

# Kohärente Phononik in einem Rashba-Halbleiter

Dissertation zur Erlangung des  
akademischen Grades eines Doktors der  
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Fischer, Peter Nikolas

an der



Mathematisch-Naturwissenschaftliche Sektion

Fachbereich Physik



Tag der mündlichen Prüfung: 21.11.25  
Erster Referent: Dr. Davide Bossini  
Zweite Referentin: Prof. Dr. Martina Müller

# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Grundlagen der Halbleiterphysik</b>	<b>4</b>
1.1 Die Schrödinger-Gleichung für Kristallelektronen . . . . .	5
1.2 Die $\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{p}}$ Methode für direkte Halbleiter . . . . .	6
1.3 Der Rashba-Effekt . . . . .	7
1.4 Die linear-optischen Eigenschaften von Halbleitern . . . . .	9
<b>2 Grundlagen der kohärenten Phononik in kristallinen Materialien</b>	<b>11</b>
2.1 Klassifizierung von Phononen . . . . .	11
2.2 Anregung kohärenter Phononen . . . . .	13
<b>3 Aufdeckung des mikroskopischen Mechanismus der Verschiebeanregung kohärenter Phononen in einem Rashba-Halbleiter</b>	<b>18</b>
3.1 Kristallstruktur und Ursprung der Rashba-Aufspaltung in BiTeI . . .	20
3.2 Linear-optische Eigenschaften von BiTeI . . . . .	22
3.3 Experimentelle Umsetzung der Anrege-Abfrage-Spektroskopie . . . .	26
3.3.1 Ultrakurze Laserpulse im Sichtbaren und nahen Infrarot . . .	27
3.3.2 Ultrakurze Laserpulse im mittleren Infrarot . . . . .	29
3.4 Ultraschnelle Anrege-Abfrage-Spektroskopie an BiTeI . . . . .	32
3.4.1 Analyse des inkohärenten Hintergrunds . . . . .	33
3.4.2 Analyse der kohärenten Oszillationen . . . . .	35
3.5 Ausblick . . . . .	47
<b>4 Zeit- und winkelaugelöste Photoemissionsspektroskopie an BiTeBr</b>	<b>50</b>
4.1 Kristallstruktur von BiTeBr . . . . .	52
4.2 Transmissionspektrum von BiTeBr . . . . .	53
4.3 Zeit- und winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie . . . . .	55
4.4 Statisches APRES-Spektrum von BiTeBr . . . . .	59

4.5	Dynamische Phänomene in den ARPES-Spektren von BiTeBr . . . . .	61
4.5.1	Anregung elektronischer Interband-Übergänge . . . . .	63
4.5.2	Anregung elektronischer Intraband-Übergänge . . . . .	80
4.5.3	Anregung im Transparenz-Regime . . . . .	87
4.6	Ausblick . . . . .	89
	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>91</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>97</b>
	<b>Publikationsliste</b>	<b>108</b>

# Einleitung

Die gezielte Kontrolle und Manipulation von Quantenzuständen in Festkörpersystemen gehört zu den zentralen Herausforderungen der modernen Festkörperphysik und Materialwissenschaft [KM17; TKN17; BO17]. Unter dem Begriff *Quantenmaterialien* werden heute unterschiedlichste Systeme zusammengefasst – von topologischen Isolatoren [HK10] über stark korrelierte Elektronensysteme [Mor12] bis hin zu Materialien mit ausgeprägter Spin-Bahn-Kopplung. Gemeinsam ist ihnen, dass ihre elektronischen und strukturellen Eigenschaften besonders empfindlich auf äußere Anregungen reagieren und häufig kollektive Quanteneffekte wie Supraleitung, Ladungsdichtewellen [CD16] oder komplexe Spintexturen [Man15] aufweisen. Diese Effekte sind nicht nur von grundlegender physikalischer Bedeutung, sondern bergen auch ein hohes Potenzial für neuartige technologische Anwendungen. Insbesondere die Möglichkeit, sie kohärent und auf ultrakurzen Zeitskalen zu beeinflussen, eröffnet neue Wege, makroskopische Materialeigenschaften dynamisch zu gestalten.

Unter *kohärenter Kontrolle* versteht man den Einsatz maßgeschneiderter Lichtfelder, um elektronische, Spin- oder Gitterfreiheitsgrade gezielt zu steuern [KTN13]. Die Entwicklung von Femtosekunden- und Attosekundenlasern ermöglicht es, stark gekoppelte Vielteilchendynamiken zeitaufgelöst zu verfolgen und aktiv zu beeinflussen. Hierbei hat sich die zeit- und winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie (tr-ARPES) [BZD24] als Schlüsseltechnik etabliert, um Veränderungen in der elektronischen Bandstruktur direkt zu beobachten und so das Zusammenspiel verschiedener Freiheitsgrade zu entschlüsseln.

Ein besonders wirkungsvoller Ansatz der kohärenten Kontrolle besteht in der gezielten Anregung kohärenter Phononen. Im Unterschied zu inkohärenten Anregungen, die typischerweise zu schneller Thermalisierung führen, bewahren kohärente Anregungen Phasenbeziehungen und erlauben so eine nichtthermische Modulation des Gitterpotentials. Damit können fundamentale Materialeigenschaften transient beeinflusst werden. In den letzten Jahren wurden auf diesem Gebiet bedeutende Fortschritte erzielt, etwa die induzierte dynamische Symmetriebrechung [Nov16], der

---

transiente Aufbau makroskopischer Ordnungen [Kim12] oder die Erzeugung neuartiger elektronischer Phasen [Fau11]. Es konnte zudem gezeigt werden, dass kohärente Gitterschwingungen die elektronische Bandstruktur transient verschieben [Sob14; Sak22] oder sogar Bandlücken kollabieren lassen können [Rin07].

Trotz dieser Erfolge bleibt das Verständnis der Kopplung zwischen elektronischen Freiheitsgraden und kohärenten Gitterschwingungen – insbesondere im Kontext transienter Materialmodifikationen – eine wesentliche Herausforderung. Besonders interessant sind hierbei Systeme mit starker Spin-Bahn-Kopplung und gebrochener Inversionssymmetrie, die einen ausgeprägten Rashba-Effekt aufweisen. In solchen Materialien könnte die phononisch gesteuerte Modulation des Gitterpotentials direkt zur Manipulation von Spintexturen und Spinströmen genutzt werden – ein vielversprechender Ansatz für die Entwicklung ultraschneller Spintronik- und Optospintronik-Konzepte [Nëm18].

Vor diesem Hintergrund widmet sich die vorliegende Arbeit der systematischen Untersuchung kohärenter Kontrollmechanismen in Rashba-Volumenhalbleitern [BO17]. Ziel ist es, Wege aufzuzeigen, mit denen sich die Stärke der Rashba-Spinaufspaltung auf ultrakurzen Zeitskalen reproduzierbar steuern lässt. Die gewonnenen Erkenntnisse sollen neue Perspektiven für eine lichtgesteuerte Funktionalisierung von Quantenmaterialien eröffnen. Langfristig trägt diese Arbeit damit zur Vision eines *dynamischen Materialdesigns* bei, in dem Lichtfelder nicht nur als diagnostische Werkzeuge, sondern als aktive Steuerparameter fungieren.

In **Kapitel 1** wird die theoretische Grundlage geschaffen, um die elektronische Bandstruktur von Halbleitern mit gebrochener Inversionssymmetrie zu verstehen. Dabei wird untersucht, wie sich ausgehend von der Schrödinger-Gleichung für ein Elektron im periodischen Kristallpotential und unter Anwendung der störungstheoretischen  $\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{p}}$ -Methode eine Beschreibung der Banddispersion in der Nähe des  $\Gamma$ -Punkts entwickeln lässt. Darüber hinaus erläutert das Kapitel, wie durch die Einbeziehung eines Spin-Bahn-Kopplungsterms die spinabhängige Aufspaltung – der sogenannte Rashba-Effekt – theoretisch erfasst werden kann. Außerdem zeigt das Kapitel auf, wie aus der dielektrischen Funktion eines Materials die linear-optischen Parameter berechnet werden können, die dessen Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung beschreiben.

**Kapitel 2** behandelt die Frage, wie kohärente Phononen in kristallinen Festkörpern angeregt werden und welche physikalischen Mechanismen hierbei dominieren. Ein besonderes Augenmerk liegt darauf, wie sich Phononen mit  $A_1$ -Symmetrie effizient anregen lassen, da ihre atomaren Auslenkungen entlang der Achse eines Inversions-

---

symmetriebruchs erfolgen können. Diese Eigenschaft macht solche Moden potenziell besonders geeignet, um den Rashba-Effekt gezielt durch eine kohärente Gitterdynamik auf der ultrakurzen Zeitskala zu beeinflussen.

Das anschließende **Kapitel 3** untersucht, welcher Beitrag bei der Verschiebeanregung kohärenter Phononen in dem Rashba-Halbleiter BiTeI dominiert – der Anstieg der Ladungsträgerdichte oder der Anstieg der effektiven elektronischen Temperatur. Diese Fragestellung wird in der etablierten Theorie bislang nicht eindeutig geklärt, und es existieren bisher keine Experimente, die beide Beiträge separat untersucht haben. Für BiTeI bietet sich hierbei ein besonderer Vorteil: Aufgrund des Rashba-Effekts treten neben elektronischen Interband-Übergängen auch Intraband-Übergänge auf, die ausschließlich zu einer Erhöhung der elektronischen Temperatur führen, ohne die Ladungsträgerdichte zu verändern. Zur Untersuchung dieses Mechanismus wird zeitaufgelöste Anrege-Abfrage-Reflektionsspektroskopie eingesetzt. Dabei kommen Laserpulse mit Zentralwellenlängen im sichtbaren, nahinfraroten und mittelinfraroten Spektralbereich zum Einsatz, wodurch sich die Beiträge zum Verschiebemechanismus experimentell klar trennen lassen. Dieses Kapitel basiert auf der Veröffentlichung [Fis25].

Abschließend wird in **Kapitel 4** untersucht, ob auch in BiTeBr kohärente Phononen durch gezielte optische Anregung nachweisbar sind und ob diese Modulationen der Rashba-Aufspaltung auf ultrakurzen Zeitskalen hervorrufen können. Als experimentelle Methode dient hierfür die zeit- und winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie. In diesem Materialsystem ist es möglich, neben Anregungen im Interband- und Intraband-Regime auch einen Transparenzbereich zu studieren, in dem Laserpulse mit Zentralfrequenzen im mittleren Infrarotbereich nicht-resonant mit dem elektronischen System koppeln – ein Anregungsregime, das in BiTeI aufgrund seiner leicht unterschiedlichen Bandstruktur nicht zugänglich ist.

Die Dissertation schließt mit einer **Zusammenfassung** der gewonnenen Erkenntnisse und einem **Ausblick** auf mögliche weiterführende Forschungsarbeiten.

# Kapitel 1

## Grundlagen der Halbleiterphysik

Die periodische Anordnung der Atome in kristallinen Festkörpern verleiht Kristallelektronen besondere Eigenschaften. Sie führt zur Ausbildung der elektronischen Bandstruktur, einer Dispersionsbeziehung, die die Energie eines Elektrons mit seinem Wellenvektor verknüpft. Die Bandstruktur selbst weist ebenfalls eine periodische Natur auf, wobei die sich wiederholende Einheit als Brillouin-Zone bezeichnet wird. Insbesondere wird der erste dieser sich wiederholenden Bereiche als erste Brillouin-Zone definiert.

Festkörper lassen sich im Allgemeinen in zwei Gruppen einteilen: Metalle und Dielektrika. Metalle zeichnen sich durch eine hohe elektrische Leitfähigkeit aus, während Dielektrika entweder eine vernachlässigbare Leitfähigkeit besitzen – in diesem Fall werden sie als Isolatoren bezeichnet – oder nur unter bestimmten Bedingungen leitfähig sind, was sie als Halbleiter klassifiziert. Isolatoren und Halbleiter haben gemeinsam, dass sie im Grundzustand bei einer Temperatur von  $T = 0$  K eine Energielücke zwischen den höchsten vollständig besetzten Bändern, den Valenzbändern, und dem nächsthöheren unbesetzten Band, dem Leitungsband, aufweisen. Aufgrund des Pauli-Prinzips sind die Elektronen in den vollständig gefüllten Valenzbändern nicht beweglich. Der entscheidende Unterschied zwischen Halbleitern und Isolatoren liegt darin, dass in Halbleitern angeregte Elektronen, die Zustände im Leitungsband besetzen, eine hohe Mobilität aufweisen und somit an Transportphänomenen wie dem elektrischen Strom teilnehmen können. Da die Leitfähigkeit eines Materials von der Ladungsträgerdichte abhängt, kann sie in Halbleitern über einen weiten Bereich gezielt gesteuert werden. Dies macht Halbleiter nicht nur technologisch äußerst bedeutsam, sondern verleiht ihnen auch eine große wissenschaftliche Relevanz. Sie ermöglichen die direkte Untersuchung grundlegender Eigenschaften von Teilchen in

periodischen Potentialen, die nur durch die Quantenmechanik adäquat beschrieben werden können.

Die Bandtheorie kann viele physikalische Eigenschaften von kristallinen Halbleitern erfolgreich erklären. Die grundlegenden Konzepte, die für diese Arbeit wichtig sind, werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

### 1.1 Die Schrödinger-Gleichung für Kristallelektronen

Der Ausgangspunkt für die Beschreibung eines Kristallelektrons im periodischen Potential eines Halbleiters ist die Vielteilchen-Schrödinger-Gleichung, die den perfekten Kristall beschreibt. Diese Gleichung kann nicht analytisch gelöst werden, weshalb Näherungen erforderlich sind. Es gibt drei Standardnäherungen, die im Folgenden kurz aufgelistet werden sollen [YC05]. Die erste Näherung ist die Aufteilung der Elektronen in Kernelektronen, welche die niederenergetischen Atomorbitale füllen und zusammen mit den Kernen die Ionenrümpfe bilden, und Valenzelektronen, welche die hochenergetischen Atomorbitale besetzen. Die zweite Näherung ist die Born-Oppenheimer-Näherung, die davon ausgeht, dass Elektronen fast instantan auf Ionenbewegungen reagieren. Diese Annahme beruht auf der Tatsache, dass Elektronen eine Masse besitzen, die grob einen Faktor 2000 geringer ist als die eines Protons. Die dritte Näherung wird als Molekularfeldtheorie (*engl.*: mean-field theory) bezeichnet und ist recht drastisch: Sie besagt, dass jedes Elektron das gleiche gemittelte Potential  $V(\mathbf{r})$  erfährt. Unter Vernachlässigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung lautet mit diesen Näherungen die Ein-Teilchen-Schrödinger-Gleichung für ein Elektron im periodischen Potential eines Halbleiters

$$H_{1e}\Phi_n(\mathbf{r}) = \left( \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0} + V(\mathbf{r}) \right) = \varepsilon_n \Phi_n(\mathbf{r}), \quad (1.1)$$

wobei  $H_{1e}$  der Ein-Teilchen-Hamilton-Operator ist,  $\Phi_n(\mathbf{r})$  die Wellenfunktion des  $n$ -ten Eigenzustands,  $\hat{\mathbf{p}}$  der Impulsoperator und  $\varepsilon_n$  der entsprechende Energieeigenwert. Die Konstanten  $m_0$  und  $\hbar$  sind die freie Elektronenmasse und die reduzierte Planck-Konstante.

Die Lösungen von Gleichung (1.1) können mit Bloch-Funktionen [YC05] im redu-

zierten Zonenschema ausgedrückt werden

$$\Phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \cdot u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (1.2)$$

wobei  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{k})$  die gleiche Periodizität wie der Kristall aufweist. Einsetzen von Gleichung (1.2) in Gleichung (1.1) liefert nach Umformen

$$\left( \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m_0} + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m_0} + \frac{\hbar \mathbf{k} \hat{\mathbf{p}}}{m_0} + V(\mathbf{r}) \right) u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{n\mathbf{k}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (1.3)$$

Die obige Gleichung ist die Grundlage der  $\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{p}}$ -Methode zur Berechnung der Banddispersion für Kristallelektronen, die Gegenstand des folgenden Abschnitts ist.

## 1.2 Die $\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{p}}$ Methode für direkte Halbleiter

Die  $\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{p}}$ -Methode für das unterste Leitungsband eines direkten Halbleiters behandelt den verbleibenden  $\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{p}}$ -Term in Gleichung (1.3) mit Störungstheorie erster Ordnung. Daraus ergibt sich die Dispersionsrelation

$$\varepsilon_c(\mathbf{k}) = \varepsilon_{c,0} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_c^*}, \quad (1.4)$$

für Kristallelektronen mit kleinen Wellenvektoren in der Nähe des Zentrums der Brillouin-Zone, ähnlich der von Elektronen im freien Raum. Der Unterschied besteht jedoch darin, dass die Kristallelektronen auf eine äußere Kraft nicht mit ihrer nackten Masse  $m_0$  reagieren, sondern mit einer effektiven Masse  $m_c^*$ :

$$\frac{1}{m_c^*} = \frac{1}{m_0} + \frac{2}{m_0^2 k^2} \sum_{n' \neq c} \frac{|\langle u_{c0} | \mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{p}} | u_{n'0} \rangle|^2}{\varepsilon_c(\mathbf{0}) - \varepsilon_{n'}(\mathbf{0})}. \quad (1.5)$$

Die Summe umfasst alle Bänder  $n'$  außer dem Leitungsband. Die obige Gleichung impliziert, dass für die Zustände im Leitungsband die Hauptkorrektur der effektiven Masse auf Matrixelemente mit Valenzbandzuständen zurückzuführen ist, da der Betrag Energielücke  $|\varepsilon_c(\mathbf{0}) - \varepsilon_{n'}(\mathbf{0})|$  in diesem Fall am kleinsten ist. Diese führen zu einem positiven Term für Gleichung (1.5), da zudem  $\varepsilon_c(\mathbf{0}) - \varepsilon_{n'}(\mathbf{0}) > 0$  gilt. Daher ist die effektive Masse der Elektronen im Leitungsbandminimum kleiner als ihre nackte Masse.

Im Allgemeinen ist die effektive Masse ein Tensor und hängt von der jeweiligen Raumkoordinate der Elektronenbewegung im Kristall ab. In vielen konventionel-

len direkten Halbleitern wird die effektive Masse im Leitungsband in der Nähe von  $\mathbf{k} = 0$  jedoch gut durch einen von  $\mathbf{k}$  unabhängigen Skalar angenähert, da ihre Bänder sphärisch und parabolisch sind.

Natürlich gibt es Grenzen für das Verfahren: Wenn die Energielücke  $\varepsilon_c(\mathbf{0}) - \varepsilon_{n'}(\mathbf{0})$  zu den benachbarten Bändern sehr schmal ist, werden die Korrekturterme zu groß und die Störungstheorie bricht zusammen. Dann muss ein anderer Ansatz gewählt werden, wie zum Beispiel das Kane-Modell für schmallückige Halbleiter [Kan57]. Außerdem können Spin-Bahn-Kopplungseffekte zu einer Modifikation der Bandstruktur führen. Einer dieser Effekte, der Rashba-Effekt, wird im Folgenden genauer betrachtet.

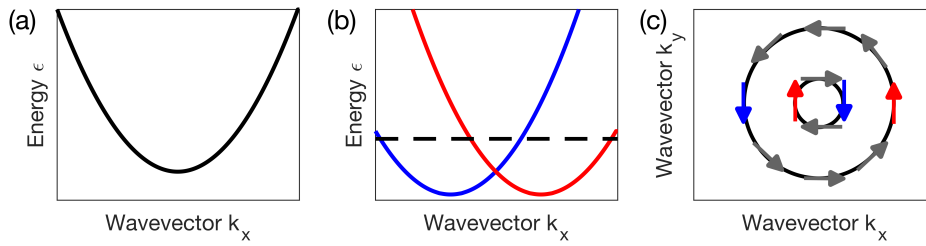
### 1.3 Der Rashba-Effekt

Der Rashba-Effekt tritt in Systemen mit struktureller Inversionsasymmetrie auf und führt zu einer charakteristischen Spinaufspaltung der elektronischen Bandstruktur [Ras15]. Typischerweise betrifft das Oberflächen und Grenzflächen [Jna12; Les16; Mic22] sowie polare Materialien [Ish11; Kre16]. In beiden Fällen wird der Bruch der Inversionssymmetrie durch ein effektives elektrisches Feld  $E_z$  verursacht. Bewegen sich die Ladungsträger in einer Ebene senkrecht zu diesem Feld, erfahren sie in ihrem Ruhesystem ein effektives magnetisches Feld, das aus der Spin-Bahn-Kopplung resultiert. Dadurch spaltet sich das Bandspektrum in zwei energetisch verschiedene Eigenzustände auf. Die Energie dieser Zustände hängt von der Relativorientierung des Elektronenspins zum effektiven Magnetfeld ab. In der üblichen Konvention ist der Zustand mit parallel ausgerichtetem Spin zum effektiven Magnetfeld energetisch niedriger, während der antiparallele Zustand eine höhere Energie besitzt.

Die formale Beschreibung des Rashba-Effekts erfolgt durch eine Erweiterung des Hamiltonoperators mit einem Spin-Bahn-Kopplungsterm, der die strukturelle Inversionsasymmetrie berücksichtigt. Für elektronische Wellenvektoren  $\mathbf{k}_\perp = (k_x, k_y)$ , die in der Ebene normal zur Richtung  $\hat{\mathbf{z}}$  des Symmetriebruchs liegen, ist der effektive Hamilton-Operator durch Gleichung

$$H = \frac{\hbar^2 k_\perp^2}{2m^*} \mathbb{1} + \alpha_R (\sigma_x k_y - \sigma_y k_x) \quad (1.6)$$

gegeben [Ras15]. Hierbei bezeichnen  $\mathbb{1}$  die Einheitsmatrix,  $\hbar$  das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum und  $m^*$  die effektive Masse des Elektrons. Die Pauli-Matrizen



**Abbildung 1.1:** (a) Parabolisches Leitungsband eines konventionellen Halbleiters. (b) Spinaufgespaltenes Leitungsband eines Halbleiters, in dem der Rashba-Effekt auftritt. Die gestrichelte Linie zeigt den Energieniveau-Schnitt, entlang dessen die Spinstruktur in der rechten Abbildung betrachtet wird. (c) Spinstruktur des Rashba-gespaltenen Bandes bei einer festen Energie. Die Spinchiralität der inneren Dispersionskurve ist entgegengesetzt zur äußeren.

$\sigma_{x,y}$  sind über die Gleichungen

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \text{ und } \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \quad (1.7)$$

definiert. Der Parameter  $\alpha_R$  beschreibt die Stärke der Rashba-Kopplung und hängt zum einen von  $E_z$  und zum anderen von Materialparametern ab.

Die Matrixdarstellung des Hamilton-Operators hat also die Form:

$$H = \begin{pmatrix} \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} & \alpha_R(k_y + ik_x) \\ \alpha_R(k_y - ik_x) & \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \end{pmatrix}. \quad (1.8)$$

Um die Eigenwerte  $\epsilon$  zu bestimmen, muss

$$\det \begin{pmatrix} \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} - \epsilon & \alpha_R(k_y + ik_x) \\ \alpha_R(k_y - ik_x) & \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \epsilon \end{pmatrix} = 0 \quad (1.9)$$

gelöst werden. Dies führt zu:

$$\left( \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} - \epsilon \right)^2 = \alpha_R^2 k^2 \quad (1.10)$$

Ziehen der Quadratwurzel beider Seiten und Umstellen nach  $\epsilon$  liefert die Dispersionsrelation:

$$\epsilon_{\pm}(k_{\perp}) = \frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{2m^*} \pm \alpha_R k_{\perp} \quad (1.11)$$

Diese Relation zeigt, dass der Rashba-Effekt die Spinentartung eines parabolischen Leitungsbandes (siehe Abb. 1.1(a)) aufhebt. In Abb. 1.1(b) ist das Resultat darge-

stellt: Es entstehen zwei parabolische Energiebandzweige, die sich im Impulsraum aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung für die beiden unterschiedlichen Spinzustände in entgegengesetzte Richtungen vom Zentrum der Brillouin-Zone verschieben. Dabei ist der Spinzustand der Elektronen stets orthogonal zu  $\mathbf{k}$  ausgerichtet, was eine charakteristische Spinstruktur im Impulsraum erzeugt, wie sie in Abb. 1.1(c) gezeigt ist.

Der Rashba-Effekt spielt eine zentrale Rolle in der Spintronik. Im Zentrum dieses Forschungsfeldes steht die Konversion von Spinströmen in Ladungsströme und umgekehrt. Die Effizienz dieses Prozesses steigt mit der Größe der Spinaufspaltung der Energiebänder. Da diese direkt mit dem Rashba-Parameter  $\alpha_R$  verknüpft ist, konzentriert sich die aktuelle Forschung sowohl auf die statische als auch auf die dynamische Manipulation dieser Größe.

## 1.4 Die linear-optischen Eigenschaften von Halbleitern

Für die Spektroskopie mit Licht spielen die linear-optischen Eigenschaften von kristallinen Halbleitern eine zentrale Rolle. Sie lassen sich durch die komplexe dielektrische Funktion  $\epsilon(\omega)$  beschreiben [YC05]. Sie kann als lineare Proportionalitätskonstante zwischen der dielektrische Verschiebung  $\mathbf{D}$  im Material und dem elektrischen Feld  $\mathbf{E}_0$  der einfallenden Strahlung verstanden werden. Damit gilt

$$\mathbf{D}(\omega) = \epsilon(\omega)\mathbf{E}_0(\omega), \quad (1.12)$$

wobei zur Vereinfachung mögliche Tensoreigenschaften von  $\epsilon(\omega)$  vernachlässigt wurden.

Der spektrale Reflexionsgrad kann aus der dielektrischen Funktion  $\epsilon(\omega)$  für s- und p-polarisiertes Licht über die Fresnel-Gleichungen

$$R_s = \left| \frac{\cos\phi - (\epsilon(\omega) - \sin^2\phi)^{1/2}}{\cos\phi + (\epsilon(\omega) - \sin^2\phi)^{1/2}} \right|^2, \quad (1.13)$$

und

$$R_p = \left| \frac{\epsilon(\omega)\cos\phi - (\epsilon(\omega) - \sin^2\phi)^{1/2}}{\epsilon(\omega)\cos\phi + (\epsilon(\omega) - \sin^2\phi)^{1/2}} \right|^2. \quad (1.14)$$

bestimmt werden. Dabei ist  $\phi$  der Einfallswinkel. Über

$$T(\omega) = 1 - R(\omega) \quad (1.15)$$

lässt sich auch der Transmissionsgrad der Luft-Material-Grenzfläche bestimmen.

Außerdem ist die dielektrische Funktion mit dem komplexen Brechungsindex über

$$\tilde{n} = n(\omega) + i\kappa(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)}. \quad (1.16)$$

verbunden. Die Größen  $n(\omega)$  und  $\kappa(\omega)$  sind der Brechungsindex und der Extinktionskoeffizient. Der Absorptionskoeffizient  $\alpha(\omega)$  lässt sich aus dem Extinktionskoeffizienten durch die folgende Gleichung

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi\kappa(\omega)}{\lambda_0}, \quad (1.17)$$

berechnen, wobei  $\lambda_0 = 2\pi c/\omega$  die Vakuumwellenlänge ist.

# Kapitel 2

## Grundlagen der kohärenten Phononik in kristallinen Materialien

Phononen spielen eine grundlegende Rolle für die dynamischen Eigenschaften von Systemen aus kristalliner Materie. Im Gegensatz zu thermisch besetzten Phononen, die aufgrund zufälliger Phasenverteilungen ein inkohärentes Verhalten zeigen, stellen kohärente Phononen eine makroskopische Schwingung des Gitters mit einer wohldefinierten zeitlichen Entwicklung dar. Die Fähigkeit, diese Schwingungsmoden zu manipulieren, hat zur Entstehung des Forschungsbereichs der kohärenten Phononik geführt, der die Erzeugung von Gitterschwingungen mit wohldefinierten Phasenbeziehungen untersucht, sowie deren gezielte Nutzung zur dynamischen Kontrolle von Materialeigenschaften [Fau11; Kim12; Nov16; Mae17; Nov19; Gio22].

Dieses Kapitel erläutert die für diese Arbeit relevanten Grundlagen der Phononik in kristallinen Materialien. Der Abschnitt 2.1 beschreibt zunächst, wie sich Phononen klassifizieren lassen. Im darauf folgenden Abschnitt 2.2 wird dargelegt, wie sich kohärente Phononen anregen lassen, mit einem besonderen Fokus auf lichtundurchlässige Materialien.

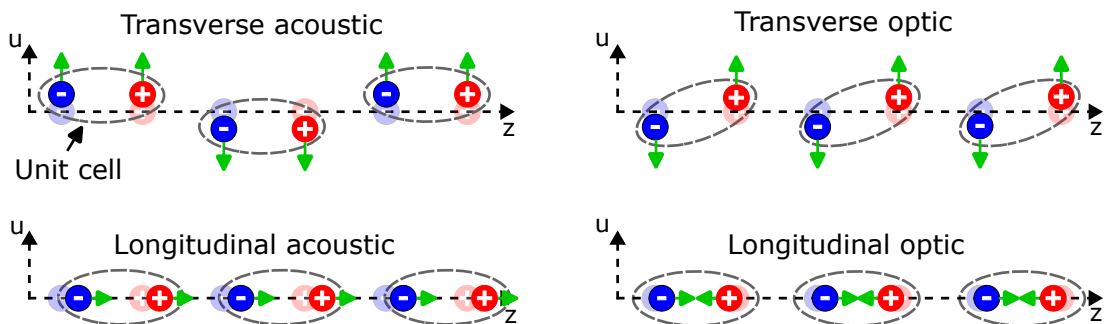
### 2.1 Klassifizierung von Phononen

Phononen sind Quasiteilchen, die aus der Quantisierung normaler Schwingungsmoden in einem kristallinen Gitter entstehen, ähnlich wie Photonen aus der Quantisierung der elektromagnetischen Wellen hervorgehen. Das einfachste und grund-

gendste Modell zur Beschreibung dieser Normalmoden nimmt an, dass die Atomverschiebungen dem Hooke'schen Gesetz gehorchen. Die zentrale Voraussetzung für diese Näherung ist, dass die atomaren Auslenkungen klein sind, sodass das Potential, in dem sich die Atomrümpfe befinden, harmonisch genähert werden kann und die Rückstellkraft somit linear ist. Diese Näherung vereinfacht die Analyse von Phononendispersionsbeziehungen und Wechselwirkungen in der Festkörperphysik.

Dabei werden Phononen zunächst grob in zwei Kategorien unterteilt. Diese Unterscheidung lässt sich am einfachsten anhand eines Modells für ein Kristallgitter mit zwei Atomen pro Einheitszelle verdeutlichen [YC05]. Akustische Phononen entsprechen kollektiven Schwingungen, bei denen die Atome innerhalb der Einheitszelle in Phase oszillieren. Im Gegensatz dazu handelt es sich bei optischen Phononen um Schwingungen, bei denen die Atome innerhalb der Einheitszelle mit einer relativen Phasenverschiebung gegeneinander schwingen. Phononen, ob akustisch oder optisch, lassen sich anhand der Richtung der Atomverschiebungen relativ zum Phononausbreitungsvektor weiter einteilen: Bei longitudinalen Phononen finden die Atomverschiebungen parallel zur Ausbreitungsrichtung statt, bei transversalen verlagern sich die Atome senkrecht zur Ausbreitung der Phononenwelle. Aus dieser Betrachtung ergeben sich vier Modenkategorien, deren atomare Auslenkungen in Abb. 2.1 dargestellt sind.

Von besonderem Interesse für diese Arbeit ist der Fall, wenn die atomaren Bindungen einen ionischen Charakter haben. In diesem Fall führt die phasenverschobene Schwingung der Ionen bei optischen Phononen zur Entstehung eines zeitlich variierenden Dipols, der mit elektromagnetischen Wellen koppeln kann. Zudem induziert die Verschiebung geladener Ionen ein elektrisches Feld, das die Rückstellkraft ver-



**Abbildung 2.1:** Gezeigt sind die 4 Normalmoden, in die sich Phononen unterteilen lassen für einen Phononen-Wellenvektor von  $\mathbf{q} = 0$ . Bei den akustischen Moden schwingen die Atomrümpfe innerhalb einer Einheitszelle in Phase, bei optischen gegenphasig.

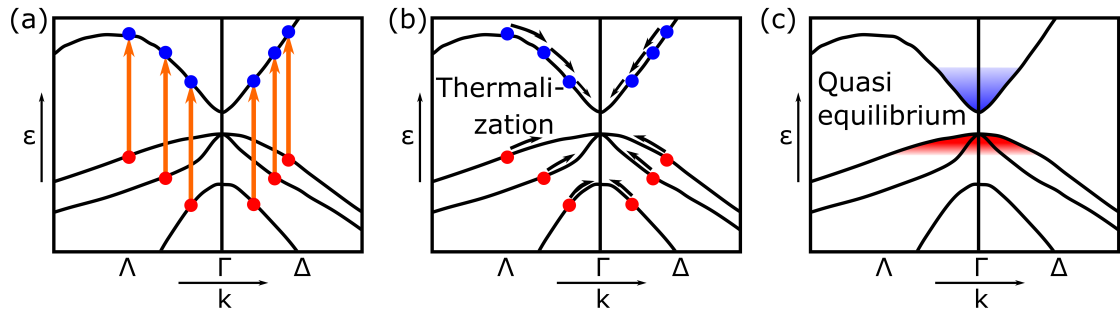
stärkt. Dieser zusätzliche Beitrag erhöht die Schwingungsfrequenz im Vergleich zu akustischen Phononen, sodass optische Phononen typischerweise Eigenfrequenzen im Terahertz-Frequenzbereich besitzen. Für das Forschungsgebiet der Phononik ist dieser Aspekt von besonderer Bedeutung: Die potenzielle Nutzung von Phononen in der Informationstechnologie könnte Taktraten ermöglichen, die konventionellen Technologien weit überlegen sind.

## 2.2 Anregung kohärenter Phononen

Viele der faszinierenden Phänomene, die in der Phononik genutzt werden, um eine dynamische Kontrolle der Eigenschaften eines Materials zu ermöglichen, beruhen darauf, dass optische Phononen kohärent angeregt werden, sodass die Atome über einen signifikanten räumlichen Bereich eine feste Phasenbeziehung aufweisen. Dies wirft die grundlegende Frage auf, wie eine kohärente Anregung von Phononen experimentell realisiert werden kann. Für transversal-optische (TO) Phononen ist die Antwort konzeptionell einfach, experimentell jedoch herausfordernd: Sie können resonant über die Dipolkopplung mit Laserstrahlung im THz-Frequenzbereich angeregt werden. Die experimentelle Schwierigkeit besteht dabei insbesondere in der Erzeugung von THz-Pulsen, deren Spektrum exakt mit der Anregungsfrequenz der jeweiligen Phononenmode übereinstimmt. Da sich die Eigenfrequenzen optischer Phononen je nach Materialsystem deutlich unterscheiden, ist diese Methode nur eingeschränkt flexibel einsetzbar. Im Fall von longitudinal-optischen (LO) Phononen gestaltet sich die physikalische Situation komplexer, da Polarisationsauswahlregeln eine direkte Anregung über die Dipolkopplung an elektromagnetische Felder verbieten [YC05]. Dennoch existieren nicht-resonante Anregungsmechanismen, mit denen sich auch LO-Phononen kohärent erzeugen lassen. Diese Methoden erweisen sich häufig als experimentell weniger anspruchsvoll als eine resonante Anregung, da beispielsweise Laserstrahlung mit Wellenlängen im sichtbaren Frequenzbereich verwendet werden können.

Unter der Annahme, dass keine zusätzlichen Einschränkungen durch die Kristallsymmetrie bestehen, gibt es historisch zwei Mechanismen, mit denen sowohl TO- als auch LO Phononen kohärent angeregt werden können [Mer97]:

1. Impulsive stimulierte Raman-Streuung (ISRS): Dieser Mechanismus kann in transparenten Materialien genutzt werden, wobei Laserpulse nicht-resonant an



**Abbildung 2.2:** Darstellung der Anregung des elektronischen Systems, die im Rahmen des DECP-Mechanismus zur Erzeugung kohärenter Phononen führt. (a) Ultra-kurze Laserpulse regen in der Bandstruktur elektronische Interband-Übergänge an. (b) Das elektronische System thermalisiert intern über Elektron-Elektron-Streuung auf einer Femtosekunden-Zeitskala. (c) Nach der internen Thermalisierung erreicht das elektronische System ein Quasi-Gleichgewicht mit einer definierten Temperatur, die jedoch höher ist als diejenige des Gitters.

das elektronische System koppeln. Eine zentrale Voraussetzung für die Anregung ist, dass die Eigenfrequenz der Phononen resonant mit Differenzfrequenz-Komponenten des Laserspektrums ist. Mit diesem Mechanismus können alle Raman-aktiven Moden angeregt werden. ISRS wurde zuerst 1985 von De Silvestri et al. in  $\alpha$ -Perylene demonstriert [De 85]

2. Verschiebe-Anregung kohärenter Phononen (DECP, *engl.* **d**isplacive **e**xcitation of **c**oherent **p**honons): Dieser Mechanismus ist relevant für lichtundurchlässige Materialien. In diesem Fall koppelt die Laserstrahlung resonant an das elektronische System, wodurch eine kohärente Phononenanregung erfolgt. Eine entscheidende Bedingung ist, dass die Pulsdauer der Laserstrahlung kürzer als die Periodendauer der Gitterschwingung ist. Besonders Phonon-Moden mit  $A_1$ -Symmetrie können durch diesen Mechanismus effizient kohärent erzeugt werden. DECP wurde zuerst von 1990 Cheng et al. in Bismut und Antimon experimentell demonstriert [Che90].

Da sich Kapitel 3 dieser Arbeit besonders mit dem zweiten Mechanismus beschäftigt, wird dieser im Folgenden näher erläutert. Die Diskussion beschränkt sich dabei auf rein qualitative Argumente. Abb. 2.2 veranschaulicht die Anregung des elektronischen Systems, das im Rahmen der etablierten DECP-Theorie [Zei92] zur Erzeugung kohärenter Phononen führt. Ein intensiver ultrakurzer Laserpuls induziert zunächst elektronische Interband-Übergänge innerhalb der Bandstruktur (Abb. 2.2(a)), wobei Elektronen aus dem Valenzband ins Leitungsband gehoben werden. Dadurch entstehen freie Leitungsbandelektronen (blau) sowie Löcher im Valenzband (rot). Anschließend thermalisiert das elektronische System intern über Elektron-Elektron-

Streuung auf einer Femtosekunden-Zeitskala (Abb. 2.2(b)). Nach dieser Thermalisation erreicht das elektronische System ein Quasi-Gleichgewicht (Abb. 2.2(c)), in dem die Elektronenverteilung durch die Fermi-Dirac-Statistik beschrieben werden kann. Dies ermöglicht die Zuordnung einer definierten elektronischen Temperatur. Da die Elektronen bei der optischen Anregung in der Regel weit über das Leitungsbandminimum hinausgehoben werden, verfügen sie zunächst über eine erhebliche Überschussenergie. Diese Energie wird im Rahmen der schnellen internen Thermalisierung des elektronischen Systems umverteilt und führt zu einer Erhöhung der elektronischen Temperatur. Da der Energietransfer zum Gittersystem – also die Kopplung an die Phononen – typischerweise auf deutlich längeren Zeitskalen erfolgt, liegt die elektronische Temperatur zunächst deutlich über derjenigen des Gitters.

Im Rahmen der Landau-Theorie ergeben sich die atomaren Gleichgewichtskoordinaten aus der Minimierung der freien Energie des Systems [Zei92]. Änderungen externer Parameter wie Temperatur oder freie Ladungsträgerdichte können in diesem Kontext zu einer Verschiebung dieser Gleichgewichtslage führen. Wird das System wie oben beschrieben durch ultrakurze Laserpulse angeregt, steigt sowohl die elektronische Temperatur als auch die Anzahl angeregter Ladungsträger sprunghaft an – und damit verschiebt sich das energetische Minimum der freien Energie. Erfolgt dieser Prozess schneller als die Periodendauer der betroffenen Gitterschwingung – insbesondere der  $A_1$ -Mode – können die Atomrümpfe dem sich ändernden Potential nicht adiabatisch folgen. Stattdessen werden sie plötzlich in einen ausgelenkten Zustand versetzt und beginnen, kohärent um die neue Gleichgewichtslage zu oszillieren. Die daraus resultierende Schwingung weist einen charakteristischen zeitlichen Verlauf mit kosinusartigem Phasenprofil auf – ein typisches Merkmal des DECP-Mechanismus.

Somit ermöglicht dieser Mechanismus die gezielte Anregung kohärenter Gitterschwingungen, sofern die Anregungsdauer die kritische Zeitskala unterschreitet. Besonders effizient ist DECP für Phononen mit  $A_1$ -Symmetrie, die zur vollständig symmetrischen irreduziblen Darstellung der Punktgruppe gehören. Diese Moden sind nicht entartet, bleiben unter allen Symmetrieoperationen des Kristalls invariant und sind mit atomaren Bewegungen entlang hochsymmetrischer Richtungen – etwa der  $c$ -Achse in hexagonalen oder tetragonalen Systemen – verknüpft. Da die optische Anregung in typischen Experimenten homogenen und räumlich weitgehend isotrop erfolgt, erzeugt sie eine treibende Kraft, die wie die total-symmetrische Darstellung transformiert. Daher können nur solche Moden effizient angeregt werden, deren atomare Verschiebungen die Symmetrie des Kristalls nicht verletzen – eine Bedingung,

die  $A_1$ -Moden erfüllen.

Im Gegensatz dazu lassen sich Phononenmoden mit E-Symmetrie – also doppelt entartete Moden, deren atomare Bewegungen die Kristallsymmetrie herabsetzen – im Rahmen des DECP-Mechanismus unter homogenen, räumlich weitgehend isotropen Anregungsbedingungen in der Regel nicht kohärent antreiben. Da der Prozess die Gesamtsymmetrie des Systems bewahrt, entsteht keine asymmetrische Verschiebung des Gleichgewichtspotentials, die als treibende Kraft für eine kohärente Bewegung entlang nicht-total-symmetrischer Koordinaten wirken könnte. Eine effiziente Anregung solcher Moden erfordert somit eine Symmetriebrechung.

Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die phänomenologische Landau-Theorie nicht klärt, welcher der beiden Effekte – die Erhöhung der Ladungsträgerdichte oder der Temperaturanstieg – dominierend zum DECP-Mechanismus beiträgt. Diese Frage wird in Kapitel 3 experimentell am Beispiel des Rashba-Halbleiters BiTeI untersucht.

Bisher wurde lediglich der Anregungsprozess im Rahmen des DECP-Mechanismus beschrieben. Im Folgenden wird erläutert, wie sich kohärent angeregte Gitterschwingungen detektieren lassen. Dies erfolgt durch die Reflexion eines zweiten ultrakurzen Laserpulses von der Probenoberfläche mit einem variablen Zeitversatz in Bezug auf den Anregepuls. Anschließend wird die Intensität des reflektierten Pulses gemessen als Funktion der Zeitverzögerung gemessen. Diese Anrege-Abfrage-Methodik wird detailliert in Abschnitt 3.3 beschrieben. Die direkte Wechselwirkung von Phononen mit elektromagnetischer Strahlung wird durch den sogenannten Ramantensor beschrieben. Formal ergibt sich dieser als Ableitung der Polarisierbarkeit  $\alpha_{ij}$  nach der atomaren Verschiebung entlang einer Phononmode, charakterisiert durch die Koordinate  $Q$ :

$$R_{ij} = \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q} \right).$$

Hierbei bezeichnen  $i$  und  $j$  kartesische Koordinatenrichtungen. Der Ramantensor quantifiziert die Änderung der optischen Eigenschaften eines Materials in Reaktion auf eine Phononenschwingung und bildet somit die zentrale Größe für die Kopplung zwischen Gitterschwingungen und elektromagnetischen Feldern [Car82; HL78].

