

SPEKTRALE VERBREITERUNG VON TERAHERTZ-PULSEN
MITTELS EINES SCHOTTKYKONTAKT-WELLENLEITERS

DISSERTATION ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES
DER NATURWISSENSCHAFTEN
(DR. RER. NAT.)

DEM FACHBEREICH PHYSIK
DER PHILIPPS-UNIVERSITÄT MARBURG



VORGELEGT VON

Ajanthkrishna Velauthapillai

AUS JAFFNA

MARBURG (LAHN), 2017

AJANTHKRISHNA VELAUTHAPILLAI

SPEKTRALE VERBREITERUNG VON
TERAHERTZ-PULSEN MITTELS EINES
SCHOTTKYKONTAKT-WELLENLEITERS

VOM FACHBEREICH PHYSIK DER PHILIPPS-UNIVERSITÄT ALS
DISSERTATION ANGENOMMEN AM 19.04.2017
ERSTGUTACHTER: **Prof. Dr. Martin Koch**
ZWEITGUTACHTER: **PD. Dr. Jens GÜdde**
TAG DER MÜNDLICHEN PRÜFUNG: 05.05.2017
HOCHSCHULKENNZIFFER: **1180**

Meinem *Vater* († 07. Oktober 2013)

ABSTRACT

Spectroscopic techniques have become ever more important in the field of research and development. Especially THz time-domain spectroscopy is an emerging field with versatile applications allowing for the characterization of the optical and dielectric properties of materials. However, the bandwidth of THz emitters are typically in the range of only a few THz and are limited by exterior factors as the used laser system or the techniques available for the emission and detection of THz radiation.

The most common emitter and detector schemes use photoconductive antennas to emit and detect THz radiation. Indeed, the bandwidth of a THz antenna is limited by the design and the used material. Yet, to get the most insight into physical properties it is preferable to have a broad THz spectrum. However, the broader the desired spectrum the more complicated the setup gets.

It is shown in this thesis that this limitation can be compensated through a new Schottky waveguide approach. As this tool works independently of the used laser system or emitter, it can therefore be implemented in almost every setup to gain broader THz frequencies. The first part of the dissertation discusses the physics behind the Schottky contact waveguide by applying a phenomenological model to explain the functionality of the device.

The underlying principle of the broadening effect corresponds to the rectifying properties of the Schottky contact inside the waveguide. Unambiguous attribution of the spectral extension of waveguide-propagating pulsed radiation is given in a study of a GaAs-gold-based Schottky contact with n-doped intersection and a test sample only consisting of intrinsic and highly doped semiconductor material. On the high frequency edge of the spectrum a signal increase of more than two orders of magnitude could only be observed on samples with rectifying junctions.

Not all observed effects could be explained in this work e.g. the shift of the zero-crossing of the gold sample at high electrical fields still remains unsolved. The proposed Schottky contact waveguide approach is scalable and we expect, that by tailoring waveguides with specific properties, this technique to become employable in a wide range of applications where a broad spectrum is needed. This work can be considered as the first step towards THz-whitelight generation independently of the used lasersystem.

The thesis contains a second part on experiments which I carried out during a research stay in the group of Prof. Tony Heinz at Columbia University in the City of New York from 2013 to 2014. Again

the light-matter interaction of thin material layers is studied. Yet, this work is only loosely linked to the main part of the thesis.

Since graphene has been established as an excellent basis for fundamental research and applications, researchers all over the world have been intensively exploring other layered materials that form stable and atomically thin two-dimensional (2D) layers. These 2D materials, such as semiconducting transition metal dichalcogenide monolayers (e.g. MoS_2 , WS_2) or insulating hexagonal boron nitride (h-BN) exhibit very different electronic and optical properties from graphene, while sharing its mechanical robustness and integrity.

The focus of the second part of the thesis lies on the light matter coupling of nanosheets of organic inorganic perovskite crystals (OIPC). The OIPCs crystals with thickness down to that of a single unit cell (2.4 nm) were prepared by mechanical exfoliation. These materials differ from other known 2D van-der-Waal layers in being hybrid: Organic compound intrinsically bound into a layered inorganic crystal.

To study the electronic and excitonic behaviour of OIPCs we have carried out optical spectroscopy measurements. The most remarkable feature is the extremely strong absorption (25 %) at room temperature at the excitonic transition with a spectral width of about 100 meV. Taking into account the reduction of the effective electric field at the surface of the dielectric substrate we estimate the intrinsic absorption, which we would measure for a suspended layer, to be even higher, i.e. about 37 %.

The strong decrease of the layer thickness leads to a significant increase of the exciton binding energy up to 490 meV due to the change in the dielectric environment. The influence of the interface between the substrate and the OIPC modifies the structure of the material. For example an always present structural phase transition in thick OIPCs which normally occurs slightly below room temperature is suppressed in about half of the measured samples. Our suggestion is that the intimate contact between ultrathin layers and substrate inhibits the expected phase transition.

The unique properties of the OIPC-nanosheets make these materials attractive for investigating novel optical and transport physics as well as studying their surface and interface properties.

VERÖFFENTLICHUNGEN UND PATENTE

Im Rahmen meiner Dissertation sind folgende Publikationen entstanden:

VERÖFFENTLICHUNGEN

- Roman JB Dietz, Björn Globisch, Marina Gerhard, Ajanthkrishna Velauthapillai, Dennis Stanze, Helmut Roehle, Martin Koch, Thorsten Göbel and Martin Schell **64 μ W pulsed terahertz emission from growth optimized InGaAs/InAlAs heterostructures with separated photoconductive and trapping regions.** – *Applied Physics Letters*, 2013, 103(6), 061103
- Alexey Chernikov, Arend M van der Zande, Heather M Hill, Albert F Rigosi, Ajanth Velauthapillai, James Hone, Tony F Heinz **Electrical Tuning of Exciton Binding Energies in Monolayer WS₂.** – *Physical review letters*, 2015, 115(12), 126802
- Omer Yaffe, Alexey Chernikov, Zachariah M Norman, Yu Zhong, Ajanthkrishna Velauthapillai, Arend van der Zande, Jonathan S Owen and Tony F Heinz **Excitons in ultrathin organic-inorganic perovskite crystals.** – *Physical Review B*, 2015, 92(4), 045414
- RJB Dietz, A Brahm, A Velauthapillai, A Wilms, C Lammers, B Globisch, M Koch, G Notni, A Tünnermann, T Göbel and others **Low temperature grown photoconductive antennas for pulsed 1060 nm excitation: Influence of excess energy on the electron relaxation.** – *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 2015, 36(1), 60-71

EINREICHUNG BEVORSTEHEND

- A Velauthapillai, O. Schepp, C. Lammers, A. Rahimi-Iman, A. Klöß, W. Stolz and M. Koch **Towards whitelight generation in a Schottky contact waveguide.** – *in preparation*, 2017,

PATENT

- A Velauthapillai und M. Koch **Verfahren zur Verbreiterung des Frequenzspektrums einer elektromagnetischen Welle und Bauelement zu seiner Realisierung.** – *Anmeldung 2015*, EP 151 68530.2 - 1504,

DANKSAGUNG

Die wichtigsten Seiten einer jeden Dissertation sind jene, welche voller Dankbarkeit geschrieben wurden. Der Dankbarkeit, welche all zu häufig vergessen wird in einem turbulenten und teils konkurrierenden Umfeld der Forschung. Keine Dissertation ist einzig das Werk einer Person, es ist vielmehr eine Komposition gestaltet von akademischen Wegbegleitern, Kommilitonen, Studenten und Professoren, von technischen und nicht-wissenschaftlichen Kollegen von Freunden und insbesondere der eigenen Familie. An dieser Stelle möchte ich meinen besonderen Dank nachstehenden Personen entgegen bringen:

- Zuallererst danke ich meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Martin Koch, dass ich überhaupt die Möglichkeit zur Promotion bekommen habe, für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe, die Betreuung dieser Arbeit und die Hilfe während der gesamten Promotionszeit. Ohne Ihre Hilfe und Rat wäre diese Arbeit nie beendet worden.
- Prof. Dr. Tony Heinz, für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe während des Forschungsaufenthalts an der Columbia University
- Dr. Alexej Chernikov für die gute Betreuung, die unzähligen Stunden im Labor, die zahlreichen Gespräche sowohl wissenschaftlich als auch persönlich, die Hilfe bei der Auswertung und so vieles mehr!
- Dr. Arash Rahimi-Imam für die Hilfe bei der Verschriftlichung der Arbeit, das Korrekturlesen und die moralische Unterstützung während der letzten Jahre
- Prof. Dr. Peter Thomas für den Vorsitz der Prüfungskommission
- PD. Dr. Jens Güdde für die hilfsbereite und wissenschaftliche Betreuung als Zweitgutachter
- Prof. Dr. Michael Gottfried für die Teilnahme im Prüfungskomitee
- Dr. Wolfgang Stolz für die Bereitstellung der Proben
- Meinen Studenten, Jonas Quante, Oliver Schepp und Matthias Hünecke

- Meinen langjährigen Wegbegleitern Phillip Springer, Norman Born, Michael Drexler, Sebastian Thussing, Christian Lammers, Marina Gerhard, Sina Lippert, Markus Stein, Philipp Richter, Riccardo Scott, Ralf Gente, Roman Dietz, Gunter Urbasch, Stefan Sommer und der ganzen AG von Prof. Koch für die wissenschaftlichen Diskussionen, die Hilfe im Labor, das angenehme Arbeitsklima und die sehr angenehme und schöne Zeit in Marburg. Danke!
- Rüdiger Rink für die Hilfe in allen Lebenslagen, egal ob das Fahrrad repariert oder das Spektrometer neu gehalten werden musste, auf dich konnte man sich verlassen!
- Den elektronischen und feinmechanischen Werkstätten für die kompetente und schnelle Fertigung von Teilen auf Zuruf.
- Anne Ehlers und Maya Strobel für die Hilfe bei zahllosen Anträgen und unzähligen administrativen Hürden.
- Meinen Freunden und Mitbewohnern im Schloss, Miri, Guidon, Patti, Judith, Thomas, Larri, Annika, Tobi, Steffi, Phillip und Philipp.
- Der Friedrich-Ebert-Stiftung für die finanzielle Unterstützung während meiner Promotion.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinem Vater, der stets an mich geglaubt und mich motiviert hat, den akademischen Pfad einzuschlagen. Leider bist du nicht mehr da, um die Fertigstellung mitzuerleben. Meiner Mutter und meinem Bruder danke ich von ganzen Herzen, ohne euch hätte ich das nicht geschafft!

Meine Tochter Mathilda Rubina: Du bist das Beste was mir je widerfahren ist!

Tief verbunden und dankbar bin ich meiner Frau Tabea für ihre unglaublich hilfreiche Unterstützung und ihr Verständnis bei der Anfertigung dieser Doktorarbeit. Ohne deine Geduld und liebevolles Verständnis in dieser beschwerlichen Zeit hätte ich einen solchen Arbeitsumfang niemals bewältigen können. Danke, dass du die schwierige und stressige Zeit mit mir durchgestanden hast. Ich liebe dich!

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
I	SCHOTTKYKONTAKT WELLENLEITER	5
2	GRUNDLAGEN	7
2.1	Kontakte	7
2.2	Metall-Halbleiter-Kontakt	8
2.2.1	n-Halbleiter mit Metall ($\phi_m > \phi_s$)	10
2.2.2	p-Halbleiter mit Metall ($\phi_m < \phi_s$)	15
2.2.3	Kennlinie Schottky-Kontakt	17
2.3	THz-Strahlung	20
2.3.1	Erzeugung von THz-Pulsen	20
2.3.2	Detektion von THz-Strahlung	23
2.4	THz-Zeitbereichsspektroskopie	27
2.5	Schottky-Kontakt-Wellenleiter	28
2.5.1	Metallschicht	33
2.6	Modell des Schottkykontakt Wellenleiters	33
3	EXPERIMENTELLES	35
3.1	THz-Zeitbereichsspektrometer	35
3.2	Antennen und Lasersysteme	36
3.3	Golay-Zelle	37
3.4	Proben	37
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	41
4.1	Kennlinien	41
4.2	Propagation von THz-Pulsen in Luft und Wellenleiter	43
4.3	Leistung und Feldstärke	46
4.4	Ergebnisse bei niedrigen THz-Feldern	48
4.4.1	Testprobe	49
4.4.2	Goldprobe	50
4.4.3	Schottky-Probe	51
4.5	Niederfrequente Dämpfung	53
4.6	Auswertung anhand der Kennlinie für höhere Frequenzen	55
4.7	Ergebnisse bei hohen THz-Feldern	58
4.7.1	Testprobe	58
4.7.2	Goldprobe	58
4.7.3	Schottkyprobe	61
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	63
II	ORGANISCH-ANORGANISCHE PEROWSKIT KRISTALLE	65
6	GRUNDLAGEN	67
6.1	Licht-Materie Wechselwirkung	67

6.2	Photolumineszenz	69
6.3	Exzitonen	70
6.4	Organisch-Anorganische Perowskite	72
6.4.1	Bandstruktur von 2D OIPC-NS	75
7	EXPERIMENTELLES	79
7.1	Experimenteller Aufbau	79
7.2	Probe	80
8	ERGEBNISSE	85
8.1	Absorption und Emission	85
8.2	Exziton Rydbergserie und Bindungsenergie	90
8.3	Phasenübergänge	96
9	ZUSAMMENFASSUNG	101
	LITERATURVERZEICHNIS	103

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1	Auswahl an unterschiedlichen Kontakten, bestehend aus einem Halbleiter und einem anderen Material. 7
Abbildung 2	Schematische Darstellung der Energiebänder für Metall und n-dotierten Halbleiter ($\phi_m > \phi_s$). 8
Abbildung 3	Schematische Darstellung der Energiebänder von Metall und n-Halbleiter bei Kontakt. Die Austrittsarbeit des Metalls ist grösser als die des Halbleiters ($\phi_m > \phi_s$). 11
Abbildung 4	Ladungsverteilung am Metall-Halbleiter Übergang 12
Abbildung 5	Energiebanddiagramm bei Sperrpolung 14
Abbildung 6	Energiebanddiagramm bei Flusspolung 14
Abbildung 7	Energiebanddiagramm für separierten p-Halbleiter und einem Metall 15
Abbildung 8	Energiebanddiagramm für p-Halbleiter mit Metallkontakt 16
Abbildung 9	Energiebanddiagramm für p-Halbleiter mit Metallkontakt in Sperrpolung 17
Abbildung 10	Energiebanddiagramm für p-Halbleiter mit Metallkontakt in Flusspolung 18
Abbildung 11	Schematische Darstellung einer Kennlinie eines Schottkykontaktes mit den Bereichen a) Flussrichtung, b) Sperrrichtung, c) Sättigungs- und d) Durchbruchbereich. 19
Abbildung 12	Schematische Darstellung des zeitlichen Zusammenhangs zwischen Photostrom I_{ph} und dem dadurch induzierten THz-Feld E_{THz} 21
Abbildung 13	Aufbau und Funktionsprinzip der verwendeten photoleitenden THz-Antenne. 22
Abbildung 14	Elektro-Optisches Abrastern 23
Abbildung 15	Funktionsprinzip einer Golay-Zelle 26
Abbildung 16	Nähere Betrachtung einer Grenzfläche 28
Abbildung 17	Schematische Darstellung des Schottky-Kontakt Wellenleiters 29
Abbildung 18	Schematische Darstellung der einzelnen Bereiche des elektrischen Feldes eines THz-Pulses und deren Auswirkung auf die Energiebänder am Schottky-Kontakt. 30

- Abbildung 19 Kennlinie eines Schottkykontakts mit dem dazugehörigen THz-Puls 31
- Abbildung 20 Schematische Darstellung des Mechanismus eines Schottky-Kontakt Wellenleiters: Das elektrische Feld des THz-Pulses (rot) induziert im Material einen zeitlich veränderlichen Strom (grün), welcher durch die Gleichrichtung am Schottkykontakt vorwiegend nur positive Ströme liefert. Der zeitlich veränderliche Strom strahlt wiederum ein neues elektrisches Feld ab (blau), welches zeitlich kürzer ist. 31
- Abbildung 21 Frequenzverbreiterung an einem Schottky-Kontakt Wellenleiter 32
- Abbildung 22 Modellierung der Frequenzverbreiterung 34
- Abbildung 23 THz-Zeitbereichsspektrometer 36
- Abbildung 24 Schematische Darstellung des Konzepts der Einkoppelung einer THz-Welle in den Wellenleiter und die Darstellung der verwendeten Proben. 38
- Abbildung 25 Kennlinien der einzelnen Proben. 42
- Abbildung 26 Darstellung der gesamten Kennlinien in Durchlassbereich und vergrößert im Sperrbereich 43
- Abbildung 27 Darstellung eines THz-Pulses nach der Propagation durch Luft und das dazugehörige Frequenzspektrum. 44
- Abbildung 28 THz-Pulse durch Luft und durch die Referenzprobe (Wellenleiter). 46
- Abbildung 29 Frequenzspektrum der Referenzprobe. 47
- Abbildung 30 THz-Strahlprofil aufgenommen mit einer THz-Kamera der Firma INO. 48
- Abbildung 31 THz-Feldstärke und Pulsenergie bei verschiedenen Antennenspannungen. 49
- Abbildung 32 Gemessene Transferfunktionen der Testprobe bei verschiedenen THz-Feldstärken. 50
- Abbildung 33 Transferfunktionen der Goldprobe bei verschiedenen THz Feldstärken. 51
- Abbildung 34 Frequenzverbreitertes Signal eines Schottky-Kontakt Wellenleiters. 52
- Abbildung 35 Berechnete Verteilung des THz-Feldes für verschiedene Moden (TE₀ und TE₂) entlang des Wellenleiters für zwei Fälle. 53
- Abbildung 36 Moden-Verteilung für a) Referenzprobe und b) Testprobe. 54
- Abbildung 37 Grundmode und berechnete größte geführte Mode in der Testprobe für a) 300 GHz und b) 1,5 THz. 55

- Abbildung 38 Gemessene Kennlinie der drei Proben. 56
- Abbildung 39 Feldabhängige Transferfunktionen der n-GaAs Probe. 59
- Abbildung 40 Feldabhängige Transferfunktionen der Goldprobe 59
- Abbildung 41 Gegenüberstellung der Goldprobe bei unterschiedlichen THz-Feldstärken. 60
- Abbildung 42 Feldabhängige Transferfunktionen der Schottky-Probe. 61
- Abbildung 43 a) Schematischer Verlauf der dielektrischen Funktion nach dem Oszillatormodell. b) Simplifizierte Darstellung der dielektrischen Funktion eines polaren Kristalls über einem breitem Intervall des elektromagnetische Spektrums. 68
- Abbildung 44 Schematische Darstellung der Photolumineszenz im Halbleiter. 69
- Abbildung 45 Schematische Darstellungen von: a) den exzitonischen Energieniveaus im Halbleiter im zwei-Teilchen Bild und b) freien Elektronen, Mott-Wannier Exzitonen, und den stark gebunden, Frenkel Exzitonen. Durch die Bindungsenergie der Exzitonen liegen die exzitonischen Zustände etwas unterhalb der Paar-anregungen ohne Wechselwirkung. E_b ist die Bindungsenergie des Exzitons. 70
- Abbildung 46 Schematische Darstellung der berechneten linearen Absorption eines direkten Halbleiters im 3D- und 2D-Fall. 72
- Abbildung 47 Grundstruktur von Perowskiten. 73
- Abbildung 48 Schematische Darstellung von 2d-Perowskiten. 74
- Abbildung 49 Schematische Darstellung der elektronischen Bandstruktur von 2-dimensionalen OIPC-NS [77]. 75
- Abbildung 50 PL-Spektrum von $(C_4H_9-NH_3)_2MI_4$ Perowskiten mit Metallen aus der Gruppe IV (Ge, Sn und Pb). b) Raumtemperatur Absorptionsspektren von $(C_4H_9-NH_3)_2PbX_4$ Perowskiten mit unterschiedlichen Halogeniden (X = Cl, Br und I). 76
- Abbildung 51 Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus. 79

- Abbildung 52 a) Schematische Darstellung von drei verschiedenen $(C_4H_9NH_3)_2(CH_3NH_3)_{m-1}Pb_mI_{3m+1}$ Perowskiten für $m = 1, 2, 3$. Die gestrichelte Linie stellt die van-der-Waals Grenzfläche dar. b) Foto der synthetisierten Kristalle, c) Photolumineszenz Spektren der OIPC-NSs. 81
- Abbildung 53 a) Typische Mikroskopaufnahme von exfolierten $(C_4H_9NH_3)_2PbI_4$ Schichten auf einem SiO_2/Si Substrat. b) Vergrößerte Darstellung der gestrichelten Fläche in a). c) Topografische AFM Aufnahme des rechteckigen Bereichs aus b) mit dem Höhenprofil entlang der Kante. 82
- Abbildung 54 Abgebildet sind optische Messungen der Transmission (blau) und Reflektion (grau) an einem NS bei Raumtemperatur. Die jeweils errechnete Absorption ist (auch nachfolgend) rot dargestellt. 86
- Abbildung 55 a) Optische Absorptions- und Photolumineszenzspektren von $(C_4H_9NH_3)_2PbI_4$ OIPC NS bei Raumtemperatur (300 K) und b) bei 5K. Der Beitrag der beiden Phasen zum Spektrum ist mit (I) und (II) gekennzeichnet. 87
- Abbildung 57 Integrierte Fläche S der excitonischen Resonanz im Asorptionsspektrum 89
- Abbildung 58 a), b) Erste Ableitung des Reflektionsspektrums von zwei unterschiedlichen OIPC NS Proben bei 5K. c) Tieftemperatur Relektionsspektrum eines Volumen Kristalls. 91
- Abbildung 59 Aufgetragen ist die energetische Lage der angeregten Exziton Übergänge, relativ zum 1s Übergang, gegen die Hauptquantenzahl. 93
- Abbildung 60 Effektive dielektrische Abschirmung (ϵ_n) gegen die Hauptquantenzahl n für die gemessenen excitonischen Übergänge von OIPC-NS und OIPC-Volumenmaterial. 94
- Abbildung 61 Exemplarische Reflexionsspektren eines OIPC-NS a) und eines OIPC-Volumenkristall b) bei unterschiedlichen Temperaturen. 96
- Abbildung 62 a) Reflexionsspektren zweier verschiedener OIPC-NSs bei $T = 5$ K. b) Der korrespondierende Verlauf der Energie des 1s-Exzitons in Abhängigkeit der Temperatur, sowohl durch Reflexionsspektren als auch durch Photolumineszenzmessungen ermittelt. 97

Abbildung 63 a) Reflexions- und b) Transmissionspektren von
drei unterschiedlichen Proben: A₁, B₁, C₁. 98

„Daß ich erkenne, was die Welt Im Innersten zusammenhält,...“

fragt nicht nur Faust im gleichnamigen Meisterwerk von Goethe, sondern ist auch heute noch eine der zentralen Fragen der modernen Physik. Wie ist Materie aufgebaut? Welche Wechselwirkungen liegen vor? Was ist die Zusammensetzung oder die chemische Struktur? Um all diese Fragen zu beantworten, entwickelten Wissenschaftler im Laufe der Jahrhunderte eine Vielzahl von Methoden. Eine der am meisten eingesetzten ist die Spektroskopie. Eine einfache und naive Beschreibung von Spektroskopie könnte lauten:

Entschlüsselung von Materialeigenschaften mit Hilfe von Licht.

Abhängig von der Frequenz und der verwendeten Methode können unterschiedliche Informationen aus einer Probe gewonnen werden. Im infraroten Wellenlängenbereich können mit Hilfe von Raman-Spektroskopie die Phononen-Moden untersucht werden [13], Röntgenspektroskopie enthüllt die innere Struktur von Kristallen [107], Radiowellen werden in der Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) [57] verwendet, um die elektronische Umgebung und die Wechselwirkung einzelner Atome zu untersuchen. Die THz-Spektroskopie kann mittels charakteristischer Absorptions- und Emissionsspektren Moleküle identifizieren [115].

Bei all diesen Methoden ist eine genaue Kontrolle über die Beschaffenheit des verwendeten Lichts essentiell. Die drei wichtigsten Parameter, gerade in der IR-Spektroskopie, sind: hohe spektrale Auflösung, hohe Sensitivität und ein großer zugänglicher Spektralbereich.

Im Rahmen des ersten Teils dieser Dissertation wird ein neuartiges Verfahren vorgestellt, welches verwendet werden kann, um den nutzbaren Spektralbereich bei spektroskopischen Messungen zu erweitern. Zur Verifikation wird die THz-Zeitbereichsspektroskopie verwendet und anhand dieser der Mechanismus erläutert. Denn gerade dort ist der technologische Aufwand, um ein breiteres Spektrum zu erreichen, enorm [47].

Der THz-Frequenzbereich wurde erst spät erschlossen, da lange Zeit effiziente Erzeugungs- und Detektionsmechanismen gefehlt haben, um diesen Frequenzbereich zwischen Mikrowellen und infrarotem Licht zu erreichen. THz-Frequenzen sind zu hoch, um diese mit reinen elektronischen Methoden, üblicherweise bewegte Ladungsträger innerhalb eines Bandes, zu erreichen, aber auch zu niedrig, um diese direkt optisch, durch atomare oder interband Übergänge in Festkörpern, zu erzeugen.

Erst 1975 entwickelte D.H Auston eine optoelektronische Methode, um THz-Strahlung leicht zu erzeugen und zu detektieren [4] und ebnete damit den Weg für die moderne THz-Spektroskopie [58, 72, 35]. Im Rahmen dieser Dissertation wird eine neue Möglichkeit vorgestellt, um ein THz-Spektrum zu erweitern unabhängig von der Art und Weise der Erzeugung und Detektion der THz-Strahlung.

In dieser Arbeit soll durch die Verwendung eines gleichrichtenden Schottkykontakts in Wellenleitergeometrie ein Halbleiterbauelement entwickelt werden, welches nachträglich in ein bestehendes Spektrometer eingesetzt werden kann und ein bestehendes Frequenzspektrum erweitern kann. Dadurch sollen experimentell höhere Frequenzen für die spektroskopische Auswertung zugänglich werden, welche bisher ein zu schlechtes Signal-zu-Rausch Verhältnis haben.

*organisch-
anorganische
Perowskit Kristalle*

Die Dissertation enthält einen zweiten Teil, welcher im Rahmen eines Forschungsaufenthalts in der Gruppe von Prof. Tony Heinz im Zeitraum von 2013 bis 2014 an der Columbia Universität in New York entstanden ist. Auch dieser Teil beschäftigt sich mit der Wechselwirkung von Licht mit dünnen Schichten und behandelt dabei eines der zentralen Ziele der experimentellen Halbleiterphysik: das Verständnis der optischen und elektronischen Eigenschaften neuartiger Halbleitermaterialien. Im Fokus der Untersuchungen steht dabei ein neuartiger niedrigdimensionaler Halbleiter: organisch-anorganischer Perowskit Kristall.

Niedrigdimensionale Halbleiter weisen ein erhebliches Potential gegenüber vergleichbaren Volumenhalbleitermaterialien auf, da ihre elektronischen und optischen Eigenschaften über die Dimension und Geometrie ihres Aufbaus gezielt eingestellt und technologisch ausgenutzt werden können.

In den letzten Jahrzehnten etablierte niedrigdimensionale Halbleiterstrukturen sind Quantenfilme, Quantendrähte und Quantenpunkte, die zwei-, ein- bzw. nulldimensionale Systeme in z. B. Verbindungshalbleitermaterialsystemen realisieren. Eine Einschränkung der Dimensionalität in Bezug auf die Eigenschaften dieser Strukturen wird hier im zweidimensionalen Fall durch Schichtstrukturen erreicht, die immer noch aus vielen Moleküllagen eines Halbleitermaterials bestehen.

Durch die seit einiger Zeit mögliche Erzeugung von neuen „wirklich“ zweidimensionalen Materialien, die aus nur einer einzigen Moleküllage bestehen, sind jetzt auch diese neuartigen Festkörper und ihre beeindruckenden physikalischen Eigenschaften immer mehr in den Fokus der Forschung gerückt. Ihre prominentesten Vertreter sind Graphen, Molybdändisulfid (MoS_2) und Bismuttellurid (Bi_2Te_3).

Die ersten systematischen Studien an niedrigdimensionalen Festkörpern wurden ermöglicht durch Fortschritte in der Synthese von Halbleiterheterostrukturen und reichen zurück bis in die erste Hälfte des letzten Jahrhunderts [3]. Die frühesten Strukturen, die für Un-

tersuchungen zur Verfügung standen, waren Quantenfilme. Diese bestanden aus einem einigen Nanometer dünnen Film eines Halbleitermaterials, eingebettet zwischen zwei Barrierschichten eines Materials mit größerer Bandlückenenergie [61]. Für Ladungsträger innerhalb der Quantentöpfe stellt die Diskontinuität im Bandverlauf aufgrund der unterschiedlichen Bandlückenenergien eine Potentialbarriere dar. Eine solche Barriere beeinflusst die freie Beweglichkeit der Ladungsträger in der entsprechenden Raumrichtung und sie können deshalb als quasi-zweidimensional betrachtet werden.

Dieser sogenannte „Quantum-Confinement-Effekt“ tritt auf, wenn die Quantenfilmschichtdicke, also die Potentialtopfbreite, in der Größenordnung der Wellenfunktionsausbreitung im Ortsraum ist, wobei in vielen Fällen direkt die Wirkung auf Exzitonen (Coulomb-gebundenen Elektron-Loch-Paaren) betrachtet wird. Dieser Einschlusseffekt wirkt sich deutlich auf die Ein- und Vielteilcheneigenschaften des Materials aus. Quantenfilmstrukturen weisen im Vergleich zu räumlich ausgedehnten Volumenhalbleitern derselben chemischen Zusammensetzung unterschiedliche und definiert einstellbare Eigenschaften auf. Zum Beispiel ist in Quantenfilmen die Coulomb Wechselwirkung zwischen Ladungsträgern sowie die Licht-Materie Kopplung wesentlich stärker als in den ausgedehnten Volumenmaterialien der gleichen chemischen Zusammensetzung [61, 39]. Auch die Streuung von Elektronen an Gitterschwingungen, also an Phononen, wird durch die eingeschränkte Dimensionalität stark beeinflusst [96]. Klassische Halbleiterheterostrukturen haben heutzutage das wissenschaftliche Forschungsfeld bereits hinter sich gelassen und den Weg in das alltägliche Leben mit zahlreichen Technologieanwendungen gefunden. Effiziente lichtemittierende Dioden oder Halbleiterlaser, rauscharme Detektoren und hochfrequente Feldeffekttransistoren wären jedoch ohne die vorherigen Bemühungen in der wissenschaftlichen Grundlagenforschung undenkbar [106].

Als Monolage verwirklichte zweidimensionale Materialien sind erst seit kurzem zugänglich. Sie bestehen aus einer makroskopisch ausgedehnten einzigen atomaren oder molekularen Schicht und stellen somit die dünnste mögliche Realisierung des jeweiligen Festkörpers dar. Der prominenteste Vertreter dieser Gruppe von Materialien ist sicherlich Graphen [12].

Graphen ist eine zweidimensionale Modifikation von Kohlenstoff, bestehend aus nur einer hexagonal angeordneten Monolage von Kohlenstoffatompaaaren. Obwohl die ersten theoretischen Studien schon Mitte des 20. Jahrhunderts veröffentlicht wurden [123] und die ersten experimentellen Versuche, Graphen zu synthetisieren auch in diese Zeit fallen [24, 11], ist es erst 2004 gelungen makroskopische zweidimensionale Kohlenstoffschichten herzustellen und eindeutig zu charakterisieren [84]. Seither haben sich einige tausend Publikationen [6] mit diesen neuartigen Festkörpern beschäftigt. Diese hohe Anzahl ist

dabei nicht auf die einfache Verfügbarkeit von Graphen zurückzuführen, sondern vielmehr auf dessen außergewöhnlichen Eigenschaften [28]. Eine der interessantesten davon, gerade im Vergleich zum dreidimensionalen Gegenstück der Kohlenstoffmodifikation Graphit, ergibt sich aus der Bandstruktur von Graphen. An den sechs Eckpunkten der Brillouinzone, den K-Punkten, berühren sich Valenz- und Leitungsband, sodass sich um die K-Punkte eine lineare Dispersionsrelation ergibt. Daraus resultiert, dass sich Elektronen in Graphen formal wie masselose und ultrarelativistische Teilchen verhalten [31]. Graphen ist leichter, härter und flexibler als alle bislang bekannten elektrischen Leiter und wird daher als „Wundermaterial“ der Zukunft angesehen [30, 63]. Für die Entdeckung und die ersten grundlegenden Experimente an Graphen erhielten Andre Geim und Konstantin Novoselov 2010 den Nobelpreis für Physik. Durch die bei der Synthese von Graphen gewonnenen Erkenntnisse sind in den letzten Jahren einige weitere zweidimensionale Halbleiter verfügbar geworden. Dazu gehören unter anderem atomar dünne Platten aus Molybdändisulfid (MoS_2), Molybdändiselenid (MoSe_2), Bismuttellurid (Bi_2Te_3), Bohrnitrid (BN), Niobiumdiselenid (NbSe_2), Wolframdisulfid (WS_2) und Bismut-Strontium-Calcium-Kupferoxid ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$) [85, 67, 114]. Diese Materialien sind jedoch bei weitem noch nicht so gut erforscht wie Graphen. Auch sie weisen signifikante Eigenschaftsunterschiede im Vergleich zu den dreidimensionalen Gegenstücken auf. Zum Beispiel zeigt sich im Grenzfall zur Monolage von Molybdändisulfid (MoS_2) ein Übergang vom indirekten zum direkten Halbleiter [67]. Bismuttellurid hat nachweislich nicht nur eine extrem niedrige Wärmeleitfähigkeit und eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit, sondern auch vergrößerte thermoelektrische Koeffizienten [114]. All diese neuen Materialien lassen sich in einer Art Bibliothek zusammenfassen, wobei auch die verschiedensten Kombination untereinander als Heterostrukturen realisiert werden können, um maßgeschneiderte Materialien herzustellen [124, 83, 29, 14, 56]. Im Rahmen dieser Arbeit soll ein neues Materialsystem zu dieser Bibliothek hinzugefügt werden: Ultradünne kristalline Lagen von organisch-anorganischen Perowskitkristallen (OIPC).

Teil I

SCHOTTKYKONTAKT WELLENLEITER

Im folgenden Kapitel wird ein Überblick über die relevanten Grundlagen des zugrundeliegenden Experiments gegeben. Hierbei wird am Anfang der Fokus auf Metall-Halbleiter Übergänge, insbesondere dem Schottkykontakt gelegt. Das dazugehörige Halbleiterbauelement, die Schottkydiode, wird anschliessend diskutiert. In dieser Arbeit wird die Wechselwirkung von THz-Strahlung mit einem Schottkykontakt in Wellenleitergeometrie untersucht. Daher wird in Abschnitt 2.3 ein kurzer Einblick in die Erzeugung und Detektion von THz-Strahlung gegeben. Zum Abschluß wird die theoretische Idee des Experiments erklärt und die Brücke zwischen dem Schottkykontakt und der THz-Strahlung geschlagen.

2.1 KONTAKTE

Kontakte spielen in der modernen Physik eine enorme Rolle. Kein Halbleiterbauelement könnte ohne einen Halbleiterkontakt existieren. Im Folgenden wird der Begriff Kontakt als die Berührung zwischen Metallen, Halbleitern oder Isolatoren untereinander verstanden, wobei der Fokus auf Halbleiter gelegt wird. Abbildung 1 illustriert verschiedene einfache Kontakte gebildet zwischen Halbleitern und unterschiedlichen Materialialien. Hierbei sind nicht nur die anschaulichen Fälle, der Halbleiter-Metall-Kontakt, sondern auch auf den ersten Blick abstrakte Kontakte, wie ein Halbleiter mit seiner eigenen Oberfläche, dargestellt. Unter den vielen möglichen Kontakten zwischen einem Halbleiter mit einem nicht-Halbleiter, befasst sich diese Arbeit im speziellen mit den Metall-Halbleiter-Kontakten und deren elektronischem Verhalten bei THz Bestrahlung.

Kontakt stammt aus dem lateinischen contingere berühren

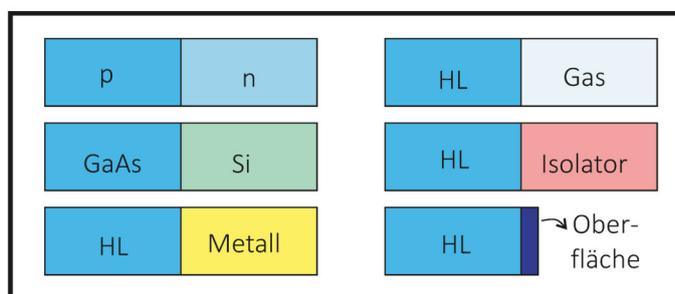


Abbildung 1: Auswahl an unterschiedlichen Kontakten, bestehend aus einem Halbleiter und einem anderen Material.

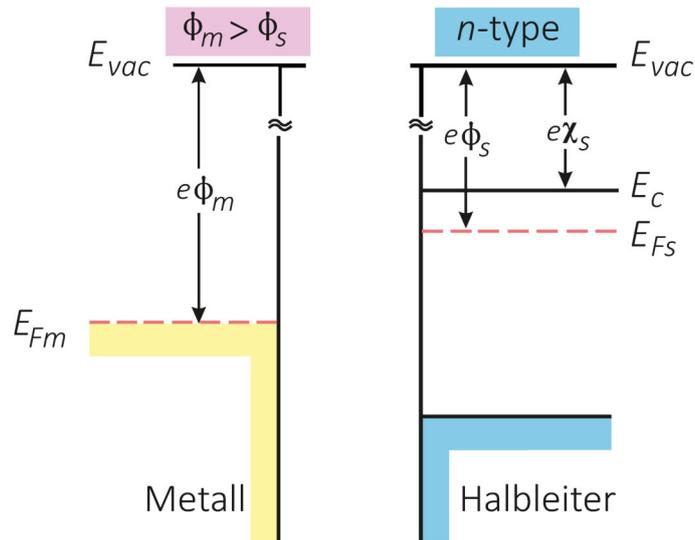


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Energiebänder für Metall und n-dotierten Halbleiter ($\phi_m > \phi_s$).

2.2 METALL-HALBLEITER-KONTAKT

Metall-Halbleiter Übergänge spielen in der modernen Halbleiterindustrie eine besonders wichtige Rolle, da sie in nahezu jedem Halbleiterbauelement vorkommen [101]. Diese können je nach Materialeigenschaften als Schottkykontakt oder als ohmscher Kontakt auftreten. Die vorliegende Arbeit befasst sich hauptsächlich mit den Eigenschaften eines Schottkykontakts. Hierfür werden im folgenden Kapitel die theoretischen Grundlagen behandelt.

Um sich die physikalischen Vorgänge im Metall-Halbleiter Übergang zu verdeutlichen, ist ein Blick auf die Energiebänder der Materialien sehr hilfreich. In Abbildung 2 sind die Energiebänder für ein Metall und einen isolierten n-dotierten Halbleiter dargestellt. Die Bezugsenergie ist die für beide Materialien gleiche Vakuum-Energie E_{vac} . Die charakteristische Materialkonstante für das jeweilige Metall ist die Austrittsarbeit $e\phi$. Sie ist definiert als die Energiedifferenz zwischen Fermienergie E_F und der Vakuumenergie E_{vac} im Metall und stellt somit die niedrigste Energie dar, um ein Elektron aus dem Festkörper zu lösen [62]. Die Austrittsarbeit ist allerdings stark von der Oberflächenbeschaffenheit der Materialien abhängig. Eine Übersicht von Austrittsarbeiten von typischen Metallen ist in Tabelle 1 gegeben.

Im Gegensatz zu der Austrittsarbeit in Metallen ist bei Halbleitern die charakteristische Materialkonstante die Elektronenaffinität χ_s [116]. Hierbei handelt es sich um die Ionisierungsenergie eines Anions. Sie stellt die Energiedifferenz zwischen der Leitungsbandunterkante E_c und dem Vakuumniveau E_{vac} dar. Dabei ist bei Halbleitern die Lage der Fermienergie abhängig von der Dotierung und die

Austrittsarbeit einiger Metalle	
Element	Austrittsarbeit, $e\phi_m$ (eV)
Ag, Silber	4.26 - 4.74
Al, Aluminium	4.06 - 4.26
Au, Gold	5.10 - 5.47
Cr, Chrom	4.08
Ni, Nickel	5.04 - 5.35
Pt, Platin	5.12 - 5.93
W, Wolfram	4.32 - 5.22
Cu, Kupfer	4.53 - 5.10

Tabelle 1: Austrittsarbeit einiger Metalle nach [40].

Elektronenaffinität einiger Halbleiter	
Element	Elektronenaffinität, $e\chi_s$ (eV)
Ge, Germanium	4.13
Si, Silizium	4.01
GaAs, Galliumarsenid	4.07

Tabelle 2: Elektronenaffinität einiger Halbleiter nach [50].

Energiedifferenz zwischen der Vakuumenergie E_{vac} und der Fermienergie E_{F_s} , daher ist $e\phi_s$ keine Materialkonstante. Die Energie

$$e \cdot \phi_s = W_{HL}$$

wird analog zum Metall auch Austrittsarbeit genannt. Für die Halbleiter Silizium, Germanium und Galliumarsenid sind die Elektronenaffinitäten in Tabelle 2 angegeben.

Bringt man nun ein Metall mit einem Halbleiter mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten ($e\phi_m \neq e\phi_s$) in Kontakt, so findet Diffusion von Ladungsträgern durch den Metall-Halbleiter Übergang statt. Dieser dauert solange an, bis sich das System im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Dieses ist erreicht, wenn sich die Fermienergie von Halbleiter E_{F_s} und Metall E_{F_m} angeglichen haben. Ob der sich bildende Metall-Halbleiter Übergang einen Schottkykontakt oder eine ohmsche Charakteristik aufzeigt, hängt von der Dotierung des Halbleiters sowie von den Austrittsarbeiten des Metalls und des Halbleiters ab. Tabelle 3 zeigt die vier möglichen Varianten für n- oder p-dotierte Halbleiter in Kombination mit einem Metall.

