



Doctoral Thesis

Ultrafast Probing of Coherent Structural Dynamics in Solids

Author(s):

Huber, Andreas T.T.

Publication Date:

2015

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010585649> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH No. 23139

Ultrafast probing of coherent structural dynamics in solids

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

ANDREAS TIM THOMAS HUBER

Diplom-Physiker, Universität Konstanz

born on 19.07.1984

citizen of Germany

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Steven L. Johnson, examiner
Prof. Dr. Jure Demsar, co-examiner
Prof. Dr. Martin Wolf, co-examiner

2015

Abstract

Ultrafast time-resolved studies employing the pump-probe principle have become an increasingly important tool to study microscopic scattering channels in solids that determine their emergent macroscopic properties. Ultrafast techniques now are also becoming technologically relevant, since intense pulses of electromagnetic excitation can drastically modify these emergent properties on a sub-picosecond timescale. A complete understanding of highly nonequilibrium states after intense excitation begins with a full characterization of the structural symmetry of these transient states.

In this work, the coherent dynamics of the structure in solids are studied in two widely different regimes. While resonant excitation is exploited to selectively excite lattice degrees of freedom, intense near-infrared laser pulses can trigger drastic changes in structural symmetry by melting the electronic order in a system.

In the first part of the work, a new kind of coherent phonon spectroscopy relying on the resonant excitation of optical coherent phonons is demonstrated. Specifically, non-fully symmetric modes in single-crystal tellurium were excited by intense sub-picosecond terahertz frequency electromagnetic pulses generated via optical rectification in an organic crystal. The resonantly excited coherent motion was probed in a phase-resolved way by monitoring the anisotropic transient changes in reflectivity with femtosecond near-infrared laser pulses. The structural dynamics after terahertz excitation can be modeled as a collection of Lorentz oscillators driven by the broadband near-single-cycle terahertz pulses. Since terahertz pulses directly couple to the lattice as opposed to methods using above-bandgap excitation to drive coherent phonons, the presented approach allows for a new way of studying coherent phonons with the electronic system being close to equilibrium.

For the second part of the work, changes in structural symmetry during the ultrafast melting of electronic order in charge-density-wave (CDW) systems were studied with time-resolved hard x-ray diffraction, a method that can directly observe the transient structure of a solid.

In the prototypical quasi-one-dimensional Peierls system $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$, time resolved x-ray diffraction after intense photoexcitation was used to study the coherent structural dynamics associated with ultrafast melting of electronic order by a femtosecond near-infrared laser pulse. For low excitation fluences, the coherent structural dynamics associated with the amplitude mode of the charge-density-wave ground state could be observed. Fluences large enough to melt the electronic order resulted in a destruction of the periodic lattice distortion of the CDW ground state and, strikingly, a sub-picosecond transient recovery of the periodic lattice distortion. The coherent structural dynamics associated with the melting of the CDW can be explained as a coherent motion along the coordinate of the Peierls distortion in a transient high symmetry potential, triggered by the collapse of electronic order. Owing to the simplicity of the theoretical description of the CDW-to-metal transition in $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$, the results provide far-reaching insights into the general nature of ultrafast photoinduced phase transitions. For example, the results

indicate that time scales of changes in structural symmetry after the melting of electronic order in broken symmetry ground states are essentially determined by vibrational modes of the high-symmetry phase.

To accurately describe the coherent motion during the photoinduced symmetry-breaking transition, a transient time-dependent damping has to be introduced. This time-dependent damping was further investigated utilizing time-resolved x-ray diffraction in tandem with double-pump excitation. In these experiments, the first pump pulse melts the electronic order and launches a coherent motion, while the second pump pulse re-excites the electronic system. The experiments confirm the existence of a time-dependent damping and reveal that a second pump pulse can modify the damping of the coherent motion, resulting in a second transient recovery of the periodic lattice distortion.

Finally, results on the ultrafast transition in the quasi-two-dimensional charge density wave compound $4H_b\text{-TaSe}_2$ are presented. Here, in contrast to the one-dimensional system, the coherent motion during the melting of electronic order is highly damped and the change of structural symmetry takes place on a sub-picosecond timescale without a transient recovery.

The thesis is structured as follows:

In the first chapter, a general introduction into ultrafast nonequilibrium physics in solid state systems is given. The pump-probe principle, which is employed for time-resolved experiments throughout this work, is explained in detail. The second chapter more specifically focuses on ultrafast structural dynamics in solids, outlining methods on how to excite and probe the structure of a solid on a sub-picosecond timescale as well as introducing the concept of a coherent phonon.

Chapter 3 starts with an introduction to strongly correlated electron systems and then gives an overview of the physics of the CDW ground state. The two systems studied in this thesis, the quasi-one-dimensional system $K_{0.3}MoO_3$ and the quasi-two-dimensional system $4H_b\text{-TaSe}_2$, are described in detail.

Chapter 4 and Chap. 5 describe the experimental methods utilized in this work to study the coherent structural dynamics of solids, namely time-resolved hard x-ray diffraction as an ultrafast structural probe and intense terahertz frequency pulses as a resonant pump.

In Chap. 6, the coherent phonon spectroscopy experiments using resonant terahertz excitation of single-crystal Tellurium are demonstrated.

The remaining chapters treat the coherent structural dynamics during the ultrafast melting of electronic order in CDW systems. In Chap. 7, time-resolved x-ray diffraction measurements of the coherent structural dynamics during the ultrafast melting of a CDW in $K_{0.3}MoO_3$ are presented. The results are complemented by double-pump excitation studies, which are presented in Chap. 8. Time-resolved x-ray diffraction measurements on the quasi-two-dimensional CDW compound $4H_b\text{-TaSe}_2$ are described in Chap. 9.