Jede Phononmode ist durch einen spezifischen Ramantensor charakterisiert, dessen Symmetrie sich direkt aus der Punktgruppensymmetrie des Kristalls sowie der Symmetrie des jeweiligen Mode ergibt. Eine Mode ist Raman-aktiv, wenn mindestens eine Komponente des zugehörigen Ramantensors von Null verschieden ist. Andernfalls bleibt die Mode im Raman-Spektrum sowie in optischen, zeitaufgelösten Expe-

rimenten unsichtbar [HL78]. So erzeugt beispielsweise ein Phonon mit  $A_1$ -Symmetrie in der Regel einen Raman-Tensor mit nur diagonalen Elementen, während ein E-Phonon zu Nebendiagonalelementen führen kann.

In zeitaufgelösten Anrege-Abfrage-Experimenten spielt der Raman-Tensor bei DECP somit eine zentrale Rolle: Er bestimmt die Stärke der nachfolgenden Modulation der optischen Eigenschaften, die mit dem Abfragepuls detektiert wird [Zei92]. Die periodische Bewegung der Atome führt zu einer zeitabhängigen Änderung der Polarisierbarkeit, welche sich in einer oszillierenden Reflexions- oder Transmissionsänderung äußert. Da die Amplitude der optischen Modulation also direkt proportional zu bestimmten Komponenten des Ramantensors ist, stellt er somit die fundamentale Verbindung zwischen der mikroskopischen Gitterdynamik und der makroskopisch beobachtbaren optischen Antwort dar. Bemerkenswert ist, dass der Raman-Tensor bei ISRS sogar eine doppelte Rolle einnimmt: Er ist nicht nur für die Effizienz der Detektion, sondern auch für die der Anregung entscheidend.

Aus der vorangegangenen qualitativen Diskussion ergibt sich folgender Zusammenhang für die relative Änderung der transienten Reflektivität bei der Zentralfrequenz des Abfragepulses [Zei92]:

$$\frac{\Delta R(t)}{R_0} = \Phi \int_0^\infty G(t - \tau) \cdot [Ae^{-\beta\tau} + Be^{-\gamma\tau} \cdot \cos(2\pi f_0\tau)] d\tau \quad (2.1)$$

Dabei bezeichnet  $\Phi$  die Fluenz der Anregelaserpulse. Das Integral beschreibt eine Faltung, wobei  $G(t - \tau)$  dem zeitlichen Profil der Anregepulse entspricht. So wird die Impulsivität der Anregung berücksichtigt: Je mehr  $G(t - \tau)$  dem zeitlichen Profil einer  $\delta$ -Funktion entspricht, desto effizienter ist die Anregung. Der erste Summand in der eckigen Klammer entspricht der Relaxation des elektronischen Systems, das durch einen exponentiellen Zerfall mit der Amplitude  $A$  und der Zeitkonstante  $\beta$  charakterisiert ist. Diese Zerfallskonstante ist durch Elektron-Loch-Rekombination und Thermalisierung des elektronischen Systems mit dem Gitter bestimmt. Der zweite Summand beschreibt die kosinusartigen kohärenten Oszillationen mit der Zentralfrequenz  $f_0$ . Die Dämpfung der angeregten Mode wird durch die Multiplikation der Kosinusfunktion mit einem zweiten exponentiellen Zerfall abgebildet, der durch eine von  $\beta$  verschiedene Zerfallskonstante  $\gamma$  charakterisiert ist. Diese Zerfallskonstante ist auf Phonon-Streuprozesse zurückzuführen. Neben weiteren Materialparametern hängt insbesondere die Amplitude  $B$  auch vom Raman-Tensor der angeregten  $A_1$ -Mode bei der Zentralfrequenz des Abfragestrahls ab.

# Kapitel 3

## Aufdeckung des mikroskopischen Mechanismus der Verschiebeanregung kohärenter Phononen in einem Rashba-Halbleiter

Die Erzeugung kohärenter Phononen mittels ultrakurzer Laserpulse hat sich in jüngster Zeit als ein äußerst wirkungsvolles Instrument zur gezielten Kontrolle der makroskopischen Eigenschaften von Quantenmaterialien etabliert. Ein besonders dynamisch wachsendes Forschungsfeld innerhalb dieses Kontextes ist die nicht-lineare Phononik, bei der hochintensive Laserpulse atomare Verschiebungen induzieren, die über den Gültigkeitsbereich der harmonischen Näherung hinausreichen (vgl. Kapitel 2). Durch diese Form der phononischen Steuerung konnten in jüngerer Zeit bemerkenswerte Effekte realisiert werden: So gelang es, hohe interne magnetische Felder zu induzieren [Nov16], die Magnetisierung von Materialien gezielt umzuschalten [Dav24] sowie Multiferroizität experimentell zu erzeugen [Bas24].

Anstatt jedoch auf spezifische Anwendungen der kohärenten Phononik einzugehen, widmet sich dieses Kapitel zunächst einem fundamentalen Aspekt des Feldes: der gezielten Anregung kohärenter Phononen. Ein besonders verbreiteter Ansatz hierfür basiert auf impulsiven Prozessen, welche insbesondere die Erzeugung longitudinaler optischer (LO) Phononen ermöglichen — Moden, die aufgrund von Symmetrieüberlegungen einer direkten resonanten Anregung über Dipol-Übergänge nicht zugäng-

---

lich sind.

Historisch wird zwischen zwei Mechanismen zur Anregung kohärenter Gitterdynamik unterschieden, nämlich zwischen der impulsiven stimulierten Raman-Streuung (ISRS) und der Verschiebe-Anregung kohärenter Phononen (DECP, engl.: displacive excitation of coherent phonons). Dieses Kapitel konzentriert sich auf den letztgenannten Mechanismus. Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, resultiert die Erzeugung kohärenter Phononen gemäß der etablierten DECP-Theorie [Zei92] aus zwei zentralen Beiträgen: einer Erhöhung der Ladungsträgerdichte  $n_c$  sowie einem Anstieg der effektiven elektronischen Temperatur  $T_e$ .

Entscheidend für die vorliegende Arbeit ist dabei die Tatsache, dass die etablierte DECP-Theorie nicht eindeutig bestimmen kann, welcher Mechanismus im jeweiligen Materialsystem dominant ist.

In der Literatur gibt es einige Publikationen, die sich mit diesem Thema auseinandergesetzt haben. Besonders erwähnenswert ist vermutlich, dass numerische Modellierungen im Fall von Bismut [Mur05] den DECP-Mechanismus primär auf die Zunahme der Ladungsträgerdichte  $n_c$  zurückführen. Dieses Ergebnis wird durch zeitaufgelöste Röntgenbeugungsexperimente unterstützt [Fri07]. Die genannten Experimente basieren jedoch auf der optischen Anregung elektronischer Interbandübergänge, bei denen sowohl  $n_c$  als auch die elektronische Temperatur  $T_e$  simultan erhöht werden. Eine saubere experimentelle Entkopplung beider Beiträge erweist sich daher als konzeptionell schwierig und bleibt bislang ein ungelöstes Problem.

Die Fortschritte moderner Lasertechnologie erlauben heute die Erzeugung von Femtosekundenpulsen im mittleren Infrarotbereich deren Photonenenergie unterhalb der fundamentalen Bandlücke vieler Festkörper liegt. Solche Pulse können selektiv elektronische Intrabandübergänge anregen, wodurch ausschließlich die elektronische Temperatur  $T_e$  erhöht wird, während die Ladungsträgerdichte  $n_c$  unverändert bleibt. Hierdurch wird eine rein experimentelle Methode bereitgestellt, die eine eindeutige Entkopplung des Einflusses von  $T_e$  und  $n_c$  auf die Entstehung kohärenter Phononen ermöglicht.

In diesem Kapitel wird die Anregung kohärenter Phononen in BiTeI, einem prototypischen Rashba-Halbleiter, mittels zeitaufgelöster Anrege-Abfrage-Reflexionsspektroskopie eingehend untersucht. Zu Beginn wird in Abschnitt 3.1 die Kristallstruktur von BiTeI vorgestellt, in welcher der Ursprung des Rashba-Effekts verankert ist. Die Analyse der linear-optischen Eigenschaften in Abschnitt 3.2 belegt, dass BiTeI aufgrund seiner elektronischen Bandstruktur besonders geeignet ist, um einen quan-

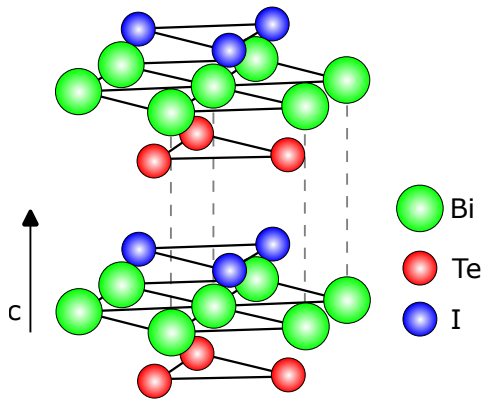
titativen Vergleich zwischen Interband- und Intraband-induzierter DECP vorzunehmen. In Abschnitt 3.4 wird zunächst erläutert, wie der kohärente Oszillationsanteil im transienten Reflektivitätssignal zuverlässig vom inkohärenten elektronischen Hintergrund getrennt werden kann. Anschließend erfolgt eine detaillierte Analyse des kohärenten Anteils sowohl unter Interband- als auch unter Intrabandanregung, wobei gezeigt wird, dass in BiTeI tatsächlich die Erhöhung der effektiven elektronischen Temperatur  $T_e$  den dominanten Beitrag zu DECP darstellt. Darüber hinaus wird ein Anregungsregime identifiziert, das durch reine Intraband-Übergänge charakterisiert ist und dadurch frei von den üblichen Einschränkungen bleibt, die eine Erhöhung der Ladungsträgerdichte  $n_c$  mit sich bringt. Den Abschluss bildet ein Ausblick in Abschnitt 3.5, der die Implikationen der gewonnenen Erkenntnisse für zukünftige Forschungsarbeiten im Gebiet der kohärenten phononischen Kontrolle der Eigenschaften von Quantenmaterialien aufzeigt.

Dieses Kapitel basiert auf der Veröffentlichung [Fis25].

## 3.1 Kristallstruktur und Ursprung der Rashba-Aufspaltung in BiTeI

Die Verbindung Bismut-Telluriodid (BiTeI) hat aufgrund ihrer einzigartigen Kombination aus starker Spin-Bahn-Kopplung und Inversionssymmetriebrechung, die zu einer gigantischen Rashba-artigen Spinaufspaltung (siehe Abschnitt 1.3 für formale Beschreibung des Rashba-Effekts) in der Volumenbandstruktur führt, große Aufmerksamkeit in der Festkörperphysik erlangt. Ein grundlegendes Verständnis dieser außergewöhnlichen elektronischen Eigenschaften setzt eine detaillierte Kenntnis der Kristallstruktur des Materials voraus.

Abb. 3.1 zeigt die Kristallstruktur von BiTeI. Das System kristallisiert in einer nicht-zentrosymmetrischen, geschichteten Struktur und gehört zur trigonalen Raumgruppe  $P3m1$  (Nr. 156) [Ish11]. Die Elementarzelle von BiTeI besteht aus drei atomaren Lagen Tellur (Te), Bismut (Bi) und Iod (I), die entlang der kristallographischen  $c$ -Achse in fester Sequenz gestapelt sind. Diese asymmetrische Anordnung führt zu einer polaren Kristallstruktur ohne Inversionszentrum. Innerhalb einer solchen Te–Bi–I-Trilage befindet sich das Bismutatome in einer verzerrten oktaedrischen Koordination mit jeweils drei Tellur- und drei Iodatomen. Während die Bindungen innerhalb der Trilagen stark kovalent sind, werden benachbarte Trilagen lediglich durch Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten, was der Struktur einen schichtartigen, quasi-zweidimensionalen Charakter verleiht [Lee11]. Die Kombination aus



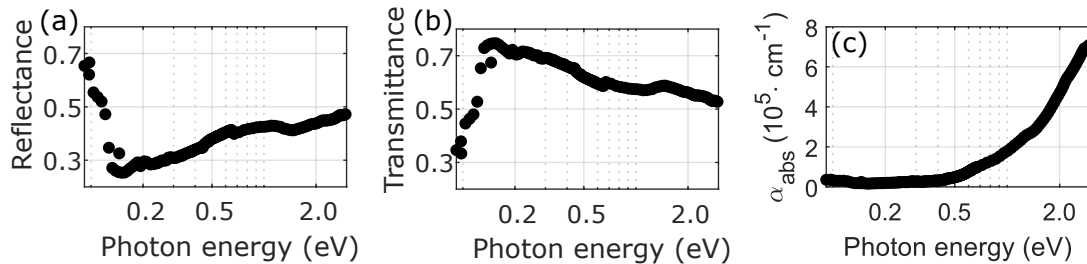
**Abbildung 3.1:** Kristallstruktur von BiTeI. Die schichtweise Anordnung der atomaren Lagen in der Sequenz I–Bi–Te entlang der kristallographischen  $c$ -Achse führt zu einer polaren Struktur ohne Inversionszentrum. Während innerhalb der I–Bi–Te-Trilagen starke kovalente Bindungen dominieren, werden die Einheiten durch schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen gekoppelt, was der Kristallstruktur und damit den elektronischen Eigenschaften des Materials eine deutlich zweidimensionale Ausprägung verleiht. Die Abbildung wurde leicht verändert übernommen aus [BAN11].

der strukturell bedingten Brechung der Inversionssymmetrie und dem Vorhandensein schwerer Atome wie Bismut begünstigt eine starke Rashba-Spinkopplung. Die makroskopische Polarität ergibt sich aus der unidirektionalen Stapelung entlang der  $c$ -Achse sowie den Unterschieden in Elektronegativität und chemischer Bindung zwischen den beteiligten Elementen, was eine asymmetrische Ladungsverteilung und ein permanentes elektrisches Dipolmoment innerhalb der Elementarzelle erzeugt. Das daraus resultierende interne elektrische Feld ist entlang der  $c$ -Achse gerichtet und weist von der Tellur- zur Iodschiicht [BAN11; Ish11].

Auf elektronischer Ebene beeinflusst dieses interne Feld maßgeblich die Leitungs- und Valenzbänder, deren Zustände hauptsächlich aus Bi- $p$ -, Te- $p$ - und I- $p$ -Orbitalanteilen bestehen. In Kombination mit der starken atomaren Spin-Bahn-Kopplung der schweren Bismutatome hebt das interne elektrische Feld die Spinentartung auf und führt zu einer Rashba-artigen Aufspaltung der Bänder. Im Impulsraum manifestiert sich dieser Effekt in zwei konzentrischen, spinpolarisierten Fermioberflächen mit entgegengesetzter Helizität – ein charakteristisches Merkmal des Rashba-Effekts (siehe Abb. 1.1).

First-Principles-Rechnungen bestätigen diesen Mechanismus und zeigen, dass die Größe der Rashba-Aufspaltung sowohl von der Stärke der Spin-Bahn-Kopplung als auch von der Amplitude des internen elektrischen Feldes abhängt [BAN11]. Winkel aufgelöste Photoemissionsspektroskopie bestätigt diese theoretischen Vorhersagen und zeigt eine der größten bekannten Rashba-Aufspaltungen in einem Volumenmaterial [Ish11].

Aus materialwissenschaftlicher Perspektive ist die Herstellung hochqualitativer Kristalle entscheidend, um die intrinsischen Eigenschaften von BiTeI zu untersuchen. Es gibt unterschiedliche Wachstumsverfahren, beispielsweise die klassische vertikale Bridgman-Methode, eine modifizierte horizontale Bridgman-Variante sowie der



**Abbildung 3.2:** (a) Reflexionsgrad, (b) Transmissionsgrad und (c) Absorptionskoeffizient von BiTeI, berechnet anhand der Gleichungen (1.14) und (1.15) aus den Messdaten in der Literatur [Mak14].

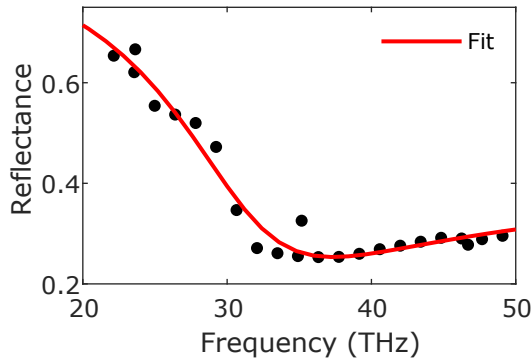
chemische Transport in der Gasphase. Mit diesen Verfahren ist es möglich, BiTeI-Kristalle herzustellen, deren elektronische Eigenschaften je nach Wachstumsverfahren von metallisch bis isolierend reichen [KS13].

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Kristallstruktur von BiTeI – charakterisiert durch ihre polare, geschichtete und nicht-zentrosymmetrische Natur – ein starkes internes elektrisches Feld erzeugt, das in Kombination mit einer ausgeprägten Spin-Bahn-Kopplung zu einer gigantischen Rashba-Aufspaltung führt. Das Verständnis sowie die gezielte Beeinflussung dieses internen Feldes bleiben ein zentrales Thema auf dem Weg zu neuartigen spintronischen Anwendungen auf Basis polarer Halbleitermaterialien.

## 3.2 Linear-optische Eigenschaften von BiTeI

Dieser Abschnitt behandelt die Parameter, welche die linear-optischen Eigenschaften von BiTeI charakterisieren. Ausgangspunkt ist dabei stets die komplexwertige dielektrische Funktion  $\epsilon(\omega)$ , die als lineare Proportionalitätskonstante zwischen dem elektrischen Feld der einfallenden Strahlung und der dielektrischen Verschiebung im Material aufgefasst werden kann (siehe Abschnitt 1.4 Gleichung (1.12)). Auf Grundlage von Literatur-Messdaten [Mak14] von  $\epsilon(\omega)$  für BiTeI, werden im Folgenden die für diese Arbeit zentralen optische Parameter bestimmt, nämlich der Reflexionsgrad  $R(\omega)$ , der Transmissionsgrad  $T(\omega)$  und der Absorptionskoeffizient  $\alpha(\omega)$ . Die Berechnungen folgen den in Abschnitt 1.4 vorgestellten Zusammenhängen.

Die Ergebnisse dieser Berechnungen für senkrechten Einfall der Strahlung sind in Abb. 3.2(a) und (b) dargestellt. Das Minimum im Reflexionsgrad (Abb. 3.2(a)) bei 0,14 eV repräsentiert die Energie der Plasmafrequenz. Bei dieser charakteristischen Frequenz schwingen die freien Ladungsträger im Material als kollektive Anregung,



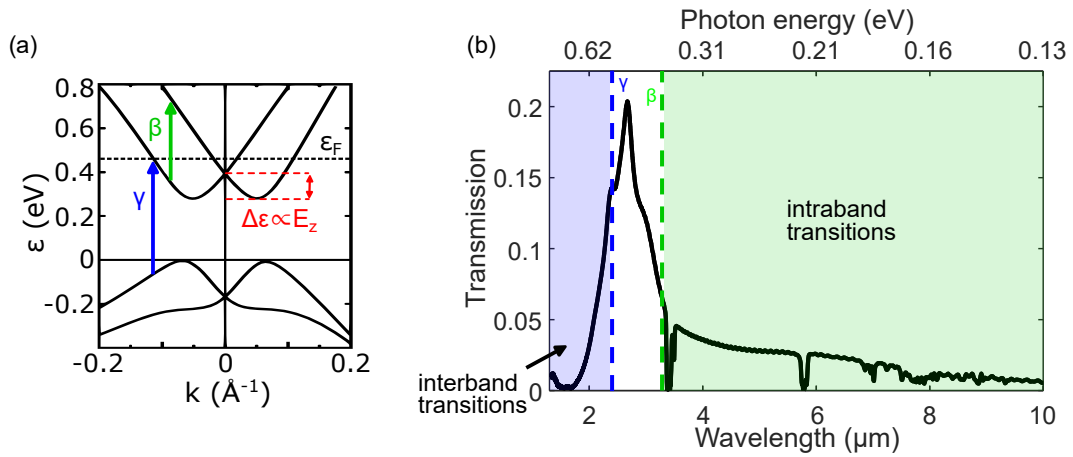
**Abbildung 3.3:** Reflexionsgrad von BiTeI (siehe Abb. 3.2(a)) dargestellt auf einer Frequenzachse im Bereich, in dem die Licht-Materie-Wechselwirkung durch die freien Ladungsträger bestimmt wird. Die durchgezogene rote Linie repräsentiert eine Anpassung, die auf dem Drude-Modell (Gleichung (3.1)) basiert.

wodurch periodische Oszillationen der Ladungsträgerdichte im Medium entstehen. Im Bereich der Plasmafrequenz zeigt der Reflexionsgrad eines Halbleiters das folgende charakteristische Verhalten: Für Photonenenergien unterhalb der Plasmafrequenz dominieren die freien Ladungsträger die optischen Eigenschaften des Materials, wodurch es sich metallisch verhält und eine hohe Reflexion aufweist. Bei Erreichen der Plasmafrequenz tritt ein starker Abfall des Reflexionsgrads auf, was nach Gleichung (1.15) gleichzeitig dazu führt, dass die Licht-Material-Grenzfläche lichtdurchlässiger wird und der Transmissionsgrad steigt (siehe Abb. 3.2(b)). Die dielektrische Funktion, die die Wechselwirkung von Licht mit den freien Ladungsträgern beschreibt, wird aus dem Drude-Modell [YC05] abgeleitet. Daraus ergibt sich

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega/\tau} \right), \quad (3.1)$$

wobei  $\epsilon_{\infty}$  das hochfrequente Limit der dielektrischen Funktion und  $\omega_p$  die Plasmafrequenz ist. Besonderes Augenmerk soll an dieser Stelle auf den Parameter  $\tau$  gelegt werden, denn er gibt die mittlere Streuzzeit der intrinsischen Elektronen im Leitungsband an. Durch Einsetzen von Gleichung (3.1) in Gleichung (1.13) für senkrechten Lichteinfall kann  $\tau$  durch eine Anpassung nach der Methode der kleinsten Quadrate an die Daten aus Abb. 3.2(a) bestimmt werden. Diese Anpassung ist in Abb. 3.3 gezeigt. Dabei sind die Daten aus Abb. 3.2(a) auf einer Frequenzachse in dem Bereich dargestellt, in dem die Licht-Materie-Wechselwirkung durch die freien Ladungsträger bestimmt wird. Aus dieser Anpassung ergibt sich ein Wert von  $\tau = (11,9 \pm 0,5)$  fs. Das bedeutet, dass Ladungsträger in BiTeI Energie- und Impulsrelaxationsprozesse auf einer Zeitskala unterlaufen, die bedeutend kürzer als die Dauer der Laserpulse von etwa 200 fs ist, die in dieser Arbeit für die ultraschnelle Anrege-Abfrage-Spektroskopie eingesetzt werden (siehe Abschnitt 3.3.1 und 3.3.2). Dieser Umstand wird in Abschnitt 3.4 von Bedeutung sein.

Ein weiterer wichtiger linear-optischer Parameter ist der Absorptionskoeffizient  $\alpha(\omega)$ ,



**Abbildung 3.4:** (a) Elektronische Bandstruktur von BiTeI berechnet mit Dichtefunktionaltheorie (adaptiert übernommen von [BAN11]). Die gestrichelte schwarze Linie markiert die Fermi-Energie und die gestrichelten roten die Rashba-Aufspaltung. Der Übergang  $\beta$  (grüner Pfeil) kennzeichnet die höchste Energie für eine Intraband-Anregung. Der Übergang  $\gamma$  (blauer Pfeil) entspricht der niedrigsten Energie für eine Interband-Anregung. (b) Transmissionsspektrum eines BiTeI-Films mit einer Schichtdicke im  $\mu\text{m}$ -Bereich, aufgenommen mittels Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR). Die blau bzw. grün hinterlegten Bereiche kennzeichnen die Wellenlängen (Photonenenergien), bei denen Interband- bzw. Intraband-Übergänge induziert werden. In dem Energiebereich zwischen  $\beta$  und  $\gamma$  weist das Material eine erhöhte Transmission auf.

der aus  $\epsilon(\omega)$  über Gleichung (1.17) bestimmt werden kann. Das Ergebnis dieser Berechnung ist in Abb. 3.2(c) dargestellt. Ab einer Photonenergie von etwa 0.5 eV steigt  $\alpha_{\text{abs}}$  stetig an. Dieser Verlauf ist typisch für Halbleitermaterialien bei Photonenergien, die größer als die elektronische Bandlücke sind, da die Photonen einerseits genügend Energie tragen um Elektronen vom obersten Valenzband in das unterste Leitungsband anzuregen. Andererseits nimmt mit steigender Photonenergie auch die Zustandsdichte in den beteiligten elektronischen Energiebändern zu, sodass pro Energieintervall eine wachsende Anzahl an Übergängen verfügbar ist, die angeregt werden können.

Die fundamentale Bandlücke von BiTeI beträgt  $\epsilon_g = 0.38 \text{ eV}$  [Ish11]. Vergleicht man diesen Wert mit dem Verlauf von  $\alpha_{\text{abs}}$  in Abb. 3.2(c), scheint auf den ersten Blick eine Diskrepanz vorzuliegen, da der Absorptionskoeffizient, erst bei einer deutlich höheren Energie ansteigt (siehe oben). Um diese Unstimmigkeit zu erklären, wird die elektronische Bandstruktur in Abb. 3.4(a) betrachtet. BiTeI wird als entarteter n-Typ-Halbleiter eingestuft, was bedeutet, dass seine Fermi-Energie  $\epsilon_F$  (schwarze gestrichelte Linie) über dem Leitungsbandminimum [Ish11] liegt. Somit sind die Zustände nahe des Leitungsbandminimums besetzt, wodurch ein direkter Übergang vom Valenzbandmaximum zum Leitungsbandminimum durch das Pauli-

Prinzip verboten ist. Der Interband-Übergang mit der niedrigsten Energie muss daher Elektronen aus dem höchsten Valenzband in einen unbesetzten Zustand oberhalb der Fermi-Energie  $\varepsilon_F$  im untersten Leitungsband befördern (blauer Pfeil in Abb. 3.4(a)). Dieser Übergang wird im Folgenden mit  $\gamma$  bezeichnet. Zudem werden aufgrund des Rashba-Effekts (siehe Kapitel 1.3) die elektronischen Zustände mit antiparallelen Spins vom Zentrum der Brillouin-Zone in entgegengesetzte Richtungen verschoben. Die daraus resultierende Energieaufspaltung, gemessen vom unteren Ende der Leitungsbander bis zu deren Schnittpunkt, beträgt  $\Delta\varepsilon \approx 100$  meV (rot gestrichelte Linien) [Ish11]. Zusätzlich zu den Interband-Übergängen kommen durch die Spin-Aufspaltung des Leitungsbandes daher noch Intraband-Übergänge hinzu, die es ohne den Rashba-Effekt nicht geben würde. Hier wird mit  $\beta$  (grüner Pfeil) die maximale Energie gekennzeichnet für die ein Intraband-Übergang zwischen den Rashba-gespaltenen Leitungsbandern induziert werden kann. Während herkömmliche Halbleitermaterialien in der Regel transparent für Photonenenergien unterhalb der elektronischen Bandlücke sind, weist BiTeI nur für Photonenenergien im Bereich zwischen  $\beta$  und  $\gamma$  eine erhöhte Transmission auf, da nur hier keine resonanten elektronischen Übergänge für eine Absorption zur Verfügung stehen. An dieser Stelle sei erwähnt, dass in einem konventionellen Halbleiter optisch induzierte Übergänge zwischen elektronischen Zuständen, bei denen sich nur die Spin-Quantenzahl ändert, gemäß den Dipol-Auswahlregeln verboten wären. Der Grund dafür liegt darin, dass Licht nur an den orbitalen Teil der elektronischen Wellenfunktion koppelt. In Materialien mit starker Spin-Orbit-Kopplung ändert sich diese Situation jedoch. Die Spin-Orbit-Kopplung wirkt im Wesentlichen als Störung der elektronischen Wellenfunktion, welche die Symmetrie der Zustände miteinander vermischt und somit zu einer Aufweichung der normalerweise strikten Auswahlregeln führt [Dem12].

Zur Bestimmung der Energien dieser beiden Übergänge wird das Transmissionspektrum der in dieser Arbeit verwendeten BiTeI-Proben gemessen. Dazu wird mit einem transparenten Klebeband eine Schicht mit einer Dicke im  $\mu\text{m}$ -Bereich von der Probe exfoliert. Anschließend wird das Transmissionspektrum mit einem Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (FTIR) bestimmt. Die betreffenden Messergebnisse sind in Abbildung 3.4(b) dargestellt. Daraus ergeben sich die Werte  $\beta = 0,37$  eV und  $\gamma = 0,52$  eV. Abhängig von den Bedingungen des Kristallwachstums kann die intrinsische Ladungsträgerdichte  $n_i$  von BiTeI erheblich variieren. Da der Wert von  $\gamma$  von der Fermi-Energie  $\varepsilon_F$  abhängt, ist er abhängig von dem Wert der intrinsischen Ladungsträgerdichte  $n_i$ . Vergleicht man den experimentell erhaltenen Wert von  $\gamma$  mit der Literatur [Lee11], so lässt sich die intrinsische Ladungsträger-

dichte in der vorliegenden Probe auf  $n_i = 6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  abschätzen.

Darüber hinaus stimmt der Wert von  $\gamma$  mit dem Verlauf des Absorptionskoeffizienten  $\alpha_{\text{abs}}(\omega)$  in Abb. 3.2(c) überein. In BiTeI liegen  $\beta$  und  $\gamma$  energetisch nah beieinander. Dies führt dazu, dass die Transmission für Photonenenergien oberhalb von 0,37 eV zwar zunächst ansteigt, jedoch bereits bei 0,52 eV ein abrupter Abfall auftritt. Dabei überschreitet die Transmission nie einen Wert von 20%. Dies hat wichtige Implikationen für die Anrege-Abfrage-Spektroskopie, da die Mechanismen der Licht-Materie-Wechselwirkung, die zur Kontrolle der makroskopischen Eigenschaften von BiTeI genutzt werden können, dadurch eingeschränkt sind. Konkret bedeutet das, dass nur Mechanismen die auf einer resonanten Kopplung an das elektronische System beruhen, genutzt werden können. Nachfolgend wird einer dieser Mechanismen - die Verschiebeanregung kohärenter Phononen - für BiTeI detailliert untersucht. Zunächst wird jedoch im Folgenden die dazu angewandte die Anrege-Abfrage-Spektroskopie eingeführt und die in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Aufbauten beschrieben.

## 3.3 Experimentelle Umsetzung der Anrege-Abfrage-Spektroskopie

Die ultraschnelle Zeitdomänen-Spektroskopie stellt eine Schlüsseltechnik dar, um die Dynamik von Materialien auf Zeitskalen im Femto- bis Pikosekundenbereich zu untersuchen. Durch den Einsatz von Laserpulsen mit extrem kurzer Dauer können fundamentale Prozesse direkt in der Zeitdomäne verfolgt werden, die konventionellen Messmethoden unzugänglich bleiben. Hierzu zählen insbesondere Elektronenrelaxationen, Ladungsträgertransport, kohärente Gitterschwingungen und Spindynamiken – Phänomene, deren Verständnis für die Entwicklung neuartiger Materialien und Konzepte der Informationstechnologie von zentraler Bedeutung ist. Anwendungen finden sich in der Festkörperphysik, Chemie und Materialwissenschaft.

Eine besonders vielseitige Variante der Zeitdomänen-Spektroskopie ist die *Anrege-Abfrage-Spektroskopie* (engl.: *pump-probe spectroscopy*). Hierbei bringt ein ultrakurzer Anregepuls das System gezielt aus dem Gleichgewicht, während ein zeitlich verzögerter Abfragepuls die durch die Anregung induzierten transienten Veränderungen erfasst. Durch die systematische Variation der Zeitverzögerung lassen sich elektronische, vibronische und magnetische Prozesse mit Femtosekundenauflösung beobachten. Ein typischer experimenteller Aufbau basiert auf einer modengekoppelten Femtosekundenlaserquelle zur Erzeugung der Anrege- und Abfragepulse.

Mittels nichtlinearer optischer Verfahren wie Frequenzverdopplung, optischer parametrischer Verstärkung (OPA) oder Differenzfrequenzerzeugung (DFG) können die Pulswellenlängen an den gewünschten Spektralbereich angepasst werden. Präzise Zeitverzögerungen zwischen Anrege- und Abfragepuls werden dabei üblicherweise über motorisierte Translationsstufen realisiert. Als experimentelle Observablen dienen meist die transienten Änderungen von Transmittivität oder Reflektivität des Abfragepulses.

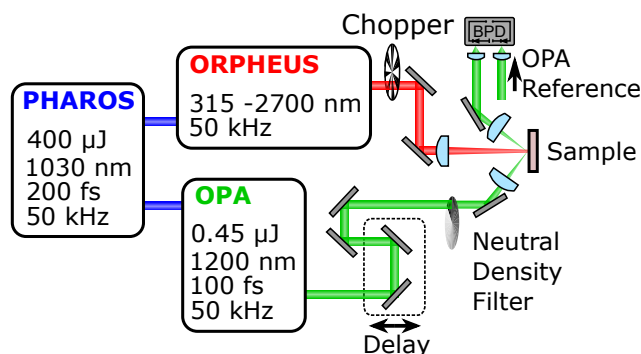
In den folgenden Unterabschnitten 3.3.1 und 3.3.2 werden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Aufbauten zur Erzeugung ultrakurzer Laserpulse im sichtbaren, nahinfraroten und mittleren Infrarotbereich vorgestellt.

#### 3.3.1 Ultrakurze Laserpulse im Sichtbaren und nahen Infrarot

Der in diesem Kapitel vorgestellte experimentelle Aufbau besteht zu weiten Teilen aus einem kommerziellen Lasersystem der Firma *LIGHT CONVERSION*. Es wurde in der Arbeitsgruppe Bossini an der Universität Konstanz aufgebaut und wird in [Cim25] detailliert beschrieben. Im Folgenden werden die für diese Arbeit zentralen Charakteristiken dieses Systems aufgeführt.

Abb. 3.5 zeigt ein Schema des Aufbaus. Das zentrale Element des verwendeten Systems bildet ein Femtosekundenlaser vom Typ *PHAROS PH2*. Dieser liefert Pulse mit einer zentralen Wellenlänge von 1030 nm, einer Pulsdauer von etwa 200 fs sowie einer Pulsenergie von bis zu 400  $\mu$ J bei einer Repetitionsrate von 50 kHz.

Der Ausgangsstrahl wird zunächst auf zwei Hauptzweige aufgeteilt: Ein erster Strahlweg speist das kommerzielle, zweistufige optisch-parametrische Verstärkersystem *ORPHEUS*, welches ultrakurze Anregepulse im nahen Infrarotbereich erzeugt. Die-



**Abbildung 3.5:** Lasersystem zur Erzeugung ultrakurzer Pulse im sichtbaren und nahen Infrarot. Der Pharos-Laser (blau) und der Orpheus-OPA (rot) sind kommerzielle Komponenten der Firma Light Conversion. Der OPA (grün) wurde an der AG Bossini entwickelt. Für eine detaillierte Beschreibung siehe Text.

ser Verstärker besteht aus zwei Verstärkungsstufen mit einem integrierten Prismenkompressor und deckt, je nach Betriebsmodus, einen spektralen Bereich von 630 nm bis 2700 nm ab. Je nach Betriebsmodus variieren auch Pulsenergie und Pulsdauer. Die für diese Arbeit relevanten Werte dieser Größen werden bei der Vorstellung der experimentellen Ergebnisse in Kapitel 3.4 spezifiziert. Der zweite Strahlzweig treibt einen von der AG Bossini konzipierten einstufigen OPA zur Erzeugung der Abfragepulse an. Die Zentralwellenlänge dieser Komponente des Lasersystems liegt bei 1200 nm, die Pulsenergie ist 0,45  $\mu$ J.

Die präzise Synchronisation zwischen den Anrege- und Abfragepulsen wird durch eine motorisierte optische Verzögerungsstrecke (*engl.*: delay stage) realisiert, welche die Zeitverzögerung der Abfragepulse relativ zu den Anregepulsen definiert. Die verwendete Translationsstufe bietet eine Positioniergenauigkeit im Mikrometerbereich und ermöglicht somit eine zeitliche Auflösung von deutlich unter 100 fs.

Die Anrege- und Abfragestrahlen werden in nichtkollinearer Geometrie auf die Probenoberfläche fokussiert. Durch eine Abstimmung der Fokussieroptiken wird eine optimale räumliche Überlappung beider Strahlprofile erreicht, um die Effizienz der Detektion zu maximieren.

Die Detektion der Signale erfolgt über ein System aus balancierten Photodioden (BPD in Abb. 3.5). Hierbei wird der von der Probe reflektierte Abfragepuls auf eine der beiden Photodioden gelenkt. Parallel hierzu wird ein noch vor der Probe ausgekoppelter Referenzstrahl auf die zweite Photodiode geführt. Ein Neutraldichtefilter im optischen Pfad des Abfragestrahls erlaubt eine Abstimmung bezüglich der Intensität mit dem Referenzstrahl. Durch diese symmetrische Anordnung werden korrelierte Intensitätsschwankungen der Lichtquelle effektiv unterdrückt, sodass eine erhebliche Steigerung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses erzielt wird.

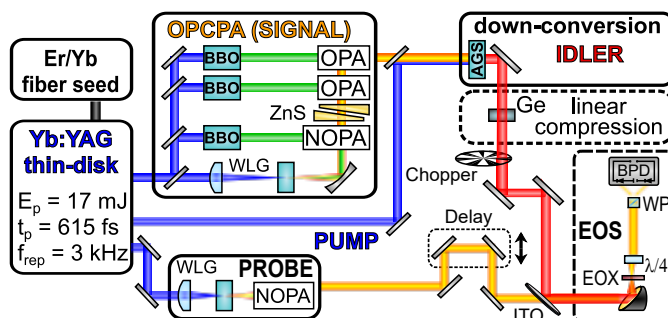
Das Differenzsignal der beiden Photodioden werden mithilfe eines digitalen Boxcar-Integrators ausgewertet. Zur Modulation des Abfragestrahls wird ein optischer Lichtzerhacker (*engl.*: optical chopper) eingesetzt, der die Intensität der Abfragepulse periodisch moduliert und somit eine definierte Referenzfrequenz im kHz-Bereich für die demodulierende Elektronik bereitstellt. Die Messdaten werden anschließend mittels einer digitalen Lock-In-Technik verarbeitet. Dabei wird das modulierte Signal synchron zur Referenzfrequenz ausgewertet, wodurch es effizient aus dem Rauschen extrahiert werden kann. Dieses Verfahren ermöglicht die Erfassung selbst gerings-

ter Reflektionsänderungen der Probe mit höchster Empfindlichkeit und exzellenter zeitlicher Auflösung.

### 3.3.2 Ultrakurze Laserpulse im mittleren Infrarot

Der in diesem Kapitel vorgestellte experimentelle Aufbau wurde am Lehrstuhl Leitenstorfer an der Universität Konstanz entwickelt. Eine detaillierte Beschreibung findet sich in den Doktorarbeiten [Hei22] und [Sch24a] sowie in der Veröffentlichung [Sch24b]. Im Folgenden werden die wesentlichen Aspekte zusammengefasst.

Abb. 3.6 zeigt ein Schema des Aufbaus. Ein Faserlasersystem erzeugt Femtosekundenpulse, deren Spektrum auf das Verstärkungsprofil eines nichtlinearen optischen Mediums auf Basis von Ytterbium abgestimmt ist. Im Anschluss an das Faserlasersystem befindet sich ein regenerativer Yb:YAG-Scheibenverstärker der die Pulse aus dem Faserlasersystem hochverstärkt. Die Ausgangspulse besitzen eine Zentralwellenlänge von 1030 nm, eine Pulsdauer von 615 fs und eine Pulsenergie von 17 mJ. Der Ausgang des Scheibenlasers wird in drei Anteile aufgeteilt. Der erste Anteil durchläuft einen dreistufigen optisch-parametrischen Verstärker (OPA) der die variable Abstimmbarkeit der Zentralwellenlänge ermöglicht. Dazu wird der Eingangsstrahl zunächst in vier Zweige aufgeteilt. In den ersten drei Zweigen wird die Zentralfrequenz der Laserstrahlen in nichtlinearen BBO-Kristallen durch die Generation der zweiten Harmonischen verdoppelt. Sie dienen in den Verstärkerstufen als Pumpquellen. Der Laserstrahl des vierten Zweigs durchläuft einen YAG-Kristall in dem er spektral stark verbreitert wird durch die Erzeugung eines Superkontinuums. Nach der ersten OPA-Stufe werden ZnS-Prismen verwendet um die Laserpulse zeitlich zu stecken, sodass deren Dauer an die Pumppulse angepasst wird. Dies maximiert die Verstärkungseffizienz und unterdrückt nichtlineare Effekte. Aufgrund dieser 'chirped-pulse amplification' (CPA) wird der OPA als optisch-parametrischer geschirpter Pulserverstärker (OPCPA) bezeichnet. Die Zentralwellenlänge der Ausgangspulse ist in einem Bereich zwischen 1080 nm und 1550 nm einstellbar, wobei

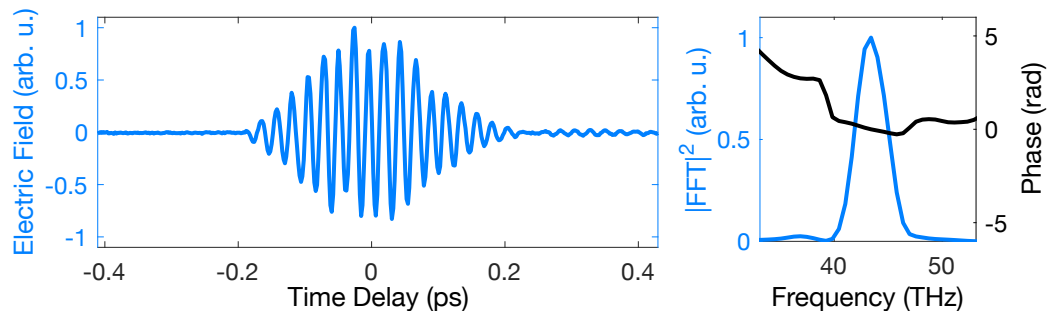


**Abbildung 3.6:** Schema des optischen Versuchsaufbaus zur Erzeugung ultrakurzer Laserpulse im mittleren Infrarot. Die Abbildung ist leicht verändert übernommen von [Sch24b], für eine detaillierte Beschreibung siehe Text.

sie eine Energie von bis zu 300  $\mu\text{J}$  erreichen können. Diese Pulse dienen als Signalquelle für die Multi-THz-Generation in einem  $\text{AgGaS}_2$  Kristall, wobei der zweite Anteil des Ausgangs des Scheibenlasers als Pumpquelle verwendet wird. Bei diesem nichtlinear-optischen Prozess wechselwirken zwei Lichtwellen unterschiedlicher Frequenz innerhalb des nichtlinearen Mediums miteinander. Dabei entsteht eine neue Lichtwelle, deren Frequenz der Differenz der beiden ursprünglichen Frequenzen entspricht. Durch den Umstand, dass die Zentralfrequenz der Signalquelle für die DFG im vorliegenden Fall abstimmbar ist, kann auch die Zentralfrequenz der erzeugten Differenzfrequenz variiert werden. Im vorgestellten experimentellen Aufbau ist diese zwischen 18 THz und 60 THz einstellbar, was einem Wellenlängenbereich zwischen 17  $\mu\text{m}$  und 5  $\mu\text{m}$  entspricht. Die erzeugten Laserpulse liegen somit im mittleren Infrarot (MIR).

