

# 1. Grundlagen der Elektron- und Gitter-Temperaturdynamik

## 1.1. Einführung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dem Energietransport in Metallen nach optischer Anregung durch einen ultrakurzen Laserpuls. Die zugrunde liegenden Mechanismen beruhen auf der Dynamik von Energieverteilungen in den untersuchten Systemen: Edel- und Übergangsmetalle. Diese Dynamik spielt sich auf einer Femto- bis Pikosekundenzeitskala ab, deren theoretische Beschreibung Inhalt dieses Kapitels.

Durch Absorption der Photonen in einem Tiefenbereich, der durch die optische Eindringtiefe entsprechend dem Lambert-Beer'schen Gesetz auf die obersten 10–20 nm beschränkt ist, werden hochangeregte Nichtgleichgewichtselektronen erzeugt. Dieser Anregung folgen mehrere Prozesse, deren Abhängigkeiten im folgenden genauer besprochen werden und die zur Folge haben, dass sich die deponierte Energie auf wesentlich größere Tiefen verteilt. Während mit beginnender Anregung der Nichtgleichgewichtselektronen auch deren Thermalisierung durch Elektron-Elektron-Stöße beginnt, setzt ein Transport der kaum wechselwirkenden und daher "ballistisch" genannten Elektronen ein, der zu einer Energieverschiebung in große Tiefen des Metalls führt. Die Thermalisierung resultiert in einem Temperaturgradienten, der Antrieb für eine weitere Energiediffusion im Elektronengas ist. Durch Anregung von Phononen wird die Energie im Elektronensystem reduziert. Die Kopplung des Gitter- und des Elektronensystems ist ein wichtiger Parameter bei den Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit. Typische Zeitskalen für die Thermalisierung der Elektronen sind einige hundert Femtosekunden, die beiden Systeme Elektronengas und Gitter thermalisieren nach einigen Pikosekunden.

Zur Untersuchung dieser schnellen Prozesse wird die *pump-probe*-Technik verwendet. Bei dieser Technik wird die transiente Reflektivität, also die Reflektivität eines schwachen Abfragepulses ( $\rightarrow$  *probe*-Puls) als Funktion der zeitlichen Verzögerung zu einem intensiven Anregepulse ( $\rightarrow$  *pump*-Puls), an der Probenoberfläche und -unterseite ausgewertet. Um daraus auf die transiente Temperatur rückschließen zu können, muss die dielektrische Funktion im untersuchten Wellenlängenbereich bekannt sein. Für die Berechnungen an Edelmetallen wird ein Modell verwendet, das sehr gute Ergebnisse liefert. Für die Auswertung der Messungen an den Übergangsmetallen wird eine Erweiterung der *pump-probe*-Technik vorgestellt, die es ermöglicht, ohne theoretisches Modell für die optischen Konstanten auszukommen.

Die mit Erfolg verwendete numerische Beschreibung der Prozesse basiert auf dem Zwei-Temperatur-Modell, das von Anisimov *et al.* 1974 [37] eingeführt wurde. Die Ergebnisse aus

den Messungen der Ablationsschwellen dünner Metallfilme und die Messungen der transienten Reflektivität, sowohl im *pump-probe*-Modus als auch in den in Kap.(3)<sub>47</sub> gezeigten Untersuchungen zur und mit der *CETC*-Technik, lassen sich hervorragend durch dieses Modell beschreiben, sofern eine Korrektur für den Anteil des ballistischen Transports berücksichtigt wird.

### 1.2. Anregung – Dynamik – Gleichgewicht

Die Reaktion von Metallen auf elektromagnetische Strahlung ist Inhalt allgemeiner Lehrbücher wie z.B. [38, 39]. Die Reflexion, Absorption und im Fall von dünnen Filmen Transmission lässt sich mit Hilfe der Fresnel-Formeln beschreiben. Dabei tritt als Besonderheit absorbierender Medien, wie den Metallen, ein nichtverschwindender imaginärer Anteil des Brechungsindex auf<sup>1</sup>.

Die Heizung des Metalls erfolgt durch die Energiedichte, die durch die optische Anregung in dem Volumen erzeugt wurde, das durch die Laserspotfläche und den reziproken Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  festgelegt ist. Nach Lambert-Beer fällt das Feld im Metall ab mit  $e^{-\alpha z}$ , was die optische Eindringtiefe  $\lambda_s = \alpha^{-1}$  definiert<sup>2</sup>.

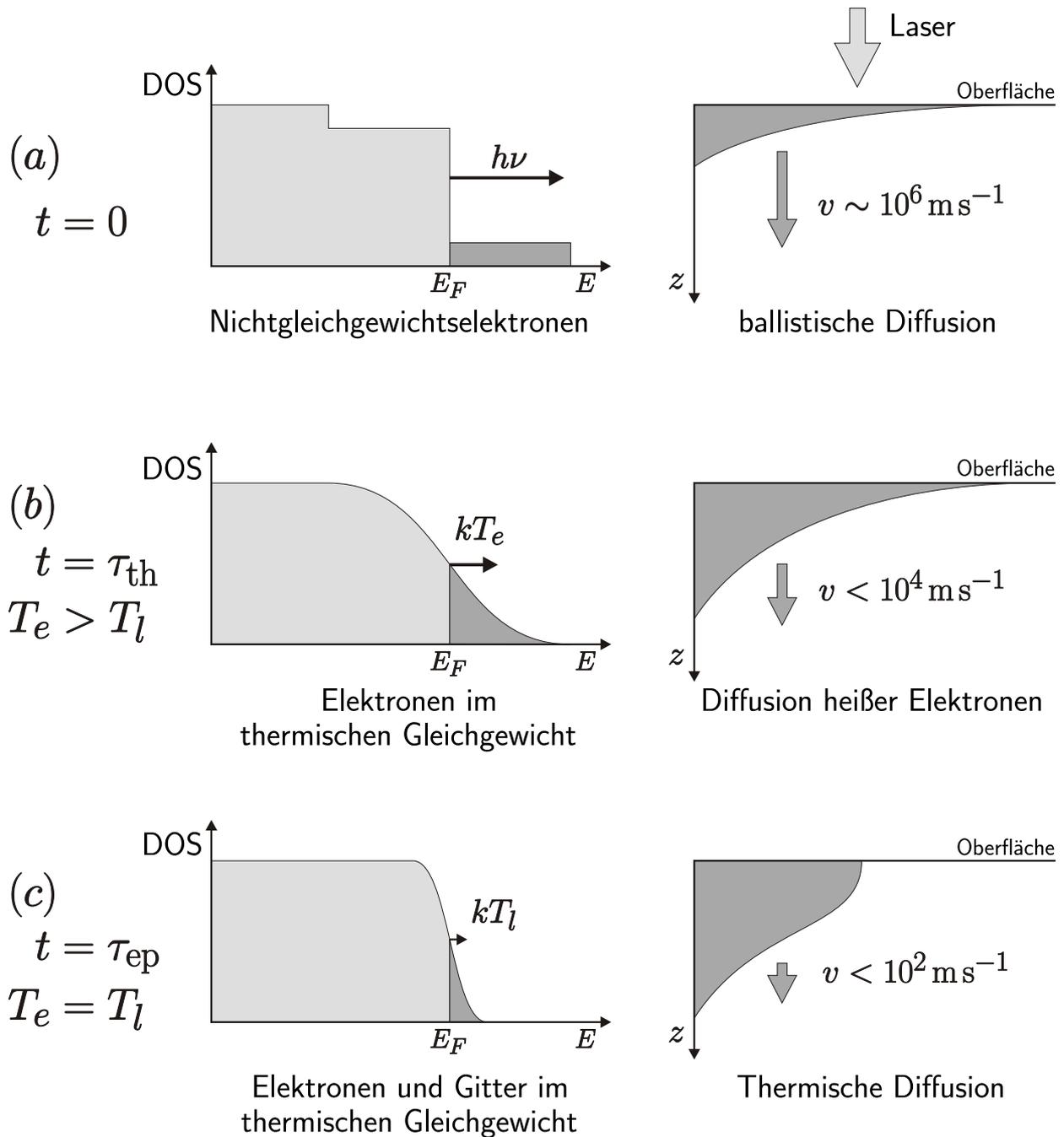
Wie sich die Energie im Film verteilt, hängt entscheidend von der Intensität und Pulsdauer der Anregung ab. Die der Anregung durch kurze Pulse folgende Nichtgleichgewichtsdynamik kann das kontinuierliche Heizen eines cw-Lasers nicht auslösen. Dies verdeutlicht eine Abschätzung: ein Laserpuls der Länge  $\Delta t = 1$  ps mit der Energie  $E = 1 \mu\text{J}$  fällt auf ein Metall mit einer Dichte von  $\rho = 5 \cdot 10^{28}$  Atome/m<sup>3</sup>. Jedes Photon habe eine Energie von  $E_p = 2$  eV ( $\lambda = 620$  nm), angeregt wird ein Volumen von  $V = 100 \mu\text{m}^2 \cdot 20$  nm. Daraus folgt, dass auf ein Atom 30 Photonen kommen, die mit Berücksichtigung des Absorptionswirkungsquerschnittes zur Anregung von etwa einem Leitungselektron pro Atom führen. Wird im Gegensatz dazu ein cw-Laser mit einer Leistung von 1 W benutzt, so ist die erzeugte Energiedichte  $10^6$  mal kleiner. Während sich also im Fall von kurzen Pulsen durch Elektron-Elektron-Stöße [1, 2] eine Elektronentemperatur einstellt, die deutlich größer ist als die Gittertemperatur, kann ein cw-Laser das Elektron-Gitter-System nicht aus dem Gleichgewicht bringen, sondern nur eine thermische Erwärmung erreichen, da die wenigen lokalen Anregungen nicht zu einer kollektiven Elektronentemperatur führen.

Die Erläuterungen in den Kapiteln 1.2.1, 1.2.2 und 1.2.3 richten sich nach einer Dreiteilung der zeitlichen Abfolge der Prozesse. Diese ist veranschaulicht in der Abb.(1.1) und bezieht sich wegen der obigen Abschätzung nur auf Anregungen mit Subpikosekundenpulsen. Für Anregungen mit Nanosekundenpulsen ist die Bedingung  $T_e = T_l$  immer erfüllt, Abb.(1.1)-c. Die Anregung der Leitungsbandelektronen führt zu einer rechteckigen Verteilungsfunktion, die um die Fermikante zentriert ist. Deren Höhe ist bestimmt durch die Anregungsdichte, ih-

---

<sup>1</sup> Das führt z.B. dazu, dass der Transmissionswinkel  $\Theta_t$  nicht mehr durch das Snellius'sche Gesetz gegeben ist, da dieser ebenfalls komplex wird [34, 38]:  $\sin \Theta_t = \sin \Theta_i \cdot (n + ik)^{-1}$ , bzw. dieser Formalismus nur aufrecht gehalten werden kann, wenn ein Brechungsindex  $n'$  eingeführt wird, der sowohl von den optischen Konstanten als auch vom Einfallswinkel  $\Theta_i$  abhängt.

<sup>2</sup> Der Zusammenhang von Eindringtiefe (*skin depth*)  $\lambda_s$  und dem Imaginärteil des komplexen Brechungsindex  $k$  ist:  $\lambda_s = \lambda / (2\pi k)$ , z.B. [40]



**Abbildung 1.1.:** Die der Anregung durch kurze Laserpulse folgende Relaxationsdynamik lässt sich unterteilen in drei Phasen: **a)** die optische Anregung führt zu einer Nichtgleichgewichtsverteilung der Elektronen [1,2]. Diese Elektronen bewegen sich zum einen ballistisch mit Geschwindigkeiten nahe der Fermi-Geschwindigkeit in den *bulk* [12], zum anderen stoßen sie miteinander, wodurch sich **b)** nach  $\tau_{\text{th}}$  eine Fermi-Verteilung mit einer definierten Temperatur des Elektronengases einstellt. Die heißen Elektronen diffundieren in den *bulk*, koppeln über Stöße aber auch an das Gitter, wodurch die beiden Systeme **c)** nach  $\tau_{\text{ep}}$  thermalisieren und der Energietransport durch die normale thermische Diffusion bestimmt ist.

re Breite durch die Photonenenergie  $\hbar\omega$ , siehe Abb.(1.1)<sub>7</sub>-a. Zwei konkurrierende Prozesse setzen ein, sobald angeregte Elektronen zur Verfügung stehen, also schon mit beginnender Anregung durch den Laserpuls. Dieses ist zum einen die Thermalisierung der Elektronen und damit die Annäherung an eine Fermi-Verteilung und zum anderen der ballistische Transport der angeregten Elektronen in größere Tiefen weg von der Metalloberfläche.

### 1.2.1. Elektronen-Thermalisierung

Die Thermalisierung wird erreicht durch Stöße zwischen den angeregten Elektronen und Elektronen, die energetisch nahe dem Fermilevel liegen. Dies ist Gegenstand vieler Untersuchungen mittels Photo-Emission, Fann *et al.* [1, 2], Zwei-Photon-Photo-Emission, Aechli-*mann et al.* [41, 42], und der Messung der transienten Reflektivitätsänderungen, Sun *et al.* [4, 20]. Eine Messung von Fann *et al.* [1] ist in Abb.(1.2) gezeigt. Die Abbildung zeigt eine Reihe von energieaufgelösten Photoemissionsspektren zu verschiedenen Zeiten und verdeutlicht die Art und Zeitskala der Annäherung der Elektronen-Verteilungsfunktion an die Fermiverteilung.

Die für das Erreichen der Fermiverteilung benötigte Thermalisierungszeit  $\tau_{th}$  folgt aus der Lösung der Linearisierung der Boltzmann-Gleichung [43] zu

$$\tau_{th} \approx \frac{1.86}{K_{ee} \cdot T_{e,max}^2} 10^7 \text{ K}^2 \text{ eV}^{-2} \quad , \quad (1.1)$$

wobei die dazu benutzte Lebenszeit  $\tau_{ee}$  der angeregten Zustände mit größerem Abstand von der Fermikante abnimmt:

$$\tau_{ee} = \frac{1}{K_{ee}} \cdot \frac{1 + e^{(E_F - E)/k_B T_e}}{(\pi \cdot k_B T_e)^2 + (E - E_F)^2} \quad (1.2)$$

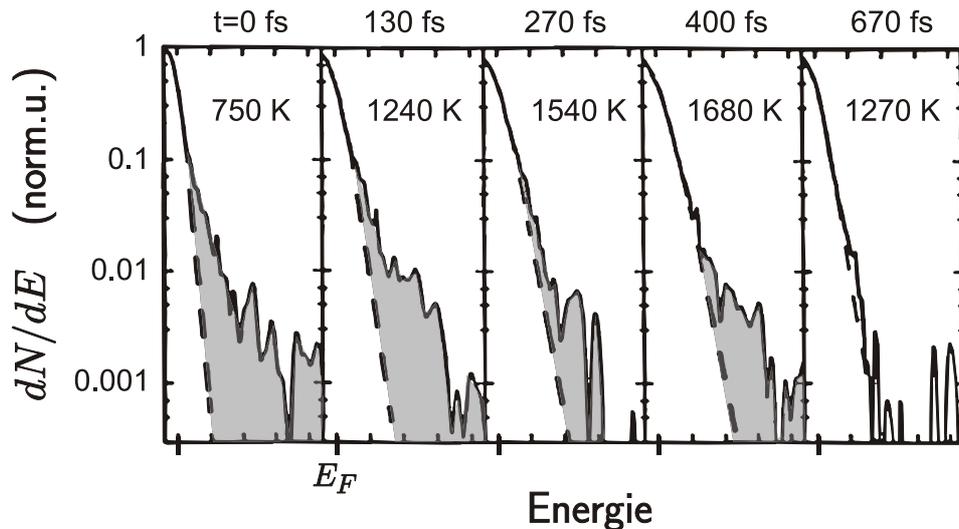
$$\approx \begin{cases} \frac{1}{K_{ee}(E - E_F)^2} & \text{für } E - E_F \gg k_B T_e \\ \frac{0.126}{K_{ee}(k_B T_e)^2} & \text{für } E - E_F \approx k_B T_e \end{cases} \quad (1.3)$$

Dabei ist  $K_{ee}$  die der Streuwahrscheinlichkeit proportionale Elektron-Elektron Streukonstante, die in relativ guter Übereinstimmung von Theorie [36, 44] und Experiment [18, 42, 43] bestimmt werden kann. Für  $\tau_{th}$  ergeben sich Werte von wenigen Femtosekunden für Temperaturen von mehreren tausend Kelvin bis zu Pikosekunden für Raumtemperaturen. Dies ist in guter Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen [1, 45].

Erst nach Erreichen der Fermiverteilung, Abb.(1.1)<sub>7</sub>-b, kann von einer Elektronentemperatur gesprochen werden. Und auch erst dann kann das in dieser Arbeit verwendete Zwei-Temperatur-Modell zur Beschreibung der Dynamik angewendet werden, da dieses keine Nichtgleichgewichtszustände innerhalb des Elektronen- bzw. des Phononensystems berücksichtigt<sup>3</sup>.