Bei n-dotierten Halbleitern muss die Austrittsarbeit im Halbleiter kleiner sein als im Metall ($W_{HL} < W_{Me}$), damit der Metall-Halbleiter

Halbleiter Typ	Austrittsarbeit W	Kontakt
n	$W_{\text{HL}} < W_{\text{Me}}$	Schottky
n	$W_{\text{HL}} > W_{\text{Me}}$	Ohmsch
p	$W_{\text{HL}} < W_{\text{Me}}$	Ohmsch
p	$W_{\text{HL}} > W_{\text{Me}}$	Schottky

Tabelle 3: Die entstehenden Kontakte bei unterschiedlicher Kombination zwischen der Dotierung der Halbleiter und Metallen mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten. Nur die in blau hinterlegten Kombinationen führen zu einem Schottkykontakt, die restlichen beiden bilden einen ohmschen Kontakt aus.

Übergang einen Schottkykontakt ausbilden kann. Dagegen muss bei einer p-Dotierung die Austrittsarbeit des Metalls kleiner sein als die des Halbleiters $W_{\text{HL}} > W_{\text{Me}}$, um einen Schottkykontakt zu erhalten. Ohmsche Kontakte entstehen bei den beiden anderen Kombinationen. Zu erwähnen ist, dass der ohmsche Kontakt in der Halbleiterindustrie bei weitem wichtiger ist als der Schottkykontakt. Ohne diesen wäre ein verlustfreier Stromfluss undenkbar. Eine gute Zusammenfassung des ohmschen Kontakts liefern Sze und Robinson [109, 97]. Die vorliegende Arbeit baut auf dem elektronischen Verhalten des Schottkykontakts auf. Daher beschränkt sich der folgende Abschnitt nur auf dem Mechanismus des Schottkykontakts.

2.2.1 n-Halbleiter mit Metall ($\phi_{\text{m}} > \phi_{\text{s}}$)

Bringen wir nun das Metall mit der grösseren Austrittsarbeit ϕ_{m} und den n-dotierten Halbleiter zusammen, entsteht ein Energiediagramm wie in Abbildung 3 dargestellt. Hierbei ist das thermodynamische Gleichgewicht bereits erreicht und die Fermi-niveaus sind angeglichen.

Durch die niedrigere Austrittsarbeit im Halbleiter können Elektronen im Halbleiter ihre Energie vermindern, indem sie durch den Übergang in das Metall fließen. Die zurück bleibende positive Ladung erzeugt ein negatives Feld $e \cdot U_{\text{k}}$ und senkt dadurch die Bandkanten des Halbleiters ab [101]. Durch das Feld entsteht am Übergang eine Verarmungszone W ohne Elektronen. Die Elektronen fließen solange in das Metall, bis sich ein Gleichgewicht zwischen der Diffusion von Elektronen in das Metall und dem Drift zurück in den Halbleiter einstellt. Bei Angleichung des Fermi-niveaus auf beiden Seiten der Grenzfläche ist das thermodynamische Gleichgewicht erreicht. Die Materialkonstanten wie Elektronenaffinität χ_{s} und der Abstand zwischen Vakuum- und Fermi-niveau ϕ_{s} sind weiterhin gleich im Inneren des Halbleiters. Das Vakuumniveau E_{vac} kann sich nicht sprung-

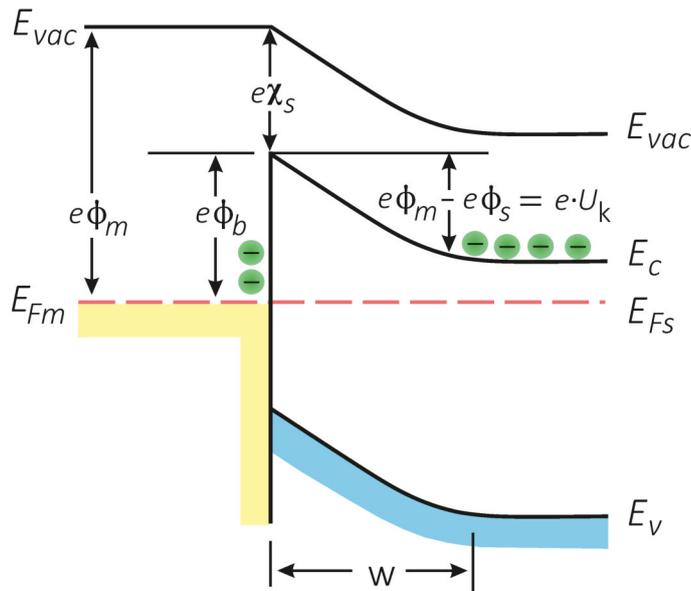


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Energiebänder von Metall und n-Halbleiter bei Kontakt. Die Austrittsarbeit des Metalls ist grösser als die des Halbleiters ($\phi_m > \phi_s$).

haft verändern, sodass sich bei der Angleichung der Fermienergie die Bandkanten im Halbleiter in der Nähe des Übergangs deutlich verbiegen [66].

Die entstehende Ladungsverteilung am Metall-Halbleiter Übergang ist in Abbildung 4 skizziert. Die positive Raumladungszone wird durch die Dichte der ionisierten Donor N_D Atome bestimmt. Die Ladung innerhalb des Halbleiters muss durch eine exakt entgegengesetzte negative Ladung im Metall ausgeglichen werden, um das Gleichgewicht zu erreichen. Dadurch folgt für die Ladung im Halbleiter Q_H und im Metall Q_M ,

$$Q_H = qN_d \cdot W \tag{1}$$

$$Q_H = - Q_M. \tag{2}$$

Durch das Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts und somit der Angleichung der Fermienergie ist, ohne ein äußeres Feld, kein weiterer Übergang von Ladungsträgern über die Grenzfläche hindurch möglich. Zum einen müssen Elektronen im Metall die Schottkybarriere ϕ_b überwinden, um in den Halbleiter zu gelangen, und zum anderen steht den Leitungselektronen im Halbleiter die Energieschwelle $e \cdot U_k$ entgegen.

SCHOTTKYBARRIERE

Die Höhe der Schottkybarriere ϕ_b ist definiert als die Potentialdifferenz zwischen der Fermienergie im Metall E_{Fm} und der Leitungs-

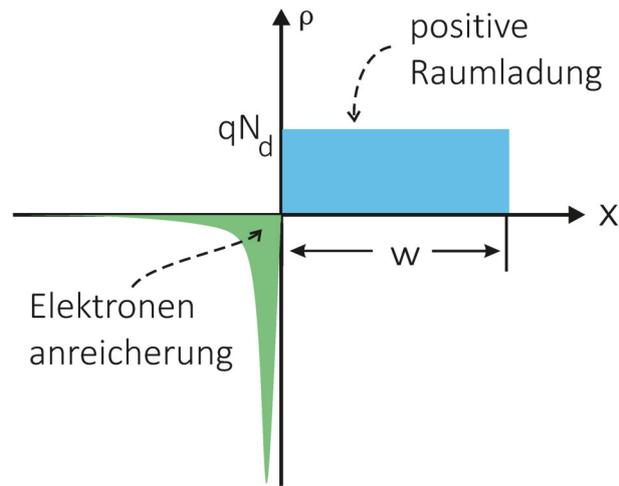


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Ladungsverteilung am Metall-Halbleiter Übergang. Die positive Raumladungszone ist blau dargestellt und ist abhängig von der Dichte der ionisierten Donoratome. Die entgegengesetzte negative Elektronenanreicherung ist grün dargestellt [117].

bandkante E_c , dem Aufenthaltsort der Majoritätsladungsträger im Halbleiter. Für n-dotierte Halbleiter folgt damit,

$$\phi_b = \phi_m - \chi_s . \quad (3)$$

Experimentell bestimmte Schottkybarrieren sind in Tabelle 4 für einige Materialkombinationen aufgelistet. Diese Werte unterscheiden sich teilweise stark von den theoretisch berechneten (Gleichung 3) Barrierenhöhen. Der Unterschied ist auf die reale Metall-Halbleiter Grenzfläche zurückzuführen. In der Theorie werden beide Materialien als perfekt rein, ohne Wechselwirkung untereinander und ohne störende Grenzflächenschichten angenommen. Aber in Wirklichkeit ändern nicht nur chemische Reaktionen zwischen Metall und Halbleiter die Barriere, sondern auch Oberflächenzustände an der Grenzfläche. Die tatsächliche Barrierenhöhe lässt sich nicht genau berechnen. Nichtsdestotrotz kann man aus Gleichung 3 wertvolle Trends ableiten. Zum Beispiel sollte die Barriere eines n-Halbleiters mit steigender Austrittsarbeit des Metalls steigen. Dies trifft beispielsweise auf n-dotiertem Silizium zu (Abb. 4). Dagegen lässt sich das Verhalten von n-dotiertem Galliumarsenid nicht so einfach deuten. Hierbei spielt die hohe Dichte der Oberflächenzustände im Galliumarsenid eine wichtige Rolle. Diese machen die Schottkybarrierenhöhe nahezu unabhängig vom gewählten Metall. Eine ausführliche Zusammenfassung der aktuellen Forschungsergebnisse ist in der Arbeit von Prof. Tung zu finden [117].

	Ag	Al	Au	Cr	Ni	Pt	W
n-Ge	0.54	0.48	0.59		0.49		0.48
p-Ge	0.5		0.3				
n-Si	0.78	0.72	0.8	0.61	0.61	0.9	0.67
p-Si	0.54	0.58	0.34	0.5	0.51		0.45
n-GaAs	0.88	0.8	0.9			0.84	0.8
p-GaAs	0.63		0.42				

Tabelle 4: Schottkybarrierenhöhe in eV für Germanium, Silizium und Galliumarsenid in Abhängigkeit der Dotierung und verschiedener Metallen. Im vorliegenden Experiment wurde ein n-dotierter Galliumarsenid-Halbleiter mit einer Goldbeschichtung verwendet (blau hinterlegt) [122].

2.2.1.1 Sperrpolung

Bei Anlegen einer positiven Spannung U zwischen n-Halbleiter und Metall verändert sich die Form der Energiebänder wie in Abb. 5 dargestellt. Das äußere Feld verschiebt die Energiebänder im Halbleiter nach unten, sodass die Majoritätsladungsträger im Halbleiter ein stärkeres Feld überwinden müssen, um in das Metall zu gelangen. Die Energiebarriere vergrößert sich um

$$e(U_k + U) \quad (4)$$

und damit versiegt der Strom der Elektronen aus dem Halbleiter in das Metall. Im Metall verhindert die Schottkybarriere den massenhaften Elektronenstrom in den Halbleiter. Nur die energiereichsten Elektronen können die Schottkybarriere überwinden. Diese ist jedoch nicht von der angelegten Spannung, sondern durch die Materialkombination bestimmt. Der Metall-Halbleiter Kontakt sperrt in dieser Konfiguration und lässt nur einen geringen Sperrstrom durch [79].

2.2.1.2 Flusspolung

Bei der Flusspolung liegt am n-dotierten Halbleiter der negative Spannungspol. Dies hat zur Folge, dass sich die Energiebarriere auf der Halbleiterseite absenkt und dadurch der Elektronenstrom vom Halbleiter in das Metall begünstigt wird. Die Energiebänder werden angehoben und somit die breite der Verarmungszone W_2 verringert. Je nach angelegter Spannung U sinkt die Energiebarriere um

$$e(U_k - U) \quad (5)$$

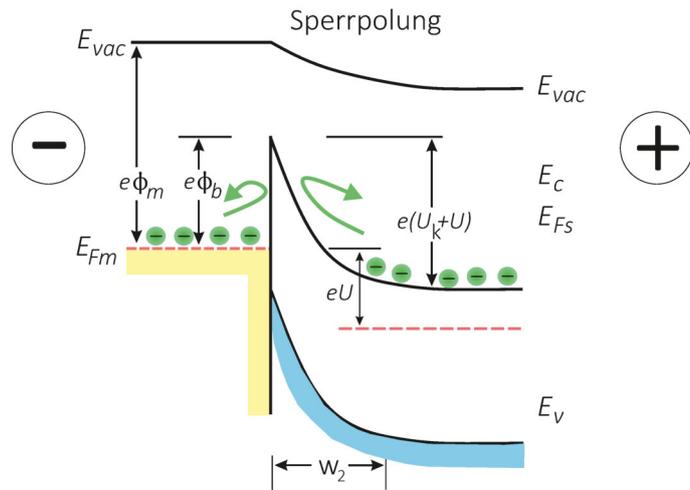


Abbildung 5: Energiebanddiagramm bei Sperrpolung. Die Schottkybarriere verhindert einen Elektronenstrom vom Metall zum Halbleiter. In der entgegengesetzten Richtung hat die erhöhte Energiebarriere denselben Effekt. Nur ein kleiner Sperrstrom kann die Schottkybarriere überwinden und zum Stromfluss beitragen.

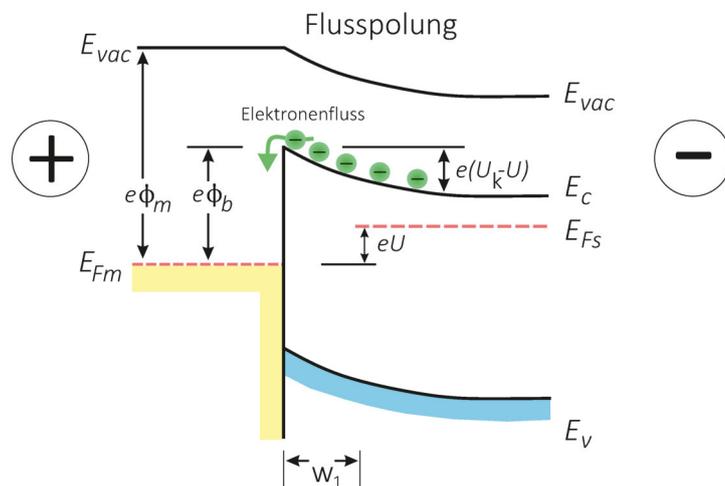


Abbildung 6: Energiebanddiagramm bei Flusspolung. Durch die Anhebung der Energiebänder im Halbleiter wird die Energiebarriere erniedrigt und somit die Breite der Verarmungszone verringert. Es findet ein Elektronenstrom vom Halbleiter zum Metall statt.

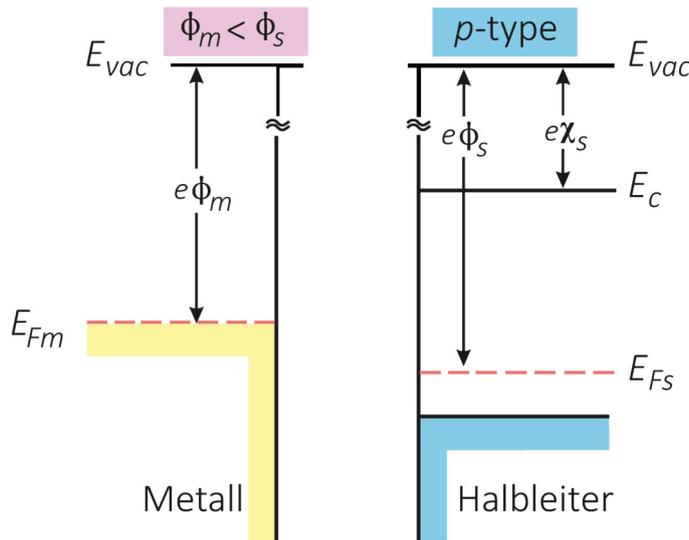


Abbildung 7: Energiebanddiagramme eines p-dotierten Halbleiters und eines Metalls im separierten Zustand.

ab und der Elektronenstrom nimmt mit wachsender Spannung exponentiell zu. Der entgegengesetzte Strom vom Metall in den Halbleiter bleibt unverändert, da sich hierbei nichts verändert hat.

2.2.2 p-Halbleiter mit Metall ($\phi_m < \phi_s$)

Im vorherigen Abschnitt 2.2.1 wurde das Verhalten eines n-dotierten Halbleiters in Kontakt mit einem Metall behandelt. Um eine Übersicht zu geben, wird im Folgenden das Verhalten eines p-dotierten Halbleiters mit einem Metall diskutiert. Abbildung 7 zeigt analog zu Abb. 2 getrennte Energiebänderschemata eines Metalls und eines p-dotierten Halbleiters. Die Fermienergie des Halbleiters liegt nun deutlich näher an dessen Valenzbandkante. Dadurch ist die Austrittsarbeit des Halbleiters höher als die des Metalls ($\phi_m < \phi_s$). Die Fermienergie des Metalls E_{Fm} liegt energetisch höher die Fermienergie des p-Halbleiters E_{Fs} . Bringt man nun beide Seiten in Kontakt, werden die Majoritätsträger (Löcher) an der Grenze des Halbleiters durch Elektronen aus dem Metall aufgefüllt. Die gemeinsamen Energiebänder sind, ohne eine äußere Spannung, in Abbildung 8 dargestellt. Durch die Rekombination von Löchern im Halbleiter mit Elektronen aus dem Metall entsteht im Halbleiter lokal am Übergang eine Raumladungszone mit nicht rekombinierten Elektronen aus dem Metall und im Gegenzug eine Elektronenverarmung im Metall. Da im Metall ausreichend freie Elektronen existieren, ist die Elektronenverarmungszone nur sehr lokal am Übergang vorhanden. Durch die negative Aufladung des Halbleiters gegenüber des Metalls um U_k heben sich die Energieniveaus im Halbleiter um

$$e\phi_s - e\phi_m = e \cdot U_k \tag{6}$$

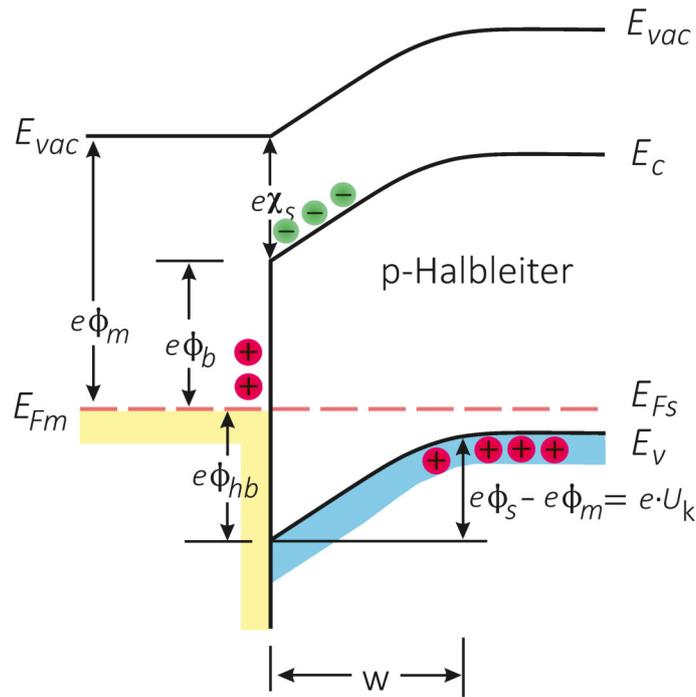


Abbildung 8: Energiebanddiagramme eines p-dotierten Halbleiters und eines Metalls im Kontakt.

an. Durch diese Bandverbiegung im Halbleiter gleichen sich die Fermi-niveaus an und das System befindet sich im thermodynamischen Gleichgewicht. Ohne äußere Spannung ist kein weiterer Fluss von Ladungsträgern über den Metall-Halbleiter Übergang hinweg möglich. Den Löchern steht die Energieschwelle der Größe $e \cdot U_k$ entgegen. Die Elektronen vom Metall in das Leitungsband des Halbleiters müssen die Schottkybarriere $e\chi_b = e(\phi_m - \chi_s)$ und das interne Feld eU_k überwinden.

2.2.2.1 Sperrpolung

Im p-dotierten Halbleiter sind die Majoritätsladungsträger die Löcher. Diese werden durch Anlegen einer negativen Spannung U zwischen p-Halbleiter und Metall vom Metall-Halbleiter Übergang abgezogen. Durch das entstehende Potential werden die Energiebänder im Halbleiter gegenüber dem Metall angehoben. Die Energieschwelle, welche überwunden werden muss, um in das Metall zu fließen, vergrößert sich auf

$$e \cdot (U_k + U). \quad (7)$$

Dadurch versiegt der Löcherstrom vom Halbleiter in das Metall. Das äußere Potential erhöht ebenfalls die Energieschwelle für Löcher im Metall $e\phi_{hb}$. Ein Elektronenstrom vom Metall in der Halbleiter wird durch die Schottkybarriere $e\phi_b$ unterbunden. Wie im Abschnitt 2.2.1.1 beschrieben fließt lediglich ein kleiner Sperrstrom. Diese Konfiguration wird daher auch Sperrpolung genannt.

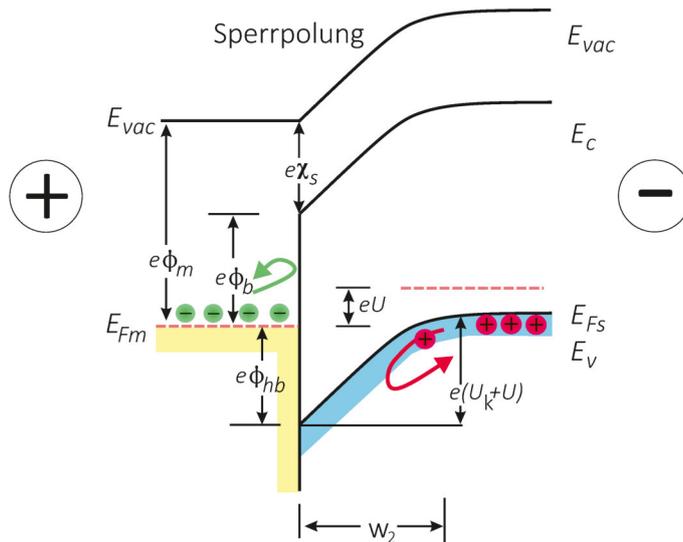


Abbildung 9: Energiebanddiagramme eines p-dotierten Halbleiters und eines Metalls im Kontakt. Eine negative äußere Spannung ist am Halbleiter angelegt. Durch dessen Feld werden die Energiebänder verbogen, sodass nur ein Sperrstrom fließen kann.

2.2.2.2 Flusspolung

Analog zum n-dotierten Halbleiter (siehe Abschnitt 2.2.1.2) gibt es auch beim p-dotierten Halbleiter die Möglichkeit einer Flusspolung. Durch Anlegen einer positiven Spannung U am Halbleiter wird die Energieschwelle für die Löcher verringert um

$$e \cdot (U_k - U). \tag{8}$$

Hierdurch entsteht ein Löcherstrom vom Halbleiter ins Metall. Das Verhalten der Energiebänder bei Flusspolung ist in Abbildung 10 schematisch abgebildet. Der Löcherstrom nimmt bei wachsender Spannung exponentiell zu. Zur vereinfachten Darstellung wurde hierbei das Modellsystem des Löcherstroms gewählt. Hierbei wird angenommen, dass der Strom nur durch die Löcher hervorgerufen wird. Genauso gut lässt sich der Übergang mit p-dotiertem Halbleiter im Elektronenbild erklären. Dabei wird der Löcherstrom an der Grenzfläche in einen Elektronenstrom umgewandelt.

2.2.3 Kennlinie Schottky-Kontakt

Wie im vorherigen Abschnitt erläutert, weist der Schottkykontakt eine Sperr- und Flusspolung auf. Das polungsabhängige Verhalten des Schottkykontakts führt zu einer Strom-Spannungs-Charakteristik wie bei einer Diode. Das dazugehörige Halbleiterbauelement wird Schottky-Diode genannt. Im Gegensatz zu anderen Dioden, wie der p-n-Diode, tragen im Schottkykontakt hauptsächlich nur die Majoritätsladungsträger zum Stromfluss bei. Dadurch können Schottkydioden

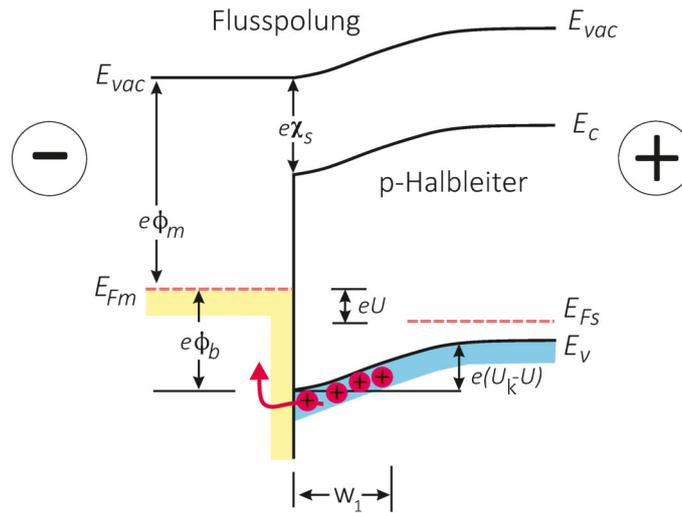


Abbildung 10: Energiebanddiagramme eines p-dotierten Halbleiters und eines Metalls im Kontakt. Eine positive äußere Spannung ist am Halbleiter angelegt. Durch dessen Feld wird die Energieschwelle für Löcher erniedrigt, sodass ein Löcherstrom vom Halbleiter in das Metall fließen kann.

sehr viel schneller geschaltet werden und werden daher in Hochfrequenzbauelementen eingesetzt [22, 69, 5, 65].

In Abbildung 11 ist die Kennlinie des Schottkykontakts eines n-Halbleiters schematisch dargestellt. Im positiven Spannungsbereich a) (Flusspolung) findet ab einer Schwellspannung ein exponentieller Stromfluss statt. Die Strom-Spannungs-Kennlinie kann näherungsweise durch die Shockleygleichung [104] beschrieben werden. Danach gilt für den Strom I durch die Diode

$$I = I_s \cdot \left[\exp\left(\frac{U}{n \cdot U_T}\right) - 1 \right] \quad (9)$$

mit der angelegten äußeren Flussspannung U , dem Sättigungssperrstrom I_s , dem Emissionskoeffizienten n und der Temperaturspannung U_T . Der Emissionskoeffizient kann Werte zwischen 1 und 2 annehmen wobei $n = 1$ die ideale Diode darstellt. Für die Temperaturspannung gilt,

$$U_T = \frac{kT}{e}, \quad (10)$$

mit k für die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur und e die Elementarladung. Damit ist bei Raumtemperatur $U_T = 25$ mV. Im Gegensatz zur pn-Diode ist bei der Schottkydiode der Stromfluss vorwiegend durch die Majoritätsladungsträger definiert, sodass der Sättigungssperrstrom vereinfacht geschrieben werden kann als [19]

$$I_s = C^* A T^2 \exp\left(-\frac{\phi_b}{U_T}\right), \quad (11)$$

mit der Diodenfläche A , der Schottkybarriere ϕ_b und der modifizierten Richardson-Konstante $C^* = 95 \text{ A/cm}^2 \text{ K}^2$ für n-GaAs.

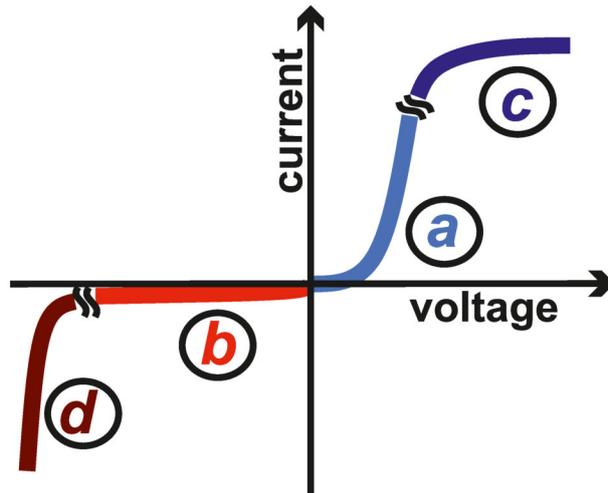


Abbildung 11: Schematische Darstellung einer Kennlinie eines Schottkykontaktes mit den Bereichen a) Flussrichtung, b) Sperrrichtung, c) Sättigungs- und d) Durchbruchbereich.

Gleichung 11 gilt streng genommen nur für den Flussbereich $U \geq 0$, dennoch kann sie qualitativ für den Sperrbereich $U < 0$ (Abb. 11 b) verwendet werden. Man erhält für $U \ll -nU_T$ einen konstanten Sperrstrom $I = -I_s$. Dieser Strom ist jedoch im Allgemeinen sehr viel kleiner als der tatsächlich fließende, daher lässt sich hieraus nur die qualitative richtige Aussage treffen, dass im Sperrbereich ein kleiner negativer Strom fließt. Diese qualitative Aussage reicht uns für das vorliegende Experiment. Eine vollständiges Modell für den Sperrbereich kann in den Referenzen [118, 95, 9] nachgelesen werden.

Im Bereich c) tritt der Hochstromeffekt auf, welcher die Zunahme des Emissionskoeffizienten von $n \approx 1$ auf $n \approx 2$ erhöht. Der Strom verringert sich und die Kennlinie flacht mit zunehmender Spannung ab. Der Strombereich, ab dem der Hochstromeffekt auftritt, wird Kniestrom genannt [95].

Bei hohen Sperrspannungen befinden wir uns im Durchbruchbereich der Diode (Abb. 11 d)). Bei ausreichend großen Sperrspannungen kommt es bedingt durch das hohe elektrische Feld zu einem Durchbruch und der Strom steigt rapide an. Durch die hohe Spannung und den schnellen Anstieg des Stroms kann die maximale Verlustleistung der Diode überschritten werden, wodurch sich diese zu stark erwärmt und physisch zerstört wird. Dieser Durchbruchstrom I_{dbr} kann näherungsweise durch eine Exponentialfunktion beschrieben werden:

$$I_{dbr} = -I_{br} \cdot \exp\left(-\frac{U + U_{br}}{n_{br}U_T}\right), \quad (12)$$

mit der Durchbruchspannung U_{br} , dem Durchbruchs-Kniestrom I_{br} und dem Durchbruchs-Emissionskoeffizienten n_{br} .

Der niedrige Stromfluss im Sperrbereich und der schnelle exponentielle Strom im Flussbereich werden verwendet, um Wechselspannun-

gen gleichzurichten [49, 55]. Die Gleichrichtung an einem Schottkykontakt nimmt in dieser Arbeit eine zentrale Rolle ein.

2.3 THZ-STRAHLUNG

Der Bereich im elektromagnetischen Spektrum zwischen der Mikrowellen und der Infrarotstrahlung wird THz-Frequenzbereich genannt. In der Literatur findet sich keine einheitliche Eingrenzung dieses Bereiches, es wird vielmehr in Abhängigkeit des Experiments ein passender Frequenzbereich abgesteckt. Dieser kann sich von einigen GHz bis hin zu mehreren hundert THz erstrecken [71, 58]. In dieser Arbeit wird der THz-Frequenzbereich zwischen 0,1 und 10 THz angesiedelt. Dies entspricht Wellenlängen von einigen μm bis hin zu mm und Photonenenergien zwischen 0,4 und ca 42 meV. Zur Erzeugung von THz-Strahlung eignen sich eine ganze Reihe unterschiedlicher Verfahren. Die ersten Quellen von THz-Strahlung waren zunächst Bogenlampen und Globare (Siliziumcarbidstäbe) [37]. Jedoch emittieren diese Strahlenquellen nicht kohärente THz-Strahlen. Bei den kohärenten Strahlenquellen muss im allgemeinen zwischen kontinuierlicher THz-Strahlung (z.B. Freie-Elektronen-Laser, Quantenkaskadenlaser, Photomischung, etc...) und gepulster THz-Strahlung (z.B. photoleitende Antennen, Gasplasmen, optische Gleichrichtung, Oberflächenemitter, ...) unterschieden werden. Ein sehr guter Überblick mit verschiedenen Beispielen der Erzeugung und Detektion von THz-Strahlung wird von Lee [64] und Schmuttenmaer [100] gegeben. Im Folgenden wird daher nur die Erzeugung mittels photoleitender Antenne und die elektro-optische Detektion näher erläutert, da diese Verfahren verwendet wurden.

2.3.1 Erzeugung von THz-Pulsen

Ein photoleitender THz-Emitter besteht aus einem photoleitenden Halbleitermaterial als Substrat und darauf aufgebrachtten Elektroden, deren Abstand wenige μm betragen. Durch Anlegen einer Spannung zwischen den Elektroden, entsteht ein dazu proportionales elektrisches Feld. Bei Bestrahlung des Halbleitersubstrats mit einem Femtosekunden-Laserpuls mit einer Wellenlänge unterhalb der Bandlücke werden Elektronen und Löcher erzeugt und im elektrischen Feld zwischen den Elektroden beschleunigt. Es fließt ein sich zeitlich ändernder Photostrom I_{Ph} . Dieser induziert nach den Maxwell'schen Gleichungen wiederum ein elektromagnetisches Feld, welches sich bei geeigneten Bedingungen im THz-Frequenzbereich befindet. Es gilt der Zusammenhang (nach [44]):

$$E_{\text{THz}} \propto \frac{dI_{\text{Ph}}}{dt} \quad (13)$$

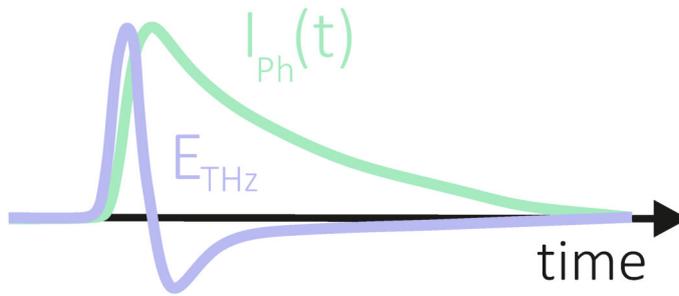


Abbildung 12: Schematische Darstellung des zeitlichen Zusammenhangs zwischen Photostrom I_{Ph} und dem dadurch induzierten THz-Feld E_{THz}

Dieser zeitliche Zusammenhang zwischen THz-Feld und Photostrom ist schematisch in Abbildung 12 dargestellt. Die erste Teilschwingung des THz-Pulses wird demnach durch den Anstieg des Photostroms bestimmt und ist somit abhängig von der Dauer des verwendeten Laserpulses. Die zweite längere Halbschwingung wird durch das Abklingen des Photostroms I_{Ph} induziert und hängt damit von der Ladungsträgerlebensdauer im Halbleitersubstrat ab. Die dritte wichtige Größe ist der Dunkelwiderstand zwischen den Elektroden. Dieser muss groß genug sein, um einen Spannungsdurchschlag der angelegten Antennenspannung zu verhindern.

Das abgestrahlte elektrische Feld E_{THz} lässt sich annähernd durch einen Hertz'schen Dipol beschreiben. Im Vergleich zur Länge des Dipols – einige μm – ist der verwendete THz-Strahlengang – 25 cm – sehr groß. Dadurch genügt es, sich das Fernfeld des Pulses zu betrachten. Für den Hertz'schen Dipol gilt [64] :

$$\mathbf{E}_{THz}(t, \mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{\sin \theta}{r} \frac{d^2}{dt^2} [\mathbf{p}(t_v)]. \quad (14)$$

Der Vektor \mathbf{r} gibt die Richtung und den Ort ausgehend von der Dipolachse und θ den Winkel zwischen \mathbf{r} und dem elektrischen Dipolmoment $\mathbf{p}(t_v)$ an. Gleichung 14 kann mit Hilfe der Ladungsträgerdichte und der Annahme, dass sich die Ladungsträger nur in z-Richtung bewegen, umgeformt werden zu:

$$\mathbf{E}_{THz}(t, \mathbf{r}) = \frac{A}{4\pi\epsilon_0 c^2} \frac{\sin \theta}{r} \frac{d}{dt} [I_{Ph}(t_v) \hat{\theta}]. \quad (15)$$

Dabei ist A die belichtete Fläche der Antenne und I_{Ph} der Photostrom. Aus der Gleichung 15 wird die Proportionalität zwischen der belichteten Fläche, dem sich zeitlich verändernden Photostrom und dem resultierenden THz-Feld deutlich.

Abbildung 13 zeigt schematisch den Aufbau der verwendeten photoleitenden THz-Antenne. Beim Halbleitersubstrat handelt es sich um ein niedertemperatur-gewachsenes Galliumarsenid (LT-GaAs). Hierdurch ergeben sich besonders kurze Ladungsträgerlebensdauern [20,

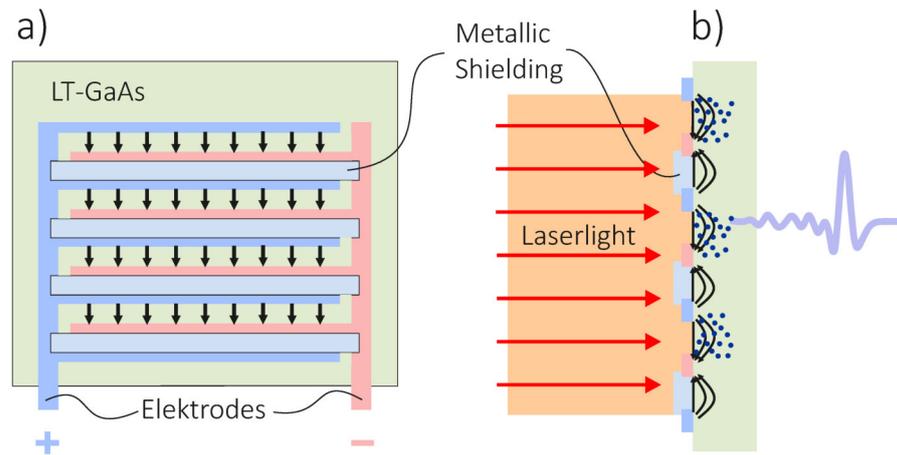


Abbildung 13: Schematischer Aufbau der verwendeten großflächigen photoleitenden THz-Antenne frei nach [33]. a) Auf einem niedrigtemperaturgewachsenen Galliumarsenid (LT-GaAs) Wafer sind mäanderförmig Goldelektroden angeordnet. Die Elektroden sind einige μm voneinander entfernt und, durch die angelegte Spannung, bildet sich ein elektrisches Feld im Zwischenbereich aus. Auf jeder zweiten Lücke ist eine metallische Abschirmung aufgebracht, um ein entgegengesetztes elektrisches Feld auszuschließen. b) Querschnitt der großflächigen Antenne bei Bestrahlung durch einen Laser. Zwischen den ungeschirmten Elektroden werden die, durch einen Laserpuls erzeugten Ladungsträger beschleunigt und emittieren dabei THz-Strahlung.

26, 38] im Material, diese spielt jedoch für die Erzeugung eine untergeordnete Rolle. Auf dem Wafer sind die Elektroden kammförmig angeordnet. Um den geringen Abstand der Elektroden zu realisieren, wurden photolithografische Verfahren angewandt. Auf jeder zweiten Elektrodenlücke ist ein für optische Wellenlängen opake isolierende Metallschicht angebracht.

Bei Anlegen einer Spannung bilden sich zwischen den Elektroden jeweils entgegengesetzte elektrische Felder. Durch die abschirmende Metallschicht können nur zwischen Elektroden mit gleicher Orientierung des elektrischen Felds Ladungsträger erzeugt werden. Die so generierten Ladungsträger werden durch die angelegte Spannung beschleunigt und emittieren dabei THz-Strahlung, welche sich im Fernfeld konstruktiv überlagert. Diese Art von großflächigen Antennen wird vorwiegend mit Verstärkersystemen verwendet, da hierbei auf einer großen Fläche Ladungsträger erzeugt werden können. Bei Oszillatorsystemen reicht die Pulsenergie dafür nicht aus. Daher wird bei diesen Systemen nicht flächig, sondern fokussiert angeregt. Die Antenne ist einfacher konzipiert und besteht nur aus dem Halbleitermaterial mit zwei Elektroden (koplanare Streifenleitungen). Die Anregung findet nur innerhalb der Lücke zwischen den Elektroden statt. Die physikalischen Prozesse sind bei beiden Antennentypen die

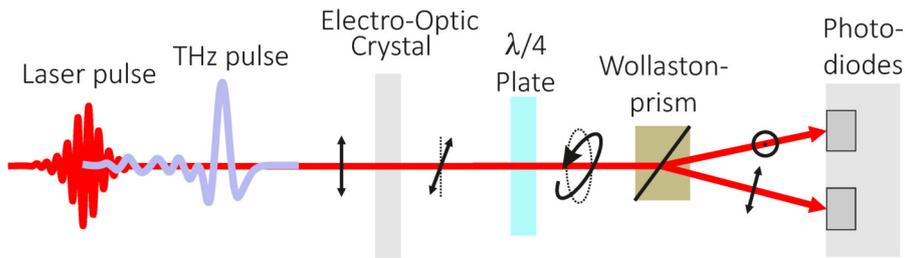


Abbildung 14: Schematische Darstellung der zeitaufgelösten Detektion eines THz-Pulses mittels eines elektro-optischen Kristalls. Das elektrische Feld des THz-Pulses erzeugt im Kristall eine Doppelbrechung. Diese führt zu einer Phasendifferenz zwischen den Polarisationskomponenten des Abfrage-Laserpulses. Durch ein $\lambda/4$ Plättchen wird die Polarisation des Pulses nahezu zirkular und wird daraufhin durch ein Wollaston-Prisma in seine horizontalen und vertikalen Bestandteile aufgespalten. Vorgespannte Photodioden messen nun die Differenz der Polarisationskomponenten, welches direkt proportional zum elektrischen Feld der THz-Strahlung ist.

selben. In dieser Arbeit werden sowohl flächige Antennen als auch koplanare Streifenleitungen verwendet, um THz-Strahlung zu erzeugen.

2.3.2 Detektion von THz-Strahlung

Wie bei der Erzeugung von THz-Strahlung gibt es auch für die Detektion sehr viele unterschiedliche Methoden. Auch hierbei muss zwischen kohärenten und inkohärenten Verfahren unterschieden werden. Inkohärente Verfahren messen lediglich die Intensität, wobei kohärente die volle Phasen- und Amplitudeninformation der elektromagnetischen Welle erfassen. Der verbreitete Einsatz von Bolometern [105], pyroelektrische Detektoren [128] und Golay-Zellen [64] liefert inkohärente Messmethoden, wohingegen photoleitende Antennen [126], heterodyne Detektoren [115] und auch das elektro-optische Abtasten [126] kohärente Messverfahren darstellen.

Photoleitende Antennen können als Detektoren dieselbe Struktur wie photoleitende Emmitter besitzen. Im Gegensatz zum Emmitter wird hierbei jedoch der eintreffende THz-Puls als Änderung der elektrischen Leitfähigkeit an der Detektorantenne gemessen. Die für die Arbeit relevanten Verfahren, das elektro-optische Abtasten und die Messung der mittleren THz-Leistung mittels Golay-Zelle, werden in den folgenden Paragraphen näher erläutert.