Der dritte Anteil des Scheibenlaserstrahls dient der Erzeugung ultrakurzer Abtastpulse für das elektrooptische Abtasten (EOS), bzw. der Erzeugung von Abfragepulsen für die Anrege-Abfrage-Spektroskopie. Ein nicht-kollinear optisch-parametrischer Verstärker (NOPA) generiert dazu breitbandige Pulse mit einer Zentralwellenlänge von 1.2  $\mu\text{m}$ . Ein SF10-Prismenkompressor komprimiert die Pulsdauer auf unter 20 fs.

Nach der Differenzfrequenzerzeugung kann der MIR-Pulse über das elektro-optische Abtasten feldaufgelöst in der Zeitdomäne gemessen werden. Der betreffende experimentelle Aufbau ist ebenfalls in Abb. 3.6 dargestellt. Hier werden die MIR-Pulse und die Abtastpulse aus dem NOPA in einem nichtlinearen Detektorkristall (EOX) überlagert. Im Inneren des Kristalls induzieren die MIR-Pulse eine Doppelbrechung, deren Ausmaß nach dem linearen Pockels-Effekt linear von der momentanen Feldstärke der MIR-Pulse abhängt. Dies bewirkt eine Änderung der Polarisierung der Abtastpulse von einer linearen Polarisierung zu einer leicht elliptischen Polarisierung. Anschließend propagieren die Abtastpulse durch eine Viertelwellenplatte ( $\lambda/4$ ), die ihre schwache elliptische Polarisierung in eine Polarisierung umwandelt, die leicht von der zirkularen Polarisierung abweicht. Das Wollaston-Prisma (WP) spaltet die Pulse dann in ihre p- und s-polarisierten Komponenten auf, die zur balancierten Detektion weitergeleitet werden. Dabei werden diese Komponenten mit zusätzlichen Linsen auf zwei identische Photodioden fokussiert. Die Signale der Dioden werden voneinander subtrahiert. Bei einer THz-Feldstärke von Null sind die Abtastpulse vollständig zirkular polarisiert und die Signale der Dioden subtrahieren sich zu Null. Für eine Feldstärke ungleich Null hängt die Amplitude des detektierten Signals jedoch linear von der Feldstärke ab. Auf diese Weise kann der zeitliche Verlauf des MIR-Feldes

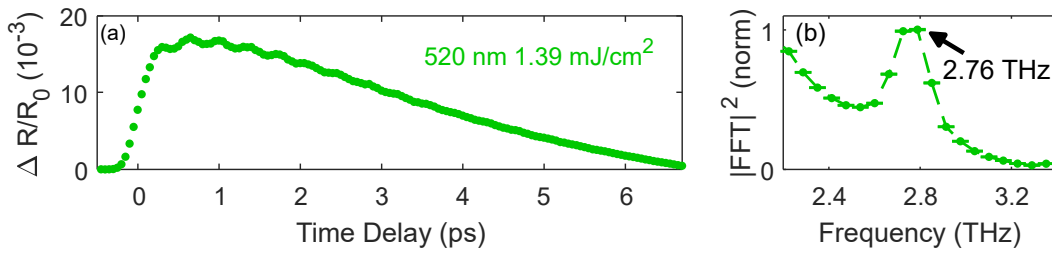


**Abbildung 3.7:** (a) Zeitspur des MIR-Pulses gemessen mit elektro-optischem Abtasten. (b) Frequenz- und Phasenspektrum berechnet aus den Zeitdomänen-daten dargestellt in (a) mit dem Fast-Fourier-Algorithmus.

durch Abtastung der Zeitverzögerungen zwischen den MIR- und Abtastpulsen ermittelt werden.

Abb. 3.7(a) zeigt eine feldaufgelöste Messung der MIR-Pulse in der Zeitdomäne. Die Pulsdauer, die in diesem Fall als Halbwertsbreite der Intensitätseinhüllenden definiert wird, beträgt 135 fs. In Abb. 3.7(b) ist sowohl das Intensitätsspektrum (blau) als auch das Phasenspektrum (schwarz) dargestellt, die aus der Zeitspur in (a) über den Fast-Fourier-Algorithmus berechnet wurden. Die MIR-Pulse besitzt eine Zentralfrequenz von 43 THz, was einer Wellenlänge von  $7\ \mu\text{m}$  entspricht. Die recht flache Phase innerhalb der spektralen Bandbreite der Pulse lässt darauf schließen, dass die Pulse in der Zeitdomäne gut komprimiert sind.

Nach der Charakterisierung der MIR-Pulse mittels EOS wird der Aufbau so angepasst, dass Anrege-Abfrage-Spektroskopie in Reflexionsgeometrie ermöglicht wird. Dieser Umbau ist analog zu der Geometrie wie sie in Abb. 3.5 dargestellt ist und wird hier kurz beschrieben. Zunächst wird die Probe an der Position des EOX unter einem kleinen Winkel relativ zur optischen Achse installiert, sodass der von der Probe reflektierte Abfragestrahl durch einen Spiegel aufgefangen und umgelenkt werden kann. Der reflektierte Strahl passiert anschließend einen optischen Neutralsdichtefilter und wird auf eine der Photodioden der balancierten Detektion geleitet. Auf die zweite Photodiode wird ein vor der Probe abgezwigter Referenzstrahl gelenkt. Durch Justierung des Neutralsdichtefilters werden die Intensitäten beider Strahlen angeglichen, sodass sich deren Beiträge nach der Differenzbildung kompensieren. Diese balancierte Detektion unterdrückt das Intensitätsrauschen der Laserquelle und verbessert dadurch signifikant das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der Messung. Hinzu kommt, dass wie schon im Aufbau der in Abschnitt 3.3.1 vorgestellt wurde, eine digitale Lock-In-Messung verwendet wird. Dazu wird die Intensität der Anregepulse



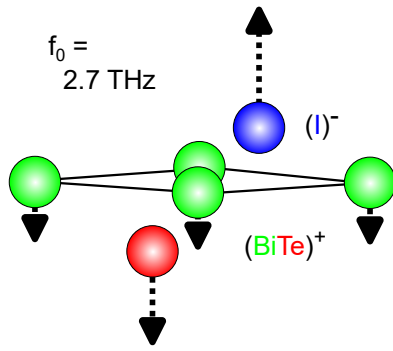
**Abbildung 3.8:** (a) Dynamik der normalisierten Reflektivität von BiTeI, induziert durch 520-nm-Laserpulse. Die Fluenz wurde auf  $1,39 \text{ mJ/cm}^2$  eingestellt. (b) Leistungsspektrum der in (a) gezeigten Zeitspur, erhalten durch Fourier-Transformation.

mit einem optischen Lichtzerhacker moduliert (siehe Abb. 3.6).

### 3.4 Ultraschnelle Anrege-Abfrage-Spektroskopie an BiTeI

Im folgenden Abschnitt wird die Anregung kohärenter Phononen in BiTeI, einem prototypischen Rashba-Halbleiter, mittels Anrege-Abfrage-Zeitdomänen-Reflexionspektroskopie untersucht. Die Bandstruktur dieses Materials (siehe Abb. 3.4(a)) ist ideal für einen quantitativen Vergleich von Interband- und Intra-band-DECP. Aufgrund der schmalen Bandlücke absorbiert BiTeI Licht bis weit in den nahinfraroten Spektralbereich über elektronische Interbandübergänge. Die hohe intrinsische Ladungsträgerdichte ( $n_i = 6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) in Verbindung mit der großen Rashba-Spinaufspaltung ( $\Delta\varepsilon \approx 100 \text{ meV}$ ) des untersten Leitungsbandes ermöglicht Intra-bandübergänge im mittleren Infrarotbereich (siehe Abb. 3.4(b)).

Abbildung 3.8 (a) zeigt die Dynamik der normierten transienten Reflektivität  $\Delta R/R_0$ , die durch Laserpulse mit einer zentralen Wellenlänge von 520 nm induziert wird. Die Pulsdauer beträgt 200 fs und die Fluenz ist auf  $\Phi = 1,39 \text{ mJ/cm}^2$  eingestellt. Die Daten wurden mit dem Aufbau, der in Abschnitt 3.3.1 beschrieben wurde, akquiriert, wobei die Zeitspur über eine Messdauer von etwa 30 Minuten gemittelt wurde. Das Signal besteht aus zwei Komponenten, (i) harmonischen Oszillationen mit einer Periode auf der Femtosekunden-Zeitskala, überlagert von (ii) einem exponentiellen Zerfall auf der Pikosekunden-Zeitskala mit einer Amplitude von  $\Delta R/R_0 \approx 1,5 \cdot 10^{-2}$ . Die Berechnung des Leistungsspektrums mittels Fourier-Transformation (Abb. 3.8(b)) zeigt, dass die zentrale Frequenz der Oszillationen 2,76 THz beträgt. Dieser Wert lässt sich einer bestimmten  $A_1$ -Mode zuordnen, deren atomare Verschiebung in Abb. 3.9 dargestellt ist. Sie entspricht phasenverschobenen



**Abbildung 3.9:** Atomare Auslenkung der  $A_1$ -Mode in BiTeI, deren Zentralfrequenz  $f_0$  mit der Oszillationsfrequenz in den in Abb. 3.8 dargestellten Messdaten übereinstimmt. Die Auslenkung der Atome findet parallel zur Stapelachse  $c$  des geschichteten Materials statt. Die Abbildung ist modifiziert übernommen aus [Sk112].

Oszillationen von  $(\text{BiTe})^+$  und  $(\text{I})^-$  [Sk112].

Das in Abb. 3.8 dargestellte Signal liefert mehrere Hinweise, die darauf hindeuten, dass die kohärente Phononmode über den Mechanismus der Verschiebeanregung kohärenter Phononen (DECP) angeregt wurde (siehe Abschnitt 2.2). Zunächst ist die Anregung resonant mit elektronischen Interband-Übergängen, was eine Grundvoraussetzung für DECP ist. Außerdem stellt die etablierte DECP-Theorie mit Gl. (2.1) einen funktionellen Zusammenhang bereit, die den experimentellen Zeitverlauf abbildet. Darüber hinaus zeigt die Literatur [Sk112], dass es in BiTeI im THz-Frequenzbereich einige Raman-aktive Moden gibt, die sich prinzipiell über die impulsive stimulierte Raman-Streuung anregen lassen müssten. Experimentell zeigt sich jedoch ausschließlich eine kohärente Anregung der  $A_1$ -Mode. In Abschnitt 2.2 wird detailliert erläutert, warum dieses selektive Anregungsverhalten ein starkes Indiz für den DECP-Mechanismus darstellt.

Von besonderem Interesse für diese Arbeit ist der kohärente Anteil  $\Delta R/R_0$ . Um diesen überzeugend analysieren zu können, muss zunächst eine Methode gefunden werden, mit der sich der inkohärente von dem kohärenten Signalanteil trennen lässt. Diese Methode wird im folgenden Unterabschnitt beschrieben.

### 3.4.1 Analyse des inkohärenten Hintergrunds

Wie in Abb. 3.8 gezeigt, führt die Anregung des elektronischen Systems in BiTeI zu THz-Schwingungen der differentiellen Reflektivität  $\Delta R(t)/R_0$ , die von einem elektronischen Hintergrund überlagert werden. Hier wird dieser elektronische Hintergrund im Detail analysiert.

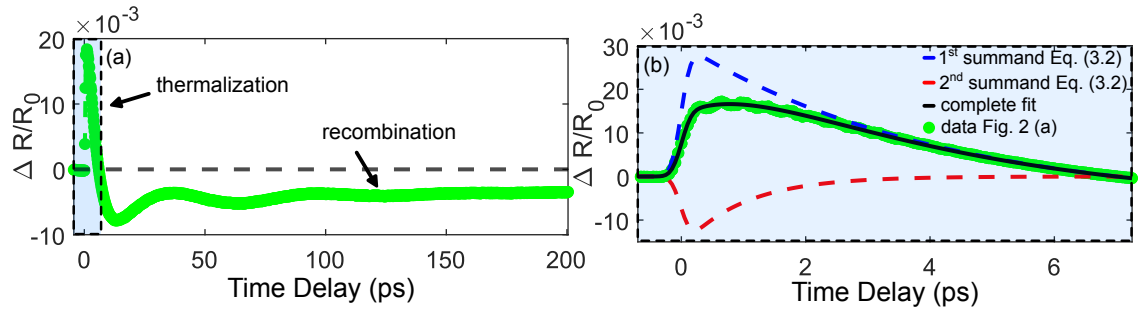
Die in Abb. 3.8(a) des vorherigen Abschnitts gezeigte exponentiell abklingende Zeitspur stellt nur ein begrenztes Zeitfenster der gesamten Hintergrunddynamik dar.

Abbildung 3.10(a) zeigt eine Messung von  $\Delta R(t)/R_0$  in einem 200-ps-Zeitfenster. Nach etwa 7 ps kreuzt das Signal die Nulllinie (horizontale schwarze gestrichelte Linie) und nimmt die Form einer exponentiellen Erholung mit einer charakteristischen Zeit von  $> 200$  ps an. Darüber hinaus wird diese Erholung von Oszillationen mit einer Frequenz von etwa 16,7 GHz überlagert, die nach 2 Zyklen fast vollständig abklingen. In der Literatur wurde die Dynamik des elektronischen Hintergrunds bereits ausführlich mittels zeit- und winkelaufgelöster Photoemissionsspektroskopie untersucht [Ket21]. Basierend auf dieser Arbeit, lässt sich der erste exponentielle Zerfall auf die Thermalisierung des elektronischen Systems mit dem System der akustischen Phononen assoziieren. Daher ist es naheliegend, dass die exponentielle Erholung die Rekombination von Elektron-Loch-Paaren zum Ausdruck bringt. Die 16,7-GHz-Oszillationen werden wahrscheinlich durch eine akustische Welle erzeugt.

Der oszillatorische Anteil von  $\Delta R(t)/R_0$  wird isoliert, indem eine Subtraktion des elektronischen Hintergrunds durchgeführt wird. Die entsprechende Anpassungsfunktion lässt sich folgendermaßen ausdrücken:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\Delta R(t)}{R_0} \right)_{\text{EB}} = & \\ & \left( a_1 \exp\left(\frac{t-t_0}{\tau_1}\right) + d_1 \right) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{-(t-t_0-c^2/\tau_1)}{\sqrt{2}c}\right) + \\ & \left( a_2 \exp\left(\frac{t-t_0}{\tau_2}\right) + d_1 \right) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{-(t-t_0-c^2/\tau_2)}{\sqrt{2}c}\right) \end{aligned} \quad (3.2)$$

Der erste Term errechnet sich aus einer Faltung einer Gaußfunktion und eines exponentiellen Abfalls, wobei die Gaußfunktion die Einhüllende der Anregepulse widerspiegelt. Die Abfragepulse werden hier nicht explizit berücksichtigt, da sie im Vergleich zur Zeitskala des exponentiellen Zerfalls grob als  $\delta$ -Funktionen angenähert werden können (siehe Abschnitt 3.3.1 und 3.3.2). Andererseits ist die Dauer der Anregepulse der Schlüssel zur Definition des zeitlichen Profils des inkohärenten Hintergrunds von  $\Delta R(t)/R_0$ . Das Ergebnis ist ein exponentieller Zerfall, der nicht stufenförmig bei  $t = 0$  beginnt, sondern ein glatteres Profil aufweist, das durch die Fehlerfunktion gegeben ist. Die Parameter  $a_1$ ,  $c$ ,  $\tau_1$  und  $t_0$  sind die Amplitude, die Dauer des Anregepulses, die Abklingzeit und die zeitliche Überlappung von Anrege- und Abfragepuls auf der Probenoberfläche. Um eine hohe Anpassungsqualität auf der relevanten Zeitskala unter 10 ps zu erreichen, wird außerdem der Parameter  $d_1$  hinzugefügt, der einen konstanten Offset widerspiegelt. Ein einzelner exponentieller Zerfall reicht jedoch nicht aus, um die Dynamik des elektronischen Hintergrunds



**Abbildung 3.10:** (a) Dynamik der normalisierten Reflektivität  $\Delta R(t)/R_0$  von BiTeI, photoinduziert durch 520-nm-Laserpulse. Die Zeitspur kann in zwei Bereiche unterteilt werden, nämlich die Thermalisierung auf der Zeitskala unter 10 ps und die Rekombination auf der Zeitskala 100-ps. (b) Sub-10-ps Zeitskala, eingerahmt von den gestrichelten Linien und hervorgehoben durch die blaue Hintergrundfarbe in (a). Hier sind die Daten aus Abb. 3.8(a) gezeigt, zusammen mit der Anpassung, die mit Gleichung (3.2) durchgeführt wurde.

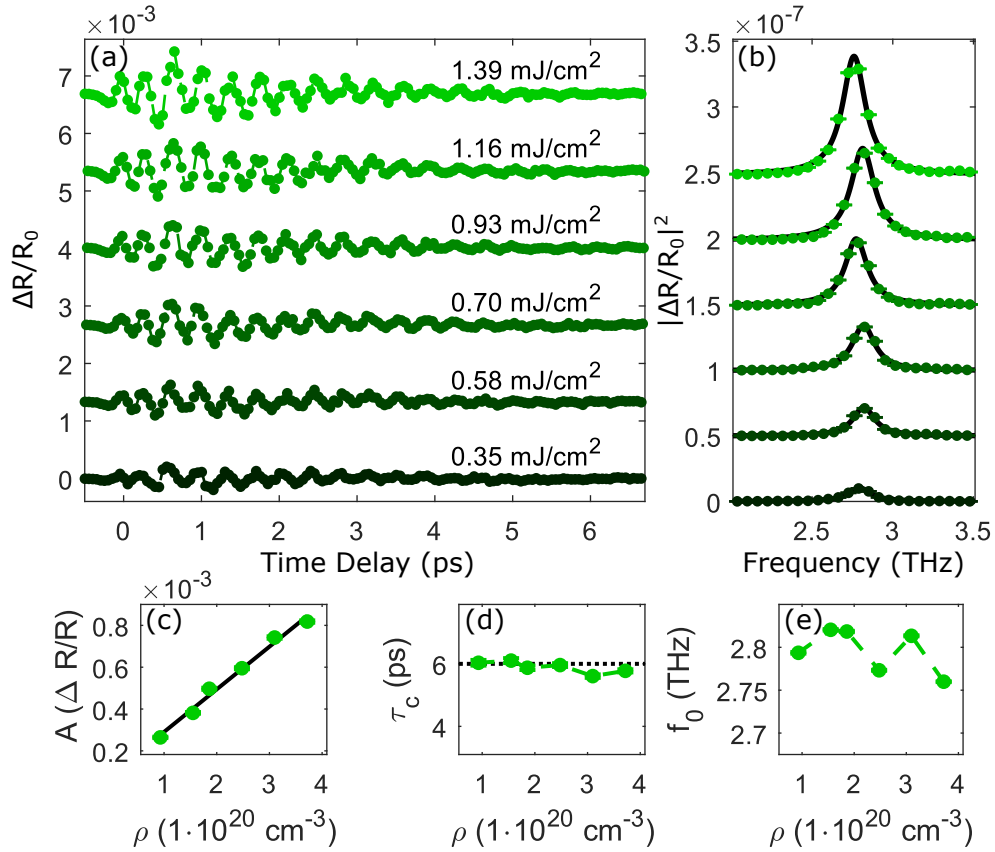
zu erfassen. Daher wird der Anpassungsfunktion ein zweiter Summand hinzugefügt, der bis auf eine andere Amplitude  $a_2$  und eine andere Abklingzeit  $\tau_2$  analog zum ersten ist.

Wie oben erwähnt, wurde die inkohärente Elektronendynamik, die in BiTeI auf eine Interbandanregung folgt, in der Literatur bereits eingehend untersucht [Mau13; Ket21]. Daher beschränkt sich diese Arbeit darauf, mithilfe von Gleichung (3.2) den kohärenten Anteil der differentiellen Reflektivität  $\Delta R(t)/R_0$  vom inkohärenten zu trennen. Eine detaillierte Analyse der Anpassungsparameter wird hierbei nicht vorgenommen.

Nach der Etablierung von Gleichung (3.2) als Anpassungsfunktion zur Subtraktion des elektronischen Hintergrunds kann im folgenden Kapitel die Analyse der kohärenten Oszillationen durchgeführt werden.

### 3.4.2 Analyse der kohärenten Oszillationen

Um die Analyse des kohärenten Anteils der transienten Reflektivität  $\Delta R(t)/R_0$  vorzunehmen, wird zunächst die oberste Zeitspur in Abb. 3.11(a) betrachtet. Diese Signatur entspricht dem Resultat, das man erhält, wenn man von den in Abb. 3.8(a) gezeigten Daten mit der in Abschnitt 3.4.1 beschriebenen Methode den inkohärenten elektronischen Hintergrund subtrahiert. Unter der Annahme, dass das zeitliche Profil des Anregepulses einer  $\delta$ -Funktion entspricht, können die kohärenten Signaturen im Zeitbereich durch gedämpfte Schwingungen modelliert werden, die durch die folgende Gleichung dargestellt werden (siehe Abschnitt 2.2, insbesondere Gl. (2.1)):



**Abbildung 3.11:** (a) Fluenzabhängigkeit der oszillatorischen Komponente der transienten Reflektivität für eine Anregewellenlänge von 520 nm nach Subtraktion des inkohärenten Hintergrunds. (b) Leistungsspektren der in (a) gezeigten Zeitspuren. Die durchgezogenen schwarzen Linien stellen eine Anpassung mit einer Lorentz-Funktion dar. (c) Die Oszillationsamplitude  $A_0$  besitzt eine lineare Abhängigkeit von der Fluenz. (d) Abhängigkeit der Kohärenzzeit  $\tau_c$  von der Anregungsdichte. Der mittels spontaner Raman-Spektroskopie ermittelte Wert ist durch die gestrichelte Linie dargestellt [Sk112]. (e) Abhängigkeit der Zentralfrequenz  $f_0$  von der Anregungsdichte.

$$\left( \frac{\Delta R(t)}{R_0} \right)_{\text{osci}} = A_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \cdot \cos(2\pi f_0 t) \cdot \Theta(t) \quad (3.3)$$

Dabei ist  $A_0$  die Amplitude,  $\tau$  die Lebensdauer der Schwingungen,  $f_0$  die Zentralfrequenz und  $\Theta(t)$  die Heaviside-Funktion. Da die Dauer der Anregepulse jedoch fast mit der Periode der Mode vergleichbar ist (200 fs im Vergleich zu 350 fs), ist das Einsetzen der Oszillationen nicht stufenförmig, wie in Gleichung (3.3) durch  $\Theta(t)$  angegeben. Dieser sanfte Beginn und die Beseitigung des inkohärenten Hintergrunds erschweren die Analyse im Zeitbereich. Daher wird die kohärente Komponente des Signals im Frequenzbereich analysiert. Hier ist die kohärente Komponente von  $\Delta R/R_0$  schmal und der glatte Beginn hat einen vernachlässigbaren Effekt. Dazu wird die Zeitspur mit dem Fast-Fourier-Algorithmus in den Frequenzbereich transformiert.

Um in diesem Prozess den Leakage-Effekt zu vermeiden, werden die Daten zuvor mit einer Tukey-Fensterfunktion multipliziert. Darüber hinaus wird Zero Padding verwendet, um die Auflösung in der Frequenzdomäne zu verdoppeln. Das Ergebnis dieser Berechnung entspricht dem obersten Spektrum in Abb. 3.11(b).

Das Quadrat des Absolutwerts der Fouriertransformation von Gl. (3.3) für Frequenzen  $f > 0$  ist gegeben durch

$$\left| \left( \frac{\Delta R(f)}{R_0} \right)_{\text{osci}} \right|^2 = \frac{(A_o \tau)^2}{8\pi} \cdot \frac{1}{1 + 4\pi^2 \tau^2 (f - f_0)^2} + c. \quad (3.4)$$

Der Parameter  $c$  wurde hinzugefügt, um spektralen Offsets Rechnung zu tragen. Gemäß der Konvention [Lou00] wird die Kohärenzzeit  $\tau_c$  als die inverse spektrale Breite  $\Delta f$  definiert, wobei die spektrale Breite als die volle Breite bei halbem Maximum betrachtet wird. Wenn Gleichung (3.4) verwendet wird, um  $\Delta f$  zu finden, kann gezeigt werden, dass die Kohärenzzeit aus der Lebensdauer über

$$\tau_c = \pi \cdot \tau, \quad (3.5)$$

berechnet werden kann. Um  $\tau_c$  zu bestimmen, wird das Leistungsspektrum mit Gl. (3.4) über die Methode der kleinsten Quadrate angepasst (durchgezogene schwarze Linie in Abb. 3.11(b)). Daraus resultiert die Kohärenzzeit  $\tau_c = (5.7 \pm 0.1)$  ps. Dieses Ergebnis stimmt gut mit dem Literaturwert 6 ps überein, der über spontane Raman-Streuung gemessen wurde [Sk12].

Im Gegensatz zu dem in [Sk12] beschriebenen Experiment wurde hier jedoch die Fluenz  $\Phi$  auf einen Wert gesetzt ( $1.39 \text{ mJ/cm}^2$ ), der die Dichte der freien Ladungsträger  $n_c$  deutlich erhöht. Die Analyse zeigt, dass diese Erhöhung keinen Einfluss auf  $\tau_c$  hat. Das ist zunächst überraschend, da LO-Phononen normalerweise stark über die Fröhlich-Wechselwirkung [Frö54] mit freien Elektronen wechselwirken. Ausgehend von dieser Erkenntnis wird aus  $\Phi$  die Anregungsdichte  $\rho$  berechnet. Diese Größe stellt eine Abschätzung der Dichte der von den Elektronen absorbierten Photonen unter der Annahme dar, dass ein einzelnes Elektron ein einzelnes Photon absorbiert. Die relevanten Schritte zu dieser Berechnung werden im folgenden beschrieben.

Zunächst werden zur Berechnung der über die Luft-Material-Grenzfläche in die Probe transmittierten Fluenz  $\Phi_T$  Gleichung (1.15) und die experimentellen Daten aus

Abb. 3.2 (b) verwendet. Somit gilt

$$\Phi_T = \Phi \cdot T(\omega_{Pu}), \quad (3.6)$$

wobei  $\Phi$  die außerhalb des Materials gemessene Fluenz und  $T(\omega_{Pu})$  der Wert des Transmissionsgrads bei der jeweiligen Zentralfrequenz der Anregepulse ist.

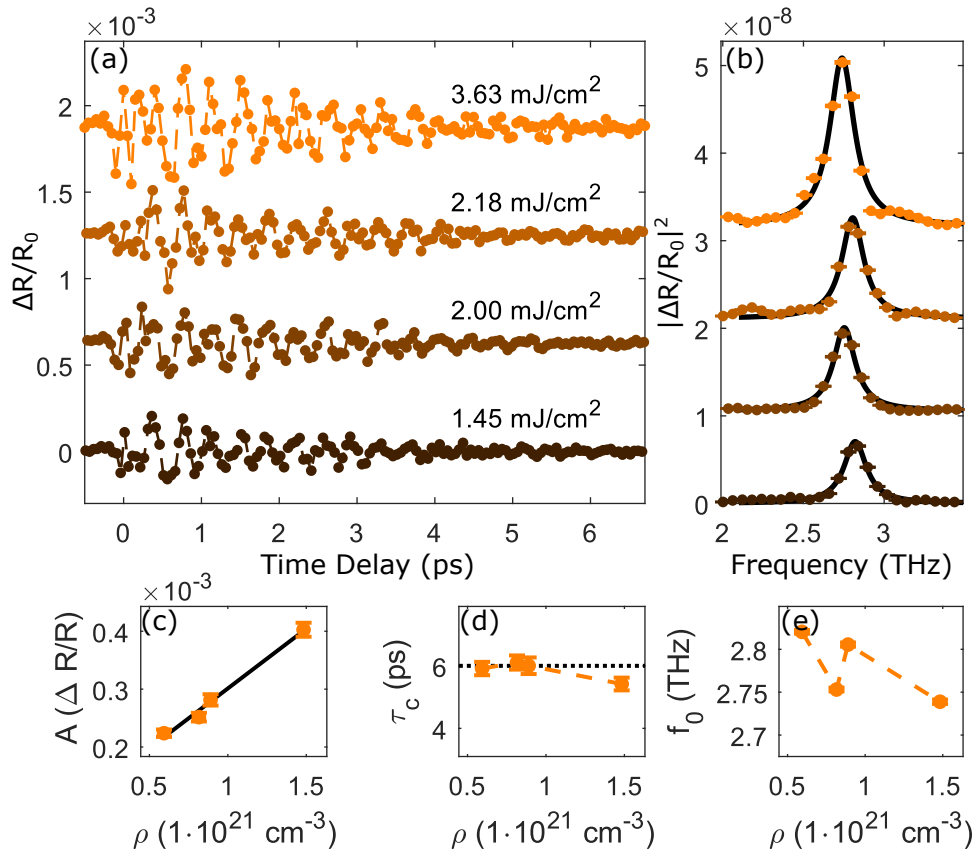
Um die Anregungsdichte abzuschätzen, wird das Tiefenprofil der Dichte der freien Elektronen berechnet, die durch die Absorption eines Anregepulses angeregt werden. In einem weiteren Schritt wird dieses Dichteprofil von der Probenoberfläche bis zur Eindringtiefe des Abfragepulses gemittelt, wobei letztere Größe dem invertierten Absorptionskoeffizienten (siehe Gleichung (1.17)) bei der Zentralwellenlänge der Abfragepulses entspricht. Damit ergibt sich die folgende Gleichung:

$$\rho = \frac{\Phi_T \cdot \alpha_{\text{abs}}(\omega_{Pu})}{\varepsilon_{Pu}} \cdot \frac{1}{\alpha_{\text{abs}}(\omega_{Pr})^{-1}} \cdot \int_0^{\alpha_{\text{abs}}(\omega_{Pr})^{-1}} e^{(-z \cdot \alpha_{\text{abs}}(\omega_{Pr}))} dz. \quad (3.7)$$

Dabei ist  $\varepsilon_{Pu}$  die Energie eines Anregephotons und  $\omega_{Pu}$  und  $\omega_{Pr}$  sind die Zentralfrequenzen der Anrege- bzw. Abfragepulse.

Es ist wichtig hervorzuheben, dass die Anregungsdichte im Interband-Regime gleich dem Anstieg der freien Ladungsträgerdichte  $n_c$  ist - das heißt, der Halbleiter wird optisch dotiert. Dieses Verfahren führt dazu, dass sich für  $\Phi = 1.39 \text{ mJ/cm}^2$  ein Wert von  $n_c \approx 4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ergibt. Dieser Wert ist fast um eine Größenordnung größer als die intrinsische Ladungsträgerdichte  $n_i = 6 \cdot 10^{19} \text{ mJ/cm}^2$  (siehe Kapitel 3.2). Im Vergleich zu III-V-Halbleitern (GaAs, GaP, InAs, InSb) [Kut92; Mis01; Yee02; Has99], ist dieses Verhalten bemerkenswert. In GaAs zum Beispiel unterdrücken freie Ladungsträger mit einer um drei Größenordnungen geringeren Dichte die Kohärenzzeit der Gitterschwingungen stark [Has99]. Dieser Unterschied könnte auf die van-der-Waals-Struktur von BiTeI zurückzuführen sein, aufgrund derer der Elektronenwellenvektor bei Zuständen nahe dem Leitungsbandminimum auf die Ebene senkrecht zur Stapelachse beschränkt ist. Der Wellenvektor von LO-Phononen mit  $A_1$ -Symmetrie liegt jedoch parallel zur Stapelung. Daher kann angenommen werden, dass die Emission und Absorption solcher Phononen durch freie Elektronen aufgrund der Einschränkungen der Energie- und Impulserhaltung unterdrückt ist.

Motiviert durch diese Beobachtung wird im Folgenden, parallel zum Vergleich zwischen Interband- und Intraband-DECP, quantitativ die phononische Robustheit in Bezug auf die Anregungsdichte untersucht. Zu diesem Zweck wird experimentell die



**Abbildung 3.12:** (a) Fluenzabhängigkeit der oszillatorischen Komponente der transienten Reflektivität für eine Anregewellenlänge von 1,04  $\mu\text{m}$  nach Subtraktion des inkohärenten Hintergrunds. (b) Leistungsspektren der in (a) gezeigten Zeitspuren. Die durchgezogenen schwarzen Linien stellen eine Anpassung mit einer Lorentz-Funktion dar. (c) Die Oszillationsamplitude  $A_o$  besitzt eine lineare Abhängigkeit von der Fluenz. (d) Abhängigkeit der Kohärenzzeit  $\tau_c$  von der Anregungsdichte. Der mittels spontaner Raman-Spektroskopie ermittelte Wert ist durch die gestrichelte Linie dargestellt [Sk112]. (e) Abhängigkeit der Zentralfrequenz  $f_0$  von der Anregungsdichte.

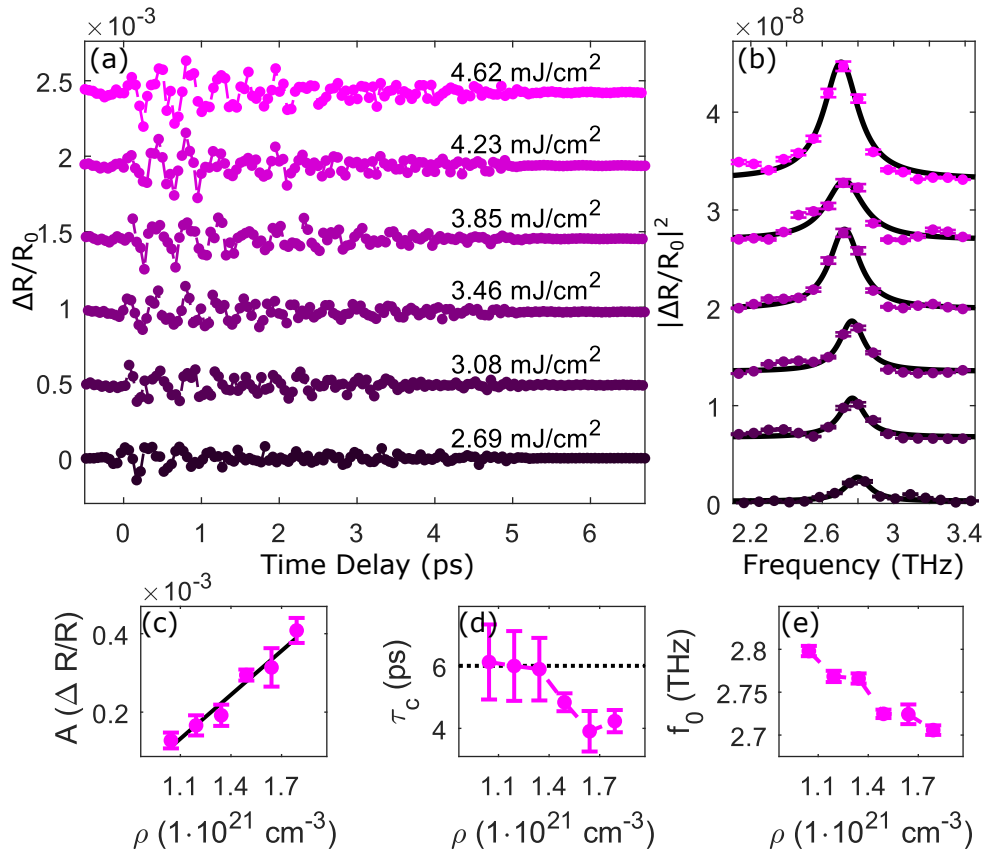
Anregefluenz  $\Phi$  variiert. Für jeden Wert von  $\Phi$  wird die Anregungsdichte  $\rho$  abgeschätzt und die Amplitude  $A_o$ , die Kohärenzzeit  $\tau_c$  sowie die Zentralfrequenz  $f_0$  der Schwingungen aus der Lorentz-Anpassung analysiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.11(c)-(e) dargestellt, wobei die zugehörigen Zeitspuren in Abb. 3.11(a) und (b) abgebildet sind. Die lineare Orientierungshilfe (durchgezogene schwarze Linie) in Abb. 3.11(c) legt nahe, dass die Amplitude  $A_o$  des phononischen Beitrags zum Signal linear mit der Anregungsdichte skaliert. Dies ist konsistent mit DECP (siehe Abschnitt 2.2). Der Wert von  $\tau_c$  (Abb. 3.11(d)) zeigt dagegen keine signifikanten dichteabhängigen Schwankungen bis zu  $n_c \approx 4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

Trotz des wissenschaftlichen Interesses kann die Fluenz des 520-nm-Anregestrahls

nicht weiter erhöht werden, da der Schwellenwert für die Beschädigung der Probe überschritten werden würde. Daher wird die zentrale Wellenlänge der Anregepulse auf  $1,04\ \mu\text{m}$  eingestellt. Der Unterschied zwischen der Anregung bei  $520\ \text{nm}$  und  $1,04\ \mu\text{m}$  besteht darin, dass die angeregten Elektronen im letzteren Fall eine geringere Überschussenergie (d. h. die Energiedifferenz zwischen dem angeregten Zustand und dem Leitungsbandminimum) haben. Dies ermöglicht es einerseits, die Fluenz weiter zu erhöhen, da die Schadensschwelle im Vergleich zur  $520\text{-nm}$ -Anregung höher liegt. Somit kann  $\tau_c$  bei noch höheren Ladungsträgerdichten analysiert werden. Das bedeutet aber auch, dass das elektronische System nach der internen Thermalisierung (siehe Kapitel 2, insbesondere Abb. 2.2) einen niedrigeren Wert von  $T_e$  erreicht. Dies wiederum erlaubt es zu untersuchen, wie die phononische Amplitude  $A_o$  beeinflusst wird wenn  $T_e$  niedriger, aber  $n_c$  vergleichbar mit der  $520\text{-nm}$ -Anregung ist.

An dieser Stelle soll ein wesentlicher Vorteil der Analyse der Oszillationsparameter in Abhängigkeit von der Anregungsdichte  $\rho$  statt der Fluenz  $\Phi$  hervorgehoben werden: Im Gegensatz zu  $\Phi$  wird bei der Berechnung von  $\rho$  die wellenlängenabhängige Variation der linear-optischen Parameter von BiTeI berücksichtigt. Dies betrifft insbesondere den Transmissionsgrad  $T$  der Licht-Material-Grenzfläche sowie den Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  und die Photonenergie  $\varepsilon_p$  (siehe Gleichungen (3.6) und (3.7)). Durch dieses Vorgehen wird daher ein deutlich präziserer und direkterer Vergleich der Oszillationsparameter bei verschiedenen Anregewellenlängen ermöglicht, als dies allein mit  $\Phi$  der Fall wäre.

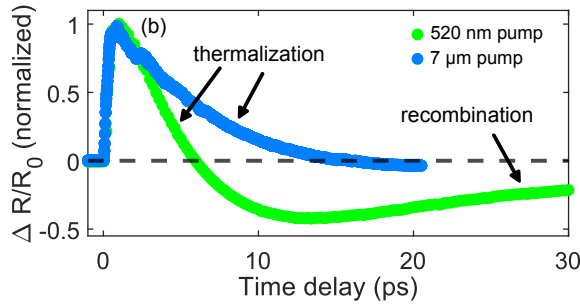
Bei einer Anregung mit  $1,04\text{-}\mu\text{m}$ -Pulsen kann die Laserfluenz auf bis zu  $3,63\ \text{mJ}/\text{cm}^2$  erhöht werden, bevor die Zerstörschwelle überschritten wird. Das entspricht einer Anregungsdichte von  $\rho = 1,5 \cdot 10^{21}\ \text{cm}^{-3}$ . Die Zeitspuren des oszillatorischen Anteils von  $\Delta R/R_0$  und die entsprechenden Leistungsspektren sind in Abb. 3.12(a) und (b) dargestellt. Die Ergebnisse der Analyse der Abhängigkeit von der Anregungsdichte Abb. 3.12(c) zeigen, dass die Amplitude  $A_o$  wie im Fall des  $520\text{-nm}$ -Anregestrahls (siehe Abb. 3.11(c)) linear mit der Anregungsdichte skaliert, allerdings mit kleineren Werten. Tatsächlich ist  $A_o$  bei vergleichbaren Werten der Anregungsdichte ( $4 - 6 \cdot 10^{20}\ \text{cm}^{-3}$ ) in dem mit dem  $520\text{-nm}$ -Anregestrahl erhaltenen Datensatz um den Faktor 3,6 größer. Daraus kann geschlossen werden, dass der Anstieg von  $T_e$  tatsächlich ein entscheidender Faktor für DECP ist. Er bestimmt maßgeblich die Größe der Oszillationsamplitude im  $\Delta R/R_0$ -Signal und damit auch, wie hoch die kohärente Population der  $A_1$ -Mode ist.



**Abbildung 3.13:** (a) Fluenzabhängigkeit der oszillatorischen Komponente der transienten Reflektivität für eine Anregewellenlänge von 2,08  $\mu\text{m}$  nach Subtraktion des inkohärenten Hintergrunds. (b) Leistungsspektren der in (a) gezeigten Zeitspuren. Die durchgezogenen schwarzen Linien stellen eine Anpassung mit einer Lorentz-Funktion dar. (c) Die Oszillationsamplitude  $A_o$  besitzt eine lineare Abhängigkeit von der Fluenz. (d) Abhängigkeit der Kohärenzzeit  $\tau_c$  von der Anregungsdichte. Der mittels spontaner Raman-Spektroskopie ermittelte Wert ist durch die gestrichelte Linie dargestellt [Sk112]. (e) Abhängigkeit der Zentralfrequenz  $f_0$  von der Anregungsdichte.

In Bezug auf  $\tau_c$  (siehe Abb. 3.12(e)) ist bei der höchsten Anregungsdichte ( $\rho = 1,5 \cdot 10^{21}$  cm<sup>-3</sup>) eine Verringerung des Parameterwertes um etwa 10% beobachtbar. Auch bei  $f_0$  deutet sich ein Trend an: Während bei dem 520-nm-Datensatz (siehe Abb. 3.11(e)) der Parameterwert näherungsweise konstant geblieben ist, scheint  $f_0$  hier mit steigender Anregungsdichte abzunehmen.