---

<sup>3</sup> Eine Konstante mit der Einheit einer Länge, die in dem Quellterm des Zwei-Temperatur-Modells die ballistische Reichweite beschreibt, ist eine Erweiterung, deren Bedeutung in Kap.(1.2.2) besprochen wird.



**Abbildung 1.2.:** Nichtgleichgewichtsverteilung der Elektronen in Gold nach optischer Anregung durch einen 180 fs-Puls, diese Photoemissions-Messungen sind [1] entnommen. Die gestrichelte Linie zeigt die Besetzung entsprechend einer Fermi-Verteilung mit den angegebenen Temperatur. Während der ersten wenigen hundert Femtosekunden thermalisieren die Nichtgleichgewichtselektronen.

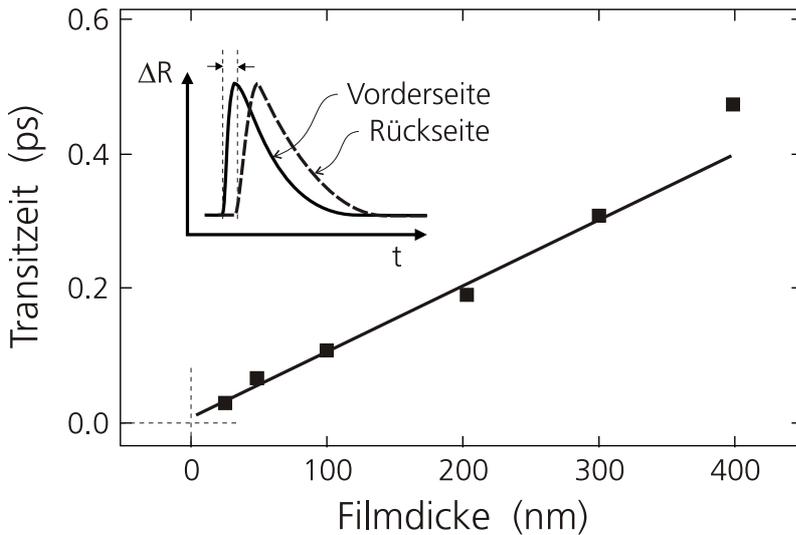
In dieser Arbeit werden die Elektronen in den verschiedenen Anregungszuständen durch die Bezeichnungen “ballistische” und “heiße” Elektronen unterschieden. Die ballistischen Elektronen sind hochangeregt und folgen daher keiner Gleichgewichtsverteilung während die heißen Elektronen, obwohl nicht im Gleichgewicht mit dem Phononenbad, lokal thermalisiert sind und damit einer Fermiverteilung folgen. Die heißen Elektronen erreichen je nach Anregung Temperaturen von mehreren tausend Kelvin. Auch nach der lokalen Thermalisierung von Elektronengas und Phononenbad findet Diffusion in den *bulk* statt bis keine Temperaturgradienten mehr vorhanden sind und der Zustand der Stationarität erreicht ist.

### 1.2.2. Ballistischer Transport

Ebenso wie die Thermalisierung hat auch der ballistische Elektronentransport weg von der Oberfläche des Metalls zur Folge, dass die Anzahl der hochangeregten Elektronen in dieser Region abnimmt. Für eine Reihe von chemischen Oberflächenreaktionen [41, 46–51], die von den heißen Elektronen an der Oberfläche abhängen, haben daher beide Prozesse große Bedeutung.

Der ballistische Transport findet mit einer Geschwindigkeit von  $v_b \approx 10^6$  m/s statt, erreicht also annähernd die Fermigeschwindigkeit  $v_F \approx 1.4 \cdot 10^6$  m/s, wie von Brorson *et al.* [52], Juhasz *et al.* [3] und Suárez *et al.* [12] gezeigt wurde. Sie haben dazu die Filmdickenabhängigkeit der zeitlichen Verzögerung zwischen Maximum des *pump*-Pulses an einer Gold-Probenoberfläche und dem Einsetzen der Reflektivitätsänderung an der Rückseite mit einem “*front-pump-probe back-probe*”-Aufbau vermessen. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abb.(1.3)<sub>10</sub> gezeigt.

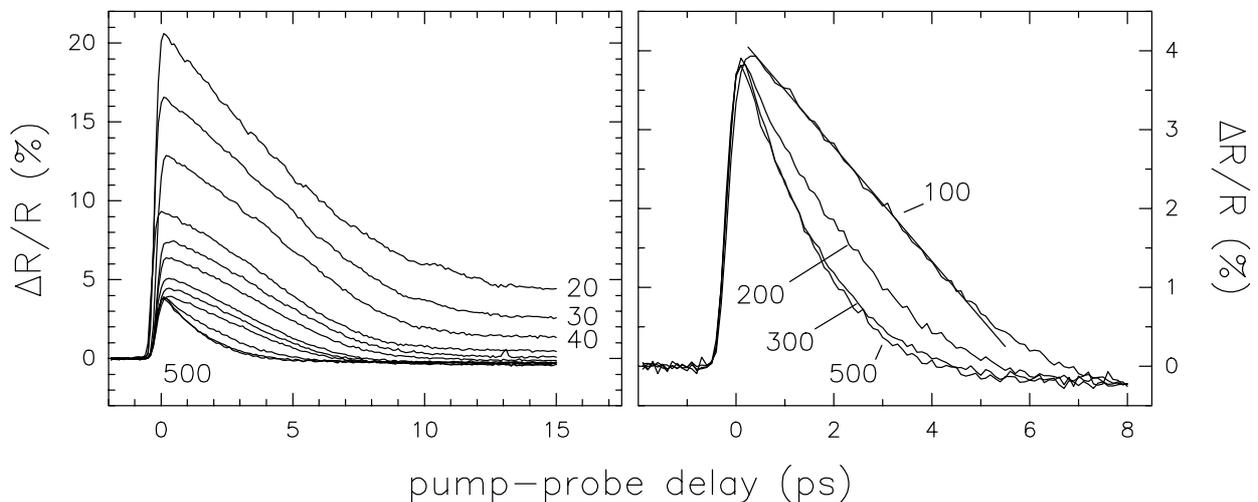
Neben der Geschwindigkeit der ballistischen Elektronen ist deren Reichweite  $\lambda_b$  eine charakteristische Größe. Während sich die anfängliche räumliche Verteilung der angereg-



**Abbildung 1.3.:**

Transitzeit der ballistischen Elektronen in Gold in Abhängigkeit der Filmdicke der Probe. Die Zeit wird definiert als die Differenz zwischen dem Einsetzen der Reflektivitätsänderung  $\Delta R/R$  an der Filmvorderseite und an der -rückseite. Die Daten wurden Suárez *et al.* [12] entnommen. Aus der Steigung der Geraden ergibt sich eine Transport-Geschwindigkeit von  $1.02 \cdot 10^6 \text{ m s}^{-1}$ .

ten Elektronen in den *bulk* verschiebt, wird sie gleichzeitig durch Elektron-Elektron-Stöße verbreitert und die Bewegung verlangsamt. Die erreichte Eindringtiefe definiert die ballistische Reichweite  $\lambda_b$ . Diese wurde mit einem *pump-probe*-Aufbau an polykristallinen Gold-Filmen auf synthetischem Quarz vermessen, [13, 34, 36]. Dabei wurde nicht die ballistische Dynamik zeitaufgelöst, sondern deren Wirkung auf die folgende Elektronentemperaturdynamik untersucht.



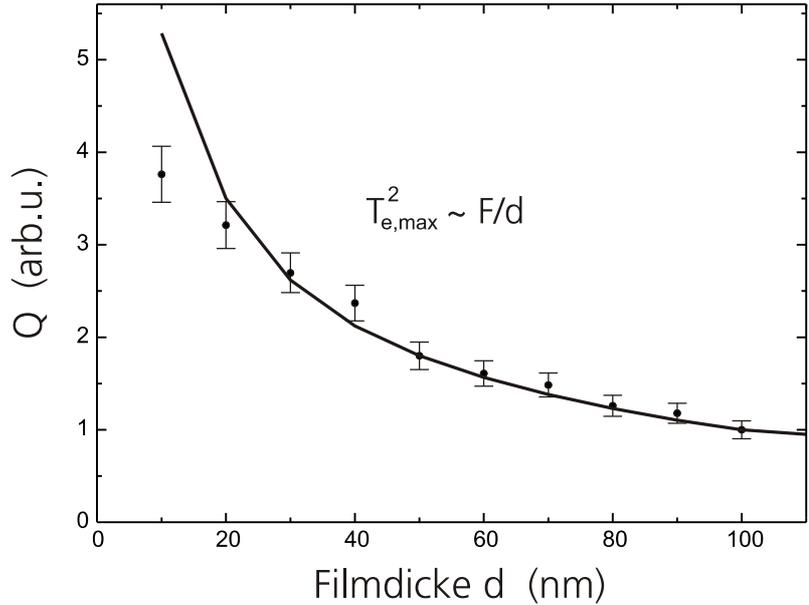
**Abbildung 1.4.:** Transienten von  $\Delta R/R$  an polykristallinen Gold-Filmen auf Quarz für verschiedene Filmdicken, die in Nanometer angegeben sind. Rechts sind die dickeren Filme vergrößert dargestellt. Zu erkennen ist a) der lineare Abfall der dünnen Filme mit  $d \leq 100 \text{ nm}$ , b) die Zunahme des Änderungsmaximum für  $d > 100 \text{ nm}$  sowie c) die Konvergenz der dicken Filme gegen einen exponentiell-ähnlichen Abfall. Die Daten wurden mit  $500 \text{ nm}/100 \text{ fs}$ -probe-Pulsen nach der Anregung mit  $400 \text{ nm}/200 \text{ fs}$ -pump-Pulsen von  $1 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  aufgenommen.

Dazu wurde die transiente Reflektivitätsänderung an der Oberfläche gemessen und deren Abhängigkeit von der verwendeten Filmdicke  $d$  untersucht. Ist die Filmdicke kleiner als die ballistische Reichweite, so wird der Energietransport gehemmt, es kommt zu einer höheren

Energiedichte im Film. Umgekehrt führt eine Filmdicke  $d > \lambda_b$  zu ungehindertem Energie-transport in den *bulk* und damit zu einer reduzierten Energiedichte an der Oberfläche. Da die Energiedichte mit der Elektronentemperatur verbunden ist, ist eine höhere oder niedrigere Elektronentemperatur zu erwarten, abhängig von dem Verhältnis von Filmdicke und ballisti-scher Reichweite. Diese Änderung der Elektronentemperatur spiegelt sich in einer geänderten transienten Reflektivität  $\Delta R/R$  an der Oberfläche wieder. In Abb.(1.4) sind diese Transienten für die Filmdicken  $d = 20, 30, \dots, 100, 200, 500$  nm gezeigt.

**Abbildung 1.5.:**

Der reziproke Zusammenhang von  $T_{e,\max}^2$  und Filmdicke  $d$  belegt die homogene Heizung der Filme mit  $d \leq 100$  nm und unterstützt damit den Wert der Reichweite der ballistischen Elektronen von  $\lambda_b = 100$  nm.



Bei der Filmdicke von  $d = 100$  nm ändert sich das Verhalten deutlich. Zum einen steigt für Filme, deren Dicke kleiner als 100 nm ist, die Reflektivität im Maximum stark an. Da das Reflektivitätssignal bei der verwendeten Wellenlänge von 500 nm der Elektronentemperatur proportional ist, Abb.(1.17)<sub>32</sub>, entspricht dies einer Zunahme der Elektronentemperatur, so wie es nach dem vorangegangenen Absatz zu erwarten ist, wenn der ballistische Elektronenfluss durch eine Filmdickenbegrenzung eingeeengt wird.

Auf der Ordinate in Abb.(1.5) ist das Maximum der absorbierten Energiedichte aus den Messungen aus Abb.(1.4) aufgetragen. Nach [44, 53] lässt sich die im Elektronenbad gespeicherte Energie  $Q$  wegen der Linearität

$$C_e(T_e) = A_e T_e \quad (1.4)$$

angeben durch

$$Q(T_e) = \frac{1}{2} A_e T_e^2 \quad , \quad (1.5)$$

wobei  $C_e$  die Wärmekapazität des Elektronenbades und  $A_e$  der Sommerfeld-Parameter ist. Ist die Filmdicke  $d$  kleiner als die ballistische Reichweite  $\lambda_b$ , kann die absorbierte Energiedichte  $Q$  über eine Variation von  $d$  verändert werden,  $Q = F_{\text{abs}}/d$ . Wenn also die filmdickenabhängigen Maxima  $(\Delta R/R)_{\max}$  mit den maximalen Elektronentemperaturen  $T_{e,\max}$  übereinstimmen,

sollten sich deren Werte durch

$$T_{e,\max}^2 = \frac{F_{\text{abs}}}{d} \frac{2}{A_e} \quad (1.6)$$

beschreiben lassen. Da dies – wie in der Abb.(1.5)<sub>11</sub> zu erkennen<sup>4</sup> ist – der Fall ist, belegen diese Daten, dass die Filme bis zu einer Filmdicke von 100 nm homogen geheizt sind. Da die betrachteten Prozesse auf einer Zeitskala abgeschlossen sind, während der die Diffusion im thermalisierten Elektronenbad noch keinen großen Einfluss hat, ist dies nur auf den ballistischen Energietransport zurückzuführen.

Berechnet man die freie Weglänge der Elektronen [54] durch

$$\Lambda = \frac{3 \cdot K}{C_l \cdot v_L}, \quad (1.7)$$

mit der Wärmeleitfähigkeit  $K$ , der Gitterwärmekapazität  $C_l$  und der longitudinalen Geschwindigkeit der Phononen  $v_L$ , so ergibt sich für Gold ein Wert von  $\Lambda = 117$  nm, in Übereinstimmung mit dem beobachteten Wert. Weglängen verschiedener s/p- und d-Band-Metalle, die mit Gl.(1.7) berechnet wurden, sind in Tab.(1.1) gezeigt.

**Tabelle 1.1.:** Die freie Weglänge angeregter Elektronen im Gleichgewicht für s/p- sowie d-Band-Metalle. Die Werte der d-Band-Metalle liegen im Bereich der optischen Eindringtiefe.

Metall	s/p				d		
	Au	Cu	Ag	Al	Ni	Cr	Mo
$\Lambda$ (nm)	117	70	142	46	11	14	20

Wegen der großen Besetzungsdichte an der Fermikante der d-Band-Metalle und der damit verbundenen kurzen Lebensdauer der angeregten Zustände, sind die Gleichgewichtsweglängen der d-Band-Metalle entsprechend klein, sie liegen im Bereich der optischen Eindringtiefe.

Das andere Merkmal der Kurven in Abb.(1.4)<sub>10</sub> ist die Formänderung des zeitlichen Verlaufs der transienten Reflektivität. Während bei dicken Filmen ein nahezu exponentieller Abfall beobachtet werden kann, wird dieser linear für Filme mit Dicken kleiner 100 nm. Während bei inhomogener Heizung des Films das Abklingverhalten der Oberflächenelektronentemperatur durch den diffusiven Energietransport bestimmt wird, führt eine homogene Heizung zu dem beobachteten linearen Abfall. Dies wird in Kap.(1.3.1)<sub>15</sub> deutlich, wo für die Beschreibung der Dynamiken das Zwei-Temperatur-Modell eingeführt wird, siehe Abb.(1.7)<sub>18</sub>.

---

<sup>4</sup>Die Abweichung des 10 nm-Film ist auf einen nicht perfekt homogenen Film zurückzuführen, wie in AFM-Aufnahmen zu erkennen ist [34,36]. Die Filmqualität wurde außerdem mit einem kommerziellen Spektrometer der Fa. Beckman untersucht, siehe Abb.(1.20)<sub>34</sub>; die Ergebnisse bestätigen, dass der 10 nm-Film starke Inselstrukturen bildet und daher von den theoretisch erwarteten Werten der Reflektivität und Transmission abweicht.

### 1.2.3. Diffusion in Elektronengas und Phononenbad

Die Tiefe, in die die deponierte Energie vorgedrungen ist und in der durch Erreichen einer Fermiverteilung nach der Zeit  $\tau_{\text{th}}$  eine Temperatur (mit  $T_e \gg T_l$ ) definiert ist, lässt sich in diesem Stadium (Abb.(1.1)<sub>7–b</sub>) durch die freie Weglänge der Elektronen beschreiben und ist, wie in Tab.(1.1) zu erkennen ist, für die Übergangsmetalle deutlich kleiner als für die Edelmetalle.