ELEKTRO-OPTISCHES ABTASTEN

Das zugrundeliegende Prinzip des elektro-optischen Abtastens ist

die Verwendung des Pockels-Effekts in speziellen anisotropen Kristallen. Beispiele für elektro-optische Kristalle sind Lithiumniobat - (LiNbO_3), Galliumphosphid (GaP) oder Zinktellurid (ZnTe), wobei letzteres in dieser Arbeit verwendet wurde. Beim Pockels-Effekt wird durch ein elektrisches Feld eine Doppelbrechung im Kristall induziert. Dies hat zur Folge, dass zwischen dem ordentlichen Strahl (Polarisation steht senkrecht zur optischen Achse) und dem außerordentlichen Strahl (Polarisation ist parallel zu der optischen Achse) eine Phasendifferenz mit

$$\Delta\phi = 2\pi\frac{d}{\lambda}\Delta n \quad (16)$$

erzeugt wird [42], mit der Wellenlänge λ , der Dicke d des Kristalls und einer Brechungsindexdifferenz Δn . Der Brechungsindexellipsoid beschreibt die räumliche Dispersion im Kristall und ist gegeben durch

$$\frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} = 1. \quad (17)$$

Dabei sind x, y und z die Hauptachsen des Kristalls mit den dazugehörigen Brechungsindizes n_x, n_y und n_z . Durch den Pockels-Effekt wird nun dieser Ellipsoid verändert zu

$$\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_i = \sum_{j=1}^3 r_{ij} E_j, \quad (18)$$

mit dem elektro-optischen Koeffizienten r_{ij} . Meistens werden Kristalle mit kubischen Gittern für die Detektion verwendet. Dabei fallen alle Matrixelemente bis auf $r_{41} = r_{52} = r_{63}$ heraus.

Nach [17] folgt daraus für eine in 45° Winkel zur optischen Achse einfallende polarisierte Welle:

$$\Delta\phi = \pi\frac{d}{\lambda}n_0^3 r_{41} E_{\text{THz}}(t_T) \quad (19)$$

Dabei ist n_0 die Brechzahl des ordentlichen Strahls, r_{41} der Koeffizient des Brechungsindexellipsoids und $E_{\text{THz}}(t_T)$ die elektrische Feldstärke des einfallenden THz-Pulses zur Zeit t_T . Abbildung 14 zeigt schematisch die einzelnen Schritte des elektro-optischen Abtastens. Das elektrische Feld eines einfallenden THz-Pulses induziert im elektro-optischen Kristall eine Doppelbrechung. Der zeitlich verzögerte Laserpuls (rot) ist im 45° Winkel zur Kristallachse polarisiert und befindet sich mit dem THz-Puls in der gleichen oder senkrechten Polarisationsebene. Dadurch erfährt der außerordentliche Strahl eine Phasenverschiebung hin zu einer elliptischen Polarisation. Um auch kleine Polarisationsänderungen messen zu können, durchläuft der Laserpuls nah dem elektro-optischen Kristall ein $\lambda/4$ -Plättchen. Dieses addiert der Phasenverschiebung der einen Polarisationskomponente weitere $\pi/2$ hinzu. Wodurch die Polarisation nahezu zirkular und somit sensitiver auf kleine Polarisationsunterschiede wird.

Der allgemeine Fall wurde von Planken et. al [120] berechnet und führt zu den gleichen Proportionalitäten

Anschließend trennt das Wollastonprisma den nahezu zirkular polarisierten optischen Puls in seine horizontale und vertikale Polarisationsanteile auf. Die Intensitäten werden nun durch vorgespannte Photodioden als Photoströme erfasst. Photodioden messen aufgrund ihrer Geschwindigkeit nur den Mittelwert des Feldes. Dabei ist die relative Änderung zwischen den Photoströmen direkt proportional zum Sinus der Phasenverschiebung und es gilt

$$\Delta U \propto \Delta I \propto \pm \sin(\Delta\phi) \approx \pm \Delta\phi. \quad (20)$$

Dabei gilt die Kleinwinkelnäherung für den Sinus. Die Differenz der Photoströme sind dann direkt proportional zum elektrischen Feld der THz-Strahlung:

$$I_1 - I_2 = \Delta I \propto \Delta U \propto E_{\text{THz}}(t_T). \quad (21)$$

Um damit den gesamten THz-Puls zu vermessen, wird die Wegstrecke zwischen Abfrage-Laserpuls und THz-Puls mit Hilfe einer Verzögerungsstrecke verkürzt oder verlängert und dadurch wird der THz-Puls feinschrittig abgerastert. Beim tatsächlichen Einsatz einer elektro-optischen Detektion muss klar sein, dass die Gleichungen 19 und 20 nur bei sehr dünnen Kristallen verwendet werden dürfen, da hierbei angenommen wird, dass der Abfrage-Laserpuls ein konstantes elektrisches Feld innerhalb des Kristalls spürt. Dies ist jedoch abhängig von der Kohärenzlänge zwischen dem optischen und dem THz-Puls und dadurch direkt abhängig von der Dicke des verwendeten Kristalls. Bei dicken Kristallen verliert man, durch die Verschiebung der beiden Pulse untereinander, die höherfrequenten Informationen. Ein anderer wichtiger Effekt, der die Detektionsbandbreite begrenzt, ist die starke Absorption an optischen Phononen im Kristall. Bei ZnTe zum Beispiel treten diese ab 5 THz auf [80]. Die passende Auswahl eines Kristalls ist enorm wichtig für die Auswertung des Frequenzspektrums. Dabei muss immer eine Abwägung zwischen Signalamplitude (bessere Werte erzielbar in dicken Kristallen) und der erwünschten Bandbreite getroffen werden. Im vorliegenden Experiment wurde ein ZnTe-Kristall mit einer Dicke von 600 μm verwendet.

GOLAY-ZELLE

Um die mittlere Leistung eines THz-Pulses zu bestimmen, ist die Methode des elektro-optischen Abtastens nicht geeignet. Eine quantitative Aussage ist für das durchgeführte Experiment jedoch essentiell. Daher wurde eine Golay-Zelle verwendet, um die genaue THz-Feldstärke zu ermitteln. Dabei handelt es sich um einen pneumatischen Strahlungsdetektor, welches schon bereits 1946 von Marcel J. E. Golay entwickelt wurde [34].

Abbildung 15 zeigt schematisch den Aufbau einer Golay-Zelle. Die

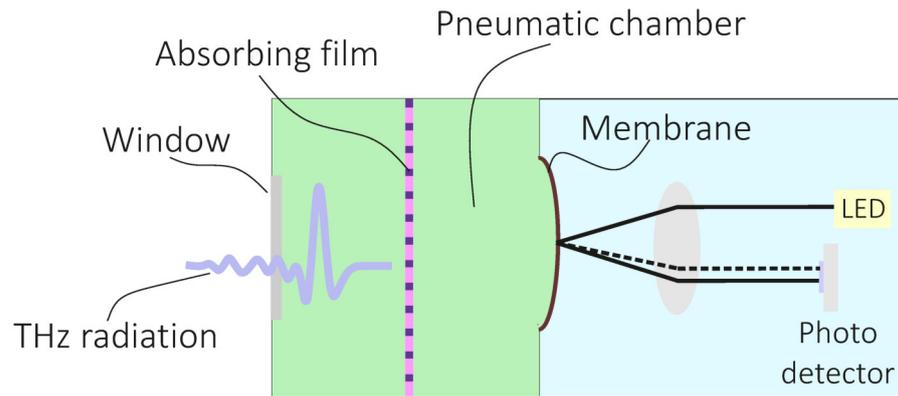


Abbildung 15: Funktionsprinzip einer Golay-Zelle. Die THz-Strahlung trifft innerhalb der Golay-Zelle auf einen absorbierenden Film. Dieser erwärmt sich durch die Energie der Strahlung und erhöht so den Gasdruck innerhalb der pneumatischen Kammer. Durch den veränderten Druck verformt sich eine dünne Membran mit einer reflektierenden Rückschicht. Diese Verformung induziert eine Ablenkung eines Lichtstrahls und kann mit einem Photodetektor bestimmt werden.

zu vermessende THz-Strahlung tritt durch ein Fenster in die pneumatische – gasgefüllte – Kammer der Golay-Zelle und trifft auf eine absorbierende Schicht. Durch die Absorption der elektromagnetischen Strahlung erwärmt sich das Gas innerhalb der Kammer und dehnt sich aus. Auf der gegenüberliegenden Seite der Kammer befindet sich eine dünne Membran mit einer reflektierenden Schicht auf der Rückseite. Durch den erhöhten Gasdruck innerhalb der Kammer verformt sich die Membran nach außen hin. Diese Auslenkung kann nun mit einer Lichtquelle und einem Photodetektor exakt bestimmt werden. Da es sich bei der Golay-Zelle um einen thermischen Detektor handelt, muss das eingesetzte Gas eine geringe Wärmeleitfähigkeit besitzen. Typischerweise wird Xenon dafür verwendet.

Mit Hilfe der Golay-Zelle lässt sich die absolute mittlere Leistung eines THz-Pulses bestimmen. Dazu muss das elektrische Signal der Zelle mit einer bekannten THz-Quelle kalibriert werden. Bei Verwendung der Golay-Zelle muss strikt darauf geachtet werden, dass andere Wärmequellen, insbesondere das Laserlicht, sauber vom THz-Signal getrennt werden. Typischerweise können dafür optisch opake aber für THz-Strahlung durchsichtige Materialien wie Teflon, HD-PE oder aber auch ITO in Reflektion verwendet werden. Das thermische Gleichgewicht stellt sich bereits nach ≈ 30 ms ein. Daher wird das THz-Signal in der Regel durch einen optischen Chopper auf 10 – 20 Hz moduliert. Aus der gemessenen mittleren Leistung P des THz-Pulses und der Repetitionsrate f_{rep} des Emitters lässt sich die Energie W_{THz} eines einzelnen Pulses bestimmen. Es gilt:

$$W_{\text{THz}} = P \cdot \frac{1}{f_{\text{rep}}} \quad (22)$$

Um nun aus der mittleren Leistung die THz-Feldstärke zu bestimmen, müssen wir die Intensität mit

$$I = \frac{W_{\text{THz}}}{\Delta t \cdot A} \quad (23)$$

berechnen. Dabei ist Δt die Halbwertsbreite und A der Durchmesser des THz Fokusses. Damit folgt für die elektrische Feldstärke

$$|E_{\text{THz}}| = \sqrt{\frac{2 \cdot I}{\epsilon_0 \cdot c}} \quad (24)$$

mit der Lichtgeschwindigkeit c und der Permittivität ϵ_0 . Auf diese Weise wurden alle THz-Feldstärken im folgenden Experiment ermittelt.

2.4 THZ-ZEITBEREICHSSPEKTROSKOPIE

Bei der THz-Zeitbereichsspektroskopie handelt es sich um ein Spektroskopieverfahren, um die elektrische Feldstärke von THz-Pulsen zeitaufgelöst aufzunehmen [58, 91, 64]. Ein Femtosekunden Laserpuls wird dazu in zwei Arme aufgeteilt, einen Erzeugenden und einen Detektierenden. Der erzeugende Anteil trifft auf die photoleitende Antenne (Abschnitt 2.3.1) und generiert ein THz-Signal. Der Detektionspfad wird über eine Verzögerungsstrecke zum elektro-optischen Kristall (Abschnitt 2.3.2) geführt. Das so gemessene elektrische Feld der THz-Strahlung kann nun mittels einer Fouriertransformation (FT) das Zeitbereichssignal in den Frequenzbereich überführt werden:

$$E(t) \xleftrightarrow{\text{FT}} A(\nu) \cdot e^{i\phi(\nu)} \quad (25)$$

Damit können sowohl die Amplitude A als auch die Phase ϕ der THz-Strahlung ausgewertet werden. Ebenfalls wird hier deutlich, dass die spektrale Bandbreite mit der Pulsdauer über das Fouriertheorem verknüpft sind. Je kürzer der Puls im Zeitbereich ist, umso breiter wird das Frequenzspektrum. Da bei der Zeitbereichsspektroskopie die volle spektrale Information des Feldes nach Durchtritt einer Probe vorliegt, kann durch den Vergleich der Daten mit Referenzmessungen die komplexe dielektrische Funktion dieser Probe ermittelt werden.

Für die Auswertung des vorliegenden Experiments werden wir die sogenannte Transferfunktion zu Hilfe nehmen. Dabei werden die Frequenzspektren der einzelnen Proben jeweils mit der Referenz verglichen und die Transferfunktion gebildet. Sie beschreibt mathematisch die Änderungen einzelner Frequenzen im Spektrum der Probe im Vergleich zur Referenz. Für die Transferfunktion $G(x)$ gilt

$$G(x) = \frac{U(x)}{V(x)} \quad (26)$$

mit dem Referenzspektrum $V(x)$, und dem Probenspektrum $U(x)$.

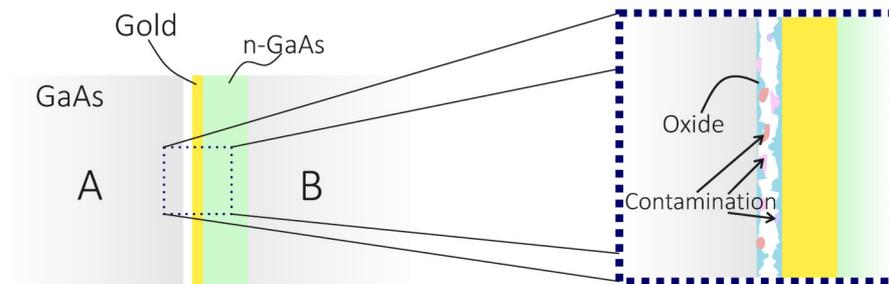


Abbildung 16: Nähere Betrachtung einer Metall-Halbleiter Grenzfläche. Ein Schottky-Kontakt wird auf der Materialseite B zwischen einer n-GaAs- und einer Goldschicht gebildet. Die Grenzfläche zwischen dem Schottky-Kontakt und einem weiteren GaAs-Wafer ist in der Vergrößerung dargestellt. Verdreckte Oberflächen mit Oxid-Schicht und Fremdpartikeln führen hierbei zu keinem guten Kontakt.

2.5 SCHOTTKY-KONTAKT-WELLENLEITER

Im Abschnitt 2.2 wurde der Metall-Halbleiterkontakt und insbesondere der Spezialfall des Schottkykontakts eingehend behandelt. Die gleichrichtende Eigenschaft dieses Kontakts spielt in dem durchgeführten Experiment eine zentrale Rolle. Die verwendeten Proben und deren Aufbau werden in Kapitel 3 diskutiert. Hier soll kurz die grundlegende Idee hinter dem Experiment erläutert werden.

Zunächst müssen wir uns erneut die Grenzfläche eines Schottkykontakts genauer anschauen. In Abbildung 16 ist der Querschnitt einer Metall-Halbleitergrenzfläche skizziert. Dabei ist auf der linken Seite ein GaAs-Substrat (grau A), ihm gegenüber befindet sich ein weiterer GaAs-Wafer (B) diesmal jedoch mit einer Schicht n-dotiertem GaAs (grün) und einer aufgedampften dünnen Goldschicht (gelb). Im Experiment werden nun diese beiden Teile übereinander gelegt und mechanisch leicht angedrückt.

Die n-GaAs Schicht wird mit Hilfe der Ionenimplantation hergestellt und anschließend mit einer dünnen Goldschicht bedampft. Der gesamte Prozess wird unter kontrollierten Vakuumbedingungen im Reinraum durchgeführt, sodass sich zwischen diesen Schichten keine Oxidschicht oder grobe Verunreinigungen befinden. Der Schottkykontakt bildet sich daher im Material (B) zwischen der Gold- und der n-dotierten Schicht aus. Die Experimente finden bei normalen Laborbedingungen statt, sodass sich auf den Grenzflächen, die mit der Umgebungsluft in Kontakt stehen, nicht nur eine unregelmäßige Oxid-Schicht (blau) ausbildet, sondern sich auch Fremdpartikel, wie Feinstaub, anhaften. Verbinden wir nun Material A mit B, wird an dieser Grenzfläche kein guter Kontakt entstehen, dies wird im späteren Verlauf wichtig. Hier sollte angemerkt werden, dass ein reiner GaAs-Wafer technisch nicht realisiert werden kann. Das hier verwendete GaAs hat eine leicht negative Grunddotierung.

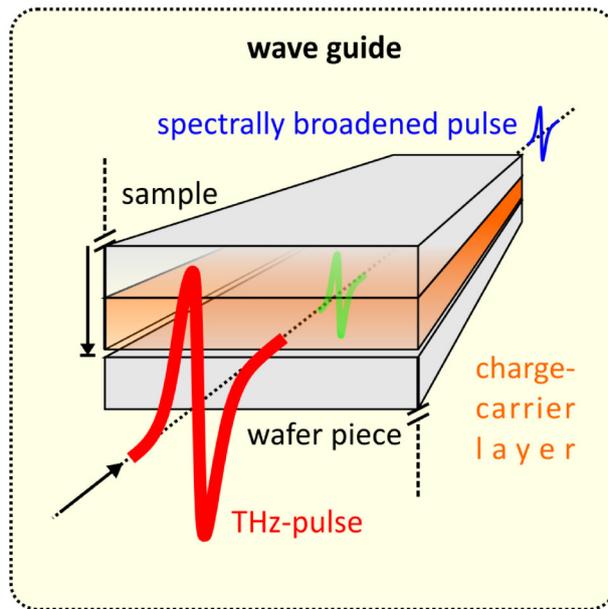


Abbildung 17: Schematische Darstellung des Schottky-Kontakt Wellenleiters. Der THz-Puls (rot) wird zwischen zwei GaAs-Stücke eingekoppelt. Der obere Wafer enthält den Schottky-Kontakt (orange), der untere wird für die räumliche Einengung des elektrischen Feldes mit symmetrischer Verteilung des Modenprofils auf die Struktur benötigt. Das elektrische Feld steht Senkrecht auf dem Schottky-Kontakt.

Die gleichrichtenden Eigenschaften von Schottky-Kontakten zu nutzen, um in Kombination mit einem transienten THz-Feldes dessen Frequenzspektrum zu manipulieren, ist die grundlegende Motivation dieser Arbeit. Abbildung 17 zeigt die Einkopplung eines THz-Pulses in den Schottky-Kontakt Wellenleiter. Der Wellenleiter entsteht zwischen den beiden GaAs-Stücken und dient dazu, das Maximum des elektrischen Feldes der THz-Strahlung an der Grenzfläche des Schottky-Kontakts zu sammeln. Das elektrische Feld des THz-Pulses steht dabei senkrecht auf dem Schottky-Kontakt. Um aus einem bekannten elektrischen Feld eine Spannung U_{AB} zwischen zwei Punkten A und B berechnen zu können, muss das Wegintegral über das Wegelement $d\vec{s}$ berechnet werden, denn es gilt

$$U_{AB} = \int_A^B \vec{E} \cdot d\vec{s}. \quad (27)$$

Das elektrische Feld eines THz-Pulses hat sowohl einen positiven als auch eine negativen Anteil, welche nach Gleichung 28 in eine äquivalente positive und negative Spannung umgerechnet werden kann. Ein Teil des propagierenden transienten THz-Feldes wird absorbiert und die Energiebänder des Schottky-Kontakts werden verbogen. Wie die Bandverbiegung aussieht, ist in Abbildung 18 schematisch skizziert. Der positive Anteil, blau dargestellt, bewirkt eine Bandanhebung, sodass Ladungsträger vom Halbleiter in das Metall gelangen können.

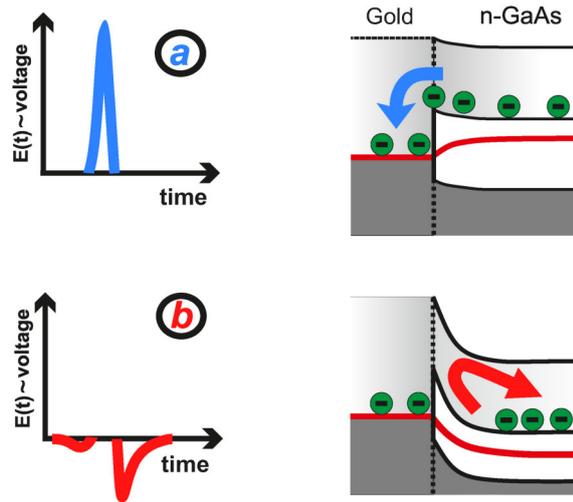


Abbildung 18: Schematische Darstellung der einzelnen Bereiche des elektrischen Feldes eines THz-Pulses und deren Auswirkung auf die Energiebänder am Schottky-Kontakt. Der positive Bereich (blau) des E-Feldes verursacht eine Bandanhebung, sodass das Fermi-Niveau angehoben wird und ein Stromfluss vom Halbleitermaterial in das Metall stattfinden kann (Durchlassrichtung). Das negative E-Feld jedoch erhöht die Schottkybarriere und verhindert dadurch einen Stromfluss. Hierbei finden immer noch Tunnelprozesse statt, welche zu einem Fluss beitragen, jedoch sehr klein sind (siehe Abb.19).

Im Gegensatz dazu werden die Energiebänder durch den negative Beitrag (rot) des Feldes abgesenkt. Diese beiden Fälle entsprechen, wie in Abschnitt 2.2.1.2 bereits diskutiert, der Flusspolung und der Sperrpolung einer Schottky-Diode. Das transiente elektrische Feld des THz-Pulses hat die gleichen Auswirkungen wie eine sich zeitlich ändernde Spannung am Schottky-Kontakt.

In Abbildung 19 sind die Kennlinie einer Schottky-Diode (a) und das elektrische Feld eines THz-Pulses (b) einander gegenübergestellt. Somit induziert das zeitabhängige THz-Feld $E(t)$ einen ebenso zeitabhängigen Strom $I_{ind}(t)$ am Metall-Halbleiterübergang. Durch die Gleichrichtung an der Schottky-Diode hat dieser Stromfluss nur einen positiven Anteil, der Sperrstrom ist vernachlässigbar klein. Nach den Maxwell'schen Gleichungen ist ein sich zeitlich verändernder Strom die Quelle eines neuen elektromagnetischen Feldes. Auch hierbei gilt:

$$\frac{dI_{ind}(t)}{dt} \propto E_{neu}(t). \quad (28)$$

Dieser Mechanismus ist in Abbildung 20 veranschaulicht. Das neue abgestrahlte elektrische Feld $E_{neu}(t)$ ist dabei deutlich kürzer als das ursprüngliche THz-Feld $E_{THz}(t)$. Nach Gleichung 25 können wir das zeitabhängige Feld durch das Fouriertheorem in den Frequenzraum transformieren. Dabei gilt: *Je kürzer der Puls, desto breiter das Spektrum.*

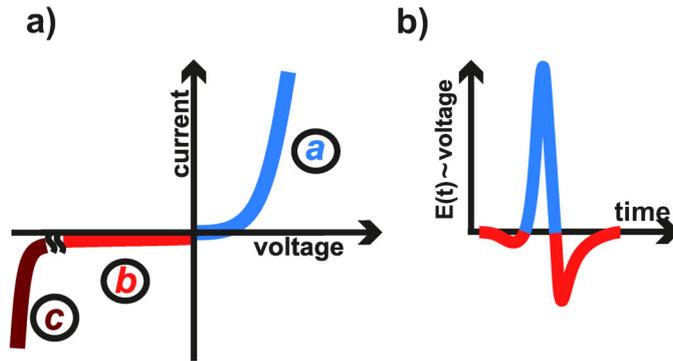


Abbildung 19: a) Schematische Darstellung einer Kennlinie eines Schottkykontaktes, b) und der eines typischen THz-Pulses. Die korrespondierenden Bereiche der Kennlinie mit der des THz-Pulses sind in der gleichen Farbe eingefärbt. Das elektrische Feld des THz-Pulses kann in eine Spannung umgerechnet werden.

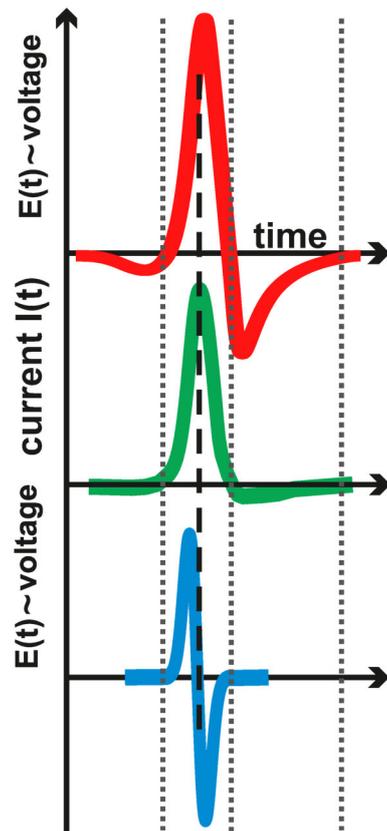


Abbildung 20: Schematische Darstellung des Mechanismus eines Schottkykontakt Wellenleiters: Das elektrische Feld des THz-Pulses (rot) induziert im Material einen zeitlich veränderlichen Strom (grün), welcher durch die Gleichrichtung am Schottkykontakt vorwiegend nur positive Ströme liefert. Der zeitlich veränderliche Strom strahlt wiederum ein neues elektrisches Feld ab (blau), welches zeitlich kürzer ist.

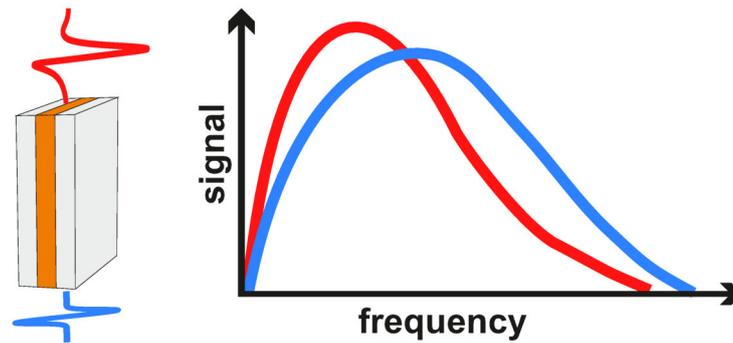


Abbildung 21: Aus einem zeitlich kürzeren THz-Puls folgt ein breiteres Spektrum. Dargestellt ist schematisch der Unterschied zwischen dem Spektrum des einfallenden THz-Pulses (rot) gegenüber dem des ausgekoppelten THz-Pulses (blau).

Das bedeutet, dass die neue abgestrahlte THz-Welle $E_{\text{neu}}(t)$ im Vergleich zu der eingestrahnten Welle E_{THz} ein breiteres Frequenzspektrum aufweist. Zu beachten ist jedoch, dass das eingestrahlte E-Feld nicht vollständig absorbiert wird, sondern lediglich ein geringer Anteil des Feldes für die Erzeugung der neuen THz-Welle aufgewendet wird. Dieser Effekt ist abhängig von der Eindringtiefe der THz-Welle in das Medium, welche durch den zeitlichen Spitze-Spitze Wert des THz-Pulses bestimmt wird. Die Länge der Probe sollte daher mindestens so groß gewählt werden, dass der Spitze-Spitze Abstand einmal hineinpasst. Hierbei muss wiederum eine Abwägung zwischen Absorptionsverlusten im Medium und der benötigten Wechselwirkungslänge getroffen werden. Dabei wird zur Vereinfachung angenommen, dass nur die hohen Anteile des elektrischen Feldes, der positive und negative Maximalwert, den größten Einfluss auf die Bandverbiegung und somit auf die Frequenzverbreiterung haben. In Abbildung 21 sind die Frequenzspektren der einfallenden und der ausgekoppelten THz-Pulse schematisch dargestellt. Die ausgekoppelte Welle ist eine Überlagerung der eingekoppelten und der neu induzierten THz-Welle. Damit die Energieerhaltung im System gewährleistet werden kann, ist zu erwarten, dass die niedrigen Frequenzanteile des eingestrahnten THz-Pulses absorbiert werden und insgesamt eine Verschiebung des Spektrums hin zu höheren Frequenzen bei der ausgekoppelten Welle zu sehen ist. Auch das maximale Signal sollte abnehmen.

Der zuvor beschriebene Effekt im Schottky-Kontakt Wellenleiter verursacht nun eine Änderung des Schwerpunkts des Frequenzspektrums hin zu höheren Frequenzen. Durch einen solchen Wellenleiter kann somit ein bestehendes Frequenzspektrum verbreitert werden, sodass auch höhere Frequenzanteile, die vorher im Rauschen lagen, verwendet werden können.

2.5.1 Metallschicht

Wir haben gesehen, dass ein Schottkykontakt ein Metall-Halbleiter Übergang ist – in unserem Fall bildet er sich zwischen einer Gold- und n-GaAs-Schicht. Normalerweise wird ein THz-Puls an einer Metallschicht reflektiert und würde damit nicht mehr für die Frequenzverbreitung bereitstehen. Um diese Frage zu klären, wurde eine Simulation mit CST durchgeführt, mit dem Ergebnis, dass eine Reflexion erst bei dickeren Metallschichten stattfindet. In allen Proben ist lediglich eine 100 nm dicke Goldschicht aufgedampft worden. Dagegen liegt die Wellenlänge der betrachteten THz-Strahlung zwischen $300\mu\text{m}$ (1 THz) und $60\mu\text{m}$ (5 THz). Dadurch nimmt die THz-Welle die Metallschicht nicht als eine Reflexionsschicht wahr und kann ungehindert über sie hinweg propagieren.

2.6 MODELL DES SCHOTTKYKONTAKT WELLENLEITERS

Eine exakte theoretische Berechnung war im Rahmen dieser Arbeit der Experimentalphysik nicht möglich, da hierfür eine Vielzahl von Vielteilcheneffekten im Halbleitermaterial berücksichtigt werden müssen. Um trotzdem eine Abschätzung des Effekts geben zu können, wurde eine Modellbetrachtung durchgeführt. Abbildung 22 beschreibt die einzelnen Schritte ausgehend von einem tatsächlich gemessenen THz-Puls in Bildteil a).

Hierbei wird ein gemessener THz-Puls (rot) verwendet, um den induzierten Strom (schwarz gepunktet) darzustellen. Dabei wird angenommen, dass in erster Näherung dieser Strom dem Verlauf des THz-Feldes folgt. Durch die Gleichrichtung am Schottkykontakt werden die negativen Anteile des Feldes abgeschnitten und auf die Nulllinie projiziert. Um Frequenzartefakte an diesen Stellen zu vermeiden, wurden die Daten an jedem negativen Übergang durch eine Funktion gefensterter. Dadurch gibt es keine sprunghaften Änderungen im Zeitbereichssignal und somit keine hochfrequenten Artefakte im Spektrum. Nach Gleichung 28 liefert die zeitliche Ableitung des induzierten Stroms (Abb. 22 b) das neue abgestrahlte THz-Feld (blau). Die zeitliche Verkürzung des neuen THz-Pulses gegenüber dem eingestrahlten ist in Abbildung 22 c) dargestellt. Für die Auswertung werden wir uns der Transferfunktion bedienen: dazu werden beide THz-Pulse zunächst Fourier-transformiert und das Frequenzspektrum dargestellt (Abb. 22 d). Die verwendeten Daten stammen aus einer tatsächlichen Messung und somit sind die Spektren keine glatten Kurven, sondern weisen experimentell bedingtes Rauschen auf. Da wir durch diese Modellierung nur eine qualitative Abschätzung erzielen wollen, werden die Frequenzspektren (grau) geglättet. Beide Spektren werden nun auf das Rauschen des Systems normiert. Wir sehen, dass die Gleichrichtung des THz-Feldes am Schottkykontakt tatsächlich

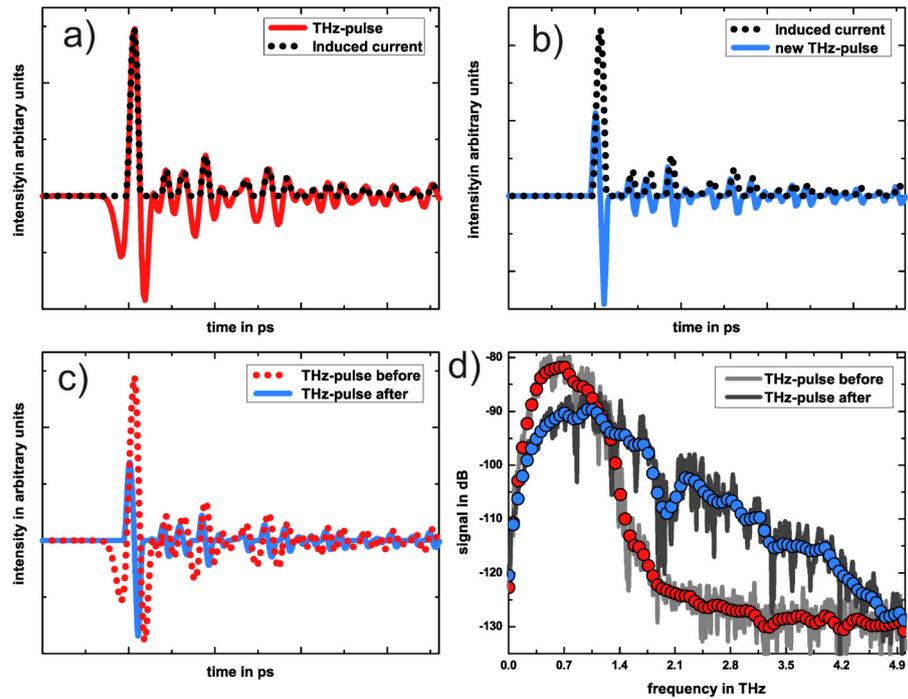


Abbildung 22: Modellierung der Frequenzverbreiterung anhand eines gemessenen THz-Pulses (40 V/cm). a) Der induzierte Strom folgt dem zeitlichen Verlauf des THz-Feldes (rot). b) Die Ableitung des induzierten Stroms stellt das neue THz-Feld dar (blau). c) Gegenüberstellung des eingestrahelten (gepunktete Kurve) und des neuen THz-Pulses (durchgezogene Kurve). d) Vergleichende Auftragung der Frequenzspektren beider THz-Pulse. Die Spektren sind auf das gemeinsame Rauschniveau normiert.

zu einer Frequenzverbreiterung führen sollte. Die Transferfunktion dieser beiden Spektren wird in der später erfolgten Auswertung von Messergebnissen als Modell angenommen und in Abschnitt 4.4 diskutiert. Der hier überwiegend verwendete Puls wurde mit Hilfe eines Oszillatorsystems erzeugt und hat eine THz-Feldstärke von 40V/cm. Die gleiche Modellierung wurde auch mit einem stärkeren THz-Puls mit einer Feldstärke von 18kV/cm durchgeführt, damit auch qualitative Aussagen über Messungen mit starken Feldstärken gemacht werden können. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind Gegenstand von Kapitel 4.

In diesem Kapitel wird die Versuchsdurchführung erläutert. Dazu wird erst das verwendete THz-Zeitbereichspektrometer vorgestellt. Anschließend wird kurz auf die verwendeten Lasersysteme und Antennen eingegangen und abschließend werden die Proben diskutiert.

3.1 THZ-ZEITBEREICHSSPEKTROMETER

Die an Schottky-Kontaktwellenleitern durchgeführten zeitaufgelösten spektroskopischen Messungen wurden in einem THz-Zeitbereichspektrometer durchgeführt. Dieser Aufbau ist im Vergleich zu klassischen Spektroskopievarianten im sichtbaren Frequenzbereich, welche ein gewöhnliches Spektrometer und entsprechend geeignete Lichtpulse oder Dauerstrichbestrahlung erfordern, deutlich komplizierter. Abbildung 23 zeigt den Aufbau des verwendeten Zeitbereichs-Spektrometers mit einer großflächigen THz-Antenne. Dabei wird zunächst der Laserpuls durch einen Strahlteiler in einen Strahl für die THz-Erzeugung und einen für die THz-Detektion aufgeteilt.

Für die Erzeugung breitbandiger THz-Strahlung werden sowohl ein großflächiger Emittor als auch eine koplanare Streifenleitungen verwendet (siehe Abschnitt 2.3.1). Dementsprechend wird zum einen der Erzeugungspuls durch eine konvexe Linse auf die koplanare Streifenleitung fokussiert, und zum anderen wird mit dem Erzeugungspuls durch eine konkave Linse die großflächige Antenne ausgeleuchtet. Metallische *Off-Axis Parabolspiegel* (OAP) werden für die Kollimation und Fokussierung der emittierten THz-Strahlung eingesetzt. Diese eignen sich besonders für die Führung des THz-Strahls, da sie die volle Bandbreite reflektieren und somit fokussieren bzw. kollimieren können. Der Zwischenfokus, der nach dem zweiten OAP vorliegt, hat ein nahezu Gauss-förmiges Strahlprofil und liegt genau auf der Stirnseite der Probe. Linse, Antenne und die ersten beiden OAPs befinden sich auf einer beweglichen Plattform, wodurch der Zwischenfokus genau auf die Probenlänge abgestimmt werden kann. Nach der Propagation durch die Probe wird der Puls erneut kollimiert und dann auf einen Zinktellurid (ZnTe)-Kristall fokussiert und elektro-optisch detektiert. Der Detektionspuls wird über einer Verzögerungseinheit, die eine zeitliche Differenz zwischen den beiden Armen von 0 – 1 ns in 50 fs Schritten erzeugen kann, gelenkt und mit Hilfe einer Sammellinse ebenfalls auf den ZnTe-Kristall fokussiert. Auf dem ZnTe-Kristall liegen der THz-Puls und der optische Abfrage-Puls räumlich übereinander und der THz-Puls kann mittels Verzögerungsstrecke zeitlich

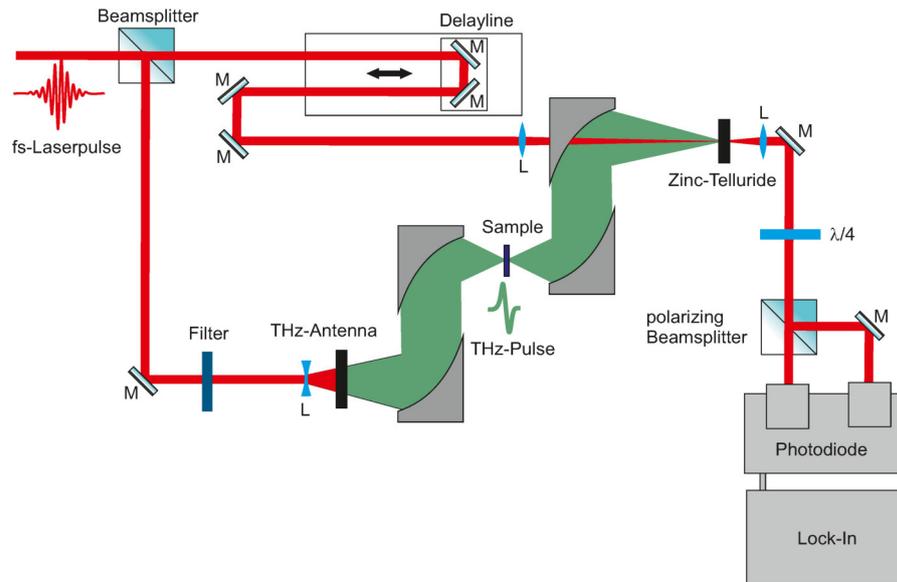


Abbildung 23: Aufbau eines THz-Zeitbereichsspektrometers mit einer flächigen Antenne. Der eingestrahlte Laserpuls wird aufgeteilt in einen Erzeugungspfad, welcher durch eine Konkavlinse den Emittor ausleuchtet und einem Detektionspfad, welcher über eine Verzögerungsstrecke geleitet und auf den ZnTe Kristall fokussiert wird. Der emittierte THz-Puls wird mit *Off-Axis-Parabolspiegeln* zuerst kollimiert und dann auf die Probe fokussiert. Nach Austritt aus der Probe wird der THz-Strahl erneut kollimiert und auf einen ZnTe-Kristall fokussiert. Der THz-Puls wird schließlich elektro-optisch detektiert.

durch den Laserpuls abgetastet werden. Zur räumlichen Aufspaltung der Polarisationsanteile des Abfrage-Pulses wird ein Polarisationsstrahlteiler verwendet. Anschließend wird mit zwei Photodioden, die mit 12 V Vorspannung betrieben werden, die Intensität der beiden Polarisationsanteile gemessen. Beide Photodioden werden in Abwesenheit des THz-Pulses ausgeglichen und die Ausgangsspannung im Lock-In-Verstärker subtrahiert. Die Spannungsdifferenz ist direkt proportional zur Polarisationsänderung im ZnTe Kristall und somit auch zum elektrischen Feld des eintreffenden THz-Pulses (siehe Gl. 19,20). Die für die Lock-In-Detektion benötigte Modulation des THz-Signals wird durch eine Modulation der angelegten Vorspannung an der photoleitenden Antenne erreicht. Mit Hilfe der genauen Position der Verzögerungsstrecke wird eine zeitaufgelöste Messung des elektrischen THz-Feldes möglich.

3.2 ANTENNEN UND LASERSYSTEME

Da der gesuchte Effekt eine Feldabhängigkeit zeigen sollte, wurden zwei verschiedene Antennen und Lasersysteme verwendet, um einen

größeren Bereich der THz-Feldstärke abzudecken. Für THz-Felder zwischen 20V/cm bis 40V/cm wurde ein Titan:Saphir Lasersystem verwendet, welches Pulse mit einer zeitlichen Halbwertsbreite von ungefähr 120 fs und einer Repetitionsrate von 80 MHz liefert. Die durchschnittliche Pulsenergie beträgt 10 nJ, was einer Dauerstrich-Ausgangsleistung von 800 mW bei einer Zentralwellenlänge von 800 nm entspricht. Aufgrund der niedrigen Pulsenergien wurde eine koplana-re Streifenleitung als THz-Emitter verwendet. Die maximale angelegte Rechteckspannung kann zwischen 15 V bis 27,5 V eingestellt und somit die abgestrahlte THz-Feldstärke variiert werden. Die Rechteckspannung wurde mit einer Frequenz von 6609 Hz moduliert.