Um diese Sachverhalte weiter zu untersuchen, wird die Zentralwellenlänge der Anregepulse auf 2,08  $\mu\text{m}$  (Abb. 3.13(a)-(e)) gestellt. Im Vergleich zur 1,04- $\mu\text{m}$ -Anregung sind die Werte von  $A_o$  in den 2,08- $\mu\text{m}$ -Daten erwartungsgemäß niedriger, aber die Steigung ist größer. Dies kann auf die unterschiedliche Dauer der Anregepulse zurückgeführt werden. Der 1,04- $\mu\text{m}$ -Puls besitzt eine Dauer von 200 fs, der 2,08- $\mu\text{m}$



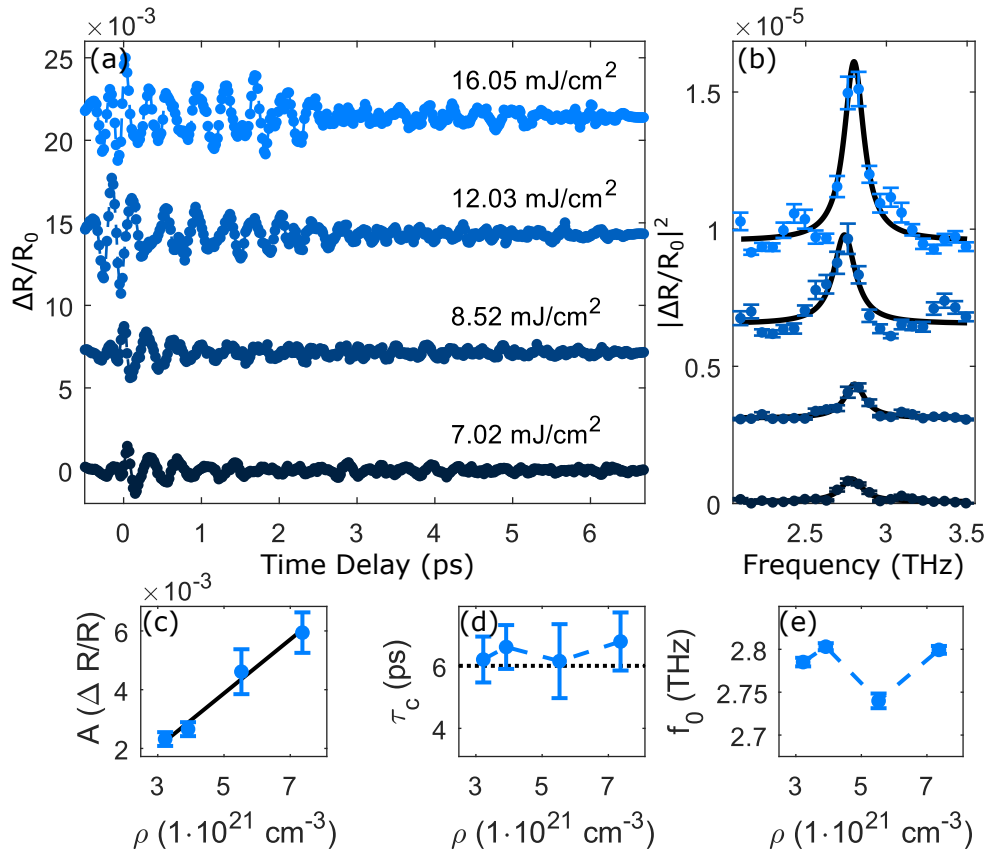
**Abbildung 3.14:** Elektronischer Hintergrund, induziert durch 520-nm-Anregepulse (grün) und 7- $\mu\text{m}$ -Anregepulse (blau). Die exponentielle Erholung ist in den 7- $\mu\text{m}$ -Daten nicht vorhanden.

eine Dauer von 185 fs. Je näher das zeitliche Profil der Anregungspulse an einer Deltafunktion liegt, desto effizienter ist DECP [Zei92].

Was  $\tau_c$  betrifft, so wird bei einer Anregungsdichte von etwa  $1,8 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  ein Abfall auf 38% des Gleichgewichtswertes beobachtet (siehe Abb. 3.13(e)). Dieser Wert entspricht  $\Phi = 4,62 \text{ mJ/cm}^2$ . Die Abnahme ist auch in der Zeitspur in Abb. 3.13(a) und in den mit steigender Fluenz breiter werdenden Leistungsspektren in Abb. 3.13(b) zu sehen. Es ist jedoch zu betonen, dass in den bisherigen Datensätzen, die in den Abbildungen 3.11 bis 3.13 gezeigt wurden, BiTeI die Kohärenzzeit der  $A_1$ -Phononenmode bis zu einer optisch dotierten Trägerdichte von  $n_c \approx 1 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  aufrechterhalten kann. Dieser Wert entspricht dem eines stark dotierten Halbleiters [YC05].

Die Eigenfrequenz der  $A_1$ -Mode verschiebt sich mit zunehmender Anregungsdichte (siehe Abb. 3.13(e)). Sie nimmt um etwa 2% ab, wenn man die Werte bei den höchsten Anregungsdichten zwischen den 520-nm- und 2,08- $\mu\text{m}$ -Daten vergleicht. Es kann angenommen werden, dass diese Renormierung der Gittereigenfrequenz auf die Abschirmung der ionischen Ladungen durch die zusätzlichen freien Ladungsträger zurückzuführen ist [YC05].

Anhand der bisherigen Datensätze konnte gezeigt werden, dass BiTeI phononisch robust ist und dass der Anstieg von  $T_e$  eine wichtige Rolle bei DECP spielt. Beim Anregen elektronischer Interbandübergänge kann jedoch der Beitrag des Anstiegs von  $T_e$  von der Zunahme von  $n_c$  zur Phononenanregung nicht vollständig getrennt werden. Daher werden nun Anregepulse im mittleren Infrarotbereich mit einer zentralen Wellenlänge von 7,00  $\mu\text{m}$  verwendet (siehe Kapitel 3.3.2). Die entsprechende Photonenenergie (0,18 eV) ist nicht hoch genug, um eine Interband-Anregung zu induzieren und kann daher  $n_c$  durch einen linearen Absorptionsprozess nicht erhöhen. Anregepulse im mittleren Infrarotbereich regen jedoch Intrabandübergänge zwischen den Rashba-gespaltenen Leitungsbändern an (grüner Pfeil in Abb. 3.4(a)).



**Abbildung 3.15:** (a) Fluenzabhängigkeit der oszillatorischen Komponente der transienten Reflektivität für eine Anregewellenlänge von 7,00  $\mu\text{m}$  nach Subtraktion des inkohärenten Hintergrunds. (b) Leistungsspektren der in (a) gezeigten Zeitspuren. Die durchgezogenen schwarzen Linien stellen eine Anpassung mit einer Lorentz-Funktion dar. (c) Die Oszillationsamplitude  $A_0$  besitzt eine lineare Abhängigkeit von der Fluenz. (d) Abhängigkeit der Kohärenzzeit  $\tau_c$  von der Anregungsdichte. Der mittels spontaner Raman-Spektroskopie ermittelte Wert ist durch die gestrichelte Linie dargestellt [Sk112]. (e) Abhängigkeit der Zentralfrequenz  $f_0$  von der Anregungsdichte.

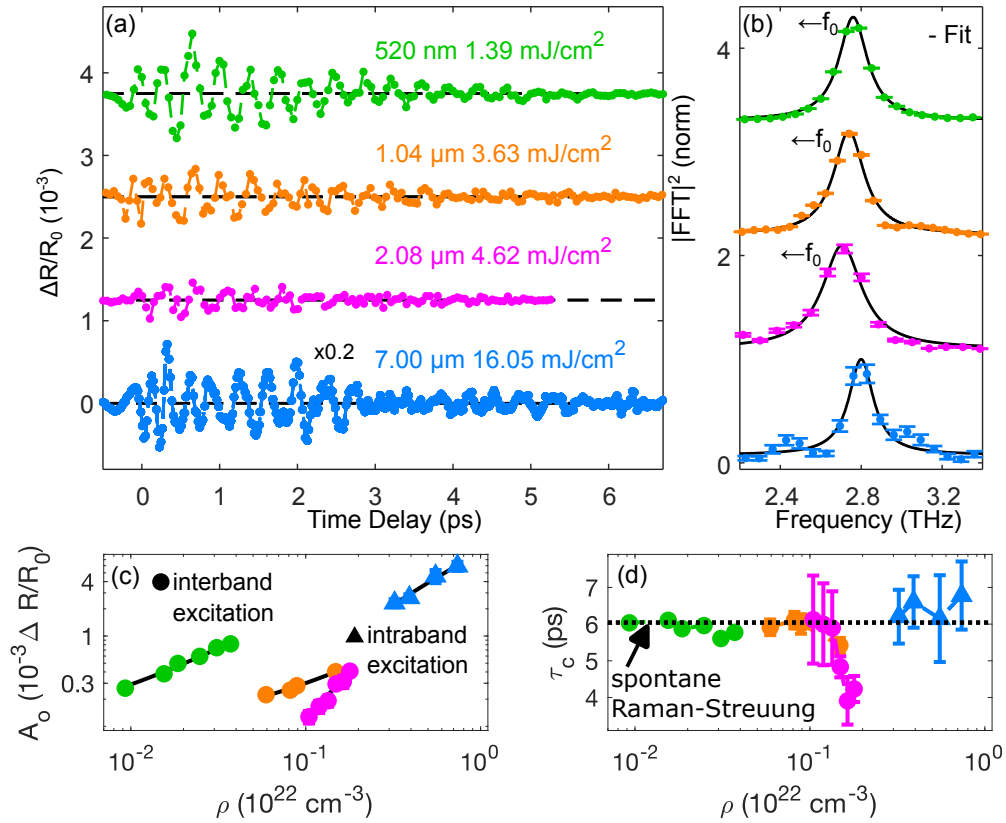
Es zeigt sich, dass im Intrabandregime  $\Phi$  im Vergleich zu den früheren Messungen wesentlich stärker erhöht werden kann, ohne die Probe zu beschädigen. Tatsächlich kann die Fluenzen bis auf 16,1 mJ/cm<sup>2</sup> gesetzt werden, fast viermal höher als bei der 2,08- $\mu\text{m}$ -Anregung und sogar eine Größenordnung höher als bei der 520-nm-Anregung. Dies führt zu Anregungsdichten von bis zu  $7,4 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Hier ist jedoch von entscheidender Bedeutung, dass die Interpretation der Anregungsdichte im Intraband-Regime auf die Dichte der absorbierten Photonen beschränkt ist und ausdrücklich nicht den gleichzeitigen Anstieg von  $n_c$  wie im Interband-Regime einschließt. Zur Untermauerung dieser Interpretation zeigt Abbildung 3.14 den elektrischen Hintergrund, gemessen mit 7- $\mu\text{m}$ -Anregepulsen (blau) zusammen mit dem

elektronischen Hintergrund, der durch 520-nm-Pulse induziert wird. In den 7- $\mu\text{m}$ -Daten fehlt die charakteristische Erholung vollständig, da ausschließlich Intraband-Übergänge angeregt werden. Folglich bleibt die Ladungsträgerdichte im Leitungsband unverändert, und ein Rekombinationsprozess tritt nicht auf.

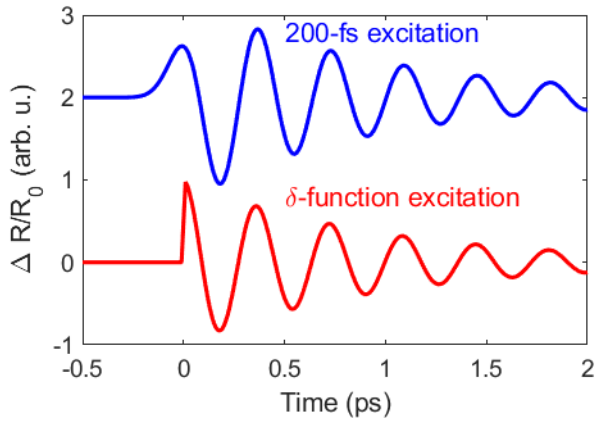
Dennoch zeigen die Zeitbereichsdaten in Abb. 3.15(a) und die entsprechenden Leistungsspektren in Abb. 3.15(b), dass kohärente Phononen angeregt werden, auch wenn  $n_c$  konstant bleibt. In Verbindung mit den Schlussfolgerungen zum elektronischen Interband-Anregen belegt diese zwingende Beobachtung, dass der Anstieg von  $T_e$  und nicht der Anstieg von  $n_c$  der dominierende Beitrag zur DECP in BiTeI ist.

Die Amplitude behält ihre lineare Abhängigkeit von der Fluenz bei (Abb. 3.15 (c)). Das Fehlen einer Nichtlinearität in  $A_o$  lässt darauf schließen dass auch bei der Intraband-Anregung ein einzelnes Photon ein einzelnes Elektron anregt. Eine Erhöhung von  $n_c$  durch Multiphoton-Absorptionsprozesse kann damit ausgeschlossen werden. Es könnte zwar eine Sättigung der Amplitude aufgrund des Ausbleichens des elektronischen Intraband-Übergangs erwartet werden, da der höchste Wert für die Anregungsdichte um zwei Größenordnungen größer ist als  $n_i$ . In BiTeI streuen angeregte Ladungsträger allerdings auf sehr kurzen Zeitskalen. Studien der Dynamik des optisch angeregten elektronischen Systems in BiTeI mittels zeit- und winkelaufgelöster Photoemissionsspektroskopie [Mau13; Ket21] konnten belegen, dass die mittlere Streuzeit kürzer als 80 fs ist. Auch aus dem Reflexionsgrad von BiTeI, der in Abb. 3.3 dargestellt ist lässt sich diese Schlussfolgerung ziehen. Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, ergibt sich aus einer Anpassung mit dem Drude-Modell an diese Daten eine mittlere Streuzeit von  $(11,9 \pm 0.5)$  fs. Da die Dauer der 7,00- $\mu\text{m}$ -Anregepulse 135 fs beträgt, werden die Leitungsbandelektronen innerhalb der Dauer der optischen Anregung im Impulsraum umverteilt, was eine Sättigung der Absorption verhindert.

Im Gegensatz zum Interband-Regime zeigt  $\tau_c$  keine signifikanten anregungsdichteabhängigen Variationen (Abb. 3.15 (b)). Dies kann auf das Fehlen zusätzlicher Streukanäle und Energiedissipationsmechanismen zurückgeführt werden, die typischerweise bei höheren Ladungsträgerdichten auftreten. Das selektive Anregen elektronischer Intraband-Übergänge in BiTeI ermöglicht es daher,  $A_o$  linear mit der Fluenz zu erhöhen und gleichzeitig eine Verkürzung von  $\tau_c$  zu vermeiden. Darüber hinaus kann festgestellt werden, dass im Gegensatz zum Interband-Regime der Trend der mit der Anregungsdichte sinkenden Frequenz des  $A_1$ -Phonons nicht beobachtbar ist (siehe Abb. 3.8 (d)). Wird der Wert bei  $12.03 \text{ mJ/cm}^2$  als Ausreißer interpretiert, kann



**Abbildung 3.16:** (a) Oszillatorische Komponente der transienten Reflektivität für Anregewellenlängen im sichtbaren, nahen und mittleren infraroten Spektralbereich nach Subtraktion des inkohärenten Hintergrunds. Bei den 2,08- $\mu\text{m}$ -Daten (violett) ermöglicht es die kürzere Kohärenzzeit (4,2 ps), die maximale abgetastete Verzögerungszeit auf 5,3 ps zu begrenzen, was die Statistik verbessert, während die Messzeit über den gesamten in dieser Abbildung dargestellten Datensatz konstant bleibt. Die 7,00- $\mu\text{m}$ -Daten (blau) wurden zu Darstellungszwecken mit einem Faktor von 0,2 skaliert. (b) Leistungsspektren der in (a) gezeigten Zeitspuren. Jedes Spektrum ist auf seinen Spitzenwert bei der jeweiligen Zentralfrequenz  $f_0$  normiert. Die durchgezogenen schwarzen Linien stellen eine Anpassung mit einer Lorentz-Funktion dar. Für die Interband-Anregung (520 nm - 2,08  $\mu\text{m}$ ) verschiebt sich  $f_0$  mit zunehmender Fluenz. (c) Für jede Messreihe zeigt die Schwingungsamplitude  $A_0$  eine lineare Abhängigkeit von der Anregungsdichte. (d) Abhängigkeit der Kohärenzzeit  $\tau_c$  von der Anregungsdichte. Der mittels Raman-Spektroskopie ermittelte Wert ist durch die gestrichelte Linie dargestellt [Sk112].



**Abbildung 3.17:** Darstellung von Gl. (3.3) für den Fall einer  $\delta$ -Funktionsanregung (rot) und einer Anregung mit Anregepulsen mit einer Dauer von 200 fs (blau). Im letzten Fall wurde die Gleichung mit einer Gaußfunktion mit entsprechender Breite numerisch gefaltet.

$f_0$  sogar als näherungsweise konstant betrachtet werden. Die Beobachtung passt ins Bild der bisherigen Interpretation der Abhängigkeit von  $f_0$  von der Anregungsdichte im Interband-Regime: Da die Mittelinfrarotpulse im Intraband-Regime  $n_c$  nicht erhöhen können, findet keine zusätzliche Abschirmung der ionischen Ladungen statt.

Zum Abschluss des Vergleichs der vorgestellten Messreihen fasst Abb. 3.16 die Ergebnisse zusammen. Abb. 3.16(a) zeigt die gemessenen Zeitspuren für die höchsten Fluenzwerte der einzelnen Anregungswellenlängen nach dem Abzug des elektronischen Hintergrunds. In Abb. 3.16(b) sind die zugehörigen Leistungsspektren dargestellt. Besonders eindrucksvoll verdeutlichen Abb. 3.16(c) und (d) den Vorteil der Intraband-Anregung: Da die Erzeugung kohärenter Phononen nicht durch die Zerstörschwelle der Probe limitiert ist, können höhere Oszillationsamplituden  $A_0$  erreicht werden. Gleichzeitig bleibt die Kohärenzzeit  $\tau_c$  unverändert. Dies zeigt, dass die Intraband-Anregung einen neuartigen Pfad für DECP eröffnet, der frei von den üblichen Limitationen ist, die mit einer Erhöhung der Ladungsträgerdichte einhergehen.

Zuletzt wird die Anfangsphase der kohärenten Phononschwingung kommentiert. Nach der Standard-DECP-Theorie (siehe Kapitel 2.2) führt eine stufenförmige Verschiebung der Gleichgewichtskoordinate der Ionenkerne zu kosinusartigen Oszillationen mit einer wohldefinierten Nullphase. Diese charakteristische Eigenschaft des DECP-Mechanismus wird häufig herangezogen, um den Anregungsmechanismus von der impulsiven stimulierten Raman-Streuung (ISRS) zu unterscheiden, welche ein sinusartiges Einsetzen der Oszillation hervorruft [Mer97]. Dieser theoretische Rahmen ist jedoch experimentell nur abgebildet, wenn die Dauer der Anregepulse viel kürzer ist als die Periode der Phononenoszillation, was im Idealfall einem zeitlichen Delta-Funktions-Profil entspricht [Che91; Gar96; Has98]. In den vorgestellten Ex-

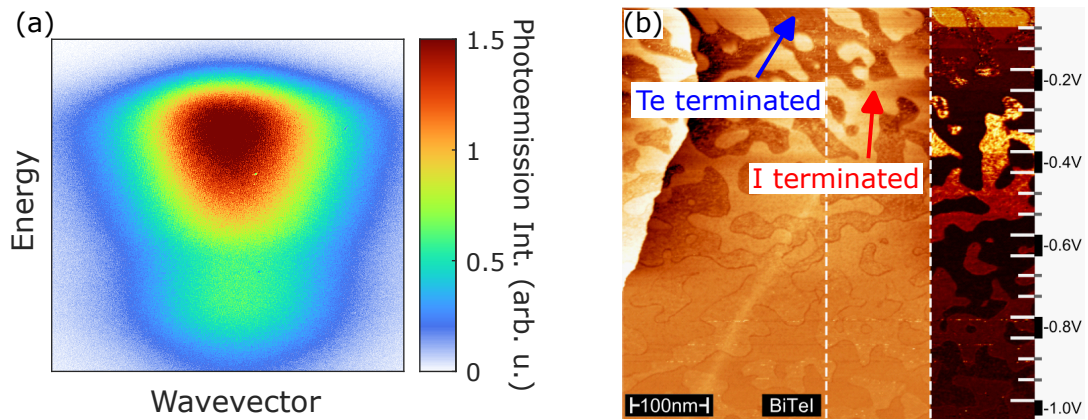
perimenten ist diese Bedingung jedoch nicht erfüllt, da die Dauer der Anregepulse (135 fs bis 200 fs) fast mit der Dauer der Phononschwingung (360 fs) vergleichbar ist. Folglich ist das Einsetzen der Verschiebung der Gittergleichgewichtskoordinaten zeitlich verbreitert und die beobachteten Oszillationen weichen vom idealen kosinusähnlichen Verhalten mit zeitlicher Nullphasenabhängigkeit ab. Mathematisch lässt sich die Auswirkung der Anregepulsdauer durch eine Faltung der Funktion in Gleichung (3.3) mit einem Gaußprofil modellieren (siehe Gl (2.1)). Dabei entspricht das Gaußprofil der Einhüllenden des Anregepulses. Die blaue Kurve in Abb. 3.17 veranschaulicht diese Faltung unter Verwendung einer Gaußfunktion mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von 200 fs. In diesem Fall ist das Einsetzen der Oszillationen glatter, was nicht nur die Ermittlung der Nullphase der Gitteroszillationen erschwert, sondern das zeitliche Einsetzen der Oszillationen derart glättet, dass es eher einem sinusförmigen Verhalten ähnelt.

### 3.5 Ausblick

Die atomare Auslenkung der angeregten  $A_1$ -Mode ist durch die gegenphasige Bewegung der Te- und I-Atome parallel zur Stapelachse charakterisiert. Damit moduliert sie das kristallinterne elektrische Feld  $E_z$ , das für den Rashba-Effekt verantwortlich ist. Dies legt nahe, dass auch die Rashba-Kopplungskonstante  $\alpha_R$  in Gleichung (1.11) durch die atomare Bewegung dynamisch beeinflusst werden könnte, was wiederum zu einer zeitabhängigen Modulation der Spin-Aufspaltung des Leitungsbands in BiTeI führt.

Wie schon in Kapitel 1.3 angemerkt, spielt der Rashba-Effekt eine zentrale Rolle in der Spintronik bei der Konversion von Spin-Strömen in Ladungsströmen. Sowohl die Effizienz als auch die Zeitskala des Prozesses skalieren mit dem Rashba-Parameter  $\alpha_R$ . Eine dynamische Modulation von  $\alpha_R$ , die aufgrund der Terahertz-Eigenfrequenz der  $A_1$ -Mode auf einer Femtosekunden-Zeitskala ablaufen würde, besitzt daher großes Potential den Weg zu neuartigen spintronischen Anwendungen zu ebnen [Man15; Koo20].

In Bezug auf die hier vorgestellten experimentellen Ergebnisse bleibt in diesem Zusammenhang eine zentrale Frage unbeantwortet: Zwar konnte gezeigt werden, dass sich die  $A_1$ -Mode mit der richtigen Symmetrie kohärent anregen lässt. Darüber hinaus wurde mit der Intraband-Anregung ein Anregungs-Regime für den DECP-Mechanismus identifiziert, das frei von den typischen Limitationen ist, die mit einer



**Abbildung 3.18:** (a) Statisches ARPES-Spektrum von BiTeI. Es lässt sich zwar ein Photoemissionssignal messen, jedoch können keine klar definierten Energiebänder aufgelöst werden. (b) Oberfläche einer BiTeI-Probe, aufgenommen mit Rastertunnelmikroskopie (STM). Die Oberfläche ist in Nanometer-große Bereiche unterteilt, die entweder Iod- oder Tellurterminierung aufweisen [Fie15]. Die unterschiedlichen energetischen Dispersionrelationen dieser Terminierungen überlagern sich im ARPES-Spektrum.

Erhöhung der Ladungsträgerdichte eingehen. Doch wie kann nun experimentell beobachtet werden, dass  $\alpha_R$  beeinflusst wird?

Die denkbar direkteste Methode ist die zeit- und winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie (tr-ARPES, *engl.* time- and angle-resolved photoemission spectroscopy) (siehe Kapitel 4.3). Tatsächlich wurden im Zuge dieser Arbeit und auf Grundlage der in diesem Kapitel präsentierten experimentellen Ergebnisse in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Fabio Boschini am *Institut National de la Recherche Scientifique* (INRS) nahe Montréal, Kanada, tr-ARPES-Messungen an BiTeI durchgeführt. Jedoch zeigte sich, dass der dort verfügbare tr-ARPES-Aufbau nicht geeignet ist, um die erhoffte Dynamik der Rashba-Kopplungskonstante  $\alpha_R$  experimentell zu erfassen.

Abb. 3.18(a) zeigt ein statisches ARPES-Spektrum der untersuchten BiTeI-Probe, wobei die Photonenenergie des Abfragepulses 6,4 eV beträgt. Zwar lässt sich ein Photoemissionssignal nachweisen, jedoch konnte die elektronische Bandstruktur nicht aufgelöst werden. Ein Grund hierfür liegt vermutlich in der Kristallstruktur von BiTeI, bei der während des Kristallwachstums leicht Stapelfehler entstehen können. Dies ist insbesondere auf die nahezu identischen Atomradien von Tellur und Jod (jeweils etwa 140 pm) zurückzuführen. Diese strukturelle Problematik wird zusätzlich durch die in Abb. 3.18(b) dargestellte STM-Messung der Probenoberfläche verdeutlicht, die aus [Fie15] übernommen wurde: Die hellen Bereiche entsprechen einer Jod-Terminierung, die dunklen einer Tellur-Terminierung. Die laterale Ausdehnung der jeweiligen Domänen liegt bei etwa 100 nm, was auf eine nanoskalige Inhomoge-

nität der Oberflächenstruktur hinweist. Diese räumliche Skala liegt jedoch deutlich unterhalb der Fokusgröße des Abfragepulses auf der Probenoberfläche, welche durch Beugungseffekte auf mikrometergroße Dimensionen begrenzt ist. Infolgedessen integriert das tr-ARPES-Signal über zahlreiche Domänen mit unterschiedlicher chemischer Terminierung, was zu einer räumlich gemittelten elektronischen Struktur führt. Diese Mittlung verhindert eine eindeutige Auflösung der Banddispersionsrelationen, da die entgegengesetzten elektrischen Potentiale in den unterschiedlich terminierten Bereichen zu energetischen Verschiebungen der Bänder nahe der Oberfläche in jeweils energetisch entgegengesetzte Richtungen führt. Diese Argumentation wurde auch mit Dichtefunktionaltheorie untermauert [Fie14].

Innerhalb der Klasse der Bismuttellurohalide, zu der auch BiTeI zählt, existieren zwei weitere prominente Vertreter: BiTeBr und BiTeCl. In beiden Materialien treten die für BiTeI charakteristischen Stapelfehler nicht auf [Fie15], und beide weisen ebenfalls einen ausgeprägten Rashba-Effekt auf [Cre14]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch tr-ARPES an BiTeBr durchgeführt. Dabei konnte die elektronische Bandstruktur mit hoher Energie- und Impulsauflösung abgebildet werden. Im folgenden Kapitel werden die Messergebnisse eingehend analysiert.

# Kapitel 4

## Zeit- und winkelaugelöste Photoemissionsspektroskopie an BiTeBr

Der Rashba-Effekt ist ein Mechanismus der den Spin eines Elektrons mit seinem Wellenvektor koppelt – und damit eine Kontrolle des Spins ohne äußere Magnetfelder ermöglicht (siehe Abschnitt 1.3). Er resultiert aus der Spin-Bahn-Kopplung in Systemen mit gebrochener Inversionssymmetrie. Für die elektronische Dispersionsrelation bedeutet dies eine Spin-abhängige Impulsaufspaltung der Energiebänder, die durch den Rashba-Parameter  $\alpha_R$  beschrieben wird. Dessen Größe bestimmt die Stärke der Spinaufspaltung und damit die Transporteigenschaften der Ladungsträger. Die kontrollierte und reversible Beeinflussung von  $\alpha_R$  ist daher von zentraler Bedeutung für die Entwicklung spintronischer Technologien, in denen eine elektrische Steuerung von Spinzuständen ein zentrales Ziel darstellt [Man15].

Diverse experimentelle Studien haben bereits gezeigt, dass sich  $\alpha_R$  in unterschiedlichen Materialklassen mit verschiedenen äußeren Stimuli gezielt beeinflussen lässt. Zu den frühesten und meistzitierten Beispielen zählt die gate-gesteuerte Modulation von  $\alpha_R$  in InGaAs/InAlAs-Quantenfilmen, bei denen das elektrische Feld eines Gatekontakts die Asymmetrie der Grenzfläche verändert und damit die Stärke der Rashba-Aufspaltung steuert [Nit97]. Dieses System bildet die experimentelle Grundlage für den von Datta und Das vorgeschlagenen spinbasierten Feldeffekttransistor [DD90].

An Oxid-Grenzflächen wie LaAlO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> konnte eine manipulierbare Rashba-Aufspaltung im zweidimensionalen Elektronengas nachgewiesen werden [Cav10]. Hier reagiert  $\alpha_R$  empfindlich auf ein elektrisches Feld, das über ein Gate angebracht

---

wird, was eine zeitliche Kontrolle der Spinaufspaltung ermöglicht. Die Modulation beruht auf subtilen Änderungen in der strukturellen Asymmetrie an der Grenzfläche und verdeutlicht, wie gezieltes Bandstrukturdesign auf atomarer Ebene spintronische Funktionalitäten beeinflussen kann.

Ein weiterer Ansatz zur gezielten Kontrolle des Rashba-Effekts in Festkörpern basiert auf dem sogenannten Interface-Engineering, wie exemplarisch an zweidimensionalen Platin-Dichalkogenid-Heterostrukturen demonstriert wurde [Jo22]. Durch das gezielte Einbringen von Defektgradienten lässt sich die Inversionsymmetrie lokal brechen, wodurch ein kontrollierbarer Rashba-Effekt induziert werden kann. Die Manipulation von Defekten und Grenzflächen stellt somit eine zentrale Strategie zur gezielten Modifikation der elektronischen Struktur und Spintextur dar.

Auch in Volumenmaterialien konnte die Kontrollierbarkeit des Rashba-Parameters nachgewiesen werden. Im polaren Halbleiter BiTeI konnten Studien zeigen, dass  $\alpha_R$  durch hydrostatischen Druck reduziert werden kann, da dieser die Kristallstruktur symmetrisiert und somit den Rashba-Effekt unterdrückt [Ide14]. Dies belegt einen direkten Zusammenhang zwischen kristallinen Freiheitsgraden und der Spinaufspaltung.

Diese Beispiele demonstrieren eindrucksvoll, dass der Rashba-Parameter keine feste Materialkonstante ist, sondern ein empfindlich steuerbarer Parameter, der stark auf strukturelle, elektronische und elektrostatische Einflüsse reagiert. Ein bislang weitgehend unerforschter Ansatz zur Kontrolle des Rashba-Parameters besteht in der gezielten, kohärenten Anregung optischer Phononen mittels intensiver ultrakurzer Laserpulse. Während bisherige Studien vornehmlich auf statische oder quasistatische Stimuli wie elektrische Felder, Druck oder chemische Substitution zurückgreifen, eröffnet die gezielte Kopplung zwischen Gitterschwingungen und der elektronischen Bandstruktur einen dynamischen Kontrollpfad für  $\alpha_R$  auf ultrakurzen Zeitskalen. Durch die kohärente Besetzung spezifischer Phononmoden kann die Inversionsasymmetrie des Kristallpotentials transient moduliert werden, wodurch sich die Spin-Bahn-Kopplung und damit die Rashba-Aufspaltung unmittelbar beeinflussen lässt. Dieser Ansatz bietet die Möglichkeit, nicht-thermische, reversible und ultraschnelle Steuerungsmechanismen für die Spinstruktur zu realisieren und stellt ein vielversprechendes Konzept für zukünftige Entwicklungen im Feld der Spintronik dar.

Dieses Kapitel befasst sich mit dem Versuch, diesen Ansatz am Rashba-Halbleiter BiTeBr mithilfe der zeit- und winkelaufgelösten Photoemissionsspektroskopie (tr-ARPES) experimentell umzusetzen. Zunächst wird in Abschnitt 4.1 die Kristallstruktur von BiTeBr vorgestellt. Anschließend beschreibt Abschnitt 4.2 das Trans-

missionsspektrum von BiTeBr sowie die daraus resultierenden Implikationen für die Anregung kohärenter Phononen. Die zeit- und winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie wird in Abschnitt 4.3 eingeführt. Abschnitt 4.4 erläutert das statische Photoemissionsspektrum des Materials, bevor in Abschnitt 4.5 die dynamischen Phänomene untersucht werden, die in den zeitaufgelösten Messungen der Bandstruktur beobachtet wurden. Das Kapitel schließt mit einem Ausblick in Abschnitt 4.6, der potenzielle weiterführende Forschungsrichtungen skizziert.

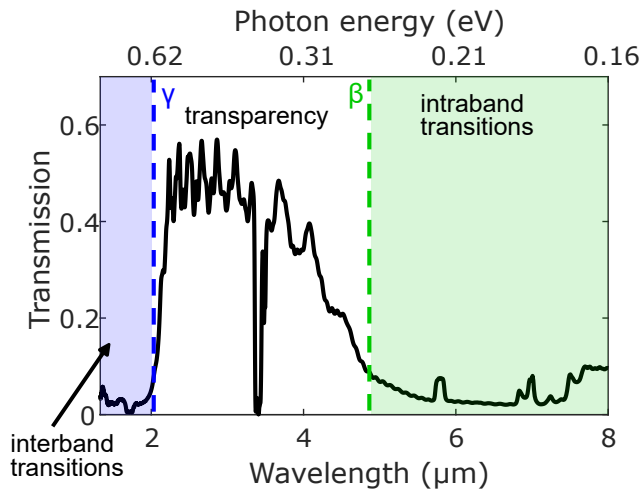
### 4.1 Kristallstruktur von BiTeBr

Das Bismut-Tellurohalogenid BiTeBr gehört zu einer Klasse polarer, geschichteter Halbleiter, die in einer nicht-zentrosymmetrischen Kristallstruktur erstarren und dadurch besonders starke Spin-Bahn-Kopplungseffekte begünstigen. Seine strukturellen und elektronischen Eigenschaften weisen zahlreiche Parallelen zu dem intensiv untersuchten Verwandten BiTeI auf (siehe Abschnitt 3.1), unterscheiden sich jedoch in feinen Details, die auf Unterschiede in den Ionenradien und Bindungseigenschaften von  $\text{Br}^-$  und  $\text{I}^-$  zurückzuführen sind [BO17].

BiTeBr kristallisiert in einer hexagonalen Struktur der Raumgruppe  $P3m1$ . Dabei sind Bismut- (Bi), Tellur- (Te) und Bromschichten (Br) entlang der kristallographischen  $c$ -Achse alternierend gestapelt. Die Kristallstruktur ist qualitativ identisch zu der von BiTeI, wobei die Iodsicht durch Brom ersetzt ist (vgl. Abb. 3.1). Die Einheitszelle kann also als periodische Folge von Te–Bi–Br-Dreifachlagen interpretiert werden, die durch eine Kombination aus kovalenten und van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten der beteiligten Elemente kommt zusätzlich ein signifikanter ionischer Bindungsanteil hinzu.

Strukturell ist BiTeBr somit isotypisch zu BiTeI und übernimmt das gleiche polare Schichtmotiv entlang der  $c$ -Achse. Der kleinere Ionenradius von Brom (114 pm) im Vergleich zu Iod (140 pm) führt allerdings zu einer leichten Kontraktion der Gitterkonstanten entlang der  $c$ -Achse. Dies hat direkten Einfluss auf die Stärke der kristallinternen Polarisation, die in BiTeBr und BiTeI maßgeblich durch die räumliche Trennung der Ladungsschwerpunkte innerhalb der Einheitszelle bestimmt wird. Eine verringerte Schichtdicke reduziert die Separation der positiven und negativen Ladungsschwerpunkte und damit das effektive Dipolmoment pro Elementarzelle.

Diese strukturellen Veränderungen wirken sich unmittelbar auf die Rashba-Spinaufspaltung aus, deren Stärke von der Kombination aus Spin-Bahn-Kopplung und



**Abbildung 4.1:** Transmissionspektrum eines BiTeBr-Films mit einer  $\mu\text{m}$ -Schichtdicke aufgenommen mittels FTIR. Die blau, bzw. grün hinterlegten Bereiche kennzeichnen die Wellenlängen (Photonenenergien), bei denen Interband- bzw. Intra-band-Übergänge induziert werden. Im Energiebereich zwischen  $\beta$  und  $\gamma$  ist das Material transparent. Das Minimum bei  $3.4 \mu\text{m}$  wird durch das Exfolierklebeband erzeugt; die Spitzen im Transparenzbereich sind vermutlich Fabry-Perot-Oszillationen.

struktureller Asymmetrie bestimmt wird [Ere12; Sak13; Cre12a]. Für BiTeI liegt der Rashba-Parameter  $\alpha_R$  (siehe Gl. 1.11) im Bereich  $3.9\text{--}4.3 \text{ eV \AA}$ , was zu einer ausgeprägten Spinaufspaltung des Leitungsbandes führt [Cre12a]. Im Vergleich dazu ist der Rashba-Parameter von BiTeBr mit etwa  $2.0 \text{ eV \AA}$  deutlich kleiner [Ere12; Sak13]. Diese Reduktion spiegelt sowohl die schwächere Spin-Bahn-Wechselwirkung des Bromions ( $Z = 35$ ) gegenüber Iod ( $Z = 53$ ) als auch die abgeschwächte strukturelle Asymmetrie aufgrund der kompakteren Gitterstruktur wider.

Die Energie der Spinaufspaltung  $\Delta\varepsilon$ , definiert als der Energieunterschied zwischen dem Leitungsbandminimum und dem Kreuzungspunkt der spinaufgespaltenen Zweige bei  $k = 0$  (vgl. Teilabbildung 1.1(b)), beträgt für BiTeI etwa  $100 \text{ meV}$ , während sie in BiTeBr bei ca.  $40 \text{ meV}$  liegt [Ere12; Cre12a]. Damit zeigt BiTeBr eine merklich geringere, jedoch immer noch experimentell gut auflösbare Rashba-Aufspaltung.

Zusammenfassend weist BiTeBr die grundlegenden polaren und geschichteten Eigenschaften von BiTeI auf, unterscheidet sich aber durch einen kleineren Rashba-Parameter und eine reduzierte Spinaufspaltung. Diese Unterschiede sind für die Interpretation der elektronischen Bandstruktur und deren spektroskopische Untersuchung, etwa im Rahmen der tr-ARPES-Experimente, von zentraler Bedeutung und werden in den folgenden Abschnitten weiter vertieft.

## 4.2 Transmissionspektrum von BiTeBr

In Abschnitt 3.2 wurden bereits eingehend die linear-optischen Eigenschaften des Bismut-Tellurohalogenid BiTeI beschrieben. Die linear-optischen Eigenschaften von BiTeBr zeigen aufgrund der strukturellen Verwandtschaft generell große Gemein-

samkeiten mit denen von BiTeI. Allerdings gibt es auch signifikante Unterschiede, die sich insbesondere im Transmissionspektrum zeigen.

Abbildung 4.1 zeigt das Transmissionspektrum eines BiTeBr-Films mit  $\mu\text{m}$ -Schichtdicke im Wellenlängenbereich von  $1,4\ \mu\text{m}$  bis  $8\ \mu\text{m}$ , gemessen bei Raumtemperatur mittels Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR). Für Wellenlängen unterhalb von  $2\ \mu\text{m}$  ist die Transmission nahezu null; bei längeren Wellenlängen steigt sie abrupt an und erreicht einen Wert von etwa 0,5. Der Vergleich mit den linear-optischen Eigenschaften von BiTeI (vgl. Abbildung 3.4) erlaubt die Zuordnung der entsprechenden Photonenenergie von  $0,62\ \text{eV}$  (blaue gestrichelte Linie) zur effektiven elektronischen Bandlücke, d. h. zur minimalen Energie, die erforderlich ist, um ein Elektron vom Valenzband in einen unbesetzten Zustand im Leitungsband zu überführen. Diese Energie wird im Folgenden als  $\gamma$  bezeichnet. Berechnungen auf Basis der Funktionaldichtetheorie [Sak13] ergaben für BiTeBr eine fundamentale Bandlücke bei etwa  $\varepsilon_g = 0,5\ \text{eV}$ . Analog zu BiTeI lässt sich die Diskrepanz zwischen fundamentaler und effektiver Bandlücke durch die hohe intrinsische Ladungsträgerdichte erklären, die das Ferminiveau weit über das Leitungsbandminimum hebt. Allerdings legt die Bestimmung des elektrischen Widerstandes von BiTeBr nahe, dass die intrinsische Ladungsträgerdichte von  $4 \cdot 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$  [Sak13] um eine Größenordnung geringer ist als in BiTeI (siehe Abschnitt 3.2).

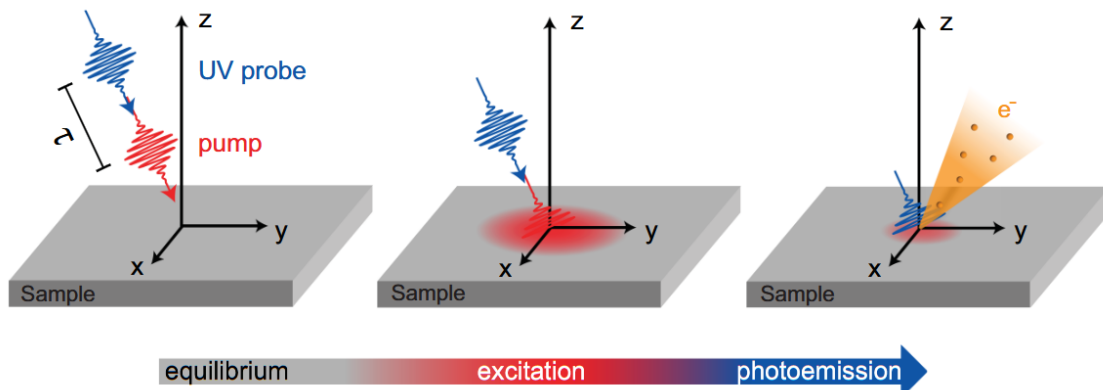
Da in BiTeBr ebenfalls der Rashba-Effekt auftritt, gibt es auch hier Intraband-Übergänge zwischen dem spinaufgespaltenen Leitungsband im mittleren Infrarotbereich. Die höchste Photonenenergie für die diese Übergänge möglich sind, wird auch hier mit  $\beta$  bezeichnet. Sie entspricht der grünen gestrichelten Linie in Abb. 4.1 und beträgt  $0,25\ \text{eV}$ . Hier zeigt sich ein bedeutender Unterschied zu BiTeI: In BiTeI liegen  $\gamma$  ( $0,52\ \text{eV}$ ) und  $\beta$  ( $0,37\ \text{eV}$ ) sehr nah beieinander, sodass die Energiedifferenz lediglich  $0,15\ \text{eV}$  beträgt. Das führt dazu, dass das Transparenzfenster in diesem Material sehr schmal ist. Dadurch können Mechanismen zur Erzeugung kohärenter Gitterdynamik, die auf einer nicht-resonanten Kopplung an das elektronische System beruhen, praktisch nicht genutzt werden können. Dazu zählt die impulsive stimulierte Raman-Streuung (vgl. Abschnitt 2.2). Das Transmissionspektrum in Abbildung 4.1 zeigt eindrücklich, dass die Situation in BiTeBr eine andere ist. Die Energiedifferenz zwischen  $\gamma$  und  $\beta$  beträgt  $0,37\ \text{eV}$  was zu einem breiten Transparenzfenster führt. Für die Wahl der Mechanismen zur Anregung kohärenter Gitterdynamik stehen somit prinzipiell Prozesse zur Verfügung die sowohl auf der resonanten Anregung elektronischer Interband- und Intraband-Übergänge beruhen

als auch auf einer nicht-resonanten Kopplung an das elektronische System.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde dieser Sachverhalt gezielt genutzt, um zeit- und winkelaufgelöste Photoemissionsspektren von BiTeBr zu erfassen. Dazu erfolgte eine bewusste Auswahl der Anregungswellenlängen im Interband-, Intraband- sowie im Transparenzbereich von BiTeBr, um unterschiedliche elektronische Anregungsmechanismen gezielt adressieren zu können. Bevor diese Ergebnisse in den Abschnitten 4.4 und 4.5 beschrieben werden, soll zunächst die zeit- und winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie als experimentelle Technik eingeführt werden.