Der entstandene räumliche Temperaturgradient  $\nabla T_e(z)$  im Elektronensystem des Metalls ist nach dem Fourier–Gesetz  $\vec{j}_{\text{th}} = -K \cdot \vec{\nabla} T$  Antrieb für die im Vergleich zum ballistischen Transport deutlich langsamere Diffusion der thermalisierten Elektronen [54, 55]. Die Berechnung des lateralen Temperaturprofils  $T(z, t)$  erhält man durch Lösen der Wärmediffusionsgleichung

$$\nabla(K \cdot \nabla T) + C \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = S(z, t) \quad , \quad (1.8)$$

mit der Leitfähigkeit  $K$  und der Wärmekapazität  $C$ .  $S$  ist der Quellterm. Die Wärmekapazität  $C_e$  des Elektronengases lässt sich nach der Fermi–Liquid–Theorie [44, 53] schreiben als  $C_e(T_e) = A_e \cdot T_e$ , wobei

$$A_e = \frac{\pi^2}{2} \frac{k_B^2}{E_F} \cdot n \quad (1.9)$$

direkt proportional zur elektronischen Zustandsdichte an der Fermikante ist, vergleiche Tab.(3.2)<sub>66</sub>. Die Wärmekapazität  $C_l$  des Gitters kann mit der Debyetheorie berechnet werden. Da für  $T_l > \Theta_D$  dem Modell zufolge keine weiteren Moden mehr angeregt werden, ist  $C_l$  konstant oberhalb der Debyetemperatur  $\Theta_D$ . Der Vergleich zeigt, dass der elektronische Beitrag zur Gesamtwärmekapazität vernachlässigt werden kann, solange  $T_e$  nicht zu große Temperaturen annimmt:  $C_e \ll C_l$ . Das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeiten  $K_l/K_e$  kann nach [36] mit

$$\frac{K_l}{K_e} = \frac{C_l \cdot \langle c \rangle^2}{C_e \cdot v_F^2} \quad (1.10)$$

berechnet werden. Da das Geschwindigkeitsverhältnis  $\langle c \rangle / v_F$  von Phononen- zu Elektronengeschwindigkeit in der Größenordnung von  $10^{-3}$  liegt, ist  $K_l$  (trotz  $C_e \ll C_l$ ) gegenüber  $K_e$  zu vernachlässigen:  $K_l \ll K_e$ .

Die dabei benutzte Leitfähigkeit der Elektronen  $K_e$  folgt aus der Vernachlässigung von  $1/\tau_{ee}$  in der Berechnung der Lebenszeit der Elektronen  $1/\tau = 1/\tau_{ep} + 1/\tau_{ee}$  sowie der Annahme  $T_l > \Theta_d$  zu

$$K_e = \frac{C_e \cdot v^2 \cdot \tau}{3} = \frac{2 \cdot A_e \cdot E_F}{3 \cdot m \cdot v_{ep,0}} \cdot \frac{T_e}{T_l} =: K_{e,0} \cdot \frac{T_e}{T_l} \quad . \quad (1.11)$$

Dabei wurde die Elektron–Phonon–Kollisionsfrequenz  $v_{ep} = v_{ep,0} \cdot T_l = 1/\tau_{ep}$  benutzt. Zu einer Diskussion dieses Terms siehe auch [56].

Bei der Diskussion der Eindringtiefe der deponierten Energie wurde bereits unterschieden zwischen der optischen Eindringtiefe  $\lambda_s$  und der Reichweite der ballistischen Elektronen  $\lambda_b$ . Im folgenden kommt dazu die Eindringtiefe der thermalisierten Elektronen  $\lambda_{th}$ . Eine Übersicht über die Größenordnung dieser Größen ist in Tab.(1.2) gegeben. Für ein System, bei dem Elektronen und Phononen im thermischen Gleichgewicht sind, beschreibt die Gl.(1.8)<sub>13</sub> die Temperaturdynamik. Im Fall der Betrachtung zu Zeiten im Nichtgleichgewicht dagegen muss die Erweiterung der Diffusionsgleichung zum Zwei-Temperatur-Modells gemacht werden. Diese Unterscheidung Gleichgewicht vs. Nichtgleichgewicht wird wichtig bei der vergleichenden Betrachtung von Anregungen durch Laserpulse mit Pulslängen im Nano- oder Femtosekundenbereich, siehe Kap.(1.3.3)<sub>22</sub>.

Die Erzeugung von Phononen, also die Energieabgabe an das Metallgitter, limitiert die Reichweite dieses Energietransports innerhalb des Elektronengases: die Elektron-Phonon-Kopplung bestimmt die Diffusionslänge  $\lambda_{th}$ .

Die theoretische Beschreibung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung basiert auf der Vorstellung, dass ein Phonon das Gitter lokal deformiert, was zu einer Veränderung des elektrostatischen Potentials führt, in dem sich die Elektronen bewegen [57]. Durch die Absorption oder Emission eines Phonons entstehen also Potentialdeformationen, an denen Elektronen gestreut oder reflektiert werden. Die Herleitung des Kopplungsfaktors  $g$  beruht auf der Born-Oppenheimer-Näherung, der Annahme, dass in erster Linie longitudinale Phononen angeregt werden und dass sowohl die Elektronen- als auch die Phononenverteilung thermalisiert sind, d.h. einer Fermi- bzw. Bose-Einstein-Verteilung folgen. Es ergibt sich für  $T_l \geq \Theta_D$  der Kopplungsterm

$$\left. \frac{dU}{dt} \right|_{ep} = g \cdot (T_e - T_l) \quad , \quad (1.12)$$

der die beiden Differentialgleichungen des Zwei-Temperatur-Modells verbindet.  $g$  ist in erster Linie bestimmt durch das Verhältnis von Elektronendichte und Zustandsdichte an der Fermikante [57].

Während die schwache Kopplung in den Edelmetallen zu großen Eindringtiefen führt, sind diese bei den Übergangsmetallen wegen der starken Kopplung eher klein, das Elektronenbad wird schneller gekühlt. Befinden sich Elektronengas und Phononenbad nach der Zeit  $\Delta t = \tau_{ep}$  im lokalen thermischen Gleichgewicht ( $T_e(z) = T_l(z)$ ), so dominiert die herkömmliche und langsame thermische Diffusion den Energietransport. Der Übergang zu dieser Phase ist in Abb.(1.1)<sub>7-c</sub> dargestellt.

Die nach Thermalisierung von Elektronen- und Phononensystem erreichten Temperaturen liegen ein bis zwei Größenordnungen tiefer als die des Elektronengases nach der Anregung im Nichtgleichgewicht von mehreren tausend Kelvin, da sich die Wärmekapazitäten als auch die Eindringtiefen der deponierten Energie beim Erreichen ihrer Maximalwerte stark unterscheiden. Dies erklärt den entsprechend geringeren Temperaturgradienten und die geringere Geschwindigkeit der thermischen Diffusion.

In diesem Abschnitt wurden verschiedene Energietransportmechanismen beschrieben: die Anregung des Elektronensystems durch kurze Lichtpulse, die Relaxation des hochangeregten

**Tabelle 1.2.:** Typische Werte für Weglängen, Zeiten und Geschwindigkeit der Dynamik in Gold: optische Eindringtiefe  $\lambda_s$  (für  $\lambda = 400\text{nm}$ ), ballistische Reichweite  $\lambda_b$ , thermische Diffusionslänge  $\lambda_{th}$ , Pulslänge  $\tau_L$ , Thermalisierungszeit der Elektronen  $\tau_{th}$ , Elektron-Phonon-Thermalisierungszeit  $\tau_{ep}$ , Geschwindigkeit der ballistischen Elektronen  $v_b$ , der thermalisierten Elektronen  $v_{th}$  und der thermischen Diffusion  $v_p$ .

$\lambda_s \approx 15\text{ nm}$	$\tau_L \approx 200\text{ fs}$	$v_b \approx 10^6\text{ ms}^{-1}$
$\lambda_b \approx 100\text{ nm}$	$\tau_{th} < 1\text{ ps}$	$v_{th} \approx 10^4\text{ ms}^{-1}$
$\lambda_{th} \approx 400\text{ nm}$	$\tau_{ep} < 50\text{ ps}$	$v_p \approx 10^3\text{ ms}^{-1}$

Systems in eine Fermiverteilung, der ballistische Transport der (noch) nicht thermalisierten Elektronen, die Diffusion der thermalisierten Elektronen und die Kopplung des Elektronensystems an das Phononenbad. Dabei wurden die Längen  $\lambda_s$ ,  $\lambda_b$  und  $\lambda_{th}$  definiert, die entsprechend der Abb.(1.1)<sub>7</sub> den Zeiten  $\tau_L$ ,  $\tau_{th}$  und  $\tau_{ep}$  sowie Geschwindigkeiten  $v_b$ ,  $v_{th}$  und  $v_p$  zugeordnet werden können. In der Tab.(1.2) sind dazu einige Werte für Gold angegeben, um die Längen- und Zeitskalen zu verdeutlichen, auf die sich die Experimente zu dieser Arbeit konzentrieren.

## 1.3. Zwei-Temperatur-Modell

### 1.3.1. Numerische Beschreibung

Nach der Thermalisierung innerhalb der hochangeregten Elektronen ist der in Abb.(1.1)<sub>7</sub>-b skizzierte Zustand erreicht und die elektronische Besetzung folgt einer Fermiverteilung. Mit dem Erreichen dieser Verteilung wird eine Temperatur des Elektronenbades definiert. Zu diesem Zeitpunkt befinden sich die thermalisierten heißen Elektronen in einem kalten Gitter und der Zustand der beiden Systeme kann durch die Temperaturen  $T_e$  und  $T_l$  beschrieben werden. Wie in den vorangegangenen Abschnitten erläutert wurde, werden die Elektronen durch Diffusion im Elektronengas und die Kopplung ans Gitter gekühlt, entsprechend das Gitter erwärmt. Der Thermalisierungsprozess lässt sich mit Hilfe zweier gekoppelter Differentialgleichungen in Zeit und Ort beschreiben, jeweils einer Differentialgleichung für das Elektronen- und einer für das Phononsystem. Die Kopplung der beiden Gleichungen wird über den zur Temperaturdifferenz und zur Kopplungskonstante  $g$  proportionalen Term der Gl.(1.12) erreicht. Diese Formulierung wurde erstmals von Anisimov *et al.* [37] vorgeschlagen:

$$C_e(T_e) \cdot \frac{\partial T_e}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (K_e \vec{\nabla} T_e) - g \cdot (T_e - T_l) + S(\vec{r}, t) \quad , \quad (1.13)$$

$$C_l \cdot \frac{\partial T_l}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (K_l \vec{\nabla} T_l) + g \cdot (T_e - T_l) \quad . \quad (1.14)$$

Darin sind  $C_e$  und  $C_l$  die Wärmekapazitäten der Elektronen und des Gitters, die in Kap.(1.2.3)<sub>13</sub> diskutiert wurden.  $K_e$  und  $K_l$  sind entsprechend die Wärmeleitfähigkeiten.  $S(\vec{r}, t)$  ist der Quellterm, siehe Gl.(1.17)<sub>16</sub> und Gl.(1.22)<sub>19</sub>. In diesem Zwei-Temperatur-Modell ist zu erkennen, dass jedes System für sich der Wärmediffusionsgleichung, Gl.(1.8)<sub>13</sub>,

gehört. Da typische Filmdicken zwischen  $d = 20\text{ nm}$  und  $d = 500\text{ nm}$  liegen, die laterale Breite der verwendeten Laserpulse aber größer als  $10\text{ }\mu\text{m}$  ist, wird nur der Energiefluss senkrecht zur Oberfläche der Probe berücksichtigt. Das heißt, die laterale Diffusion wird vernachlässigt. Damit – und der Vernachlässigung der Wärmeleitung im Gitter, siehe Kap.(1.2.3)<sub>13</sub> – vereinfachen sich die Differentialgleichung Gl.(1.13)<sub>15</sub> und Gl.(1.14)<sub>15</sub> zu:

$$C_e(T_e) \cdot \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( K_e \frac{\partial T_e}{\partial z} \right) - g \cdot (T_e - T_l) + S(z, t) \quad , \quad (1.15)$$

$$C_l \cdot \frac{\partial T_l}{\partial t} = g \cdot (T_e - T_l) \quad , \quad (1.16)$$

mit dem Quellterm

$$S(z, t) = \frac{A \cdot I(z, t) \cdot e^{-z/\lambda_s}}{\lambda_s \cdot (1 - e^{-d/\lambda_s})} \quad . \quad (1.17)$$

Dieser Ausdruck für  $S(z, t)$  (mit der Einheit Energiedichte pro Zeiteinheit) beschreibt das Heizen der Probe.  $e^{-z/\lambda_s}$  ist darin das Lambert–Beer’sche Gesetz,  $A$  die Absorption des Metalls mit  $A = 1 - R - T$  und  $I(z, t)$  repräsentiert die Intensität des heizenden Laserpulses ( $[I] = \text{Wm}^{-2}$ ). Für die Berechnung der Absorption  $A$  und entsprechend für die Reflektivität  $R$  und Transmission  $T$  ist es notwendig, Vielfachreflexionen im Film mit einzubeziehen [34,38], sobald das Material optisch dünn ist:  $A = A(d, \theta, \lambda, \varepsilon(\lambda, T))$ . Dabei ist  $d$  die Filmdicke,  $\theta$  der Einfallswinkel,  $\lambda$  die Wellenlänge und  $\varepsilon$  die dielektrische Funktion. Der Faktor im Nenner  $(1 - e^{-d/\lambda_s})$  ergibt sich aus der Forderung, dass die gesamte deponierte Energie auch im Film enthalten sein sollte:

$$\int_0^d \beta \cdot e^{-\alpha \cdot z} dz \stackrel{!}{=} 1 \quad , \quad (1.18)$$

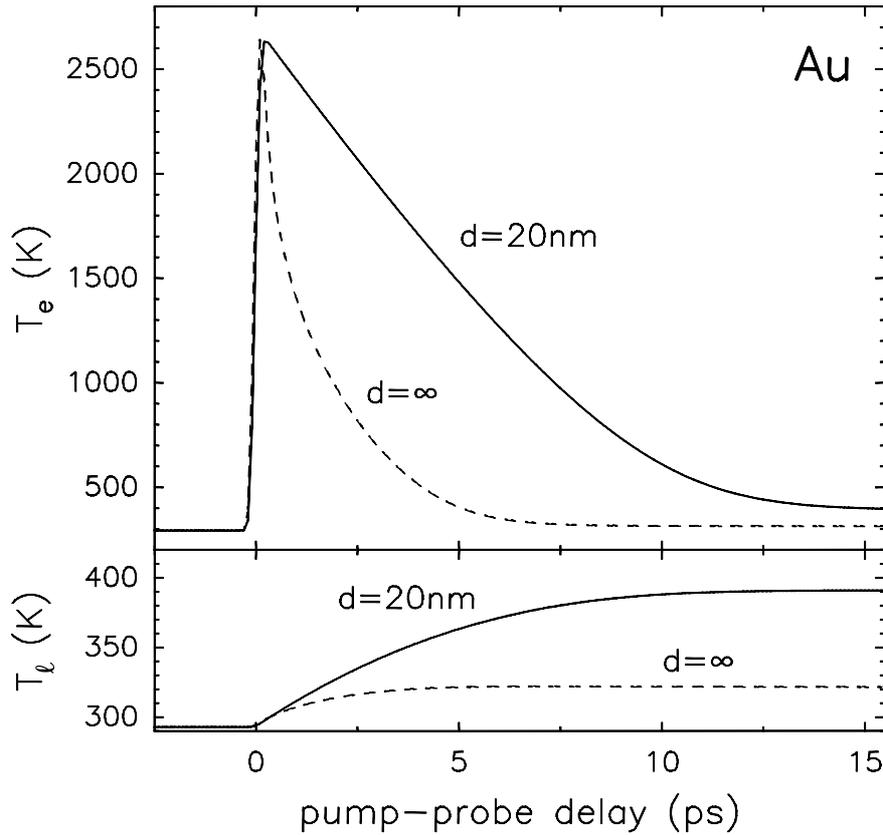
womit in  $\beta$  der Nenner wiederzuerkennen ist:

$$\beta = \frac{\alpha}{1 - e^{-\alpha \cdot d}} \quad . \quad (1.19)$$

Diese Anpassung berücksichtigt, dass mit der Multiplikation der Absorption zwar die richtige Energiemenge berechnet wurde, für Filme mit  $d < \lambda_s$  aber durch die im Verhältnis zur Probendicke lange Lambert–Beer–Verteilung Energie in der filminternen Bilanz fehlen könnte.

Die Berechnungen der transienten Temperaturen in dieser Arbeit beruhen auf der numerischen Lösung der Differentialgleichungen Gl.(1.15) und Gl.(1.16). Typische Verläufe der Elektronentemperatur und Gittertemperatur sind in Abb.(1.6) ( $T_e$  oben,  $T_l$  unten) gezeigt. Die gestrichelten Linien geben die Oberflächentemperatur einer dicken Goldprobe (*bulk*), die durchgezogenen Linien die Oberflächentemperaturen eines dünnen ( $d = 20\text{ nm}$ ) Goldfilms an.