Um höhere Feldstärken zu realisieren, wurde auf ein fs-Verstärkersystem zurückgegriffen. Dieses verstärkt den Laserpuls des Titan:Saphir-Lasers auf eine Pulsenergie von 0,8 mJ, was bei einer Repetitionsrate von 1 kHz einer Dauerstrich-Ausgangsleistung von 0,8 W entspricht. Bei solch hohen Leistungen kann der Laserpuls nicht mehr auf die Antenne fokussiert werden, da hierbei die Zerstörschwelle des Materials überschritten wird. Daher wird eine flächige photoleitende Antenne verwendet (siehe Abb. 13). Die aktive Antennenfläche ist $1 \times 1 \text{ cm}^2$ groß und kann mit einer Spannung von 50 V bis maximal 70 V vorgespannt werden. Bedingt durch die niedrigere Repetitionsrate muss die Modulationsfrequenz auf diese synchronisiert werden, wobei dabei die optische Wegstrecke des Laserpulses bis zur Antenne mit berücksichtigt werden muss. Mit der großflächigen Antenne können THz-Feldstärken zwischen 13 kV/cm und 18 kV/cm realisiert werden.

3.3 GOLAY-ZELLE

Zur Messung der elektrischen Feldstärke des THz-Feldes wird eine kommerzielle Golay-Zelle der Firma Tydex verwendet. Diese ist auf 1,04 THz kalibriert und hat eine Sensitivität von 71,2 kV/W bei einem Fehler von $\pm 13\%$. Das THz-Signal wird mit einem mechanischen Chopper mit 10 Hz moduliert. Zur Messung der THz-Felder wird die Golay-Zelle an die Probenposition eingebaut und dessen Signal mit einem Oszilloskop ausgewertet. Die angelegte Antennenspannung ist dabei direkt proportional zur abgestrahlten elektrischen Feldstärke der THz-Pulse.

3.4 PROBEN

Um den gesuchten frequenzverbreitenden Effekt eindeutig nachweisen zu können, wurden vier unterschiedliche Proben verwendet. Das linke Schaubild in Abb. 24 verdeutlicht zunächst die Geometrie des Experiments mit eingestrahltm THz-Puls und Schottky-Kontakt Wellenleiter, welcher aus zwei aufeinander gedrückten Halbleiterbautei-

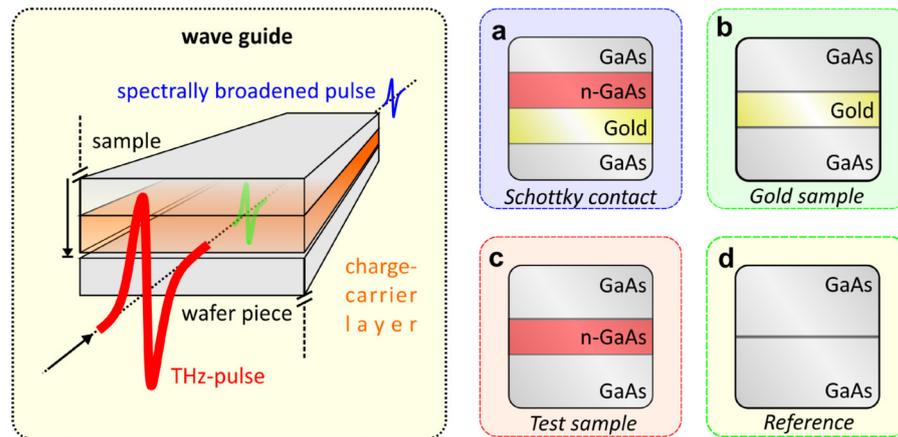


Abbildung 24: Links: Schematische Darstellung des Konzepts der Einkopplung einer THz-Welle in den Wellenleiter, welcher aus zwei aufeinander liegenden Halbleiterbauteilen besteht. Verwendete Proben: a) Schottkykontaktprobe, b) Goldprobe, c) Testprobe und d) Referenzprobe.

len besteht. Diese Bauteile bestehen in unterschiedlicher Ausführung und sind im rechten Teil der Abbildung 24 schematisch aufgeführt (a-d). Die Schottkybarriere ist bei der Materialkombination, n-dotiertes GaAs mit einem Goldkontakt, am größten (siehe Tabelle 4). Daher wird 400 μm dickes GaAs als Substrat für alle vier Proben eingesetzt. Die erste Probe (Abb. 24 a) besteht aus einem GaAs-Wafer mit einer 1,13 μm dicken Schicht aus n-dotiertem GaAs und einer 100 nm dünnen Goldschicht. Zwischen der n-GaAs- und der Goldschicht bildet sich somit ein Schottkykontakt aus, weshalb diese Probe im weiteren Verlauf „Schottkyprobe“ genannt wird. Um den tatsächlichen Ursprung der Frequenzverbreiterung im Verlauf des Experiments sicher bestimmen zu können, wurden die Vergleichsproben (siehe Abb. 24 b) und (c) hergestellt. Hierbei handelt es sich zum einen um eine „Goldprobe“ (b), die nur aus dem Substrat (GaAs) und einer 100 nm dicken Goldschicht besteht. Durch das verwendete GaAs-Substrat, kann es jedoch auch bei der Goldprobe zu einer Frequenzverbreiterung kommen (siehe Abschnitt 4), da es sich hierbei auch um einen quasi Metall-Halbleiterkontakt handelt. Der gewünschte Effekt sollte jedoch sichtlich schwächer ausfallen, wenn beobachtbar. Zum anderen handelt es sich um eine „Testprobe“, die nur eine 1,13 μm dicke n-dotierte Schicht GaAs auf dem GaAs-Substrat, jedoch keine Goldschicht, besitzt. Diese Probe soll ebenfalls wie die Goldprobe helfen, eine verlässliche Zuordnung der beobachteten Effekte auf einzelne Schichten bzw. Kombinationen aus Schichten durchzuführen. Die „Referenzprobe“ (Abb. 24 d) besteht nur aus dem Substrat und dient stets als Referenz bei der Auswertung der Frequenzspektren aller Messungen. Die Referenz wird jedesmal vor und nach den Probenmessungen aufgezeichnet, um sicherzustellen, dass beobachtbare

Effekte oder Signaturen in der Auswertung nicht durch Schwankungen des Lasersystems hervorgerufen wurden. Um das THz-Feld an der aktiven Schicht zu maximieren, werden die Proben jeweils auf ein weiteres unbearbeitetes Substrat-Stück (mit gleichen Raumdimensionen) gelegt und mechanisch leicht aufeinander gepresst. Dadurch lässt sich eine THz-Mode mit Gaussprofil durch den zusammengesetzten Wellenleiter mit hoher Symmetry führen. Wie in Abschnitt 2.5 beschrieben bildet dieser Materialübergang keinen nennenswerten und zusätzlichen Kontakt aus.

Die Ladungsträgerkonzentration der n-dotierten GaAs-Schicht wurde bei einer Hall-Messung auf $2,40 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ bestimmt. Alle Proben besitzen eine Länge von 7,3 mm, eine Breite von 4,4 mm und eine Höhe von ungefähr 802 μm .

Im folgenden Kapitel werden Ergebnisse von Voruntersuchungen und der THz-Zeitbereichsspektroskopie dargestellt.

4.1 KENNLINIEN

Um ein Gefühl dafür zu bekommen, wie sich die einzelnen Proben bei Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes verhalten, wurden die jeweiligen Strom-Spannungs-Kennlinien aufgenommen. Hierfür wurde ein Keithley-Sourcemeeter verwendet, welches eine Spannung anlegen und parallel einen Strom messen kann. Für die Kontaktierung der Probe werden spezielle Spitzen aus Wolfram eingesetzt, die einen nahezu ohmschen Kontakt garantieren. Der maximal zugängliche Spannungsbereich lag zwischen -100 V und $+100\text{ V}$, dabei konnten Ströme von pA bis zu mA gemessen werden.

Abbildung 25 zeigt die gemessenen Kennlinien der Schottky-, Test- und Goldprobe. Im positiven Spannungsbereich zeigt die Schottkyprobe den steilsten Anstieg, gefolgt von der Test- und der Goldprobe. Im negativen Spannungsbereich ist bei der Schottkyprobe eine starke Gleichrichtung zu sehen. Der dort fließende Sperrstrom liegt bei maximal 200 pA bei einer angelegten Spannung von -100 V . Der Sperrbereich dehnt sich bei der Schottkyprobe bis zur minimal messbaren Spannung von -100 V aus.

Der Stromverlauf der Testprobe zeigt sowohl im negativen als auch im positiven Spannungsbereich einen ähnlich Verlauf. Die gemessene Kennlinie (siehe Abb.25) weist keine diodenspezifischen Merkmale auf. Der Stromverlauf steigt weder exponentiell an, noch ist ein signifikanter Sperrbereich vorhanden. Um das Verhalten zu verstehen, muss der Aufbau der Testprobe studiert werden. Sie besteht aus einem GaAs Substrat mit einer dünnen Schicht ($1,13\text{ }\mu\text{m}$) n -dotiertem GaAs. Das verwendete GaAs-Substrat ist jedoch kein n -dotierter intrinsischer Halbleiter, sondern ein dotierter sogenannter *Semi-Insulating* (SI)-Halbleiter. Dabei wird das Fermi-Level an einem tiefen Einfangzentrum (EL2 Defekte) gepinnt, welcher sich in der Mitte der Bandlücke befindet. Dadurch ist es möglich das Fermi-niveau, wie bei einem intrinsischen Halbleiter, in die Mitte der Bandlücke zu legen. Die Ladungsträgerkonzentration ist jedoch nicht so klein wie bei der intrinsischen Dotierung ($n_i = 1.8 \cdot 10^6\text{ cm}^3$), sondern kann deutlich höhere Konzentrationen aufweisen. Das in diesem Experiment verwendete (SI)-GaAs Substrat hat eine Ladungsträgerkonzentration von $n_{\text{SI}} = 8.5 \cdot 10^{14}\text{ cm}^3$. Ein Übergang zwischen einem star-

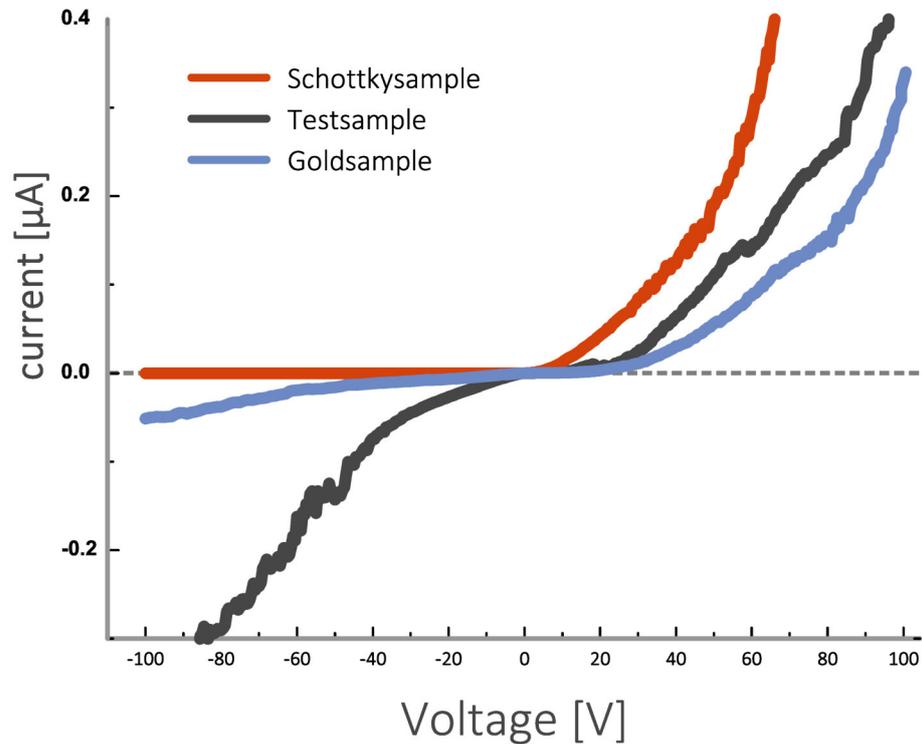


Abbildung 25: Gemessene Kennlinien der Schottky-, Test- und der Goldprobe. Die Schottkyprobe zeigt ein Dioden typisches Verhalten, mit einem eindeutigen Sperr- und Durchlassbereich. Es fließen ein sehr kleiner Sperrstrom (siehe Abb.26) und ein exponentiell steigender Strom in Durchlassrichtung. Die Goldprobe zeigt einen eindeutigen Sperrbereich, die Gleichrichtung ist jedoch im Vergleich zur Schottkyprobe geringer. In Durchlassrichtung ist ein quadratischer Stromfluß erkennbar. Die Testprobe zeigt weder Sperr- noch Durchlassrichtung. Sie verhält sich in beiden Richtungen nahezu identisch.

ken und einem schwach n-dotierten Bereich wird unipolarer Homoübergang bezeichnet. Für die Diffusionsspannung an der Grenzfläche gilt:

$$U_D = \frac{k_b \cdot T}{e} \cdot \ln\left(\frac{N_{n-GaAs}}{N_{SI:GaAs}}\right). \quad (29)$$

Damit ergibt sich in unserem Fall eine Diffusionsspannung von nur $U_D \approx 85 \text{ mV}$, welche für eine Bandverbiegung bereit steht. Bei größeren Ladungsträgerkonzentrationsunterschieden muss dieser Übergang mit berücksichtigt werden, da hierbei auch eine ähnliche Bandverbiegung stattfindet wie bei einem pn-Übergang. In unserem Fall ist die Bandverbiegung am Homoübergang vernachlässigbar klein [122]. Die resultierende Kennlinie der Testprobe zeigt daher keine Dioden spezifischen Eigenschaften. Bei maximaler positiver Spannung +100 V fließt ein Strom von $0,39 \text{ µA}$. Im Vergleich dazu fließt bei

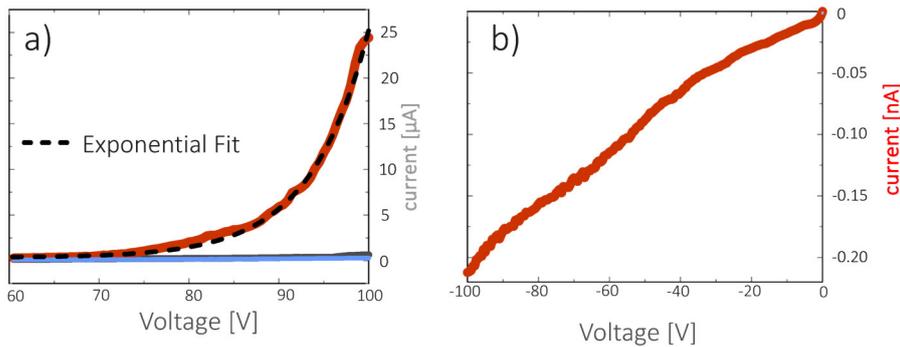


Abbildung 26: Darstellung der Kennlinien im Durchlassbereich a) und der vergrößerte Sperrbereich der Schottkyprobe b).

–100 V ein Strom von $-0,35 \mu\text{A}$, sodass sich die Testprobe in beiden Spannungsbereichen nahezu gleich verhält.

Betrachtet man die Goldprobe, erkennt man sowohl einen sperrenden als auch einen nicht linearen Stromanstieg. Somit zeigt auch die Goldprobe eine diodenähnliche Strom-Spannungs Charakteristik, welche deutlich schlechter ausgeprägt ist als bei der Schottkyprobe. Der Anstieg in Durchlassrichtung kann sehr gut quadratisch angenähert werden. Der Sperrstrom ist im Gegensatz zur Schottkyprobe mit 50 nA bei -100 V deutlich größer. Das die Goldprobe auch eine Dioden ähnliche Kennlinie aufweist, ist wiederum auf das verwendete SI-GaAs Substrat zurückzuführen, da auch hierbei bei Kontakt mit einer Goldschicht ein Schottkykontakt entsteht, welcher jedoch durch die Lage des Fermi-niveaus und der Ladungsträgerkonzentration nicht so sehr ausgeprägt ist, wie bei der Schottkyprobe.

In Abbildung 26 a) ist die Durchlassrichtung dargestellt. Hierbei ist der exponentielle Verlauf der Schottkyprobe sehr gut zu sehen. Sowohl bei der Test- als auch der Goldprobe fließt im positiven Spannungsbereich ein deutlich kleinerer Strom. Abbildung 26 b) zeigt den Sperrbereich der Schottkyprobe vergrößert. Dabei ist der geringe Stromfluss (-200 pA bei -100 V) und damit eine sehr gute Gleichrichtung beobachtbar.

4.2 PROPAGATION VON THZ-PULSEN IN LUFT UND WELLENLEITER

PROPAGATION DURCH LUFT

Um zu verstehen, wie sich ein THz-Puls in einem Wellenleiter verhält, muss zunächst die Propagation eines THz-Pulses durch Luft verstanden werden. In Abbildung 27 ist ein mit dem Spektrometer aufgenommener THz-Puls (elektrisches Feld) nach der Propagation durch Luft zu sehen. Dieser Puls wurde mit einer flächigen THz-Antenne und einem fs-Laserpuls aus einem Verstärkersystem erzeugt.

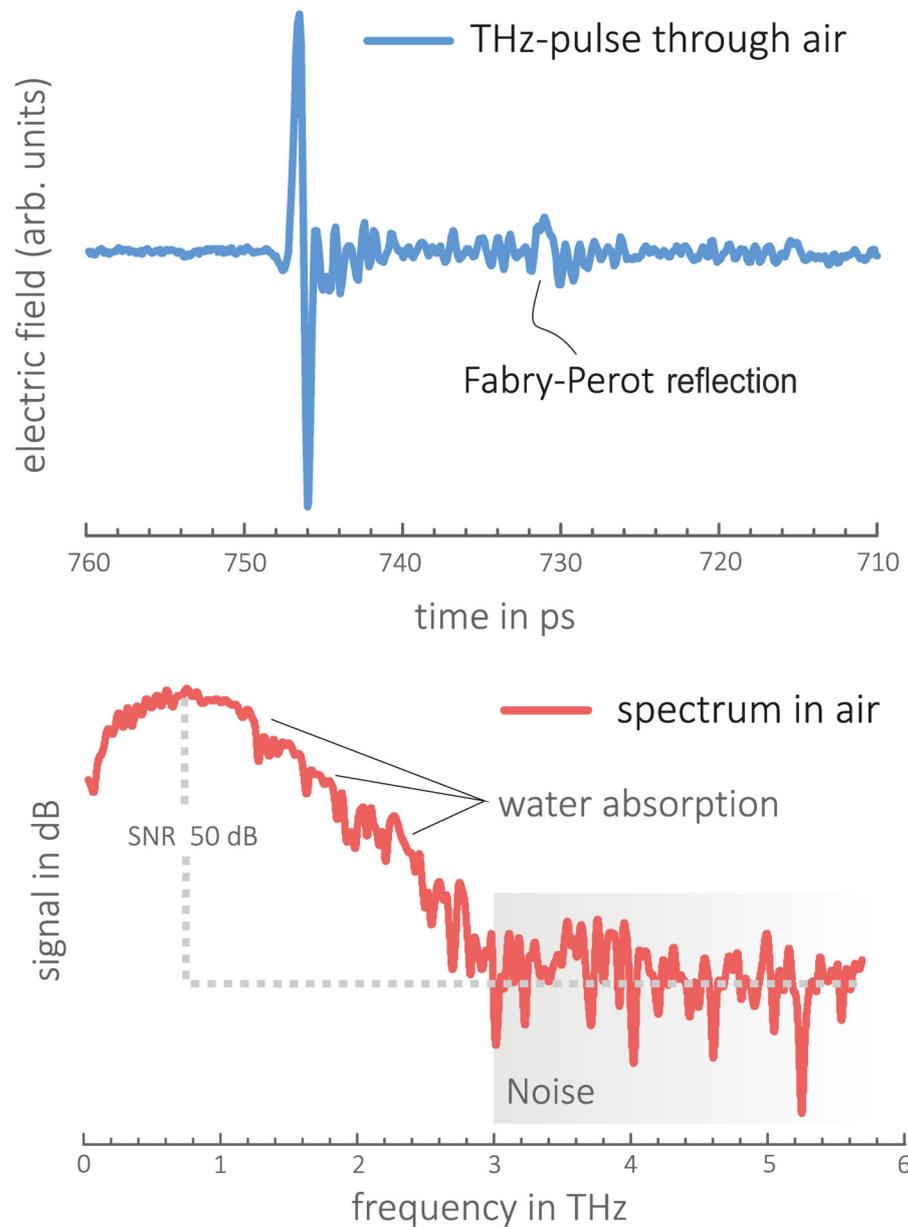


Abbildung 27: THz-Puls nach der Propagation durch Luft (blau). Der THz-Puls wurde durch eine flächige THz-Antenne und einem 1 kHz Verstärkersystem erzeugt. (rot) Spektrum des THz-Pulses durch Fouriertransformation. Das Signal-zu-Rausch Verhältnis (SNR) beträgt ungefähr 50 dB.

Der Puls ist deutlich zwischen 745 und 748 ps zu erkennen und besteht aus einer positiven und negativen Halbschwingung. Idealerweise erwarten wir nach dem Puls eine glatte Linie ohne weitere Schwingungen. Das gemessene Signal weist jedoch verschiedene Einbrüche und Nebenpulse auf, welche auf Absorptionen in Luft zurück gehen bzw. einem Fabry-Perot Nachpuls zugeordnet werden können. Das elektrische Feld des THz-Pulses wird durch Wassermoleküle in der Raumluft absorbiert und verursacht dadurch die verschiedenen spektralen Einbrüche im elektrischen Feld [121, 59, 98]. Um dieses zu verhindern, kann der Messbereich mit Stickstoff geflutet werden, womit die charakteristischen Wasserlinien verschwinden. Bei 731 ps ist ein weiterer Nebenpuls zu erkennen. Dieser entsteht durch ein Fabry-Perot-Reflex an der photoleitenden Antenne und ist somit in allen Messungen präsent. Die zeitliche Verzögerung des Pulses entsteht durch die Reflexion des erzeugten THz-Pulses an der Rückseite der Antenne. Dieser Puls muss somit zweimal durch die Probe laufen und wird erst dann ausgekoppelt. Durch Fouriertransformation des elektrischen Feldes wird das Spektrum des Pulses zugänglich (rot). Die charakteristischen Wasserabsorptionen sind hierbei deutlich als Einbrüche im Signal zu sehen. Um auch kleine Änderungen im Spektrum nachweisen zu können, wird eine logarithmische Skala verwendet. Das Spektrum des gemessenen Pulses ist bis ≈ 3 THz auswertbar. Zwischen 0.2 und 0.8 THz erkennt man deutlich die durch den Fabry-Perot-Reflex hervorgerufenen Oszillationen. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR) ist hierbei fast 50 dB groß, was ungefähr einem auswertbaren Signalbereich von 5 Größenordnungen entspricht. Der gezeigte Puls wurde mit einem 1 kHz Lasersystem erzeugt und ist folglich deutlich verrauschter als bei einem 80 MHz Lasersystem. Bei THz-Pulsen, die durch ein 80 MHz System erzeugt wurden, geht der auswertbare Frequenzbereich bis 4,5 THz bei einem SNR von 62 dB.

PROPAGATION DURCH DEN SCHOTTKY-WELLENLEITER

Um eine gute Einkopplung in den Wellenleiter zu gewährleisten, kann der Fokus der THz-Welle genau auf die Stirnfläche der Probe gelegt werden. Dazu ist der Erzeugungspfad auf einem verstellbaren Tisch aufgebaut und kann je nach Länge der verwendeten Probe verfahren werden (siehe Abschnitt 3.1). In Abbildung 28 sind die THz-Pulse durch Luft und durch den Wellenleiter (Referenzprobe) gegenübergestellt. Im direkten Verlauf der beiden Pulse fällt auf, dass der Puls durch den Waveguide zeitlich etwa 84 ps später eintrifft. Bei der Frequenz von 1 THz ist der Brechungsindex von GaAs $n_s = 3,51$ [99] damit gilt:

$$x = \frac{c_0}{3.51} \cdot 84 \text{ ps} \approx 7,2 \text{ mm} \quad (30)$$

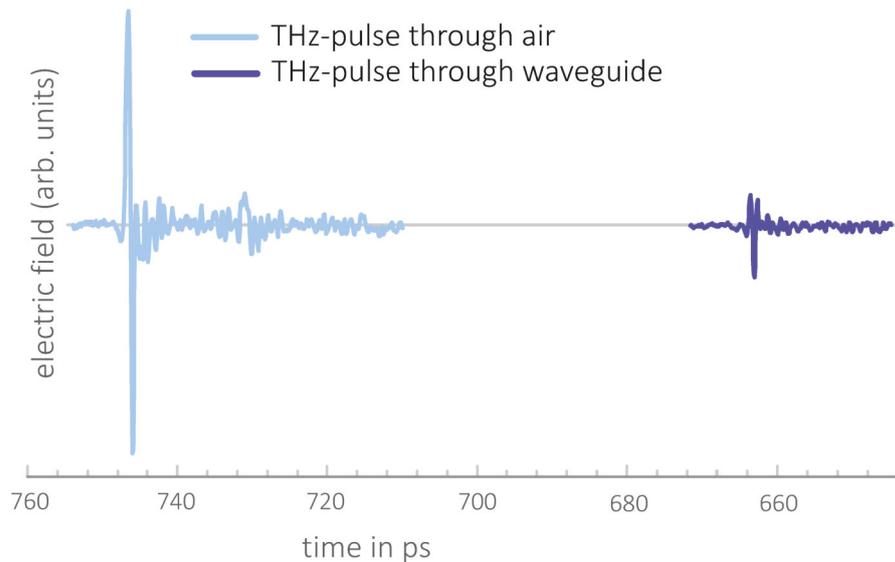


Abbildung 28: THz-Pulse durch Luft und durch die Referenzprobe (Wellenleiter). Für die Erzeugung der THz-Pulse wurde das selbe Lasersystem (Ti:Sapphir) und die selbe photoleitende Antenne verwendet.

Dies stimmt mit der tatsächlichen Probenlänge von 7,3 mm sehr gut überein.

Das elektrische Feld des THz-Pulses durch den Wellenleiter ist um das Fünffache geringer als durch Luft. Dabei müssen nicht nur die Verluste durch die Einkopplung und damit verbundene Reflexionen an der Stirnseite berücksichtigt werden, sondern auch die höhere intrinsische Absorption im Medium. Darüber hinaus haben sicherlich auch die Oxidschichten und Kontamination durch Fremdatome an der Grenzfläche zwischen den GaAs-Stücken einen erheblichen Anteil an den Verlusten. Dadurch ist nicht nur der auswertbare Bereich des Spektrums geringer (bis 2,2 THz) sondern auch das Signal-zu-Rausch Verhältnis um eine Größenordnung auf 40dB verringert (Abb.29). Durch die erheblichen Unterschiede ist es offensichtlich sinnvoll, eine Referenzprobe zu verwenden, welche aus dem gleichen Material besteht und die selben Dimensionen aufweist.

4.3 LEISTUNG UND FELDSTÄRKE

Zur Messung der absoluten Leistung wurde wie in Abschnitt 15 beschrieben eine Golay-Zelle verwendet. Darüber hinaus wurde eine THz-Kamera der Firma Ino eingesetzt, welche ein Mikrobolometerarray von 384×288 Pixeln enthält. Dabei entspricht jeder Pixel einem Mikrobolometer, welcher jeweils eine relative THz-Leistung misst. Damit kann eine örtliche Auflösung von $35\mu\text{m}$ erreicht werden. Mit der THz-Kamera können keine absoluten THz-Leistungen bestimmt werden, da sie keine Möglichkeit einer Kalibrierung bietet.

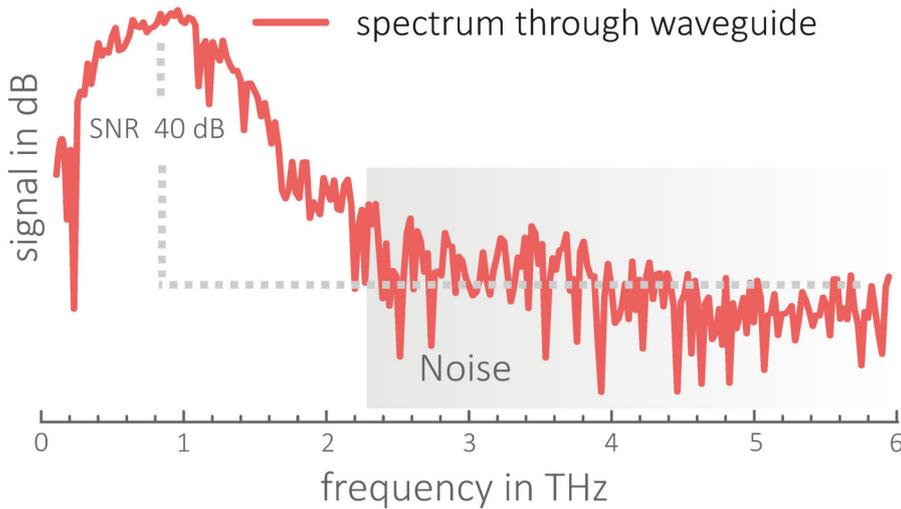


Abbildung 29: Spektrum des THz-Pulses nach Durchlaufen der Referenzprobe. Im Vergleich zum Spektrum durch Luft hat sich das SNR auf 40 dB erniedrigt und der maximal auswertbare Frequenzbereich liegt bei 2,2 THz.

Sie lässt sich jedoch sehr gut einsetzen, um das Strahlprofil zu bestimmen. Die Kamera wird, wie auch die Gollay-Zelle, an die Stelle der Probe eingebaut.

Abbildung 30 zeigt das Strahlprofil der THz-Strahlung im Fokus. Zur Fokussierung wird ein Off-Axis Parabolspiegel verwendet, welcher sehr sensitiv auf dejustage reagiert. Die horizontalen und vertikalen Schnittprofile sind in blau und rot eingezeichnet. Beide Schnittprofile lassen sich sehr gut mit einer Gaussfunktion annähern. Es stellte sich jedoch heraus, dass der THz-Puls nicht in beiden Achsen perfekt symmetrisch einstellbar war. Die Halbwertsbreite in vertikaler Richtung beträgt 17 Pixel, in horizontaler jedoch nur 12 Pixel. Mit der Auflösung von 35 μm ergibt dies eine horizontale Strahlausdehnung von 420 μm und 595 μm in vertikaler Richtung. Damit passt der THz-Fokus mit seiner Halbwertsbreite auf die Stirnfläche der Proben, die volle Höhe jedoch wäre mit ≈ 1 mm höher als die Probe selbst. Somit geht ein geringer Anteil ($\approx 8\%$) der THz-Intensität verloren. Der THz-Puls hat im Fokus horizontal eine Ausdehnung von $x = 1,085$ mm und vertikal $y = 1,190$ mm. Damit ergibt sich eine Fläche von

$$A_{\text{THz}} = \frac{x}{2} \cdot \frac{y}{2} \cdot \pi = 1,014 \text{ mm}^2.$$

Die Halbwertsbreite der Pulse beträgt 2,6 ps. Mit den Werten lassen sich nun aus der Golay-Zellen Messung mit den Gleichungen 22,23 und 24 die Feldstärken in Abhängigkeit der angelegten Antennenspannungen bestimmen (siehe Tabelle 31). Mit der planaren Streifenleitung und dem 80 MHz Lasersystem lassen sich THz-Feldstärken zwischen 13 V/cm bis 27 V/cm einstellen. Höhere Feldstärken zwischen 12,43 kV/cm bis 18 kV/cm sind mit dem Verstärkersystem und

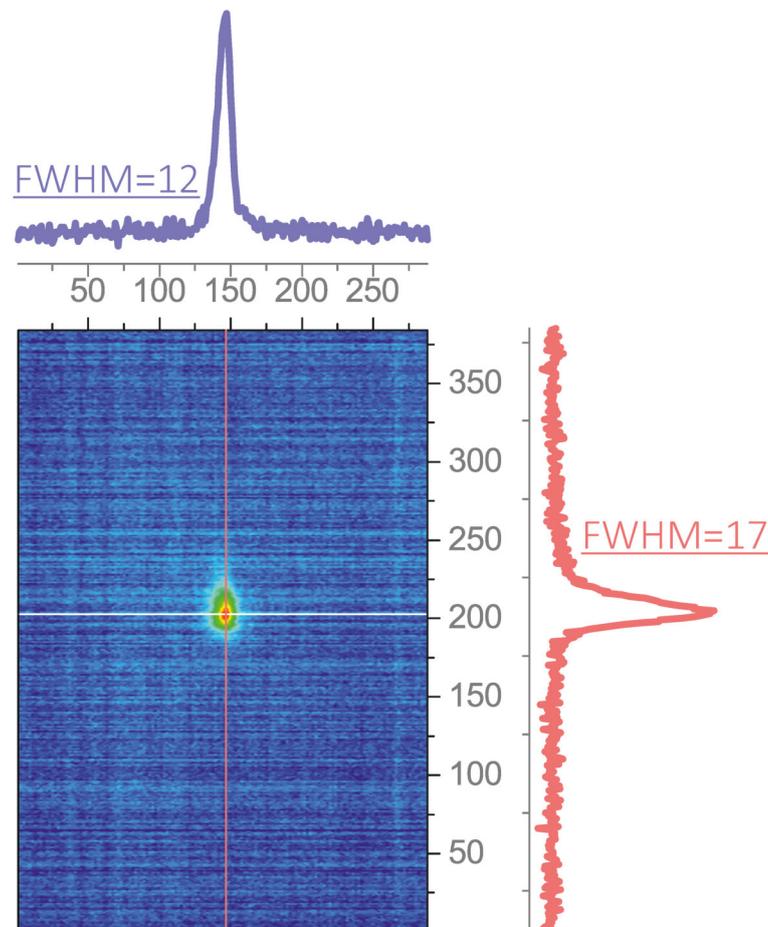


Abbildung 30: THz-Strahlprofil aufgenommen mit einer THz-Kamera der Firma INO. Sie besteht aus einem Mikrobolometerarray von 288×384 Pixel und einer Auflösung von $35 \mu\text{m}$. Die Linienbreiten FWHM für die Querschnitte beider Achsen sind in Pixeln angegeben. Dies entspricht einem Fokus von ca. $400 \mu\text{m}$ und $600 \mu\text{m}$.

der flächigen Antenne adressierbar. Der Bereich dazwischen ist mit den verwendeten Antennen nicht zugänglich.

4.4 ERGEBNISSE BEI NIEDRIGEN THZ-FELDERN

Für die niedrigen THz-Felder wurde ein 80 MHz Titan:Saphir Oszillator verwendet. Dabei wurde eine Vorspannung an der Antenne von 15 V, 22,7 V und 27,5 V angelegt. Durch die Variation der Vorspannung an der photoleitenden Antenne kann die THz-Feldstärke (siehe Abb. 31) eingestellt werden. Bei dem Verstärker Lasersystem wurden 50V, 60V und 70V als Vorspannung angelegt. Im folgenden werden die Transferfunktionen der einzelnen Proben gezeigt und dis-

THz-Feldstärke		
Antennen- spannung	Pulsenergie	THz-Feldstärke
<i>Ti:Sapphire 80 MHz</i>		
27,5 V	7,2 fJ	26,87 V/cm
22,7 V	4,04 fJ	20.13 V/cm
15,0 V	1,75 fJ	13.25 V/cm
<i>Verstärker 1 kHz</i>		
70 V	3,23 nJ	18,00 kV/cm
60 V	2,39 nJ	15,48 kV/cm
50 V	1,54 nJ	12,43 kV/cm
Sensitivity Golay-Zelle: 71,186 kV/W		
Spotgröße: 1,014 mm ²		

Abbildung 31: THz-Feldstärke und Pulsenergie bei verschiedenen Antennenspannungen.

kutiert. Für jede einzelne Feldstärke wurden jeweils 30 Einzelmessungen durchgeführt. Die dargestellten Graphen zeigen den Mittelwert dieser Messungen. Da ein kleiner Laserdrift schon eine enorme Auswirkung auf das Ergebnis hätte, wurde jeweils zwischen den Messungen der einzelnen Proben die Referenzprobe vermessen und kontrolliert.

4.4.1 Testprobe

Abbildung 32 zeigt die Transferfunktion der Zeitbereichsmessungen der Testprobe bei unterschiedlichen THz-Feldstärken. Die Messungen zeigen bei der Variation der Feldstärke von $13,25 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$ bis $26,87 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$ keine signifikanten Unterschiede untereinander auf. Eine Frequenzverbreiterung macht sich durch einen deutlichen positiven Verlauf der Transferfunktion bemerkbar. Dieses Verhalten ist bei der Testprobe nicht zu beobachten. Zwischen 1,2 THz und 1,8 THz ist ein leicht positiver Verlauf erkennbar, dies liegt jedoch innerhalb des Fehlers der Messwerte und wird bedingt durch das größere Rauschen des Systems zu höheren Frequenzen hin. Wie erwartet findet in der Testprobe keine Gleichrichtung statt. Eine signifikante Dämpfung ist jedoch bei 600 GHz zu sehen. Dieser Einbruch ist bei allen Messungen und bei allen Proben zu sehen und wird daher nicht hier, sondern separat im folgenden Kapitel 4.5 diskutiert.

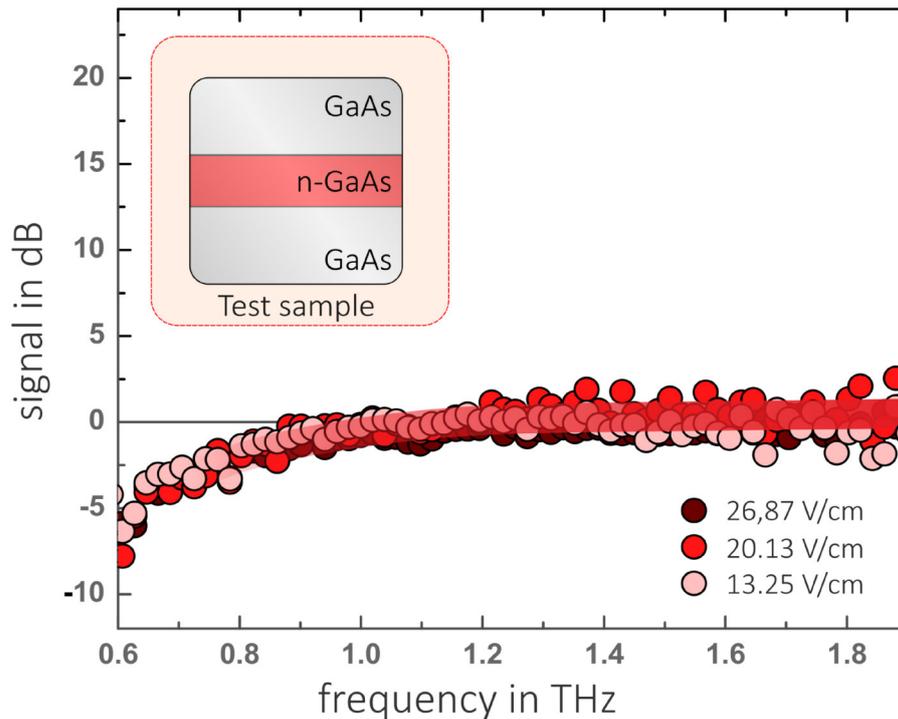


Abbildung 32: Gemessene Transferfunktionen der Testprobe bei verschiedenen THz-Feldstärken. Eine Frequenzverbreiterung ist bei keinem der drei unterschiedlichen angelegten THz-Feldstärke zu beobachten. (Rote) Linie in dieser Darstellung dient als visuelle Führungshilfe des erwarteten Verlaufs. Der Bildeinsatz zeigt das Schema der verwendeten Probe.

4.4.2 Goldprobe

Durch die intrinsische Dotierung des GaAs-Substrats kommt es beim Kontakt mit der Goldschicht zu einer leichten Bandverbiegung an der Grenzfläche (siehe Kapitel Grundlagen). Obwohl die Goldprobe diesen leichten intrinsischen Schottky-Kontakt aufweist, zeigt sie bei den niedrigen Feldstärken keine Frequenzverbreiterung (Abb. 33). Die Transferfunktionen weisen einen ähnlichen Verlauf, wie die der Testprobe auf. Im Vergleich zu dieser geht die niederfrequente Dämpfung bis 630 GHz und ist deutlich stärker ausgeprägt (≈ 10 dB). Darüber hinaus ist der Verlauf der Transferfunktionen zwischen 0,6 – 1,2 THz versetzt. Eine Erklärung für dieses Verhalten kann nicht gegeben werden, zumal sich die Verschiebung nicht mit der angelegten THz-Feldstärke korrelieren lässt. Der tiefste Einbruch ist bei einer Feldstärke von 13,25 V/cm, der niedrigste bei 20,13 V/cm zu beobachten. Die grösste Feldstärke (26,87 V/cm) jedoch verläuft dazwischen. Für dieses Verhalten konnte keine Gesetzmässigkeit gefunden werden.

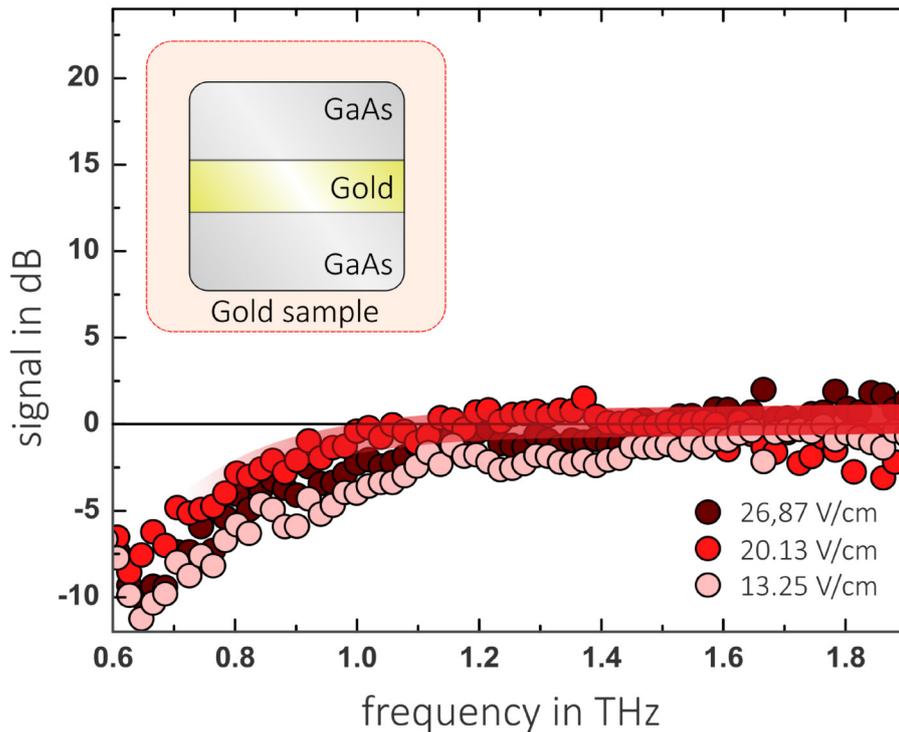


Abbildung 33: Transferfunktionen der Goldprobe bei verschiedenen THz Feldstärken. Frequenzen bis 630 GHz werden gedämpft, die Dämpfung beträgt ungefähr eine Größenordnung (≈ 10 dB). Die Transferfunktionen weisen keine Frequenzverbreiterung auf.