## 4.3 Zeit- und winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie

Die zeit- und winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie (engl. *time- and angle-resolved photoemission spectroscopy*, tr-ARPES) stellt eine komplexe und experimentell besonders anspruchsvolle Anrege-Abfrage-Spektroskopiemethode dar, mit der sich die elektronische Bandstruktur kristalliner Festkörper unter hoher zeitlicher Auflösung untersuchen lässt. Da an der Universität Konstanz keine entsprechende Messanlage vorhanden ist, wurden die hier vorgestellten Experimente in Kooperation mit einer externen Arbeitsgruppe durchgeführt. Ein zentrales Auswahlkriterium für die Wahl der Kooperationspartner war die Verfügbarkeit einer breit abstimmbaren Anregelaserquelle, die eine Variation der Zentralwellenlänge vom sichtbaren bis in den mittleren Infrarotbereich erlaubt. Diese Voraussetzung ist für APRES-Anlagen keineswegs selbstverständlich und schränkt daher das Spektrum potenzieller Kooperationspartner deutlich ein. Allerdings lässt sich BiTeBr nur so in allen in Abschnitt 4.2 beschriebenen Regimen der Licht-Materie-Wechselwirkung – namentlich im Transparenz-, Interband- und Intrabandbereich – umfassend untersuchen. Zugleich war es wichtig, die Messungen nicht lediglich als externer Nutzer an einer Anlage durchzuführen, sondern im Rahmen einer wissenschaftlich eng eingebundenen Kollaboration, die auch aktiv unterstützend bei der neuartigen Datenanalyse mitwirkt. Die in Kapitel 4 vorgestellten tr-ARPES-Messreihen entstanden daher an der Endstation der Advanced Laser Light Source (ALLS) des *Institut national de la recherche scientifique* in Montréal (Kanada). Eine detaillierte Beschreibung des experimentellen Aufbaus findet sich in [Lon24]. Bevor im Folgenden die wesentlichen Merkmale dieses Aufbaus zusammengefasst werden, wird die tr-ARPES-Technik zunächst allgemein eingeführt.



**Abbildung 4.2:** Veranschaulichung des Anrege-Abfrage-Ansatzes bei tr-ARPES mit zwei ultraschnellen Laserpulsen, die durch ein Zeitintervall  $\tau > 0$  getrennt sind. Der Anregepuls (rot) bringt das System aus dem Gleichgewicht, und der Abfragepuls (blau) löst den Photoemissionsprozess aus. Die Abbildung wurde leicht angepasst aus [BZD24] übernommen.

Seit ihrer Entwicklung wurde die tr-ARPES-Technik in mehreren Übersichtsartikeln umfassend dargestellt und diskutiert [DHS03; SHS21; BZD24]. Die für die vorliegende Arbeit zentralen Prinzipien werden im Folgenden erläutert.

Abb. 4.2 veranschaulicht das tr-APRES-Prinzip: Zunächst wird die Probe mit ultrakurzen Anregepulsen (rot) angeregt, typischerweise im infraroten oder sichtbaren Spektralbereich. Diese bringen das elektronische System in einen angeregten Zustand, wobei Elektronen über die Fermi-Energie hinweg gehoben werden. Nach einer kontrollierten Verzögerungszeit  $\tau$  folgt nach jedem Anregepuls ein Abfragepuls (blau) mit höherer Photonenenergie – in der Regel im ultravioletten ( $\approx 6$  eV) oder extrem-ultravioletten-Bereich ( $> 10$  eV) –, welcher die Emission von Photoelektronen (gelb) aus den besetzten und transient besetzten elektronischen Zuständen auslöst. Die zeitliche Auflösung der Messung wird idurch die Dauer der Laserpulse bestimmt.

Ein wichtiger Bestandteil des Experiments ist dessen Durchführung unter Ultrahochvakuumbedingungen (UHV), typischerweise im Druckbereich von  $10^{-10}$  bis  $10^{-11}$  mbar. Solch extrem niedrige Drücke sind erforderlich, um eine mittlere freie Weglänge der emittierten Photoelektronen sicherzustellen, die die Dimensionen der Vakuumkammer deutlich übersteigt. Kollisionen mit Restgasparkeln würden zu Änderungen in Energie und Impuls der Elektronen führen und damit die spektrale Auflösung erheblich beeinträchtigen.

Darüber hinaus ist die grundsätzliche Oberflächenempfindlichkeit der Photoemissionsspektroskopie hervorzuheben. Unabhängig von der gewählten Abfragephotonen-

energie setzt eine unverfälschte Bestimmung der elektronischen Struktur eine saubere und wohldefinierte Oberfläche voraus. Diese Bedingung lässt sich zuverlässig nur unter Ultrahochvakuumbedingungen erreichen und aufrechterhalten. Um dies zu gewährleisten, wird die Probe unmittelbar vor der Messung entlang kristallographisch bevorzugter Spaltungsebenen mechanisch geöffnet, ein Verfahren, das als *in-situ Cleaving* bezeichnet wird. Dieser Prozess erfolgt bei tiefen Temperaturen in einer UHV-Präparationskammer und erzeugt eine atomar glatte, kontaminationsarme Oberfläche. Materialien mit schwach gebundenen Schichten lassen sich dabei besonders leicht spalten.

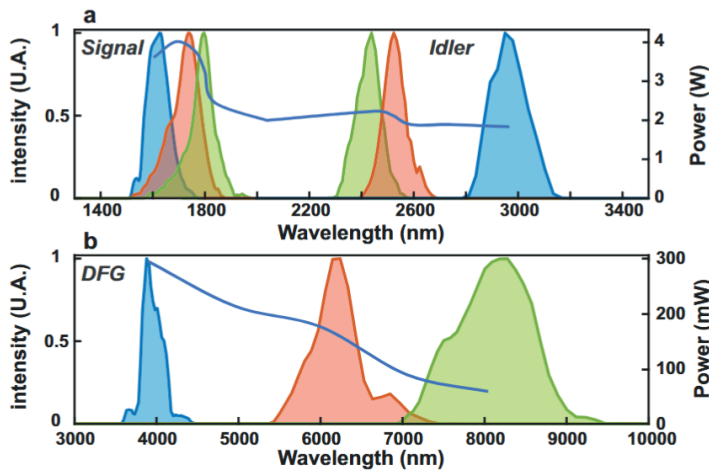
Auch die Temperatur der Probe beeinflusst tr-ARPES-Messungen in mehrfacher Hinsicht. Zum einen wird die Schärfe der Fermikante, die durch die Fermiverteilung bestimmt ist, bei tiefen Temperaturen erhöht, was die spektrale Auflösung verbessert. Zum anderen führen reduzierte Gitterfluktuationen zu längeren Lebensdauern elektronischer Anregungen und somit zu schmaleren spektralen Linien. Daher werden tr-ARPES-Experimente bevorzugt bei Temperaturen unterhalb von 100 K durchgeführt.

Die emittierten Elektronen werden mit einem winkelauflösenden Elektronenspektrometer detektiert, das simultan deren kinetische Energie und Austrittswinkel erfasst. Dabei kommen hemisphärische Analysatoren oder *Time-of-Flight* (ToF)-Systeme mit Positionserkennung zum Einsatz. In hemisphärischen Analysatoren wird über elektrostatische Felder eine Energie- und Winkelselektion realisiert, während ToF-Systeme eine direkte Bestimmung von Ankunftszeit und Detektionsposition ermöglichen. Letztere erlauben die Aufnahme dreidimensionaler Datensätze mit hoher Zeit-, Energie- und Winkel-, bzw. Impulsauflösung.

Zur Erzeugung der benötigten Photonen mit hinreichender Energie zur Photoemission wird entweder auf nichtlineare Frequenzvervielfachung oder auf die Generation von höheren Harmonischen zurückgegriffen. Letztere erlaubt die Erzeugung extrem kurzer Pulse im extremen Ultraviolettbereich.

Das in dieser Arbeit verwendete Lasersystem basiert auf einem industriellen, Yb-dotierten Faserverstärker (Tangerine, Amplitude), der Pulse mit einer Wellenlänge von 1  $\mu\text{m}$ , einer Pulsenergie von 200  $\mu\text{J}$ , einer zeitlichen Pulsbreite von 150 fs (FWHM) und einer mittleren Leistung von bis zu 50 W bei einer Wiederholrate von 250 kHz erzeugt.

Der Ausgangsstrahl des Lasers wird über einen 75:25-Strahlteiler in zwei Zweige aufgespalten. Der schwächere Teilstrahl wird zur Erzeugung der fünften Harmonischen



**Abbildung 4.3:** (a) Frequenzbereich des OPA-Systems für drei verschiedene Signal- und Idler-Paare (blau, orange und grün). (b) Frequenzbereich der DFG für die drei Paare aus (a). Die blaue Kurve stellt die mittlere Ausgangsleistung dar. Die Abbildungen stammen aus [Lon24].

genutzt, die Abfragepulse mit einer Photonenergie von 6 eV liefert. Der intensivere Teilstrahl kann entweder direkt als Anregestrahler eingesetzt oder einem abstimmbaren optisch-parametrischen Verstärker (OPA) mit nachgelagertem DFG-Prozess zugeführt werden.

Der OPA ist so konzipiert, dass er mittels Differenzfrequenzerzeugung (DFG) Strahlung im mittleren Infrarotbereich (MIR) zwischen 4  $\mu\text{m}$  und 8  $\mu\text{m}$  bereitstellt. Abbildung 4.3(a) zeigt beispielhafte Kombinationen von Signal- und Idler-Wellenlängen, namentlich 1640/2770 nm (blau), 1770/2460 nm (orange) sowie 1830/2350 nm (grün). Diese werden im DFG-Prozess zur Erzeugung von MIR-Strahlung mit Zentralwellenlängen von 4  $\mu\text{m}$  (blau), 6,4  $\mu\text{m}$  (orange) und 8,2  $\mu\text{m}$  (grün) kombiniert, wie in Abbildung 4.3(b) dargestellt.

Die Architektur des Systems erlaubt sowohl eine schnelle Anpassung der Wellenlänge als auch ein flexibles Umschalten zwischen Signal-, Idler- und DFG-Ausgang, die jeweils als Anregequelle für die tr-ARPES-Experimente eingesetzt werden können. Insgesamt deckt das System damit einen breiten spektralen Bereich von 1  $\mu\text{m}$  bis 8  $\mu\text{m}$  ab. Die mittlere Leistung beträgt dabei für den Signal 2,5–4 W, für den Idler 1,8–2,3 W und für die DFG-Quelle 70–300 mW, jeweils abhängig von der gewählten Wellenlänge (siehe blaue Kurven in Abb. 4.3(a)–(b)). Darüber hinaus gibt es die Möglichkeit die Fundamentale des Lasers mit einem BBO frequenzverdoppeln, sodass auch eine Anregung bei 520 nm realisiert werden kann. Diese breitbandige Abstimbarkeit der Anregelaserquelle verdeutlicht eindrücklich, warum die tr-ARPES-Messungen an BiTeBr an dieser Anlage durchgeführt wurden. Sie ermöglicht es, das Material in den drei in Abschnitt 4.2 beschriebenen Anregungsregimen – dem Interband-, Intraband- und Transparenzregime – gezielt zu untersuchen.

Die Endstation ist mit einem hemisphärischen Elektronenanalysator mit Deflektor-

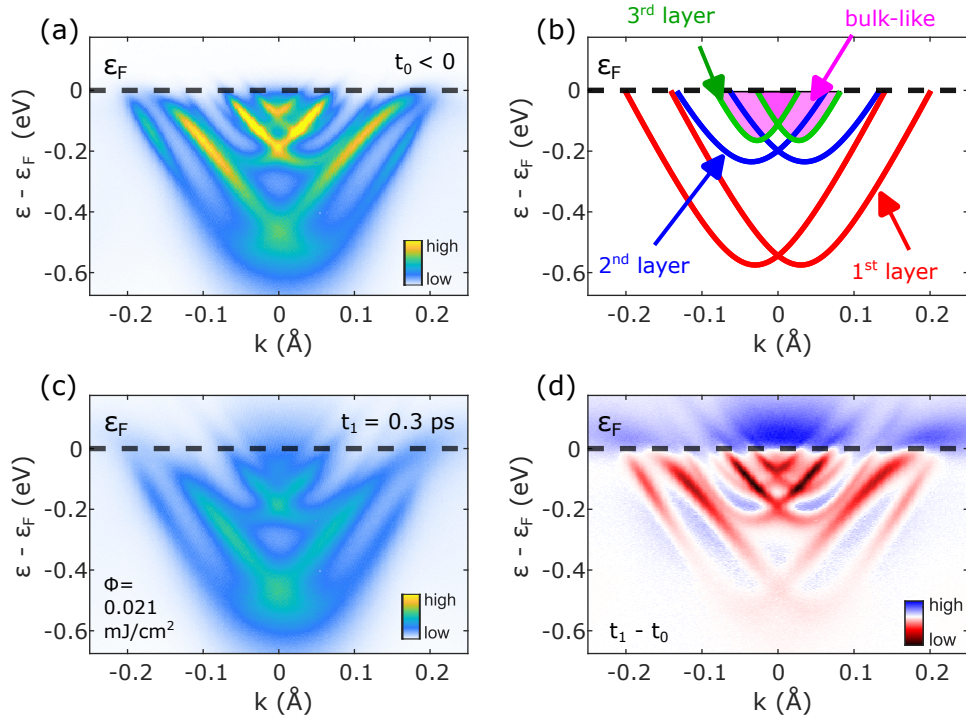
technologie (ASTRAIOS 190, SPECS GmbH) ausgestattet, der eine Erfassung der Elektronen innerhalb eines 60°-Kegels ohne mechanische Rotation der Probe ermöglicht. Ein fünf-Achsen-Manipulator mit integriertem Kryostat erlaubt Proben-temperaturen bis hinunter zu 10 K.

## 4.4 Statisches APRES-Spektrum von BiTeBr

Empirisch zeigt sich, dass die ARPES-Spektren von Bismuth-Tellurhalogeniden bei niedrigen Abfragephotonenenergien im Bereich von 6,4 eV überwiegend von Oberflächenleitungsbandern dominiert werden, die im Photoemissionsprozess ein besonders hohes spektrales Gewicht besitzen [Ish11; Cre12a; Qu24]. Funktionaldichtetheorie-Berechnungen ermöglichen es, diese Bänder den einzelnen Kristallschichten zuzuordnen [Ere13] und zeigen, dass im polaren Materialsystem BiTeBr die jeweilige Oberflächenterminierung eine entscheidende Rolle spielt. Je nachdem, ob die Oberfläche Br- oder Te-terminiert ist, verschiebt sich das elektronische Potential in Oberflächennähe unterschiedlich, was unmittelbar zu klar unterscheidbaren ARPES-Spektren führt. Diese terminierungsabhängige Bandverbiegung bestimmt somit die Energieposition der Oberflächenleitungsbander.

Bei der Br-terminierten Oberfläche liegt das elektronische Potential in der Oberflächenschicht höher als im Volumen, wodurch die Oberflächenleitungsbander oberhalb der Fermi-Energie liegen, unbesetzt bleiben und nicht zum ARPES-Signal beitragen. Bei der Te-terminierten Oberfläche hingegen ist das elektronische Potential abgesenkt, sodass die Oberflächenleitungsbander deutlich unterhalb der Fermi-Energie liegen, besetzt sind und folglich im ARPES-Spektrum erscheinen. Die Energiedifferenz zwischen dem Leitungsbandminimum und der Fermi-Energie ist in diesem Fall größer als im Volumen, was die Dominanz dieser Bänder in den Spektren zusätzlich unterstreicht.

Teilabbildung 4.4(a) zeigt das bei einer Temperatur von 30 K auf der Te-terminierten Oberfläche von BiTeBr aufgenommene statische ARPES-Spektrum. Zur besseren Unterscheidung der einzelnen Energiebänder ist in Abbildung 4.4(b) eine schematische Darstellung der Bandstruktur dargestellt. Das Spektrum wird dominiert von drei Paaren spingespaltener Oberflächenleitungsbandzustände, die jeweils bei  $k = 0$  zentriert sind. Das Leitungsband mit dem energetisch tiefsten Minimum (rot) ist in der ersten Atomlage unterhalb der Oberfläche lokalisiert. Das darauf folgende Leitungsband, dessen Minimum um 340 meV höher liegt, ist der zweiten Schicht zuzuordnen. Ein weiteres Paar von Oberflächenzuständen (grün), das der dritten Schicht



**Abbildung 4.4:** (a) Statisches ARPES-Spektrum von BiTeBr, gemessen auf der Terminierten Oberfläche bei einer Proben­temperatur von 30 K. Die elektronische Bandstruktur wird maßgeblich durch drei Paare spinaufgespaltener Oberflächenleitungs­bänder geprägt, die jeweils um  $k = 0$  zentriert sind. (b) Schematische Darstellung der zugehörigen Bandstruktur von BiTeBr. Die farblich kodierten Bandpaare sind den jeweiligen Kristallschichten – ausgehend von der Materialoberfläche – zugeordnet: Das erste (rote) Bandpaar ist in der oberflächennahen Schicht lokalisiert, das zweite (blaue) in der darunterliegenden Schicht. Das dritte Bandpaar (grün) weist eine Überlappung mit dem Kontinuum der volumengebundenen Zustände auf [Ere13]. (c) ARPES-Spektrum zum Zeitpunkt  $t = 0.3$  ps nach der Anregung mit Laserpulsen bei einer Zentralwellenlänge von 520 nm. (d) Differenzielles ARPES-Spektrum, berechnet durch Subtraktion der Spektren aus (c) und (a). Blaue Bereiche kennzeichnen eine Zunahme der Photoemissionsintensität, rote Bereiche eine Abnahme.

zugeordnet werden kann, besitzt ein Minimum, das nochmals um 70 meV über dem der zweiten Schicht liegt. Unterhalb des dritten Oberflächenleitungsbandes sind Anzeichen volumengebundener Zustände (Bulk-Zustände, magenta) angedeutet. Diese sind jedoch aufgrund der Überlagerung mit den intensiven Oberflächenzuständen im Spektrum nur schwach erkennbar. Alle beobachteten Leitungs­bänder weisen eine Dispersionscharakteristik auf, die typisch für schmalbandige Halbleiter ist [Zaw74]: Sie zeigen eine deutliche Abweichung von der Parabolizität. Insbesondere geht die quadratische Abhängigkeit der Energie vom Wellenvektor bei zunehmendem Abstand vom Leitungsbandminimum in eine lineare Dispersion über.

In Teilabbildung 4.4(c) ist der Effekt einer optischen Anregung mit Laserpulsen bei einer Zentralwellenlänge von 520 nm und einer moderaten Anregungsfluenz von  $0,021 \text{ mJ/cm}^2$  auf das ARPES-Spektrum von BiTeBr dargestellt. Die Messung erfolgte zu einer Anrege-Abfrage-Zeitverzögerung von  $t = 3 \text{ ps}$ . Es zeigt sich eine deutliche Umverteilung der spektralen Gewichtung. Oberhalb der Fermi-Energie treten neue Signalanteile auf, was auf eine Besetzung zuvor unbesetzter elektronischer Zustände hinweist. Gleichzeitig ist unterhalb der Fermi-Energie ein Rückgang der Photoemissionsintensität im Vergleich zur unbeeinflussten Situation in Teilabbildung 4.4(a) zu beobachten.

Teilabbildung 4.4(d) zeigt das differentielle ARPES-Spektrum von BiTeBr. Das dargestellte Spektrum ergibt sich aus der Differenzbildung zwischen der Photoemissionsintensität im elektronischen Grundzustand — gemessen bei negativen Anrege-Abfrage-Zeitverzögerungen (Teilabb. 4.4(a)) — und jener bei einer positiven Zeitverzögerung von  $t = 0,3 \text{ ps}$  (Teilabb. 4.4(b)), zu dem die durch den Anregepuls induzierte Besetzungsmodifikation ihr Maximum erreicht. Durch diese Subtraktion treten ausschließlich solche elektronischen Zustände in Erscheinung, deren Besetzung infolge der optischen Anregung transient verändert wurde. Die Verwendung eines differentiellen Spektrums stellt ein etabliertes Verfahren dar, um selbst geringfügige Änderungen in der elektronischen Struktur mit hohem Kontrast sichtbar zu machen — insbesondere in Systemen mit überlappenden Zuständen und komplexer Dispersionscharakteristik wie im vorliegenden Fall. Die durch die Anregung hervorgerufenen Änderungen manifestieren sich hier in einer energetisch asymmetrischen Signatur um die Fermi-Energie  $\varepsilon_F$ : Rot eingefärbte Bereiche kennzeichnen eine Verringerung der Photoemissionsintensität und damit eine Abnahme der Besetzungswahrscheinlichkeit unterhalb von  $\varepsilon_F$ , während blau markierte Regionen auf eine Zunahme der Besetzung oberhalb der Fermi-Kante hinweisen. Diese Kontraste sind somit Ausdruck der optischen Anregung von Elektronen aus besetzten in zuvor unbesetzte Zustände.

## 4.5 Dynamische Phänomene in den ARPES-Spektren von BiTeBr

In Kapitel 3 wurde die Anregung kohärenter Phononen im Rashba-Halbleiter BiTeI untersucht – und zwar in zwei unterschiedlichen Regimen der Licht-Materie-Wechselwirkung: Einerseits über elektronische Interbandübergänge mit Laserpulsen im sichtbaren und nahen Infrarot, andererseits über elektronische Intrabandübergän-

ge mit Laserpulsen im mittleren Infrarot. Es konnte gezeigt werden, dass die elektronische Temperatur den dominierenden Beitrag zur Anregung kohärenter Phononen mit  $A_1$ -Symmetrie liefert. Im vorliegenden Kapitel soll ein analoger Untersuchungsansatz auf den verwandten Rashba-Halbleiter BiTeBr angewandt werden. Hierbei kommt jedoch zeit- und winkelaufgelöste Photoemissionsspektroskopie (tr-ARPES) zum Einsatz, eine technisch deutlich anspruchsvollere Variante der Anrege-Abfrage-Spektroskopie (vgl. Abschnitt 4.3). Ziel ist es, nicht nur zu klären, ob sich in BiTeBr kohärente Phononen anregen lassen, sondern auch, ob sich dadurch gezielt die Rashba-Aufspaltung modulieren lässt. Dazu ist zunächst zu bestimmen, welche optischen Phononenmoden in BiTeBr existieren. Tabelle 4.1 listet die relevanten Moden auf, wie sie in der Literatur mittels spontaner Raman-Streuung identifiziert wurden. Von besonderem Interesse sind wiederum die  $A_1$ -Moden, da sie die erforderliche Symmetrie aufweisen, um den Rashba-Parameter gezielt zu beeinflussen. Da sämtliche relevanten Phononmoden Eigenfrequenzen im Terahertz-Bereich aufweisen, ergeben sich Schwingungsperioden von höchstens 1 ps. Folglich konzentriert sich die Analyse der zeitaufgelösten ARPES-Daten in diesem Kapitel auf ein Zeitfenster von bis zu 3 ps nach dem Anrege-Abfrage-Überlapp. Die Messungen wurden mit einer zeitlichen Schrittweite von 50 fs durchgeführt. Die Beschränkung auf dieses Zeitfenster trägt dem hohen experimentellen Aufwand der tr-ARPES-Messtechnik Rechnung und ermöglicht eine Optimierung der statistischen Qualität innerhalb des für die kohärente Phonon-Dynamik relevanten Bereichs.

BiTeBr bietet gegenüber BiTeI einen gewissen Vorteil, der in Abschnitt 4.2 beschrieben wurde: Aufgrund seines breiten optischen Transparenzfensters im Bereich von  $2\ \mu\text{m}$  bis  $5\ \mu\text{m}$  (vgl. Abb. 4.1) eröffnet sich ein drittes Anregungsregime, in dem die Laserpulse nicht resonant mit dem elektronischen System sind. Dadurch sollte es prinzipiell möglich sein, kohärente Phononen nicht nur über den DECP-Mechanismus, sondern auch über ISRS anzuregen (vgl. Kapitel 2.2), sofern sie Raman-aktiv sind. Das trifft auf die in Tabelle 4.1 aufgelisteten Moden zu [Sk112].

**Tabelle 4.1:** Auflistung der experimentell beobachteten Phononmoden in BiTeBr mit ihrer Symmetrie, Eigenfrequenz und der entsprechenden Schwingungsperiode. Die Werte wurden aus [Sk112] übernommen.

	Symmetrie	Eigenfrequenz	Periode
1	$A_1$	3,9 THz	256 fs
2	$A_1$	1,7 THz	588 fs
3	E	3 THz	333 fs
4	E	1 THz	1 ps

Dieses dritte Anregungsregime ist darüber hinaus aus einem spezifischen Grund besonders attraktiv: Es ermöglicht die selektive Anregung kohärenter Phononen, ohne das elektronische System signifikant zu beeinflussen. Auf diese Weise lässt sich eine thermische Aufheizung des elektronischen Systems vermeiden, die andernfalls parasitäre Effekte hervorrufen könnte. Infolgedessen bleibt die kohärente Gitterschwingung weitgehend von inkohärenten Relaxations- und Thermalisierungsprozessen entkoppelt. Dies erlaubt eine nahezu vollständig nicht-thermische Kontrolle der Gitterdynamik.

Aufgrund der weiten Abstimbarkeit der verwendeten Anrege-Laserquelle (vgl Abschnitt 4.3) ist es möglich, alle drei Regime zu untersuchen. Tabelle 4.2 fasst die experimentellen Parameter der in diesem Zusammenhang durchgeführten Messungen zusammen. Die Reihenfolge entspricht derjenigen, in der sie im Folgenden besprochen werden. Als erstes wird das Interband-Regime untersucht.

#### 4.5.1 Anregung elektronischer Interband-Übergänge

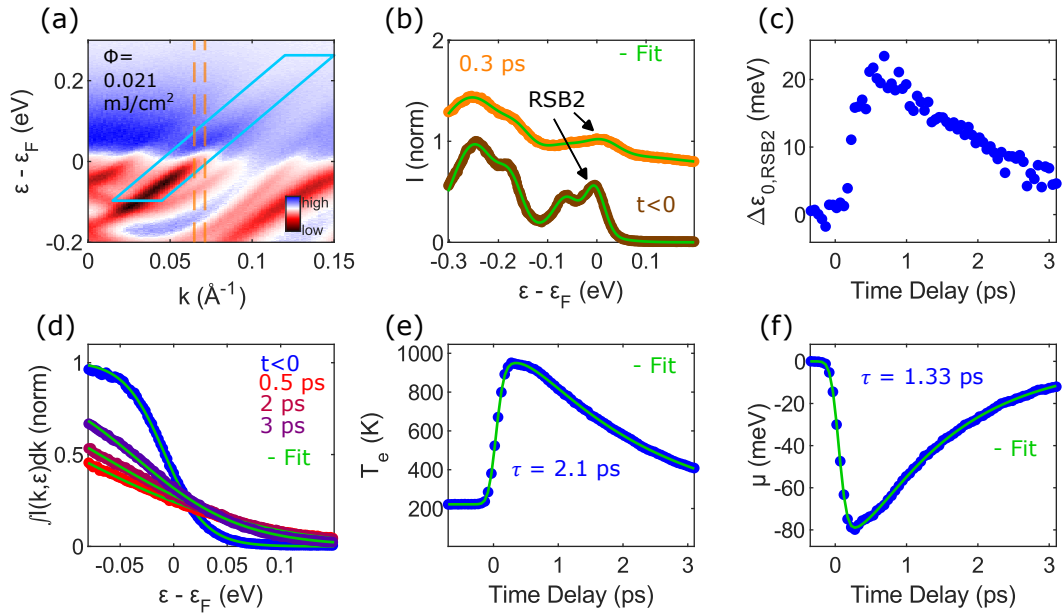
Zunächst werden die Datensätze analysiert, die unter Anregung mit Laserpulsen einer Zentralwellenlänge von 520 nm aufgenommen wurden. Zur Einordnung wird dafür der zugrunde liegende Anregungsprozess näher erläutert. Die verwendeten La-

**Tabelle 4.2:** Übersicht der verwendeten Anregewellenlängen, zugehörigen Photonenenergien, Anregungsregime sowie eingesetzten Fluenzen. Die Einträge sind nach der Reihenfolge geordnet in der die Messergebnisse besprochen werden.

	Anregewellenlänge	Photonenenergie	Anregungsregime	Fluenzen
1	520 nm	2,4 eV	Interband	0,021 mJ/cm <sup>2</sup>
2	1,04 μm	1,2 eV	Interband	0,26 mJ/cm <sup>2</sup> 0,78 mJ/cm <sup>2</sup> 1,50 mJ/cm <sup>2</sup>
3	6,2 μm	210 meV	Intraband	0,06 mJ/cm <sup>2</sup> 0,18 mJ/cm <sup>2</sup> 0,41 mJ/cm <sup>2</sup>
4	3 μm	410 meV	Transparenz	0,30 mJ/cm <sup>2</sup> 0,69 mJ/cm <sup>2</sup> 1,57 mJ/cm <sup>2</sup>

serpulse sind resonant mit elektronischen Interbandübergängen, d. h. sie ermöglichen die Anregung von Elektronen aus Valenzbandzuständen – welche im vorliegenden ARPES-Spektrum nicht detektiert werden – in unbesetzte Zustände innerhalb der Leitungsbänder. Aufgrund des im Vergleich zum elektronischen Impuls vernachlässigbaren Photonenimpulses sind dabei ausschließlich senkrechte Übergänge in der elektronischen Bandstruktur realisierbar. Diese treten nur an jenen Punkten im  $k$ -Raum auf, an denen Valenz- und Leitungsbänder durch die Anregung resonant gekoppelt sind. Die Photonenenergie von 2,4 eV übersteigt die effektive Bandlücke von 0,62 eV (vgl. Abbildung 4.1) deutlich, sodass die Anregung in energetisch weit oberhalb der Fermi-Energie liegende Zustände erfolgt. Die angeregten Elektronen weisen entsprechend eine hohe Überschussenergie auf. Theoretisch resultiert daraus unmittelbar nach der Anregung eine stark ungleichmäßige elektronische Besetzungsverteilung im Impulsraum: Einerseits befinden sich Elektronen in hochenergetischen Zuständen, die sich nicht durch eine thermische Verteilung beschreiben lassen; andererseits existieren intrinsische Leitungsbänder-Elektronen mit einer ursprünglich thermischen Verteilung. Experimentell zeigt sich jedoch, dass das elektronische System – weitgehend unabhängig vom spezifischen Material – typischerweise innerhalb von weit weniger als 100 fs über Elektron-Elektron-Streuung intern thermalisiert [BZD24]. In zeitaufgelösten ARPES-Spektren sind daher selten stark inhomogene Ladungsträgerverteilungen zu beobachten; vielmehr lassen sich die gemessenen Intensitäten meist gut durch eine Quasiequilibrium-Fermi-Dirac-Verteilung mit einer effektiven Elektronentemperatur oberhalb der Gittertemperatur charakterisieren, wobei subtile Abweichungen durchaus auftreten können [Na20]. Dies impliziert, dass die anfänglich hochenergetischen Elektronen nicht nur untereinander, sondern auch mit den intrinsischen Leitungsbänder-Elektronen thermalisieren und ein gemeinsames thermisches Verteilungsmuster ausbilden, das sich im Spektrum durch ein monoton abfallendes Intensitätsprofil oberhalb der Fermi-Kante manifestiert.

In einem ersten Analyseschritt soll die Dynamik dieser elektronischen Verteilung untersucht werden. So können die zeitlichen Verläufe der effektiven elektronischen Temperatur und des chemischen Potentials untersucht werden. Prinzipiell ließe sich dazu die Photoemissionsintensität der ARPES-Spektren für jede Energie über alle Wellenvektoren  $k$  integrieren und das resultierende Intensitätsprofil in der Nähe der Fermi-Energie analysieren. Dieses Vorgehen ist jedoch mit einer methodischen Einschränkung verbunden: Das chemische Potential stellt nicht notwendigerweise eine streng konstante Funktion des Wellenvektors dar. Der entsprechende Effekt lässt sich in Teilabbildung 4.5(a) erkennen, indem eine Nahaufnahme des differentiellen APRES-Spektrums im Bereich der Fermi-Kante gezeigt wird: Dort markiert die wei-



**Abbildung 4.5:** Analyse der Dynamik der elektronischen Verteilung innerhalb des RSB2 bei Anregung mit einer Photonenenergie von 2,4 eV. (a) Differenzielles ARPES-Spektrum: Blaue Farbtöne kennzeichnen eine Zunahme der Photoemissionsintensität, rote Farbtöne eine Abnahme. Das eingefügte cyan-blaue Rechteck markiert den Bereich, in dem die Photoemissionsintensität  $I$  entlang  $k$  für jede Energie zeitaufgelöst integriert wird. Dieser Bereich wurden so gewählt, dass  $I$  entlang der Dispersion des RSB2 integriert wird. Die gestrichelte orange-farbene Linie markiert den Bereich aus dem das Intensitätsprofil in (c) extrahiert wurde. (b) Intensitätsprofile entlang des in (a) orange-farben markierten Bereichs für zwei unterschiedliche Zeitverzögerungen. Das hier analysierte RSB2 ist mit den schwarzen Pfeilen markiert. Die grünen Linien entsprechen Anpassungen mit einer Summe aus Gauß-Funktionen. Zu Darstellungszwecken wurden den 0,3-ps-Daten ein konstanter Versatz hinzugefügt. (c) Dynamik der energetischen Bandposition des RSB2 ermittelt aus den Anpassungsrechnungen dargestellt in (b). (d) Normierte energieaufgelöste Photoemissionsintensität ermittelt innerhalb des cyan-blauen Bereichs in (a) für 4 unterschiedliche Zeitverzögerungen. Die grünen Linien entsprechen Anpassungen mit der Fermi-Dirac-Funktion. (e) Dynamik der elektronischen Temperatur ermittelt aus den Anpassungsrechnungen aus (b). Die durchgezogene grüne Linie ist eine Anpassung aus der die Zeitkonstante  $\tau$  ermittelt wurde. (f) Dynamik des chemischen Potentials ermittelt aus den Anpassungsrechnungen dargestellt in (b).

ße Linie im Bereich  $\varepsilon - \varepsilon_F = 0$  die Position des chemischen Potentials, welches die transient besetzten (blau eingefärbten) von den transient entleerten (rot eingefärbten) Zuständen trennt. Die beobachtbare Krümmung dieser Linie weist unmittelbar auf eine  $k$ -abhängige Variation des chemischen Potentials hin. Diese  $k$ -Abhängigkeit des chemischen Potentials kann zu einer künstlichen Verbreiterung der Fermi-Kante führen und damit zu einer systematischen Überschätzung der effektiven elektronischen Temperatur. Dieses Verhalten ist auf ein experimentelles Artefakt zurückzuführen, das typischerweise bei ARPES-Messungen mit Analysatoren mit geraden

Spalten auftritt – wie im vorliegenden Aufbau. Zusätzlich kann eine winkelabhängige Raumladung bei ARPES-Messungen zu einer impulsabhängigen Verschiebung des Fermi-Niveaus führen.

Aus diesem Grund wird im vorliegenden Fall ein alternativer Ansatz gewählt, der gezielt die Impulsauflösung der Messmethode ausnutzt. Dieser Ansatz ist in Teilabbildung 4.5(a) dargestellt. Anstelle einer Integration über den gesamten  $k$ -Raum erfolgt die Auswertung ausschließlich innerhalb des durch das cyanfarbene Rechteck markierten Bereichs. Dieser Integrationsbereich ist so gewählt, dass er ausschließlich Zustände des zweiten Oberflächenleitungsbandes (*engl.*: Rashba-split surface band two, RSB2) umfasst. Dabei wird ausgenutzt, dass die Banddispersion in diesem Energiebereich annähernd linear verläuft, was eine direkte Konsequenz der schmalen Bandlücke ist (vgl. Abschnitt 4.4). Hervorzuheben ist jedoch, dass die Analyse nicht für Energien kleiner als  $-0,075$  eV durchgeführt werden kann, da sich in diesem Bereich Zustände des dritten oberflächennahen Leitungsbandes mit denen des zweiten überlagern.

Parallel zur Analyse der elektronischen Verteilungsfunktion wird zudem untersucht, ob die energetische Lage des RSB2 durch die optische Anregung beeinflusst wird. Hierzu wird das Intensitätsprofil innerhalb eines schmalen Wellenvektorbereichs entlang der Energieachse ausgewertet. Dieser Bereich wird durch die orangefarbenen Linien markiert, der mittlere Wellenvektor beträgt  $k = 0,07 \text{ \AA}^{-1}$ . Dieser Bereich wurde ausgewählt, da hier die Zustände des zweiten und dritten Oberflächenleitungsbandes gut zu trennen sind.

Letztere Analyse wird zuerst besprochen. Teilabbildung 4.5(b) zeigt das gemittelte Intensitätsprofil für zwei Anrege-Abfrage-Zeitverzögerungen, nämlich  $t < 0$  (dunkelorange) und  $t = 0,3$  ps (hellorange), wobei die 3-ps-Daten zu Darstellungszwecken mit einem konstanten Versatz versehen wurden. Für  $t < 0$  sind vier deutlich voneinander getrennte Linien sichtbar, die den energetischen Lagen der elektronischen Bänder in diesem Wellenvektorbereich entsprechen. Die Linie nahe  $\varepsilon - \varepsilon_F = 0$  ist dem RSB2 zuzuordnen, dessen elektronische Verteilung in dieser Analyse im Detail untersucht werden soll. Für  $t = 0,3$  ps, also zu einem Zeitpunkt, an dem die Umverteilung der Besetzungen infolge optischer Anregung im ARPES-Spektrum besonders ausgeprägt ist, sind die Amplituden sämtlicher Bänder deutlich reduziert. Das trifft insbesondere auf Bereich nahe der Fermi-Energie zu. Gleichzeitig kommt es zu einer Verbreiterung der Linien, was deren eindeutige Zuordnung erheblich erschwert. Diese Beobachtung illustriert eine zentrale Herausforderung bei der Analyse zeitaufgelöster ARPES-Daten: Die photoinduzierte Erhöhung der elektronischen Temperatur

führt zu einer thermischen Verbreiterung der spektralen Merkmale, wodurch die Auflösung banddynamischer Effekte stark limitiert wird.

Um dennoch eine quantitative Aussage über mögliche Verschiebungen der Bandpositionen treffen zu können, wird das gemessene Intensitätsprofil modelliert. Die beobachtete Linienbreite ergibt sich im Wesentlichen aus der begrenzten Energie- und Winkelauflösung des Experiments sowie aus der thermischen Verbreiterung. Beide Effekte führen zu einer gaußförmigen Linienform. Daraus ergibt sich der funktionelle Zusammenhang

$$I(\varepsilon) = \sum_{i=1}^4 a_i \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_{0,i}}{\sigma_i}\right)^2\right), \quad (4.1)$$

wobei  $a_i$  die Amplitude,  $\varepsilon_{0,i}$  die energetische Lage und  $\sigma_i$  die Linienbreite der  $i$ -ten spektralen Komponente bezeichnen. Die Anpassung erfolgt mittels der Methode der kleinsten Quadrate und ist in Teilabbildung 4.5(b) durch die durchgezogene grüne Linie dargestellt.

Teilabbildung 4.5(c) zeigt die zeitliche Entwicklung des Parameters  $\varepsilon_{0,\text{RSB2}}$ , welcher die energetische Bandposition des RSB2 beschreibt. Zum Zeitpunkt  $t = 0$  steigt der Parameter abrupt an und erreicht einen Maximalwert von etwa 21 meV. Anschließend relaxiert  $\varepsilon_{0,\text{RSB2}}$  exponentiell auf den Gleichgewichtswert zu, wobei diese Relaxation auch nach  $t = 3$  ps noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Diese Verschiebung des RSB2 zu höheren Energien weist darauf hin, dass die Photoanregung eine dynamische Änderung der Bandstruktur bewirkt. Im Zusammenhang mit der Analyse der Dynamik des chemischen Potentials ist es wichtig zu beachten, dass sich diese Verschiebung relativ zur zeitabhängigen Bandposition des RSB2 zu betrachten ist. Das chemische Potential kann sich folglich nicht isoliert, sondern nur in Bezug auf die sich verändernden energetischen Bandpositionen interpretieren lassen.

Teilabbildung 4.5(d) zeigt die normierte,  $k$ -integrierte Photoemissionsintensität des RSB2 für vier verschiedene Anrege-Abfrage-Zeitverzögerungen  $t$ . Für negative Verzögerungszeiten ( $t < 0$ , blaue Kurve) ergibt sich der charakteristische Verlauf einer Fermi-Dirac-Verteilung, beschrieben durch die Gleichung

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T_e}\right)}. \quad (4.2)$$

Hierbei bezeichnet  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $T_e$  die effektive Temperatur des elektronischen Systems und  $\mu$  das chemische Potential.

Die Fermi-Dirac-Statistik beschreibt die Besetzungswahrscheinlichkeit quantenmechanischer Zustände durch Fermionen, insbesondere Elektronen, in einem Vielteilchensystem bei endlicher Temperatur. Aufgrund des Pauli-Prinzips kann jeder Zustand mit gegebener Energie maximal von einem Elektron besetzt werden. Bei Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt konvergiert die Fermi-Dirac-Verteilung zu einer Stufenfunktion die bei der Fermi-Energie von 1 auf 0 springt, sodass Fermi-Energie und chemisches Potential identisch sind. Somit sind alle Zustände unterhalb des chemischen Potentials besetzt und alle darüber leer. Mit steigender Temperatur werden Elektronen über die Fermi-Energie hinaus angeregt, was zu einer Glättung der Verteilung führt. Damit stellt die Breite dieses Übergangsbereichs ein direktes Maß für  $T_e$  dar: Je höher die elektronische Temperatur, desto breiter erscheint die Glättung.

Für eine Verzögerungszeit von  $t = 0,5$  ps (rote Datenpunkte) ist eine deutliche Verbreiterung der Fermi-Kante erkennbar, die unmittelbar auf eine starke elektronische Aufheizung infolge der Photoanregung zurückzuführen ist. Für spätere Zeitpunkte zeigt sich eine allmähliche Relaxation zurück in Richtung des Gleichgewichtszustands; selbst bei  $t = 3$  ps ist dieser Relaxationsprozess jedoch noch nicht vollständig abgeschlossen.

Teilabbildung 4.5(e) zeigt die Dynamik der effektiven elektronischen Temperatur  $T_e$ , wie sie aus den Anpassungen an die  $k$ -integrierte Photoemissionsintensität für verschiedene Zeitverzögerungen  $t$  bestimmt wurde. Zum Zeitpunkt  $t = 0$  steigt  $T_e$  abrupt an und erreicht einen Maximalwert von etwa 950 K. Nach Erreichen dieses Maximums fällt die Temperatur exponentiell ab und nähert sich dem Gleichgewichtswert für  $t < 0$ . Eine Anpassung des exponentiellen Abklingens mit Gleichung (3.2) (grüne Linie) ergibt eine charakteristische Zeitkonstante von  $\tau = 2,1$  ps.