Die in Abb.(1.6) dargestellten Kurven zeigen qualitativ das gleiche Verhalten wie die in Abb.(1.4)<sub>10</sub> gezeigten Verläufe der Reflektivitätsänderung  $\Delta R/R$ . Wie im Zusammenhang



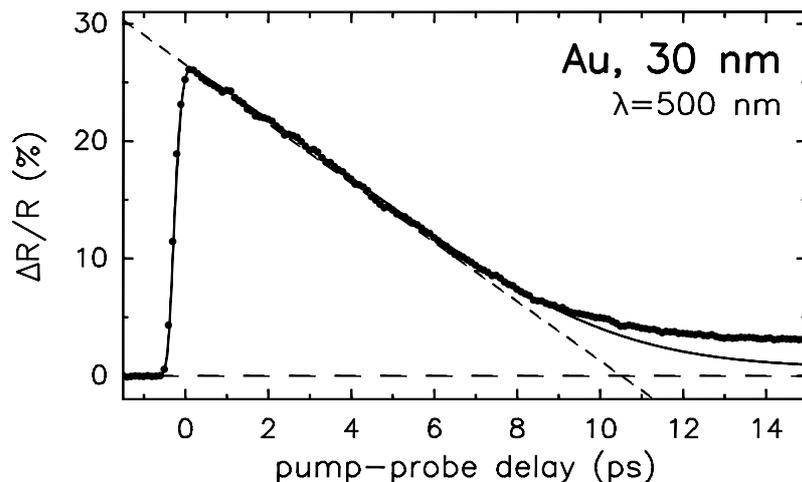
**Abbildung 1.6.:** Elektron- und Phonontemperaturdynamik nach optischer Anregung an einer *bulk*-Goldprobe und einem 20 nm dicken Goldfilm, berechnet mit dem Zwei-Temperatur-Modell. Dabei wurden folgende Parameter verwendet: Reflektivität  $R = 0.408$ ,  $\alpha^{-1} = 15.3 \text{ nm}$ ,  $g = 2 \cdot 10^{16} \text{ Wm}^{-3} \text{ K}^{-1}$ ,  $K_{e,0} = 318 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $A_e = 68 \text{ Jm}^{-3} \text{ K}^{-2}$ . Um die *bulk*-Probe auf die gleiche Maximaltemperatur zu erhitzen wie den 20 nm-Film, wurden Fluenzen von  $1.9 \text{ mJ cm}^{-2}$  bzw.  $0.49 \text{ mJ cm}^{-2}$  verwendet.

mit dieser Abbildung diskutiert wurde, ist auch hier nach Anregung das lineare Abfallen der Temperatur an der dünnen Probe und der nahezu exponentielle Abfall am *bulk* zu erkennen. Der Grund liegt in der unterschiedlichen transienten Verteilung der absorbierten Energie. Im dünnen Film gibt es keine Diffusion im Elektronengas, da die Filmdicke  $d = 20 \text{ nm}$  deutlich kleiner als die ballistische Reichweite von  $\lambda_b \approx 100 \text{ nm}$  ist und damit der ballistische Transport heißer Elektronen schon zu einer homogenen Energieverteilung geführt hat. Es tritt also kein eine Diffusion treibender Temperaturgradient auf. Das Abkühlen des Elektronengases erfolgt ausschließlich über die Kopplung an das Gitter.

Die Gl.(1.15) kann durch einfache Integration gelöst werden, wenn der Diffusionsterm wegfällt, die Gittertemperatur  $T_l$  gegenüber der Elektronentemperatur  $T_e$  zu vernachlässigen ist. Es ergibt sich

$$T_e(t) = T_{e,\max} - \frac{g}{A_e} \cdot \left(1 - \frac{T_{\text{Raum}}}{T_{e,\max}}\right) \cdot t \quad . \quad (1.20)$$

Dieses Verhalten ist in dem repräsentativen Beispiel des 30 nm-Gold-Films in Abb.(1.7)<sub>18</sub> gezeigt. Die gestrichelte Linie folgt der Gl.(1.20), die durchgezogene Linie ist ein Fit mit dem vollständigen *TTM* und zeigt eine gute Übereinstimmung.



**Abbildung 1.7.:** Transiente Reflektivitätsänderung eines  $\lambda = 500\text{nm}$ -probe-Pulses an einem 30 nm Gold Film. Die durchgezogene Linie ist ein Fit mit dem TTM, die gestrichelte Linie ein Fit entsprechend der Gl.(1.20)<sub>17</sub> bis 7 ps.

Ein linearer Abfall in der Reflektivitätsänderung kann also eindeutig dem Fehlen der Diffusion heißer Elektronen zugeordnet werden. Außerdem kann aus der Steigung der Geraden auf die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante  $g$  geschlossen werden. Mit dem Literaturwerte für  $A_e$  von Gold ergibt sich für die Filmdicken  $d = 10\text{ nm}$  bis  $d = 100\text{ nm}$  der filmdickenunabhängige Wert von  $g = 2.2(3) \cdot 10^{16} \text{ Wm}^{-3}\text{K}$  [34, 36] in Übereinstimmung mit der Literatur [1–4, 6, 18, 21, 28, 33, 58, 59]. Dies ist um so erstaunlicher, da damit kein Einfluss von Wachstumsabhängigkeiten der bei polykristallinen Filmen auf Quarz zu erwartenden Säulenstruktur zu beobachten ist.

Eine von Melikyan *et al.* in [60] beschriebene Abhängigkeit des Phononenspektrums von der Probenausdehnung kann hier ebenfalls nicht beobachtet werden. Die Autoren diskutieren eine Reduzierung der Elektron-Phonon Streuwahrscheinlichkeit mit abnehmender Filmdicke aufgrund eines eintretenden *Confinements* der Phononenzustände. Nach [61] ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron durch die Emission bzw. Absorption eines Phonons von dem Zustand  $|k\rangle$  in den Zustand  $|k'\rangle$  übergeht, proportional zur Energie des Phonons mit dem Impuls  $q$ :

$$W_{kk'} \sim \omega_q \quad . \quad (1.21)$$

Das bedeutet, dass bei der Elektron-Phonon-Kopplung bevorzugt kurzwellige Phononen mit großen Impulsen angeregt werden, deren Wellenlängen in der Größenordnung des Gitterabstandes liegen. Hier ist – wie die Experimente bestätigen – kein *Confinement* zu erwarten für die verwendeten Metallfilme mit Dicken  $d > 10\text{ nm}$ , insbesondere wenn man berücksichtigt, dass die Impulse quadratisch in den Energieübertrag durch die Elektron-Phonon-Kopplung eingehen da mit  $g \cdot (T_e - T_l)$  nur eine Rate beschrieben wird.

Im Weiteren ist in der Abb.(1.6)<sub>17</sub> zu erkennen, dass eine Pulsintensität, die zu einer maximalen Elektronentemperatur von  $T_{e,\text{max}} = 2300\text{ K}$  führt, die Oberflächen-Gittertemperatur

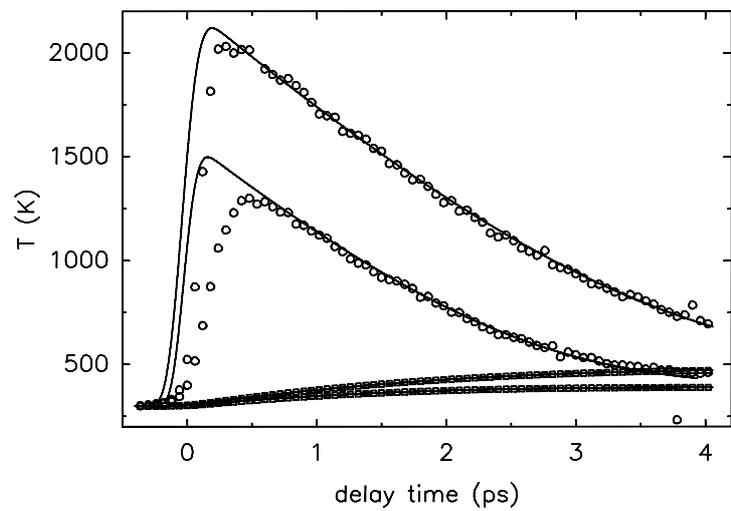
der *bulk*-Probe nur um  $\Delta T_l = 30$  K erhöht, während die Temperatur des dünnen Films um  $\Delta T_l = 100$  K steigt.

### 1.3.2. Korrekturterm zur Berücksichtigung der ballistischen Elektronen

Die Lösung der Boltzmann-Gleichung wäre im Prinzip ein direkteres Vorgehen und eine der Physik nähere mathematische Beschreibung der Stoß- und Diffusionsprozesse [1, 4]. Monte-Carlo-Simulationen [62] und die sehr guten Übereinstimmungen mit den Experimenten in dieser Arbeit und [33–36] bestätigen jedoch, dass das *TTM* eine sehr gute Näherung ist.

**Abbildung 1.8.:**

Berechnete transiente Temperaturen von Elektronengas und Gitter an der Oberfläche einer Goldprobe im Vergleich von Zwei-Temperatur-Modell (Linien) und Monte-Carlo-Simulation (Punkte) von van Hall [62]. Gezeigt sind Elektronen- und Gittertemperaturen für zwei verschiedene Anregungsdichten. Bei hohen Fluenzen stimmen die Rechnungen bereits ab ca. 300 fs überein.

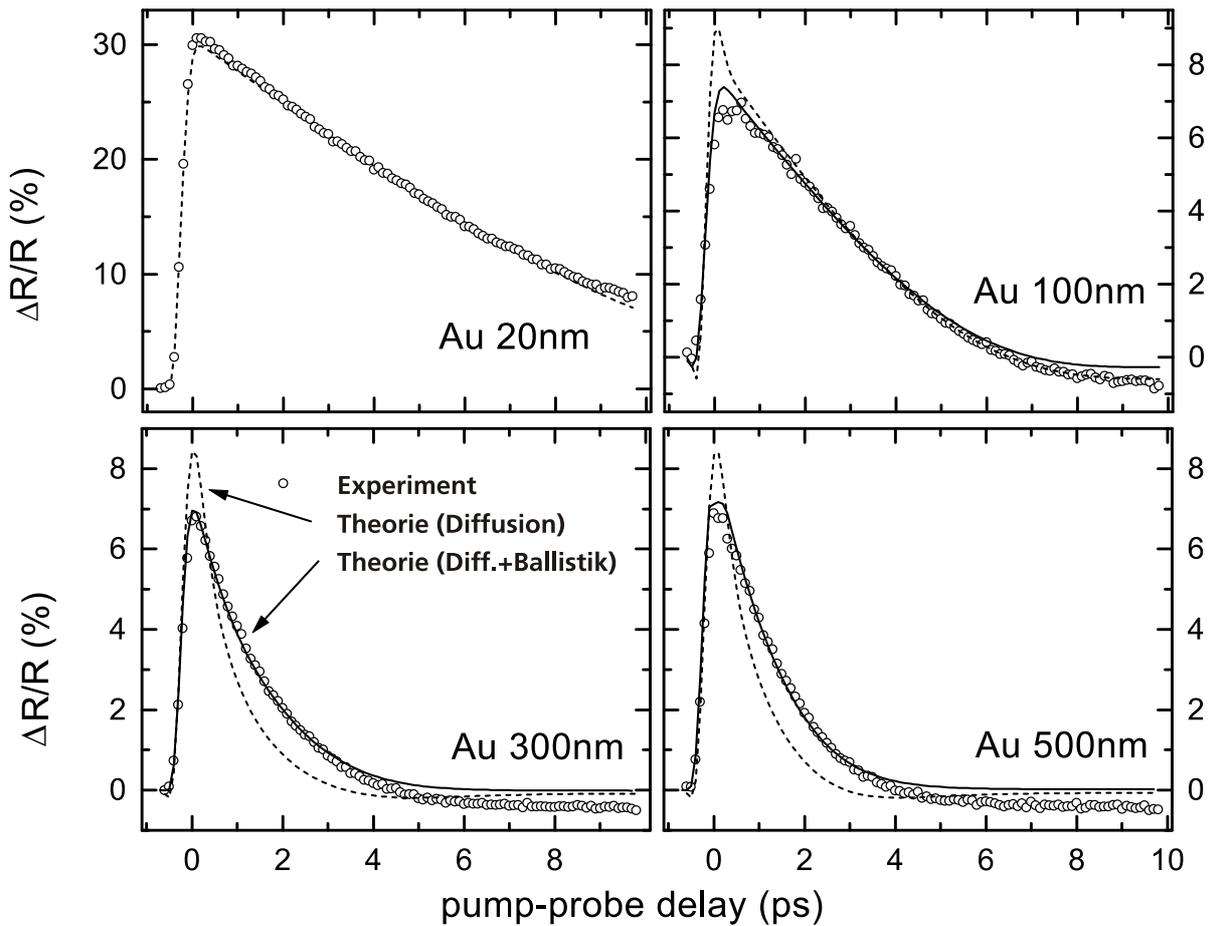


Es kann allerdings nur Aussagen machen über Zeiten, die größer sind als die Elektronen-Thermalisierungszeit  $\tau_{th}$ . Um den ballistischen Transport, der nicht mit im Modell enthalten ist, adäquat zu berücksichtigen, wird eine Korrektur im Quellterm Gl.(1.17)<sub>16</sub> vorgenommen. Da die durch den Laserpuls deponierte Energie weiter in das Material vorgedrungen ist als durch die optischen Eindringtiefe  $\lambda_s$  beschrieben wird, nämlich über den Bereich der ballistischen Reichweite  $\lambda_b$  verteilt ist, wird dieser Wert in Gl.(1.17)<sub>16</sub> addiert:  $\lambda_s \rightarrow \lambda_s + \lambda_b$ . Der Quellterm lautet nun

$$S(z, t) = \frac{A \cdot I(z, t) \cdot e^{-z/(\lambda_s + \lambda_b)}}{(\lambda_s + \lambda_b) \cdot \left(1 - e^{-d/(\lambda_s + \lambda_b)}\right)} \quad (1.22)$$

Die Wirkung dieser einfachen Korrektur zeigt die Abb.(1.9)<sub>20</sub>, in der die transienten Reflektivitäten von vier Gold Filmen mit den berechneten Werten verglichen werden. Die theoretischen Kurven sind das Ergebnis der Berechnung zum *TTM* mit (durchgezogen) und ohne (gestrichelt) Berücksichtigung der ballistischen Korrektur im Quellterm.

Dazu wurden die vom Programm berechneten Temperaturen mit Hilfe der dielektrischen Funktion  $\varepsilon(T_e, T_l)$  in Reflektivitäten umgerechnet und diese an die experimentellen Daten gefittet. Die freien Fitparameter waren hierin die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante  $g$  und die ballistische Reichweite  $\lambda_b$ , die in Gl.(1.22) zur optischen Eindringtiefe  $\lambda_s = \alpha^{-1}$



**Abbildung 1.9.:** Vergleich der experimentellen Werte der transienten Reflektivitätsänderungen an Gold mit Berechnungen durch das *TTM*. Illustriert ist der Erfolg der Berücksichtigung der ballistischen Eindringtiefe der Elektronen im Quellterm des *TTM*: die gestrichelten Linien sind Fits ohne diesen Beitrag, die durchgezogenen Linien mit Berücksichtigung von 105 nm Diffusionslänge der ballistischen Elektronen,  $\lambda_s \rightarrow \lambda_s + \lambda_b$ , vergleiche Gl.(1.17)<sub>16</sub> und Gl.(1.22)<sub>19</sub>.

addiert wurde. Zu erkennen in dem Vergleich ist die Übereinstimmung für den 20 nm-Film und dass die herkömmlich berechneten Reflektivitäten bei allen dickeren Filmen zu Zeiten  $t < 1$  ps größer als die gemessenen Werte sind. Außerdem fallen die gemessenen Reflektivitäten zu größeren Zeit am 300 nm- und 500 nm-Film langsamer als die theoretischen Kurven ab. Die zeigt, dass die Theorie ohne die Korrektur für den ballistischen Transport die Eindringtiefe der Energie deutlich unterschätzt. Das Modell beschreibt die experimentellen Daten sehr gut für einen Wert von  $\lambda_b = 105$  nm in der Korrektur Gl.(1.22)<sub>19</sub>. Dies stimmt mit den Überlegungen zu Abb.(1.4)<sub>10</sub> überein.

In den letzten Absätzen wurde beschrieben, wie die initiale Energieverteilung im Probenmaterial möglichst adäquat beschrieben werden kann. Für eine Kontrolle der Numerik liegt es nahe, die totale, im Film vorhandene Energie mit der deponierten Energie zu vergleichen. Die absorbierte Fluenz ist

$$F_{\text{abs}} = I_{\text{max}} \cdot \sqrt{\pi} \cdot \tau \cdot A \quad (1.23)$$

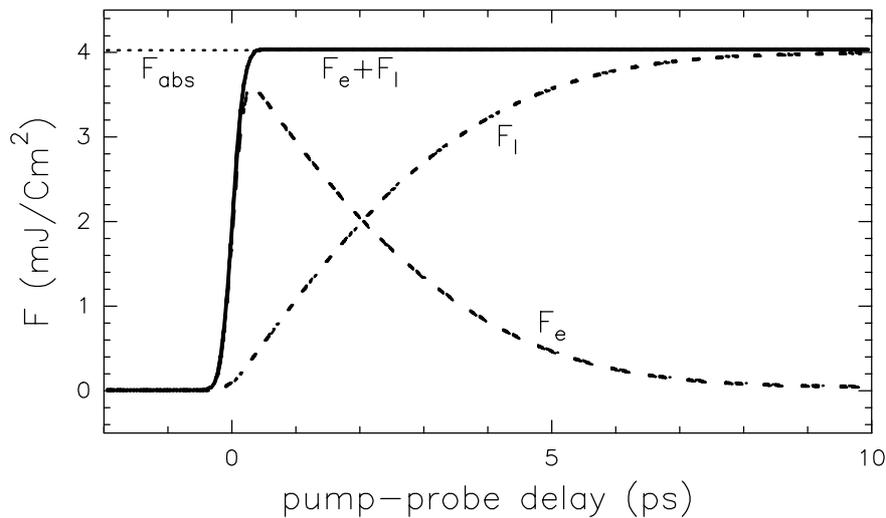
mit dem Intensitätsmaximum  $I_{\max}$ , der Laserpulslänge  $\tau$  und der Absorption  $A$ . Die Energien in den beiden Systemen berechnen sich durch

$$F_e = \frac{A_e}{2} \cdot \int_0^d (T_e^2(z) - 293^2 \text{ K}^2) dz \quad (1.24)$$

$$F_l = C_l \cdot \int_0^d (T_l(z) - 293 \text{ K}) dz \quad (1.25)$$

Die Abb.(1.10) zeigt, dass die Summe  $F_e + F_l$  mit der absorbierten Fluenz  $F_{\text{abs}}$  übereinstimmt und bestätigt damit, dass die Energieerhaltung gewährleistet ist.