4.4.3 Schottky-Probe

Abbildung 34 zeigt den Verlauf der Transferfunktionen der Schottkyprobe. Hierbei ist ein klarer feldabhängiger Effekt zu beobachten. Eine Frequenzverbreiterung findet ab 1,25 THz statt. Bei der niedrigsten angelegten Feldstärke – 13,25 V/cm – findet keine Gleichrichtung statt. Die Transferfunktion pendelt sich um den Nulldurchgang ein. Bei der mittleren THz Feldstärke von 20,13 V/cm bewegt sich die Transferfunktion ab 1,2 THz oberhalb des Nulldurchgangs und steigt auf 7,5 dB bei 1,82 THz an. Dies deutet auf einen klaren gleichrichtenden Effekt am Schottkykontakt hin. Die Frequenzverbreiterung wird noch eindrücklicher bei der größten angelegten THz-Feldstärke von 26,87 V/cm. Der Verlauf ist bis 1,35 THz nahezu identisch mit der mittleren Feldstärke, steigt jedoch danach rapide an auf über 20 dB bei 1,8 THz. Dies bedeutet, dass bei 1,8 THz mehr als zwei Größenordnungen an zusätzlichem Signal zur Verfügung stehen. Um dieses Verhalten besser zu verstehen, sind in Abbildung 34 die Ergebnisse aus der Modellrechnung (siehe Abb.22) in grün eingezeichnet. Das Modell bedient sich des tatsächlich eingestrahnten THz-Pulses und wendet darauf eine perfekte Gleichrichtung am Schottkykontakt an. Das Ergebnis ist in vielerlei Hinsicht interessant, zum einen sehen

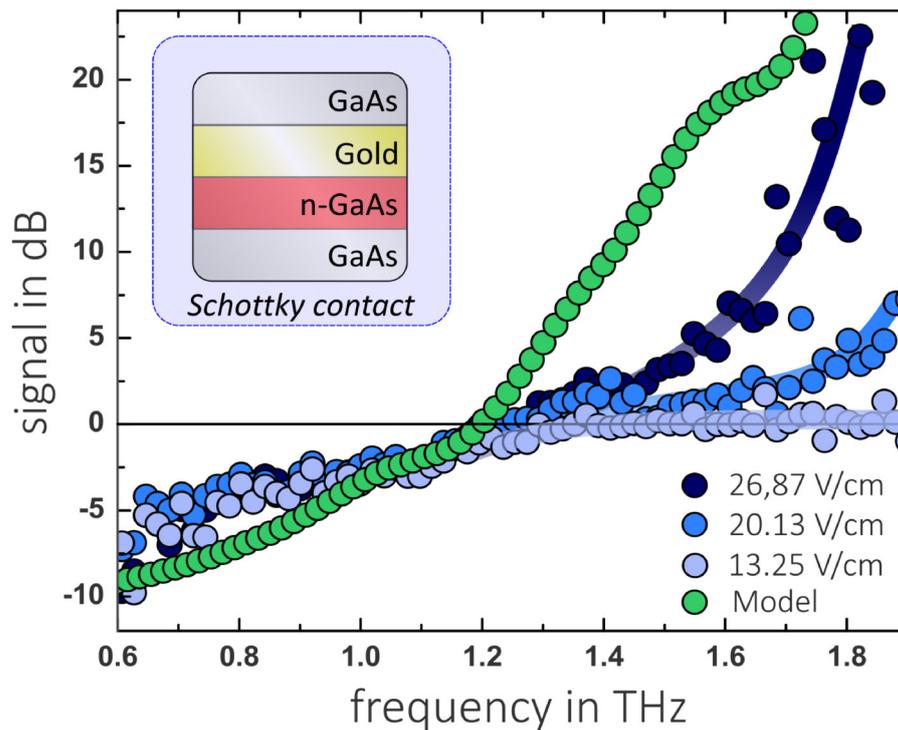


Abbildung 34: Frequenzverbreitertes Signal eines Schottky-Kontakt Wellenleiters. Bei Variation der THz-Feldstärke kommt eine feldstärkenabhängige Frequenzverbreiterung in entsprechenden Messungen zum Vorschein. Die niedrigste Feldstärke dieser Auftragung zeigt noch keinen Effekt, wohingegen bei höheren Feldstärken dieser sehr deutlich ausgeprägt ist. Die Vorhersagen für die Frequenzverbreiterung gemäß der Modellierung des Gleichrichtungseffekts im Schottky-Kontakt Wellenleiter sind grün dargestellt, wonach bei idealer Gleichrichtung der gewünschte Effekt folglich noch deutlicher ausfallen sollte. Die Dämpfung zwischen 0,6 - 1,2 THz deutet auf eine Schwerpunktverlagerung des Spektrums hin.

wir auch bei dem Modell eine niederfrequente Dämpfung mit einem Minimum bei ca. 600 GHz. Dies ist insoweit interessant, da hierbei die Geometrie des Wellenleiters – im Gegensatz zur Grenzfrequenz – keine Rolle spielt. Die niederfrequenten Anteile des Spektrums werden rein durch die Gleichrichtung am Schottkykontakt gedämpft. Es kommt somit tatsächlich zum postulierten Verhalten (siehe Abb. 21) der Schwerpunktverlagerung des Spektrums hin zu höheren Frequenzen. Diese Dämpfung findet im Modell bis zu einer Frequenz von 1,2 THz statt. Danach übersteigt das Schottkysignal die Referenz und steigt kontinuierlich an.

Der Vergleich zwischen Modell und der tatsächlichen Messung zeigt sehr ähnliche Verläufe. Zum einen lässt sich die niedrig frequente Dämpfung reproduzieren, zum anderen beträgt der Unterschied des Nulldurchgangs nur 100 GHz. Die unterschiedliche Steigung des Modells gegenüber der Messung lässt sich durch eine nicht perfekte

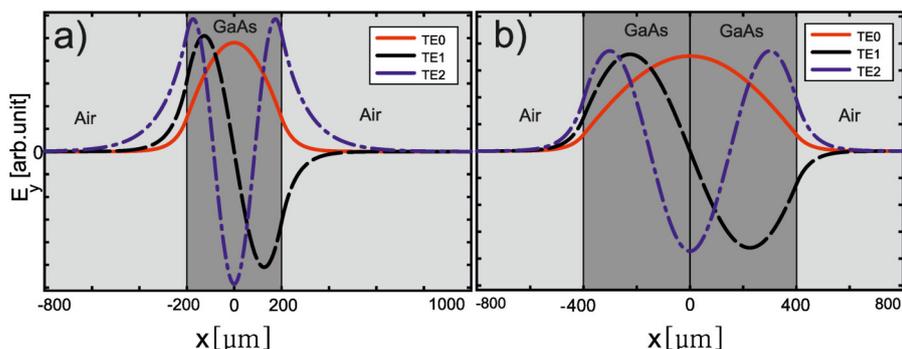


Abbildung 35: Berechnete Verteilung des THz-Feldes für verschiedene Moden (TE₀ und TE₂) entlang des Wellenleiters für zwei Fälle. a) Planarer Wellenleiter mit einem GaAs-Wafer und b) mit zwei übereinander angeordneten GaAs Stücken.

Gleichrichtung und eine begrenzte maximale THz-Feldstärke erklären.

4.5 NIEDERFREQUENTE DÄMPFUNG

Bei allen Proben ist eine Dämpfung des Signals zwischen 500 GHz bis 1,3 THz im Vergleich zur Referenz zu sehen. Um dieses Verhalten zu verstehen, müssen verschiedene Möglichkeiten diskutiert werden. Das System, welches in dieser Arbeit betrachtet wird, lässt sich als einen planaren dielektrischen Schichtwellenleiter beschreiben. Auf dessen theoretischen Grundlagen wird im Rahmen dieser Arbeit nicht eingegangen, gute Einführungen in das Thema lassen sich in den Büchern von Adams [2] und Ramo [94] finden.

Abbildung 35 a) zeigt das E-Feld innerhalb des Wellenleiters bei Einkopplung des THz-Feldes in ein GaAs-Stück. Die ersten drei transversal elektrischen (TE) Moden sind eingezeichnet, wobei jeweils die Grundmode (TE₀) rot dargestellt ist. Das THz-Feld wird so in den Wellenleiter eingekoppelt, dass das E-Feld senkrecht auf der Grenzfläche (in E_y Richtung) steht. Dadurch können die transversal-magnetischen (TM) Wellen vernachlässigt werden und nur die TE-Moden sind relevant [36]. Der Großteil der Grundmode wird innerhalb des GaAs-Bereichs geführt, außerhalb nimmt das Feld exponentiell ab. Das Maximum liegt genau in der Mitte des GaAs-Wafers. Bei dieser Konfiguration würde die THz-Welle zwar innerhalb der Probe geführt, aber am Schottkykontakt würde nicht das maximale E-Feld anliegen. Da wir aber einen feldabhängigen Effekt erwarten, wurde die Variante mit zwei GaAs-Wafern (Abb.35 b)) ausgewählt. Dabei liegt das Maximum des E-Feldes für die Grundmode TE₀ genau auf der Grenzfläche der beiden GaAs-Wafer und somit später genau auf dem Schottkykontakt. Die beiden Fälle a) und b) werden, da der Brechungsindexverlauf entlang der x-Achse symmetrisch ist, als symme-

Die Simulation wurde mit einem kommerziell erhältlichen Programm [36] berechnet.

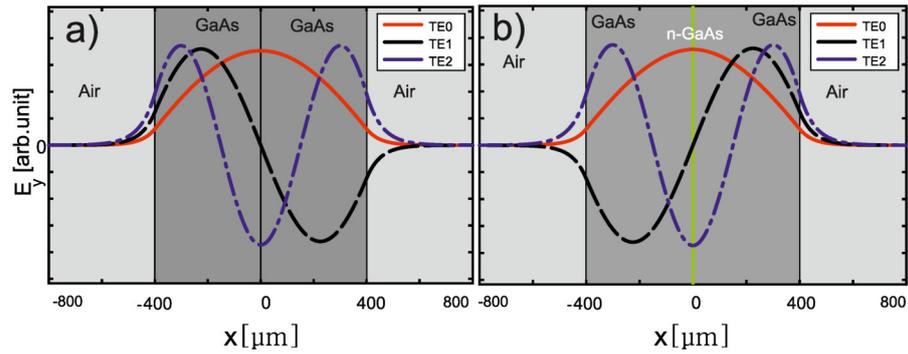


Abbildung 36: Moden-Verteilung für a) Referenzprobe und b) Testprobe.

trischer Schichtwellenleiter bezeichnet. Die Berechnung wurde für eine Frequenz von 1 THz durchgeführt, hierbei gilt für die Brechungsindizes:

$$\begin{aligned} n_{\text{Luft}} &= 1 \\ n_{\text{GaAs}} &= 3,4 \end{aligned}$$

Symmetrische Schichtwellenleiter haben keine Grenzfrequenz [86], sodass immer mindestens eine Mode (Grundmode TE_0) existiert, welche im Wellenleiter geführt wird, unabhängig von der Dimension des Wellenleiters. Im Gegensatz hierzu können asymmetrische Wellenleiter sehr wohl eine Grenzfrequenz besitzen, ab welcher sich erst eine geführte Mode ausbilden kann. Daraus lässt sich die erste Vermutung für die niederfrequente Dämpfung äußern:

Bei der Referenzprobe handelt es sich um einen perfekt symmetrischen Wellenleiter. Bei allen anderen Proben ist dies nicht der Fall und es kommt zu einem asymmetrischen Wellenleiter, der eine Grenzfrequenz besitzt, z.B. bei 600 GHz. Daher werden die Frequenzen unterhalb der Grenzfrequenz nicht geführt.

Um die Vermutung zu überprüfen, wurden die intern geführten Moden für die Testprobe berechnet. Abbildung 36 zeigt die Ergebnisse für die Testprobe im Vergleich zu der Referenzprobe. In die Rechnung eingegangen ist die Dicke der n-GaAs Schicht ($1,13\mu\text{m}$) und der Brechungsindex ($n_{\text{nGaAs}} \approx 3,6$) [35]. Der Unterschied zwischen der Referenzprobe und der Testprobe ist für die geraden TE-Moden marginal. Lediglich das Vorzeichen der Phase der ungeraden TE-Moden hat sich gedreht. Abbildung 36 ist ebenfalls für eine Frequenz von 1 THz berechnet worden. Um herauszufinden, ob eine Grenzfrequenz existiert, wurde die eingestrahlte Frequenz verändert und die maximale Anzahl der geführten Moden berechnet. Die Ergebnisse für die 300 GHz a) und 1,5 THz b) sind in Abbildung 37 dargestellt.

Bei einer eingestrahlten Frequenz von 1,5 THz wird die Grundmode und 26 höhere TE-Moden geführt. Durch die größere Wellenlänge bei 300 GHz ($\lambda = 1000\mu\text{m}$) werden weniger Moden im Schichtwellenleiter geführt. Auch bei 300 GHz werden insgesamt sechs Moden

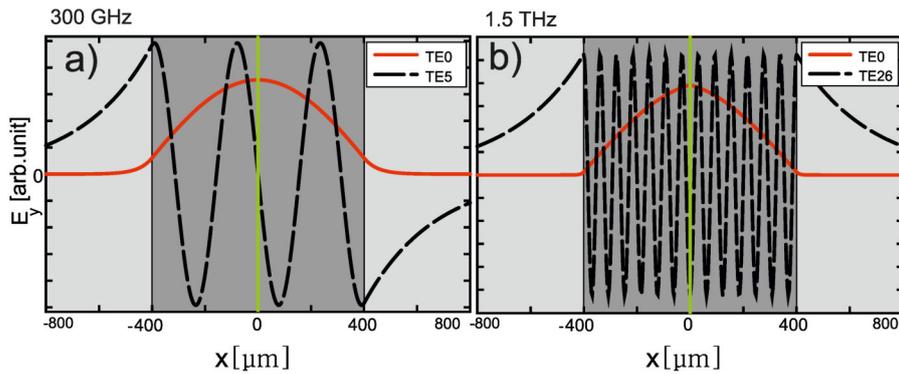


Abbildung 37: Grundmode und berechnete größte geführte Mode in der Testprobe für a) 300 GHz und b) 1,5 THz.

($TE_0 - TE_5$) in der Testprobe geführt. Der verwendete Algorithmus konnte keine niedrigeren Frequenzen berechnen. Durch das Verhalten bis 300 GHz ist anzunehmen, dass die Testprobe ebenfalls keine Grenzfrequenz aufweist. Einen Teil der Grundmode wird bei jeder Frequenz im Schichtwellenleiter geführt. Die Vermutung, dass sich durch die zusätzliche n-dotierte GaAs-Schicht eine Asymmetrie und somit eine Grenzfrequenz ausbildet kann durch die Berechnung widerlegt werden. Bei der Schottkyprobe zeigt das verwendete Modell (Abb. 34) einen sehr ähnlichen Verlauf im niederfrequenten Spektralbereich wie die Probe. Was genau dazu führt, kann bisher nicht geklärt werden, da für das verwendete Modell lediglich eine perfekte Gleichrichtung des gemessenen Signals angenommen wurde. Auch eine seitlich nicht perfekte Einkopplung kann ausgeschlossen werden, da es sich nicht um eine Einzelmessung handelt, sondern eine Vielzahl von Messungen an unterschiedlichen Tagen zu den selben Ergebnissen führen. Um den Einfluss des Materials auszuschließen, sind alle Proben aus einem Wafer hergestellt und anschließend gemeinsam zugesägt worden. Eine abschließende Erklärung für das niederfrequente Verhalten, welches sowohl den Schottkykontakt als auch Gold und Testprobe abdeckt, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht gefunden werden.

4.6 AUSWERTUNG ANHAND DER KENNLINIE FÜR HÖHERE FREQUENZEN

Die elektrischen Kennlinien der einzelnen Proben können verwendet werden, um das Verhalten dieser zu erklären. In Abbildung 38 ist zusätzlich zu den Kennlinien der Schottky-, Test- und Goldprobe der niedrige Spannungsbereich grau hinterlegt. Die erreichbare mittlere THz-Feldstärke liegt bei Verwendung des Ti:Sapphire Lasersystems bei maximal 26,87 V/cm (siehe Abb. 31). Um die gemessene Feldstärke mit der Kennlinie zu vergleichen muss diese in eine Spannung

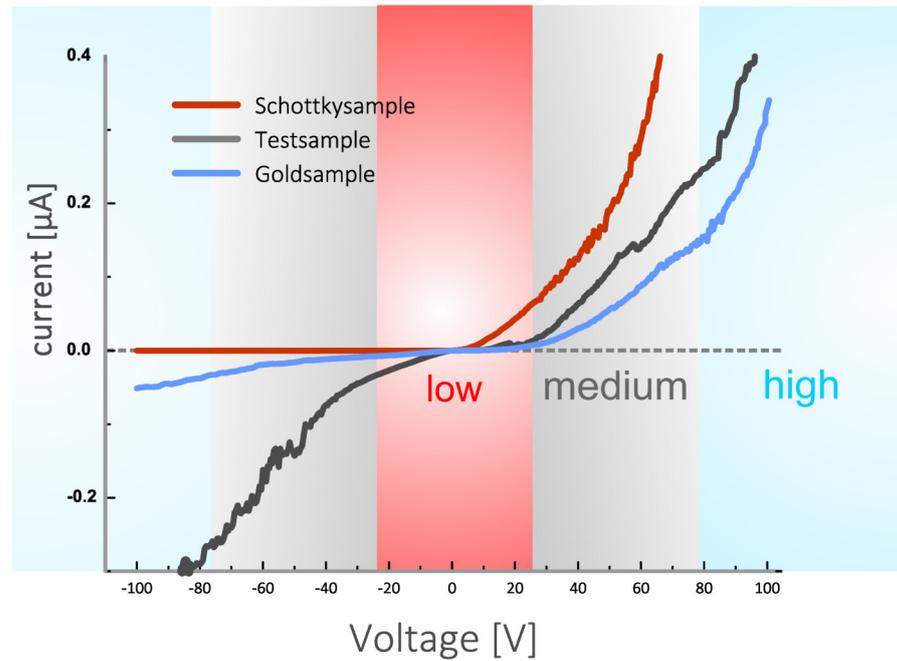


Abbildung 38: Gemessene Kennlinie der drei Proben. Der rot hinterlegte Bereich markiert den in der durchgeführten Untersuchung niedrigen Spannungsbereich. Der graue Bereich mit einer Spannweite von ± 80 V repräsentiert den mittleren Spannungsbereich. Bei noch größeren Spannungen beginnt der hohe Bereich (blau).

umgerechnet werden. Zur Vereinfachung ziehen wir einen Plattenkondensator heran. Für diesen gilt

$$E = \frac{U}{d} \quad (31)$$

als Abstand wählen wir die Dicke des Schichtwellenleiters ($d = 801 \mu\text{m}$). Die so ermittelten Spannungen sind in Tabelle 5 aufgelistet. Wie in Ka-

Terahertz Feldstärke	Spannung [V]
26,87 V/cm	2,15
20,13 V/cm	1,61
13,25 V/cm	1,06
18 kV/cm	1442
15,48 kV/cm	1239
12,43 kV/cm	995

Tabelle 5: Zur THz Feldstärke korrespondierenden Spannung

pitel 4.1 bereits erwähnt, wurden für die Aufzeichnung der Kennlinien Kontaktspitzen aus Wolfram verwendet. Da selbst kleinste Abweichungen der Position der gegenüberliegenden Kontaktspitzen einen

starken Einfluss auf die absoluten Werte der Kennlinie haben, können diese nicht eins zu eins mit den berechneten Spannungen verglichen werden. Da jedoch die relativen Werte untereinander vergleichbar sind, unterteilen wir die Kennlinie in die drei Bereiche: niedrig, mittel und hoch (siehe Abb. 38). Wobei die Einteilung der Bereiche nicht eindeutig zu verstehen ist, sie stellt lediglich einen Bezug zu dem erwarteten Verhalten einer idealen Schottkydiode her und ist auch abhängig von dem zugänglichen Messbereich. Bei den niedrigen THz-Feldstärken befinden wir uns im niedrigen Spannungsbereich um die Null. Das zeitabhängige THz-Feld induziert im Medium einen Stromfluss proportional zur eingestrahlten Feldstärke und Richtung. Die Spannung bewegt sich folglich entlang der Kennlinie zeitlich auf und ab im Einklang mit dem THz-Puls. Je besser dabei die Gleichrichtung (Unterschied zwischen positivem und negativem Spannungsbereich) stattfindet, umso besser erwarten wir den Effekt der Frequenzverbreiterung. Im folgenden werden die Ergebnisse der Transferfunktionen der Proben anhand der jeweiligen Kennlinien erläutert.

Die Kennlinie der Testprobe weist keine diodenspezifischen Merkmale auf. Sowohl im positiven als auch im negativen Spannungsbereich findet keine Gleichrichtung statt. Die Kennlinie verläuft zwar nicht linear, ist aber um den Nullpunkt symmetrisch. Das Verhältnis zwischen der positiven und negativen Spannung ist nahezu identisch. Als Konsequenz der fehlenden Gleichrichtung sehen wir in der Messung keinen frequenzverbreiternden Effekt (Abb. 32). Ein ähnliches Verhalten ist bei der Goldprobe zu sehen. Die Kennlinie verläuft im niedrigen Spannungsbereich nahezu linear. Dadurch erwarten wir bei den Spannungsbereichen keinen Effekt. Auch bei dieser Probe deckt sich dies mit den Ergebnissen der Messung (Abb. 33). Ein signifikanter Unterschied im Verlauf der Kennlinie ist bei der Schottkyprobe zu beobachten. Im negativen Bereich ist die Kennlinie praktisch konstant null, wobei sie für positive Spannungen/Felder eine exponentielle Steigung aufweist. Dies bedeutet zum einen, dass es zu einer sehr guten Gleichrichtung kommt, aber auch zum anderen, dass die exponentielle Steigung der Kennlinie einen feldabhängigen Effekt aufweisen wird. Eine kleine Änderung in der Spannung verursacht eine sehr große im Stromfluss. Genau dieses Verhalten wird in der Transferfunktion deutlich (siehe Abb. 34). Die niedrigste THz-Feldstärke induziert nur eine kleine Spannung um den Nullpunkt dabei ist der Unterschied zwischen positivem und negativem Bereich zu gering, um einen Effekt zu sehen. Folglich sehen wir in der Messung keine Frequenzverbreiterung für die niedrigste Feldstärke. Bei der mittleren Feldstärke erreicht der Unterschied zwischen der negativen und positiven Spannungen bereits einen Wert der ausreicht um die Frequenzverbreiterung zu sehen. Bei der größten Feldstärke würde man von der Kennlinie ausgehend auch einen deutlich stärkeren Effekt erwarten.

ten. Dies wird genauso in den Messungen abgebildet. Mithilfe der Kennlinien der einzelnen Proben lassen sich die Messdaten sehr gut erklären. Der Logik folgend erwarten wir einen noch ausgeprägteren Effekt, wenn wir zu noch größeren Feldern gehen. Im anschließendem Kapitel werden weitere Messungen bei höheren THz-Feldern behandelt und diskutiert.

4.7 ERGEBNISSE BEI HOHEN THZ-FELDERN

Um höhere THz-Felder zu erreichen, wurde ein 1 kHz Verstärkersystem verwendet. Die erreichbaren THz-Feldstärken sind in Abb. 31 dargestellt. Es wurden dieselben Proben, wie bei den niedrigen THz-Feldern, verwendet. Das Messverfahren bleibt ebenfalls dasselbe, lediglich die photoleitende Antenne und das Lasersystem haben sich geändert. Durch die niedrigere Repetitionsrate – 1kHz statt 80 MHz – ist das Rauschen der Messdaten deutlich größer. Der auswertbare Frequenzbereich erstreckt sich von 0,4 THz bis 1,65 THz. In Tabelle 5 sind die berechneten Spannungen auch für die hohen THz-Feldstärken eingetragen. Analog zum Kapitel 4.6 findet eine Auswertung anhand der Kennlinie statt, jedoch nicht separat als Kapitel, sondern jeweils bei den Messungen.

4.7.1 Testprobe

Abbildung 39 zeigt die Messergebnisse der Testprobe. Zu beobachten ist ein ähnlicher Verlauf wie bei den niedrigen Feldstärken. Auch bei den hohen Feldern ist eine Absorption bei ≈ 600 GHz zu sehen. Die Transferfunktion bleibt für alle Frequenzen unterhalb der Nulllinie.

Zu höheren Frequenzen ist eine Frequenzverbreiterung nicht zu sehen, lediglich die Streuung der einzelnen Messpunkte nimmt stark zu. Bei den angelegten THz-Feldern befinden wir uns im Spannungsbereich um die 1000V (siehe Tabelle 5). Auch wenn eine direkte Übersetzung der Feldstärke in die gemessenen Spannung der Kennlinie nicht möglich ist, können wir annehmen, dass die Spannungen weit oberhalb des messbaren Bereichs (100 V) sein werden. Bei der Testprobe erwarten wir, wenn wir die Kennlinie erweitern, einen linearen Verlauf sowohl in positiver als auch negativer Richtung. Dadurch kommt es nicht zu einer Gleichrichtung und folglich sehen wir keine Frequenzverbreiterung. Durch den linearen Verlauf ist auch kein spannungsabhängiges Verhalten zu beobachten. Alle drei Kurven verhalten sich daher sehr ähnlich und zeigen dieselben Trends.

4.7.2 Goldprobe

Die Ergebnisse der Goldprobe sind in Abbildung 40 dargestellt. Diese unterscheiden sich deutlich von den vorherigen, bei niedrigeren

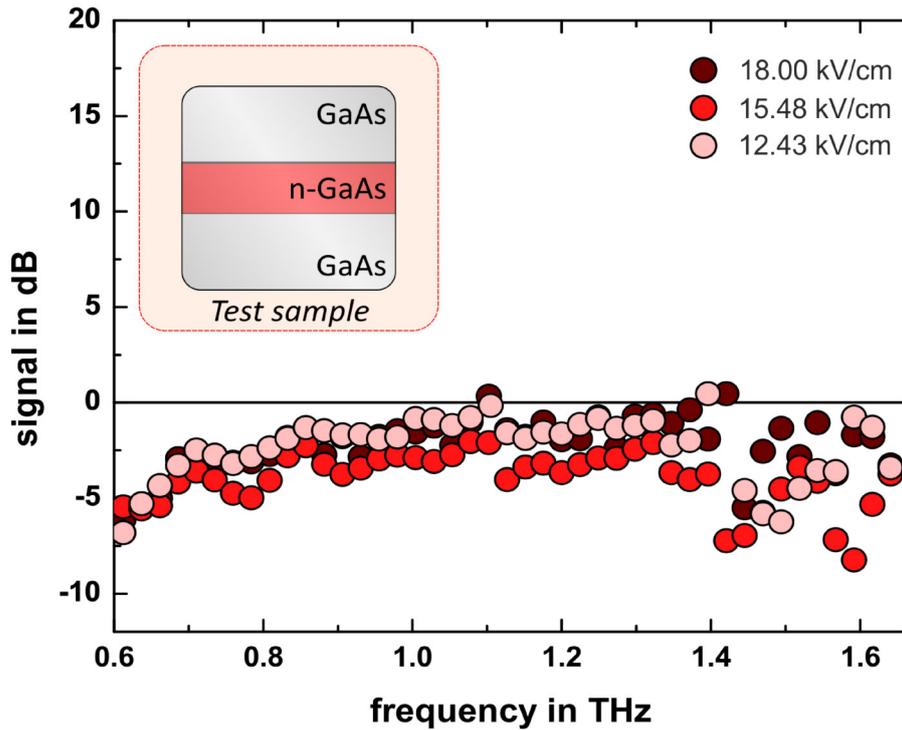


Abbildung 39: Transferfunktion der Testprobe bei hohen Feldstärken. Eine Feldabhängigkeit oder Verbreiterung ist nicht zu erkennen.

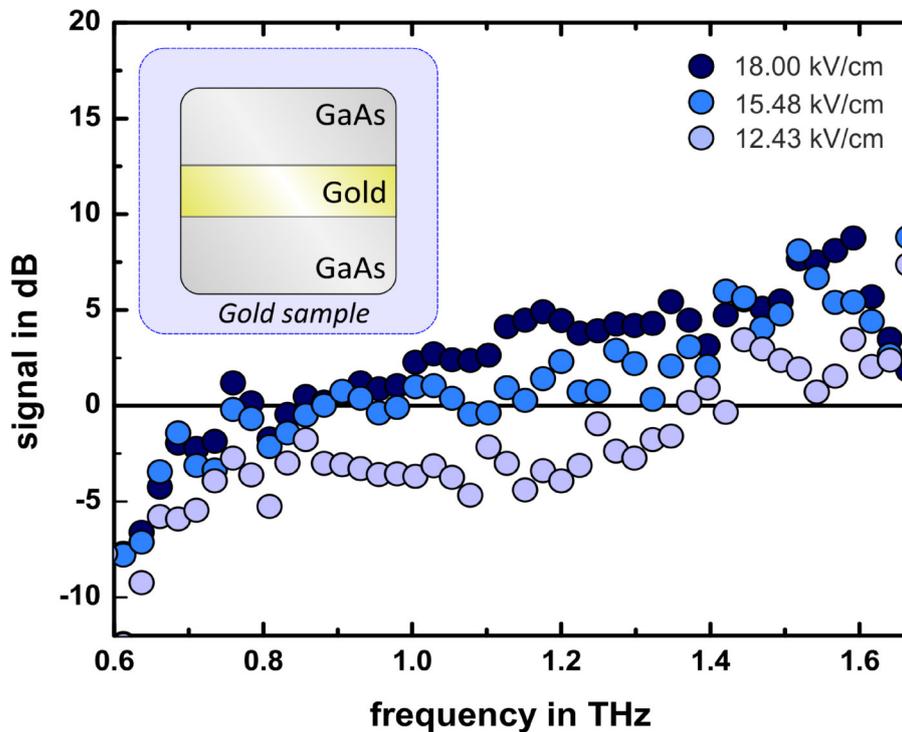


Abbildung 40: Transferfunktion der Goldprobe bei hohen Feldstärken. Hierbei ist ein feldabhängiger Effekt sichtbar. Für hohe Felder findet eine Verbreiterung des Frequenzspektrums statt.

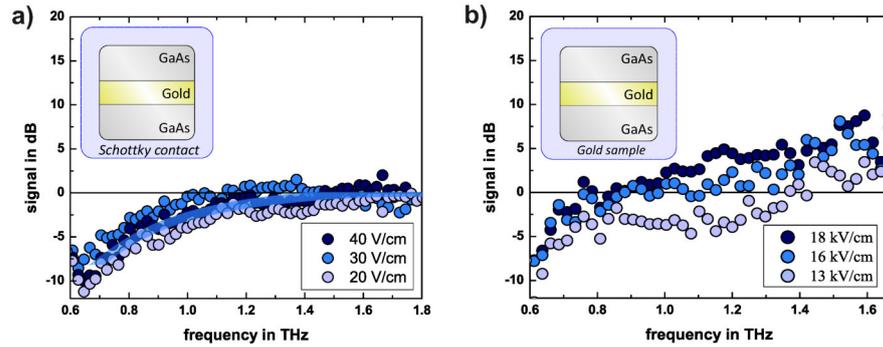


Abbildung 41: Verhalten der Goldprobe bei niedrigen a) und hohen b) Feldern. Erst bei hohen Feldstärken ist ein feldabhängiger Effekt zu beobachten.

Feldstärken durchgeführten Messungen. Lediglich die niederfrequenten Dämpfung bei 600 GHz ist bei allen Messungen präsent.

Die Transferfunktionen zeigen alle ein unterschiedliches Verhalten. Bei der geringsten Feldstärke (12,43 kV/cm) verläuft sie bis 1,4 THz unterhalb der Nulllinie und zeigt erst danach eine Frequenzverbreiterung. Zwischen 0,8 und 1,1 THz besitzt die Transferfunktion ein Plateau danach steigt sie kontinuierlich an. Bei der mittleren Feldstärke (15,48 kV/cm) findet der Übergang in den positiven Signalbereich bereits bei 0,9 THz statt, gefolgt von einem Plateau bis 1,1 THz. Danach steigt die Transferfunktion stetig an, bis zu einem Signal von 6 dB bei 1,65 THz. Die Frequenzverbreiterung ist am eindrucklichsten bei der größten THz-Feldstärke (18 kV/cm) zu beobachten. Hierbei ähnelt sich der Verlauf der mittleren Feldstärke bei niedrigen Frequenzen bis 900 GHz, steigt jedoch danach kontinuierlich an und erreicht 8 dB Signalstärke bei 1,6 THz. Abbildung 41 stellt die Transferfunktionen der Goldprobe bei niedrigen und hohen Feldern gegenüber. Im Gegensatz zu der niedrigen Feldstärke ist eine eindeutige Feldstärken abhängige Gleichrichtung und somit eine Frequenzverbreiterung bei hohen Feldern zu beobachten. Dem Trend folgend müsste bei dieser Probe eine noch größere Feldstärke zu einem noch ausgeprägteren Effekt führen.

Das Verhalten der Goldprobe lässt sich sehr gut anhand der Kennlinie deuten. Im niedrigen Spannungsbereich haben wir aufgrund des nahezu linearen Verlauf der Kennlinie keine Gleichrichtung beobachten können (Abb.41 a)). Das lineare Verhalten verschwindet jedoch schon bei mittleren Spannungen (± 100 V). Bei noch höheren Spannungen ist zu erwarten, dass der Unterschied zwischen negativem und positivem Spannungsbereich deutlich zunimmt. Der Stromfluss in negativer Richtung wird deutlich geringer sein als in positiver. Dadurch ergibt sich eine nicht perfekte aber mit höherer Spannung deutlichere Gleichrichtung. Somit erwarten wir einen spannungsabhängige Frequenzverbreiterung, welche in den Messdaten wieder zu

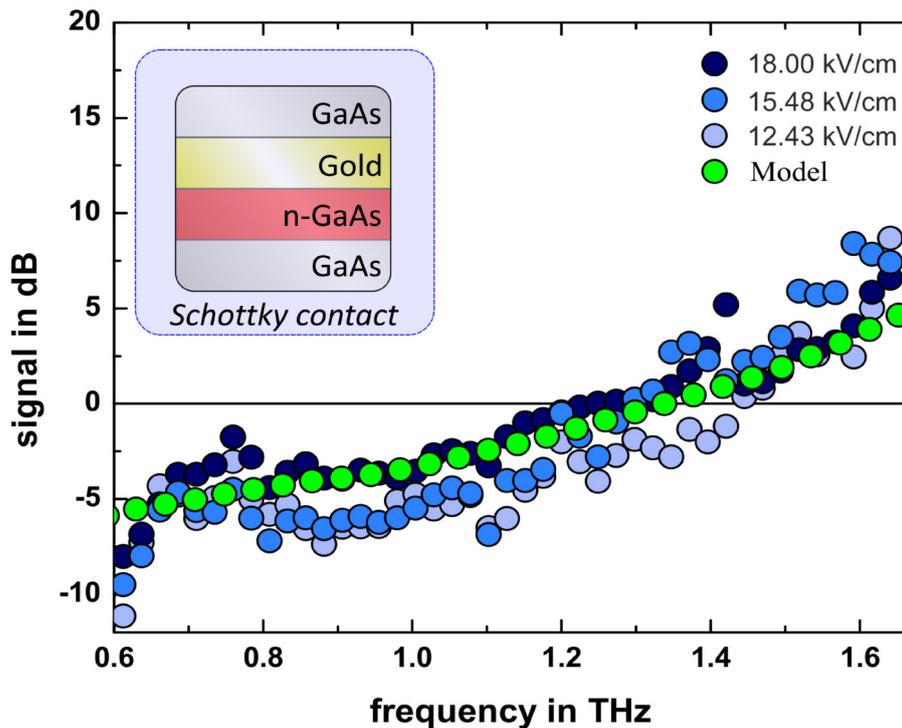


Abbildung 42: Transferfunktion der Schottky Probe bei hohen Feldstärken. Eine Feldabhängigkeit ist nicht zu erkennen jedoch findet eine Frequenzverbreiterung statt.

finden ist. Warum jedoch die Transferfunktion bei einer Feldstärke von 13 kV/cm einen deutlich verschobenen Nulldurchgang aufweist, konnte bisher nicht geklärt werden.

4.7.3 Schottkyprobe

Die Schottkyprobe zeigte, wie zu erwarten, bei niedrigen Feldstärken die beste Gleichrichtung und somit die beste Frequenzverbreiterung. Im Gegensatz dazu ist das Verhalten bei hohen Feldstärken auf den ersten Blick nicht zu verstehen. Alle drei Kurven haben einen ähnlichen Verlauf und überschreiten die Nulllinie zwischen 1,2 und 1,4 THz. Danach steigt das Signal auf bis zu 9 dB bei 1,65 THz an. Somit ist zum einen eine deutliche Frequenzverbreiterung zu beobachten zum anderen jedoch kann keine Feldstärkenabhängigkeit festgestellt werden. Die Variation dieser scheint wenig Auswirkung auf das Signal zu haben. Die gemessene Kennlinie (Abb 38) weist bei niedrigen und mittleren Spannungen einen ausgeprägten exponentiellen Verlauf auf, welcher vermeintlich nicht zu dem gemessenen Verhalten passt.

Um das Verhalten der Schottkyprobe zu verstehen, betrachten wir den theoretischen Verlauf einer Diode (siehe Kap.2.2.3 Abb. 11). Die Bereiche a) und b) repräsentieren den niedrigen und mittleren Span-

nungsbereich, welcher sehr gut mit der gemessenen Kennlinie der Schottkyprobe übereinstimmt. Im hohen Spannungsbereich finden wir im negativem den Durchbruchbereich d). Dieser wird, bei den verwendeten THz-Feldstärken offensichtlich noch nicht erreicht, da es hierbei zu einer physischen Zerstörung der Probe kommen würde, welche nicht beobachtet wurde. Bei hohen positiven Spannungen befinden wir uns im Sättigungsbereich c) der Kennlinie. Das Verhalten der Schottkyprobe lässt sich dadurch erklären, dass diese sich bereits bei einer THz-Feldstärke von 12,43 kV/cm im Sättigungsbereich befindet. Höhere Felder bewirken daher keine Änderung mehr im Stromfluss. Das hat zur Folge, dass die Gleichrichtung bei allen drei Feldstärken identisch ist und somit keine Feldabhängigkeit mehr auftritt. Die Annahme wird ebenfalls durch die Ergebnisse des Modells untermauert. Wie bei niedrigen Feldstärken wurde dabei ein tatsächlicher Puls gleichgerichtet und die Transferfunktion gebildet. Die Messungen stimmen sehr gut mit dem Modell überein, welches eine perfekte Gleichrichtung annimmt.

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Eine der zentralen Herausforderungen spektroskopischer Untersuchungen, gerade im THz-Frequenzbereich, ist die limitierte Bandbreite der verwendeten Strahlenquelle. Im Rahmen dieser Arbeit konnte ein neues Verfahren zur Verbreiterung von elektro-magnetischer Strahlung experimentell nachgewiesen werden, welche unabhängig von der Erzeugungsart und dem verwendeten Lasersystem anwendbar ist.

Ein Wellenleiter aus GaAs mit einem Schottkykontakt in seiner Mitte ist das Herzstück des Bauelements, welches die fundamentalen Eigenschaften von Schottkydioden ausnutzt. Es konnte ein frequenzabhängiger Effekt nachgewiesen werden, welcher mit Hilfe der Kennlinie des Kontaktes erklärt werden kann. Nur bei einem gleichrichtenden Übergang konnte eine Frequenzverbreiterung festgestellt werden. Im Vergleich zu einer reinen GaAs Wellenleiterprobe war eine Signal-erhöhung von mehr als zwei Größenordnungen bei etwa 1,8 THz messbar.

Nicht alle Effekte konnten erklärt werden, so zum Beispiel die Verschiebung des Nulldurchgangs bei der Goldprobe bei hohen Feldstärken. Die vorliegende Arbeit sollte als Anfang einer ganzen Reihe von Versuchen angesehen werden, um den gefundenen Effekt noch deutlicher auszuarbeiten und besser zu erklären. Verschiedene Materialsysteme, unterschiedliche Längen, wechselnde Dotierungen und die Verwendung anderer THz-Strahlquellen sind nur ein Beispiel für mögliche weitere Experimente.

Der gefundene Effekt an Schottkykontakt-Wellenleitern ist skalierbar und unabhängig von der Strahlquelle, sodass er in den verschiedensten Anwendungen eingesetzt werden kann. Die Arbeit legt den ersten Schritt hin zu einer neuartigen THz-Weißlichtquelle.

Teil II

ORGANISCH-ANORGANISCHE PEROWSKIT
KRISTALLE

6.1 LICHT-MATERIE WECHSELWIRKUNG

Das Themengebiet der Licht-Materie-Wechselwirkung ist nicht nur äußerst vielseitig, sondern auch sehr umfassend. Die folgende Einführung behandelt lediglich die wichtigsten Aspekte, die für diese Arbeit relevant sind und hat daher keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Um die Wechselwirkung von elektromagnetischen Wellen mit Ladungsträgern zu verstehen, ist das von Lorentz entwickelte Oszillatormodell immer noch von großer Bedeutung. Danach lassen sich Ladungsträger im Kristall als gedämpfte Oszillatoren betrachten, welche von einer äußeren elektromagnetischen Welle mit der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi\nu$ angeregt werden können. Die Summe aller Dipolmomente pro Einheitsvolumen beschreibt die Polarisation \mathbf{P} eines Materials. Durch Lösen der klassischen Bewegungsgleichungen lässt sich diese in Abhängigkeit zu der elektrischen Feldstärke bringen [42]:

$$\mathbf{P}(\omega) = \epsilon_0 \chi(\omega) \mathbf{E}(\omega) \quad (32)$$

Dabei ist die komplexe Funktion χ die optische Suszeptibilität des Materials und ϵ_0 die Permittivität des Vakuums. χ beschreibt als Materialparameter die Reaktion des Systems auf ein elektrisches Feld mit der Frequenz ω .