Auffällig ist der Gleichgewichtswert: Mit rund 200 K liegt er deutlich über der experimentell eingestellten Proben temperatur von 30 K. Dieser Befund ist typisch für Materialien mit ausgeprägten zweidimensionalen Charakter und lässt sich durch die anisotropen elektronischen Transporteigenschaften erklären. Eine hohe thermische Leitfähigkeit korreliert im Allgemeinen mit einer hohen elektrischen Leitfähigkeit und damit mit einer großen Ladungsträgermobilität. Aufgrund der van-der-Waals-gebundenen Schichtstruktur von BiTeBr ist die Elektronenmobilität jedoch stark richtungsabhängig: Innerhalb der Schichtebene ist sie vergleichsweise hoch, während sie senkrecht zur Schichtorientierung stark eingeschränkt ist. Diese Anisotropie spiegelt sich in einer flachen elektronischen Dispersion entlang der Schichtnormalen wider und führt zu einer insgesamt reduzierten Wärmeleitfähigkeit senkrecht zur

Kristalloberfläche. Infolgedessen ist die Wärmeabfuhr aus dem angeregten Probenbereich in das Kristallvolumen stark gehemmt.

Daraus folgt, dass der durch die Laserpulse angeregte Bereich seine thermische Energie zwischen zwei aufeinanderfolgenden Pulsen nicht vollständig an das umgebende Material abführen kann. Bei einer Repetitionsrate von 250 kHz beträgt das Zeitintervall zwischen zwei Pulsen 4  $\mu$ s. Das elektronische System befindet sich daher bereits vor Eintreffen des nächsten Pulses in einem erhöhten thermischen Zustand, was den überhöhten Gleichgewichtswert von  $T_e$  erklärt.

Aus den Anpassungen der  $k$ -integrierten Photoemissionsintensität des RSB2 (vgl. Teilabbildung 4.5(d)) lässt sich auch die zeitliche Entwicklung des chemischen Potentials  $\mu$  ermitteln. Diese ist in Teilabbildung 4.5(f) dargestellt. Zum Zeitpunkt  $t = 0$  erfährt das chemische Potential einen plötzlichen Abfall und erreicht ein Minimum von etwa -79 meV. Unter Einbeziehung der Verschiebung des gesamten RSB2 kann abgeschätzt werden, dass der tatsächliche Rückgang von  $\mu$  nahezu -100 meV beträgt, da die Photoanregung eine Verschiebung des gesamten RSB2 und somit auch des chemischen Potentials zu höheren Energien bewirkt (siehe Teilabbildung 4.5 (c)). Mit steigender elektronischer Temperatur verschiebt sich  $\mu$  folglich in Richtung des Leitungsbandminimums.

Dieses Verhalten lässt sich unter der Annahme erklären, dass sich die Dichte der freien Ladungsträger infolge der optischen Anregung nur geringfügig verändert. Diese Annahme erscheint zunächst kontraintuitiv, da die intrinsische Ladungsträgerdichte in BiTeBr etwa  $4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  beträgt (siehe Abschnitt 4.2). Unter der Annahme, dass BiTeBr ähnliche linear-optische Parameter wie BiTeI aufweist (vgl. Abschnitt 3.2), lässt sich anhand der in Abb. 3.11 dargestellten Messungen abschätzen, dass die angeregte Ladungsträgerdichte bei einer Fluenz von  $0,021 \text{ mJ/cm}^2$  um etwa  $6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  zunimmt – sie wird also grob mehr als verdoppelt. Zu beachten ist jedoch, dass die genannte intrinsische Ladungsträgerdichte für den Volumenhalbleiter gilt und nicht unmittelbar auf die Oberflächenzustände übertragbar ist. Wie in Abschnitt 4.4 erläutert, führt der polare Charakter des Materials auf der Te-terminierten Oberfläche zu einer energetischen Absenkung der oberflächennahen Leitungsbandzustände relativ zu den Volumenleitungsbandern. Dadurch kommt es zu einer Akkumulation von Ladungsträgern in Oberflächennähe, sodass die lokale Ladungsträgerdichte hier deutlich höher ist. Zwar ließe sich prinzipiell eine Abschätzung der Ladungsträgerdichte nahe der Oberfläche über die Abhängigkeit der Fermi-Energie von der Ladungsträgerkonzentration vornehmen. Hierfür wäre jedoch die Energiedifferenz zwischen Fermi-Energie und Leitungsbandminimum des Volumenleitungsbandes erforderlich,

die aufgrund der Überlagerung der Bänder im statischen ARPES-Spektrum nicht zuverlässig bestimmt werden kann.

Unter der Annahme der vernachlässigbaren Änderung der Ladungsträgerdichte lässt sich die Verschiebung des chemischen Potentials auf eine asymmetrische Zustandsdichte zurückführen. Das Absinken des chemischen Potentials  $\mu$  in einem Festkörper mit steigender Temperatur ist dann eine direkte Folge der Bedingung, dass die Gesamtzahl der Elektronen konstant bleiben muss, während sich die Fermi-Dirac-Verteilung durch thermische Anregungen verbreitert. Die Elektronenzahl ergibt sich aus dem Integral

$$N = \int_0^{\infty} \text{DOS}(\varepsilon) f(\varepsilon, \mu, T_e) d\varepsilon,$$

wobei  $\text{DOS}(\varepsilon)$  die Zustandsdichte und  $f(\varepsilon, \mu, T_e)$  die Fermi-Dirac-Funktion bezeichnet. Mit steigender Temperatur werden Elektronen aus Zuständen unterhalb von  $\varepsilon_F$  thermisch in Zustände oberhalb von  $\varepsilon_F$  angeregt, was zu einer Umverteilung der Besetzungswahrscheinlichkeiten in der Nähe der Fermi-Energie führt. Da sich die Gesamtzahl der Elektronen nicht ändern darf, muss sich das chemische Potential entsprechend anpassen. In einem typischen Festkörper nimmt die Zustandsdichte mit der Energie zu. Diese Zunahme bedeutet, dass oberhalb von  $\varepsilon_F$  in einem gegebenen Energieintervall mehr Zustände zur Verfügung stehen als unterhalb. Würde das chemische Potential unverändert bei  $\varepsilon_F$  bleiben, würde die thermische Verbreiterung von  $f(\varepsilon)$  daher zu einer Nettozunahme der Ladungsträgerdichte führen. Um dieses Ungleichgewicht auszugleichen, verschiebt sich das chemische Potential leicht nach unten, wodurch die Besetzungswahrscheinlichkeit der Zustände oberhalb von  $\varepsilon_F$  verringert und die Elektronenzahl konstant gehalten wird.

Durch eine zusätzliche Anpassung (grüne Linie in Teilabbildung 4.5(f)) lässt sich auch für den Verlauf des chemischen Potentials  $\mu$  eine charakteristische Zeitkonstante bestimmen. Diese beträgt  $\tau = 1,33$  ps und ist damit um etwa 0,8 ps schneller als die Abklingkonstante von  $T_e$ . Die schnellere Erholung des chemischen Potentials könnte auf eine temperaturunabhängige Komponente in der Dynamik hindeuten.

Vorrangiges Ziel dieser Arbeit ist es, eine potenzielle kohärente Dynamik in den tr-ARPES-Spektren zu identifizieren, die sich spezifischen Phononmoden in BiTeBr zuordnen lässt. Wäre das der Fall würde sich das in der Dynamik Photoemissionsintensität zeigen. Ein zentrales Element zur quantitativen Beschreibung des Photoemissionsprozesses ist das Übergangsmatrixelement, das im Rahmen von Fermis Goldener Regel auftritt [YC05]. Diese beschreibt die Übergangswahrscheinlichkeit  $w_{i \rightarrow f}$  eines Elektrons vom Anfangszustand  $\Psi_i$  im Festkörper in einen Endzustand

$\Psi_f$  im Vakuum unter Einwirkung elektromagnetischer Strahlung als

$$w_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Psi_f | \hat{H}_{\text{int}} | \Psi_i \rangle \right|^2 \delta(\varepsilon_f - \varepsilon_i - \hbar\omega),$$

wobei  $\hat{H}_{\text{int}}$  den lichtinduzierten Wechselwirkungshamiltonoperator darstellt, und die Dirac-Delta-Funktion die Energieerhaltung sicherstellt. Die Größe

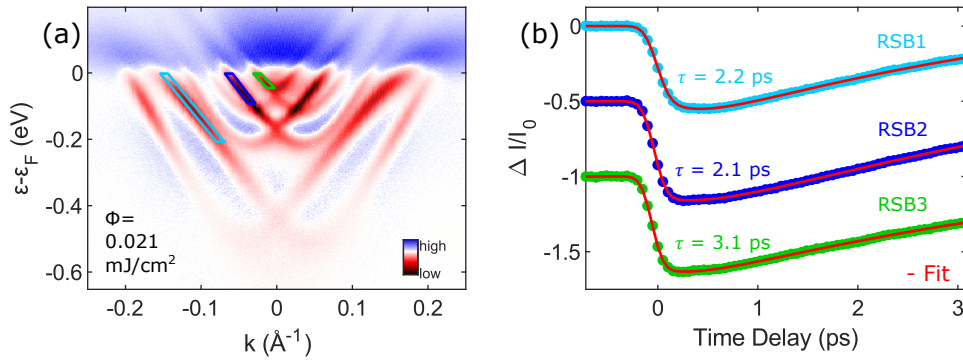
$$M_{fi} = \langle \Psi_f | \hat{H}_{\text{int}} | \Psi_i \rangle$$

wird als Übergangsmatrixelement bezeichnet und bestimmt maßgeblich die beobachtete Photoemissionsintensität, da es die Wahrscheinlichkeit des optischen Übergangs bestimmt.

Werden kohärente Phononen angeregt – etwa durch einen ultraschnellen Laserpuls – so modulieren sie periodisch die Positionen der Atome im Festkörper und führen damit zu zeitabhängigen Änderungen im Kristallpotential. Insbesondere der elektronische Anfangszustand  $\Psi_i$  reagiert sensibel auf die atomare Anordnung, weshalb eine solche kohärente Gitterbewegung auch das Matrixelement selbst beeinflussen kann. Somit kann in zeitaufgelösten Experimenten das Matrixelement zusätzlich explizit zeitabhängig werden. In einem tr-ARPES-Experiment kann diese Modulation daher zu Oszillationen in der Photoemissionsintensität bei der Eigenfrequenz der kohärent angeregten Phononmode führen. Damit bietet das Matrixelement nicht nur Zugang zu statischen Kopplungseffekten, sondern wird auch zu einem empfindlichen Indikator für lichtinduzierte kollektive Dynamiken im Festkörper.

Darüber hinaus kann die durch die Anregung hervorgerufene Modulation des Kristallgitters, verbunden mit der daraus resultierenden zeitabhängigen Störung der elektronischen Energiezustände, die Bindungsenergie dynamisch verändern. In zeitaufgelösten ARPES-Experimenten zeigt sich dieses Phänomen typischerweise in Form einer oszillierenden Verschiebung der beobachteten Bandenergien, abhängig von der Zeitverzögerung zwischen Anrege- und Abfragepuls [Sob14; Sak22]. Diese Verschiebung kann sowohl energie- als auch wellenvektorabhängig auftreten.

Daher soll nun die Dynamik der Photoemissionsintensität untersucht werden. Diese Analyse ist in Abbildung 4.6 dargestellt. In Teilabbildung 4.6(a) markieren farbige Rechtecke im differentiellen ARPES-Spektrum jene Bereiche, in denen die Photoemissionsintensität für jede Zeitverzögerung integriert wurde. Diese Integrationsregionen wurden so gewählt, dass sie jeweils ein spezifisches Oberflächenleitungsband abdecken. Auf diese Weise kann die Impulsauflösung der Messmethode genutzt wer-



**Abbildung 4.6:** tr-ARPES-Messung an BiTeBr. Die Zentralwellenlänge der Anregepulse beträgt 520 nm, die verwendete Fluenz liegt bei 0,021 mJ/cm<sup>2</sup>. (a) Differenzielles ARPES-Spektrum: Blaue Farbtöne kennzeichnen eine Zunahme der Photoemissionsintensität, rote Farbtöne eine Abnahme. Die eingefügten farbigen Rechtecke markieren jeweils die Bereiche im Impulsraum, in denen die Photoemissionsintensität  $I$  zeitaufgelöst integriert wird. Diese Bereiche wurden so gewählt, dass die drei oberflächennahen Leitungsbänder getrennt analysiert werden können. (b) Relative Änderung der integrierten Photoemissionsintensität innerhalb der in Teilabbildung (a) hervorgehobenen Rechtecke. Die roten Linien stellen Anpassungen mittels Gleichung (3.2) dar. Der Parameter  $\tau$  beschreibt die zeitliche Abklingkonstante, die jeweils durch die Anpassung ermittelt wurde.

den, um die drei Bänder getrennt voneinander zu analysieren. In diesem Analyseverfahren sollten die beiden oben beschriebenen Phänomene sichtbar werden. Eine Modulation des Übergangsmatrixelements würde sich in Form von Oszillationen in der Photoemissionsintensität bemerkbar machen. Modulationen der Bindungsenergie würden dazu führen, dass sich die elektronischen Bänder periodisch aus den in Teilabbildung 4.6(a) definierten Integrationsbereichen heraus- bzw. wieder hineinbewegen, was sich ebenfalls als Intensitätsschwankung äußert.

Teilabbildung 4.6(b) zeigt den zeitlichen Verlauf der relativen Änderung der Photoemissionsintensität  $\Delta I(t)/I_0 = (I(t) - I_0)/I_0$ , wobei  $I_0$  den Gleichgewichtswert vor der optischen Anregung bezeichnet. Zu Darstellungszwecken wurde den Daten ein konstanter Versatz hinzugefügt. Bei einer Anrege-Abfrage-Zeitverzögerung von  $t = 0$  weisen alle drei Kurven einen ausgeprägten Intensitätsabfall auf, gefolgt von einer allmählichen Erholung hin zum Ausgangsniveau.

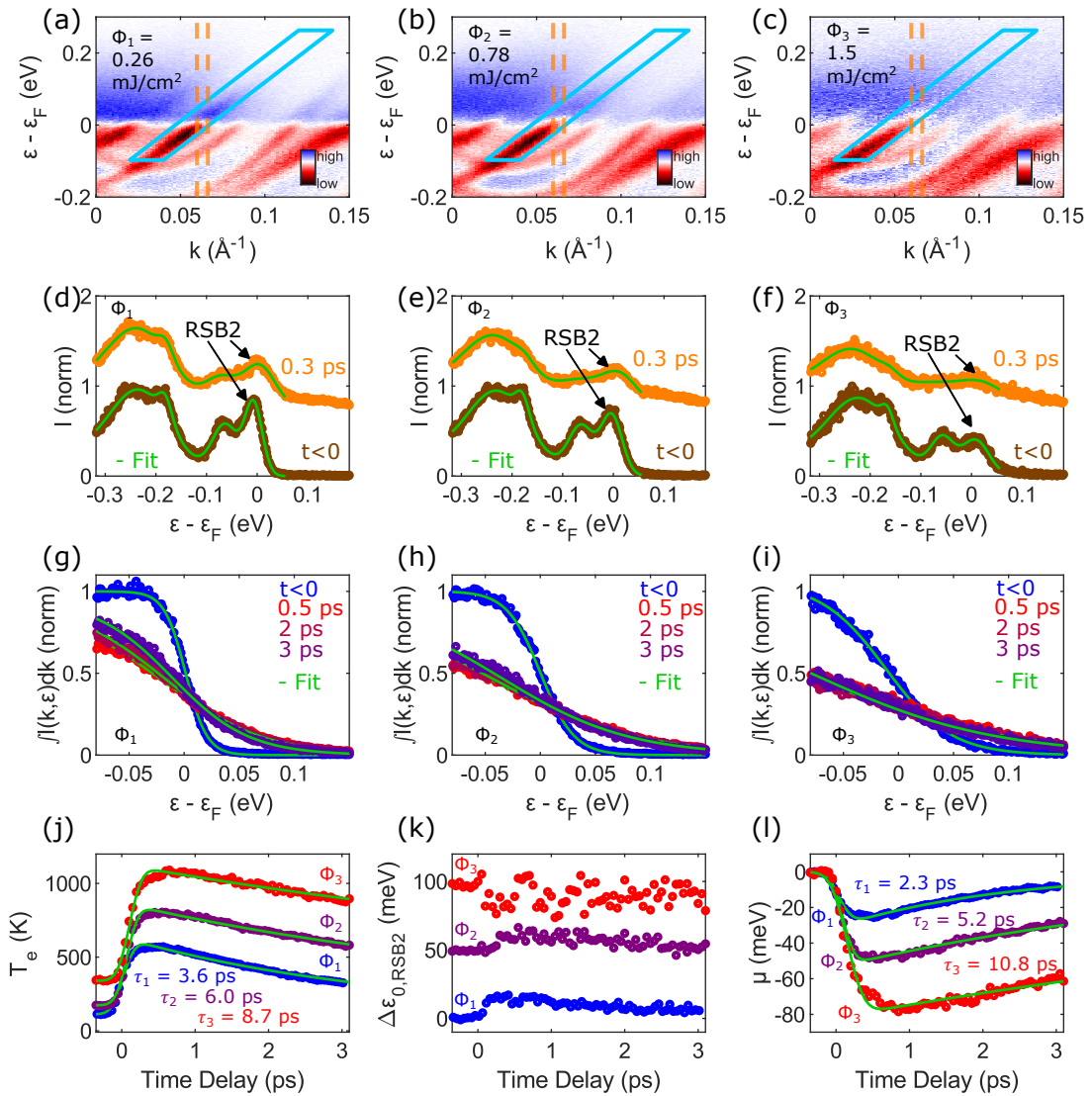
In allen drei Fällen lässt sich die elektronische Dynamik durch Gleichung (3.2) beschreiben, die ausführlich in Abschnitt 3.4.1 erläutert wurde. Die Anpassung der experimentellen Daten erfolgte mittels nichtlinearer Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate und ist jeweils als durchgezogene rote Linie dargestellt. Über diese Anpassungen lassen sich die Zeitkonstanten  $\tau$  angeben,

welche die exponentielle Erholung beschreiben. Dabei sei hervorgehoben, dass die tr-ARPES-Methode grundsätzlich eine impuls- und energieaufgelöste Analyse der Relaxationsdynamik erlaubt. Das bedeutet, dass  $\tau$  prinzipiell für jede Koordinate  $(k, \varepsilon)$  im Impulsraum bestimmt werden kann. Abhängig von der lokalen Verfügbarkeit von Streukanälen sowie den jeweiligen Übergangswahrscheinlichkeiten können dabei ortsabhängige Variationen auftreten. Auf diese Weise lassen sich unter anderem Elektron-Phonon-Kopplungsphänomene quantitativ untersuchen [BZD24]. Die in Abbildung 4.6(b) dargestellten Werte repräsentieren demnach lediglich Mittelwerte über die durch die farbigen Rechtecke in Teilabbildung 4.6(a) definierten Integrationsbereiche.

Da jedoch das zentrale Ziel dieser Arbeit im Nachweis einer kohärenten Gitterdynamik liegt, wird dieser detaillierte Analyseansatz an dieser Stelle nicht weiter verfolgt. Eine Untersuchung der in Teilabbildung 4.6(b) gezeigten zeitaufgelösten Photoemissionsdaten im Hinblick auf charakteristische Oszillationen – wie sie typischerweise mit kohärenten Gitterschwingungen assoziiert sind – liefert keinerlei Hinweise auf entsprechende Signaturen. Diese Beobachtung erlaubt den eindeutigen Schluss, dass unter den gegebenen experimentellen Bedingungen keine signifikante kohärente Dynamik im System angeregt wurde.

Bereits bei einer moderaten Fluenz von  $0,021 \text{ mJ/cm}^2$  zeigte sich in den Messdaten bei 2,4-eV-Anregung eine ausgeprägte thermische Verbreiterung der spektralen Signaturen (vgl. insbesondere Teilabbildung 4.5(b)), die eine detaillierte Analyse der zugrunde liegenden dynamischen Effekte erschwert. Eine Absenkung der Photonenenergie der Anregepulse sollte es daher ermöglichen, die eingestrahlte Fluenz zu erhöhen, ohne dass die thermisch induzierte Verbreiterung in vergleichbarem Maße zunimmt. Im Folgenden werden daher die Datensätze analysiert, die unter Anregung mit Laserpulsen einer Photonenenergie von 1,2 eV aufgenommen wurden.

Dabei werden zunächst wieder die Dynamiken der elektronischen Temperatur  $T_e$  sowie des chemischen Potentials  $\mu$  betrachtet. Die Teilabbildungen 4.7(a)–(c) zeigen für drei verschiedene Fluenzen bei Anregung mit 1,2 eV jenen Bereich in den differentiellen ARPES-Spektren (cyan), der zur Analyse der zeitlichen Entwicklung der Besetzungsdynamik des RSB2 herangezogen wird. Zur gleichzeitigen Untersuchung der Bandpositionsverschiebung wird – analog zum Vorgehen in vorherigen Abschnitten – das Intensitätsprofil innerhalb des durch die orangefarben gestrichelten Linien markierten Bereichs ausgewertet.



**Abbildung 4.7:** Analyse der Dynamik der elektronischen Verteilung innerhalb des RSB2 bei Anregung mit einer Photonenenergie von 1,2 eV. (a)-(c) Differenzielle ARPES-Spektren. Die eingefügten cyan-blauen Rechtecke markieren die Bereiche, in denen die Photoemissionsintensität  $I$  entlang  $k$  für jede Energie zeitaufgelöst integriert wird. Die gestrichelte orange-farbene Linie markiert jeweils den Bereich aus dem das Intensitätsprofil in (d)-(f) extrahiert wurde. (d)-(f) Intensitätsprofile entlang der in (a)-(c) orange-farben markierten Bereiche für zwei unterschiedliche Zeitverzögerungen. Das hier analysierte RSB2 ist mit den schwarzen Pfeilen markiert. Die grünen Linien entsprechen Anpassungen mit einer Summe aus Gauß-Funktionen. (g)-(i) Normierte  $k$ -integrierte Photoemissionsintensität ermittelt innerhalb des cyan-blauen Bereichs in (a)-(c) für 4 unterschiedliche Zeitverzögerungen. Die grünen Linien entsprechen Anpassungen mit der Fermi-Dirac-Funktion. (j) Dynamik der elektronischen Temperatur ermittelt aus den Anpassungenrechnungen aus (g)-(i). Die durchgezogenen grünen Linien sind Anpassungen aus denen die Zeitkonstanten  $\tau$  ermittelt wurden. (k) Dynamik der energetischen Bandposition des RSB2 ermittelt aus den Anpassungsrechnungen dargestellt in (d)-(f). (l) Dynamik des chemischen Potentials ermittelt aus den Anpassungsrechnungen dargestellt in (g)-(i). Auch hier stellen die grünen Linien Anpassungen dar, aus denen die Zeitkonstanten ermittelt wurden.

Die Teilabbildungen 4.7(d)–(f) zeigen die Intensitätsprofile für die drei untersuchten Fluenzen jeweils für die Zeitverzögerungen  $t < 0$  und  $t = 0,3$  ps. Ein Vergleich von Teilabbildung 4.7(d) mit Teilabbildung 4.5(b) zeigt, dass trotz einer um etwa eine Größenordnung höheren Anregungsfluenz im Fall der 1,2-eV-Anregung die thermische Verbreiterung der Linienform, die dem RSB2 zugeordnet wird, deutlich geringer ausfällt als bei der 2,4-eV-Anregung.

Ein direkter Vergleich der Profile bei  $t = 0,3$  ps innerhalb der 1,2-eV-Anregung zeigt darüber hinaus den Einfluss der Anregungsdichte: Mit steigender Fluenz nimmt die Amplitude der Photoemissionssignale systematisch ab, während gleichzeitig eine zunehmende Verbreiterung der Linienform beobachtet wird.

Bei genauerer Betrachtung zeigt sich zudem, dass dieser Effekt bereits im Zustand vor der Anregung ( $t < 0$ ) sichtbar ist. Insbesondere die dem RSB2 zuzuordnende Amplitude nahe  $\varepsilon - \varepsilon_F = 0$  ist bei der höchsten Fluenz  $\Phi_3 = 1,5 \text{ mJ/cm}^2$  etwa um die Hälfte geringer als bei der niedrigsten Fluenz  $\Phi_1 = 0,26 \text{ mJ/cm}^2$ . Dieser Befund weist bereits auf eine erhöhte elektronische Temperatur  $T_e$  im Gleichgewichtszustand hin.

Die Teilabbildungen 4.7(g)–(i) zeigen die  $k$ -integrierte Photoemissionsintensität innerhalb des cyanfarbenen Rechtecks aus den Teilabbildungen 4.7(a)–(c) für die drei untersuchten Fluenzen und jeweils vier ausgewählte Zeitverzögerungen. Die grünen Linien stellen erneut Anpassungen mithilfe der Fermi-Dirac-Verteilung gemäß Gleichung (4.2) dar. Ein Vergleich der Intensitätsverteilungen bei  $t < 0$  zeigt den bereits zuvor angedeuteten Effekt: Mit zunehmender Fluenz wird die Fermi-Kante im Gleichgewicht breiter, was auf eine bereits vor der Anregung erhöhte elektronische Temperatur hinweist. Darüber hinaus lassen sich durch den Vergleich der Verläufe für  $t > 0$  deutliche Unterschiede im Ausmaß der Anregung und der darauffolgenden Relaxation feststellen. Bei der niedrigsten Fluenz (Teilabbildung 4.7(g)) wird die Fermi-Kante zwar erkennbar aufgeweicht, jedoch ist innerhalb des Messzeitfensters von 3 ps eine allmähliche Rückkehr zum Gleichgewicht festzustellen. Dies deutet auf eine moderate Erwärmung des Elektronensystems hin, gefolgt von einer Energieabgabe an das Gitter. In Teilabbildung 4.7(h), welche die mittlere Fluenz darstellt, ist die Aufweitung der elektronischen Verteilung direkt nach der Anregung deutlich stärker ausgeprägt. Die Besetzung oberhalb des Fermi-Niveaus nimmt signifikant zu, und die Relaxation der angeregten Elektronen verläuft deutlich langsamer als im Fall niedriger Fluenz. Bei der höchsten Fluenz (Teilabbildung 4.7(i)) zeigt sich schließlich die stärkste Abweichung von der Gleichgewichtsverteilung: Die Fermi-Kante ist über mehrere hundert Millielektronenvolt abgeflacht. Selbst nach 3 ps ist kaum ei-

ne Rückkehr zur Gleichgewichtsverteilung erkennbar, was auf eine stark verzögerte Energieabgabe hindeutet. Insgesamt belegen die Daten eindeutig, dass mit zunehmender Fluenz sowohl der Grad der elektronischen Anregung als auch die Dauer der Relaxationsprozesse deutlich zunehmen.

Teilabbildung 4.7(j) ergänzt die vorausgehenden Darstellungen 4.7(g) bis (i), indem sie den zeitlichen Verlauf der elektronischen Temperatur  $T_e$  nach optischer Anregung für drei unterschiedliche Anregefluenzen ( $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$ ,  $\Phi_3$ ) zeigt. Die graphische Darstellung quantifiziert damit sowohl die zuvor qualitativ beobachtete Aufweitung der Fermi-Dirac-Verteilung in Abhängigkeit von der Zeitverzögerung als auch die schon für negative Zeitverzögerungen erhöhte elektronische Temperatur. Konkret liegt diese für  $\Phi_1$  bei 113 K, für  $\Phi_2$  bei 175 K und für  $\Phi_3$  bei 340 K. Damit ist wie bei der 2,4-eV-Anregung (vgl. Teilabbildung 4.5(e)) auch bei der 1,2-eV-Anregung davon auszugehen, dass der angeregte räumliche Bereich der Probe seine thermische Energie in dem Zeitintervall von 4  $\mu$ s, das zwischen zwei Anregepulsen vergeht, nicht an das umgebende Material abführen kann. Unmittelbar nach der Anregung steigt  $T_e$  in allen drei Fällen sprunghaft an. Die maximale Temperaturzunahme skaliert mit der Fluenzhöhe: Während bei der höchsten Fluenz  $\Phi_3$  Temperaturen nahe 1000 K erreicht werden, liegt die Höchsttemperatur bei  $\Phi_1$  lediglich bei etwa 500 K. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den elektronischen Verteilungen in den Teilabbildungen 4.7(g) bis (i): Mit zunehmender Anregungsdichte nimmt die Aufweitung der Fermi-Kante zu, was sich in einer erhöhten effektiven elektronischen Temperatur manifestiert.

Auch die anschließende Abkühlung des Elektronensystems zeigt eine ausgeprägte Fluenzabhängigkeit. Die extrahierten Relaxationszeiten betragen  $\tau_1 = 3.6$  ps,  $\tau_2 = 6.1$  ps und  $\tau_3 = 8.8$  ps und steigen mit wachsender Fluenz systematisch an. Dies deutet auf eine Verlangsamung des Energietransfers vom Elektronensystem zum Gittersystem hin.

Über die Ursache dieser Verlangsamung lässt sich an dieser Stelle lediglich spekulieren. Bei hohen optischen Anregungsdichten kann es in van-der-Waals-Materialien zu einem sogenannten *Phonon Bottleneck* kommen, für den es beispielsweise auch experimentelle Hinweise im strukturell eng verwandten Materialsystem BiTeI gibt [Ket21]. Dieses Phänomen beschreibt eine nichtlineare Verlangsamung der Ladungsträgerabkühlung infolge einer Sättigung der Energieabgabe an Gitterschwingungen. Insbesondere in stark angeregten Systemen kommt es in diesem Zusammenhang zur Akkumulation optischer Phononen, die nicht effizient in akustische Phononen zerfallen können. Die dabei angereicherte Phonon-Population kann wiederum durch

Reabsorption seitens der angeregten Ladungsträger aufgenommen werden, wodurch ein Rückkopplungsmechanismus entsteht. In geschichteten Strukturen wie van-der-Waals-Materialien mit schwacher Kopplung zwischen den Lagen und reduzierter Wärmeleitfähigkeit entlang der Schichtnormalen kann dieser Effekt besonders ausgeprägt sein, da sowohl der Phonontransport als auch der Phononzerfall zusätzlich gehemmt sind. Entsprechende Effekte wurden unter anderem in Graphen [Wan21] sowie in bleihaltigen Halogenid-Perowskiten [Sek21] beobachtet.

Insgesamt bestätigt Teilabbildung 4.7(j) quantitativ die aus den spektralen Daten abgeleiteten Befunde: Höhere Anregungsfluenzen führen zu einer stärkeren elektronischen Erwärmung und einer verlängerten Relaxationsdynamik.

Im Folgenden wird die Dynamik des chemischen Potentials  $\mu$  untersucht. Da sich diese relativ zur Bandposition verschiebt, ist zunächst die zeitliche Entwicklung der Bandposition  $\varepsilon_{0,\text{RSB2}}$  zu analysieren, welche in Teilabbildung 4.7(k) für die drei Anregungsfluenzen dargestellt ist. Die Werte wurden aus Anpassungen an die Intensitätsprofile (grüne Linien in Teilabbildung 4.7(d)-(e)) extrahiert. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Kurven jeweils um konstante Versätze verschoben.

Für die beiden niedrigeren Fluenzen  $\Phi_1$  (blau) und  $\Phi_2$  (lila) zeigt sich unmittelbar nach der optischen Anregung ein Anstieg der Bandposition um jeweils etwa 16 meV. Dieses Verhalten ist vergleichbar mit jenem unter 520-nm-Anregung (vgl. Teilabbildung 4.5(c)), bei der eine maximale Bandverschiebung von 21 meV beobachtet wurde. Bei der höchsten Fluenz  $\Phi_3$  (rot) hingegen weisen die Daten eine deutlich erhöhte Streuung auf, sodass kein klarer zeitlicher Trend identifiziert werden kann. Hier erschwert die starke thermische Verbreiterung der spektralen Linien, wie sie in Teilabbildung 4.7(f) für  $t > 0.3$  ps (orange) ersichtlich ist, eine präzise Bestimmung der Bandposition. Unter diesen Bedingungen ist daher nur eine eingeschränkte Aussage über die Dynamik von  $\varepsilon_{0,\text{RSB2}}$  möglich.

Die Dynamik des chemischen Potentials ist in Teilabbildung 4.7(l) dargestellt. Für alle drei Fluenzen zeigt sich zum Zeitpunkt  $t = 0$  ein ausgeprägter Abfall von  $\mu$ , gefolgt von einer exponentiellen Erholung. Die minimalen Verschiebungen betragen  $-26$  meV für  $\Phi_1$ ,  $-50$  meV für  $\Phi_2$  und  $-75$  meV für  $\Phi_3$ . Diese Werte übertreffen die Verschiebung von  $\varepsilon_{0,\text{RSB2}}$  deutlich. Daraus lässt sich schließen, dass der wesentliche Beitrag zur Dynamik dieses Parameters auf die Modifikation der Fermi-Dirac-Verteilung durch die transient erhöhte elektronische Temperatur zurückzuführen ist.

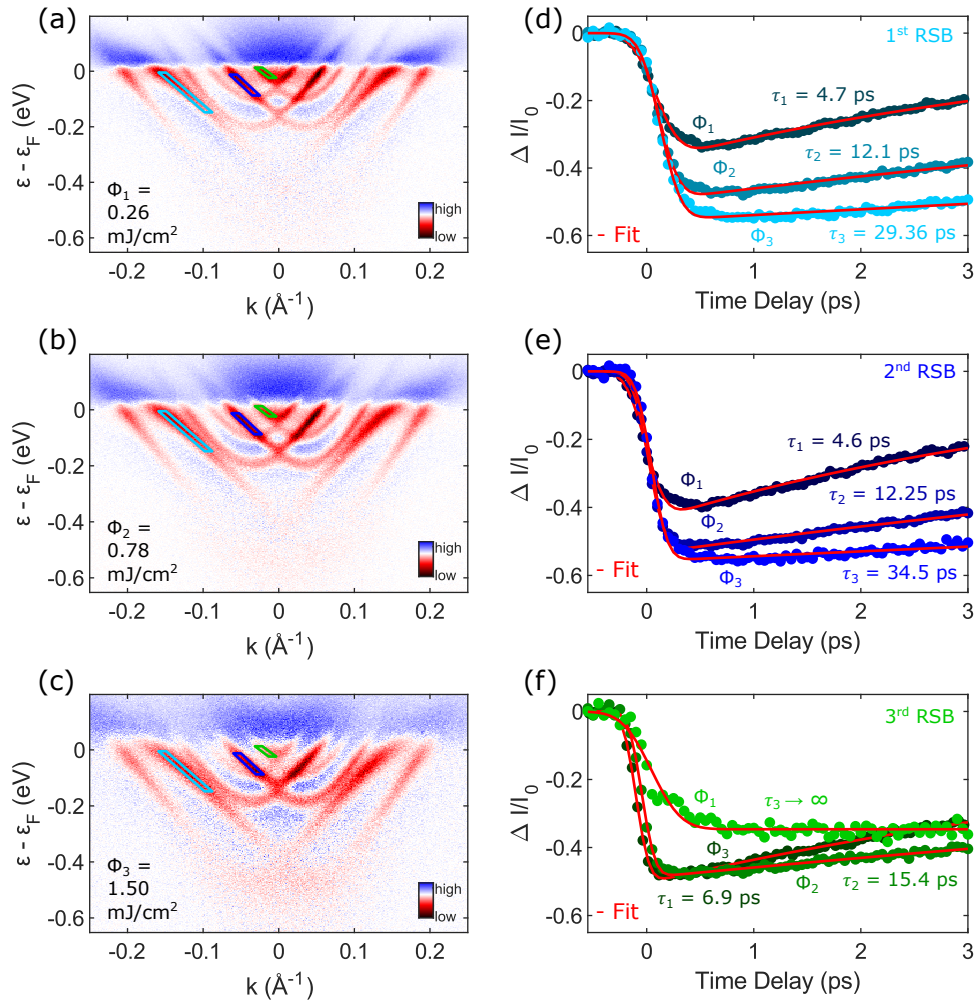
Auch die aus den Anpassungskurven (grüne Linien) extrahierten Relaxationszeiten des chemischen Potentials steigen mit zunehmender Fluenz, was eine weitere Paral-

lele zum Verhalten von  $T_e$  darstellt. Insgesamt offenbart sich somit eine qualitative enge Übereinstimmung zwischen der Dynamik der elektronischen Temperatur und jener des chemischen Potentials.

Nachdem die Dynamik der elektronischen Verteilung analysiert wurde, soll als nächstes die Dynamik der Photoemissionsintensität besprochen werden. Die Teilabbildungen 4.8(a)–(c) zeigen die differentiellen ARPES-Spektren für drei Fluenzen.

In diesen Spektren lässt sich der Einfluss der steigenden Fluenz deutlich erkennen: Mit zunehmender Fluenz treten elektronische Zustände, die energetisch unterhalb der Fermi-Energie liegen, kontrastreicher hervor. Betrachtet man beispielsweise den Bereich des Leitungsbandminimums von RSB2 ( $\varepsilon - \varepsilon_F \approx -0,2 \text{ eV}$ ), so erscheint dieser in Teilabbildung 4.8(a) noch vergleichsweise schwach ausgeprägt, wird jedoch mit steigender Fluenz in den Teilabbildungen 4.8(b) und (c) zunehmend deutlicher sichtbar. Zudem ist anzumerken, dass das Signal-zu-Rausch-Verhältnis in Teilabbildung 4.8(c) deutlich schlechter ist als in 4.8(a) und 4.8(b), was sich zunächst am geringeren Kontrast zwischen den spektralen Merkmalen und dem Hintergrund zeigt. Während die Bandstruktur in 4.8(a) und 4.8(b) scharf abgegrenzt und farblich klar differenziert erscheinen, wirken sie in 4.8(c) deutlich verwaschener. Die Intensitätsverteilung ist weniger klar strukturiert, was auf eine stärkere Überlagerung des Signals durch Rauschen hindeutet. Zudem ist in 4.8(c) ein verstärktes Hintergrundrauschen erkennbar, insbesondere in den Energiebereichen unterhalb von  $-0,4 \text{ eV}$  sowie in Bereichen mit hohem Impulsbetrag ( $|k| > 0,15 \text{ \AA}^{-1}$ ). Dort treten körnige, unstrukturierte Intensitätsschwankungen auf, die keine physikalische Bedeutung haben und typisch für statistisches Rauschen sind. Solche Merkmale fehlen weitgehend in den Teilabbildungen 4.8(a) und (b). Möglicherweise ist das erhöhte Rauschen auf eine partielle Degradation der Probenoberfläche zurückzuführen.

Analog zu den 2,4-eV-Daten, die in Abbildung 4.6 dargestellt sind, markieren auch im vorliegenden Fall farbige Rechtecke die Bereiche der ARPES-Spektren, die zeitaufgelöst integriert wurden, um die Dynamik der Photoemissionsintensität zu analysieren. Die Auswahl dieser Bereiche erfolgte erneut so, dass die drei RSB getrennt voneinander untersucht werden können. Die Teilabbildungen 4.8(d)–(f) zeigen die entsprechenden zeitlichen Verläufe, wobei die Farbcodierung mit derjenigen in Teilabbildungen 4.8(a)–(c) übereinstimmt. Die roten Linien stellen wiederum Anpassungen mithilfe von Gleichung (3.2) dar, durch die die charakteristischen Zeitkonstanten extrahiert wurden.



**Abbildung 4.8:** (a)-(c) Differenzielle ARPES-Spektren gemessen bei einer Anregungsenergie von 1,2 eV und den Fluenzen, die jeweils in den Teilabbildungen angegeben sind. Die farbigen Rechtecke markieren die Bereiche im Impulsraum, in denen die Photoemissionsintensität  $I$  integriert wird. (d)-(f) Relative Änderung der Photoemissionsintensität innerhalb der in Teilabbildung (a)-(c) hervorgehobenen Rechtecke. Die roten Linien stellen Anpassungen dar. Der Parameter  $\tau$  beschreibt die zeitliche Abklingkonstante, die jeweils durch die Anpassung ermittelt wurde.

Die für diese Arbeit zentrale Erkenntnis aus den vorliegenden Daten besteht darin, dass auch bei Anregung mit 1,2 eV keine kohärente Dynamik in Form von Oszillationen der relativen Änderung der Photoemissionsintensität beobachtet werden konnte. Somit wurden auch unter diesen Anregungsbedingungen keine kohärenten Phononen angeregt.

Darüber hinaus zeigen alle dargestellten Zeitverläufe grundlegend das erwartete Ver-

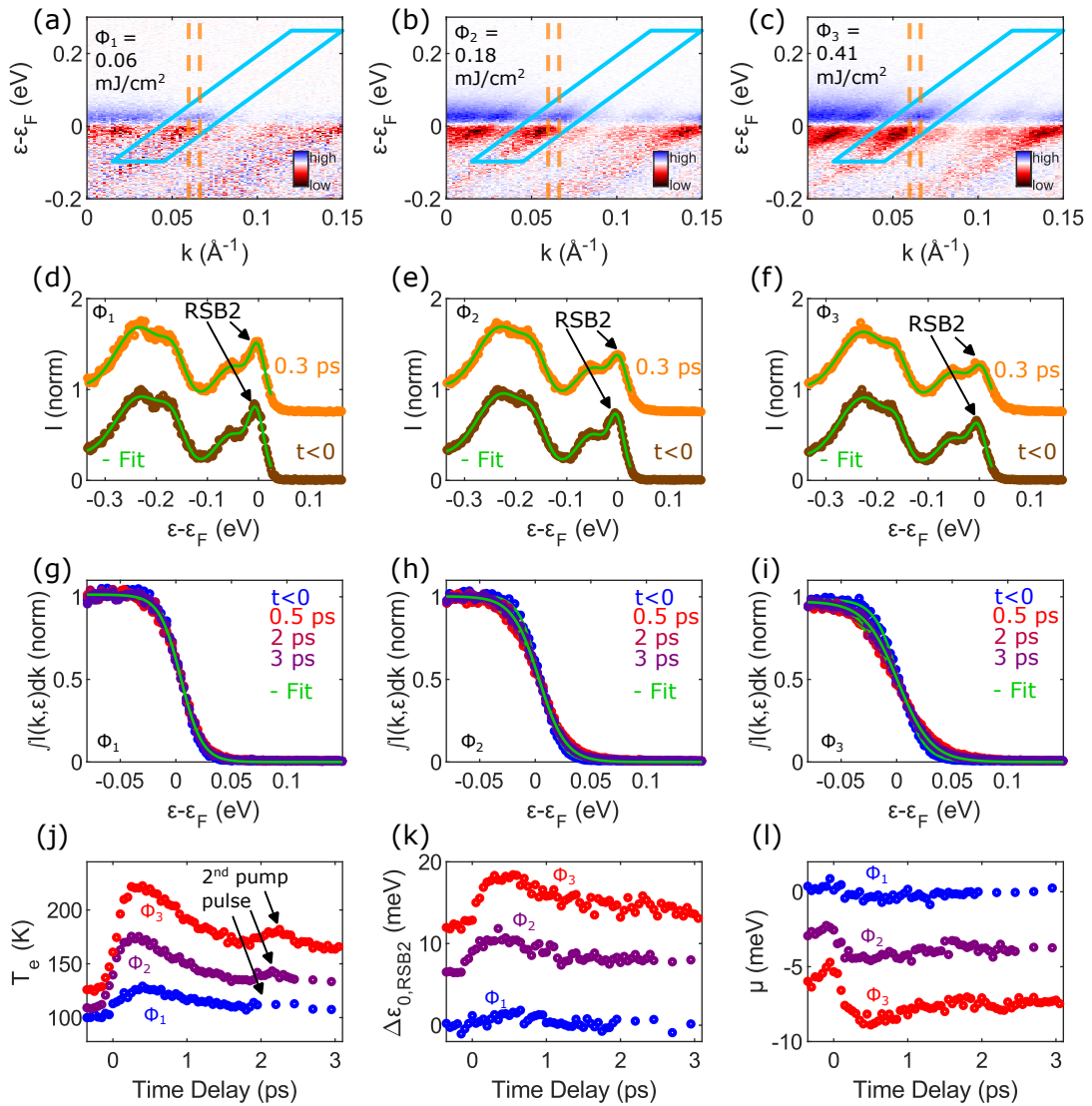
halten: eine durch die Photoanregung induzierte Abnahme der Photoemissionsintensität nach Anregung mit den 1,2-eV-Laserpulsen, gefolgt von einer Relaxation zum Gleichgewichtszustand. Die Dynamiken der Photoemissionsintensität von RSB1 und RSB2 (Teilabbildungen 4.8(d) und (e)) weisen dabei ähnliche Tendenzen hinsichtlich der Fluenzabhängigkeit der charakteristischen Zeitkonstanten auf: Diese nehmen mit steigender Fluenz zu. Vergleicht man das Verhältnis zwischen höchster und niedrigster Fluenz (5,8) mit demjenigen der entsprechenden Zeitkonstanten (6,2 für RSB1 und 7,5 für RSB2), deutet sich ein nicht-linearer Zusammenhang an. Das begrenzte Zeitfenster sowie die geringe Anzahl untersuchter Fluenzen lassen jedoch keine abschließende Bewertung zu. Ein ähnliches Verhalten zeigt sich auch hinsichtlich der Minimalwerte der Intensitätsverläufe, bei denen sich ein sub-linearer Trend andeutet. Auch in diesem Fall erlaubt die Datenlage keine abschließende Interpretation.