Während zwar – wie im vorangegangenen Kapitel besprochen wurde – die Gitterleitfähigkeit  $K_l$  und damit der Gitterdiffusionsterm in Gl.(1.14)<sub>15</sub> vernachlässigt wurde, wird doch ein Energietransport im Rahmen des *TTM* beschrieben, der nach Thermalisierung von Elektronen und Phononen stattfindet. Diese beruht auf der Tatsache, dass der Energietransport zwischen Elektronen und Gitter keineswegs unidirektional ist, wie man vermuten könnte. Da



**Abbildung 1.10.:** Mit dem *TTM* berechnete Fluenzen in Elektronen- (gestrichelt) und Phononensystem (Strich-Punkt), sowie die Summe aus beiden, die der absorbierten Fluenz von  $4.03 \text{ mJ cm}^{-2}$  entspricht.

der Kopplungsterm  $g \cdot (T_e - T_l)$  abhängig von der Temperaturdifferenz ist, findet kurz nach der Anregung an der Oberfläche der Probe ein besonders starker Energiefluss in Richtung Gitter statt. Diese Energie ist aufgrund der geringen Diffusion dort lokal relativ stark gebunden. Währenddessen wird die Energie im Elektronenbad durch die elektronische Diffusion weiter in den *bulk* transportiert, so dass es lokal (in Oberflächennähe) zu einem negativen Temperaturgradienten zwischen Elektronen- und Phononenbad führen kann.

Auf diese Weise diffundiert die ursprünglich im Gitter “gespeicherte” Energie langsam (wegen des geringen Temperaturunterschieds) wieder ins Elektronengas und diffundiert dort in den *bulk*. Dies kann als Abkühlung der Gitter-Oberflächentemperatur  $T_l(z=0)$  beobachtet werden. Dieser Prozess ist deutlich in der Abb.(1.15)<sub>29</sub> zu erkennen – im oberen Teil an  $T_l(z=0) > T_e(z=0)$  für  $t > 10 \text{ ps}$  und im unteren an dem Vorzeichenwechsel des Kopp-

lungsterms  $g \cdot (T_e - T_l)$  bei der gleichen Zeit. In Abb.(1.14)<sub>28</sub> zeigt sich dieser Effekt in den unterschiedlichen Temperaturgradienten in Elektronengas und Gitter.

### 1.3.3. Abgeleitete Größen: Diffusionslänge und Thermalisierungszeit

Nach der Abschätzung über die Anregungsdichte in Kap.(1.2)<sub>6</sub>, der Besprechung des ballistischen Transports in Kap.(1.2.2)<sub>9</sub> und der elektronischen Diffusion in Kap.(1.2.3)<sub>13</sub> ist offensichtlich, dass sich die Energieverteilung im Material deutlich nach Art der Anregung unterscheidet. Auf S.14 wurde darauf hingewiesen, dass sich die Dynamik entsprechend der genannten Prozesse deutlich verändert, wenn die Anregung des Materials statt mit Laserpulsen im Femtosekunden- mit Pulsen im Nanosekundenbereich gemacht wird. Dies hat weitreichende praktische Konsequenzen z.B. für die Materialbearbeitung und Mikrostrukturierung, siehe Abb.(5.1)<sub>87</sub>.

In diesem Kapitel werden die Zeitabhängigkeiten der Eindringtiefen genauer untersucht und Diffusionslängen abgeleitet, die mit den experimentellen Ergebnissen verglichen werden können. Dabei wird besonderen Wert auf die die Ablationsexperimente betreffenden Größen gelegt, die in Kap.(5)<sub>87</sub> wieder verwendet werden.

Die Anregung durch Nanosekunden-Pulse (ns) führt zu einer Temperaturdynamik, in der Elektronen und Phononen im lokalen Gleichgewicht bleiben. Die Entwicklung des Temperaturgefälles in der Probe kann allein durch Lösen der Wärmediffusionsgleichung, Gl.(1.8)<sub>13</sub>, berechnet werden, die sich aus den Differentialgleichungen des TTM, Gl.(1.13)<sub>15</sub> und Gl.(1.14)<sub>15</sub>, ergibt für  $T_e = T_l$ . Der Energietransport nach einer solchen Anregung ist in der Literatur ausgiebig diskutiert [63–65]. Unter der Annahme eines zeitlichen  $\delta$ -Pulses, der die Fluenz  $F_{\text{abs}}$  in der obersten Probenlage ( $z=0$ ) deponiert, ist die Lösung der Gl.(1.8)<sub>13</sub> für die Temperaturerhöhung  $\Delta T = T - T_{\text{Raum}}$  zu Zeiten  $t > 0$ :

$$\Delta T_{\delta}(z, t) = \frac{F_{\text{abs}}}{C\sqrt{\pi \cdot \kappa \cdot t}} \cdot \exp\left(-\frac{z^2}{4 \cdot \kappa \cdot t}\right) \quad , \quad (1.26)$$

mit der Diffusivität  $\kappa = K/C$ . Ein  $\delta$ -Puls führt also immer zu einem Gauß-förmigen Temperaturprofil im Film. Die Temperaturerhöhung nimmt schnell ab und wird über den Film verteilt mit der thermischen Diffusionslänge

$$L_{\text{th},\delta} = \sqrt{\pi \cdot \kappa \cdot t} \quad , \quad (1.27)$$

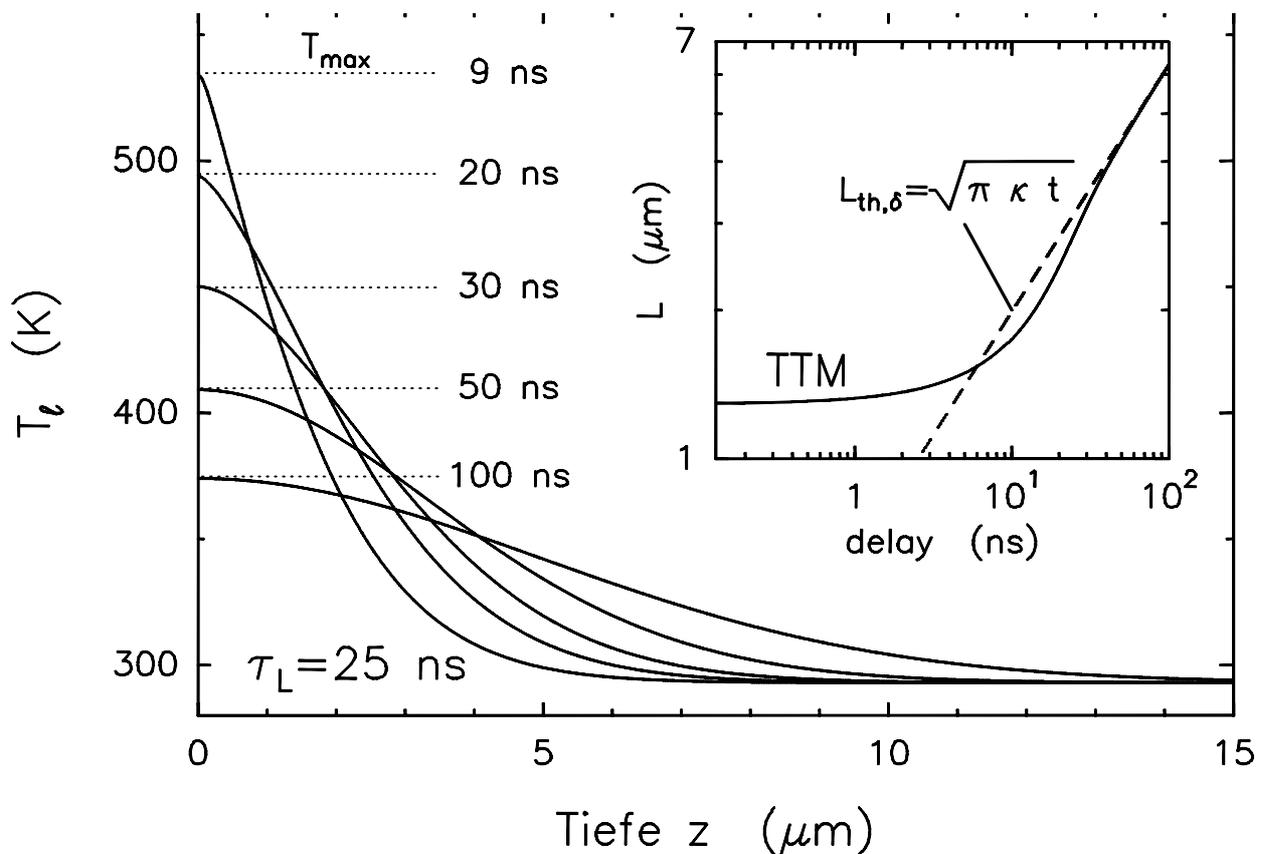
wobei die Diffusionslänge wie in Abb.(5.3)<sub>92</sub> definiert ist. Wird statt des  $\delta$ - ein Gauß-Puls angenommen, so erhält man die Lösung von Gl.(1.8)<sub>13</sub> durch Faltung [65–67] von Gl.(1.26) mit dem anregenden Gauß-Profil:

$$\Delta T(z, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \Delta T_{\delta}(z, t') \cdot f(t - t') dt' \quad . \quad (1.28)$$

Aus der numerischen Lösung der Gl.(1.28) kann

$$L_{\text{th},T_{\text{max}}} := L_{\text{th}}(t_{\text{max}}) = \sqrt{\kappa \cdot \tau} \quad (1.29)$$

extrahiert werden, mit der Zeit  $t_{\max}$ , zu der das Gitter sein Temperaturmaximum erreicht. Während bei einer  $\delta$ -Anregung die Maximaltemperatur an der Oberfläche zum Zeitpunkt  $t = 0$  der Anregung erreicht werden würde, ist dies bei der Gauß-förmigen Anregung erst etwas später der Fall, wie aus der Faltung ersichtlich ist. Dieser Zeitpunkt  $t_{\max}$  ist insofern ausgezeichnet, als dass bei  $t = t_{\max}$  das Material zerstört werden würde, wenn die maximale Gittertemperatur in den Bereich der Schmelztemperatur kommt. Die Zeitdauer  $\tau$  ist die Halbwertsbreite (FWHM) des anregenden Gauß-Pulses [36,67]. Das Resultat Gl.(1.29) deckt sich mit den Angaben in der Literatur [63,66,68–70]. Aus der Faltung folgt direkt, dass die Lösung für einen Laserpuls bei Zeiten, die groß im Verhältnis zur Pulslänge  $\tau$  sind, gegen die Lösung des  $\delta$ -Pulses Gl.(1.27) konvergieren muss.



**Abbildung 1.11.:** Gittertemperaturprofile in Gold (*bulk*-Probe) zu verschiedenen Zeiten nach Anregung mit einem  $\tau = 25$  ns-Laserpuls der Fluenz  $130 \text{ mJ cm}^{-2}$ . Im *Inset* ist entsprechend die Zeitentwicklung der thermischen Diffusionslänge gezeigt – berechnet zum einen mit dem vollständigen *TTM* (durchgezogene Linie) für einen Gauß-Puls und zum anderen für die Anregung mit einem  $\delta$ -Puls entsprechend der Gl.(1.26). Vergleiche mit der Anregung für  $\tau = 200$  fs-Pulse in Abb.(1.12)<sub>25</sub>.

In Abb.(1.11) sind mit dem *TTM* berechnete Temperaturprofile in einer Au-Probe gezeigt, die mit einem 25 ns-Puls der Fluenz  $F = 130 \text{ mJ/cm}^2$  angeregt wurde. Zu erkennen ist, dass sich die Energie über eine große Tiefe in das Material verteilt und die dabei erreichten maximalen Oberflächentemperaturen in einem moderaten Bereich bleiben. Wird die Fluenz bis zur Ablationsschwelle erhöht, so gibt diese Abbildung eine Vorstellung von der Größe des Zerstörungsbereichs bei der Materialbearbeitung mit ns-Pulsen.

Im *Inset* wird die Eindringtiefe der Energie, wie sie aus den Kurven in der Abbildung folgt, mit der Eindringtiefe eines  $\delta$ -Pulses  $L_{\text{th},\delta}$  aus Gl.(1.27)<sub>22</sub> verglichen. Wie erwartet, gehen die beiden Lösungen für  $t \geq 2 \cdot \tau_L$  ineinander über und die Eindringtiefe ist durch  $L_{\text{th}} = \sqrt{\pi \cdot \kappa \cdot t}$  gegeben.

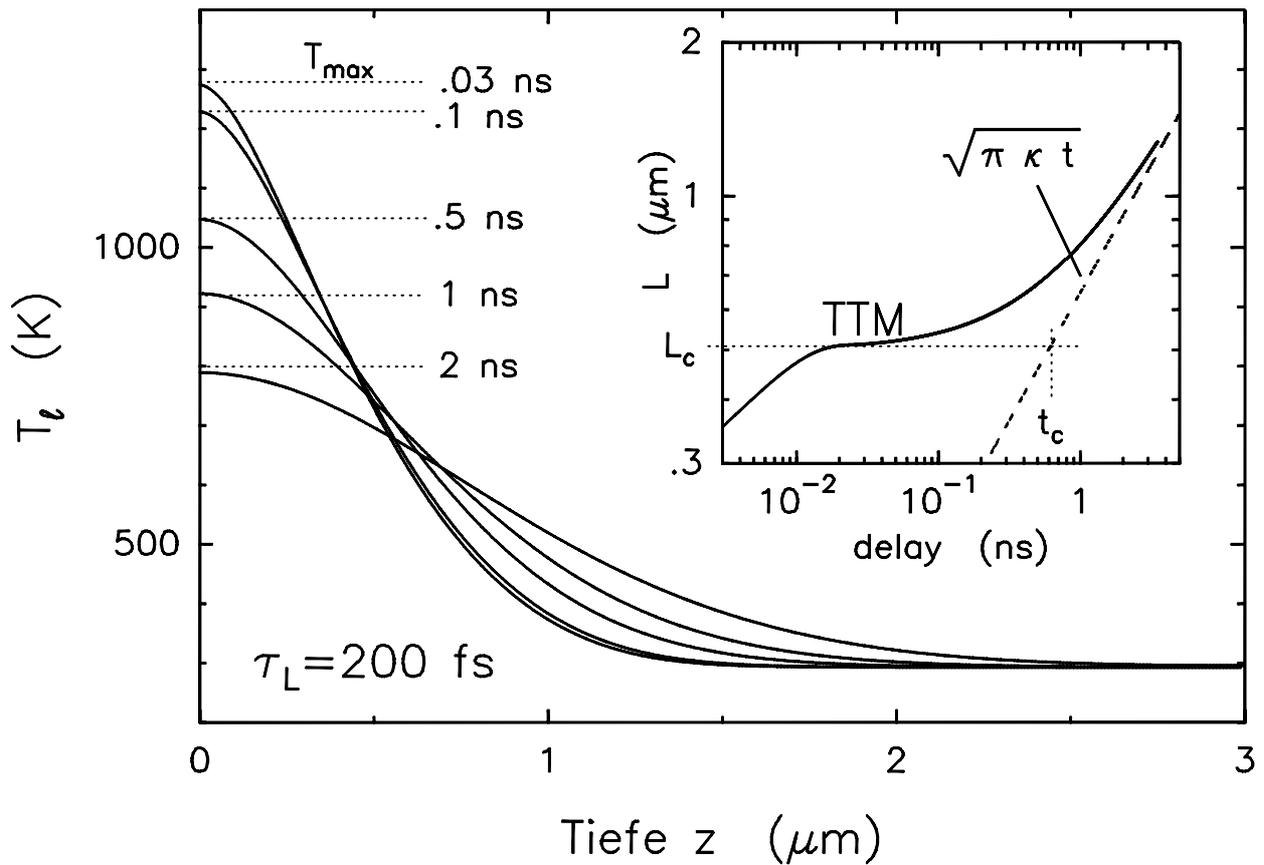
Für Materialien mit Filmdicken  $d > L_{\text{th},T_{\text{max}}}$  trägt also nur ein Bruchteil der deponierten Energie zum Schmelzen des Materials bei. Die gängige Berechnung der zur Bearbeitung notwendigen Energiedichte durch  $F_{\text{abs}}/\lambda_s$  mit der optischen Eindringtiefe  $\lambda_s = \alpha^{-1}$  ignoriert alle Diffusionsprozesse und führt bei ns-Pulsen zur starken Unterschätzung der Schwellfluenz. Der zur Ablation führende Phasenübergang wird erreicht, wenn  $F_{\text{abs}}/L_{\text{th},T_{\text{max}}}$  den kritischen Energiewert überschreitet. Bei Filmdicken  $d < L_{\text{th},T_{\text{max}}}$  wird die Diffusion durch die Filmrückseite behindert und die Energiedichte im Film steigt bei konstanter Fluenz linear mit Reduzierung der Filmdicke  $d$ . Entsprechend sinkt die Ablationsschwelle mit  $d$  wie in [63, 68, 71, 72] gezeigt wurde, siehe auch Abb.(5.3)<sub>92</sub>.