In isotropen Medien ist die elektrische Flussdichte gegeben durch:

$$\mathbf{D}(\omega) = \mathbf{P}(\omega) + \epsilon_0 \mathbf{E}(\omega) = \epsilon_0 (\chi(\omega) + 1) \mathbf{E}(\omega) \quad (33)$$

Damit ist die dielektrische Funktion ϵ_ω mit

$$\epsilon(\omega) = \chi(\omega) + 1 = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega) \quad (34)$$

über die optische Suszeptibilität definiert und enthält als komplexe Funktion einen Realteil ϵ' sowie einen Imaginärteil ϵ'' .

Abbildung 43 a) zeigt den schematischen Verlauf der dielektrischen Funktion um eine Resonanz herum. Der Imaginärteil ϵ'' erreicht genau an der Resonanzfrequenz ω_0 seinen Maximum, wobei der Realteil ϵ' einen Wendepunkt durchläuft. Das Verhalten der dielektrischen Funktion in einem deutlich breiteren Frequenzbereich ist in Abb. 43 b) dargestellt. In der Gesamtansicht wird deutlich, dass die dielektrische Funktion sich aus der Überlagerung verschiedener Oszillatoren in Abhängigkeit der Wellenlänge zusammensetzt. Dadurch ergeben sich mehrere unterschiedliche Anregungszustände (Resonanzen), welche jeweils auf unterschiedlichen physikalischen Prozessen

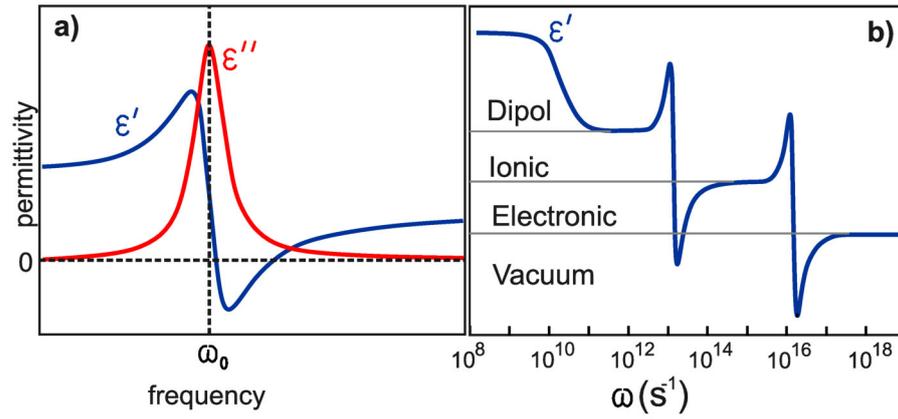


Abbildung 43: a) Schematischer Verlauf der dielektrischen Funktion nach dem Oszillatormodell. Bei der Resonanzfrequenz ω_0 erreicht der Imaginärteil ϵ'' ein Maximum während der Realteil ϵ' einen Durchgang durch die Hintergrund-Dielektrizitätskonstante (hier =1) aufweist. b) Simplifizierte Darstellung der dielektrischen Funktion eines polaren Kristalls über einem breitem Intervall des elektromagnetischen Spektrums [48].

beruhen (dipolar, ionisch, elektrisch oder molekular). Beiträge von deutlich niedrigeren Wellenlängen führen zu einem konstanten Hintergrundterm ϵ_{bg} . Damit kann die dielektrische Funktion geschrieben werden als

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{bg} + \sum_l \epsilon_l(\omega). \quad (35)$$

Durch die dielektrische Funktion kann das Verhalten eines Materialsystems innerhalb eines Frequenzbereichs vollständig beschrieben werden.

Eine alternative Möglichkeit, ein Material vollständig zu beschreiben, liegt in der Bestimmung des komplexen Brechungsindex \tilde{n} zusammen mit dem Absorptionskoeffizienten α . Der komplexe Brechungsindex besteht aus dem Realteil n und dem Imaginärteil [61], auch Extinktionskoeffizienten genannt, κ und ist gegeben durch

$$\tilde{n}(\omega) = \sqrt{\epsilon(\omega)\mu} = \sqrt{\epsilon(\omega)} = n(\omega) + i\kappa(\omega) \quad (36)$$

für gewöhnliche, magnetisch neutrale Stoffe ($\epsilon > 0$, $\mu \approx 1$). Durch den Brechungsindex wird die Ausbreitungsgeschwindigkeit innerhalb eines Mediums und die Brechung von elektromagnetischen Wellen an Übergängen zwischen verschiedenen Medien charakterisiert. Der Absorptionskoeffizient α beschreibt die Absorption einer elektromagnetischen Welle nach dem Lambert-Beerschen Gesetz

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z} \quad (37)$$

nach Durchlaufen der Strecke z im Medium. Er hängt über

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega}{c_0} \kappa(\omega) \quad (38)$$

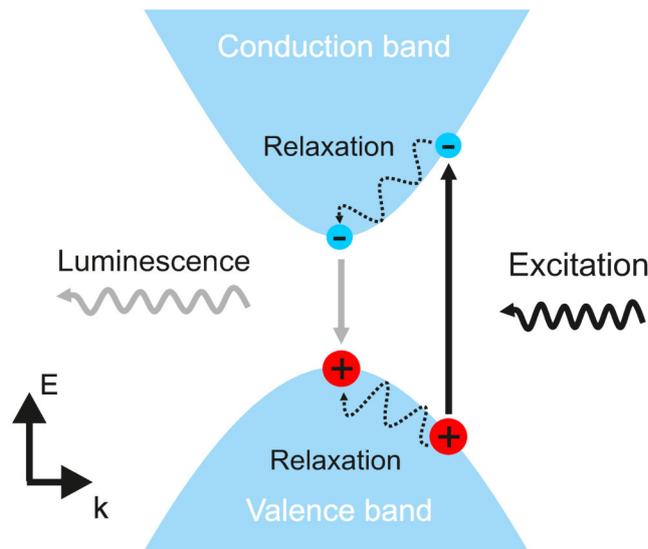


Abbildung 44: Schematische Darstellung der Photolumineszenz im Halbleiter.

mit dem Extinktionskoeffizienten κ zusammen. Dabei ist c_0 die Vakuum-Lichtgeschwindigkeit. Die Abhängigkeit zwischen dem Brechungsindex n und dem Absorptionskoeffizienten α mit der dielektrischen Funktion ist durch

$$n(\omega) = \frac{1}{4} \sqrt{\epsilon'(\omega) + \sqrt{\epsilon'^2(\omega) + \epsilon''^2(\omega)}} \quad (39)$$

und

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega}{n(\omega)c_0} \epsilon''(\omega) \quad (40)$$

gegeben [39].

6.2 PHOTOLUMINESZENZ

Sofern die Energie eines Photons ausreichend ist, mindestens so groß wie die Bandlücke des Halbleiters, wird ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt, wobei ein Loch im Leitungsband zurück bleibt. Abhängig von der Energie der Photonen werden die Ladungsträger nicht exakt an der Bandkante erzeugt, sondern besitzen überschüssige kinetische Energie. Direkt nach der Anregung ist die Verteilung der Ladungsträger nicht durch eine Boltzmann-Verteilung beschreibbar. Danach folgt die Thermalisierung der Ladungsträger durch Stöße untereinander und die Wechselwirkung mit dem Kristallgitter (Phononenemission). Phononen besitzen in der Regel nur eine kleine Energie, dafür aber einen großen Impuls, wodurch sich nach der Thermalisierung die Ladungsträger um den Bereich des Potentialminimums der Bandkante befinden. Schließlich rekombinieren die Elektronen aus dem Leitungsband mit den Löchern des

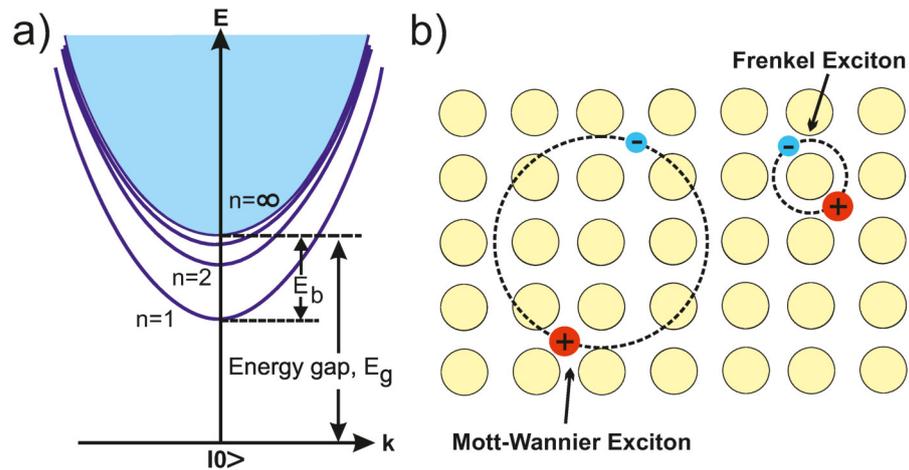


Abbildung 45: Schematische Darstellungen von: a) den exzitonischen Energieniveaus im Halbleiter im zwei-Teilchen Bild und b) freien Elektronen, Mott-Wannier Exzitonen, und den stark gebundenen, Frenkel Exzitonen. Durch die Bindungsenergie der Exzitonen liegen die exzitonischen Zustände etwas unterhalb der Paar-anregungen ohne Wechselwirkung. E_b ist die Bindungsenergie des Exzitons.

Valenzbandes mit der Emission eines Photons. Dieser Schritt wird Lumineszenz genannt und im speziellen Photolumineszenz [61], wenn die Anregung durch ein Photon stattgefunden hat. Eine schematische Darstellung des Photolumineszenzprozesses ist in Abbildung 44 dargestellt.

6.3 EXZITONEN

Exzitonen sind gebundene Elektron-Loch-Paare und gehören wie Phononen und Polaritonen zur Gruppe der Quasiteilchen in Festkörpern. Sie können sowohl durch eine Absorption von Photonen im Halbleiter als auch durch Relaxation von höher energetischen Elektronen und Löchern entstehen. Wenn die Energie des Photons ausreicht, wird bei der Absorption im Halbleiter ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt und hinterlässt ein positiv geladenes Loch im Valenzband. Die Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem Elektron und dem Loch führt zu einem gebundenen und elektrisch neutralen Zustand. Durch die Bindungsenergie des Exzitons ist dieser Zustand im Vergleich zum Leitungsband energetisch abgesenkt (siehe Abb. 45 a). Oberhalb der diskreten Exzitonenzustände ist das Kontinuum zu erkennen, in dem Elektronen und Löcher nicht mehr gebunden, die Exzitonen also ionisiert, sind.

Die Staffelung der Energieniveaus der Exzitonen ähnelt dem eines Wasserstoffatoms und hängt über $1/n^2$ von der Hauptquantenzahl n ab. Die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand des Exzitons und der Bandkante entspricht der Bindungsenergie des Exzitons. Ab-

hängig von der Ausdehnung und der Bindungsenergie der Exzitonen werden zwei grundlegende Arten von Exzitonen unterschieden: Wannier-Mott- und Frenkel-Exzitonen (Abb. 45 b)).

Wannier-Mott Exzitonen kommen typischerweise in anorganischen Halbleitern vor. Die relativ große dielektrische Konstante in anorganischen Halbleitern bewirkt eine erhöhte Abschirmung des elektrischen Feldes und führt somit zur Reduktion der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen und Löchern. Infolgedessen haben Wannier-Mott Exzitonen einen großen Bohrradius, über mehrere Atome hinweg, und können sich delokalisiert im gesamten Kristall frei bewegen (Abb. 45 b)). Die Bindungsenergie E_b ist meist gering (GaAs: $E_b \approx 4,9 \text{ meV}$) und der Bohrradius a_B groß (GaAs: $a_B \approx 112 \text{ \AA}$) [1, 15].

Im Gegensatz dazu haben Frenkel-Exzitonen einen viel kleineren Bohrradius von meist etwa der Größe der Einheitszelle. Dadurch sind Frenkel-Exzitonen äußerst lokalisierte und an das spezifische Atom oder Molekül gebundene Zustände. Die Bindungsenergie liegt bei etwa 100 meV bis hin zu einigen eV. Durch die starke Lokalisierung – Störstellen oder Polaritonenbildung – können sich Frenkel-Exzitonen lediglich durch Hoppingprozesse durch den Kristall bewegen.

In Perowskiten treten vorwiegend Wannier-Mott Exzitonen auf, deren Energiezustände (3D) sind näherungsweise gegeben durch [61]

$$E_n^{3D} = E_g - E_R \frac{m_\mu^*}{m_e \epsilon^2} \frac{1}{n^2} + \frac{\hbar^2 K^2}{2(m_e^* + m_h^*)}. \quad (41)$$

$E_R = 13.6 \text{ eV}$ ist dabei die Rydberg-Energie, $m_\mu^* = (1/m_e^* + 1/m_h^*)^{-1}$ die effektive reduzierte Masse des Exzitons und K der Wellenvektor des Exzitons. Der mittlere Term $E_R m_\mu^*/m_e \epsilon^2$ ist die Bindungsenergie des Exzitons.

In Perowskitstrukturen sind die Exzitonen durch die organische Barriere auf die anorganischen Schichten beschränkt. Durch den Quantum-Confinement Effekt innerhalb der sehr dünnen (wenige \AA) anorganischen Schicht ist die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen und Löchern stark erhöht. Durch den hohen Kontrast der dielektrischen Konstanten zwischen der organischen und den anorganischen PbX_4^{2-} Schichten wird die Coulomb-Wechselwirkung innerhalb des Quantentopfs kaum durch die Barriere abgeschirmt. Deshalb sind in 2D-Perowskiten sehr große – einige 100 meV – Exzitonbindungsenergien bei sehr kleinen Bohrradien a_B möglich. Beispielsweise wurden bei $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_4\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ Bindungsenergien von 300-400 meV bei einem Bohrradius von 1,7 \AA gefunden [52, 45, 27].

In zweidimensionalen Systemen sind die Energieniveaus der Exzitionen gegeben durch:

$$E_n^{2D} = E_g^* - E_R \frac{m_\mu^*}{m_e \epsilon^2} \frac{1}{(n - \frac{1}{2})^2} + \frac{\hbar^2 K^2}{2(m_e^* + m_h^*)}. \quad (42)$$

Die veränderte Abhängigkeit von der Hauptquantenzahl n führt IM IDEALFALL zu einer viermal größeren Bindungsenergie im Vergleich

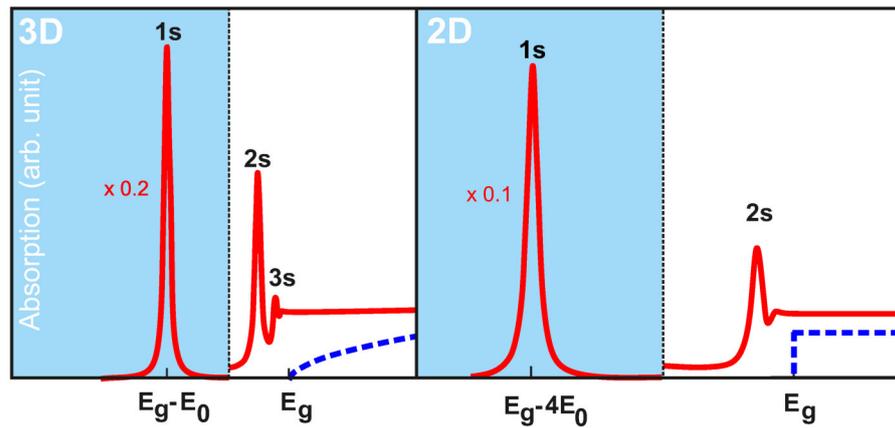


Abbildung 46: Schematische Darstellung der berechneten linearen Absorption eines direkten Halbleiters im 3D- und 2D-Fall nach [39]. E_g ist die Bandlücke und E_0 die Grundzustandsenergie des Exzitons im Halbleiter. Im 2D-Fall ist die Bindungsenergie 4 mal größer und die Absorption des 1s-Exzitons deutlich höher als im 3D-Fall. Blau gestrichelt ist die theoretische Absorption auf Basis der Zustandsdichte ohne Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung dargestellt.

zum 3D-Fall. Darüber hinaus ist der Exziton-Bohrradius durch die räumliche Einschränkung auf die anorganische Schicht klein und die Oszillatorstärke groß, woraus sich eine stärkere Absorption ableiten lässt [64]. In Abbildung 46 ist ein berechnetes Absorptionsspektrum eines direkten Halbleiters im 3D - und 2D-Fall dargestellt. Erst die Einbeziehung der Coulomb-Wechselwirkung führt zu exzitonischen Effekten mit einer stärkeren Fundamentalabsorption, welche sich fundamental von der Zustandsdichte (blau gestrichelt) unterscheidet. Im 2D-Fall sticht die 1s-Exziton Absorption deutlich heraus und ist doppelt so stark wie im 3D-Fall [39].

6.4 ORGANISCH-ANORGANISCHE PEROWSKITE

Der Begriff Perowskite wurde zum ersten mal vom deutschen Mineralogen Gustav Rose im Jahre 1839 für die Beschreibung des Minerals Calciumtitanat (CaTiO_3) verwendet. Er verlieh den Namen zu Ehren des russischen Mineralogen Lev Alekseevich von Perovski (1792-1856).

Das Grundschema von organisch-anorganischen Perowskiten ist eine AMX_3 -Struktur, mit MX_6^{4-} Oktaedern, die über ihre Ecken miteinander verbunden sind. Dabei ist X typischerweise ein Anion (O^{2-} , Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}) und M ein zweiwertiges Metallkation (Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} etc.) [89, 88, 77, 54]. Auch konnte gezeigt werden, dass ein dreiwertiges Metall in solch eine Perowskitestruktur eingebaut werden kann [75]. Die organischen A-Kationen befinden sich zwischen den Oktaedern (Abb. 47). Die Größe des A-

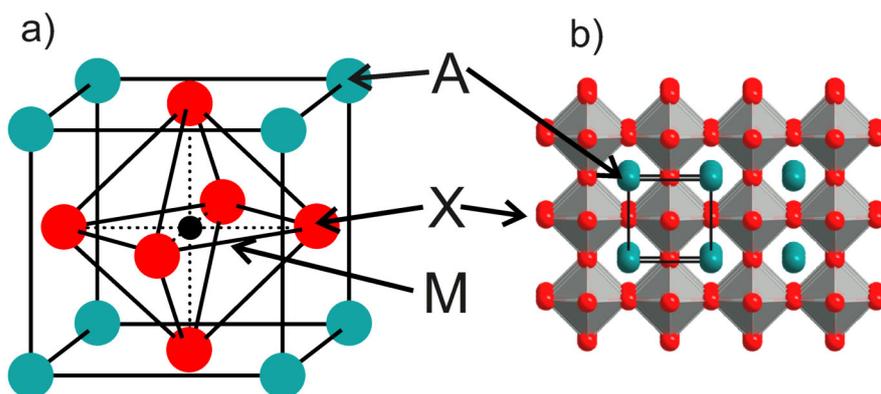


Abbildung 47: a) Kubische AMX_3 Grundstruktur von Perowskiten mit A einem organischen Kation, M einem Metallkation und X einem Halogen-Anion. b) unverzerrte Perowskitelementarzelle in drei Dimensionen.

Kationen beeinflusst die gesamte Perowskitstruktur und verändert die Geometrie der Elementarzelle. Dieser Einfluss kann durch den Goldschmidtschen Toleranzfaktor t abgeschätzt werden:

$$(R_A + R_X) = t\sqrt{2}(R_M + R_X), \quad (43)$$

mit den Ionen-Radien R_M, R_X und R_A . Die unverzerrt kubische Perowskitstruktur hat einen Toleranzfaktor von $t = 1$. Für $t > 1$ findet eine Verzerrung hin zu einer tetragonalen Struktur statt, für $t < 1$ kommt es zu einer Stauchung und Verzerrung der Oktaeder. Theoretisch müsste jedes kubische 3-dimensionale Perowskit einen Toleranzfaktor von $t = 1$ aufweisen, empirisch findet sich jedoch für die meisten kubischen Perowskite ein Toleranzfaktor zwischen $0.8 < t < 0.9$. Um das 3D-Netzwerk von Perowskiten zu verstehen, betrachten wir das Modellsystem mit Blei $M = Pb$ und Iod $X = I$. Mit den Ionenradien $R_{Pb} = 1.19\text{\AA}$, $R_I = 2.20\text{\AA}$ und dem idealen Toleranzfaktor $t = 1$ folgt aus der Gleichung 43 der maximal erlaubte Radius für das A-Kation von $R_A = 2.6\text{\AA}$. Die typische Bindungslänge für C-C oder C-N Bindungen liegen im Bereich von 1.4\AA , damit folgt, dass nur sehr kleine organische Moleküle in solch eine 3-dimensionale Perowskitstruktur hineinpassen. Der bekannteste Vertreter ist das $CH_3NH_3PbX_3$ Perowskit mit nur einem Kohlenstoff- und Stickstoffatom [90].

Der weitaus häufigere Fall ist jedoch, dass die organische Struktur deutlich komplexer und dadurch auch größer ist. Hierbei passt das organische A-Kation nicht mehr in den Zwischenraum der X-Anionen (siehe Abb. 47 b)). Dies verursacht eine Verzerrung der kubischen Struktur und erhöht dadurch auch den Toleranzfaktor t auf weit über 1. Wenn nun zusätzlich ein Alkylgruppe vorhanden ist, bilden sich 2-dimensional geschichtete Perowskitstrukturen. Dabei fungiert die Alkylgruppe als Abstandhalter zwischen der organischen und inorganischen Verbindungen.

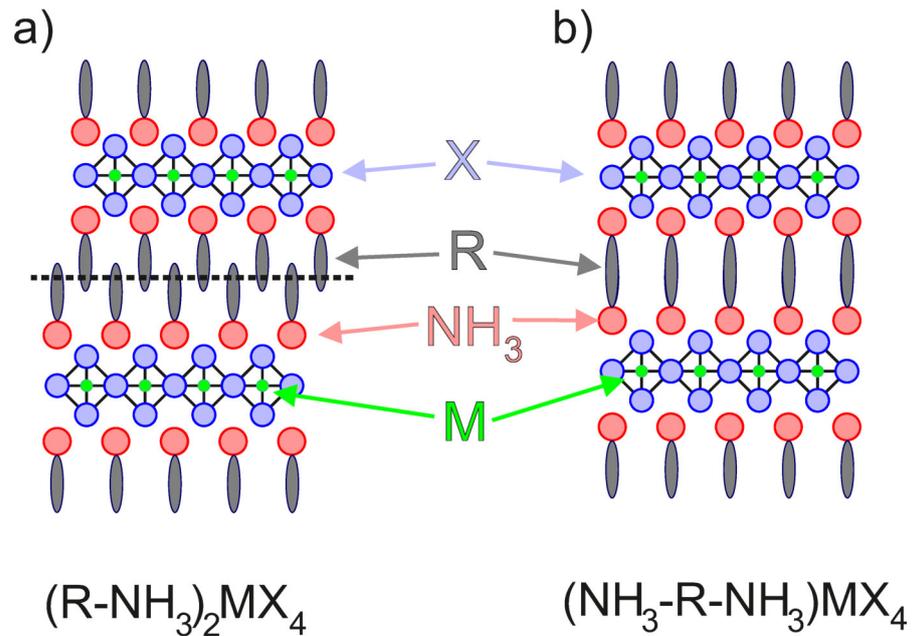


Abbildung 48: Schematische Darstellung von 2-dimensional geschichteten Perowskiten mit organischen a) Monoammonium- und b) Diammoniumkationen nach [76]. Die einzelnen Perowskit-schichten sind bei a) durch die Van-der-Waals Wechselwirkung miteinander verbunden.

In 2-dimensional geschichteten Perowskitstrukturen sind prinzipiell zwei verschiedene Verbindungen möglich: $(R-NH_3)_2MX_4$ und $(NH_3-R-NH_3)MX_4$, wobei R der organische Rest (aliphatisch oder aromatisches Ammoniak) ist. In Abbildung 48 sind beide möglichen Verbindungen dargestellt. In $(R-NH_3)_2MX_4$ Verbindungen (Abb. 48 a) bestehen die Perowskite aus einzelnen anorganischen Schichten, welche durch zwei organische Schichten voneinander getrennt werden. Die organischen Schichten sind durch die Van-der-Waals Wechselwirkung miteinander verbunden und richten sich selbst aus.

Bei $(NH_3-R-NH_3)MX_4$ Strukturen (Abb. 48 b) sind die organischen Kationen mit der anorganischen Schicht durch Wasserstoffbrückenbindungen auf beiden Seiten verbunden, wodurch die Van-der-Waals Wechselwirkung zwischen den Schichten geschwächt wird [76].

In 3-dimensionalen AMX_3 Perowskitstrukturen müssen die organischen Kationen in die Zwischenräume der X-Anionen passen. Im Gegensatz dazu kann bei den 2-dimensional geschichteten Perowskitstrukturen der Abstand zweier anorganischer Schichten in Abhängigkeit der Größe der organischen Kationen frei variieren.

Die anorganischen Schichten werden im Englischen häufig OIPC-NS: "organic inorganic perovskite crystal-nano sheets" genannt, da sie ausgehend von einer 3-dimensionalen AMX_3 Struktur durch einen Schnitt entlang der $\langle 100 \rangle$ Kristallebene erzeugt werden können und eine Höhe von wenigen nm aufweisen. Durch die Van-der-Waals Bin-

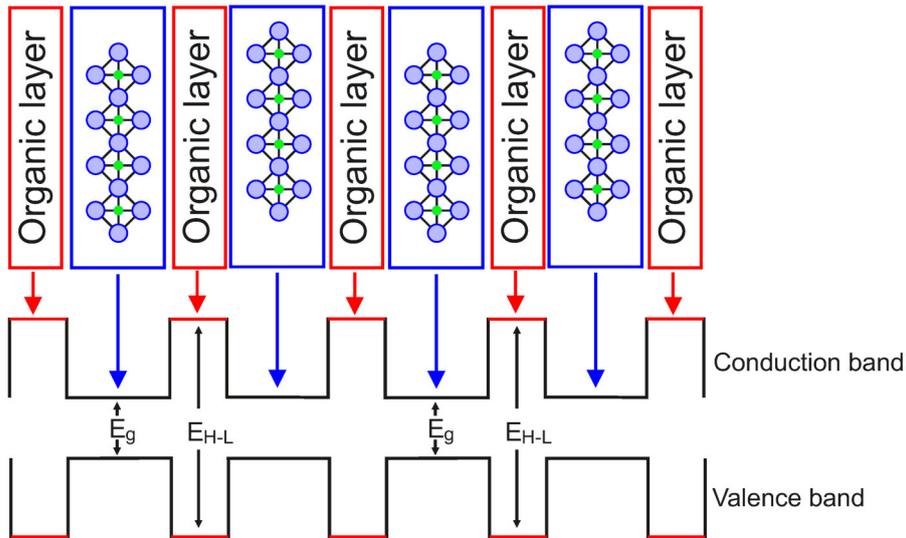


Abbildung 49: Schematische Darstellung der elektronischen Bandstruktur von 2-dimensionalen OIPC-NS [77].

derung zwischen den Schichten lassen sich diese Perowskite analog zu Graphene [84] durch Exfolierung in einzelne Schichten trennen, sodass ultradünne Proben bis hin zu Monolagen hergestellt werden können.

6.4.1 Bandstruktur von 2D OIPC-NS

Die Struktur der OIPC-NS besteht aus sich abwechselnden organischen und anorganischen Schichten, mit einer Dicke von $\sim 1\text{nm}$ für die organische und $\sim 0.6\text{nm}$ für die anorganische Schicht. Typischerweise ist die Energielücke zwischen dem höchsten besetzten (HOMO)¹ und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO)² $E_{\text{H-L}}$ der organischen Schicht größer als die Bandlücke E_{g} der anorganischen Schicht [111]. Die relative Dielektrizitätskonstante der organischen Schicht wird maßgeblich vom Ammoniak bestimmt und ist mit 2.4 deutlich niedriger als der Wert von 6.1 [45] der anorganischen Schicht. Diese Unterschiede zwischen den beiden Schichten bewirken, dass Ladungsträger innerhalb des Perowskites Barrieren und Quantentöpfe spüren. Daher kann die elektronische Struktur von OIPC-NS als selbstorganisierte multi-Quantentöpfe mit organischen Barrieren und anorganischen Töpfen angesehen werden (siehe Abb. 49).

Der überwiegende Anteil von 2-dimensionalen Perowskiten hat eine $(\text{R-NH}_3)_2\text{MX}_4$ Struktur. Dabei ist die organische Barriere optisch inert, womit der optische Übergang primär von der anorganischen Schicht und deren Bandlücke bestimmt wird. Die Breite der Quantentöpfe wird durch die Bindungslänge zwischen dem Metallkatio-

¹ engl.: Highest Occupied Molecular Orbital

² engl.: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

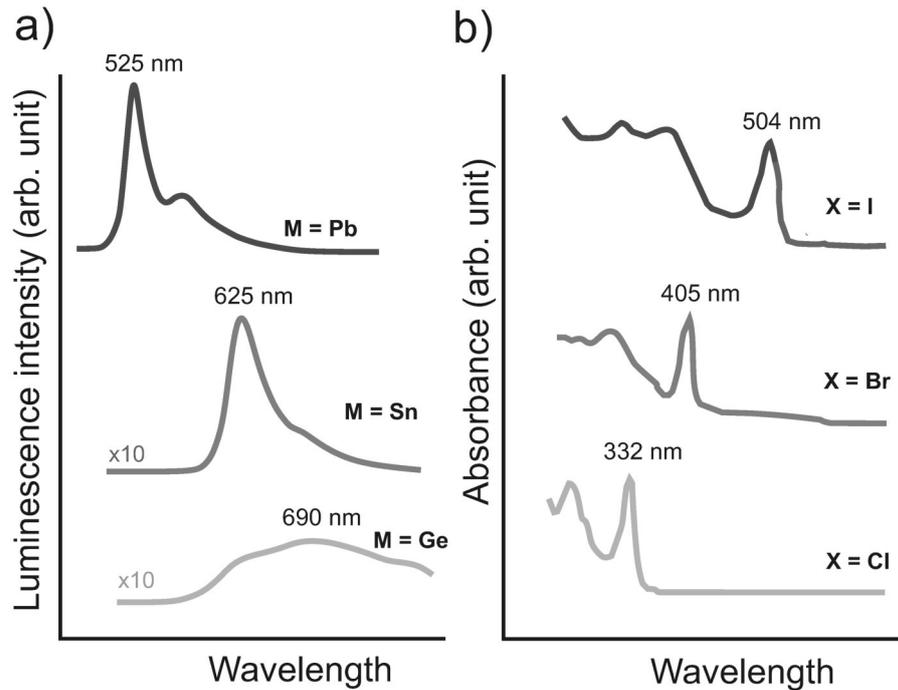


Abbildung 50: a) PL-Spektrum von $(C_4H_9-NH_3)_2MI_4$ Perowskiten mit Metallen aus der Gruppe IV (Ge, Sn und Pb). Abhängig von der Ordnungszahl verschiebt sich die Resonanz hin zu kleineren Wellenlängen. Zur Anregung wurde ein Argon-Ionen Laser mit einer Wellenlänge von 457.9 nm verwendet [73]. b) Raumtemperatur Absorptionsspektren von $(C_4H_9-NH_3)_2PbX_4$ Perowskiten mit unterschiedlichen Halogeniden (X = Cl, Br und I). Die exzitonische Absorption verschiebt sich mit der Ordnungszahl hin zu größeren Wellenlängen [77].

nen M und dem Halogenanion X bestimmt, wobei die Tiefe durch die Wahl der jeweiligen Spezies beeinflusst wird. Analog ist die Breite der Barriere nur durch die organische Schicht und explizit vom organischen Rest R abhängig. Durch die Wahl der einzelnen Bestandteile (M, X und R) können die optischen Eigenschaften der Quantentöpfe nach Wunsch eingestellt werden. Die Wellenlänge der resonanten Emission kann damit von 320 nm bis 800 nm abgestimmt werden [88]. Perowskite mit Germanium (Ge) oder Zinn (Sn) emittieren im infraroten, mit Blei dagegen im sichtbaren Wellenlängenbereich.

In Abbildung 50 a) sind die PL-Spektren für unterschiedliche Metalle der IV Hauptgruppe dargestellt. Die organischen Bestandteile $A = (C_4H_9-NH_3)_2$ und das Halogenid $X = I$ variieren dabei nicht. Für $M = Pb$ ist eine Hauptemission bei 525 nm mit einer Halbwertsbreite von 22 nm zu sehen. Im Gegensatz dazu findet beim Perowskit mit Zinn ($M = Sn$) eine Rotverschiebung hin zu 625 nm statt, wobei die Halbwertsbreite deutlich auf 38 nm zunimmt. Der Trend zur Rotverschiebung und zur Verbreiterung der Emission setzt sich bei

Germanium weiter fort, dabei wird die Emission sehr breit (180 nm) bei einer Zentralwellenlänge von 690 nm. Die Intensität der Lumineszenz nimmt von Blei (Pb) zu Germanium (Ge) deutlich ab [73].

Das Verhalten der Perowskite bei Variation des Halogenids ist in Abbildung 50 b) dargestellt. Dabei ist die organische Gruppe $A = (\text{C}_4\text{H}_9\text{-NH}_3)_2$ und das Metall $M = \text{Pb}$. Dabei werden die Absorptionsspektren der Perowskite mit den Halogeniden Iod (I), Brom (Br) und Chlor (Cl) miteinander verglichen. Die Bandlücke nimmt von Iod hin zu Chlor zu, sodass die exzitonische Absorption sich von 504 nm bei Iod, über 405 nm bei Brom, zu 332 nm bei Chlor verändert.

Die optischen und elektronischen Eigenschaften von Perowskiten lassen sich durch die Wahl der Einzelkomponenten einstellen, wodurch maßgeschneiderte Quantenfilme erzeugt werden können. Durch das einfache und selbst organisierte Wachstum und die starken exzitonischen Bindungsenergien sind sie ein ideales Materialsystem für die Forschung.

EXPERIMENTELLES

7.1 EXPERIMENTELLER AUFBAU

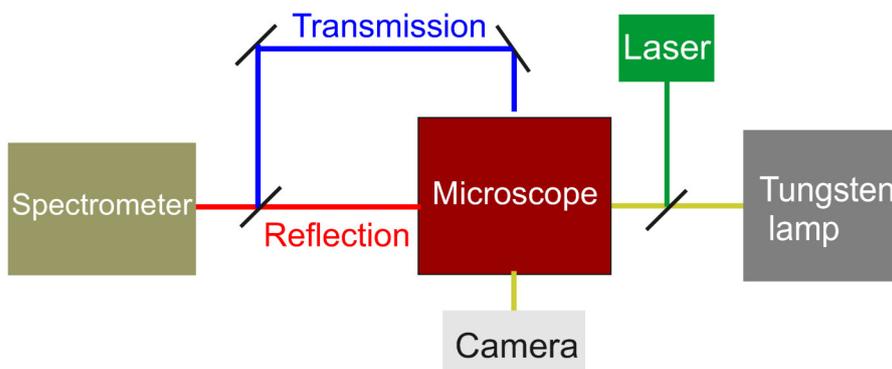


Abbildung 51: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus. Als Lichtquellen stehen eine Wolfram-Quartz-Halogenlampe und ein Laser zur Verfügung. Das Mikroskop kann sowohl in Transmission als auch in Reflektionsgeometrie verwendet werden. Anhand der eingebauten Kamera lassen sich Aufnahmen der Probenstellen machen, welche für die Schichtdickenbestimmung verwendet werden können.

Der experimentelle Aufbau für die Absorptions- und Photolumineszenzmessungen ist in Abbildung 51 schematisch dargestellt. Für die Transmissions- und Reflexionsmessungen wird als Weißlichtquelle eine Wolfram-Quartz-Halogenlampe verwendet, welche ein breites thermisches Spektrum mit einer Zentralwellenlänge von 750 nm liefert. Die PL-Messungen sind mit einem Dauerstrich Festkörperlaser mit einer Wellenlänge von 405 nm und einer Anregelungsleistung unterhalb von 1 μW durchgeführt worden, welcher in den Strahlengang mittels Klappspiegel eingekoppelt werden kann. Beide Strahlquellen werden in ein Nikon Mikroskop eingestrahlt und mit Hilfe eines 40 x Objektivs auf die Proben fokussiert. Der Fokusedurchmesser des Spots auf der Probe beträgt ca. 2 μm . Das Mikroskop bietet die Möglichkeit, den transmittierten oder den reflektierten Strahl auszugeben. Diese werden anschließend in ein Gitterspektrometer mit einer Stickstoff gekühlten CCD Kamera eingekoppelt. Das Spektrometer hat eine Wellenlängenauflösung von 0,05 nm zwischen 300 - 800 nm. Der Bildausschnitt auf der Probenoberfläche kann durch eine am Mikroskop befestigte Kamera fotografiert und für Kontrastmessungen weiter verwendet werden.

7.2 PROBE

Abbildung 52 a) zeigt die Familie der $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{m-1}\text{Pb}_m\text{I}_{3m+1}$ Perowskite mit $m = 1, 2$ und 3 . Diese OIPCs haben die selben organischen Liganden. Die Van-der-Waals Grenzfläche unterscheiden sich jedoch jeweils in der Dicke der kubischen anorganischen Schicht. Die anorganischen Schichten beeinflussen die Breite der Quantenfilm-Struktur, wodurch die elektronische Struktur und die Bandlücke verändert werden. Dadurch wiederum wird direkt die Farbe der Kristalle vorgegeben. Abbildungen 52 b) und c) zeigen für $m = 1, 2, 3$ die synthetisierten Kristalle und deren dazugehörige PL-Spektren. Für die folgenden Messungen wurden die Perowskite mit $m = 1$ verwendet, da diese nicht nur einfacher in der Herstellung sind, sondern auch, durch die einfachste anorganische Lage die dünnsten Schichten ergeben.

Aus einem Volumenkristall von $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ Perowskiten wurden für die Untersuchungen mittels Exfolierung [85] dünne Schichten auf ein SiO_2/Si Substrat übertragen [82].

Die so hergestellten Proben zeigen eine laterale Ausdehnung von einigen $10\mu\text{m}$. Abbildung 53 a) zeigt eine Mikroskopaufnahme einer typischen Fläche mit verschiedenen dünnen Lagen von Perowskiten. Diese Abbildungen wurden mit einer Kamera direkt am Mikroskop aufgenommen. Für die tatsächliche Bestimmung der Schichtdicke wurden zwei Verfahren genutzt, zum einen die Auswertung des Intensitätsprofils anhand einer Kamera, und zum anderen ein Rasterkraftmikroskop (AFM).

Um aus dem Intensitätsprofil eine Aussage bezüglich der Schichtdicke treffen zu können, wird dieses zunächst in die farblichen Bestandteile aufgeteilt. Aus dem so gewonnenen monochromen Bild wird das Intensitätsprofil (Kontrast) entlang einer Linie bestimmt. Abbildung 53 d) zeigt zwei zusammengefügte Bildausschnitte einer Probe mit mehreren unterschiedlich dicken Lagen von Perowskiten. Das Kontrastprofil zeigt quantisierte Sprünge im Intensitätsverlauf von unterschiedlichen Stellen der Probe. Dieses Verhalten ist bereits bekannt für extrem dünne Lagen von Graphen oder MoS_2 [10, 81] und lässt daher auf wenige Monolagen dicke Perowskitschichten schließen. Nach diesem Verfahren ist die Fläche mit dem niedrigsten Kontrast die jeweils dünnste Schicht. Durch die Messung des Kontrastprofils lässt sich sehr schnell eine Abschätzung bezüglich der Dicke einer Probe geben. Die so gefundenen Probenstellen wurden daraufhin in einem Rasterkraftmikroskop (AFM) validiert. Abbildung 53 c) zeigt eine AFM Aufnahme entlang einer Kante zwischen dem Substrat und einer Perowskitschicht. Das Höhenprofil zeigt eine Schichtdicke von $2.4(\pm 0.3)\text{nm}$ und ist vergleichbar groß mit der Dicke einer einzelnen Einheitszelle (2.8 nm) [73]. Alle folgenden Messungen wurden an solchen Lagen mit der Dicke einer Einheitszelle durchgeführt. Die

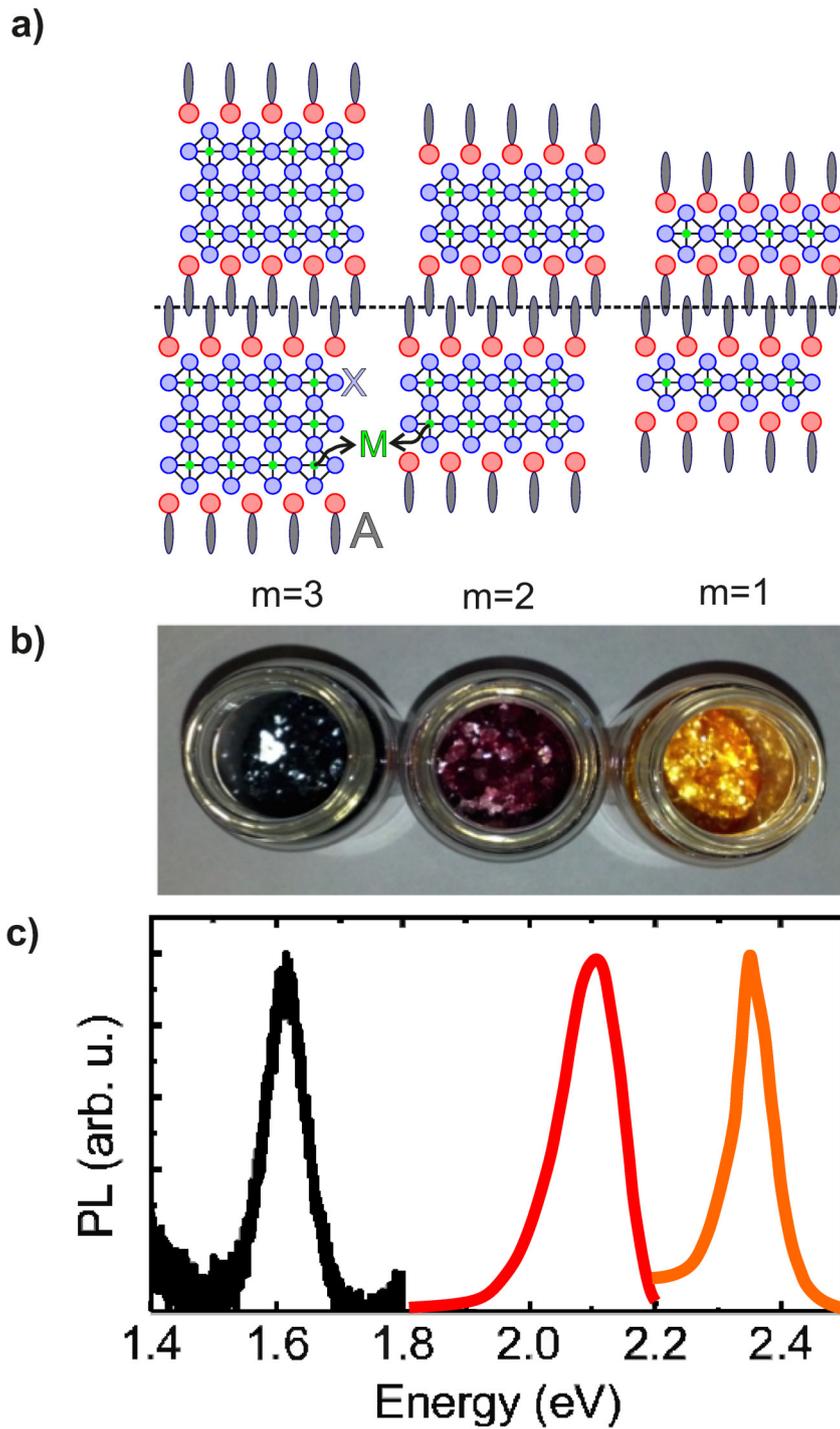


Abbildung 52: a) Schematische Darstellung von drei verschiedenen $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{m-1}\text{Pb}_m\text{I}_{3m+1}$ Perowskiten für $m = 1, 2, 3$. Die gestrichelte Linie stellt die van-der-Waals Grenzfläche dar. b) Foto der synthetisierten Kristalle, c) Photolumineszenz Spektren der OIPC-NSs.