Besonders hervorzuheben sind die in Teilabbildung 4.8(f) dargestellten Zeitverläufe, die dem RSB3 zugeordnet sind. Während die Amplituden für die Fluenzen  $\Phi_1$  und  $\Phi_2$  mit etwa 0,48 nahezu übereinstimmen, fällt die Amplitude bei der höchsten Fluenz  $\Phi_3$  um rund 30 % geringer aus. Bezüglich der Zeitkonstanten zeigen sich für  $\Phi_1$  und  $\Phi_2$  im Vergleich zu RSB1 und RSB2 leicht erhöhte Werte. Für  $\Phi_3$  verläuft die relative Änderung der Photoemissionsintensität des RSB3 nach Erreichen des Maximums innerhalb des Messzeitfensters nahezu konstant, was auf eine divergierende Zeitkonstante hindeutet.

Eine mögliche Ursache für das beobachtete sättigende Verhalten könnte im sogenannten Ausbleichen (*engl. bleaching*) elektronischer Übergänge liegen. In diesem Szenario übersteigt die durch die eingestrahlte Fluenz erzeugte Anregungsdichte – also die Dichte der Photonen – die Anzahl der für die optische Anregung verfügbaren elektronischen Zustände, sodass eine vollständige Entleerung dieser Zustände erfolgt ohne dass alle Photonen absorbiert werden müssen. Eine detaillierte Analyse dieser speziellen Dynamik überschreitet jedoch den Rahmen der vorliegenden Arbeit.

### 4.5.2 Anregung elektronischer Intraband-Übergänge

Nachdem in den vorangegangenen Abschnitten die elektronische Dynamik in BiTeBr infolge optisch angeregter Interband-Übergänge untersucht wurde, soll im Folgenden ein weiteres Anregungsregime betrachtet werden. Dabei handelt es sich um das Intraband-Regime, in dem Laserpulse mit einer Zentralwellenlänge von 6  $\mu\text{m}$  (Photonenenergie 0,2 eV) eingesetzt werden, um elektronische Übergänge zwischen den Rashba-aufgespaltenen Zuständen im Leitungsband anzuregen (vgl. Abbildung 4.1).



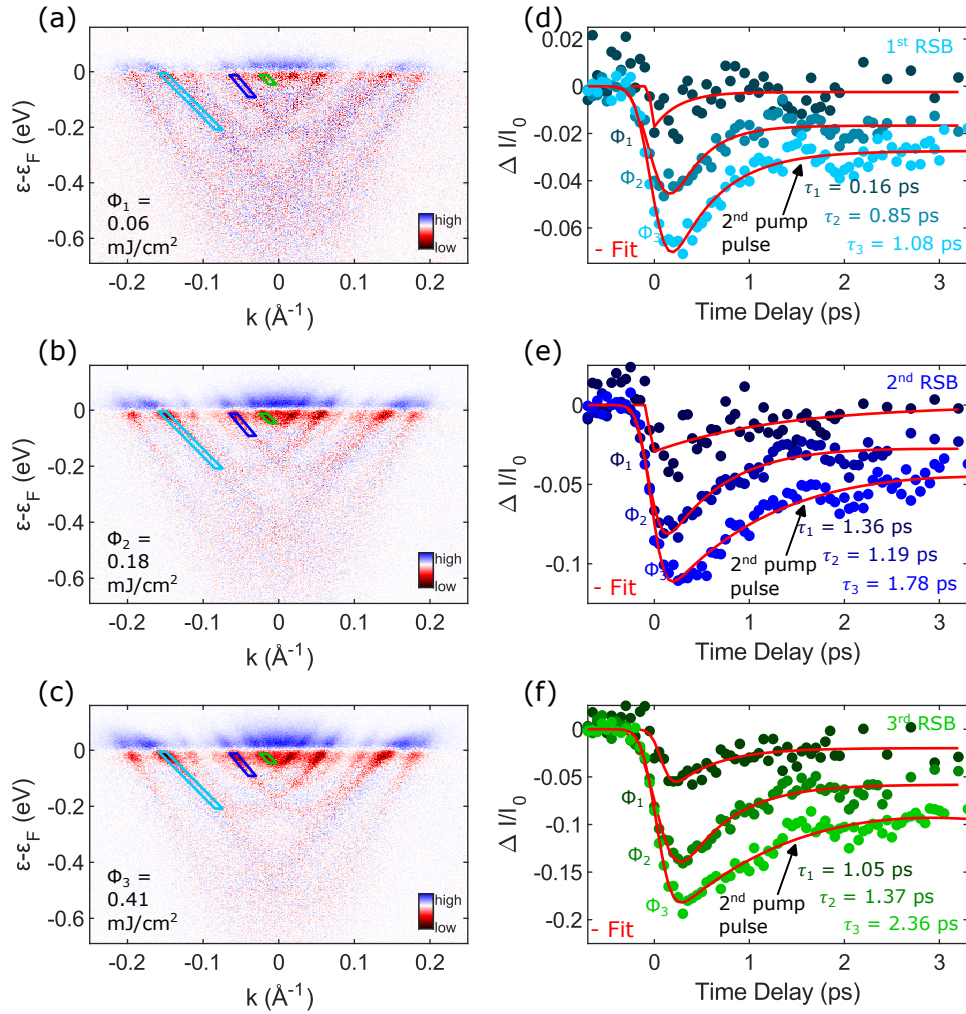
**Abbildung 4.9:** Analyse der Dynamik der elektronischen Verteilung innerhalb des RSB2 bei Anregung mit einer Photonenenergie von 0,2 eV. (a)-(c) Differenzielle ARPES-Spektren. Die eingefügten cyan-blauen Rechtecke markieren die Bereiche, in denen die Photoemissionsintensität  $I$  entlang  $k$  für jede Energie zeitaufgelöst integriert wird. Die gestrichelte orange-farbene Linie markiert jeweils den Bereich aus dem das Intensitätsprofil in (d)-(f) extrahiert wurde. (d)-(f) Intensitätsprofile entlang der in (a)-(c) orange-farben markierten Bereiche. Das hier analysierte RSB2 ist mit den schwarzen Pfeilen markiert. Die grünen Linien entsprechen Anpassungen mit einer Summe aus Gauß-Funktionen. (g)-(i) Normierte  $k$ -integrierte Photoemissionsintensität ermittelt innerhalb des cyan-blauen Bereichs in (a)-(c) für 4 unterschiedliche Zeitverzögerungen. Die grünen Linien entsprechen Anpassungen. (j) Dynamik der elektronischen Temperatur ermittelt aus den Anpassungen aus (g)-(i). Bei  $t = 2$  ps ist ein unerwünschter zweiter Anregungspuls zu beobachten, der als experimentelles Artefakt interpretiert wird. (k) Dynamik der energetischen Bandposition des RSB2 ermittelt aus den Anpassungsrechnungen dargestellt in (d)-(f). Zu Darstellungszwecken wurde ein konstanter Versatz hinzugefügt. (l) Dynamik des chemischen Potentials ermittelt aus den Anpassungsrechnungen dargestellt in (g)-(i). Zu Darstellungszwecken wurde ein konstanter Versatz hinzugefügt.

Für BiTeI konnte in Kapitel 3 gezeigt werden, dass in diesem Regime Energiedissipationsmechanismen, die im Interband-Regime mit einem Anstieg der freien Ladungsträgerdichte verbunden sind, nicht auftreten.

Im ersten Schritt wird erneut die Dynamik der Elektronenverteilung im RSB2 analysiert. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 4.9 zusammengefasst. Die Teilabbildungen 4.9(a) bis (c) zeigen die differentiellen ARPES-Spektren für die drei untersuchten Fluenzen  $0,06 \text{ mJ/cm}^2$ ,  $0,18 \text{ mJ/cm}^2$  und  $0,41 \text{ mJ/cm}^2$ . Wie bereits zuvor markiert das cyanfarbene Rechteck den Bereich, in dem die  $k$ -integrierte Photoemissionsintensität bestimmt wurde. Die gestrichelten orangefarbenen Linien kennzeichnen den Wellenvektorbereich, aus dem das Intensitätsprofil zur Quantifizierung der Bandverschiebung extrahiert wurde. Schon in diesen Teilabbildungen zeigt sich, dass das bei der verwendeten Anregewellenlänge und Fluenzen die Umverteilung der Besetzung deutlich geringer ausfällt als bei den 1,2-eV-Daten (vgl. Abbildung 4.7).

Die Teilabbildungen 4.9(d)-(f) zeigen die extrahierten Intensitätsprofile für die drei Fluenzen zu den Zeitverzögerungen  $t < 0$  und  $t = 0.3 \text{ ps}$ , wobei auch hier die Linie bei  $\varepsilon - \varepsilon_F = 0$  dem RSB2 zugeordnet werden kann. Die grünen Linien sind Anpassungen mit Gl. (4.1) aus denen für das RSB2 die Dynamik des Parameters  $\varepsilon_{0,\text{RSB2}}$  extrahiert wird.

Die Teilabbildungen 4.9(g)–(i) zeigen die  $k$ -integrierten Photoemissionsintensitäten für die drei untersuchten Anregungsfluenzen zu vier unterschiedlichen Zeitverzögerungen. Die grünen Linien entsprechen Anpassungen mittels der Fermi-Dirac-Verteilung gemäß Gleichung (4.2). Für die niedrigste Fluenz von  $\Phi_1 = 0,06 \text{ mJ/cm}^2$  in Teilabbildung 4.9(g) lässt sich keine signifikante Veränderung der elektronischen Verteilungsfunktion erkennen. Bei der mittleren Fluenz von  $\Phi_2 = 0,18 \text{ mJ/cm}^2$  zeigt sich eine leichte Verbreiterung der Fermi-Kante, die bei der höchsten untersuchten Fluenz von  $\Phi_3 = 0,41 \text{ mJ/cm}^2$  weiter zunimmt. Diese Fluenz liegt zwischen dem niedrigsten und dem mittleren Wert der 1,2-eV-Daten (vgl. Abb. 4.7) und ist etwa eine Größenordnung größer als jener, der in den 2,4-eV-Daten verwendet wurde (vgl. Abb. 4.5). Dennoch sind die Unterschiede in der elektronischen Verteilung bei diesen Anregungen deutlich ausgeprägter: Im Interband-Anregungsregime zeigt sich eine starke Verbreiterung der Verteilungsfunktion im Übergangsbereich zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen, was einer Erhöhung der elektronischen Temperatur um mehrere hundert Kelvin entspricht. Dass im Fall der Intraband-Anregung die Änderung der elektronischen Temperatur deutlich geringer ausfällt, zeigt auch Teilabbildung 4.9(j). Dort ist die zeitliche Entwicklung von  $T_e$  dargestellt, wie sie



**Abbildung 4.10:** (a)-(c) Differenzielle ARPES-Spektren gemessen bei einer Anregungsphotonenenergie von 0,2 eV und den Fluenzen, die jeweils in den Teilabbildungen angegeben sind. Die farbigen Rechtecke markieren die Bereiche im Impulsraum, in denen die Photoemissionsintensität  $I$  integriert wird. (d)-(f) Relative Änderung der Photoemissionsintensität innerhalb der in Teilabbildung (a)-(c) hervorgehobenen Rechtecke. Die roten Linien stellen Anpassungen dar. Der Parameter  $\tau$  beschreibt die zeitliche Abklingkonstante, die jeweils durch die Anpassung ermittelt wurde.

aus den Anpassungen in den Teilabbildungen 4.9(g)–(i) extrahiert wurde. In allen Fällen ist ein charakteristischer steiler Anstieg bei der Zeitverzögerung  $t = 0$  ps zu erkennen. Für  $\Phi_1$  beträgt der maximale Temperaturanstieg allerdings lediglich 29 K, für  $\Phi_2$  etwa 68 K und für  $\Phi_3$  rund 96 K.

Bei etwa 2 ps zeigt sich ein weiteres, lokales Maximum der elektronischen Temperatur. Diese Signatur ist auf ein experimentelles Artefakt zurückzuführen. Zur Dämp-

fung der Anregungsstrahlung wurde ein Siliziumfilter eingesetzt. Dieser Filter wurde ausschließlich bei den 0,2-eV-Messungen verwendet, da bei dieser Photonenenergie das Glassubstrat herkömmlicher Neutraldichtefilter reflektierend wirkt. Unter Berücksichtigung von Dicke und Brechungsindex des Filters konnte nachgewiesen werden, dass es sich bei dem zweiten Maximum um die Wirkung eines reflektierten Anregepulses handelt, der mehrfach im Filter reflektiert wurde. Dieses Artefakt erschwert eine zuverlässige Anpassung mit exponentiellen Zerfallsfunktionen, wie sie in vorherigen Messreihen zur Bestimmung der Relaxationszeitkonstanten verwendet wurden. Daher wird auf eine detaillierte Analyse an dieser Stelle verzichtet. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass auch hier eine fluenzabhängige Dynamik vorliegt: Die Daten für  $\Phi_3$  (rot) zeigen ein schnelleres Abklingen als jene für  $\Phi_1$  (blau), was auf kürzere Relaxationszeiten bei höheren Anregungsfluenzen hinweist.

Zur Vervollständigung der Analyse der Intraband-Daten wird im Folgenden die zeitliche Entwicklung des chemischen Potentials betrachtet. In Teilabbildung 4.9(k) ist hierzu die Dynamik des Parameters  $\Delta\varepsilon_{0,\text{RSB2}}$  dargestellt, der eine zeitabhängige Verschiebung des RSB2 relativ zu seiner Gleichgewichtslage beschreibt. Zu Darstellungszwecken wurde den Daten ein konstanter Versatz hinzugefügt. Die beobachteten Maximalwerte für die Anregungsfluenzen  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$  und  $\Phi_3$  betragen 1,8 meV, 5,8 meV bzw. 6,4 meV.

Dem gegenüber stehen die jeweiligen Minimalwerte des chemischen Potentials. Diese können Teilabbildung 4.9(l) entnommen werden, wobei auch hier zu Darstellungszwecken ein konstanter Versatz hinzugefügt wurde. Sie betragen  $-0,9$  meV,  $-1,6$  meV und  $-2,9$  meV. Es zeigt sich somit, dass die energetische Verschiebung des Bandes zu höheren Energien in allen Fällen stärker ausgeprägt ist als die aus der Anpassung der Verteilungsfunktion abgeleitete Absenkung des chemischen Potentials. Korrigiert man die Minima des chemischen Potentials unter Berücksichtigung der entsprechenden Parameterwerte von  $\varepsilon_{0,\text{RSB2}}$ , so ergeben sich Werte von  $-2,7$  meV,  $-8,7$  meV und  $-9,3$  meV.

Auch für diese Anregewellenlänge wird im Folgenden die Dynamik der Photoemissionsintensität analysiert. Die Teilabbildungen 4.10(a)–(c) zeigen die differentiellen ARPES-Spektren für die drei untersuchten Anregungsfluenzen.

Mit zunehmender Fluenz treten die elektronischen Zustände unterhalb und oberhalb der Fermi-Energie durch die jeweilige Farbkodierung für Entleerung (rot) und Besetzung (blau) deutlicher hervor. Vergleicht man jedoch die Intensitätsänderungen mit denjenigen bei Anregung mit 1,2 eV und 2,4 eV (vgl. Abb. 4.8 bzw. 4.6), so fällt auf, dass die Änderungen im Fall der 200-meV-Anregung deutlich geringer ausfallen

– obwohl die eingesetzten Fluenzen vergleichbar sind.

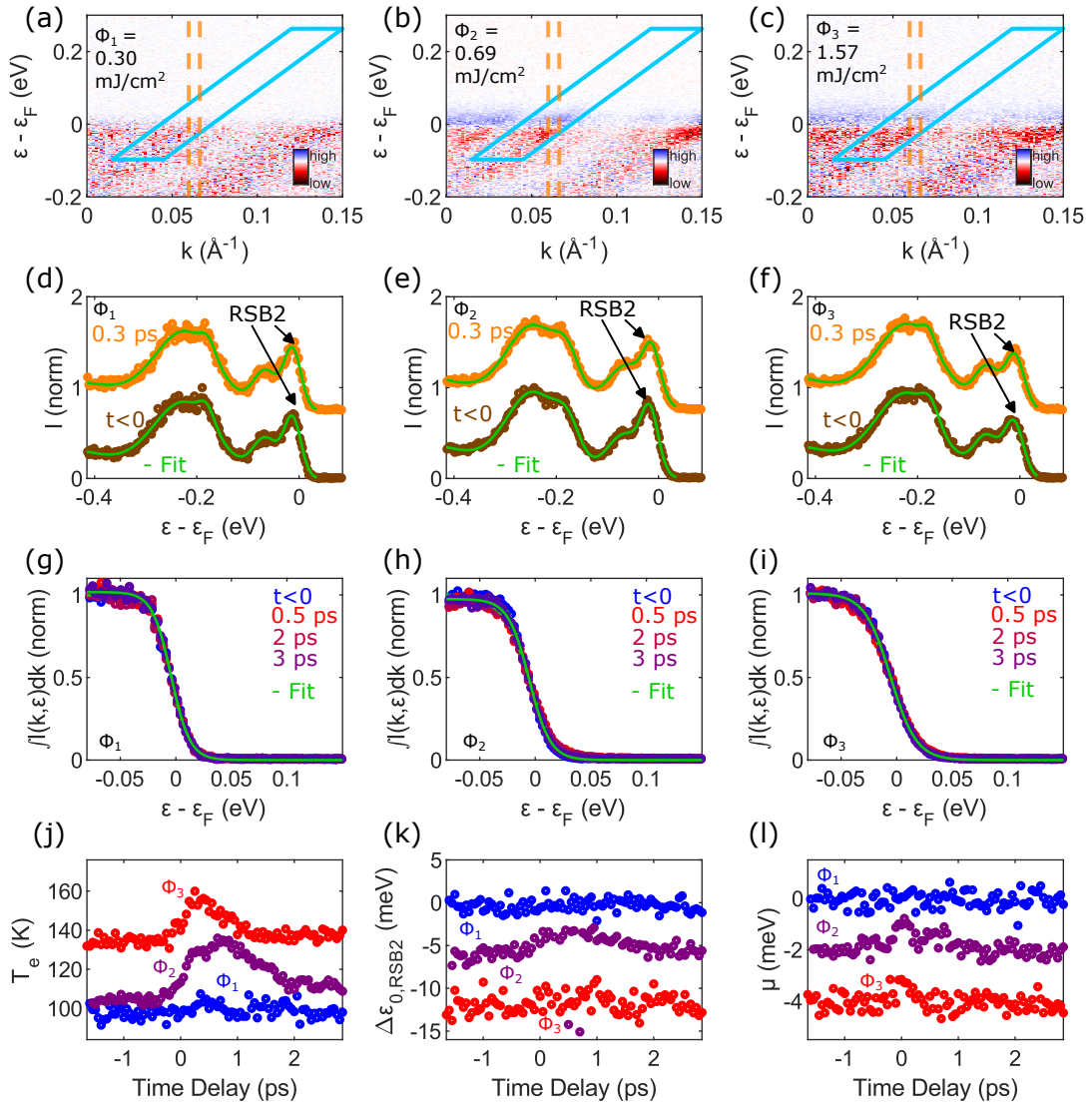
Bei der niedrigsten Fluenz  $\Phi_1$  (Teilabbildung 4.10(a)) ist die Modifikation des Spektrums nur marginal: Lediglich ein schwacher Farbkontrast wenige Millielektronen-volt ober- bzw. unterhalb der Fermi-Energie ist sichtbar. Dieses Verhalten stimmt mit der nahezu unveränderten elektronischen Verteilungsfunktion überein, wie sie in Teilabbildung 4.9(g) dargestellt ist. Zwar nehmen die Kontraste mit steigender Fluenz zu (Teilabbildungen 4.10(b) und (c)), sie bleiben jedoch deutlich hinter jenen im Interband-Anregungsregime zurück. Während in den differentiellen ARPES-Spektren für 1,2 eV und 2,4 eV die Leitungsbandminima des RSB2 deutlich hervortreten, sind sie im Intraband-Fall kaum ausgeprägt.

Diese Beobachtung lässt sich durch die geringe Photonenenergie der Anregepulse von 200 meV erklären. Während bei einer Anregung mit 1,2 eV bzw. 2,4 eV Elektronen in hochenergetische Zustände des Leitungsbandes überführt werden, führt die anschließende Thermalisierung des elektronischen Systems zu einer effektiven elektronischen Temperatur, die um mehrere Hundert Kelvin über dem Gleichgewichtswert liegt. Im Gegensatz dazu bewirkt eine Anregung im Intraband-Regime bei 200 meV lediglich eine geringfügige Verschiebung intrinsischer Ladungsträger: Elektronen, die sich energetisch knapp unterhalb der Fermi-Energie befinden, werden auf Zustände knapp oberhalb der Fermi-Kante gehoben. Eine substanzielle Umverteilung der Besetzungen über ein größeres Energiespektrum hinweg bleibt daher aus.

Analog zur Analyse der Interband-Daten markieren auch hier farbige Rechtecke die Impulsbereiche, in denen die Photoemissionsintensität integriert wurde, um eine mögliche kohärente Dynamik in den oberflächennahen Leitungsbandzuständen zu identifizieren. Die entsprechenden zeitlichen Verläufe sind in den Teilabbildungen 4.10(d)–(f) dargestellt. Die roten Linien entsprechen Anpassungen gemäß Gleichung (3.2), aus denen die charakteristischen Zeitkonstanten extrahiert wurden.

Hinsichtlich dieser Zeitkonstanten zeigt sich ein analoges Verhalten wie in den zuvor diskutierten Datensätzen: Mit zunehmender Fluenz verlängern sich die Zeitkonstanten. Dies könnte auch hier auf eine Abschwächung der Kopplung des elektronischen Systems an das Gitter hindeuten.

Während im Fall der 1,2-eV-Anregung bei vergleichbaren Fluenzwerten deutliche Sättigungseffekte in der Amplitude der differentiellen Photoemissionsintensität beobachtet wurden (vgl. Teilabbildungen 4.7(d)–(f)), nimmt die Amplitude der Signale im Intraband-Regime mit steigender Fluenz stetig ab. Allerdings stehen pro Oberflächenleitungsband wieder lediglich drei Datenpunkte zur Verfügung, was eine



**Abbildung 4.11:** Analyse der Dynamik der elektronischen Verteilung innerhalb des RSB2 bei Anregung mit einer Photonenergie von 0,4 eV. (a)-(c) Differenzielle ARPES-Spektren. Die eingefügten cyan-blauen Rechtecke markieren den Bereich, in dem die Photoemissionsintensität  $I$  entlang  $k$  für jede Energie zeitaufgelöst integriert wird. Die gestrichelte orange-farbene Linie markiert jeweils den Bereich aus dem das Intensitätsprofil in (d)-(f) extrahiert wurde. (d)-(f) Intensitätsprofile entlang der in (a)-(c) orange-farben markierten Bereiche. Das hier analysierte RSB2 ist mit den schwarzen Pfeilen markiert. Die grünen Linien entsprechen Anpassungen mit einer Summe aus Gauß-Funktionen. (g)-(i) Normierte  $k$ -integrierte Photoemissionsintensität ermittelt innerhalb des cyan-blauen Bereichs in (a)-(c) für 4 unterschiedliche Zeitverzögerungen. (j) Dynamik der elektronischen Temperatur ermittelt aus den Anpassungenrechnungen aus (g)-(i). (k) Dynamik der energetischen Bandposition des RSB2 ermittelt aus den Anpassungsrechnungen dargestellt in (d)-(f). Zu Darstellungszwecken wurden die Verläufe mit konstanten Versätzen versehen. (l) Dynamik des chemischen Potentials ermittelt aus den Anpassungsrechnungen dargestellt in (g)-(i). Zu Darstellungszwecken wurden die Verläufe mit konstanten Versätzen versehen.

statistisch belastbare fluenzabhängige Auswertung nicht erlaubt.

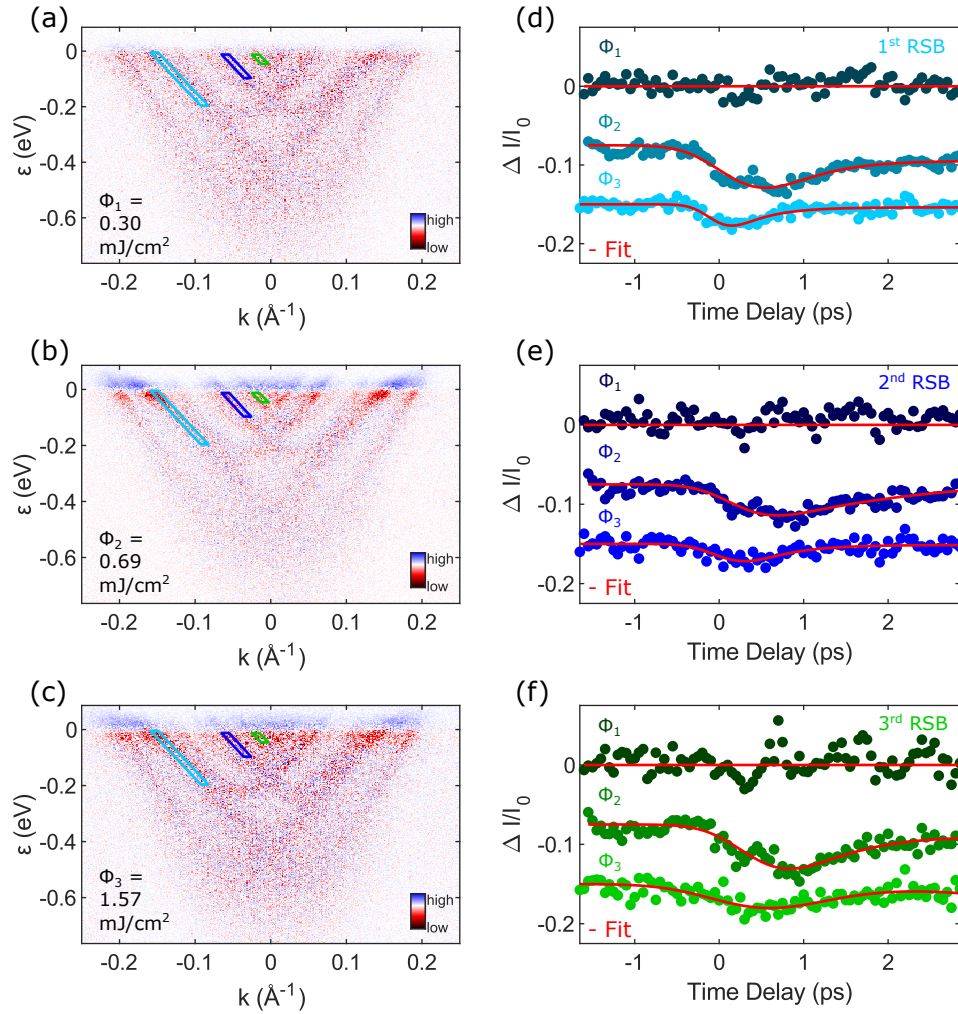
Zentral für diese Arbeit ist jedoch dass auch im Intraband-Regime keine kohärente Dynamik nachgewiesen werden konnte.

### 4.5.3 Anregung im Transparenz-Regime

Nachdem die Regime der Interband- und Intraband-Anregung diskutiert wurden, soll abschließend das sogenannte Transparenz-Regime betrachtet werden. In diesem Fall wird BiTeBr mit Laserpulsen einer Zentralwellenlänge von  $3\ \mu\text{m}$  (entsprechend einer Photonenenergie von ca.  $0,4\ \text{eV}$ ) bestrahlt. Auch hier wird zunächst die Dynamik der elektronischen Verteilung im Bereich des RSB2 untersucht, dargestellt in Abbildung 4.11.

Die Teilabbildungen 4.11(a)–(c) zeigen die differentiellen ARPES-Spektren für die drei verwendeten Fluenzen. Der Bereich des RSB2 ist durch ein cyanfarbenes Rechteck markiert; innerhalb der orangefarbenen Linien wurde das Intensitätsprofil extrahiert. In den entsprechenden Intensitätsprofilen, dargestellt in Teilabbildungen 4.11(d)–(f), lassen sich keine signifikanten photoinduzierten Änderungen erkennen. Auch die  $k$ -integrierten Photoemissionsintensitäten in den Teilabbildungen 4.11(g)–(i) zeigen keine erkennbare Umverteilung der elektronischen Besetzungen, obwohl die eingesetzten Fluenzen vergleichbar mit jenen der  $1,2\text{-eV}$ -Daten sind. Diese Beobachtung ist konsistent mit der Erwartung für Anregungen im Transparenz-Regime, bei denen keine resonante Kopplung zwischen Lichtfeld und elektronischem System erfolgt. In der Dynamik der elektronischen Temperatur zeigen sich für die Fluenzen  $\Phi_2$  und  $\Phi_3$  schwache Signaturen mit einer Dauer von wenigen  $100\ \text{fs}$ , während für  $\Phi_1$  kein signifikanter Anstieg beobachtet wird. In allen Fällen beträgt der maximale Temperaturanstieg lediglich wenige  $10\ \text{K}$ . Aufgrund der zeitlichen Begrenztheit werden diese Anstiege dem temporalen Überlapp von Anrege- und Abfragepuls zugeschrieben. Die absolute elektronische Temperatur liegt auch in diesem Fall deutlich über der nominal eingestellten Probertemperatur von  $30\ \text{K}$ . Für  $\Phi_1$  und  $\Phi_2$  beträgt sie etwa  $100\ \text{K}$ , für  $\Phi_3$  liegt sie bei etwa  $135\ \text{K}$ . Abschließend wird auch für dieses Anregungsregime die Dynamik der Fermi-Energie analysiert. Dazu wird zunächst in Teilabbildung 4.11(k) die zeitabhängige energetische Lage des RSB2 betrachtet. Die dargestellten Verläufe, die zur besseren Visualisierung mit konstanten Versätzen versehen wurden, zeigen keine signifikanten Verschiebungen infolge der optischen Anregung. Gleiches gilt für das chemische Potential selbst, dargestellt in Teilabbildung 4.11(l): Auch hier kann keine photoinduzierte Dynamik festgestellt werden.

Zum Abschluss dieses Abschnitts wird die Dynamik der Photoemissionsintensität



**Abbildung 4.12:** (a)-(c) Differenzielle ARPES-Spektren gemessen bei einer Anregungsphotonenenergie von 0,4 eV und den Fluenzen, die jeweils in den Teilabbildungen angegeben sind. Die farbigen Rechtecke markieren die Bereiche im Impulsraum, in denen die Photoemissionsintensität  $I$  integriert wird. (d)-(f) Relative Änderung der Photoemissionsintensität innerhalb der in Teilabbildung (a)-(c) hervorgehobenen Rechtecke. Die roten Linien stellen Anpassungen dar und dienen hier lediglich der visuellen Orientierung. Zu Darstellungszwecken wurden die Daten mit einem konstanten Versatz versehen.

bei optischer Anregung von BiTeBr im Transparenz-Regime untersucht. Die Teilabbildungen 4.12(a)–(c) zeigen die differentiellen ARPES-Spektren für die drei gemessenen Fluenzen. Wie erwartet, treten lediglich marginale Kontraständerungen auf, die sich kaum vom statistischen Rauschen abheben – ein Verhalten, das für Anregungen im Transparenzbereich des Materials zu erwarten ist.

Die zeitlichen Verläufe der integrierten Photoemissionsintensität, jeweils entlang der

Dispersion der drei RSB innerhalb der üblichen Integrationsbereiche bestimmt, sind in Teilabbildungen 4.12(d)–(f) dargestellt. Zur besseren Unterscheidbarkeit wurden die Kurven mit konstanten Versätzen versehen. Im Bereich der Zeitverzögerung  $t = 0$  zeigen sich zwar geringe Intensitätsänderungen, diese sind jedoch – analog zur Analyse der elektronischen Temperatur – dem zeitlichen Überlapp von Anrege- und Abfragepuls zuzuschreiben. Zentral für das Erkenntnisinteresse dieser Arbeit ist die Frage nach dem Nachweis kohärenter Anregungen: Auch im Transparenz-Regime konnten keine entsprechenden Signaturen beobachtet werden.

Damit muss festgehalten werden, dass das Hauptziel der durchgeführten Messreihe – der experimentelle Nachweis kohärenter Anregungen in der Bandstruktur von BiTeBr – nicht erreicht werden konnte.

## 4.6 Ausblick

In diesem Kapitel wurden zeitaufgelöste ARPES-Messungen am Rashba-Halbleiter BiTeBr vorgestellt. Dabei kamen Laserpulse mit Zentralfrequenzen aus drei unterschiedlichen spektralen Regimen der Licht-Materie-Wechselwirkung zum Einsatz: dem Bereich der elektronischen Interband-Übergänge, dem Intraband-Regime sowie dem Transparenzbereich von BiTeBr.

Das Hauptziel dieser Messreihen bestand darin, in den ARPES-Daten oszillatorische Signaturen zu identifizieren, die sich eindeutig der Anregung kohärenter optischer Phononen zuordnen lassen. Darüber hinaus sollte untersucht werden, ob sich über solche Anregungen die Rashba-Aufspaltung dynamisch modulieren lässt.

Die präsentierten Messergebnisse zeigen jedoch, dass dieses Vorhaben nicht erfolgreich war: In allen Anregungsregimen weisen die beobachteten Dynamiken einen ausschließlich inkohärenten Charakter auf, der vollständig auf die Relaxation des elektronischen Systems zurückzuführen ist.

Gleichwohl liefert die Analyse der inkohärenten elektronischen Dynamik wertvolle Einblicke. So konnte in den Messungen nachgewiesen werden, dass teilweise signifikante Unterschiede in den charakteristischen Zeitkonstanten der untersuchten Parameter bestehen, insbesondere in der Dynamik der elektronischen Temperatur, des chemischen Potentials und der Photoemissionsintensität. Dies könnte darauf hindeuten, dass die beobachteten Dynamiken durch komplexe Prozesse bestimmt werden.

Eine vertiefte Analyse könnte darin bestehen, die in den Abbildungen 4.5, 4.7, 4.9 und 4.11 gezeigten Auswertungen der Dynamik der Fermi-Dirac-Verteilung des zwei-

ten Oberflächenleitungsbandes auf alle drei Bänder auszuweiten. Auf diese Weise ließen sich mögliche Unterschiede in den jeweiligen Energieumverteilungsmechanismen aufdecken und systematisch vergleichen.

Das wohl grundlegendste Modell zur Beschreibung einer solchen Energieumverteilung zwischen Elektronen und Gitterschwingungen besteht aus zwei thermisch gekoppelten Subsystemen mit unterschiedlichen Temperaturen und wird als Zwei-Temperaturen-Modell (2TM) bezeichnet [Car06; Bov07]. Dabei wird angenommen, dass die eingestrahlte optische Anregung zunächst ausschließlich mit dem elektronischen System wechselwirkt, welches anschließend durch Elektron-Phonon-Streuprozesse Energie an das Gittersystem abgibt. Die charakteristische Zeitskala dieses Energieaustauschs wird sowohl von der intrinsischen Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung des jeweiligen Materials als auch von den Eigenfrequenzen der beteiligten Phononmoden bestimmt. Im Rahmen dieses Modells lässt sich aus der zeitlichen Dynamik der elektronischen Temperatur  $T_e$  ein detailliertes Bild über die Besetzungsdynamik der Phononen sowie die Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung in Relation zur Entwicklung der Gittertemperatur gewinnen.

Darüber hinaus kann auch die Analyse zeitabhängige Änderung des chemischen Potentials wichtige Informationen liefern, beispielsweise über die elektronische Zustandsdichte oder die photoinduzierte Dotierung [Cre12b; Gie13; Mil15].

Es kommen aber auch neuere methodische Ansätze für die Analyse infrage. Beispielsweise konnte gezeigt werden, dass Boltzmann-Ratengleichungen die elektronische Besetzung nach optischer Anregung deutlich besser erfassen als der Ansatz einer effektiven elektronischen Temperatur, insbesondere zu frühen Zeitverzögerungen [Na20]. Die Einführung eines quantitativen Maßes für nicht-thermische elektronische Besetzung erlaubt eine systematische Charakterisierung der Relaxation im Parameterraum aus Fluenz und Zeitverzögerung. Dieses Rahmenwerk eröffnet neue Möglichkeiten, Übergänge zwischen nichtthermischen und thermischen Elektronenzuständen in tr-ARPES-Experimenten zu analysieren. Eine Anwendung auf Rashba-Systeme wie BiTeBr erscheint vielversprechend, da hier aufgrund der starken Spin-Bahn-Kopplung ebenfalls ausgeprägte nichtthermische Verteilungen zu erwarten sind. Der Ansatz könnte zur präziseren Untersuchung von Energieflüssen und Kopplungseffekten zwischen Elektronen, Gitterschwingungen und Spinfreiheitsgraden beitragen.

Diese weiterführenden Analyseschritte sind zum Zeitpunkt der Abgabe dieser Dissertation noch Gegenstand aktueller Untersuchungen, die bislang nicht abgeschlossen sind.

# Zusammenfassung und Ausblick

Diese Dissertation befasst sich mit der kohärenten Phononik in einem Rashba-Halbleiter. Vor dem Hintergrund aktueller Bestrebungen in der modernen Physik, die Eigenschaften von Quantenmaterialien auf ultraschnellen Zeitskalen gezielt zu steuern, war es das Ziel, durch die kohärente Anregung optischer Phononen mit  $A_1$ -Symmetrie den Rashba-Parameter in den Bismut-Tellurhalogeniden BiTeI und BiTeBr dynamisch zu beeinflussen. Ein solcher Prozess hätte weitreichende Implikationen für die Spintronik, da die Stärke der Rashba-Aufspaltung in der elektronischen Bandstruktur fundamentale spinabhängige Transport- und Relaxationsprozesse maßgeblich bestimmt.

## Zusammenfassung

In **Kapitel 1** werden zunächst die theoretischen Grundlagen der Halbleiterphysik gelegt. Ausgehend von der Schrödinger-Gleichung für ein Elektron in einem periodischen Kristallpotential wird mithilfe der störungstheoretischen  $\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{p}}$ -Methode die elektronische Banddispersion nahe des Zentrums der Brillouin-Zone ( $\Gamma$ -Punkt) entwickelt. Für Materialien mit gebrochener Inversionssymmetrie – wie BiTeI und BiTeBr – lässt sich diese Beschreibung durch Hinzufügen eines Spin-Bahn-Kopplungsterms erweitern. Durch diesen zusätzlichen Term resultiert eine spinabhängige energetische Aufspaltung ansonsten entarteter elektronischer Zustände. Dieses Phänomen ist als Rashba-Effekt bekannt. Da die in dieser Arbeit eingesetzten experimentellen Techniken auf optischer Anrege-Abfrage-Spektroskopie beruhen, werden abschließend die linear-optischen Eigenschaften von Halbleitern diskutiert, insbesondere im Hinblick auf die dielektrische Funktion, die für die Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung entscheidend ist.

In **Kapitel 2** werden die Grundlagen der kohärenten Phononik in kristallinen Materialien eingeführt. Zunächst wird das Konzept der Phononen als Quasiteilchen vorgestellt und ihre Einteilung in optische und akustische Moden sowie in unterschied-

---

liche Symmetrieklassen erläutert. Anschließend werden die Mechanismen zur kohärenten Anregung von Phononen beschrieben, wobei der Verschiebungsmechanismus (*engl.*: displacive mechanism) ausführlich behandelt wird. Bei diesem Mechanismus wird durch optische Anregung das Gleichgewichtsminimum der Potentiallandschaft der Atomkerne verschoben, sodass eine kohärente, kollektive Gitterschwingung entsteht. Besonders effizient werden dabei Phononen der  $A_1$ -Symmetrie angeregt, die durch atomare Auslenkungen entlang einer kristallographischen Hochsymmetrieachse gekennzeichnet sind. In Systemen mit gebrochener Inversionssymmetrie entspricht diese Achse typischerweise jener Richtung, entlang derer die Symmetriebrechung erfolgt. Phononen dieser Symmetrieklasse besitzen somit die richtige Symmetrie, um den Rashba-Effekt potenziell durch gezielte Gitterdynamik zu modifizieren.

Im Zentrum von **Kapitel 3** steht die Untersuchung des mikroskopischen Mechanismus der Verschiebeanregung kohärenter Phononen in BiTeI. Zunächst wird die Kristallstruktur des Materials beschrieben und der Ursprung des Rashba-Effekts im Detail analysiert. Anschließend werden auf Grundlage publizierter Messungen der dielektrischen Funktion die linear-optischen Parameter des Systems berechnet und die spektralen Transmissionseigenschaften experimentell untersucht. Aus diesen Eigenschaften lassen sich zwei charakteristische Regime der Licht-Materie-Wechselwirkung für BiTeI identifizieren: das Regime der elektronischen Interband-Übergänge sowie das der Intraband-Übergänge. Darauf aufbauend wird die Verschiebeanregung kohärenter Phononen in BiTeI mit Hilfe zeitaufgelöster Anrege-Abfrage-Spektroskopie experimentell untersucht. Dabei wird das Material in beiden Regimen mit ultrakurzen Laserpulsen angeregt. Es konnte gezeigt werden, dass der Anstieg der elektronischen Temperatur den dominanten Beitrag zur Anregung kohärenter Gitterschwingungen liefert.

