from Metal Surfaces Exposed to Ultrashort Laser Pulses”. *JETP Letters* **39**, 375 (1974).
- [18] D. Schick, P. Gaal, A. Bojahr, W. Leitenberger, R. Shayduk, A. Hertwig, I. Vrejoiu, M. Herzog and M. Bargheer. “Ultrafast x-ray diffraction studies of photoexcited coherent phonons in SrRuO₃ thin films”. *arXiv* <http://arxiv.org/abs/1301.3324> (2013).
- [19] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik* (Oldenbourg, 2006).
- [20] M. Nicoul, U. Shymanovich, A. Tarasevitch, D. von der Linde and K. Sokolowski-Tinten. “Picosecond acoustic response of a laser-heated gold-film studied with time-resolved x-ray diffraction”. *Applied Physical Letters* **98**, 191902:1 (2011).
- [21] S. Nie, X. Wang, H. Park, R. Clinite and J. Cao. “Measurement of the Electronic Grneisen Constant Using Femtosecond Electron Diffraction”. *Physical Review Letters* **96**, 025901:1 (2006).
- [22] C. Rulliere. *Femtosecond Laser Pulses: Principles and Experiments*. Advanced Texts in Physics (Springer, 2005).
- [23] B. Saleh and M. Teich. *Fundamentals of photonics* (Wiley-Interscience, 2007).

-
- [24] C. Homann, C. Schriefer, P. Baum and E. Riedle. “Octave wide tunable UV-pumped NOPA: pulses down to 20 fs at 0.5 MHz repetition rate.” *Opt Express* **16**, 5746 (2008).
- [25] C. Schriefer, S. Lochbrunner, R. Krok and E. Riedle. “Tunable pulses from below 300 to 970 nm with durations down to 14 fs based on a 2mhz ytterbium-doped fiber system”. *Optics Letters* **33**, 192 (2008).
- [26] R. Alfano and S. L. Shapiro. “Observation of Self-Phase Modulation and Small-Scale Filaments in Crystals and Glasses”. *Physical Review Letters* **24**, 592 (1970).
- [27] D. J. Kane and R. Trebino. “Characterization of arbitrary femtosecond pulses using frequency-resolved optical gating”. *IEEE Journal of Quantum Electronics* **29:2**, 571 (1993).
- [28] H. S. Park, J. S. Baskin, O. H. Known and A. H. Zewail. “Atomic-Scale Imaging in Real and Energy Space Developed in Ultrafast Electron Microscopy”. *Nano Letters* **7**, 2545 (2007).
- [29] G. A. Reider. *Photonik*:. Springer-Lehrbuch Technik (Springer, 2005).
- [30] T. Nele, R. Hoche, W. Zinth and J. Wachtveitl. “Femtosecond photoisomerization of cis-azobenzene”. *Chemical Physics Letters* **272**, 489 (1997).
- [31] J. Wachtveitl, T. Ne, B. Puell, W. Zinth, M. Krger, S. Rudolph-Bhner, D. Oesterhelt and L. Moroder. “Ultrafast photoisomerization of azobenzene compounds”. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry* **105**, 283 (1997).
- [32] I. Lednev, T. Q. Ye, P. Matousek, M. Towrie, P. Foggi, F. Neuwahl, S. Umapathy, R. E. Hester and J. N. Moore. “Femtosecond time-resolved UV-visible absorption spectroscopy of trans-azobenzene: dependence on excitation wavelength”. *Chemical Physics Letters* **290**, 68 (1998).
- [33] A. Bojahr, M. Herzog, S. Mitzscherling, L. Maerten, D. Schick, J. Goldshteyn, W. Leitenberger, R. Shayduk, P. Gaal and M. Bargheer. “Brillouin scattering of visible and hard X-ray photons from optically synthesized phonon wavepackets”. *Optics Express* **21**, 21188 (2013).
- [34] A. Bojahr, D. Schick, L. Maerten, M. Herzog, I. Vrejoiu, C. von Korff Schmising, C. J. Milne, S. L. Johnson and M. Bargheer. “Comparing the oscillation phase in optical pump-probe spectra to ultrafast x-ray diffraction in the metal-dielectric SrRuO₃/SrTiO₃ superlattice”. *Phys. Rev. B* **85**, 224302 (2012).
- [35] E. Pontevorvo, M. Ortolani, D. Polli, M. Ferretti, G. Ruocco, G. Cerullo and T. Scopigno. “Visualizing coherent phonon propagation in the 100 GHz range:

- A broadband picosecond acoustics approach”. *Applied Physics Letters* **98**, 011901 (2011).
- [36] R. Vacher and L. Boyer. “Brillouin scattering: A tool for the measurement of elastic and photoelastic constants”. *Phys. Rev. B* **6**, 639 (1972).
- [37] A. A. Maznev and M. J. Banet. “Optical generation and characterization of acoustic waves in thin films: Fundamentals and Application”. *Annual Review of Materials Science* **30**, 117 (2000).
- [38] M. Robinson, X. Y. Yan, E. B. Gamble Jr, L. R. Williams, J. S. Meth and K. A. Nelson. “Picosecond impulsive stimulated brillouin scattering: Optical excitation of coherent transverse acoustic waves and application to time-domain investigations of structural phase transitions”. *Chemical Physics Letters* **Volume: 112 Issue: 6**, 491 (1984).
- [39] M. V. Klein and T. E. Furtak. *Optik* (Springer-Lehrbuch, 1986).
- [40] C. Thomsen, H. T. Grahn, H. J. Maris and J. Tauc. “Surface generation and detection of phonons by picosecond light pulses”. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **Volume 34, Number 6**, 4129 (1986).
- [41] A. Devos, M. Foret, S. Ayrinhac, P. Emery and B. Ruffe. “Hypersound damping in vitreous silica measured by picosecond acoustics”. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **71**, 172201 (2007).
- [42] A. Akhiezer. *J. Phys. USSR* **1** **277** (1939).
- [43] *Avalanche Photodiodes Users Guide by Excelitas Technologies*.
- [44] A. Bojahr, M. Herzog, D. Schick, I. Vrejoiu and M. Bargheer. “Calibrated real-time detection of nonlinearly propagating strain waves”. *Phys. Rev. B* **86**, 144306 (2012).

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Diese Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch noch nicht veröffentlicht.

Potsdam, der 20. Dezember 2013

Mathias Sander