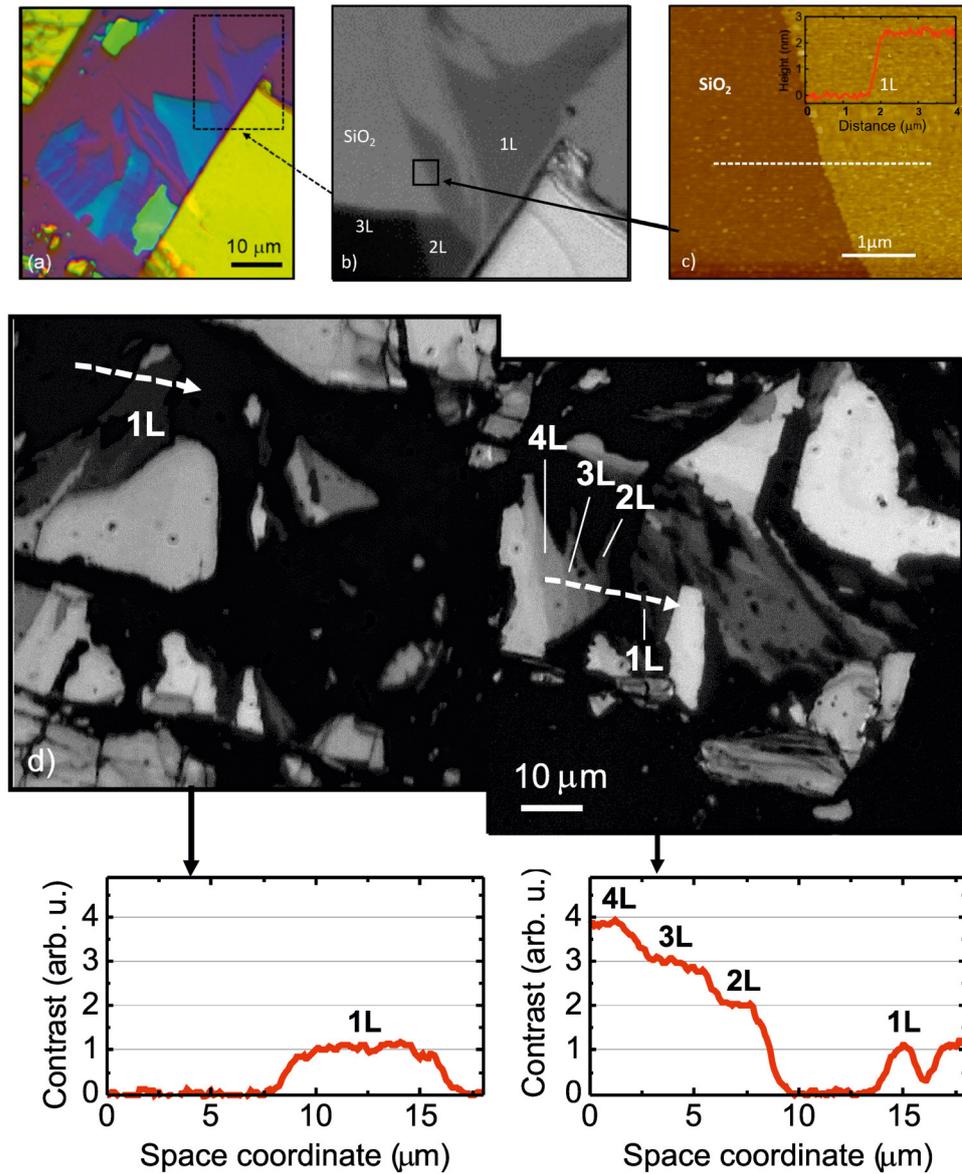


Abbildung 53: a) Typische Mikroskopaufnahme von exfolierten $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ Schichten auf einem SiO_2/Si Substrat. b) Vergrößerte Darstellung der gestrichelten Fläche in a). Hierbei wird nur der rote Kanal der Kamera verwendet, wodurch eine monochrome Darstellung entsteht. Eingelegt ist das reflektierte Intensitätsprofil entlang der gestrichelten weißen Linie. d) Kontrastaufnahmen von einem größeren Bereich mit den dazugehörigen Intensitätsprofilen. Anhand des stufenförmigen Verlaufs kann auf die unterschiedlichen Dicken der Lagen geschlossen werden. c) Topografische AFM Aufnahme des rechteckigen Bereichs aus b) mit dem Höhenprofil entlang der Kante. Das Profil zeigt einen stufenförmigen Verlauf mit einer Höhe von 2.4 nm.

Bezeichnungen 1L bis 4L in Abbildung 53 d) benennen Lagen mit der Dicke von einer bis vier Einheitszellen. Die AFM Aufnahmen zeigen weiterhin, dass die Oberflächenrauigkeit ungefähr ~ 0.6 nm beträgt und damit vergleichbar zum darunterliegenden Substrat (~ 0.3 nm) ist. Dadurch sind Perowskite exzellente Kandidaten, um enge Verbindungen mit anderen Materialien einzugehen, wodurch neuartige Heterostrukturen herstellbar werden.

8.1 ABSORPTION UND EMISSION

Um die elektronischen und exzitonischen Eigenschaften der OIPC-NSs der Sorte $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ zu erforschen, wurden sensitive optische Messungen sowohl bei Raumtemperatur als auch heliumgekühlt (5K) durchgeführt. Die dünnsten Schichten wurden mit Hilfe der Korrelation zwischen dem optischen Kontrast in den Mikroskopaufnahmen und der in den AFM-Scans gemessenen Dicke identifiziert. Abbildung 54 zeigt ein typisches Ergebnis einer optischen Messung an einem OIPC-NS. Dabei wurde die Transmission (T) und die Reflexion (R) an der Probe gemessen. Die Absorption (A) ist direkt aus den Transmissions- und Reflektionsdaten mit

$$A = 1 - T - R \quad (44)$$

berechnet worden. Sowohl in der Transmission als auch in der Reflexion ist die exzitonische Resonanz bereits bei Raumtemperatur sehr gut sichtbar.

Für die folgende Diskussion wird lediglich die errechnete Absorption betrachtet. Die Abbildungen 55 a) und b) zeigen die optischen Absorptions- und Photolumineszenzspektren (PL) von OIPC-NSs bei Temperaturen von jeweils 300 K bzw. 5 K. Sowohl die Absorptions- als auch die PL-Spektren werden von einer starken exzitonischen Resonanz bei 2,4 eV dominiert. Dies ist nicht verwunderlich, da OIP-Cs eine direkte Bandlücke [54, 25] aufweisen, mit dem Hauptübergang am Γ -Punkt der Brillouin-Zone [87]. Die Absorption des Materials bei höheren Photonenenergien ist zurückzuführen auf eine Vielzahl von optischen Übergängen, die zugehörig zu höherliegenden Zuständen innerhalb der Brillouin-Zone liegen [32, 119]. Der Vergleich der Photolumineszenz- und Absorptionsspektren zeigt eine Stokes-Verschiebung von 10 - 20 meV, was auf einen vernachlässigbaren Einfluss von Unordnung und Inhomogenität im Material hindeutet. Eine ausführlichere Diskussion der Stokes-Verschiebung wird im folgenden Kapitel gegeben. Der weitere Peak (II) unterhalb der Grundzustandsresonanz (I) in den Tieftemperaturspektren steht in Verbindung zu einem temperaturinduzierten Phasenübergang im Material, auf den später detaillierter eingegangen wird (Kapitel 8.3). Beiträge von lumineszierenden Defektzuständen erscheinen als schwache Breitband-Emissionen unterhalb der optischen Bandlücke und sind bei höheren Temperaturen stark abgeschwächt.

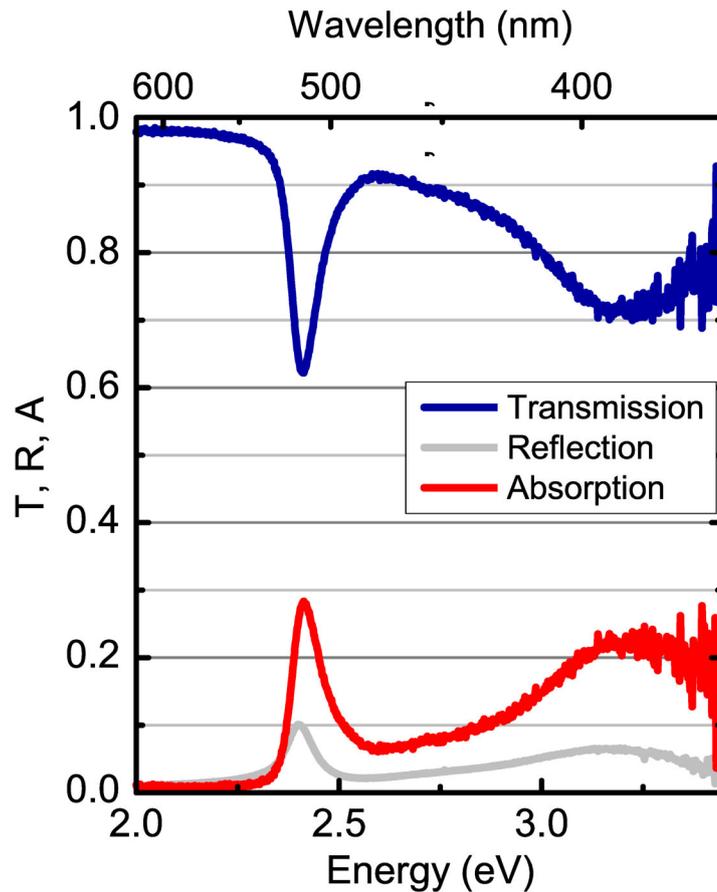


Abbildung 54: Abgebildet sind optische Messungen der Transmission (blau) und Reflexion (grau) an einem NS bei Raumtemperatur. Die jeweils errechnete Absorption ist (auch nachfolgend) rot dargestellt.

Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass die wesentliche PL der OIPC-NSs bei allen Temperaturen von intrinsischer Natur und exzitonischen Ursprungs ist.

Die bemerkenswerteste Eigenschaft der OIPC-NS-Resonanz ist die extrem starke Absorption beim exzitonischen Übergang. Um diese näher zu untersuchen, wurde an 14 unterschiedlichen NS die Absorption bei Raumtemperatur gemessen (Abb. 56). Für die Auswahl der Proben wurden sowohl der optische Kontrast mittels Mikroskopaufnahmen als auch AFM-Messungen herangezogen, um einzelne NS sicher zu identifizieren. Um eine hohe Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden nur Proben ausgewählt, die mindestens doppelt so groß, wie der optische Fokus ($2\mu\text{m}$) waren. Die in Abbildung 56 a) dargestellten Absorptionsspektren ähneln sich sowohl in den absoluten Absorptionswerten, als auch in der Form der Kurven.

Die aus der Messung extrahierten Daten für die absolute exzitonische Absorption in Prozent, die Position der exzitonischen Resonanz in eV und dessen Halbwertsbreite sind in den Histogrammen b), c)

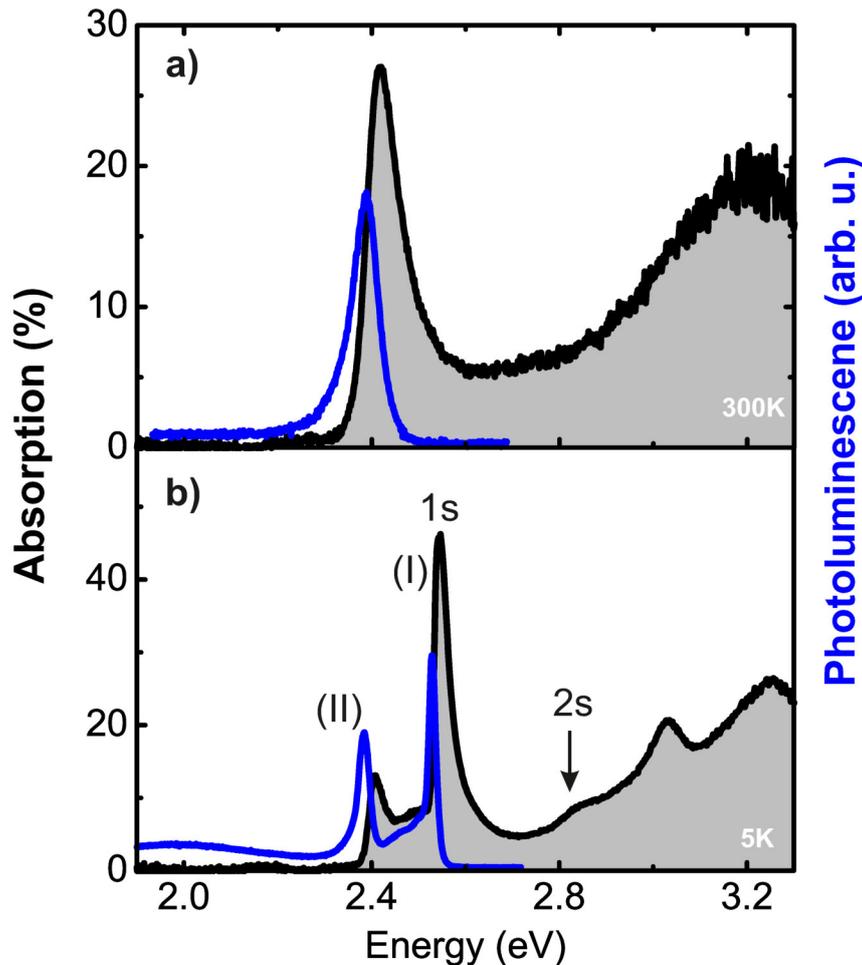


Abbildung 55: a) Optische Absorptions- und Photolumineszenzspektren von $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$ OIPC NS bei Raumtemperatur (300 K) und b) bei 5K. Der Beitrag der beiden Phasen zum Spektrum ist mit (I) und (II) gekennzeichnet.

und d) dargestellt. Daraus ergibt sich eine durchschnittliche Absorption von $25 (\pm 4)\%$ bei einer Energie von $2,418 (\pm 0,006)$ eV an der Resonanz und einer Halbwertsbreite von $0,1 (\pm 0,006)$ eV.

Wenn die Reduktion des effektiven elektrischen Feldes auf der Oberfläche des dielektrischen Substrats [42] SiO_2 berücksichtigt wird, muss die intrinsische Absorption, die man mit einer freiliegenden Schicht messen würde, noch höher eingeschätzt werden. Die relative Permittivität von SiO_2 bei der exzitonischen Resonanz (2,418 eV) beträgt $\epsilon \approx 2,1792$. Damit folgt eine Reduktion des elektrischen Feldes durch das Substrat, in erster Näherung, um $\sqrt{\epsilon} = 1,476$. Dies ergibt eine rechnerische maximale Absorption für eine freistehende Probe von

$$25\% \cdot 1,476 \approx 37\% .$$

Diese außergewöhnlich hohe Absorption ist auf ähnliche Weise direkt mit der starken Licht-Materie-Kopplung von OIPCs als Volumenkris-

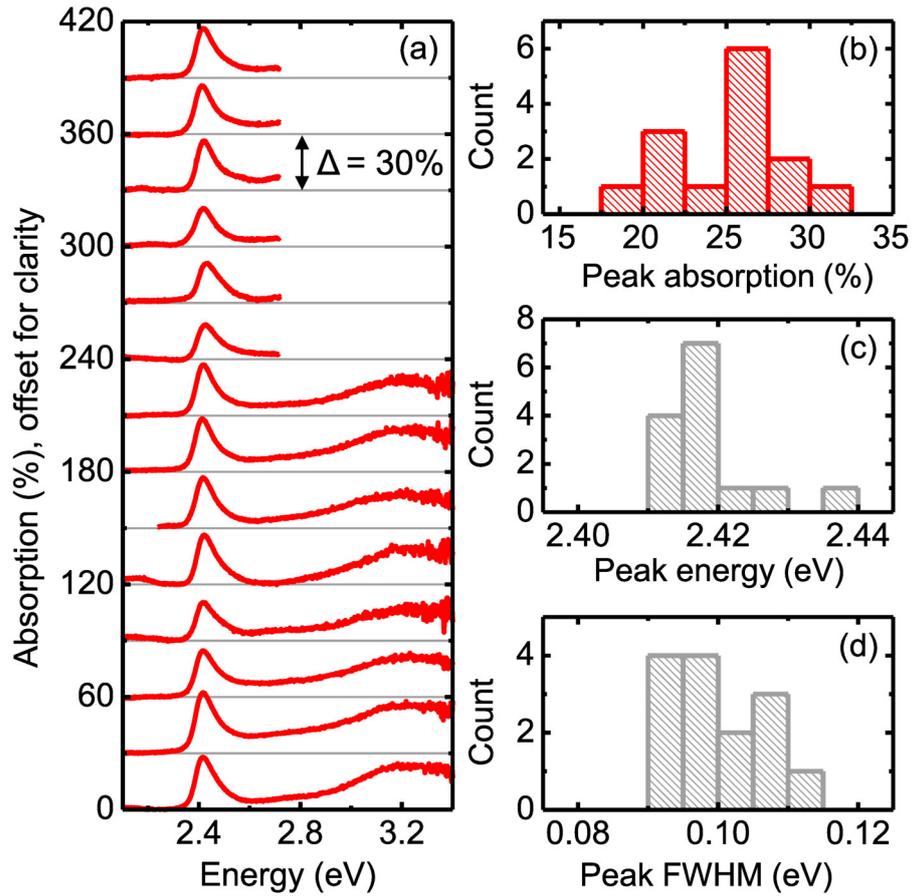


Abbildung 56: Dargestellt sind a) Absorptionsspektren von 14 verschiedenen NS Proben bei Raumtemperatur und die daraus extrahierten Histogramme für die absolute exzitoniche Absorption (b), die energetische Lage des Exzitons (c) und der Halbwertsbreite (d) des Peaks.

talle verbunden [54, 112, 27]. Für die extrahierte Fläche (S) des Absorptionskoeffizienten unterhalb der Resonanz gilt [68]

$$S = \frac{4\pi\hbar e^2 f}{L m_0 n c}, \quad (45)$$

mit dem Brechungsindex n , der Elektronenmasse m_0 , der Barrierenbreite L und der Oszillatorstärke f . Die extrahierte Fläche ist damit direkt proportional zu der Oszillatorstärke im Material und wird in der Literatur häufig als Vergleichsgröße für die Licht-Materie-Koppelung verwendet [68, 108].

Für die hier untersuchten Proben ist die Dicke L der absorbierenden anorganischen Schichten ca. 0,65 nm groß. Vernachlässigt man mehrfach Reflexionen innerhalb der Probe, ergibt sich ein Wert von

$$S = 2,2(\pm 0,3) \cdot 10^5 \text{ eV/cm}$$

für die Fläche unterhalb der Absorption. Dieser Wert liegt mehr als zwei Größenordnungen über den vergleichbaren Werten für typische

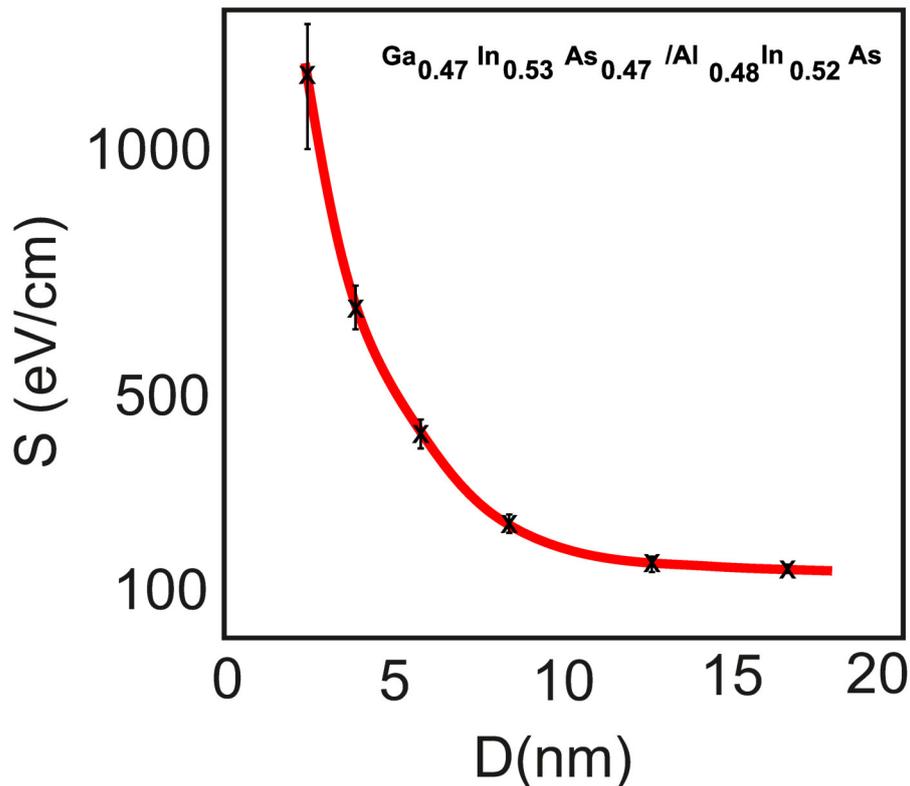


Abbildung 57: Integrierte Fläche S der excitonischen Resonanz im Absorptionsspektrum von $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}/\text{Al}_{0.48}\text{In}_{0.52}\text{As}$ Multiquantenfilmen in Abhängigkeit der Barrierenbreite D , nach [108]

anorganische Quantentopf (QW) Systeme wie GaAs und GaInAs [68, 108]. In Abbildung 57 ist eine typische Messung bei GaInAs dargestellt, dabei ergibt sich ein Wert von $S_{\text{GaInAs}} = 0.8 \cdot 10^3 \text{ eV/cm}$ bei einer Barrierenbreite von 4 nm. Die hohe Absorptionsstärke der OIP-Cs kann weitgehend als ein Quantenconfinement-Effekt aufgrund der Breite der anorganischen Schichten im subnanometer Bereich – verglichen mit der typischen Breite von QWs von einigen Nanometern – verstanden werden [70].

Die starke Abhängigkeit der Oszillatorstärke von der QW-Breite kann durch den vergrößerten Überlapp der Elektronen- und Lochwellenfunktionen erklärt werden. Um diesen Effekt zu veranschaulichen, wurden die Daten des GaInAs-Systems aus Ref. [108] (siehe Abbildung 57) bis hin zu der Dicke der anorganischen OIPC-Schichten (0,65 nm) extrapoliert. Dies resultiert in einer Steigerung der Exzitonabsorption von über 1,5 Größenordnungen.

Die dielektrische Konstante liegt bei OIPCs im Bereich von 3-4 [103, 45, 43] und ist dadurch deutlich geringer als bei GaInAs (13) [51]. Dadurch ergibt sich eine weitere Reduzierung des Exziton-Radius innerhalb der Ebene und damit eine Verringerung des räumlichen Überlapps der Elektron-Loch Wellenfunktion, was zu einer Erhöhung der

Oszillatorstärke führt. Zu guter Letzt ist die integrierte Absorption (S) invers proportional zu der Masse des Exzitons (siehe Gl. 45). Diese ist bei OIPCs dreimal größer als bei GaInAs, wodurch sich die Oszillatorstärke wiederum verringert. Zusammenfassend gibt es drei Mechanismen, welche die Exzitonabsorption maßgeblich beeinflussen: Quantenconfinement, dielektrische Abschirmung und die effektive Masse.

8.2 EXZITON RYDBERGSERIE UND BINDUNGSENERGIE

RYDBERGSERIE

Genau wie die Oszillatorstärke ist auch die exzitonische Bindungsenergie maßgeblich von dem Effekt des Quantenconfinements und von der dielektrischen Umgebung beeinflusst. Das Quantenconfinement begrenzt die räumliche Ausdehnung der exzitonischen Wellenfunktion senkrecht zur Filmebene. Daraus resultiert eine theoretische maximale Zunahme der exzitonischen Bindungsenergie um den Faktor 4 in einem zweidimensionalen System verglichen mit dem entsprechenden dreidimensionalen Gegenstück (ohne eine Änderung der Elektron-Loch-Interaktion) [61]. Ein weiterer Beitrag zur exzitonischen Bindungsenergie entsteht aus einer ungleichförmigen dielektrischen Umgebung, da das elektrische Feld sich zwischen dem Elektron und dem Loch, welches ein Exziton formt, aus der anorganischen Schicht in das umgebende Medium ausdehnt [60]. Der Vergleich der Schichtdicke mit dem Bohrradius unterstützt dieses Bild: Die Schichtdicke eines OIPC NS beträgt ungefähr 2,4 nm, der Bohrdurchmesser des 1s Exzitons im Volumenmaterial ungefähr 2,8 nm [113]. Die resultierende Abschirmung wird üblicherweise durch eine effektive dielektrische Konstante beschrieben, welche den Durchschnitt der dielektrischen Abschirmung der organischen und anorganischen Schichten, normiert auf ihre jeweilige Schichtdicke, darstellt. Bei den OIPCs führt die kleinere dielektrische Konstante der organischen Schichten zu einer verminderten Abschirmung zwischen Elektron und Loch und entsprechend zu einer zusätzlichen Erhöhung der exzitonischen Bindungsenergie über die Vorhersage für ein ideales 2D-System hinaus [54, 45, 53, 25, 78].

Um die exzitonischen Eigenschaften der OIPC NSs zu erforschen, wurde die exzitonische Rydbergserie, welche die angeregten höherliegenden Zustände des Exzitons repräsentiert, gemessen. Die erlaubten Einzelphotonübergänge umfassen üblicherweise exzitonische Zustände mit einem Drehimpuls von Null, welche analog zum Wasserstoffatom mit den Hauptquantenzahlen als 2s, 3s, etc. benannt werden [61, 39]. n ist die Hauptquantenzahl und das Suffix s kennzeichnet den Drehimpuls. Die Kopplung dieser angeregten Zustände mit dem Licht ist, verglichen mit dem Grundzustandsübergang 1s, si-

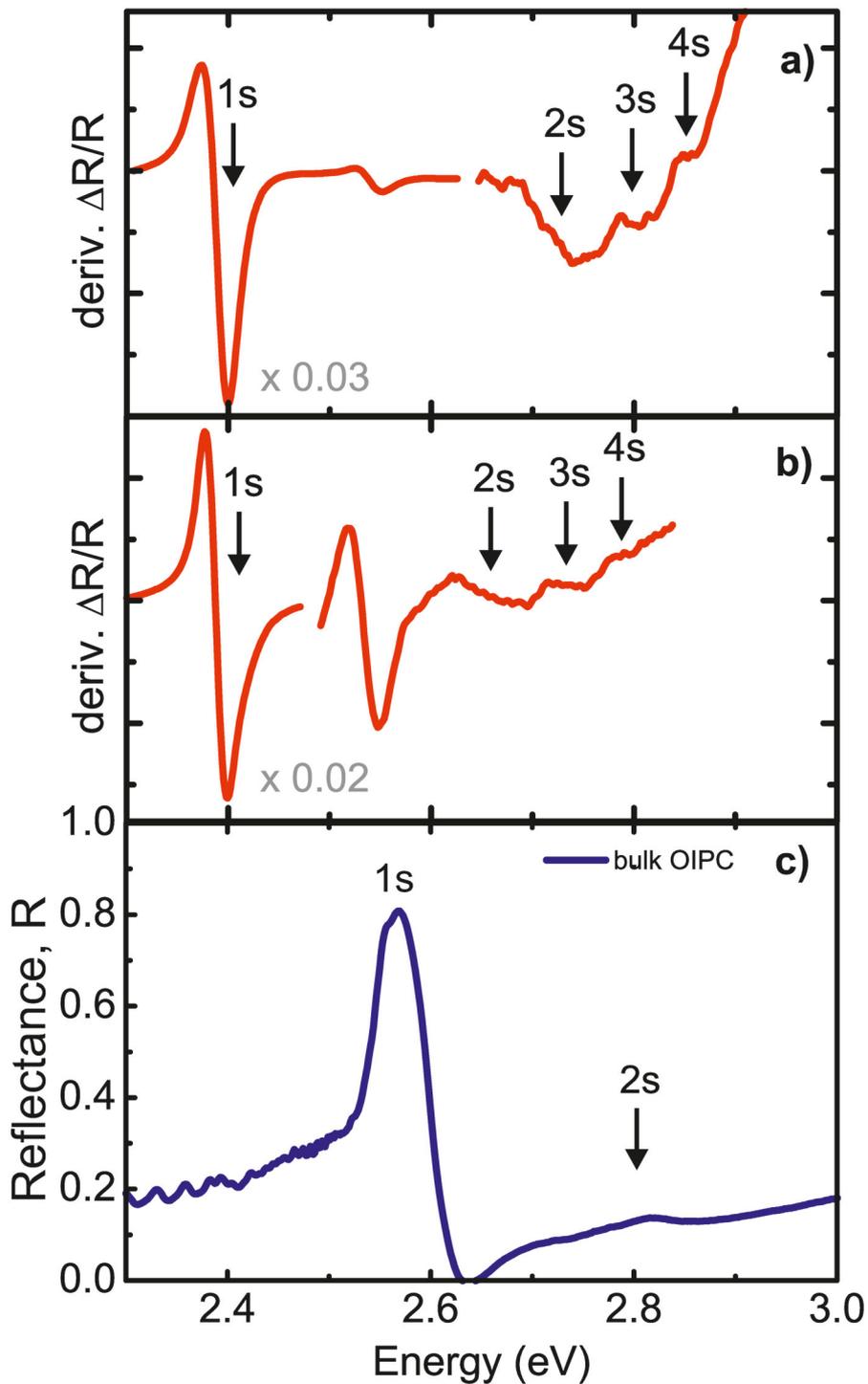


Abbildung 58: a), b) Erste Ableitung des Reflektionsspektrums von zwei unterschiedlichen OIPC NS Proben bei 5K. Die optisch aktiven Exziton Zustände sind mit 1s für den Grundzustand und 2s, 3s bzw. 4s die höherliegenden angeregten Zustände markiert. Der spektrale Bereich um den 1s Übergang ist für die Übersichtlichkeit um den Faktor 33 (a) bzw 50 (b) verkleinert dargestellt. c) Tieftemperatur Reflektionsspektrum eines Volumen Kristalls. Die Position des Exziton Grundzustands und des ersten angeregten Zustands sind mit 1s und 2s angegeben.

gnifikant reduziert; entsprechend werden typischerweise hochreine Proben und tiefe Temperaturen benötigt, um sie zu beobachten. In Abbildung 58 a) und b) sind die Ableitungen der Energien zweier Reflexionsspektren von OIPC-NS Proben bei 5K aufgetragen. Die korrespondierenden exzitonischen Zustände sind mit Pfeilen markiert. Jede Messung wurde über einem Energiebereich von 5 meV gemittelt und die erste Ableitung gebildet.

Die stärkste Resonanz bei 2,4 eV entspricht dem 1s Übergang, die höher angeregten Zustände 2s, 3s und 4s liegen einige 100 meV höher als die 1s Resonanz. Für eine übersichtlichere Darstellung ist das Spektrum um die 1s Resonanz bei a) um das 33 und bei b) um das 50 fache verkleinert dargestellt. Die exakte Lage der einzelnen Energien wird durch den Wendepunkt und damit durch die Nulldurchgänge der zweiten Ableitung bestimmt. Sie sind mit Pfeilen markiert. Da die energetische Lage der höherliegenden Zustände stark von der Umgebung der OIPC NS beeinflusst wird, erwarten wir Unterschiede je nach gemessener Probe. Die Verteilung der Energien der höherliegenden angeregten Zustände in verschiedenen Proben ist in Abbildung 58 a) und b) sehr gut zu sehen. Hierbei sind die beiden Spektren mit dem maximal gemessenen Unterschied zueinander dargestellt. Zum Vergleich ist in Abb. 58 c) das Reflexionspektrum eines OIPC-Volumenkristalls dargestellt. Dieses stimmt sehr gut mit den Ergebnissen von Ishihara et al. und Tanaka et al. überein [54, 113]. Die energetische Differenz zwischen dem 1s und 2s Übergang beträgt $0,25(\pm 0,01)$ eV und entspricht genau dem gemessenen Wert von Tanaka et al. [113]. Interessanterweise gilt dies jedoch nicht für die exzitonischen angeregten Zustände (2s, 3s und 4s) der OIPC-NSs. Diese liegen energetisch signifikant höher als die der entsprechenden Übergänge im entsprechenden Volumenkristall.

EXZITONBINDUNGSENERGIE

Die exzitonische Bindungsenergie ist als die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand (1s) des Exzitons und dem Ionisationskontinuum definiert. Diese Definition entspricht analog einer Potentialbarriere des Quasiteilchens (hier Exziton), welche überwunden werden muss, um freie Elektronen und Löcher zu erzeugen. Um die Lage des Kontinuums zu bestimmen, kann die Lage der angeregten Exzitonübergänge in der Rydbergserie verwendet werden. Die Position des Kontinuums erhält man aus der Extrapolation der angeregten exzitonischen Zustände der gemessenen Rydbergserie zu hohen Quantenzahlen. In Abb. 59 sind die Energien der vermessenen Rydbergübergänge von OIPC-NS normiert auf den 1s-Übergang als Funktion der Hauptquantenzahl n dargestellt. Die gemittelten Daten der OIPC-NS sind als rote Punkte dargestellt. Die Daten mit den höchsten und den niedrigsten gemessenen Resonanzenergien des jeweili-

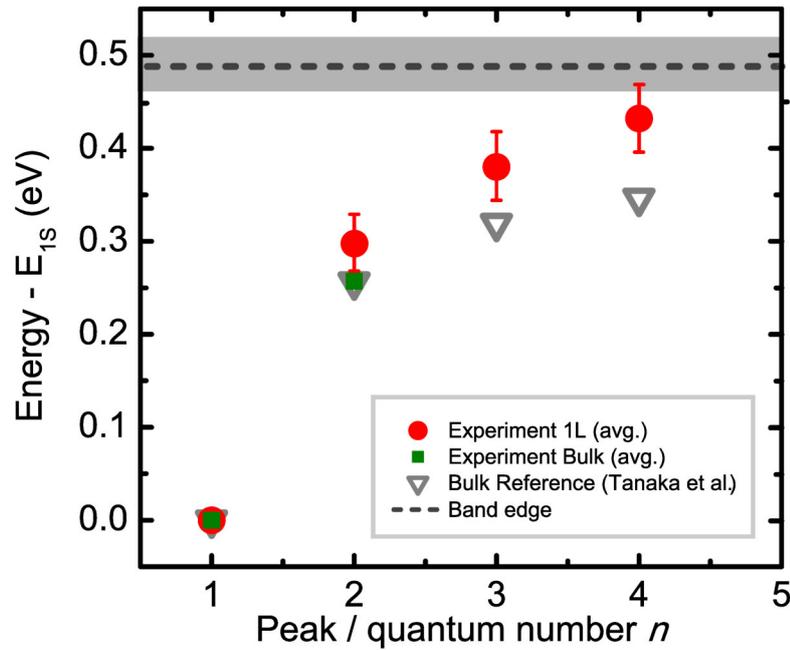


Abbildung 59: Aufgetragen ist die energetische Lage der angeregten Exziton-Übergänge, relativ zum 1s-Übergang, gegen die Hauptquantenzahl. Rot dargestellt sind die gemittelten Daten der Rydbergserie, welche mittels Messungen an verschiedenen OIPC-NS-Flocken des selben Typs ermittelt wurde. Der obere und untere Wert der Fehlerbalken korrespondieren mit den Messwerten aus Abb. 58 a) und b). Die ermittelte Exzitonbandlücke der OIPC-NS, ermittelt aus einem 2D-Wasserstoffmodell-Fit an den Werten für $n = 3, 4$, ist gestrichelt dargestellt. Im Vergleich dazu sind die Literaturwerte für die OIPC-Volumenkristalle grau dargestellt.

gen Zustands bilden den Fehlerbalken und korrespondieren zu den Werten aus Abb. 58 a) bzw. b). Zum Vergleich sind außerdem die Daten des gemessenen OIPC-Volumenkristalls und den dazugehörigen Literaturwerten eingezeichnet. Auffallend hierbei ist, dass die angeregten Zustände 2s, 3s und 4s signifikant höhere relative Energien aufweisen als die dazugehörigen Übergänge im Volumenkristall. Dadurch erhöht sich ebenfalls die Lage des Kontinuums. Ein häufig verwendetes Verfahren, um bei OIPCs die Lage des Kontinuums zu bestimmen, ist durch einen Fit der 3s und 4s Zustände mit einem 2D-Wasserstoffmodell gegeben [112]:

$$E_n = R_y \frac{\mu}{\epsilon^2 (n - 0.5)^2}, \quad (46)$$

mit der Rydbergenergie

$$R_y = \frac{m_e e^4}{8\epsilon_0 h^2}, \quad (47)$$

und E_n der Energie des n -ten Zustands, μ der effektiven Exziton-Masse und ϵ der dielektrischen Konstante. Die Annahme eines 2D-

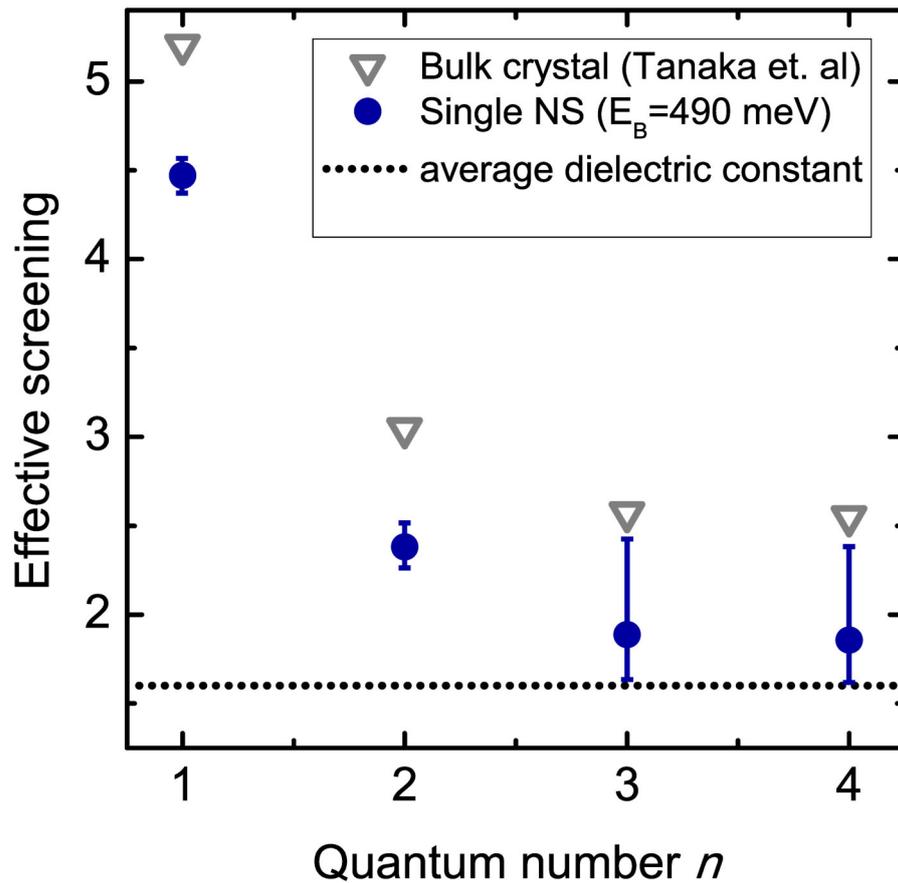


Abbildung 60: Effektive dielektrische Abschirmung (ϵ_n) gegen die Hauptquantenzahl n für die gemessenen exzitonischen Übergänge von OIPC-NS und OIPC-Volumenmaterial. Die gestrichelte Linie stellt den Mittelwert der dielektrischen Konstanten von Quarzglas ($\epsilon = 2,13$) und Vakuum ($\epsilon = 1$) für einfallendes Licht mit einer Wellenlänge von 520 nm (2,4 eV) dar.

Wasserstoffmodells ist durch den deutlich größeren Bohrradius im Vergleich zu der Breite des Quantentopfs gerechtfertigt (Annahme von Wannier-Mott Exzitonen).

Mit diesem Verfahren und den folgenden Werten für die gemessenen Energien, $E_{3s} = 380$ meV und $E_{4s} = 430$ meV, jeweils relativ zum 1s Übergang, erhält man eine Bindungsenergie für das 1s-Exziton im OIPC-NS von $490 (\pm 30)$ meV. Dieser Wert ist tatsächlich signifikant höher als die berichtete Bindungsenergie für das 1s Exziton im Volumenkristall von 360 meV.