Im letzten **Kapitel 4** wird BiTeBr mittels zeit- und winkelaufgelöster Photoemissionsspektroskopie untersucht. Zunächst erfolgt ein Vergleich der Kristallstruktur mit dem eng verwandten System BiTeI, wodurch die leicht veränderten Transmissionseigenschaften des untersuchten Materials erklärt werden können. Auf Basis dieser Eigenschaften lassen sich drei Anregeregime unterscheiden: Neben dem Interband- und dem Intraband-Regime existiert ein breites Transparenzfenster, das eine nicht-resonante Anregung des elektronischen Systems ermöglicht. Ziel der Experimente war es, kohärente Phononen anzuregen und dabei in den zeitaufgelösten Messungen der Bandstruktur Modulationen des Rashba-Parameters nachzuweisen. Obwohl das Material in allen drei Regimen angeregt wurde, konnte ausschließlich inkohärente elektronische Dynamik identifiziert werden, sodass dieses Vorhaben als nicht erfolgreich bewertet werden muss.

---

## Ausblick

In Abschnitt 3.5 wurde erläutert, weshalb es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war, ARPES-Spektren von BiTeI aufzunehmen. Der Hauptgrund liegt in Stapelfehlern, die beim Kristallwachstum dieses Materials besonders häufig auftreten. Diese führen zu einer nanoskalig inhomogenen Oberflächenterminierung, die mit lokal unterschiedlich ausgeprägter Bandverbiegung unterschiedlicher Polarität einhergeht, was sich in positiven bzw. negativen Gradienten der Bandkantenenergie äußert. Infolge dessen wird das ARPES-Signal über zahlreiche Domänen mit unterschiedlicher chemischer Terminierung und variierender Bandverbiegung integriert, sodass sich in den gemessenen Spektren keine wohldefinierte elektronische Struktur ausbilden kann. Dies ist insbesondere deshalb bedauerlich, da in Kapitel 3 die kohärente Anregung von Phononen in diesem Material experimentell nachgewiesen und ausführlich untersucht wurde. In Kapitel 4 wurde gezeigt, dass die elektronische Struktur auf BiTeBr aufgelöst werden konnte, wobei jedoch ausschließlich die Oberflächenleitungsbander analysiert werden konnten.

Gleichwohl finden sich in der Literatur mehrere Studien, in denen mit zeit- und winkelaufgelöster Photoemissionsspektroskopie Volumenbandstrukturen von Bismuth-Tellurhalogeniden erfolgreich gemessen wurden. Ein wesentlicher Unterschied zwischen diesen Arbeiten und den hier vorgestellten Experimenten liegt in der Wahl der Photonenenergie des Abfragepulses. Während in der vorliegenden Arbeit eine Photonenenergie von 6,4 eV eingesetzt wurde, kommen in anderen Studien höhere Photonenenergien bis hin zum weichen Röntgenbereich zum Einsatz [Ish11; Cre12a; Sak12; Lan12]. Wie im Folgenden aufgezeigt wird, beeinflusst die Abfragephotonenenergie entscheidend die Tiefensensitivität der Messung und auch die relative Gewichtung von Oberflächen- und Volumenleitungsbandern.

Die Tiefensensitivität in der winkelaufgelösten Photoemissionsspektroskopie wird wesentlich durch die inelastische mittlere freie Weglänge der Photoelektronen bestimmt. Der empirisch ermittelte Verlauf der sogenannten universellen Kurve zeigt ein ausgeprägtes Minimum im Bereich von etwa 30–70 eV, in dem die mittlere freie Weglänge typischerweise nur 5–10 Å beträgt [DHS03]. Sowohl unterhalb als auch oberhalb dieses Minimums steigt die mittlere freie Weglänge wieder an und erreicht bei den geringen kinetischen Energien, die einer Abfragephotonenenergie von 6,4 eV entsprechen, Werte im unteren Nanometerbereich. Prinzipiell lässt die universelle Kurve daher erwarten, dass Messungen bei 6,4 eV eine vergleichsweise hohe Tiefensensitivität besitzen können.

---

Experimentell zeigt sich für Bismuth-Tellurhalogenide jedoch ein differenziertes Verhalten. Bei sehr niedrigen Photonenenergien werden mehrere Oberflächenleitungs-bänder detektiert, die aus der bandgebogenen Region direkt unterhalb der Oberfläche stammen. Diese Zustände weisen jedoch ein hohes spektrales Gewicht auf, sodass Beiträge der Volumenleitungs-bänder zwar vorhanden sind, in den ARPES-Spektren jedoch weitgehend von den dominanten Oberflächenanteilen überlagert werden [Ish11; Cre12a]. Trotz der prinzipiell erhöhten Abtasttiefe bleibt die spektrale Gewichtung somit stark auf Oberflächenleitungs-bänder konzentriert.

Bei einer Erhöhung der Photonenenergie auf den in Photoemissionsexperimenten häufig verwendeten Wert von 21 eV verschärft sich diese Situation, da man sich damit dem Minimum der universellen Kurve annähert und die mittlere freie Weglänge entsprechend abnimmt. Dies wird besonders deutlich im direkten Vergleich von ARPES-Messungen bei 6,9 eV und 21,2 eV [Ish11]. Während bei 6,9 eV noch mehrere Oberflächenleitungs-bänder der bandgebogenen Region sichtbar sind, erscheint bei 21,2 eV nahezu ausschließlich das Oberflächenleitungsband, das der ersten Atom-schicht direkt unterhalb der Oberfläche zugeordnet werden kann, während tiefer liegende Beiträge nicht mehr beobachtet werden. Diese Beobachtung verdeutlicht, dass der Übergang von 6.9 eV zu etwa 21,2 eV mit einer deutlich erhöhten Oberflächenempfindlichkeit einhergeht.

Eine eindeutige Identifikation der intrinsischen Volumenleitungs-bänder von Bismuth-Tellurhalogeniden ist daher erst bei nochmals höheren Photonenenergien möglich. Dies belegen empirisch Messungen im weichen Röntgenbereich zwischen 310 eV und 850 eV, bei denen eine klare  $k_z$ -Dispersionskomponente sichtbar wird [Lan12]. Auch Untersuchungen im Bereich von 530–590 eV bestätigen, dass unter diesen Bedingungen Volumenleitungs-bänder detektiert werden können [Sak12]. Insgesamt zeigen diese Arbeiten konsistent, dass eine zuverlässige Trennung zwischen Oberflächen- und Volumenleitungs-bändern in Bismuth-Tellurhalogeniden erst im weichen Röntgenregime erreicht wird, während Messungen im UV-Bereich typischerweise durch Oberflächenleitungs-bänder dominiert sind.

Die Wahl einer höheren Abfragephotonenenergie hätte zudem einen weiteren wesentlichen Vorteil. Inzwischen wurden die in Kapitel 4 beschriebenen tr-ARPES-Experimente auch auf ein weiteres, zu BiTeI und BiTeBr eng verwandtes Materialsystem übertragen, nämlich BiTeCl [Qu24]. In diesem Material konnten in der Dynamik der Photoemissionsintensität kohärente Oszillationen nachgewiesen werden, deren Zentralfrequenzen Phononmoden mit  $A_1$ - und  $E_2$ -Symmetrie entsprechen. Dabei wurde gezeigt, dass die hohe Ladungsträgerdichte nahe der Oberfläche die po-

---

lare Elektron-Phonon-Wechselwirkung stark abschirmt. Daher koppelt die  $A_1$ -Mode ausschließlich an die Volumenleitungsbandzustände und nicht an die Oberflächenleitungsbandzustände. In Bezug auf die Volumenleitungsbander tritt in diesen Experimenten jedoch das gleiche Problem auf wie in den in Kapitel 4 vorgestellten Messungen an BiTeBr: Aufgrund der relativ niedrigen Photonenenergie von 6,4 eV der Abfragepulse konnten in den ARPES-Spektren nur die Oberflächenleitungsbander mit hoher Energie- und Impulsaufösung gemessen werden, da diese die Signale der Volumenleitungsbander überlagern. Aus diesem Grund konnte auch in dieser Publikation nicht geklärt werden, ob die  $A_1$ -Moden tatsächlich in der Lage sind, den Rashba-Effekt zu beeinflussen.

Für eine Modulation der Rashba-Aufspaltung durch kohärente Anregung von Schwingungsmoden kommen auch alternative Materialsysteme in Betracht. Ein prominentes Beispiel ist  $\alpha$ -GeTe, ein ferroelektrischer Halbleiter, bei dem die Majoritätsladungsträger Löcher sind und die Rashba-Aufspaltung des obersten Valenzbandes auf eine ferroelektrische Polarisierung zurückgeführt wird. Wird  $\alpha$ -GeTe mit Mangan dotiert, induziert dies eine ferromagnetische Ordnung, die zusätzlich zur Spin-Aufspaltung eine Zeeman-Lücke in den Valenzbandern öffnet. ARPES-Messungen an mangan-dotiertem  $\alpha$ -GeTe mit verschiedenen Dotierkonzentrationen haben gezeigt, dass sowohl die Größe der Zeeman-Lücke als auch der Rashba-Parameter systematisch vom Dotiergrad abhängen [Kre16]. Es erscheint daher plausibel, dass eine kohärente Anregung magnetischer Resonanzmoden eine dynamische Modulation beider Größen ermöglichen könnte. Eine alternative Strategie bestünde in der gezielten Anregung zirkular polarisierter Phononen in einer Ebene senkrecht zur Richtung des ferroelektrischen Polarisationsvektors. Jüngste Arbeiten an verwandten Materialsystemen zeigen [Bas24], dass solche Phononen makroskopische magnetische Momente hervorrufen können, die im Fall von  $\alpha$ -GeTe eine ähnliche Wirkung wie die Mangan-Dotierung entfalten könnten. Als mögliche Abfragelaserquelle könnten in beiden beschriebenen Szenarien THz-Schockwellen eingesetzt werden, die ein breitbandiges Frequenzspektrum erzeugen, das den Energiebereich der Zeeman-Lücke in diesem Material abdeckt [Fis22].

Neben der kohärenten Kopplung von Gitter- oder Spin-Freiheitsgraden an das elektronische System könnten auch alternative Ansätze zur dynamischen, ultraschnellen Manipulation der Rashba-Aufspaltung in Betracht gezogen werden. Ein Beispiel bietet der Einsatz eines hochintensiven Terahertz-Laserpulses im Rahmen der Terahertz-Zeitdomänen-Spektroskopie. Dabei wird ein Puls mit Frequenzen im niedrigen Terahertz-Bereich unter flachem Einfallswinkel auf die Probe gerichtet. Die Komponente des elektrischen Feldes des Lichts, die parallel zur inversionssymme-

---

triebrechenden Polarisation im Material verläuft, könnte die effektive interne Feldstärke modifizieren. Da diese Feldstärke direkt mit der spin-orbit-induzierten Rashba-Aufspaltung verknüpft ist, könnte eine gezielte, dem zeitlichen Verlauf des elektrischen Feldes des Lichts folgende, Verstärkung oder Abschwächung des Effekts erreicht werden. Ein solcher Mechanismus ließe sich mittels tr-ARPES experimentell erfassen. Damit dieser Effekt mit hoher zeitlicher Präzision untersucht werden kann, muss die zeitliche Breite des Abfragepulses kürzer sein als die halbe Periodendauer der THz-Strahlung. Nur so ist es möglich, die Dynamik auf einer Sub-Zyklus-Zeitskala abzutasten. Es existieren bereits Studien, in denen Terahertz-Zeitdomänen-Spektroskopie mit tr-ARPES kombiniert wurde, was sowohl die technische Machbarkeit als auch das wissenschaftliche Potenzial dieses Ansatzes belegt [Rei18].

# Literatur

- [BAN11] M. S. Bahramy, R. Arita und N. Nagaosa, “Origin of giant bulk Rashba splitting: Application to BiTeI”, *Phys. Rev. B* **84**, 041202 (4 Juli 2011)
- [Bas24] M. Basini, M. Pancaldi, B. Wehinger, M. Udina, V. Unikandanunni, T. Tadano, M. C. Hoffmann, A. V. Balatsky und S. Bonetti, “Terahertz electric-field-driven dynamical multiferroicity in SrTiO<sub>3</sub>”, *Nature* **628** (8008), 534–539 (Apr. 2024)
- [BO17] Mohammad Saeed Bahramy und Naoki Ogawa, “Bulk Rashba semiconductors and related quantum phenomena”, *Advanced Materials* **29** (25), 1605911 (2017)
- [Bov07] Uwe Bovensiepen, “Coherent and incoherent excitations of the Gd(0001) surface on ultrafast timescales”, *Journal of Physics: Condensed Matter* **19** (8), 083201 (Feb. 2007)
- [BZD24] Fabio Boschini, Marta Zonno und Andrea Damascelli, “Time-resolved ARPES studies of quantum materials”, *Rev. Mod. Phys.* **96**, 015003 (1 Feb. 2024)
- [Car06] E. Carpene, “Ultrafast laser irradiation of metals: Beyond the two-temperature model”, *Phys. Rev. B* **74**, 024301 (2 Juli 2006)
- [Car82] M. Cardona, *Light Scattering in Solids II*, Berlin: Springer, 1982
- [Cav10] A. D. Caviglia, M. Gabay, S. Gariglio, N. Reyren, C. Cancellieri und J.-M. Triscone, “Tunable Rashba Spin-Orbit Interaction at Oxide Interfaces”, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 126803 (12 März 2010)
- [CD16] Riccardo Comin und Andrea Damascelli, “Resonant X-Ray Scattering Studies of Charge Order in Cuprates”, *Annual Review of Condensed Matter Physics* **7** (1), 369–405 (März 2016)

- [Che90] T. K. Cheng, S. D. Brorson, A. S. Kazeroonian, J. S. Moodera, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus und E. P. Ippen, “Impulsive excitation of coherent phonons observed in reflection in bismuth and antimony”, *Applied Physics Letters* **57** (10), 1004–1006 (1990)
- [Che91] T. K. Cheng, J. Vidal, H. J. Zeiger, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus und E. P. Ippen, “Mechanism for displacive excitation of coherent phonons in Sb, Bi, Te, and  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ”, *Applied Physics Letters* **59** (16), 1923–1925 (Okt. 1991)
- [Cim25] Moritz Cimander, “Kohärente Pikosekundenkopplung der Spin- und Ladungsdynamiken in einem Antiferromagneten”, Diss., Konstanz: Universität Konstanz, 2025
- [Cre12a] A. Crepaldi, L. Moreschini, G. Autès, C. Tournier-Colletta, S. Moser, N. Virk, H. Berger, Ph. Bugnon, Y. J. Chang, K. Kern, A. Bostwick, E. Rotenberg, O. V. Yazyev und M. Grioni, “Giant Ambipolar Rashba Effect in the Semiconductor  $\text{BiTeI}$ ”, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 096803 (9 Aug. 2012)
- [Cre12b] A. Crepaldi, B. Ressel, F. Cilento, M. Zacchigna, C. Grazioli, H. Berger, Ph. Bugnon, K. Kern, M. Grioni und F. Parmigiani, “Ultrafast photo-doping and effective Fermi-Dirac distribution of the Dirac particles in  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ”, *Physical Review B* **86** (20) (Nov. 2012)
- [Cre14] A. Crepaldi, F. Cilento, M. Zacchigna, M. Zonno, J. C. Johannsen, C. Tournier-Colletta, L. Moreschini, I. Vobornik, F. Bondino, E. Magnano, H. Berger, A. Magrez, Ph. Bugnon, G. Autès, O. V. Yazyev, M. Grioni und F. Parmigiani, “Momentum and photon energy dependence of the circular dichroic photoemission in the bulk Rashba semiconductors  $\text{BiTeX}$  ( $X=\text{I,Br,Cl}$ )”, *Physical Review B* **89** (12) (März 2014)
- [Dav24] C. S. Davies, F. G. N. Fennema, A. Tsukamoto, I. Razdolski, A. V. Kimel und A. Kirilyuk, “Phononic switching of magnetization by the ultrafast Barnett effect”, *Nature* **628** (8008), 540–544 (Apr. 2024)
- [DD90] Supriyo Datta und Biswajit Das, “Electronic analog of the electro-optic modulator”, *Applied Physics Letters* **56** (7), 665–667 (Feb. 1990)
- [De 85] S. De Silvestri, J.G. Fujimoto, E.P. Ippen, Edward B. Gamble, Leah Ruby Williams und Keith A. Nelson, “Femtosecond time-resolved measurements of optic phonon dephasing by impulsive stimulated raman scat-

- tering in perylene crystal from 20 to 300 K”, *Chemical Physics Letters* **116** (2), 146–152 (1985)
- [Dem12] L. Demkó, G. A. H. Schober, V. Kocsis, M. S. Bahramy, H. Murakawa, J. S. Lee, I. Kézsmárki, R. Arita, N. Nagaosa und Y. Tokura, “Enhanced Infrared Magneto-Optical Response of the Nonmagnetic Semiconductor BiTeI Driven by Bulk Rashba Splitting”, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 167401 (16 Okt. 2012)
- [DHS03] A. Damascelli, Z. Hussain und Z.-X. Shen, “Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors”, *Reviews of Modern Physics* **75**, 473–541 (2003)
- [Ere12] S. V. Eremeev, I. A. Nechaev, Yu. M. Koroteev, P. M. Echenique und E. V. Chulkov, “Ideal Two-Dimensional Electron Systems with a Giant Rashba-Type Spin Splitting in Real Materials: Surfaces of Bismuth Tellurohalides”, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 246802 (24 Juni 2012)
- [Ere13] S V Eremeev, I P Rusinov, I A Nechaev und E V Chulkov, “Rashba split surface states in BiTeBr”, *New Journal of Physics* **15** (7), 075015 (Juli 2013)
- [Fau11] D. Fausti, R. I. Tobey, N. Dean, S. Kaiser, A. Dienst, M. C. Hoffmann, S. Pyon, T. Takayama, H. Takagi und A. Cavalleri, “Light-Induced Superconductivity in a Stripe-Ordered Cuprate”, *Science* **331** (6014), 189–191 (Jan. 2011)
- [Fie14] Sebastian Fiedler, Lydia El-Kareh, Sergey V Eremeev, Oleg E Tereshchenko, Christoph Seibel, Peter Lutz, Konstantin A Kokh, Evgueni V Chulkov, Tatyana V Kuznetsova, Vladimir I Grebennikov, Hendrik Bentmann, Matthias Bode und Friedrich Reinert, “Defect and structural imperfection effects on the electronic properties of BiTeI surfaces”, *New Journal of Physics* **16** (7), 075013 (Juli 2014)
- [Fie15] Sebastian Fiedler, Thomas Bathon, Sergey V. Eremeev, Oleg E. Tereshchenko, Konstantin A. Kokh, Evgueni V. Chulkov, Paolo Sessi, Hendrik Bentmann, Matthias Bode und Friedrich Reinert, “Termination-dependent surface properties in the giant-Rashba semiconductors BiteX (X=Cl, Br, I)”, *Physical Review B* **92** (23) (Dez. 2015)
- [Fis22] Peter Fischer, Gabriel Fitzky, Davide Bossini, Alfred Leitenstorfer und Ron Tenne, “Quantitative analysis of free-electron dynamics in InSb by

- terahertz shockwave spectroscopy”, *Physical Review B* **106** (20) (Nov. 2022)
- [Fis25] P. Fischer, J. Bär, M. Cimander, L. Feuerer, V. Wiechert, O. Tereshchenko und D. Bossini, “Microscopic mechanism of displacive excitation of coherent phonons in a bulk Rashba semiconductor”, *Phys. Rev. B* **111**, L081201 (8 Feb. 2025)
- [Fri07] D. M. Fritz, D. A. Reis, B. Adams, R. A. Akre, J. Arthur, C. Blome, P. H. Bucksbaum, A. L. Cavalieri, S. Engemann, S. Fahy, R. W. Falcone, P. H. Fuoss, K. J. Gaffney, M. J. George, J. Hajdu, M. P. Hertlein, P. B. Hillyard, M. Horn-von Hoegen, M. Kammler, J. Kaspar, R. Kienberger, P. Krejcik, S. H. Lee, A. M. Lindenberg, B. McFarland, D. Meyer, T. Montagne, E. Murray, A. J. Nelson, M. Nicoul, R. Pahl, J. Rudati, H. Schlarb, D. P. Siddons, K. Sokolowski-Tinten, Th. Tschentscher, D. von der Linde und J. B. Hastings, “Ultrafast Bond Softening in Bismuth: Mapping a Solid’s Interatomic Potential with X-rays”, *Science* **315** (5812), 633–636 (Feb. 2007)
- [Frö54] H. Fröhlich, “Electrons in lattice fields”, *Advances in Physics* **3** (11), 325–361 (1954)
- [Gar96] G. A. Garrett, T. F. Albrecht, J. F. Whitaker und R. Merlin, “Coherent THz Phonons Driven by Light Pulses and the Sb Problem: What is the Mechanism?”, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3661–3664 (17 Okt. 1996)
- [Gie13] Isabella Gierz, Jesse C. Petersen, Matteo Mitrano, Cephise Cacho, I. C. Edmond Turcu, Emma Springate, Alexander Stöhr, Axel Köhler, Ulrich Starke und Andrea Cavalleri, “Snapshots of non-equilibrium Dirac carrier distributions in graphene”, *Nature Materials* **12** (12), 1119–1124 (Okt. 2013)
- [Gio22] Flavio Giorgianni, Mattia Udina, Tommaso Cea, Eugenio Paris, Marco Caputo, Milan Radovic, Larissa Boie, Joe Sakai, Christof W. Schneider und Steven Lee Johnson, “Terahertz displacive excitation of a coherent Raman-active phonon in V2O3”, *Communications Physics* **5** (1) (Apr. 2022)
- [Has98] Muneaki Hase, Kohji Mizoguchi, Hiroshi Harima, Shin-ichi Nakashima und Kiyomi Sakai, “Dynamics of coherent phonons in bismuth generated by ultrashort laser pulses”, *Phys. Rev. B* **58**, 5448–5452 (9 Sep. 1998)

- [Has99] Muneaki Hase, Shin-ichi Nakashima, Kohji Mizoguchi, Hiroshi Harima und Kiyomi Sakai, “Ultrafast decay of coherent plasmon-phonon coupled modes in highly doped GaAs”, *Physical Review B* **60** (24), 16526 (1999)
- [Hei22] Alexander Heinrich, “Erzeugung, Formung und feldaufgelöste Analyse hochstintensiver Lichtimpulse im mittleren Infrarot mittels Femtosekunden- Scheibenverstärker und nichtlinearer Optik”, Diss., Konstanz: Universität Konstanz, 2022
- [HK10] M. Z. Hasan und C. L. Kane, “Colloquium: Topological insulators”, *Reviews of Modern Physics* **82** (4), 3045–3067 (Nov. 2010)
- [HL78] W. Hayes und R. Loudon, *Scattering of Light by Crystals*, New York: Wiley, 1978
- [Ide14] T. Ideue, J. G. Checkelsky, M. S. Bahramy, H. Murakawa, Y. Kaneko, N. Nagaosa und Y. Tokura, “Pressure variation of Rashba spin splitting toward topological transition in the polar semiconductor BiTeI”, *Phys. Rev. B* **90**, 161107 (16 Okt. 2014)
- [Ish11] K. Ishizaka, M. S. Bahramy, H. Murakawa, M. Sakano, T. Shimojima, T. Sonobe, K. Koizumi, S. Shin, H. Miyahara, A. Kimura, K. Miyamoto, T. Okuda, H. Namatame, M. Taniguchi, R. Arita, N. Nagaosa, K. Kobayashi, Y. Murakami, R. Kumai, Y. Kaneko, Y. Onose und Y. Tokura, “Giant Rashba-type spin splitting in bulk BiTeI”, *Nature Materials* **10** (7), 521–526 (Juli 2011)
- [Jna12] G. Jnawali, C. Klein, Th. Wagner, H. Hattab, P. Zahl, D. P. Acharya, P. Sutter, A. Lorke und M. Horn-von Hoegen, “Manipulation of Electronic Transport in the Bi(111) Surface State”, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 266804 (26 Juni 2012)
- [Jo22] Junhyeon Jo, Jung Hwa Kim, Choong H. Kim, Jaebyeong Lee, Daeseong Choe, Inseon Oh, Seunghyun Lee, Zonghoon Lee, Hosub Jin und Jung-Woo Yoo, “Defect-gradient-induced Rashba effect in van der Waals PtSe2 layers”, *Nature Communications* **13** (1) (Mai 2022)
- [Kan57] Evan O. Kane, “Band structure of indium antimonide”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1** (4), 249–261 (1957)
- [Ket21] Anna S. Ketterl, Beatrice Andres, Marco Polverigiani, Vladimir Voroshnin, Cornelius Gahl, Konstantin A. Kokh, Oleg E. Tereshchenko, Evgueni V. Chulkov, Alexander Shikin und Martin Weinelt, “Effect of Rash-

- ba splitting on ultrafast carrier dynamics in BiTeI”, *Phys. Rev. B* **103**, 085406 (8 Feb. 2021)
- [Kim12] K. W. Kim, A. Pashkin, H. Schäfer, M. Beyer, M. Porer, T. Wolf, C. Bernhard, J. Demsar, R. Huber und A. Leitenstorfer, “Ultrafast transient generation of spin-density-wave order in the normal state of BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> driven by coherent lattice vibrations”, *Nature Materials* **11** (6), 497–501 (Apr. 2012)
- [KM17] B. Keimer und J. E. Moore, “The physics of quantum materials”, *Nature Physics* **13** (11), 1045–1055 (Okt. 2017)
- [Koo20] Hyun Cheol Koo, Seong Been Kim, Hansung Kim, Tae-Eon Park, Jun Woo Choi, Kyoung-Whan Kim, Gyungchoon Go, Jung Hyun Oh, Dong-Kyu Lee, Eun-Sang Park, Ik-Sun Hong und Kyung-Jin Lee, “Rashba Effect in Functional Spintronic Devices”, *Advanced Materials* **32** (51) (Sep. 2020)
- [Kre16] J. Krempaský, S. Muff, F. Bisti, M. Fanciulli, H. Volfová, A. P. Weber, N. Pilet, P. Warnicke, H. Ebert, J. Braun, F. Bertran, V. V. Volobuev, J. Minár, G. Springholz, J. H. Dil und V. N. Strocov, “Entanglement and manipulation of the magnetic and spin–orbit order in multiferroic Rashba semiconductors”, *Nature Communications* **7** (1) (Okt. 2016)
- [KS13] Manabu Kanou und Takao Sasagawa, “Crystal growth and electronic properties of a 3D Rashba material, BiTeI, with adjusted carrier concentrations”, *Journal of Physics: Condensed Matter* **25** (13), 135801 (März 2013)
- [KTN13] Tobias Kampfrath, Koichiro Tanaka und Keith A. Nelson, “Resonant and nonresonant control over matter and light by intense terahertz transients”, *Nature Photonics* **7** (9), 680–690 (Aug. 2013)
- [Kut92] W Kutt, G C Cho, T Pfeifer und H Kurz, “Subpicosecond generation and decay of coherent phonons in III-V compounds”, *Semiconductor Science and Technology* **7** (3B), B77–B79 (März 1992)
- [Lan12] Gabriel Landolt, Sergey V. Eremeev, Yury M. Koroteev, Bartosz Slomski, Stefan Muff, Titus Neupert, Masaki Kobayashi, Vladimir N. Strocov, Thorsten Schmitt, Ziya S. Aliev, Mahammad B. Babanly, Imamaddin R. Amiraslanov, Evgueni V. Chulkov, Jürg Osterwalder und J. Hugo Dil,

- “Disentanglement of Surface and Bulk Rashba Spin Splittings in Non-centrosymmetric BiTeI”, *Physical Review Letters* **109** (11) (Sep. 2012)
- [Lee11] J. S. Lee, G. A. H. Schober, M. S. Bahramy, H. Murakawa, Y. Onose, R. Arita, N. Nagaosa und Y. Tokura, “Optical Response of Relativistic Electrons in the Polar BiTeI Semiconductor”, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 117401 (11 Sep. 2011)
- [Les16] E. Lesne, Yu Fu, S. Oyarzun, J. C. Rojas-Sánchez, D. C. Vaz, H. Naganuma, G. Sicoli, J.-P. Attané, M. Jamet, E. Jacquet, J.-M. George, A. Barthélémy, H. Jaffrès, A. Fert, M. Bibes und L. Vila, “Highly efficient and tunable spin-to-charge conversion through Rashba coupling at oxide interfaces”, *Nature Materials* **15** (12), 1261–1266 (Aug. 2016)
- [Lon24] Adrien Longa, Jean-Michel Parent, Benson Kwaku Frimpong, Dario Armano, Nicolas Gauthier, François Légaré, Fabio Boschini und Gaëtan Jargot, “Time-resolved ARPES with probe energy of 6.0 eV and tunable MIR pump at 250 kHz”, *Optics Express* **32** (17), 29549 (Aug. 2024)
- [Lou00] Rodney Loudon, *The quantum theory of light*, 3., reprint, Oxford [u.a.]: Oxford Univ. Press, 2000
- [Mae17] Sebastian Maehrlein, Alexander Paarmann, Martin Wolf und Tobias Kampfrath, “Terahertz Sum-Frequency Excitation of a Raman-Active Phonon”, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 127402 (12 Sep. 2017)
- [Mak14] A. A. Makhnev, L. V. Nomerovannaya, T. V. Kuznetsova, O. E. Tereshchenko und K. A. Kokh, “Optical properties of BiTeI semiconductor with a strong Rashba spin-orbit interaction”, *Optics and Spectroscopy* **117** (5), 764–768 (Nov. 2014)
- [Man15] Aurelien Manchon, Hyun Cheol Koo, Junsaku Nitta, Sergey M Frolov und Rembert A Duine, “New perspectives for Rashba spin-orbit coupling”, *Nature materials* **14** (9), 871–882 (2015)
- [Mau13] J. Mauchain, Y. Ohtsubo, M. Hajlaoui, E. Papalazarou, M. Marsi, A. Taleb-Ibrahimi, J. Faure, K. A. Kokh, O. E. Tereshchenko, S. V. Eremeev, E. V. Chulkov und L. Perfetti, “Circular Dichroism and Superdiffusive Transport at the Surface of BiTeI”, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 126603 (12 Sep. 2013)

- [Mer97] R. Merlin, “Generating coherent THz phonons with light pulses”, *Solid State Communications* **102** (2), Highlights in Condensed Matter Physics and Materials Science, 207–220 (1997)
- [Mic22] M. Michiardi, F. Boschini, H.-H. Kung, M. X. Na, S. K. Y. Dufresne, A. Currie, G. Levy, S. Zhdanovich, A. K. Mills, D. J. Jones, J. L. Mi, B. B. Iversen, Ph. Hofmann und A. Damascelli, “Optical manipulation of Rashba-split 2-dimensional electron gas”, *Nature Communications* **13** (1) (Juni 2022)
- [Mil15] Tristan L. Miller, Christopher L. Smallwood, Wentao Zhang, Hiroshi Eisaki, Joseph Orenstein und Alessandra Lanzara, “Photoinduced changes of the chemical potential in superconducting  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+d}$ ”, *Physical Review B* **92** (14) (Okt. 2015)
- [Mis01] O. V. Misochko, “Coherent phonons and their properties”, *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **92** (2), 246–259 (Feb. 2001)
- [Mor12] Emilia Morosan, Douglas Natelson, Andriy H. Nevidomskyy und Qimiao Si, “Strongly Correlated Materials”, *Advanced Materials* **24** (36), 4896–4923 (Aug. 2012)
- [Mur05] É. D. Murray, D. M. Fritz, J. K. Wahlstrand, S. Fahy und D. A. Reis, “Effect of lattice anharmonicity on high-amplitude phonon dynamics in photoexcited bismuth”, *Phys. Rev. B* **72**, 060301 (6 Aug. 2005)
- [Na20] M. X. Na, F. Boschini, A. K. Mills, M. Michiardi, R. P. Day, B. Zwartsenberg, G. Levy, S. Zhdanovich, A. F. Kemper, D. J. Jones und A. Damascelli, “Establishing nonthermal regimes in pump-probe electron relaxation dynamics”, *Physical Review B* **102** (18) (Nov. 2020)
- [Něm18] P. Němec, M. Fiebig, T. Kampfrath und A. V. Kimel, “Antiferromagnetic opto-spintronics”, *Nature Physics* **14** (3), 229–241 (März 2018)
- [Nit97] Junsaku Nitta, Tatsushi Akazaki, Hideaki Takayanagi und Takatomo Enoki, “Gate Control of Spin-Orbit Interaction in an Inverted  $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}/\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$  Heterostructure”, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1335–1338 (7 Feb. 1997)
- [Nov16] T. F. Nova, A. Cartella, A. Cantaluppi, M. Först, D. Bossini, R. V. Mikhaylovskiy, A. V. Kimel, R. Merlin und A. Cavalleri, “An effective magnetic field from optically driven phonons”, *Nature Physics* **13** (2), 132–136 (Okt. 2016)

- [Nov19] T. F. Nova, A. S. Disa, M. Fechner und A. Cavalleri, “Metastable ferroelectricity in optically strained SrTiO<sub>3</sub>”, *Science* **364** (6445), 1075–1079 (Juni 2019)
- [Qu24] J. Qu, E. F. Cuddy, X. Han, J. Liu, H. Li, Y.-J. Zeng, B. Moritz, T. P. Devereaux, P. S. Kirchmann, Z.-X. Shen und J. A. Sobota, “Screening of Polar Electron-Phonon Interactions near the Surface of the Rashba Semiconductor BiTeCl”, *Phys. Rev. Lett.* **133**, 106401 (10 Sep. 2024)
- [Ras15] E.I. Rashba, “Semiconductors with a loop of extrema”, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **201**, 4–5 (2015)
- [Rei18] J. Reimann, S. Schlauderer, C. P. Schmid, F. Langer, S. Baierl, K. A. Kokh, O. E. Tereshchenko, A. Kimura, C. Lange, J. Gdde, U. Hfer und R. Huber, “Subcycle observation of lightwave-driven Dirac currents in a topological surface band”, *Nature* **562** (7727), 396–400 (Sep. 2018)
- [Rin07] Matteo Rini, Ra’anan Tobey, Nicky Dean, Jiro Itatani, Yasuhide Tomioka, Yoshinori Tokura, Robert W. Schoenlein und Andrea Cavalleri, “Control of the electronic phase of a manganite by mode-selective vibrational excitation”, *Nature* **449** (7158), 72–74 (Sep. 2007)
- [Sak12] M. Sakano, J. Miyawaki, A. Chainani, Y. Takata, T. Sonobe, T. Shimojima, M. Oura, S. Shin, M. S. Bahramy, R. Arita, N. Nagaosa, H. Murakawa, Y. Kaneko, Y. Tokura und K. Ishizaka, “Three-dimensional bulk band dispersion in polar BiTeI with giant Rashba-type spin splitting”, *Physical Review B* **86** (8) (Aug. 2012)
- [Sak13] M. Sakano, M. S. Bahramy, A. Katayama, T. Shimojima, H. Murakawa, Y. Kaneko, W. Malaeb, S. Shin, K. Ono, H. Kumigashira, R. Arita, N. Nagaosa, H. Y. Hwang, Y. Tokura und K. Ishizaka, “Strongly Spin-Orbit Coupled Two-Dimensional Electron Gas Emerging near the Surface of Polar Semiconductors”, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 107204 (10 März 2013)
- [Sak22] S. Sakamoto, N. Gauthier, P. S. Kirchmann, J. A. Sobota und Z.-X. Shen, “Connection between coherent phonons and electron-phonon coupling in Sb (111)”, *Physical Review B* **105** (16) (Apr. 2022)
- [Sch24a] Christoph Schoenfeld, “Nichtlineare kohärente Spindynamik in einem Antiferromagnet induziert durch intensive und komprimierte Feldtransienten im mittleren Infrarot”, Diss., Konstanz: Universität Konstanz, 2024

- [Sch24b] Christoph Schoenfeld, Lennart Feuerer, Alexander-Cornelius Heinrich, Alfred Leitenstorfer und Davide Bossini, “Nonlinear Generation, Compression and Spatio-Temporal Analysis of sub-GV/cm-Class Femtosecond Mid-Infrared Transients”, *Laser And Photonics Reviews* **18** (7) (März 2024)
- [Sek21] Fumihiko Sekiguchi, Kohei Fujiwara, So Ito und Taishi Takenobu, “Hot-Phonon Bottleneck Effect in Metal Halide Perovskites Probed by Ultrafast Spectroscopy”, *Physical Review Letters* **126** (7), 077401 (2021)
- [SHS21] J. A. Sobota, Y. He und Z.-X. Shen, “Angle-resolved photoemission studies of quantum materials”, *Reviews of Modern Physics* **93**, 025006 (2021)
- [Sk112] I. Yu. Sklyadneva, R. Heid, K.-P. Bohnen, V. Chis, V. A. Volodin, K. A. Kokh, O. E. Tereshchenko, P. M. Echenique und E. V. Chulkov, “Lattice dynamics of bismuth tellurohalides”, *Phys. Rev. B* **86**, 094302 (9 Sep. 2012)
- [Sob14] J. A. Sobota, S.-L. Yang, D. Leuenberger, A. F. Kemper, J. G. Analytis, I. R. Fisher, P. S. Kirchmann, T. P. Devereaux und Z.-X. Shen, “Distinguishing Bulk and Surface Electron-Phonon Coupling in the Topological Insulator  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  Using Time-Resolved Photoemission Spectroscopy”, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 157401 (15 Okt. 2014)
- [TKN17] Yoshinori Tokura, Masashi Kawasaki und Naoto Nagaosa, “Emergent functions of quantum materials”, *Nature Physics* **13** (11), 1056–1068 (Sep. 2017)
- [Wan21] Chao Wang, Peng Chen, Xuedong Yu, Zhe Zhang und Yihong Wu, “Hot-Carrier Cooling in High-Quality Graphene on Hexagonal Boron Nitride”, *ACS Nano* **15** (4), 6776–6784 (2021)
- [YC05] Peter Yu und Manuel Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, 3rd ed., Berlin Heidelberg New York: Springer, 2005
- [Yee02] KJ Yee, KG Lee, E Oh, DS Kim und YS Lim, “Coherent optical phonon oscillations in bulk GaN excited by far below the band gap photons”, *Physical review letters* **88** (10), 105501 (2002)
- [Zaw74] W. Zawadzki, “Electron transport phenomena in small-gap semiconductors”, *Advances in Physics* **23** (3), 435–522 (Mai 1974)

- [Zei92] H. J. Zeiger, J. Vidal, T. K. Cheng, E. P. Ippen, G. Dresselhaus und M. S. Dresselhaus, “Theory for displacive excitation of coherent phonons”, *Phys. Rev. B* **45**, 768–778 (2 Jan. 1992)

# Publikationsliste

## Veröffentlichungen in referierten Fachzeitschriften

Diese Auflistung umfasst alle Publikationen, die im Rahmen dieser Forschungsarbeit entstanden sind.

- **P. Fischer**, G. Fitzky, D. Bossini, A. Leitenstorfer, and R. Tenne, “Quantitative analysis of free-electron dynamics in InSb by terahertz shockwave spectroscopy,” *Phys. Rev. B*, **106**, 205201 (2022)
- **P. Fischer**, J. Bär, M. Cimander, L. Feuerer, V. Wiechert, O. Tereshchenko, and D. Bossini, “Microscopic mechanism of dispersive excitation of coherent phonons in a bulk Rashba semiconductor,” *Phys. Rev. B*, **111**, L081201 (2025).
- T. W. J. Metzger, **P. Fischer**, T. Kikkawa, E. Saitoh, A. V. Kimel, and D. Bossini “Separating terahertz spin and charge contributions from ultrathin antiferromagnetic heterostructures,” *Phys. Rev. Lett.* - **Accepted** 25 June, 2025

## Konferenzbeiträge in Form von Vorträgen und Postern

2025 Vortrag: *Ultrafast Dynamics and Ultrafast Bandgap Photonics XIII Crete Symposium*, Kreta, Griechenland.

2024 Vortrag: *DPG-Frühjahrstagung*, Sektion Halbleiterphysik, Berlin, Deutschland.

2023 Posterpräsentation: *IEEE Magnetics Society Summer School*, Bari, Italien.

2022 Vortrag: *DPG-Frühjahrstagung*, Sektion Halbleiterphysik, Regensburg, Deutschland.

2022 Posterpräsentation: *4th International School on Magnonics*, Porto, Portugal.

# Danksagung

Abschließend möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während meiner Promotion unterstützt haben. Mein besonderer Dank gilt:

- **Dr. Davide Bossini** für die Aufnahme als Doktorand in seine Arbeitsgruppe, für die exzellente Betreuung sowie für die zahlreichen Konferenzen und Forschungsaufenthalte, die mich in die Niederlande, nach Italien, Portugal und Griechenland sowie bis nach Kanada geführt haben.
- **Prof. Dr. Martina Müller** für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens und ihre Mitwirkung in der mündlichen Prüfungskommission.
- **Prof. Dr. Wolfgang Belzig** für die freundliche Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.
- **Prof. Dr. Alfred Leitenstorfer** für die Gelegenheit, an seinem Lehrstuhl in einem exzellenten wissenschaftlichen und technischen Umfeld promovieren zu dürfen, sowie für die Möglichkeit, in seinen Lehrveranstaltungen Verantwortung übernehmen zu können.
- **Dr. Ron Tenne** für sein großes Engagement im kHz-Labor, ohne das meine erste Veröffentlichung als Erstautor in einem wissenschaftlichen Fachjournal nicht möglich gewesen wäre.
- **Dr. Gabriel Fitzky** für die großartige und freundschaftliche Einarbeitungszeit im kHz-Labor sowie die Betreuung während meiner Masterarbeit.
- **Timo Krieg** für sein hohes Engagement während seiner Masterarbeit im kHz-Labor, das zentral für den Aufbau des neuen Faserlasersystems war.
- **Christian Beschle** und **Stefan Eggert** für ihre technische Unterstützung bei mechanischen und elektrotechnischen Fragestellungen.
- **Katja Schuler** für die stets zuverlässige und unkomplizierte Abwicklung administrativer Belange.

- 
- **Elias Hills, Julian Bär** und **Moritz Cimander** für das Korrekturlesen meiner Dissertation.
  - Dank gilt auch der **AFF-Förderung** der Universität Konstanz und dem **Erasmus+** für die finanzielle Unterstützung der Forschungsaufenthalte.
  - Meinen Eltern **Susanne Brenke** und **Hansjürgen Fischer** für ihre jahrelange und bedingungslose Unterstützung während meiner gesamten akademischen Laufbahn.

### 3. Fachbereich Physik

#### Eidesstattliche Versicherung gem. § 6 der Promotionsordnung der Universität Konstanz (Anlage 1 Promotionsordnung)

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema

Kohärente Phononik in einem Rashba-Halbleiter

handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.

2.  Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.
- Falls ich textgenerierende KI-Tools als Hilfsmittel verwendet habe, ist mir bewusst, dass ich allein für die inhaltliche Richtigkeit von KI generierten Textpassagen und die Kennzeichnung von Formulierungen und Ideen anderer Personen gemäß den Grundsätzen der guten wissenschaftlichen Praxis verantwortlich bin.
3.  Die Arbeit oder Teile davon habe ich wie folgt/bislang nicht<sup>1</sup> an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.

Titel der Arbeit:

Hochschule und Jahr:

Art der Prüfungs- oder Qualifikationsleistung:

4.  Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.
5.  Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.

Konstanz, den 19.12.25



Ort und Datum

(Unterschrift)

<sup>1</sup> Nicht Zutreffendes streichen. Bei Bejahung sind anzugeben: der Titel der andernorts vorgelegten Arbeit, die Hochschule, das Jahr der Vorlage und die Art der Prüfungs- oder Qualifikationsleistung