Finally, Chap. 10 gives a conclusion and an outlook on how future experiments could answer some open questions raised by this work.

Zusammenfassung

Ultraschnelle kohärente Gitterdynamik in Festkörpern

Die makroskopischen Eigenschaften von Festkörpern werden bestimmt durch das komplizierte Zusammenspiel verschiedener mikroskopischer Freiheitsgrade. Neben konventionellen spektroskopischen Methoden im Frequenzbereich sind ultraschnelle zeitaufgelöste Anrege-Abfrage Experimente ein wichtiges Werkzeug zur Untersuchung dieser mikroskopischen Freiheitsgrade und ihren Wechselwirkungen geworden. In letzter Zeit haben diese Messmethoden auch technologische Relevanz erlangt, da immer stärkere elektromagnetische Anregungspulse aus verschiedensten Frequenzbereichen es mittlerweile ermöglichen, makroskopische Materialeigenschaften auf Femtosekunden-Zeitskalen zu verändern und sogar zu kontrollieren.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der experimentellen Untersuchung der kohärenten Dynamik der Struktur von Festkörpern mithilfe extrem kurzer Impulse elektromagnetischer Strahlung. Dafür werden Impulse aus weiten Teilen des elektromagnetischen Spektrum verwendet, die es zum Beispiel erlauben resonant spezifische Gitterfreiheitsgrade anzuregen oder mit Beugungsmethoden direkt die strukturelle Symmetrie eines Festkörpers im extremen Nichtgleichgewicht zu untersuchen.

Im ersten Teil der Arbeit wird eine neue Methode zur zeitaufgelösten Spektroskopie sogenannter kohärenter Phononen vorgestellt. Optische infrarotaktive Gittermoden im Terahertz-Spektralbereich werden in einem Tellur-Einkristall resonant durch einen starken Terahertz-Impuls, erzeugt durch optische Rektifizierung in einem organischen Kristall, angeregt. Daraufhin bewegen sich die Atome in den Einheitszellen des Kristalls phasenstarr über ein makroskopisch ausgedehntes Volumen. Die kohärente Gitterdynamik kann über Änderungen in der anisotropen Reflektivität des Kristalls phasenaufgelöst beobachtet werden.

Im Gegensatz zu anderen Anregungsformen, mit denen kohärente Gitterzustände in Festkörpern erzeugt werden können, koppelt elektromagnetische Strahlung aus dem Terahertz-Spektralbereich direkt und selektiv an Gitterschwingungen. Da die Energie der Terahertz-Photonen im präsentierten Experiment zu klein ist, um Elektronen über die Bandlücke anzuregen, bleiben die elektronischen Zustände des untersuchten Materials dabei weitestgehend unverändert. Es können daher kohärente Gitterschwingungen mit großer Amplitude untersucht werden, während das elektronische System des Festkörpers sich nahezu im Gleichgewicht befindet — ein Novum in der zeitaufgelösten Gitterspektroskopie. Die Erzeugung der kohärenten Phononen lässt sich im Rahmen eines Modells basierend auf Lorentz-Oszillatoren, die resonant vom elektrischen Feld des Terahertz-Impulses getrieben werden, beschreiben.

Der zweite Teil der Arbeit befasst sich mit der ultraschnellen Änderung der strukturellen Symmetrie in Ladungsdichtewellen-Systemen (charge density wave, CDW) nach Anregung mit

Femtosekunden-Laserimpulsen. Es ist bereits bekannt, dass starke Laserimpulse die elektronische Ordnung im CDW-Grundzustand zerstören können. Bis jetzt konnte die kohärente Bewegung der Atome auf den Koordinaten, die die Struktur des CDW-Grundzustands und der Hochsymmetriephase verbinden jedoch nicht direkt beobachtet werden. Mittels zeitaufgelöster Röntgenbeugung ist es möglich, Änderungen der strukturellen Symmetrie auf Zeitskalen der elementaren Anregungen des CDW-Zustands zu beobachten.

Im quasi-eindimensionalen System $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$, in dem die Ausbildung der CDW im Peierls-Bild beschrieben werden kann, konnten wir so die vollständige relevante kohärente Strukturodynamik während des photoinduzierten Phasenübergangs untersuchen. Für Anregungsdichten über der Zerstörschwelle des CDW-Kondensats zeigt die Gittermodulation unerwarteterweise eine zeitweise Wiederherstellung auf einer Zeitskala unter einer Pikosekunde. Die gemessene Strukturodynamik kann mit einem Modell basierend auf einem interatomaren Potential, dessen Form von der Anregungsdichte abhängt, erklärt werden und erlaubt tiefe Einblicke in die Natur photoinduzierter Phasenübergänge.

Um die gemessenen Daten richtig wiederzugeben, muss zudem eine zeitabhängige Dämpfung der kohärenten Gitterbewegung eingeführt werden. In einem weiterführenden zeitaufgelösten Röntgenbeugungsexperiment konnten wir mittels Anregung mit zwei zeitlich versetzten Laserimpulsen die Existenz der zeitabhängigen Dämpfung bestätigen.

Zum Abschluss der Arbeit werden Messungen zur kohärenten Gitterdynamik während der Zerstörung der kommensurablen CDW im quasi-zweidimensionalen System $4\text{H}_b\text{-TaSe}_2$ präsentiert. Die Ergebnisse können in einem ähnlichen Modell beschrieben werden, die kohärente Gitterbewegung während des photoinduzierten Phasenübergangs ist jedoch stark gedämpft, sodass keine temporäre Wiederherstellung der Gittermodulation beobachtet werden kann.