Für Anregungen mit Femtosekunden-Pulsen (fs) ergeben sich im Material ganz andere Verhältnisse. Die Rechnungen mit dem *TTM*, die für die ns-Pulse gemacht wurden, sind für  $\tau = 200$  fs-Pulse wiederholt worden und in Abb.(1.12) gezeigt. Die Eindringtiefen in das Material sind wesentlich geringer, und die Oberflächentemperaturen erreichen bei dieser Fluenz im Gegensatz zur ns-Pulsanregung fast die Schmelztemperatur. Entsprechend kleiner ist der Zerstörungsbereich, wenn fs-Pulsen benutzt werden, was sich positiv auf die Präzision bei Materialbearbeitungen auswirkt.

Wie in Abb.(1.11)<sub>23</sub> wird auch im *Inset* von Abb.(1.12) wieder die mit dem *TTM* numerisch berechnete Eindringtiefe mit der Eindringtiefe eines  $\delta$ -Pulses aus Gl.(1.27)<sub>22</sub> verglichen. Auffällig ist – neben der abermaligen Konvergenz – das Plateau, das sich für eine kritische Tiefe  $L_c$  einstellt und auf die Diffusionslänge der heißen Elektronen zurückzuführen ist. Diese Länge  $L_c$  wird im folgenden – nach einem kurzen Vergleich der Wirkung von unterschiedlichen Kopplungsstärken in Gold und Nickel – genauer besprochen. Im Weiteren kann eine kritische Pulsdauer  $\tau_c$  definiert werden, die das durch  $L_c$  bestimmte fs-Regime von dem der ns-Ablation, das durch  $L_{\text{th},T_{\text{max}}}$  bestimmt wird, trennt und damit auch technologisch interessant ist.

In Abb.(1.13)<sub>26</sub> sind die Gitter- und Elektronengastemperaturen für Nickel und Gold an der Vor- und Rückseite einer 100 nm dicken Probe gezeigt. Für die Berechnung wurden  $\tau = 200$  fs/ $\lambda = 400$  nm-Pulse mit einer Fluenz von 23 mJ/cm<sup>2</sup> verwendet, was zu einer Temperaturerhöhung des Gitters bis zur Schmelztemperatur führt. Dies geschieht im Nickel-Film ungefähr zehn mal schneller als im Gold-Film, was auf die um einen Faktor 17 stärkere Elektron-Phonon-Kopplung  $g$  im Nickel zurückzuführen ist, siehe Tab.(3.2)<sub>66</sub>. Zu diesem Zeitpunkt hat sich die Temperatur an der Rückseite des Films (gestrichelte Linien) im Vergleich zur Vorderseite nur unwesentlich erhöht. Die Kopplung im Nickel ist als Konkurrenzprozess zur Diffusion sehr stark. Anders sieht das in dem Edelmetall Gold mit einer schwachen Kopplung von Elektronengas und Gitter aus. In der Abbildung ist kaum ein Unterschied zwischen der Temperatur an der Oberfläche und an der Rückseite des Films zu sehen. Der Diffusionsprozess läuft hier fast ungehindert, wodurch das Gitter an der Oberfläche wesentlich länger braucht, um die Schmelztemperatur zu erreichen.

Wie in Abb.(5.27)<sub>121</sub> (oben) im Zusammenhang mit den Ablationsmessungen zu erkennen ist, schneiden sich die filmdickenabhängigen Ablationsschwellen dieser beiden

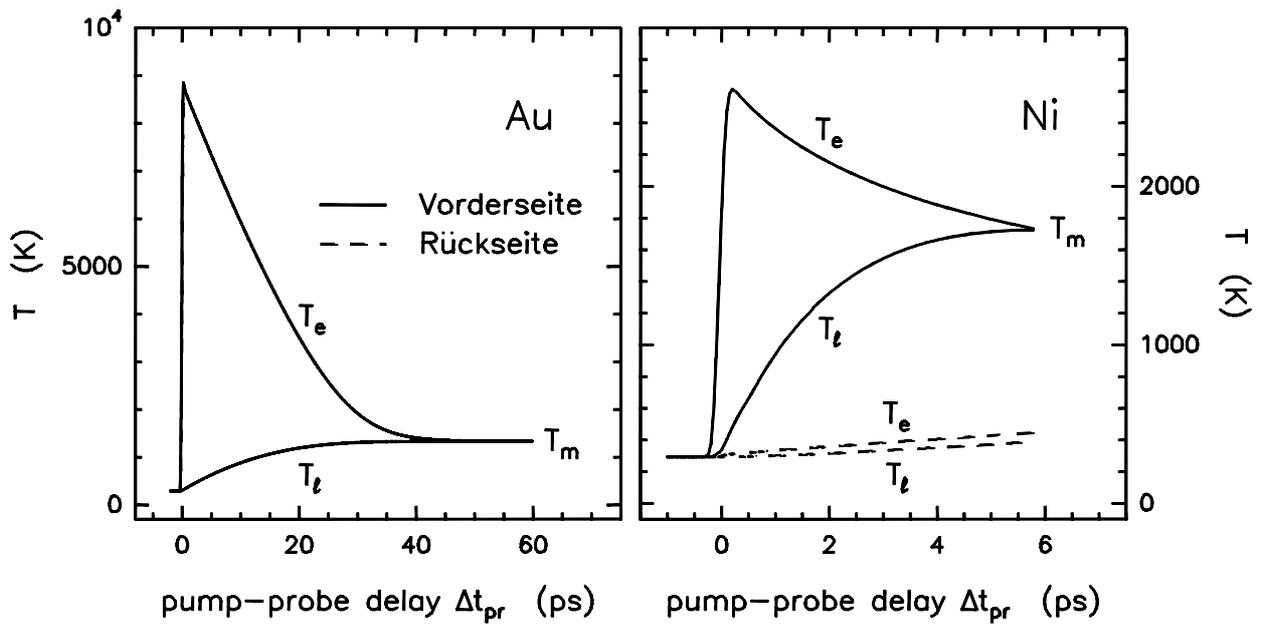


**Abbildung 1.12.:** Gittertemperaturprofile in Gold (*bulk*-Probe) zu verschiedenen Zeiten nach Anregung mit einem  $\tau = 200$  fs-Laserpuls der Fluenz  $130 \text{ mJ cm}^{-2}$ . Wie in Abb.(1.11)<sub>23</sub> für  $\tau = 25$  ns-Pulse wird auch hier die Eindringtiefe der Energie mit dem TTM für einen Gauß-Puls und mit Gl.(1.26)<sub>22</sub> für einen  $\delta$ -Puls im *Inset* gezeigt. Die Reichweite der Elektronendiffusion ist  $L_c$ , siehe Gl.(1.35)<sub>27</sub>; die kritische Pulslänge, die fs- von ns-Regime trennt, ist  $\tau_c = \sqrt{\pi/2} \cdot t_c$  nach Gl.(1.37)<sub>27</sub>.

Metalle bei 100 nm, weshalb bei beiden Filmen die Fluenz von  $23 \text{ mJ/cm}^2$  zum Erreichen der Schmelztemperatur im Gittertemperaturmaximum führt.

Aus Abb.(1.13)<sub>26</sub> wird deutlich, wie die Kopplungskonstante  $g$  die Diffusionslänge und die Thermalisierungszeit von Elektronen und Gitter beeinflusst. Eine Abschätzung dieser beiden Größen wird im folgenden gegeben [32], die Corkum *et al.* [5] folgt, Verbesserungen durch [36] enthält und konsistent ist mit der Diskussion im Zusammenhang mit Abb.(1.1)<sub>7</sub>. Die Abschätzung beruht auf der Annahme, dass die Diffusion der heißen Elektronen ungehindert durch die Elektron-Phonon-Wechselwirkung bis zu einer Zeit  $\tau_R$  und bis in die Tiefe  $L_c$  stattfindet:  $L_c(\tau_R) = L(\tau_{ep})$ . Danach bestimmt die normale thermische Diffusion den Energietransport.

In diesem Regime  $t < \tau_R$  lässt sich der Transport nur durch die Diffusionsgleichung der



**Abbildung 1.13.:** Zeitabhängigkeiten der Elektron-  $T_e$  und Gittertemperatur  $T_l$  an der Oberfläche (durchgezogene Linie) und Rückseite (gestrichelte Linie) eines 100 nm dicken Gold- und Nickelfilms, berechnet mit dem TTM. Die Anregung erfolgte durch einen 400 nm/200 fs-Puls mit einer Fluenz von  $23 \text{ mJ cm}^{-2}$ , die zum Erreichen der Schmelztemperatur im Gittertemperaturmaximum führt, vergleiche Abb.(5.27)<sub>121</sub>. Im Gold lassen sich mit dessen schwacher Kopplung die Temperaturen an Vorder- und Rückseite dieses Films kaum unterscheiden (die gestrichelten Linien liegen unter den durchgezogenen), während sich die Ni-Film-Rückseite kaum erwärmt, obwohl die Oberfläche (nach 1/10 der Zeit, die in Gold dafür benötigt wird) die Schmelztemperatur erreicht hat.

Elektronen beschreiben, die sich aus Gl.(1.15)<sub>16</sub> analog zu Gl.(1.8)<sub>13</sub> ergibt zu<sup>5</sup>

$$A_e \cdot \frac{\partial}{\partial t} (T_e^2) = \frac{K_{e,0}}{T_l} \frac{\partial^2}{\partial z^2} (T_e^2) + 2 \cdot S(z, t) \quad . \quad (1.30)$$

Dabei wurde für die Wärmekapazität  $C_e(T_e) = A_e T_e$ , Gl.(1.4)<sub>11</sub>, und die Leitfähigkeit  $K_e = K_{e,0} \cdot T_e/T_l$ , Gl.(1.11)<sub>13</sub>, benutzt. Die Lösung für  $T_e^2$  ist entsprechend analog zu Gl.(1.26)<sub>22</sub>

$$T_e^2(z, t) = \frac{2F_{\text{abs}}}{A_e} \cdot \sqrt{\frac{A_e \cdot T_l}{\pi \cdot K_{e,0}}} \cdot \frac{1}{t} \cdot \exp\left(-\frac{A_e \cdot T_l}{4K_{e,0}} \cdot \frac{z^2}{t}\right) \quad , \quad (1.31)$$

aus der die Diffusionslänge der Elektronen  $L_c$  abgeleitet werden kann zu

$$L_c = \sqrt{\frac{2K_{e,0}}{A_e \cdot T_l}} \cdot \tau_R \quad (1.32)$$

mit der Relaxationszeit  $\tau_R$ , die in [36] durch

$$\tau_R = \frac{A_e \cdot T_e(z=0, t=\tau_R)}{g} \quad (1.33)$$

<sup>5</sup> mit  $(\partial^2/\partial z^2)T_e^2 = 2 \cdot (\partial/\partial z)(T_e(\partial/\partial z)T_e)$

postuliert wurde. Aus Gl.(1.32) und Gl.(1.33) ist offensichtlich, dass  $\tau_R$  und  $L_c$  von der maximal erreichten Elektronentemperatur und damit von der absorbierten Fluenz abhängen. Die für Ablationsexperimente relevante Diffusionslänge  $L_c$  kann durch Gleichsetzen von absorbierte Fluenz und Schwellfluenz ( $T_0 \ll T_m$ ):

$$F_{\text{abs}} \stackrel{!}{=} F_{\text{th}} = C_l \cdot T_m \cdot L_c \quad . \quad (1.34)$$

erreicht werden:

$$L_c = \left( \frac{128}{\pi} \right)^{1/8} \left( \frac{K_{e,0}^2 \cdot C_l}{A_e \cdot T_m \cdot g^2} \right)^{1/4} \quad , \quad (1.35)$$

wobei die entsprechende Relaxationszeit  $\tau_R$  durch

$$\tau_R = \left( \frac{8}{\pi} \right)^{1/4} \left( \frac{A_e \cdot T_m \cdot C_l}{g^2} \right)^{1/2} \quad (1.36)$$

gegeben ist.

In Gl.(1.29)<sub>22</sub> wurde die Ablationsschwellenabhängigkeit  $\sqrt{\kappa \cdot \tau}$  für Pulse mit Längen  $\tau > \tau_c$  eingeführt. Diese kritische Pulslänge  $\tau_c$  lässt sich mit Gl.(1.36) und der Bedingung  $L_c = L_{\text{th}, T_{\text{max}}}$  angeben [5]:

$$\tau_c = \left( \frac{8}{\pi} \right)^{1/4} \left( \frac{C_l^3}{A_e \cdot T_m \cdot g^2} \right)^{1/2} = \frac{C_l \cdot \tau_R}{A_e \cdot T_m} = \frac{C_l \cdot L_c^2}{2 \cdot K_{e,0}} \quad . \quad (1.37)$$

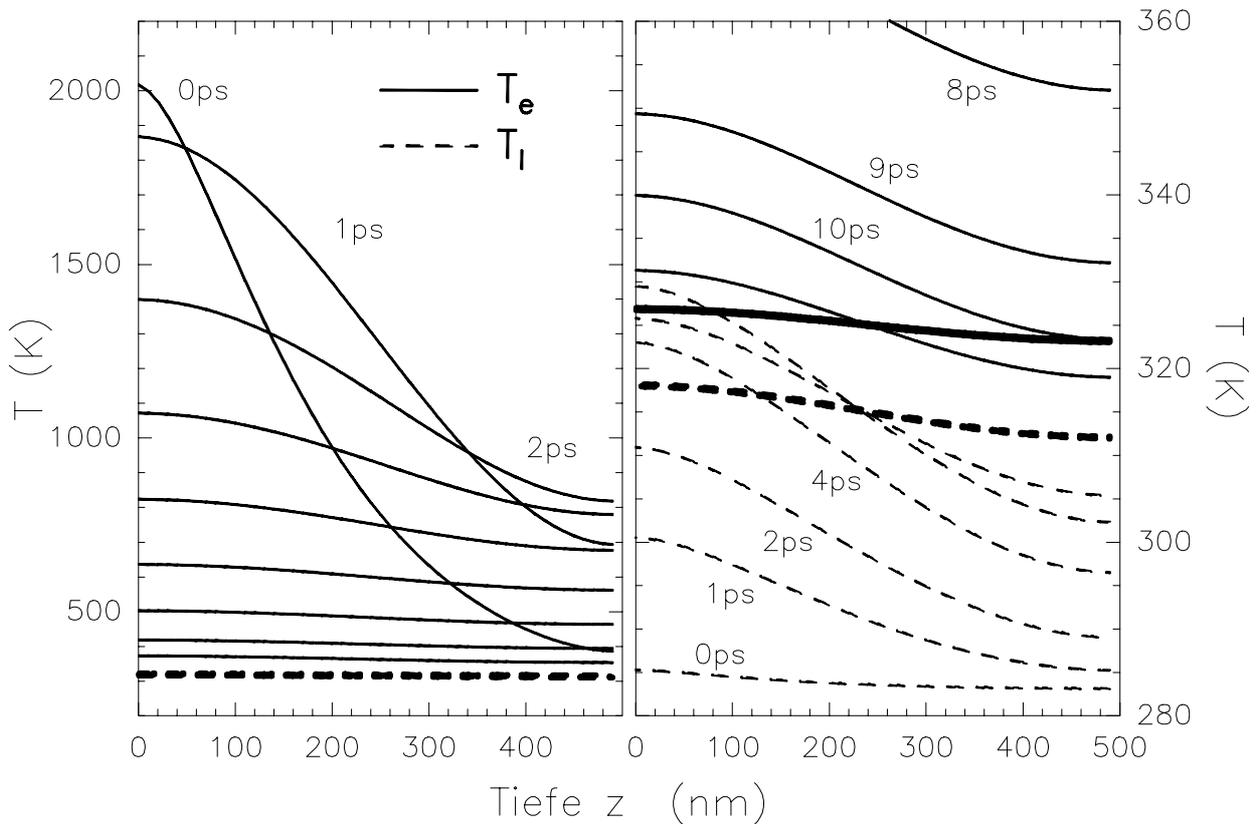
Theoretisch könnte aus der Messung der Ablationsschwellen  $F_{\text{th}}$  mit Gl.(1.34), Gl.(1.35) und den entsprechenden Literaturwerten die Kopplung  $g$  berechnet werden. Dies ist insofern problematisch, als dass die experimentelle Bestimmung der absorbierten Fluenz mit einem großen Fehler behaftet ist. Dies kann durch die filmdickenabhängige Messung der Ablationsschwelle umgangen werden, da  $L_c$  durch den charakteristischen Verlauf dieser Filmdickenabhängigkeit direkt aufgezeigt wird und der Fluenzfehler keine Systematik entsprechend dieser Funktionalität aufweist.