Um den Einfluss der dielektrischen Umgebung auf die Bindungsenergie zu veranschaulichen, wird das Konzept der effektiven quantenzahlabhängigen Abschirmung eingeführt [127]. Mit einer reduzierten exzitonischen Masse von $\mu = 0,18$ [113] und der extrahierten Bindungsenergie des 1s-Zustands von 490 meV kann die n -abhängige dielektrische Konstante ϵ_n bestimmt werden, die benötigt wird, um die experimentellen Bindungsenergien E_n mit dem 2D-Wasserstoffmodell

aus Gleichung 46 zu reproduzieren. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 60 dargestellt, hierbei ist die effektive n -abhängige dielektrische Konstante ϵ_n gegen die Hauptquantenzahl n aufgetragen. Verglichen werden dabei die gemessenen Daten der OIPC-NS mit den Literaturwerten von Tanaka et. al [112] für OIPC-Volumenkristalle.

In einer homogenen dielektrischen Umgebung, wie sie z.B. in konventionellen GaAs-QWs auftritt, wäre das effektive Screening aller exzitonischer Zustände identisch. Sowohl die OIPC-NSs als auch die Kristalle im Volumenmaterial zeigen hingegen dasselbe qualitative Verhalten: Das effektive Screening ϵ_n fällt mit zunehmendem n ab, bis es einen signifikant niedrigeren Wert asymptotisch erreicht. Da die Größe des Exzitons mit n zunimmt, ist dies ein Hinweis darauf, dass es bei kleineren Elektron-Loch-Separationen zu einer stärkeren Abschirmung und für größere Separationen zu einer schwächeren Abschirmung kommt.

Dieser Effekt ist für die Abschirmung innerhalb einer dünnen Schicht (anorganische Komponente im OIPC) zu erwarten, welche eine signifikant höhere dielektrische Konstante als die eigentliche Umgebung des 2D Materials aufweist [60, 23, 125, 21]. Speziell das 1s-Exziton mit der geringsten Ausdehnung ist in hohem Maße von der Abschirmung innerhalb der anorganischen Schicht betroffen, während die höheren, angeregten Zustände mehr vom externen Medium, bzw. dem entsprechend gewichteten räumlichen Mittelwert über die beteiligten Umgebungsmedien, beeinflusst werden [112, 110]. Bei den OIPCs im Volumenmaterial ist die dielektrische Umgebung hauptsächlich durch die Anwesenheit von zusätzlichen organischen und anorganischen Schichten definiert. Die gemessene dielektrische Konstante des Vollmaterials entspricht $\epsilon \approx 3$ [46, 53, 103]. Für NSs gilt jedoch, dass die dielektrische Umgebung stark von der Beschaffenheit des Substrats auf der einen und von dem Vakuum auf der anderen Seite der Schicht beeinflusst wird, was sich in einem starken Abfall in Abb. 60 zeigt. Für höhere n (größere Ausdehnung des Exzitons) nähert sich die Kurve asymptotisch dem Wert 1,56 an (gestrichelte Linie in Abb. 60). Dies ist genau der Wert für den Durchschnitt der dielektrischen Konstanten vom Quarzsubstrat ($\epsilon = 2,13$) und des umgebenden Vakuums ($\epsilon = 1$). Dieser Effekt der dielektrischen Abschirmung ist bei den höher angeregten Zuständen stärker ausgeprägt und stellt den Hauptgrund für die Gesamtzunahme der Bindungsenergie dar. Kürzlich wurden ähnliche exzitonische Effekte in Monolagen von Übergangsmetall-Dichalkogeniden theoretisch prognostiziert [7, 8, 16, 93, 102, 92] und experimentell bestätigt [41, 18]. Die exzitonischen Zustände in diesen Systemen sind ebenfalls stark von der dielektrischen Umgebung beeinflusst, was zu Bindungsenergien von vielen Hunderten von meV führt.

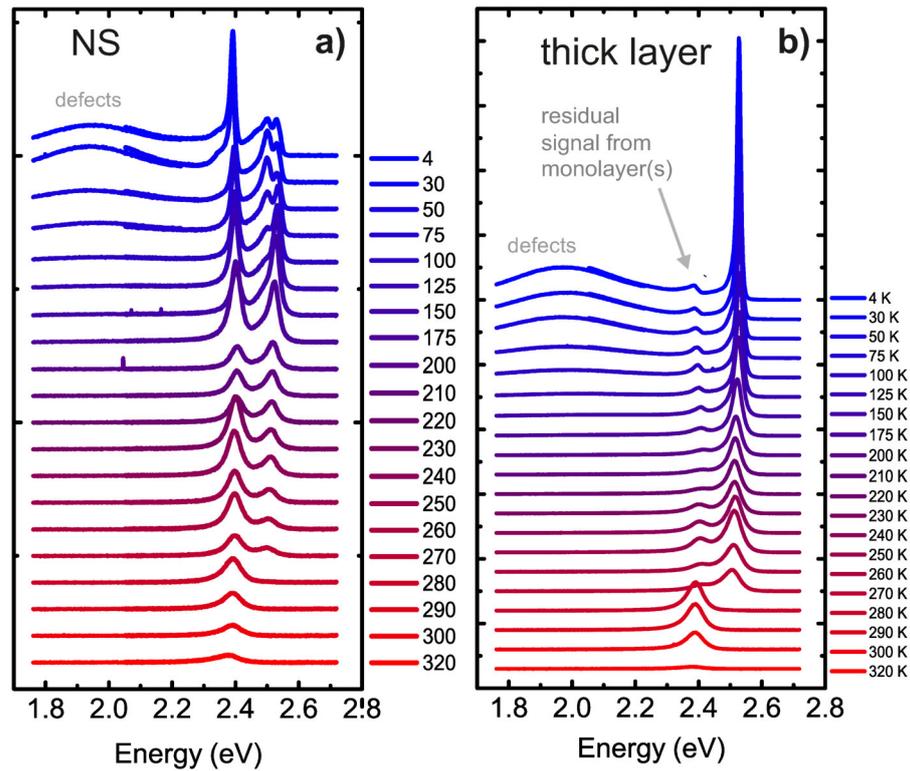


Abbildung 61: Exemplarische Reflexionsspektren eines OIPC-NS a) und eines OIPC-Volumenkristall b) bei unterschiedlichen Temperaturen. Der Phasenübergang findet in dem OIPC-NS nicht so markant ausgeprägt statt, wie im Volumenkristall.

8.3 PHASENÜBERGÄNGE

Zusätzlich zum Einfluss der lokalen Umgebung auf die elektronischen Eigenschaften der OIPC-NSs durch die dielektrische Abschirmung verändert auch die Grenzfläche zwischen der NS und dem Substrat die Struktur des Materials. Eine allgemeine Eigenschaft, die viele OIPCs teilen, ist ein struktureller Phasenübergang, der bei Temperaturen leicht unter Raumtemperatur auftritt. Es wird angenommen, dass dieser Phasenübergang von der Ordnung der Alkyl-Ammonium-Ketten [54] verursacht wird und in einer abrupten Verschiebung in der Kristallstruktur - und entsprechend auch der optischen Bandlücke - resultiert [74, 54]. Für die in dieser Arbeit verwendeten OIPCs liegt die Übergangstemperatur bei etwa 270 K für Volumenkristalle. Dabei findet eine Blauverschiebung der exzitonischen Hauptresonanz um ca. 100 meV statt [54]. Während dieser Phasenübergang im Volumenkristall immer auftritt, wurde er nur in etwa der Hälfte der vermessenen OIPC-NSs beobachtet.

Abbildung 61 zeigt eine temperaturabhängige Reflexionsmessung an a) einem OIPC-NS und b) einem OIPC-Volumenkristall. Der Phasenübergang findet beim Volumenmaterial, wie erwartet, bei etwa 270 K statt und geht mit einer instantanen Verschiebung der Hauptre-

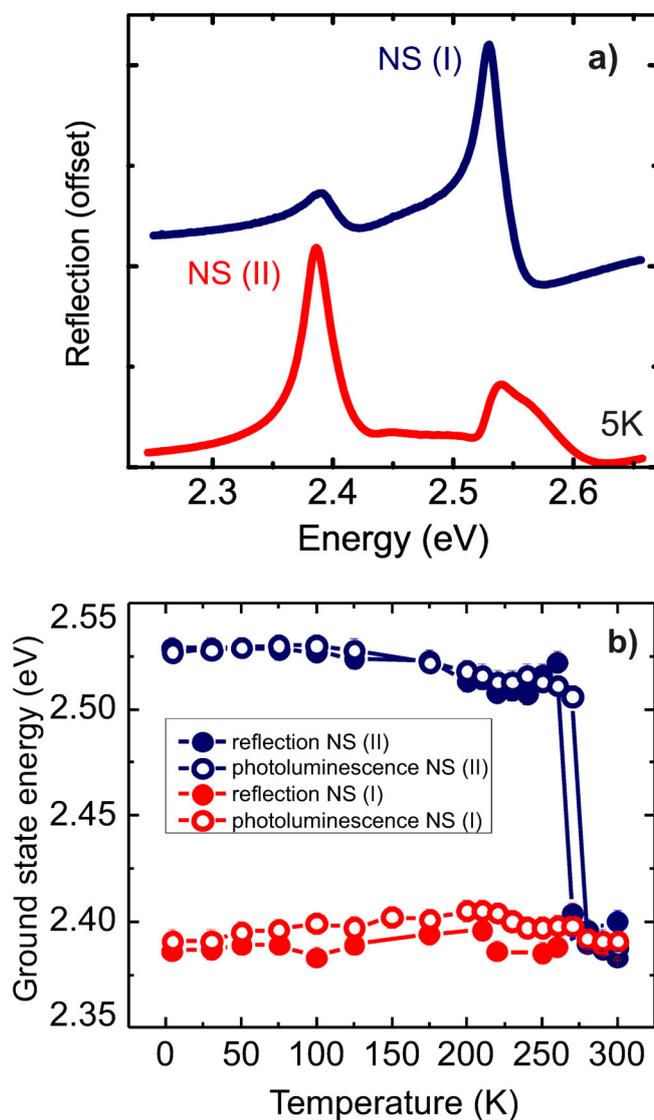


Abbildung 62: a) Reflexionsspektren zweier verschiedener OIPC-NSs bei $T = 5$ K. Die beiden auftretenden Phasen sind mit NS(I) und NS(II) gekennzeichnet. NS(I) repräsentiert das geläufige Verhalten eines OIPC-Volumenkristalls, welches nach dem Phasenübergang eine exzitonischen Energie von 2,53 eV aufweist. Bei NS(II) Proben ist der Phasenübergang gehemmt, sodass die 1s-Exziton Energie bei 2,39 eV verbleibt. b) Der korrespondierende Verlauf der Energie des 1s-Exzitons wurde in Abhängigkeit der Temperatur, sowohl durch Reflexionsspektren als auch durch Photolumineszenzmessungen ermittelt.

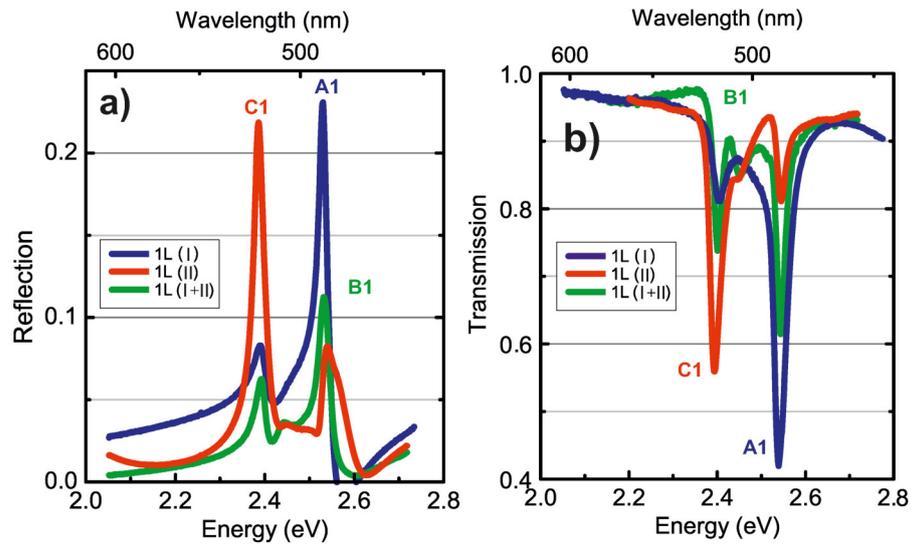


Abbildung 63: a) Reflexions- und b) Transmissionsspektren von drei unterschiedlichen Proben: A1, B1, C1. Die Ergebnisse der Proben von A1 und C1 lassen sich den beiden Phasen in OIPC-NS zuordnen. Bei der Probe B1 handelt es sich jedoch um einen Mischzustand.

sonanz einher. Bei etwa der Hälfte der OIPC-NS tritt ein Verhalten wie in Abb. 61 a) auf, auch dabei ist der Phasenübergang bei ungefähr 270 K zu beobachten, ist jedoch weitaus weniger ausgeprägt. Die exzitoniche Hauptresonanz (1s) bleibt bei etwa 2,4 eV bestehen, zusätzlich entsteht eine weitere Resonanz bei 2,53 eV.

Typische Reflexionsspektren der zwei repräsentativen Klassen der OIPC-NSs bei 5K sind in Abbildung 62 a) eingezeichnet. Die entsprechende Entwicklung des exzitonicen Grundzustands in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abb. 62 b) dargestellt. Im Falle der NSs werden zwei Klassen von Grundzustandsübergängen bei tiefen Temperaturen (5K) beobachtet: eine, bei der die dominante exzitoniche Resonanz bei 2,53 eV auftritt [als (I) gekennzeichnet], und eine andere, bei der die dominante exzitoniche Resonanz bei 2,39 eV auftritt [als (II) gekennzeichnet]. Bereiche beider Phasen könnten auch innerhalb einer einzelnen Probe koexistieren, was sich in Form einer schwachen Ausprägung der Resonanzenergie der jeweils anderen Phase offenbart (Abb. 62 a)). Die Temperaturabhängigkeit zeigt klar, dass die Typ NS(I) Materialien den Phasenübergang vollziehen, während die Materialien des Typ NS(II) dieses unterlassen.

Bei mehrschichtigen OIPC-Volumenkristallen ist der Kontakt zwischen dem Substrat und der Probe für die optischen Eigenschaften weniger ausschlaggebend als bei OIPC-NSs. Die Häufigkeit der Beobachtung von Typ II OIPC-NSs legt nahe, dass der enge Kontakt zwischen der NS und dem Substrat den Phasenübergang hemmt. Die Vermutung ist: Je besser der Van-der-Waal-Kontakt zwischen der Probe und dem Substrat, umso unwahrscheinlicher ist es, dass sich die

Alkyl-Ammonium Ketten im OIPC ordnen, wodurch der Phasenübergang verhindert wird. Da dieses Verhalten vom Kontakt zwischen Probe und Substrat abhängt, können auch Mischzustände beobachtet werden. In Abbildung 63 sind Reflexions- und Transmissionspektren von drei unterschiedlichen OIPC-NS Proben eingezeichnet. Die Messungen der Proben A₁ und C₁ spiegeln die beiden vorherigen Phasen NS(I) und NS(II) wider. Im Gegensatz dazu kann das Spektrum der Probe B₁ sowohl in Transmission als auch in Reflexion keiner konkreten Phase zugeordnet werden: Es handelt sich um ein Mischzustand aus NS(I) und NS(II).

Interessanterweise konnte, neben der gesamten spektralen Verschiebung der optischen Resonanzen, kein klarer Beweis für unterschiedliche exzitonische Bindungsenergien der beiden Phasen im Rahmen der experimentellen Messgenauigkeit beobachtet werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen des zweiten Teils der Dissertation wurde die Licht-Materie Wechselwirkung in einem neuartigen monolagigen 2D Halbleiter behandelt. In diesem Kontext wurden die excitonischen und optischen Eigenschaften von zweidimensionalen OIPC-NSs ($(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{PbI}_4$) untersucht. Hierfür wurden sowohl temperaturabhängige Reflektions- und Transmissionsmessungen als auch Photolumineszenzuntersuchungen durchgeführt. Es wurde die Technik des Exfolierens verwendet, um dünne Schichten des betrachteten Materials bis hin zum Monolagenregime herzustellen. Die geringe Stokes-Verschiebung zeigt die sehr gute Qualität der so erzeugten Proben.

Die ultradünnen Schichten von OIPCs mit der aktiven Materialdicke von etwa einem Nanometer zeigen eine optische Absorption von bis zu 25 % und eine starke Photolumineszenz sowohl bei kryogenen Temperaturen als auch bei Raumtemperatur. Die Veränderung der dielektrischen Umgebung dieser ultradünnen Schichten zusammen mit dem starken Quanteneinschlusspotenzial in Monolagen führt zu einer Erhöhung der exzitonischen Bindungsenergie auf 490 meV, welche damit grob ein Drittel größer als beim entsprechenden Volumenkristall ist. Außerdem konnte gezeigt werden, dass ein thermischer Phasenübergang, der in den Volumen OIPC-Proben auftritt, in den ultradünnen Schichten unterdrückt wird, was auf eine starke Interaktion der organischen Schicht mit der Umgebung hindeutet. Aus dieser Arbeit wird deutlich, dass weitere Untersuchungen zur Wechselwirkung der organischen Schicht mit der Umgebung hilfreich sein werden, um die Unterdrückung des Phasensprungs noch besser zu verstehen.

Diese Eigenschaften in Kombination mit der erweiterten Flexibilität der Zusammensetzung, die der organisch-anorganischen Struktur des Materials zuzuschreiben ist, machen die OIPC-NSs zu einer wertvollen Ergänzung der Familie existierender 2D-Halbleiter. Durch die geringe Rauigkeit von unter einem Nanometer und die van-der-Waals Grenzfläche sind OIPC-NS ideale Kandidaten, um Heterostrukturen mit anderen 2D-Halbleitern herzustellen, wodurch neuartige Halbleiterbauelemente realisierbar werden. Gerade diese Vielfalt von möglichen Kombinationen mit anderen Materialien eröffnet ein weites Forschungsfeld in der Oberflächen- und Grenzflächenphysik.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Sadao Adachi. *Physical properties of III-V semiconductor compounds*. John Wiley & Sons, 1992.
- [2] Michael J Adams. *An introduction to optical waveguides*, volume 14. Wiley New York, 1981.
- [3] Zh I Alferov. The history and future of semiconductor heterostructures. *Semiconductors*, 32(1):1–14, 1998.
- [4] David H Auston. Picosecond optoelectronic switching and gating in silicon. *Applied Physics Letters*, 26(3):101–103, 1975.
- [5] E Bahat-Treidel, Oliver Hilt, Rimma Zhytnytska, Andreas Wentzel, Chafik Meliani, Joachim Wurfl, and Günther Trankle. Fast-switching gan-based lateral power schottky barrier diodes with low onset voltage and strong reverse blocking. *IEEE Electron Device Letters*, 33(3):357–359, 2012.
- [6] Andreas Barth and Werner Marx. Graphene-a rising star in view of scientometrics. *arXiv preprint arXiv:0808.3320*, 2008.
- [7] Gunnar Berghäuser and Ermin Malic. Analytical approach to excitonic properties of mos 2. *Physical Review B*, 89(12):125309, 2014.
- [8] Timothy C Berkelbach, Mark S Hybertsen, and David R Reichman. Theory of neutral and charged excitons in monolayer transition metal dichalcogenides. *Physical Review B*, 88(4):045318, 2013.
- [9] Klaus Betzler. Die diode. *Universität Osnabrück, Juni*, 2001. URL <http://betzler.physik.uni-osnabrueck.de/Skripten/Elektronik-Praktikum/v3/tsdiode.pdf>.
- [10] P Blake, EW Hill, AH Castro Neto, KS Novoselov, D Jiang, R Yang, TJ Booth, and AK Geim. Making graphene visible. *Applied Physics Letters*, 91(6):063124, 2007.
- [11] Hans-Peter Boehm, A Clauss, GO Fischer, and U Hofmann. Das adsorptionsverhalten sehr dünner kohlenstoff-folien. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 316(3-4):119–127, 1962.
- [12] Hans Peter Boehm, R Setton, and E Stumpp. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds (iupac recommendations 1994). *Pure and Applied Chemistry*, 66(9):1893–1901, 1994.

- [13] Josef Brandmüller and Heribert Moser. *Einführung in die Raman-spektroskopie*, volume 70. Springer-Verlag, 2013.
- [14] Sheneve Z Butler, Shawna M Hollen, Linyou Cao, Yi Cui, Jay A Gupta, Humberto R Gutierrez, Tony F Heinz, Seung Sae Hong, Jiaying Huang, Ariel F Ismach, et al. Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene. *ACS nano*, 7(4):2898–2926, 2013.
- [15] Manuel Cardona and Y Yu Peter. *Fundamentals of semiconductors*, volume 5. 282. Springer, 2005.
- [16] Tawinan Cheiwchanchamnangij and Walter RL Lambrecht. Quasiparticle band structure calculation of monolayer, bilayer, and bulk mos 2. *Physical Review B*, 85(20):205302, 2012.
- [17] Q Chen, M Tani, Zhiping Jiang, and X-C Zhang. Electro-optic transceivers for terahertz-wave applications. *JOSA B*, 18(6):823–831, 2001.
- [18] Alexey Chernikov, Timothy C Berkelbach, Heather M Hill, Albert Rigosi, Yilei Li, Ozgur Burak Aslan, David R Reichman, Mark S Hybertsen, and Tony F Heinz. Exciton binding energy and nonhydrogenic rydberg series in monolayer ws 2. *Physical review letters*, 113(7):076802, 2014.
- [19] SK Cheung and NW Cheung. Extraction of schottky diode parameters from forward current-voltage characteristics. *Applied Physics Letters*, 49(2):85–87, 1986.
- [20] J Chwalek, J Withaker, and G Mourou. Low temperature epitaxially grown gaas as a high-speed photoconductor for terahertz spectroscopy. In *Picosecond Electronics and Optoelectronics*, page 15. Optical Society of America, 1991.
- [21] Pierluigi Cudazzo, Ilya V Tokatly, and Angel Rubio. Dielectric screening in two-dimensional insulators: Implications for excitonic and impurity states in graphane. *Physical Review B*, 84(8):085406, 2011.
- [22] Mrinal K Das, Craig Capell, David E Grider, Scott Leslie, John Ostop, Ravi Raju, Michael Schutten, Jeffrey Nasadoski, and Allen Hefner. 10 kv, 120 a sic half h-bridge power mosfet modules suitable for high frequency, medium voltage applications. In *2011 IEEE Energy Conversion Congress and Exposition*, pages 2689–2692. IEEE, 2011.
- [23] Jack Deslippe, Mario Dipoppa, David Prendergast, Marcus VO Moutinho, Rodrigo B Capaz, and Steven G Louie. Electron-hole interaction in carbon nanotubes: Novel screening and exciton excitation spectra. *Nano letters*, 9(4):1330–1334, 2009.

- [24] Daniel R Dreyer, Sungjin Park, Christopher W Bielawski, and Rodney S Ruoff. The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 39(1):228–240, 2010.
- [25] Jacky Even, Laurent Pedesseau, and Claudine Katan. Understanding quantum confinement of charge carriers in layered 2d hybrid perovskites. *ChemPhysChem*, 15(17):3733–3741, 2014.
- [26] Bradley Ferguson and Xi-Cheng Zhang. Materials for terahertz science and technology. *Nature materials*, 1(1):26–33, 2002.
- [27] K Gauthron, JS Lauret, L Doyennette, G Lanty, A Al Choueiry, SJ Zhang, A Brehier, L Largeau, O Mauguin, J Bloch, et al. Optical spectroscopy of two-dimensional layered (c6h5c2h4-nh3) 2-pbi4 perovskite. *Optics express*, 18(6):5912–5919, 2010.
- [28] Andre K Geim. Nobel lecture: Random walk to graphene. *Reviews of Modern Physics*, 83(3):851, 2011.
- [29] Andre K Geim and Irina V Grigorieva. Van der waals heterostructures. *Nature*, 499(7459):419–425, 2013.
- [30] Andre K Geim and Konstantin S Novoselov. The rise of graphene. *Nature materials*, 6(3):183–191, 2007.
- [31] Andrey K Geim and Allan H MacDonald. Graphene: exploring carbon flatland. *Physics today*, 60(8):35–41, 2007.
- [32] Wei Geng, Le Zhang, Yan-Ning Zhang, Woon-Ming Lau, and Li-Min Liu. First-principles study of lead iodide perovskite tetragonal and orthorhombic phases for photovoltaics. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(34):19565–19571, 2014.
- [33] Laser Quantum GmbH. Tera-sed emitters. 2016. URL <http://www.laserquantum.com/download-ds.cfm?id=673>.
- [34] Marcel JE Golay. A pneumatic infra-red detector. *Review of Scientific Instruments*, 18(5):357–362, 1947.
- [35] D Grischkowsky, Søren Keiding, Martin Van Exter, and Ch Fattinger. Far-infrared time-domain spectroscopy with terahertz beams of dielectrics and semiconductors. *JOSA B*, 7(10):2006–2015, 1990.
- [36] Manfred Hammer. Guided wave interaction in photonic integrated circuits a hybrid analytical/numerical approach to coupled mode theory. *Recent Trends in Computational Photonics*, Agrawal, A., Benson, T., DeLaRue, R., and Wurtz, G., eds., Springer Science. URL <http://www.computational-photonics.eu/oms.html>.

- [37] Stuart Hargreaves and Roger A Lewis. Terahertz imaging: materials and methods. *Journal of materials science: Materials in electronics*, 18(1):299–303, 2007.
- [38] ES Harmon, MR Melloch, JM Woodall, DD Nolte, N Otsuka, and CL Chang. Carrier lifetime versus anneal in low temperature growth gaas. *Applied physics letters*, 63(16):2248–2250, 1993.
- [39] Hartmut Haug and Stephan W Koch. *Quantum theory of the optical and electronic properties of semiconductors*, volume 5. World Scientific, 2004.
- [40] William M Haynes. *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC press, 2014.
- [41] Keliang He, Nardeep Kumar, Liang Zhao, Zefang Wang, Kin Fai Mak, Hui Zhao, and Jie Shan. Tightly bound excitons in monolayer wse 2. *Physical review letters*, 113(2):026803, 2014.
- [42] Eugene Hecht. *Optik*. McGraw-Hill, 1987.
- [43] M Hirasawa, T Ishihara, T Goto, K₃ Uchida, and N Miura. Magnetoabsorption of the lowest exciton in perovskite-type compound (ch₃nh₃) pbi₃. *Physica B: Condensed Matter*, 201:427–430, 1994.
- [44] Josef Honerkamp and Hartmann Römer. *Klassische theoretische physik: eine einföhrung*. Springer-Verlag, 2012.
- [45] X Hong, T Ishihara, and A Vo Nurmikko. Dielectric confinement effect on excitons in pbi 4-based layered semiconductors. *Physical Review B*, 45(12):6961, 1992.
- [46] X Hong, T Ishihara, and AV Nurmikko. Photoconductivity and electroluminescence in lead iodide based natural quantum well structures. *Solid state communications*, 84(6):657–661, 1992.
- [47] Rupert Huber, A Brodschelm, F Tauser, and A Leitenstorfer. Generation and field-resolved detection of femtosecond electromagnetic pulses tunable up to 41 thz. *Applied Physics Letters*, 76(22): 3191–3193, 2000.
- [48] Siegfried Hunklinger. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, 2009.
- [49] Harald Ibach and Hans Lüth. *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*. Springer-Verlag, 2009.
- [50] Ioffe Institute. Basic parameters of gaas, ge and si. <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/GaAs/basic.html>, . Accessed: 2015-12-12.

- [51] Ioffe Institute. Basic parameters of gainas. <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/GaInAs/basic.html>, . Accessed: 2015-12-12.
- [52] T Ishihara, X Hong, J Ding, and AV Nurmikko. Dielectric confinement effect for exciton and biexciton states in pbi 4-based two-dimensional semiconductor structures. *Surface science*, 267(1):323–326, 1992.
- [53] Teruya Ishihara, Jun Takahashi, and Takenari Goto. Exciton state in two-dimensional perovskite semiconductor (c 10 h 21 nh 3) 2 pbi 4. *Solid state communications*, 69(9):933–936, 1989.
- [54] Teruya Ishihara, Jun Takahashi, and Takenari Goto. Optical properties due to electronic transitions in two-dimensional semiconductors (c n h 2 n+ 1 nh 3) 2 pbi 4. *Physical review B*, 42(17):11099, 1990.
- [55] A Itoh and H Matsunami. Analysis of schottky barrier heights of metal/sic contacts and its possible application to high-voltage rectifying devices. *physica status solidi (a)*, 162(1):389–408, 1997.
- [56] Deep Jariwala, Vinod K Sangwan, Lincoln J Lauhon, Tobin J Marks, and Mark C Hersam. Emerging device applications for semiconducting two-dimensional transition metal dichalcogenides. *ACS nano*, 8(2):1102–1120, 2014.
- [57] JMBH Jeener, BH Meier, P Bachmann, and RR Ernst. Investigation of exchange processes by two-dimensional nmr spectroscopy. *The Journal of chemical physics*, 71(11):4546–4553, 1979.
- [58] P Uhd Jepsen, David G Cooke, and Martin Koch. Terahertz spectroscopy and imaging—modern techniques and applications. *Laser & Photonics Reviews*, 5(1):124–166, 2011.
- [59] C Jördens, S Wietzke, M Scheller, and M Koch. Investigation of the water absorption in polyamide and wood plastic composite by terahertz time-domain spectroscopy. *Polymer Testing*, 29(2):209–215, 2010.
- [60] LV Keldysh. Pisma zh. eksp. teor. fiz. *JETP Lett*, 29:716, 1979.
- [61] Claus F Klingshirn. *Semiconductor optics*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [62] ND Lang and W Kohn. Theory of metal surfaces: work function. *Physical Review B*, 3(4):1215, 1971.
- [63] Changgu Lee, Xiaoding Wei, Jeffrey W Kysar, and James Hone. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *science*, 321(5887):385–388, 2008.

- [64] Yun-Shik Lee. *Principles of terahertz science and technology*, volume 170. Springer Science & Business Media, 2009.
- [65] S Liang, H Sheng, Y Liu, Z Huo, Y Lu, and H Shen. ZnO schottky ultraviolet photodetectors. *Journal of Crystal Growth*, 225(2): 110–113, 2001.
- [66] James D Livingston. *Electronic properties of engineering materials*. Wiley New York, 1999.
- [67] Kin Fai Mak, Changgu Lee, James Hone, Jie Shan, and Tony F Heinz. Atomically thin mos 2: a new direct-gap semiconductor. *Physical Review Letters*, 105(13):136805, 2010.
- [68] WT Masselink, PJ Pearah, J Klem, CK Peng, H Morkoc, GD Sanders, and Yia-Chung Chang. Absorption coefficients and exciton oscillator strengths in AlGaAs-GaAs superlattices. *Physical Review B*, 32(12):8027, 1985.
- [69] R Mecke and C Rathge. High frequency resonant inverter for contactless energy transmission over large air gap. In *Power Electronics Specialists Conference, 2004. PESC 04. 2004 IEEE 35th Annual*, volume 3, pages 1737–1743. IEEE, 2004.
- [70] DAB Miller, DS Chemla, TC Damen, AC Gossard, W Wiegmann, TH Wood, and CA Burrus. Electric field dependence of optical absorption near the band gap of quantum-well structures. *Physical Review B*, 32(2):1043, 1985.
- [71] Daniel Mittleman. *Sensing with terahertz radiation*, volume 85. Springer, 2013.
- [72] DM Mittleman, M Gupta, Ramesh Neelamani, RG Baraniuk, JV Rudd, and M Koch. Recent advances in terahertz imaging. *Applied Physics B*, 68(6):1085–1094, 1999.
- [73] David B Mitzi. Synthesis, crystal structure, and optical and thermal properties of $(\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3)_2\text{M}_2\text{X}_4$ (M = Ge, Sn, Pb). *Chemistry of materials*, 8(3):791–800, 1996.
- [74] David B Mitzi. *Progress in inorganic chemistry*. by KD Karlin, John Wiley & Sons, Inc, 1999.
- [75] David B Mitzi. Organic-inorganic perovskites containing trivalent metal halide layers: the templating influence of the organic cation layer. *Inorganic chemistry*, 39(26):6107–6113, 2000.
- [76] David B Mitzi. Synthesis, structure, and properties of organic-inorganic perovskites and related materials. *Progress in Inorganic Chemistry, Volume 48*, pages 1–121, 2007.

- [77] David B Mitzi, Konstantinos Chondroudis, and Cherie R Kagan. Organic-inorganic electronics. *IBM journal of research and development*, 45(1):29–45, 2001.
- [78] Egor A Muljarov, SG Tikhodeev, NA Gippius, and Teruya Ishihara. Excitons in self-organized semiconductor/insulator superlattices: Pbi-based perovskite compounds. *Physical Review B*, 51(20):14370, 1995.
- [79] Rudolf Müller. *Bauelemente der Halbleiter-Elektronik*, volume 2. Springer-Verlag, 2013.
- [80] Ajay Nahata, Aniruddha S Weling, and Tony F Heinz. A wideband coherent terahertz spectroscopy system using optical rectification and electro-optic sampling. *Applied Physics Letters*, 69(16):2321–2323, 1996.
- [81] Rahul Raveendran Nair, Peter Blake, Alexander N Grigorenko, Konstantin S Novoselov, Tim J Booth, Tobias Stauber, Nuno MR Peres, and Andre K Geim. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 320(5881):1308–1308, 2008.
- [82] Wendy Niu, Anna Eiden, G Vijaya Prakash, and Jeremy J Baumberg. Exfoliation of self-assembled 2d organic-inorganic perovskite semiconductors. *Applied Physics Letters*, 104(17):171111, 2014.
- [83] Konstantin S Novoselov, VI Fal, L Colombo, PR Gellert, MG Schwab, K Kim, et al. A roadmap for graphene. *Nature*, 490(7419):192–200, 2012.
- [84] Kostya S Novoselov, Andre K Geim, SV Morozov, D Jiang, Y Zhang, SV Dubonos, IV Grigorieva, and AA Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [85] KS Novoselov, D Jiang, F Schedin, TJ Booth, VV Khotkevich, SV Morozov, and AK Geim. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(30):10451–10453, 2005.
- [86] Katsunari Okamoto. *Fundamentals of optical waveguides*. Academic press, 2010.
- [87] George C Papavassiliou. Synthetic three-and lower-dimensional semiconductors based on inorganic units. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 286(1):231–238, 1996.
- [88] George C Papavassiliou and IB Koutselas. Structural, optical and related properties of some natural three-and lower-dimensional semiconductor systems. *Synthetic Metals*, 71(1):1713–1714, 1995.

- [89] George C Papavassiliou, George A Mousdis, and IB Koutselas. Some new organic–inorganic hybrid semiconductors based on metal halide units: structural, optical and related properties. *Advanced Materials for Optics and Electronics*, 9(6):265–271, 1999.
- [90] Albrecht Poglitsch and Daniel Weber. Dynamic disorder in methylammoniumtrihalogenoplumbates (ii) observed by millimeter-wave spectroscopy. *The Journal of chemical physics*, 87(11):6373–6378, 1987.
- [91] Ioachim Pupeza, Rafal Wilk, and Martin Koch. Highly accurate optical material parameter determination with thz time-domain spectroscopy. *Optics express*, 15(7):4335–4350, 2007.
- [92] Diana Y Qiu, H Felipe, and Steven G Louie. Optical spectrum of mos 2: many-body effects and diversity of exciton states. *Physical review letters*, 111(21):216805, 2013.
- [93] Ashwin Ramasubramaniam. Large excitonic effects in monolayers of molybdenum and tungsten dichalcogenides. *Physical Review B*, 86(11):115409, 2012.
- [94] Simon Ramo, John R Whinnery, and Theodore Van Duzer. *Fields and waves in communication electronics*. John Wiley & Sons, 2008.
- [95] Emlyn Huw Rhoderick and Richard H Williams. *Metal-semiconductor contacts*, volume 129. Clarendon Press Oxford, 1988.
- [96] BK Ridley. The electron-phonon interaction in quasi-two-dimensional semiconductor quantum-well structures. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 15(28):5899, 1982.
- [97] Gary Y Robinson. Schottky diodes and ohmic contacts for the iii-v semiconductors. In *Physics and chemistry of III-V compound semiconductor interfaces*, pages 73–163. Springer, 1985.
- [98] Philip W Rosenkranz. Water vapor microwave continuum absorption: A comparison of measurements and models. *Radio Science*, 33(4):919–928, 1998.
- [99] Michael Schall and Peter Uhd Jepsen. Photoexcited gas surfaces studied by transient terahertz time-domain spectroscopy. *Optics letters*, 25(1):13–15, 2000.
- [100] Charles A Schmuttenmaer. Exploring dynamics in the far-infrared with terahertz spectroscopy. *Chemical reviews*, 104(4):1759–1780, 2004.
- [101] BL Sharma. *Metal-semiconductor Schottky barrier junctions and their applications*. Springer Science & Business Media, 2013.

- [102] Hongliang Shi, Hui Pan, Yong-Wei Zhang, and Boris I Yakobson. Quasiparticle band structures and optical properties of strained monolayer mos 2 and ws 2. *Physical Review B*, 87(15):155304, 2013.
- [103] Makoto Shimizu, Jun-Ichi Fujisawa, and Junko Ishi-Hayase. Influence of dielectric confinement on excitonic nonlinearity in inorganic-organic layered semiconductors. *Physical Review B*, 71(20):205306, 2005.
- [104] William Shockley. The theory of p-n junctions in semiconductors and p-n junction transistors. *Bell System Technical Journal*, 28(3):435–489, 1949.
- [105] Peter H Siegel et al. Terahertz technology. *IEEE Transactions on microwave theory and techniques*, 50(3):910–928, 2002.
- [106] Jasprit Singh. Electronic and optoelectronic properties of semiconductor structures. 2003.
- [107] Douglas A Skoog and James J Leary. *Instrumentelle Analytik: Grundlagen-Geräte-Anwendungen*. Springer-Verlag, 2013.
- [108] W Stolz, JC Maan, M Altarelli, L Tapfer, and K Ploog. Absorption spectroscopy on ga 0.47 in 0.53 as/al o. 4 8 l in 0.52 as multi-quantum-well heterostructures. i. excitonic transitions. *Physical Review B*, 36(8):4301, 1987.
- [109] Simon M Sze and Kwok K Ng. *Physics of semiconductor devices*. John wiley & sons, 2006.
- [110] Hidetsugu Takagi, Hideyuki Kunugita, and Kazuhiro Ema. Influence of the image charge effect on excitonic energy structure in organic-inorganic multiple quantum well crystals. *Physical Review B*, 87(12):125421, 2013.
- [111] Kenichiro Tanaka, Fumiaki Sano, Takayuki Takahashi, Takashi Kondo, Ryoichi Ito, and Kazuhiro Ema. Two-dimensional wanner excitons in a layered-perovskite-type crystal (c 6 h 13 nh 3) 2 pbi 4. *Solid state communications*, 122(5):249–252, 2002.
- [112] Kenichiro Tanaka, Takayuki Takahashi, Takashi Kondo, Tsutomu Umebayashi, Keisuke Asai, and Kazuhiro Ema. Image charge effect on two-dimensional excitons in an inorganic-organic quantum-well crystal. *Physical Review B*, 71(4):045312, 2005.
- [113] Kenichiro Tanaka, Takayuki Takahashi, Takashi Kondo, Kenichi Umeda, Kazuhiro Ema, Tsutomu Umebayashi, Keisuke Asai, Kazuhito Uchida, and Noboru Miura. Electronic and excitonic structures of inorganic-organic perovskite-type quantum-well crystal (c4h9nh3) 2pbbr4. *Japanese journal of applied physics*, 44 (8R):5923, 2005.

- [114] Desalegne Teweldebrhan, Vivek Goyal, and Alexander A Balandin. Exfoliation and characterization of bismuth telluride atomic quintuples and quasi-two-dimensional crystals. *Nano letters*, 10(4):1209–1218, 2010.
- [115] Masayoshi Tonouchi. Cutting-edge terahertz technology. *Nature photonics*, 1(2):97–105, 2007.
- [116] Raymond T. Tung. Free surfaces of semiconductors. <http://academic.brooklyn.cuny.edu/physics/tung/Schottky/surface.htm>. Accessed: 2016-01-12.
- [117] Raymond T Tung. The physics and chemistry of the schottky barrier height. *Applied Physics Reviews*, 1(1):011304, 2014.
- [118] RT Tung. Electron transport at metal-semiconductor interfaces: General theory. *Physical Review B*, 45(23):13509, 1992.
- [119] Paolo Umari, Edoardo Mosconi, and Filippo De Angelis. Relativistic gw calculations on $\text{ch}_3\text{nh}_3\text{pb}_3$ and $\text{ch}_3\text{nh}_3\text{sn}_3$ perovskites for solar cell applications. *Scientific reports*, 4, 2014.
- [120] Nick CJ van der Valk, Tom Wenckebach, and Paul CM Planken. Full mathematical description of electro-optic detection in optically isotropic crystals. *JOSA B*, 21(3):622–631, 2004.
- [121] Martin Van Exter, Ch Fattering, and D Grischkowsky. Terahertz time-domain spectroscopy of water vapor. *Optics letters*, 14(20):1128–1130, 1989.
- [122] Bart Van Zeghbroeck. Principles of semiconductor devices. Colorado University, 2004.
- [123] Philip Richard Wallace. The band theory of graphite. *Physical Review*, 71(9):622, 1947.
- [124] Qing Hua Wang, Kouros Kalantar-Zadeh, Andras Kis, Jonathan N Coleman, and Michael S Strano. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature nanotechnology*, 7(11):699–712, 2012.
- [125] Fengcheng Wu, Fanyao Qu, and AH MacDonald. Exciton band structure of monolayer mos 2. *Physical Review B*, 91(7):075310, 2015.
- [126] Q Wu and X-C Zhang. Free-space electro-optic sampling of terahertz beams. *Applied Physics Letters*, 67(24):3523–3525, 1995.
- [127] Omer Yaffe, Alexey Chernikov, Zachariah M Norman, Yu Zhong, Ajanthkrishna Velauthapillai, Arend van der Zande, Jonathan S Owen, and Tony F Heinz. Excitons in ultrathin organic-inorganic perovskite crystals. *Physical Review B*, 92(4):045414, 2015.

- [128] G Zhao, RN Schouten, N Van der Valk, W Th Wenckebach, and PCM Planken. Design and performance of a thz emission and detection setup based on a semi-insulating gas emitter. *Review of Scientific Instruments*, 73(4):1715–1719, 2002.

WERDEGANG