Aus den Messungen mit Filmdicken  $d < L_c$  kann  $C_l$  eindeutig bestimmt werden, da sich die Ablationsschwelle linear mit  $d$  ändert und die Steigung über  $F_{\text{th}} = \Delta Q \cdot d$  nur durch  $\Delta Q$  gegeben und dadurch mit  $C_l$  verbunden ist. Mit diesem  $C_l$ , der Filmdickenvariation für  $d \leq L_c$  sowie  $d \geq L_c$  und dem TTM können aufgrund der unterschiedlichen Abhängigkeiten eindeutige Fits für die Größen  $K_{e,0}$  und  $g$  gemacht werden. Dieses Vorgehen wird in der Auswertung zum experimentellen Teil benutzt, Kap.(5)<sub>87</sub>. In den Messungen zur CETC, die in Kap.(3)<sub>47</sub> vorgestellt werden, wird ebenfalls experimentell gezeigt, dass  $C_l$  fluenzunabhängig ist, siehe Diskussion zur Abb.(3.8)<sub>56</sub>.

### 1.3.4. Auf welcher Zeitskala sind die Experimente einzuordnen?

Da jetzt die Numerik des TTM vorgestellt ist, können deren Ergebnisse für die Erläuterung der der Anregung folgenden Prozesse benutzt werden. In Kap.(1.2.3) wurde auf S.23 die

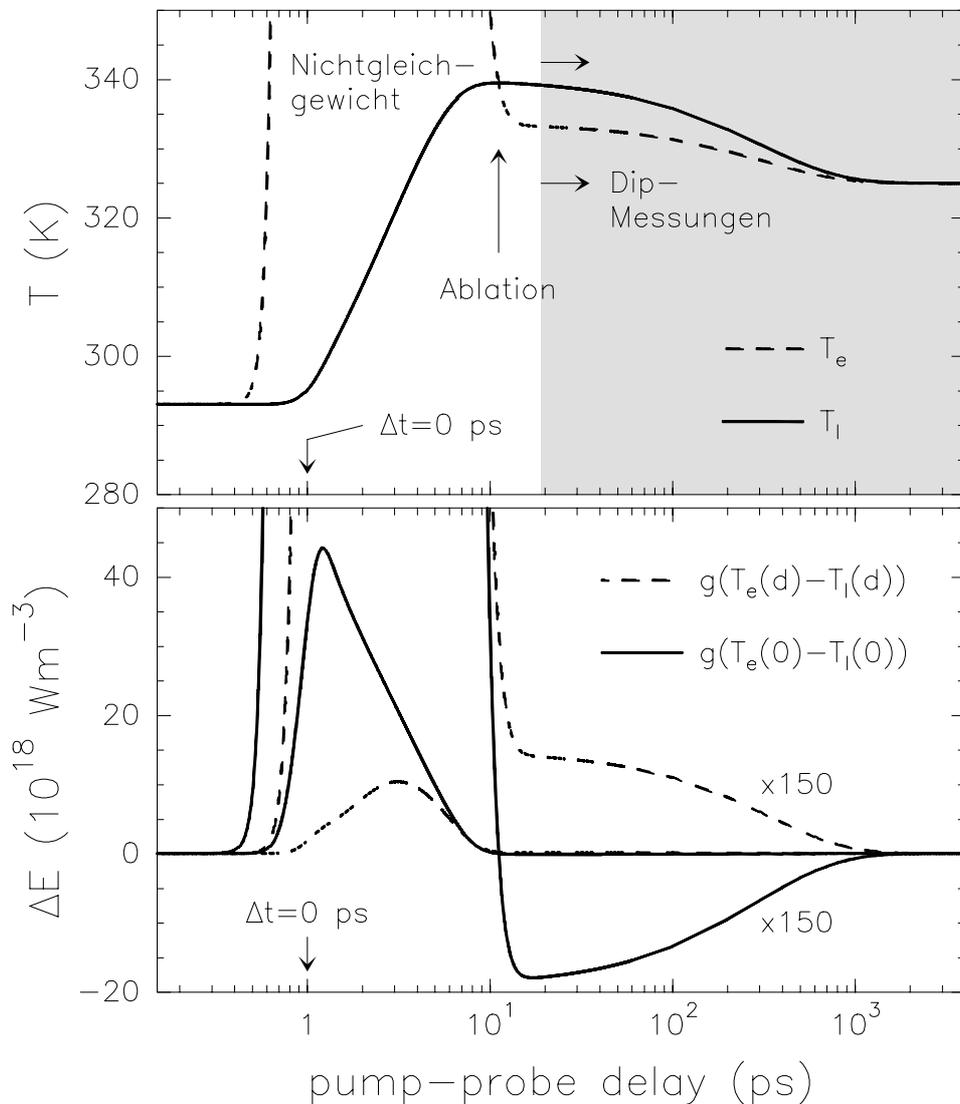
Diffusionslänge der deponierten Energie diskutiert. Dazu sind in Abb.(1.14) transiente und räumlich aufgelöste Temperaturen gezeigt, die mit dem TTM berechnet wurden. Die beiden Teile der Abbildung unterscheiden sich nur durch den Wertebereich der Ordinate. Links ist die Profiländerung im Elektronengas gut zu erkennen. Das räumliche Profil ändert sich von dem nahezu exponentiellen Verlauf zu einer Gauß-Form. Dabei steigt die durchschnittliche Temperatur  $\bar{T}_e$  zu Anfang, nimmt dann aber durch die Kopplung ans Gitter ab, während der Temperaturgradient  $d/dz$  kleiner wird und sich die Energie homogener im Film verteilt. Die durchschnittliche Temperatur im Phononenbad nimmt monoton zu, wenn auch die Oberflächentemperatur  $T_l(z=0)$  nach Erreichen einer Maximaltemperatur wieder abkühlt.



**Abbildung 1.14.:** Zeitentwicklung der Temperaturprofile  $T_e(z)$  (durchgezogene Linien) und  $T_l(z)$  (gestrichelte Linien) in Gold, berechnet mit dem TTM. Rechts ist die Ordinate vergrößert dargestellt, um einen Vergleich der Konvergenzprofile von Elektronen- und Phononensystem zu ermöglichen. Zur besseren Unterscheidung von  $T_e$  und  $T_l$  sind die Gittertemperaturen in der rechten Graphik um  $\Delta T = 10\text{K}$  nach unten verschoben. Die Profile zur Zeit  $t = 500\text{ps}$  sind dicker hervorgehoben, der größere Gradient im Gittertemperaturprofil ist zu erkennen.

Zu erkennen ist in dieser Auftragung, dass  $T_e$  und  $T_l$  gegen den gleichen Temperaturlevel konvergieren und dass zu großen Zeiten – wie am Ende von Kap.(1.3.2)<sub>19</sub> besprochen – der Temperaturgradient im Gitter größer ist. In der Abb.(1.14) ist rechts die Gittertemperatur um  $\Delta T = -10\text{K}$  verschoben, um die separaten Profile besser unterscheiden zu können. Dicker nachgezogen sind die Profile bei  $t = 500\text{ps}$ .

In Abb.(1.15) sind die transienten Oberflächentemperaturen  $T_e(z=0)$  und  $T_l(z=0)$  entsprechend der Rechnung aus Abb.(1.14) aufgetragen. Es sind die Zeit- und Temperaturbereiche markiert, die für die verschiedenen Experimente dieser Arbeit ausschlaggebend



**Abbildung 1.15.: Oben:** Zeitentwicklung der Temperaturen  $T_e$  und  $T_l$  (TMM), **unten:** Energietransport zwischen Gitter und Elektronengas an Filmvorder- und -rückseite. Die Daten sind auf einer logarithmischen Abzisse (Skala um  $\Delta t = 1$  ps verschoben) dargestellt. Die helle linke Hälfte ist der Zeitbereich der transienten Nichtgleichgewichtsprozesse. In diesem Bereich muss  $R(T_e)$  über eine sehr große Temperaturspanne bekannt sein, um die experimentellen Reflexionsänderungen mit den theoretischen Vorhersagen über die Temperaturentwicklungen verbinden zu können. In dem rechten schattierten Bereich werden die CETC-Messungen mit Hilfe der *pump-pump-probe*-Anordnung gemacht, siehe Kap.(3)<sub>47</sub>. Da diese Messungen im lokalen, thermischen Gleichgewicht und ausschließlich bei Temperaturen gemacht werden, die unwesentlich größer als Raumtemperatur sind, besteht die Möglichkeit der Kalibrierung. In der unteren Graphik ist der Vorzeichenwechsel des Kopplungsterms  $g \cdot (T_e - T_l)$  an der Oberfläche bei ca.  $\Delta t_{pr} = 10$  ps zu beachten.

sind. Die Ablationsmessungen, Kap.(5)<sub>87</sub>, wurden im Prinzip stets so durchgeführt, dass die Fluenz so lange erhöht wurde, bis eine Ablation des Films zu beobachten war (oder darüber, um Folgeeffekte zu untersuchen). Daher wird die Ablation immer erreicht mit der minimal dafür notwendigen Energie und damit im transienten Gittertemperaturmaximum  $T_{l,\max}$ , wie es in der Abbildung markiert ist. Bei den Messungen zur *CETC* in Kap.(3)<sub>47</sub>, in denen die *pump-pump-probe*-Anordnung verwandt wurde, werden die transienten Oberflächentemperaturen im thermischen Gleichgewicht zwischen Elektronen und Phononen untersucht. Um jeglichen Einfluss einer zu starken elektronischen Diffusion auszuschließen, wird die Reflektivitätsänderung der Oberfläche  $\Delta R/R$  bei diesen Experimenten mit Hilfe des *probe*-Pulses vornehmlich zu großen Zeiten gemessen. An der Sättigung der Temperaturen zu Zeiten  $\Delta t > 1$  ns bei einer Temperatur, die größer als die Raumtemperatur ist, ist zu erkennen, dass weder lateraler Energietransport noch eine Energieabgabe an das Substrat berücksichtigt wurde. Zu dem Zeitpunkt, in dem das Gitter in diesem Beispiel die Temperatur  $T_l = 325$  K erreicht hat, ist der Film homogen über die Tiefe auf diese Temperatur geheizt, es findet keine Diffusion mehr statt.

Messungen der transienten Reflektivitäten im Nichtgleichgewichtsbereich habe ich im Rahmen meiner Diplomarbeit gemessen. Diese sind in [13, 34–36] beschrieben und werden hier nur teilweise in den theoretischen Grundlagen benutzt, siehe z.B. Abb.(1.4)<sub>10</sub>.

## 1.4. Optische Konstanten

Die Absorption von kurzen Laserpulsen führt, wie in den vorangegangenen Kapiteln besprochen, zur Erwärmung des Metalls, eine Temperaturdynamik wird angestoßen. Das Problem besteht darin, diese Temperaturen zu messen, um sie mit den Modellrechnungen für die Temperaturentwicklung vergleichen zu können. Die Messung der optischen Reflexion an der Oberfläche (bzw. der Transmission) ist dafür ideal, da sie mit hoher Zeitauflösung und ohne Zerstörung genutzt werden kann. Wie Groeneveld *et al.* [73] und Brorson *et al.* [58] hervorgehoben haben, ist das Problem dabei, dass die Abhängigkeit von Reflexion und Temperatur bekannt sein muss:  $R = R(T_e, T_l, \lambda, d)$ .  $R$  ist über die Fresnel-Gleichungen [38, 39] mit dem komplexen Brechungsindex  $\hat{n}$  und der dielektrischen Funktion  $\epsilon$  verbunden<sup>6</sup>:  $\hat{n} = n + i \cdot k = \sqrt{\epsilon_1 + i \cdot \epsilon_2}$ .

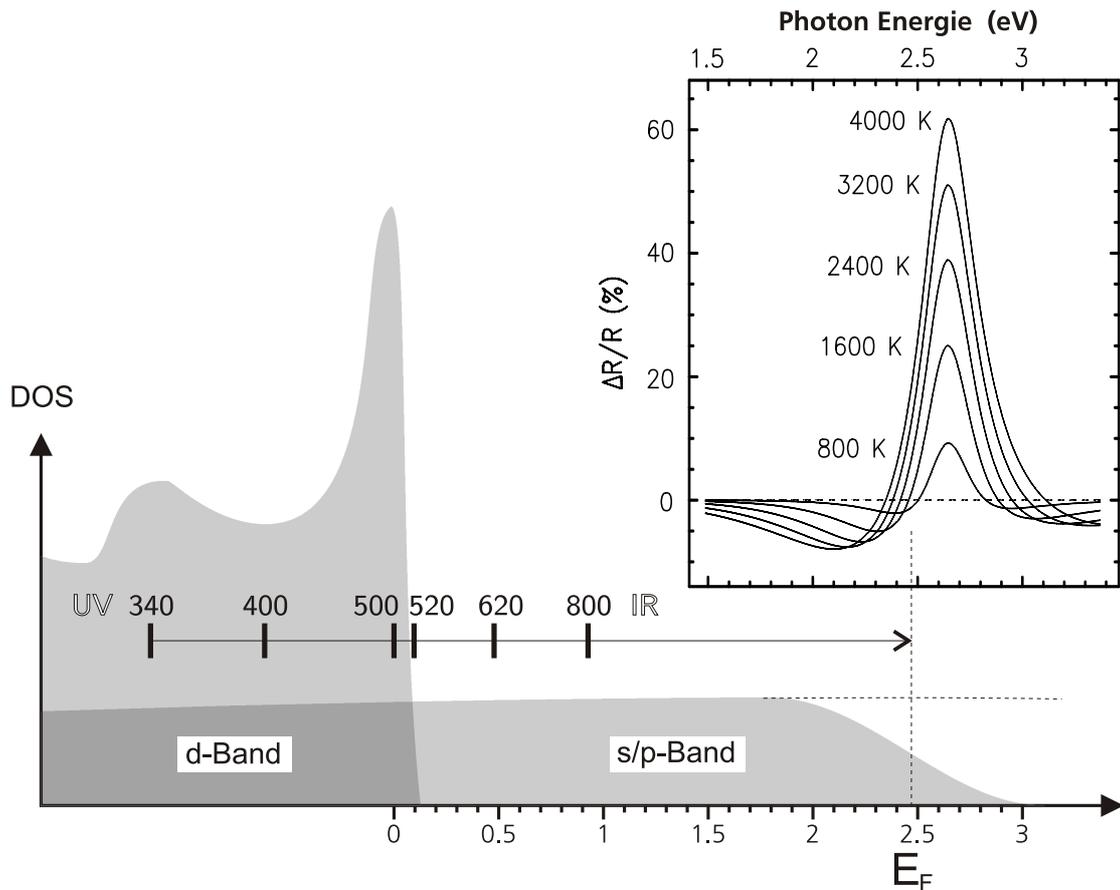
Die Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Funktion wird meistens bei kleineren Temperaturänderungen  $\Delta T_e$  als linearer Zusammenhang benutzt,

$$R(T_e) = R_0 + \frac{dR}{dT_e} \cdot \Delta T_e \quad , \quad (1.38)$$

was aber bei den hohen hier erreichten Elektronentemperaturen  $T_e$  nicht allgemein der Fall ist, wie z.B. in [22] sowie [8] gezeigt ist. So beeinflusst die temperaturbedingte Verbreiterung der Fermikante alle Übergänge, die dort beginnen oder enden. Thermische Volumenausdehnung führt zu einer Absenkung der Plasmafrequenz und ist Ursache für die Verschiebung der elektronischen Energiebänder. Im Weiteren reduzieren sich die Elektronenlebensdauern mit steigender Phonondichte, die Elektron-Phonon-Kopplung wird verändert.

---

<sup>6</sup> Bei magnetischer Permeabilität  $\mu = 1$  für die Edelmetalle



**Abbildung 1.16.:** Schematische Zustandsdichte von Gold. Die Interband-Übergangsschwelle (*ITT*) für Gold liegt bei  $\Delta E = 2.47 \text{ eV} \hat{=} 500 \text{ nm}$ . Die Abzissenskala in eV hat ihren Nullpunkt in dem Peak an der d-Bandoberkante, die eingetragenen Wellenlängen beziehen sich auf Anregungen, die zu Übergängen führen, die an der Fermikante enden. Im *Inset* sind die berechneten Reflektivitätsänderungen für Anregungen in den Bereich der Fermikante für verschiedene Temperaturen gezeigt.

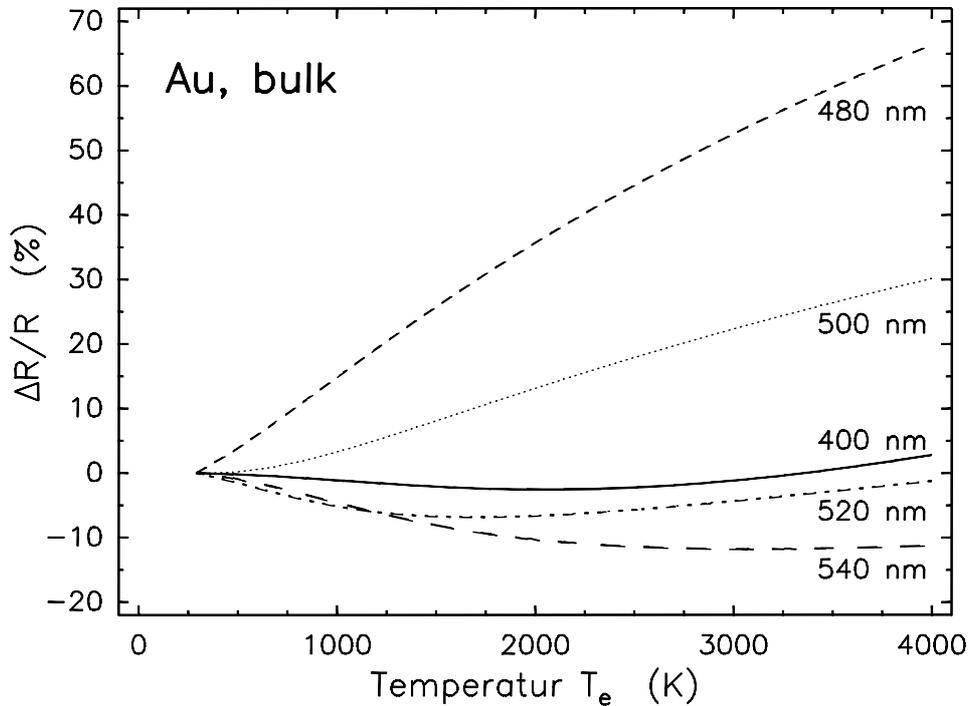
Diese Situation vereinfacht sich, wenn Photonenergien im Bereich der Interbandübergangsschwelle<sup>7</sup> (*ITT*) an Edelmetallen genutzt werden. Dann ist die Temperaturabhängigkeit von  $\epsilon$  im wesentlichen durch die Verbreiterung der Fermiverteilung bestimmt und die Änderung der Reflektivität  $R$  mit der Temperatur ist in erster Ordnung proportional zur Änderung der elektronischen Besetzungsdichte um die Fermikante, siehe Abb.(1.16). Das Modell zur Berechnung von  $\epsilon$  beruht auf Arbeiten von Jah und Warke [74] und Rustagi [75] und ist in [8, 26, 33] beschrieben.

Das wellenlängen- und temperaturabhängige Verhalten der Reflektivität mit Energien im Bereich des *ITT* ist in Abb.(1.16) für (d→s/p)–Interband–Übergänge skizziert. Mit steigender Temperatur  $T_e$  führen Anregungen zu Energien oberhalb der Fermikante  $\hbar\omega > ITT$  zu größeren relativen Reflektivitätsänderungen<sup>8</sup>  $\Delta R/R$ . Dies ist durch die mit der Temperatur steigende Verbreiterung der Fermikante zu verstehen: oberhalb der Fermienergie werden mehr Zustände besetzt, es sind weniger freie Zustände vorhanden und die Absorption sinkt, die

<sup>7</sup> *Interband Transition Threshold*

<sup>8</sup>  $\Delta R/R := [R(T_e) - R(T_R)] / R(T_R)$  mit  $T_R = T_{\text{Raum}} = 293 \text{ K}$

Reflektivität steigt. Analog ist die relative Reflektivitätsänderung unterhalb der Fermikante negativ.

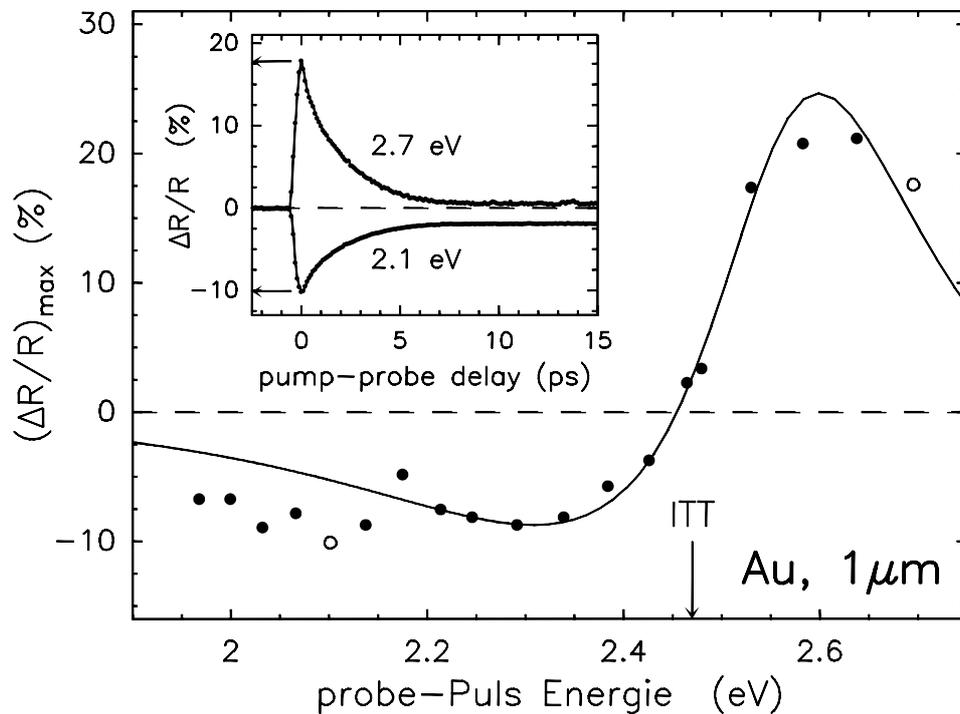


**Abbildung 1.17.:** Reflektivitätsänderung  $\Delta R/R$  in Abhängigkeit der Temperatur und Wellenlänge an Gold, berechnet nach einem Modell basierend auf [74, 75]. Während  $\Delta R/R$  bei 400 nm nur eine kleine Temperaturabhängigkeit hat (*pump*-Wellenlänge), ist diese für Wellenlängen zwischen 480 und 500 nm ausgeprägt und annähernd linear (typische *probe*-Wellenlängen an Gold).

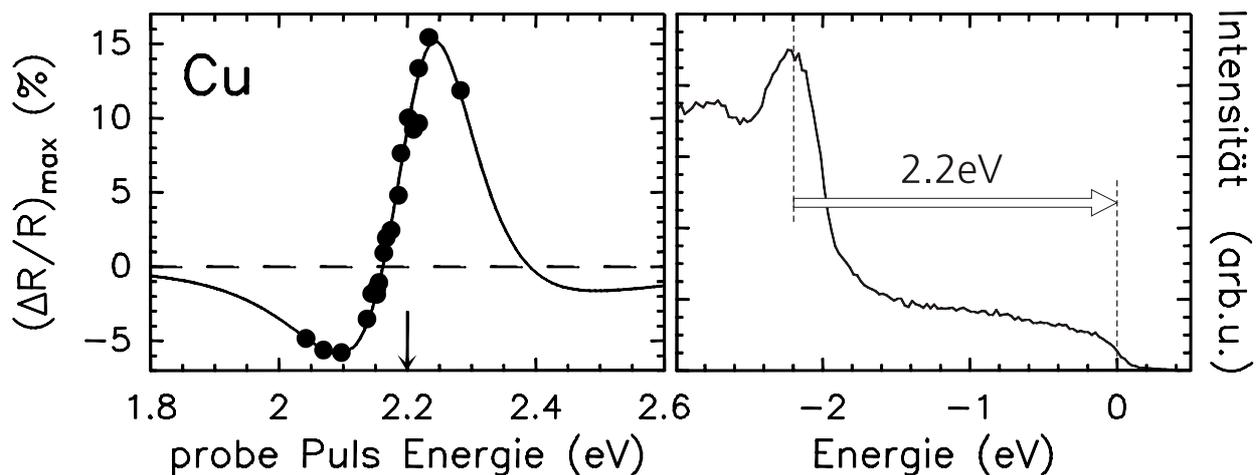
In den hier vorgestellten Experimenten wird die Probe durch einen *pump*-Puls geheizt und das Relaxationsverhalten über die Reflektivitätsänderung mit einem zeitlich variabel positionierbaren *probe*-Puls beobachtet. Um dabei eine Selbstbeeinflussung des *pump*-Pulses zu vermeiden, sollte dieser eine Wellenlänge haben, bei der die Reflektivitätsänderung klein ist:  $|\Delta R(\lambda_{pump})| \ll 1$ . Die *probe*-Wellenlänge dagegen sollte so gewählt sein, dass  $\Delta R(\lambda_{probe})$  möglichst groß ist. Dies kann für Gold erreicht werden durch die Wahl von  $\lambda_{pump} = 400\text{ nm}$  und einer *probe*-Wellenlänge  $\lambda_{probe}$  im Bereich von 480 nm bis 500 nm, wie in der Abb.(1.17) zu erkennen ist. Außerdem ist  $\Delta R(\lambda_{probe})$  in diesem Bereich annähernd linear, so dass eine direkte Assoziation des gemessenen  $\Delta R$ -Signals mit der Temperatur (und umgekehrt) berechtigt ist.

Die in den Abbildungen (1.18), (1.19) und (1.20)<sub>34</sub> gezeigten Daten können als Test des beschriebenen Modells der dielektrischen Funktion verstanden werden. Für Abb.(1.18) und Abb.(1.19) wurden die Maxima der transienten *probe*-Puls-Reflektivitätsänderungen  $(\Delta R/R)_{max}$  über der variierten *probe*-Wellenlänge aufgetragen. Zwei Beispiele solcher Einzelmessungen an Gold sind im *Inset* von Abb.(1.18) gezeigt, diese unterscheiden sich in der Art der Messung durch nichts von den Kurven in Abb.(1.4)<sub>10</sub>.

Sowohl für Gold, Abb.(1.18), als auch Kupfer, Abb.(1.19), ist sehr gut zu erkennen, wie Messung und Theorie mit dem erwarteten Wert für das *ITT* übereinstimmen. Die Messung



**Abbildung 1.18.:** Maxima der transienten Reflektivitätsänderungen  $\Delta R/R$  an Gold ( $1\ \mu\text{m}$  dick, polykristallin) für Anregungen im Bereich des *ITT*, wie sie im *Inset* gezeigt sind. Die Änderung  $\Delta R/R$  um die Fermikante entsprechen der Erwartung, wie aus der theoretischen Kurve für eine Elektronentemperatur von  $T_e = 2700\text{K}$  zu erkennen ist. Vergleiche mit Abb.(1.16)<sub>31</sub>.

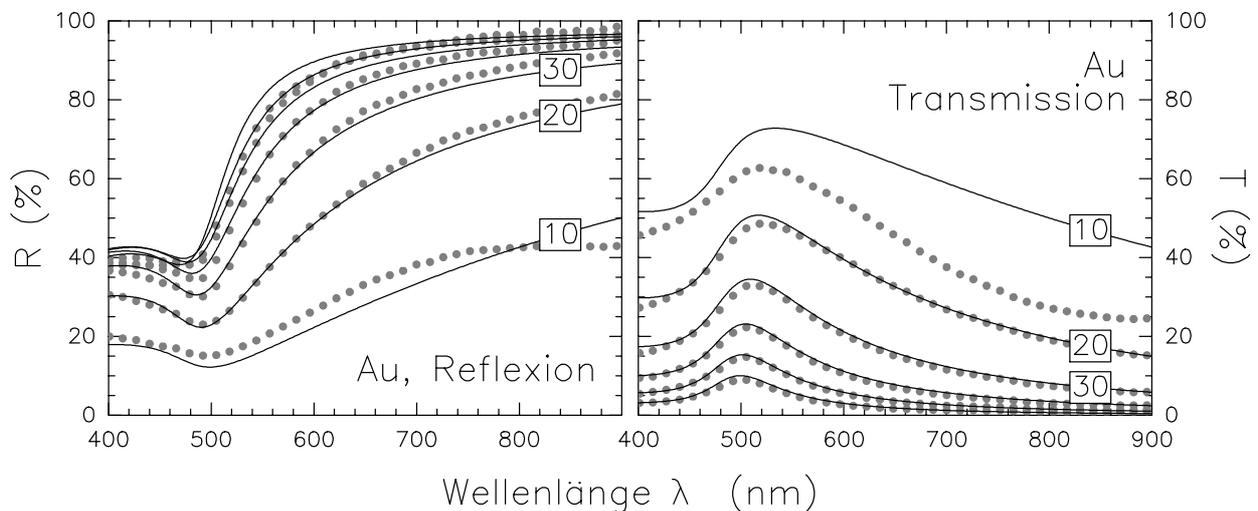


**Abbildung 1.19.:** Links: Reflektivitätsänderungsmaxima  $(\Delta R/R)_{\text{max}}$  entsprechend der Abb.(1.18) an frisch poliertem Kupfer (polykristallin) für Anregungen im Bereich des *ITT*. Diese Messungen sind in Übereinstimmung mit Petrocelli *et al.* [76] und den rechts gezeigten Photoemissionsdaten von S. Funk [77].

am Gold ist außerdem in guter qualitativer Übereinstimmung mit [4, 21].

Alle Filme, die in den Experimenten zu dieser Arbeit verwendet wurden, sind vorher mit einem kommerziellen Spektrometer der Fa. Beckman untersucht worden. Dabei konnten durch eine Abänderung<sup>9</sup> der Messanordnung, siehe Abb.(B.1)<sub>131</sub>, absolute Werte für die Reflektivität  $R$  und die Transmission  $T$  aufgenommen werden. Die Ergebnisse für Gold sind in Abb.(1.20) gezeigt, für andere Metalle in den Abbildungen im Anhang B<sub>131</sub>. Messwerte sind durch Punkte gekennzeichnet, die theoretischen Werte durch Linien. In dem Modell zur Berechnung der theoretischen Werte ist – wie besprochen – der Ansatz von Jah und Warke für die *bulk*-Werte von  $\epsilon$  und die Theorie der Vielfachreflexion im Film enthalten. In der Abbildung sind links die Reflektivitäts- und rechts die Transmissionswerte aufgetragen. Die sehr gute Übereinstimmung bestätigt sowohl die Qualität der Filme (inkl. deren herstellerseitigen Filmdickenangaben), als auch die Richtigkeit des Modells für die dielektrische Funktion. Die Abweichung des 10 nm-Films ist durch Inhomogenitäten in der Filmstruktur zu verstehen, da sich Inseln mit der lateralen Ausdehnung der Filmdicke bilden, siehe Fußnote 4 auf S.12.

Eine weitere Bestätigung für die Anwendbarkeit der beschriebenen Modelle ist in [11, 35] gezeigt. Dort wurden ebenfalls filmdickenabhängig die Messungen der transienten Reflektivitäts- und Transmissionsänderungen wiederholt, die in den Abb.(1.4)<sub>10</sub> und Abb.(1.9)<sub>20</sub> exemplarisch gezeigt sind, nur mit der *probe*-Wellenlänge von  $\lambda = 546\text{nm}$ . In diesem Bereich ist die Temperaturabhängigkeit der Reflektivität (und Transmission) keineswegs mehr proportional, dadurch verschwindet auch der lineare Abfall in  $\Delta R/R$ , aus dem nach



**Abbildung 1.20.:** Reflexions- und Transmissionsvermögen an Gold in Abhängigkeit von Wellenlänge und Filmdicke ( $d = 10 \dots 60\text{nm}$ ). Gezeigt sind die mit einem Beckman-Spektrometer vermessenen Filme (Punkte) und die aus der Literatur [78] entnommenen Werte unter Berücksichtigung von Vielfachreflexionen im Film (Linien). Die Zahlen geben die Filmdicke in Nanometer an, die nicht beschrifteten Filme folgen dem gezeigten Trend. Messungen an Ni, Mo und Cr befinden sich im Anhang B.

Abb.(1.7)<sub>18</sub> für eine Wellenlänge von  $\lambda = 500\text{nm}$  auf eine homogene Heizung des Films

<sup>9</sup>Die Daten in der Abb.(1.20) sind nicht identisch mit denen aus [13, 34, 36].

zurückgeschlossen werden konnte. Trotz der nichtlinearen Abhängigkeit können die Messungen durch die Theorie sehr gut beschrieben werden.

Die theoretischen und experimentellen Werkzeuge, die in dieser Arbeit verwendet werden, wurden im wesentlichen erläutert. Das ist zur theoretischen Beschreibung der Temperaturentwicklung im Metall das Zwei-Temperatur-Modell, Kap.(1.3)<sub>15</sub>. Das Bindeglied zwischen der Messung von Reflektivitätsänderungen und der Elektronen- und Gittertemperatur ist die dielektrische Funktion, Kap.(1.4)<sub>30</sub>, und die Theorie der Vielfachreflexionen. Die experimentellen Techniken sind die *pump-probe*- und die Erweiterung zur *pump-pump-probe*-Anordnung, Kap.(3)<sub>47</sub>, außerdem die Ablationsmessungen, Kap.(5)<sub>87</sub>, sowie die Anregung von harmonischen Oszillationen, Kap.(4)<sub>75</sub>.